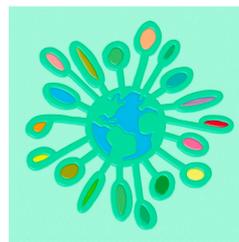




Provincia di Perugia
Assessorato Politiche Ambientali



Studio Naturalistico

*Biomonitoraggio Ambientale
con api e licheni nella
Provincia di Perugia anni 2003 - 2004*

Ricerca di quindici inquinanti nell'area industriale di Spoleto

Sessione api:
Nicola Palmieri

Sessione licheni:
Massimo Panfili
Valentina Fioretto



Assessorato alle Politiche Ambientali

Vicepresidente

Assessore: Palmiro Giovagnola

Area Promozione Risorse Ambientali

Direttore: Lucio Gervasi

Servizio Protezione, Gestione e Educazione Ambientale

Dirigente: Roberta Burzigotti

Autori della ricerca

Sessione Api:

Nicola Palmieri

Sessione Licheni:

Massimo Panfilì e Valentina Fioretto

Coordinamento del Progetto

Nicola Palmieri

Supervisione scientifica

Claudio Porrini

In copertina:

Apis mellifera su *Rubus ulmifolius*

Xantoria parietina su *Olea europaea*

Lo studio è stato realizzato

Con il contributo scientifico di:



INDICE

| | |
|--|----|
| PREFAZIONE | 1 |
| 1 - INTRODUZIONE | 3 |
| 2 - BIOMONITORAGGIO E INDICATORI BIOLOGICI | 5 |
| 2.1 - L'APE | 5 |
| 2.2 - I LICHENI | 6 |
| 3 - LA RICERCA | 7 |
| 3.1 - ALLUMINIO (AL) | 8 |
| 3.1.1 - INTRODUZIONE | 8 |
| 3.1.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 9 |
| 3.1.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 9 |
| 3.1.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 11 |
| 3.1.5 - BIOACCUMULO | 14 |
| 3.1.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 15 |
| 3.1.7 - TOSSICOLOGIA | 16 |
| 3.1.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE | 17 |
| 3.1.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA | 18 |
| 3.2 - ARSENICO (AS) | 19 |
| 3.2.1 - INTRODUZIONE | 19 |
| 3.2.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 20 |
| 3.2.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 20 |
| 3.2.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 22 |
| 3.2.5 - BIOACCUMULO | 25 |
| 3.2.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 27 |
| 3.2.7 - TOSSICOLOGIA | 28 |
| 3.2.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE | 29 |
| 3.2.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA | 30 |
| 3.3 - BERILLIO (BE) | 30 |
| 3.3.1 - INTRODUZIONE | 30 |

| | |
|---|----|
| 3.3.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 31 |
| 3.3.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 31 |
| 3.3.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 32 |
| 3.3.5 - BIOACCUMULO | 34 |
| 3.3.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 35 |
| 3.3.7 - TOSSICOLOGIA | 35 |
| 3.3.8 - VALUTAZIONE DEL RICHIO AMBIENTALE | 37 |
| 3.3.9 - VALUTAZIONE DEL RICHIO PER LA SALUTE UMANA | 37 |
| 3.4 - CADMIO (Cd) | 38 |
| 3.4.1 - INTRODUZIONE | 38 |
| 3.4.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 39 |
| 3.4.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 39 |
| 3.4.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 40 |
| 3.4.5 - BIOACCUMULO | 42 |
| 3.4.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 44 |
| 3.4.7 - TOSSICOLOGIA | 44 |
| 3.4.8 - VALUTAZIONE DEL RICHIO AMBIENTALE | 46 |
| 3.4.9 - VALUTAZIONE DEL RICHIO PER LA SALUTE UMANA | 46 |
| 3.5 - CLORO (Cl) | 47 |
| 3.5.1 - INTRODUZIONE | 47 |
| 3.5.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 47 |
| 3.5.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 48 |
| 3.6 - FLUORO (F) | 49 |
| 3.6.1 - INTRODUZIONE | 49 |
| 3.6.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 49 |
| 3.6.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 49 |
| 3.6.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 50 |
| 3.7 - CROMO (Cr) | 51 |
| 3.7.1 - INTRODUZIONE | 51 |
| 3.7.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 51 |
| 3.7.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 51 |
| 3.7.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 52 |
| 3.7.5 - BIOACCUMULO | 55 |
| 3.7.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 56 |

| | |
|---|----|
| 3.7.7 - TOSSICOLOGIA | 56 |
| 3.7.8 - VALUTAZIONE DEL RICHIO AMBIENTALE | 57 |
| 3.7.9 - VALUTAZIONE DEL RICHIO PER LA SALUTE UMANA | 58 |
| 3.8 - FERRO (Fe) | 58 |
| 3.8.1 - INTRODUZIONE | 58 |
| 3.8.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 58 |
| 3.8.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 58 |
| 3.8.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 60 |
| 3.8.5 - BIOACCUMULO | 62 |
| 3.8.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 62 |
| 3.8.7 - TOSSICOLOGIA | 63 |
| 3.8.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE | 63 |
| 3.8.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA | 64 |
| 3.9 - MERCURIO (Hg) | 64 |
| 3.9.1 - INTRODUZIONE | 64 |
| 3.9.2 - CARATTERISTICHE FISICO – CHIMICHE | 65 |
| 3.9.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 65 |
| 3.9.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 66 |
| 3.9.5 - BIOACCUMULO | 69 |
| 3.9.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 70 |
| 3.9.7 - TOSSICOLOGIA | 71 |
| 3.9.8 - VALUTAZIONE DEL RICHIO AMBIENTALE | 72 |
| 3.9.9 - VALUTAZIONE DEL RICHIO PER LA SALUTE UMANA | 72 |
| 3.10 - NICHEL (Ni) | 73 |
| 3.10.1 - INTRODUZIONE | 73 |
| 3.10.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 74 |
| 3.10.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 74 |
| 3.10.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 75 |
| 3.10.5 - BIOACCUMULO | 77 |
| 3.10.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 79 |
| 3.10.7 - TOSSICOLOGIA | 79 |
| 3.10.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE | 80 |
| 3.10.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA | 80 |
| 3.11 - PIOMBO (Pb) | 81 |

| | |
|---|-----|
| 3.11.1 - INTRODUZIONE | 81 |
| 3.11.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 82 |
| 3.11.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 82 |
| 3.11.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 84 |
| 3.11.5 - BIOACCUMULO | 89 |
| 3.11.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 92 |
| 3.11.7 - TOSSICOLOGIA | 93 |
| 3.11.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE | 94 |
| 3.11.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA | 94 |
| 3.12 - RAME (Cu) | 95 |
| 3.12.1 - INTRODUZIONE | 95 |
| 3.12.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 96 |
| 3.12.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 96 |
| 3.12.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 97 |
| 3.12.5 - BIOACCUMULO | 99 |
| 3.12.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 100 |
| 3.12.7 - TOSSICOLOGIA | 100 |
| 3.12.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE | 101 |
| 3.12.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA | 102 |
| 3.13 - TITANIO (Ti) | 102 |
| 3.13.1 - INTRODUZIONE | 102 |
| 3.13.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 102 |
| 3.13.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 103 |
| 3.13.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 103 |
| 3.13.5 - BIOACCUMULO | 105 |
| 3.13.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 105 |
| 3.13.7 - TOSSICOLOGIA | 106 |
| 3.13.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE | 106 |
| 3.13.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA | 107 |
| 3.14 - VANADIO (V) | 107 |
| 3.14.1 - INTRODUZIONE | 107 |
| 3.14.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 107 |
| 3.14.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 108 |
| 3.14.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 109 |

| | |
|---|-----|
| 3.14.5 - BIOACCUMULO | 111 |
| 3.14.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 113 |
| 3.14.7 - TOSSICOLOGIA | 113 |
| 3.14.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE | 114 |
| 3.14.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA | 114 |
| 3.15 - ZINCO (ZN) | 115 |
| 3.15.1 - INTRODUZIONE | 115 |
| 3.15.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE | 115 |
| 3.15.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO | 115 |
| 3.15.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO | 116 |
| 3.15.5 - BIOACCUMULO | 120 |
| 3.15.6 - ALIMENTI E BEVANDE | 121 |
| 3.15.7 - TOSSICOLOGIA | 122 |
| 3.15.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE | 122 |
| 3.15.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA | 123 |
| 4 - METODOLOGIA (API) | 124 |
| 4.1 - PROCEDURE | 124 |
| 4.2 - ANALISI DI LABORATORIO | 125 |
| 4.3 - FATTORE DI ARRICCHIMENTO (E) | 125 |
| 4.4 - ELABORAZIONE DATI | 126 |
| 5 - RISULTATI | 128 |
| 5.1 - ALLUMINIO | 128 |
| 5.2 - ARSENICO | 129 |
| 5.3 - CADMIO | 129 |
| 5.4 - CLORURI SOLUBILI | 130 |
| 5.5 - FLUORURI SOLUBILI | 131 |
| 5.6 - CROMO | 131 |
| 5.7 - FERRO | 132 |
| 5.8 - MERCURIO | 133 |
| 5.9 - NICHEL | 133 |
| 5.10 - PIOMBO | 134 |
| 5.11 - RAME | 135 |
| 5.12 - TITANIO | 135 |
| 5.13 - VANADIO | 136 |

| | |
|--|---------|
| 5.14 - ZINCO | 136 |
| 5.15 - BERILLIO | 137 |
| 5.16 - FATTORE DI ARRICCHIMENTO (E) | 137 |
| 6 - CONCLUSIONI | 140 |
| 7 - RINGRAZIAMENTI | 146 |
| 8 - BIBLIOGRAFIA | 147 |
| FIGURE | 1 - 167 |
| TABELLE | 2 - 10 |
| TAVOLE (ALLEGATO) | 1 - 28 |

PREFAZIONE

L'ecosistema Terra fin dalla sua origine è mutato drasticamente nell'arco delle ere geologiche, e tutti gli esseri viventi si sono sempre dovuti adattare, dalla loro comparsa, all'evoluzione geologica della terra che ha modificato molte volte le percentuali delle "molecole" che compongono l'atmosfera ed anche le condizioni climatiche del nostro pianeta. Nel corso dell'evoluzione gli organismi viventi si sono sempre dovuti confrontare con la loro capacità di adattamento alle mutevoli condizioni ambientali, ristabilendo ogni volta un nuovo equilibrio con il mondo naturale circostante. Solo i più "resistenti" alle nuove condizioni ambientali sono sopravvissuti, ed hanno, con loro, trasmesso alle generazioni seguenti il loro codice genetico già ampiamente "selezionato".

Il nostro ecosistema complicatissimo e straordinariamente perfetto ma regolato da delicati equilibri, ora si trova a fare i conti con l'uomo che, con il suo comportamento negli ultimi decenni, sta turbando profondamente questo ecosistema.

Ricordiamo le ultime grandi guerre in Iraq, in Jugoslavia, in Afghanistan, i massicci bombardamenti che ne sono derivati, le decine di pozzi petroliferi incendiati e i danni ambientali che hanno prodotto. Ricordiamo tutte le conseguenze negative causate dalle centrali nucleari, in particolare gli effetti disastrosi sulla salute umana e più in generale sull'ambiente come ad esempio la catastrofe avvenuta a Chernobyl. Pensiamo ai numerosi e continui incidenti delle petroliere, che hanno liberato tonnellate di greggio ed altre sostanze tossiche nelle riserve naturali marine come quella delle Galapagos e come quella lungo le coste del sud Africa (tra la Riserva Marina di Santa Lucia ed il Parco Nazionale Sodwana Bay). Consideriamo ancora le grandi metropoli del mondo, sempre più inquinate, nelle quali l'aria irrespirabile ha conseguenze costosissime in termini di vite umane ed in termini economici (spese sanitarie, risanamento ambientale ecc.), che tutti gli stati del mondo si trovano quotidianamente ad affrontare. Ricordiamo la recente scoperta di una "nube tossica", estesa migliaia di chilometri sopra al continente asiatico, prodotta dalle attività antropiche ed in particolare dalle metropoli e dagli effetti degli incendi generati per il disboscamento in atto in Indonesia, in Thailandia, in Cina ed in altre parti del sud dell'Asia e probabilmente anche conseguenza degli effetti dei bombardamenti in Afghanistan. Vorrei ricordare anche tutte le colossali opere ingegneristiche, come la realizzazione di imponenti dighe, costruite al fine di produrre energia elettrica e quindi benessere, ma che in alcuni casi, per un errato calcolo dei rischi hanno provocato, come nel Vajont, la distruzione di interi paesi come Longarone, Erto e

Casso a causa del rovinoso crollo di un' intero versante montano, in altri casi provocando disequilibri ambientali tali da cancellare in molte zone del mondo interi ecosistemi a volte in stretta "simbiosi" con popolazioni antropiche.

L'elenco dei disastri che vedono l'uomo come loro artefice purtroppo non può fermarsi ancora. I Cloro Fluoro Carburi immessi nell'atmosfera e l'intensificarsi del traffico aereo in alta quota continuano a frammentare l'ozono che ci proteggeva, come un ombrello, dalle radiazioni solari nocive; infatti dopo l'attentato dell'11 settembre il buco dell'ozono ha subito una notevole riduzione, ma solo temporanea, per effetto della drastica diminuzione del traffico aereo.

Un aspetto di cui poco si parla, ma su cui è importante riflettere, è l'effetto del grande sviluppo tecnologico della scienza medica, oggi in grado di curare tantissime malattie, un tempo mortali: leucemie, tumori, epatiti, malattie cardiovascolari ecc.. La selezione della specie, quindi, dove solo il più "forte ed adatto" sopravvive, resta valida solo per le popolazioni veramente povere, poiché nei paesi industrializzati anche gli individui con gravissime malattie e malformazioni genetiche riescono a sopravvivere e riprodursi, tramandando così alle generazioni seguenti un codice genetico "difettoso" che nel regno della natura, a volte molto spietato, non avrebbe mai potuto vedere un nuovo giorno.

L'uomo, non subendo più la selezione della specie, sta piano, piano conservando nuove informazioni genetiche che non verranno mai sottoposte ad un test in natura e con buona probabilità sta perdendo altri geni del DNA che, dalla comparsa dell'uomo ed anche prima con i suoi antenati, si erano selezionati e migliorati. In poche parole l'uomo, il più intelligente del regno degli animali sta cambiando, pur con grande fatica, il sistema di riferimento terra nel quale si era perfettamente adattato! Ma la cosa più grave è che sembra voler vivere per costruire, in definitiva, un ambiente a lui sempre più ostile dal quale si potrà difendere solo con "l'intelligenza", non potendo più contare sulle proprie capacità fisiche di adattamento.

Come dice l'etologo Giorgio Celli: "Ogni animale, ha un posto, il proprio posto in natura, la sua nicchia ecologica..... Perché le popolazioni degli organismi stabiliscono degli equilibri tra di loro, stilano dei compromessi ecologici, in forza dei quali lo sfruttamento delle risorse risulta più razionale e gli individui non superano certe soglie cruciali di densità. Per ogni specie che si estingue, l'ordine del mondo ne risulta turbato, l'ambiente si impoverisce, e noi con lui".

1 - INTRODUZIONE

L'inquinamento atmosferico prodotto dalle attività umane, nel secondo millennio, comincia ad assumere un valore primario nella nostra società. Una volta le emissioni industriali erano sicuramente meno controllate e probabilmente più nocive di quelle attuali, ciò nonostante oggi l'inquinamento ha raggiunto concentrazioni insostenibili. Le motivazioni risiedono nel fatto che la terra nel suo insieme è un ecosistema chiuso, ovvero, tutto quello che viene liberato al suo interno rimane in circolo anche sotto forme diverse, trasformato, ma sicuramente non svanisce nel nulla. Oggi, quindi, i "nuovi" inquinanti immessi vanno a "sommarsi" a tutti quelli prodotti negli anni passati. Ad esempio, le percentuali di piombo presenti nell'atmosfera degli anni 60 erano circa 400 volte superiori a quelle riferite all' 800 a.C. (Murozumi, 1969)². Lascio a voi immaginare a quali concentrazioni siamo arrivati oggi.

Questa problematica è divenuta evidente specialmente nelle grandi città, dove i cittadini hanno potuto constatare, a loro spese, lo scadimento della qualità dell'aria respirata, che si ripercuote inevitabilmente sulla qualità della vita, e sulla salute pubblica. Più in generale gli effetti dell'inquinamento si riflettono sulla qualità dell'acqua, del suolo e sulla vita delle piante (nostra fonte primaria). L'uomo per vivere ha delle necessità improrogabili: deve respirare, bere, mangiare e spostarsi da luogo a luogo per compiere le proprie attività vitali.

In ognuna delle attività descritte l'uomo accumula passivamente, quantità variabili di contaminanti presenti nell'ambiente, alcune sostanze vengono assorbite dalla pelle, altre respirate dai polmoni, alcune sostanze solubili possono essere ingerite bevendo, altre mangiando, altre ancora assorbite e respirate contemporaneamente.... La concentrazione di un inquinante rilevata nella materia vivente dipenderà non solo dalla sua natura e caratteristiche chimico-fisiche ma anche da alcune variabili proprie dell'ambiente circostante quali: il pH, l'umidità, la temperatura, le radiazioni solari, le circolazioni (atmosferiche, sotterranee e termoaline) e la morfologia del territorio, oltre che da effetti sinergici non ipotizzabili facilmente che possono portare a fenomeni di magnificazione biologica.

In definitiva queste sostanze prima di accumularsi nel nostro corpo percorrono strade tortuose e complicate, interagendo con l'ambiente circostante. In altri casi addirittura sostanze immesse nell'ambiente producono, reagendo con esso, cataboliti molto più pericolosi della sostanza immessa.

Dopo tutte queste considerazioni ci resterà sicuramente molto difficile capire quale parte di una emissione nociva si accumula in un essere vivente.

Attualmente i sistemi utilizzati per la misurazione dell'inquinamento presente nelle nostre città sono le centraline chimico-fisiche, che presentano alcuni limiti non trascurabili: primo tra tutti non passeggiano come noi tra le strade trafficate ma sono immobili. Le centraline, quindi non misurano l'inquinamento medio di un'area ma di un "punto"; infatti posizionare una centralina in un posto piuttosto che in un'altro può portarci anche a dei risultati molto diversi tra loro e difficilmente interpretabili. Inoltre va sottolineato l'alto costo di queste apparecchiature elettroniche che necessitano esclusivamente l'intervento di personale specializzato. Tutto questo comporta inevitabilmente l'utilizzo di un esiguo numero di stazioni anche su vasti territori indagati. Un'altro svantaggio delle postazioni fisse è quello di avvalersi di metodi chimico-fisici che tendono a prendere in esame solo pochi e specifici inquinanti (Pinzauti e Felicioli, 1998).

Quindi misurando le emissioni prodotte da una data industria con l'unico strumento ufficiale a nostra disposizione (centraline elettroniche), quale percentuale di quella rilevata raggiungerà il mondo vivente e sotto quale forma?

La domanda non ha ancora trovato risposta e nonostante il nostro alto livello tecnologico raggiunto non sarebbe possibile calcolarlo, perché quello che si deposita e poi accumula è il risultato di una infinita miriade di combinazioni, reazioni e variabili a noi ancora non del tutto conosciute.

A parziale soluzione di questo quesito ci vengono in aiuto i biondicatori che essendo essi stessi parte integrante dell'ecosistema subiscono "come noi" gli apporti nocivi dall'ambiente esterno accumulando passivamente solo quella parte di inquinamento risultante da quella complessità di reazioni e variabili prima descritte.

In conclusione, diventa necessario lo strumento del biomonitoraggio ambientale per permetterci di rilevare, realmente, l'inquinamento nocivo presente nell'intera area indagata.

² Murozumi nel 1969 in Groenlandia riuscì a datare gli strati successivi di ghiaccio che si erano formati nel tempo, riuscendo a scoprire le diverse concentrazioni di alcuni metalli pesanti depositatisi nei secoli nel ghiaccio.

2 - BIOMONITORAGGIO E INDICATORI BIOLOGICI

Il biomonitoraggio ha come fine la valutazione degli effetti prodotti dalle modificazioni ambientali sugli organismi viventi e si basa sulla conoscenza dell'ecologia, della fisiologia e dell'etologia di alcuni organismi particolarmente sensibili a diverse forme d'inquinamento.

Tutti gli individui, animali e vegetali, necessitano di continui scambi con il mondo esterno, sia in entrata che in uscita, per svolgere le loro attività vitali. Potenzialmente siamo tutti dei bioindicatori ma alcuni, quali api, licheni, piante, muschi e macro invertebrati acquatici si sono rivelati particolarmente adatti a tale scopo per i seguenti motivi:

sono facilmente identificabili, sono molto sensibili alle variazioni ambientali, sono facilmente campionabili dal punto di vista quantitativo, sono ben conosciuti dal punto di vista ecologico, hanno una distribuzione geografica ampia e continua, hanno una bassa variabilità genetica e bassa adattabilità, possono essere accumulatori spontanei di agenti inquinanti nel loro corpo e/o nei loro prodotti. Inoltre hanno il vantaggio di descrivere fenomeni in gran parte non esprimibili in termini matematici. Essi infatti vengono definiti come rappresentazioni sintetiche di realtà complesse, in quanto consentono di tener conto di interazioni sinergiche, in alcuni casi, di svelare la presenza di sostanze immesse in maniera abusiva nell'ambiente (Celli e Porrini, 1991).

- Stazione integrata

Per sopperire ai "difetti" dei singoli bioindicatori e per aumentarne le loro prerogative, attualmente, abbiamo integrato i licheni con le api, ottenendo risultati molto interessanti. In seguito si auspica una centralina integrata ancora più completa, affiancando ai bioindicatori la centralina elettronica per ricavare dei parametri confrontabili tra loro ed ottenere dei valori di riferimento ufficiali (limiti di tolleranza) alto o rosso (inquinato) e basso o verde (naturale) a cui attenersi.

2.1 - L'APE

La scelta delle api, come bioindicatori, è stata determinata da alcune caratteristiche etologiche e morfologiche di questo insetto volante. L'ape, infatti, non è immobile ma si sposta freneticamente da luogo a luogo nel compimento delle proprie attività vitali (comportamento simile a quello umano), e ci permette di ottenere informazioni sullo stato di salute di un'area di oltre 7 km², riuscendo ad accumulare sul proprio corpo la media dei contaminanti presenti nell'ambiente.

L'ape preleva nel territorio circostante l'alveare (1,5 km di raggio), numerose sostanze come nettare, polline, acqua, melata e propoli; inoltre intercetta e veicola, con il suo corpo peloso, le particelle in sospensione atmosferica durante il volo ed, essendo un sensore viaggiante – e questa è veramente una grande prerogativa - fa ritorno all'alveare mettendoci in condizione di individuare eventuali sostanze inquinanti attraverso sia il controllo numerico della popolazione che le analisi chimiche (Celli, 1983). Se consideriamo che in un alveare in buono stato vi sono circa 10.000 bottinatrici e che ognuna visita giornalmente un migliaio di fiori, si può facilmente stimare che una colonia di api effettui 10 milioni di microprelievi ogni giorno, senza considerare il trasporto di acqua che nelle giornate calde può raggiungere anche alcuni litri (Celli e Porrini, 1991).

Il territorio, quindi, è tenuto costantemente sotto controllo da parte dell'ape, che è in grado con molta prontezza di percepire dinamiche di trasformazione in atto negli ambienti da loro frequentati e con altrettanta prontezza sono in grado di segnalarle. Tuttavia esistono alcuni fattori che limitano l'impiego dell'ape per la valutazione dello stato di salute dell'ambiente:

- l'attività di volo dipende da una temperatura di almeno 10 °C, per cui, alle nostre latitudini, non è “utilizzabile” nel periodo invernale;
- le api bottinatrici possono non ritornare all'alveare di origine per mortalità naturale, per deriva (rientrano in un altro alveare) o per mortalità indotta dai pesticidi a cui l'ape mostra un'alta sensibilità.

2.2 - LICHENI

Per quanto riguarda i licheni, la scelta è stata determinata dal fatto che risultano essere degli straordinari bioaccumulatori, caratteristica più volte provata dalle numerose ricerche svolte in Italia ed in Europa e confermata da lavori di ricerca attualmente in corso nel mondo.

La parte della ricerca relativa al biomonitoraggio con i licheni è stata descritta separatamente con un'altra relazione.

3 - LA RICERCA

Nel 2004 questo gruppo di ricerca ha concluso, in convenzione con la Provincia di Perugia, uno studio scientifico sperimentale per valutare l'impatto ambientale prodotto dalle attività industriali più rilevanti, quali il cementificio e la metallurgica, presenti nel territorio del Comune di Spoleto.

A tal fine, per tutte le motivazioni fin ora espresse, si è ritenuto indispensabile l'utilizzo dei bioindicatori.

I licheni integrati con le api, sono risultati i più idonei nella valutazione dello stato di salute ambientale delle aree circostanti i due siti industriali indagati; infatti i licheni pur fornendoci un'informazione "puntiforme" e di bioaccumulo annuale si dimostrano complementari alle api concedendoci quelle informazioni che altrimenti dalle api non avremmo potuto ottenere nell'arco dell'intera stagione.

Le stazioni di monitoraggio con api individuate per questo studio nel 2004 sono state 7, come nel precedente anno (fig. 167). Sei stazioni dislocate intorno ai siti indagati ed una "testimone" ovvero quella ipotizzata "incontaminata". Le prime 6 sono state utilizzate per capire l'impatto dell'inquinamento prodotto dalle attività industriali di Spoleto sul territorio immediatamente circostante; la settima o stazione "testimone", come valido termine di confronto tra questa stazione naturale individuata a Messenano e quelle più contaminate.

Le stazioni che danno indicazioni sulle concentrazioni degli inquinanti prodotti dalle attività del cementificio Cementir sono:

Sant' Angelo, San Martino (in Trignano) e Colle Capezzano.

L'impianto industriale è ubicato a circa 3 km Ovest di Spoleto, circondato da rilievi collinari a est e nord, da rilievi montuosi ad ovest e sud mentre a sud ovest si apre una valle per circa 10 km dal sito. Alla fine della vallata si ergono rilievi via, via più marcati. La stazione più vicina all'impianto ed esposta a contaminazioni è Sant' Angelo.

Le stazioni che danno indicazioni sulle concentrazioni degli inquinanti prodotti dalle attività delle Industrie Metallurgiche di Spoleto sono:

Villa Marignoli, Colle Risana e San Nicolò.

La metallurgica si trova a circa 1,5 km a ovest di Spoleto. La conformazione morfologica del territorio circostante presenta a sud rilievi prima collinari e poi montuosi, ad ovest le stesse colline che la separano dalla cementeria. A nord est si apre la valle del Marroggia, mentre a est abbiamo il comune di Spoleto.

Per ottenere una visione globale del livello di contaminazione raggiunto e dei diversi e possibili inquinanti rilevabili a seguito delle specifiche attività industriali cementizie e metallurgiche, le sostanze chimiche e i metalli ricercati sono stati:

- per il cementificio

Cloruri e Fluoruri solubili, Alluminio (Al), Arsenico (As), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Rame (Cu), Ferro (Fe), Mercurio (Hg), Nichel (Ni), Piombo (Pb), Titanio (Ti) e Vanadio (V);

- per la metallurgica

Cloruri e Fluoruri solubili, Alluminio (Al), Arsenico (As), Berillio (Be), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Rame (Cu), Ferro (Fe), Mercurio (Hg), Nichel (Ni), Piombo (Pb), Zinco (Zn).

Di seguito sono riportate molte informazioni ottenute principalmente da una revisione dell'ANPA (Agenzia Nazionale Protezione Ambientale) relativa a molte sostanze inorganiche, alla loro diffusione in ambienti naturali e contaminati e alla loro concentrazione presente in molti esseri viventi, vegetali ed animali, compreso l'uomo. Queste informazioni sono state integrate con elementi di tossicologia derivanti da precedenti lavori di epidemiologia. Per le numerose integrazioni riportate si faranno riferimenti bibliografici.

3.1 - ALLUMINIO (AL)

3.1.1 - INTRODUZIONE

Per anni si è pensato che l'Alluminio (Al) fosse uno tra i metalli meno tossici. Visto il suo largo impiego, sia come costituente di utensili da cucina che come materiale da imballaggio, non è mai stato considerato rischioso per la salute umana. Tuttavia gli effetti dell'Alluminio sui sistemi biologici erano conosciuti da molto tempo prima dell'isolamento dell'elemento in forma metallica che avvenne nel 1825 da parte di Oersted (Kauffman and Adams, 1990).

Le prime indagini sistematiche sulla tossicità dell'Al furono intraprese da Siem nel 1886 il quale concluse che "l'organo critico" nell'avvelenamento da Alluminio, in seguito ad una iniezione sottocutanea, era il cervello. Successivamente Scherp e Church (1937) confermarono la scoperta di Siem sulla tossicità dei composti di Alluminio nei confronti del sistema nervoso centrale e Alfrey *et al.* (1976) evidenziarono un accumulo di Al nel cervello di pazienti in cui erano insorti segni di encefalopatia dopo esser stati sottoposti a dialisi per lungo tempo.

Gli effetti tossici dell'Alluminio non sono solo legati al suo utilizzo come antiacido, ma agli accumuli che si stabiliscono nelle ossa e ai problemi neurologici di pazienti con insufficienza renale cronica che vengono sottoposti alla terapia di emodialisi. Una più recente preoccupazione a proposito della potenzialità tossica dell'Alluminio è legata al suo rapporto

con la malattia di Alzheimer per la sua aumentata biodisponibilità, a seguito del cambiamento di PH delle acque e del suolo causato dalle piogge acide (Goyer, 2000).

Nonostante l'evidente prova circostanziale che avvalorava l'Alluminio come possibile neurotossico, scarsa attenzione è stata diretta alla ricerca dei meccanismi dell'azione tossica di questo elemento, che è tuttora considerato "atossico".

3.1.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE

L'Alluminio è l'elemento chimico di simbolo Al, numero atomico 13 e di peso atomico 26,98. E' un metallo bianco, buon conduttore di calore e di elettricità. Fonde alla temperatura di 659,7° C e bolle a 2.057° C.

L'affinità dell'Al per l'ossigeno è tale che esso si ricopre rapidamente di una patina protettiva di ossido di Alluminio (Al₂O₃), che ne impedisce un'ulteriore corrosione. Per ciò che concerne le caratteristiche chimiche dell'elemento, l'Al³⁺, come altri cationi, può essere idrossilato a formare complessi stabili o metastabili e precipitare come idrossido.

3.1.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

Fonti principali dell'elemento in tracce nell'aria includono le polveri aerodisperse, gli spray marini, le emissioni vulcaniche, gli incendi di boschi. In particolar modo le emissioni di origine naturale contribuiscono maggiormente rispetto a quelle antropogeniche alla diffusione ambientale dell'Alluminio (Tab. 1).

TAB. 1 - ORIGINI NATURALI DELLE EMISSIONI AERIFORMI DELL'ALLUMINIO

| ORIGINE | FLUSSI (G X 10 ⁹ /ANNO) |
|----------------------|---------------------------------------|
| Polveri continentali | 35.650 |
| Polveri vulcaniche | 13.275 |
| Gas vulcanici | 0,84 |

(Dall'Aglio e Fornasari, 1986)

Da alcune indagini ambientali è stato osservato che le concentrazioni di Al nell'aria a livello globale si aggirano intorno allo 0,025 µg/m³, per lo più in seguito all'azione degli agenti atmosferici sul materiale della crosta terrestre costituito in gran parte da silicati d'Alluminio (Sorenson *et al.*, 1974).

- Suolo

L'Alluminio è un metallo con proprietà di semimetallo che non si trova libero in natura e che, dopo l'ossigeno ed il silicio, è l'elemento più abbondante della litosfera, dove è concentrato specialmente nella parte superficiale ed esplica un comportamento tipicamente ossigenofilo (7,5% della crosta terrestre). E' presente in quantità considerevole nelle rocce di origine magmatica entrando nella composizione di plagioclasti, alcuni anfiboli e pirosseni e nelle miche. Sintomo di forti quantità di Alluminio è la presenza del corindone, minerale che si origina da magmi in cui questo elemento prevale sia sul calcio sia sui metalli alcalini oppure da zone magmatiche periferiche che abbiano inglobato lembi di rocce tipicamente alluminifere, come ad esempio argille e scisti. L'Alluminio si ricava principalmente dalla bauxite, ma di recente si è tentato di ottenerlo anche da altri minerali come l'andalusite e la leucite, mentre la criolite viene unicamente usata come fondente nella produzione del metallo a partire dall'allumina ottenuta dalle bauxiti. Spesso l'Alluminio che deriva dai fenomeni di alterazione dei feldspati e di altri silicati alluminiferi reagisce con la silice formando i cosiddetti "minerali argillosi", ovvero degli allumosilicati idrati in cui l'Alluminio è spesso sostituito da Fe^{3+} o Mg^{2+} oltre che da alcuni metalli alcalini o alcalino terrosi. Enorme è l'importanza geochimica dei minerali delle argille nei rapporti tra vegetazione e suolo, permettendo agli apparati radicali delle piante di trarre acqua dal terreno anche in periodi di prolungata siccità.

- Acqua

La concentrazione media di Al nell'acqua oceanica è 0,01 mg/l, in quella di mare è 0,01 mg/l e nelle acque dolci superficiali è < 1 mg/l.

I cloruri e i solfuri di Alluminio sono poco solubili in acqua, ma vengono facilmente idrolizzati dall'acqua e quindi trasformati in idrossido di Alluminio.

Tuttavia le concentrazioni di Al disciolto dipendono dal pH e dal contenuto di acidi umici nell'acqua. A livelli di pH inferiori a 5,5 le concentrazioni di Al sono più elevate ed aumentano al decrescere del pH (Tab. 2).

TAB. 2 - CONCENTRAZIONI DI AL (MG/L) NEI SISTEMI ACQUATICI

| | |
|--------------------------------|--------------|
| Acque oceaniche | 0,005 - 0,01 |
| Acque sotterranee (pH neutro) | < 0,1 |
| Acque sotterranee (pH 5,5) | 0,2 - 1,7 |
| Acque sotterranee (pH <4,0) | > 40 |
| Acque superficiali (pH neutro) | 0,004 - 0,1 |
| Acque superficiali (pH <4,0) | 0,35 |

(Brusewitz, 1984)

3.1.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Estrazione

L'Alluminio si ricava dalla bauxite, contenente almeno il 50% di Al_2O_3 , da cui si ottiene l'ossido purificato anidro o allumina (Al_2O_3). La produzione mondiale di bauxite è di 102.680.000 t/anno, mentre quella in Italia, che nel 1969 era di 228.000 t, continua a scendere e, nel 1995, è stata di 11.200 t/anno: i giacimenti ancora attivi sono in Abruzzo, in Puglia (Spinazzola, Poggiardo) e in Sardegna (Olmedo).

La produzione mondiale di Alluminio di 1^a fusione è di 15.780.000 t/anno. In Italia l'industria metallurgica è in via di sviluppo: dalle 74.000 t di Alluminio in pani prodotte nel 1959, il nostro Paese è passato alle 271.200 t del 1980. Nel 1996 sono state prodotte 192.833 t.

- Usi

L'Alluminio viene impiegato principalmente nei seguenti settori produttivi:

Imballaggio di alimenti, elettrotecnica (conduttori elettrici), correttivi del terreno (solfato di Alluminio), industria conciaria (solfato di Alluminio; allume potassico), pigmenti ("oltremare": silicato di sodio e Alluminio + silicio, zolfo e carbonio; "blu cobalto": alluminato di cobalto; "ocre": argilla + ossidi e idrossidi di ferro), mordenti (sali di Alluminio), industria vetraria (ossido di Alluminio), gemmologia (corindone), industria ceramica (caolino), laterizi (argilla), cementifici (cemento alluminoso), leghe da oreficeria ("oro bianco": Au/Al/Ni, Au/Al/Pi), amalgame con mercurio, leghe leggere (edilizia, aeronautica, costruzioni navali, imballaggio di alimenti) come Al/Cu, Al/Cu/Si, Zn/Al/Cu, Zn/Al.

TAB. 3 - PRODUZIONE DELLE OFFICINE METALLURGICHE E MINERALURGICHE

| NATURA DEI PRODOTTI | NUMERO DELLE OFFICINE | QUANTITÀ (T) |
|----------------------------|-----------------------|--------------|
| Alluminio di prima fusione | 5 | 224.185 |
| Metallo di recupero | 11 | 14.891 |
| Leghe di recupero | 11 | 51.588 |
| Allumina | 2 | 570.250 |
| Corindone artificiale | 1 | 14.581 |

Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato - Direzione Generale delle Miniere - Corpo delle Miniere.
Relazione sul servizio minerario e statistica delle industrie estrattive in Italia nell'anno 1985. n° 107, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma, 1990.

Distribuzione ambientale

- Aria

L'alluminio è considerato uno dei maggiori costituenti delle polveri aerodisperse (Schroeder, 1970), provenendo oltre che da fonti naturali (Tab. 1) anche da diverse attività antropogeniche quali la combustione di combustibili fossili, la produzione di cementi e di ceramiche, ecc. (Tab. 4).

TAB. 4 - ORIGINI ANTROPOGENICHE DELLE EMISSIONI AERIFORMI DELL'AL

| ORIGINE | FLUSSI (G X 10 ⁹ /ANNO) |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| Particolato industriale | 4.000 |
| Combustibili fossili | 3.200 |
| Emissioni antropiche totali | 7.200 |

(Dall'Aglio e Fornaseri, 1986)

Differenze sostanziali di Al si osservano nell'atmosfera tra aree rurali, città e zone industrializzate degli USA (Tab. 5). Nelle aree rurali solitamente le concentrazioni di Al nell'aria variano tra 0,005 e 0,032 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Nelle aree urbane invece le concentrazioni oscillano tra 0,27 e 0,39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre in aree industrializzate i valori di Al presenti nell'atmosfera (0,48 - 67,73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) sono considerevolmente più elevati (Sorenson *et al.*, 1974).

Non vi sono significative differenze tra le concentrazioni riscontrabili in aree rurali e quelle urbane, mentre si osservano variazioni notevoli confrontando i valori di aree rurali con quelli registrati in aree industrializzate.

Tuttavia una ricerca condotta recentemente in diverse aree urbane del Regno Unito ha evidenziato una riduzione significativa di tale elemento nell'aria di molte città avvenuta in questi ultimi 20 anni, dovuta per lo più ad emissioni di particolato da impianti industriali (Lee *et al.*, 1994).

TAB. 5 - CONCENTRAZIONI DI ALLUMINIO NELL'ARIA

| AREE CONSIDERATE | CONCENTRAZIONE ($\mu\text{G}/\text{M}^3$) |
|--------------------------------|--|
| Aree remote | 0,001 - 0,005 |
| Zone rurali (lontane da città) | 0,090 - 0,18 |
| Zone rurali (vicine a città) | 0,250 - 0,36 |
| Aree urbane | 0,400 - 0,65 |
| Aree industrializzate | 2,340 - 67,73 |

(Sorenson *et al.*, 1974)

Le principali sorgenti antropogeniche che causano livelli elevati di Al nell'aria sono costituite prevalentemente dalle attività di estrazione e di impiego di minerali di Al specie nel settore edile e dalla combustione di carbone e derivati del petrolio (Tab. 6).

TAB. 6 - LE PRINCIPALI FONTI DI AL IN AREE ANTROPIZZATE

| FORTE | CONCENTRAZIONI MEDIE (NG/M ³) |
|---|--|
| Produzione di solfati | 37 |
| Combustione di carbone e derivati del petrolio | 64 |
| Produzione ferro ed acciaio | 36 |
| Produzione titanio | 21 |
| Settore edile | 106 |
| Emissioni da mezzi di trasporto | 19 |
| Altre | 16 |

(Koutrakis and Spengler, 1987)

- Suolo

Livelli estremamente elevati di Al sono stati riscontrati in suoli (79 - 317 mg/g), per lo più a causa dell'aumentata acidità del terreno che può determinare la lisciviazione di esso dal suolo, aumentandone così i livelli nell'acqua di superficie e sotterranea (Sorenson, 1974). Infatti le piogge acide solubilizzano una quantità significativa di metallo a partire dal suolo cui consegue un incremento della concentrazione dell'elemento nei laghi e nei corsi d'acqua, con possibili effetti nocivi sia per la flora che per la fauna (Bressa, 1986; Miller and Andelman, 1986).

Ricerche condotte in Germania sul livello di Al nell'acqua del suolo a diverse profondità hanno evidenziato differenti concentrazioni tra suoli di boschi di conifere e di faggi (Tab. 7). In particolar modo le concentrazioni di Al nel suolo di conifere, essendo più acido, sono più elevate rispetto a quelle che si riscontrano nei suoli di boschi di faggio (Ulrich et al., 1979).

TAB. 7 - CONCENTRAZIONI DI AL (MG/L) IN ACQUA DEL SUOLO DI BOSCHI DI FAGGI

| PROFONDITÀ (CM) | CONIFERE | FAGGIO |
|-----------------|----------|--------|
| 10 | 3,0 | 1,5 |
| 30 | 6,0 | 1,7 |
| 40 | 5,0 | 1,8 |

(Ulrich et al., 1979)

- **Acqua**

Le acque naturali contengono generalmente quantità inferiori a 30 µg/l di Alluminio, ma possono raggiungere tenori elevati, anche di 1.000 µg/l (Sollars *et al.*, 1989). L'Alluminio è pure presente nelle acque potabilizzate, poiché viene aggiunto sotto forma di polialluminio cloruro (PAC) nei trattamenti primario di potabilizzazione. Tuttavia nel nostro Paese viene impiegato a tale scopo prevalentemente solfato di ferro e quindi solo in alcuni acquedotti si possono presentare tassi elevati di Al (Tab. 8).

D'altro canto un incremento di Al nelle acque sia superficiali che profonde si è verificato in questi ultimi decenni, a causa del fenomeno delle "piogge acide" per cui vengono solubilizzate quantità anche significative dell'elemento presente in abbondanza nei suoli e nei sedimenti (Bressa, 1986).

TAB. 8 - CONCENTRAZIONI MEDIE DI AL IN ALCUNE ACQUE DESTINATE AD USO

| <u>POTABILE IN ITALIA</u> | | | |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------|
| CITTÀ | SORGENTE | AL(MG/L) | pH |
| Roma | Fiume | 0,062 | 8,9 |
| Genova | Fiume | 0,015 | 7,8 |
| | Riserva | 0,022 | 7,8 |
| Torino | Riserva | 0,088 | 7,6 |
| | Fiume Po | 0,150 | 7,6 |
| | „ | 0,005 | 7,6 |
| | „ | 0,010 | 7,5 |
| Firenze | „ | 0,010 | 7,3 |
| | Fiume | 0,090 | 7,5 |

(Sollars *et al.*, 1989)

3.1.5 - BIOACCUMULO

- Vegetali

L'Alluminio come elemento non ha molta importanza per gli organismi, anche se è noto che le piante ne contengono più degli animali.

La concentrazione nelle piante può variare, oltre che in relazione alla specie, anche al contenuto di sali di Al nel suolo e all'acidità del terreno. Terreni a pH 5 o ad un valore inferiore favoriscono la solubilizzazione dell'elemento, facilitandone l'assorbimento (Bressa, 1986). Sembrerebbe che l'Al influisca su alcune specie di piante stimolandone la crescita (Woolhouse, 1983).

- Animali

Dati sul contenuto di Al in tessuti o organi di animali non sono concordanti, tuttavia il livello del metallo è solitamente 50 - 100 volte inferiore negli animali rispetto ai vegetali. Inoltre sembra che l'Al non abbia alcuna funzione biologica negli animali (Venugopal and Luckey, 1975).

- Uomo

L'Al viene assorbito a livello del tratto gastrointestinale in quantità oscillante tra i 5 e i 50 mg a seconda del tipo di dieta. Perl e Good (1987) hanno dimostrato che l'Alluminio può essere assorbito tramite la via respiratoria ed olfattiva.

L'acidità gastrica solubilizza i sali che normalmente a pH fisiologico sono insolubili, aumentandone l'assorbimento. Come risaputo, i livelli di Al nei tessuti non diminuiscono con l'età, ma si nota un particolare accumulo nel tessuto cerebrale (Crapper *et al.* 1976).

Nel feto e nel bambino di tredici mesi il contenuto di Al nella materia grigia cerebrale si aggira intorno agli 0,69 µg/g peso secco. Invece, nella fascia d'età compresa tra i 50 e 65 anni, i cervelli non colpiti da degenerazione neurofibrillare hanno un contenuto medio di $1,9 \pm 0,7$ µg/g peso secco, come indicato da Alfrey *et al.* (1976), mentre la variazione è notevole (Edwardson *et al.*, 1991) nella malattia di Alzheimer (Tab. 9).

TAB. 9 - CONTENUTO DI AL IN ORGANI E TESSUTI IN UN SOGGETTO NORMALE

| ORGANO O TESSUTO | CONCENTRAZIONE (MG/KG) |
|-------------------------|-----------------------------------|
| Fegato | 0,67 |
| Polmone | 12,00 |
| Rene | 0,27 |
| Cuore | 0,21 |
| Capelli | 4,65 |
| Laringe | 0,46 |
| Aorta | 0,47 |
| Sangue | 0,34 |
| Ossa | 2,10 |
| Cervello | 0,24 |
| Intestino | 0,52 |

(Snyder *et al.*, 1975)

3.1.6 - ALIMENTI E BEVANDE

I livelli di Al negli alimenti e bevande differiscono considerevolmente. E' stato infatti calcolato che la quantità assunta con la dieta può variare da 3 a 160 mg nell'arco di una

giornata. Ad esempio uno studio ha evidenziato un'assunzione giornaliera di circa 6,7 mg distribuiti come segue: cereali 1,7 mg; pesce 0,03 mg; carne 0,70 mg; latticini 0,88 mg; vegetali 1,4 mg; altri 2,0 mg (Elinder and Brusewitz, 1982).

E' stato inoltre accertato che nella maggior parte dei cibi conservati o cucinati in recipienti di Alluminio si ha un accumulo (Tab. 10 e 11) di una certa quantità di questo elemento (Prescott, 1989; WHO, 1989).

TAB. 10 - CONCENTRAZIONE DI AL PRESENTE IN ALCUNI ALIMENTI NON CONTAMINATI

| ALIMENTO | MG/KG |
|-------------------|-----------|
| Carni e salumi | 1 - 10 |
| Pesce e crostacei | 1 - 2 |
| Uova | 0,5 - 0,8 |
| Birra | 0,5 |
| Vino e alcolici | 1 - 7 |
| Cereali | 0,5 - 0,9 |
| Lattuga | 5 - 15 |
| Cipolle | 40 - 45 |

(Cerutti, 1989)

TAB. 11 - CONCENTRAZIONI MEDIE DI AL RISCONTRATE IN CAMPIONI DI BEVANDE GASSATE CONSERVATE IN CONTENITORI DI ALLUMINIO

| BEVANDE | VALORI MEDI DI AL (MG/L) |
|--------------|--------------------------|
| Limonata | 0,15 |
| Coca Cola | 0,40 |
| Aranciata | 0,20 |
| Chinotto | 0,35 |
| Acqua tonica | 0,20 |

(Fonseca e Jirillo, 1989)

3.1.7 - TOSSICOLOGIA

- Intossicazione acuta

L'esposizione ad alte concentrazioni di polvere d'Alluminio può causare gravi insufficienze ventilatorie con quadri radio-logici di reticolazione e nodulazione, apicale (fibrosi polmonare, enfisema bolloso, pneumotorace), costituendo la cosiddetta "malattia di Shaver".

L'intossicazione acuta è assai rara, poichè sono state adottate misure preventive e protettive nei luoghi di lavoro (Lauwerys, 1994), mentre più facilmente si possono verificare intossicazioni croniche dovute sia al consumo di farmaci antiacidi contenenti Al che all'assunzione di acqua potabile avente concentrazioni elevate di Al.

- Intossicazione cronica

Nell'intossicazione cronica si instaura una progressiva encefalopatia con un' istopatologia descritta come "degenerazione tossica" McLaughlin *et al.* (1962) hanno dimostrato l'esistenza dell'associazione di fibrosi polmonare con encefalopatia dovuta ad inalazione di polveri d'Alluminio e riportarono il caso di un operaio che, dopo tredici anni di esposizione a polveri d'Alluminio, presentava un progressivo deterioramento mentale con afasia, disartria, convulsioni e tremori articolari; dopo la morte, nel suo cervello la concentrazione di Al risultò circa 20 volte maggiore rispetto alla media normale. Crapper *et al.* (1973; 1976) indicarono l'Al come possibile citotossico nei meccanismi associati alla degenerazione neurofibrillare nella demenza senile e presenile di tipo Alzheimer, e Alfrey *et al.* (1976) evidenziarono un accumulo di Al nel cervello di pazienti in cui erano insorti segni di encefalopatia dopo esser stati sottoposti a dialisi per lungo tempo. Sia nella malattia di Alzheimer che nell'encefalopatia indotta da Al, il metallo si accumula all'interno del nucleo cellulare. In particolare Crapper *et al.* (1979) separarono la cromatina da nuclei isolati di cervello affetto da malattia di Alzheimer ed evidenziarono un incremento statisticamente significativo in Al nella cromatina, comparandolo al titolo in Al nei controlli di uguale età.

Da studi sperimentali e da indagini epidemiologiche sembrerebbe che l'esposizione cronica all'Alluminio attraverso la dieta sia associata con la sindrome di Alzheimer e ad una forma di sclerosi rilevata tra la popolazione della penisola di Kii in Giappone. Sembra, secondo diversi ricercatori, che solamente dosi maggiori ad 1g/giorno possano causare problemi alla salute (WHO, 1996).

E' stato quindi stabilito che le quantità di Alluminio assunte con la dieta, in particolar modo con l'acqua potabile, o presenti naturalmente in alcuni prodotti alimentari (latticini, cereali, ortaggi, ecc.) o rilasciate da recipienti possano essere sufficienti a causare disturbi alla salute (Pennington, 1988). E' importante perciò non conservare o cuocere a lungo cibi acidi quali agrumi e pomodori in tegami di Alluminio (Greger and Lane, 1987).

3.1.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE

L'Italia, per la sua posizione geografica, ha un clima che favorisce la formazione nei suoli di allumosilicati idrati, ovvero di argille, per alterazione idrolitica di rocce silicatiche contenenti feldspati, plagioclasti e miche. Le argille rappresentano una sorgente importante di Al e la presenza di ossidi e ossidi idrati di Al nel suolo è indicativa di elevate concentrazioni di questo elemento, anche se le modalità di formazione possono essere diverse. Infatti un fattore non trascurabile per la solubilità degli ossidi e di conseguenza per il trasferimento di Alluminio

nelle falde è l'acidità del terreno: terreni acidi contengono elevate quantità di Al e la presenza di argilla favorisce lo scambio di cationi di Al con alterazione dei silicati.

L'esposizione all'Alluminio è aumentata notevolmente in questi ultimi decenni visto il suo largo impiego. Si è inoltre avuto un incremento di esposizione ambientale a causa delle piogge acide che ne hanno favorito la solubilità e la biodisponibilità per le piante e per gli organismi acquatici, che potrebbero risentire negativamente delle elevate concentrazioni di Al assimilabile (Seiler *et al.*, 1988). In particolar modo anche basse concentrazioni, quali 0,1-0,2 mg/l, a pH di 5,0-6,0 si rivelano tossiche per gran parte delle specie ittiche di acqua dolce (Muniz and Leivestad, 1980).

Per le piante si è osservato che la tossicità dell'Al dipende molto ancora una volta dal livello del pH del suolo (Tab. 12).

TAB. 12 - TOSSICITÀ DELL'AL NEI CONFRONTI DI ALCUNE PIANTE IN RELAZIONE AL PH

| DEL SUOLO | | |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------|
| INTERVALLO DI PH | SPECIE SENSIBILI | VOCE BIBLIOGRAFICA |
| <5,0 | molte | Aniol and Kaczkowski, 1979 |
| 4,8 | Grano | Mugwira <i>et al.</i> , 1980 |
| 4,0 - 4,9 | Rosa | Keisling and Fuqua, 1979 |
| 4,5 | Legumi | MacLeod and Jackson, 1965 |
| 3,5 | Patate | Lee, 1971 |

Tuttavia dai dati disponibili sembrerebbe che il fenomeno delle piogge acide per quanto riguarda il nostro Paese sia trascurabile rispetto ai Paesi Scandinavi nei cui laghi già da tempo si sono verificate morie di specie ittiche sensibili all'Alluminio (Brusewitz, 1984).

3.1.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA

Non vi è evidenza a tutt'oggi che l'Al sia un elemento essenziale per gli animali e per l'uomo. Il comitato di esperti della FAO/WHO (1989) ha approfondito le conoscenze sui fattori che influenzano l'esposizione a tale elemento e la tolleranza da parte di soggetti umani, stabilendo che esso è da considerarsi un elemento non tossico se non in casi di elevata esposizione. D'altro canto la Commissione della Comunità Europea (CEE), dopo aver valutato i risultati ottenuti da osservazioni cliniche e da studi epidemiologici sull'uomo (questo fenomeno è stato ben evidenziato nei pazienti sottoposti a trattamento dialitico), ha emanato una direttiva (80/778/CEE), recepita dal nostro Paese (DPR n. 236/1988) sulla qualità delle acque destinate al consumo umano, fissandone una concentrazione massima ammissibile (CMA) nell'acqua di 0,2 mg/l ed un livello di accettabilità media (valore guida) di 0,05 mg/l; inoltre è stato definito (COM 368 del 17 giugno 1983) un limite di 30 µg/l di Al nelle soluzioni che vengono utilizzate per dialisi.

Infine l'Organizzazione Mondiale di Sanità (WHO, 1989) suggerisce che l'assunzione tollerabile di Al con gli alimenti nell'arco di una settimana è di circa 7 mg/kg di peso corporeo.

3.2 - ARSENICO (AS)

3.2.1 - INTRODUZIONE

Si ritiene che l'arsenico fosse conosciuto, per le sue proprietà medicamentose, fin dai tempi degli antichi Greci. L'uso dell'As per scopi criminosi risale al Medioevo e fino all'inizio di questo secolo molti omicidi vennero perpetrati con tale sostanza. La tossicità dell'As fu sfruttata, a scopo bellico, nella prima guerra mondiale; in quella occasione furono impiegati, per la prima volta su larga scala, i gas tossici fenildibromoarsina ed etildicloroarsina in spregio alle convenzioni internazionali. L'As ha continuato ad essere usato a fini suicidari, ma anche l'accidentalità (specie per quello che riguarda i bambini) ha giocato un ruolo molto importante nella sua epidemiologia tossica, tanto che è stato definito uno dei veleni più potenti ed una delle cause più frequenti di intossicazione.

Per collocare la tossicità dell'As in una corretta prospettiva per trarre considerazioni su un potenziale rischio umano, può essere utile dare uno sguardo retrospettivo ad alcuni dei maggiori incidenti e cause di avvelenamento umano provocati da questo elemento: *Manchester (Inghilterra) - Avvelenamento "epidemico" da arsenico*: intorno al 1900, dello zucchero contaminato con As fu fornito ad alcune fabbriche di birra nelle vicinanze di Manchester causando 6000 avvelenamenti con 71 decessi (Kelynack *et al.*, 1900). *Incidente da latte contaminato da As*: nel 1955 in Giappone si ebbero ben 12.000 lattanti intossicati; 130 di essi morirono in seguito ad assunzione di circa 3,5 mg/die per 33 giorni di As contenuto nel latte contaminato da composti arsenicati (Hamamoto, 1955). *Niigata (Giappone) - Contaminazione da As contenuto in acqua potabile*: nel 1959 avvenne un altro episodio di intossicazione in Giappone in cui furono coinvolte 77 persone; risultò che l'acqua prelevata da un pozzo era inquinata da As_2S_3 usato come diserbante nel terreno in vicinanza del pozzo (Terada *et al.*, 1960). *Avvelenamento da arsina (AsH_3)*: il gas arsina è un potente emolitico di particolare interesse per la salute dei lavoratori dell'industria di raffinazione dei metalli; Buchanan (1962) e Browning (1969) hanno chiarito ampiamente le circostanze operative nelle quali avvengono avvelenamenti da arsina e una revisione di 207 casi con 57 morti tra il 1928 e il 1974 è riportata in letteratura da Fower e Weinberg (1974).

Questi sono solo alcuni dei casi clamorosi di avvelenamento accidentale avvenuti in passato. Attualmente, in relazione ad una notevole riduzione dell'uso diretto dell'As, casi di

intossicazione acuta sono sporadici, ma permane sempre il pericolo di una contaminazione di tipo “cronico” imputabile alla enorme quantità immessa nell’ambiente dall’uomo.

3.2.2 - CARATTERISTICHE FISICO-CHIMICHE

L’arsenico è l’elemento chimico di numero atomico 33, simbolo As e peso atomico 74,92. Sublima a 630° C, il suo punto di fusione è di 817° C alla pressione di 28 atm, ha densità 5,73 e tensione di vapore di 1 mm Hg a 372° C. E’ insolubile in acqua e si combina rapidamente con cloro e fluoro a caldo, e con molti metalli e non-metalli.

3.2.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

Le attività vulcaniche sono la fonte naturale principale di As nell’atmosfera, seguono le polveri aerodisperse e le attività biologiche di vari microrganismi presenti nel suolo e nei sedimenti marini (Tab.1).

TAB.1 - ORIGINI NATURALI DELLE EMISSIONI DI AS NELL’ATMOSFERA

| ORIGINE | FLUSSI (G x 10⁹/ANNO) |
|------------------------------|---|
| Polveri continentali | 2,5 |
| Emissioni vulcaniche | 7,0 |
| Aerosol marino | 0,14 |
| Attività biologiche naturali | 0,26 |
| Incendi forestali | 0,16 |

(Dall’Aglie e Fornasari, 1986; Chilvers and Peterson, 1987; Nriagu, 1989)

Nell’atmosfera, in aree lontane da contaminazione, la concentrazione dell’As varia da 0,005 a 0,05 ng/m³. Le differenze osservate nelle diverse località (Polo Sud, in cima a montagne, in mezzo agli oceani) dipendevano dal trasporto a lunghe distanze di particolato proveniente da attività umane o da fonti naturali specifiche (Maenhaut and Zoller, 1977; Nriagu and Davidson, 1986).

- Suolo

Schroeder e Balassa (1966) hanno osservato che l’arsenico si classifica al 200 posto per abbondanza nella crosta terrestre.

E’ un semimetallo scarsamente presente in natura (4,5 x 10⁻⁶% della crosta terrestre). L’As è

distribuito nelle rocce e nel suolo a concentrazioni variabili tra meno di 1 ppm e più di 100 ppm. Le rocce sedimentarie generalmente contengono più arsenico di quelle ignee. Esso comunque si ritrova prevalentemente associato con lo zolfo in natura, formando un certo numero di minerali. Oltre che entrare nella composizione chimica di diversi minerali soprattutto fosfatici, si trova anche allo stato nativo in filoni di origine idrotermale, molto spesso in masse compatte contenenti tracce di antimonio, ferro, nichel, argento, cobalto.

I principali minerali di arsenico sono solfuri (arsenopirite FeAsS , realgar As_4S_4 , orpimento As_2S_3) che in genere accompagnano minerali di nichel, rame e stagno.

Per quanto riguarda il livello di As in suoli non contaminati è solitamente inferiore a 40 mg/kg (Bennett, 1981) (Tab. 2).

**TAB. 2 - CONCENTRAZIONI DI FONDO E INTERVALLI DI CONCENTRAZIONE DI AS
NEL TERRENO (MG/KG DI SOSTANZA SECCA)**

| TERRENI | VALORI MINIMI | VALORI MEDI | VALORI MASSIMI |
|------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|
| Crosta terrestre | | 1,5 | |
| Rocce ignee | 1,0 | | 15 |
| Rocce granitiche | 1,5 | | 1,9 |
| Rocce calcaree | | 1,0 | |
| Arenarie | | 1,0 | |
| Argille | 1 | 13 | 900 |
| Rocce fosfatiche | <1 | | 200 |

(Abollino *et al.*, 1996)

- Acqua

La concentrazione media di As nell'acqua di mare è 0,003 mg/l, nelle acque dolci superficiali è 0,064 mg/l.

I livelli di As nell'acqua dolce variano molto, con alte concentrazioni per lo più presenti nelle aree di naturale attività termale, o per lisciviazione da suolo e da rocce ad alto contenuto di arsenico. Uno studio condotto recentemente rivolto a verificare i livelli di arsenico in quattro stazioni termali del centro Italia ha evidenziato la presenza dell'elemento in ben 87,9% dei campioni analizzati con concentrazioni da 0,20 a 0,68 mg/l (Conti, 1997). Un caso particolare è rappresentato dalle acque dell'isola di Vulcano che raggiungono tenori elevati di As, anche superiori a 100 µg/l (Brondi *et al.*, 1986). Normalmente le acque di sorgente contengono bassissimi livelli di As, mediamente intorno a 1 µg/l; sono state tuttavia segnalate concentrazioni fino a 850 µg/l in acque di pozzi artesiani a Taiwan (Tseng *et al.*, 1968), e di 800 µg/l in rifornimenti di acque potabili in Cile (Borgono *et al.*, 1972).

Nel nostro Paese sono stati esaminati i più importanti corpi idrici sia superficiali che sotterranei di numerose regioni evidenziando sovente tenori superiori ai 10 µg/l, specie in aree del Lazio e della Campania (Brondi *et al.*, 1986).

L'As si trova inoltre nelle acque marine a concentrazioni di 2-5 µg/l (Johnson and Pilsen, 1972). Studi sulla distribuzione verticale dell'arseniato, le cui concentrazioni sono maggiori dell'arsenito nell'acqua di mare, dimostrano che negli oceani Atlantico e Pacifico la concentrazione aumenta in misura diretta con la profondità. Ciò suggerisce che gli organismi marini, che accumulano arseniato, possono essere responsabili del trasporto verso il basso dell'As nel mare (Peterson and Carpenter, 1983).

E' stato proposto un ciclo biologico per l'arsenico in cui processi anaerobici riducono e metilano i composti inorganici dell'As per dar luogo a trimetilarsina [(CH₃)₃As] e dimetilarsina [(CH₃)₂AsH] volatile (Bressa, 1986). E' stato ipotizzato che la metilazione dell'As ad opera di batteri anaerobici nell'acqua e nei sedimenti costituisca una via che porta ad un elevato accumulo di As nei pesci. Infatti si riscontra una certa concentrazione di composti organici dell'As nei mitili e in alcuni crostacei, mentre nell'aragosta è stato identificato un particolare composto denominato arsenobetaina (Edmonds and Francesconi, 1987).

3.2.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Estrazione

La Svezia ne è la principale fornitrice nel mondo, seguita dalla Francia, dal Sud Africa, dalle Filippine e dalla Russia.

- Usi

Il primo uso dell'As come insetticida risale al diciannovesimo secolo.

In medicina, composti inorganici ed organici di As sono stati usati per secoli come farmaci ad azione tonica e ricostituente, mentre particolari arsenicali organici sono stati introdotti in chemioterapia da Ehrlich nel 1905, e furono largamente usati in passato nel trattamento della dissenteria amebica, della sifilide e della tripanosomiasi. In generale vi è stato un declino nell'uso dei farmaci arsenicali in campo umano (le specialità medicali contenenti composti arsenicali usati come tossici e ricostituenti sono state revocate anche in Italia; vedi Boll. Inf. Farmaci del Ministero della Sanità, 1, 22, 1977), mentre non può dirsi altrettanto per quello d'impiego veterinario (Regolamento con D.M. 30.12.75 e G.U. n. 43 del 17.2.76; D.M.

13.3.76 e G.U. 122 del 10.5.76).

L'acido arsenilico viene utilizzato in zootecnia in Canada e negli USA come additivo alimentare per incrementare l'accrescimento del pollame e del bestiame, ma nel nostro paese il suo impiego a scopo auxinico è illegale.

In metallurgia l'As viene aggiunto, in tracce, in alcune leghe metalliche per migliorarne le proprietà meccaniche; ad esempio un 3% di As aggiunto al piombo ne aumenta la durezza. Recentemente l'As ha trovato impiego nell'industria elettronica come "drogante" del germanio nei transistori.

Distribuzione ambientale

- Aria

L'arsenico può essere rilasciato nell'atmosfera per combustione di carbon fossile e fusione di minerali contenenti arsenico come impurità. Bencko *et al.*, (1966) confrontarono le concentrazioni di As nei capelli di ragazzi sui 10 anni, residenti in un villaggio vicino ad una centrale termoelettrica che bruciava carbone, con quelli di una simile popolazione che viveva in un'area non contaminata. I ragazzi che vivevano in prossimità della centrale avevano concentrazioni di As nei capelli 3,5 volte più elevate della popolazione di controllo. Valori elevati di As nel particolato sono stati osservati (600-2320 ng/m³) in vicinanza di fonderie di rame e di zinco (Schroeder *et al.*, 1987).

Uno studio definito "National Air Sampling Network", condotto dall'EPA indica che in aree non adiacenti a fonderie di rame, la concentrazione massima nell'aria nelle 24 ore non supera 0,1 µg/m³. Nelle vicinanze dei punti di emissione (fonderie di rame), la concentrazione può superare 1 µg/m³ (Goyer, 2000).

TAB. 3 - ORIGINI ANTROPOGENICHE DELLE EMISSIONI DI AS NELL'ATMOSFERA

| ORIGINE | FLUSSI (G X 10⁹/ANNO) |
|----------------------------|---|
| Produzione rame | 13 |
| Combustibili fossili | 0,55 |
| Produzione acciaio e ferro | 4,2 |
| Produzione Piombo e zinco | 2,2 |
| Pesticidi in agricoltura | 2,1 |
| Incenerimento rifiuti | 0,43 |
| Estrazione mineraria | 0,013 |

(Dall'Aglio e Fornaseri, 1986; Chilvers and Peterson, 1987; Nriagu, 1989)

TAB. 4 - CONCENTRAZIONI TIPICHE DI ARSENICO NELL'ARIA

| AREE CONSIDERATE | CONCENTRAZIONE (NG/M ³) |
|--------------------------------|--|
| Zone rurali (lontane da città) | 0,3 - 2,5 |
| Zone rurali (vicine a città) | 2,5 - 4,8 |
| Aree urbane | 4,8 - 10 |
| Aree industrializzate | 10 - 750 |

(NRCC, 1978; Bennett, 1981)

- Suolo

L'arsenico inorganico è rilasciato nell'ambiente da numerose fonti antropogeniche che comprendono principalmente le fonderie di rame, zinco e piombo, l'industria del vetro che aggiunge l'arsenico al materiale grezzo e le industrie chimiche (Goyer, 2000). Livelli elevati di As (100 - 2.500 µg/g) sono stati riscontrati in suoli in vicinanza di fonderie di rame e di altri metalli (Pershagen, 1979), così pure sono stati riscontrati tassi elevati (700 µg/g) di As in terreni agricoli in cui si impiegavano pesticidi e erbicidi contenenti As (Bishop and Chisholm, 1962). Tuttavia il tenore di As nel suolo dipende dal contenuto in esso di ossidi di Al e di Fe, di sostanza organica, di argilla, di humus e dal pH (Abollino *et al.*, 1996). Questi fattori contribuiscono a tenere l'elemento legato al terreno con fenomeni di complessazione, adsorbimento, scambio ionico, precipitazione e pertanto ne frenano il dilavamento. L'arsenico è più mobile in suoli acidi e prevalentemente sabbiosi ed è stato osservato che la sua persistenza in terreni trattati con pesticidi arsenicali è notevole: l'emivita è superiore ai 15 anni (NRCC, 1978).

Un'indagine effettuata recentemente nella Regione Emilia Romagna ha rilevato tassi di As in terreni agricoli che variavano da 1,40 a 14,2 mg/kg peso secco (Abollino *et al.*, 1996).

- Acqua

Nonostante la sua ubiquità in natura, un notevole incremento nelle acque si è avuto soprattutto a causa delle immissioni nell'ambiente da parte dell'uomo.

Alte concentrazioni di As nelle acque sono state segnalate in prossimità di aree ad elevata attività industriale. Durum *et al.* (1971) trovarono fino a 1.100 µg /l di As nelle acque reflue di una fabbrica che produceva prodotti a base di arsenico.

TAB. 5 - CONCENTRAZIONE DI AS NELLE ACQUE DEI PRINCIPALI FIUMI ITALIANI

| FIUME | CONCENTRAZIONE (NG/M ³) |
|----------------|--|
| Arno | 0,050 |
| Ombrone | 0,500 |
| Tevere | 0,075 |
| Ticino | 0,620 |
| Po (Pavia) | 0,650 |
| Isonzo | 0,015 |
| Tagliamento | 0,055 |
| Piave | 0,015 |
| Adige | 0,300 |
| Po (Lagoscuro) | 0,380 |
| Reno | 0,280 |
| Volturno | 0,090 |
| Basento | 0,100 |
| Ofanto | 0,080 |
| Biferno | 0,080 |
| Pescara | 0,280 |

(Brondi *et al.*, 1986)

3.2.5 - BIOACCUMULO

- Vegetali

Le alghe marine possono contenere As a concentrazioni (10-100 mg/kg) cioè 2000-5000 volte maggiori rispetto a quelle presenti nell'acqua di mare. Ad esempio l'alga_bruna *Fucus vesiculosus*, che vive nelle acque costiere dell'Europa settentrionale accumula As in elevate quantità (Rosemarin *et al.*, 1985).

Per quanto riguarda invece il contenuto di As nei vegetali, raramente si superano i pochi mg/kg, a meno che la pianta o il terreno, nel quale essa è cresciuta, sia stato trattato con composti arsenicali.

Esiste un'ampia variabilità di rapporto tra il contenuto d'As del suolo e quello delle piante. L'erba medica, cresciuta su terreni contenenti 2,5 mg/kg d'As, aveva la concentrazione di 20-30 mg/kg di peso secco mentre piselli e fagioli, cresciuti in suoli contenenti 126-157 mg/kg, contenevano soltanto 2,1 mg/kg nella parte rampicante e 0,88 mg/kg nei baccelli (National Academy of Sciences, 1977).

- Animali

Nonostante gli organismi marini siano esposti normalmente a bassissimi livelli di As, contengono le più elevate concentrazioni di As (0,01-198 mg/kg) tra tutti gli animali. In

particolare i crostacei presentano generalmente i tenori più elevati di As: molluschi bivalvi 0,36-18,00 mg/kg; gamberetti 0,95-41,60 mg/kg; ostriche 0,30-52,50 mg/kg; aragoste 0,02-54,50 mg/kg. Il pesce oceanico ha generalmente contenuti di As più elevati del pesce di acqua dolce nel quale il contenuto di As non supera i 2 mg/kg (UNEP, 1988). Gli animali terrestri contengono mediamente nei loro tessuti ed organi meno di 0,5 mg/kg di As (Arnold, 1988).

- Uomo

Circa il 75% dell'AsO₃ inalata viene trattenuta nel polmone, mentre nel tratto gastrointestinale solo gli arseniti, più idrosolubili, sono assorbibili.

Il 95-99% dell'As assorbito si trova prima negli eritrociti e poi si distribuisce nei tessuti nel seguente ordine decrescente:

fegato, rene, intestino, milza e polmoni. Dopo circa due settimane l'As si ritrova nei capelli e nella cute legato ai ponti disolfurici della cheratina (Oehme, 1972). In seguito ad esposizione cronica l'As si accumula, oltre che nei tessuti sopra citati, anche nelle ossa. L'As attraversa molto lentamente la barriera emato-encefalica e le concentrazioni nel cervello sono tra le più basse dell'organismo, tuttavia esso vi perdura molto più a lungo che negli altri tessuti.

TAB. 6 - CONTENUTO DI AS IN ORGANI E TESSUTI IN UN SOGGETTO NORMALE

| ORGANO O TESSUTO | CONCENTRAZIONE (MG/KG) | ORGANO O TESSUTO | CONCENTRAZIONE (MG/KG) |
|---------------------|---------------------------|---------------------|---------------------------|
| Fegato | 0,042 | Polmone | 0,047 |
| Rene | 0,041 | Milza | 0,021 |
| Cuore | 0,041 | Capelli | 0,174 |
| Muscolo | 0,029 | Pancreas | 0,020 |
| Stomaco | 0,022 | Ossa | 0,087 |
| Cervello | 0,034 | Intestino | 0,025 |
| Capelli | 0,174 | Unghie | 0,892 |
| Cute | 0,064 | Denti | 0,078 |

(Fowler *et al.*, 1979; Minoia e Caroli, 1989)

Nell'uomo il contenuto medio nei tessuti è di 0,3 mg/kg e tende ad aumentare con l'età. L'As si concentra normalmente nei capelli e nelle unghie, (producendo le linee bianche di Mee, dopo sei settimane; Goyer, 2000). Smith (1964) misurò il contenuto di As in 1000 campioni di capelli umani, riportando un valore medio di 0,15 mg/kg con una media nel maschio di 0,16 mg/kg e nella femmina di 0,12 mg/kg.

L'As attraversa invece facilmente la barriera placentare. Lugo *et al.* (1969) hanno segnalato malformazioni in bambini nati da madri che vivevano in zone contaminate da arsenico.

L'escrezione ha luogo attraverso tutte le vie: con le feci, le urine, il sudore e il latte; inoltre l'As volatile può essere eliminato anche per via respiratoria e l'organismo perde As anche in seguito al rinnovamento fisiologico dei capelli e della cute, soprattutto nei casi di esposizione cronica.

3.2.6 - ALIMENTI E BEVANDE

Le concentrazioni di As nei prodotti ittici, in particolar modo crostacei e molluschi, sono generalmente 10 volte maggiori rispetto a quelle rinvenibili in altri alimenti. Molte specie di pesci contengono tra 1 e 10 mg/kg di As, altre invece come la sogliola, i crostacei ed alghe possono contenere oltre 100 mg/kg (UNEP, 1988). In altri prodotti alimentari il contenuto di As è solitamente inferiore a 0,1 mg/kg (Tab.7).

TAB. 7 - QUANTITÀ DI ARSENICO IN ALCUNI ALIMENTI

| ALIMENTO | MG/KG |
|--------------------------|-------------|
| Carni e salumi | 0,05 - 1,4 |
| Funghi | 0,20 - 1,5 |
| Uova | 0,05 - 0,2 |
| Latte | 0,08 - 0,17 |
| Vino e alcolici | 0,05 - 0,5 |
| Cereali | 0,05 - 0,6 |
| Zucchero | 0,05 - 0,10 |
| Legumi | 0,10 - 0,15 |
| Frutta e ortaggi freschi | 0,05 - 0,25 |
| Frutta secca | 0,05 - 5 |
| Patate | 0,13 |
| Carote | 0,74 |

(Schroeder and Balassa, 1966; Hamilton and Minski, 1973; Cerutti, 1989)

Elevate concentrazioni di As negli alimenti solitamente derivano dalla contaminazione ambientale da pesticidi, emissioni industriali, ecc.; in particolar modo i funghi hanno una notevole capacità di accumulare elementi tossici, tra cui l'As, a concentrazioni di 1000 volte più elevate rispetto al suolo in cui crescono (Byrne *et al.*, 1976).

Per quanto riguarda le acque potabili, la concentrazione massima ammissibile (CMA) in vigore è di 50 µg/l, mentre il valore parametrico proposto dalla CEE 80/778 è di 10 µg/l (Rosa *et al.*, 1995).

Da indagini effettuate (Minoia e Caroli, 1989) sulle acque minerali commercializzate in Italia sono stati riscontrati valori medi di As di 5,40 µg/l (in 12 campioni su un totale di 96). Nel nostro Paese, la normativa più recente per le acque minerali naturali (DM Sanità 12.11.92 n.

542, G.U. del 12.01.93) indica per l'As un limite di concentrazione di 0,20 mg/l come As totale.

3.2.7 - TOSSICOLOGIA

- Intossicazione acuta

L'arsenico è particolarmente difficile da caratterizzare come un singolo elemento, poiché la sua chimica è molto complessa e ne esistono numerosi derivati (Goyer, 2000). Mentre l'As elementare non è tossico, anche a dosi rilevanti, i composti ossidati ed i sali pentavalenti e trivalenti, nonché quelli ridotti quali l'arsina (AsH_3) e derivati (arsine), sono estremamente pericolosi.

L'intossicazione acuta nella grande maggioranza dei casi può provocare shock e morte entro 20 minuti - 48 ore qualora il tossico sia penetrato per via digerente.

La dose letale minima dell' As_2O_3 varia da 70 a 180 mg, in base alla sensibilità individuale (Gerhardsson *et al.*, 1988).

La sintomatologia osservata in soggetti che hanno ingerito dosi elevate di As, è dominata da un grave danno gastrointestinale con vomito e scariche diarroiche con feci ad acqua di riso, da emorragia, crampi muscolari, edema facciale; successivamente compaiono disturbi dell'apparato cardiocircolatorio e dei reni, con presenza di albumina e di sangue nelle urine; la morte interviene generalmente per collasso o per insufficienza renale (Prasad e Rossi, 1995).

In seguito ad inalazione di arsina si ha invece una rapida emolisi con anemia, eritropenia, emoglobinuria, ittero e blocco dei tubuli renali da emolisi con esito letale da anossiemia.

Concentrazioni di arsina di 250 ppm inalate per 30 minuti provocano la morte.

- Intossicazione cronica

L'intossicazione cronica si manifesta, dopo somministrazioni ripetute o per un'esposizione protratta. Si hanno diarrea e vomito, ma meno intensi che nell'intossicazione acuta, e sintomi a carico delle vie respiratorie superiori quali rino-faringo-laringite e perforazione del setto nasale che si manifestano dopo prolungate esposizioni all'As. E' stata segnalata cirrosi epatica in soggetti che facevano uso della soluzione Fowler e in viticoltori che usavano fungicidi arsenicali.

In soggetti esposti per lunghi periodi di tempo può verificarsi una compromissione del sistema nervoso con neuropatie periferiche e pseudo-atetosi (Robinson, 1975), oltre a disturbi cardiovascolari con alterazioni elettrocardiografiche (Barry *et al.*, 1962).

Un incremento di alterazioni cromosomiche è stato osservato sia in pazienti trattati con

composti arsenicali che in lavoratori esposti ad As in ambienti di fonderie.

Mentre gli studi sperimentali non hanno dimostrato con sicurezza un potenziale effetto cancerogeno dell'As, indagini epidemiologiche svolte in ambienti di lavoro indicano che esso può indurre il cancro. Infatti tumori della cute sembrano svilupparsi molto più frequentemente in zone ove l'acqua ha un elevato contenuto di arsenico. Tseng *et al.* (1968) hanno in effetti riscontrato un'alta percentuale di tumori nella popolazione di Taiwan riferibili agli alti tenori di arsenico nell'acqua potabile. Si ritiene inoltre che l'As possa provocare cancro del fegato (IARC, 1980).

La potenziale cancerogenicità dell'arsenico è stata ampiamente riesaminata (WHO, 1981; EPA, 1987b). In realtà, l'arsenico può causare due tipi di cancro cutaneo, il carcinoma delle cellule basali o quello delle cellule squamose che si sviluppano nelle aree cheratotiche. Di solito, il cancro delle cellule basali è caratterizzato da una invasività localizzata, mentre quello delle cellule squamose può dare metastasi a distanza (Goyer, 2000).

I tumori cutanei maligni provocati dall'arsenico sono differenti da quelli indotti dalla luce ultravioletta perché, generalmente, si sviluppano in aree del corpo non esposte alla luce del sole, per esempio sul palmo delle mani e sulla pianta dei piedi e si manifestano con lesioni multiple (Goyer, 2000).

Con conseguenza all'esposizione professionale all'arsenico presente nell'aria può anche insorgere una forma di carcinoma polmonare di tipo epidermoide, che ha origine nei bronchi e che è scarsamente differenziato. Tra i tumori agli organi viscerali legati all'esposizione all'arsenico è incluso l'emangiosarcoma epatico (Popper *et al.*, 1978). Soggetti che sono stati a contatto con questo metallo hanno sviluppato anche linfoma, leucemia, adenocarcinoma renale e carcinoma nasofaringeo.

Secondo EPA (1987b) e IARC (1987) l'arsenico è classificabile come sostanza cancerogena, poiché gli studi epidemiologici confermano che c'è un'associazione causale tra esposizione e cancro cutaneo (Goyer, 2000).

3.2.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE

Alcune zone d'Italia rappresentano fonti a rischio di inquinamento naturale da As. Esse sono distribuite non solo in concomitanza di giacimenti minerari, ma soprattutto laddove si sovrappongono intensi fenomeni di ossidazione nel suolo. Infatti, sebbene l'arsenico si trovi soprattutto sotto forma di solfuro, l'ossidazione di tale composto comporta la formazione dell'anidride che è moderatamente solubile in acqua e quindi trasforma quest'ultima in acqua "arsenicale".

Il limite ammesso per gli scarichi industriali nell'ambiente è di 20 mg/l negli USA e di 0,5 mg/l nel nostro Paese (come indicato nel testo della Legge Merli 650/1979).

3.2.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA

Le maggiori fonti di esposizione occupazionale all'arsenico negli Stati Uniti sono le fabbriche di pesticidi, erbicidi e altri prodotti per l'agricoltura. Un'alta esposizione a vapori e polveri di arsenico può verificarsi nelle fonderie; la più alta esposizione si osserva probabilmente tra i lavoratori addetti alle fornaci (Goyer, 2000).

Tenendo presente che il trasferimento di As all'uomo da fonti ambientali avviene principalmente per via inalatoria e per ingestione di alimenti ed acqua è possibile valutare il rischio per la salute in riferimento ai quantitativi assunti durante tutta la vita. La concentrazione totale stimata di As nell'organismo umano corrisponde a circa 0,6 mg (9 µg/kg x 70kg).

D'altro canto non è stata ancora stabilita una stretta relazione tra le concentrazioni di As nei tessuti e il manifestarsi di effetti dannosi. Tuttavia alcuni studi indicano che l'assunzione di As con l'acqua potabile di 55 - 1200 mg/anno è associabile ad uno stato di intossicazione cronica (NRCC, 1978).

3.3 - BERILLIO (BE)

3.3.1 - INTRODUZIONE

Il nome di berillio fu dato nel 1828 da Wuhler, il quale isolò per primo il metallo puro tramite la riduzione del cloruro di berillio con potassio. Le proprietà tossicologiche del berillio vennero segnalate in concomitanza con le prime esposizioni al metallo durante i lavori di estrazione avvenuti circa una cinquantina di anni fa, prima in Germania e in Russia (Gelman 1938) e successivamente negli USA (Van Ordstrand *et al.*, 1943). Tuttavia la sua scoperta avvenne nel 1798 da parte di Vauquelin e, dato che i sali di berillio sono dolci al gusto, il nuovo elemento fu chiamato glucinio (dal Greco *glyks*, dolce).

Il berillio ha una tossicità latente ed i sintomi possono essere osservati anche dopo anni dall'iniziale esposizione. I primi casi accertati di patologie da berillio furono osservati durante la produzione di lampade fluorescenti negli anni '40 (Hardy e Tabershaw 1946). In particolare risultò un numero maggiore di morti per cancro polmonare nei lavoratori che avevano subito un'esposizione di breve durata (3-9 mesi). Questa elevata incidenza di cancro polmonare fu rilevata anche nel gruppo in cui erano state presenti affezioni respiratorie non-neoplastiche.

E' attualmente assodato che il berillio e parecchi suoi composti causano affezioni polmonari

acute e croniche, anche a bassissime dosi. Per questa ragione l'impiego di berillio in tubi fluorescenti è stato abbandonato, riducendo così il rischio di esposizione nella popolazione.

3.3.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE

Il berillio è l'elemento chimico di numero atomico 4, simbolo Be, e di peso atomico 9,0122. E' un metallo lucido di colore grigio-bianco. Fonde alla temperatura di 1.287° C e bolle alla temperatura di 2.970° C.

3.3.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

Il tasso di Be nell'atmosfera è di norma inferiore a 0,000 1 µg/m³, com'è stato confermato da un'indagine effettuata su vasta scala negli Stati Uniti dalla National Air Surveillance Network (Drury *et al.*, 1978).

- Suolo

Il Be è un metallo raro, costituisce circa lo 0,0006 % della crosta terrestre, ed è di densità pari a meno di 1/3 rispetto a quella dell'alluminio. Esso si classifica come elemento al 440 posto per abbondanza nella crosta terrestre. Poiché è presente soprattutto nelle rocce, si trova nella maggior parte dei terreni. Esso è un metallo alcalino-terroso che non si trova allo stato nativo nei prodotti della litosfera, ma solo sotto forma di composti. Per i suoi caratteri geochimici esso tende a concentrarsi nei residui magmatici e soltanto negli ultimi stadi della solidificazione magmatica dà luogo a minerali in cui questo elemento entra come costituente essenziale. A causa della somiglianza nel raggio ionico, il berillio sostituisce il silicio man mano che entra nel reticolo cristallino di altri minerali. Minerali propri di berillio sono crisoberillo, berillo, euclasio, fenacite, eudidimite, epididimite, melinofane, leucofane, gadolinite, helvite, danalite, genthelvite, berillonite, herderite, hambergite.

In generale il berillio ha un comportamento geochimico analogo a quello dell'alluminio.

- Acqua

Per quanto riguarda il contenuto di Be nell'acqua, sono stati riscontrati livelli inferiori di 0,01 µg/l nell'acqua dolce e 0,6 µg/l in quella di mare. Il contenuto medio di Be nell'Oceano Pacifico è di 0,57 µg/l, il 68% del quale in soluzione e il 32% in forma di particelle insolubili; i sedimenti ne contengono 2-3 mg/kg (Drury *et al.*, 1978). Solitamente il contenuto di berillio

in acque sorgive è al di sotto di 1 µg/l (WHO, 1984).

I sali di berillio si idrolizzano facilmente dando sali basici, per cui il carbonato, il nitrato, gli alogenuri non precipitano per evaporazione dalle soluzioni acquose. Gli alogenuri e i nitrati sono solubili in acqua, mentre è scarsa la solubilità dei carbonati, dei solfati e dei fosfati.

3.3.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Estrazione

Si conoscono circa 30 minerali contenenti Be, ma solo il berillio di formula $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ è minerale di importanza industriale.

I maggiori giacimenti di Be si trovano in Brasile, Argentina, Zambia, Unione Sovietica e Australia. Nel nostro paese il metallo è reperibile presso Merano, in Valtellina, Vai Gesso e Valdossola. I prodotti di estrazione sono generalmente minerali che contengono oltre il 10% di berillio come ossido e l'estrazione del metallo può essere effettuata tramite due procedimenti, uno termico, l'altro elettrolitico, ottenendo il metallo al 99,80 % di purezza.

Il berillio può essere preparato allo stato metallico per riduzione elettrolitica dei cloruri fusi o per decomposizione termica del carbonato basico.

- Usi

Attualmente l'impiego maggiore del berillio si ha nell'industria aero-spaziale, in quanto alcune sue leghe (Be-Al, Be-Ni) presentano una altissima elasticità unita ad un elevato rapporto resistenza/peso. Per la sua leggerezza il Be trova impiego nelle leghe per scheletrati odontoiatrici.

Il Be viene usato nella produzione di finestre per lampade Rontgen, essendo molto trasparente ai raggi X; trova inoltre impiego in fisica nucleare come rallentatore di neutroni nei reattori ad alto flusso.

L'ossido di berillio (BeO) viene usato nell'industria delle ceramiche utilizzate in elettronica e in microelettronica, in quanto possiede un'alta conduttività termica unita ad un'alta resistività elettrica, caratteristiche che lo rendono utile nei dispositivi semiconduttori e nei circuiti integrati che richiedono una rapida dissipazione di calore.

Il berillio in polvere è utilizzato come combustibile per razzi, poiché produce più energia termica per unità di peso di qualsiasi altro elemento.

Il nitrato di berillio $[\text{Be}(\text{NO}_3)_2]$ è usato nella fabbricazione di reticelle per lampade a gas e il fluoruro di berillio (BeF_2) è utilizzato nella preparazione di particolari vetri ad alta permeabilità

ai raggi UV

L'applicazione industriale del Be e dei suoi composti è limitata a causa dell'elevato costo e della tossicità; comunque le proprietà altamente vantaggiose in campo industriale prospettano un ulteriore sviluppo in nuovi impieghi.

Distribuzione ambientale

- Aria

Valori massimi di Be di $0,003 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sono stati riscontrati nell'aria di alcune aree metropolitane degli USA (Drury *et al.*, 1978). Sono state rinvenute concentrazioni di Be atmosferico più elevate della media in vicinanza di industrie in cui avvenivano lavorazioni del metallo. Una concentrazione media di $0,0155 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed una concentrazione massima di $0,0827 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vennero riscontrate vicino ad una fabbrica della Pennsylvania e, durante una chiusura temporanea, la concentrazione del Be nell'atmosfera si riduceva a $0,0047 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre una chiusura di due settimane portò il tenore di Be nell'aria a circa $0,0015 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Drury *et al.*, 1978).

Il Be può essere emesso nell'atmosfera per combustione del carbone fossile che ne può contenere da 0,1 a 1000 mg/kg. Un'analisi di campioni di carbone provenienti da sette paesi ha dato i seguenti risultati: Australia 15 mg/kg, USA 5-13 mg/kg, Germania, Norvegia, Polonia, Gran Bretagna e Russia meno di 5 mg/kg (Lovblad, 1977).

L'immissione di Be nell'atmosfera per combustione del carbone è stata anche esaminata da Zubovic (1966), il quale ha calcolato che da 500 milioni di tonnellate di carbone, con un contenuto medio di 2-5 ppm di Be, si liberano, per combustione, 1250 tonnellate di metallo, che corrispondono a circa il quintuplo della produzione commerciale nel mondo. In particolar modo la produzione di energia elettrica mediante la combustione di carbone e l'incenerimento di rifiuti si sono dimostrati le fonti principali di inquinamento atmosferico relativo a tale metallo (Campbell, 1976; Abbaticchio e Amicarelli, 1989)

- Suolo

Sono state riportate le seguenti concentrazioni di Be in campioni di suolo di alcune località: USA 0,13-0,88 mg/kg (in media 0,37 mg/kg), in Kenya 0,04-1,45 mg/kg (Drury *et al.*, 1978) e nel mondo, in generale, 0,1-40 mg/kg (in media 6 mg/kg).

- Acqua

Le concentrazioni di Be, nei 15 maggiori bacini fluviali degli USA, oscillavano fra 0,01 e

1,22 µg/l (in media di 0,19 µg/l).

Nell'acqua potabile degli USA il Be è stato trovato in concentrazioni di 0,01-0,07 µg/l, con una media di 0,013 µg/l (Safe Drinking Water Committee, 1977).

Valori che oscillavano tra 18 e 21 µg/l vennero inoltre rilevati negli scarichi di industrie metallurgiche, di impianti nucleari e nei rifiuti industriali (US EPA, 1977).

3.3.5 - BIOACCUMULO

- Vegetali

Sono stati effettuati studi sulla distribuzione del Be nei vegetali: le foglie accumulano più Be rispetto ai rami e ai frutti, tranne certi arbusti del deserto, nel sud-ovest degli USA, che contengono più Be nei ramoscelli che nelle foglie (Griffitts *et al.*, 1977). Concentrazioni di Be nelle foglie di alberi da frutto negli erano in media pari a 0,026 mg/kg (Wicks and Rurke, 1977). Tassi medi di berillio rilevati in alcune piante in Australia erano i seguenti (mg/kg peso secco): acacia 0,46; erba 0,26-0,35 e tabacco 0,24-0,25 (Meehan and Smythe, 1967).

- Animali

Concentrazioni di berillio in fegato di bovino negli USA oscillavano tra 0,013 e 0,021 mg/kg (Wicks and Burke, 1977).

- Uomo

Il Be non è essenziale per la nutrizione e non stimola alcuna funzione fisiologica. Esso è tossico e la quota assorbita si accumula e permane nel fegato e nelle ossa.

Gli studi effettuati sulla biotrasformazione del Be sono scarsi e l'interesse biologico sull'elemento riguarda principalmente la sua tossicità (Aldridge *et al.*, 1949; Schubert, 1958; Hardy, 1965; Durocher, 1969).

L'assorbimento gastrointestinale dei sali solubili di berillio è scarso ed è in rapporto alla dose ingerita. I sali solubili tendono a trasformarsi nella forma insolubile $[\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2]$, mentre solo una piccola quantità (inferiore a 0,01%) viene assorbita quando è assunto contemporaneamente ad acidi organici (ad es. acido citrico). L'escrezione del Be, assunto con la dieta e non assorbito, avviene attraverso le feci, mentre il Be malato e assorbito nel tratto digestivo viene escreto con le urine molto lentamente, anche per parecchi anni dopo l'esposizione.

3.3.6 - ALIMENTI E BEVANDE

Ricerche condotte su vari generi alimentari hanno evidenziato che i livelli di Be oscillavano tra 0,01 e 0,12 mg/kg, con maggior contenuto nella polpa dell'ostrica e nei funghi mangerecci.

Drury *et al.* (1978) trovarono che la lattuga verde conteneva un tenore di berillio più elevato (0,33 mg/kg peso secco), rispetto a quello di altri alimenti presi in esame: patate, pomodori, pane e riso (0,08-0,24 mg/kg peso secco).

Ricerche effettuate in Inghilterra hanno stimato che l'assunzione media di Be con la dieta si aggira intorno ai 15 pg/giorno (Hamilton and Minsk" 1973).

3.3.7 - TOSSICOLOGIA

- Intossicazione acuta

Gli effetti acuti provocati dal Be e dai suoi composti nell'uomo sono costituiti da ulcere cutanee ed oculari, infiammazioni all'esofago ed all'apparato respiratorio (alveolite vegetante); sono stati inoltre osservati, in alcuni casi, ipertermia, edemi, emorragie, con lieve edema cerebrale, epatopatie ed emorragie focali della milza. Queste affezioni sono parzialmente reversibili se l'esposizione al Be e ai suoi sali è brevissima.

- Intossicazione cronica

Gli effetti cronici provocati dal Be nell'uomo (berilliosi) si manifestano in seguito ad una esposizione continua nel tempo (anni) a bassissime concentrazioni: affezioni polmonari di tipo granulomatoso (polmonite carnificante diffusa), ipertrofia cardiaca, collasso (asistolia), cianosi, ipertrofia del fegato e della milza, ippocratismo digitale, formazione di calcoli renali, tumori maligni, infiltrazione in vari organi e tessuti.

Sebbene l'organo principale colpito in seguito all'inalazione di Be sia il polmone, effetti tossici sono osservabili in tutti gli altri tessuti: ad esempio, necrosi cellulare in quelli ove si accumula.

Sono scarse le notizie circa la tossicità del berillio in seguito ad ingestione orale e a somministrazione parenterale, per il fatto che la maggior parte delle intossicazioni citate in letteratura si riferiscono agli effetti tossici dovuti ad inalazione di polveri di Be metallo e dei suoi sali usati nell'industria metallurgica, microelettronica e in gemmologia (smeraldi).

Si è osservato che quasi tutte le forme croniche di berillio e "berilliosi" sono imputabili ai sali insolubili, mentre i sali solubili si sono rivelati capaci di provocare effetti tossici acuti.

La "berilliosi" è una sindrome sistemica disseminata nell'organismo provocata dall'inalazione

di Be e suoi sali. Si manifesta inizialmente sotto forma di una tracheobronchite ed in seguito degenera in una grave affezione polmonare con una progressiva fibrosi del tessuto che ha effetti letali.

Studi sperimentali su animali hanno dimostrato che vapori di acido fluoridrico (HF) potenziano la tossicità dei sali solubili di Be. Il BeF_2 è molto più tossico del solfato (BeSO_4) e dell'ossido (BeO). L'inalazione prolungata di sali di Be provoca lesioni in diversi tessuti ed organi. La polmonite provocata sperimentalmente nell'animale è molto simile a quella umana osservata in lavoratori dell'industria del Be (Skilleter, 1980).

Hall *et al.* (1950) osservarono un'intossicazione acuta grave in tutto il personale di una fonderia di Be, in cui la concentrazione del metallo nell'atmosfera era di circa $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Attestazioni epidemiologiche e sperimentali hanno stabilito la cancerogenicità del Be nei mammiferi; la prolungata ritenzione di questo elemento nei tessuti accresce questo rischio (Schepers *et al.*, 1957). Tumori polmonari si sviluppano sperimentalmente negli animali in seguito a prolungata inalazione di composti di Be (sono sufficienti $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di BeSO_4 per 10 mesi): si tratta di tumori trapiantabili e che metastatizzano in altri organi (Vanwald, 1959). Si possono indurre tumori ossei anche quando vengono introdotti 20 mg di berillio nel midollo osseo (Tapp, 1966).

La patologia dei disturbi da Be non è del tutto conosciuta, sebbene sia stato fissato un limite di "non tossicità" di $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Stokinger 1966).

Il meccanismo d'azione della tossicità del Be è complesso: l'elemento inibisce un certo numero di enzimi *in vitro*, come la fosfatasi alcalina, la fosfoglucomutasi, la $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ ATPasi, l'amilasi, l'enolasi, la pirofosfatasi, l'RNA-polimerasi e la chimotripsina (Aldridge e Thomas 1966, Thomas e Aldridge 1966, Toda 1968). Inoltre il Be inibisce la sintesi di alcune proteine influenzando le fasi che conducono alla sintesi del DNA, inibendo l'incorporazione della timidina nel DNA e la sintesi della DNA-polimerasi (Witschi, 1970).

La bassa incidenza di berilliosi tra i lavoratori esposti per lunghi periodi al Be è stata attribuita o ad una risposta immunologica ritardata o ad un errore congenito del metabolismo.

Van Orstrand *et al.* (1974) dimostrarono l'esistenza di una ipersensibilità ritardata in pazienti con patologia cronica da

Be, rispetto ad un gruppo di lavoratori che, pur essendo esposti, non manifestavano alcun sintomo. Di 35 pazienti con berilliosi cronica presi in esame, in ben 25 fu trovata una correlazione tra la gravità della malattia e il grado di trasformazione sporozoica dei linfociti, quali espressione di immunità cellulare.

Questa buona correlazione veniva ottenuta nonostante che i pazienti fossero sottoposti ad una

terapia con steroidi i quali tendono ad inibire la trasformazione dei linfociti; inoltre gli Autori riscontrarono, in 17 pazienti, un significativo incremento della immunoglobulina IgA; questa osservazione convalida per la berilliosi cronica il meccanismo patogenetico proposto da Sterner e da Eisenbud (1951), basato sullo sviluppo di una reazione antigene-anticorpo provocata dal berillio.

3.3.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE

I composti del Be sono presenti soprattutto nelle rocce e nei suoli dove possono subire alterazione per idrolisi e formare

di conseguenza dei sali basici, i quali assumono particolare importanza negli scambi ionici.

Per questo motivo le zone

d'Italia più a rischio di contaminazione naturale sono rappresentate dai suoli argillosi ricchi di elementi del Piemonte (CN

e NO), dai suoli podzolici dell'alta Lombardia (VA, CO e SO) e dai depositi vulcanici dell'Isola d'Elba.

I criteri di qualità per l'acqua (Quality Criteria for Water) promulgati dalla Environmental Protection Agency (1976) prescrivono i seguenti minimi: 10 µg/l per la protezione della vita acquatica in acque dolci; 100 µg/l in acque utilizzate per

irrigare terreni, eccetto quelli alcalini, in cui il limite è fissato a 500 g/l.

Questi limiti sono basati sull'influenza dei sali di Be sulla crescita di ortaggi come fagioli, piselli e lattuga. E' stato infine

dimostrato che il Be è meno pericoloso per la catena alimentare in terreni calcarei che acidi.

3.3.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA

Negli USA la National Emission Standard per il berillio stabilisce che nessun insediamento industriale deve immettere nell'atmosfera una quantità di metallo superiore a 10 g al giorno.

Inoltre è stato stabilito un limite di 0,01 µg/m³ (media di 30 giorni) nelle vicinanze di una sorgente di inquinamento per le fabbriche già esistenti, le quali dimostrano che non è stata rilevata berilliosi nella popolazione esposta a quella concentrazione.

TAB. 1 - CONTRIBUTO DI BE ATTRAVERSO GLI ALIMENTI E L'ACQUAASSUNZIONE (μG) SETTIMANALE DI BE

| CONCENTRAZIONE DI BE NELL'ACQUA | SOLO ACQUA | SOLO ALIMENTI | TOTALE | TOTALE CONTRIBUTO DELL'ACQUA (%) |
|------------------------------------|------------|---------------|--------|--|
| 1 $\mu\text{g/l}$ | 14 | 70 | 84 | 17 |
| 2 $\mu\text{g/l}$ | 28 | 70 | 98 | 28 |
| 1 $\mu\text{g/l}$ | 14 | 700 | 714 | 2 |
| 2 $\mu\text{g/l}$ | 28 | 700 | 728 | 4 |

Il contributo di berillio nell'aria è insignificante relativamente al carico corporeo di tale elemento se paragonato con il contributo degli alimenti compresa l'acqua; quindi nella valutazione del rischio vengono solitamente prese in considerazione le quantità assunte con la dieta (Tab. 1). Studi sperimentali su animali da laboratorio hanno evidenziato che per indurre tumori sono necessari livelli superiori a 500 mg/kg con la dieta e che la somministrazione con l'acqua di 5 mg/l per tutto il periodo di vita non induce un aumento significativo di tumori comparati con i controlli (WHO, 1984).

Non sussiste quindi alcun rischio per la popolazione ai livelli attualmente presenti sia nell'aria che negli alimenti, acqua compresa, visto che le concentrazioni ambientali rimangono relativamente invariate nel tempo.

3.4 - CADMIO (Cd)

3.4.1 - INTRODUZIONE

Il termine "cadmio" probabilmente ebbe origine in connessione ad una particolare sostanza simile alla terra trovata vicino al Mar Nero e usata per la fabbricazione di un raro bronzo lucido di color giallo. Questa sostanza estratta dal suolo fu chiamata da Plinio "cadmia", probabilmente dopo la morte di Cadmios, figlio di Agenore, re fenicio.

La prima identificazione del nuovo metallo fu fatta nel 1817 da un metallurgista di nome Stromeyer mentre indagava sul colore giallo di un campione di carbonato di zinco. La scoperta fu confermata da molti altri ricercatori e il nome "cadmium", suggerito da Stromeyer, fu accettato. L'interesse per il Cd fu stimolato quando Schroeder (1965) pubblicò un'indagine epidemiologica allarmistica, che collegava il Cd nella dieta con l'ipertensione nella popolazione; infatti, a causa del grande numero di soggetti potenzialmente ipertesi, un gran lavoro di ricerca è tuttora in corso per indagare gli effetti del metallo sul sistema cardiovascolare.

3.4.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE

Il cadmio è l'elemento chimico di simbolo Cd, numero atomico 48 e di peso atomico 112,4. E' un metallo bianco argenteo, duttile, che fonde alla temperatura di 320,9° C, bolle a 765° C e ha una densità di 8,64 a 20° C.

Il Cd ha proprietà chimiche simili a quelle dello zinco e, come tale, perde la sua lucentezza all'aria umida. Viene inoltre attaccato dall'ammoniaca e dall'anidride solforosa, entrambe in presenza di umidità. E insolubile in acqua e solubile in acidi.

3.4.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

L'eventuale presenza di cadmio è legata prevalentemente ad attività vulcaniche, incendi di foreste e ad aerosol marino. I livelli naturali di cadmio nell'aria in aree remote sono abbastanza bassi, circa 0,0025 ng/m³ (Duce *et al.*, 1983). In particolar modo è stato calcolato che le emissioni vulcaniche ammonterebbero a 0,52 x 10⁶ t/anno (Nriagu, 1989) (Tab. 1).

TAB. 1 - ORIGINI NATURALI DELLE EMISSIONI AERIFORMI DI CADMIO
(10⁶ KG/ANNO)

| | |
|----------------------|-------------|
| Polveri continentali | 0,1 |
| Polveri vulcaniche | 0,5 |
| Incendi boschivi | 0,01 |
| Vegetazione | 0,2 |
| Aerosol marino | 0,01 |
| Totale | 0,82 |

(Nriagu, 1989)

- Suolo

Il cadmio non è considerato un vero elemento di transizione e ha caratteristiche metalliche. Non è abbondante in natura (1,1 x 10⁻⁵% della crosta terrestre), tuttavia i suoi minerali si trovano in giacimenti localizzati da cui possono essere estratti facilmente. Questo metallo non si trova allo stato nativo nella litosfera e dà luogo a minerali propri soltanto nelle fasi finali della solidificazione dei magmi. In Italia non vi sono giacimenti di minerali di cadmio, tuttavia questo elemento si può riscontrare in piccole quantità (0,1- 0,3 %) in quasi tutti i minerali zinciferi, soprattutto nella blenda e nella smithsonite, in alcune delle quali raggiunge lo 0,6%. Il cadmio condivide con lo zinco diverse analogie geochimiche, anche se, come elemento disperso in tracce nelle rocce, è molto meno abbondante dello zinco stesso. Per

queste ragioni questo metallo viene ricavato normalmente durante la lavorazione elettrolitica delle blende.

Le concentrazioni in suoli di aree remote sono generalmente inferiori a 1 µg/g.

- Acqua

La concentrazione media di Cd nell'acqua di mare è 0,00011 mg/l, nelle acque dolci superficiali è 0,0095 mg/l.

Il solfuro di cadmio non è solubile in acqua, pertanto la sua presenza in tracce nelle sorgenti minerali è rarissima: si può riscontrare nelle acque circolanti che dilavano i giacimenti naturali di blenda.

3.4.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Estrazione

Si conosce un solo vero minerale di Cd, la greenockite, che è solfuro di cadmio (CdS), ma l'interesse commerciale è rivolto generalmente ai solfuri di zinco in cui l'elemento è presente. Le principali miniere si trovano in Sud America, in Africa e in Australia, ed esiste qualche piccolo giacimento pure in Sardegna.

Nel 1995 l'industria metallurgica italiana ha prodotto 308 t di cadmio. Nel 1982 produceva 515 t. I principali stabilimenti metallurgici si trovano a Portovesme (CA), Crotone (CZ), Marghera (VE), Ponte Nossola (BG).

- Usi

La maggior parte del Cd viene utilizzata industrialmente nell'elettroplaccatura (cadmiatura), che consiste nel rivestimento di superfici metalliche, per proteggerle dalla corrosione, tramite una pellicola di cadmio.

Seguono i pigmenti a base di solfuro di cadmio (giallo) che essendo inalterabili al riscaldamento, trovano il loro maggior uso nell'industria plastica, come pure nelle vernici, inchiostri, colori ecc.

Leghe al Cd con l'acciaio sono utilizzate nella costruzione di cuscinetti a sfere, con il rame nella fabbricazione di cavi elettrici, con il magnesio negli elettrodi per saldature a basso punto di fusione. Il cadmio costituisce l'anodo negli accumulatori ferro - nichel e l'anodo per le batterie a nichel - cadmio. Questo metallo è anche un sottoprodotto dell'estrazione di zinco e piombo.

Alcuni sali di Cd hanno importanza in campo industriale: il bromuro (CdBr_2) e lo ioduro (CdI_2) in fotografia, il carbonato (CdCO_3) in galvanoplastica e ultimamente il solfuro (CdS) sta assumendo un certo interesse nel campo delle pile fotoelettriche, in quanto possiede la potenziale proprietà di convertire l'energia solare in elettricità. In veterinaria, i sali di Cd sono stati usati in alcune parti del mondo come antielmintici, ascaricidi e nematocidi, ma attualmente sono in disuso.

Distribuzione ambientale

- Aria

Benché non abbondante, il Cd è distribuito largamente nell'ambiente attraverso processi naturali quali sgretolamento, erosione del suolo ed eruzioni vulcaniche, sin dall'inizio della vita terrestre. Questi processi naturali, come fonte di contaminazione, rivestono un significato assai limitato in confronto alle attività umane. L'uomo infatti contamina l'ambiente tramite diversi processi industriali: la fusione e la raffinazione di minerali di Zn e di Pb, la combustione del carbon fossile, l'immissione di materie plastiche (ad esempio, polivinili che vengono stabilizzati con Cd) e di acque residue di impianti galvanici (Tab. 2).

La concentrazione di Cd nell'aria di alcune città americane oscilla tra $0,001-0,083 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ma aumenta notevolmente ($0,1-0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) in vicinanza di impianti industriali dove viene impiegato (Friberg *et al.*, 1974).

Tab. 2 - ORIGINI ANTROPOGENUCHE DELLE EMISSIONI AERIFORMI DI CADMIO
(10^6 KG/ANNO)

| | |
|---------------------------------|------------|
| Produzione metalli non ferrosi | 5,3 |
| Combustibili fossili | 0,06 |
| Incenerimento rifiuti | 1,4 |
| Impieghi industriali | 0,05 |
| Combustione del legno | 0,2 |
| Produzione ferro e acciaio | 0,07 |
| Fertilizzanti chimici (fosfati) | 0,2 |
| Totale | 7,3 |

(Nriagu, 1989)

- Suolo

Le concentrazioni medie di campioni di terreno prelevati in alcune aree agricole negli USA sono di $0,57 \mu\text{g}/\text{g}$. In suoli contaminati le concentrazioni di cadmio sono di $800 \mu\text{g}/\text{g}$ (Marples and Thornton, 1980).

In Italia una recente indagine condotta in diverse regioni ha evidenziato un incremento nel

tenore di cadmio in terreni con coltivazioni intensive e vicino a discariche (Tab. 3).

TAB. 3 - CONCENTRAZIONI DI CD NEI TERRENI (MG/KG DI SOSTANZA SECCA)

| TERRENO | VALORE MINIMO | VALORE MAX | VALORE MEDIO |
|------------------------------------|------------------|---------------|-----------------|
| Friuli in pianura | 0,40 | 2,5 | 1,17 |
| Province di MN, MO, PD | | | |
| Terreni naturali | 0,16 | 0,57 | 0,42 |
| Terreni antropizzati | 0,17 | 0,61 | 0,38 |
| Terreni con coltivazione intensiva | 0,25 | 2,26 | 0,63 |
| Terreni con coltivazione estensiva | 0,35 | 0,55 | 0,47 |
| Terreni con vigneti | 0,50 | 0,59 | 0,54 |
| Terreni con frutteti | 0,45 | 0,55 | 0,50 |
| Terreni con zootecnia | 0,16 | 0,51 | 0,45 |
| Terreni con allevamenti di suini | 0,50 | 0,59 | 0,54 |
| Terreni urbani | 0,14 | 0,63 | 0,41 |
| Terreni vicino ad autostrade | 0,49 | 0,57 | 0,52 |
| Terreni vicino ad industrie | 0,33 | 0,51 | 0,41 |
| Terreni vicino a discarica | 0,20 | 2,50 | 0,60 |

(Abollino *et al.*, 1996)

- Acqua

In corsi d'acqua inquinati sono stati determinati livelli di cadmio superiori a 0,1 µg/l (Martin and Coughtrey, 1982). Indagini effettuate sui principali fiumi del nostro Paese hanno rilevato un lieve inquinamento da tale metallo (Brondi *et al.*, 1986) (Tab. 4).

TAB. 4 - CONCENTRAZIONI DI CADMIO NELLE ACQUE DEI PRINCIPALI FIUMI ITALIANI

| FIUME | CONCENTRAZIONE (µG/L) | FIUME | CONCENTRAZIONE (µG/L) |
|----------------|--------------------------|----------|--------------------------|
| Arno | 0,080 | Adige | 0,065 |
| Ombrone | 0,080 | Volturno | 0,070 |
| Tevere | 0,070 | Piave | 0,065 |
| Ticino | 0,070 | Reno | 0,080 |
| Po (Pavia) | 0,055 | Basento | 0,050 |
| Po (Lagoscuro) | 0,055 | Pescara | 0,085 |
| Isonzo | 0,030 | Ofanto | 0,060 |
| Tagliamento | 0,055 | Biferno | 0,060 |

(Brondi *et al.*, 1986)

3.4.5 - BIOACCUMULO

- Vegetali

Nel mondo vegetale il Cd non è considerato un oligoelemento essenziale, pur essendo un

costituente normale delle piante che possono assorbirlo tramite le radici. Le piante non possiedono un meccanismo escretore per il Cd e l'elemento, una volta assorbito, viene trattenuto (Fleischer *et al.*, 1974). L'accumulo comunque è generalmente maggiore nelle radici che nella sommità della pianta e ciò tende a limitare il movimento dell'elemento attraverso la catena alimentare (CCPR, 1973). Un'indagine condotta recentemente (Zelante e Merlo, 1997) ha evidenziato che il cadmio, come altri metalli pesanti, tende ad accumularsi nelle parti eduli dei vegetali, quali ad esempio le foglie di lattuga e i frutti di zucchini.

Gran parte del Cd immesso nell'atmosfera si deposita sui terreni e nelle acque naturali, per cui viene assunto dagli organismi viventi nelle vicinanze della fonte di inquinamento e trasmesso attraverso la catena alimentare. Ad esempio licheni e muschi, vegetali che accumulano i metalli pesanti, possono fissare anche il Cd permettendo di valutare l'entità della polluzione atmosferica locale. Il loro tasso in Cd è generalmente inferiore a 1 ppm, ma intorno agli stabilimenti che impiegano cadmio questa concentrazione può raggiungere i 100 ppm (Rihimaki, 1972).

- Animali

Negli organismi marini, in particolare nei molluschi e negli organismi filtranti, la concentrazione di Cd è molto più elevata, con fattori di concentrazione di 100. Sebbene i pesci accumulino Cd sia dall'acqua che filtra attraverso le branchie sia per via alimentare, l'assorbimento è limitato in quanto l'elemento è altamente tossico per il pesce ed in particolare per le specie di acqua dolce (ad esempio, la trota) e la morte interviene rapidamente anche a bassissime concentrazioni, generalmente per ipossia dovuta alla precipitazione di mucina nelle branchie (Calamari e Marchetti, 1977).

Si hanno invece poche informazioni sul tasso di Cd negli organismi terrestri, per lo più limitate ai mammiferi erbivori allevati per il consumo alimentare: ad esempio è stato trovato che la concentrazione di Cd nel rene dei bovini è di circa il 10% rispetto a quella riscontrata in vari animali selvatici (cervo, lepre) e dell'1 % rispetto a quella nell'uomo adulto (Fleischer *et al.*, 1974).

- Uomo

Le vie respiratorie e il tratto gastrointestinale sono le due maggiori vie di assorbimento del Cd nell'uomo. L'assorbimento per via cutanea è praticamente trascurabile. Per via respiratoria, un assorbimento oscillante da 10% a 40% è stato osservato sperimentalmente in animali.

Nell'uomo l'assorbimento gastrointestinale che è inferiore a quello che avviene tramite le vie

respiratorie è intorno al 5-8% ed è facilitato dalle diete carenti di calcio, ferro e proteine (Goyer, 2000). La sintesi delle proteine nella quale si lega il calcio aumenta a causa di uno scarso apporto di quest'ultimo e ciò, in ultima analisi, determina un aumento dell'assorbimento del cadmio. Le donne che hanno bassi livelli di ferritina serica assorbono il doppio del normale quantitativo di cadmio (Flanagan *et al.*, 1978). In condizioni di esposizione occupazionale a concentrazioni ambientali di 0,1- 0,5 mg/m³, possono essere trattenute quantità dell'ordine di 2-5 mg/giorno. Anche il fumo di sigaretta può essere una fonte di assorbimento di cadmio per via respiratoria. Una ne contiene da 1 a 2 µg e il 10% viene inalato (Elinder *et al.*, 1983). Infatti è stato osservato che il Cd si accumula nell'organismo man mano con l'età e con valori più elevati nei fumatori (Lewis *et al.*, 1972). I tessuti del neonato sono pressoché privi di Cd per la funzione di barriera esercitata dalla placenta (Roels *et al.*, 1978).

Negli adulti, dopo esposizione a bassissime concentrazioni per lunghi periodi, circa l'80% del Cd è trattenuto nel fegato e nei reni. In questi organi l'elemento è principalmente legato alla metallotioneina.

L'emivita del Cd nell'organismo è di 10-30 anni e la concentrazione del metallo nei tessuti aumenta, pertanto, per tutta la vita. Negli USA il tasso medio corporeo di Cd in un soggetto adulto di 50 anni è di circa 30 mg (Friberg *et al.*, 1974).

3.4.6 - ALIMENTI E BEVANDE

Le più comuni fonti di esposizione al Cd per la popolazione sono principalmente costituite dagli alimenti e dal fumo di sigaretta.

Nei cibi, la concentrazione è di norma inferiore a 0,1 µg/g peso umido, mentre concentrazioni molto più alte di Cd sono presenti nei molluschi, nel fegato e nel rene, ove spesso eccedono i 10 µg/g (Webb, 1975).

Tuttavia non sono ancora ben conosciute tutte le fonti di contaminazione alimentare da Cd ed è difficile stabilire a priori quali possano essere di rilevante importanza per gran parte della popolazione.

3.4.7 - TOSSICOLOGIA

- Intossicazione acuta

Nell'intossicazione acuta da fumi e vapori di Cd, si ha un quadro clinico caratteristico con sintomi essenzialmente a carico dell'apparato respiratorio, che insorgono in genere dopo 2-4 ore: dispnea, tosse, senso di costrizione toracica, spesso accompagnata da affaticabilità e

intensi dolori muscolari. Nei casi più gravi possono manifestarsi polmonite, stridore laringeo, emoftoe, dispnea e talvolta edema polmonare acuto che può essere letale.

Nella maggior parte dei casi l'evoluzione è favorevole nel corso di una settimana, ma le manifestazioni possono persistere anche alcuni mesi con capacità vitale ridotta.

- Intossicazione cronica

Nell'intossicazione cronica, l'inalazione di fumi di ossido di cadmio (CdO) per almeno dieci anni anche a bassi livelli si è dimostrata in grado di provocare, in un certo numero di casi, ostruzione ed enfisema polmonare e disturbo cronico dei tubuli renali. La prima manifestazione non è tuttavia necessariamente accompagnata da bronchite che invece può manifestarsi anche molti anni dopo la cessazione dell'esposizione. La manifestazione patologica che più frequentemente si riscontra a seguito dell'esposizione cronica è rappresentata dalla proteinuria. Questa proteinuria tubulare è presumibilmente dovuta ad un difetto delle attività di riassorbimento di proteine a basso peso molecolare, verosimilmente incrementata da una maggior disponibilità di tali corpi proteici nel sangue e quindi nel filtrato glomerulare (Brouwers and Lauwerys, 1973). Studi epidemiologici su individui con disfunzioni del tubulo renale (B₂-microglobulina), dovute ad esposizione professionale al cadmio, hanno mostrato che la proteinuria è irreversibile e che nel tempo, si verifica un significativo aumento di creatina serica, che fa presupporre una glomerulopatia progressiva (Roels *et al.*, 1989)

Di particolare interesse sono inoltre le alterazioni ossee (osteomalacia). I pazienti accusano dolori e parestesie in corrispondenza degli arti inferiori, delle regioni lombari, che si manifestano soprattutto nella deambulazione, nei cambiamenti di posizione, mentre col riposo si attenuano fino a scomparire (Friberg *et al.*, 1990). La tossicità del cadmio infatti coinvolge il metabolismo del calcio. I soggetti in cui il primo abbia provocato gravi nefropatie possono andare incontro a calcoli renali ed ad una eccessiva escrezione del secondo. Inoltre si verificano anche variazioni nel sistema osseo che si possono attribuire alla perdita di calcio e si manifestano con dolori alle ossa osteomalacia e/o osteoporosi (Goyer, 2000). Nei casi di esposizione occupazionale come quelli di esposizione ambientale questo metallo può influenzare il metabolismo del calcio, del fosforo e delle ossa, in quest'ultime attraverso un disturbo nel metabolismo della vitamina D e dell'ormone paratiroideo (Goyer, 2000). Ricerche condotte in Giappone hanno evidenziato che il tasso di mortalità è doppio negli individui che hanno accusato una proteinuria tubulare indotta dal cadmio ed in quelli che pur senza questo disturbo sono vissuti in aree contaminate dal metallo (Nogawa *et al.*, 1979). Va

infine ricordato una pigmentazione dello smalto dentario che inizia in genere al livello del colletto gengivale e che va poi estendendosi facendo assumere allo smalto un colore da giallastro a giallo-oro; i denti rimangono però intatti, né si osservano alterazioni patologiche gengivali (Friberg, 1959). Alcuni studi epidemiologici si sono indirizzati alla determinazione del rapporto tra esposizione occupazionale al cadmio e tumori polmonari e prostatici. Negli adetti alla lavorazione delle batterie cadmio-nichel sia in Inghilterra (Sorahan e Waterhouse, 1983) che in Svezia (Kjellstrom *et al.*, 1979) il rischio riferito ad entrambi i tumori è aumentato. Anche in una revisione di uno studio di coorte relativo ad individui impiegati in un impianto statunitense di recupero del cadmio, il cancro delle vie aeree risulta in aumento (Thun *et al.*, 1985). E' stato inoltre segnalato un effetto carcinogeno del Cd (carcinoma alla prostata) tra i lavoratori esposti, ma questi risultati non sono stati ancora convalidati da studi epidemiologici (Klaassen, 1996).

3.4.8 - VALUTAZIONE DEL RICHIO AMBIENTALE

Il cadmio è estremamente raro in Italia. In forma di composti propri (solfuri e ossidi) esso è presente solo nelle Prealpi Lombarde e nella Sardegna meridionale, dove non rappresenta potenzialmente rischio tossico, in quanto è perfettamente insolubile. A causa della stretta relazione geochimica con la blenda, per il Cd valgono le stesse considerazioni di valutazione di rischio ambientale dello zinco, tenendo comunque in considerazione che la minore abbondanza del cadmio rispetto allo zinco determina conseguentemente un limitato impatto ambientale di origine naturale.

Le maggiori fonti di inquinamento sono pertanto antropogeniche. L'Istituto Superiore di Sanità ha recentemente rilevato la presenza di Cd nelle acque ad uso domestico della Toscana (FI e PI).

3.4.9 - VALUTAZIONE DEL RICHIO PER LA SALUTE UMANA

Da più indagini ambientali è emerso che il livello di fondo del cadmio nell'aria urbana si aggira intorno ai $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e che attraverso l'inalazione l'assunzione risulta inferiore al 15% della concentrazione del livello di fondo stesso.

E' stato calcolato inoltre che con l'assunzione di alimenti si ha un apporto giornaliero di circa $30 \mu\text{g}$ di cui il 50% si fissa nella corteccia renale (Bennett, 1981).

E' stato quindi stimato che la concentrazione del metallo a livello renale può risultare di circa $15 \mu\text{g}/\text{g}$ per i residenti in aree rurali e $17 \mu\text{g}/\text{g}$ per coloro che risiedono in aree urbane. Tenendo perciò presente che il danno renale inizia a manifestarsi a concentrazioni di $200 \mu\text{g}/\text{g}$

di cadmio nel rene, non sussiste rischio per la salute umana ad eccezione di soggetti che siano esposti ad altre fonti quali il fumo di sigaretta o l'ambiente di lavoro.

Questi dati sono in accordo con le direttive della Commissione FAO/WHO in cui si raccomanda che per un soggetto adulto la massima assunzione tollerabile di Cd giornaliera con gli alimenti non debba superare i 65 μg . La WHO ha inoltre recentemente stabilito un valore limite guida per il cadmio nell'acqua potabile corrispondente a 3 μg (WHO, 1996).

3.5 - CLORO (CL)

(Cloruri solubili)

3.5.1 - INTRODUZIONE

NaCl è un composto che fa parte integrante della vita dell'uomo praticamente da sempre: vi sono evidenze archeologiche risalenti a 5000 anni fa che testimoniano l'uso di questo sale da parte dei nostri antenati. La sua importanza nella vita quotidiana è testimoniata da molti esempi, come quello relativo all'uso nell'antica Roma (200 A. C.) di pagare una parte dei servizi dei generali e dei tribuni militari con quantità di sale, da cui la parola "salario" ancora oggi utilizzata. L'alchimista arabo Rhazes preparò HCl diluito attorno al 900, mentre J. L. Glauber lo produsse concentrato. Nel 1772 J. Priestley lo isolò puro raccogliendolo su mercurio, e due anni dopo C. W. Scheele produsse Cl₂ gassoso ossidandolo con biossido di manganese. Lo scienziato, seguace della teoria del flogisto, era convinto di aver isolato un composto a cui dette il nome di "aria deflogisticata dell'acido di mare (o acido muriatico)", confortato dal fatto che il gas per reazione con acqua generava una soluzione di HCl liberando ossigeno, che a quei tempi era considerato una componente essenziale degli acidi. La confutazione di quest'ultima teoria e la demolizione di quella del flogisto portarono nel giro di qualche decennio a chiarire le differenze tra HCl ed il gas isolato da Scheele, di cui fu riconosciuta la natura biatomica. Nel 1811 H. Davy propose per il nuovo elemento il nome di cloro dal Greco chloros = giallastro o verde chiaro. Dalla stessa radice, ad esempio, trae origine anche il nome clorofilla.

3.5.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE

Cloro Elemento gassoso di colore giallo-verde, con simbolo Cl e numero atomico 17; appartiene al gruppo 17 (o VIIB) della tavola periodica, ed è pertanto uno degli alogeni. Isolato per la prima volta nel 1774 dal chimico svedese Carl Wilhelm Scheele, il cloro venne riconosciuto come elemento chimico solo nel 1810 per merito del chimico britannico Humphry Davy che gli diede il nome attuale.

A temperatura ordinaria (circa 20° C) è un gas di colore giallo-verde che può essere liquefatto alla pressione di 6,8 atmosfere: ha odore irritante e può essere molto pericoloso se inalato in concentrazioni elevate.

Fonde a -101° C, bolle a -34,7° C, ha densità relativa 1,56 e peso atomico 35,453.

Il cloro non si ritrova in natura allo stato libero, ma è presente in vari minerali comuni, sotto forma di composti, infatti, è un forte ossidante e forma “cloruri” con molti elementi.

Dal punto di vista chimico, è un elemento abbastanza reattivo: reagisce facilmente con l'acqua, con i composti organici e con molti metalli. Si conoscono tre ossidi: Cl_2O , ClO_2 e Cl_2O_7 . Il cloro non brucia all'aria, ma supporta la combustione di molte sostanze: ad esempio una candela di cera brucia in atmosfera di cloro producendo un fumo denso. Se esposto alla luce, reagisce violentemente con l'idrogeno.

3.5.3 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

Il cloro per uso commerciale viene prodotto per elettrolisi delle soluzioni di sale, un processo che sviluppa idrossido di sodio come prodotto secondario. La produzione mondiale si aggira attorno ai 40 milioni di tonnellate l'anno.

Poiché la richiesta di cloro supera quella di idrossido di sodio, gran parte del cloro viene prodotta per trattamento del sale con ossidi di azoto oppure per ossidazione del cloruro di idrogeno. Il cloro è conservato allo stato liquido, in recipienti di acciaio. Viene usato per sbiancare la carta e altri prodotti organici, come disinfettante e germicida dell'acqua, e per preparare il bromo, il piombo tetraetile e altri prodotti importanti. Queste due applicazioni legate specialmente alla produzione della carta ed alla preparazione delle acque potabili assorbono circa il 20% della produzione annuale del gas. Il 70% della produzione viene invece impiegato nella produzione di composti organici, in genere ottenuta con una reazione catalizzata da alogenuri di rame. Tra i composti di largo impiego si segnalano materiali plastici come il polivinilcloruro (PVC) e i clorofluorocarburi (CFC). Il residuo 10% viene utilizzato per preparare composti inorganici di vario uso come HCl , AlCl_3 , Cl_2O , SiCl_4 , TiCl_4 , PCl_5 etc..

Le soluzioni di cloro in acqua sono utilizzate in tutte le abitazioni come prodotti candeggianti. Nel corso della prima guerra mondiale venne usato come gas tossico.

3.6 - FLUORO (F)

(Fluoruri solubili)

3.6.1 - INTRODUZIONE

Il fluoro deve il suo nome (dal latino fluo = scorro) non tanto alle caratteristiche dell'elemento quanto alle proprietà del suo principale minerale Ca F_2 (fluorite) che è stato usato nella preparazione del vetro e della ceramica per rendere più fluide le masse fuse. Alla proprietà scoperta verso la metà del XVI secolo della fluorite di emettere luce se riscaldata, venne di conseguenza attribuito il nome di fluorescenza. L'esistenza dell'elemento è stata accertata già agli inizi del XIX secolo, quando il nome fu proposto da A. M. Ampere e Menelejev a H. Davy nel 1812, il quale introdusse il fluoro nella sua tavola periodica. L'isolamento dell'elemento fu un problema chimico a lungo non risolto. Non solo non esisteva una via chimica di ottenimento dell'elemento dai suoi sali ma anche la via elettrolitica era vanificata dall'estrema reattività del fluoro, che ne impediva l'isolamento. Il successo arrivò a Henri Moissan il 26 giugno 1886: il chimico francese elettrolizzò una soluzione di KHF_2 , raffreddata a circa -50°C , in HF anidro, chiusa in un tubo di platino con elettrodi Pt/Ir. Il gas che si liberò reagì immediatamente facendo bruciare del silicio cristallino presente.

3.6.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE

Fluoro (dal latino fluor, "flusso"), elemento chimico di simbolo F e numero atomico 9; appartiene al gruppo VIIB (o 17) della tavola periodica ed è pertanto un alogeno. Il fluoro è un gas a molecola biatomica, di colore giallo-verde, poco più pesante dell'aria; è estremamente tossico, corrosivo e di odore penetrante. Fonde a $-219,61^\circ\text{C}$, bolle a $-188,13^\circ\text{C}$; ha densità relativa 1,15 allo stato liquido e peso atomico 18,998.

È il non-metallo più reattivo: è un ossidante fortissimo e forma "fluoruri" con quasi tutti gli elementi. Essendo il più elettronegativo degli elementi, di conseguenza reagisce facilmente con la maggior parte di questi, in particolare con i metalli; con azoto, cloro e ossigeno, la reattività è bassa, ma si possono formare indirettamente diversi composti.

3.6.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

Si trova in natura nei minerali fluorite, criolite e apatite; inoltre, sotto forma di fluoruri, si trova nelle acque, negli organismi vegetali, e nello scheletro e nei denti degli animali.

3.6.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

L'estrema reattività del fluoro gassoso ne rende complessa la preparazione. Industrialmente viene prodotto per elettrolisi di idrogeno fluoruro di potassio (KHF_2); il fluoro liquido viene poi ottenuto per condensazione.

Il fluoruro d'idrogeno gassoso, con formula HF o H_2F_2 , viene preparato per riscaldamento del fluoruro di calcio con l'acido solforico. Il gas anidro viene disciolto in acqua distillata e usato industrialmente come soluzione di acido fluoridrico, un composto estremamente corrosivo con la proprietà di incidere e sciogliere il vetro. Un altro composto del fluoro, l'acido fluosilicico (acido esafluorosilicico), si combina con basi come l'idrossido di sodio e l'idrossido di potassio formando i fluosilicati.

Moltissimi composti del fluoro trovano applicazioni industriali. I fluosilicati, sali dell'anione $[\text{SiF}_6]^{2-}$, sono usati come antisettici e insetticidi; servono anche per rendere inattacabili i materiali da costruzione, per indurire gessi e opacizzare smalti.

La vera novità nella chimica del fluoro è legata allo sviluppo nel XX secolo di una serie di composti del carbonio e del fluoro detti cloro-fluoro-carburi (CFC), che hanno trovato impieghi in moltissimi campi tra cui come propellenti nei prodotti spray. Dal 1928 è iniziato lo sviluppo dei Freon (ad esempio CCl_2F_2) come gas usati negli impianti refrigeranti, seguito dallo sviluppo del politetrafluoroetilene (Teflon o PTFE) sintetizzato nel 1938.

Nel 1974 alcuni scienziati hanno ipotizzato che questi composti, raggiunta la stratosfera, fossero responsabili della distruzione dello strato d'ozono che circonda la Terra. A seguito della conferma di questa ipotesi, dalla fine degli anni '80 la loro produzione è stata progressivamente ridotta.

Il teflon (PTFE, politetrafluoroetilene) è un materiale plastico fluorurato molto resistente all'attacco degli agenti chimici. Viene largamente impiegato nell'industria automobilistica e come rivestimento antiaderente negli utensili da cucina per ridurre l'impiego di grassi nella cottura.

Gli idrocarburi perfluorurati derivati dal petrolio sono utilizzati come oli lubrificanti molto stabili.

L'esafluoruro di uranio, unico composto volatile di questo elemento, viene impiegato nel processo di diffusione gassosa che porta alla separazione dei suoi isotopi e alla produzione del combustibile per le centrali nucleari.

A basse concentrazioni i fluoruri svolgono un ruolo essenziale nella prevenzione della carie dentaria e sono quindi costituenti essenziali di dentifrici e collutori.

3.7 - CROMO (CR)

3.7.1 - INTRODUZIONE

Il metallo è stato scoperto da Vauquelin nel 1797, ma le ricerche tossicologiche ebbero inizio soltanto nella prima metà del 1800 ad opera di Gmelin (1824). Come bioelemento il cromo (Cr) appare essenziale sia nel metabolismo glucidico, che in quello lipidico. I primi studi concernenti il probabile ruolo biologico di questo metallo riguardavano la sua costante presenza nei tessuti del bambino, non riscontrabile con analoga regolarità in quelli dell'adulto, quasi si trattasse di un fattore necessario alla crescita (Schroeder, 1968).

Nelle esposizioni professionali il Cr viene a contatto con l'organismo tramite la cute o l'apparato respiratorio ove esercita prevalentemente la sua azione nociva.

E' stato dimostrato che solo il Cr (VI) provoca infiammazioni della cute e delle mucose con successiva ulcerazione, in particolare del setto nasale. I processi industriali più pericolosi sono quelli che espongono gli operai ai vapori o alle polveri contenenti Cr, cui appartengono le varie preparazioni di pigmenti ed additivi impiegati nei processi di verniciatura. Recentemente tra i lavoratori così esposti si è constatata una più elevata incidenza di carcinomi bronchiali e polmonari (Dalager *et al.*, 1980). Al rischio cancerogeno bisogna aggiungere il meno grave, ma diffusissimo, rischio della sensibilizzazione cutanea con dermatiti da contatto, la cui incidenza può anche raggiungere il 20% tra gli operai esposti (Annual Report Inspector Factories, 1969).

Così il metallo, pur essendo oligoelemento essenziale come Cr (III), deve essere considerato con una certa attenzione per i rischi connessi soprattutto al Cr (VI).

3.7.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE

Il cromo è l'elemento chimico di simbolo Cr, numero atomico 24 e di peso atomico 52,01. E' un metallo duro, grigio lucido come l'acciaio. Non si ossida all'aria, anche in presenza di umidità. Fonde alla temperatura di 1.900° C e bolle a 2.642° C. E' insolubile in acqua, mentre viene sciolto dall'acido cloridrico e solforico diluiti, ma non dall'acido nitrico; viene pure attaccato dagli alcali. La maggior parte dei composti del Cr sono colorati.

3.7.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

L'erosione da parte del vento è la principale fonte naturale di Cr nell'atmosfera, seguono le emissioni vulcaniche e l'aerosol marino (Tab. 1).

TAB. 1 - ORIGINI NATURALI DELLE EMISSIONI DI CR NELL'ATMOSFERA

| ORIGINE (G x 10⁹/ANNO) | FLUSSI |
|--|---------------|
| Polveri continentali | 50 |
| Emissioni vulcaniche | 8,4 |
| Aerosol marino | 0,05 |
| Incendi di foreste | 0,16 |

(Nriagu, 1989)

- Suolo

Il cromo è un elemento di transizione con caratteristiche metalliche e relativamente diffuso ($3,3 \times 10^{-2}$ % della crosta terrestre). Le caratteristiche geochimiche del cromo sono in parte simili a quelle del ferro. Esso è presente spesso in quantità notevoli nelle rocce basiche di tipo gabbrico e peridotitico.

La maggior parte del cromo della litosfera è tuttavia contenuta in tracce nelle strutture di numerosi silicati tra cui olivine, orneblende, granati e miche, in cui il cromo trivalente sostituisce altri ioni metallici. Tuttavia questi minerali sono assai rari e di scarsa importanza geochimica.

- Acqua

La concentrazione media di Cr nell'acqua di mare è 0,00005 mg/l, nelle acque dolci superficiali è 0,0032 mg/l.

Gli alogenuri di cromo sono solubili in acqua, mentre i sali di cromo sono molto facilmente ossidabili e gli ossidi sono insolubili e tendono a precipitare; anche i solfuri sono idrolizzati dall'acqua e precipitano sul fondo delle acque naturali.

3.7.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Usi

La produzione mondiale di cromo è di 3.270.000 t/anno.

Il cromo viene impiegato principalmente nei seguenti settori produttivi:

industria galvanica, industria metallurgica, industria tessile e conciaria, pigmenti, mordenti (sali di cromo). Le forme esavalenti dei composti del cromo (cromati) vengono prodotti durante i processi di fusione, cottura ed estrazione (Goyer, 2000).

Distribuzione ambientale

- Aria

Le attività estrattive ed industriali (produzione di leghe ferro-cromo e materiali refrattari, raffinazione dei minerali, processi chimici, e combustione di combustibili fossili; Goyer, 2000) dell'uomo costituiscono la principale causa di dispersione di Cr nella biosfera. Le industrie produttrici di cemento sono altre possibili fonti del metallo disperso nell'atmosfera; i composti del cromo dopo la ricaduta si depositano sul terreno e nell'acqua (Goyer, 2000). Le particelle sospese nell'atmosfera delle aree urbane ed industrializzate contengono quasi sempre Cr insieme a numerosi altri inquinanti organici.

- Suolo

La concentrazione nel suolo è molto variabile e compresa tra tracce indosabili e 300 ppm ed in alcuni casi fino a 1000- 3900 ppm, espressi come Cr_2O_3 (Robinson *et al.*, 1953).

Il cromo nel terreno è presente in una forma più mobile quella esavalente (Cr VI), e in una considerata immobile, quella trivalente (Cr III): la prima è quella più pericolosa perché più disponibile per l'assorbimento vegetale e più dilavabile, con la possibilità di inquinamento delle falde.

Anche prescindendo dal tipo di terreno, è il Cr (VI) la forma a cui vengono attribuite le azioni fitotossiche e, nell'uomo, quelle ancor più pericolose mutagene e citotossiche. Il Cr (VI) viene trattenuto dal terreno in proporzione modesta da un punto di vista pedologico; si può tenere presente, come ordine di grandezza orientativo, che esso danneggia le piante con il disseccamento apicale a 0,5 ppm nel terreno, mentre con il Cr (III) effetti simili si hanno a ben 100 ppm (Davies 1956). Per la sua somiglianza con Al^{3+} e Fe^{3+} sia nelle proprietà chimiche che nelle dimensioni ioniche, il Cr (III) può comportarsi in modo affine a questi ioni con possibilità di una sostituzione isomorfa, specialmente con l'alluminio. Il Cr(III) è fissato in misura notevole dal terreno ma, più che la capacità di scambio canonico, sembrano in gioco le funzioni chelanti della sostanza organica (Gerick 1943). I suoi composti organici appaiono stabili anche a valori relativamente elevati di pH, ed il Cr (III) chelato dalla sostanza organica non viene facilmente ossidato a Cr (VI).

Una recente indagine condotta in diverse province italiane ha evidenziato un incremento nel tenore di cromo in terreni in vicinanza a concerie e discariche.

- Acqua

Ricerche condotte da diversi Autori su 100 città degli USA hanno messo in evidenza che la

concentrazione media di Cr nelle acque potabili è di circa 0,43 $\mu\text{g/l}$, con minimi di tracce in dosabili ed un massimo di 35 $\mu\text{g/l}$ (Durfor and Becker, 1962).

Sempre negli USA, uno studio eseguito dall'U.S. Geological Survey sull'acqua di 15 fiumi del Nord America, ha messo in evidenza concentrazioni di Cr comprese tra un minimo di 0,7 $\mu\text{g/l}$ (fiume Sacramento) ed un massimo di 84 $\mu\text{g/l}$ (fiume Mississippi) (Durum and Hafty, 1963). Simili concentrazioni sono state pure rinvenute in alcuni fiumi italiani pesantemente inquinati da cromo come ad esempio l'Arno e il Ticino (Tab. 2).

TAB. 2 - CONCENTRAZIONI DI CROMO NELLE ACQUE DEI PRINCIPALI FIUMI ITALIANI

| FIUME | CONCENTRAZIONE ($\mu\text{G/L}$) | FIUME | CONCENTRAZIONE ($\mu\text{G/L}$) |
|----------------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|
| Arno | 1,20 | Adige | 0,55 |
| Ombrone | 0,10 | Isonzo | 0,28 |
| Tevere | 0,10 | Piave | 0,18 |
| Ticino | 0,80 | Reno | 0,18 |
| Po (Pavia) | 1,00 | Basento | 0,12 |
| Po (Lagoscuro) | 0,90 | Ofanto | 0,10 |
| Tagliamento | 0,10 | Biferno | 0,12 |
| Volturno | 0,12 | Pescara | 0,35 |

(Brondi *et al.*, 1986)

Nelle acque dei mari l'elemento risulta presente in quantità notevolmente inferiori; sono state trovate le seguenti concentrazioni: 0,04-0,07 $\mu\text{g/l}$ nei mari del Giappone (Ishibashi and Skigematsu, 1950), 0,12-0,25 $\mu\text{g/l}$ nei mari delle coste inglesi (Loveridge *et al.*, 1960), 0,2-0,4 $\mu\text{g/l}$ nelle acque liguri (Fukai, 1967), 0,46 $\mu\text{g/l}$ nelle acque del mare d'Irlanda (Chuecas, 1966).

Le principali fonti di inquinamento sono i processi industriali di estrazione, trattamento e utilizzazione di minerali contenenti Cr.

Una notevole fonte di inquinamento delle acque da Cr è infatti quella da effluenti delle industrie galvanotecniche che impiegano generalmente acido cromico: il valore medio di cromo presente negli effluenti è di 10-50 mg/l con valori massimi di 150-200 mg/l mentre i bagni esausti possono contenere fino a 5000 mg/l (Biancucci *et al.*, 1970).

Oltre alle industrie galvaniche vanno ricordate, come causa d'inquinamento, le concerie e, in minor misura, quelle che usano Cr come additivo negli inibitori di corrosione (raffinerie di petrolio, centrali termoelettriche, industrie meccaniche, ecc.) e nei coloranti (industria della carta, tessile, preparazione di inchiostri e vernici).

Le prime segnalazioni di inquinamento di acque nel nostro paese, in particolar modo di quelle

sotterranee, risalgono al 1964, quando a Milano casualmente venne riscontrato Cr (VI) nell'acqua di alcuni pozzi. Da allora il Cr venne ricercato sistematicamente in tutte le acque potabili e furono riscontrati valori elevati nelle zone altamente industrializzate; nel Veneto, ad esempio, a Cittadella nel 1977 diversi pozzi sono stati chiusi perché inquinati da Cr.

Indagini più recenti hanno evidenziato la gravità dell'inquinamento, specie nella Pianura Padana (Tab. 3).

TAB. 3 - CONTENUTO DI CR IN DIVERSI CORPI IDRICI DI ALCUNE REGIONI ITALIANE

| REGIONE | CONCENTRAZIONE MINIMA (µG/L) | CONCENTRAZIONE MASSIMA (µG/L) |
|-----------|---------------------------------|----------------------------------|
| Lazio | 0,01 | 0,80 |
| Lombardia | 0,06 | 35,00 |
| Sicilia | 0,05 | 0,82 |
| Puglia | 0,07 | 2,00 |

(Brondi *et al.*, 1986)

La presenza di Cr (VI) nell'acqua superficiale e di falda, soprattutto se queste acque vengono utilizzate come potabili, è un fenomeno preoccupante; infatti anche se a livello gastrico il Cr (VI) viene ridotto completamente a Cr (III), nelle vie superiori dell'apparato digerente (orofaringe, esofago) si può avere una continua esposizione che può, a distanza di molto tempo, sviluppare azione cancerogena.

3.7.5 - BIOACCUMULO

- Vegetali

I sali di Cr (III) esercitano un ruolo importante sulla crescita di alcuni vegetali (legumi e cereali). Nei vegetali destinati all'alimentazione umana il contenuto risulta compreso tra 0,003-0,05 µg/kg di materiale secco (Schroeder *et al.*, 1962) (Tab. 4).

TAB. 4 - CONTENUTO IN CROMO DI ALCUNI VEGETALI

| | CONCENTRAZIONE (MG/KG PESO FRESCO) |
|---------|---------------------------------------|
| Lattuga | 0,12 - 0,21 |
| Spinaci | 0,12 - 0,28 |
| Cipolle | 0,04 - 0,83 |
| Patate | 0,06 - 0,40 |
| Piselli | 0,07 - 0,50 |
| Carote | 0,01 - 0,13 |
| Sedano | 0,08 - 0,12 |
| Cavolo | 0,05 - 0,29 |

(Smart and Sherlock, 1985)

- Animali

Il cromo tende ad accumularsi negli organismi marini con fattore tra 100 e 1000, a seconda che si tratti di organismi filtratori o pelagici. Ad esempio nelle anguille pescate nella laguna veneta le concentrazioni di Cr oscillavano tra 0,10 - 0,21 mg/kg peso fresco (Campesan *et al.*, 1980). Un'altra indagine effettuata in ciprinidi del fiume Po ha riportato valori analoghi (0,174 - 0,363 mg/kg peso fresco) (Gaggino, 1982).

- Uomo

Il Cr e i suoi composti sono assorbiti per via cutanea, respiratoria e gastrointestinale e il grado di assorbimento dipende dalla forma chimica in cui si trova l'elemento. Così il Cr (III) è scarsamente assorbito dal tratto gastrointestinale:

L'introduzione quotidiana dell'elemento con gli alimenti nell'uomo è calcolata tra i 30 e i 100 µg, la quasi totalità dei quali è escreta con le feci, mentre solo lo 0,1-0,2% circa viene assorbito nel segmento medio dell'intestino tenue (Donaldson e Barreras, 1966).

La via di penetrazione nell'organismo per i soggetti professionalmente esposti è costituita in massima parte dall'apparato respiratorio, essendo quantitativamente limitata la penetrazione per via digestiva e percutanea. Infatti, nei polmoni sono stati riscontrati i più alti valori di Cr con concentrazioni medie di 20 µg/g che tendono ad aumentare con l'età, mentre negli altri organi e tessuti il contenuto in Cr è di circa 1-10 µg/g.

L'escrezione del metallo avviene per l'80% attraverso le urine e per il rimanente con le feci. I livelli medi di escrezione sono inferiori a 5 µg/l (Imbus *et al.*, 1963).

3.7.6 - ALIMENTI E BEVANDE

Gli alimenti che ne contengono quantità rilevanti sono le ostriche, il lievito di birra, il fegato e il tuorlo d'uovo; seguono i formaggi, le carni, la farina non raffinata e il pesce (Bressa, 1999).

3.7.7 - TOSSICOLOGIA

- Intossicazione acuta

L'intossicazione acuta, più frequente e più grave con il Cr (IV) e i suoi composti, avviene generalmente per via gastro-enterica. Secondo alcuni Autori, la dose minima letale per via orale nell'uomo è di 1-2 g per l'acido cromico e di 6-8 per il bicromato di potassio (Bozza Marrubini *et al.*, 1987).

La sintomatologia conseguente ad ingestione è caratterizzata da tumefazione delle labbra e della lingua, secchezza delle fauci, gastralgie, vomito con dolori addominali, diarrea

sanguinolenta, oliguria, proteinuria, anuria e decesso per coma uremico. Nei casi di sopravvivenza possono residuare gravi lesioni epatiche e renali.

All'esame anatomico-patologico, si osservano alterazioni ulcero-necrotiche a carico della mucosa dell'apparato gastro-enterico. Il fegato presenta fenomeni di degenerazione peri-, centro-tabulare con proliferazione delle cellule di Kupffer. A carico del rene si ha iperemia glomerulare e necrosi dei tubuli, in modo particolare quello prossimale e l'ansa di Henle.

Nei casi di inalazione i primi sintomi si hanno a carico dell'apparato respiratorio con tosse, escreato, broncospasmo e fenomeni bronco-pneumonici con lesioni ulcero-necrotiche delle prime vie aeree e congestione polmonare.

Il Cr (IV) può determinare effetti tossici acuti anche per via cutanea. Brieger (1920) ha riportato la morte di 12 persone in seguito ad applicazione di una pomata antiscabbia al bicromato di potassio.

- Intossicazione cronica

Nell'intossicazione cronica, il quadro clinico è caratterizzato da manifestazioni che in modo particolare interessano la cute, le mucose, l'apparato digerente, respiratorio e con minor frequenza quello emopoietico.

Le alterazioni cutanee hanno sede per lo più agli arti superiori ed al volto, talora anche ai piedi e ovunque la cute può venire in contatto con l'agente nocivo.

Le ulcere sono spesso molteplici e hanno scarsa tendenza alla guarigione. Sulla cute il Cr può indurre inoltre reazioni di sensibilizzazione con dermatite eczematosa da contatto.

Indagini epidemiologiche condotte da diversi Autori (Baetjer 1959; Taylor, 1966; Langard and Norseth, 1975) hanno chiaramente documentato che, tra gli operai addetti alla produzione di cromati e bicromati, l'incidenza del carcinoma bronco-polmonare è molto più elevata rispetto alla normalità della popolazione.

3.7.8 - VALUTAZIONE DEL RICHIO AMBIENTALE

Poco si conosce circa l'impatto sull'ambiente dell'inquinamento da Cr, del suo ciclo in natura e dei suoi effetti sulla materia vivente.

L'unico rischio potrebbe essere rappresentato da un aumento dell'acidità delle acque circolanti legato ad attività antropiche ("piogge acide") che potrebbe comportare col tempo una certa solubilizzazione dei composti di Cr.

L'Istituto Superiore di Sanità ha recentemente rilevato la presenza di Cr nelle acque ad uso domestico della Toscana (FI e PI).

3.7.9 - VALUTAZIONE DEL RICHIO PER LA SALUTE UMANA

E' stato stimato che solo il 10% del cromo viene assunto con gli alimenti e l'acqua e il 50% dall'aria inspirata. E' stato inoltre stabilito che un soggetto adulto assume giornalmente 2 litri di acqua e respira circa 20 m³ d'aria contenente Cr ad una concentrazione di 0,02 µg/m³.

Vista la natura relativamente non tossica del cromo presente negli alimenti l'Organizzazione Mondiale di Sanità ha stabilito un limite tollerabile per la popolazione in generale abbastanza elevato corrispondente a 250 µg/giorno.

Per quanto riguarda la cancerogenicità del cromo esavalente, la IARC afferma che non vi è evidenza di rischio per la salute umana ai livelli comunemente presenti nell'ambiente (WHO, 1984; 1996). Al contrario il rischio per l'esposizione al cromo, particolarmente nelle industrie produttrici ed in quelle che fabbricano pigmenti cromatici, è associata al cancro del tratto respiratorio (Langart e Norseth, 1986).

3.8 - FERRO (FE)

3.8.1 - INTRODUZIONE

Il ferro è il primo elemento della prima triade dell'VIII gruppo del sistema periodico e il 4° in ordine di abbondanza sulla crosta terrestre. La scoperta dei minerali contenenti ferro e l'invenzione del processo metallurgico di estrazione devono essere forse avvenute in tempi diversi, in località varie, anche molto lontane tra loro, dell'Estremo e del Medio Oriente da dove poi, col passare del tempo, si estesero prima in Egitto e quindi in Europa verso la fine del secondo millennio a.C..

3.8.2 - CARATTERISTICHE FISICO-CHIMICHE

E' l'elemento chimico di numero atomico 26, simbolo Fe e peso atomico 55,84.

E' un metallo bianco splendente, duttile e malleabile che fonde alla temperatura di 1534° C e bolle a 2800° C.

3.8.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

Nell'atmosfera di regioni remote (Antartide) le concentrazioni di ferro risultano inferiori a 0,25 ng/m³ (Nriagu and Davidson, 1986).

- Suolo

Il ferro è un tipico metallo di transizione ed è, dopo l'ossigeno, il silicio e l'Alluminio, l'elemento più diffuso sulla crosta terrestre (4,7%). Si ritiene che, insieme al nichel, costituisca il nucleo terrestre.

Questo elemento, che tanta importanza ha nella storia dell'umanità, è in realtà assai raro allo stato nativo. Spesso contiene nichel, cobalto, rame, manganese, zolfo e carbonio con cui forma leghe naturali. Non tutto il ferro elementare reperibile sulla superficie terrestre è di origine tellurica: esiste anche un ferro in lega con il nichel (5-20%) di origine meteorica arrivato sulla superficie terrestre in seguito alla caduta di meteoriti metalliche (sideriti).

Assai diffusi sono invece nella litosfera le concentrazioni di minerali di ferro dai quali viene ricavato il metallo e di cui in Italia esistono giacimenti di discreta importanza sia estrattiva che storica. I minerali più importanti per l'estrazione del metallo sono l'ematite (Fe_2O_3), la magnetite (Fe_3O_4), la limonite [$\text{FeO}(\text{OH})$], la siderite (FeCO_3), la pirite (FeS_2).

L'importanza geochimica del ferro è notevolissima ed il suo comportamento è assai vario in tutti gli ambienti terrestri.

- Acqua

La concentrazione media di Fe nell'acqua di mare è 0,01 mg/l, nelle acque dolci superficiali è <0,20 mg/l. Pur essendo comune nella litosfera, il ferro è contenuto in piccole quantità nelle acque naturali. Questo diverso comportamento può essere spiegato dal fatto che nelle acque ossigenate con pH prossimo a quello di neutralità lo stato di ossidazione +3 del ferro è dominante: ciò comporta la sua idrolisi e conseguente precipitazione come idrossido ferrico.

Il ferro presente nelle acque di circolazione ed in quelle minerali può avere diverse origini. Tra i minerali che compongono le rocce eruttive e metamorfiche vi è una lunga serie di silicati contenenti ferro combinato; in molte rocce sedimentarie sono diffusi minerali ferriferi; infine si trovano composti ossidati di tipo limonitico nelle rocce sedimentarie argillose, marnose e calcaree. Gli ossidi, i solfuri, i solfati sono insolubili in acqua. Gli alogenuri, esclusi i fluoruri, sono invece molto solubili in acqua. La maggior parte dei suddetti minerali è soggetta a facile e profonda alterazione: il ferro si dissocia e passa in nuove combinazioni solubili in presenza di acidi carbonico e solforico contenuti nelle acque di circolazione e per questo motivo si trovano frequentemente sorgenti più o meno ricche di ferro. Si definiscono *acque ferruginose* o contenenti ferro quelle che superano la soglia di concentrazione dello ione Fe^{2+} pari a 1 mg/l (D.L. 25.01.1992 n° 105).

3.8.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Estrazione

Il metallo è ottenuto per riduzione con carbone (coke) negli altoforni a partire da minerali che ne contengono almeno il 30-35%. I minerali migliori sono gli ossidi che tuttavia devono contenere una bassa percentuale di impurezze. Le piriti, molto diffuse in Italia, non sono adatte all'estrazione poiché contengono troppo zolfo. Esse sono state per molto tempo utilizzate solo per la produzione di acido solforico.

La produzione mondiale di ferro è di 556.330.000 t/anno. Nel 1969 l'industria estrattiva italiana produceva 763.000 t di minerali di ferro. Nel 1982 la quantità è scesa a 3.093 t, cosicché la produzione di pirite è stata sospesa nel 1994 e i giacimenti di magnetite ed ematite di Cogne e dell'Isola d'Elba, pur essendo ancora molto ricchi, sono stati abbandonati. La produzione mondiale di ghisa e ferroleghie è di 523.000.000 t/anno; nel 1996 in Italia quella di ghisa è stata di 10.324.339 t (nel 1959 era di sole 2.097.000 t) e quella di ferroleghie è stata di 184.274 t.

La produzione mondiale di acciaio è di 748.600.000 t/anno; in Italia nel 1996 sono state prodotte 24.178.362 t di acciaio grezzo, contro le 6.761.000 t del 1959, e 22.431.052 t di laminati a caldo, contro le 5.083.000 t del 1959.

- Usi

Il ferro viene impiegato principalmente nei seguenti settori produttivi:

- Industria vetraria (ossido di ferro)
- Pigmenti (“blu di Prussia”; “ocre”; “rosso inglese”)
- Mordenti (allume ferrico-ammonico; allume ferrico-potassico)

Leghe

a) Leghe ferrose con carbonio (carburi)

- 1) Ghise bianche e grigie (contenenti dall' 1,7 al 5% di carbonio)
- 2) Acciaio extra-dolce (contenente < 0,15% di carbonio)
- 3) Acciaio semidolce e dolce (contenente da 0,15 a 0,40% di carbonio)
- 4) Acciaio semiduro e duro (contenente da 0,60 a 0,70% di carbonio)
- 5) Acciaio durissimo ed extraduro (contenente > 0,70% di carbonio)
- 6) Acciai speciali: al nichel, al manganese, al cromo, al wolframio, al vanadio

b) Leghe ferrose con silicio (siliciuri)

c) Lega Ni/Cu/Fe per monete e turbine elettriche (“metallo Monel”)

Le leghe vengono largamente impiegate in edilizia, carpenteria leggera, opere pubbliche, carpenteria pesante, caldereria, industria meccanica, industria auto-moto-cicli, veicoli industriali, elettrodomestici, casalinghi, posateria, utensili, imballaggio, fusti, mobili metallici, costruzioni navali, materiale rotabile.

Distribuzione ambientale

- Aria

Nell'aria i livelli di Fe sono solitamente bassi nelle aree rurali, mentre valori considerevolmente più elevati sono stati riportati in aree urbane, specialmente in quelle industrializzate (Elinder, 1990).

- Suolo

Le concentrazioni del Fe nel suolo variano da 7 mg/g a valori estremi di 550 mg/g in vicinanza di fonderie (Purves, 1985).

- Acqua

Il ferro nelle acque di superficie è generalmente presente allo stato ferrico (Fe^{3+}). Sono state riscontrate concentrazioni superiori a 1 mg/l in acque sotterranee. La presenza di Fe in acque naturali può essere attribuita alla dissoluzione di rocce e minerali contenenti alti tassi di Fe (WHO, 1984). Quindi le concentrazioni del Fe nell'acqua variano grandemente; ad esempio negli USA un'indagine ha evidenziato valori che oscillavano da 0,01 a 1,0 mg/l, mentre le concentrazioni medie nei fiumi erano di 0,67 mg/l (Elinder, 1990).

Un'indagine condotta in Italia su i principali fiumi ha evidenziato valori medi pari a 0,005 - 0,05 mg/l (Brondi *et al.*, 1986) (Tab. 1).

TAB. 1 - CONCENTRAZIONE DI FERRO NELLE ACQUE DEI PRINCIPALI FIUMI ITALIANI

| FIUME | CONCENTRAZIONE (μ G/L) | FIUME | CONCENTRAZIONE (μ G/L) |
|----------------|--------------------------------|---------|--------------------------------|
| Arno | 10 | Adige | 21 |
| Ombrone | 6 | Isonzo | 11 |
| Tevere | 41 | Piave | 20 |
| Ticino | 7 | Reno | 14 |
| Po (Pavia) | 21 | Basento | 30 |
| Po (Lagoscuro) | 5 | Ofanto | 16 |
| Tagliamento | 10 | Biferno | 36 |
| Volturno | 7 | Pescara | 35 |

(Brondi *et al.*, 1986)

Per quanto riguarda invece le acque ad uso potabile si è osservato che in molte regioni italiane la falda acquifera profonda presenta tenori relativamente elevati di Fe, per lo più a causa di processi del tutto naturali: sussiste un apporto di tipo idrotermale e le condizioni chimico-fisiche indicano un ambiente di transizione in cui il Fe viene facilmente portato in soluzione (Tab. 2).

TAB. 2 - CONTENUTO DI FE IN DIVERSI CORPI IDRICI DI ALCUNE REGIONI ITALIANE

| REGIONE | CONCENTRAZIONE MINIMA ($\mu\text{G/L}$) | CONCENTRAZIONE MASSIMA ($\mu\text{G/L}$) |
|--------------------|--|---|
| Lazio | 1 | 330 |
| Lombardia (Milano) | 3,4 | 109 |
| Sicilia | 1,7 | 320 |
| Puglia | 2,6 | 11 |
| Veneto (Agordino) | 0,4 | 230 |

(Brondi *et al.*, 1986)

3.8.5 - BIOACCUMULO

- Vegetali

Il contenuto del ferro nella maggior parte dei vegetali oscilla dallo 0,1 al 6%. (Rotini, 1984).

- Animali

Il contenuto di ferro negli animali varia da specie a specie.

- Uomo

Il ferro è un elemento essenziale nella nutrizione umana. Esso è presente in diverse proteine biologicamente significative come ad esempio l'emoglobina e il citocromo, ed in molti enzimi.

Le quantità minime giornaliere di Fe di cui l'organismo necessita variano da 7 a 14 mg, dipendendo dall'età e dal sesso (Spivery Fox and Rader, 1988).

Del ferro assorbito il 60-70% viene impiegato nella produzione dell'emoglobina, il 5% viene utilizzato per la produzione di mioglobina. L'eccesso viene depositato principalmente nel fegato, nella milza e nel midollo osseo.

3.8.6 - ALIMENTI E BEVANDE

Il contenuto di Fe negli alimenti varia considerevolmente. I cereali solitamente ne contengono in media 0,0295 mg/g e la carne ne contiene 0,0262 mg/g. Essi costituiscono le principali

fonti di questo elemento, avendo gli altri alimenti quantitativi inferiori di Fe (Underwood, 1977). Tuttavia la concentrazione di Fe negli alimenti diminuisce durante la cottura. L'assunzione quotidiana attraverso la dieta è stata stimata essere compresa tra i 15 e i 22 mg (WHO, 1984).

3.8.7 - TOSSICOLOGIA

- Intossicazione acuta

L'intossicazione acuta da ferro è quasi sempre dovuta all'ingestione accidentale di farmaci contenenti ferro, e si verifica molto spesso nei bambini (Klaassen, 1995). Un'intossicazione grave da Fe si verifica dopo ingestione di più di 0,5 grammi di ferro o di 2,5 grammi di solfato ferroso. Un'intossicazione si manifesta da una a sei ore dopo l'ingestione con vomito, in cui può essere presente sangue a causa di ulcerazioni nel tratto gastro-intestinale. In seguito, entro i successivi due giorni, si riscontrano segni di shock e di acidosi metabolica, danno epatico e alterazioni della coagulazione (Bozza Marrubini *et al.*, 1987). Gli effetti tardivi possono includere danno renale e cirrosi epatica (Goyer, 2000).

- Intossicazione cronica

L'intossicazione cronica può avvenire per sovraccarico di Fe attraverso la dieta o un'eccessiva assunzione di farmaci contenenti ferro. Si manifestano disturbi della funzionalità epatica, diabete mellito oltre a disturbi endocrini e alterazioni cardiovascolari. A livello cellulare si verifica un aumento della perossidazione lipidica con conseguente danno alle membrane dei mitocondri, microsomi e degli altri orfanelli cellulari (Jacobs, 1977)

I fumi o la polvere di ossido di ferro inalati dai lavoratori delle industrie metallurgiche possono dar luogo a depositi di particelle di Fe nei polmoni, provocando a distanza di tempo pneumoconiosi. Questi effetti sono stati riscontrati anche nei minatori delle miniere di ematite, nei soggetti preposti alla lavorazione del ferro ed acciaio e nei saldatori che utilizzano l'arco voltaico (Goyer, 2000). Un referto di autopsie su minatori di miniere di ematite, ha segnalato un aumento dei casi di cancro polmonare, così come di tubercolosi e di fibrosi interstiziale (Boyd *et al.*, 1970).

3.8.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE

Il Fe rappresenta rischio di tossicità negli ambienti naturali solamente dove si accumula in grandi quantità ad opera delle acque di lisciviazione in corrispondenza di giacimenti minerari importanti oppure in condizioni particolari, quali l'elevata acidità delle acque che solubilizza

gli ossidi, gli ossidi idrati, i fosfati e tutti i composti di Fe normalmente insolubili, trascinando ioni ferrosi nelle falde e rendendoli biodisponibili. In Italia tali condizioni si realizzano in ambienti riducenti e saturi d'acqua oppure nei suoli areati ad intensa alterazione chimica.

Le fonti principali di contaminazione da Fe nell'ambiente restano comunque le attività umane, dall'estrazione, alle industrie e alle raccolte di rottami metallici.

Alte concentrazioni di Fe sono state recentemente riscontrate dall'Istituto Superiore di Sanità nelle acque ad uso domestico di Piemonte (AT e NO), Lombardia, Veneto, Friuli, Emilia Romagna e Umbria.

3.8.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA

Per la popolazione in generale non risulta che vi siano rischi per la salute viste le basse concentrazioni ambientali presenti nell'aria e in gran parte delle acque potabili, quest'ultime risultanti solitamente inferiori a 0,3 mg/l. L'assunzione di questo elemento risulta sostanzialmente più alta attraverso il consumo di alimenti che ne sono ricchi. E' tuttavia estremamente raro che si verificano intossicazioni da eccesso di Fe nella dieta, mentre più facilmente possono verificarsi intossicazioni accidentali da assunzione di farmaci a base di Fe.

3.9 - MERCURIO (Hg)

3.9.1 - INTRODUZIONE

Il mercurio era ben conosciuto nell'antichità: si otteneva, mediante macinatura in presenza di aceto, dal cinabro rosso (HgS), il quale veniva usato dai Romani come pigmento per decorare le ville ed anche come cosmetico.

Si conoscevano pure le proprietà tossicologiche del metallo, poiché il "mercurialismo" è stata una delle prime tecnopatie industriali riconosciute: è noto infatti che i Romani condannavano gli schiavi e i prigionieri a estrarre il minerale dalle miniere di Almadèn in Spagna, non soltanto per la gravosità del lavoro, ma anche per il rischio tossico che esso comportava.

Nel medioevo il Hg veniva usato estensivamente nel trattamento delle malattie veneree e Fracastoro, nel "De Morbo Gallico", descrisse il trattamento di un paziente che, avvolto in coperte di lana, rimaneva seduto su un vaso da notte contenente del cinabro che veniva bruciato fin quando il malato emetteva saliva e i suoi denti cadevano.

La sua tossicità era così ben conosciuta che diversi composti del metallo furono usati come veleni per assassini e suicidi. Vi sono indizi che portano a pensare che Napoleone, Ivan il Terribile e Carlo II d'Inghilterra siano morti per avvelenamento da mercuriali, accidentale o deliberato che fosse.

L'incremento dell'uso di mercurio nella tecnologia moderna ha portato ad un progressivo inquinamento dell'ambiente con il rischio di avvelenamenti epidemici.

All'inizio degli anni '50 una epidemia causata da insoliti disturbi neurologici esplose in Giappone tra la popolazione della baia di Minamata, in particolar modo tra i pescatori, le loro famiglie e gli animali domestici (Harada, 1995).

Il disturbo era connesso al consumo di pesce pescato nella baia e, dopo indagini accurate, si sospettò che il Hg ne fosse la causa principale. Inizialmente non era stata attribuita una priorità al Hg come agente determinante nell'intossicazione, poiché mancavano i sintomi classici del mercurialismo, sebbene alti livelli di Hg fossero rinvenuti nella melma della baia di Minamata, nei tessuti dei pesci e delle vittime. Che l'agente determinate non fosse il Hg, ma un suo composto organico - il metil-Hg -, fu in seguito scoperto confrontando le alterazioni del sistema nervoso centrale dei soggetti intossicati di Minamata con quelli osservati nei lavoratori morti in seguito ad avvelenamento conseguito durante la lavorazione di fungicidi alchil-mercurici; da ulteriori studi si scoprì che il Hg inorganico poteva essere metilato in particolari condizioni ambientali da alcune specie di microrganismi (Kurland *et al.*, 1960).

3.9.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE

E' l'elemento chimico di simbolo Hg, numero atomico 80 e di peso atomico 200,59. E' un metallo liquido di colore argenteo. Bolle alla temperatura di 356,6° C e solidifica a -38,9° C. Ha una densità di 13,546 ed una tensione di vapore di 2×10^{-3} mm a 25° C. Insolubile in acqua, ma solubile in acido nitrico diluito.

3.9.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

Concentrazioni di mercurio nell'aria di zone remote si aggirano intorno a 0,005 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Nriagu and Davidson, 1986). I processi naturali di degassificazione sono la fonte principale di Hg nell'atmosfera (25.000-150.000 t/anno, WHO, 1976; NRCC, 1979), cui seguono le emissioni provenienti dalle attività biologiche di vari microrganismi presenti nei sedimenti marini (Tab.1).

TAB. 1 - ORIGINI NATURALI DELLE EMISSIONI DI HG NELL'ATMOSFERA

| ORIGINE | FLUSSI (G x 10 ⁹ /ANNO) |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| Processi di degassificazione | 17,80 |
| Emissioni da attività biologica | 7,60 |
| Aerosol marino | 1,40 |
| Incendi di foreste | 0,04 |
| Emissioni vulcaniche | 0,02 |
| Totale | 26,80 |

(NAS, 1978)

- Suolo

Il mercurio non viene considerato come elemento di transizione, ha caratteristiche metalliche e, poiché ha un basso punto di fusione si trova allo stato liquido a temperatura ambiente. Non è abbondante in natura ($2,7 \times 10^{-6}$ % della crosta terrestre), tuttavia i suoi minerali si trovano in giacimenti localizzati da cui possono essere estratti facilmente. Viene generalmente ricavato dal solfuro di mercurio (HgS), presente in giacimenti di origine idrotermale poco profonda, più comunemente nella fase stabile romboedrica rossa (cinabro). Allo stato elementare il mercurio è molto raro, anche se nei giacimenti cinabrifera sono stati spesso segnalati ritrovamenti di mercurio nativo. La concentrazione media di Hg nelle rocce e nel suolo di tutta la superficie terrestre è di circa 50 µg/kg (Magos, 1988).

- Acqua

La concentrazione media di Hg nell'acqua di mare è 5 µg/l, mentre negli oceani, pur essendoci vasti depositi sui fondali, le concentrazioni sono generalmente al di sotto di 3 µg/l e in acque dolci non contaminate il tenore di Hg è solitamente inferiore a 20 µg/l (EPA, 1974).

Il solfuro di mercurio e molti altri composti inorganici di mercurio sono assai poco solubili in acqua, per cui tracce di questo metallo nelle sorgenti minerali sono rarissime. Tuttavia i composti organici, come il metilmercurio e il dimetilmercurio sono più solubili e stabili nelle soluzioni acquose: il mercurio proveniente dai giacimenti cinabrifera subisce rapida metilazione ad opera di batteri anaerobi presenti nei sedimenti dei corsi d'acqua.

3.9.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Estrazione

Il mercurio si ricava dal cinabro riscaldandolo come tale all'aria. Il prodotto grezzo viene poi

purificato per distillazione.

La produzione mondiale di mercurio è di 1.960 t/anno. In Italia le miniere del Monte Amiata sono inattive dal 1977: nel 1969 l'Italia produceva 355.000 t di mercurio, scese a 20.000 nel 1977.

- Usi

Il mercurio viene impiegato principalmente nei seguenti settori produttivi:

apparecchiature scientifiche (termometri, barometri, pompe a vuoto, interruttori a tempo), lampade a vapori di mercurio, industria estrattiva dell'oro, industria della soda caustica, pile, pigmenti ("cinabro": solfuro di mercurio), leghe (amalgame liquide o solide con Ag, Al, As, Au, Bi, Cd, Cu, K, Na, Pb, Sb, Sn, Zn), nell'industria della carta anche se ha subito una drastica diminuzione e, in Svezia è stato proibito già dal 1966 (Goyer, 2000).

Distribuzione ambientale

- Aria

Indagini ambientali eseguite in varie parti del mondo hanno rilevato che le concentrazioni di Hg presenti nell'atmosfera di centri urbani oscillavano tra 0,58 e 50 ng/m³ (NAS, 1978; Schroeder *et al.*, 1987), mentre i livelli in aree rurali si aggiravano intorno ai 2 ng/m³ (Nriagu and Davidson, 1986). Una ricerca condotta in Italia, in alcune località quali Milano, ha evidenziato tassi estivi di Hg di 0,10 ng/m³, che durante il periodo invernale salivano a circa 0,20 ng/m³ (Dall'Aglio e Fornaseri, 1986).

Oltre ai processi di origine naturale, contribuiscono all'innalzamento dei livelli rinvenibili nell'atmosfera, specie nelle aree industrializzate, le molteplici attività antropogeniche, come ad esempio la combustione del carbon fossile che costituisce un'importante fonte di Hg rilasciato nella biosfera (Purves, 1985). Le attività industriali che non impiegano direttamente il mercurio o i suoi prodotti, danno comunque origine a quantità notevoli del metallo (Goyer, 2000). Il combustibile fossile può contenere fino a 1 ppm e si valuta intorno a 5000 tonnellate la quantità di mercurio che può essere emessa in un anno, bruciando il carbone, il metano e durante la raffinazione dei prodotti petroliferi. Probabilmente almeno un terzo del mercurio presente nell'atmosfera proviene dalle attività industriali (Goyer, 2000).

- Suolo

In aree inquinate, specialmente nelle vicinanze di impianti di produzione cloro-soda i livelli di Hg possono raggiungere dagli 800 ai 1.000 mg/kg (Bennett, 1991). Comunque l'intervallo di

concentrazione di Hg nei terreni solitamente varia da 0,01 a 0,5 mg/kg(Abollino *et al.*, 1996). Si stima che il tempo di permanenza nel suolo si aggiri intorno ai 1.000 anni (NAS, 1978).

- **Acqua**

Le attività umane degli ultimi cinquant'anni hanno aumentato il tasso di Hg nell'ambiente, specialmente nelle acque. Si pensi che nei sedimenti della baia di Minamata sono state riscontrate concentrazioni superiori a 2.010 mg/kg e, alla distanza di 1,5 km in mare aperto, la concentrazione diminuiva sino a 22 mg/kg, un valore ancora notevolmente alto (Takeuchi, 1972).

Contaminazioni da Hg sono state riscontrate pure in molti fiumi d'Europa in cui affluiscono le acque di scarico di intere zone altamente industrializzate.

Infatti la maggior sorgente di contaminazione di Hg è dovuta ai rifiuti industriali che, una volta immessi nelle acque, si mescolano ai sedimenti del fondo per poi essere riciclati nella biosfera. In particolar modo, il mercurio, una volta immesso nell'ambiente, può essere biotrasformato da diversi microrganismi che traggono l'energia necessaria per la propria crescita. Alcuni di essi convertono il Hg metallico a ione Hg⁺ e Hg⁺⁺, altre specie del tipo anaerobico solubilizzano invece composti insolubili (HgS) a ione Hg⁺⁺ riducendolo successivamente a mercurio elementare. Esistono poi batteri capaci di trasformare il Hg elementare in composti organici, gli alchil-Hg, che tendono ad evaporare e a liberarsi nell'atmosfera dove, sottoposti ai raggi ultravioletti e all'azione di altri microrganismi, sono convertiti in Hg elementare (Bressa, 1986). Solitamente le concentrazioni di Hg in acque di superficie risultano inferiori ad 1 ng/l, poichè esso tende a depositarsi nei sedimenti e successivamente ad entrare nella catena alimentare (Franco *et al.*, 1980; Schofield *et al.*, 1994).

Indagini effettuate in alcune regioni italiane su corpi idrici utilizzati a scopo potabile hanno evidenziato in alcune aree livelli di Hg elevati, probabilmente di origine antropogenica (Tab. 2).

TAB. 2 - CONTENUTO DI Hg IN DIVERSI CORPI IDRICI DI ALCUNE REGIONI ITALIANE

| REGIONE | CONCENTRAZIONE MINIMA (µG/L) | CONCENTRAZIONE MASSIMA (µG/L) |
|--------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Lazio | < 0,001 | 0,5 |
| Lombardia (Milano) | 7,0 | 63,0 |
| Sicilia | < 5,0 | - |
| Puglia | 1,0 | 7,0 |
| Veneto (Agordino) | < 0,3 | 1,7 |

(Brondi *et al.*, 1986)

3.9.5 - BIOACCUMULO

- Vegetali

Le piante assorbono il mercurio attraverso le radici o direttamente dall'aria. Tipiche concentrazioni di Hg in piante cresciute in suoli agricoli corrispondono a 10 - 40 ng/g peso fresco (Bennett, 1981). I funghi in particolar modo accumulano elevate concentrazioni di Hg anche in presenza di bassissimi livelli di tale metallo nel suolo in cui crescono (Stegnar *et al.*, 1973; Bressa *et al.*, 1988).

- Animali

E' noto ormai che il Hg, sebbene non sia un elemento essenziale, viene accumulato nei tessuti viventi. Questo processo di concentrazione implica l'esistenza di catene alimentari in cui piccoli organismi contenenti Hg vengono assunti da organismi più grandi, e così via. Gli organismi superiori della catena concentrano il Hg assorbito da quelli inferiori della catena e questo accumulo di metallo può condurre ad alti contenuti nei tessuti di animali vicini alla sommità della catena. Ad esempio, nel caso del pesce, piccole alghe marine trasportano composti di Hg aderenti alla loro superficie. Il pesce, mangiando queste o altri organismi, accumula il Hg nei suoi tessuti, a concentrazioni che sono relativamente poco tossiche per esso, in quanto possiede un sistema nervoso meno sviluppato rispetto all'uomo. Invece il pesce, così contaminato, diventa estremamente neurotossico per l'uomo che se ne alimenta, del che si è avuta tragica notizia dal Giappone (Minamata e Niigata), dove la popolazione locale si nutriva prevalentemente di pesce inquinato da metil-Hg (Harada, 1995).

Sono particolarmente contaminati da Hg pesci di grande taglia e/o all'apice delle catene trofiche quali ad esempio tonno, squalo, pesce spada, luccio (De Renzi *et al.*, 1987; Vettorazzi, 1987; Wheeler 1996).

- Uomo

Il Hg metallico, se ingerito, non viene praticamente assorbito dal tratto gastrointestinale (0,01%; Goyer, 2000), i sali di Hg invece vengono assorbiti intorno al 7%, mentre il 70-80% (90-95%; Goyer, 2000) del Hg, se inalato, viene trattenuto negli alveoli polmonari ed in seguito viene prontamente ossidato a ione bivalente (Hg⁺⁺), che è ritenuta la forma più tossica del mercurio inorganico. Una volta assorbito, il Hg si distribuisce a tutti gli organi con un'emivita media di 60 giorni. Il tessuto renale ha una notevole attitudine ad accumulare Hg, così pure i capelli di persone che si alimentano essenzialmente con prodotti ittici (Oskarsson *et al.*, 1990) (Tab. 3). In seguito ad una esposizione a sali inorganici e a vapori di mercurio

come già detto il rene contiene le maggiori quantità del metallo, mentre quello organico ha una maggiore affinità per il cervello, soprattutto per la corteccia posteriore. Comunque il sistema nervoso centrale è un sito di accumulo anche per i vapori di mercurio e in minor misura per i sali inorganici (Goyer, 2000). Nel metabolismo cellulare, all'interno delle stesse, il Hg si può legare a diversi sistemi enzimatici, inclusi quelli microsomiali e mitocondriali, causando danni aspecifici o la sua morte (Goyer, 2000).

La maggior via di escrezione è quella urinaria e solo una piccola percentuale del Hg assorbito viene eliminata con l'aria espirata e con le feci attraverso le vie biliari. Più precisamente l'escrezione del mercurio dall'organismo avviene in modo differente a seconda della sua forma, della dose e del tempo trascorso dal momento dell'esposizione. Ad esempio i vapori di mercurio possono essere parzialmente espirati, ma l'escrezione fecale è la via principale ed è comunque predominante subito dopo l'esposizione mentre l'escrezione renale aumenta nel corso del tempo (Goyer, 2000).

TAB. 3 - CONTENUTO DI MERCURIO TOTALE IN ORGANI E TESSUTI IN SOGGETTI SANI

| TESSUTO O ORGANO | MG/KG PESO FRESCO | TESSUTO O ORGANO | MG/KG PESO FRESCO |
|------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| Cervello | 0,11 | Trachea | 0,036 |
| Cervelletto | 0,11 | Polmone | 0,081 |
| Cuore | 0,054 | Fegato | 0,42 |
| Pancreas | 0,077 | Milza | 0,073 |
| Rene | 0,97 | Surrene | 0,12 |
| Intestino tenue | 0,057 | Intestino crasso | 0,078 |
| Testicolo | 0,067 | Muscolo | 0,056 |
| Cute | 0,051 | Sangue | 0,054 |
| Capelli | 5,40 | | |

(Underwood, 1977)

La distribuzione del mercurio nell'organismo costituisce un fattore di notevole rilievo nella tossicologia di questo metallo: a determinate concentrazioni, i composti mercuriali sia organici che inorganici avvelenano qualsiasi tipo di cellula con la quale vengono a contatto (Klaassen, 1995).

3.9.6 - ALIMENTI E BEVANDE

Gli alimenti sono la principale fonte di mercurio per la popolazione non esposta in ambito lavorativo e i pesci e prodotti ittici sono quelli che ne contengono di più: l'assunzione media giornaliera di Hg corrisponde a 10 - 12 µg, ma in alcune aree contaminate da Hg o dove vi è

un elevato consumo di pesce la quantità assunta può essere molto più elevata (WHO, 1996) (Tab. 4).

A seguito dei casi di epidemia da Hg dovuti al consumo di prodotti ittici in Giappone negli anni '60, la Commissione Congiunta della FAO/WHO stabilì che il limite massimo ammissibile di Hg negli alimenti non superasse i 5 µg/kg (WHO, 1976).

TAB. 4 - CONTENUTO DI HG IN ALCUNI ALIMENTI

| ALIMENTO | CONCENTRAZIONE (MG/KG) |
|------------------|---------------------------|
| Carne bovina | 0,012 |
| Lardo | 0,018 |
| Fegato di maiale | 0,060 |
| Fegato di bue | 0,016 |
| Tonno | 1,41 - 6,40 |
| Anguilla | 0,21 - 0,40 |
| Gamberetti | 0,29 - 0,97 |
| Sardine | 0,06 - 0,80 |

(Bressa *et al.*, 1988b; Guandalini e Mantovani, 1988)

3.9.7 - TOSSICOLOGIA

- Intossicazione acuta

L'inalazione di vapori di Hg (1,2-8 mg/m³) nell'uomo causa intossicazione acuta, provocando un danno permanente al sistema nervoso con possibilità di morte. L'inalazione a livelli inferiori può provocare inizialmente bronchiti acute, corrosive e polmoniti interstiziali (Goyer, 2000).

In seguito ad ingestione accidentale di sali solubili del metallo, come il cloruro di mercurio (HgCl₂), si hanno inizialmente dolori colici, poi compare diarrea mucosanguinolenta ed anuria. La morte può sopravvenire, specialmente nelle forme acutissime in stato sincopale, entro le 24 ore (Bozza Marrubini *et al.*, 1987).

Nei giorni seguenti compare la stomatite: le gengive sono tumefatte e arrossate talora anche ulcerate; l'alito è fetido. Accanto a tale sintomatologia sono sempre presenti manifestazioni renali rilevabili di solito già dopo poche ore dall'assunzione del tossico. Fenomeno predominante e caratteristico è l'anuria. L'urina emessa prima dell'anuria contiene albumina e, in grande quantità, elementi epiteliali renali più o meno degenerati; frequente anche l'ematuria (Klaassen, 1995).

- Intossicazione cronica

L'intossicazione cronica o "mercurialismo" colpisce il sistema nervoso in maniera insidiosa, così che gli effetti tossici non possono essere osservati se non dopo mesi dall'esposizione (Lauwerys, 1980).

La manifestazione fondamentale del mercurialismo cronico è rappresentata dal tremore che suole manifestarsi dapprima a carico degli arti superiori e nei casi gravi si estende anche agli arti inferiori, ai muscoli della faccia e della lingua. Al tremore si associa spesso un particolare stato psichico, contrassegnato da depressione con apatia ed irritabilità. Il sonno è spesso agitato e interrotto da allucinazioni terrificanti; i pazienti accusano inoltre cefalee di tipo emicranico, cardiopalmo e parestesie; sono piuttosto frequenti le manifestazioni a carico dell'apparato digerente rappresentate da stomatiti, gastriti e coliti (WHO, 1981).

Si è osservato che diversi composti di Hg sono capaci di causare aberrazioni cromosomiche e di provocare effetti teratogeni nelle forme di vita più semplici mentre non è stata dimostrata la possibilità che il Hg possa indurre anomalie generiche dell'uomo che consuma regolarmente una dieta a base di pesce con alti tenori di Hg (Harada, 1995).

3.9.8 - VALUTAZIONE DEL RICHIO AMBIENTALE

Il mercurio non rappresenta una fonte di rischio di contaminazione naturale in Italia: giacimenti cinabreriferi sono quelli del Monte Amiata e delle zone limitrofe nella Toscana centrale (GR, SI, LU), il cui sfruttamento è sceso significativamente nell'ultimo ventennio, al punto che, attualmente, l'Italia non è più al primo posto nell'estrazione di questo elemento; inoltre, sia il Hg nativo che il solfuro di Hg sono assai poco o affatto solubili. L'unico modo in cui questo elemento potrebbe trasferirsi dal suolo alle acque sarebbe rappresentato dall'instaurarsi di condizioni riducenti che, trasformando i composti metallici in forme ridotte e solubili nelle acque circolanti, favoriscono le reazioni di alchilazione biologica da parte di batteri anaerobi. Tuttavia i suoli della zona dei giacimenti toscani sono ben aerati e, pertanto, i composti del Hg restano stabili e, di conseguenza, non rilevabili nelle falde.

In conclusione, le zone a maggior rischio tossico in Italia sono limitatamente quelle antropizzate e fortemente industrializzate, insistenti su terreni riducenti e ricchi di acqua, come il Piemonte orientale (NO, AL), la Lombardia occidentale (PV), le coste sud-occidentali del Lazio (LT), le coste pugliesi a ovest di Taranto e la Sardegna sud-occidentale (OR, CA).

3.9.9 - VALUTAZIONE DEL RICHIO PER LA SALUTE UMANA

Il maggior rischio per la salute umana deriva dagli effetti neurotossici del mercurio negli

adulti ed è nota la sua tossicità per il feto se la madre è esposta al metilmercurio durante la gravidanza (Barlow and Sullivan, 1984). L'effetto critico determinato dall'esposizione prenatale al metil mercurio è il ritardo psicomotorio del neonato si verificano già quando le concentrazioni del metallo, nei capelli della madre sono tra 10 e 20 ppm (Goyer, 2000).

La Commissione di esperti della FAO/WHO raccomanda che l'assunzione di Hg totale non superi i 5 µg/kg di peso corporeo per settimana, con non più di 3,3 µg/kg sotto forma di metilmercurio.

Generalmente solo l' 1% dell'assunzione totale di mercurio inorganico proviene dall'acqua potabile, mentre l'84% deriva dalla dieta; il pesce può incidere con una percentuale che può variare tra il 20 e l'85% del mercurio totale, prevalentemente presente come metilmercurio (WHO, 1996).

Considerando che la dose media giornaliera associata con effetti lesivi per la salute è di 300 µg/giorno per un adulto oppure di 4,3 µg/giorno per kg di peso corporeo, vi può essere un rischio reale di intossicazione solo per coloro che consumano abitualmente prodotti ittici contaminati da mercurio.

Ultimamente, si è richiamata l'attenzione sul mercurio rilasciato dall'amalgama dentale, che può determinare diversi effetti e rischi sulla salute umana, accumulandosi maggiormente in molti organi, tra cui il sistema nervoso ed i reni.(Clarkson *et al.*,1988; Langworth *et al.*, 1988).

3.10 - NICHEL (NI)

3.10.1 - INTRODUZIONE

Il termine "nicel" ebbe origine nel XVIII secolo in quanto alcuni minatori tedeschi che cercavano metalli preziosi, delusi da ciò che avevano trovato, associarono le loro scoperte ad uno spirito maligno chiamato "vecchio Nick".

La prima identificazione ufficiale del metallo avvenne nel 1751 da parte di Cronstedt, ma pare che fosse già conosciuto in epoche remote dai Cinesi. Tuttavia il suo sfruttamento commerciale non iniziò fino all'ultima metà del XIX secolo per le difficoltà nell'ottenere il metallo puro, quali la mancanza di un metodo valido per la separazione del nichel dal rame, che si sviluppò solamente nel 1880 (processo Orford), e quella del procedimento adeguato per ottenere un prodotto puro, realizzato soltanto nel 1902 con la scoperta da parte di Mond del processo nichel-carbonile.

Per quanto concerne gli aspetti tossicologici del nichel, la prima indagine fu pubblicata nel

1826 da Gmelin che, somministrando dosi elevate di solfato di nichel (NiSO₄) a conigli per via orale, osservò gravi gastriti e convulsioni letali. Da allora numerosi sono stati gli studi sugli effetti tossici del Ni.

La tossicità del Ni e dei suoi composti, in seguito ad assunzione orale, è molto scarsa, dell'ordine di elementi quali lo Zn, il Cr e il Mn. I suoi sali esercitano la loro azione soprattutto sulla mucosa gastro-intestinale, provocando irritazioni.

Questa relativa atossicità del Ni per i mammiferi sembra essere dovuta a un limitato assorbimento intestinale, anche a dosi capaci di indurre irritazioni dell'apparato digerente.

Al contrario, nelle persone che lavorano in industrie di raffinazione del nichel, questo metallo si è rilevato un agente cancerogeno nei confronti del tratto respiratorio. Sono comuni anche casi di dermatiti allergiche da contatto (monete e gioielli) (Goyer, 2000).

3.10.2 - CARATTERISTICHE FISICO-CHIMICHE

Il nichel è l'elemento chimico di simbolo Ni, numero atomico 28 e di peso atomico 58,71. E' un elemento duttile e malleabile, dall'aspetto simile all'argento, ma con un riflesso che volge al grigiastro. Fonde alla temperatura di 1.452 °C e bolle a 2.730 °C, ha densità 8,90 a 25 °C e tensione di vapore di 1 mm Hg a 1.3 10 °C. E' insolubile in acqua sia calda che fredda, viene attaccato dagli acidi, ma è resistente agli alcali forti.

3.10.3- FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

I livelli naturali di nichel nell'aria di aree remote sono solitamente inferiori a 0,10 ng/m³ (Nriagu and Davidson, 1986). I processi di erosione da parte del vento sono la fonte naturale principale di Ni nell'atmosfera, seguono le emissioni vulcaniche e le attività biologiche naturali (Tab. 1).

TAB.1 - ORIGINI NATURALI DELLE EMISSIONI DI NI NELL'ATMOSFERA

| ORIGINE | FLUSSI (G x 10⁹/ANNO) |
|-------------------------------|---|
| Polveri trasportate dal vento | 4,8 |
| Emissioni vulcaniche | 2,5 |
| Attività biologica naturale | 0,8 |
| Incendio di foreste | 0,2 |
| Polvere meteorica | 0,2 |
| Aerosol marino | 0,009 |
| Totale | 8,5 |

(Schmidt and Andren, 1980)

- Suolo

Il nichel è un elemento di transizione con caratteristiche metalliche ed è abbastanza diffuso in natura (0,018% della crosta terrestre). E' inalterabile all'aria e si trova anche allo stato nativo, comunque mai puro, ma più spesso come lega naturale con il ferro, la cui origine può essere sia tellurica che extratellurica (meteoriti). Il nichel-ferro può contenere da 24 a 77% di nichel e tracce di cobalto, fosforo, carbonio e zolfo. Alcuni giacimenti di nichel possono avere una genesi per metamorfismo di contatto. In Italia non esistono giacimenti né di nichel né di nichel-ferro, ma solo rari minerali variamente arricchiti di questo elemento. Il nichel infatti si trova come elemento accessorio in diversi minerali.

- Acqua

La concentrazione media di Ni nell'acqua di mare è 0,0005 mg/l, nelle acque dolci superficiali è 0,019 mg/l.

I nitrati e gli alogenuri, ad eccezione dei fluoruri, sono solubili in acqua.

Il significato geologico della presenza di nichel nelle acque minerali sarebbe da ricercarsi nell'età dei terreni da cui sgorgano le sorgenti che attraversano giacimenti di pentlandite e di minerali nicheliferi.

3.10.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Estrazione

Il nichel viene estratto dalla garnierite, dalla pirrotite nichelifera e dagli "speiss" nicheliferi. I procedimenti di estrazione sono piuttosto complessi e variano con la natura del minerale da trattare; in ogni caso si ottiene l'ossido da cui si ricava il metallo per riduzione con carbone di legna oppure con vapore acqueo a 350-400°C. La produzione mondiale di nichel dalle miniere è di 633.840 t/anno.

- Usi

Il nichel viene impiegato principalmente nei seguenti settori produttivi:

- Catalizzatore per l'industria chimica
- Industria galvanica ("nichelatura": solfato di nichelio)
- Leghe di Ni con Al, Au, Cu, Zn e Fe.
- Acciai legati, speciali e inossidabili (Ni/Cr)

Distribuzione ambientale

- Aria

Il Ni è pure presente nel petrolio e nel carbon fossile (mediamente 15 µg/g), dai quali viene rilasciato nell'atmosfera attraverso la combustione. Le attività estrattive ed industriali dell'uomo sono causa di ulteriore dispersione del metallo nella biosfera (Tab. 2). Sono stati ad esempio riscontrati tassi di Ni nell'atmosfera di aree urbane degli USA che variavano tra i 17 e i 25 µg/m³ contro i 6 µg/m³ rilevati in aree rurali (NAS, 1975). Ciò sta a dimostrare che nelle aree urbane il traffico automobilistico e il riscaldamento domestico sono le fonti principali di inquinamento da Ni (Kretzschmar *et al.*, 1980). Tassi più elevati sono stati registrati in aree altamente industrializzate e in grandi città: 140 µg/m³ in Meuse Valley (Belgio), 117-175 µg/m³ in una città industrializzata della Cecoslovacchia e 150 µg/m³ a New York (Rondia, 1979; NAS, 1975).

TAB. 2 - ORIGINI ANTROPOGENICHE DELLE EMISSIONI DI NI NELL'ATMOSFERA

| ORIGINE | FLUSSI (G X 10 ⁹ /ANNO) |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| Residui di combustione di oli | 27,0 |
| Estrazione e raffinazione del Ni | 7,2 |
| Incenerimento di rifiuti | 5,1 |
| Produzione dell'acciaio | 1,2 |
| Applicazioni industriali | 1,0 |
| Combustione di benzina | 0,9 |
| Combustione di carbone | 0,7 |
| Totale | 43,0 |

(Schmidt and Andren, 1980)

- Suolo

La concentrazione nel suolo è molto variabile, compresa tra i 10 e i 100 mg/kg di peso secco con i valori più elevati in suoli derivati da serpentine.

Inoltre numerosi studi sulla distribuzione dei metalli pesanti in fiumi, laghi ed estuari, hanno dimostrato che alcuni elementi, tra cui il Ni, tendono a concentrarsi nei sedimenti raggiungendo fattori perfino di 1.000 (Bennett, 1981). E' stata fatta l'ipotesi che concentrazioni così elevate possano risalire la catena alimentare, così che ai vertici di quest'ultima si possono ottenere concentrazioni sufficientemente elevate da risultare letali o quanto meno dannose, analogamente a quanto dimostrato per altri elementi (Hg, Cd e Pb).

Le concentrazioni medie di Ni nel suolo si aggirano intorno a 1,5-20 mg/kg.

- **Acqua**

Nelle acque naturali il contenuto di Ni è dell'ordine di 0,1-0,5 µg/l ed è condizionato dalla concentrazione del metallo nelle rocce e nei sedimenti del bacino idrografico, dalla mobilità geochimica e in alcuni casi dalla acidità delle piogge. Tuttavia, in molte circostanze, elevate concentrazioni del metallo nelle acque sono da attribuirsi ad attività umane: Oliver (1973) ha misurato il contenuto prima (22 mg/kg di peso secco) e dopo l'efflusso di acque di rifiuto municipali (71 mg/kg di peso secco).

Un'indagine effettuata in Italia su alcuni importanti corpi idrici di sorgenti ed acque superficiali utilizzate a scopo potabile ha evidenziato che la maggioranza delle acque analizzate presentavano bassi livelli Ni (Tab. 3).

TAB. 3 - CONTENUTO DI NI IN DIVERSI CORPI IDRICI DI ALCUNE REGIONI ITALIANE

| REGIONE | CONCENTRAZIONE MINIMA (µG/L) | CONCENTRAZIONE MASSIMA (µG/L) |
|--------------------|---|--|
| Lazio | 0,05 | 3,7 |
| Lombardia (Milano) | 0,06 | 0,65 |
| Sicilia | 0,47 | 5,40 |
| Puglia | 0,15 | 1,30 |
| Veneto (Agordino) | 0,027 | 1,79 |

(Brondi *et al.*, 1986)

3.10.5 - BIOACCUMULO

- Vegetali

L'accumulo di Ni da parte dei vegetali è proporzionale alla concentrazione nel suolo, generalmente da 0,05 a 5 µg/g di peso secco (NAS, 1975).

La biodisponibilità di Ni è dipendente da numerosi fattori quali pH del suolo, contenuto di carbonato e presenza di idrati di ferro e di manganese. Tuttavia, essendo relativamente più tossico per le piante, a differenza di altri metalli pesanti, tassi superiori a 50 µg/g sono considerati tossici per i vegetali, sebbene parti di alcune piante (*Sebertia acuminata*) possano accumulare quantità rilevanti dell'elemento (Jaffre *et al.*, 1976).

- Animalali

Il Ni è stato riconosciuto accumularsi in alcune specie di animali quali il pollo, il suino e la pecora (Spears *et al.*, 1978), tuttavia poco si conosce circa lo stato chimico del nichel nelle specie biologiche.

Gli organismi-acquatici possono assumere maggior quantità dell'elemento sia attraverso l'acqua sia tramite le particelle ingerite, accumulandolo nei propri tessuti. Friedrich e Filici (1976) hanno ad esempio osservato che il contenuto di Ni nei mitili passava da 12 mg/kg peso secco a 40 mg/kg peso secco dopo che gli animali erano stati tenuti esposti per quattro settimane alla concentrazione di 0,1 mg/l di Ni.

- Uomo

Sia il nichel elementare che i suoi sali sono principalmente assorbiti dalla cute e dalle mucose, mentre lo sono scarsamente dall'apparato digerente. I composti di nichel insolubili e la polvere del metallo, se inalati, tendono ad accumularsi nel setto nasale e nei polmoni e in questi tessuti possono restare in concentrazioni elevate, anche per molti anni dopo che è cessata l'esposizione, con il rischio di fibrosi polmonare o cancro al polmone (Tab. 4). Studi epidemiologici del 1958 mostravano che, rispetto alla popolazione generale, gli operai che lavoravano nelle raffinerie di nichel in Gran Bretagna presentavano un rischio di cancro polmonare superiore di 5 volte e di cancro nasale superiore a 150 volte (Goyer, 2000). Più recentemente alcuni paesi hanno riportato un aumento d'incidenza del tumore al polmone tra gli addetti alla lavorazione del nichel; inoltre, in Norvegia, pare che sia aumentato anche il rischio di cancro alla laringe in individui che lavoravano nelle raffinerie di nichel (Pedersen *et al.*, 1978) e nell'ex Unione Sovietica, il rischio di carcinoma gastrico e di sarcoma dei tessuti molli. Tra operai canadesi e norvegesi, impiegati in raffinerie elettrolitiche di questo metallo, si sono verificati sei casi di cancro ai reni (Sunderman, Jr., 1981). McEwan (1978) è stato in grado di riconoscere dei cambiamenti citologici, nell'espettorato dei lavoratori esposti prima ancora che fosse diagnosticato un cancro alle vie respiratorie.

E' stato pure osservato che con l'alimentazione se ne assume una certa quantità quotidianamente.

Il Ni attraversa la placenta accumulandosi nel feto, ed è inoltre presente nel latte materno.

E' stato stimato che il 70% della quantità assorbita viene escreta attraverso l'emuntorio renale entro i primi tre giorni dall'esposizione, mentre il rimanente è uniformemente distribuito ai vari tessuti e trattenuto con un'emivita biologica di 1.200 giorni.

TAB. 4 - CONTENUTO DI NI IN ORGANI E TESSUTI UMANI

| ORGANI E TESSUTI UMANI | µG/G |
|---------------------------|-------------|
| Polmone | 0,03 - 1,46 |
| Fegato | 0,02 - 0,05 |
| Cuore | 0,02 - 0,03 |
| Capelli | 0,22 - 0,30 |

(Underwood, 1977)

In base ad autopsie svolte in soggetti deceduti a seguito di alte esposizioni al nichel si è potuto constatare che il metallo si concentra maggiormente nei polmoni, mentre in minor misura lo si può riscontrare nei reni, nel fegato e nel cervello (Sunderman Jr., 1981)

3.10.6 - ALIMENTI E BEVANDE

Gli alimenti sono la principale fonte di esposizione al nichel per la popolazione in generale. Elevate concentrazioni di Ni sono state riscontrate nelle foglie di tè, noci ed alcuni vegetali (Goyer, 1995). Il vino e la birra rispettivamente ne contengono 100 µg/l e 50 µg/l (CEC, 1979) (Tab. 5).

TAB. 5 - CONTENUTO DI NI IN ALCUNI ALIMENTI

| ALIMENTI | CONTENUTO (MG/KG PESO FRESCO) | ALIMENTI | CONTENUTO (MG/KG PESO FRESCO) |
|----------|----------------------------------|----------------|----------------------------------|
| Pomodori | 0,02 | Carne bovina | 0,05 |
| Carote | 0,01 | Carne ovina | 0,09 |
| Cavolo | 0,15 | Pesce | 0,70 |
| Cipolle | 0,04 | Mele | 0,07 |
| Fagioli | 0,27 | Pera | 0,21 |
| Spinaci | 0,05 | Pane bianco | 0,06 |
| Riso | 0,42 | Pane integrale | 0,19 |

(Smart and Sherlock, 1987)

Il contributo di Ni con la dieta può variare da 200 a 400 µg/giorno ed è stato calcolato che essa potrebbe incidere mediamente con 300 µg/giorno (Goyer, 1995).

3.10.7 - TOSSICOLOGIA**- Intossicazione acuta**

Il nichel è relativamente atossico, analogamente a ferro, cobalto, rame e zinco. L'intossicazione acuta, in seguito a somministrazione orale e parenterale di sali di Ni, dà

luogo a gravi gastroenteriti, tremori, paralisi e il decesso avviene per insufficienza cardiaca (Bozza Marrubini *et al.*, 1987).

- Intossicazione cronica

L'intossicazione cronica, in particolar modo per inalazione di composti come il NiO o il NiCl₂, provoca invece polmonite chimica con incremento del numero di macrofagi alveolari. L'esposizione a polveri industriali di Ni può inoltre causare dermatiti da contatto. Il meccanismo di sensibilizzazione da Ni è probabilmente simile a quello da altri composti chimici: infatti, gli ioni Ni venuti a contatto con l'epidermide, la penetrano e si combinano con proteine tissutali e l'organismo reagisce quindi alla proteina coniugata (Rubino e Pettinati, 1992).

Sono stati segnalati, tra gli addetti alla raffinazione di Ni, casi di cancro e tale effetto cancerogeno è stato confermato sperimentalmente su animali da laboratorio (Sunderman, 1988). Sembrerebbe da vari studi che solo alcuni composti quali NiS, NiO e Ni(CO)₄ siano responsabili della cancerogenicità del nichel. In particolare è stato dimostrato che essi causano nel ratto il cancro al polmone e ai seni nasali con una risposta del 60-100% (Klaassen, 1995).

3.10.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE

La presenza del nichel nelle acque e nei suoli italiani è sempre difficilmente rilevabile in condizioni naturali, in quanto questo elemento è molto disperso e soprattutto si trova sotto forma di leghe e composti, come solfuri e solfati, insolubili e in zone ad elevata alterazione chimica di minerali per ossidazione ed idrolisi che lo mantengono legato al sedimento. Rimane pertanto un elemento "nascosto" del cui comportamento geochimico si conosce assai poco.

Concentrazioni potenzialmente tossiche di Ni, e quindi di probabile impatto ambientale, sono da ricercare unicamente nelle zone antropizzate dove le fonti principali sono rappresentate da industrie e discariche.

3.10.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA

Il nichel è considerato un elemento relativamente atossico. Il livello di nichel generalmente riscontrato negli alimenti e nell'acqua non è considerato come un rischio per la salute umana. Comunque ad elevate dosi (1600 mg/kg nella dieta) può indurre effetti tossici.

E' stato calcolato che l'apporto giornaliero attraverso le vie respiratorie e con la dieta, compreso il consumo di acqua potabile, si aggira intorno ai 200 µg/giorno, inferiore di molto

alla dose (600 µg/giorno) considerata come limite massimo accettabile (WHO, 1996).

D'altro canto è stato osservato in test di laboratorio che alcuni composti del nichel reagiscono con il DNA inducendo modificazioni genetiche ed è quindi possibile che comportino un rischio per l'uomo in caso di esposizione, mentre è ormai accertato che il nichel e suoi composti possono causare dermatiti da contatto e in particolar modo che la donna risulta più sensibile con un fattore di 10 volte maggiore rispetto all'uomo (WHO, 1984).

3.11 - PIOMBO (PB)

3.11.1 - INTRODUZIONE

Il piombo (Pb), metallo noto sin dall'antichità, veniva chiamato *plumbum* dai Romani per il suo colore grigio-nero. Sin da allora l'impiego non appropriato di questo elemento ha causato nell'uomo fenomeni di intossicazione a volte anche gravi (Emsey, 1994). Infatti è stato ipotizzato che uno dei principali fattori nel determinare la caduta dell'Impero Romano sia stata una sorta di intossicazione collettiva da piombo, che avrebbe causato una riduzione della vita media dell'aristocrazia di Roma (Steinbock, 1979). A quell'epoca i Romani usavano stoviglie e contenitori di piombo per conservare il vino e migliorare il sapore alterato per acidificazione. A conferma di ciò sono stati riscontrati tassi elevatissimi di piombo nelle ossa umane in reperti archeologici (Nriagu, 1978). Comunque il riconoscimento di un nesso causale tra i sintomi di intossicazione da piombo e l'uso del metallo avvenne molto più tardi. Paracelsus, medico svizzero, nel XVI secolo descrisse come "Malattia dei minatori" le manifestazioni patologiche che comparivano tra coloro che estraevano e lavoravano il metallo. Le prime descrizioni clinicamente circostanziate dell'intossicazione da piombo sono invece dovute a Stockusen (1656), Ramazzini (1703), Berhoave (1730) e Tronchin (1757), cui seguirono numerosi studi cimici ed epidemiologici che stanno ancora alla base delle nostre attuali conoscenze scientifiche sul metallo.

Negli ultimi 50 anni l'esposizione professionale al piombo è diminuita drasticamente in seguito ad appropriate normative e nuovi sistemi tecnologici nell'estrazione e nella lavorazione, mentre si verificano ancora moltissimi casi di intossicazioni croniche da piombo tra la popolazione in generale, in particolar modo tra i bambini in età prescolare che vivono in abitazioni vecchie in cui erano state impiegate pitture a base di composti di piombo, quali il carbonato e l'ossido di piombo (Patel, 1993). Oltre alla problematica delle vecchie pitture, la contaminazione ambientale da piombo negli ultimi anni è divenuta sempre più attuale e preoccupante a causa del fenomeno dell'inquinamento atmosferico. Infatti la fonte principale di immissione di tale metallo nell'ambiente è prevalentemente dovuta ai gas di scarico degli

autoveicoli con motori a benzina contenente piombo tetraetile come antidetonante. E' stato calcolato che ogni automezzo emette mediamente in un anno 1 kg di piombo in forma di microscopiche particelle, che penetrano facilmente nelle catene alimentari accumulandosi in alcuni organi quali rene, fegato e ossa, mobilizzandosi poi in particolari circostanze come ad esempio durante la gravidanza, le diete acidificanti e le malattie infettive (Elwood, 1986; Landrigan, 1989; Beck, 1992; Maldonado, Vega *et al.*, 1996). Tale metallo provoca una tipica intossicazione cronica detta "saturnismo", che coinvolge diversi organi ed apparati, tra cui il sistema immunitario (Lawrence, 1985). Infatti vi sono prove scientifiche che il Pb presente nella polvere fine inalata riduce la capacità di sviluppare una normale risposta immunitaria impedendo la sintesi dell'interferone ed alterando l'attività enzimatica e fagocitaria dei macrofagi alveolari (Reichhardt, 1995).

3.11.2 - CARATTERISTICHE FISICO-CHIMICHE

E' l'elemento chimico di simbolo Pb, numero atomico 82 e di peso atomico 207,19. E' un metallo di colore blu grigiastro, duttile e malleabile, con punto di fusione 327 °C e punto di ebollizione 1.525 °C.

Il metallo è resistente all'acido solforico ma viene rapidamente disciolto dall'acido nitrico.

3.10.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

L'eventuale presenza di piombo è legata prevalentemente ad attività vulcaniche, incendi di foreste e ad aerosol marino. I livelli naturali di piombo nell'aria sono abbastanza bassi, circa 0,5 ng/m³. In particolare è stato calcolato che le emissioni vulcaniche ammonterebbero a 20x10⁶ t/anno (Nriagu, 1978).

- Suolo

Il piombo si trova in quantità piuttosto basse sulla superficie terrestre (0,002% della crosta terrestre) e si estrae principalmente dalla galena (PbS), che è quindi il più importante minerale, contenendo 86% di piombo e 13,4% di zolfo. Si trova spesso associata a blenda, pirite, calcopirite, tetraedrite e minerali d'argento in filoni contenenti anche barite, siderite, quarzo.

Il carbonato di piombo o cerussite (PbCO₃) è molto comune e assai diffuso in quasi tutti i giacimenti di minerali di piombo in cui si trova alla superficie degli affioramenti. Si forma per

alterazione della galena ed è, come quest'ultima, un importante minerale industriale di piombo.

Quasi sempre associati a galena e cerussite, da cui si formano secondariamente per ossidazione, sono i solfati, e gli ossidi. Gli alogenuri di piombo sono invece di origine fumarolica.

Per quanto riguarda la genesi dei giacimenti primari di piombo, generalmente si può verificare arricchimento di questo metallo nei filoni degli apparati vulcanici al contatto tra questi e le rocce incassanti ("giacimenti subvulcanici").

TAB.1 - CONCENTRAZIONI DI FONDO E INTERVALLI DI CONCENTRAZIONE DI PIOMBO NELLE ROCCE E NEI SEDIMENTI (MG/KG DI SOSTANZA SECCA)

| Terreno | Valori minimi | Valori massimi | Valori medi |
|---------------------|---------------|----------------|-------------|
| Crosta terrestre | 12,5 | 16 | 14 |
| Rocce ignee | 1,0 | 14 | 3 |
| Rocce granitiche | 15 | 24 | |
| Rocce basaltiche | | | 6 |
| Rocce calcaree | 5,7 | 9 | |
| Arenarie | 10 | 12 | |
| Argilliti e argille | 20 | 23 | |

(Abollino *et al.*, 1996)

- Acqua

La concentrazione del Pb in acque profonde oceaniche è circa 0,01-0,02 µg/l e 3 µg/l nelle acque superficiali degli oceani (Chow and Patterson, 1966), mentre la concentrazione media di piombo nell'acqua di mare è 0,03 µg/l, e nelle acque dolci superficiali è 23 µg/l. Nelle acque dei fiumi in aree non contaminate il valore è invece solitamente inferiore a 0,1 µg/l. La concentrazione nell'acqua piovana è 10-30 µg/l, ma può essere 100-500 µg/l in aree ad intenso traffico (Tsuchiya, 1979). Il piombo nell'acqua potabile non eccede generalmente i 50 µg/l, ma quando viene utilizzato per condotte e serbatoi, la concentrazione nell'acqua può raggiungere i 3 mg/l.

Sorgenti minerali

Le acque non contengono mai quantità rilevanti di piombo a causa della scarsa o scarsissima solubilità di alogenuri, solfuri, solfati e ossidi di piombo. Questo metallo pertanto non compare frequentemente nemmeno in tracce. Si ritengono comunque *piombifere* le acque con piccole quantità di piombo (>1 mg/l).

3.11.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Estrazione

Il Pb si estrae soprattutto dalla galena, minerale che lo contiene allo stato di solfuro insieme ad altri composti antimoniali, arsenicali, solforosi di argento e di zinco.

I più importanti produttori di Pb sono USA (16%), Russia (14,5%), Australia (10%) e Canada (9,8%), seguiti da Perù (5,5%), Messico (4,5%), Cina (3,8%), Bulgaria (3,0%) e, al di sotto del 2%, Marocco, Spagna, Svezia, Giappone e Polonia. In Italia si trovano alcuni giacimenti di minerali piombiferi in Sardegna.

Attualmente oltre 5 milioni di t di Pb vengono impiegate in ogni parte del mondo, di cui un quarto solo negli USA. Tuttavia si estrae una quantità di Pb inferiore a tale valore, per il fatto che gran parte del metallo usato, circa la metà, viene riciclato. La produzione mineraria mondiale è di 2.616.000 t/anno, mentre quella italiana nel 1996 è stata di 20.260 t/anno (nel 1969 era di 60.000 t). L'industria metallurgica italiana è in via di sviluppo: rispetto agli anni '60 e '80 in cui produceva circa 50.000 t/anno di piombo in pani (metallo di 1^a fusione), nel 1996 ha prodotto 120.880 t. Le principali industrie metallurgiche si trovano a San Gavino Monreale (CA), Portovesme (CA), Paderno Dugnano (MI), Brugherio (MI), Maclodio (MI), Cortemaggiore (PC) e Marcianise (CE) (Tab. 2).

TAB. 2 - PRODUZIONE DELLE OFFICINE METALLURGICHE

| NATURA DEI PRODOTTI | NUMERO DELLE OFFICINE | QUANTITÀ (T) |
|-----------------------------|-----------------------|--------------|
| Metallo e leghe di recupero | 11 | 46.059 |
| Piombo di prima fusione | 1 | 67.319 |

Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato - Direzione Generale delle Miniere - Corpo delle Miniere.
Relazione sul servizio minerario e statistica delle industrie estrattive in Italia nell'anno 1985. n° 107, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma, 1990.

- Usi

L'impiego di Pb è stato grandemente influenzato dalla crescita dell'industria automobilistica, la quale è responsabile dell'utilizzazione di oltre la metà del piombo prodotto.

La produzione di batterie di elementi per accumulatori per automobili impiega la maggior quantità del metallo; essi sono costituiti in gran parte da Pb metallico e suoi composti. Gli elettrodi di una tipica batteria contengono una struttura di supporto inattiva chiamata griglia, fatta di una lega di piombo (93%) e antimonio (7%), che funziona da supporto meccanico agli elementi attivi costituiti da biossido di Pb (PbO₂) e piombo metallico da cui genera la corrente

elettrica. L'altro abbondante consumo di Pb da parte dell'industria automobilistica è costituito dalla produzione di piombo tetra metile e tetraetile, che vengono aggiunti alle benzine "normale e super" per la loro proprietà antidetonante.

Il Pb inorganico (biossido di Pb) viene usato nella produzione di smalti per vasellame, nell'industria ceramica e vetraria. Viene impiegato inoltre per la fabbricazione di numerosi prodotti che devono resistere alla corrosione da sostanze chimiche ("camere a piombo" per la produzione di H₂SO₄) e nella produzione di lamiere e lastre per la protezione contro le radiazioni nucleari.

Altri usi comuni del piombo sono i seguenti:

- Tubi e condutture
- Pigmenti ("biacca"; "minio"; "giallo di cromo").
- Industria tessile (impermeabilizzazione di tessuti)

Leghe

- Lega Pb/Sn per saldatori (contenuto di piombo tra 40 e 70%)
- Leghe Pb/Sn/Sb (antifrizione)
- Leghe per munizioni
- Leghe Sb/Pb (caratteri da stampa)
- Acciai legati (contenuto di piombo pari a 0,40%)

Distribuzione ambientale

- Aria

Le concentrazioni di piombo nell'aria urbana variano in genere da 0,5 a oltre 50 µg/m³ per strade ad intenso traffico veicolare (Avella *et al.*, 1986; Mantovani *et al.*, 1992; Squeri *et al.*, 1992), mentre nelle aree rurali lontane da centri abitati vi si riscontrano livelli inferiori a 0,05 µg/m³. Riduzioni della concentrazione di piombo nell'aria di alcune aree geografiche sono state notate da quando è stato introdotto l'impiego delle benzine "verdi" (De Luca *et al.*, 1992).

Le particelle di aerosol di scarico contenenti Pb, appena fuoriuscite dalle automobili, sono generalmente di dimensioni al di sotto di 0,15 µm di diametro e nell'aria tendono ad essere fissate a particelle di polvere (Chamberlain *et al.*, 1978). Esse si distribuiscono lungo le strade percorse da automobili, rimanendo confinate entro 50 m in aree urbane ma si espandono fino a 200 m zone rurali (Tab. 3).

TAB. 3 - LIVELLI MEDI DI PIOMBO NELL'ARIA

| AREE CONSIDERATE | CONCENTRAZIONE ($\mu\text{G}/\text{M}^3$) |
|--------------------------------|--|
| Aree remote | 0,0001 - 0,001 |
| Aree abitate | 0,05 - 0,1 |
| Città (valore medio) | 1,10 |
| Strade centrali ora di punta | 54,3 |
| Zone rurali (vicino a città) | 0,21 |
| Zone rurali (lontane da città) | 0,02 |

(D'Auria, 1993)

Il contributo delle attività umane alla dispersione nell'atmosfera di questo elemento è notevole. In particolar modo le concentrazioni più elevate derivano attualmente dalla presenza di piombo tetraetile, aggiunto alle benzine a scopo antidetonante. E' stato calcolato che un'automobile emette nell'arco di un anno circa 1 kg di piombo sotto forma di minutissime particelle che si aerodisperdono.

L'incremento vertiginoso di autoveicoli circolanti in questi ultimi 50 anni ha contribuito senza dubbio a far aumentare la concentrazione di Pb nella bassa troposfera. Basti pensare che nel 1950 gli automezzi circolanti in Italia erano circa 500 mila, mentre nel 1993 erano oltre 33 milioni (Del Manso, 1994), provocando una notevole contaminazione da questo elemento anche in aree non urbane (Tab. 4).

TAB. 4 - CONCENTRAZIONI DI PB NELL'AEROSOL ATMOSFERICO DI AREE URBANE, INDUSTRIALI E RURALI

| AREA | CONCENTRAZIONE DI PIOMBO ($\mu\text{G}/\text{M}^3$) | | | LOCALITÀ |
|---|---|------|-----|-----------------|
| | MEDIA | MIN | MAX | |
| Urbana: | | | | |
| 10 m dalla strada | 2,6 | 0,7 | 8,9 | Roma |
| 50 m dalla strada | 1,1 | 0,2 | 2,6 | Roma |
| 50 m dalla strada | 1,0 | 0,1 | 3,0 | Mestre (VE) |
| Urbana senza traffico autoveicolare: | | | | |
| | 0,6 | 0,05 | 1,5 | Venezia |
| Industriale: | 0,6 | 0,2 | 1,8 | Marghera (VE) |
| | 0,1 | 0,04 | 1,2 | Siracusa |
| | 0,6 | 0,01 | 4,0 | Portoscuso (CA) |
| | 0,2 | 0,1 | 1,5 | Piombino (LI) |
| | 0,2 | 0,01 | 0,5 | Lecce |
| Rurale: | 0,1 | 0,02 | 0,4 | Rossore (PI) |

(Del Manso, 1994)

TAB. 5 - PB PRESENTE NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO PRELEVATO IN DIVERSI**TIPI DI AREE INDUSTRIALI**

| TIPO DI INDUSTRIA | PB PARTICOLATO NELL'ARIA: CONCENTRAZIONE MEDIA ($\mu\text{G}/\text{M}^3$) | PUNTO DI PRELIEVO: DISTANZA DALLA FONTE EMISSIVA (M) |
|---|---|---|
| Produzione di $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ | 11,7 | 110 |
| | 3,8 | 440 |
| Fonderia di piombo | 2,6 | 10 |
| | 1,3 | 500 |
| Colorificio ceramico | 1,9 | 80 |
| | 1,2 | 100 |
| Petrochimico | 0,3 | 100 |
| | 0,1 | 1000 |

(Cerquigni, 1985)

Tuttavia i livelli di concentrazione del piombo, come pure di altri inquinanti dell'aria, dipendono anche dalla tipologia delle sorgenti di emissione presenti sul territorio (Tab. 5). Ad esempio le fonderie di piombo contribuiscono pesantemente all'aumento nell'aria di tale metallo sotto forma di particolato che si aerodisperde anche in zone rurali con concentrazioni non trascurabili.

- Suolo

Le concentrazioni di piombo riscontrabili nel terreno riflettono i processi di mineralizzazione che avvengono nel suolo. Indagini ambientali su diversi suoli di fattorie in cui erano state aggiunte acque di scolo e altri materiali potenzialmente contaminanti, hanno evidenziato una concentrazione media di piombo di $42 \mu\text{g}/\text{g}$ (Chamberlain *et al.*, 1978; Khan, 1980).

Tuttavia nelle zone rurali la deposizione avviene principalmente tramite la pioggia (circa il 75% della deposizione totale), mentre in quelle urbane avviene maggiormente per deposizione gravitazionale (Feely *et al.*, 1976) (Tab. 6).

L'inquinamento da Pb dei suoli derivante da operazioni di estrazione e fusione del metallo è più rilevante localmente, dove si possono riscontrare valori elevatissimi.

Sono misurabili tassi elevati anche in aree urbane in vicinanza di strade ad intenso traffico. Una volta depositati sul suolo, i composti solubili del piombo, come gli alogenuri derivati dagli scarichi delle automobili, sono in gran parte convertiti in composti meno solubili. Il legame alla materia organica è importante, perché si ottiene l'immobilizzazione del metallo che è molto elevata nei suoli con alta capacità di scambio ionico (Kiekens, 1983).

Tuttavia in questi ultimi anni con l'acidificazione dei suoli da parte delle "piogge acide" si è verificato una maggior mobilità di questo elemento. Infatti il Pb può essere mobilizzato dai

sedimenti e dal suolo, concentrandosi nell'acqua di falda (Bressa, 1986).

**TAB. 6 - CONCENTRAZIONI DI FONDO E INTERVALLI DI CONCENTRAZIONE DI PIOMBO
NEI SUOLI (MG/KC DI SOSTANZA SECCA)**

| SUOLO | VALORI MINIMI | VALORI MASSIMI | VALORI MEDI |
|-------------|------------------|-------------------|----------------|
| Generico | 0,1 - 5 | 500 | 10 - 30 |
| Aree rurali | 10 | 30 | |
| Aree urbane | 30 | 100 | |

(Zarka *et al.*, 1972; Coritu *et al.*, 1986; De Treville, 1994)

Numerose indagini riportano come “normali” tassi di piombo nel suolo compresi tra 15 e 200 $\mu\text{g/g}$ (De Treville, 1964; Motto *et al.*, 1970; Zarka *et al.*, 1972; Ewing and Pearson, 1974). In aree industriali inquinate si sono rilevate, invece, concentrazioni di piombo comprese tra 90 e 25.000 $\mu\text{g/g}$ nel suolo (Benvenuti e Cerquilini, 1973; Petrini *et al.*, 1980; Contu *et al.*, 1986) (Tab. 7).

**TAB. 7 - CONCENTRAZIONI DI PIOMBO NEI SUOLI DELLE PROVINCE DI MANTOVA,
PADOVA, PESARO E MODENA (MG/KG SOSTANZA SECCA)**

| SUOLO | VALORI MINIMI | VALORI MASSIMI | VALORI MEDI |
|---------------------------|------------------|-------------------|----------------|
| naturale | 2,40 | 16,40 | 5,50 |
| antropizzato naturale | 1,65 | 9,70 | 5,50 |
| coltivazione intensiva | 1,65 | 12,80 | 5,90 |
| coltivazione estensiva | 3,80 | 7,10 | 4,97 |
| vigneti | 3,46 | 5,00 | 4,23 |
| frutteti | 6,60 | 7,50 | 7,05 |
| zootecnia | 5,20 | 11,83 | 7,74 |
| allevamento di suini | 4,40 | 3,80 | 4,10 |
| vicino autostrada | 4,40 | 22,57 | 9,37 |
| urbano | 5,50 | 20,60 | 12,78 |
| vicino industria | 4,40 | 38,35 | 13,87 |
| vicino industria ceramica | 6,24 | 58,60 | 25,35 |

(Abollino *et al.*, 1996).

- Acqua

In alcune zone con acque dolci, dove le tubature stesse contengono piombo, la presenza del metallo nell'acqua potabile può raggiungere concentrazioni di 2000-3000 $\mu\text{g/l}$ e ciò contribuisce significativamente sia all'innalzamento della piombemia che al deposito nei tessuti.

In corsi d'acqua inquinati sono stati determinati livelli di piombo superiori a 0,030 mg/l

(Nriagu and Lakshminarayana, 1982) (Tab. 8).

TAB. 8 - CONCENTRAZIONE DI PIOMBO NELLE ACQUE DEI PRINCIPALI FIUMI ITALIANI

| FIUME | CONCENTRAZIONE ($\mu\text{G/L}$) |
|----------------|------------------------------------|
| Arno | 0,16 |
| Ombrone | 0,10 |
| Tevere | 0,12 |
| Ticino | 0,08 |
| Po (Pavia) | 0,21 |
| Po (Lagoscuro) | 0,15 |
| Isonzo | 0,07 |
| Tagliamento | 0,08 |
| Piave | 0,07 |
| Adige | 0,18 |
| Reno | 0,18 |
| Volturno | 0,18 |
| Basento | 0,16 |
| Ofanto | 0,30 |
| Biferno | 0,25 |
| Pescara | 0,40 |

(Brondi *et al.*, 1986)

3.11.5 - BIOACCUMULO

- Vegetali

L'assorbimento di Pb da parte delle piante dipende dalla specie del vegetale e dalle condizioni del suolo (Tab. 9). L'assorbimento è maggiore in condizioni di pH acido, di bassissima capacità di scambio ionico, scarsa materia organica e basso tenore di fosfati (Zimdahl and Hassett, 1979). Questo processo si verifica in tutte quelle condizioni in cui predomina una minima fissazione da parte del suolo. Diversi studi riportano un limitato assorbimento del Pb contenuto nel suolo da parte dei vegetali (Zelante e Merlo, 1997), tuttavia concentrazioni elevate sono state riscontrate in prodotti agricoli cresciuti lungo le autostrade (Gratani *et al.*, 1992; Zelante e Merlo, 1997)

TAB. 9 - CONTENUTO DI PIOMBO NEI PRODOTTI AGRICOLI CRESCIUTI LUNGO

| LE AUTOSTRADE | | |
|----------------------|---------------------------|--|
| PRODOTTO | PIOMBO (MG/KG) | DISTANZA DALLA AUTOSTRADA (M) |
| Frumento | 9,0 | 10 |
| Frumento | 3,0 | 200 |
| Insalata verde | 16,5 | 20 |
| Insalata verde | 4,5 | 50 |
| Cipolle | 8,0 | 10 |
| Cipolle | 4,0 | 50 |
| Cavolfiore | 8,0 | 10 |
| Cavolfiore | 4,0 | 50 |
| Spinaci | 11,5 | 8 |
| Sedano | 4,2 | 8 |
| Carote | 6,0 | 8 |
| Insalata verde | 44,2 | 2 |
| Prezzemolo | 17,8 | 7 |
| Albicocca (buccia) | 7,5 | 5 |
| Albicocca (polpa) | 2,1 | 5 |

(D'Auria, 1993)

Inoltre muschi, licheni e funghi assorbono molto facilmente i metalli presenti nel suolo, tra cui il piombo, e per questo vengono spesso impiegati come bioindicatori di inquinamento atmosferico (Bressa, 1994).

- Animali

Il piombo, entrando facilmente nella catena alimentare, tende ad accumularsi nei vari livelli trofici attraverso il processo di biomagnificazione. Ad esempio, nell'ambito della fauna ittica marina, il pesce spada, i tonni e gli squali di grandi dimensioni presentano le massime capacità di bioaccumulo nei riguardi del piombo con concentrazioni nel tessuto muscolare superiori a 3 mg/kg (Perdicaro, 1992). Anche in specie ittiche di acqua dolce (storione, carpa) sono stati rilevati tassi elevati di Pb (Bressa *et al.*, 1998). Valori elevati sono pure stati riscontrati nei visceri e nel latte di bovini che pascolavano in zone altamente industrializzate (Losi, 1985).

Una fonte di contaminazione ambientale di piombo, che si ripercuote sugli animali sia selvatici che domestici, è costituita dai pallini da caccia disseminati sul territorio: una volta ingeriti dagli animali si accumulano nei tessuti ed organi provocando effetti deleteri.

- Uomo

I composti inorganici del piombo vengono assorbiti prevalentemente nel tratto

gastrointestinale e nei polmoni, mentre l'assorbimento cutaneo è modesto. Della quantità totale assunta con gli alimenti solo il 10% viene assorbito dal tubo digerente e tale assorbimento è regolato in parte dal meccanismo che controlla l'assorbimento del calcio, di norma circa il 5% della totalità di piombo assorbita viene accumulata nell'organismo (Goyer, 2000). Nei bambini la percentuale di Pb assorbito è quattro-cinque volte maggiore che negli adulti a causa delle maggiori attività metaboliche per kg di peso corporeo (Ziegler *et al.*, 1978; Neggers and Stitt, 1986); un'altro studio ha riscontrato che nei bambini sottoposti ad un'alimentazione regolare, l'assorbimento medio netto era del 41,5%, mentre l'accumulo netto del piombo assorbito era pari al 31,8% (Goyer, 2000).

L'assorbimento per via respiratoria dipende oltre che dalla concentrazione nell'aria di piombo, da numerosi fattori come la dimensione e le caratteristiche delle particelle inalate, la frequenza respiratoria (Goyer, 2000) ecc.. Chamberlain *et al.* (1975) hanno trovato una ritenzione a livello polmonare del 35% del Pb inalato, di cui il 50% circa veniva assorbito e trasportato per via ematica, fissandosi negli eritrociti, mentre il solo 3% rimaneva nel plasma. Per quanto legato ai globuli rossi con un'emivita di circa 2-3 settimane, esso si distribuisce successivamente nei tessuti molli, in particolare nel rene e nel fegato (EPA, 1986). Soltanto in un secondo tempo il Pb viene depositato nelle ossa (caratterizzato da un'emivita superiore a 20 anni; Goyer, 2000) e nei denti con un accumulo continuo sino all'età di circa 60 anni e in piccole dosi nei capelli e nelle unghie (Goyer, 1988). Assai piccole sono le quantità di Pb che si accumulano nel cervello, per la maggior parte nella sostanza grigia e nei nuclei basali (Klein *et al.*, 1970), le maggiori concentrazioni sono state riscontrate nell'ippocampo, seguito dal cervelletto, dalla corteccia cerebrale e dal midollo allungato (Goyer, 2000). La fissazione del Pb nelle ossa può inizialmente rappresentare un meccanismo di disintossicazione, in quanto ne comporta la rimozione dai liquidi biologici dell'organismo, con minor rischio di effetti tossici. Tuttavia il Pb che si trova nel tessuto osseo è soggetto a mobilizzarsi in tutte quelle condizioni nelle quali si ha una mobilizzazione del calcio (diete acidificanti, malattie infettive, denutrizione, gravidanza, ecc.), in seguito alla quale può manifestarsi la sintomatologia da intossicazione da piombo in assenza di ulteriore introduzione del metallo.

L'escrezione del Pb avviene prevalentemente per via renale attraverso la filtrazione glomerulare. Una parte del piombo viene pure escreta tramite la bile e perciò si ritrova nelle feci, ma la maggioranza di Pb fecale rappresenta la percentuale che non è stata assorbita durante il passaggio nel tratto gastro-intestinale (Alessio e Foà, 1983; Goyer, 1988).

3.11.6 - ALIMENTI E BEVANDE

La concentrazione di piombo negli alimenti è molto variabile (0,03-0,20 µg/l) in quanto il piombo entra nella catena alimentare attraverso diverse vie. Il processo più importante è costituito dalla ricaduta al suolo delle particelle ricche di Pb che contaminano i vegetali (Cocchioni *et al.*, 1989; Gzyl, 1990; Tahvonen and Kumpulainen, 1995).

Cibi e bevande acidi, come succhi di agrumi e di pomodoro, sidro e sottaceti, possono solubilizzare il piombo presente in contenitori inadeguatamente smaltati, comportando una possibile ulteriore assunzione giornaliera (Elwood, 1986). Una ricerca condotta da Lanzola *et al.* (1983) sull'assunzione di Pb attraverso la dieta ha evidenziato che venivano mediamente ingeriti 102 µg al giorno. Tra i prodotti cerealicoli, il contributo più elevato è dato dalla pasta (15-52%), dal pane (29%) e dalla frutta (7-15%) (Tab. 10). Fra le carni i valori più alti sono stati rilevati nei salumi, poi nel tonno in scatola, mentre i legumi apportano contributi inferiori al 7%.

Si ritiene generalmente tollerabile nell'uomo un'assunzione complessiva settimanale che non vada oltre i 3 mg (Carnington *et al.*, 1993).

TAB. 10 - CONCENTRAZIONI DI PIOMBO RILEVATE IN ALCUNI ALIMENTI

| ALIMENTI | PIOMBO µG/G (VALORE MEDIO) |
|------------------|---------------------------------------|
| Carne ai ferri | 0,14 |
| Fegato arrosto | 0,08 |
| Prosciutto crudo | 0,04 |
| Merluzzo arrosto | 0,04 |
| Provolone | 0,16 |
| Fontina | 0,11 |
| Emmenthal | 0,18 |
| Patate lesse | 0,06 |
| Legumi | 0,06 |
| Mele | 0,11 |
| Pere | 0,07 |
| Pesche | 0,06 |
| Arance | 0,05 |
| Pane | 0,13 |
| Biscotti | 0,08 |
| Yogurt | 0,05 |
| Pesci vari | 0,03 |
| Seppie al forno | 0,04 |

(Cocchioni *et al.*, 1989)

3.11.7 - TOSSICOLOGIA

- Intossicazione acuta

Il Pb interferisce con molteplici sistemi enzimatici, fra i quali i più importanti sono quelli coinvolti nella sintesi dell'eme. L'intossicazione acuta da Pb è rara ed è dovuta all'ingestione di derivati solubili, oppure ad inalazione di elevate quantità di Pb finemente suddiviso o sotto forma di fumi.

Gli effetti locali nel cavo orale si manifestano con una marcata azione astringente, con sete e sapore metallico; successivamente compaiono nausea, vomito, dolori addominali e diminuzione della temperatura corporea. A carico del sistema nervoso centrale (SNC) possono manifestarsi parestesie, dolori ed astenie muscolari. L'apparato uropoietico subisce danni che si manifestano con oliguria ed alterazioni della funzionalità renale. La dose letale per un adulto si aggira intorno ai 10-30 g di un sale solubile.

- Intossicazione cronica

Nell'intossicazione cronica (*saturnismo*) possono sopravvenire diverse sindromi più o meno gravi: centrale, neuromuscolare, ematologica, gastrointestinale e renale.

Il Pb inibisce la biosintesi dell'eme, componente dell'emoglobina contenente Fe adibito al trasporto di ossigeno, provocando così anemia (Nriagu, 1988). Tuttavia gli effetti più gravi dell'intossicazione cronica da Pb riguardano il sistema nervoso centrale. Più sensibili sono i bambini (Rutter e Jones, 1983; ASTDR, 1989; EPA, 1989b; Needleman *et al.*, 1990) che manifestano inizialmente cefalea, irritabilità, insonnia e atassia, disturbi del comportamento e dell'apprendimento, mentre più tardi possono comparire stato confusionale, delirio e coma causati da edema ed emorragie delle meningi (Bressa, 1988; Neggers and Stitt, 1989; Lee and Moore, 1990; Renner, 1995; Calderòn-Salinas *et al.*, 1996). E' stato inoltre evidenziato un effetto teratogeno di questo elemento, che esplica un'azione lesiva già ai primi stadi di sviluppo embrionale (Annau, 1989). Infine è stato osservato che il Pb induce effetti tossici sull'apparato riproduttivo maschile, riducendo la motilità degli spermatozoi (Pinon-Lataillade *et al.*, 1993) (Tab. 11).

TAB. 11 - LIVELLI EMATICI DI PIOMBO NELL'UOMO

| PB (µG/100ML) | SIGNIFICATO |
|------------------|--|
| <1 | Livello nelle popolazioni lontane da aree civilizzate |
| 10 | Limite inferiore dei livelli considerati normali nei bambini |
| 15 | Livelli normali nella popolazione |
| 40 | Livello minimo in adulti professionalmente esposti con segni di lieve intossicazione |
| 70 | Adulti professionalmente esposti con segni di intossicazione |

(Carrington *et al.*, 1993)

3.11.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE

Il piombo naturale non rappresenta un rischio tossico reale in Italia, in quanto si trova spesso sotto forma di composti insolubili che restano stabilmente legati alla roccia.

Tuttavia in zone carsiche, come nel Piemonte nord-occidentale (TO), nella Lombardia settentrionale (BG, CO, VA), nel Veneto settentrionale (BL) e nel Friuli settentrionale (UD), i composti ridotti, come i solfuri (galena), possono passare in soluzione e venire allontanati da alcuni orizzonti del suolo comparando infine nelle falde. Tale comportamento trova conferma nelle acque del Trentino, ma potrebbe essere esteso, per le ragioni suddette, a tutte le altre zone carsiche italiane incombenti su giacimenti di galena; mancano comunque dati al riguardo.

Viceversa, le zone della Toscana (GR, LI, LU), della Calabria (RC), della Sicilia (ME) e della Sardegna (SS, NU, CA), corrispondenti ai giacimenti di piombo, non rappresentano zone a rischio tossico, in quanto presentano suoli ad intensa ossidazione di ioni metallici: i solfati e gli ossidi che vi si formano a partire dalla galena sono perfettamente insolubili e persistono a lungo inalterati nei terreni.

Infine, è di fatto ancora di dubbia potenzialità tossica la solubilità dei carbonati di piombo che si formano per alterazione della galena nei giacimenti sardi.

3.11.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA

La sorgente principale di esposizione al piombo per la popolazione in generale è legata all'alimentazione, mentre per i lavoratori esposti l'inalazione costituisce la più importante via di esposizione al metallo.

Importanti fonti di contaminazione per i bambini in alcuni Paesi sono ancora le pitture e vernici, le polveri e il terriccio contenenti piombo, assunti per via orale. E' stato stimato che l'assunzione giornaliera con la dieta per gli adulti varia in ampia misura (20-400 µg). Generalmente per la popolazione che risiede in centri urbani l'inquinamento dell'aria può

contribuire con livelli di piombo ematico corrispondenti a 3 µg/100 ml, mentre gli alimenti determinano un tasso ematico di 10 µg/100 ml. E' stato quindi definito che l'assorbimento annuo totale per un soggetto può raggiungere circa 40 mg di Pb. Dalla somma dei suddetti apporti di piombo ematico i livelli di piombo nel sangue risultano essere di circa 10-13 µg/100 ml. Tenendo in considerazione che il Pb nel sangue già a concentrazioni di 10 µg/100 ml induce effetti lesivi sugli eritrociti, si può affermare che vi è un potenziale rischio per la salute umana in quanto elevati livelli di Pb sono rinvenibili prevalentemente nei centri urbani. Tenendo presente che la fonte principale di contaminazione è l'aria carica di inquinanti, tra cui il piombo presente nelle nostre città, si dovrebbe periodicamente effettuare un monitoraggio ambientale sia delle polveri aerodisperse che sul terreno al fine di evidenziare situazioni a rischio per la popolazione, in particolare per i bambini i quali, oltre ad assorbire molto più attivamente degli adulti il piombo ingerito, possono essere esposti occasionalmente ad alti livelli di questo metallo, in quanto giocano all'aperto anche in aree ad intenso traffico veicolare, ingerendo spesso polvere e sporcizia.

Si prevede che con l'introduzione della benzina verde, che è priva di Pb, si avrà una riduzione globale di tale metallo, sia pure lenta, a causa della lunga permanenza ambientale e la facile penetrazione negli anelli delle catene alimentari.

3.12 - RAME (Cu)

3.12.1 - INTRODUZIONE

Il termine "cuprum" deriva dal greco Kyprios, che significa Cipro, isola che era conosciuta dagli antichi Greci per i suoi giacimenti di rame. I Romani chiamarono il metallo "aes Cyprium" (rame o bronzo di Cipro), che poi fu abbreviato in cyprium e più tardi modificato in cuprum.

Attraverso i secoli il metallo è stato apprezzato dall'uomo per la sua malleabilità e in tempi più recenti per le sue pregiate caratteristiche come la duttilità e la conduttività elettrica e termica, che hanno favorito il suo impiego nell'era industriale. Il rame è anche un elemento essenziale per l'uomo, per gli animali e per le piante. Entra a far parte di numerose molecole enzimatiche quali, ad esempio, citocromossidasi, superossidodismutasi, tirosinasi, linossidasi, inoltre entra a far parte di importanti reazioni mitocondriali ed è un componente dell'RNA (Underwood, 1977). La deficienza di tale oligoelemento, essenziale nella costituzione di molti enzimi, può condurre a gravi alterazioni metaboliche, in particolar modo a livello del sistema nervoso centrale e della biosintesi dell'eme (O'Dell, 1976), mentre un eccesso può determinare gravi squilibri metabolici come nel morbo di Wilson, caratterizzato da un

accumulo del metallo nel fegato, nel cervello, nei reni ed in altri organi; si tratta di una forma morbosa ereditaria a trasmissione autosomica recessiva, assai rara, ma a carattere progressivo e, se non trattata precocemente, a prognosi infausta. L'alterazione metabolica iniziale responsabile di tale affezione sembra essere rappresentata dalla riduzione dell'escrezione biliare del Cu, a livello dei lisosomi epatici (Danks, 1983).

Il rame viene considerato uno dei metalli pesanti ad elevato rischio per la salute dei lavoratori in campo industriale, tuttavia intossicazioni acute e croniche avvengono più frequentemente a seguito di esposizione accidentale di insetticidi o di altri composti a base di rame, dall'ingestione di sali di Cu a scopo suicida e omicida o assunzione di bevande acide contenute in recipienti di rame o ramati (Klaassen, 1995).

3.12.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE

Il rame è l'elemento chimico di simbolo Cu, numero atomico 59 e di peso atomico 63,54. E' un metallo duttile e malleabile. Dopo l'argento è il migliore conduttore di elettricità e di calore. Fonde alla temperatura di 1.083° C e bolle a 2.595° C. Ha densità di 8,96 a 20° C e tensione di vapore di 1 mm Hg a 1.628° C.

E' insolubile in acqua sia calda che fredda, viene sciolto invece dagli acidi ossidanti, come il nitrico e il solforico, e dall'ammoniaca.

3.12.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

Nell'atmosfera, le principali sorgenti naturali di rame sono le polveri trasportate dal vento e le eruzioni vulcaniche. I livelli naturali di Cu nell'aria di aree remote sono solitamente inferiori a 0,06 ng/m³ (Nriagu and Davidson, 1986).

- Suolo

Il rame è un metallo che si trova abbastanza comunemente nella litosfera anche allo stato di elemento nativo (0,01% della crosta terrestre). Chimicamente il rame non è mai puro, contenendo sempre tracce di argento, ferro, arsenico e altri metalli. Alcuni giacimenti di rame possono avere una genesi per metamorfismo di contatto.

- Acqua

La concentrazione media di Cu nell'acqua di mare è 0,003 mg/l, nelle acque dolci superficiali

è < 1 mg/l (Bergqvist and Sundbom, 1980).

3.12.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Estrazione

La produzione mondiale di rame delle miniere è di 8.540.000 t/anno, mentre quella di calcopirite in Italia ha subito una forte riduzione a partire dal 1994. Nel 1983 era di 6.394 t.

La produzione mondiale di rame di fonderia (1^a fusione) è di 8.700.000 t/anno e quella di rame raffinato è di 10.240.000 t/anno. Nel 1996 l'industria metallurgica italiana ha prodotto 85.800 t di rame raffinato e 106.000 t di leghe.

- Usi

Il rame e i suoi composti vengono impiegati principalmente nei seguenti settori produttivi: elettrotecnica, industria chimica, industria cartaria, antiparassitari, Gemmologia, vernici antivegetative, pigmenti.

Distribuzione ambientale

- Aria

Le maggiori emissioni antropogeniche di rame sono costituite dalla produzione e dalla lavorazione di metalli e dalla combustione di legname e del carbone (Tab. 1).

In particolar modo, la maggior parte (95%) di Cu antropogenico proviene da fonti ben precise quali fonderie, inceneritori ed industrie che impiegano il metallo. La concentrazione media atmosferica del Cu riportata in letteratura oscilla tra 5 e 10 ng/m³ per zone rurali e tra 10 e 50 ng/m³ per aree urbane (Nriagu, 1979). In particolar modo una recente indagine eseguita in 7 centri urbani dell'Inghilterra ha confermato che a distanza di tempo le concentrazioni di rame nell'aria non sono variate di molto (Lee *et al.*, 1994).

TAB. 1 - EMISSIONI ANTROPOGENETICHE DI CU NELL'ATMOSFERA

| Origine | Flussi (G x 10⁹/ANNO) |
|--|---|
| Produzione di metalli non ferrosi | 21,1 |
| Combustione di legname | 12,0 |
| Produzione dell'acciaio e del ferro | 5,9 |
| Incenerimento di rifiuti | 5,3 |
| Applicazioni industriali | 4,9 |
| Combustione di carbone | 4,7 |
| Estrazione e raffinazione di metalli non ferrosi | 0,8 |
| Combustione di olii e di benzine | 0,7 |
| Produzione di fertilizzanti | 0,6 |
| Totale | 56,00 |

(Nriagu, 1979)

- Suolo

Nel suolo la concentrazione di Cu dipende dal contenuto delle rocce d'origine e da fattori ambientali quali il drenaggio,

il pH e la quantità di materia organica presente (NAS, 1977).

Studi recenti hanno indicato che la concentrazione media in suoli agricoli oscilla tra 2 e 10 $\mu\text{g/g}$ di peso secco (Abollino *et al.*, 1996). Concentrazioni elevate sono state invece riscontrate in prossimità di fonderie con valore medio 200 $\mu\text{g/g}$ di peso secco nello strato superficiale (0-5 cm) di terreno. Altre fonti di inquinamento del suolo sono l'estrazione di minerali contenenti Cu l'impiego di fertilizzanti e di pesticidi in agricoltura e lo smaltimento di acque reflue, fanghi urbani ed industriali su terreni.

- Acqua

In corsi d'acqua inquinati sono stati determinati livelli di rame superiori a 100 g/l (Purves, 1987; Sarkar, 1988). Indagini effettuate sui principali fiumi del nostro Paese hanno rilevato un lieve inquinamento da tale metallo in alcuni affluenti del Po come ad esempio il fiume Lambro (Brondi *et al.*, 1986) (Tab.2).

TAB. 2 - CONCENTRAZIONE DI RAME NELLE ACQUE DEI PRINCIPALI FIUMI ITALIANI

| FIUME | CONCENTRAZIONE ($\mu\text{G/L}$) | FIUME | CONCENTRAZIONE ($\mu\text{G/L}$) |
|----------------|---------------------------------------|----------|---------------------------------------|
| Arno | 0,50 | Adige | 0,50 |
| Ombrone | 0,25 | Volturno | 0,50 |
| Tevere | 0,30 | Piave | 0,25 |
| Ticino | 0,30 | Reno | 0,40 |
| Po (Pavia) | 0,60 | Basento | 0,70 |
| Po (Lagoscuro) | 0,45 | Pescara | 1,00 |
| Isonzo | 0,22 | Ofanto | 0,80 |
| Tagliamento | 0,25 | Biferno | 0,60 |

(Brondi *et al.*, 1986)

Il contenuto di Cu nell'acqua potabile è molto variabile, da pochi $\mu\text{g/l}$ a oltre 1 mg/l (Piscator, 1990) e dipende da diversi fattori quali il pH, la durezza dell'acqua e il contenuto di Cu nelle condotte e cisterne impiegate nel trasferimento dell'acqua potabile.

3.12.5 - BIOACCUMULO

- Vegetali

Il rame in piccole quantità è essenziale per lo sviluppo delle piante, ma in concentrazioni più elevate di 0,3 mg/l può risultare dannoso anche se l'entità del danno varia sensibilmente da coltura a coltura (Woolhouse, 1983).

L'erba medica e le leguminose in genere sono relativamente ricche di rame. Il tenore di Cu nelle piante varia da 60 a 240 ppm, una concentrazione cioè superiore a quella che si riscontra nel terreno, il che rivelerebbe nei vegetali un singolare processo di accumulo di questo elemento (Rotini, 1984).

- Animali

Tra gli organismi marini che accumulano rame si annoverano i mitili, le ostriche e diverse specie di crostacei, mentre gli animali terrestri ne accumulano riguardevoli quantità nel fegato (NAS, 1977).

- Uomo

L'assorbimento del rame nel corpo umano avviene principalmente lungo il tratto gastrointestinale. Lo stomaco e tutte le parti dell'intestino tenue, particolarmente la parte superiore di quest'ultimo, assorbono gran parte del rame ingerito. Dopo l'assorbimento intestinale, il rame si distribuisce nel plasma legandosi all'albumina e, in piccola parte, ad

aminoacidi e a piccoli peptidi. Successivamente, in poche ore, il 60-90% del Cu assorbito viene depositato nel fegato, dove circa l'80% è legato a particolari proteine denominate metallotioneine (Tab. 3). Concentrazioni di Cu relativamente alte si ritrovano, oltre che nel fegato, anche nel cervello, nel rene e nel cuore. Il contenuto medio di rame nell'adulto è di circa 72 mg (CEC, 1979). L'escrezione del rame avviene attraverso il fegato con la bile ed è evacuato con le feci. L'emivita del Cu nell'organismo è di circa 40 giorni.

TAB. 3 - CONTENUTO DI CU IN ORGANI E TESSUTI UMANI

| ORGANI E TESSUTI UMANI | µG/G |
|------------------------|--------------|
| Polmone | 2,20 - 0,20 |
| Fegato | 14,70 - 3,90 |
| Rene | 2,10 - 0,40 |
| Capelli | 0,22 - 0,30 |
| Cervello | 5,60 - 0,20 |
| Muscolo | 0,70 - 0,02 |

(Underwood, 1977)

3.12.6 - ALIMENTI E BEVANDE

Negli alimenti il contenuto di Cu è molto variabile: da 20 a 400 µg/g di peso secco. I crostacei, specialmente le ostriche ed alcuni organi di animali, come ad esempio il fegato di manzo o di pecora, sono particolarmente ricchi in rame. Anche le noci, legumi ed altra frutta secca ne contengono una certa quantità (Underwood, 1977) (Tab. 4).

TAB. 4 - CONTENUTO DI RAME IN ALCUNI ALIMENTI NON CONTAMINATI

| ALIMENTI | CONTENUTO (MG/KG PESO FRESCO) |
|-----------------------|-------------------------------|
| Latte di mucca | 0,05 - 0,20 |
| Latte di bufala | 0,25 - 0,78 |
| Latte di pecora | 0,07 - 0,08 |
| Carni di varia specie | 1,00 - 5,00 |
| Vino | 0,05 - 0,50 |
| Birra | tracce - 0,02 |
| Uovo | 1,00 - 2,00 |
| Mitili | 30 - 60 |
| Ostriche | 90 - 140 |

(Cerutti, 1989)

3.12.7 - TOSSICOLOGIA

- Intossicazione acuta

L'ingestione di sali di rame provocano un'intossicazione acuta con infiammazione intensa del

tratto gastro-intestinale accompagnata da dolore, vomito e diarrea. Possono sopravvenire convulsioni, necrosi epatica e renale (Bozza Marrubini *et al.*, 1987). L'ingestione di una dose dell'ordine di 10 grammi di solfato (CuSO_4) o di ossido (CuO) provoca un'intossicazione grave e mortale con gastroenterite, disidratazione e shock. Alcuni casi di intossicazione da rame, dovuti a un trattamento per le bruciature con composti del rame, hanno evidenziato una necrosi epatica centrolobulare (Chuttani *et al.*, 1965). Altri casi di intossicazione contratti in seguito a trattamento per le ustioni o per uso di attrezzature da dialisi contenenti rame, hanno dato luogo ad anemia emolitica (Manzer e Schreiner, 1970). Inoltre sono state osservate lesioni polmonari nei viticoltori che impiegavano del solfato di rame (polvere di Bordeaux) in forma di spray come fungicida.

- Intossicazione cronica

Il quadro clinico nell'intossicazione cronica consiste in un esordio insidioso con i seguenti sintomi generali: debolezza, perdita di appetito, perdita di peso e poi progressivamente comparsa di dispnea e tosse. E' stata inoltre osservata un'elevata incidenza di cancro polmonare tra i fonditori di Cu, e di cancro allo stomaco in soggetti che vivono in regioni con alta percentuale Zn/Cu nel suolo; tuttavia l'evidenza epidemiologica non è ancora stata confermata da indagini sperimentali (Klaassen, 1995).

Il rame produce una colorazione dei tegumenti, degli annessi cutanei e dei denti, può anche causare una dermatite detta "*scabbia da rame*" e turbe trofiche della mucosa nasale (Saltzer and Wilson, 1968).

3.12.8 - VALUTAZIONE DEL RICHIO AMBIENTALE

Il rame è particolarmente diffuso nelle zone montane alpine e appenniniche d'Italia dove si trova sotto forma di composti insolubili, rappresentati da solfuri, solfati, fosfati, carbonati, ossidi e silicati, i quali hanno i loro giacimenti in corrispondenza di suoli a scambio ionico e ad elevata alterazione che contribuiscono a trasformare i composti ridotti in composti ossidati. Le zone a rischio di contaminazione naturale sono, pertanto, molto limitate.

Anche le aree vulcaniche del Vesuvio e dell'Etna si possono ritenere potenzialmente a rischio, poiché le rocce effusive sono arricchite di alogenuri di Cu, che sono molto solubili nelle acque circolanti, sebbene si debba tenere in considerazione che i terreni vulcanici di queste zone, particolarmente porosi, facilitano fenomeni di ossidazione e quindi di segregazione.

3.12.9 - VALUTAZIONE DEL RICHIO PER LA SALUTE UMANA

I neonati ed i bambini sono sensibili agli effetti del rame, come è stato messo in evidenza dall'incidenza di cirrosi infantile e da referti di intossicazione da rame, contratti in India da bambini piccoli che avevano bevuto latte bollito e conservato in recipienti di ottone. Questo rischio per gli infanti, si pensa sia dovuto al fatto che nei primi anni di vita le concentrazioni epatiche di rame sono normalmente molto elevate e, alla nascita i meccanismi omeostatici non sono completamente sviluppati (Goyer, 2000).

Il rame è considerato un elemento essenziale nel metabolismo umano, avendo un ruolo importante nella formazione degli eritrociti, nello sviluppo osseo, del sistema nervoso centrale e del tessuto connettivo (WHO, 1984; 1996).

La presenza nell'aria rurale ed urbana rispettivamente con valori di 0,02 e 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ è ininfluente sul fabbisogno corporeo di rame, in quanto esso viene assunto principalmente con la dieta. Infatti è stato stimato che con gli alimenti se ne assumono 2000 $\mu\text{g}/\text{giorno}$, di cui solo 630 vengono assorbiti a livello gastrointestinale, che rappresenta la quantità ottimale per soddisfare le esigenze metaboliche dell'organismo umano. D'altro canto, se pur raramente, possono verificarsi intossicazioni da rame dovute ad ingestione eccessiva e continuata di alimenti troppo ricchi di tale elemento (molluschi e crostacei). Anche l'acqua potabile potrebbe indurre effetti avversi qualora il suo contenuto in essa di rame fosse superiore ad 1mg/l (WHO, 1984). A tale proposito la normativa attualmente vigente (DL 236 del 1988) stabilisce che il CMA, cioè la concentrazione massima ammissibile, corrisponda a 1 mg/l e che l'obiettivo a lungo termine cui adeguarsi sia il valore guida di 0,1mg/l

3.13 - TITANIO (Ti)

3.13.1 - INTRODUZIONE

Il titanio è largamente distribuito nella crosta terrestre. Esso trova impiego in vari settori industriali e in campo medico, specialmente per la sua resistenza alla corrosione e per la sua inerzia.

Lo si ritrova nell'aria di città, nei fiumi, nell'acqua potabile e lo si è rilevato negli alimenti, ma non sembra che svolga alcuna azione fisiologica sull'organismo.

3.13.2 - CARATTERISTICHE FISICO-CHIMICHE

È l'elemento chimico di numero atomico 22, simbolo Ti e peso atomico 47,9.

È un metallo dal colore grigio-argento che fonde alla temperatura di 1660° C e bolle a 3287° C.

3.13.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

Nell'atmosfera di regioni remote (Antartide) le concentrazioni di titanio risultano inferiori a 0,020 ng/m³ (Nriagu and Davidson, 1986). Esso viene disperso nell'ambiente principalmente attraverso le polveri sollevate dal vento e dalle emissioni vulcaniche.

- Suolo

Il titanio è un elemento di transizione con caratteristiche metalliche che, dopo il ferro, è il più abbondante in natura (0,58% della crosta terrestre) trovandosi principalmente sotto forma di biossido (TiO₂) con tre forme di cui il rutilo è la principale, mentre anatasio e brookite sono più rare. Altri composti importanti sono l'ilmenite (FeTiO₃) e la perowskite (CaTiO₃).

L'ilmenite si forma per segregazione diretta nel magma; può essere presente in grandi quantità in molte sabbie fluviali e costiere come minerale pesante di sedimenti clastici trasportati a grandi distanze dall'azione del fiume e del mare.

- Acqua

La concentrazione media di Ti nell'acqua di mare è 0,001 mg/l (Wenning and Kirsch, 1988).

Il biossido e i metatitanati sono insolubili in acqua, tuttavia il titanio può essere presente in tracce nelle acque minerali:

la sua presenza proviene dalla lisciviazione di rocce eruttive o metamorfiche o di filoni metalliferi contenenti i relativi minerali.

3.13.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Estrazione

I minerali principali per l'estrazione del titanio sono il rutilo e l'ilmenite. Il titanio viene ottenuto allo stato metallico dopo trasformazione in tetracloruro per riscaldamento del biossido con carbone in corrente di cloro. Il tetracloruro viene infine ridotto con magnesio o sodio fusi in atmosfera di argon.

TAB. 1 - PRODUZIONE DELLE OFFICINE METALLURGICHE

| NATURA DEI PRODOTTI | NUMERO DELLE OFFICINE | QUANTITÀ (T) |
|------------------------|--------------------------|-----------------|
| Lega ferro-titanio | 10 | 2.291 |

Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato - Direzione Generale delle Miniere - Corpo delle Miniere.
Relazione sul servizio minerario e statistica delle industrie estrattive in Italia nell'anno 1985. n° 107, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma, 1990.

- Usi

Il titanio presenta proprietà meccaniche simili a quelle dell'acciaio pur essendo molto più leggero e viene impiegato principalmente nei seguenti settori produttivi:

- Strumenti chirurgici e di precisione
- Industria cartaria (biossido di titanio)
- Industria tessile (opacizzante: biossido di titanio)
- Pigmenti ("bianco di titanio : ossido di titanio + solfato di bario e ossido di zinco)
- Industria chimica (catalizzatore: tricloruro di titanio)
- Industria conciaria (sali di titanio)

Leghe

- Leghe per oreficeria
- Leghe per l'industria aerospaziale e automobilistica
- Acciai legati (contenuto di titanio pari a 0,05%)

Distribuzione ambientale**- Aria**

Le concentrazioni nell'aria di aree non urbane variano da 0,003 a 0,018 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ mentre in aree urbane i livelli si aggirano tra lo 0,01 e lo 0,07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Livelli più elevati (0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) sono stati registrati in aree urbane industrializzate del Giappone (Nordman and Berlin, 1990).

- Suolo

I suoli contengono generalmente tra lo 0,3 e il 6% di Ti. Tuttavia vi sono suoli con contenuto eccezionalmente elevato di titanio, sino al 10% (Nordman and Berlin, 1990). Inoltre in vicinanza di impianti termoelettrici che bruciano carbon fossile si possono avere livelli elevati nel suolo circostante per ricaduta delle ceneri aerodisperse (Heit, 1977).

- **Acqua**

Indagini effettuate su corsi d'acqua del Canada e USA hanno evidenziato concentrazioni di Ti che variavano tra 2 e 107 µg/l (Nordman and Berlin, 1990), mentre l'acqua potabile conteneva una concentrazione media di 2 µg/l (0,5 - 15 µg/l).

3.13.5 - BIOACCUMULO

- **Vegetali**

Il titanio viene scarsamente assorbito dalle radici delle piante. Livelli di circa 1 mg/kg peso secco sono stati riportati per una gran varietà di vegetali. Concentrazioni più elevate sono state riscontrate in prodotti agricoli (lattuga, mais ed altri vegetali) in aree contaminate da deposizione di ceneri volatili (Schroeder *et al.*, 1963)

- **Animali**

Il contenuto in titanio negli animali varia in relazione all'ambiente in cui vivono e più specificamente al tipo di dieta (Underwood, 1977).

- **Uomo**

Il contenuto corporeo di titanio è di circa 15 mg, ed è localizzato per la maggior parte nei polmoni, probabilmente come conseguenza dell'inalazione diretta, dove tende a rimanere per lunghi periodi (Vanoeteren and Cornelis, 1986).

3.13.6 - ALIMENTI E BEVANDE

Abbondante nella crosta terrestre ed in tutti i terreni, il Ti presenta notevoli oscillazioni nei tessuti animali e vegetali (Tab. 2).

TAB. 2 - CONTENUTO DI TI IN ALCUNI ALIMENTI

| ALIMENTI | CONTENUTO (MG/KG PESO FRESCO) | ALIMENTI | CONTENUTO (MG/KG PESO FRESCO) |
|-----------------|--|--------------------|--|
| Arancia | 0,60 | Cervello (montone) | 20 |
| Patata | 1,80 | Fegato (vitello) | 2 |
| Lenticchia | 3,00 | Carne (coniglio) | 5 |
| Carota | 4,50 | Molluschi | 5 - 30 |
| Spinacio | 12,0 | | |

(Cerutti, 1989)

Il titanio è consentito in USA sotto forma di biossido (TiO₂), come agente della colorazione

molto bianca desiderata per la mozzarella e formaggi simili ottenuti da latte di mucca; infatti il latte di vacca contiene, al contrario di quello di bufala, carotenoidi che disturberebbero il “candore” di questi formaggi freschi.

3.13.7 - TOSSICOLOGIA

- Intossicazione acuta

L'inalazione di fumi o polveri di Ti inducono infiammazione delle vie respiratorie con sviluppo di laringostenosi (Klaassen, 1995). Non vi è evidenza che il Ti e i suoi composti abbiano qualsiasi effetto mutageno, teratogeno o cancerogeno per l'uomo (Valentin and Schaller, 1983).

- Intossicazione cronica

Da indagini epidemiologiche sembra che l'inalazione di Ti in polvere non provochi fibrosi polmonare. Nessun cambiamento di tipo patologico è stato diagnosticato in soggetti che erano stati esposti per lungo tempo a polveri contenenti Ti. Tuttavia è stato riferito che, in seguito all'inalazione di Ti, per esposizione ai pigmenti di biossido di Ti, si è manifestata una leggera fibrosi del tessuto polmonare, anche se il danno arrecato non era invalidante (Klaassen, 1995).

3.13.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE

Il titanio è abbastanza diffuso in Italia, ma il suo comportamento nell'ambiente è strettamente associato al clima e al tipo di suolo presenti nelle zone dei giacimenti. Nell'Italia settentrionale tali giacimenti si trovano al di sotto di suoli fortemente acidi, di tipo podzolico, delle Alpi: questi suoli, ben drenati, hanno un orizzonte di accumulo di ossidi di metallo particolarmente stabili e insolubili. Queste zone, pertanto, non rappresentano alcun rischio di contaminazione ambientale naturale da Ti e sono presenti in Valle d'Aosta, nel Piemonte e nella Lombardia settentrionali, e in Alto Adige. Al contrario, i giacimenti dell'Italia centro-meridionale si trovano in prevalenza al di sotto di suoli a scambio ionico alterazione di minerali tra cui il rutilo e altri ossidi di Ti offrono buona resistenza, restando stabilmente legati alle componenti solide del suolo, mentre i silicati di Ti subiscono idrolisi e possono contaminare le falde: nella zona dei vulcani laziali sono state trovate tracce di Ti in alcune sorgenti oligominerali. In ogni caso, il Ti non costituisce in natura un indicatore di impatto ambientale, mentre lo diventa qualora provenga da fonti antropogeniche, in quanto le sue concentrazioni possono aumentare significativamente.

3.13.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA

In riferimento ai dati reperibili in letteratura si può ritenere che il titanio sia da considerarsi un elemento che non costituisce rischio per la salute umana della popolazione professionalmente non esposta.

3.14 - VANADIO (V)

3.14.1 - INTRODUZIONE

Il vanadio fu scoperto nel 1801 da Manuel del Rio che, mentre cercava minerali di piombo, isolò un nuovo elemento che chiamò "eritromio". Basandosi su ipotesi erranee, del Rio concluse di aver scoperto un'altra forma di cromo. In seguito, nel 1839, lavorando con scorie di ferro, lo scienziato svedese Nils Sefstrom isolò il V, attribuendogli questo nome in onore della dea norvegese Vanadis. Infine, durante quello stesso anno, il nome fu confermato definitivamente allorché Friedrich Wohler concluse che il vanadio e l'eritromio erano lo stesso elemento; comunque solo nel 1927 due inglesi, J.M. Maeder e M.N. Rich, riuscirono a produrre vanadio puro al 99,7% adatto per uso industriale.

Sebbene sia stato dimostrato che il V costituisce un elemento essenziale sia per i polli che per i ratti, la sua importanza nell'uomo non è stata provata. Si ritiene che sia molto improbabile che possano insorgere sintomi d'intossicazione in seguito ad un'assunzione con la normale alimentazione (WHO, 1996).

Sono state riferite deboli correlazioni statistiche tra esposizione collettiva a composti del V nell'aria e mortalità per cancro polmonare, polmonite e bronchite ed anche tra questo tipo di esposizione e l'incidenza di miocardiopatie e nefropatie (Klaassen, 1995). Tuttavia, a causa della mancanza di prove statistiche convincenti, questi dati epidemiologici dovrebbero essere interpretati con cautela. Sono stati altresì riportati effetti nocivi per la salute da esposizione occupazionale a concentrazioni relativamente elevate (dell'ordine di mg/m^3) di alcuni composti del V presenti nell'aria (Rubino e Pettinati, 1992).

3.14.2 - CARATTERISTICHE FISICO-CHIMICHE

E' l'elemento chimico di simbolo V, numero atomico 23 e di peso atomico 50,95. E' un metallo di colore bianco simile all'antimonio. Fonde alla temperatura di 1.735°C e bolle a 3.000°C . Il metallo è resistente all'acido cloridrico e solforico, ma viene rapidamente disciolto dall'acido nitrico e perclorico.

3.14.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

Le principali fonti naturali del V presente nell'aria sono costituite dai fenomeni che agiscono sulla crosta terrestre e dalle emissioni vulcaniche. E' stato stimato che l'emissione annuale totale sia dell'ordine di 65×10^3 t/anno (Galloway *et al.*, 1980).

Nell'atmosfera di regioni remote le concentrazioni di vanadio come nel Canada sono risultate inferiori a $0,1 \text{ ng/m}^3$ (Nriagu and Davidson, 1986) (Tab. 1).

TAB. 1 - ORIGINI NATURALI DELLE EMISSIONI DO V NELL'ATMOSFERA

| ORIGINE | FLUSSI (6×10^9 /ANNO) |
|-------------------------------|------------------------------------|
| Polveri trasportate dal vento | 25 |
| Emissioni vulcaniche | 4,5 |
| Attività biologica naturale | 17 |
| Incendio di foreste | 35 |
| Aerosol marino | 15 |
| Totale | 65 |

(Galloway *et al.*, 1980)

- Suolo

Il vanadio è un elemento di transizione con caratteristiche metalliche che si trova in natura (0,016% della crosta terrestre) principalmente come solfuro (patronite), come clorovanadato (vanadinite) e come vanadato di potassio e uranile (carnotite). L'elemento è particolarmente concentrato nel basalto (circa $250 \mu\text{g/g}$), con concentrazioni molto più basse nel granito (circa $20 \mu\text{g/g}$) (Taylor, 1964). E' rinvenibile sulla crosta terrestre in forma di sali relativamente insolubili, di solito nella forma trivalente.

- Acqua

La concentrazione media di V nell'acqua di mare è $0,002 \text{ mg/l}$, nelle acque dolci superficiali è $0,006 \text{ mg/l}$ (Davis and Bennett, 1983).

Sembrerebbe, come per la maggior parte degli altri elementi, che i fondali oceanici costituiscano il principale sito di raccolta del V nel ciclo globale dell'elemento.

Il vanadio ha notevole inerzia chimica, per cui non viene attaccato dall'aria e dall'acqua; pertanto non forma con facilità ossidi che comunque sono poco solubili in acqua.

Questo elemento può essere presente in tracce nelle acque minerali: la sua presenza proviene

dalla lisciviazione di rocce eruttive o metamorfiche o di filoni metalliferi contenenti i relativi minerali.

3.14.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Estrazione

Il vanadio è generalmente preparato come lega ferro-vanadio per riduzione del pentossido (V_2O_5) con ferro-silicio nel forno elettrico in assenza d'aria. Il metallo puro può essere ottenuto riducendo il tetracloruro (VCl_4) con idrogeno in atmosfera d'argon a 680 – 700° C

Lo si ottiene pure per raffinazione dei residui del petrolio. I maggiori produttori di V sono gli USA, la Russia, il Sud Africa e la Finlandia. La produzione mondiale annua si aggira intorno alle 40.000 t (Tab.2).

TAB. 2 - PRODUZIONE DELLE OFFICINE SIDERURGICHE

| NATURA DEI PRODOTTI | NUMERO DELLE OFFICINE | QUANTITÀ (T) |
|---------------------|--------------------------|-----------------|
| Lega ferro-vanadio | 10 | 9 |

Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato - Direzione Generale delle Miniere - Corpo delle Miniere.
Relazione sul servizio minerario e statistica delle industrie estrattive in Italia nell'anno 1985. n° 107, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma, 1990.

- Usi

Più del 90% del V prodotto viene consumato nella produzione di leghe ferrose ed acciai speciali. Il V possiede una buona resistenza strutturale e una bassa sezione d'urto ai neutroni prodotti nella reazione di fissione, rendendolo adatto alle applicazioni di fisica nucleare. Nell'industria chimica, i composti di V vengono impiegati come catalizzatori nell'ossidazione di numerosi composti organici. Il V viene altresì usato in fotografia, nella preparazione di ceramiche e soprattutto come colorante. L'industria del vetro impiega sali di V come coloranti e come mezzo per impedire la trasmissione dei raggi UV.

Distribuzione ambientale

- Aria

Le principali sorgenti antropogeniche di immissione di V nell'atmosfera rientrano in due principali categorie: processi di combustione contenenti V (petrolio e carbone) e processi che impiegano V e i suoi composti come materia prima. La prima comprende la fonte più consistente e più diffusa (EPA, 1977). E' stato stimato che circa 200×10^3 t di V entrano nell'ambiente ogni anno in conseguenza di attività umane (Galloway *et al.*, 1980).

Il contenuto di V nel carbone risulta di circa 25 $\mu\text{g/g}$ negli USA (NRCC, 1980). Oltre alla sua presenza nel carbone, tutti i tipi di greggio contengono una certa quantità di V (1-200 $\mu\text{g/g}$) (NAS, 1974). L'elemento è presente nel petrolio sotto forma di diversi complessi tra cui il più comune è costituito dalle porfirine; allorché il greggio venga sottoposto alla lavorazione e raffinato a scopo commerciale, quasi tutto il V viene trattenuto nel residuo. Esso costituisce la parte terminale pesante del processo di distillazione e può contenere concentrazioni che oscillano tra i e 60 g/kg (Fischer, 1975). Il contenuto di V nei residui varia in funzione di diversi fattori, come ad esempio l'origine del greggio dal quale sono stati ottenuti e la quantità della lavorazione cui è stato sottoposto il combustibile finale per ottenere un livello accettabile di zolfo. Indagini effettuate in diverse epoche indicano che la concentrazione media del V nell'aria di aree rurali ed urbane oscillano tra 0,5 e 2 ng/m^3 (Sugimae and Hasegawa, 1973; Bengtsoon and Tyler, 1976; Nriagu and Davidson, 1986). In particolar modo le concentrazioni più elevate sono riscontrabili in aree a clima freddo a causa del maggior consumo di combustibile (Lee *et al.*, 1972). Ad esempio, in alcune città degli USA sono state riscontrate concentrazioni superiori a 100 ng/m^3 (Bengtsson and Tyler, 1976). Altri dati, ottenuti da uno studio protrattosi per 5 anni in 4 città belghe, hanno mostrato delle medie annuali di 41-107 ng/m^3 (Kretzchmar *et al.*, 1980).

- Suolo

Nel suolo la sorgente primaria del V è la roccia madre, dalla quale origina il suolo stesso, ed i livelli presenti sono dipendenti in gran parte da eventi fisici, chimici e biologici coinvolti nella trasformazione della roccia in suolo (NRCC, 1980). Le concentrazioni di V oscillano tra i 5 e i 140 mg/kg sebbene valori più elevati (500 mg/kg) siano riscontrabili in aree contaminate (Abollino *et al.*, 1996a). Una recente indagine nei terreni della provincia di Reggio Emilia ha evidenziato un valore medio di V pari a 83 mg/kg di sostanza secca (Abollino *et al.*, 1996b).

- Acqua

Alti livelli di V in acque di superficie sono stati riscontrati in vicinanza di impianti di lavorazione di minerali uranio-vanadio (Davies and Bennett, 1983).

Un'indagine condotta sui principali fiumi italiani ha evidenziato bassi livelli di elemento nelle acque con una concentrazione media di 0,2 $\mu\text{g/l}$ (Brondi *et al.*, 1986) (Tab. 3).

TAB. 3 - CONCENTRAZIONE DI V NELLE ACQUE DEI PRINCIPALI FIUMI ITALIANI

| FIUME | CONCENTRAZIONE ($\mu\text{G/L}$) | FIUME | CONCENTRAZIONE ($\mu\text{G/L}$) |
|----------------|---------------------------------------|----------|---------------------------------------|
| Arno | 0,4 | Adige | 0,2 |
| Ombrone | 0,3 | Pescara | 0,2 |
| Tevere | 0,35 | Piave | 0,2 |
| Ticino | 0,8 | Reno | 0,2 |
| Po (Pavia) | 0,2 | Basento | 0,2 |
| Po (Lagoscuro) | 0,2 | Volturno | 0,35 |
| Isonzo | 0,2 | Ofanto | 0,2 |
| Tagliamento | 0,2 | Biferno | 0,2 |

(Brondi et al., 1986)

Nell'acqua potabile sono state invece riscontrate concentrazioni medie di V di 4,3 $\mu\text{g/l}$ (Durfor and Becker, 1963); il 90% dei campioni analizzati contenevano meno di 10 $\mu\text{g/l}$ e il livello massimo riscontrato di V è stato di 70 $\mu\text{g/l}$. Belies (1978) ha osservato che l'acqua potabile poteva contenere da 1 a 6 $\mu\text{g/l}$, mentre il NAS (1974) riporta che la concentrazione di V in acque destinate ad uso potabile può oscillare da valori non determinabili a 200 $\mu\text{g/l}$. Poiché la concentrazione nell'acqua dolce dipende fondamentalmente dalla quantità di V nel suolo e nelle rocce circostanti (come conseguenza della lisciviazione, ecc.) non è sorprendente trovare che le concentrazioni differiscono sensibilmente a seconda della zona geografica (NAS 1974; EPA 1977). In Italia indagini su alcuni corpi idrici ad uso potabile hanno evidenziato in alcune acque della regione Lazio valori elevati pari a 14 $\mu\text{g/l}$ (Tab. 4).

TAB. 4 - CONTENUTO DI V IN DIVERSI CORPI IDRICI DI ALCUNE REGIONI ITALIANE

| REGIONE | CONCENTRAZIONE MINIMA ($\mu\text{G/L}$) | CONCENTRAZIONE MASSIMA ($\mu\text{G/L}$) |
|--------------------|--|---|
| Lazio | 0,18 | 14 |
| Lombardia (Milano) | 0,21 | 1,48 |
| Sicilia | 0,11 | 4,60 |
| Puglia | 0,34 | 4,60 |
| Veneto (Agordino) | 0,01 | 2,34 |

(Brondi et al., 1986)

3.14.5 - BIOACCUMULO

- Vegetali

L'assunzione di V da parte delle piante è probabilmente un processo passivo che, in condizioni normali, coinvolge il metallo che viene estratto dalle soluzioni nel suolo in forma di VO^{-3} o VO^{+2} (Hopkins et al., 1977). Le concentrazioni più elevate sono riscontrabili nelle radici delle piante e di solito corrispondono alle concentrazioni misurabili nel suolo circo-

stante. Esistono ampie variazioni inter- e intraspecie nel contenuto totale di V nelle piante. La concentrazione media di V nei vegetali in località non inquinate è stata stimata intorno a 0,5-2 µg/g di peso secco (EPA, 1977).

- Animali

In alcune specie animali il V può raggiungere elevate concentrazioni; ad esempio Manskaya e Brozdova (1968) hanno osservato che alcuni invertebrati marini come le ascidie (sottotipo Tunicati) e le oloturie (tipo Echinodermi) contenevano una quantità di V 10.000 volte superiore a quella presente nell'acqua nella quale vivono. Nelle ascidie, speciali cellule di colore verde, presenti nel sangue e chiamate vanadociti, concentrano l'elemento. Il V in queste cellule è allo stato trivalente, complessato con anelli pirrolici, ed è associato a concentrazioni di solfati insolitamente elevate in ambiente acido (Levine, 1961). Sebbene il complesso con il V non sembri giocare un ruolo nel trasporto dell'ossigeno, esso può essere coinvolto in reazioni redox che hanno luogo nel plasma e nella formazione della tunica.

- Uomo

L'assorbimento gastrointestinale di composti del V ingenti è di solito irrilevante. Si ritiene che esso si aggiri attorno allo 0,5% della quantità ingerita. Nel tratto respiratorio, la deposizione di particelle di V è maggiore per la frazione comprendente le particelle di dimensioni dell'ordine submicronico e la deposizione intrapolmonare aumenta al diminuire della dimensione della particella. Se le specie di V depositate sono solubili, esse vengono assorbite rapidamente.

Una volta assorbito, il V si distribuisce nel plasma e studi sperimentali hanno dimostrato che in genere il polmone, il rene e il fegato accumulano i più alti livelli di V (Lagerkvist and Vouk, 1990).

Il compartimento corporeo dove si ha il maggiore accumulo è il tessuto adiposo, ma anche i denti e le ossa danno un certo contributo al contenuto corporeo (Goyer, 2000).

Il vanadio viene escreto dall'organismo soprattutto per mezzo delle feci come V non assorbito mentre quello assorbito lo è principalmente per via urinaria. E' stato calcolato che il 70% della quantità assorbita viene escreto direttamente e che il V depositato in organi e tessuti viene trattenuto con un'emivita di circa 28 anni (Tab. 5).

TAB. 5 - CONTENUTO DI V IN ORGANI E TESSUTI DI SOGGETTI NON ESPOSTI

| PROFESSIONALMENTE | |
|-----------------------------------|----------------------------|
| ORGANI E TESSUTI UMANI | NG/G PESO UMIDO |
| Polmone | 0,01 - 10 |
| Rene | 3,3 |
| Fegato | 7,5 |
| Muscolo | 0,5 |

(Lagerkvist and Vouk, 1990)

3.14.6 - ALIMENTI E BEVANDE

I dati riguardanti i livelli di V negli alimenti sono limitati. Ad esempio 4 diverse indagini hanno riportato concentrazioni estremamente diverse di vanadio nei piselli, cioè 4 - 60 ng/g; 186 ng/g; <30 ng/g e <0,1 ng/g (WHO, 1973). Le concentrazioni di V nelle patate oscillano invece da 1 a 6 ng/g (Byrne and Kosta, 1978) e 1.500 ng/g (Schoeder *et al.*, 1963). Il vanadio ha un'affinità naturale per i grassi e gli oli; alimenti ricchi di olio ne presentano elevate concentrazioni (Goyer, 2000). Sebbene la presenza di V negli alimenti non sia uniforme, sembra comunque che l'assunzione con la dieta sia piuttosto regolare (Goyer, 1995) (Tab. 6).

TAB. 6 - CONTENUTO DI V IN ALCUNI ALIMENTI

| ALIMENTO | MG/KG (PESO SECCO) |
|-----------------|---------------------------|
| Pesce | 0,14 |
| Molluschi | 0,7 |
| Crostacei | 0,4 |
| Funghi | 0,67 |

(Newland, 1982)

3.14.7 - TOSSICOLOGIA

- Intossicazione acuta

L'intossicazione acuta da V provoca disturbi a carico del sistema nervoso, paralisi degli arti inferiori, difficoltà respiratorie, convulsioni, enteriti emorragiche ed infine morte. Tra i composti di V, assunti in dosi sufficientemente elevate e tali da provocare un'azione tossica, i più attivi sono il metavanadato d'ammonio e l'anidride vanadica. Per l'uomo la dose tossica di questi composti sembra aggirarsi sui 100-120 mg somministrati per via ipodermica. Studi biochimici e farmaco-logici sul vanadio hanno dimostrato che questo metallo possiede proprietà inibitrici sul complesso enzimatico, che regola il trasporto attivo di Na⁺ e K⁺ attraverso la membrana cellulare (Klaassen, 1995).

Nulla di preciso si sa riguardo alla dose tossica quando queste sostanze vengono introdotte per altre vie.

- Intossicazione cronica

Nell'intossicazione cronica di polveri contenenti V si verificano generalmente effetti sull'apparato respiratorio con irritazione nasale ed epistassi, bronchiti ed enfisema polmonare, mentre a livello nervoso si manifestano effetti neurotossici sul centro vasomotorio e sul controllo nervoso della contrazione cardiaca, con riduzione complessiva della funzionalità cardiaca (Lauwerys, 1980). Recentemente è stato osservato che il V esercita effetti allergici ed infiammatori (Kitani *et al.*, 1998).

3.14.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE

Il vanadio è presente in Italia solo in piccole concentrazioni e sempre come vanadato nella zona di ossidazione dei giacimenti di piombo, in corrispondenza di rocce mafiche effusive. Tali zone presentano, nella quasi totalità dei casi, suoli ad elevata alterazione dei silicati per idrolisi e ossidazione e, tuttavia, dal momento che i vanadati sono difficilmente alterabili, questo elemento non è riscontrabile nelle acque circolanti, ad eccezione di alcune sorgenti oligominerali della zona degli antichi vulcani laziali ove è stato rilevato in tracce. Questo elemento, pertanto, non costituisce alcuna fonte di contaminazione naturale della biosfera, a causa sia della sua scarsa solubilità e del lento trasferimento nell'idrosfera.

Le attività antropiche rappresentano, di conseguenza, le uniche fonti potenziali di inquinamento ambientale locale da vanadio.

3.14.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA

E' stato stimato che nei soggetti residenti in zone rurali il contenuto corporeo medio di V è di circa 100 µg di cui l'80% proviene dalla dieta, mentre nei soggetto che vivono in ambiente urbano il contenuto medio è circa il doppio. E' interessante rilevare che la via inalatoria assume una grande importanza nell'assunzione di questo elemento. Attualmente non è ancora stato stabilito un limite di concentrazione tollerabile per la popolazione in generale. D'altro canto è stato osservato che un'assunzione di 10 mg di V provoca evidenti effetti tossici sull'organismo, per cui la dose di vanadio assunto con la dieta deve essere sicuramente di molto inferiore ai 10 mg/giorno (WHO, 1996).

ZINCO (ZN)

3.15.1 - INTRODUZIONE

Lo zinco come metallo fu descritto per la prima volta nel 1597 sebbene probabilmente sia stato estratto dai cinesi ed usato come lega con il rame nella fabbricazione dell'ottone da tempi remotissimi.

Lo zinco è indispensabile per l'accrescimento, la maturazione sessuale e la normale funzionalità di tutti gli organismi viventi.

Sono noti più di ottanta metallocoenzimi a base di questo oligoelemento presenti nel fegato, nel pancreas, nella prostata ed in altri organi, implicati in svariati processi biologici riguardanti il metabolismo glucidico, protidico e lipidico nonché quello ormonale e della vitamina A (Goyer, 1995).

Impiegato da secoli in modo empirico sotto forma soprattutto di solfato, specialmente per applicazioni topiche, veniva considerato atossico per l'uomo. Solamente nel 1883 Spillman segnalò che elevate dosi di alcuni sali di Zn possedevano un'azione corrosiva sulla mucosa del tubo digerente. Successivamente segnalò nel 1911 un numero notevole di decessi conseguenti all'assunzione per via orale di solfato e di solfuro di Zn incidentalmente o per scopi suicidi ed omicidi. Webster nel 1930 riportò un incidente nel quale circa 200 soggetti manifestarono segni di grave gastro-enterite acuta con nausea, vomito e diarrea sanguinolenta in seguito ad ingestione di mele fatte cuocere in un contenitore di ferro zincato. Tuttavia il rischio tossicologico più importante dello Zn proviene dall'inalazione di fumi di ossido di Zn "febbre da fumi di metalli". Lo zinco non è l'unico metallo in grado di provocare questa sintomatologia, che peraltro è stata riportata così di frequente e per tanto tempo associata alla esposizione di Zn, da esser considerata patognomonica (Klaassen, 1995).

3.15.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE

E' l'elemento chimico di simbolo Zn, numero atomico 30 e di peso atomico 65,38. E' un metallo lucido di colore bianco-blu. Fonde alla temperatura di 419,4° C e bolle a 907° C. Insolubile in acqua, ma solubile in acidi ed alcali.

3.15.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO

Distribuzione ambientale

- Aria

Nell'atmosfera di regioni remote le concentrazioni di zinco sono risultate inferiori a 0,5 ng/m³ (Nriagu and Davidson, 1986).

- Suolo

Lo zinco è un metallo di transizione relativamente abbondante in natura ($2,0 \times 10^{-2}$ % della crosta terrestre) e i suoi minerali si trovano in giacimenti localizzati da cui possono essere estratti facilmente. Alcuni giacimenti di zinco possono avere una genesi per metamorfismo di contatto. I minerali più comuni dello zinco sono la blenda o sfalerite (ZnS), la smithsonite ($ZnCO_3$), la calamina ($Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$), la willemite (Zn_2SiO_4) e la zincite (ZnO).

In Italia la zincite o ossido di zinco rappresenta una rarità mineralogica e pertanto non può essere considerata, come in altri paesi, un minerale industriale dello zinco.

La blenda è il più importante minerale dello zinco, ma solo raramente è solfuro di zinco puro: contiene sempre tenori variabili di ferro che nella varietà christophite raggiunge il 26%. Nelle blende dei giacimenti sardi si possono avere anche piccole percentuali di cadmio e germanio. Altri elementi presenti in tracce più o meno sensibili sono indio, gallio, tallio. Questo minerale presenta pure il fenomeno del polimorfismo: se riscaldato fino a 10200 C si trasforma in wurzite che è la fase stabile ad alta temperatura del solfuro di zinco, ma in natura essa è più rara della blenda.

- Acqua

La concentrazione media di Zn nell'acqua di mare è $0,01\text{ mg/l}$, nelle acque dolci superficiali è $<5\text{ mg/l}$ (Elinder, 1990).

Gli alogenuri di zinco, ad eccezione dei fluoruri, sono molto solubili in acqua, i solfuri sono poco solubili, mentre i solfati, i carbonati e i nitrati sono tutti solubili e si idrolizzano più facilmente dei corrispondenti sali di magnesio.

Il significato geologico della presenza di zinco nelle acque minerali, la cui concentrazione varia notevolmente, sarebbe da ricercarsi nell'età dei terreni da cui sgorgano le sorgenti. Questo elemento entra nelle acque circolanti per dilavamento dei minerali che lo contengono, quali blenda e smithsonite, e può subire metilazione.

3.15.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO

Produzione e impieghi contaminanti

- Estrazione

In Italia la produzione di blenda non è trascurabile e proviene soprattutto dalle alpi nord-orientali e dalla Sardegna. I principali minerali industriali dello zinco sono la blenda e i "minerali calaminari", ovvero una miscela di calamina e smithsonite. L'arricchimento del

minerale avviene per flottazione: la frazione costituita da solfuro di zinco viene separata dagli altri composti.

Per l'estrazione dello zinco i minerali vengono prima trasformati per arrostitimento in ossido che è poi ridotto con carbone; la temperatura raggiunta nella riduzione (1100 C) è sufficiente per volatilizzare lo zinco provocandone la distillazione insieme al cadmio che, in genere, lo accompagna.

La produzione mondiale di zinco dalle miniere è di 6.477.000 t/anno, mentre quella in Italia continua a scendere. Nel 1969 l'Italia produceva 213.000 t di minerali di zinco; nel 1996 questa produzione è stata di sole 20.137 t: le miniere italiane ancora attive sono quelle sarde (Nurra e Iglesiente), quella friulana di Raibl e quella toscana di Lanzi.

La produzione mondiale di zinco di fonderia (metallo di 1ª fusione) è di 6.708.000 t anno. In Italia l'industria metallurgica dello zinco è piuttosto stabile da diversi anni: nel 1996 l'Italia ha prodotto 273.037 t di zinco in pani.

TAB.1 - PRODUZIONE DELLE MINIERE E CAVE ATTIVE

| QUALITÀ DEL MINERALE | PROVINCIA | TENORE (%) | QUANTITÀ (1000 T) | QUANTITÀ TOTALE NAZIONALE (1000 T) | NUMERO DELLE MINIERE |
|-------------------------|-----------|---------------|----------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| Blenda | CA | 51,81 Zn | 43 | 78 | 10 |
| | BL | 52,70 Zn | (a) | | 1 |
| | UD | 51,80 Zn | (a) | | 1 |

(a) Dato compreso nel relativo totale nazionale
Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato - Direzione Generale delle Miniere - Corpo delle Miniere.
Relazione sul servizio minerario e statistica delle industrie estrattive in Italia nell'anno 1985. n° 107, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma, 1990.

- Usi

Lo zinco viene impiegato principalmente nei seguenti settori produttivi:

- Industria galvanica ("zincatura")
- Industria vetraria (ossido di zinco)
- Pigmenti ("bianco di zinco": monossido di zinco; "litopone": solfuro di zinco + solfato di bario; "bianco di titanio": ossido di titanio + solfato di bario e ossido di zinco; "giallo di zinco": cromato di zinco)
- Mordenti in tintoria (solfato di zinco)
- Industria farmaceutica (solfato di zinco)
- Edilizia (stucco: gesso, colla, solfato di zinco)
- Disinfettanti (cloruro di zinco)

Leghe

- 1) Lega Cu/Zn (“ottone”)
- 2) Leghe Cu/Ni/Zn per posateria (“alpacca”: contenuto di zinco pari al 20%; “argentana”: contenuto di zinco pari a 25%)
- 3) Leghe Zn/Al/Cu (“Zama”)
- 4) Lega Zn/Al (“zincalio”)

TAB. 2 - PRODUZIONE DELLE OFFICINE METALLURGICHE

| NATURA DEI PRODOTTI | NUMERO DELLE OFFICINE | QUANTITÀ (T) |
|---------------------|-----------------------|--------------|
| Metallo di recupero | 11 | 8.849 |
| Leghe di recupero | 11 | 841 |
| Zinco e derivati | 3 | 204.846 |

Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato - Direzione Generale delle Miniere - Corpo delle Miniere.
Relazione sul servizio minerario e statistica delle industrie estrattive in Italia nell'anno 1985. n° 107, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma, 1990.

Distribuzione ambientale

- Aria

Un'indagine eseguita su 22 città americane ha riscontrato che oltre la metà dei campioni prelevati presentavano concentrazioni che variavano da 0,3 a 49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre tassi più elevati furono riscontrati in aree industrializzate (Bertholf, 1990). Ricerche effettuate in Italia, in alcune città tra cui Padova, hanno evidenziato concentrazioni di Zn nell'aria che variavano da 0,38 a 1,66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mantovani *et al.*, 1992)

- Suolo

Valori tipici di Zn nel suolo si aggirano solitamente tra i 50 e 80 mg/kg (Abollino *et al.*, 1996a). In prossimità di fonderie tuttavia si possono riscontrare nei terreni concentrazioni più elevate pari a 5.000 mg/kg (Purves, 1987).

Indagini eseguite recentemente in alcune regioni d'Italia hanno evidenziato un contenuto di zinco che mediamente variava tra i 2 e i 30 mg/kg (Tab. 3).

TAB. 3 - CONCENTRAZIONI DI ZN NEI TERRENI (MG/KG DI SOSTANZA SECCA)

| TERRENO | VALORE MINIMO | VALORE MAX | VALORE MEDIO |
|------------------------------------|------------------|---------------|-----------------|
| Friuli in pianura | 15 | 111 | 63,9 |
| Province di MN, MO, PD e PE | | | |
| Terreni naturali | 2,40 | 23,60 | 7,22 |
| Terreni antropizzati naturali | 1,35 | 11,20 | 4,88 |
| Terreni con coltivazione intensive | 1,75 | 8,30 | 5,25 |
| Terreni con coltivazione estensive | 4,20 | 6,70 | 5,35 |
| Terreni con vigneti | 3,93 | 7,30 | 5,64 |
| Terreni con frutteti | 7,00 | 13,20 | 10,10 |
| Terreni con Zootecnia | 3,10 | 25,00 | 9,11 |
| Terreni con allevamenti di suini | 3,20 | 16,30 | 9,75 |
| Terreni urbani | 3,90 | 13,60 | 7,22 |
| Terreni vicino ad autostrade | 5,10 | 17,75 | 8,25 |
| Terreni vicino ad industrie | 3,40 | 6,30 | 4,62 |

(Abollino *et al.*, 1996b)**- Acqua**

Concentrazioni considerevolmente elevate di Zn (fino a 2 mg/l) in acque di superficie convogliate in condotte metalliche in cui è presente lo zinco (Schroeder *et al.*, 1967).

Un'indagine condotta sui principali fiumi italiani ha evidenziato livelli di zinco che variavano da 1,0 a 325 g/l (Brondi *et al.*, 1986)

TAB. 3 - CONCENTRAZIONE DI ZN NELLE ACQUE DEI PRINCIPALI FIUMI ITALIANI

| FIUME | CONCENTRAZIONE | FIUME (µG/L) | CONCENTRAZIONE (µG/L) |
|---------------|----------------|-----------------|--------------------------|
| Arno | 5,8 | Adige | 325 |
| Ombrone | 3,0 | Volturno | 1,9 |
| Tevere | 2,8 | Piave | 1,6 |
| Ticino | 1,5 | Reno | 1,8 |
| Po (Pavia) | 4,0 | Basento | 1,85 |
| Po(Lagoscuro) | 2,5 | Pescara | 4,1 |
| Isonzo | 1,0 | Ofanto | 2,0 |
| Tagliamento | 1,5 | Biferno | 1,8 |

(Brondi *et al.*, 1986)

Per quanto riguarda il contenuto di Zn in acque sorgive e di superficie, un'indagine effettuata in alcune regioni italiane ha evidenziato tenori elevati del metallo dovuti per lo più alla contaminazione del sistema di adduzione (Regione Sicilia) Oppure alla presenza di processi di mineralizzazione che avvengono nel suolo (Tab. 4).

TAB. 4 - CONTENUTO DI ZN IN DIVERSI CORPI IDRICI DI ALCUNE REGIONI ITALIANE

| REGIONE | CONCENTRAZIONE MINIMA ($\mu\text{G/L}$) | CONCENTRAZIONE MASSIMA ($\mu\text{G/L}$) |
|--------------------|--|---|
| Lazio | 0,005 | 6,5 |
| Lombardia (Milano) | 2 | 340 |
| Sicilia | 3,20 | 600 |
| Puglia | 0,53 | 300 |
| Veneto (Agordino) | 0,67 | 31 |

(Brondi *et al.*, 1986)

3.15.5 - BIOACCUMULO

- Vegetali

Il contenuto di zinco nelle piante varia notevolmente, in primo luogo in rapporto alle specie: da pochi mg/kg come nel riso, patata, cipolla, erba medica e zucca, fino a centinaia di mg/kg nell'avena, frumento, segale e pisello. Tassi sorprendentemente elevati si riscontrano pure in alcune specie di funghi (Rotini, 1984).

L'aggiunta di perfosfato contenente Zn (130 mg/kg) come fertilizzante provoca un incremento di 10 volte del contenuto di Zn nei raccolti di graminacee e di legumi, mentre carote e pomodori non vengono interessati. Tuttavia in elevate concentrazioni lo Zn esprime una notevole tossicità. La soglia di tossicità varia in ragione della diversa tolleranza delle specie vegetali. I limiti si collocano tra 600 e 7800 mg/kg per le diverse piante (Woolhouse, 1983).

- Animali

Tutti gli organismi contengono zinco: le ostriche in particolare accumulano Zn legandolo in complessi organici, raggiungendo talora quantità 5-10 volte maggiori rispetto al Fe.

Lo Zn risulta essere presente in tutti i mammiferi studiati in quantità approssimativamente uguale a seconda dell'organo. Il metallo è concentrato in certi tessuti specializzati ed in particolare nella prostata di ratto, di coniglio e in quella dell'uomo (Underwood 1977). Lo sperma dell'uomo, del maiale e del montone contiene quantità elevate (580-2930 mg/kg peso secco) di cui gran parte nella coda degli spermatozoi.

La coroide in tutte le specie esaminate compresi i pesci, possiede concentrazioni elevate di Zn. Gli animali carnivori hanno rivelato una concentrazione di 14600-91000 mg/kg peso secco, mentre gli erbivori di 139-277 mg/kg. Lo Zn è prevalentemente concentrato nei tapetum lucidum, che presenta una percentuale di Zn equivalente a 7,2-11,6%. Anche l'iride contiene da 246 a 536 mg/kg. Non è noto tuttavia perché concentrazioni così elevate siano

presenti a livello degli occhi (Underwood, 1977).

- Uomo

Lo Zn è un elemento considerato essenziale; dopo il potassio, il calcio e il magnesio esso costituisce il metallo presente in concentrazione più elevata nella cellula. Manifestazioni da deficit da Zn sono state osservate in diverse specie, compreso l'uomo: alterazioni cutanee, ritardi di crescita, difetti scheletrici, disturbi nell'accrescimento ed insufficienza dello sviluppo scheletrico (Goyer, 1995).

L'assorbimento gastrointestinale dei sali di zinco solubili è assai variabile, dell'ordine di circa il 50% della quantità assunta con gli alimenti e dipende dalla concentrazione di Zn nella dieta. L'inalazione di polveri di sali di Zn dà luogo ad un accumulo transitorio nei polmoni prima del passaggio in circolo (Klaassen, 1995).

Lo zinco viene distribuito a tutti gli organi e tessuti ed è presente in concentrazioni elevate, nei muscoli, nelle ossa, nella cute, nella prostata e nello sperma (Underwood, 1977) (Tab. 5).

Viene escreto principalmente con le feci; solo il 10% dello zinco assorbito è invece escreto con le urine.

TAB. 5 - CONTENUTO (%) DI ZINCO IN ORGANI O TESSUTI UMANI

| ORGANI O TESSUTI | (%) |
|-------------------------|------------|
| Muscolo | 62,2 |
| Osso | 28,5 |
| Fegato | 1,8 |
| Rene | 0,9 |
| Cervello | 0,8 |
| Polmone | 0,7 |
| Prostata | 0,7 |
| Cuore | 0,4 |
| Sangue | 0,3 |

(Underwood, 1977)

3.15.6 - ALIMENTI E BEVANDE

Lo Zn è presente in tutti i cibi e l'assunzione raccomandata per la dieta normale è di circa 0,3 mg/kg per giorno.

Schroeder *et al.* (1967) hanno misurato il contenuto di Zn in ben 150 diversi tipi di alimenti e bevande osservando notevoli variazioni. Ad esempio, le ostriche presentavano valori molto elevati (1487 µg/g), mentre concentrazioni discrete erano presenti nella carne (56,61 µg/g), nei prodotti caseari (35,10 µg/g), nella frutta secca (32,40 µg/g), nel grano integrale (31,52

µg/g) e nei legumi (21,50 µg/g). Nel vino la norma vigente tollera 5 mg di Zn/litro. Il fabbisogno per l'uomo non supera i 10 mg/giorno. Concentrazioni ben maggiori possono venire assunte con razioni ricche di mitili e in genere di molluschi e crostacei (Cerutti, 1989).

3.15.7 - TOSSICOLOGIA

- Intossicazione acuta

I principali sintomi di intossicazione acuta da Zn sono spossatezza, ottundimento dei riflessi tendinei, enterite emorragica, diarrea, leucopenia, depressione del SNC con tremori e paralisi delle estremità (Elinder, 1990).

La tossicità del fosforo di Zn è dovuta più alla liberazione di fosfina che allo Zn di per sè. Sali come il ZnCl₂ in dosi elevate sono corrosivi per la cute ed irritano il tratto gastrointestinale: essi producono gravi danni alla mucosa orale e del tratto gastroenterico provocando emesi (Winder, 1993).

- Intossicazione cronica

I composti dello zinco sono relativamente atossici per l'uomo a causa di un meccanismo omeostatico efficiente di questo elemento. Tuttavia, i fumi e le polveri di zinco possono provocare dei disturbi respiratori cronici. L'inalazione di aria contenente ZnO da 1 a 34 mg/m³ produce "*febbre da fumi metallici*" caratterizzata da ipertermia, malessere, depressione, nausea, secchezza delle fauci e della cute, cefalea, sintomi molto simili a quelli di una forma influenzale (Rubino e Pettinati, 1992)

Gli effetti tossici dello zinco derivano dalla complessa interazione con altri elementi essenziali come Fe, Cu, Mg e Ca. Casi di intossicazione cronica sono stati segnalati in seguito all'impiego degli esteri tiocarbammici di zinco, Zineb e Ziram, che si sono dimostrati prodotti altamente tossici. E' stato inoltre dimostrato che, come altri esteri carbammici, tali sostanze esplicano un'azione cancerogena e teratogena in animali da laboratorio. Tuttavia questa capacità di provocare tumori e malformazioni è dovuta molto probabilmente più all'effetto del radicale carbammico che non allo zinco in quanto tale (IARC, 1976). E' stata invece confermata la cancerogenicità del cromato di zinco nell'uomo (Klaassen, 1995).

3.15.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE

In Italia lo zinco può rappresentare rischio di contaminazione ambientale di tipo naturale laddove i solfuri, come la blenda, e gli ossidi idrati, come l'idrozincite che si forma per alterazione de gli stessi solfuri, vengano a trovarsi in condizioni riducenti per saturazione

d'acqua, come avviene nei suoli del Piemonte occidentale (TO, CN), oppure in ambienti fortemente acidi che favoriscono l'accumulo di ossidi ma anche una maggiore mobilità nelle acque circolanti, come nei suoli podzolici trentini e bellunesi. La presenza di Zn in alcune sorgenti del Trentino conferma in parte questo possibile comportamento. In tutti gli altri casi, i giacimenti si trovano al di sotto di suoli a moderata capacità di scambio ionico e intensa alterazione di minerali per ossidazione e idrolisi: solamente in presenza di rocce carbonatiche l'idrolisi dei composti di Zn può portare alla comparsa di forme solubili, come la smithsonite, che, in occasione di aumentata lisciviazione in seguito a precipitazioni abbondanti stagionali, possono trasferirsi nelle falde. Zone a rischio potenziale di questo tipo sono le Prealpi bergamasche e bresciane, le "cave" del Friuli e le miniere sarde.

Altrimenti, la fonte principale di contaminazione ambientale resta comunque quella legata alle attività umane cui si affiancano le "piogge acide" che favoriscono la solubilizzazione degli ioni metallici.

3.15.9. - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA

I sali di Zinco sono scarsamente tossici a causa di un meccanismo omeostatico efficiente di questo elemento. Esiste un notevole margine tra il livello tossico dello Zn e l'assunzione normale di esso da parte dei mammiferi. La concentrazione dello Zn negli alimenti è normalmente di circa l'1% delle diverse migliaia di ppm di Zn necessarie per produrre effetti tossici. Viene raccomandata per l'uomo un'assunzione media giornaliera di circa 8-15 mg/giorno, in funzione dell'età e del sesso; in particolar modo le donne in gravidanza e durante il periodo di allattamento necessitano di una maggior quantità di zinco (WHO, 1996). D'altro canto sembrerebbe che un'assunzione di oltre 50 mg/giorno può comportare degli effetti a lungo termine influenzando nel metabolismo del ferro e del rame.

4 - METODOLOGIA (API)

4.1 - Procedure

Per ognuna delle due attività industriali la metodologia d'indagine prevede l'utilizzo di tre apiari-stazione posti in tre siti strategici. Ognuno dei tre apiari, formato da non meno di tre arnie, rappresenta una stazione di monitoraggio. Nel caso del cementificio Cementir, posto a 3 km Ovest di Spoleto, le tre stazioni sono state ubicate nelle seguenti località: Sant' Angelo, San Martino e Colle Capezzano (fig 167). Nel caso delle Industrie metallurgiche di Spoleto, poste a circa 1,5 km ovest di Spoleto le tre Stazioni sono state collocate a Villa Marignoli, Colle Risana e San Nicolò.

La matrice scelta per questa indagine sono le api ed in particolare solo api in "entrata", ovvero bottinatrici. Questo aspetto è molto importante perché rende la matrice "api in entrata", più omogenea di un campione generico di api catturate a caso; infatti le bottinatrici diventano tali solo nella fase finale della loro vita e sono le uniche che svolgono la funzione di perlustrare il territorio e bottinare i pascoli. Le api sono state catturate con cadenza mensile in tutte le stazioni di monitoraggio e successivamente congelate a -30° C. Ogni campione, o prelievo di api, è formato da non meno di 150 api per stazione, ovvero 50 api per alveare. Tutto il materiale raccolto è stato preparato per svolgere due tipi di analisi, una chimica e l'altra palinologica. Per le analisi chimiche sono state utilizzate 100 api per campione, mentre per le analisi palinologiche ne sono state utilizzate 25. A tutte le api impiegate per le analisi chimiche sono stati precedentemente sottratti (con la sola azione meccanica) gli "agglomerati" di polline presenti sulle loro zampe posteriori; i campioni di polline così prelevati ci daranno indicazioni più sicure sulle aree di bottinamento perché riferite ai campioni destinati alle analisi chimiche.

Vorrei sottolineare che gli alveari, posizionati nelle stazioni di monitoraggio, sono stati utilizzati solo a scopo di ricerca; tuttavia le concentrazioni dei metalli che si accumulano all'interno del miele rispetto a quelle che si accumulano nelle api sono nettamente inferiori e nell'ordine di alcune decine di volte (Medrzycki *et al.* 2002) (Porrini *et al.*, 2002).

Tale affermazione serve a sottolineare il fatto che il miele è tra i prodotti più sani, sicuri e naturali che giungono sulle nostre tavole rispetto al pesce, alla carne, agli ortaggi ed alla frutta.

4.2 - ANALISI DI LABORATORIO

Le analisi chimiche sono state effettuate dall'Istituto di Ricerca Centro Studi Ambientali di Rimini, il quale ha valutato nei campioni di api le concentrazioni dei metalli pesanti e degli anioni interessati da questa indagine.

Per la determinazione dei metalli pesanti una aliquota esattamente pesata è stata mineralizzata mediante sistema a microonde (MLS 1200 Mega Milestone) con miscela di acido nitrico ed acqua ossigenata entrambi di grado suprapur. Successivamente il mineralizzato è stato ripreso con acqua demineralizzata (Sistema MilliQ) e portato a volume di 25 ml. Per la quantificazione dei metalli sono state utilizzate tecniche di spettrometria ad assorbimento ed emissione atomica. In particolare Arsenico, Berillio, Cadmio, Cromo e Piombo sono stati quantificati mediante spettrometro ad assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica e correzione del fondo mediante effetto Zeeman (SpectrAA220Z Varian); Alluminio, Rame, Ferro, Nichel, Vanadio e Titanio sono stati determinati mediante spettrometro ad emissione atomica con plasma ad accoppiamento indotto Vista-MPX Varian; il Mercurio è stato quantificato mediante spettrometro ad assorbimento atomico con amalgama d'oro (AMA-254 Altec).

Per rilevare le concentrazioni dei Cloruri e dei Fluoruri solubili i campioni di api sono stati invece sottoposti ad analisi mediante cromatografia ionica (Cromatografo DX-120 Dionex) dopo una estrazione, di una aliquota nota, in acqua demineralizzata (Sistema MilliQ).

4.3 - FATTORE DI ARRICCHIMENTO (E)

Per ottenere informazioni sull'origine dei vari contaminanti rinvenuti nel corpo delle api, sono state eseguite anche le analisi del suolo. Per ogni stazione di monitoraggio sono stati prelevati 3 campioni di terreno a partire da 10 cm di profondità, facendo attenzione a non prelevare i campioni terrigeni in prossimità di scoli e fossi idrici, o vicino a campi coltivati e terra di riporto.

Con il risultato medio delle analisi del suolo di ogni stazione ed i rilievi mensili nella matrice api è stato calcolato il Fattore di arricchimento:

$$E = \frac{(x/z)_{matrice}}{(x/z)_{crosta_terrestre}}$$

dove: x = concentrazione dell'elemento considerato;
z = elemento di riferimento.

Quando il valore “E” è uguale a 1, l’origine è naturale; quando è superiore l’origine è antropica. In bibliografia alcuni autori accettano tolleranza fino a valori di E pari a 10 per indicare un’origine naturale.

In questo lavoro si è voluto intendere che nell’intervallo dei valori tra 1 a 10 ci sia una “zona cuscinetto” che evidenzia un’origine in parte antropica e in parte naturale.

4.4 - ELABORAZIONE DATI

Per ottenere una facile lettura delle diverse concentrazioni delle sostanze indagate, sono stati elaborati i risultati di tutte le analisi chimiche dei campioni prelevati nell’arco del 2004.

Per ogni contaminante sono stati elaborati i seguenti grafici:

- Concentrazioni medie, con deviazione ed errore standard, nelle sette stazioni di monitoraggio nell’area di Spoleto nel 2003 e 2004.
- Confronto tra le concentrazioni medie annuali relative alla metallurgica con quelle riferite al cementificio e la media del testimone Messenano.
- Confronto tra gli andamenti dei valori rilevati nelle singole stazioni di monitoraggio tra maggio e settembre.
- Confronto tra l’andamento medio riferito alle tre stazioni indicative del cementificio con quello relativo alla metallurgica, e l’andamento della stazione testimone nel periodo di indagine.
- Confronto tra l’andamento delle concentrazioni rilevate nelle singole stazioni del sito Cementir con il loro andamento medio ed il testimone.
- Confronto tra l’andamento delle concentrazioni rilevate nelle singole stazioni della metallurgica con il loro andamento medio ed il testimone.
- Andamento nelle sette stazioni di Spoleto, espresso come differenza relativa rispetto alla stazione “testimone” di Messenano, tra maggio e settembre.
- Andamento dei valori medi mensili di tutte le stazioni di monitoraggio, ad esclusione della stazione “testimone” di Messenano.
- Andamento delle concentrazioni medie mensili nelle tre stazioni relative al cementificio.
- Andamento delle concentrazioni medie mensili nelle tre stazioni riferite alla metallurgica.
- Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel 2003 e 2004 a Spoleto con quelle riscontrate a Gubbio nel 2001/02/03/04.
- Fattore di arricchimento calcolato in tutte le stazioni di monitoraggio.

- Calcolo dei quartili (Q_1 e Q_2) utilizzati per misurare l'intervallo dei "valori di riferimento" delle concentrazioni minime e massime dei 15 inquinanti presenti in un'area di circa 50 km² a ovest del comune di Spoleto (tab. 3). I livelli, o valori di riferimento, ottenuti, sono stati riportati sopra ogni grafico ed evidenziati con una linea verde (basso; Q_1) ed una rossa (alto; Q_3). Questi livelli sono stati elaborati con i risultati di quattro anni di indagine nei diversi monitoraggi commissionati dalla Provincia di Perugia.
- Rappresentazione cartografica (tav. 1-28) delle concentrazioni mensili, nelle 7 stazioni di biomonitoraggio, rispetto ai valori di riferimento, alto (Q_3), medio(Q_2) e basso (Q_1) (tab. 3).

Dati metereologici

- temperatura e precipitazioni per decade nel 2004 a Spoleto (fig. 160, 161 e 162).
- temperatura e precipitazioni per decade nel 2003 a Spoleto (fig. 163 e 164).
- temperatura e precipitazioni per decade nel 2004 a Gubbio (fig. 165 e 166)

Rappresentazione cartografica geomorfologica riepilogativa dell'area indagata (fig. 167).

5 - RISULTATI

Prima della descrizione dei risultati ottenuti volevo ricordare che le Tavole in allegato dalla 1 alla 30 aiutano a visualizzare meglio la qualità ambientale, nel 2003 e 2004, rispetto ad ogni singolo contaminante considerato ed in tutta l'area d'indagine. Per tale scopo si sono utilizzati quattro colori: il verde, il giallo, l'arancione ed il rosso. Le stazioni saranno colorate di verde se le concentrazioni medie annuali rilevate sono al di sotto del primo quartile (basso, tab. 3), se le concentrazioni si trovano tra il primo ed il secondo quartile (basso e medio, tab. 3) le stazioni saranno gialle; il colore arancione indica concentrazioni comprese tra il secondo ed il terzo quartile (medio e alto tab. 3), mentre le stazioni assumeranno colore rosso per tutte le concentrazioni superiori al terzo quartile (alto, tab. 3).

5.1 - ALLUMINIO

Le concentrazioni medie di Alluminio rilevate nel 2004 (fig. 2) sono state più elevate del precedente anno. Tutte le stazioni hanno mostrato concentrazioni più alte del valore di riferimento alto, eccetto il testimone (~ 8 mg/kg). Nella stazione di Sant'Angelo, come il precedente anno, si registrano i valori medi più alti del 2004 (17,3 mg/kg).

Le concentrazioni medie del 2004 (fig. 3) sono più alte nelle stazioni circostanti il cementificio (~ 15 mg/kg) rispetto a quelle relative alla metallurgica (~ 12,5 mg/kg), ma in entrambi i siti le concentrazioni medie superano abbondantemente il limite rosso. Nel testimone le concentrazioni sono comprese tra il limite rosso (9,5 mg/kg) e quello verde (4,5 mg/kg).

Le concentrazioni assolute più elevate si registrano principalmente nel mese di luglio nelle stazioni di Colle Risana e Sant'Angelo e Colle Capezzano rispettivamente 35,1 mg/kg, 34,2 mg/kg, e 33 mg/kg, valori quasi 4 volte superiori al valore di riferimento rosso (fig. 4).

Nel confronto tra gli andamenti medi mensili delle stazioni riferite ai due siti industriali nel mese di luglio, le stazioni riferite al cementificio fanno registrare 32 mg/kg, valore del 350% più alto del limite rosso (fig. 5)

Nei mesi di maggio a Sant'Angelo e di luglio a Colle Risana, Sant'Angelo e Colle Capezzano si rilevano concentrazioni di Al più di 3 volte superiori rispetto al testimone Messenano (fig. 8).

Il mese di luglio ovviamente (fig. 9) risulta di gran lunga il mese più inquinato del 2004.

Confronto tra il 2001, 2002, 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

A Spoleto nel 2004 (fig. 142) le concentrazioni medie di Alluminio hanno raggiunto il record di 13,7 mg/kg, circa il 40 % in più rispetto al 2003.

Nel monitoraggio svoltosi contemporaneamente a Gubbio nel 2004 si registra il record del quadriennio con concentrazioni medie di Alluminio poco inferiori ai 9 mg/kg.

Le concentrazioni medie rilevate nel 2004 a Spoleto sono 3,3 volte superiori rispetto a quelle più basse rilevate a Gubbio 2002.

5.2 - ARSENICO

Nel 2004 la stazione più contaminata da questo pericoloso metallo, come anche nel precedente anno (fig. 13), è Sant'Angelo con 0,049 mg/kg.

In tutte le stazioni, tuttavia, la situazione è migliorata rispetto al 2003 (fig. 12).

Dalla figura 14 si nota come la concentrazione annua di Arsenico, nelle stazioni riferite al cementificio sia quasi il doppio rispetto a quella delle stazioni relative alla metallurgica ed al testimone; comunque tali concentrazioni sono ben al di sotto del valore di riferimento alto (0,06 mg/kg).

Le concentrazioni assolute più elevate sono state registrate nei mesi di maggio e giugno nella stazione di Sant'Angelo con 0,076 mg/kg, valore tuttavia superiore a quello di riferimento (fig. 15).

Nella stazione di Sant'Angelo (fig. 19) a maggio e giugno le concentrazioni di Arsenico rilevate sono tre volte superiori rispetto a quelle registrate nel testimone.

Il mese più salubre è stato settembre (0,019 mg/kg) (fig. 20) molto vicino al limite verde.

Confronto tra il 2001, 2002, 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

La figura 143 mostra come le concentrazioni medie di Arsenico siano in costante diminuzione sia a Spoleto che a Gubbio, attestandosi su valori medi rassicuranti e vicini al valore di riferimento basso.

5.3 - CADMIO

Nel 2004 la stazione mediamente più contaminata dal Cadmio è Sant'Angelo con 0,12 mg/kg, concentrazione superiore del 25% rispetto al valore di riferimento alto (fig. 26).

In figura ventisette si evidenzia come le concentrazioni medie di Cadmio nelle stazioni relative alla metallurgica siano praticamente identiche a quelle riferite al cementificio.

La stazione che fa registrare i valori assoluti più alti del 2004 è Sant'Angelo nel mese di maggio (0,21 mg/kg), concentrazione doppia rispetto al valore di riferimento alto (fig 28).

Anche a Colle Capezzano (0,15 mg/kg) nel mese di maggio e a Villa Marignoli (0,14 mg/kg) nel mese di luglio viene superato abbondantemente il limite rosso.

Nelle stazioni di Sant'Angelo e Colle Capezzano si registrano, nel mese di maggio, concentrazioni di Cadmio rispettivamente di 3,5 e 2,3 volte superiori rispetto alla stazione testimone di Messenano (fig. 32).

Il mese mediamente più contaminato da questo metallo (fig. 33) è stato maggio con 0,115 mg/kg, concentrazione superiore al limite rosso.

L'andamento delle concentrazioni medie mensili mostrano come la qualità ambientale migliori a fine stagione.

Confronto tra il 2001, 2002, 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

La presenza di Cadmio nelle aree indagate (fig. 145) è in costante aumento sia a Spoleto che a Gubbio ad eccezione del 2001, dove le concentrazioni furono elevatissime. A Spoleto nel 2004, tuttavia, le concentrazioni medie generali si attestano su valori prossimi al limite rosso con 0,091 mg/kg.

5.4 - CLORURI SOLUBILI

Nel 2004 (fig. 121) le concentrazioni di Cloruri solubili sono molto basse e simili in tutte le stazioni di monitoraggio.

Le concentrazioni medie nelle stazioni riferite ai due siti industriali sono nel 2004 quasi equivalenti (fig. 122).

La stazione che rileva le concentrazioni assolute più alte è Sant'Angelo con 555 mg/kg, valore coincidente con il limite rosso (fig. 123).

Nel mese di maggio le stazioni di Sant'Angelo e San Martino mostrano concentrazioni di Cloruri circa 1,5 volte superiori a quelle rilevate nel testimone nello stesso periodo (fig. 127).

Dalla figura 128 si evince come le concentrazioni medie mensili di cloro siano costantemente al di sotto del limite verde mostrando una situazione confortante.

Confronto tra il 2001, 2002, 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

A Spoleto, nel 2004, le concentrazioni di Cloruri sono più che dimezzate rispetto al precedente anno (fig. 155) e più basse del 50 % circa rispetto al limite verde di salubrità.

A Gubbio la presenza di Cloruri nell'ambiente è in costante diminuzione dal 2001 attestandosi nel 2004 su concentrazioni prossime al valore di riferimento basso.

5.5 - FLUORURI SOLUBILI

Nel 2004 la stazione più contaminata dai Fluoruri solubili è il testimone Messenano con (1329 mg/kg) concentrazione poco superiore al limite rosso (fig. 132).

Le concentrazioni medie di Fluoruri nelle stazioni intorno alla metallurgica sono più basse rispetto a quelle riferite al cementificio (fig. 133). E' da notare come valori così elevati nel testimone dimostrino un'evidente ubiquitarità di questo contaminante.

Nella stazione di Colle Capezzano, come anche nella stazione testimone, si registrano concentrazioni assolute molto elevate e rispettivamente di 2667 mg/kg a maggio e di 2578 mg/kg a giugno, entrambe sono circa il 115 % più elevate del limite rosso (fig. 134).

In tutte le stazioni di monitoraggio nel mese di luglio si registrano concentrazioni di Fluoruri da 2 a 5 volte più alte del testimone Messenano nello stesso mese (fig. 138).

Il mese maggiormente contaminato dai Fluoruri è stato maggio con una concentrazione di 1396 mg/kg, valore poco più alto del limite rosso. Il mese più salubre è stato settembre (fig. 139).

Confronto tra il 2001, 2002, 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

A Spoleto nel 2004 le concentrazioni medie generali di Fluoruri sono diminuite del 60 % rispetto al precedente anno (fig. 156).

A Gubbio, nello stesso periodo, le concentrazioni di Fluoruri raggiungono livelli molto bassi e confortanti rispetto al 2003, anno in cui sia a Gubbio che a Spoleto si erano registrate le concentrazioni più elevate del quadriennio.

5.6 - CROMO

Nelle figure 36 e 37 viene evidenziato come in tutte le stazioni di monitoraggio, compreso il testimone, le concentrazioni medie sono aumentate dal 2003 al 2004. Ancora una volta la stazione di Sant'Angelo mostra le concentrazioni medie più elevate del 2004 con 0,155 mg/kg, valore doppio rispetto a limite rosso.

Nel 2004 le stazioni relative al cementificio mostrano concentrazioni annue più elevate di quelle circostanti la metallurgica (fig. 38).

In figura 39 si evidenzia come le concentrazioni assolute più elevate si rilevano nel mese di luglio nella stazione di Sant' Angelo con 0,28 mg/kg, valore tre volte superiore a limite rosso.

La figura 40 mostra come gli andamenti delle concentrazioni medie mensili nei due siti siano simili, anche se nelle stazioni riferite al cementificio i valori sono costantemente più alti, e condizionano anche l'andamento del testimone.

Nel mese di maggio a Sant'Angelo sono state rilevate concentrazioni di Cromo 3,5 volte superiori rispetto a quelle riscontrate nella stazione testimone nello stesso periodo (fig. 43).

Luglio è stato il mese mediamente più contaminato dal Cromo (0,10 mg/kg) (fig. 44).

Confronto tra il 2001, 2002, 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

Nel 2004 a Spoleto le concentrazioni generali di Cromo sono aumentate rispetto al 2003 (fig. 146) del 35 % circa e comunque sono superiori al valore di riferimento alto. Rispetto al monitoraggio di Gubbio, svolto nel 2004, la salute ambientale a Spoleto risulta peggiore.

5.7 - FERRO

Tutte le stazioni di monitoraggio mostrano nel 2004 concentrazioni medie più elevate del precedente anno (fig. 58 e 59) e tutte al di sopra del limite rosso; fa eccezione solo la stazione testimone le cui le concentrazioni medie restano costanti. La stazione mediamente più contaminata dal ferro è Colle Risana, con un valore pari a 73,3 mg/kg.

Sia nelle stazioni relative alla metallurgica che in quelle riferite al cementificio le concentrazioni annue di Ferro sono molto simili, ed in entrambi casi superiori al valore di riferimento alto (fig. 60).

Nella stazione di Colle Risana (fig. 61) si rilevano le concentrazioni più elevate del 2004 con ben 100 mg/kg, circa l'80% in più rispetto al limite rosso (55 mg/kg).

L'andamento dei valori medi delle concentrazioni di Ferro nelle stazioni relative ai due siti indagati sono molto simili in tutto il periodo d'indagine (fig. 62).

Tutte le stazioni di monitoraggio mostrano concentrazioni tra 0,2 e 1,4 volte maggiori rispetto alla stazione testimone (fig. 65).

Luglio è stato il mese maggiormente contaminato dal Ferro (88 mg/kg), e comunque in tutti i mesi si registrano concentrazioni medie elevate (fig. 66).

Confronto tra il 2001, 2002, 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

Le concentrazioni medie generali (fig. 148) di Ferro evidenziano come a Spoleto nel 2004 la situazione sia peggiorata (66 mg/kg) rispetto al 2003, come è avvenuto a Gubbio nel 2004 rispetto al 2003. A Spoleto, tuttavia, le concentrazioni medie nel 2004 si attestano su valori abbondantemente al di sopra del limite rosso.

5.8 - MERCURIO

Nelle figure 69 e 70 si nota come nel 2004 le concentrazioni medie nelle stazioni di Sant'Angelo, San Martino, Colle Capezzano ed il testimone siano aumentate. In tutte le stazioni di monitoraggio le concentrazioni medie di Mercurio sono superiori al limite rosso; nella stazione di Colle Capezzano, in particolare, si rilevano le concentrazioni medie più alte del 2004 con 0,0141 mg/kg, valore ben al di sopra del limite rosso (0,009 mg/kg).

La figura 71 mostra come il Mercurio sia un elemento ubiquitario, lo provano infatti anche le elevate concentrazioni registrate nella stazione testimone.

I valori assoluti più alti registrati nel 2004 sono evidenziati in figura 72 a Colle Capezzano, San Martino e Sant'Angelo con rispettivamente 0,0205 mg/kg, 0,0185 mg/kg e 0,0177 mg/kg; concentrazioni circa doppie rispetto al valore di riferimento alto (0,009 mg/kg).

In tutti i mesi d'indagine le concentrazioni medie rilevate sono sempre superiori al limite rosso (fig. 77), mostrando una situazione non certo rassicurante; le figure 78 e 79 sottolineano quanto sopra esposto.

Confronto tra il 2001, 2002, 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

Rispetto al 2003 le concentrazioni di questo metallo estremamente tossico sono aumentate dell'80 % nel 2004, attestandosi al di sopra del limite rosso. Rispetto a Gubbio, nello stesso anno, le concentrazioni di Mercurio sono di poco inferiori (fig. 149).

5.9 - NICHEL

Dalle figure 80 e 81 si nota come le concentrazioni medie rilevate in tutte le stazioni di monitoraggio nel 2004 siano più elevate del 2003, ad eccezione della stazione di Sant'Angelo. Nel 2004 le stazioni più contaminate dal Nichel sono state San Nicolò (0,574 mg/kg) e Colle Risana (0,541 mg/kg).

Le medie annuali delle concentrazioni di Nichel nelle stazioni riferite alla metallurgica sono molto elevate rispetto a quelle relative al cementificio; comunque il doppio rispetto al valore di riferimento alto (fig. 82).

I valori assoluti più alti registrati nel 2004 sono evidenziati in figura 83 a Colle Risana (1,678 mg/kg) nel mese di luglio, ma anche a settembre nella stazione di San Nicolò (0,968 mg/kg); queste due concentrazioni sono elevatissime, nel primo caso ben ~ 7 volte superiori al livello rosso di criticità e nel secondo ~ 4 volte.

La figura 84 mostra come l'andamento delle concentrazioni medie di Nichel rilevate nelle stazioni riferite alla metallurgica siano più elevate rispetto a quelle relative al cementificio, durante tutto l'arco d'indagine, e più marcatamente tra luglio e settembre.

Nel mese di luglio a Colle Risana, sono stati rilevati valori di Nichel ~ 3,5 volte superiori rispetto alla stazione testimone (fig. 87).

Il mese più contaminato da questo pericoloso metallo è stato luglio con 0,614 mg/kg, concentrazione 2,5 volte superiore al limite rosso (fig. 88).

Confronto tra il 2001, 2002, 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

A Spoleto, nel 2004, la presenza di Nichel è quasi raddoppiata rispetto al precedente anno, attestandosi tuttavia su concentrazioni superiori al valore di riferimento alto del 40 % (fig. 150). La salute ambientale nel 2004 è nettamente peggiorata a Spoleto, mentre a Gubbio nello stesso anno è migliorata.

5.10 - PIOMBO

Nel 2004 (fig. 92) la stazione mediamente più contaminata dal Piombo è San Nicolò (0,57 mg/kg), come anche nel precedente anno (fig. 91).

Globalmente le stazioni relative alla metallurgica rilevano concentrazioni annue del ~ 60 % più elevate rispetto a quelle riferite al cementificio (fig. 93).

Nella stazione di San Nicolò (fig. 94) sono state rilevate le concentrazioni assolute di piombo più alte del 2004 con 1,17 mg/kg: valore superiore al limite rosso (0,9 mg/kg).

Dalla figura 95 si evince come l'andamento medio delle concentrazioni rilevate nelle stazioni circostanti la metallurgica siano sempre superiori a quelle riferite al cementificio, con un picco nel mese di luglio.

Nelle stazioni di Colle Risana a maggio e di San Nicolò a luglio si rilevano valori di Piombo rispettivamente di 3,5 e 4 volte superiori rispetto a quelli registrati nella stazione testimone (fig. 98).

Luglio è stato il mese in media più contaminato da questo metallo tossico ma le concentrazioni restano comunque abbondantemente al di sotto del limite rosso (fig. 99).

Confronto tra il 2001, 2002, 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

A Spoleto nel 2004 le concentrazioni medie generali si sono alzate rispetto al 2003, restando comunque molto più basse di quelle rilevate a Gubbio nello stesso periodo (fig. 151).

5.11 - RAME

Le stazioni mediamente più inquinate da Rame (fig. 48) sono Colle Capezzano (9,0 mg/kg), Sant'Angelo (8,9 mg/kg) e San Martino (8,5 mg/kg). Nella stazione testimone, sia nel 2003 che nel 2004, la situazione rimane pressoché identica con concentrazioni accettabili: circa 7 mg/kg.

Le stazioni relative al cementificio mostrano concentrazioni medie poco superiori a quelle circostanti la metallurgica (fig. 49) e comunque più alte del limite rosso.

Le concentrazioni assolute più elevate di Rame sono state rilevate a Colle Capezzano (13,2 mg/kg), Sant'Angelo (12,0 mg/kg) e San Martino (10,6 mg/kg), valori rispettivamente dal 65% al 35% circa superiori al valore di riferimento alto (fig. 50).

In tutte le stazioni di monitoraggio ma in particolare a Colle Capezzano, San Martino e Sant'Angelo si registrano valori di Rame dal 10% al 50% più elevati rispetto alla stazione testimone (fig. 54).

Confronto tra il 2001, 2002, 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

Nei valori storici evidenziati in figura 147 si nota come a Spoleto nel 2004 le concentrazioni medie generali siano leggermente diminuite rispetto al precedente anno, restando comunque elevate, anche se poco superiori al limite rosso. A Gubbio nel 2004 la situazione ambientale si è rivelata poco più salubre.

5.12 - TITANIO

Nelle figure 102 e 103 si evidenzia come tutte le stazioni di monitoraggio nel 2004 abbiano mostrato concentrazioni medie più alte del precedente anno ad eccezione del testimone Messenano.

Nell'arco del 2004 le concentrazioni medie più elevate di Titanio sono state rilevate a Sant'Angelo con 0,59 mg/kg, valore superiore del 140 % rispetto a quello di riferimento alto.

Le concentrazioni assolute più elevate del 2004 (fig. 105) sono state registrate nel mese di luglio nelle stazioni di Sant'Angelo (0,99 mg/kg), Colle Capezzano (0,89 mg/kg) e di San Martino (0,82 mg/kg); tali concentrazioni sono molto più elevate del al limite rosso (0,25 mg/kg).

Rispetto alle concentrazioni di Titanio rilevate nel testimone Messenano, nelle stazioni di Sant'Angelo, Colle Capezzano e San Martino si registrano concentrazioni da 5 a 4 volte superiori (fig. 106).

Il mese maggiormente contaminato dal Titanio è stato luglio (0,90 mg/kg), concentrazione più elevata del 260 % rispetto al limite rosso (fig. 107).

Confronto tra il 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

La figura 152 mostra come le concentrazioni generali di Titanio siano molto aumentate nel 2004, rispetto al 2003. Anche a Gubbio, dal 2003, le concentrazioni sono aumentate rimanendo però all'interno dei due limiti, rosso e verde. Nel 2004 a Spoleto, pertanto, la situazione ambientale è molto più critica rispetto a Gubbio nello stesso anno.

5.13 - VANADIO

Nell'arco del periodo di indagine la stazione più contaminata dal Vanadio è Sant'Angelo (0,152 mg/kg) come anche nel precedente anno (fig. 108 e 109); la concentrazione media raggiunta è del 150 % superiore al valore di riferimento alto.

Le concentrazioni assolute più alte del 2004 si rilevano a Sant'Angelo nel mese di luglio con 0,28 mg/kg, valore quasi 5 volte superiore al limite rosso (fig. 111).

Le stazioni di Sant'Angelo, Colle Capezzano e San Martino rilevano, nel mese di luglio, concentrazioni di Vanadio rispettivamente 14, 4.5 e 4 volte superiori rispetto al testimone Messenano (fig. 112).

Nell'arco del 2004 il mese più contaminato è luglio con 0,17 mg/kg, concentrazione molto più alta del valore di riferimento alto (fig. 113).

Confronto tra il 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio eugubino con quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto nel 2003 e 2004

Nel 2004 a Spoleto le concentrazioni medie generali di questo metallo mostrano come siano aumentate rispetto al precedente anno, così come a Gubbio questo aumento nel 2004 si nota con maggiore evidenza.

In entrambi i monitoraggi, in ogni caso, le concentrazioni medie generali restano critiche (fig. 153).

5.14 - ZINCO

La stazione maggiormente contaminata dallo Zinco, nel 2004 (fig. 115), è Colle Risana (47,7 mg/kg) come anche nel 2003 (fig. 114); nelle altre stazioni la situazione mediamente resta discreta.

La stazione che evidenzia le concentrazioni assolute più elevate del 2004 (fig. 117) è Colle Risana nei mesi di maggio (59,6 mg/kg) e di luglio (55 mg/kg), con concentrazioni ben al di sopra del limite rosso.

La stazione di Colle Risana nel mese di maggio mostra concentrazioni di Zinco 0,9 volte superiori a quelle del testimone Messenano, nello stesso periodo (fig. 118).

I mesi mediamente più contaminati dallo Zinco sono stati maggio, luglio e settembre con valori (in tutti e tre i casi) leggermente al di sopra del valore di riferimento alto (fig. 119).

Confronto tra il 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nel monitoraggio a Spoleto

In entrambi gli anni le concentrazioni di Zinco sono state molto simili e leggermente inferiori nel 2004 (42,4 mg/kg) (fig. 154) (tab. 9).

5.15 - BERILLIO

Il Berillio non è mai stato descritto nei risultati pur essendo stato rilevato in ogni campione analizzato. Il problema, di natura tecnica, sta nel fatto che gli strumenti utilizzati nei laboratori di analisi hanno una sensibilità, per questo metallo, che risulta essere quasi sempre sotto al limite di rilevabilità; ossia lo strumento rilevava la sua presenza ma senza riuscire a dare informazioni precise sulle quantità presenti nella matrice api. Le informazioni mancanti, su questo elemento, saranno fornite nelle parte dedicata ai licheni. La ragione per cui nei licheni viene rilevata la presenza di questo elemento sta nella loro maggiore capacità di accumulo e nel maggior tempo di esposizione a tale contaminazione.

5.16 - FATTORE DI ARRICCHIMENTO (E)

Di seguito viene riportato il Fattore di arricchimento di ogni singolo elemento (tab. 4).

- **Arsenico:** analizzando il Fattore di arricchimento (E) nelle stazioni relative al cementificio si nota che le concentrazioni di arsenico nella matrice api sono 11-12 volte superiori a quelle presenti nel suolo, ciò indica un'origine antropica di tale metallo nell'ambiente (fig. 158). Nelle stazioni riferite alla metallurgica come anche nel testimone, l'origine dell'arsenico non è del tutto antropica; infatti il Fattore di arricchimento (E) oscilla su valori compresi tra 4 e 8 che indicano anche un parziale contributo naturale (tab. 4) (fig. 157)
- **Berillio:** per questo metallo le concentrazioni rilevate nella matrice api in tutte le stazioni di monitoraggio, rispetto a quelle rinvenute nel terreno, indicano un'origine sia naturale che antropica con una predominanza per la prima nei valori di "E" più bassi di 5 (tab. 4) (fig. 157, 158 e 159).

- **Cadmio:** i valori di E più elevati del 2004 sono stati registrati a Colle Capezzano, Colle Risana e Sant'Angelo rispettivamente di ~ 670 , ~ 550 , e ~ 550 volte superiori alle concentrazioni di Cadmio presenti nel suolo. Questi valori molto elevati indicano una origine senza alcun dubbio completamente antropica di tale contaminazione ambientale. La stazione che mostra valori di E più bassi è Villa Marignoli con concentrazioni di Cadmio 255 volte superiori a quelle rilevate nel suolo; ma anche in questo caso l'origine è ancora chiaramente e solo antropica.
- **Cromo:** i valori di "E" sono molto bassi in tutte le stazioni di monitoraggio e oscillano tra 3 e 6. Questi numeri indicano che l'origine di tale contaminazione è mista e con una predominanza del fattore naturale nei valori più bassi di 5 e una lieve dominanza del fattore antropico nei valori più alti di 5 (tab. 4) (fig. 157, 158 e 159).
- **Rame:** la tabella 4 mostra come le concentrazioni rilevate nella matrice api in tutte le stazioni di monitoraggio siano molto elevate rispetto a quelle del suolo. "E" varia tra 252 e 401; valori che indicano un'origine esclusivamente antropica della contaminazione da Rame nell'ambiente.
- **Ferro:** il valore di E di questo metallo mostra come la sua diffusione nell'ambiente sia di origine mista in tutte le stazioni di monitoraggio. Nelle stazioni relative alla metallurgia (fig. 157) l'apporto antropico è predominante su quello naturale ($6 \leq E \leq 9$; tab 4). Nelle stazioni riferite al cementificio i valori di E sono compresi tra 5 e 7 e dimostrano come il contributo naturale sia più alto rispetto alle stazioni precedenti.
- **Mercurio:** come evidenziato nella tabella quattro la presenza del mercurio nell'area di Spoleto è da imputare esclusivamente alle attività umane, infatti in tutte le stazioni di monitoraggio E varia tra 125 e 368 ad eccezione di Villa Marignoli il cui E è 35. Analizzando la tabella 5 le concentrazioni più elevate di mercurio nel suolo si registrano a Villa Marignoli, ma ciò nonostante nelle matrice api E è 35 volte superiore rispetto alle concentrazioni che ci si aspetterebbe dalle analisi di Hg nel suolo; quindi l'origine è chiaramente antropica anche in questo caso.
- **Nichel:** Nelle stazioni circostanti l'industria metallurgica il fattore di arricchimento indica valori compresi tra 11 e 26. Questo sta a significare come la presenza di nichel nell'ambiente sia di origine antropica. Nelle stazioni disposte intorno al cementificio E varia tra 6 e 9, ciò indica che l'origine del nichel nell'ambiente è anche parzialmente naturale specialmente per $E = 6$.

- **Piombo:** la presenza di piombo nell'area indagata è solo di origine antropica, infatti E varia da 16 a 61. Nelle stazioni riferite alla metallurgica (fig. 157) E mostra valori più elevati rispetto alle stazioni dislocate intorno al cementificio (fig. 158).
- **Titanio:** l'origine della contaminazione da titanio nell'ambiente circostante le stazioni di San Martino e Colle Capezzano (tab. 4) è antropica mentre sia a Sant'Angelo che a Messenano il contributo naturale e quello antropico sostanzialmente si equivalgono.
- **Vanadio:** per questo metallo si registrano i valori più bassi di E fin ora calcolati, infatti sono compresi tra 2 e 5. Le concentrazioni di vanadio rilevate nelle api indicano come l'origine della sua presenza nell'ambiente sia mista, con una predominanza del fattore naturale nelle stazioni di San Martino, Colle Capezzano e Messenano. Nella stazione di Sant'Angelo di contro l'origine del Vanadio è al 50 % sia naturale che antropica.
- **Zinco:** Il Fattore di arricchimento (E) mostra i valori più elevati rilevati in questo studio. Tali valori oscillano tra 583 e 1525 ed indicano come l'origine dello Zinco, nell'area indagata, sia solo ed esclusivamente da imputare alle attività umane.

6 - CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha studiato, sia nel 2003 che nel 2004, l'impatto ambientale prodotto nella zona industriale del Comune di Spoleto, ampliando le conoscenze sulla qualità ambientale della Provincia di Perugia. L'area da noi indagata si estende per circa 50 kmq, dal margine ovest del Comune di Spoleto fino al testimone Messenano (fig. 167). Questa ricerca ha focalizzato l'attenzione su due siti industriali quali il complesso delle "Industrie Metallurgiche Spoleto S.p.a." e l'impianto cementizio "Cementir".

La particolare vicinanza tra le due attività industriali e l'orografia del territorio ci hanno indotto a posizionare le stazioni (3 per ogni sito) molto vicine tra di loro e tutte parzialmente sovrapposte ma separate da un colle boscoso (Villa Marignoli) che svolge una discreta funzione di filtro, permettendoci di analizzare le differenze tra le due emissioni.

Queste attività industriali, molto diverse tra loro, hanno normalmente un impatto ambientale importante (come si legge ampiamente anche nel capitolo 3) perché in entrambi i casi vengono svolte attività di fusione, sempre critiche dal punto di vista dell'inquinamento ambientale. Infatti, oltre ai gas liberati dalla fusione delle marne in un caso e della ghisa ed Alluminio nell'altro, l'alto forno va alimentato con un combustibile: il carbon fossile ed il gas naturale per l'industria metallurgica mentre per il cementificio solo il carbon fossile. Ai processi produttivi ed alle attività svolte all'interno degli stabilimenti industriali vanno sommate le altre attività connesse: attività di cava per il solo cementificio ed il traffico di veicoli pesanti in entrambe le realtà.

Per correttezza d'informazione, si deve precisare che l'attività di cava è senza dubbio connessa anche alle attività inerenti la metallurgica; infatti questa industria utilizza come materia prima la ghisa già raffinata e ciò presuppone a monte un'attività estrattiva e di raffinazione, che in questo caso non viene svolta a Spoleto.

Dalla combustione di carbon fossile vengono liberate nell'ambiente molte sostanze nocive come: Alluminio (Cap. 3.1.4, Tab. 4, 6, 31), Arsenico (Cap. 3.2.4, Distr. amb.), Berillio (Cap. 3.3.4, Distr. amb.) Cadmio (Cap. 3.4.4, - Aria), Cromo (Cap. 3.7.4), Mercurio, che può essere contenuto fino ad 1 mg/kg di carbon fossile (Cap. 3.9.4, - Aria), Nichel che può essere contenuto fino a 15 µg/g nel carbon fossile (Cap. 3.10.4, - Aria), Rame (Cap. 3.12.4, Distr. amb.; Tab. 1), Titanio (Cap. 3.13.4, - Suolo), e Vanadio (Cap. 3.14.4, - Aria).

La fusione delle marne, invece, libera Alluminio (Cap. 3.1.4, - Aria), Arsenico (Cap. 3.2.3, Tab. 2), Cromo (Cap. 3.7.4), Ferro (Cap. 3.8.4, - Suolo). Le attività di cava producono un'alta

varietà di polveri aereodisperse, ed inoltre liberano Arsenico (Cap. 3.2.3, Tab. 3), Cromo (Cap. 3.7.4), Nichel (Cap. 3.10.4, - Aria) e Ferro (Silvestroni, 1988).

Le attività di lavorazione della ghisa di seconda fusione rilasciano nell'ambiente circostante anche il Ferro (Cap. 3.8.4, - Suolo), il Silicio, il Carbonio ed il Magnesio (Silvestroni, 1988).

Le attività galvaniche della metallurgia liberano anche grandi quantità di Zinco (Cap. 3.15.4).

La combustione di metano rilascia anche il Mercurio (Cap. 3.9.4).

Per il Fluoro il discorso è complesso; essendo l'elemento più elettronegativo della tavola periodica ed un fortissimo ossidante, può essere usato in svariati modi, e moltissimi composti del fluoro trovano applicazioni industriali: come fondente negli alto forni (Silvestroni, 1988) o come sostanza che rende inattaccabili i materiali da costruzione (Cap. 3.6.4).

Va detto che le attività nell'area industriale di Spoleto sono diverse tra loro; alcune sono legate al tessuto agricolo, come gli oleifici le cui attività (che potrebbero avere un determinato impatto ambientale) si intensificano in autunno quando ormai l'indagine riguardante la sessione api è terminata.

I due siti indagati, quindi, vanno inseriti in un contesto industriale ed agricolo attivo. Per fare un esempio dell'incidenza delle attività agricole sulle condizioni ambientali dell'area si prenderà in considerazione il rame: questo metallo prodotto dalle attività industriali di Spoleto non avrebbe potuto raggiungere picchi di concentrazioni così elevate nei mesi di maggio e settembre nel 2003, e a luglio nel 2004, se non ci fosse stato anche il contributo massivo a maggio delle attività viti-vinicole contro la peronospora (verde rame) ed a luglio e settembre delle attività olearie contro l'occhio di pavone (verde rame). Ma ciò non toglie che le attività che danno un maggior contributo all'inquinamento, evidenziato nei risultati, sono da imputare in buona parte a queste due principali industrie.

In questa sede sarà utile ricordare che lo scopo di questa ricerca, oltre quello scientifico, divulgativo e strumento cognitivo per le autorità, è quello di indicare dei livelli di bioaccumulo per ogni metallo studiato: quello critico o pericoloso da non superare, e quello di naturalità e salubrità a cui tendere. Nel nostro caso, avendo già svolto quattro anni di biomonitoraggio ambientale con api e licheni nel territorio eugubino in corrispondenza di due cementifici, ed essendo il tessuto agricolo e la morfologia del territorio molto simili, i limiti sono stati calcolati utilizzando anche questi dati. Inoltre, lo studio svolto a Gubbio sarà utile come termine di confronto nel monitoraggio di Spoleto.

Nella figura 167, riepilogativa nella disposizione delle stazioni di monitoraggio e nella descrizione cromatica della morfologia del territorio indagato, si nota come:

- il cementificio si trova circondato da una serie di rilievi più o meno accennati che creano una sorta di “ristagno” degli inquinanti prodotti dallo stesso;
- la metallurgica, circondata da monti a Sud e colline ad Ovest e Nord-Ovest, ha un discreto sfogo a Nord-Est, mentre ad Est si estende il comune di Spoleto; in quest’ultimo caso quindi si può ipotizzare un minore ristagno dei contaminanti.

Le stazioni più esposte all’inquinamento sono quelle di Sant’Angelo, Colle Capezzano e San Martino, dove in molti casi si sono evidenziati picchi di concentrazioni preoccupanti, come ad esempio per l’Alluminio (fig. 4), il Cadmio (fig. 28), il Cromo (fig. 39), il Ferro (fig. 61), i Fluoruri solubili (fig. 134), il Mercurio (fig. 72), il Nichel (fig. 83), il Rame (fig. 50), il Titanio (fig. 105), il Vanadio (fig. 111).

Nelle stazioni di Sant’Angelo, San Martino e Colle Capezzano le concentrazioni medie, sempre nel 2004, hanno superato il limite rosso rispettivamente in 8, 7 e 5 contaminanti indagati (fig. 2, 26, 37, 48, 59, 70, 103 e 109). Le stazioni che evidenziano i maggiori problemi di salute ambientale sono in particolare Sant’Angelo, Colle Capezzano e San Martino; a Colle Risana le concentrazioni medie superano il limite rosso per lo Zinco, il Nichel, il Ferro e l’Alluminio, mentre a Villa Marignoli le concentrazioni medie superano il valore di riferimento rosso per il Nichel, il Ferro, il Cadmio e l’Alluminio. Nella stazione testimone il limite rosso viene superato nelle concentrazioni medie dei Fluoruri solubili, del Mercurio e del Nichel.

Nel complesso, da questa studio, si evince che nell’ampia area indagata la qualità ambientale generale sia bassa e poco invidiabile. Infatti i rilievi svolti nell’area di Messenano e le concentrazioni registrate a Villa Marignoli, che rispetto alle altre stazioni di biomonitoraggio mostra una maggiore copertura boschiva e quindi una minore esposizione alle contaminazioni industriali, confermano la bassa qualità ambientale nel territorio del comune di Spoleto.

Un’altro dato interessante riguarda le concentrazioni medie di piombo: più elevate nella stazione di San Nicolò rispetto alle altre stazioni di monitoraggio, sia nel 2003 che nel 2004 (fig. 91 e 92). Ciò può essere giustificato dal fatto che fino a pochi anni fa nell’area monitorata con la stazione di San Nicolò era presente una fonderia di piombo, oggi dimessa. Noi sappiamo, come evidenziato nel paragrafo 3.11.4 (- Aria), che le particelle di piombo (appena liberate) tendono a rimanere confinate tra i 50 e i 200 metri dalla fonte di emissione; in seguito con le piogge acide, il piombo subisce un’ossidazione che produce una maggiore disponibilità di questo elemento, e per questo infatti può essere mobilizzato dai sedimenti e dal suolo, nelle acque e nell’aria (Bressa, 1986). Le concentrazioni più alte rilevate in questa stazione, quindi, possono essere giustificate da questa ipotesi.

Per avere un quadro più ampio sulla presenza e distribuzione di alcuni degli inquinanti da noi indagati nella Provincia di Perugia utilizzeremo come confronto i dati storici ottenuti, negli ultimi 10 anni di biomonitoraggio con api (in altre aree del territorio nazionale), dall'equipe del dott. Claudio Porrini del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agroambientali (DiSTA) dell'Università degli Studi di Bologna.

I metalli utilizzati per questo confronto sono il Cromo, il Nichel ed il Piombo.

L'intervallo delle concentrazioni, alte e basse, registrate sul corpo delle api e relative ai tre metalli sopra citati, è stato ottenuto dalle decine di campagne di monitoraggio ambientale compiute a livello nazionale ma in particolare in Italia del Nord.

| Valori di riferimento nazionali tra il 1995 ed il 2004, espressi in mg/kg | | | |
|--|-------------------|--------------------|--------------------|
| Valori di riferimento: | Cromo (Cr) | Nichel (Ni) | Piombo (Pb) |
| alto | 0,15 | 0,30 | 0,75 |
| basso | 0,04 | 0,10 | 0,30 |

| Valori di riferimento: relativi al territorio di Gubbio e Spoleto tra il 2001 ed il 2004, espressi in mg/kg | | | |
|--|-------------------|--------------------|--------------------|
| Valori di riferimento: | Cromo (Cr) | Nichel (Ni) | Piombo (Pb) |
| alto | 0,085 | 0,250 | 0,90 |
| basso | 0,035 | 0,085 | 0,20 |

Tab. 1

La tabella 1 mostra come i valori di riferimento del metallo Cromo siano ormai poco più bassi di quelli nazionali e praticamente uguali nel valore di riferimento basso.

Per il Nichel possiamo dire che non ci sono differenze tangibili tra i valori di riferimento alto e basso nel confronto con quelli nazionali.

Per il Piombo le concentrazioni rilevate nel territorio eugubino e di Spoleto dal 2001 al 2004 sono leggermente superiori, nel valore alto, a quelli riferiti principalmente all'Italia del nord. Nei due territori da noi indagati il calcolo dei quartili per il Piombo è stato influenzato principalmente dai rilievi svolti nel territorio eugubino, infatti questo pericoloso metallo viene

liberato nell'ambiente dalle attività di incenerimento dei pneumatici dismessi nel cementificio Colacem. Il valore di riferimento basso del Piombo al contrario, è di poco inferiore a quello nazionale; in questo caso il calcolo dei quartili è stato influenzato dal basso contributo apportato dalle attività industriali di Spoleto nella diffusione di tale metallo nell'ambiente.

Confrontando le precipitazioni cadute a Spoleto nel 2003 con quelle del 2004 si possono fare delle considerazioni sulle possibili cause delle diverse concentrazioni generali rilevate nei due anni d'indagine e per ogni contaminante indagato. Le figure 161 e 164 mostrano come le precipitazioni atmosferiche nel 2004, da aprile a settembre, sono state sempre più elevate rispetto al 2003, ad eccezione del mese di giugno quando i mm di pioggia caduti furono quasi il doppio del 2004. Nel 2003 tali precipitazioni furono meglio distribuite nell'arco della stagione (pioveva poco ma spesso) mentre, nel 2004 la pioggia è caduta più abbondante ma in un numero inferiore di giorni. Inoltre nel 2004 sono trascorsi sempre più giorni senza pioggia nel periodo antecedente il prelievo di api. In teoria l'aria nel 2004 è stata sempre più carica di pulviscolo atmosferico di quanto non lo fosse stata nel 2003.

A Spoleto nel 2004 quindi, pur avendo piovuto maggiormente rispetto al precedente anno l'aria ha avuto più tempo per "caricarsi" di pulviscolo atmosferico di quanto non ne abbia avuto nel 2003.

Questa ipotesi potrebbe giustificare l'andamento generale dei contaminanti indagati tra il 2003 ed il 2004. Infatti in tutti i contaminanti esaminati, ad esclusione dell'Arsenico, del Rame e dei Cloruri e Fluoruri, le concentrazioni medie generali nel 2004 sono aumentate rispetto al 2003.

In conclusione a Spoleto ci si potrebbe aspettare una situazione ambientale migliore di quella rilevata in questo studio. Il territorio del Comune di Spoleto non ha un tessuto urbano ed industriale tale da poter giustificare una contaminazione ambientale paragonabile a quella del nord Italia.

In conclusione si dovrebbe prestare maggiore attenzione alle problematiche ambientali adeguando le emissioni industriali con filtri più moderni ed efficienti ed "innalzando" le temperature dei forni durante la combustione del carbon fossile e del metano. Inoltre, prendendo spunto dai valori di fondo evidenziati nella tabella 1, la qualità ambientale potrebbe aumentare attuando politiche di risanamento. Le aree industriali e le zone limitrofe sono molto carenti di coperture alberate e ciò amplifica l'effetto contaminazione delle emissioni prodotte in sito. A tal proposito sarebbe opportuno avviare un approfondimento per la realizzazione di un progetto di risanamento ambientale che potrebbe voler significare una migliore qualità della vita per tutti i cittadini del Comune di Spoleto. Il progetto di

risanamento si proporrà di tutelare la salute pubblica ed ambientale, e le attività economiche attraverso lo sviluppo e produzione di energie alternative.

7 - RINGRAZIAMENTI

Ringrazio sentitamente Katia Mariani, Roberta Burzigotti e tutti i loro collaboratori con una particolare attenzione a Giuseppe Lazzari, Monia Ciccaroni, Daniela Rossi, Silvia Moretti, Alessandra Marra ed Enzo Rinalducci.

Un ringraziamento speciale agli apicoltori di Spoleto nelle persone di Bixio Filippucci, Giordano Fedeli, Domenico Carletti, Enzo Allevori, e Giuseppe Massari, per il loro impegno e per aver contribuito attivamente alla realizzazione di questo lavoro.

Ringrazio tantissimo Claudio Porrini, Anna Gloria Sabatini, Piotr Medrzycki, e Paolo Fonti per gli innumerevoli consigli e contributi professionali.

Un ringraziamento molto speciale va a Valentina Fioretto, Massimo Panfili e Machi Kadokawa.

8 - BIBLIOGRAFIA

- Bressa G., 1986.** Piogge acide - Mobilità dei metalli tossici presenti nell'ambiente. *A.R.S.* 56: 28 - 31.
- Celli G., 1983** - *L'ape come insetto test della salute del territorio.* - Atti XIII Congr. Naz. Ent. Sestriere Torino: 637 - 644.
- Celli G., Porrini C., 1991** - *L'ape, un efficace bioindicatore dei pesticidi.* - *Le Scienze*, 274: 42-54
- Medrzycki P., Fonti P., Pari E., Sabatini A. G., Porrini C., 2002** - *Honey bees and honey as bioindicators of environmental pollution by lead, nickel and chromium.* - Atti del VII Convegno Nazionale A.I.S.E.T.O.V. "Ruolo degli elementi in traccia nella salute dell'uomo, degli animali e delle piante". Chieti, 26-28 settembre 2002, pp. 25.
- Manes F., 1998** - *Analisi della qualità ambientale mediante studi di bioindicazione e biomonitoraggio su specie vegetali.* - Atti Workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale", APAT. Roma 26-27 nov. 1998: 217 - 230.
- Murozumi M., Chow T.J., Patterson C.C., 1969** - *Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata.* *Geochimica Cosmochimica Acta*, 33, 1247.
- Pinzauti M., Felicioli A. 1998** - *Metodologia impiegata nei programmi di monitoraggio dei radionuclidi e dei metalli pesanti con alveari.* - Atti Workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale", APAT. Roma 26-27 nov. 1998: 303 - 310.
- Porrini C., Sabatini A. G., Girotti S., Ghini S., Medrzycki P., Grillenzoni F., Bortolotti L., 2002** - Honey bees and bee products as monitors of the environmental contamination. - Atti del APIMONDIA Symposium "Preventing Residues In Honey". Celle (Germany) 10 - 11 October, 2002.

Alluminio

- Alfrey A. C., Le Gendre G. R., Kaehny W. D., 1976.** The dialysis encephalopathy syndrome. Possible aluminium intoxication. *New Engl. J. Med.* 294: 184 - 187.
- Aniol A. and Kaczkowski J., 1979.** Wheat tolerance to low pH and aluminium: comparative aspects. *Cereal Res. Commun.* 7: 113 - 122.
- Bressa G., 1986.** Piogge acide - Mobilità dei metalli tossici presenti nell'ambiente. *A.R.S.* 56: 28 - 31.
- Bressa G., 1988.** Neurotossicità dei metalli e dei loro composti. *A.R.S.* 79: 38 - 42.
- Brusewitz S., 1984.** Aluminium. USIP rep. 84/11. Univ. Stockolm.
- Cerutti G., 1989.** *Il Rischio Alimentare - Tossici, Contaminanti, Residui ed Additivi.* Ed. Tecniche Nuove, Milano.
- Crapper D. R., Krishnan S. S., Dalton A. J., 1973.** Brain aluminum distribution in Alzheimer's disease and experimental neurofibrillary degeneration. *Science* 180: 511 - 515.
- Crapper D. R., Krishnan S. S., Quittat S., 1976.** Aluminum neurofibrillary degeneration and Alzheimer's disease. *Brain* 99: 67 - 74.
- Crapper D. R., Quittat S., De Boni U., 1979.** Altered chromatin conformation in Alzheimer's disease. *Brain* 102: 483 - 489.
- Dall'Aglio M. e Fornasari M., 1986.** Cicli biogeochimici in condizioni indisturbate e loro alterazioni antropiche. *Acqua-Aria* 10: 1031 - 1041.

- Edwardson J. A., Ferrier I. N., McArthur F. K., McKeith I. G., Morris C. M., Ward M. K. and Candy J. M., 1991.** Alzheimer's disease and the aluminium hypothesis. In *"Aluminum in Chemistry Biology and Medicine"*. Ed. by M. Nicolini et al., Cortina Inter., Verona, pp.85 - 96.
- Elinder C. G. and Brusewitz S., 1982.** Aluminium. Halso - och miljörisiker. KHM Tekn. Rap. 24, Health Environment Project, Sweden.
- FAO/WHO, 1989.** Aluminium. In *"Toxicological Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants"*. Ed. by Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK.
- Fonseca G. e Jirillo R., 1989.** I contenitori in Al per bevande gassate: analisi di mercato, aspetti relativi al recupero e riciclaggio, brevi considerazioni sui valori medi di Al riscontrati mediante determinazione analitica in alcuni campioni. *Rass. Chimica* 4-5: 227 - 231.
- Friberg L., Nordberg G. F. and Vouk V. B., 1990.** In *"Handbook on the Toxicology of Metals"*. Vol. II, Ed. by Elsevier, Amsterdam.
- Galassi S. e Provini A., 1993.** Metalli pesanti: i microinquinanti organici nei sedimenti e negli organismi del Po. *Acqua-Aria* 6: 619 - 625.
- Goyer R. A., 2000** - Effetti tossici dei metalli - in: Tossicologia - I fondamenti dell'azione delle sostanze tossiche, a cura di Casarett & Daull's EMSI Roma (2000): 911 - 974
- Greger J.L. and Lane H.W., 1987.** The toxicology of dietary tin, aluminium and selenium. In *"Nutritional Toxicology"*. Ed. by J.N. Hathcock, Academic Press, New York, pp. 223 - 247.
- Kauffman G. B. and Adaxns M. L., 1990.** Aluminium - active metal. *Ed. Chem.* 3: 36 - 39.
- Keisling T. C. and Fuqua M. C., 1979.** Aluminium and manganese toxicity of rose plants grown in east Texas. *Hort. Sci.* 14: 509 - 510.
- Koutrakis P. and Spengler J. D., 1987.** Source apportionment of ambient particles in Steubenville, using specific rotation factor analysis. *Atm. Environ.* 21 (7): 1519 - 1987.
- Lauwerys R., 1994.** In *"Toxicologia Industrial e Intoxicaciones Profesionales"*. Ed. Masson, Madrid.
- Lee C. R., 1971.** Influence of aluminium on plant growth and mineral nutrition of potatoes. *Agron. J.* 63: 604 - 608.
- Lee D. S., Garland J. A. and Fox A. A., 1994.** Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom. *Atm. Environ.* 28 (16): 2691 - 2713.
- MacLeod L. B. and Jackson L. P., 1965.** Effect of concentration of the aluminium ion on root development and establishment of legume seedlings. *Can. J. Soil Sci.* 45: 221 - 234.
- McLaughlin A. I. G., Kazantzis G., King E., 1962.** Pulmonary fibrosis and encephalopathy associated with the inhalation of aluminium dust. *Br. J. Ind. Med.* 19: 253 - 258.
- Miller J. R. and Andelman B., 1986.** Aluminium species in water: measurement and perspective. Proc. Inter. Conf. *"Chemicals in the Environment"*. Lisbon 1-3 July, 1986, pp. 26 - 35.
- Mugwira L. M., Patel S. U. and Fleming A. L., 1980.** Aluminium effects on growth and Al, Ca, Mg, K and P levels in triticale, wheat and rye. *Plant Soil* 57: 467 - 470.
- Muniz I. P. and Leivestad H., 1980.** Toxic effects of Al on the brown trout, *Salmo trutta* L., Proc. Int. Conf. Ecol. Impact Acid Precip. SNSP Proj., Norway.
- Pennington J. A., 1988.** Aluminium content of foods and diets. *Food Add. Contamin.* 5: 161 - 232.
- Peri D. P., 1985.** Relationship of aluminium to Alzheimer's disease. *Environ. Health Perspec.* 63: 149 - 153.

- Petit T. L., 1989.** Issues in aluminium neurotoxicology. *Comm. Toxicol.* 3: 225 - 238.
- Prescott A., 1989.** What's the harm in aluminium? *New Scientist* 21 Jan.: 58 - 62.
- Scherp H. W., Church C. F., 1937.** Neurotoxic action of aluminium salts. *Proc. Soc. Exper. and Biol. Med* 36: 851- 856.
- Schroeder H. A., 1970.** A sensible look at air pollution by metals. *Arch. Environ. Health* 21: 798 - 806
- Seiler H. G. and Sigel H., 1988.** In “*Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*”. Ed. M. Dekker, New York.
- Sollars C. J., Bragg S., Simpson A. M. and Perry R., 1989.** Aluminium in European drinking water. *Environ. Technol. Lett.* 10: 131 - 150.
- Sorenson J. R. J., Campbell I. R., Tepper L. B. and Lingg R. D., 1974.** Aluminium in the environment and human health. *Environ. Health Perspec.* 8: 3 - 95.
- Ulrich B., Mayer R. and Khanna P. R., 1979.** Schriften aus der Forstlichen Fakultät Gottingen und der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt. Band 58, Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldokosystemen im Solling. Ed. Sauerlander's Verlag, Frankfurt.
- Venugopal B. and Luckey T. D., 1975.** In “*Metal Toxicity in Mammals*” Ed. by Plenum Press, New York, Vol. 2.
- WHO (World Health Organization), 1996.** In “*Trace Elements in Human Nutrition and Health*”. Ed. WHO, Geneva, pp. 221 - 223.
- WHO (World Health Organization), 1989.** Aluminium. In “*Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants*” Ed. by Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, pp. 113 - 153.
- Woolhouse H. W., 1983.** Toxicity and tolerance in the responses of plants to metals. In “*Physiological Plant Ecology*”. Ed. Springer-Verlag, Berlin, pp. 246 - 300.
- Wurtman R. J., 1985.** La malattia di Alzheimer. *Le Scienze* 199: 42 - 53.

Arsenico

- Abollino O., Barberis R. and Boschetti P., 1996.** Concentrazioni di metalli pesanti in terreni non inquinati - Parte I: rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni di tutto il mondo. *Jng. Amb.* 10: 558 - 567.
- Arnold W., 1988.** Arsenic. In “*Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*”. Ed. by H.G. Seiler et al., Marcei Dekker Publ., New York, pp. 79 - 93.
- Barry K. G. and Herndon E. G., 1962.** Electrocardiographic changes associated with acute arsenic poisoning. *Med. Ann. Dist.* 31: 25 - 27.
- Bencko V., 1966.** Arsenic in hair of a non-professionally exposed population. *Cesk. Hyn.* 11: 539 - 543.
- Bennett B.G., 1981.** Exposure commitment assessments of environmental pollutants. Vol. 1. Ed. by Monitoring Assessment Research Centre, Chelsea College, University London.
- Bishop R. F. and Cbisholm D., 1962.** Arsenic accumulation in Annapolis Valley orchard soils. *Can. J. Soil Sci.* 42: 77 - 80.
- Borgono J. N., Vincent P., Venturino H. and Infante A., 1972.** Epidemiological study of arsenicism in the city of Antofagasta. In “*Trace Substances in Environmental Health*”, Ed. by D.D. Hemphill, University of Missouri, Columbia.
- Bressa G., 1986.** Metilazione biologica: i dati di analisi e la ricerca. *AES* 5: 22 - 25.
- Brondi M., Dall'Aglio M., Ghiara E. e Gragnani R., 1986.** Distribuzione degli elementi minori ed in traccia di

- interesse tossicologico e nutrizionale nelle acque italiane. *Acqua-Aria* 10: 1043 - 1061.
- Browning E., 1969.** Toxicity of Industrial Metals. Ed. by Butterworths, London.
- Buchanan W. D., 1962.** Toxicity of arsenic compounds. Ed. by E. Browning, Elsevier, Amsterdam.
- Byrne A. R., Bavfiik V. and Kosta L., 1976.** Trace element concentrations in higher fungi. *Sci. Total Environ.* 6: 65 - 78.
- Cerutti G., 1989.** In “*Il Rischio Alimentare –Tossici, Contaminanti, Residui e Additivi*”. Ed. Tecniche Nuove, Milano.
- Chilvers D. C. and Peterson P. J., 1987.** Global cycling of arsenic. In “*Lead, Mercury Cadmium and Arsenic in the Environment*”. Ed. by T.C. Hutchinson and K.M. Meema. Publ. J. Wiley & Sons, New York, pp. 279 - 301.
- Conti M. E., 1997.** Indagini sui contenuti di arsenico in acque termali. *Inquinamento* 9: 62 - 65.
- Dall’Aglio M. e Fornasari M., 1986.** Cicli biogeochimici in condizioni indisturbate e loro alterazioni antropiche. *Acqua-Aria* 10: 1031 - 1041.
- Douglas V. F., 1967.** Arsenical in biology. Retrospect and prospect. *Fed. Proc.* 26: 194 - 208.
- Durum W. H., Hem J. D. and Heidel S. C., 1973.** Reconnaissance of selected minor elements in surface waters in the United States. Geological Survey Circular 643, Washington D.C. US Dept. of Interior, pp. 1 - 3.
- Edinonds J. S. and Francesconi K. A., 1987.** Transformation of arsenic in the marine environment. *Experientia* 43: 553 - 557.
- Fowler B. A. and Weinberg J. B., 1974.** Arsine poisoning. *New Engl. J. Med.* 291, 1171 - 1174.
- Fowler B. A., Ishinishi N., Tsuchiya K. and Vahter M., 1979.** Arsenic. In “*Handbook on the Toxicology of Metals*”. Ed. by L. Friberg et al., Publ. by Elsevier, Biomedical Press, Amsterdam.
- Galassi S. e Provini A., 1993.** Metalli pesanti e microinquinanti organici nei sedimenti e negli organismi del Po. *Acqua e Aria* 6: 619 - 625.
- Gerhardsson L., Dafrlgren E., Eriksson A., Lagerkvist B. E. and Nordberg G. F., 1988.** Fatal arsenic poisoning. *Scand. J. Work Environ. Health* 14: 130 - 133.
- Goodman L. S. and Gilman A., 1980.** -*The Pharmacol basic of therapeutic.*- Ed. MacMillan Publishing Co., New York.
- Goyer R. A., 2000** - Effetti tossici dei metalli - in: Tossicologia - I fondamenti dell’azione delle sostanze tossiche, a cura di Casarett & Daull’s EMSI Roma (2000): 911-974
- Hamamoto E., 1955.** Infant arsenic poisoning by powdered milk. *Nihon Lji Shimpo* 1649: 3 - 12.
- Hamilton E. I. and Minski M. J., 1973.** Abundance of the chemical elements in man’s diet and possible relations with environmental factors. *Sci. Total Environ.* 1: 375 - 394.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 1980.** Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. IARC Monographs, Vol. n. 23, Some metals and Metallic Compounds, pp.39 - 141.
- Johnson D. L. and Pilson M. E., 1972.** Arsenate in the Western North Atlantic and adjacent regions. *J. Mar. Res.* 30: 140 - 149.
- Kelynack T. N., Kirkly W., Delepine S., Tattersall C. H., 1900.** Arsenical poisoning from beer drinking. *Lancet* 2:1600 - 1602
- Lugo G., Cassady G. and Palmisano P., 1969.** Acute maternal arsenic intoxication with neonatal death. *Amer. J. Dis. Child* 117: 328-330.
- Maenhaut W. and Zoller W.H., 1977.** Determination of the chemical composition of the south pole aerosol by

- instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.* 37: 637 - 650.
- Minoia C. e Caroli S., 1989.** In “Applicazioni dell’ETA-AAS Zeeman nel Laboratorio Chimico e Tossicologico” Ed. Libr. Cortina, Padova.
- National Academy of Sciences, 1977.** Arsenic medical and biological effects of environmental pollutions. Division of Medical Sciences, Assembly of Life Sciences, National Research Council, Washington.
- National Research Council Canada, 1978.** Effects of Arsenic in the Canadian Environment. Publ. NRCC/1 5391, Ottawa.
- Nriagu J. O. and Davidson C. I., 1986.** In “*Toxic Metals in the Atmosphere*”. Ed. by J. Wiley & Sons, New York.
- Nriagu J. O., 1989.** A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338: 47 - 49.
- Oehme F. W., 1972.** Mechanisms of heavy metal toxicities. *Clin. Toxicol.* 5:151 - 167.
- Pershagen G., 1979.** Exposure to arsenic. In “*Trace Metals - Exposure and Health Effects*”. Ed. by E. Di Ferrante, Publ. by Pergamont Press, Oxford.
- Peterson M. L. and Carpenter R., 1983.** Biogeochemical processes affecting total arsenic and arsenic species distributions in an intermittently anoxic fjord. *Mar. Chem.* 12: 295-32 1.
- Prasad G. V. and Rossi N. F., 1995.** Arsenic intoxication association with tubulointerstitial nephritis. *Am. J. Kidney Dis.* 26 (2): 373 - 376.
- Robinson T. J., 1975.** Arsenical polyneuropathy due to caustic arsenical past. *Brit. Med. J.* 139: 155 - 159.
- Rosa A., Fabbris M. e Borgioli A., 1995.** Conseguenza della revisione della Direttiva CEE 80/778 sui trattamenti di potabilizzazione. *Ing. San. Amb.* 5/6: 13 - 19.
- Rosemarm A., Notimi M. and Holmgren K., 1985.** The fate of arsenic in the Baltic Sea. *Fucus vesiculosus* ecosystem. *Ambio* 6: 342 - 345.
- Santosa S. J., Wada S. and Tanaka S., 1994.** Distribution and cycle of arsenic compounds in the ocean. *Appl. Organomet. Chem.* 8: 273 - 283.
- Schroeder H. A. and Balassa J., 1966.** Abnormal trace metals in man: arsenic. *J. Chronic Dis.* 19: 85-106.
- Schroeder W. H., Dobson M., Kane D. M. and Johnson N. D., 1987.** Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: a review. *JAPCA* 37: 1267 - 1285.
- Smith H., 1964.** Distribution of arsenic in hair. *Forensic Sci. Soc. J.* 4,192 - 199.
- Terada H., Katsuta K., Hirokawa S., Watanabe G., Hasegawa K., Oshina T. and Sekiguchi E., 1960.** Clinical observations of chronic. Toxicosis by arsenic. *Nihon Rinsho* 18: 2394 - 2403.
- Tseng W. P., Chu A. M., How S. W., Fong J. M., Lin C. S., Yeh S., 1968.** Prevalence of skin cancer in an epidemic area of chronic arsenicism in Taiwan. *Natl. Cancer Inst.* 40: 453 - 463.
- United Nations Environment Programme (1988).** In “*Arsenic, Mercury and Selenium in the Marine Environment*”. Ed. by Unep, Nairobi, Kenya.
- Walsh L. M., Summer M. E. and Kennedy D. R., 1977.** Occurrence and distribution of arsenic in soil and plants. *Environ. Health Perspect.* 19: 67 - 71.
- Weichart G., 1973.** Pollution of the North Sea. *Ambio* 4: 99 - 106.

Berillio

- Abbatichio P. E. e Amicarelli V., 1989.** Problemi connessi alla corretta valutazione dell'emissione atmosferica di metalli pesanti in Europa. *Inquinamento*. 3: 118 - 121.
- Aldridge W. N., Barnes J. M. and Denz F. A., 1949.** Experimental beryllium poisoning. *Brit J. Exp. Pathol.* 30: 375 - 405.
- Aldridge W. N. and Thomas M., 1966.** The inhibition of phosphoglucomutase by beryllium. *Biochem. J.* 98: 100 - 104.
- Campbell W. J., 1976.** Metals in the wastes we burn? *Environ. Sci. Technol.* 10: 436 - 439.
- Durocher N. L., 1969.** Air pollution aspects of beryllium and its compounds. *Litton Systems Inc., Maryland, National Technical Information Service Bulletin.*
- Drury J. S., Shriner C. R., Lewis E. G., Towill L. E. and Hammons A. S., 1978.** Reviews of the environmental effects of pollutants: IV. Beryllium. Report No. EPA 600/I - 78 - 028; *US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.* pp. 1 - 191.
- Gelman J. G., 1938.** Beryllium (glucinium). *Occup. Health Suppl.* International Labour Office, Geneva, 1938.
- Griffitts W. R., Allaway W. H. and Groth D. H., 1977.** Beryllium. *Geochem Environ.* 2: 7 - 10.
- Hall R. H., Scott J. K., Laskin S., Skroud C. A. and Stokingen H., 1950.** Acute toxicity of beryllium III. *Arch. Ind. Hyg. Occup. Med* 2: 25 - 31.
- Hamilton E. I. and Minsky M. J., 1973.** Abundance of the chemical elements in man's diet and possible relations with environmental factors. *Sci. Total Environ.* 1: 375 - 381.
- Hardy H. L., 1965.** Beryllium poisoning: lessons in control of man-made disease. *New Engl. J. Med.* 273: 1188 - 1194.
- Hardy H. L. and Tabershaw I. R., 1946.** Delayed chemical pneumonitis occurring in workers exposed to beryllium compounds. *J. Ind. Hyg. Toxicol.* 28: 197 - 211.
- Lovblad G., 1977.** Trace elements concentrations in some coal samples and possible emissions from coal combustion in Sweden. Gothenburg, Sweden, Swedish water and air pollution research laboratory.
- Macuso T. F., 1970.** Relation of duration of employment and prior respiratory illness to cancer among beryllium workers. *Environ. Res.* 3: 251 - 275.
- Macuso T. F. and El - Attar A. A., 1969.** Epidemiological study of the beryllium industry. Cohort methodology and mortality studies. *J. Occup. Med* 2: 422 - 434.
- Meehan W. R. and Smythe L. E., 1967.** Occurrence of beryllium as trace element in environmental materials. *Environ. Sci. Technol.* 1: 839 - 844.
- NIOSH, 1972.** Criteria for a recommended standard for occupational exposure to beryllium. NIOSH Publ. No 72 -10268, Washington D.C., US Government Printing Office.
- EPA, 1976.** Quality criteria for water. Ed. by US Environmental Protection Agency Washington D.C.
- EPA, 1977.** The determination of beryllium in environmental water samples. Publ. EPA 905/4 -77 -002, Metal Section, Washington D.C., US Government Printing Office.
- Safe Drinking Water Committee, 1977.** Drinking water and health. Advisory Center on Toxicology, Assembly of Life Sciences, National Research Council, Washington D.C., National Academy of Life Sciences, pp. 211.
- Schepers G. W., Durkan T. M., Delahant A. B. and Creedon F. T., 1957.** The biological action of inhaled beryllium sulfate. *Arch. Ind. Health* 15: 32 - 36.

- Shubert J., 1958.** Beryllium and berylliosis. *Sci. Am.* 199: 27 - 33.
- Skilleter D. N., 1980.** To be not to be - the story of beryllium toxicity. *Chem. Brit.* 1: 26 - 30.
- Sterner J. H. and Eisenvud M., 1951.** Epidemiology of beryllium intoxication. *Arch. Ind Hyg. Occup. Med* 4: 123 - 128.
- Stokingen H. E., 1966.** Beryllium: its Industrial Hygiene Aspects. Ed. by Academy Press, New York.
- Tapp E., 1966.** Beryllium-induced sarcomas of the rabbit tibia. *Br. J. Cancer.* 20: 779 - 785.
- Thomas M. and Aldridge W. N., 1966.** Inhibition of enzymes by beryllium. *Bioch. J.* 98: 94 - 98.
- Toda G., 1968.** The effects of cation on the inhibition of sodium and potassium activated adenosinetriphosphatase. *J. Biochem.* 64: 457 - 462.
- Vacher J. and Stoner H. B., 1968.** The transport of beryllium in rat blood. *Biochem. Pharmacol.* 17: 93 - 107.
- Van Ordstrand H. S. and Deodhar S., 1974.** Beryllium. *Environmental.* 16: 35 - 36.
- Van Ordstrand H. S., Hughes R. and Carmody M. G., 1943.** Chemical pneumonia in workers extracting beryllium oxide. *Cleveland Clin. Q.* 10: 10 -18.
- Vorwald A. J., 1959.** Experimental pulmonary cancer in monkeys. Progress Report, US Public Health Service Grant C - 2507, SEOH.
- Wagoner J. K., Infante P. F. and Bayliss D. L, 1980.** Beryllium: an ethilologic agent in the induction of lung cancer, non-neoplastic respiratory disease and heart disease among industrially exposed workers. *Environ. Res.* 21: 15 - 34.
- WHO, 1984.** Beryllium. In "Guidelines for Drinking - Water Quality". Ed. by World Health Organization, Vol. 2, pp. 80 - 83, Geneva.
- Wicks S. A. and Burke R. W., 1977.** Determination of beryllium by fluorescence spectrometry. In "Procedures Used at the National Bureau of Standards to Determine Selected Trace Elements in Biological and Botanic Materials". Ed. by NBS, Special publ. 492, US Department of Commerce, Washington D.C., US Government Printing Office, pp. 85 - 89.
- Witschi H. P., 1970.** Effects of beryllium on DNA-syntetizing enzymes in regeneration rat liver. *Biochem. J.* 120: 623 - 628.
- Zubovic P., 1966.** In "Coal Science". Ed. by R. F. Gould, American Chemical Society, Washington D.C.

Cadmio

- Abollino O., Barberis R. e Boschetti P., 1996.** Concentrazioni di metalli pesanti in terreni non inquinati. Parte 2 - rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni italiani. *Ing. Amb.* 25: 621-630.
- Bennett B.G., 1981.** Exposure commitment assessment of environmental pollutants. Ed. MARC, London.
- Brondi M., Dall'Aglio M., Ghiara E. e Gragnani R., 1986.** Distribuzione degli elementi minori ed in traccia di interesse tossicologico e nutrizionale nelle acque italiane. *Acqua-Aria* 10:1043-1061.
- Brouwers J. and Lauwerys R., 1973.** Les effets toxiques du cadmium. *Arch. Mal. Prof.* 34: 127-132.
- Calamari F. e Marchetti R., 1977.** Accumulo di Cd in *Salmo gairgneri*. *Ann. Ig. Microbiol.* 28: 425-430.
- Cohen M., 1973.** Problems of the contamination of man and his environment by cadmium and mercury. In Proc. Inter. Symp., Luxembourg 3-5 July 1973. Ed. by Commission of the European Communities, Luxembourg.
- CCPR (Council Committee on Pollution Research), 1973.** *Cadmium in the Environment.* Ed. by Natural Environ. Res. Council, London.

- Duce R. A., Arimoto R., Ray B. J., Unni C. K. and Harder P. J., 1983.** Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll. *J. Geophys Res.* 88: 5321 - 5342.
- Fasset D. W., 1980.** Cadmium. In “*Metals in the Environment*”. Ed. by H.A. Waldron, Academic Press, New York.
- Fleischer M., Sarofim A. F. and Fasset D. W., 1974.** Environmental impact of cadmium: a review by the panel on the hazardous trace substances. *Environ. Health Perspect.* 7: 253 - 278.
- Friberg L., Piscator M., Nordberg G. and Kjellstrom T., 1974.** *Cadmium in the Environment*. Ed. by C.R.C. Press, Cleveland, Ohio.
- Friberg L., Kjellstrom T., Nordberg G. and Piscator M., 1990.** Cadmium. In “*Handbook on the Toxicology of Metals*”. Ed. by L. Friberg et al., Elsevier, Amsterdam.
- Galassi S. e Provini A., 1993.** Metalli pesanti e microinquinanti organici nei sedimenti e negli organismi del Po. *Acqua-Aria* 6: 619 - 625.
- Goyer R. A., 2000** - Effetti tossici dei metalli - in: Tossicologia - I fondamenti dell'azione delle sostanze tossiche, a cura di Casarett & Daull's EMSI Roma (2000): 911-974
- Lewis G. P., Coughlin L., Jusho W. and Hartz S., 1972.** Contribution of cigarette smoking to cadmium accumulation in man. *Lancet* 6: 291.
- Marples A. E. and Thornton I., 1980.** The distribution of cadmium derived from geochemical and industrial sources in agricultural soils and pasture herbage in parts of Britain. Proc. Inter. Cadmium Conference, Metals Bull., London.
- Martin M.H. and Coughtrey P.J., 1982.** In “*Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution*”. Ed. App. Sci. Publ., London.
- Nriagu J. O., 1989.** A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338: 47 - 49.
- Rihimaki V., 1972.** Cadmium. Occurrence and effects. *Work-Environ. Health* 9: 91 - 96.
- Roels H., Hubermont G., Buchet J. P. and Lauwerys R., 1978.** Placenta transfer of Pb, Hg, Cd and Co in women, III factors influencing the accumulation of heavy metals in the placenta and the relationship between metal concentration in the placenta and in maternal and cord blood. *Environ. Res.* 16: 236 - 242.
- Schroeder H. A., 1965.** Cadmium as a factor of hypertension. *J. Chron. Dis.* 18: 647 - 663.
- Zelante A. e Merlo D., 1997.** Analisi chimiche sull'assorbimento di metalli pesanti da parte dei vegetali. *Ambiente Risorse Salute* 56: 35 - 38.
- Webb M., 1975.** Cadmium. *Br. Med. Bull.* 31: 246 - 252.
- WHO, 1996.** Boron. In “*Trace Elements in Human Nutrition and Health*” Ed. by World Health Organization, Geneva.

Cromo

- Abollino O., Barberis R. e Boschetti P., 1996.** Concentrazioni di metalli pesanti in terreni non inquinati. Parte 2 - rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni italiani. *Ing. Amb.* 25: 621-630.
- Bozza Marrubini M.L, Ghezzi Laurenzi R. e Uccelli P., 1987.** In “*Intossicazioni Acute - Meccanismo. Diagnosi e Terapia*”. Ed. Med. Farm., Milano.
- Annual Report of H. M. Chief Inspector of Factories, 1970.** Dept. Employment and Productivity. Ed. by H.M.S.O., London.

- Baetjer A. M., Lowney N. D., Steffe H., 1959.** Effects of chromium on incidence of lung tumor in mice and rats. *AMA. Arch. Ind. Health* 20: 124 - 130.
- Biancucci G., Ribaldone Biancucci E., 1969.** Gli effluenti delle industrie galvaniche. *Inquinamento* 11:18 - 21.
- Bressa G., 1999.** “*Ambienti e Salute. Qualità aspetti nutrizionali e tossicologici, HACCP*” Ed. Masson, Milano.
- Brondi M., Dall’Aglio M., Ghiara E. e Gragnani R., 1986.** Distribuzione degli elementi minori ed in traccia di interesse tossicologico e nutrizionale nelle acque italiane. *Acqua-Aria* 10: 1043 - 1061.
- Campesan G., Pagotto G. e Stocco G., 1980.** Valutazione delle concentrazioni di metalli pesanti. Proc. Conv. Storia Naturale delle Prealpi Venete, Vittorio Veneto, 15-16 novembre 1980.
- Chuecas L. and Riley J. P., 1966.** Spectrophotometric determination of chromium in sea water. *Anal. Chim. Acta*, 35: 240 - 248.
- Dalanger N. A., Mason I. J., Fraumen J. F., Hoover R, Payne W. W., 1980.** Cancer mortality among workers exposed to zinc chromate paints. *J. Occup. Med.*, 22: 25 - 32.
- Davis G. K., 1956.** Chromium in soil, plants and animals. In “*Chromium, Chemistry of Chromium and its Compounds*”. Ed. by M.J. Udy. New York. Vol. I, p. 105.
- Donaldson R.M. and Barreras R.F., 1966.** Intestinal absorption of trace quantities of chromium. *J. Lab. Clin. Med.* 68: 484 - 495.
- Durfor C. N. and Becker E., 1962.** Public water supplies of the 100 largest cities in the United States. Geological Survey, Water 12: 342 - 363.
- Durum W. H. and Hafty J., 1963.** Implications of minor element content of some major streams of the world. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27: 11 - 18.
- Fukai R., 1967.** Valence state of chromium in sea water. *Nature* 213: 901 - 911.
- Gaggino G. F., 1982.** Contenuti di alcuni metalli pesanti nella fauna ittica del fiume Po. *Inquinamento* 6: 25-28.
- Goyer R. A., 2000** - Effetti tossici dei metalli - in: Tossicologia - I fondamenti dell’azione delle sostanze tossiche, a cura di Casarett & Daull’s EMSI Roma (2000): 911 - 974
- Ishibashi M. and Sligematsu I., 1950.** Determination of chromium in sea water. *Bull. Inst. Chem.* 23: 56-62.
- Langard S. and Norseth T., 1975.** A cohort study of bronchial carcinoma in workers producing chromate pigments. *Brit. J. Ind. Med* 32: 62 - 68.
- Loveridge G. A., Milner G. W., Barnett A. M., Thomas A. M. and Henry W., 1960.** Determination of Cu, Cr, Pb and Mn in sea water. *At. Energy Res. Estab. Rept. R.*, 33 - 45.
- Nriagu J. O., 1989.** A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338: 47-49.
- Nriagu J. O. and Davidson C. I., 1986.** In “*Toxic Metals in the Atmosphere*”. Ed. by J. Wiley & Sons, New York.
- Robinson W. O., Edgington G. and Byers H. C., 1953.** Chemical studies of infertile soil derived from rocks high in Mg and generally high in Cr and Ni. U.S. Dept. Of Agriculture Techn. Bull. No. 471.
- Schroeder H. A., 1970.** A sensible look at air pollution by metals. *Arch. Environ. Health*, 21: 798 - 803.
- Schroeder H. A., 1968.** The role of chromium in mammalian nutrition. *Am. J. Clin. Nutr.*, 21: 230 - 238.
- Smart G. A. and Sherlock J. C., 1985.** Chromium in foods and the diet. *Food Add. Cont.* 2:139 - 147.
- Taylor F. H., 1966.** The relationship of mortality and duration of employment as reflected by a cohort of chromate workers. *Am. J. Publ. Health*, 56: 218 - 226.
- WHO, 1996.** Chromium. In “*Trace Elements in Human Nutrition and Health*”. Ed. by World Health

Organization, - Geneva.

WHO, 1984. Chromium: In “*Guidelines for Drinking Water Quality*”. Ed. by World Health Organization, Geneva.

Ferro

Bozza Marrubini M. L., Ghezzi Laurenzi R. e Uccelli P., 1987. In “*Intossicazioni Acute - Meccanismo. Diagnosi e Terapia*”. Ed. Med. Farm., Milano.

Brondi M., Dall’Aglia M., Ghiara E. e Gragnani R., 1986. Distribuzione degli elementi minori ed in traccia di interesse tossicologico e nutrizionale nelle acque italiane. *Acqua-Aria* 10: 1043 - 1061.

Eliznder C. G., 1990. Iron. In “*Handbook on the Toxicology of Metals of Inorganic Compounds*” Ed. by L. Friberg et al., Elsevier, New York.

Goyer R. A., 2000 - Effetti tossici dei metalli - in: Tossicologia - I fondamenti dell’azione delle sostanze tossiche, a cura di Casarett & Doull’s EMSI Roma (2000): 911 - 974

Klaassen C. D., 1995. In “*Casarett & Doull’s - Toxicology - The Basic Science of Poisons*”. Ed. by McGraw-Hill, New York.

Nriagu J. O. and Davidson C. I., 1986. In “*Toxic Metals in the Atmosphere*” Ed. by J. Wiley & Sons, New York.

Purves D., 1987. In “*Trace Element Contamination of the Environment*”. Ed. Elsevier Sci., New York.

Rotini Turno O., 1984. In “*Gli Elementi Fitonutritivi e la Fertilità del Terreno*”. Ed. Edagricole, Bologna.

Spivery Fox M. R. and Rader J. I., 1988. Iron. In “*Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*”. Ed. by H.G. Seiler et al., Marcel Dekker, Publ., New York, pp. 454 - 468.

Underwood E. J., 1977. In “*Trace Elements in Human and Animal Nutrition*”. Ed. by Academic Press, New York.

WHO, 1984. Iron. In “*Guidelines for Drinking Water Quality*”. Ed. by World Health Organization, Geneva.

Mercurio

Abollino O., Barberis R. e Boschetti P., 1996. Concentrazioni di metalli pesanti in terreni non inquinati. Parte 1- rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni di tutto il mondo *Ing. Amb.* 25: 558 - 567.

Barlow S. M. and Sullivan F. M., 1984. In “*Reproductive Hazards of Industrial Chemicals*”. Ed. Academic Press, London.

Bennett B. G., 1981. Exposure commitment assessment of environmental pollutants. Ed. MARC, London.

Bressa G., Cima L. and Costa P., 1988a. Bioaccumulation of Hg in the mushroom *Pleurotus ostreatus*. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 16: 85 - 89.

Bressa G., Cima L. and Canova F., 1988b. Determination of mercury in canned fish products. Risk evaluation. In “*Nutritional and Toxicology Aspects of Food Processing*”. Ed. R. Walker & E. Quattrucci, Publ. by Taylor & Francis, London, pp.325 - 329.

Bressa G., 1986. Metilazione biologica: i dati d’analisi e la ricerca. *AES* 5: 22-25.

Dall’Aglia M. e Fornaseri M., 1986. Cicli biogeochimici in condizioni indisturbate e loro alterazioni antropiche. *Acqua-Aria* 10: 1031 - 1041.

De Renzi G. P., Angioni C., Capri A. e Cicero A. M., 1987. L’accumulo di mercurio nella fauna ittica. *GEA*

4: 69 - 81.

EPA, 1984. Mercury - Health Effects Update. Scientific and technical assessment report on Mercury, Ed. EPA, Research Triangle Park, N.C., USA.

Franco M. A., Arru A., Magri A. L., Sabbatini M., 1980. Inquinamento della laguna del Calich (Alghero). *Inquinamento* 12: 45 - 48.

Friberg L. and Vostal J., 1971. Mercury in the environment: a toxicological and epidemiological approach. EPA, Office of Air Programs, Res. Triangle Park, North Carolina, USA.

Goyer R. A., 2000 - Effetti tossici dei metalli - in: Tossicologia - I fondamenti dell'azione delle sostanze tossiche, a cura di Casarett & Doull's EMSI Roma (2000): 911 - 974

Guandalini E. e Mantovani A., 1988. Il metilmercurio nei prodotti ittici. *Ambiente Risorse e Salute* 88: 7 - 12.

Harada M., 1995. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution, *Crit. Rev. Toxicol* 25: 1 - 24.

Lauweys R., 1980. In "*Manuale di Tossicologia Industriale e delle Intossicazioni Professionali*". Ed. Ambrosiana, Milano.

Klaassen C. D., 1995. In "*Casarett & Doull's - Toxicology - The Basic Science of Poisons*". Ed. by McGraw-Hill, New York.

Kurland L. T., Faro S. N. and Siedler H., 1960. Minamata disease. *World Neurol.* 1: 370 - 384.

Magos L., 1988. Mercury. In "*Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*". Ed. by H.G. Seiler *et al.*, Marcel Dekker, Publ., New York, pp. 420 - 436.

NAS, 1978. An assessment of mercury in the environment. Ed. by NRC/NAS, Washington, D.C.

Nriagu J. O. and Davidson C. I., 1986. In "*Toxic Metals in the Atmosphere*". Ed. by J. Wiley & Sons, New York.

Oskarsson A., Ohlin B., Ohlander E. M. and Albanus L., 1990. Mercury levels in hair from people eating large quantities of Swedish freshwater fish. *Food Add Contam.* 7: 555 - 562.

Purves D., 1985. In "*Trace Element Contamination of the Environment*". Ed. by Elsevier Sci., Amsterdam.

Schoffied C. L, Driscoll C. T. and Munson R. K., 1994. The mercury cycle and fish in the Adirondack lakes. *Environ. Sci. Technol.* 28: 136 - 143.

Stegnar P., Kosta L. and Byrne A. R., 1973. The accumulation of mercury by, and the occurrence of methylmercury in, some fungi. *Chemosphere* 2: 57 - 63.

Takeuchi T., 1972. Environmental mercury contamination. Ed. by R. Hartung and B.D. Dinman, pp. 247-289. Ann. Arbor Science Pub., New York.

Underwood E. J., 1977. In "*Trace Elements in Human and Animal Nutrition*". Ed. by Academic Press, New York.

Vettorazzi G., 1987. Contaminazione da mercurio negli alimenti. *Riv. Sci. Alim.* 5: 377 - 384.

Wheeler M., 1996. Measuring mercury *Environ. Health Persp.* 104: 826 - 831.

WHO, 1996. Mercury. In "*Trace Elements in Human Nutrition and Health*". Ed. by World Health Organization, Geneva.

WHO, 1984. Mercury In "*Guidelines for Drinking Water Quality*". Ed. by World Health Organization, Geneva.

WHO, 1981. Mercury. Environmental Health Criteria n. 1. Ed. by World Health Organization, Geneva.

Nichel

- Abollino O., Barberis R. e Boschetti P., 1996.** Concentrazioni di metalli pesanti in terreni non inquinati. Parte 2 - rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni italiani. *Ing. Amb.* 25: 621 - 630.
- Bozza Marrubini M. L., Ghezzi Laurenzi R. e Uccelli P., 1987.** In “*Intossicazioni Acute - Meccanismo. Diagnosi e Terapia*”. Ed. Med. Farm., Milano.
- Bennett B. G., 1981.** Exposure commitment assessment of environmental pollutants. Ed. MARC, London.
- Brondi M., Dall’Aglio M., Ghiara E. e Gragnani R., 1986.** Distribuzione degli elementi minori ed in traccia di interesse tossicologico e nutrizionale nelle acque italiane. *Acqua-Aria* 10: 1043 - 1061.
- CEC, 1979.** Trace metals: exposure and health effects. Ed. by Pergamon Press, Oxford, UK.
- EPA, 1973.** Emission factors for trace substances. Rep. EPA - 450/2 - 73 - 00 1, Washington.
- Friedrich A. R., Filice F. P., 1976.** Uptake and accumulation of the nickel ion by *Mytilus edulis*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol* 16: 750 - 756.
- Goyer R. A., 1995.** Nutrition and metal toxicity. *Am.J. Clin. Nutr.* 61: 646 - 650.
- Goyer R. A., 2000.** - Effetti tossici dei metalli - in: *Tossicologia - I fondamenti dell’azione delle sostanze tossiche*, a cura di Casarett & Doull’s EMSI Roma (2000): 911 - 974
- Jaffrè T., Brooks R. R., Lee J., Reeves R. D., 1976.** *Sebertia acuminata* a hyperaccumulator of nickel from New Caledonia. *Science* 193: 579 - 586.
- Klaassen C. D., 1995.** In “*Casarett & Doull’s - Toxicology - The Basic Science of Poisons*”. Ed. by McGraw-Hill, New York.
- Kretzghmar J. G., Delespaul I., Derijck T., 1980.** Heavy metal levels in Belgium: a five-year survey. *Sci. Total. Environ.* 14: 85 - 93.
- National Academy Science, 1975.** Nickel, medical and biological effects of environmental pollutants. Ed. by NAS, Washington D.C.
- Nriagu J. O. and Davidson C. I., 1986.** In “*Toxic Metals in the Atmosphere*”. Ed. by J. Wiley & Sons, New York.
- Rondia D., 1979.** Sources, modes and levels of human exposure to nickel. In “*Trace Metals-Exposure and Health Effects*”. Ed. by E. Di Ferrante, C.E.C., Pergamon Press, Oxford.
- Rubino G.F. e Pettinati L., 1992.** In “*Medicina del Lavoro*”. Ed. Minerva Medica, Torino.
- Schmidt J. A., Andren A. W., 1980.** The atmospheric chemistry of nickel. In “*Nickel in the Environment*” ed. by Nriagu J. O., John Wiley & Sons, New York.
- Spears J. W., Haffield E. E. and Forbes R. N., 1978.** Studies on the role of nickel in the ruminant. *J. Nutr.* 108: 313 - 320.
- Smart G. A. and Sherlock J. C., 1987.** Nickel in foods and the diet. *Food Add. Contam.* 4: 61 - 74.
- Sunderman F. W., 1988.** Nickel. In “*Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*”. Ed. by H.G. Seiler et al., Marcel Dekker, Publ., New York, pp. 454 - 468.
- Underwood E. J., 1977.** In “*Trace Elements in Human and Animal Nutrition*”. Ed. by Academic Press, New York.
- WHO, 1996.** Nickel. In “*Trace Elements in Human Nutrition and Health*”. Ed. by World Health Organization, Geneva.
- WHO, 1984.** Nickel. In “*Guidelines for Drinking Water Quality*”. Ed. by World Health Organization, Geneva.

Piombo

- Abollino O., Barberis R. e Boschetti P., 1996.** "Concentrazioni di metalli pesanti in terreni non inquinati". *Parte 2- rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni italiani*. Ing. Amb. 25: 621 - 630.
- Alessio L. e Foà V., 1983.** Lead. In "Human biological monitoring of industrial chemicals series". Ed. CEC/EUR 8476 EN, pp. 105 - 132
- Annau Z., 1989.** Teratologia comportamentale dei metalli pesanti. *Rass. Clin. Sci.* 65: 151 - 154
- Avella R., Dominici C. e Martino C., 1986.** Effetti ambientali derivanti dall'uso di combustibili convenzionali e innovativi per l'autorizzazione. ENEA/RT/Fare 8.
- Beck B. D., 1992.** An update on exposure and effects of lead. *Fund. Appl. Toxicol.* 18: 1 - 16.
- Bressa G., 1986.** Piogge acide - mobilità dei metalli pesanti presenti nell'ambiente. *Ambiente Risorse Salute* 56:28 - 31.
- Bressa G., 1988.** Neurotossicità dei metalli e dei loro composti. *Ambiente Risorse Salute* 79: 38 - 42.
- Bressa G., 1994.** Bioindicatori e qualità dell'ambiente. *GEA* 3: 55 - 60.
- Bressa G., Romano P., Carmignato F., Dorini M. and Buzzoni M., 1999.** Concentrations of heavy metals (Cd, Hg and Pb) in two species of freshwater fish breeding in thermal aquaculture and implications for human diet. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* (in press).
- Calderon - Salinas, J. V., Valdes - Anaya B., Mazuniga - Charles A. and Lopez - Miranda A., 1996.** Lead toxicity in a population children. *Human & Exper. Toxicol.* 15: 376 - 382.
- Calabresi E. J., 1989.** In "Nutrition and environmental health". Ed. by J. Wiley & Sons., New York, pp. 468.
- Carrington C. D., Sheehan D. M. and Bolger P. M., 1993.** Hazard assessment of lead. *Food Add. Contam.* 10 (3): 325 - 335.
- Cerquigni S., 1985.** Ricerche sulla qualità dell'aria in zone industriali. *Acqua - Aria* 8: 709 - 720.
- Chamberlain A. C., Heard M. J., Little T. and Newton D., 1978.** Investigation into lead from motor vehicles. Rep. AERE/9198. London.
- Chow T. S. and Patterson C. G., 1996.** Concentration profiles of barium and lead in Atlantic water of Bermuda. *Earth Plan. Sci. Lett.* 1: 397 - 399.
- Cocchioni M., Pellegrini M. G., Vitali C. e Grappasonni I., 1989.** Apporto giornaliero di macro - ed oligoelementi con la dieta. *Ig. Mod.* 91: 27 - 41.
- Contu A., Flore C., Schiantu M. e Spiga G., 1986.** Piombo e cadmio nel suolo e nei vegetali di un'area industrializzata della Sardegna. *Inquinamento* 3: 58 - 62.
- D'Auria M., 1993.** Inquinamento atmosferico, strade e V.I.A. *Ambiente Risorse Salute*, 2: 7 - 18.
- Del Manso F., 1994.** Inquinamento urbano: interventi sui combustibili. *Atti IV Conv. Naz. Inquinamento dell'aria e Tecniche di Riduzione*. Rubano (PD), 16 - 18 novembre 1994.
- De Luca D'Alessandrio E., Guasticchi G. e Zanteschi E., 1992.** La presenza di piombo nell'ambiente ed effetti sulla salute umana. *Inquinamento* 6: 50 - 55.
- De Treville R. T. P., 1994.** Natural occurrence of lead. *Arch. Environ. Health* 8: 212 - 221.
- Elwood P. C., 1986.** The sources of lead in blood-A critical review. *Sci. Total Environ.* 52: 1 - 23.
- Emsley J., 1994.** Ancient world was poisoned by lead. *New Scientist* 1 (October): 14.
- EPA (Environmental Protection Agency), 1986.** Air quality criteria for lead. Rep. EPA-600/8 - 83 - 020.
- Ewing B. B. and Pearson J. E., 1974.** Lead in the environment. *Adv. Environ. Sci. Technol.* 3: 1 - 9.

- Feely H. W., Volchokh H. L. and Toonkel L., 1976.** Trace metals in atmospheric deposition. *Environ. Quart.* 308: 55 - 59.
- Goyer R. A., 1988.** Lead. In “*Handbook on toxicity of Inorganic Compounds*”. Ed. by H.G. Seiler et al., Dekker Publ., New York, pp. 359 - 382.
- Goyer R. A., 2000** - Effetti tossici dei metalli - in: Tossicologia - I fondamenti dell'azione delle sostanze tossiche, a cura di Casarett & Daull's EMSI Roma (2000): 911 - 974
- Gratani L., Taglioni S. and Crescente M. F., 1992.** The accumulation of lead in agricultural soil and vegetation along a highway. *Chemosphere* 24 (7): 941 - 949.
- Gzyl J., 1990.** Lead and cadmium contamination of soil and vegetables in the upper Silesia region of Poland. *Sci. Total Environ.* 96: 199 - 209.
- Khan D. H., 1980.** In “*Lead in the soil environment*”. Ed. by Chelsea college, Univ. London, Rep. n. 21.
- Kiekens L., 1983.** Behaviour of heavy metals in soil. In “*Utilization of Sewage Sludge on Land - Rates of application and Long Term Effects of Metals*”. Ed. by S.Berglund et al., D. Reidel Publ., Boston.
- Klein M., Namer P., Harpur E. and Corbin R., 1970.** Earthenware containers as a source for fatal lead poisoning. *New Engl. J. Med.* 283: 669 - 671.
- Landrigan P. J., 1989.** Toxicity of lead at low dose. *Brit. J. Ind. Med.* 46: 593 - 596.
- Lawrence D.A., 1985.** Immunotoxicity of heavy metals. In “*Immunotoxicity and Immunopharmacology*”. Ed. by Raven Press. London, pp. 341 - 353.
- Lee W. R. and Moore M. R., 1990.** Low level exposure to lead. *Brit. Med. J.* 301: 504 - 505.
- Losi G., 1985.** Metalli pesanti nell'ambiente agricolo e urbano ed effetti sulla catena alimentare dell'uomo. In “*Inquinamento da Fitofarmaci e Metalli Pesanti*”. Ed. Centro Ric. Prod. Animal. Reggio Emilia.
- Luster M. I. and Blank J. A., 1987.** Molecular and cellular basis of chemically induced immunotoxicity. *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 27: 23 - 49.
- Maldonado - Vega, M., Cerbon - Solorzano J., Albores - Medina A., Hernandez - Luna C. and Calderon - Salinas J. V., 1996.** Lead-intestinal absorption and bone mobilization during lactation. *Human & Exper. Toxicol.* 15: 872 - 877.
- Mantovani A., Boschi G., Schiavon I. e Carraro V., 1992.** Aria in ambiente urbano: quali standard di qualità-fumi neri, particolato in sospensione o metalli pesanti? *Inquinamento* 9: 938 - 940.
- Miller K., Turk J. L. and Nicklin S., 1992.** “*Principles and Practice of Immunotoxicology*”. Ed. Blackwell Sci. Publ., London, pp. 379.
- Motto H. L., Daines R. H., Chilko D. M., e Motto C. K., 1970.** Lead in soils and plants; its relationship no traffic volume and proximity of highways. *Environ. Sci. Technol.* 4: 231 - 234.
- Neggens Y. H. and Stitt K. R., 1986.** Effect of high intake in children. *J. Am. Diet. Ass.* 86: 938 - 940.
- Nriagu J. O., 1978.** “*The Biochemistry of Lead in the Environment*”. Ed. Elvevier Press, Amsterdam.
- Nriagu J. O., 1988.** A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environ. Pollut.* 50: 139 - 161.
- Nriagu J. O. and Lakshminarayana J.S., 1989.** “*Aquatic Toxicology and Water Quality Management*”. Ed. by J. Wiley & Sons, New York.
- Patel T., 1993.** Lead paint poisons Pris children. *New Scientist* 21 (August): 8.
- Perdicaro R., 1992.** Contaminazione da metalli pesanti del pesce spada pescato in basso Tirreno. *Il Pesce* 1: 72 - 76.

- Petrini F., Agati L., Modi L. e Biffoli R., 1980.** Contaminazione da piombo derivante dall'attività industriale di un colorificio ceramico. *Inquinamento* 6: 35 - 40.
- Pinon - Lataillade G., Thoreux - Manlay A., Coffigny H., Monchaux G., Masse R. and Soufir J. C., 1993.** "Effect of ingestion and inhalation of lead on the reproductive system and fertility of adult male rats and their progeny". *Human & Exper. Toxicol.* 12: 165 - 172.
- Reichhardt T., 1995.** Weighting the health risks of airborne particulates. *Environ. Sci. Technol.* 29 (8): 360-364.
- Renner R., 1995.** When is lead a health risk? *Environ. Sci. & Technol.* 29 (6): 256 - 261.
- Squeri L., Grillo O. C., Di Pietro A., Munao F., Laguna P. e Scoglio M. E., 1992.** Livelli di piombo presenti nell'aria del centro urbano di Messina. *Inquinamento* 3: 118 - 123.
- Steinbock R. T., 1979.** Lead ingestion in History. *New Engl. J. Med.* 301: 277 - 279.
- Tahvonen R. and Kumpulainen J., 1995.** Lead and cadmium in some berries and vegetables on the Finnish market in 1991-1993. *Food Add. Contam.* 12 (2): 263 - 279.
- Tsuchiya K., 1979.** Lead. In "Handbook on the Toxicology of Metals". Ed. by E. Friberg, Elsevier Press. Amsterdam, pp. 421.
- WHO, 1993.** Biomarkers and Risk Assessment: Concepts and Principles. Environmental Health Criteria n. 155. Ed. World Health Organization, Geneva.
- Zarka K., Danimir K. and Dusan D., 1972.** Lead contamination of environment in Meza Valley. *Inter. Arch. Arbeitsmed* 29: 129 - 138.
- Zelante A. e Merlo D., 1997.** Analisi chimiche sull'assorbimento di metalli pesanti da parte dei vegetali. *Ambiente Risorse Salute* 56: 35 - 38.
- Ziegler E. E., Edwards B. B., Jensen R. J., Mahffey K. R. and Foman S. J., 1978.** Adsorption and retention of lead by infants. *Pediatric Res.* 12: 192 - 195.
- Zimdahl R. L and Hassett J. J., 1979.** Lead in soil. In "Lead in the Environment". Ed. by WR. Bagges & B.G. Wixson, Castle House Publ., London.

Rame

- Abollino O., Barberis R. e Boschetti P., 1996.** Concentrazioni di metalli pesanti in terreni non inquinati. Parte 2 - rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni italiani. *Ing. Amb.* 25: 621 - 630.
- Bergqvist D. and Sundbom M., 1980.** Copper-health and hazard. Ed. by University of Stockholm Institute of Physics. Report No. 78.
- Bozza Marrubini M.L., Ghezzi Laurenzi R. e Uccelli P., 1987.** In «Intossicazioni Acute - Meccanismo. Diagnosi e Terapia». Ed. Med. Farm., Milano.
- Bennett B. G., 1981.** Exposure commitment assessment of environmental pollutants. Ed. MARC, London.
- Brondi M., Dall'Aglio M., Ghiara E. e Gragnani R., 1986.** Distribuzione degli elementi minori ed in traccia di interesse tossicologico e nutrizionale nelle acque italiane. *Acqua-Aria* 10: 1043 - 1061.
- Camusso M. e Montesissa C., 1987.** Il rame. *Chim. & Ind.* 69: 42 - 44
- Cerutti G., 1989.** In «Il Rischio Alimentare». Ed. Tecniche Nuove, Milano.
- CEC, 1979.** Trace metals: exposure and health effects. Ed. by Pergamon Press, Oxford, UK.
- Galassi S. e Provini A., 1993.** Metalli pesanti e microinquinanti organici nei sedimenti e negli organismi del Po. *Acqua-Aria* 6: 619 - 625.

- Goyer R. A., 1995.** Nutrition and metal toxicity. *Am. J. Clin. Nutr.* 61: 646 - 650.
- Goyer R. A., 2000** - Effetti tossici dei metalli - in: Tossicologia - I fondamenti dell'azione delle sostanze tossiche, a cura di Casarett & Doull's EMSI Roma (2000): 911 - 974
- Klaassen C. D., 1995.** In « *Casarett & Doull's - Toxicology - The Basic Science of Poisons* ». Ed. by McGraw-Hill, New York.
- Lee D.S., Garland J. A. and Fox A. A., 1994.** Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom. *Atm. Environ.* 28: 2691 - 2713.
- NAS (National Academy of Sciences), 1977.** Copper. Ed. by National Research Council, Washington D.C.
- National Academy Science, 1977.** Copper, medical and biological effects of environmental pollutants. Ed. By NAS, Washington D.C.
- Nriagu J. O. and Davidson C. I., 1986.** In « *Toxic Metals in the Atmosphere* ». Ed. by J. Wiley & Sons, New York.
- Nriagu J. O., 1979.** Copper in the atmosphere and precipitation. In «*Copper in the Environment*». Ed. by J. Wiley & Sons, New York.
- O'Dell B. L, 1976.** Biochemistry of copper. *Med. Clin. Am.* 60: 687 - 701.
- Piscator M.,1990. Copper.** In «*Handbook on the Toxicology of Metals*» Ed. by L. Friberg, F. Nordberg and Vouk. Elsevier Press, Amsterdam.
- Purves D., 1987.** In « *Trace Element Contamination of the Environment* ». Ed. Elsevier Sci., New York.
- Rotini Turno O., 1984.** In «*Gli Elementi Fitonutritivi e la Fertilità del Terreno*». Ed. Edagricole, Bologna.
- Rubino G. F. e Pettinati L., 1992.** In «*Medicina del Lavoro*». Ed. Minerva Medica, Torino.
- Saltzer E. and Wilson J. W., 1968.** Allergic contact dermatitis due to copper. *Arch. Derm.* 98: 375 - 382.
- Sarkar B., 1988.** Copper. In «*Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*». Ed. by H.G. Seiler et al., Marcel Dekker, Publ., New York, pp. 266 - 275.
- Underwood E. J., 1977.** In « *Trace Elements in Human and Animal Nutrition* ». Ed. by Academic Press, New York.
- WHO, 1984.** Copper. In «*Guidelines for Drinking Water Quality*». Ed. by World Health Organization, Geneva.
- WHO, 1996.** Copper In « *Trace Elements in Human Nutrition and Health* » Ed. by World Health Organization, Geneva.
- Woolhouse H.W., 1983.** Toxicity and tolerance in the responses of plants to metals. In «*Physiological Plants Ecology*». Ed. O.L. Lange et al., Springer-Verlag, Berlin.

Titanio

- Cerutti G., 1989.** In «*Il Rischio Alimentare*». Ed. Tecniche Nuove, Milano.
- Heit M., 1977.** A review of current information on some ecological and health related aspects of the release of tr metals into the environment associated with the combustion of coal. Ed. by U.S. Energy Res., New York.
- Klaassen C. D., 1995.** In «*Casarett & Doull's - Toxicology - The Basic Science of Poisons* ». Ed. by McGraw-Hill, New York.
- Nordman H. and Berlin M., 1990.** Titanium. In «*Handbook on the Toxicology of Metals of Inorganic Compounds*». Ed. by L. Friberg et al., Elsevier, New York.
- Nriagu J. O. and Davidson C. I., 1986.** In « *Toxic Metals in the Atmosphere* ». Ed. by J. Wiley & Sons, New

York.

Rubino G. F. e Pettinati L., 1992. In “*Medicina del Lavoro*”. Ed. Minerva Medica, Torino.

Schroeder H. A., 1970. A sensible look at air pollution by metals. *Arch. Environ. Health* 21: 798 - 806.

Schroeder H. A., Balassa J. J. and Tipton I. H., 1963. Abnormal trace metals in man: Titanium. *J. Chronic Dis.* 55 - 66.

Underwood E.J., 1977. In “*Trace Elements in Human and Animal Nutrition*”. Ed. by Academic Press, New York.

Valentin H. and Schaller K. H., 1983. Titanium. In “*Human Biological Monitoring of Industrial Chemicals Series*” Ed. by L. Alessio et al., CEC, Brussels.

Vanoeteren C. and Cornelis R., 1986. Critical evaluation of normal levels of major and trace elements in human lung tissue. Ed. by CEC, rap. EUR 10440 EN, Brussels.

Wennig R. and Kirsch N., 1988. Titanium. In “*Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*”. Ed. by H.G. Seiler et al, Marcel Dekker, Publ., New York, pp. 705 - 713.

Vanadio

Abollino O., Barberis R. e Boschetti P., 1996a. Concentrazioni di metalli pesanti in terreni non inquinati. Parte 1- rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni di tutto il mondo. *Ing. Amb.* 25: 558 - 567.

Abollino O., Barberis R. e Boschetti P., 1996b. Concentrazioni di metalli pesanti in terreni non inquinati. Parte 2 - rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni italiani. *Ing. Amb.* 25: 621 - 630.

Belies R. P., 1978. The lesser metals. In “*Toxicology of Heavy Metals in the Environment*” Ed. by F.W. Oehme, Marcel Dekker Inc., New York.

Bengtsson S. and Tyler G., 1976. Vanadium in the environment. Ed. by MARC, Report No. 2, University of London.

Byrne and Kosta L, 1979. On the vanadium and tin contents of diet and human blood. *Sci. Total Environ.* 13: 87 - 90.

Brondi M., Dall’Aglia M., Ghiara E. e Gragnani R., 1986. Distribuzione degli elementi minori ed in traccia di interesse tossicologico e nutrizionale nelle acque italiane. *Acqua-Aria* 10: 1043 - 1061.

EPA (Environment Protection Agency), 1977. Scientific and technical report on vanadium. Rep. EPA/600/6-77/002, Washington.

Davis D. J. and Bennett B. G., 1983. Exposure commitment assessment of environmental pollutants. Vol. 3, Ed. MARC, London.

Durfor C. M. and Becher E., 1963. Public water supplies of the 100 largest cities in the U.S., 1962. Geological Survey Water Supply Paper n. 1812, Washington.

Fischer R. P., 1975. Can they yield vanadium? In “*The Role of Trace Metals in Petroleum*”. Ed. by T.F. Yen, Ann Arbor Sciences, Michigan.

Galloway J. N., Eisenreich S. J. and Scott B. C., 1980. Toxic substances in atmospheric deposition. Nat. Atm. Dep. Prog. Rep. NC-141.

Goyer R. A., 1995. Nutrition and metal toxicity. *Am. J. Clin. Nutr.* 61: 646 - 650.

Goyer R. A., 2000 - Effetti tossici dei metalli - in: Tossicologia - I fondamenti dell’azione delle sostanze tossiche, a cura di Casarett & Daull’s EMSI Roma (2000): 911 - 974

- Hopkins L. L. and Mohr H. A., 1974.** Vanadium as an essential nutrient. *Fed. Proc.* 33: 1744 - 1756.
- Kitani S., De Silva N. R. and Morita J., 1998.** Global environmental pollutant substance vanadium activates mast cells and basophils at the late phase in the presence of hydrogen peroxide. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 6: 1 - 12.
- Klaassen C. D., 1995.** In “*Casarett & Doull's - Toxicology - The Basic Science of Poisons*”. Ed. by McGraw-Hill, New York.
- Kretzschmar J.G., Delespaul L. and De Rijck T., 1980.** Heavy metals in Belgium: a five year survey. *Sci. Total Environ.* 14: 85 - 96.
- Lagerkvist B., Nordberg G. F. and Vouk V., 1990.** Vanadium. In “*Handbook on the Toxicology of Metals*”, Ed. by L. Friberg, G. Nordberg and V. Vouk, Elsevier Biochemical Press, Amsterdam, pp. 638 - 663.
- Lauwery R., 1980.** In “*Manuale di Tossicologia Industriale e delle Intossicazioni Professionali*”. Ed. Ambrosiana, Milano.
- Lee R. E., Goranson S. S., Erione R. E. and Morgan G. B., 1972.** National air surveillance, cascade impactor network. *Environ. Sci. Technol.* 6:1025.
- Levine E. P., 1961.** Occurrence of titanium, vanadium, chromium and sulfuric acid in the ascidian *Eudistoma ritteri*. *Science* 133: 1352 - 1358.
- Manskaya S. M. and Drozdova T. V., 1968.** “*Geochemistry of organic substances*” Ed. by Pergamon Press, New York.
- NAS (National Academy of Sciences), 1974.** Vanadium. Committee on biological effects on atmospheric pollution. Division of Medical Science, National Council Research / National Academy of Sciences, Washington D.C.
- Newland L. W., 1982.** In “*The Handbook of Environmental Chemistry*”. Ed. by O. Hutzinger, Springer-Verlag, Berlin.
- NRCC, (National Research Council of Canada), 1980.** Effects of vanadium in the Canadian environment. National Research Council of Canada Bull. n. 18132, Ottawa.
- Nriagu J. O. and Davidson C. I., 1986.** In “*Toxic Metals in the Atmosphere*”. Ed. by J. Wiley & Sons, New York.
- Rubino G.F. e Pettinati L., 1992.** In “*Medicina del Lavoro*”. Ed. Minerva Medica, Torino.
- Schroeder H. A., Balassa J. J. and Tipton I. H., 1963.** Abnormal trace metals in man. *Vanadium J. Chron. Dis.* 16: 1047 - 1058.
- Sugimae A. and Hasegawa T., 1973.** Vanadium concentrations in atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 7: 444 - 448.
- Taylor S. R., 1964.** Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28: 1273 - 1286.
- Underwood E. J., 1977.** In “*Trace Elements in Human and Animal Nutrition*”. Ed. by Academic Press, New York.
- Wennig R. and Kirsch N., 1988.** Vanadium. In “*Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*”. Ed. by H.G. Seiler *et al.*, Marcel Dekker, Publ., New York, pp. 749 - 765.
- WHO, 1996.** Vanadium. In “*Trace Elements in Human Nutrition and Health*”. Ed. by World Health Organization, Geneva.
- WHO, 1973.** Vanadium. In “*Trace Elements in Human Nutrition*”. Technical Report Series 532, World Health

Organization, Geneva.

Zinco

Abollino O., Barberis R. e Boschetti P., 1996a. Concentrazioni di metalli pesanti in terreni non inquinati. Parte 1 - rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni di tutto il mondo. *Ing. Amb.* 25: 558 - 567.

Abollino O., Barberis R. e Boschetti P., 1996b. Concentrazioni di metalli pesanti in terreni non inquinati. Parte 2 - rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni italiani. *Ing. Amb.* 25: 621 - 630.

Berthoef R. L., 1988. Zinc. In *"Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds"*. Ed. by H. G. Seiler *et al.*, Publ. by Marcel Dekker, New York.

Brondi M., Dall'Aglio M., Ghiara E. e Gragnani R., 1986. Distribuzione degli elementi minori ed in traccia di interesse tossicologico e nutrizionale nelle acque italiane. *Acqua - Aria* 10: 1043 - 1061.

Cerutti G., 1989. In *"Il Rischio Alimentare"*. Ed. Tecniche Nuove, Milano.

Elinder C. G., 1990. Zinc. In *"Handbook on the Toxicology of Metals"*. Ed. by L. Friberg, G. Nordberg and V. Vouk, Elsevier Biochemical Press, Amsterdam, pp. 664 - 679.

Goyer R. A., 1995. Nutrition and metal toxicity. *Am. J. Clin. Nutr.* 61: 646 - 650.

IARC (International Agency for Research on Cancer), 1976. Some carbamates thiocarbamates and carbazides. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man*. Vol. 12.

Klaassen C. D., 1995. In *"Casarett & Doull's - Toxicology - The Basic Science of Poisons"*. Ed. by McGraw-Hill, New York.

Lauwery R., 1980. In *"Manuale di Tossicologia Industriale e delle Intossicazioni Professionali"*. Ed. Ambrosiana, Milano.

Mantovani A., Boschi G., Schiavon I. e Carraro V., 1992. Aria in ambiente urbano. *Inquinamento*, 9: 66 - 75.

Nriagu J. O. and Davidson C. I., 1986. In *"Toxic Metals in the Atmosphere"*. Ed. by J. Wiley & Sons, New York.

Purves D., 1985. In *"Trace Element Contamination of the Environment"*. Ed. Elsevier, London.

Rotini O. T., 1984. In *"Gli Elementi Fitonutritivi e la Fertilità del Terreno"*. Ed. Edagricole, Bologna.

Rubino G. F. e Pettinati L., 1992. In *"Medicina del Lavoro"*. Ed. Minerva Medica, Torino.

Schroeder H. A., Balassa J. J. and Tipton I. H., 1967. Abnormal trace metals in man. Zinc. *J. Chron. Dis.*, 20: 179 - 210.

Underwood E. J., 1977. In *"Trace Elements in Human and Animal Nutrition"*. Ed. by Academic Press, New York.

WHO, 1996. Zinc. In *"Trace Elements in Human Nutrition and Health"*. Ed. by World Health Organization, Geneva.

Winder C., 1993. In *"Occupational Toxicology"*. Ed. by N. H. Stacey, Publ. by Taylor & Francis, London.

Woolhouse H. W., 1983. Toxicity and tolerance in the responses of plants to metals. In *"Physiological Plant Ecology"*. Ed. O. L. Lange *et al.*, Springer-Verlag, Berlin.

Figure

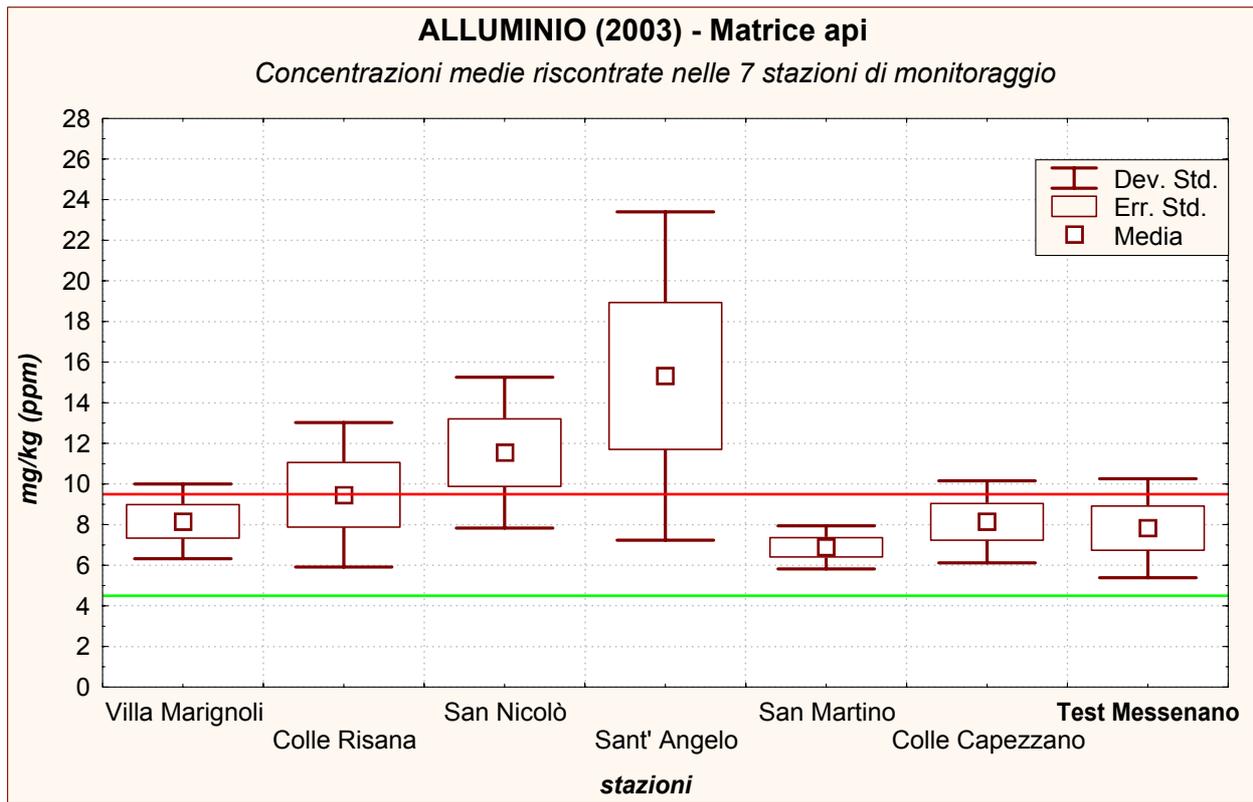


fig. 1

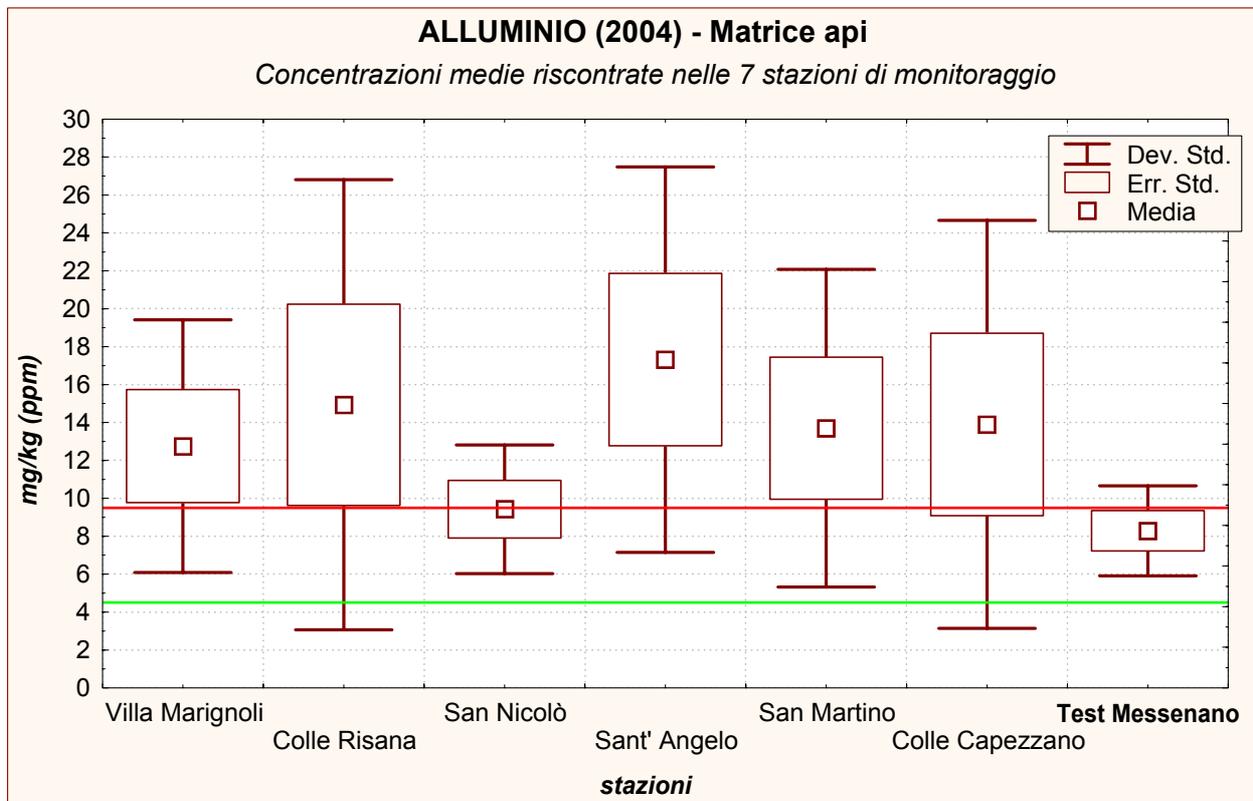


fig. 2

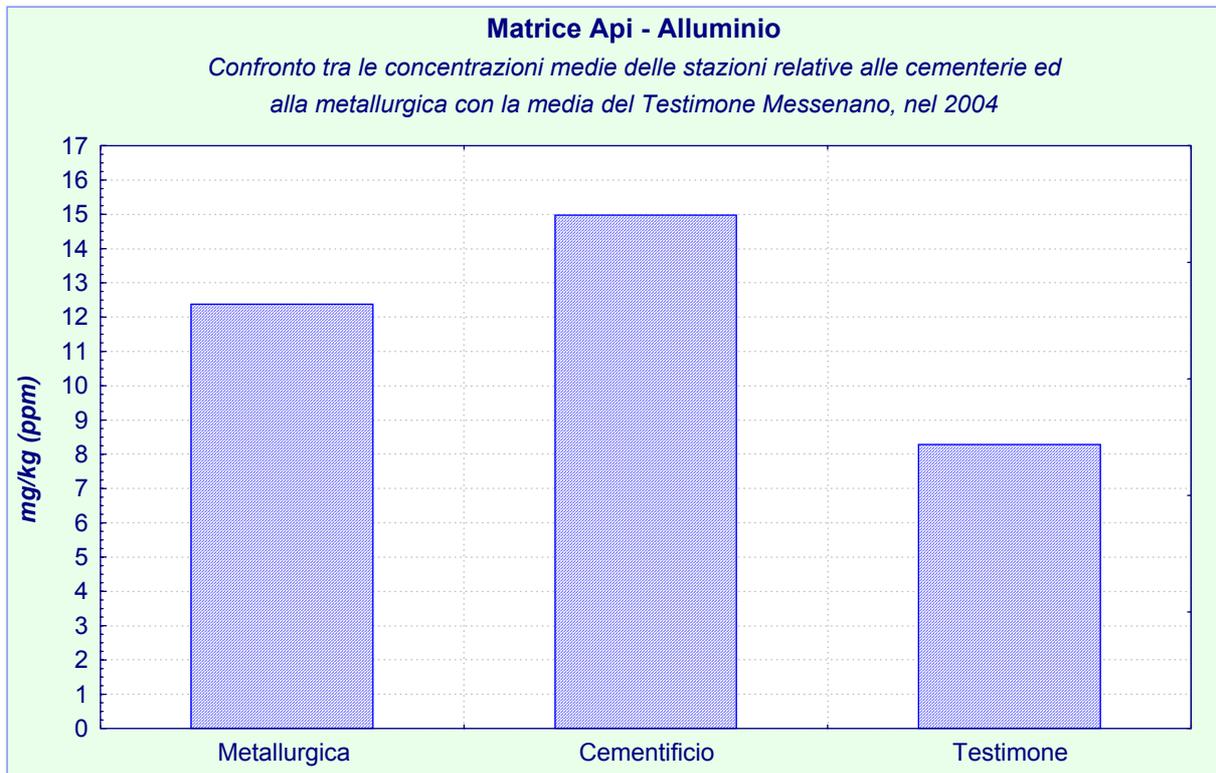


fig. 3

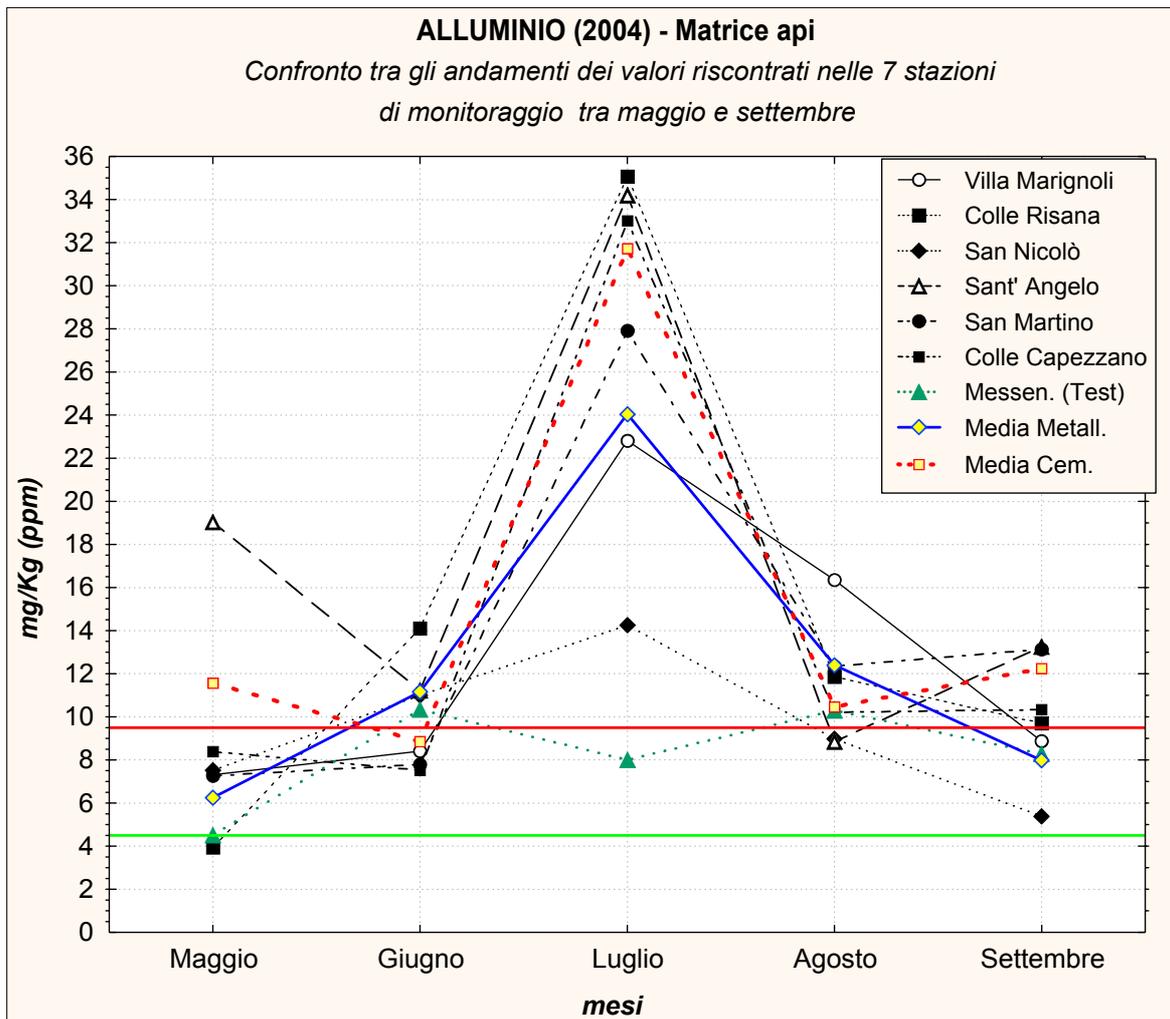


fig. 4

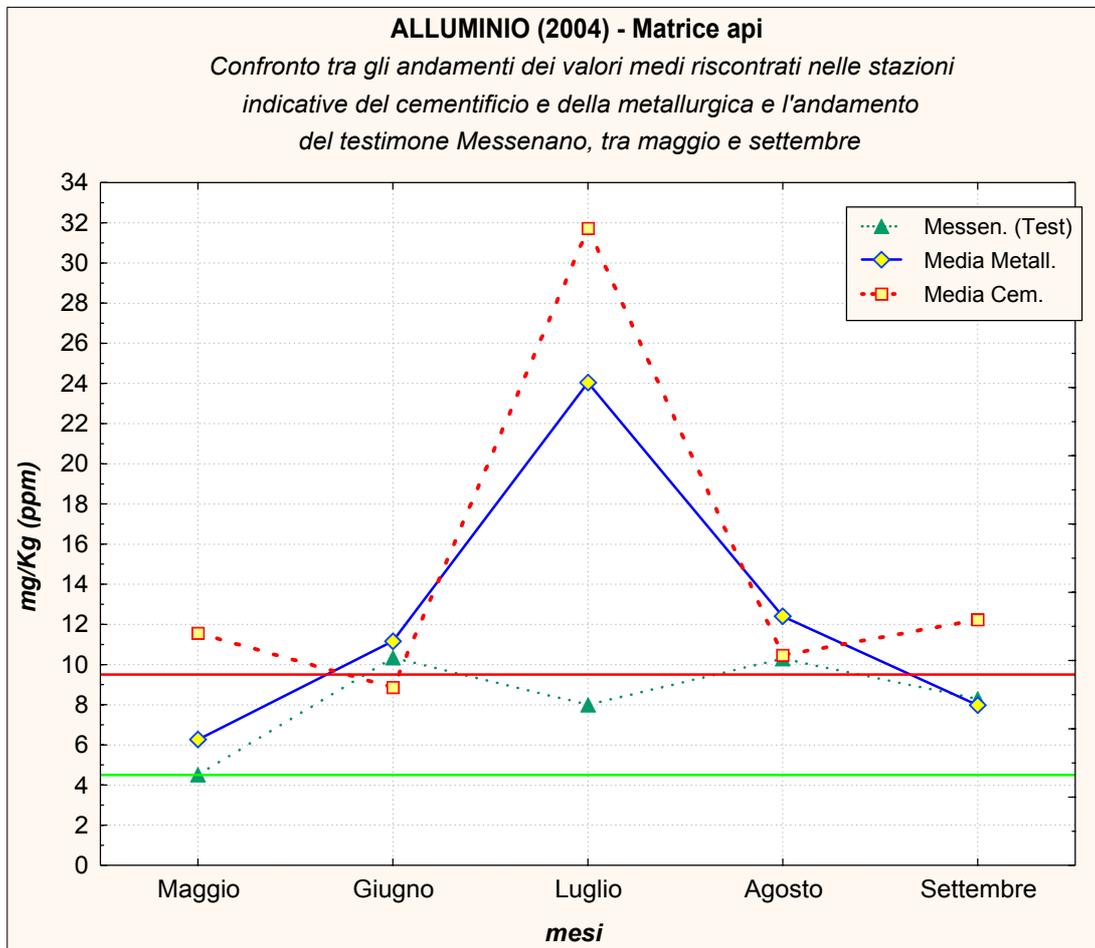


fig. 5

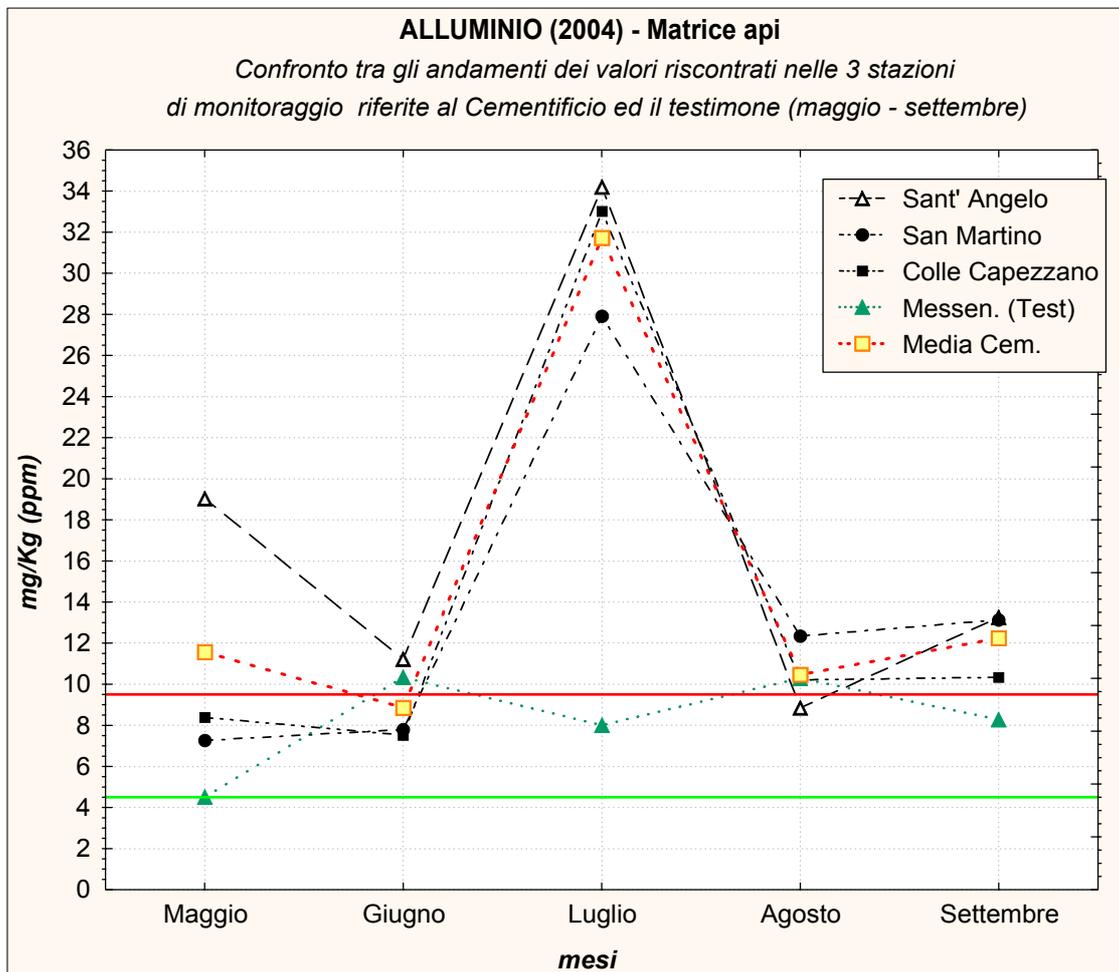


fig. 6

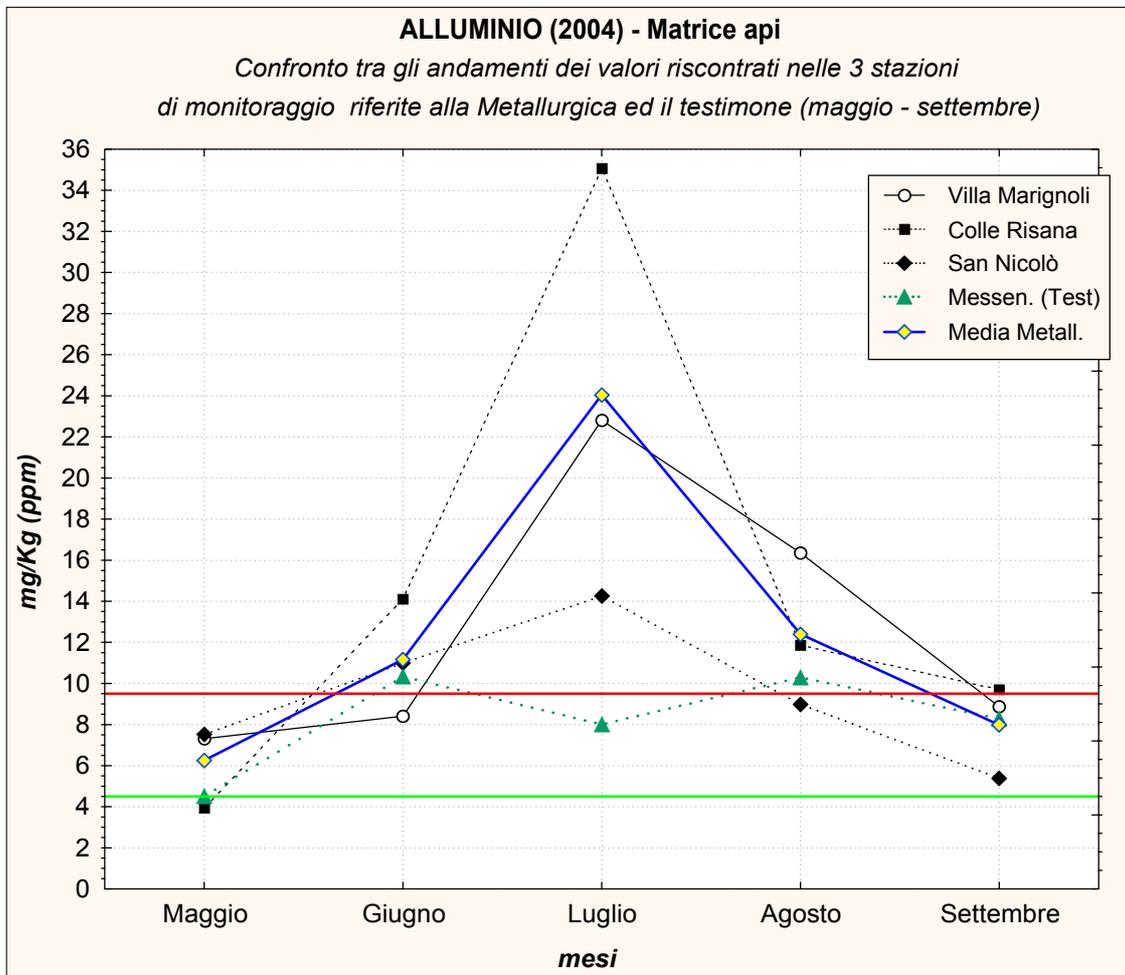


fig. 7

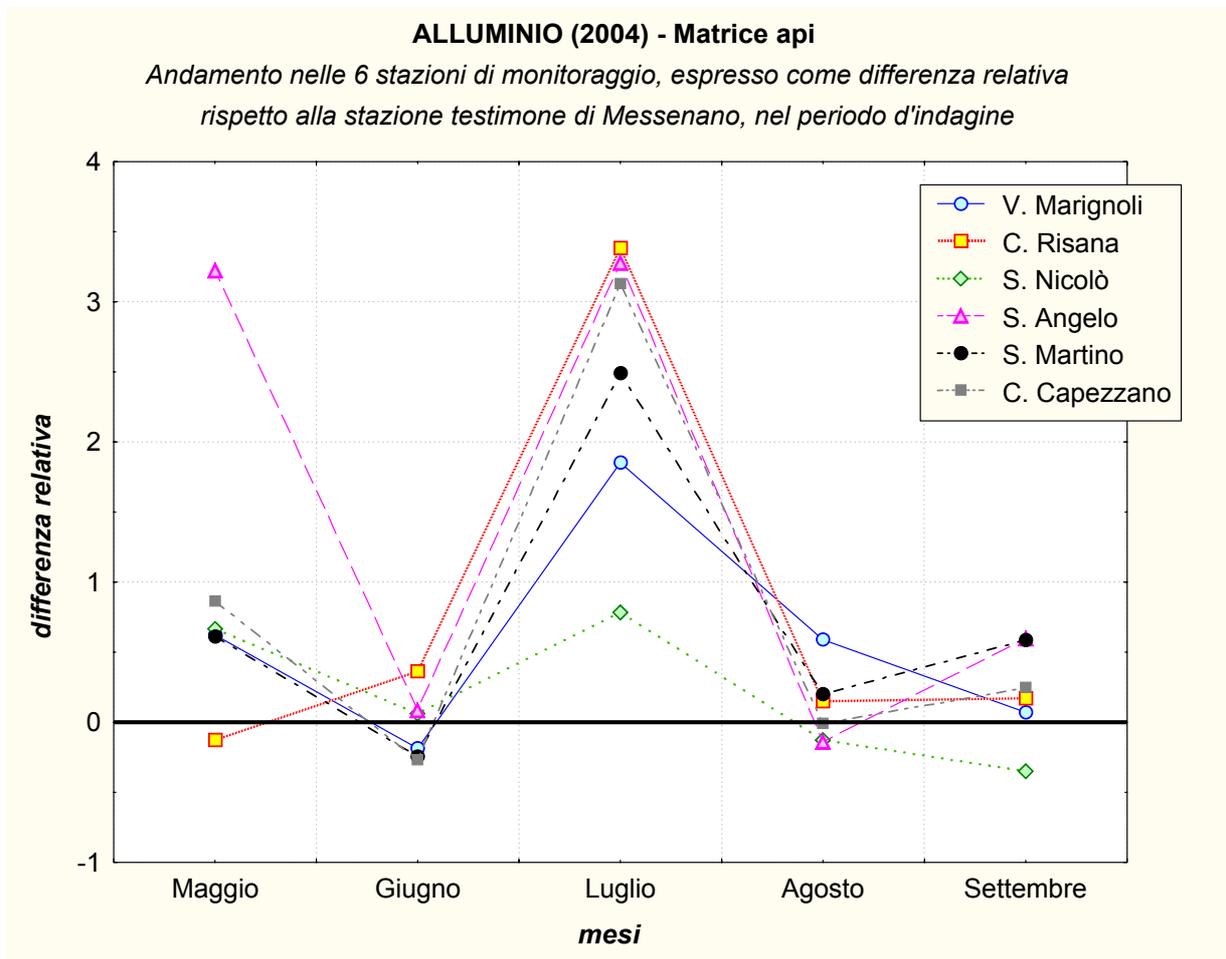


fig. 8

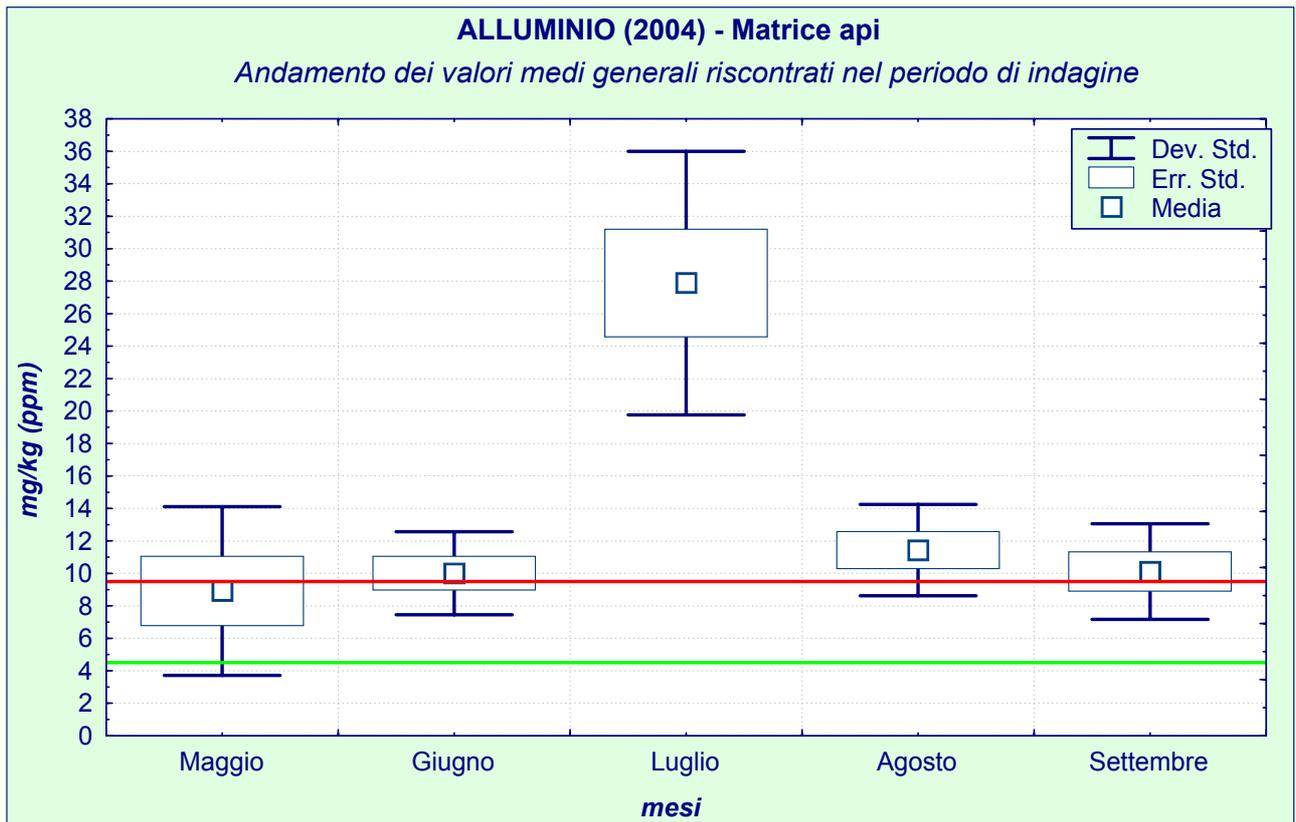


fig. 9

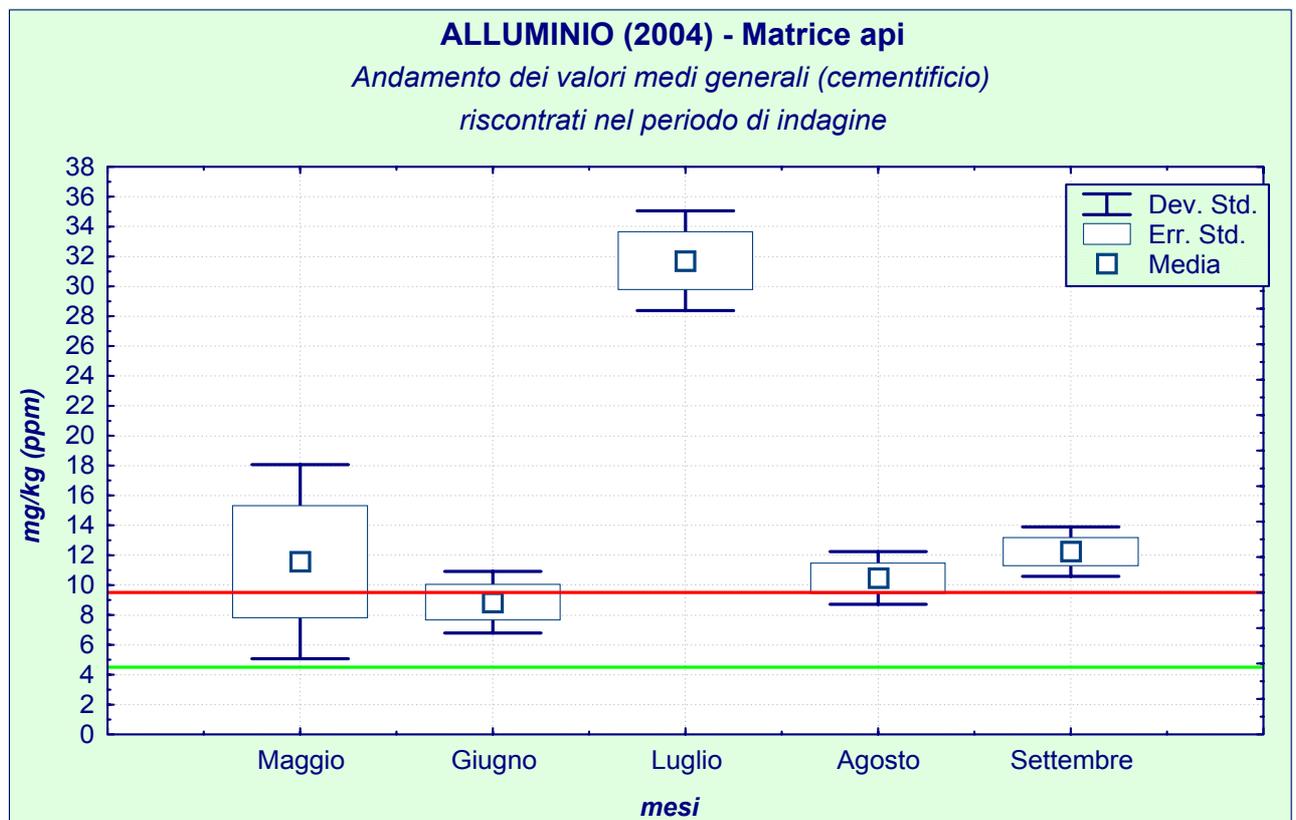


fig. 10

ALLUMINIO (2004) - Matrice api

Andamento dei valori medi generali (metallurgica)
riscontrati nel periodo di indagine

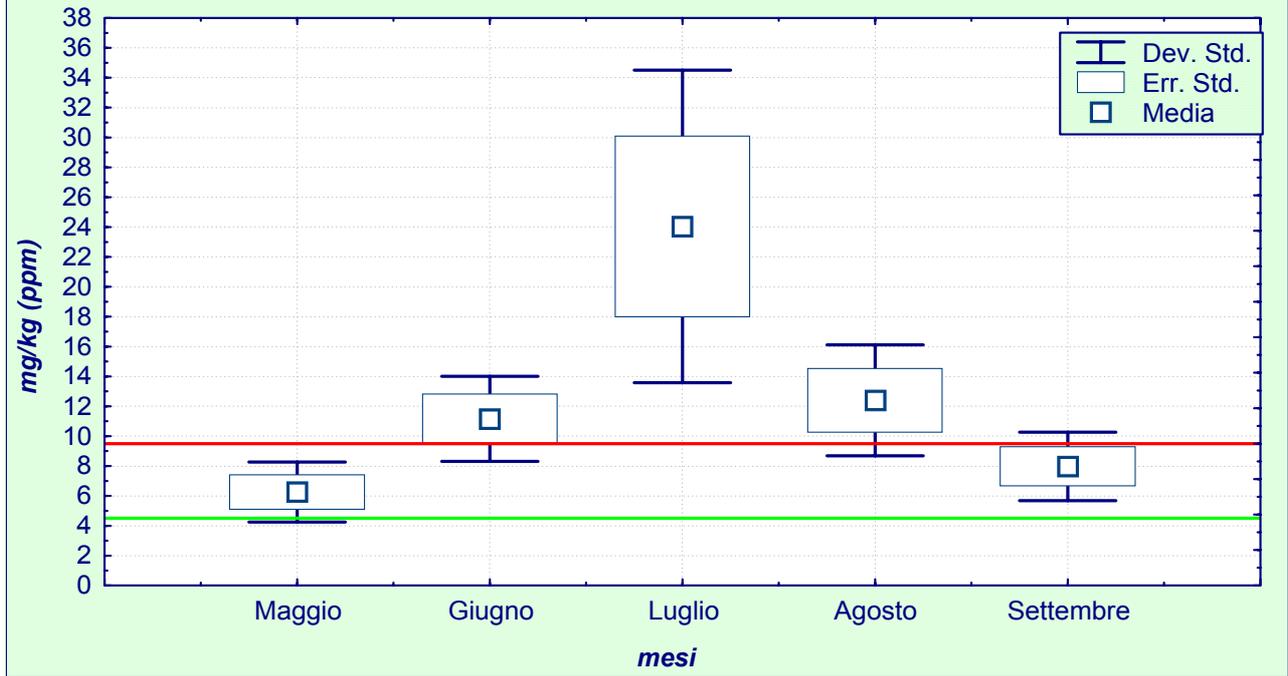


fig. 11

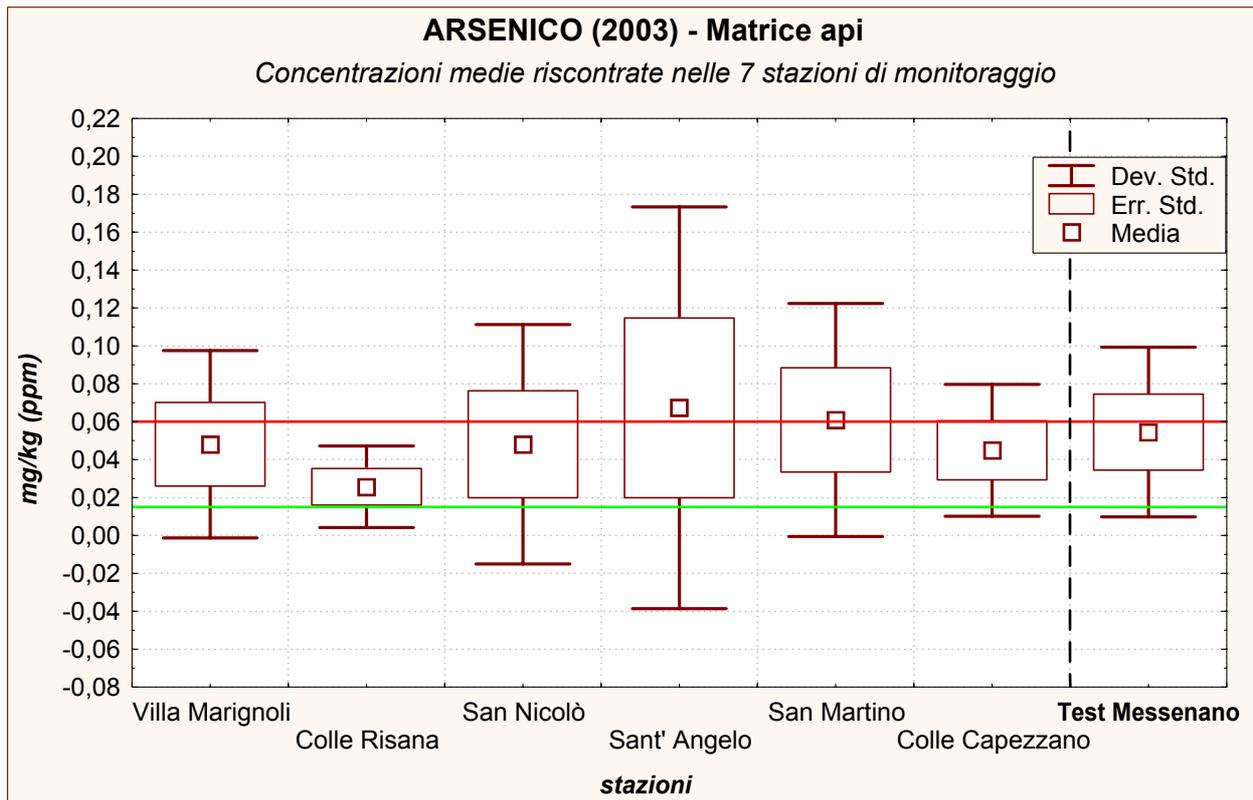


fig. 12

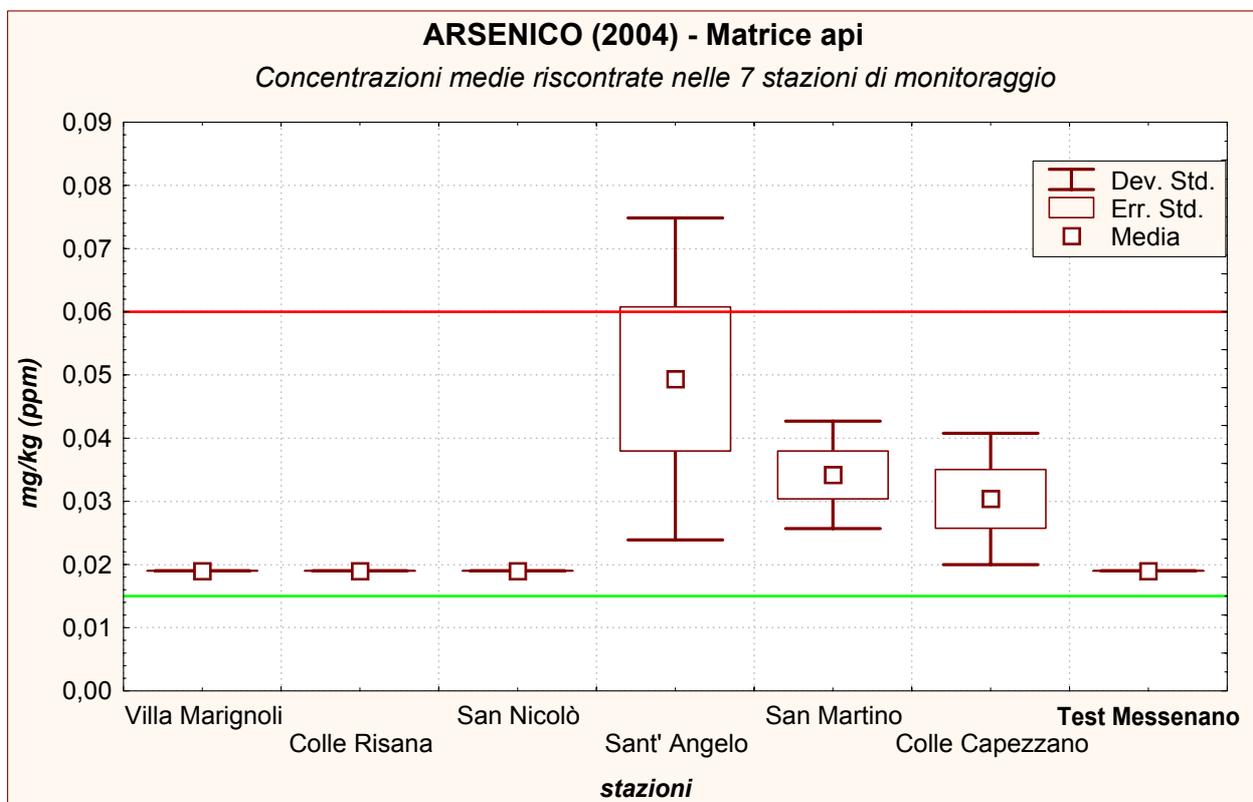


fig. 13

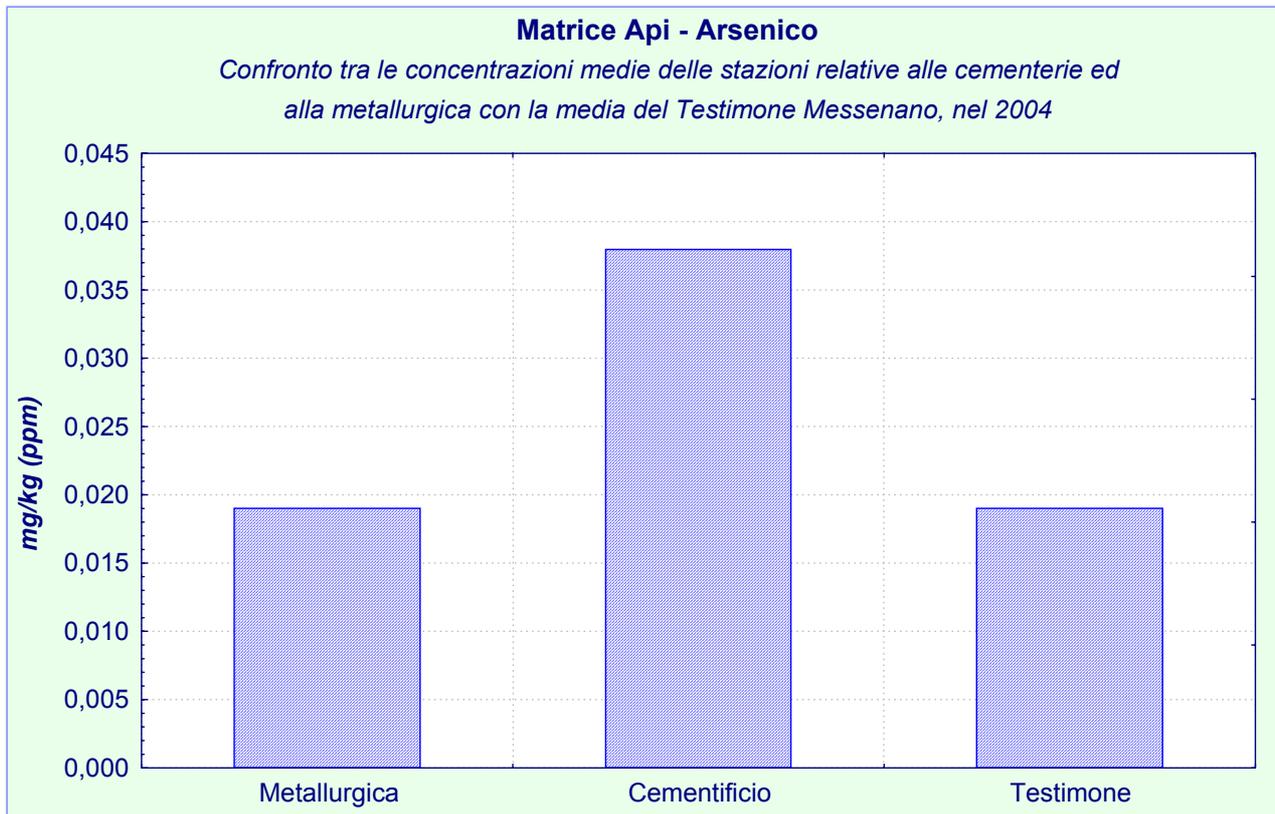


fig. 14

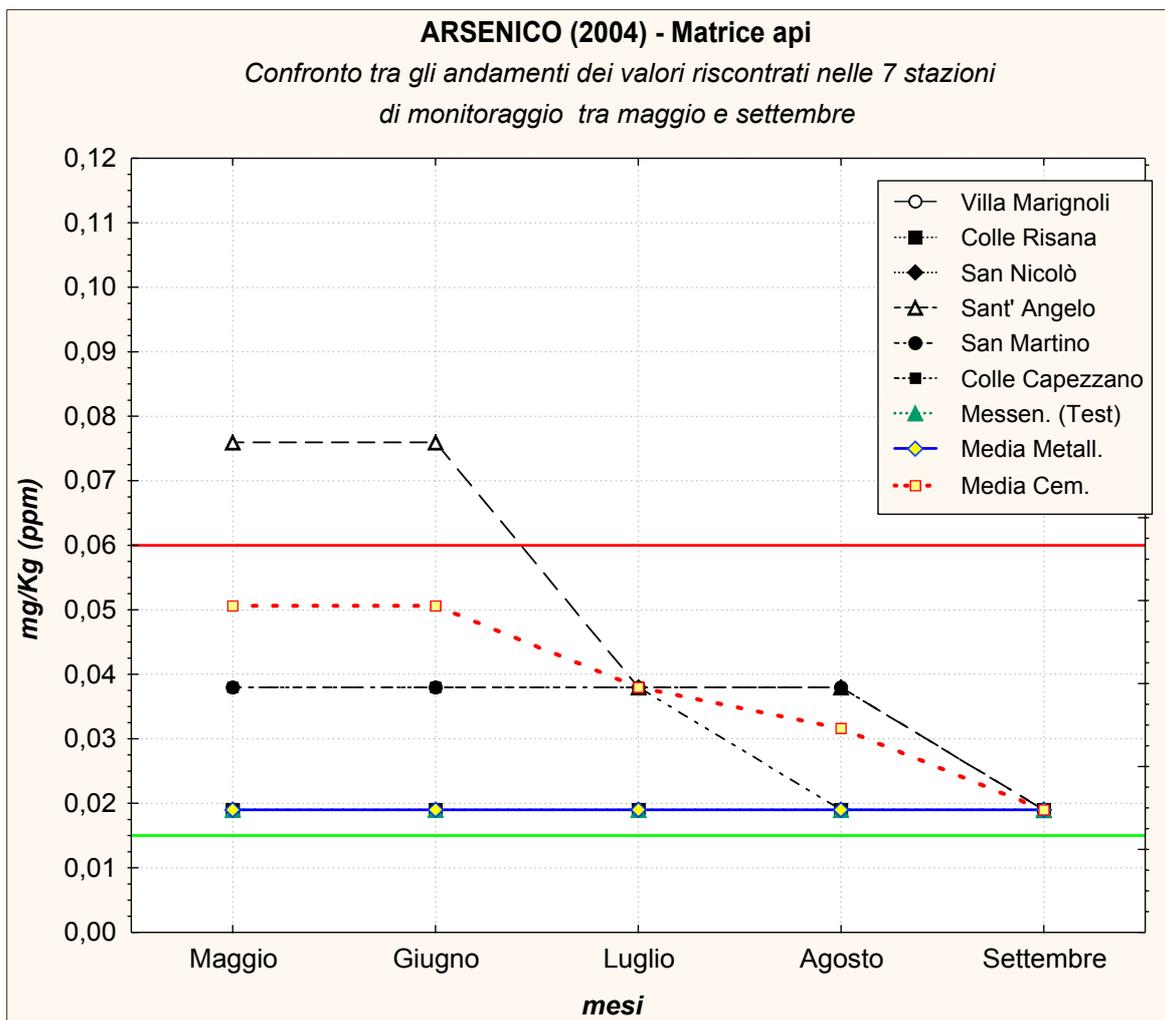


fig. 15

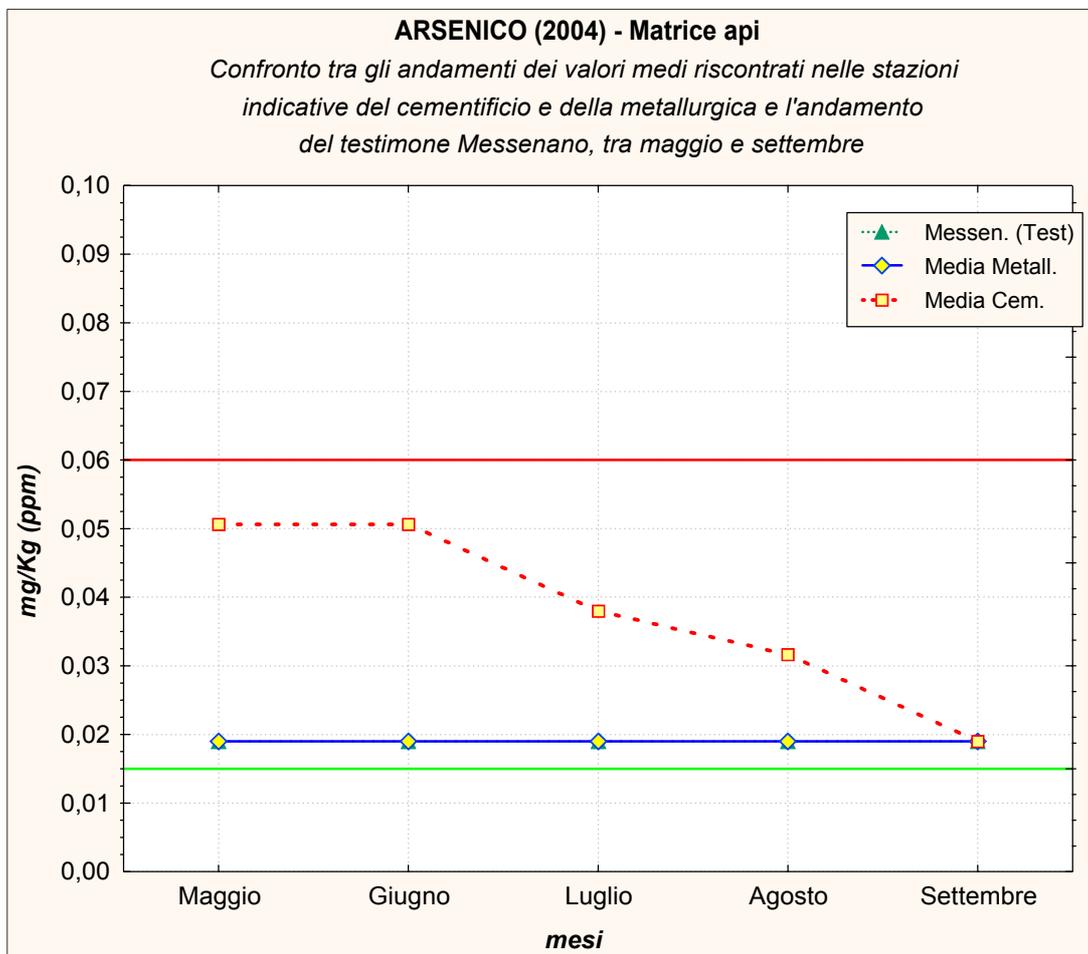


fig. 16

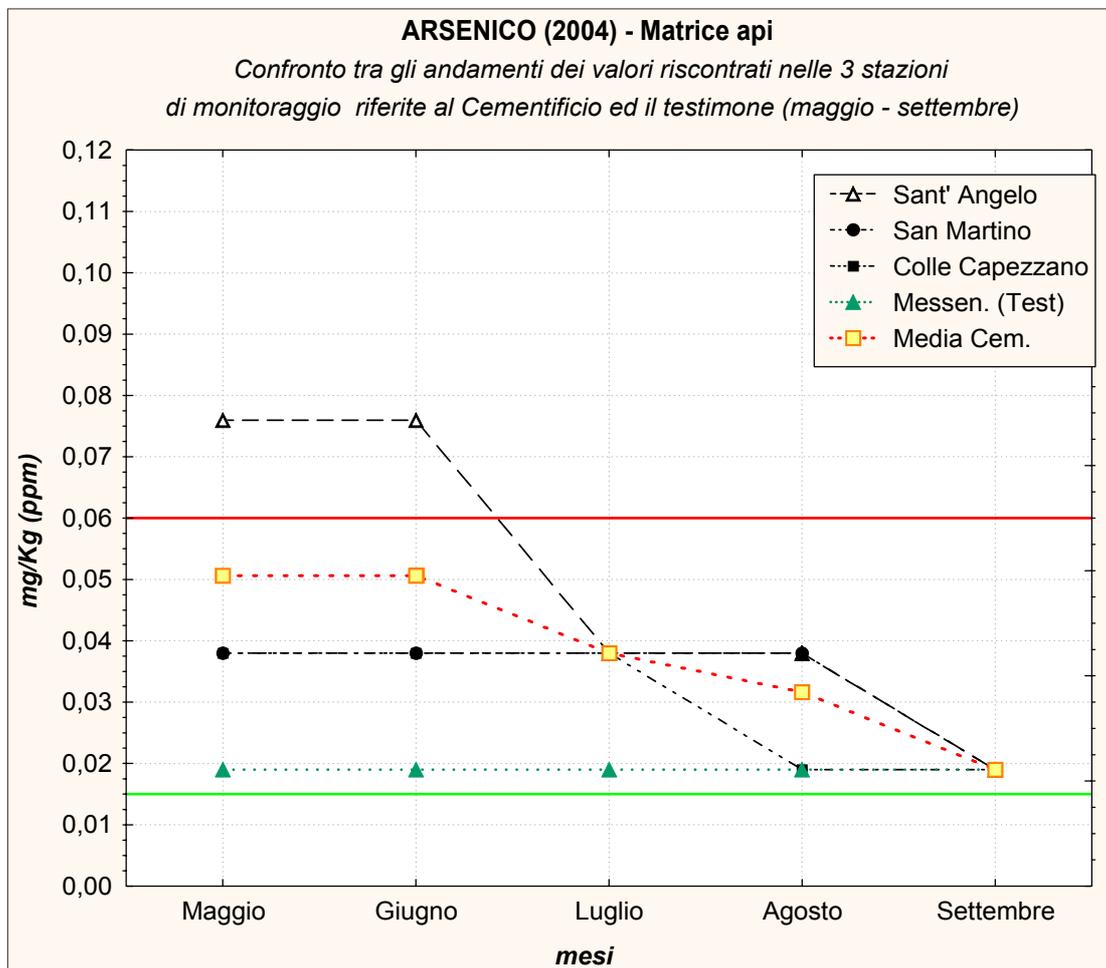


fig. 17

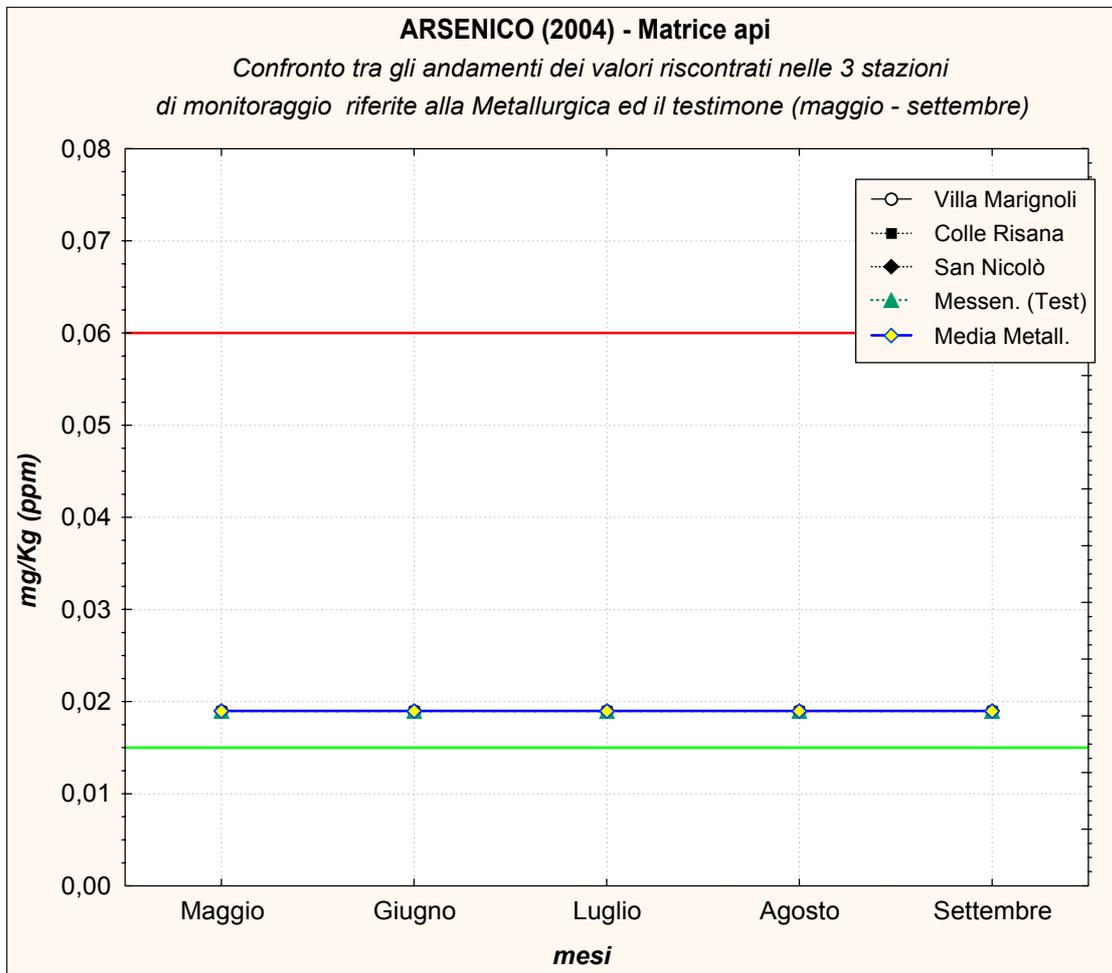


fig. 18

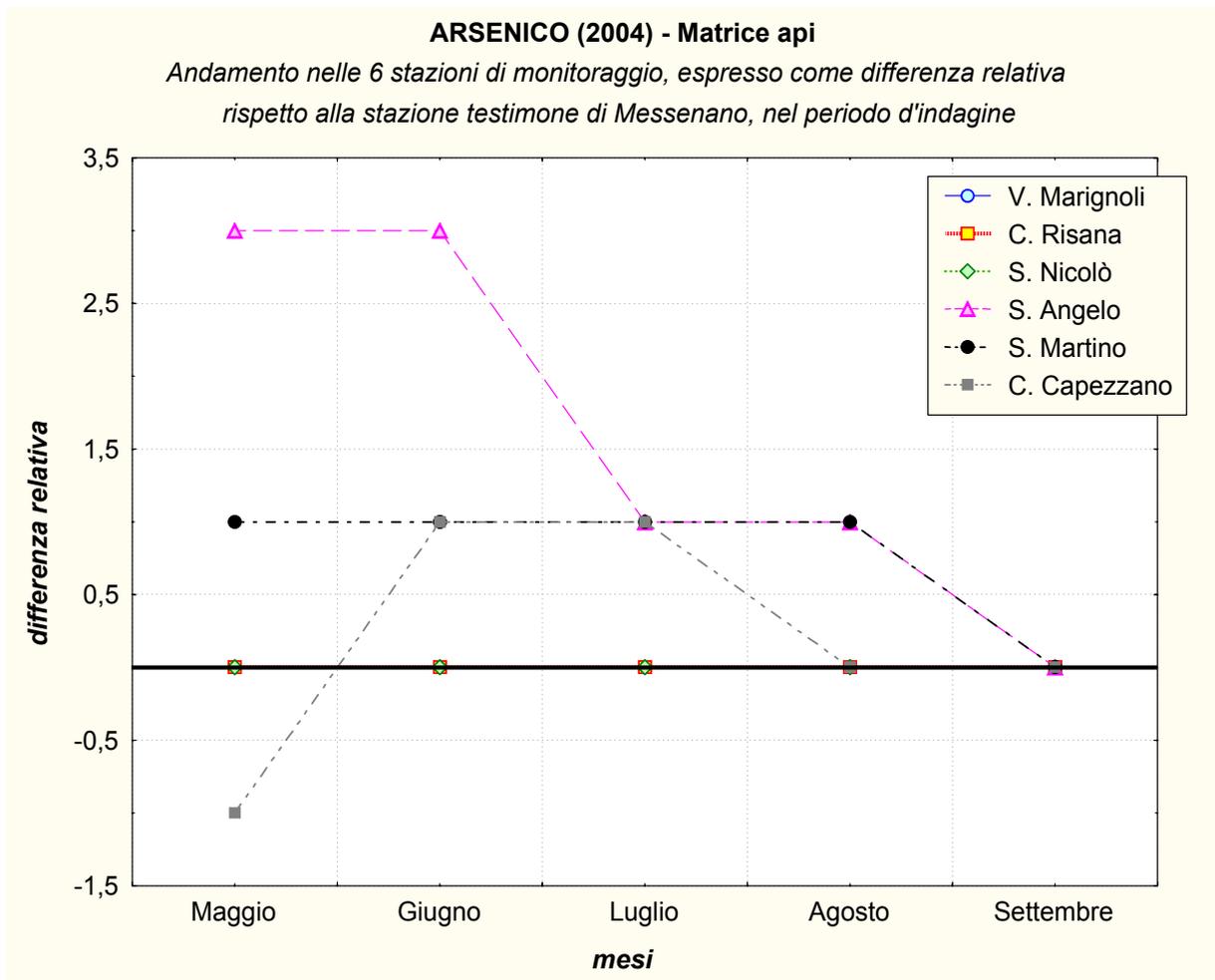


fig. 19

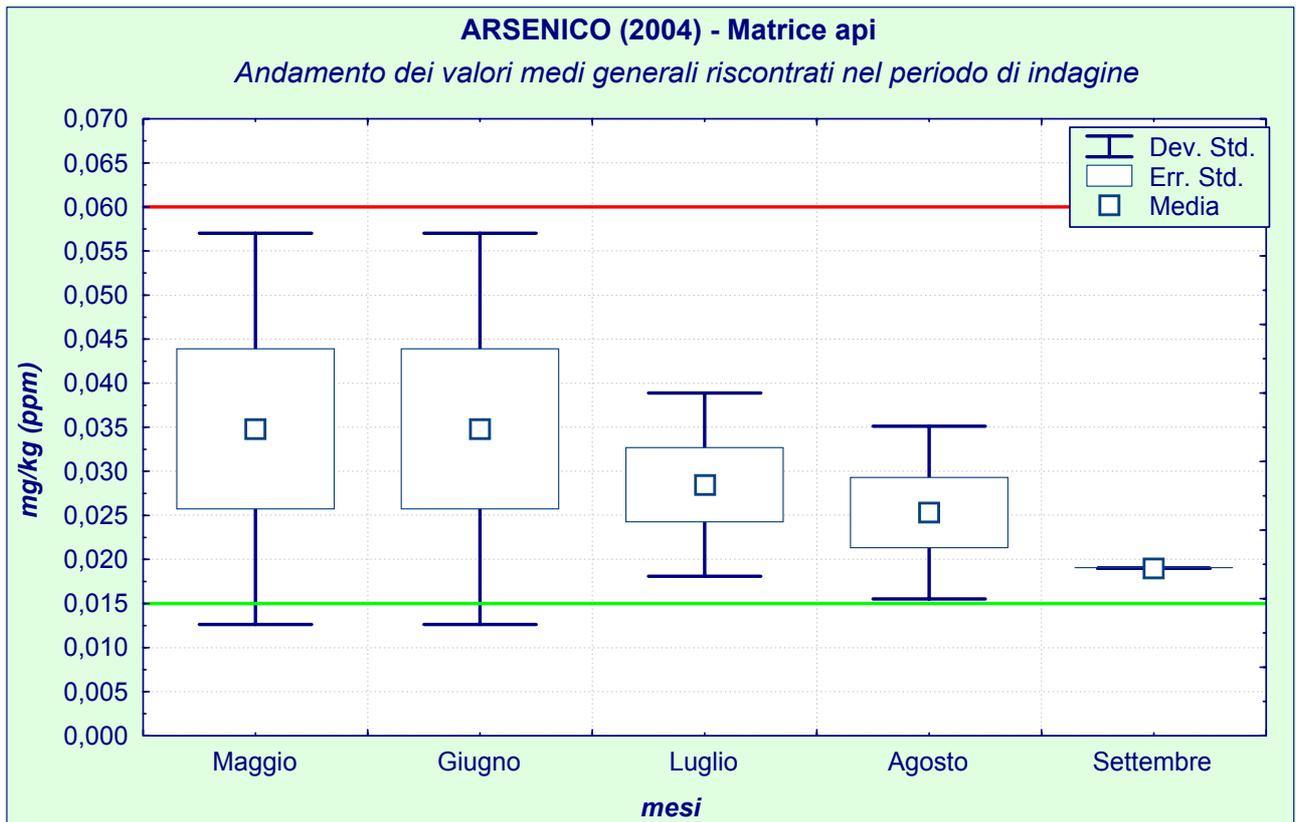


fig. 20

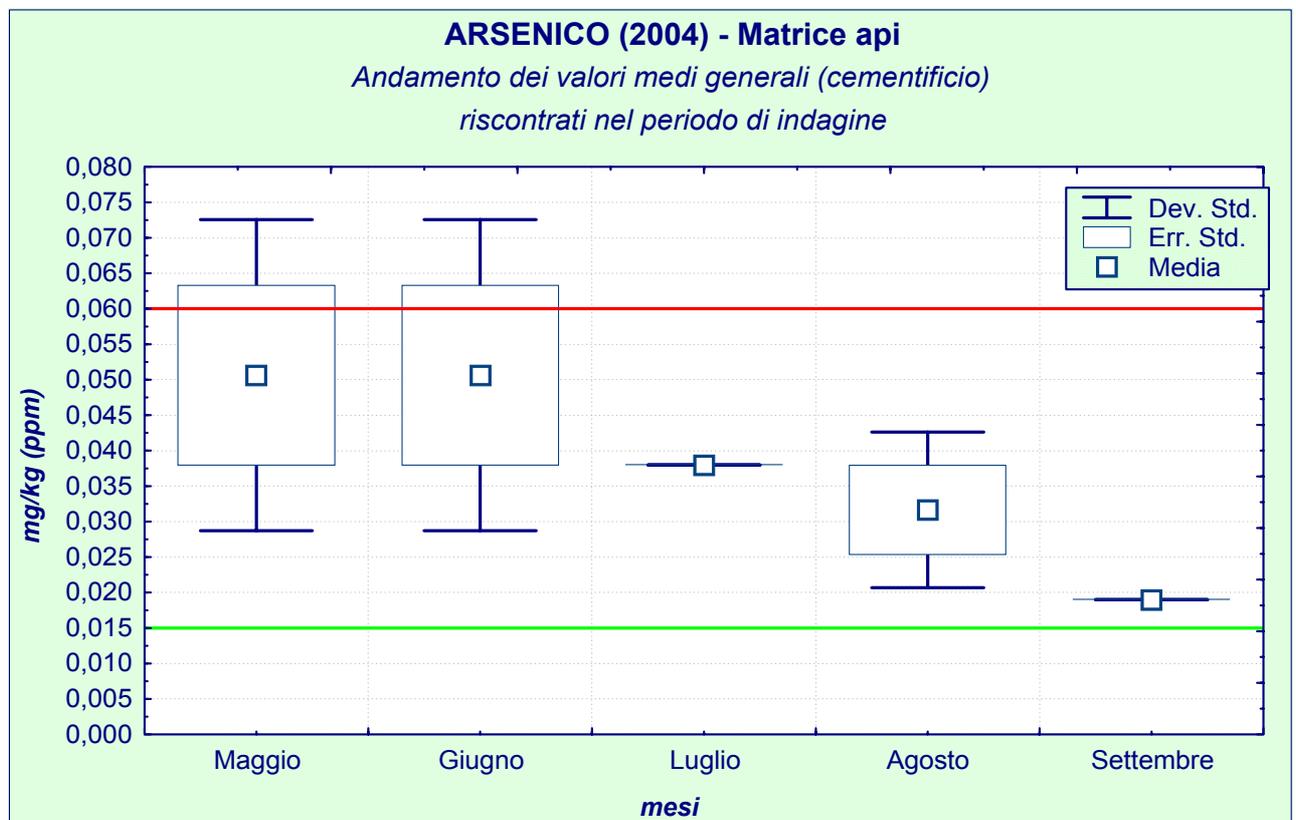


fig. 21

ARSENICO (2004) - Matrice api

Andamento dei valori medi generali (metallurgica)
riscontrati nel periodo di indagine

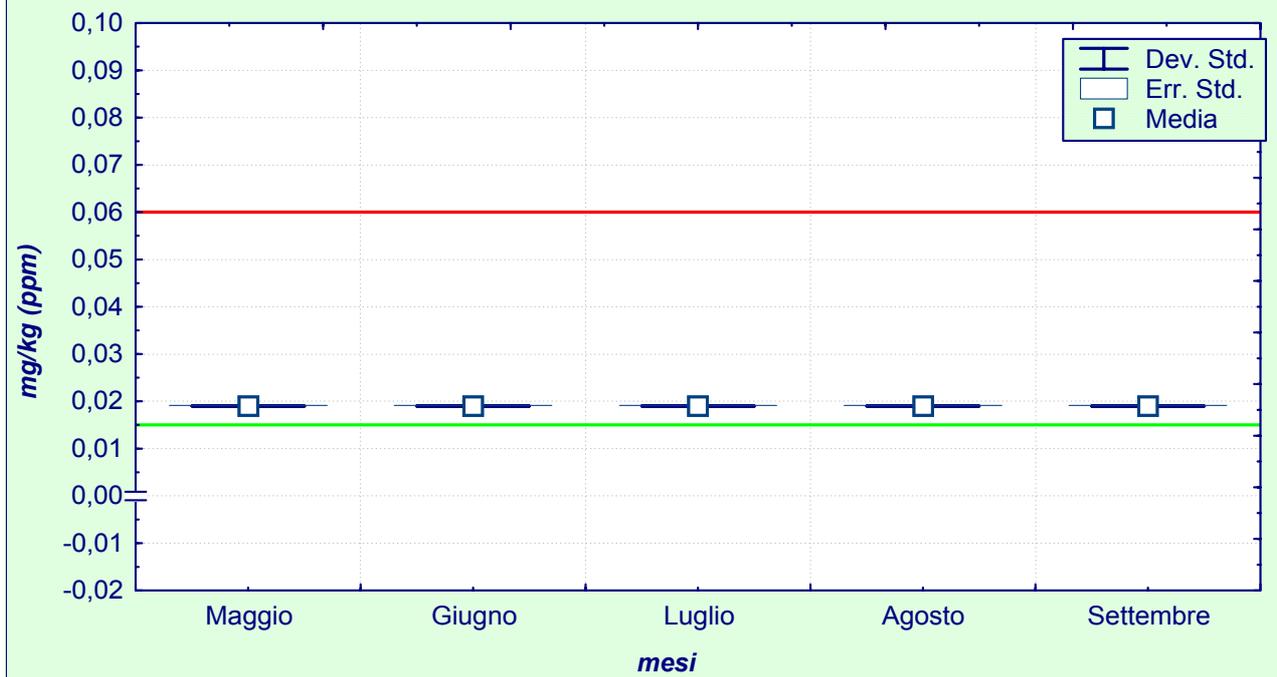


fig. 22

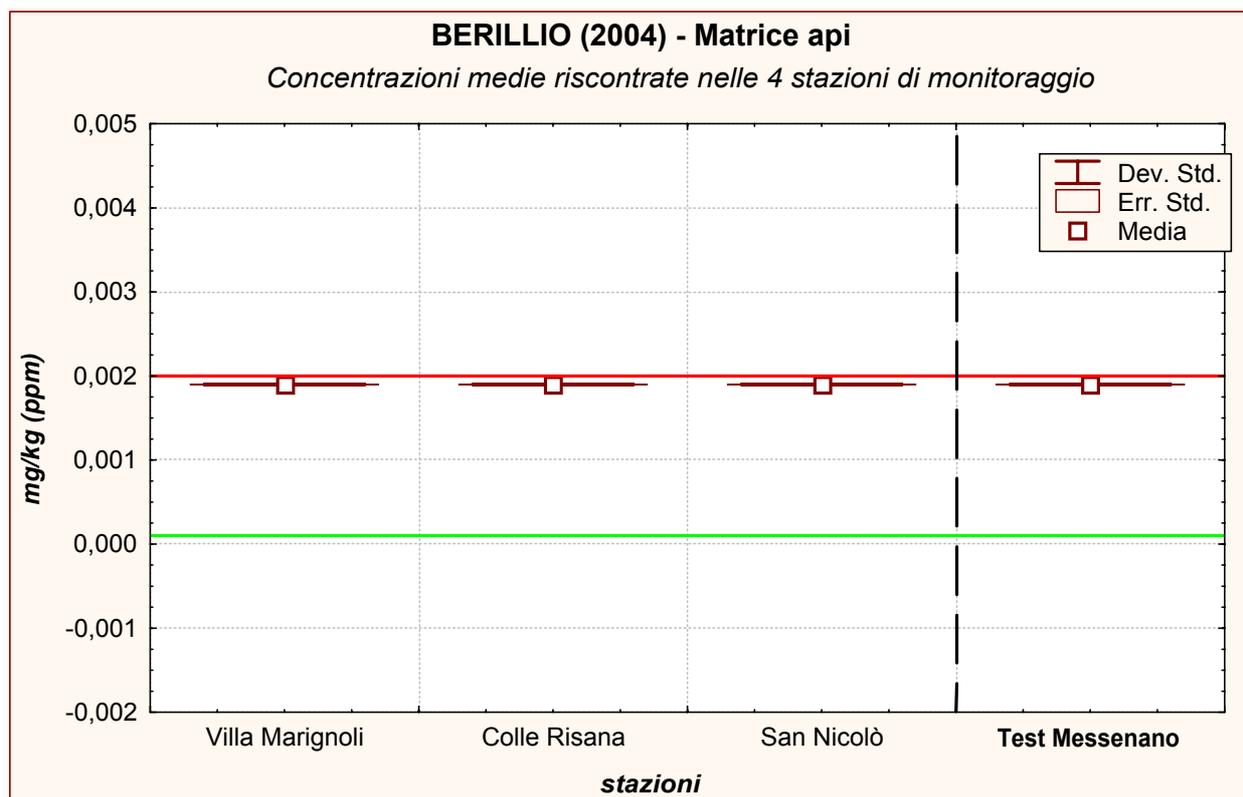


fig. 23

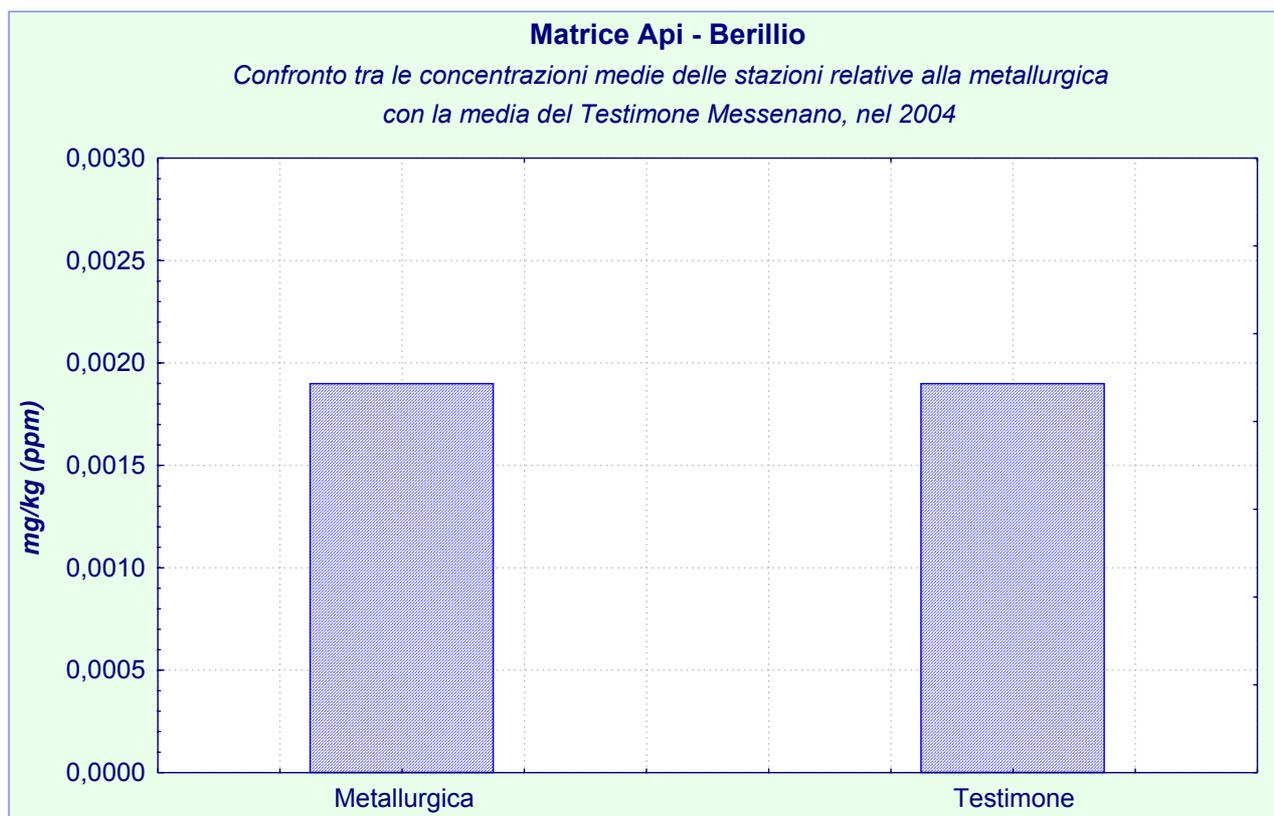


fig. 24

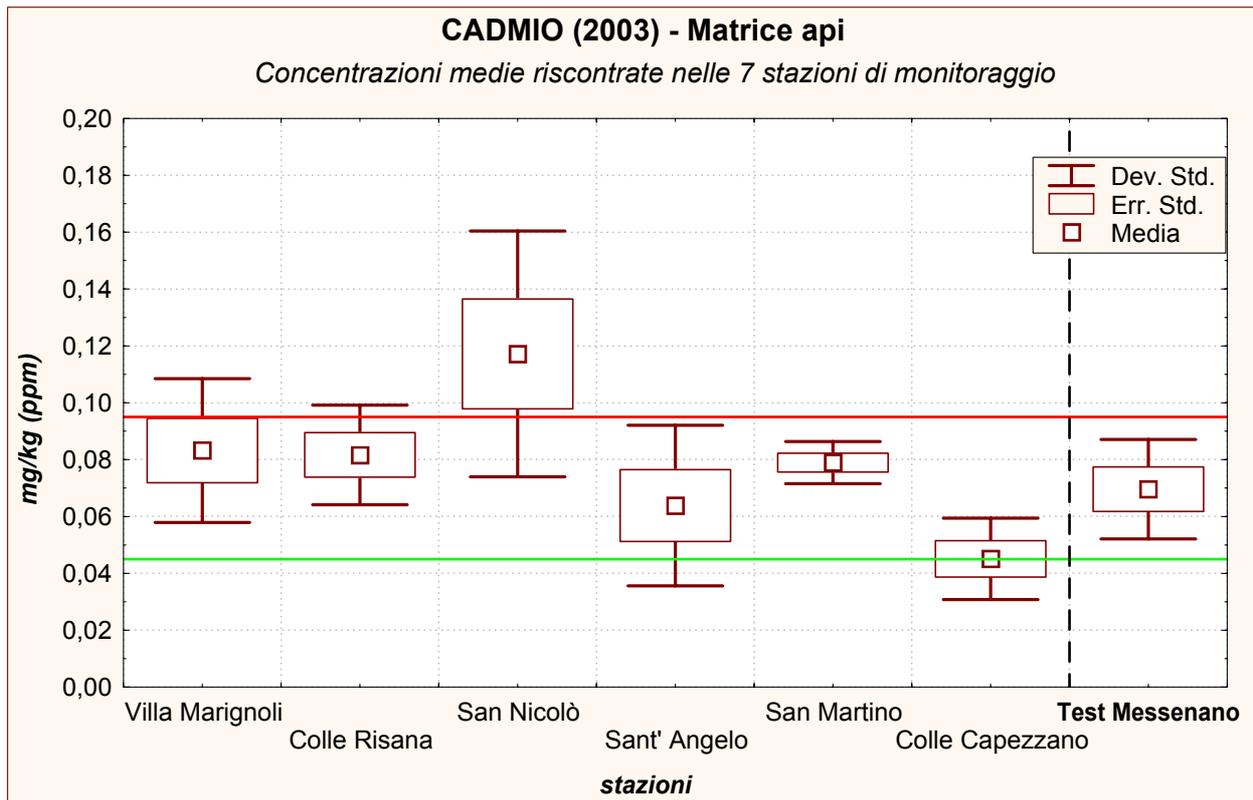


fig. 25

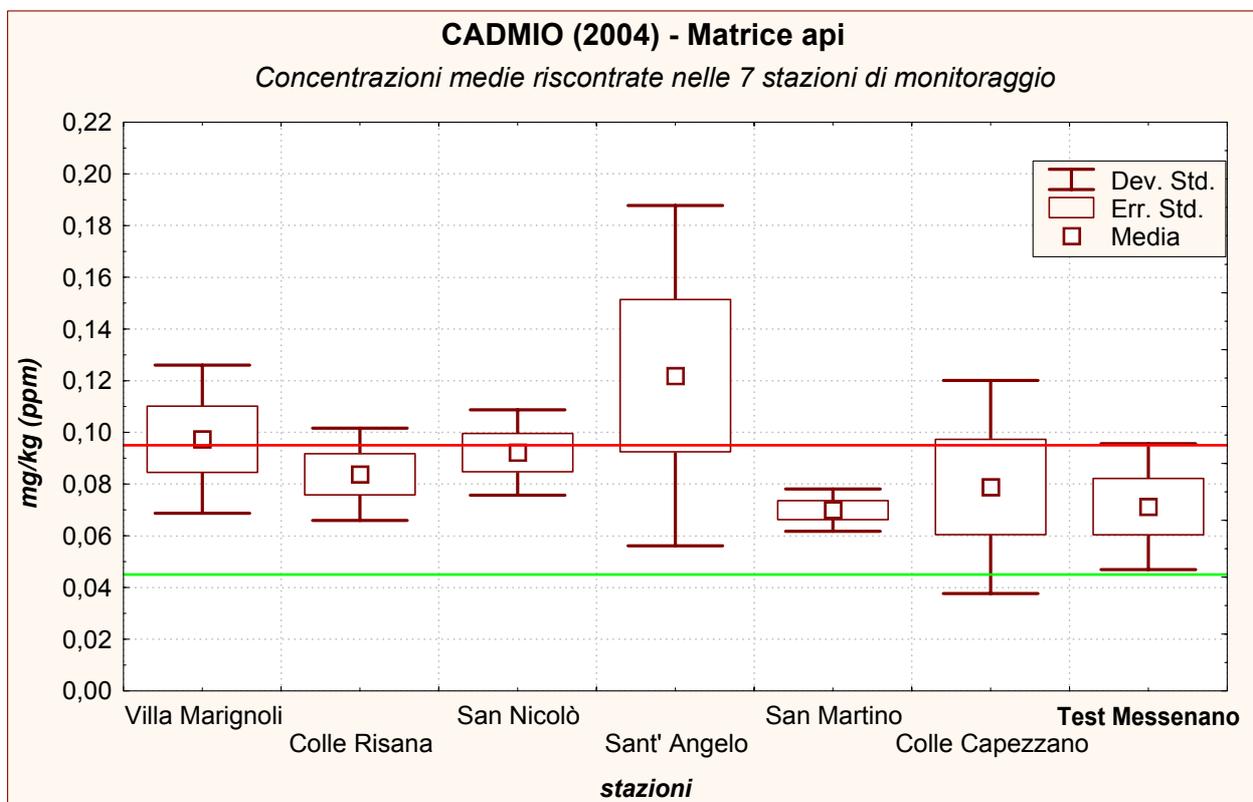


fig. 26

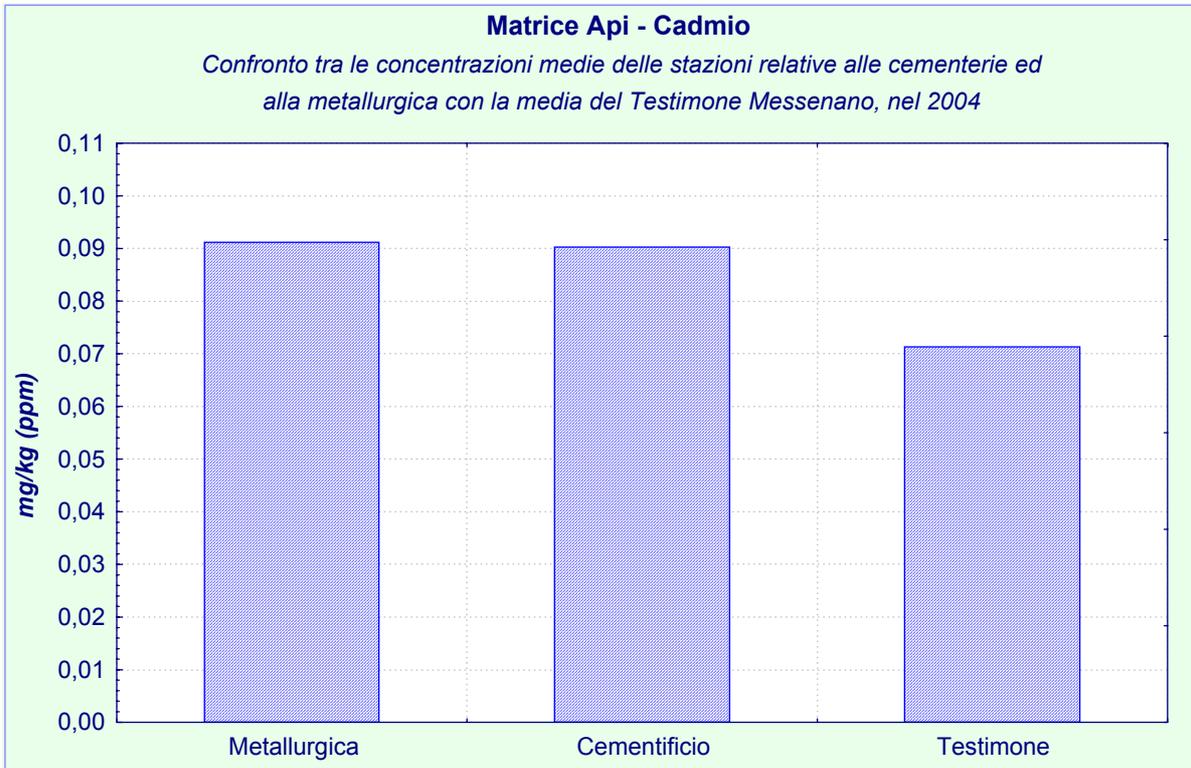


fig. 27

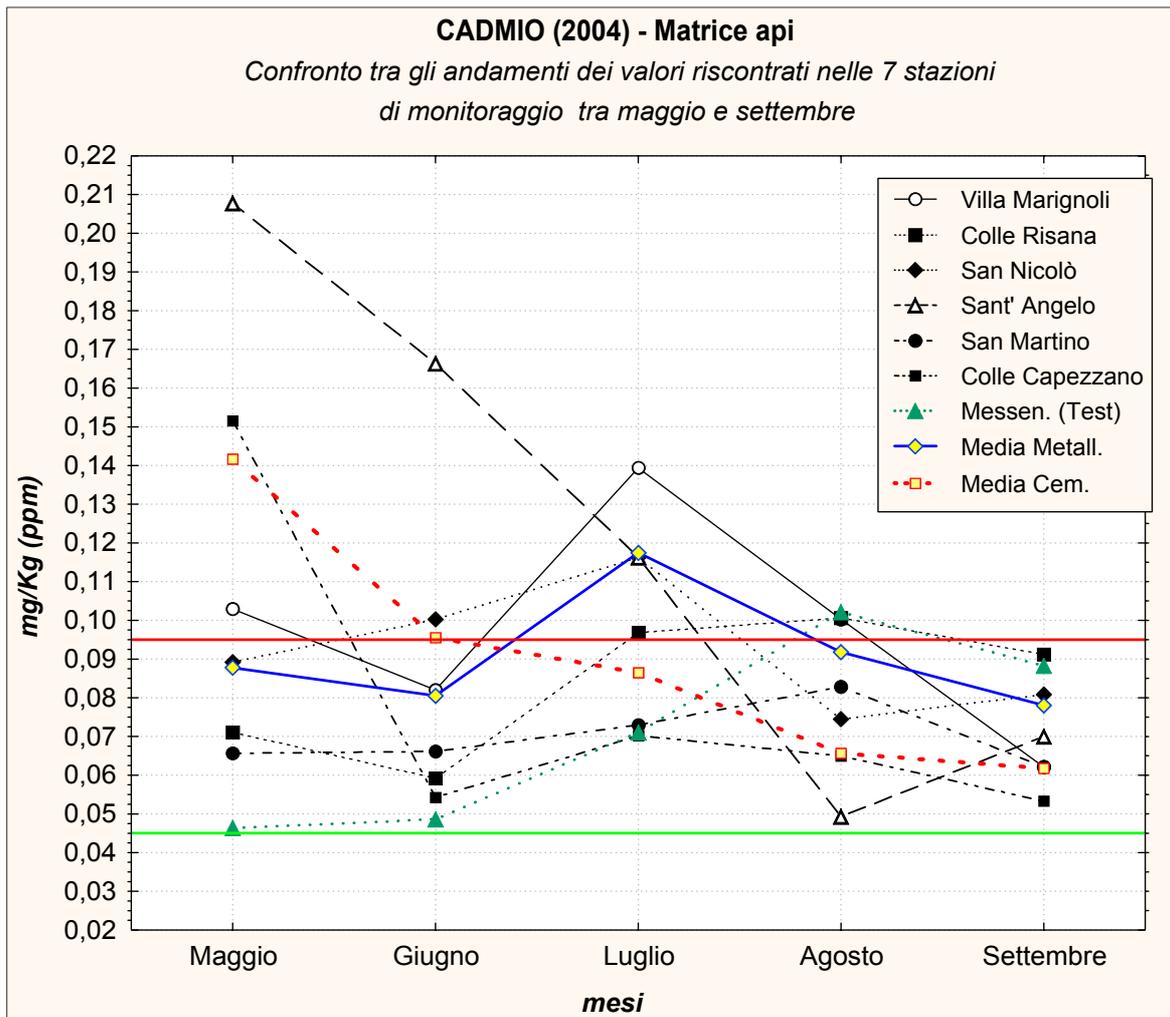


fig. 28

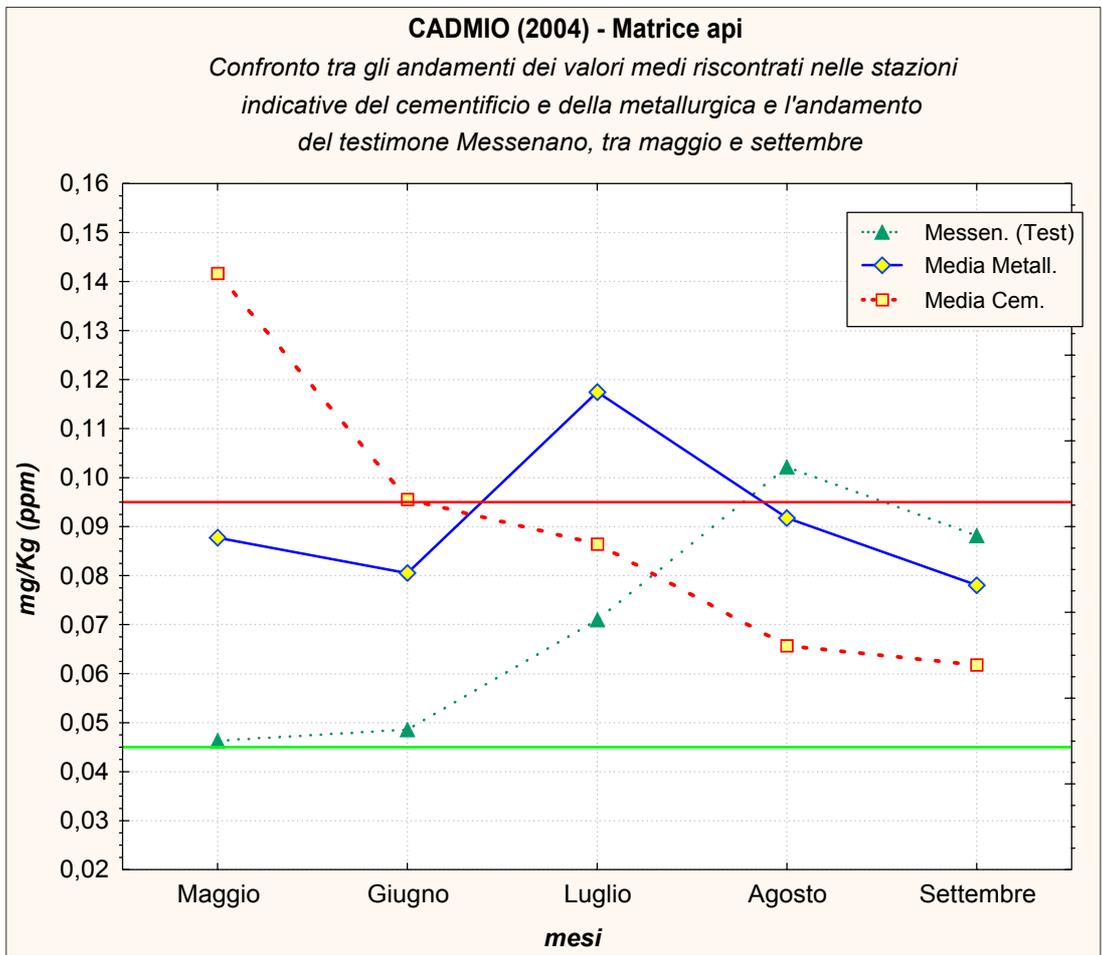


fig. 29

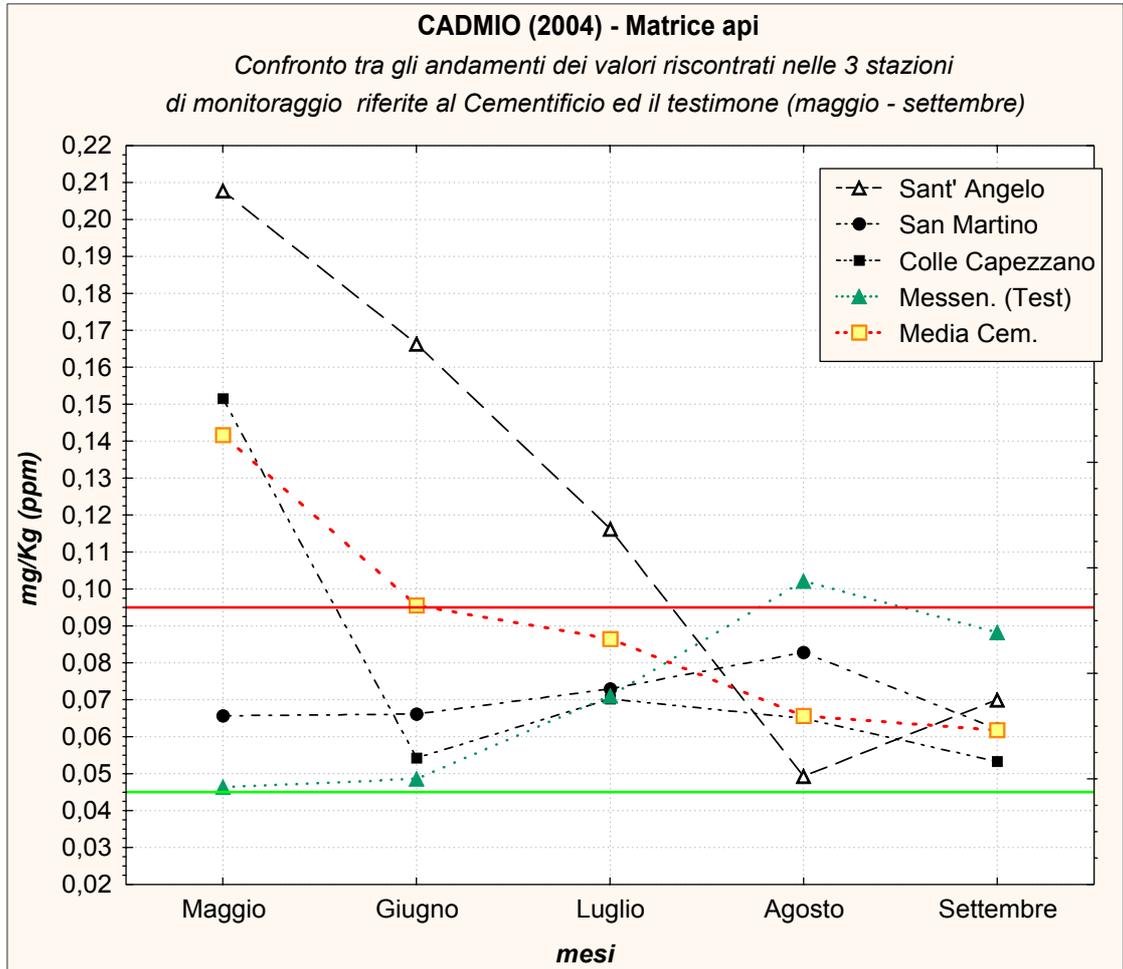


fig. 30

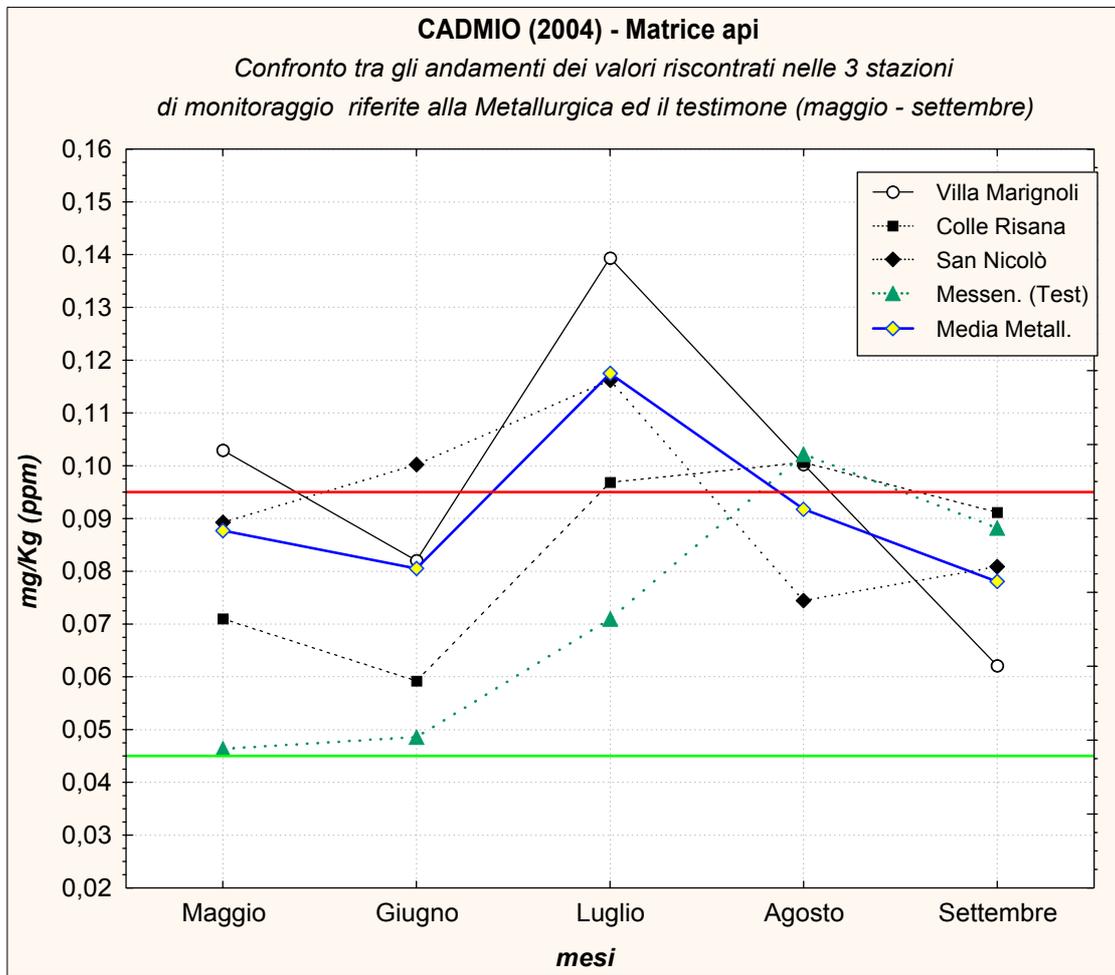


fig. 31

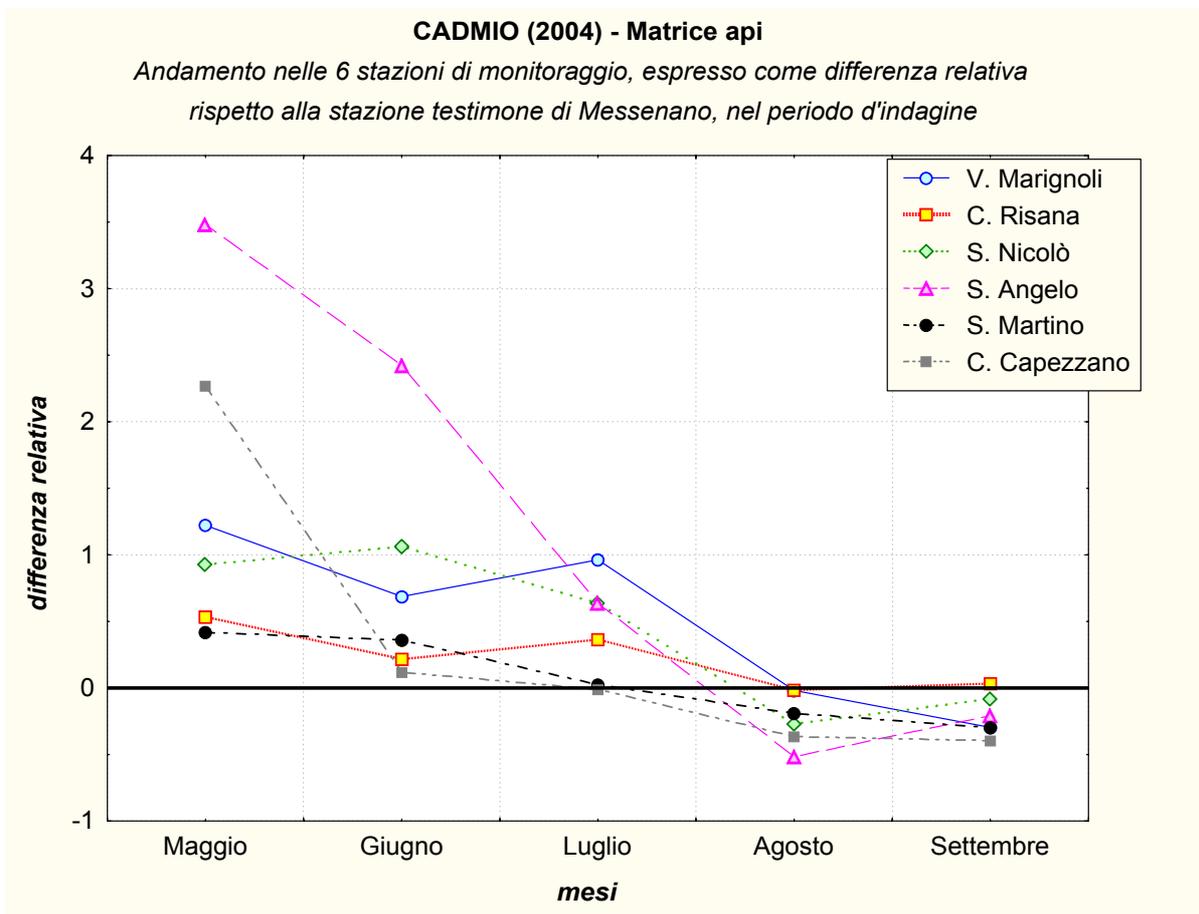


fig. 32

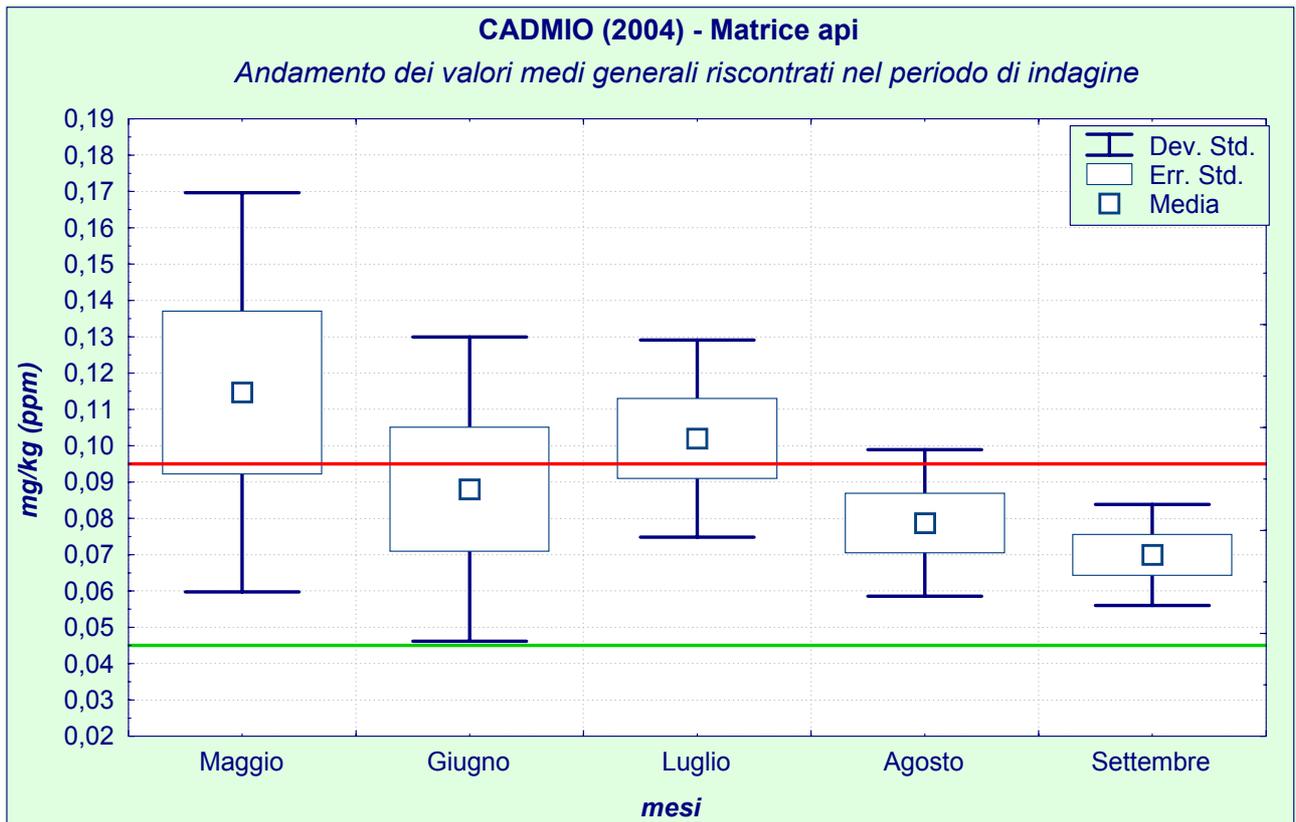


fig. 33

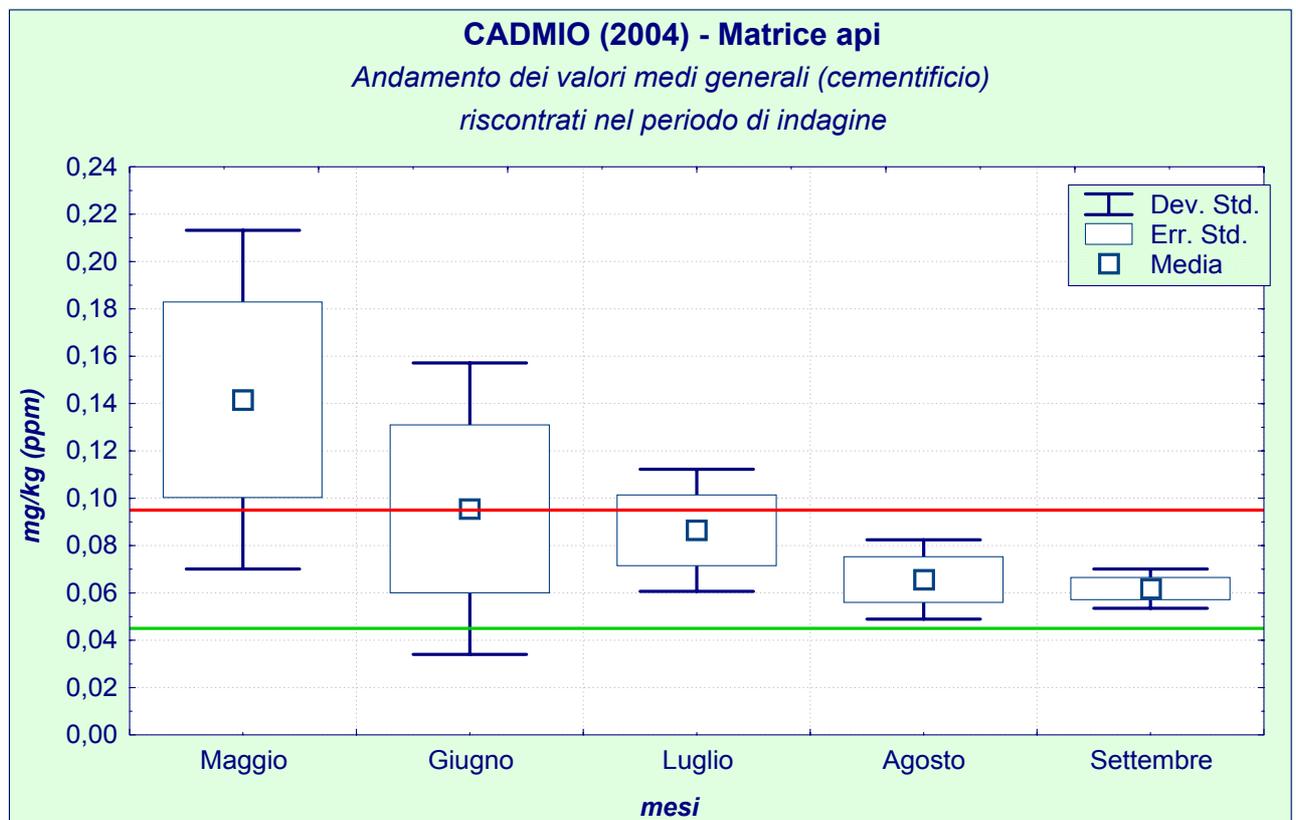


fig. 34

CADMIO (2004) - Matrice api

Andamento dei valori medi generali (metallurgica)
riscontrati nel periodo di indagine

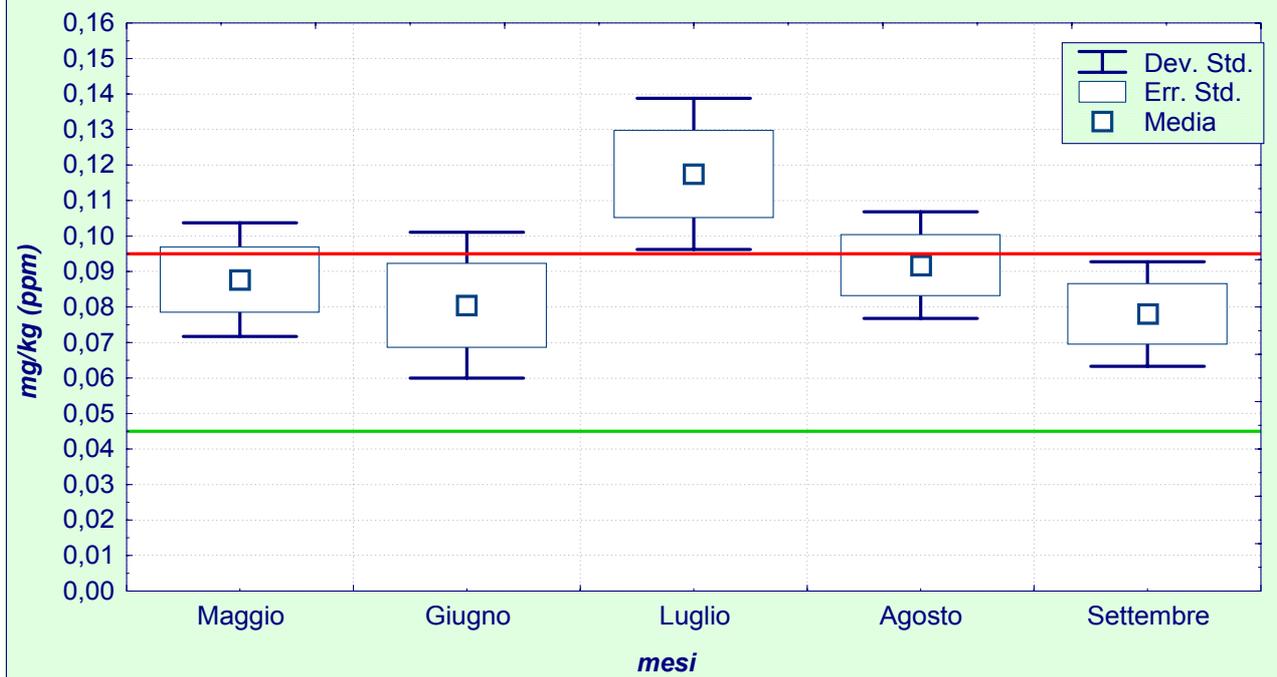


fig. 35

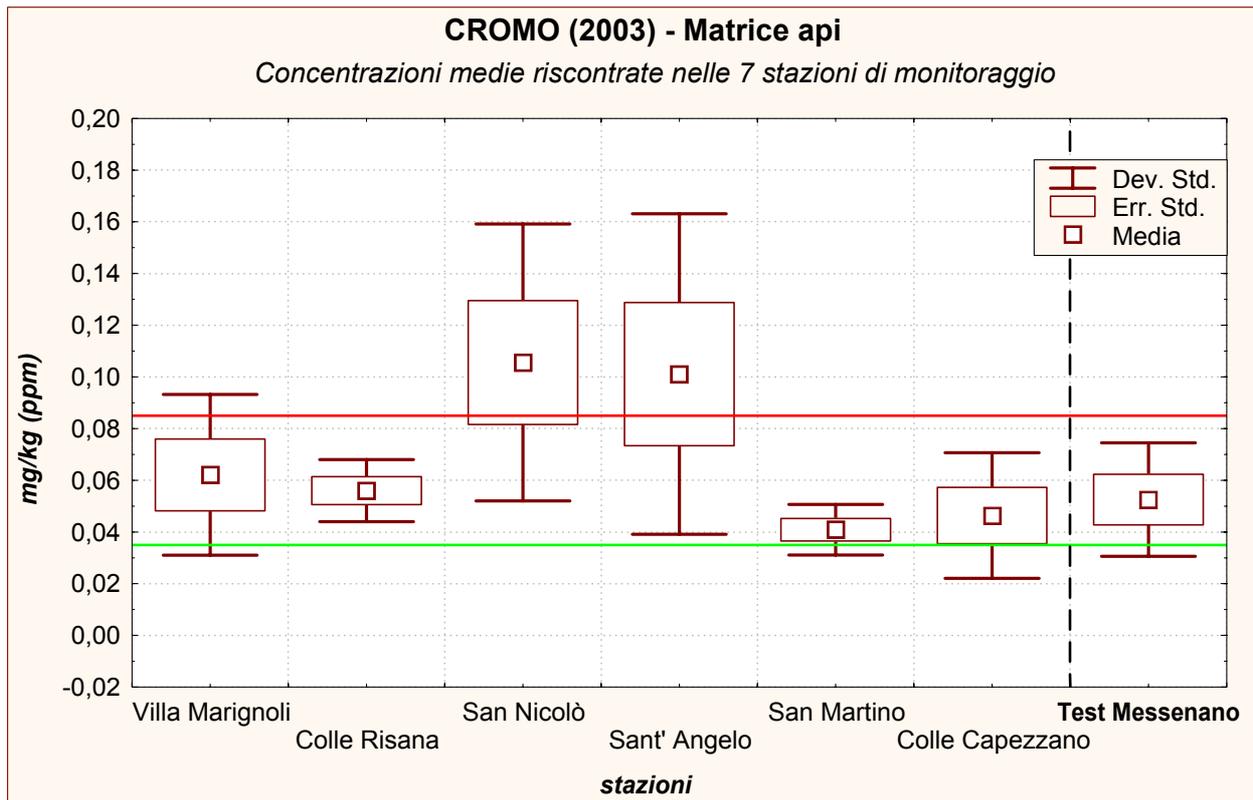


fig. 36

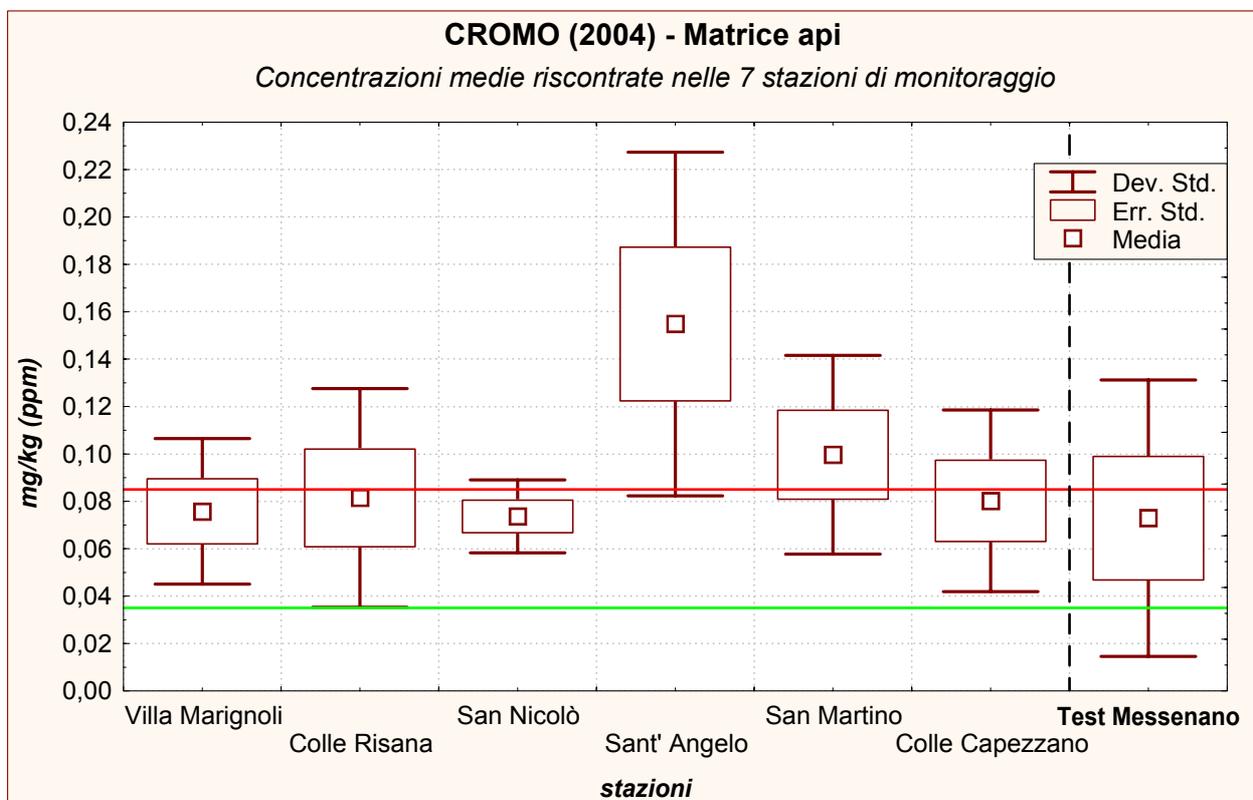


fig. 37

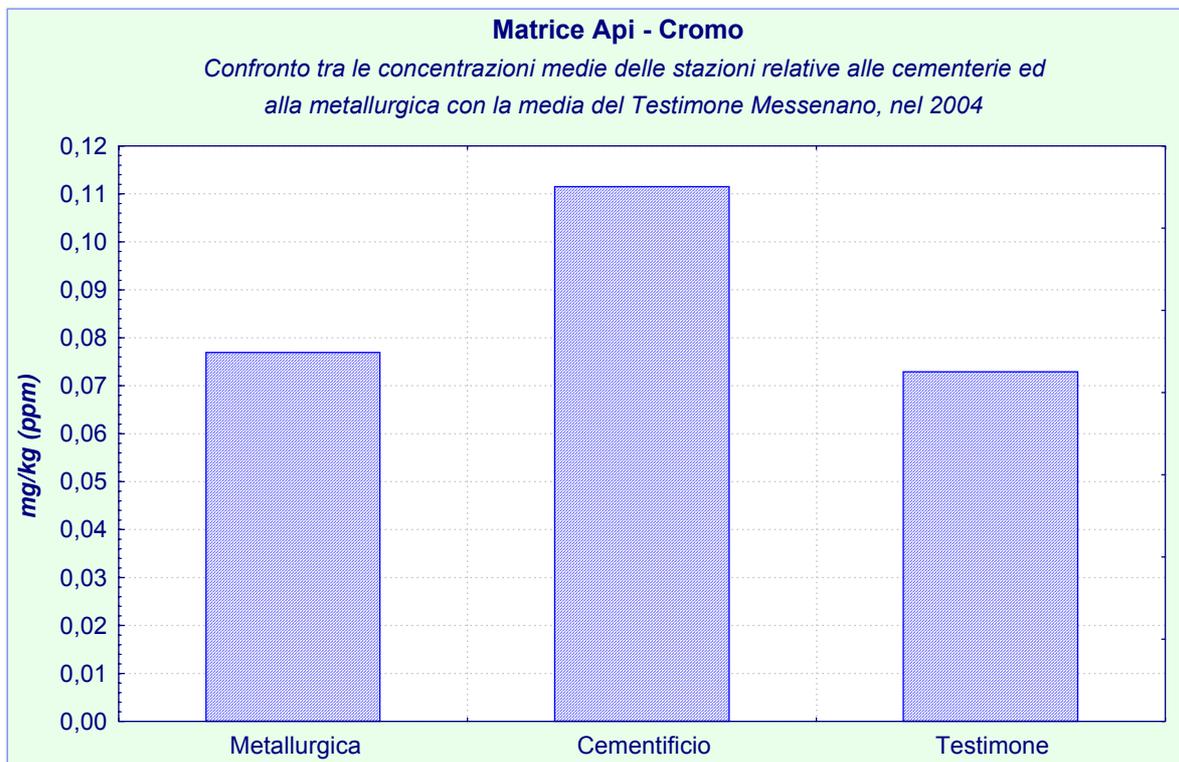


fig. 38

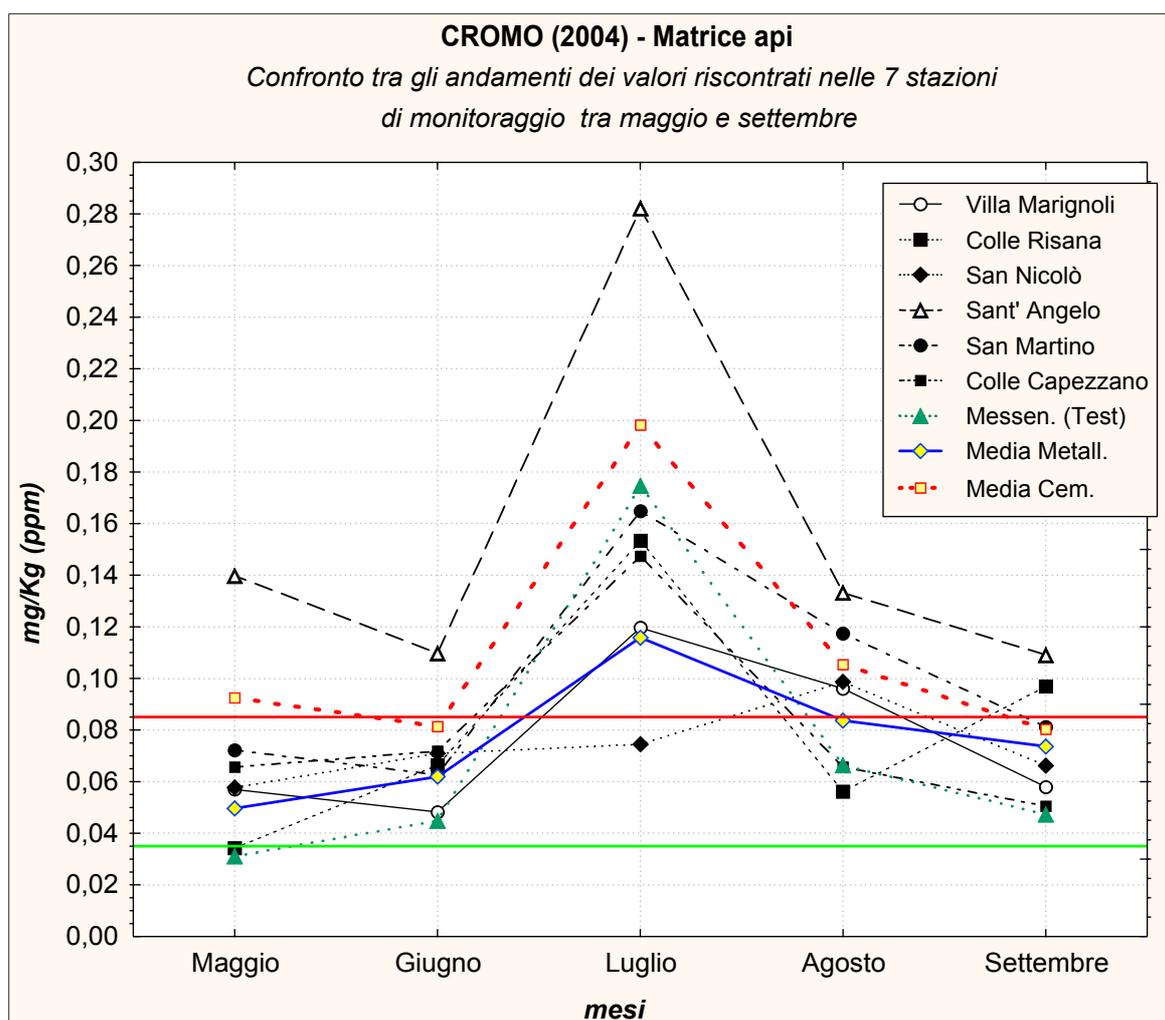


fig. 39

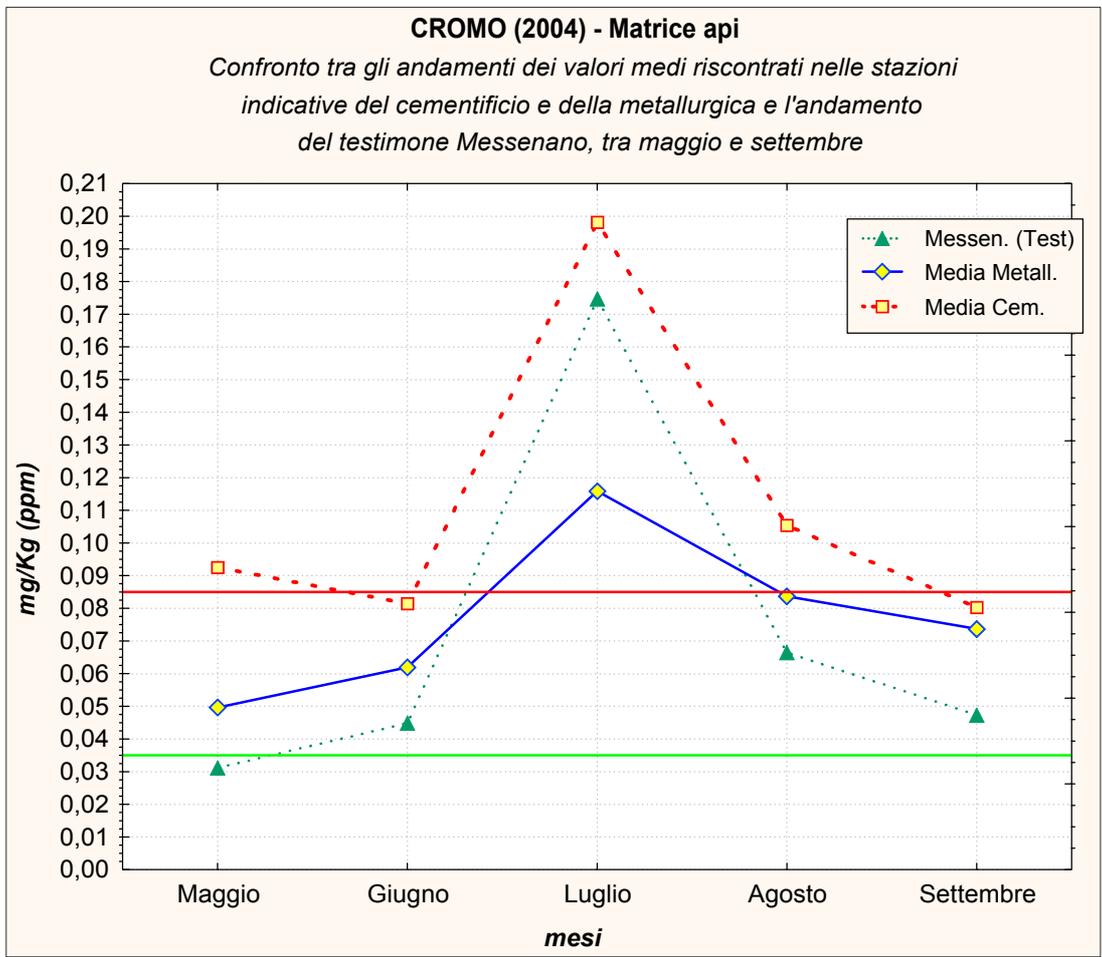


fig. 40

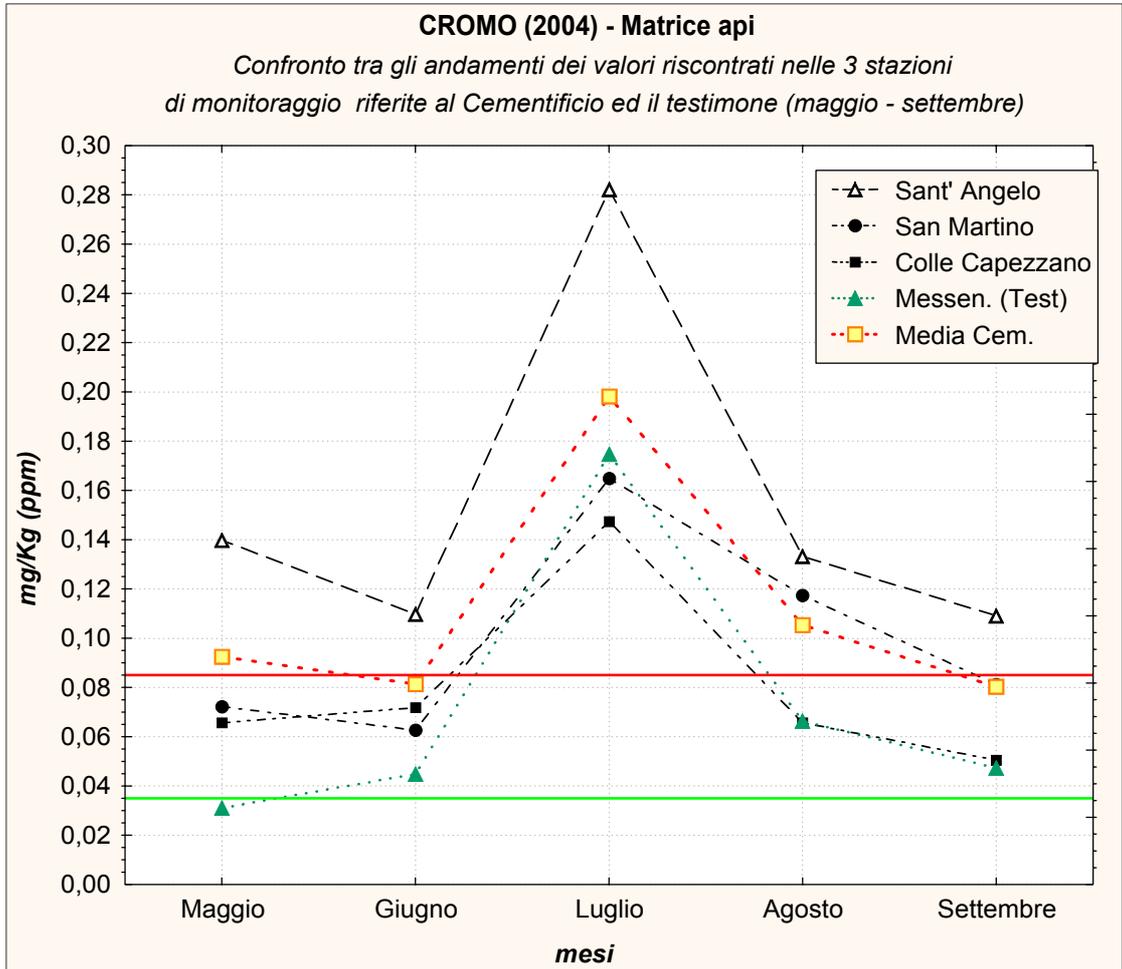


fig. 41

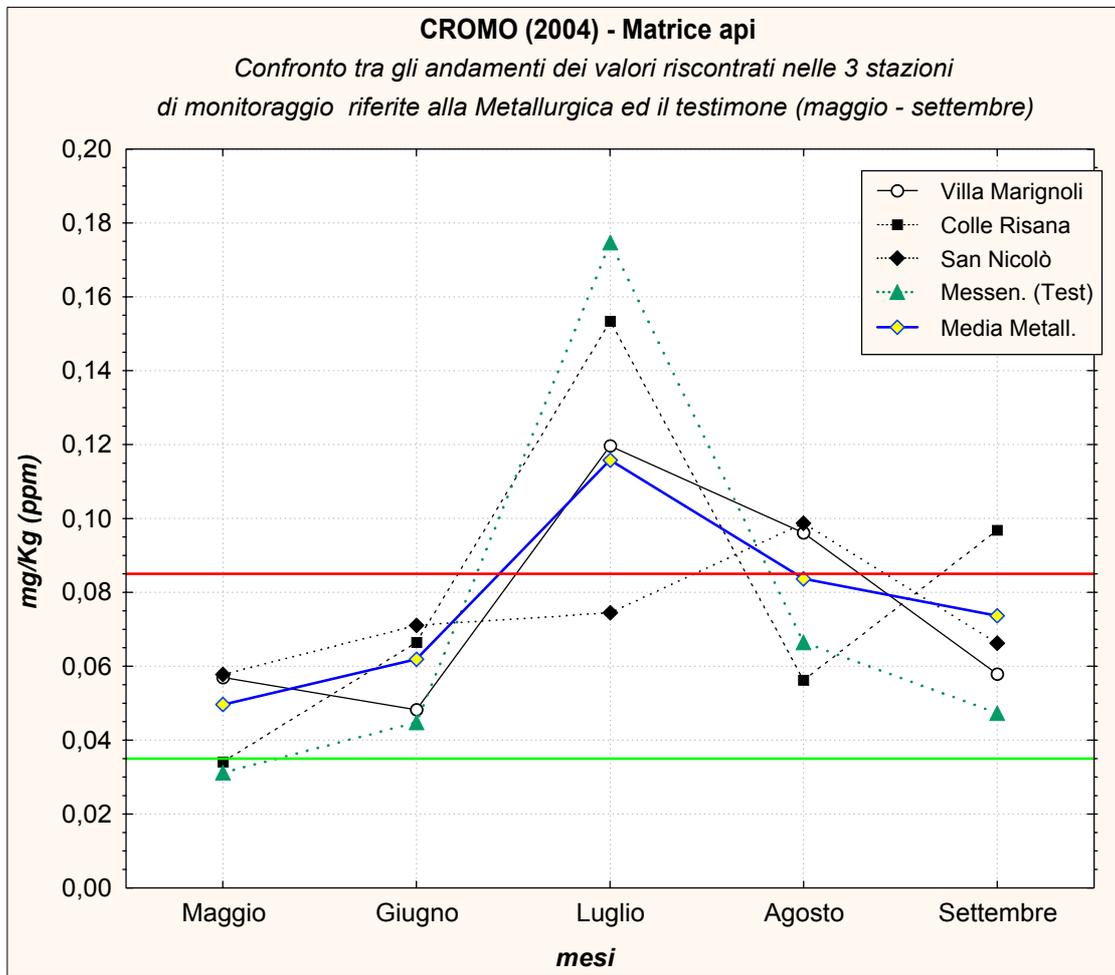


fig. 42

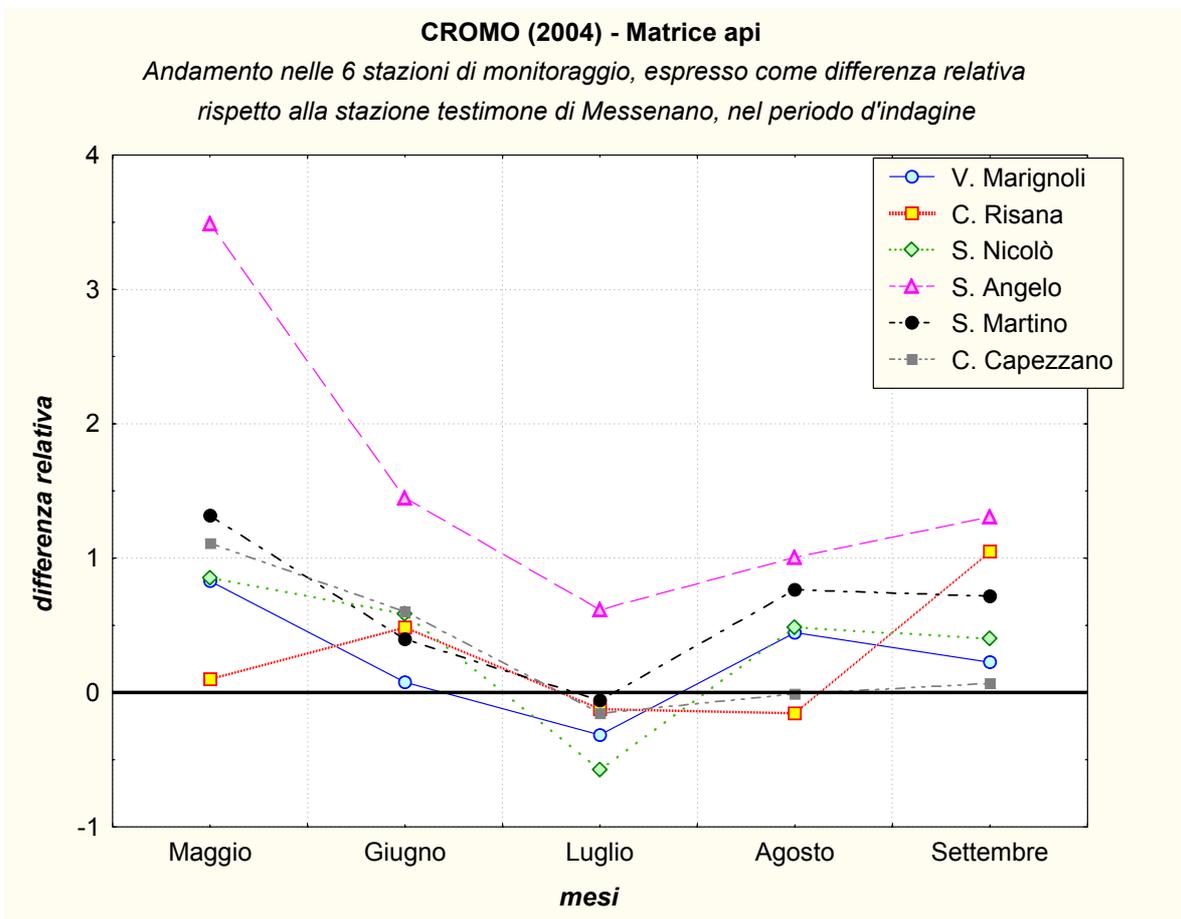


fig. 43

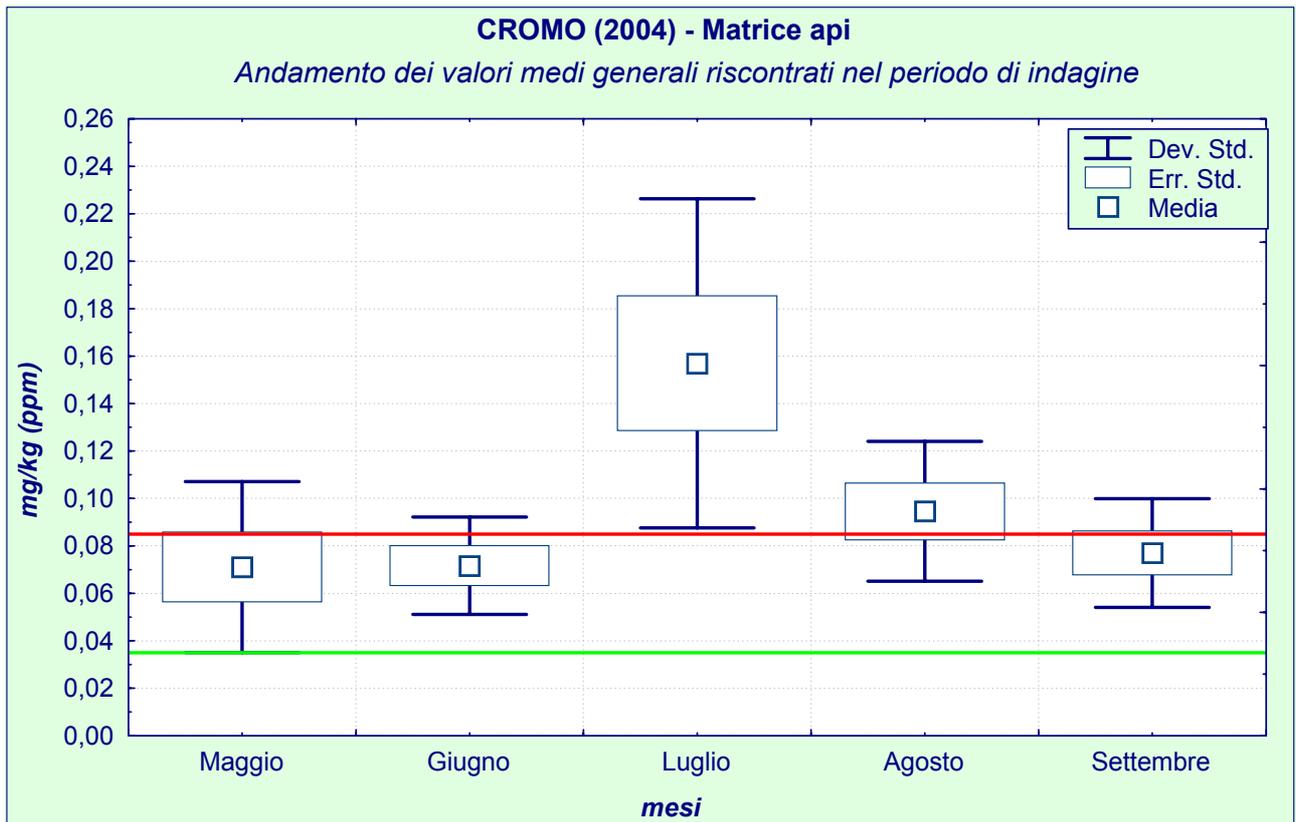


fig. 44

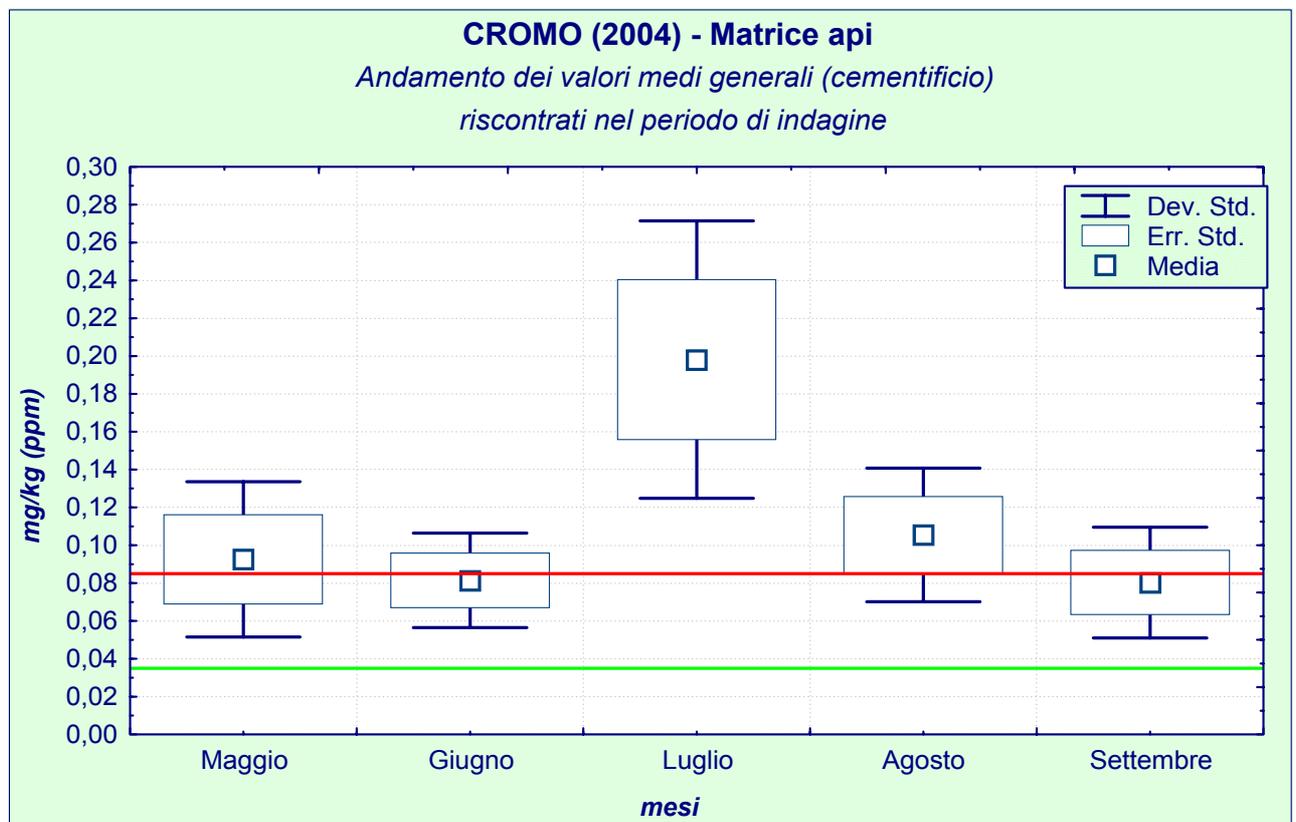


fig. 45

CROMO (2004) - Matrice api

Andamento dei valori medi generali (metallurgica)
riscontrati nel periodo di indagine

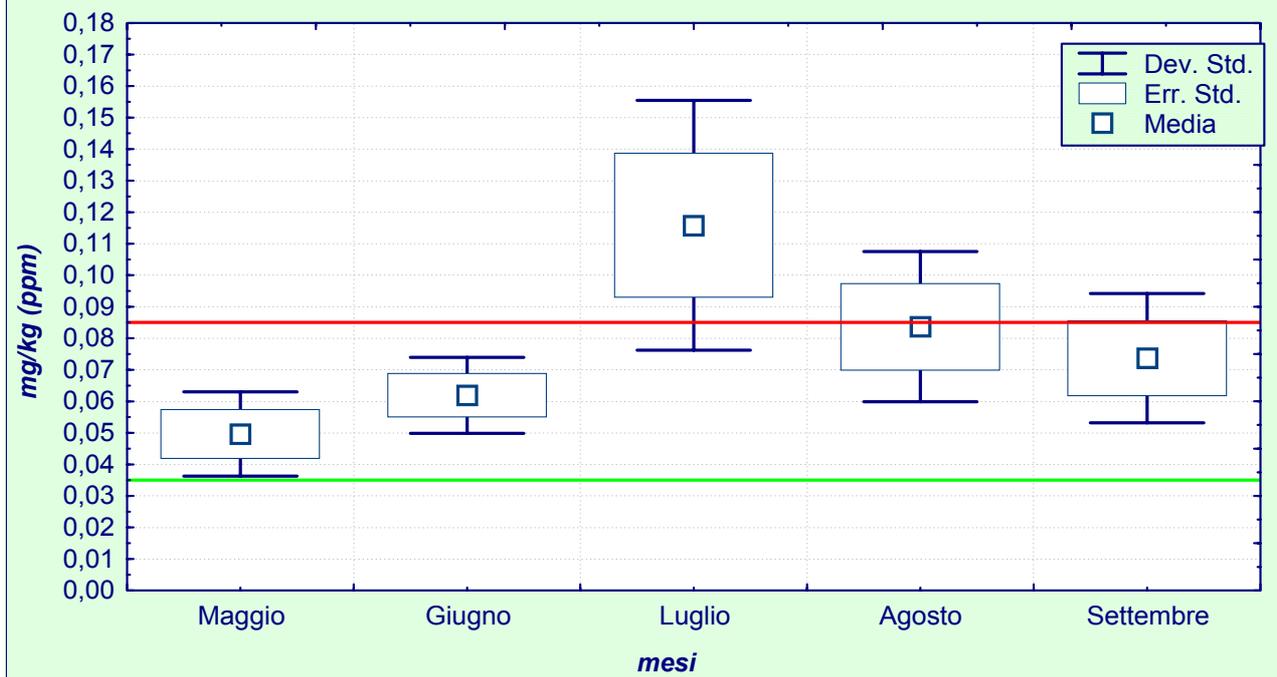


fig. 46

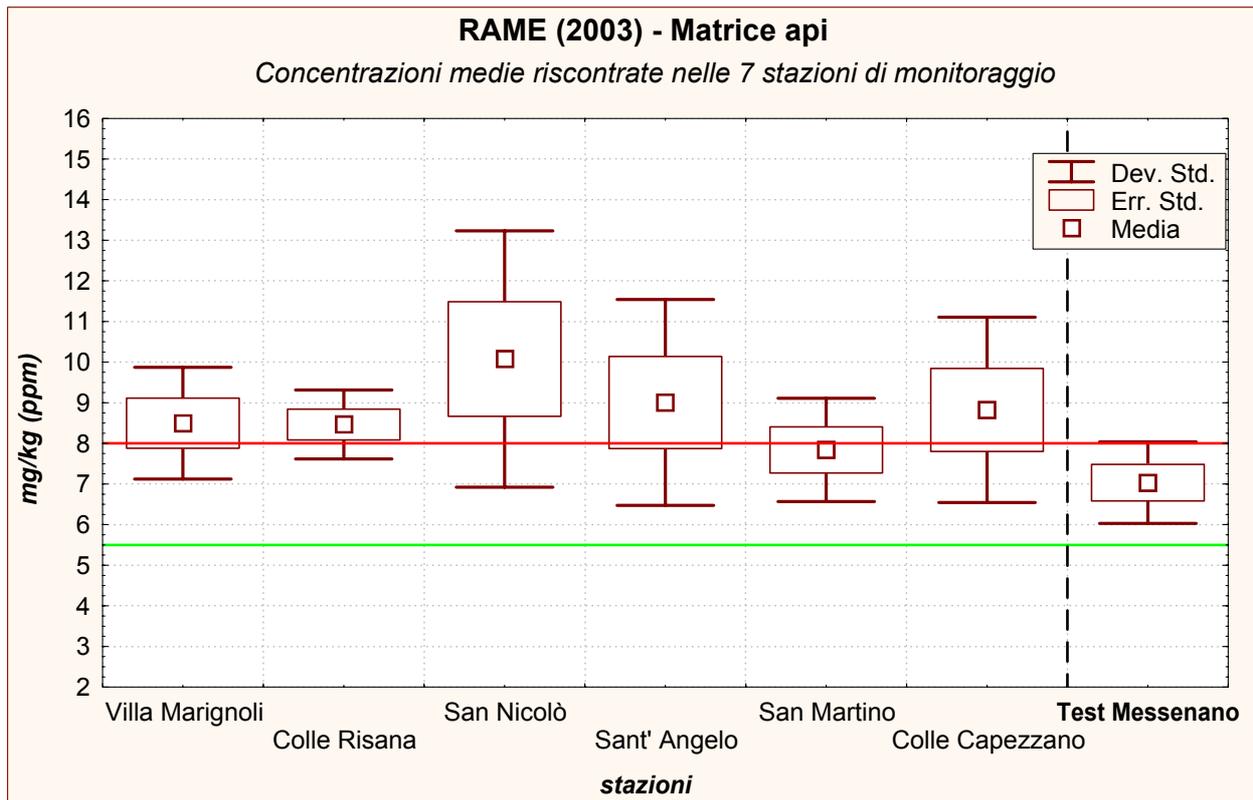


fig. 47

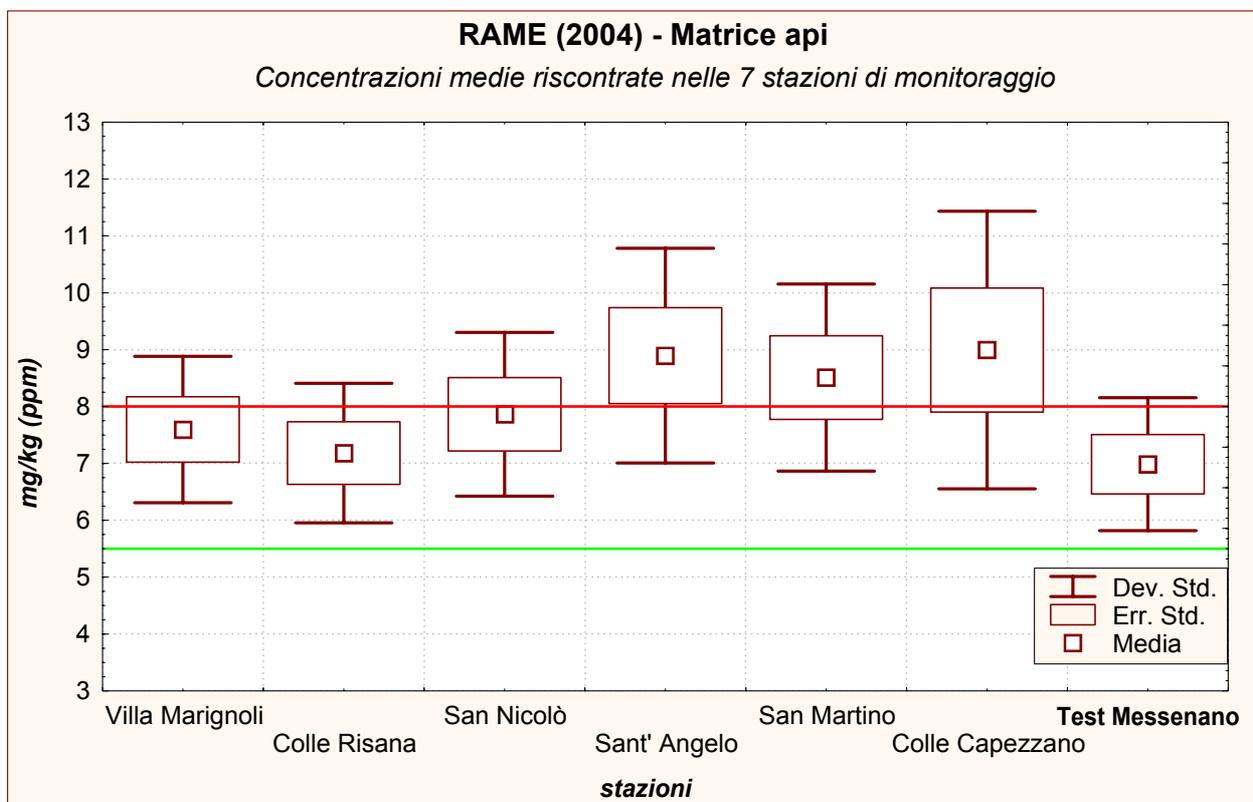


fig. 48

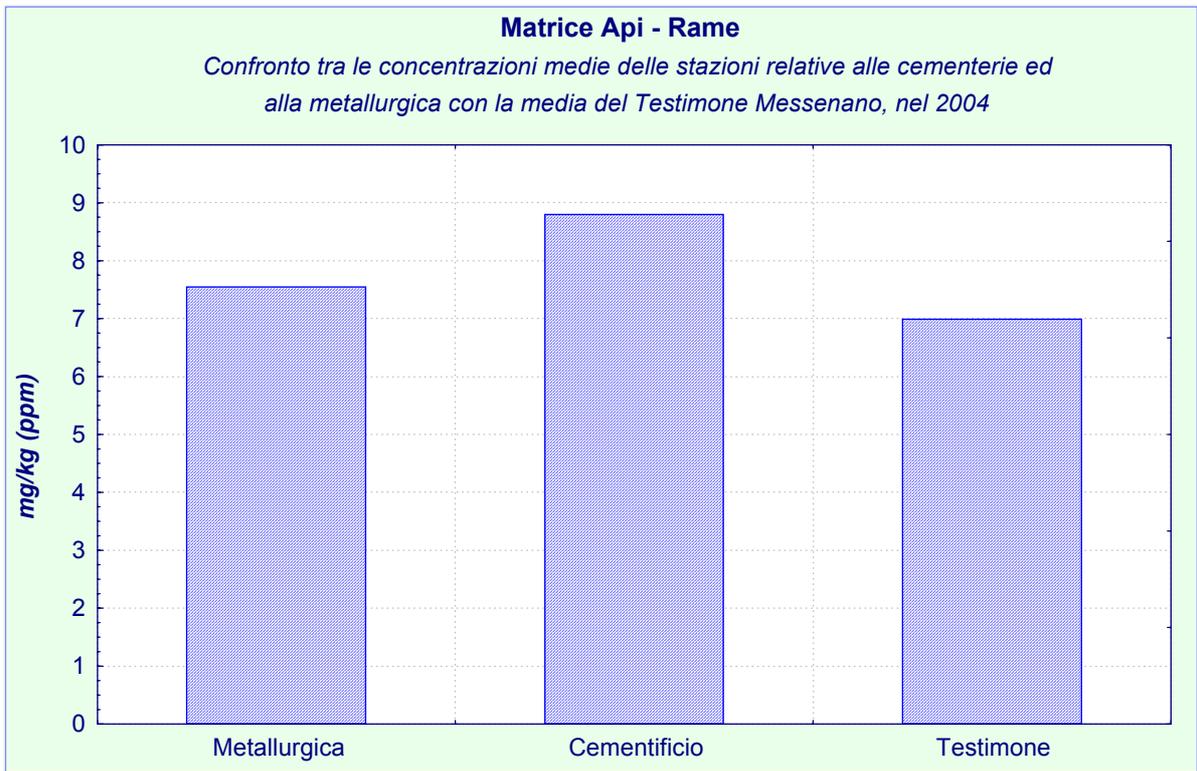


fig. 49

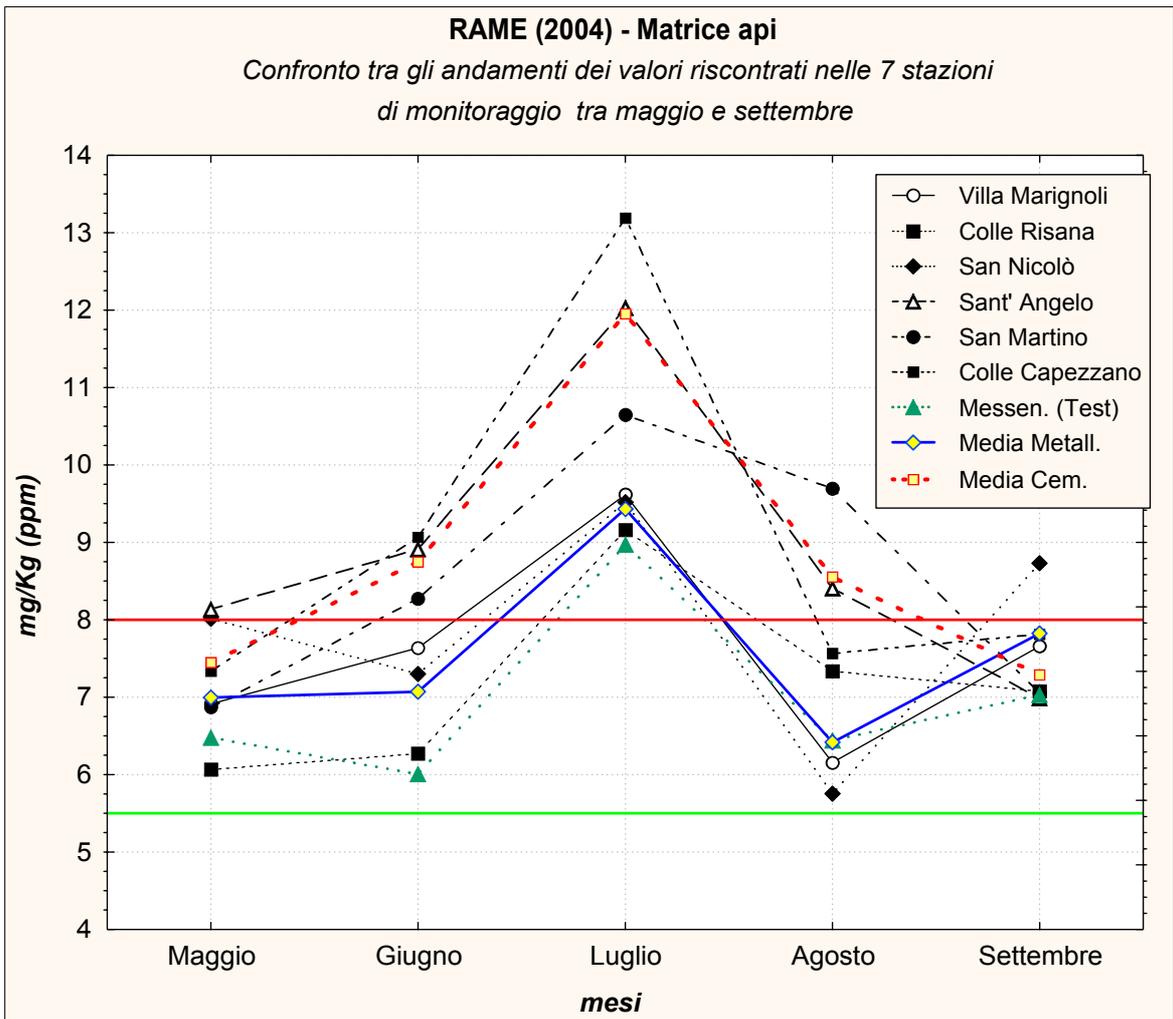


fig. 50

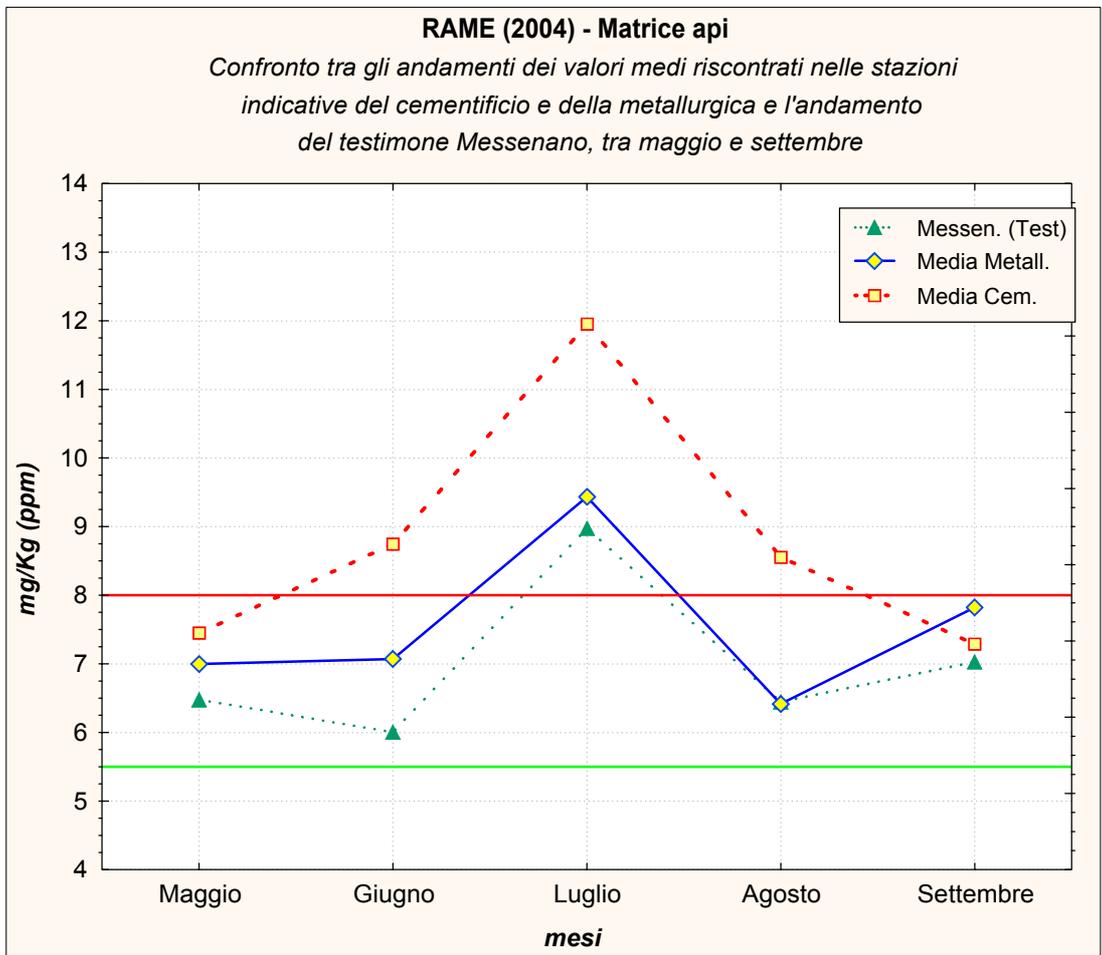


fig. 51

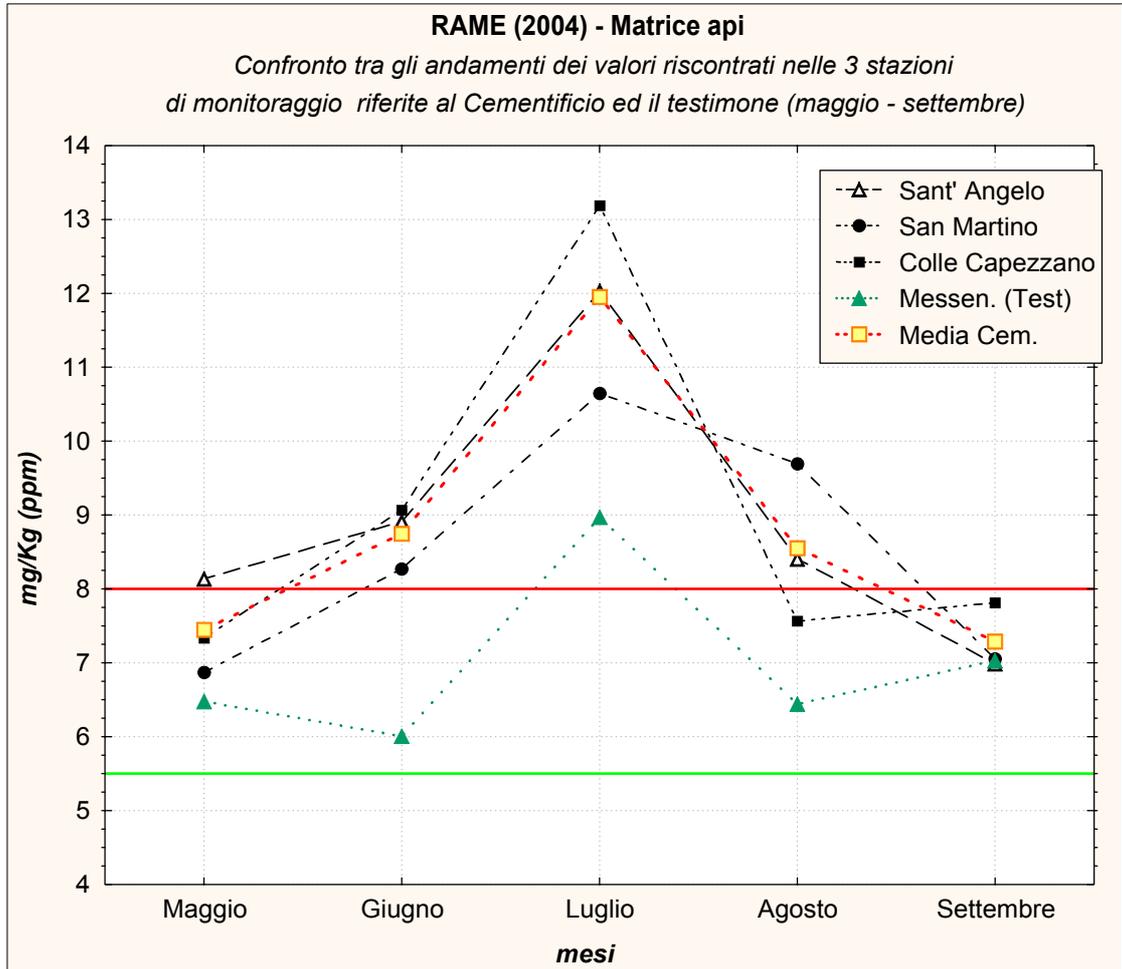


fig. 52

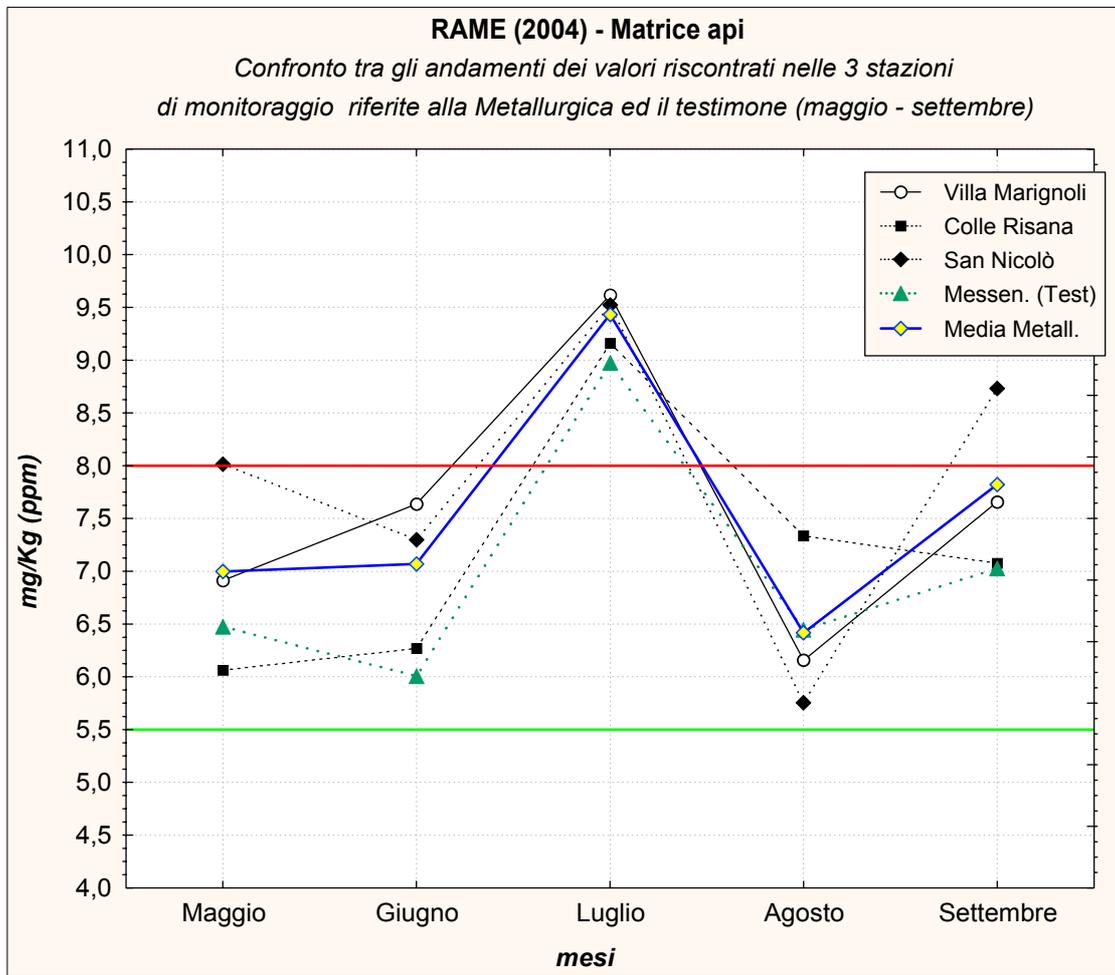


fig. 53

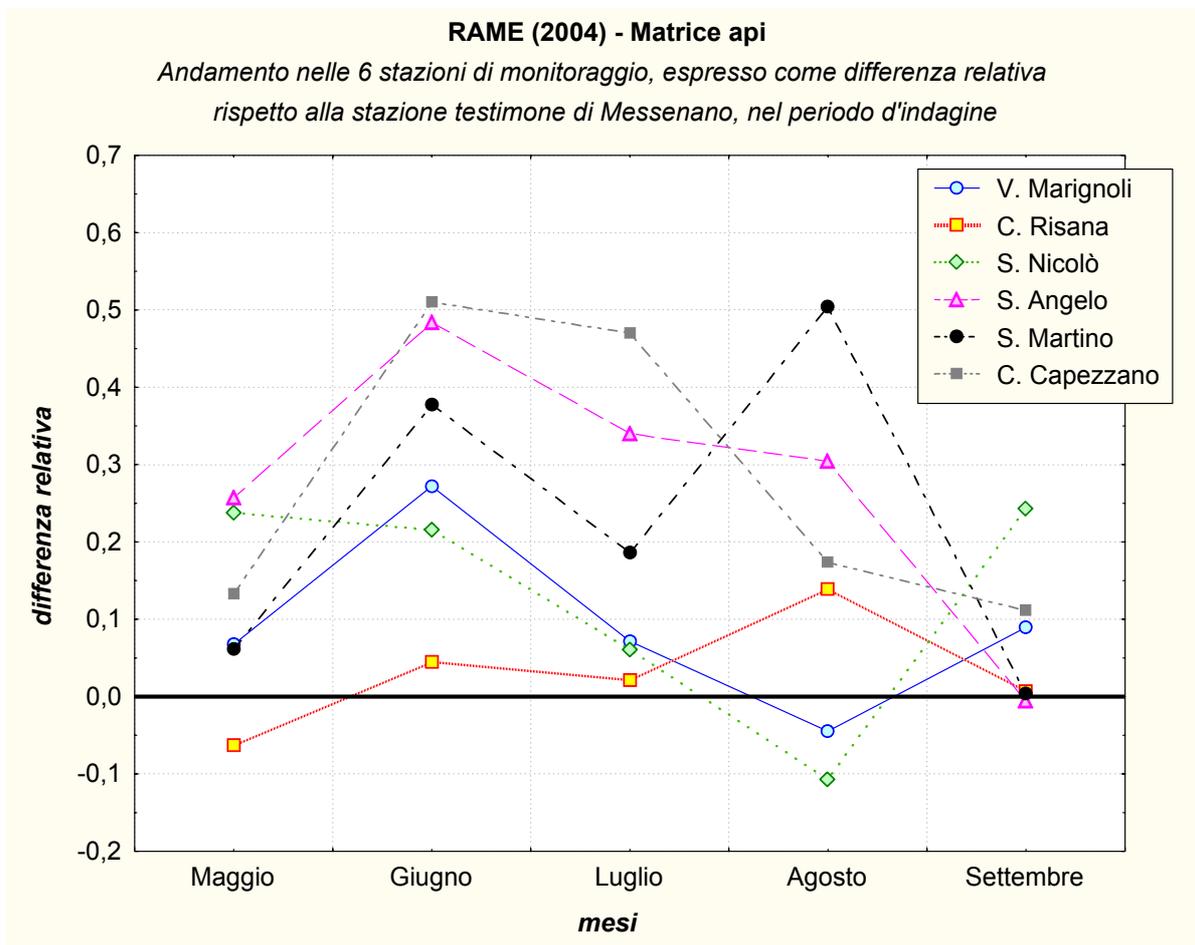


fig. 54

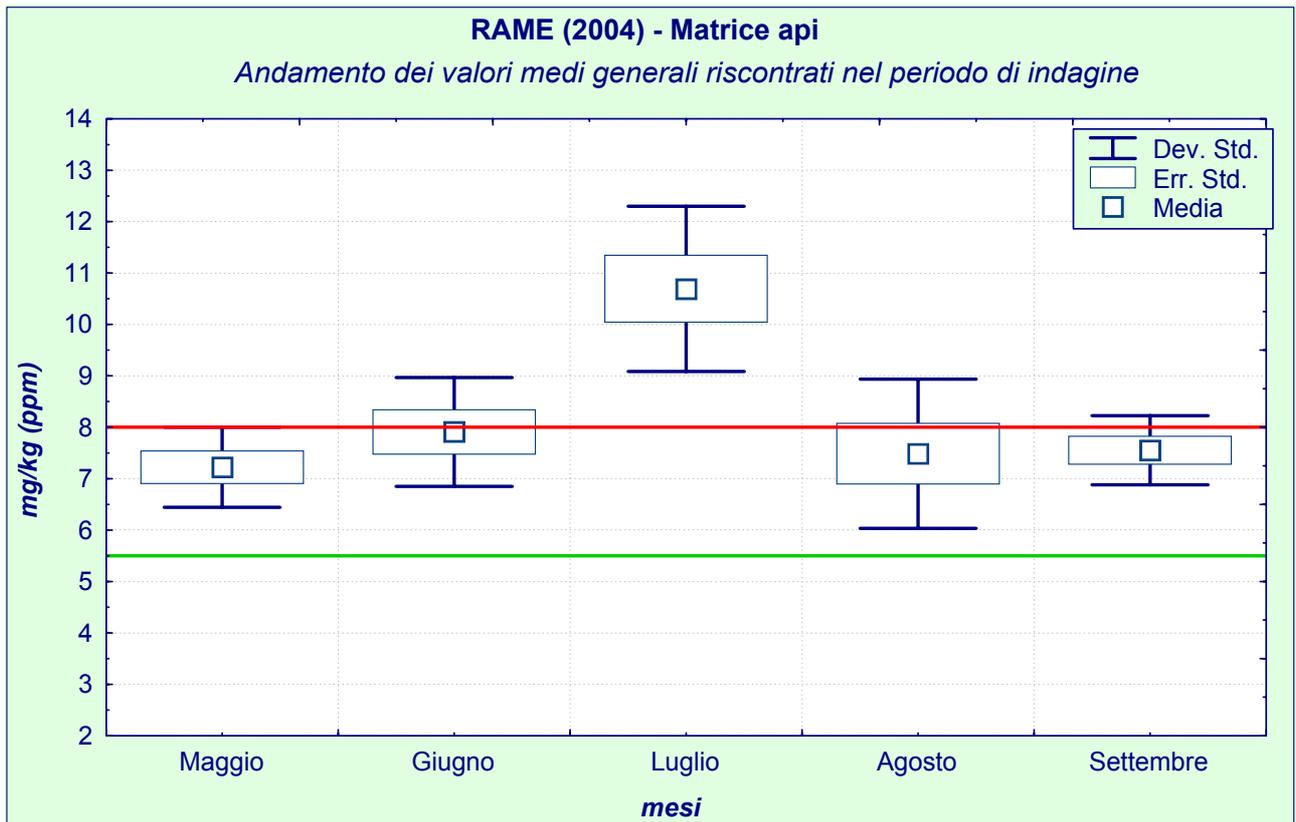


fig. 55

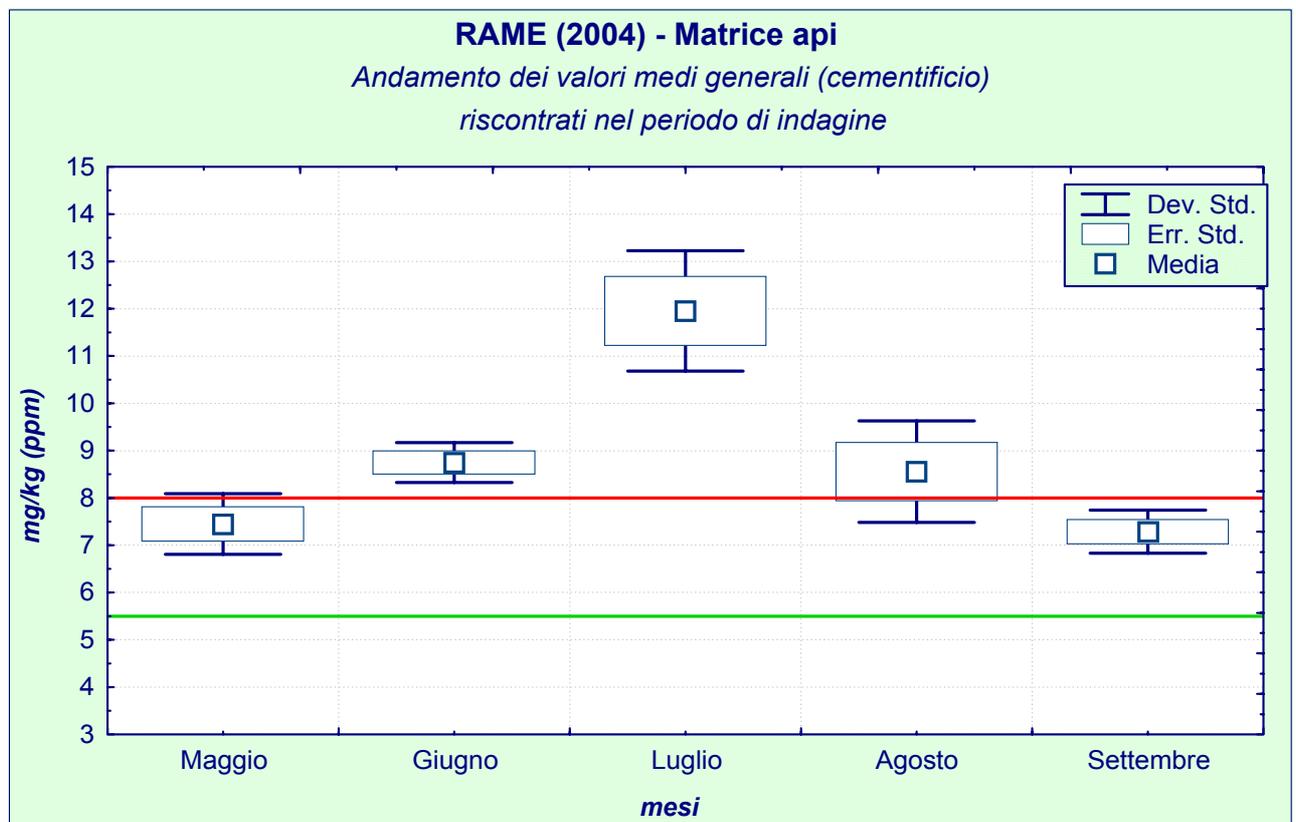


fig. 56

RAME (2004) - Matrice api

Andamento dei valori medi generali (metallurgica)
riscontrati nel periodo di indagine

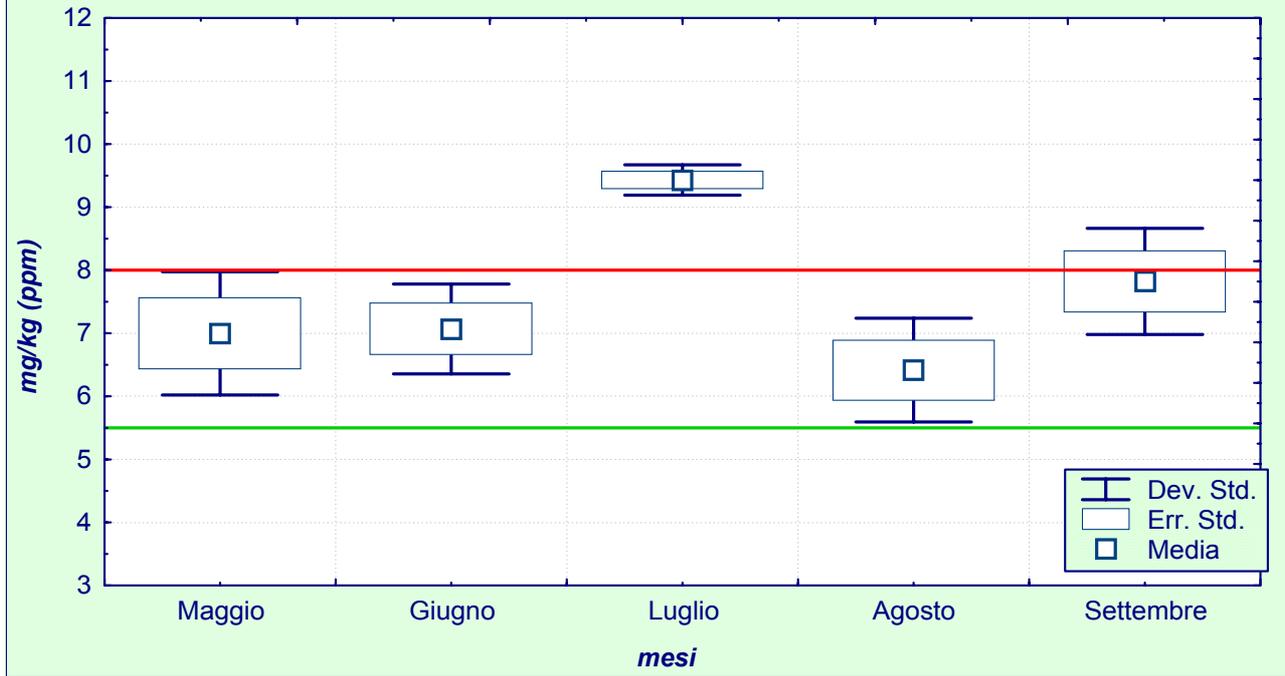


fig. 57

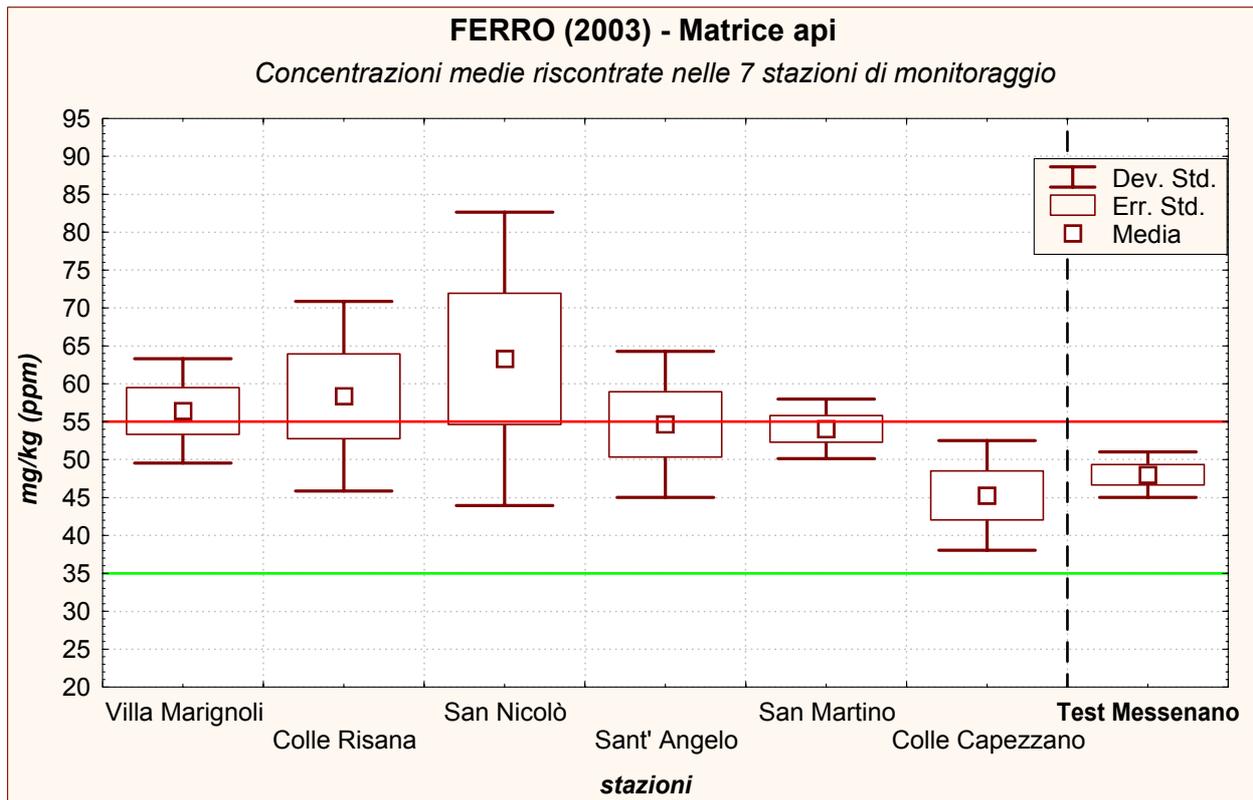


fig. 58

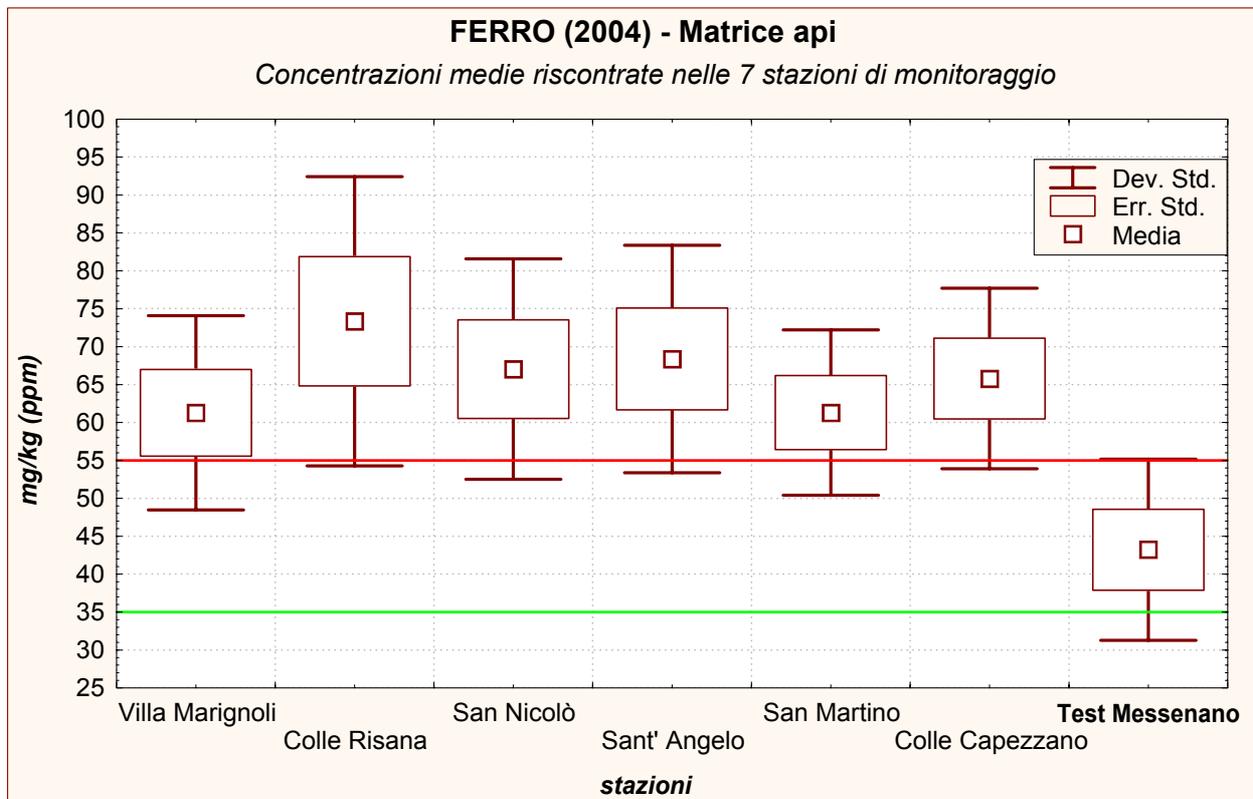


fig. 59

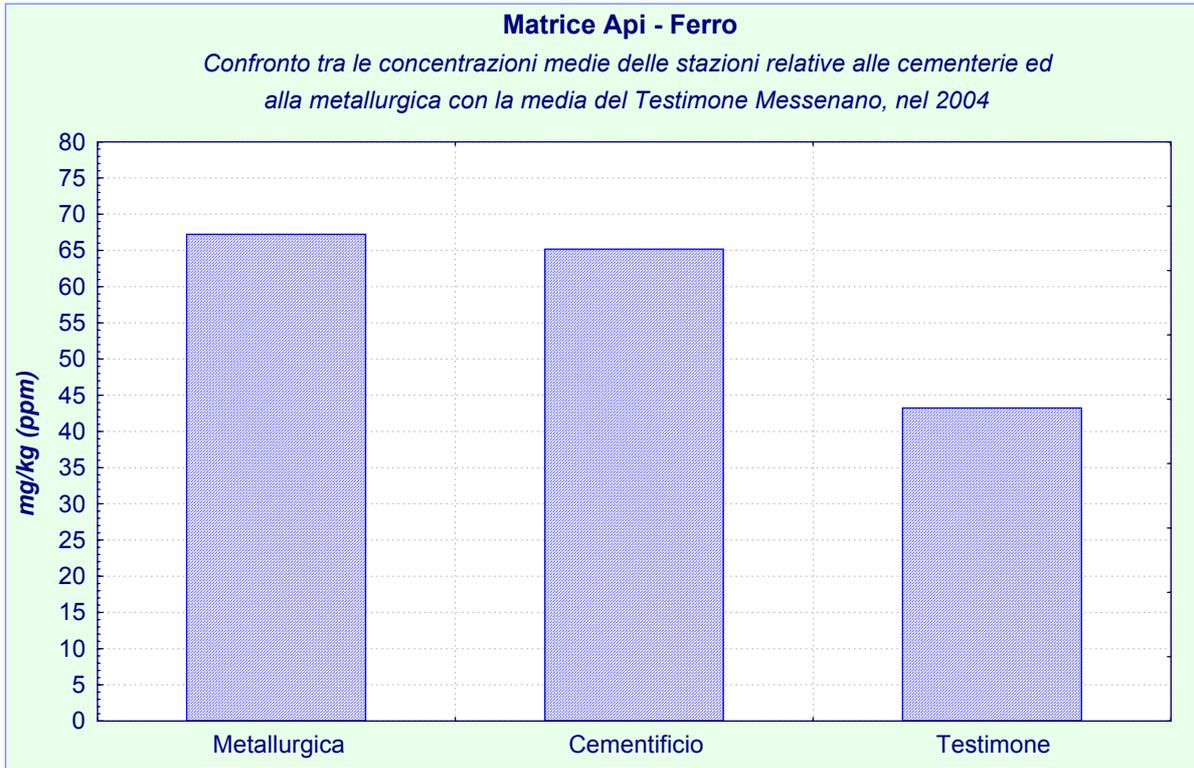


fig. 60

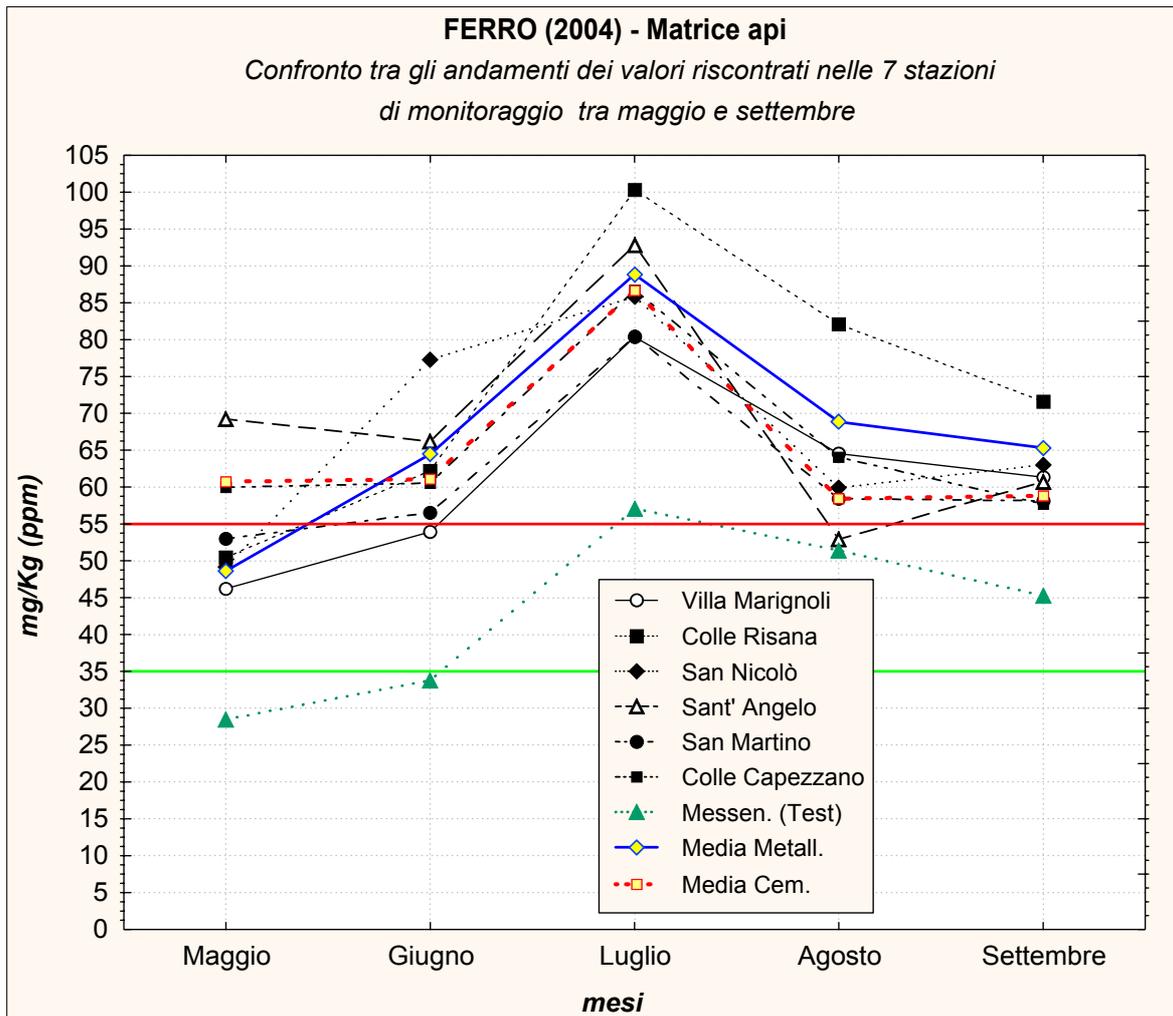


fig. 61

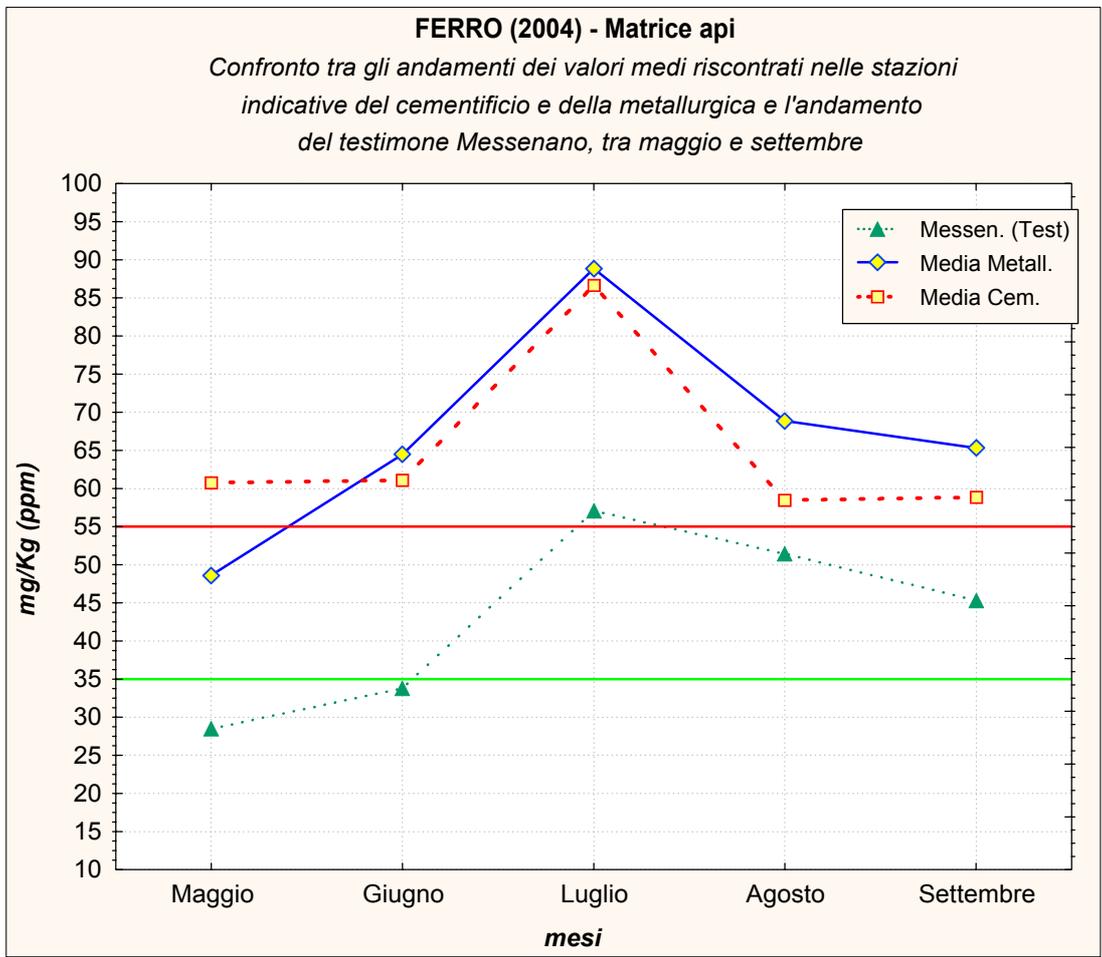


fig. 62

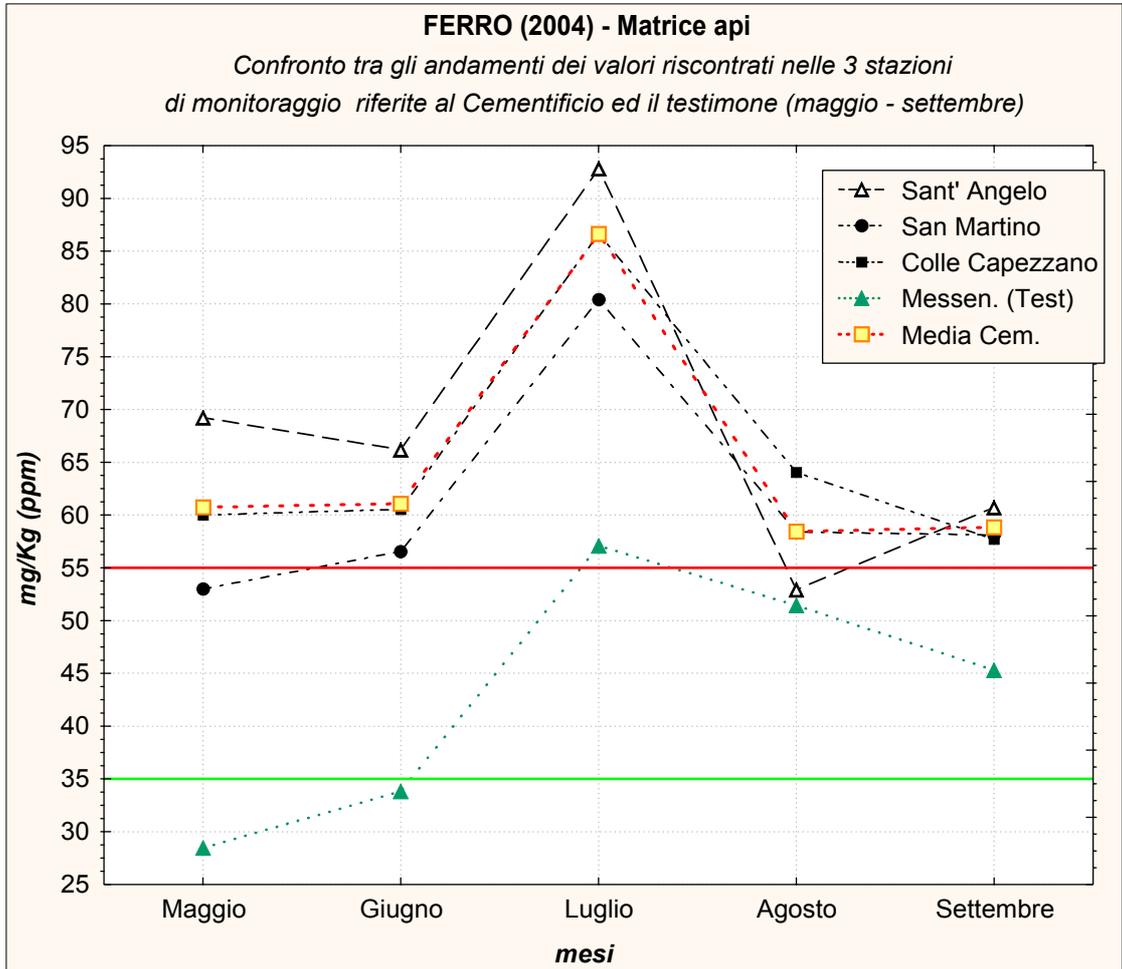


fig. 63

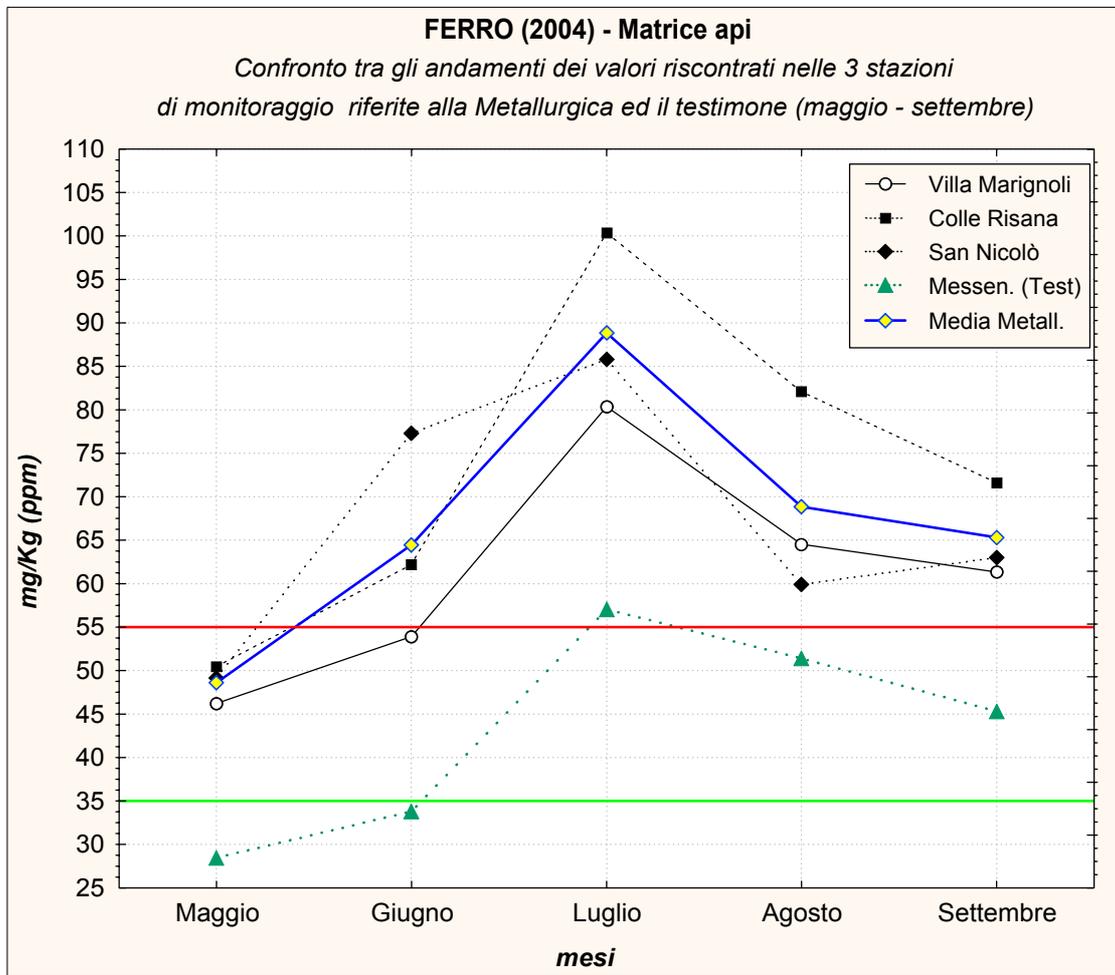


fig. 64

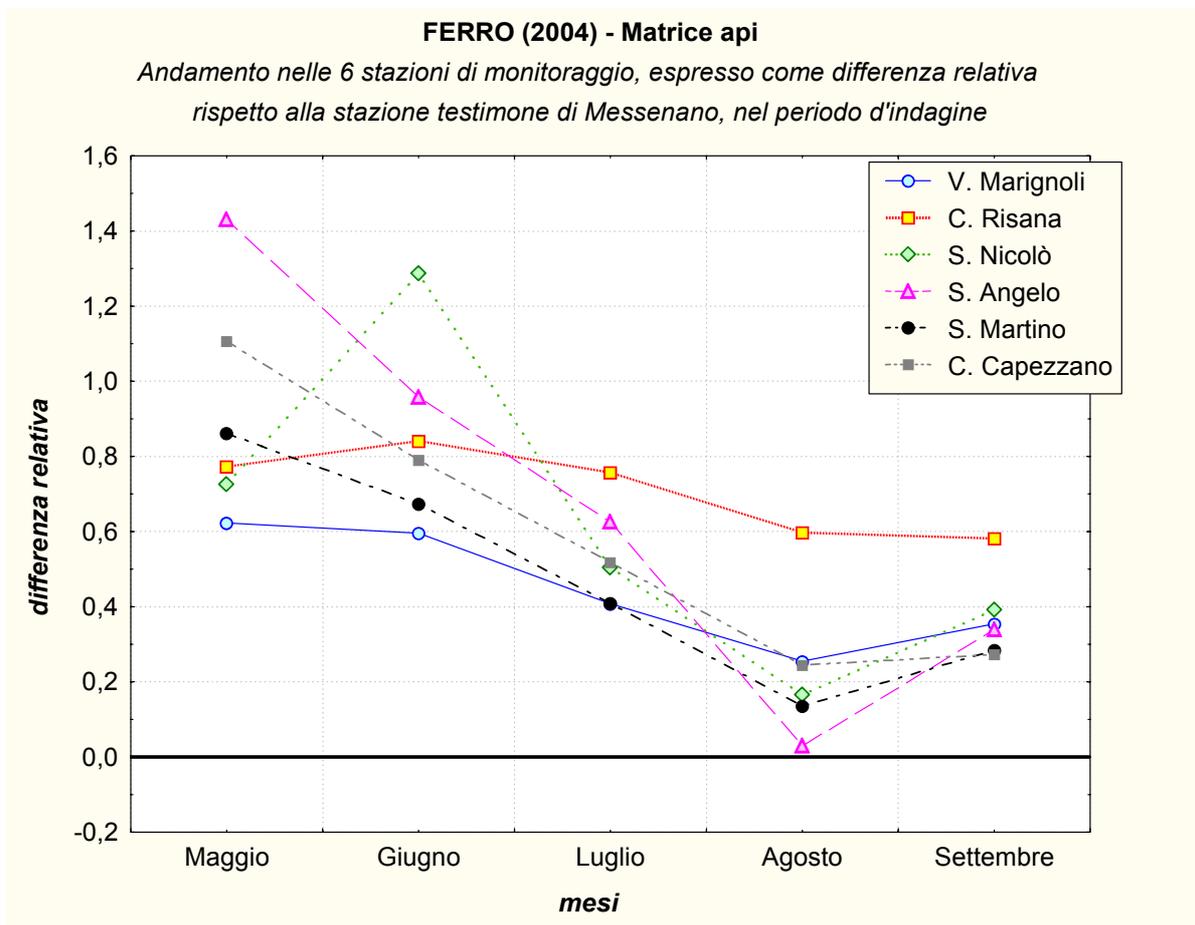


fig. 65

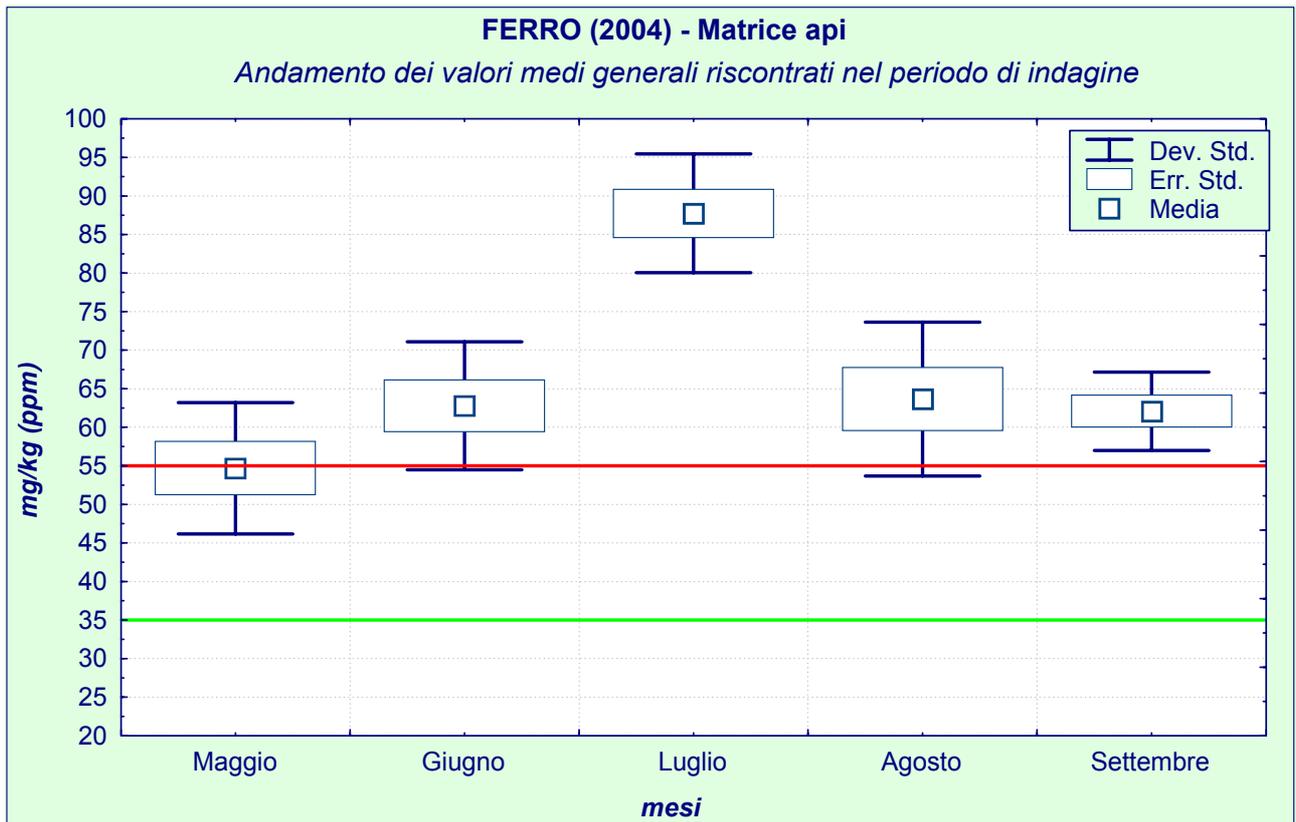


fig. 66

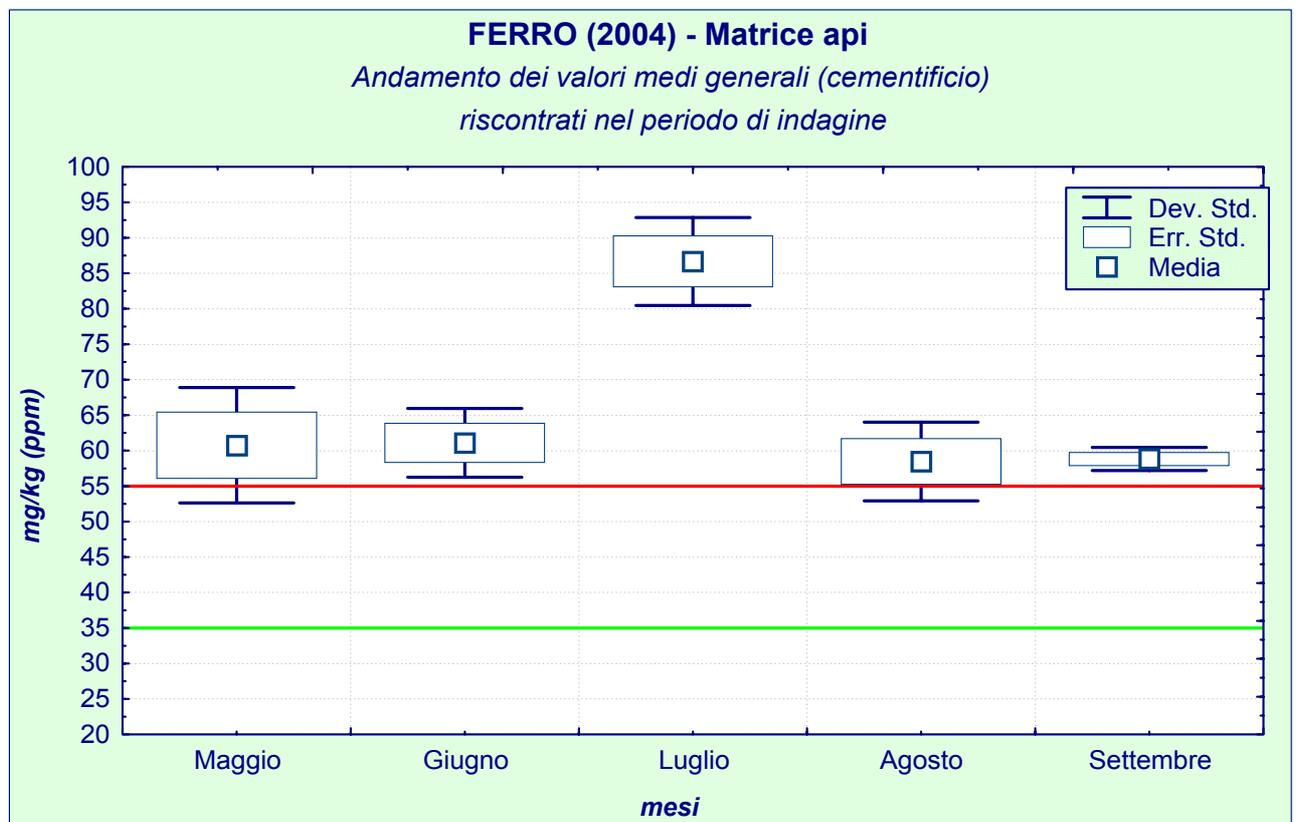


fig. 67

FERRO (2004) - Matrice api

Andamento dei valori medi generali (metallurgica)
riscontrati nel periodo di indagine

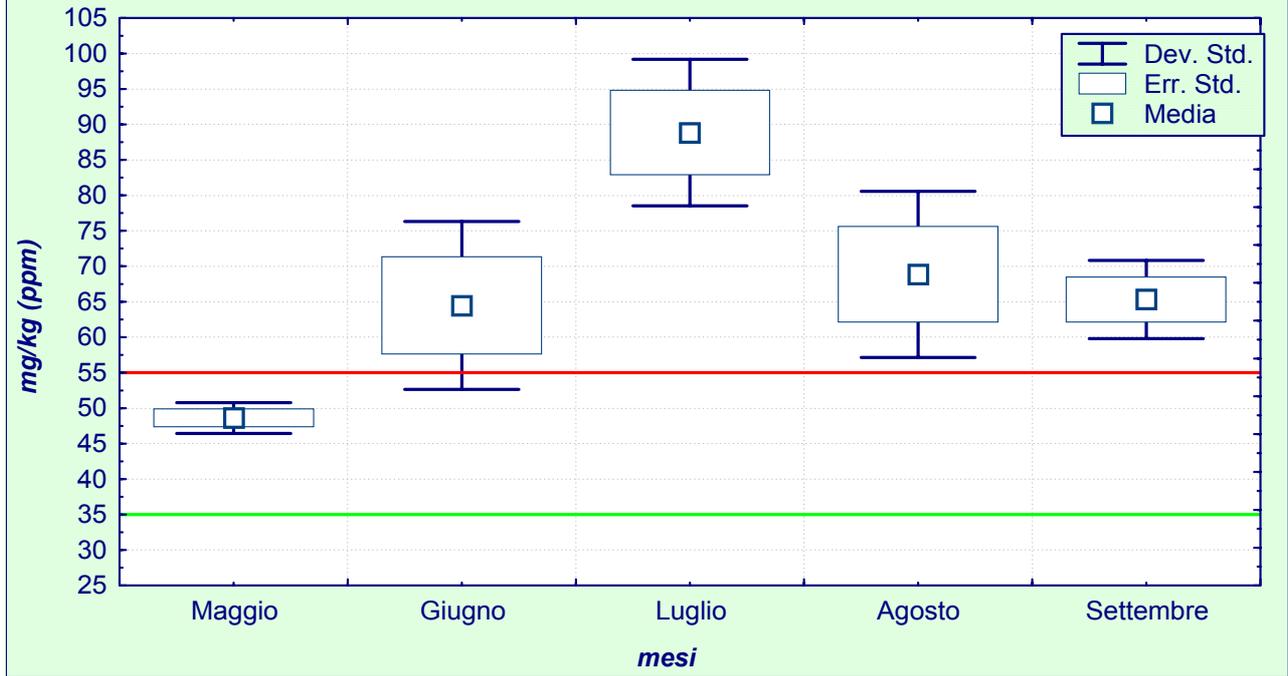


fig. 68

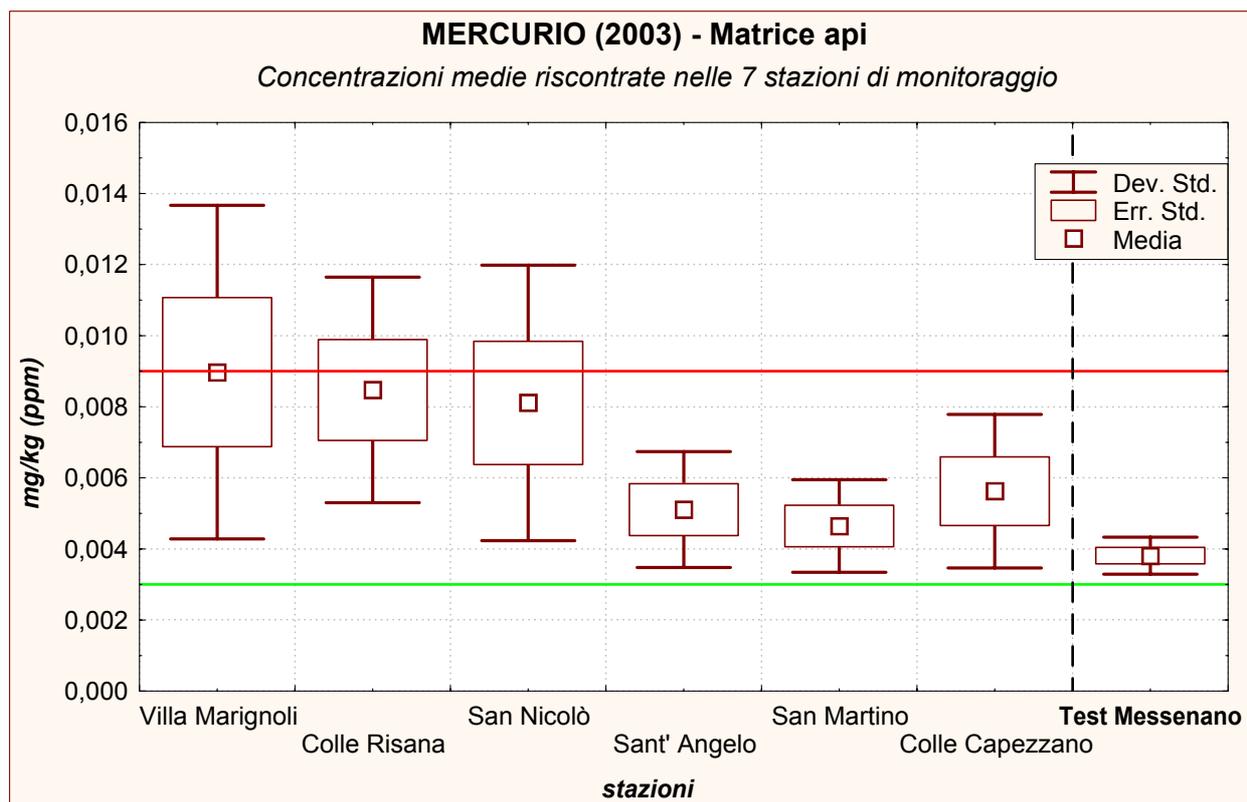


fig. 69

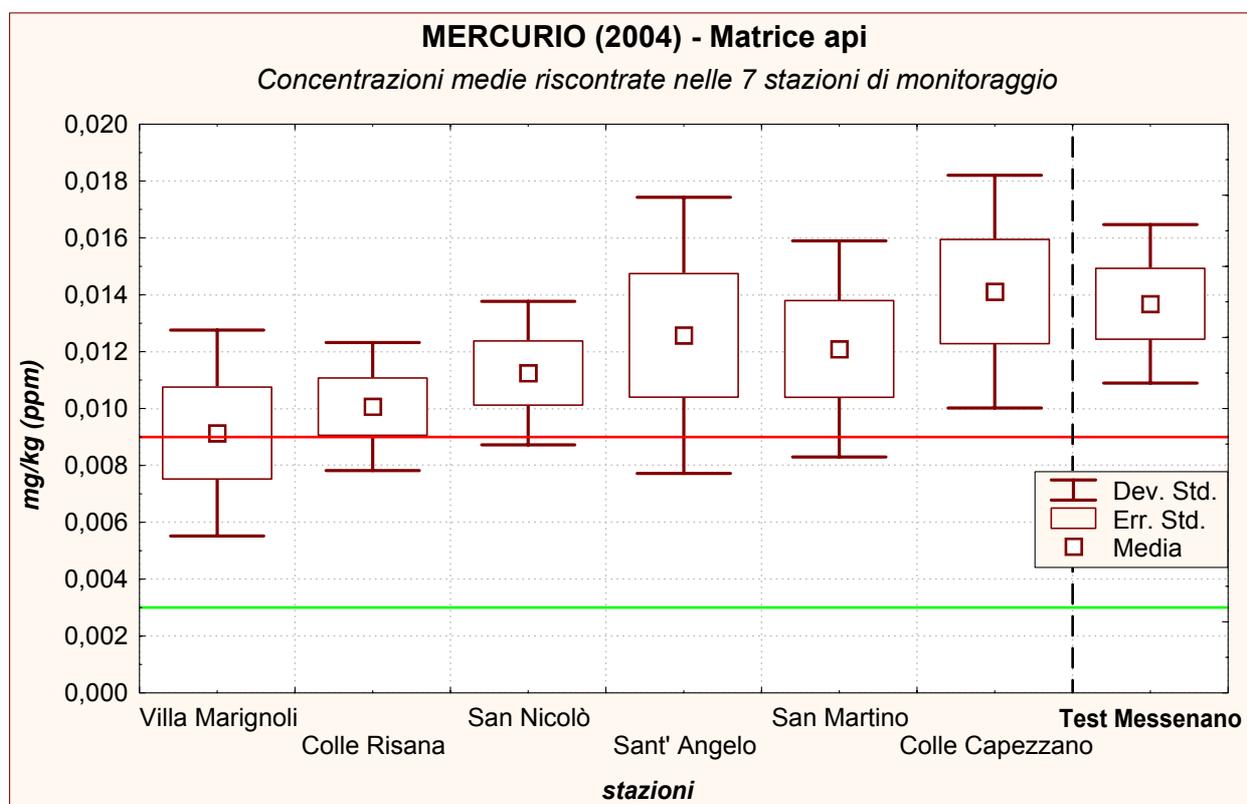


fig. 70

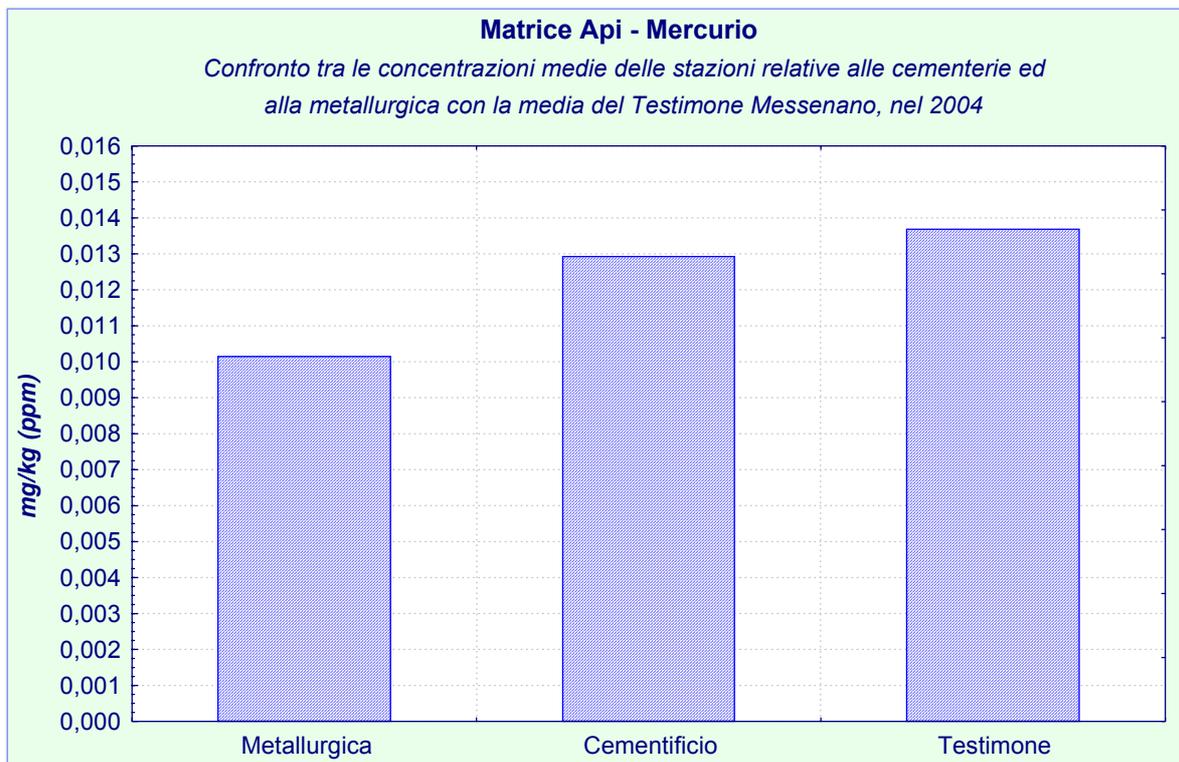


fig. 71

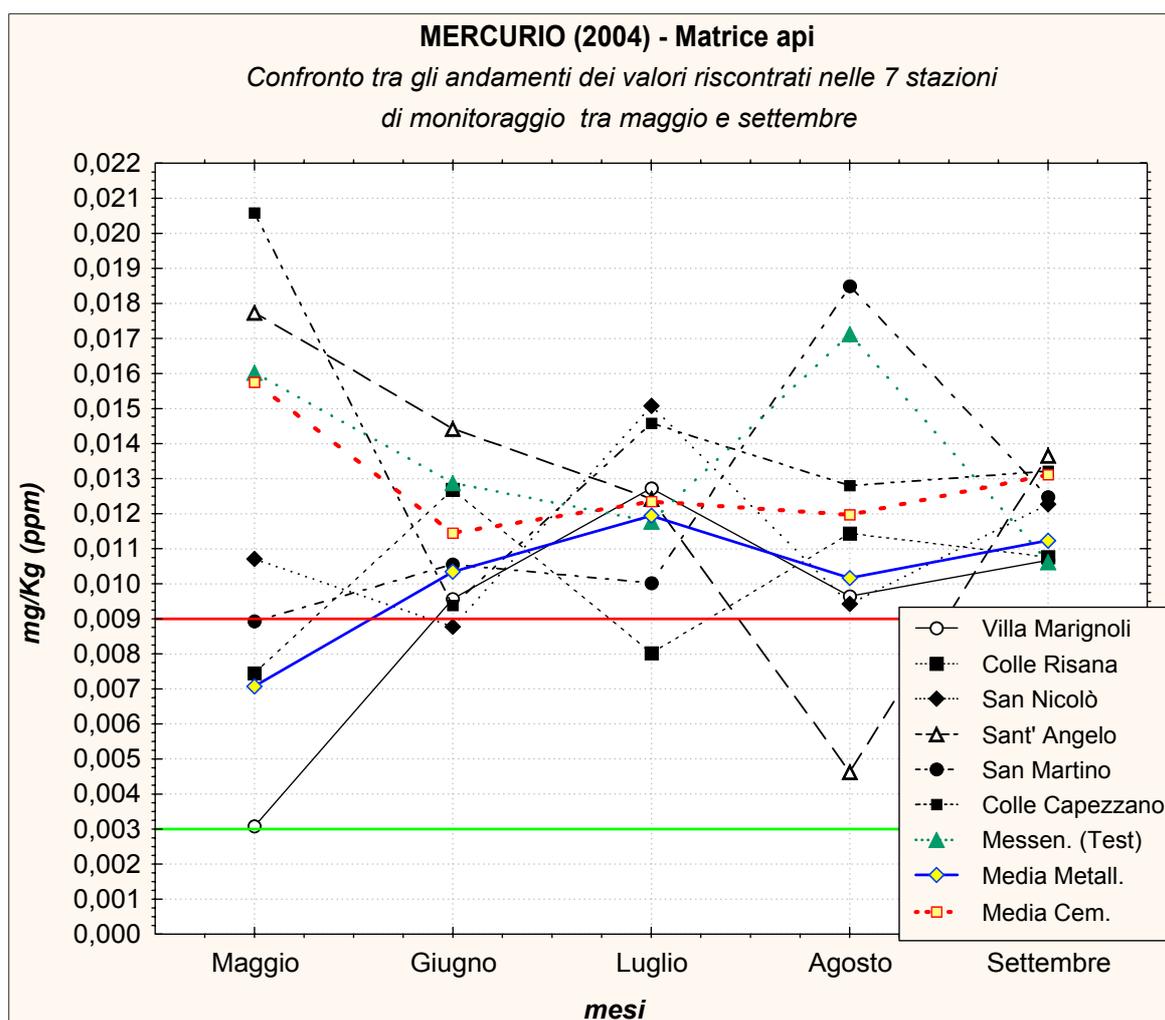


fig. 72

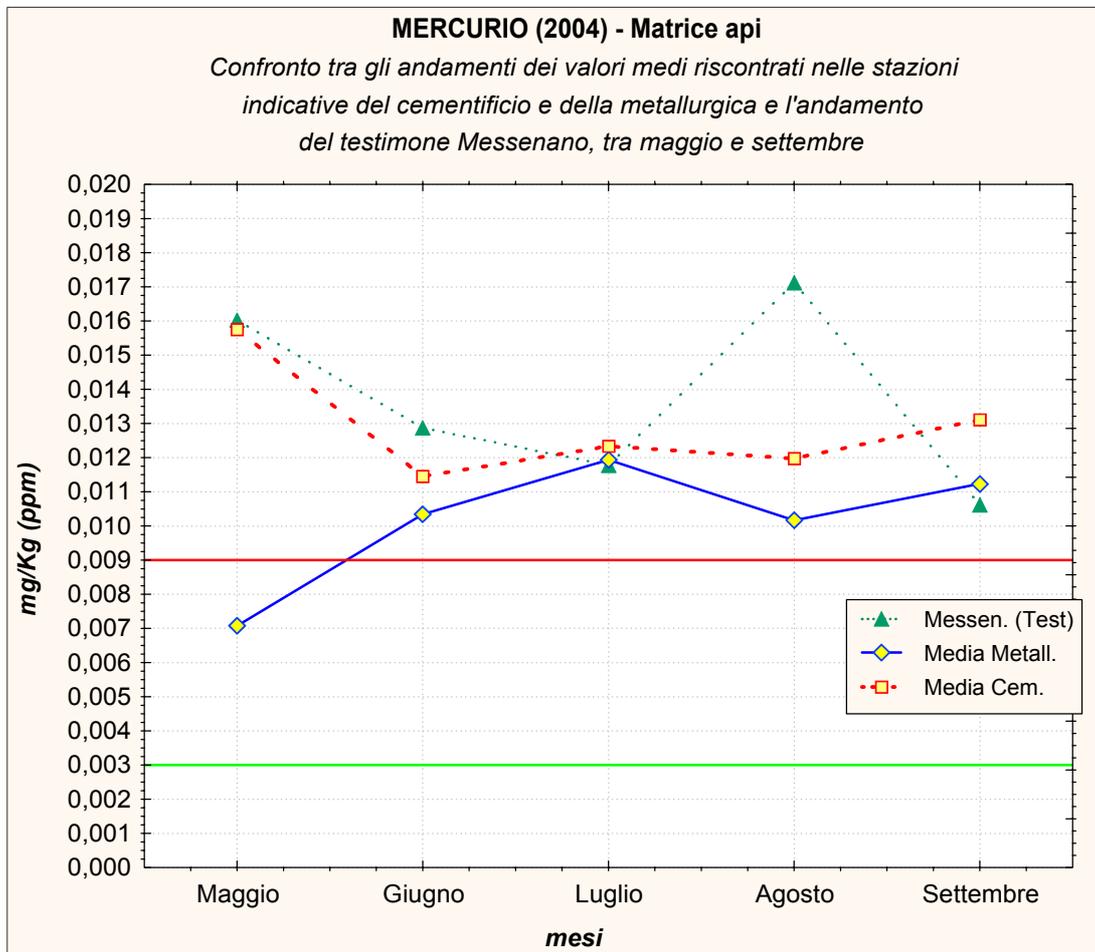


fig. 73

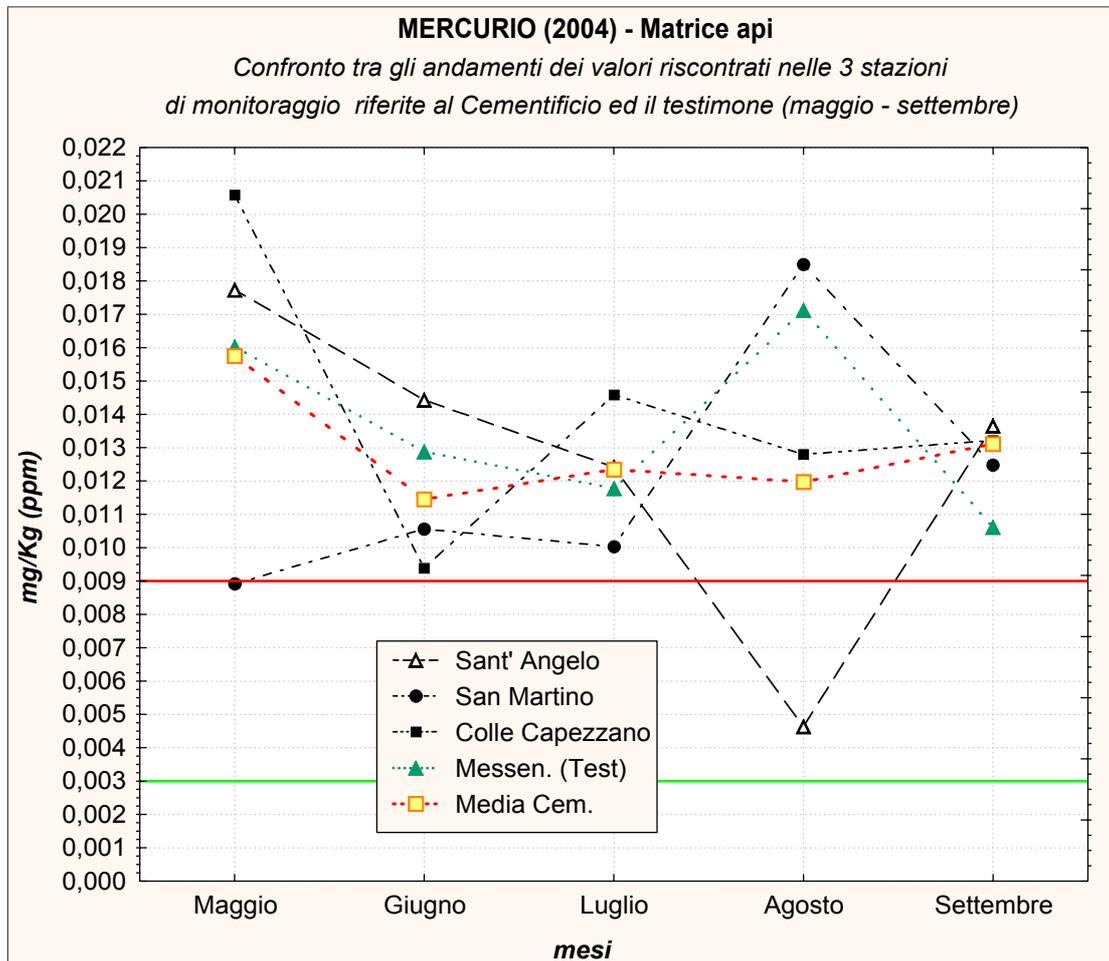


fig. 74

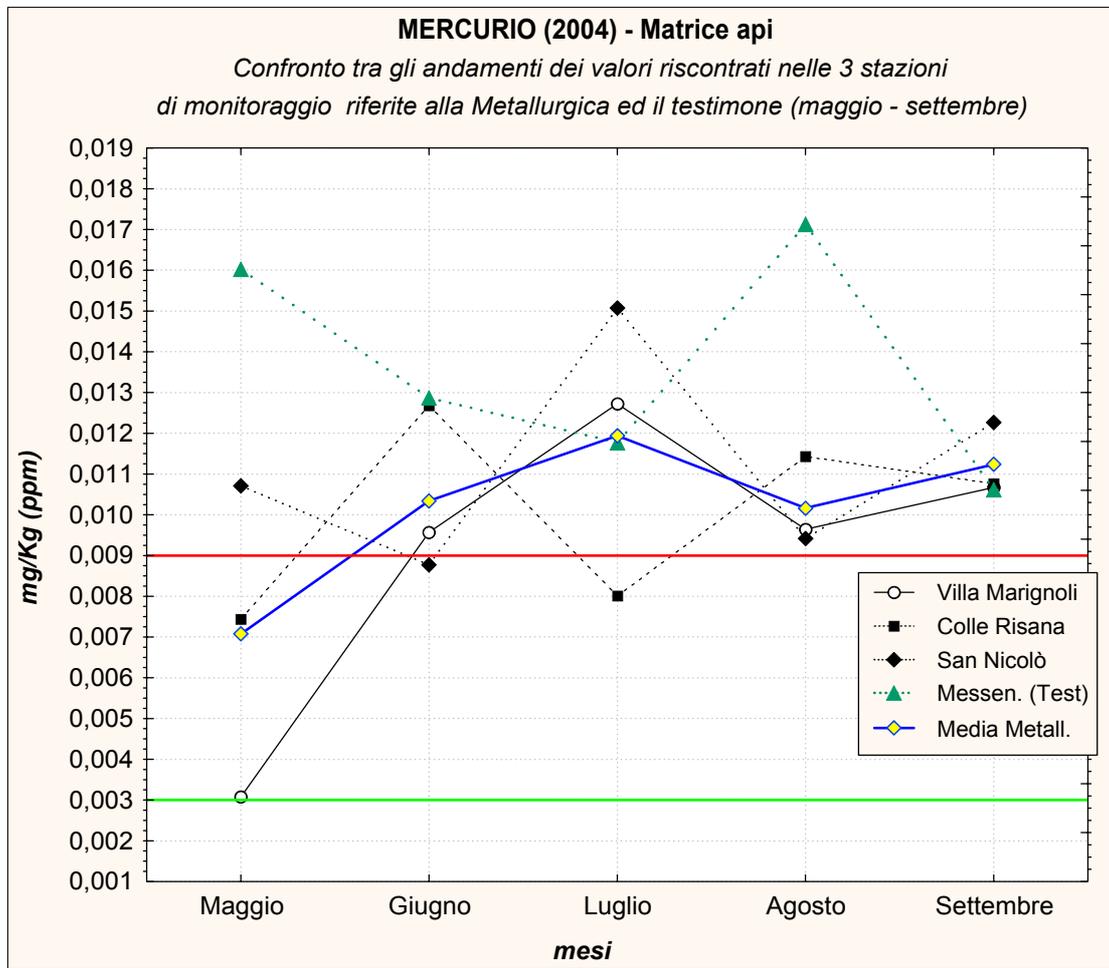


fig. 75

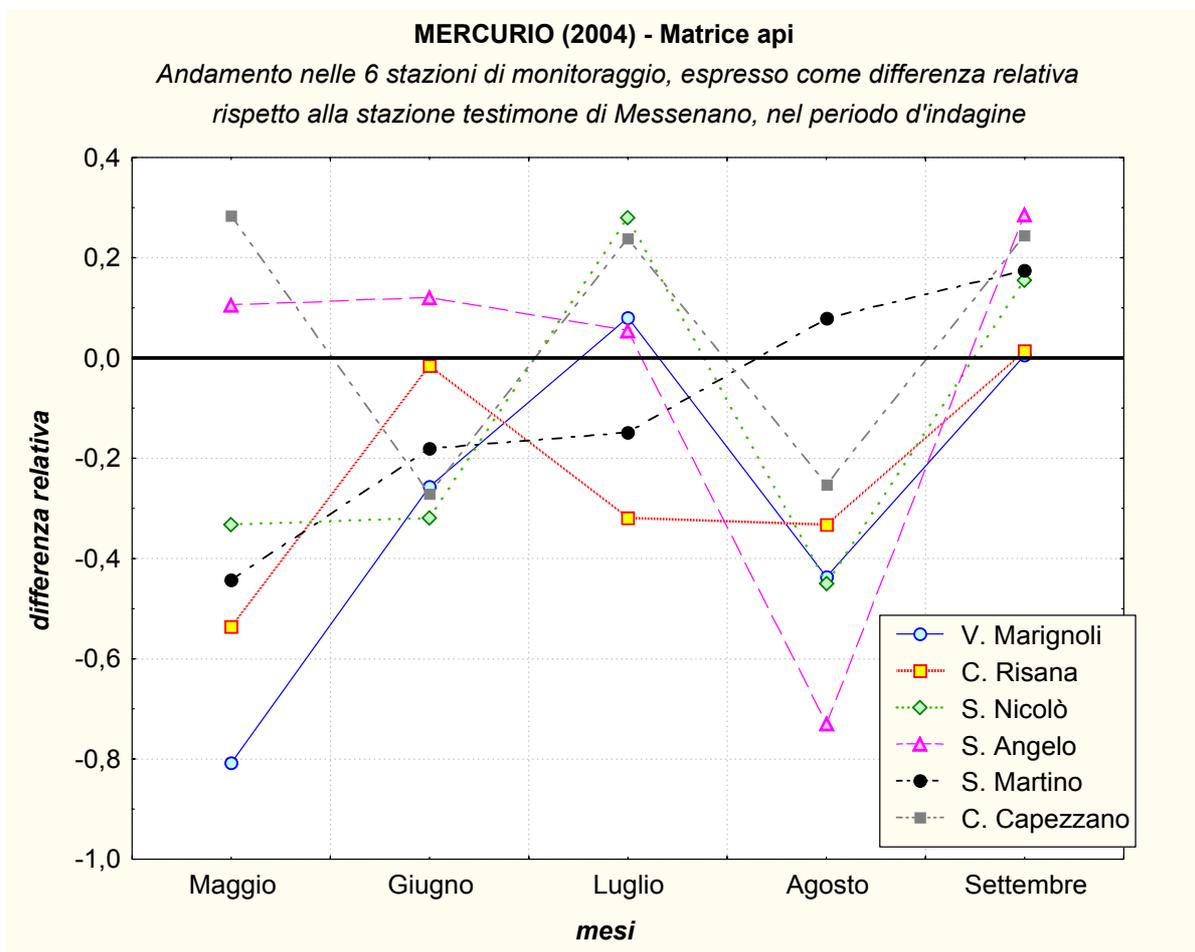


fig. 76

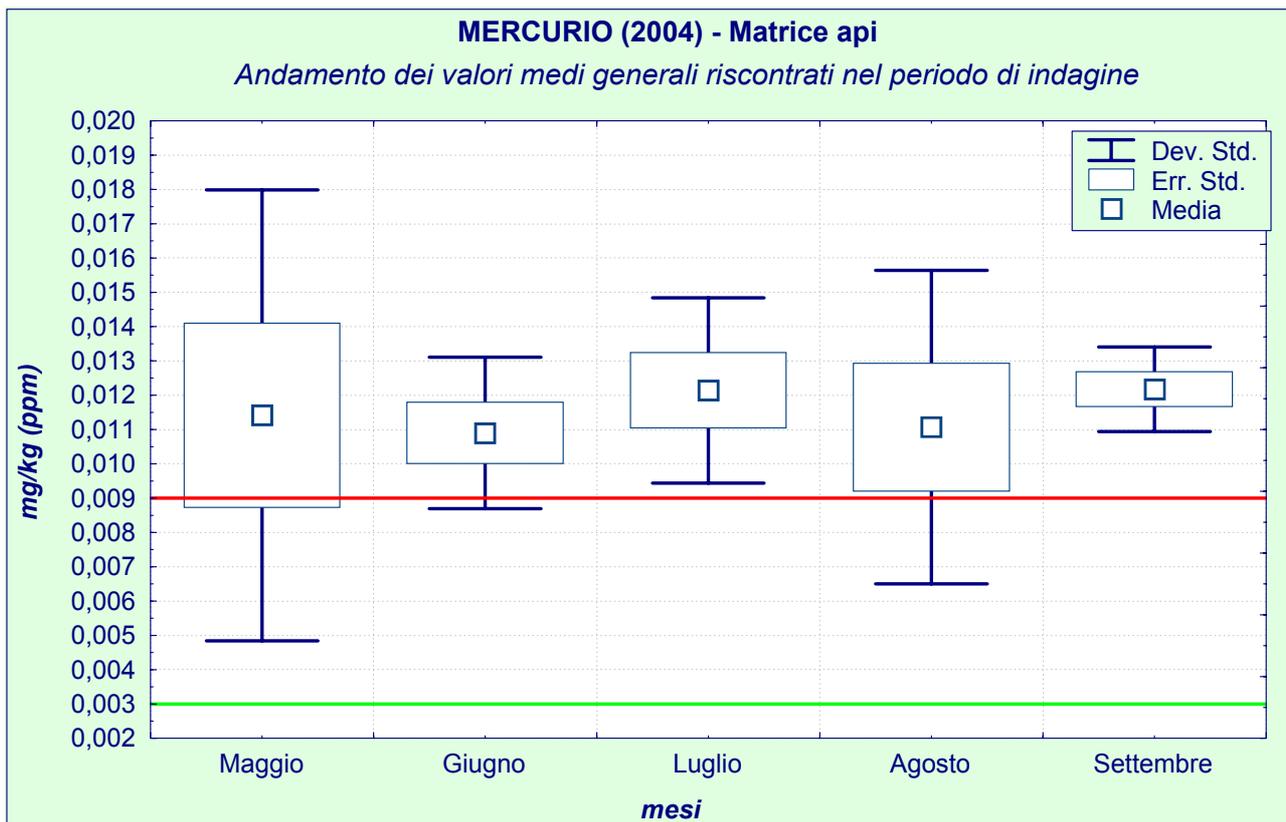


fig. 77

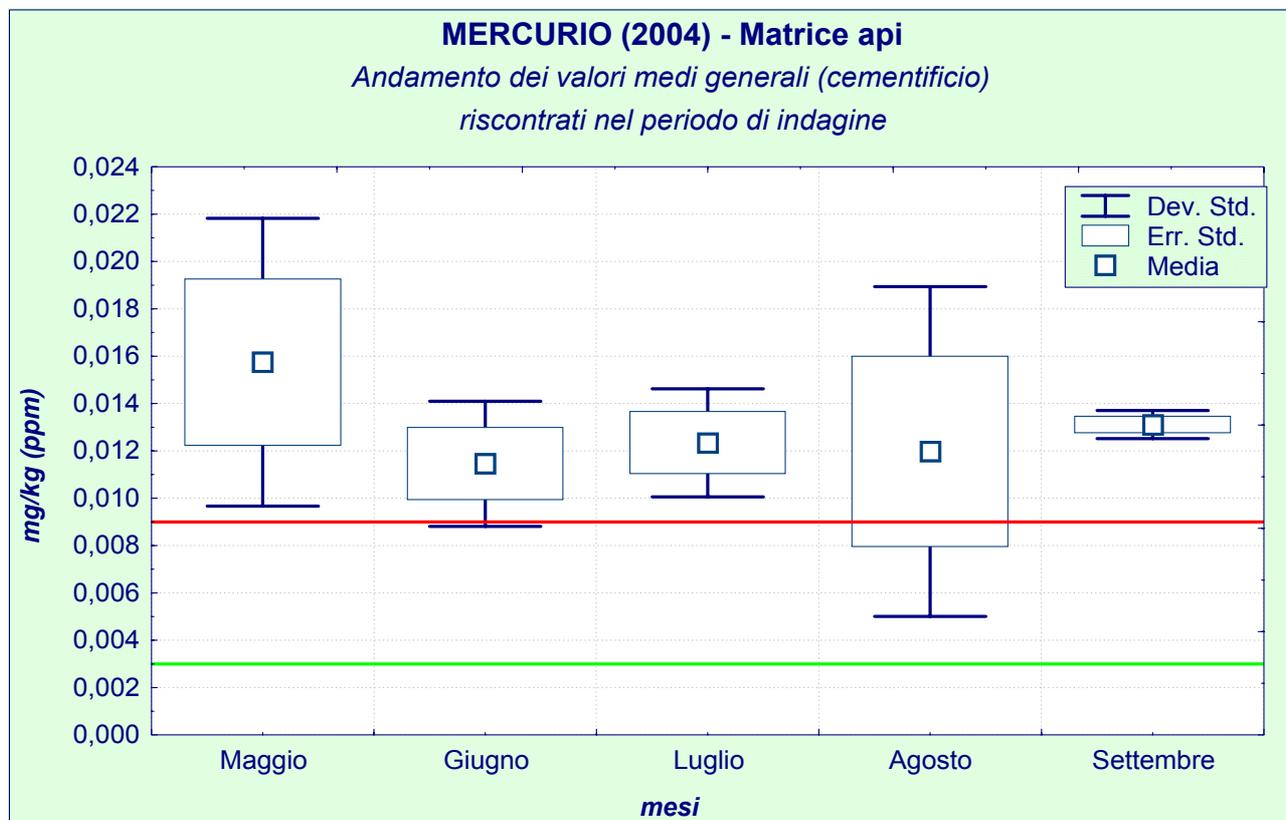


fig. 78

MERCURIO (2004) - Matrice api

Andamento dei valori medi generali (metallurgica)
riscontrati nel periodo di indagine

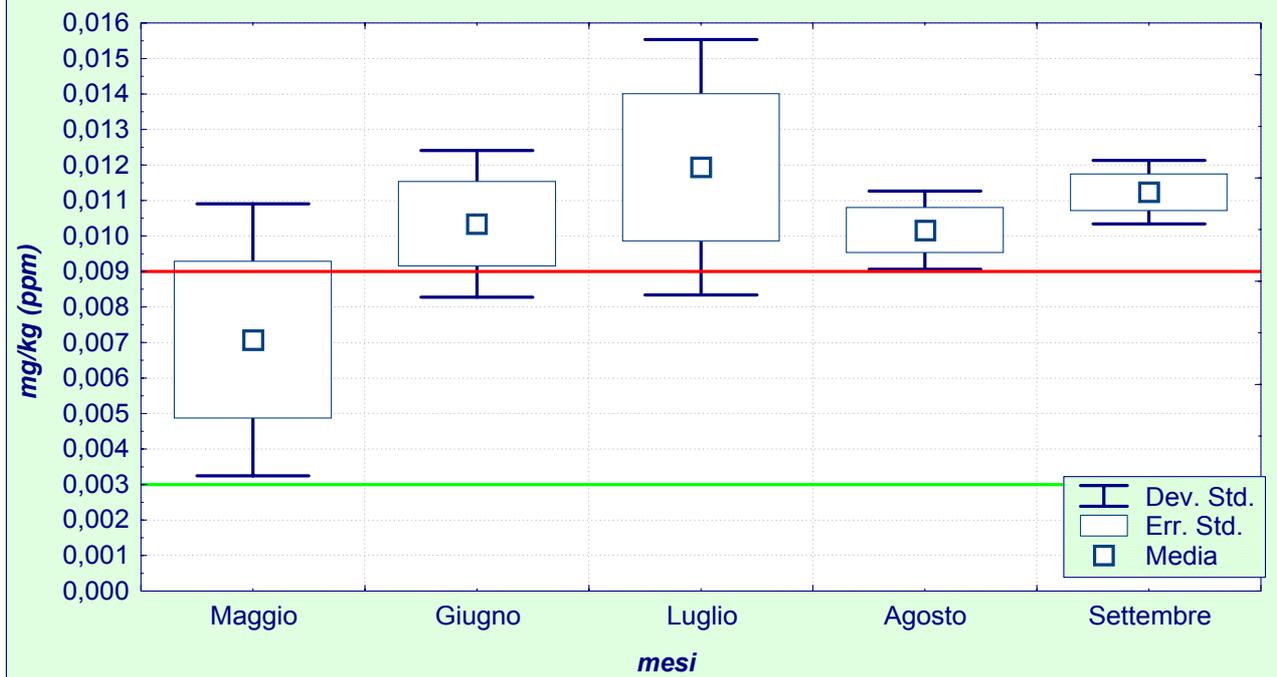


fig. 79

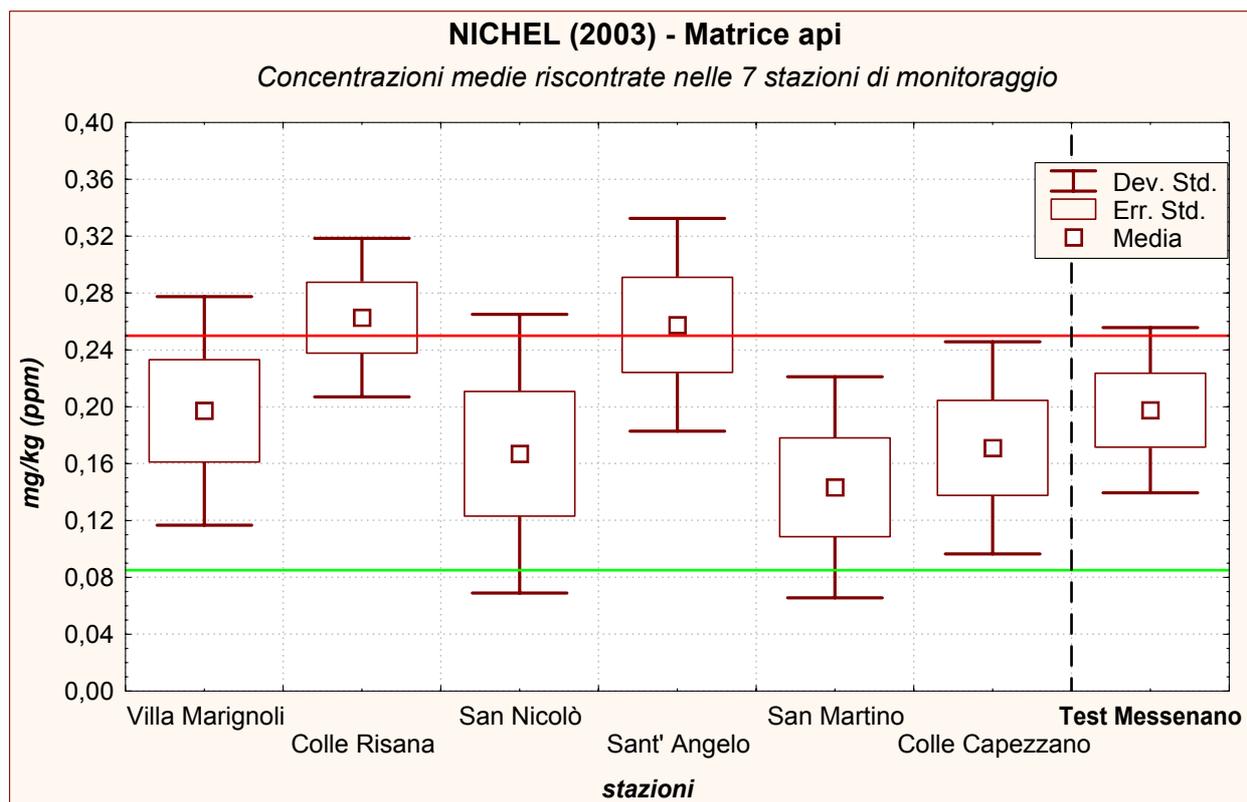


fig. 80

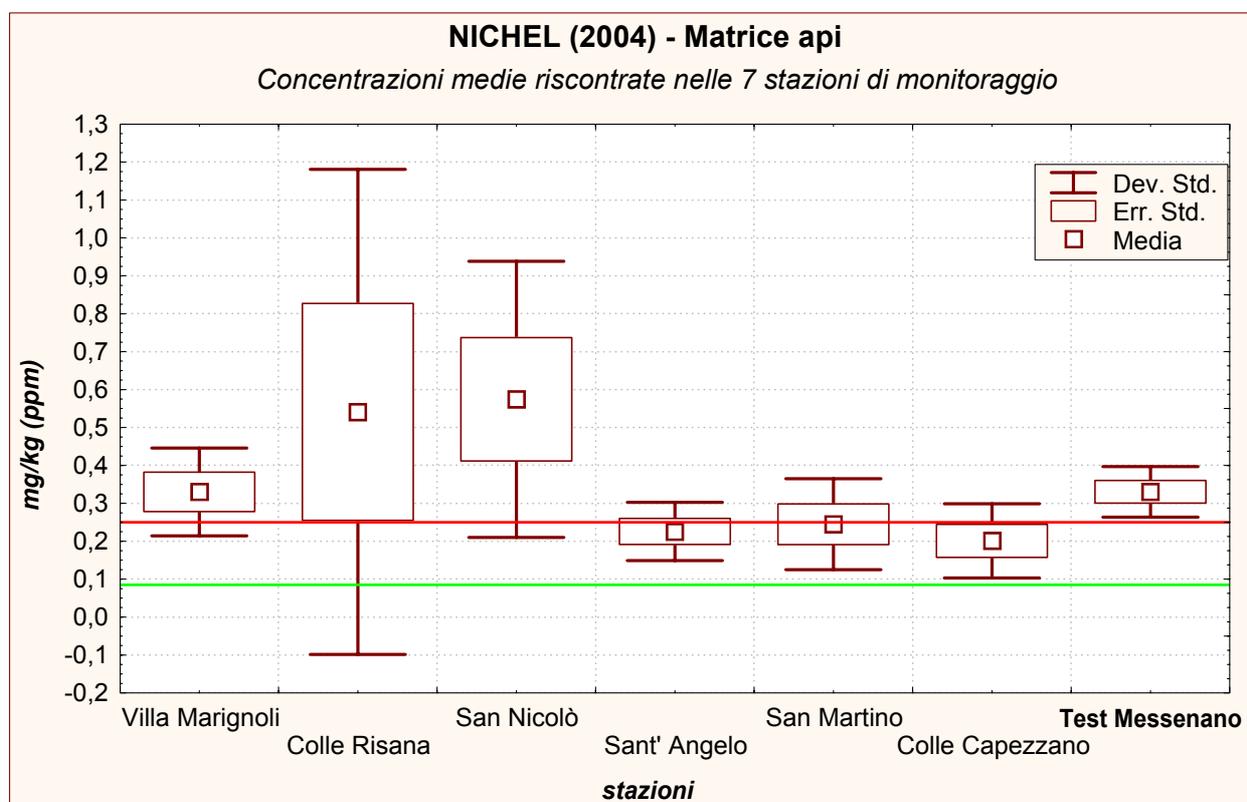


fig. 81

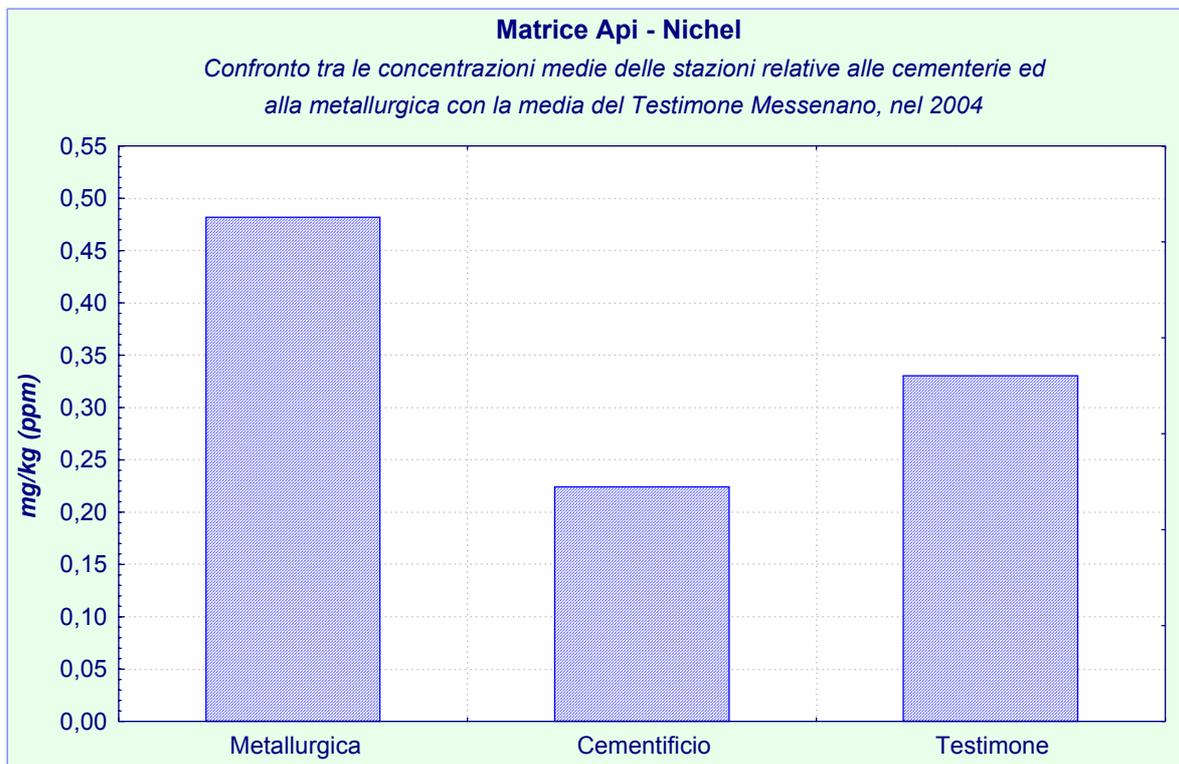


fig. 82

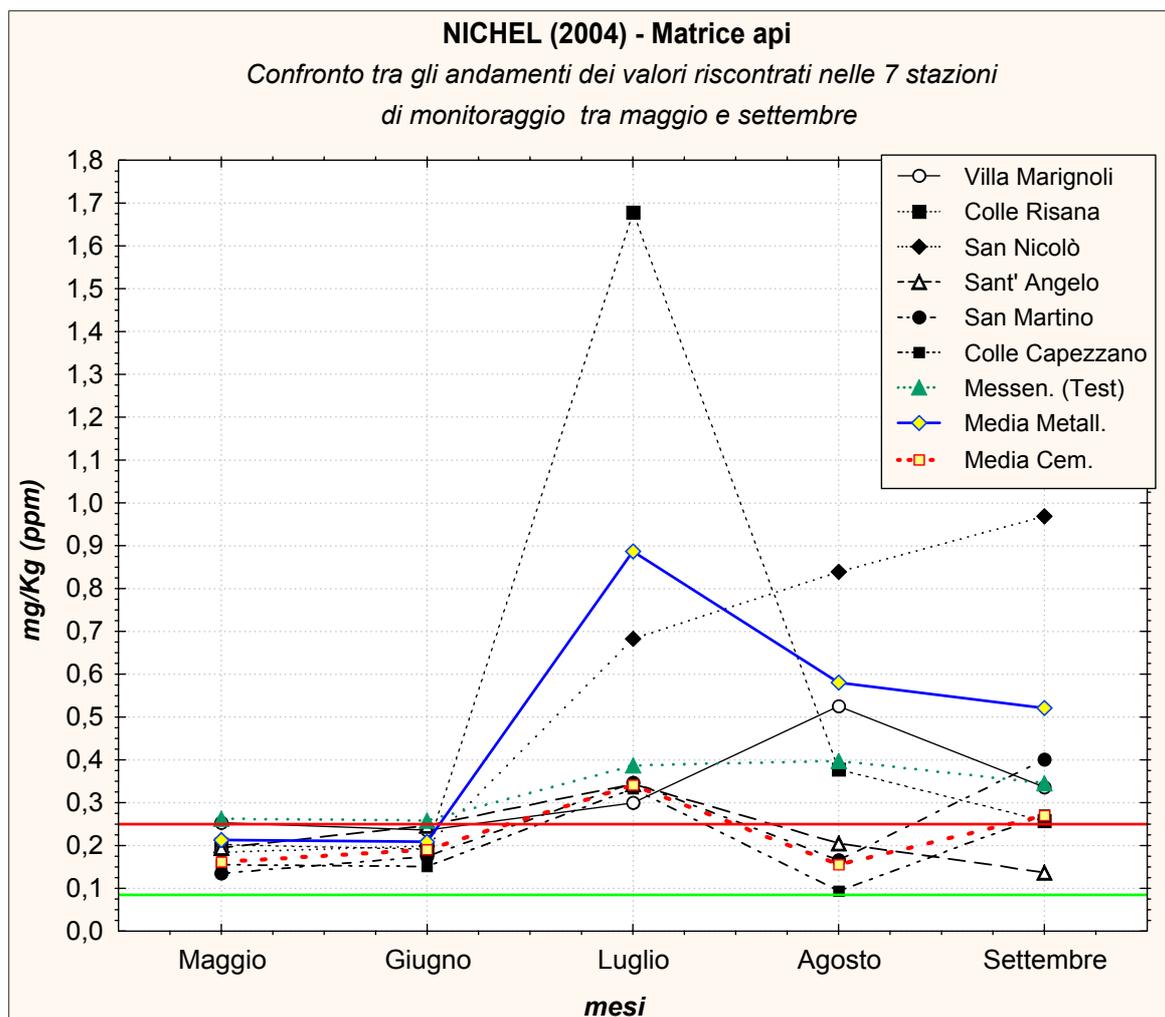


fig. 83

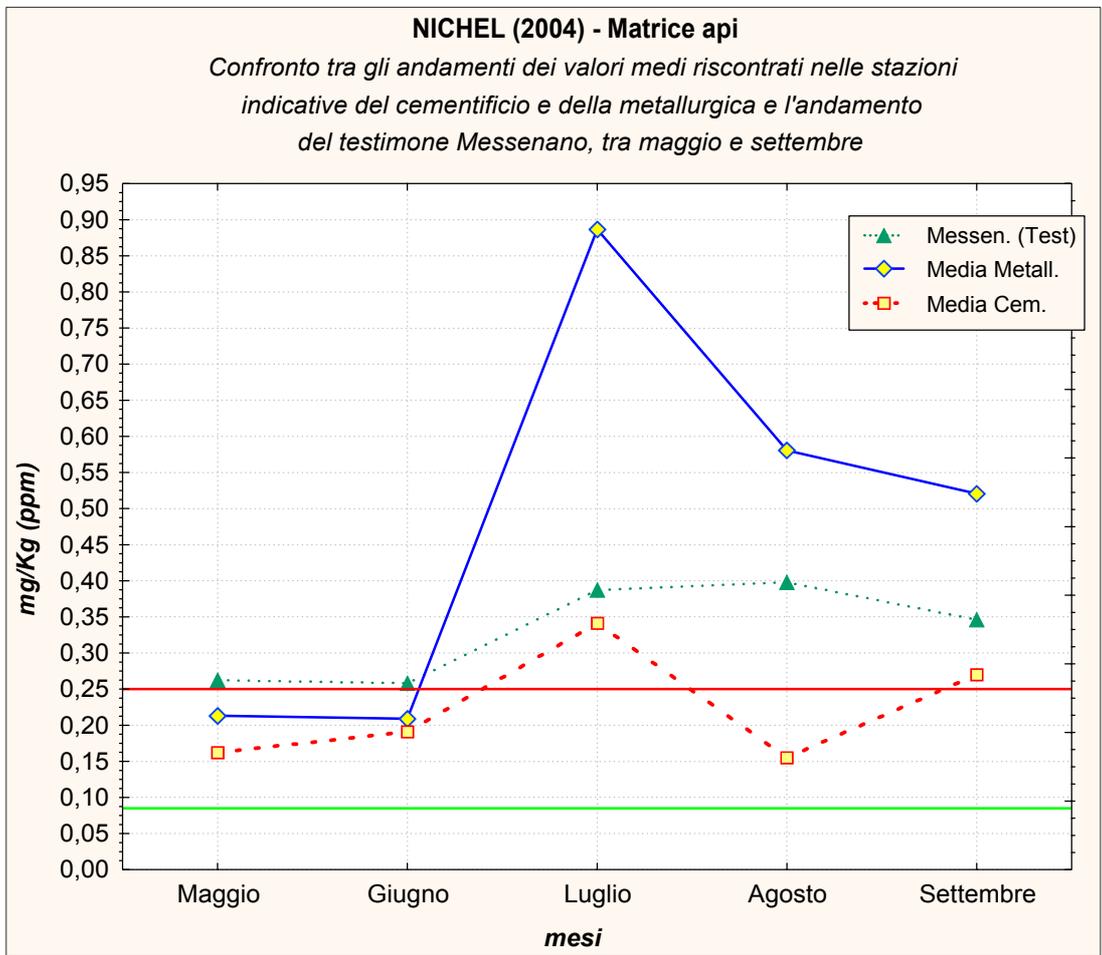


fig. 84

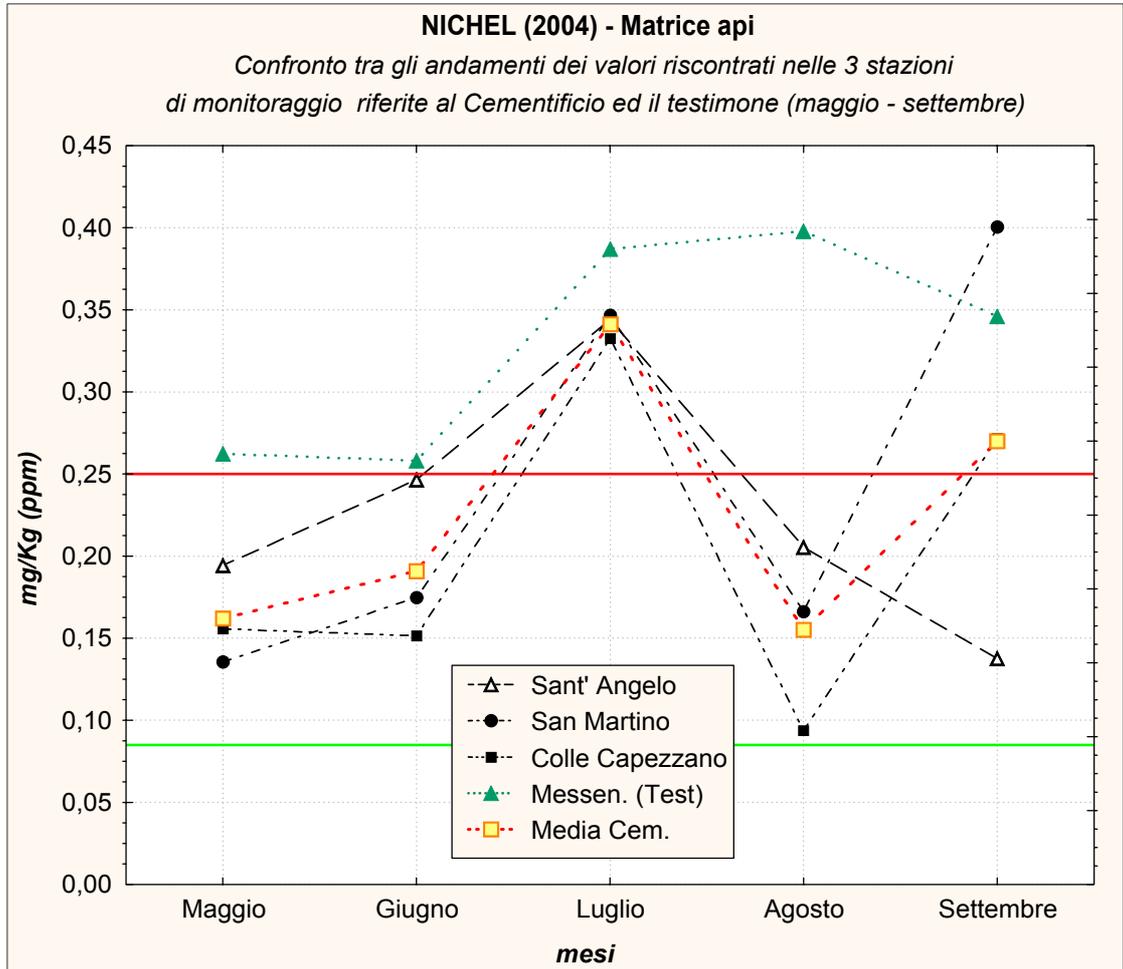


fig. 85

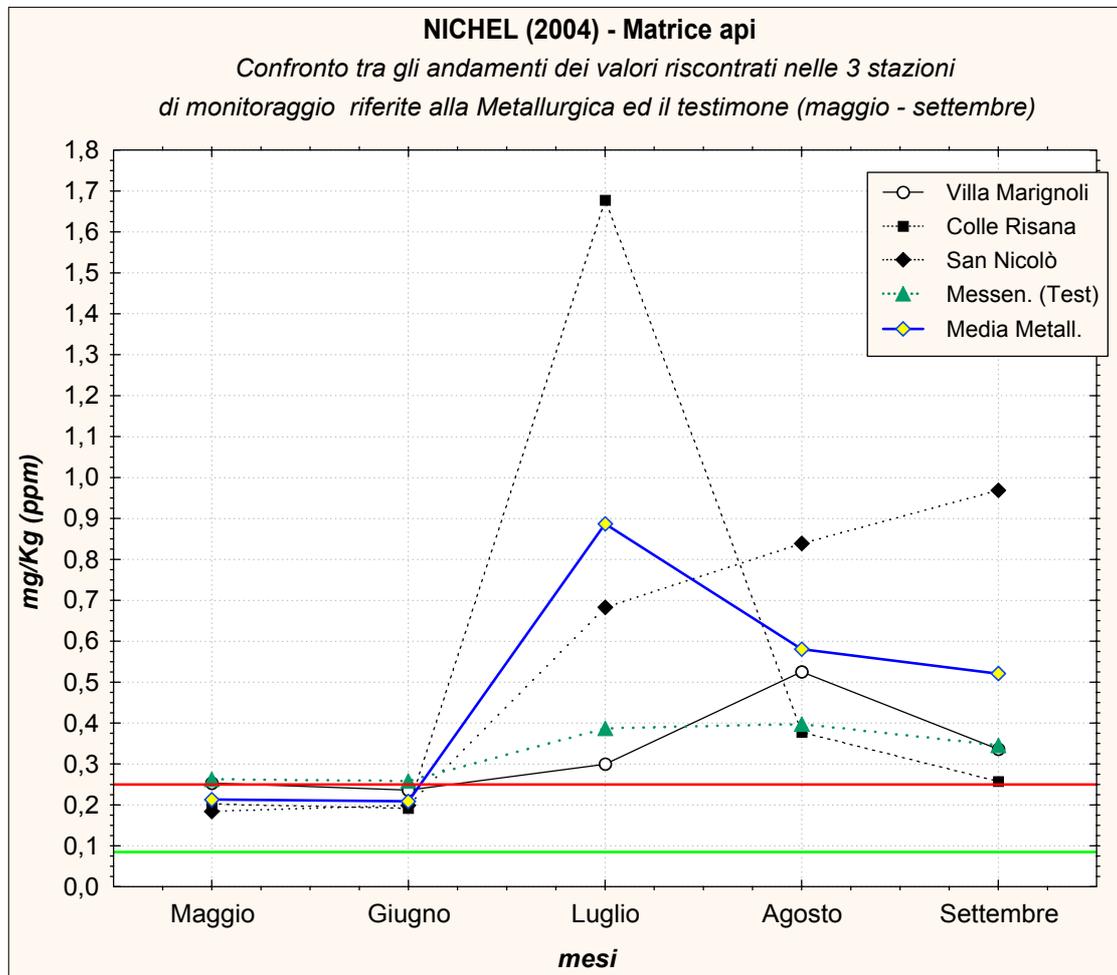


fig. 86

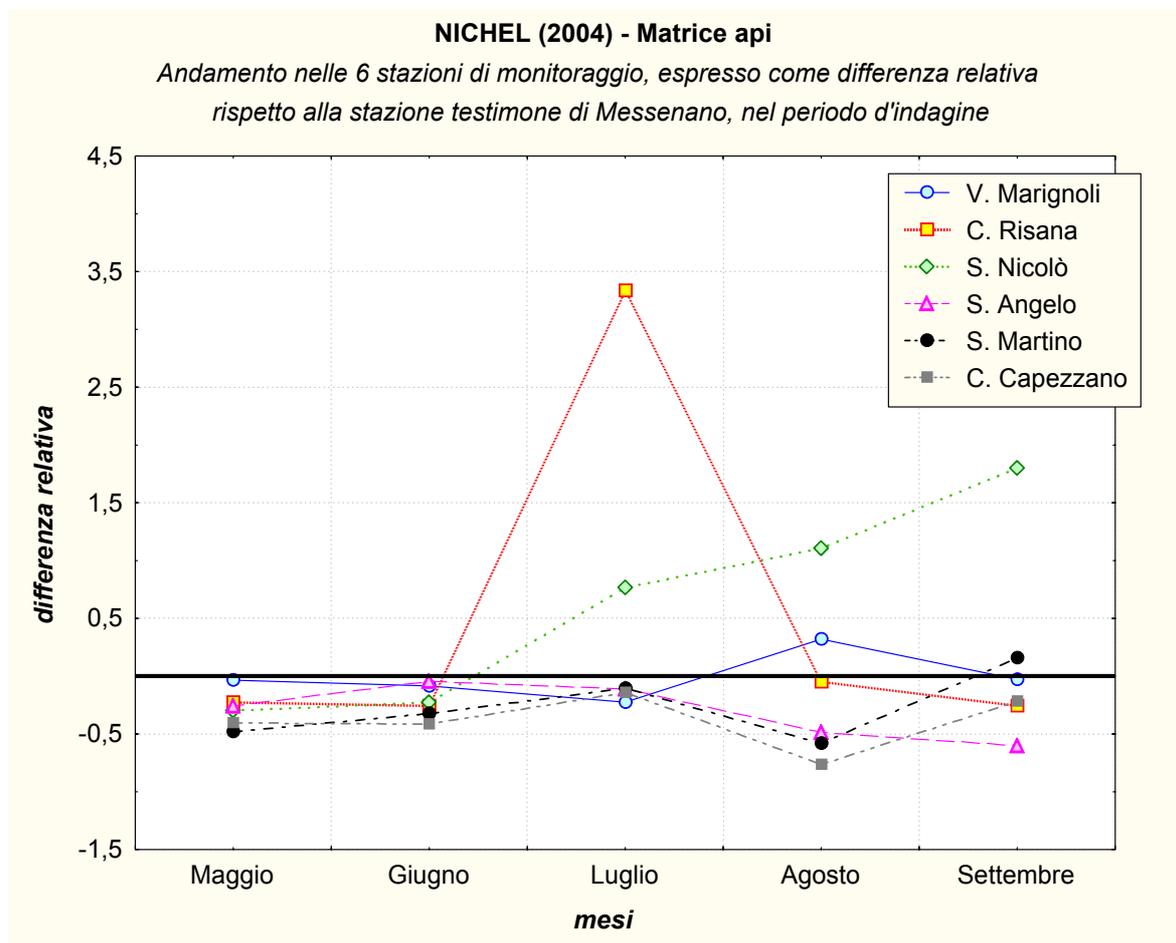


fig. 87

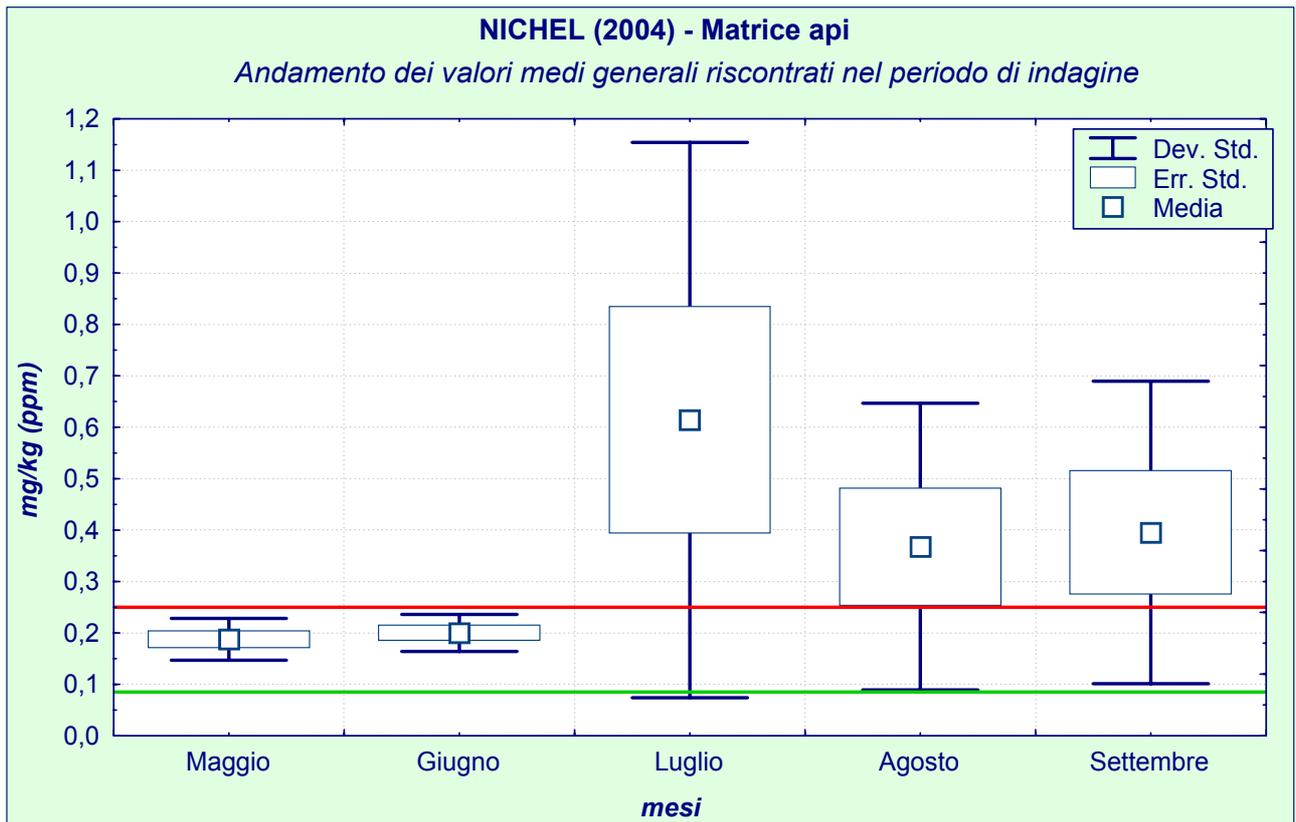


fig. 88

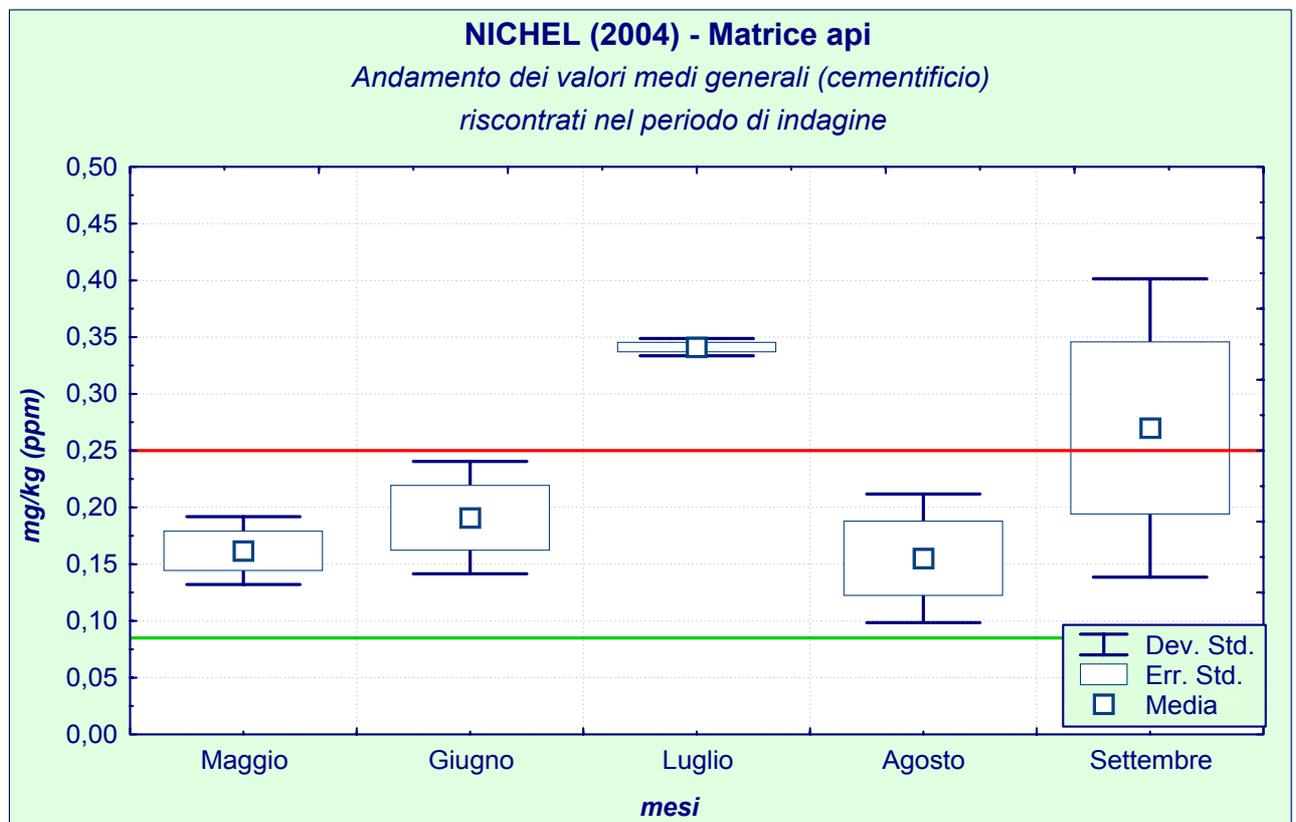


fig. 89

NICHEL (2004) - Matrice api

Andamento dei valori medi generali (metallurgica)
riscontrati nel periodo di indagine

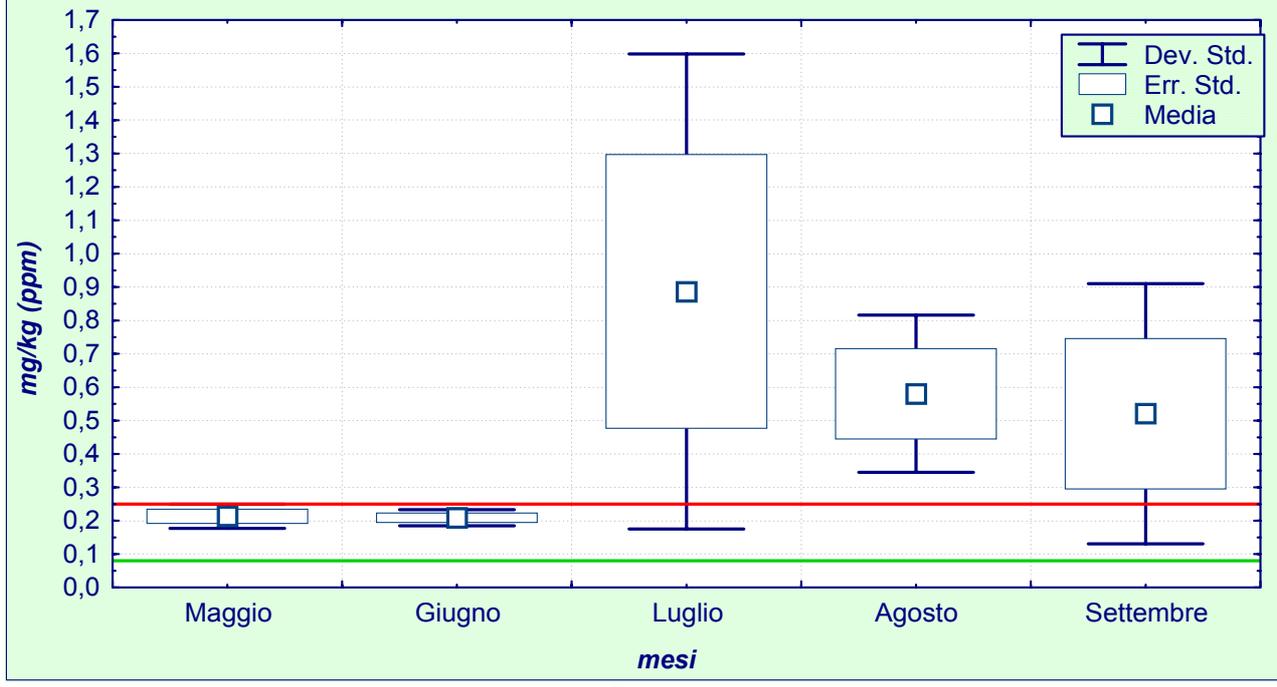


fig. 90

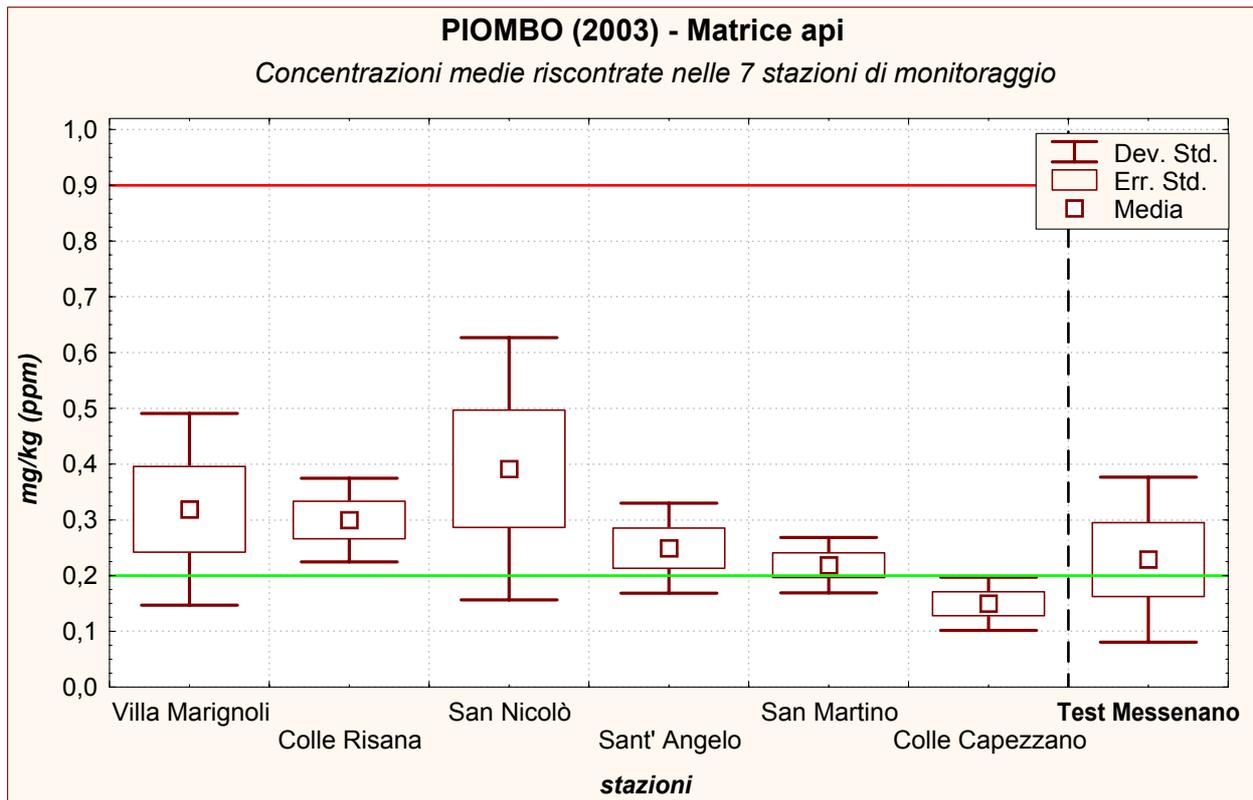


fig. 91

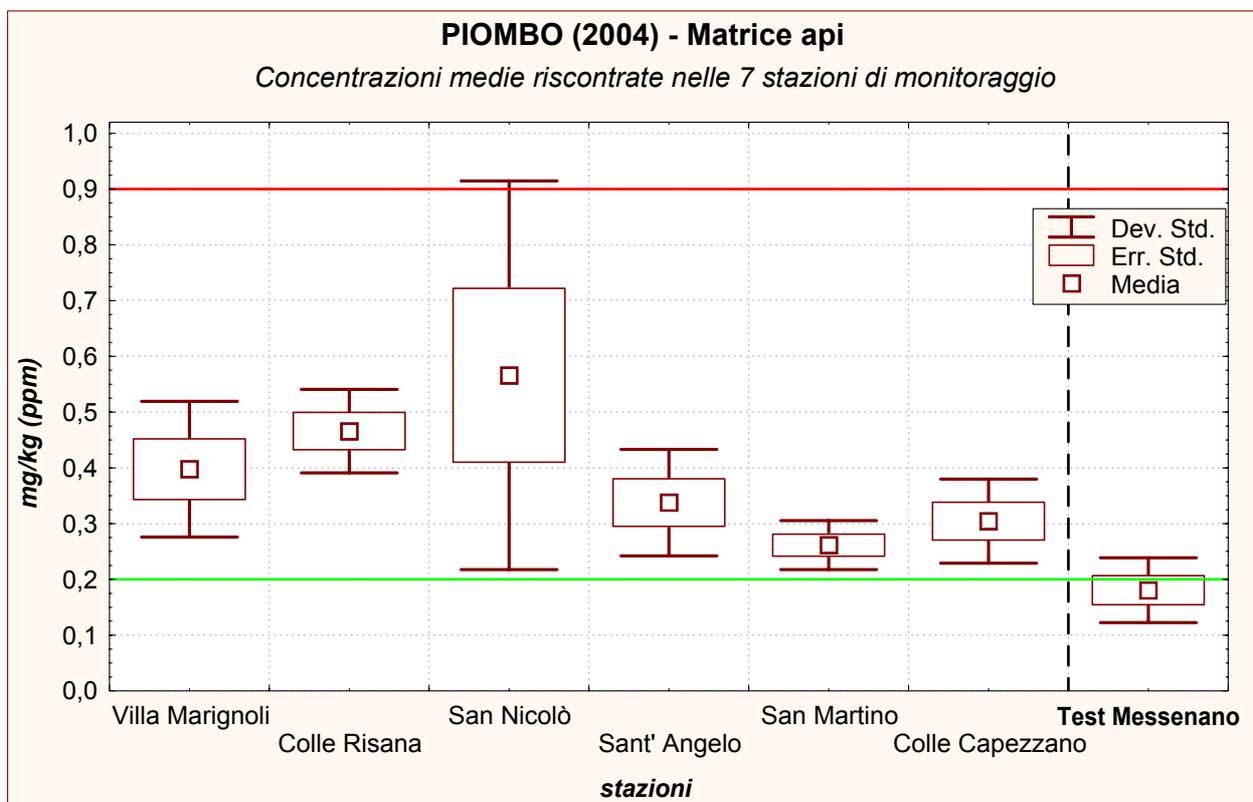


fig. 92

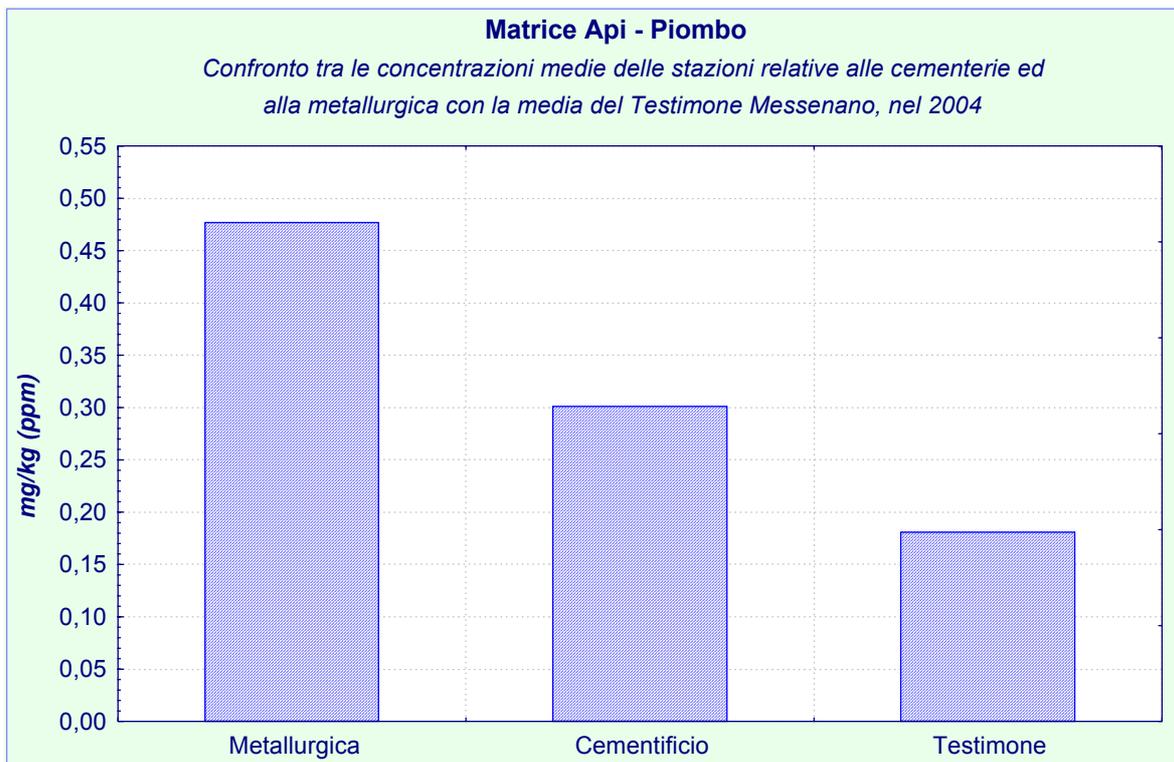


fig. 93

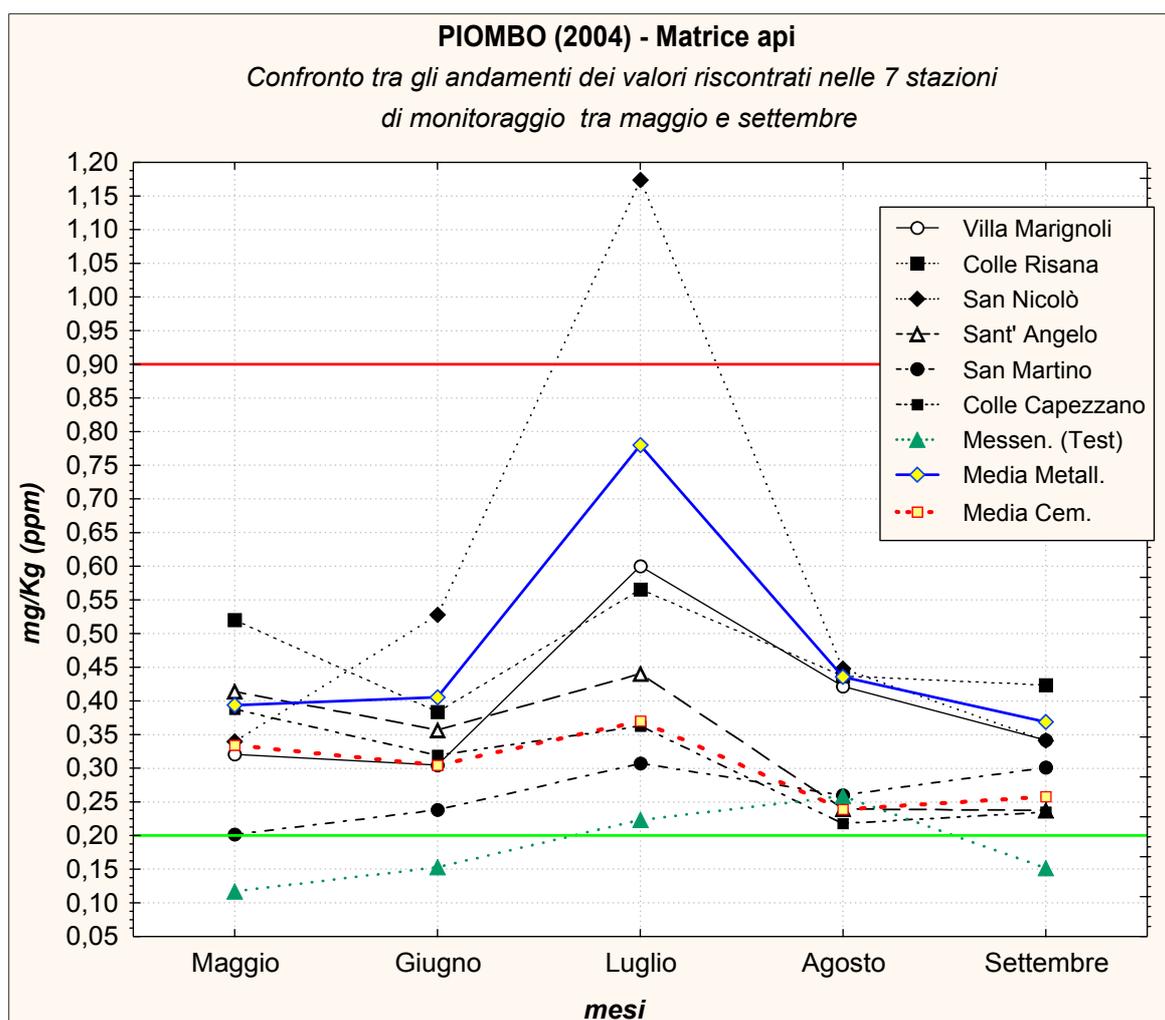


fig. 94

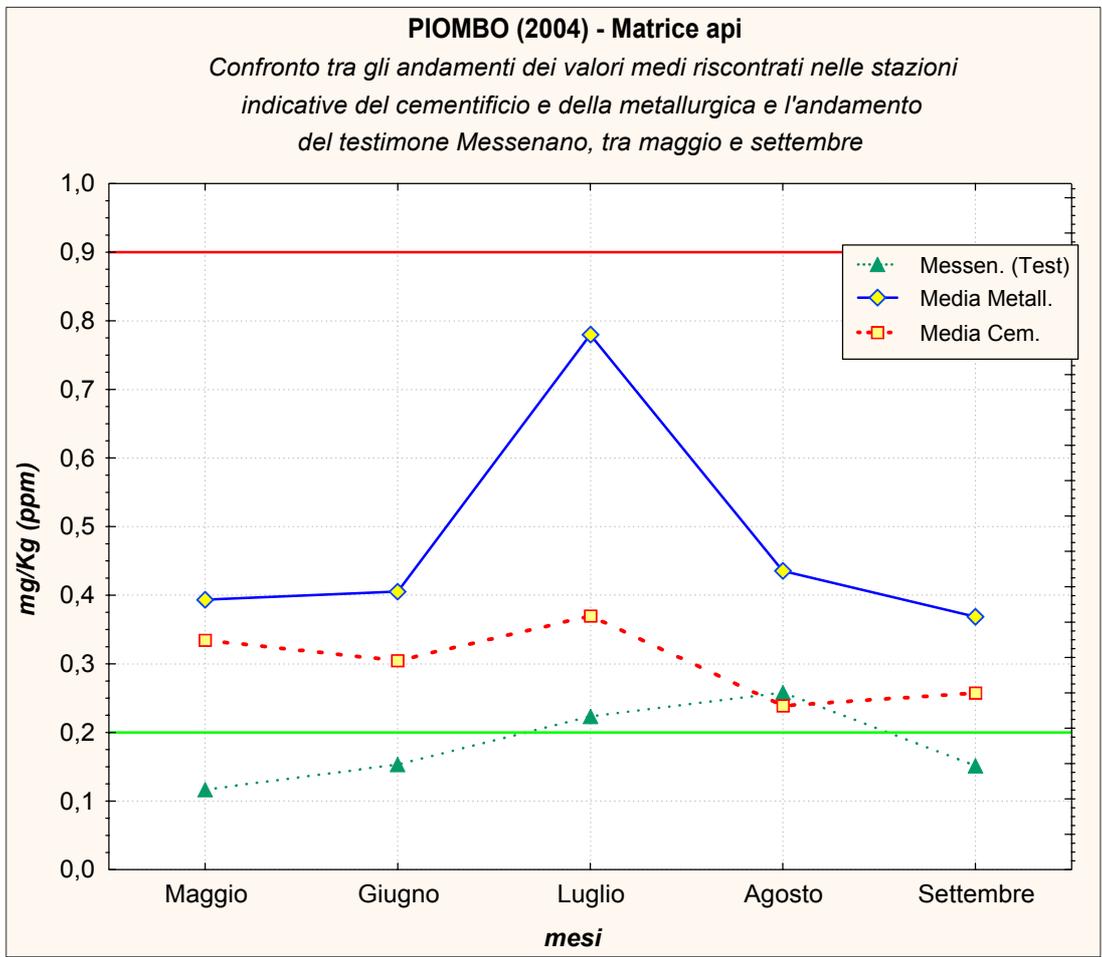


fig. 95

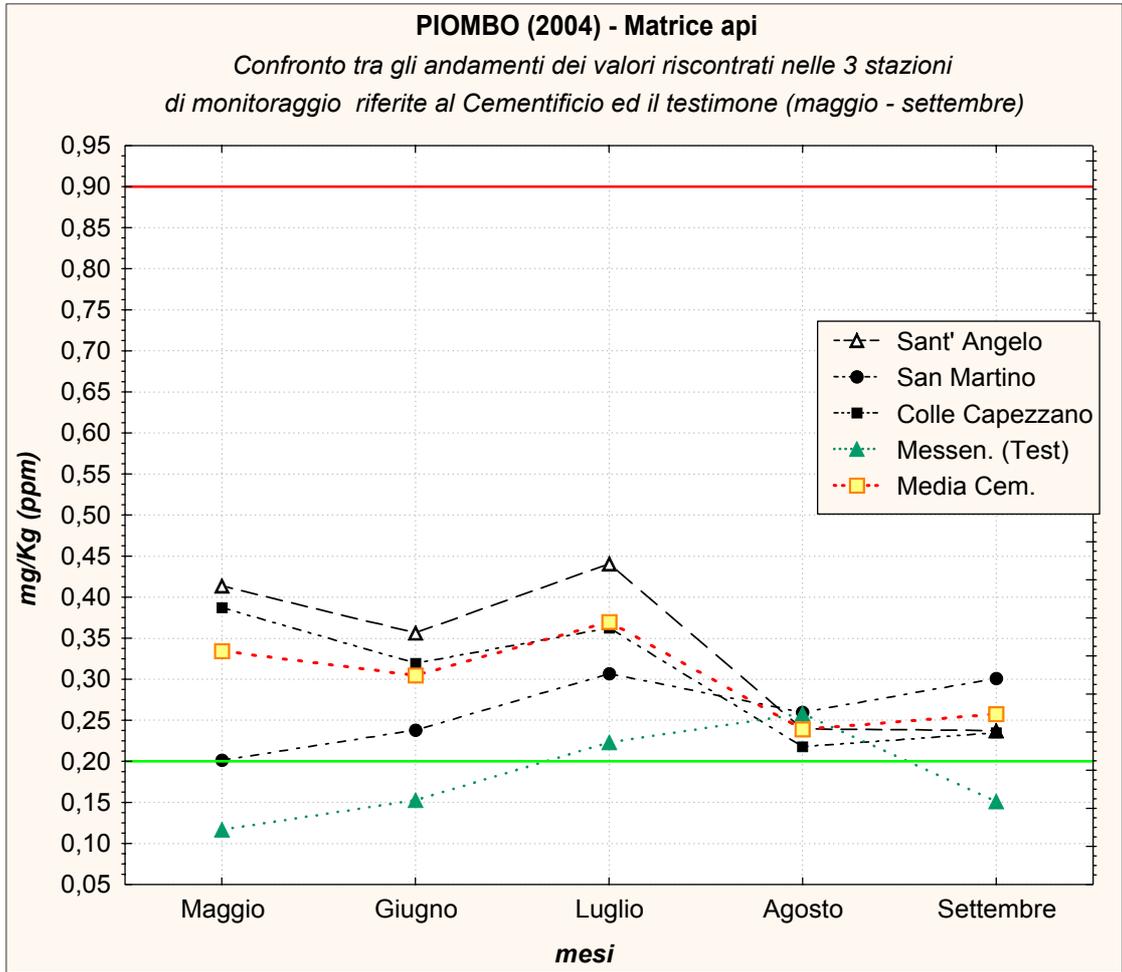


fig. 96

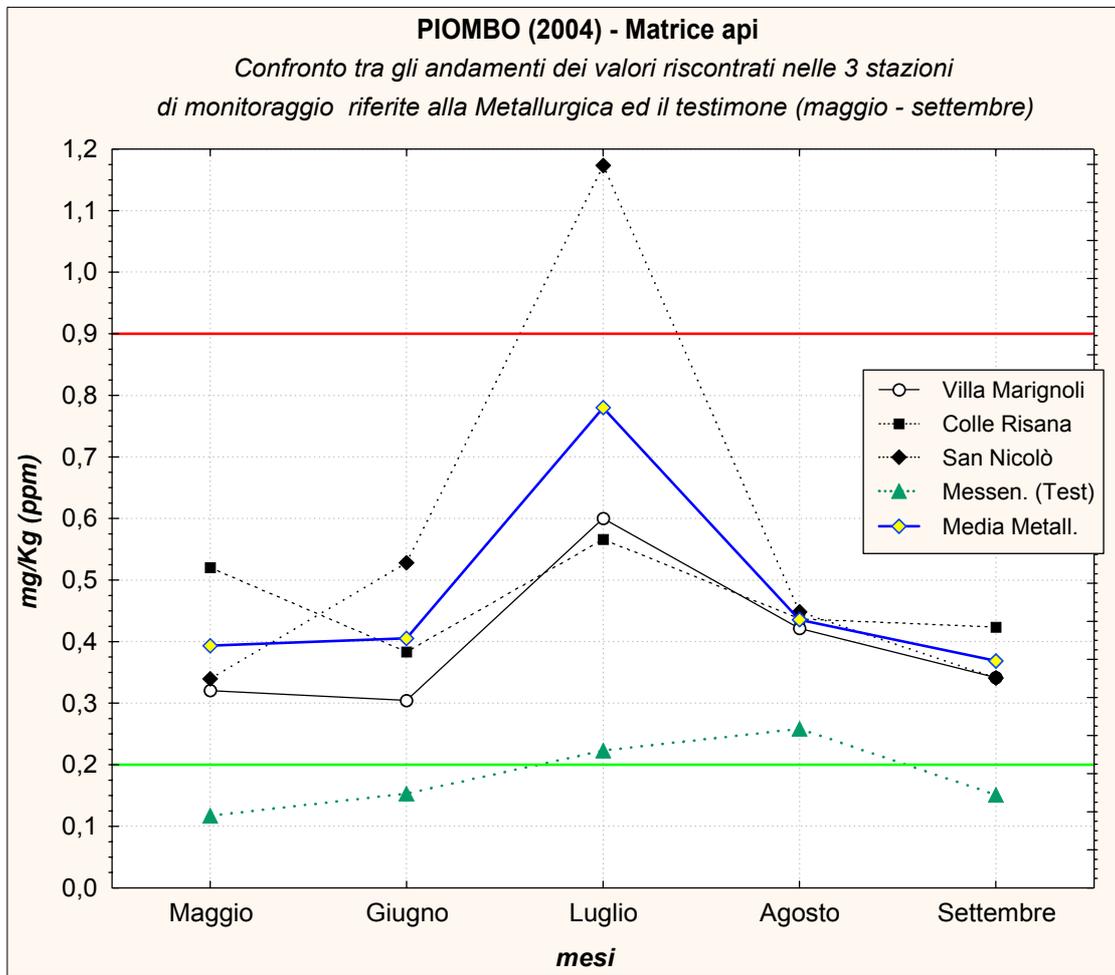


fig. 97

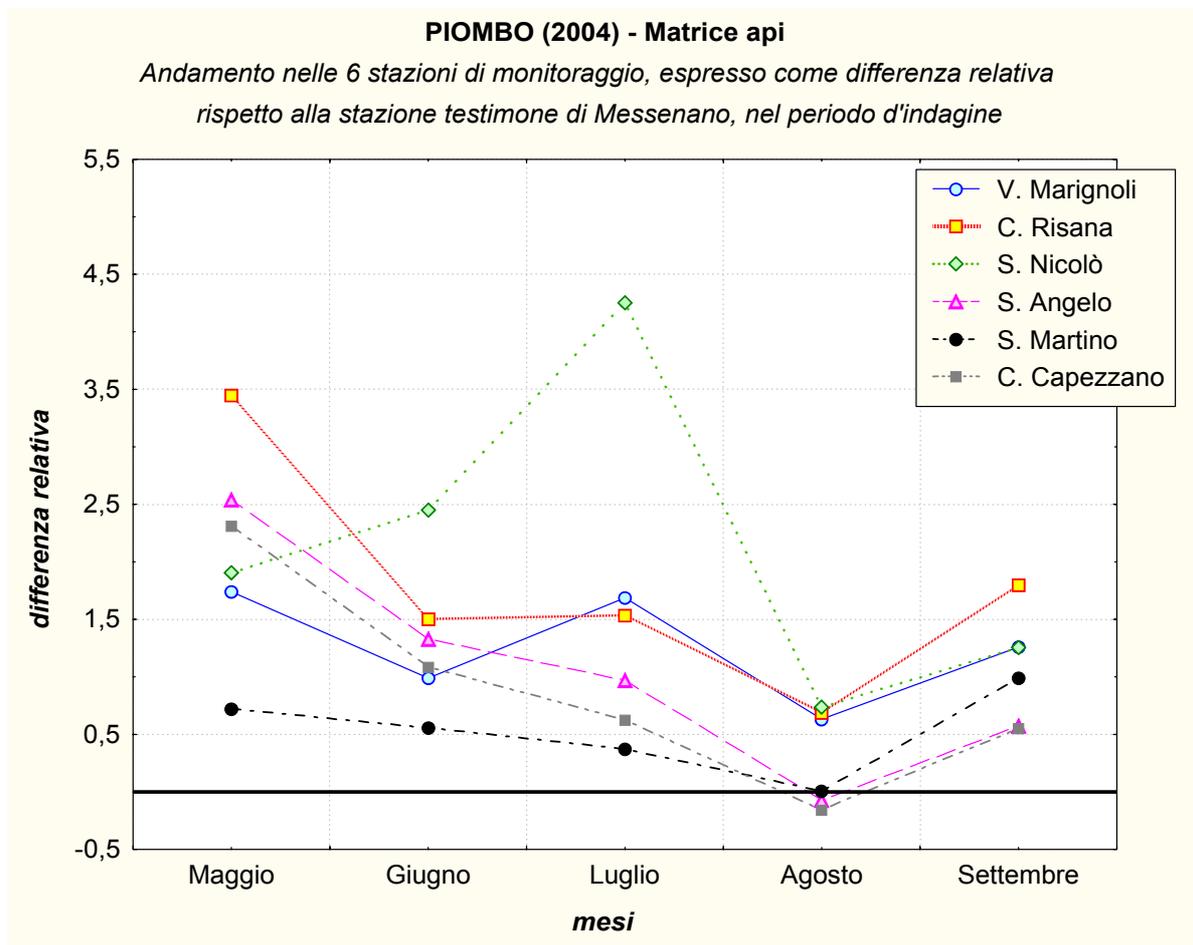


fig. 98

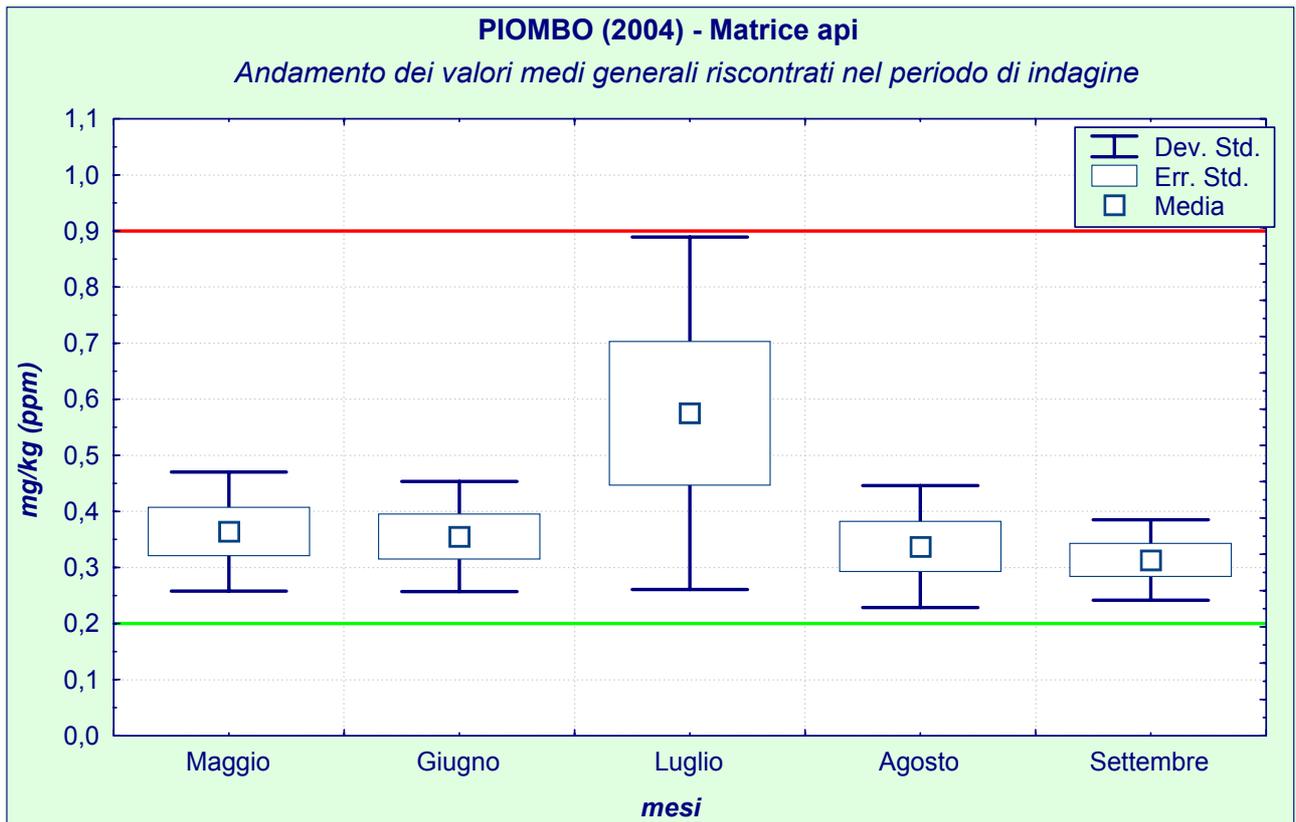


fig. 99

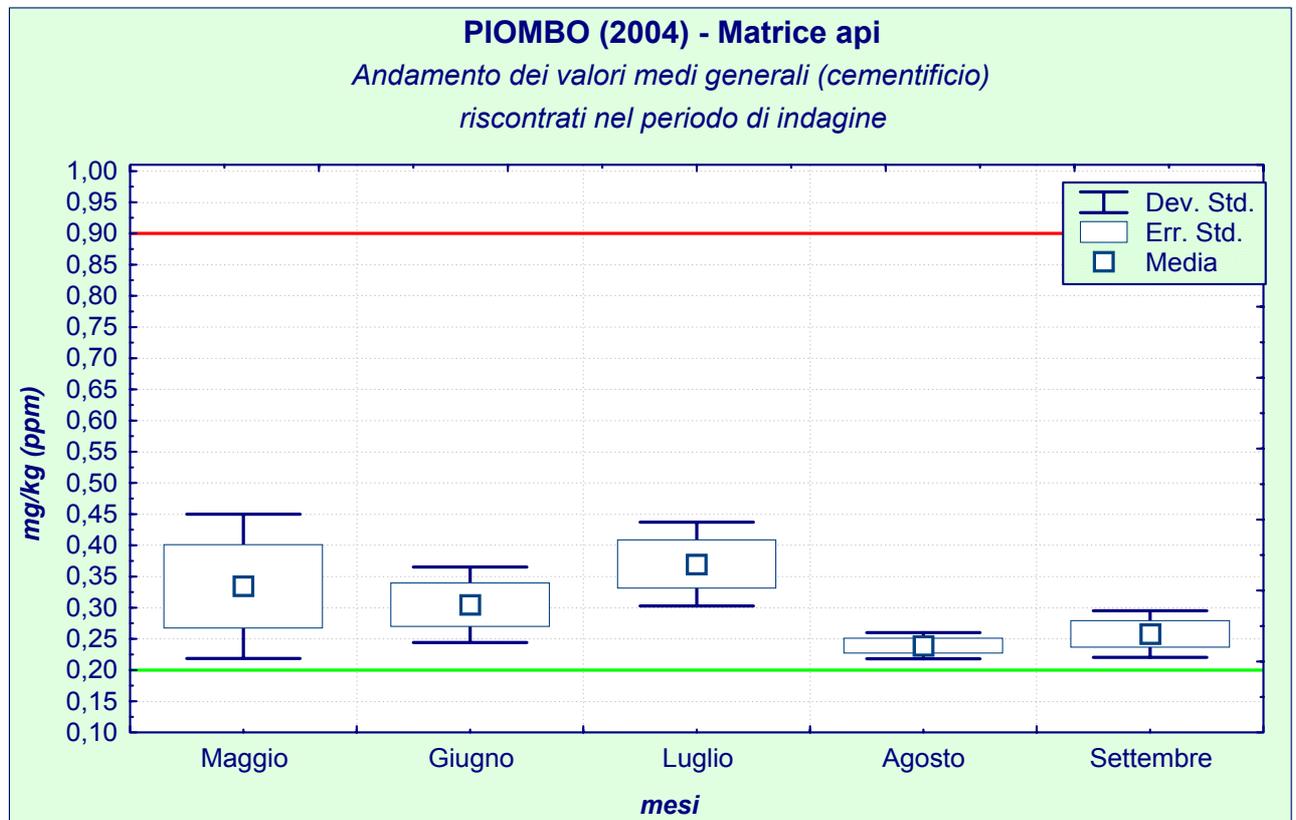


fig. 100

PIOMBO (2004) - Matrice api

Andamento dei valori medi generali (metallurgica)
riscontrati nel periodo di indagine

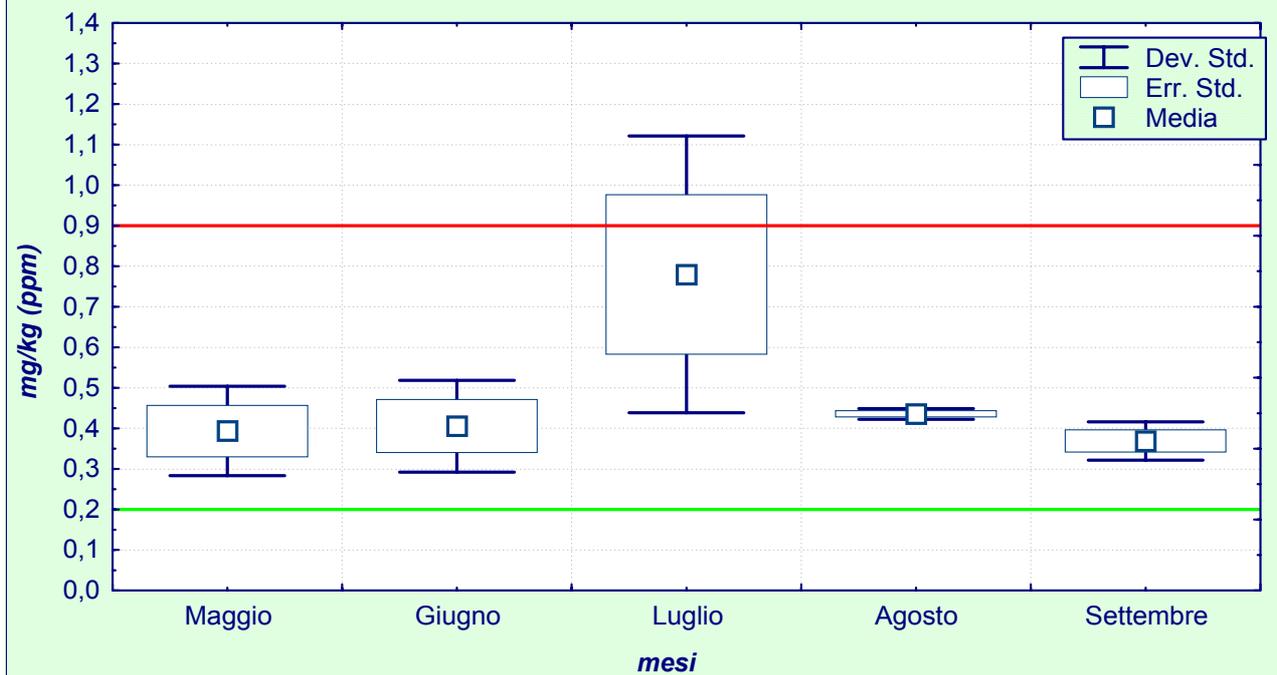


fig. 101

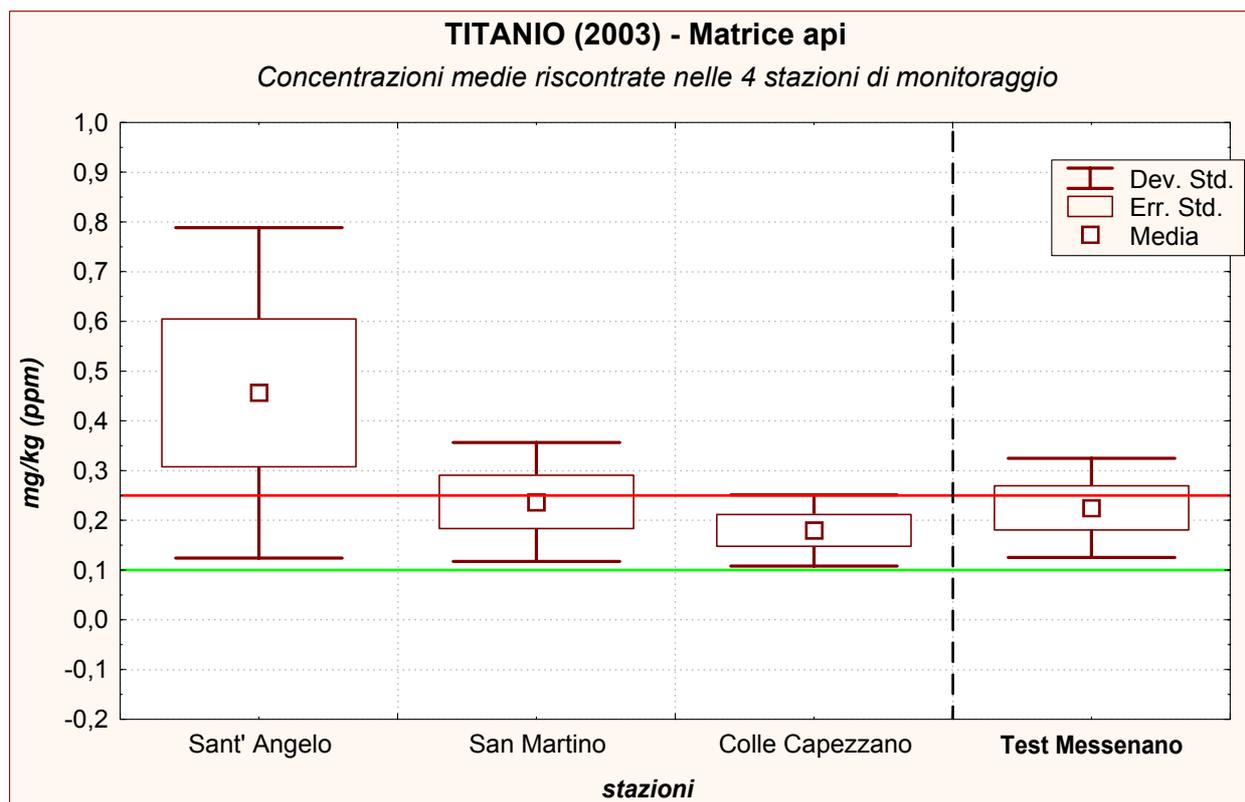


fig. 102

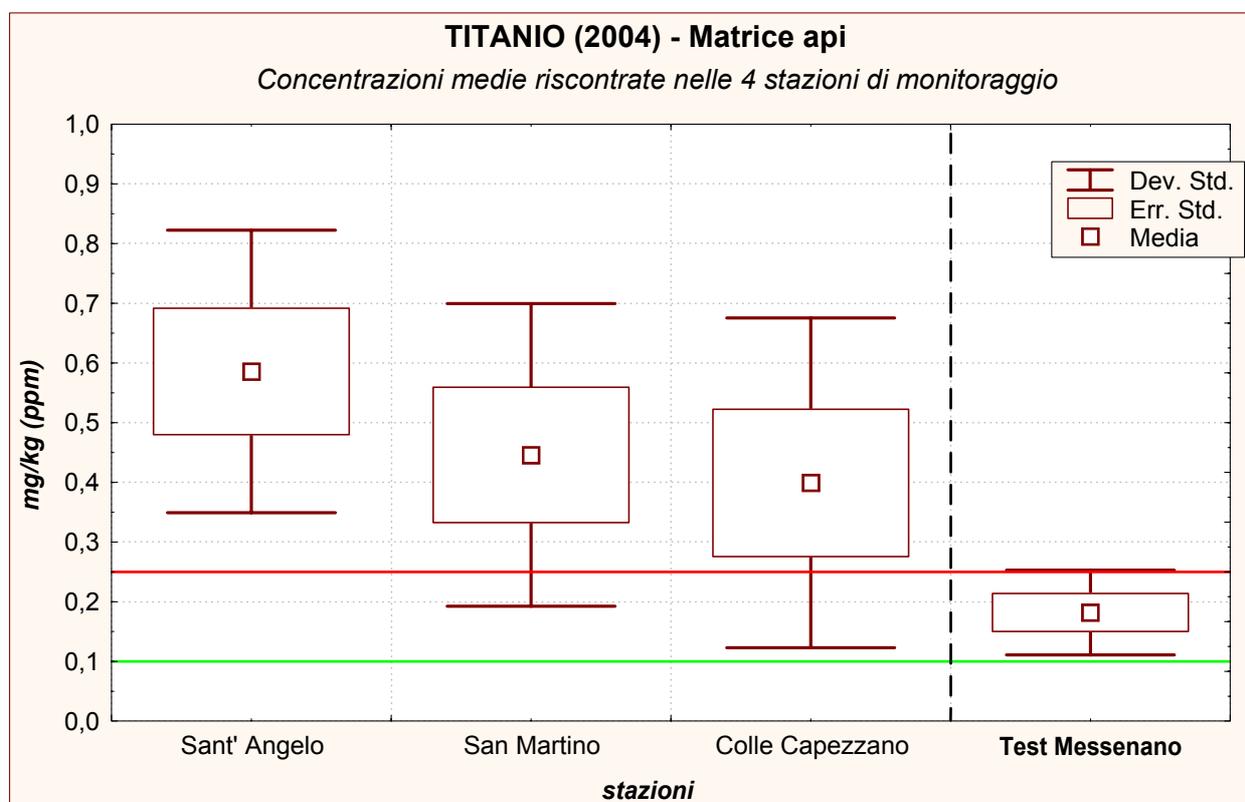


fig. 103

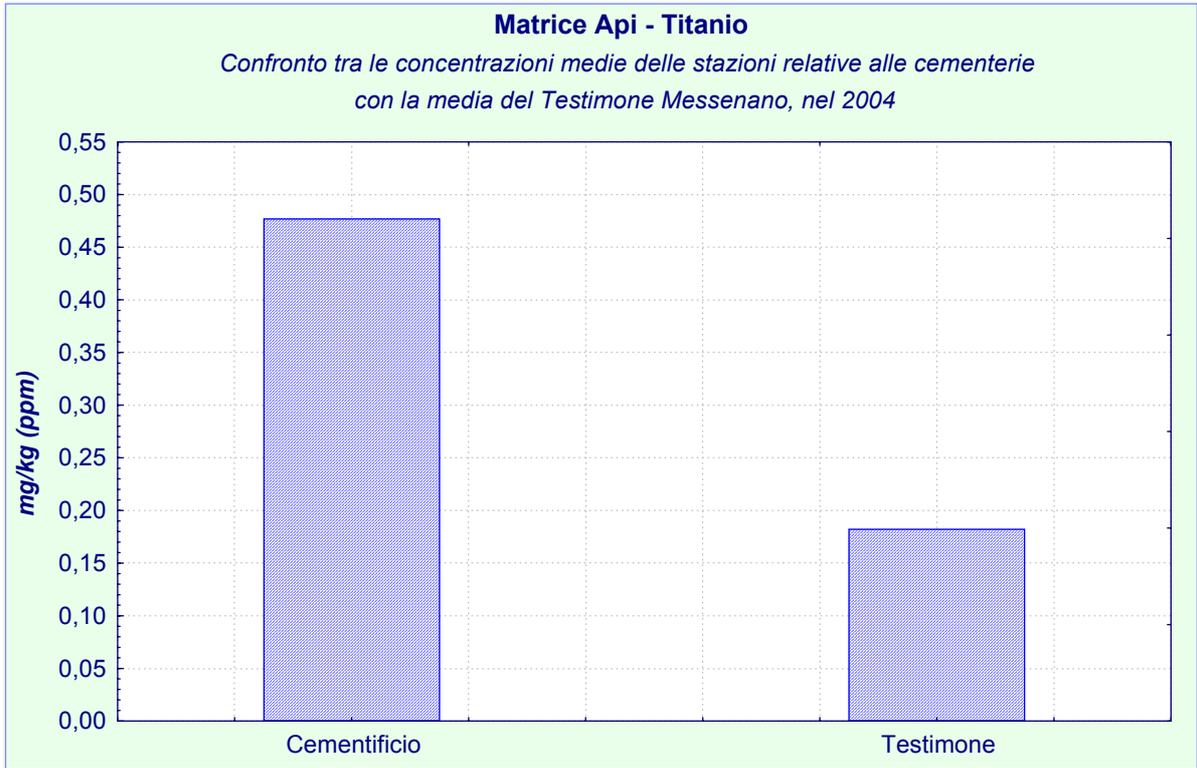


fig. 104

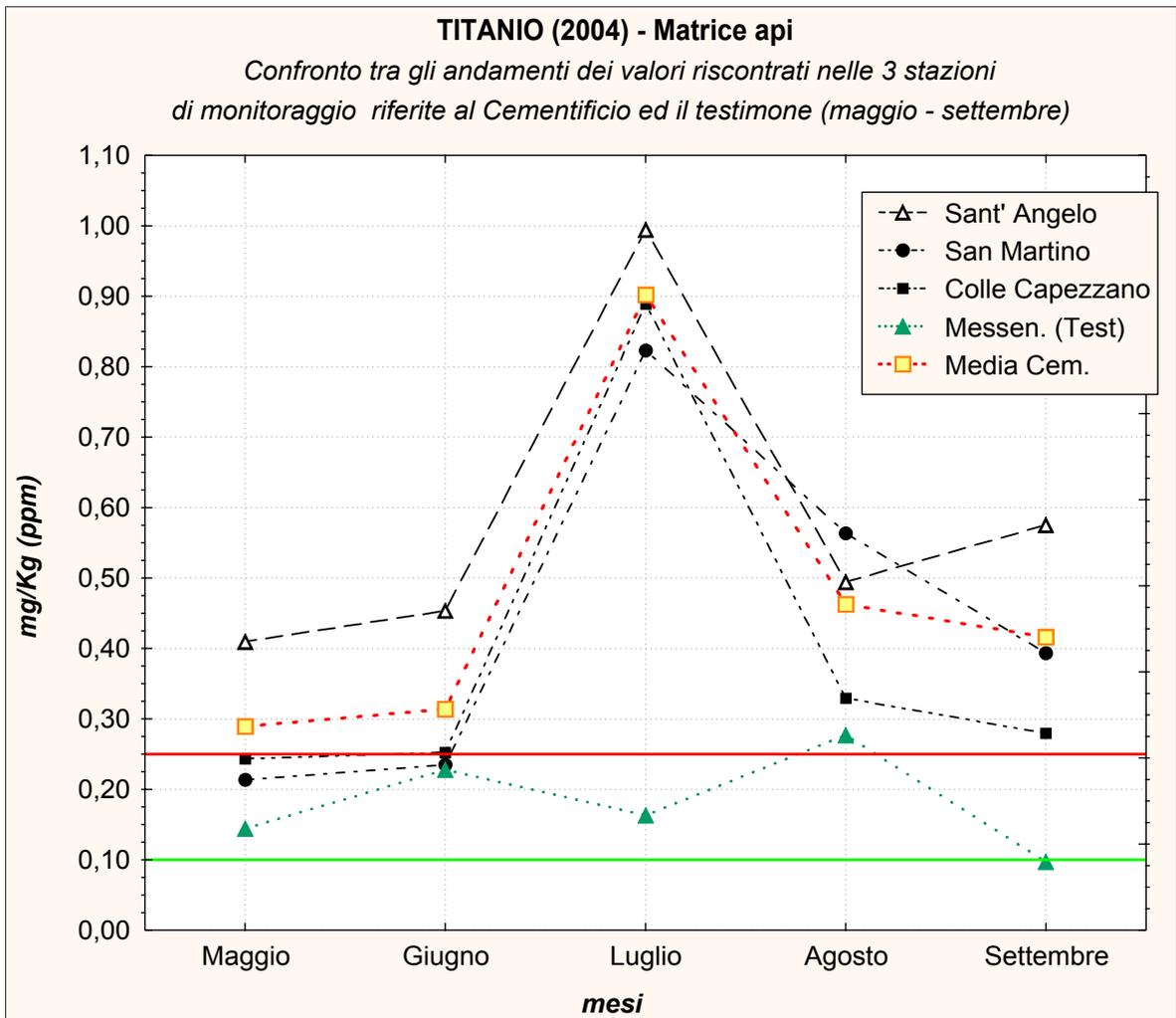


fig. 105

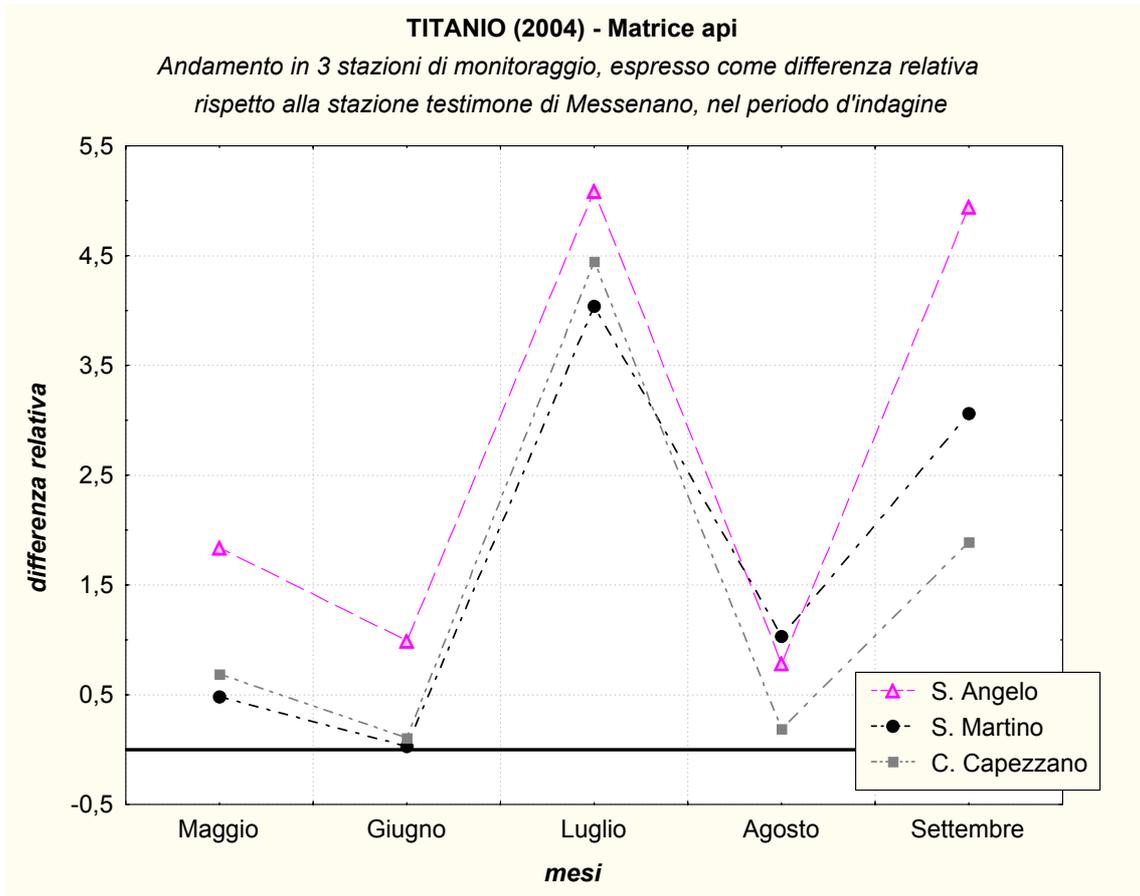


fig. 106

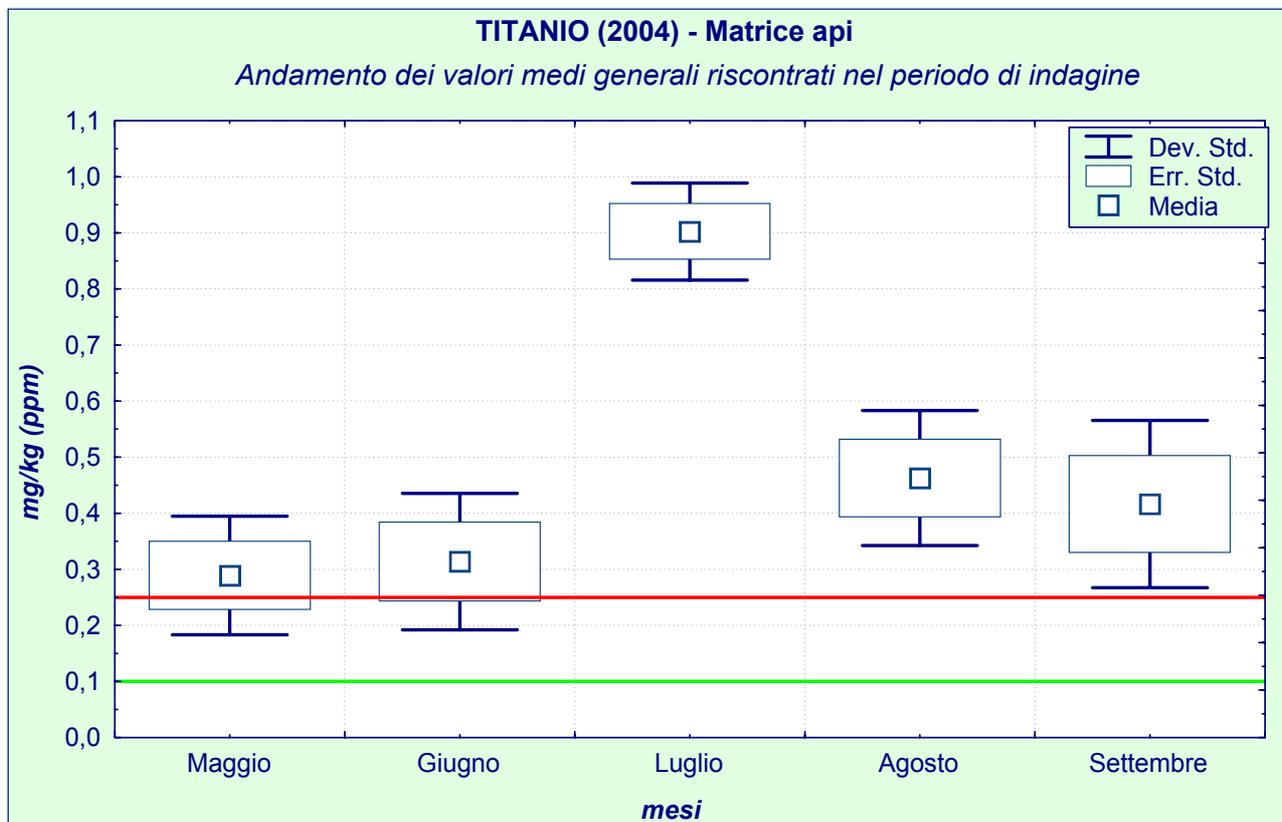


fig. 107

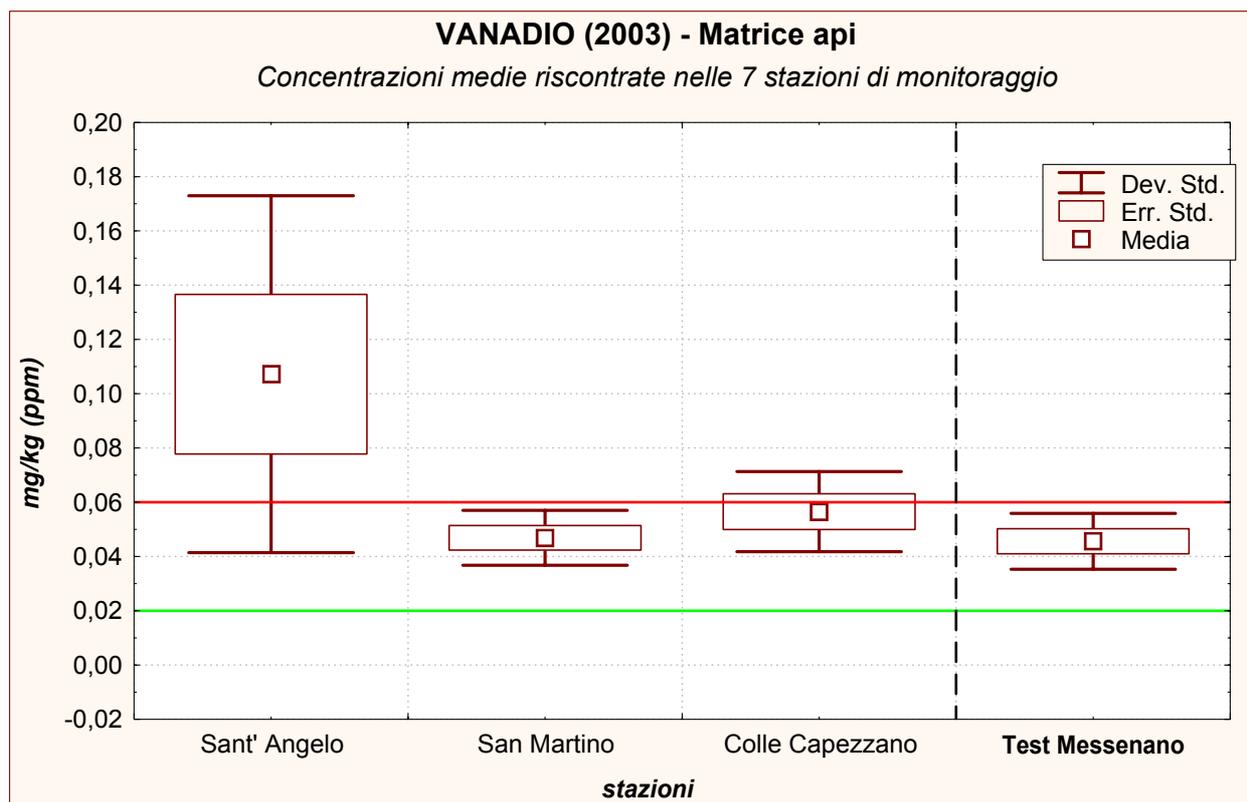


fig. 108

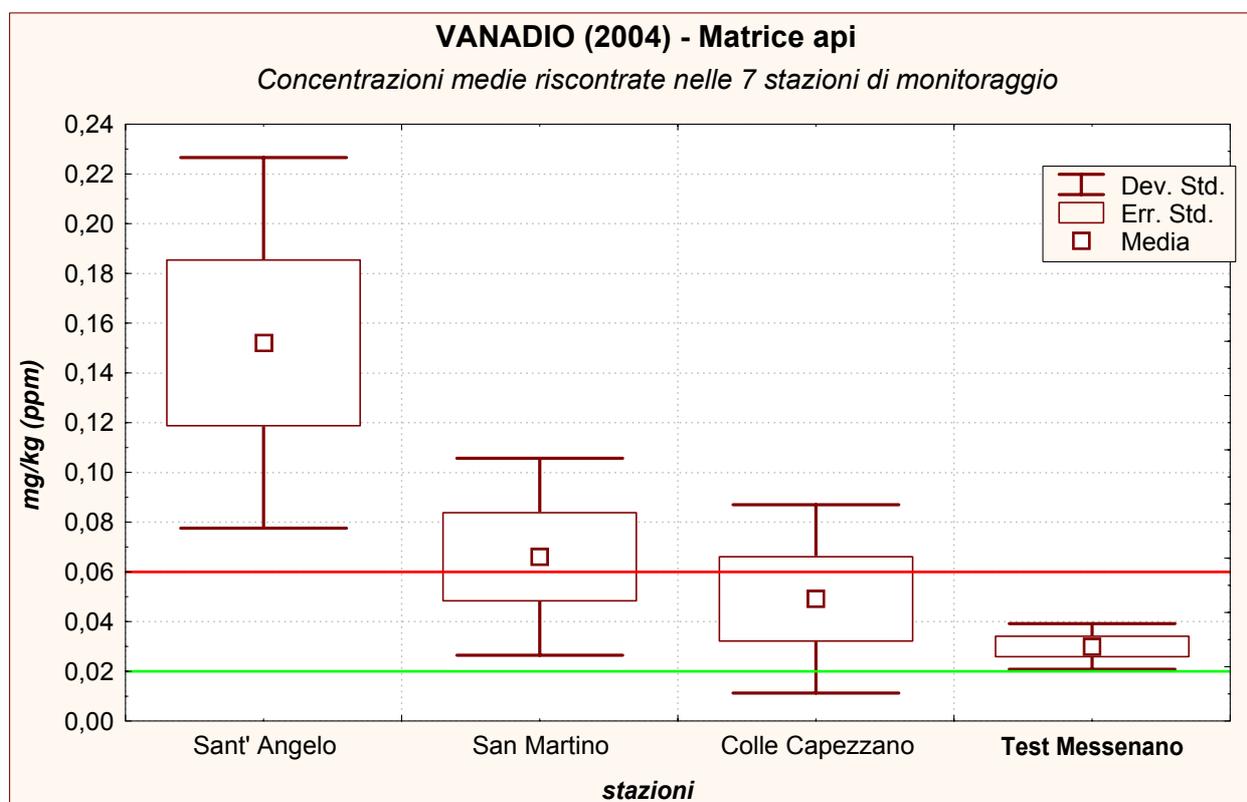


fig. 109

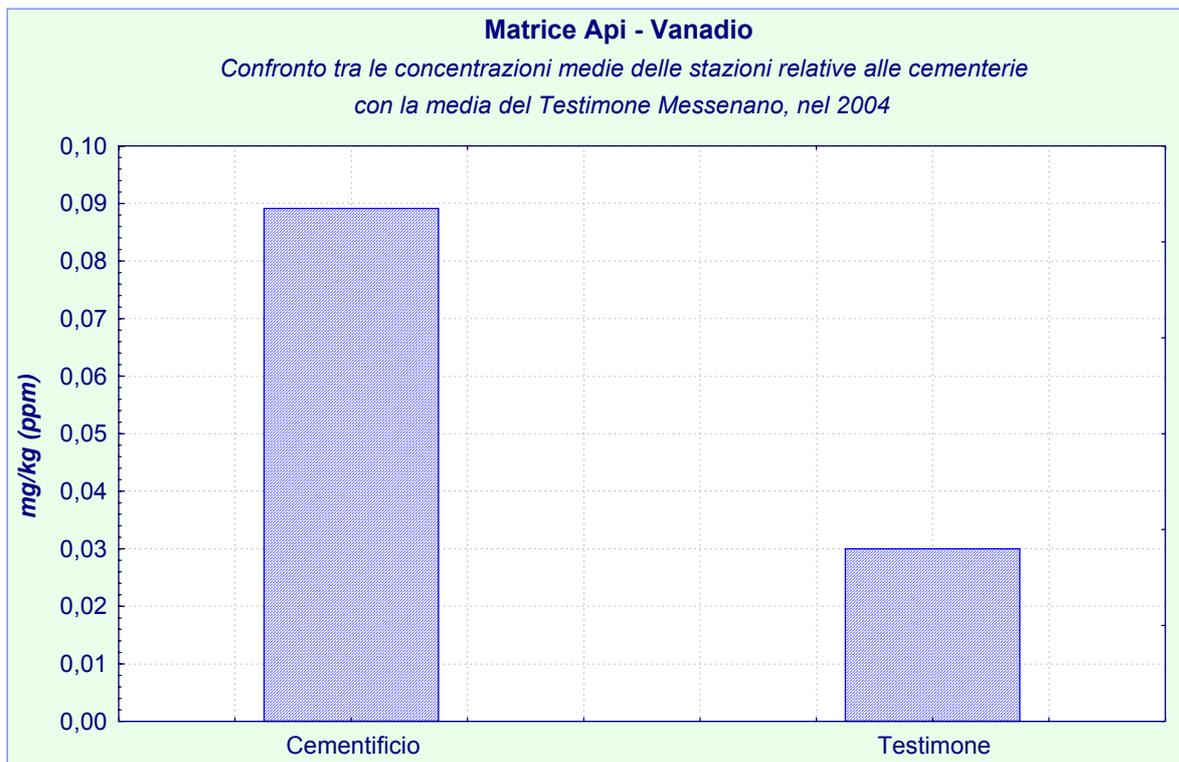


fig. 110

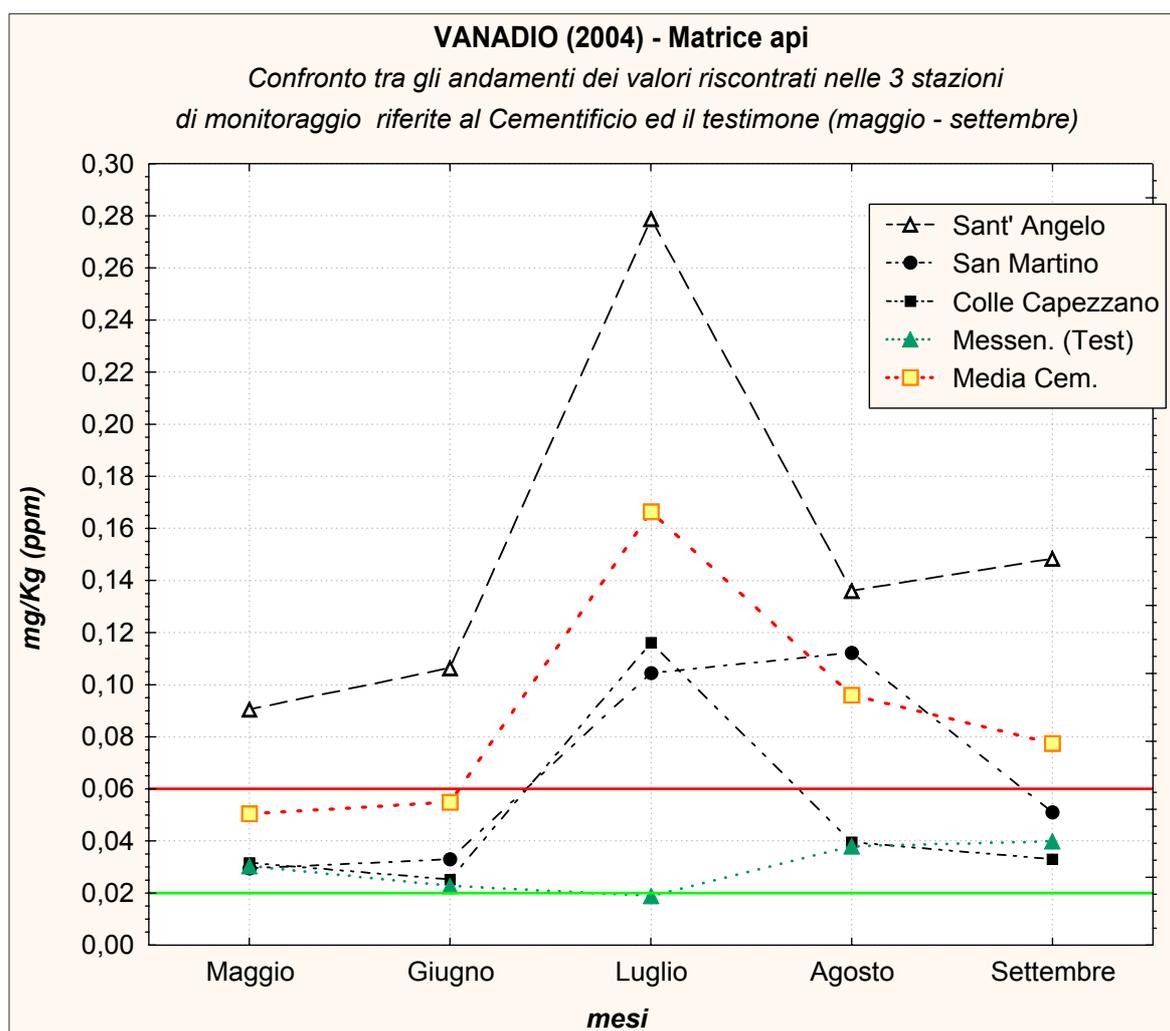


fig. 111

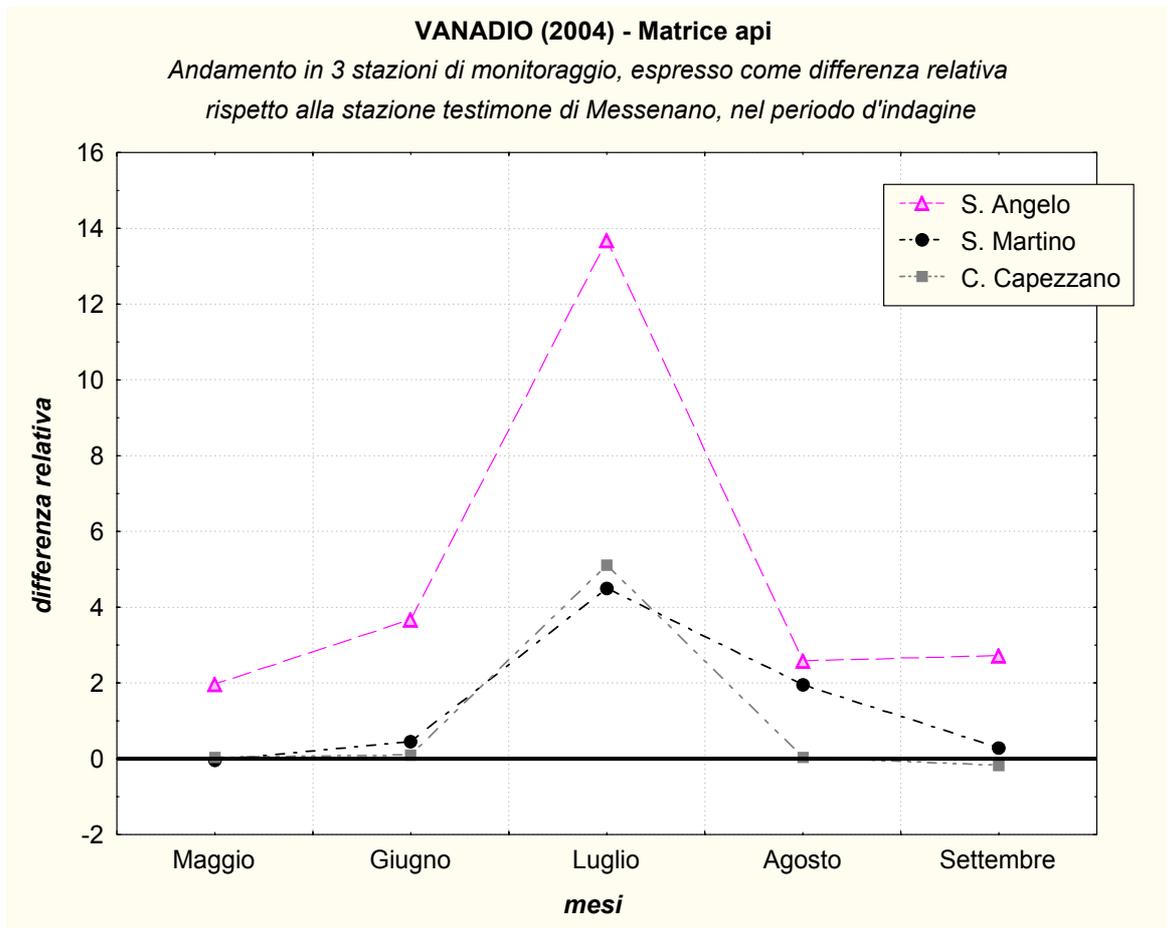


fig. 112

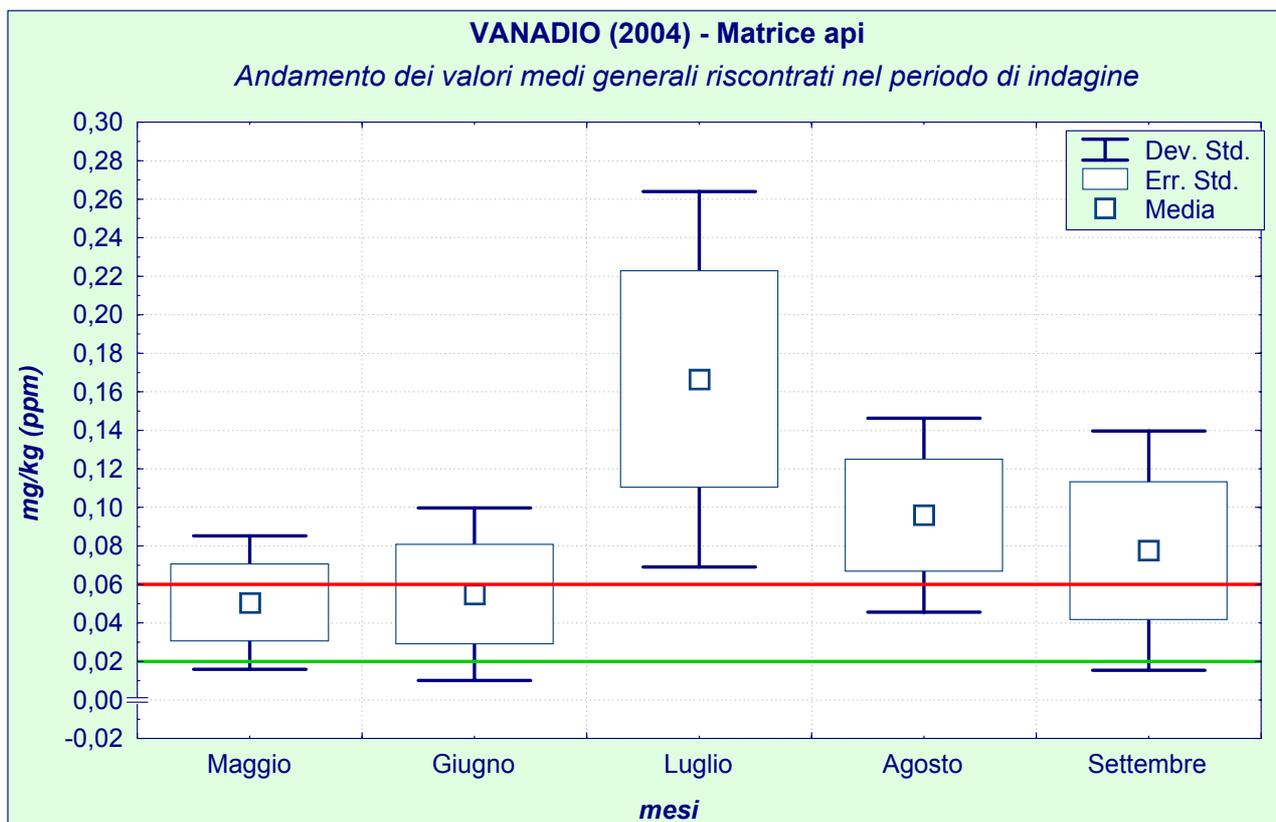


fig. 113

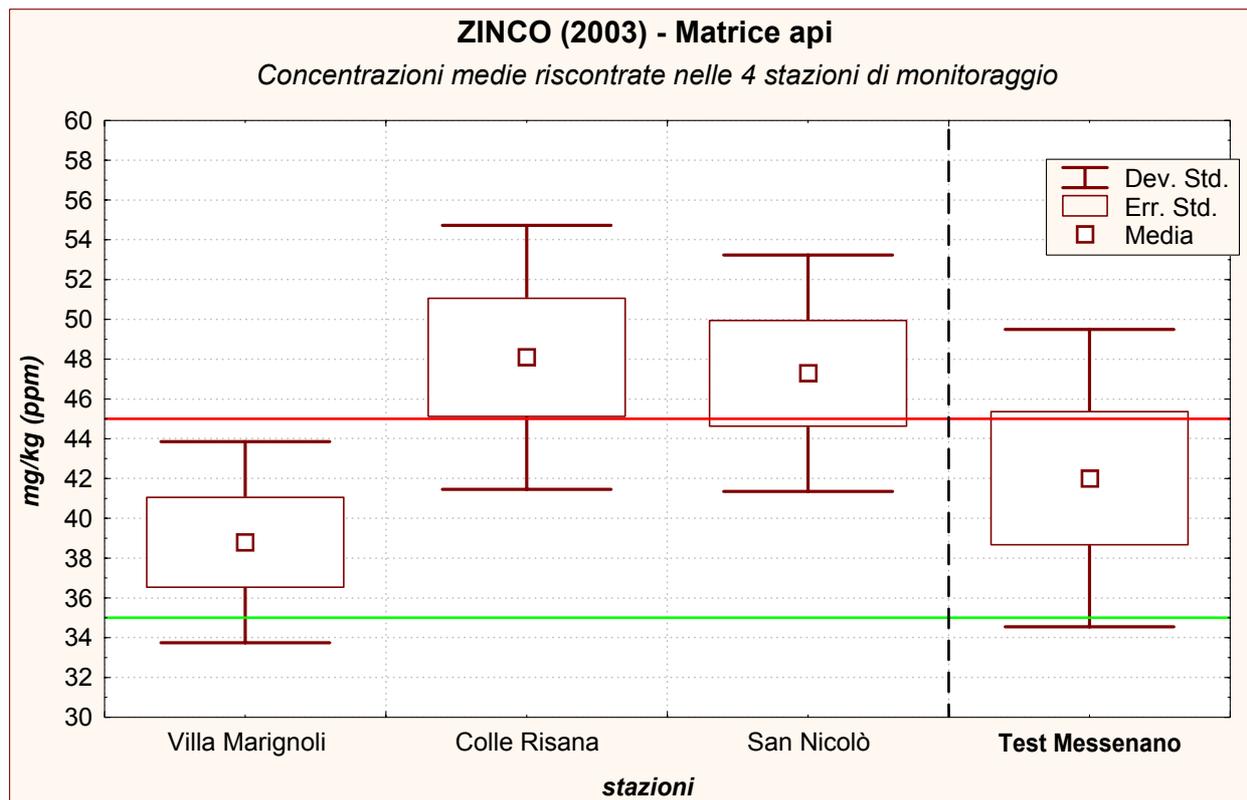


fig. 114

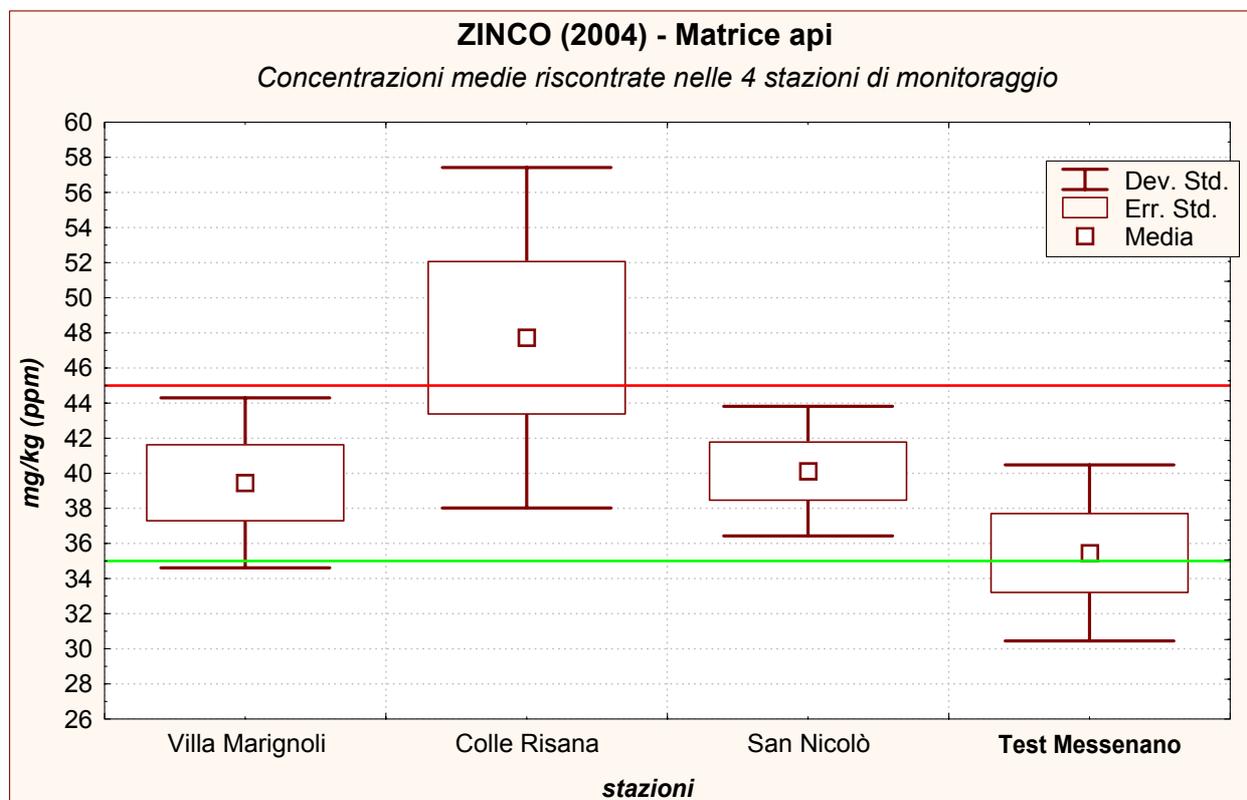


fig. 115

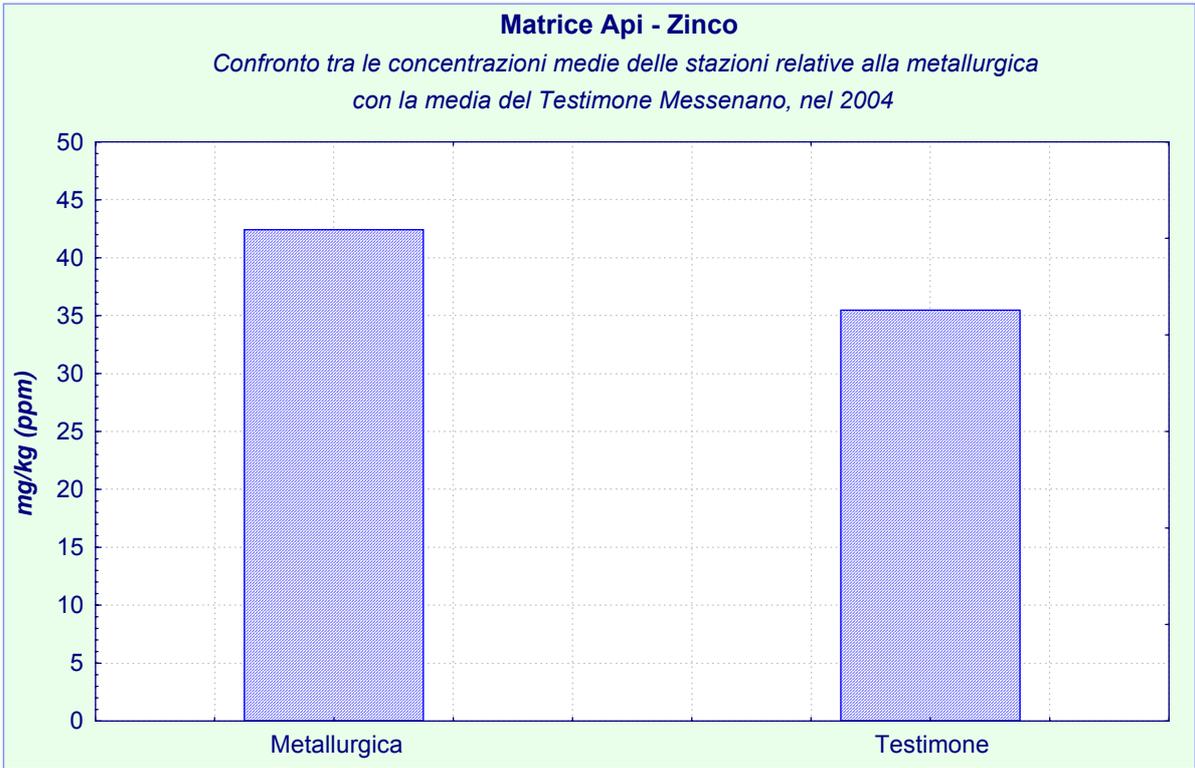


fig. 116

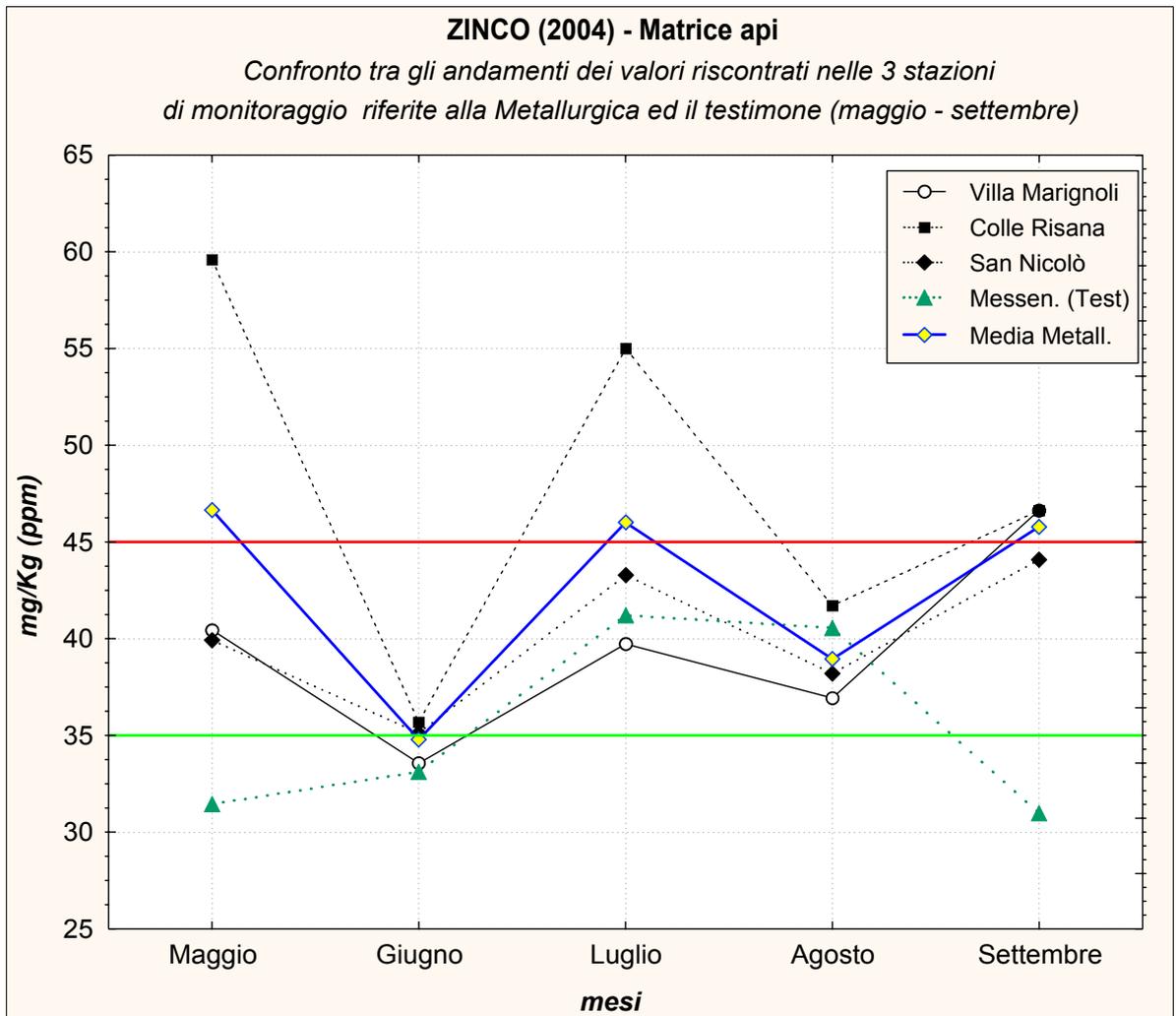


fig. 117

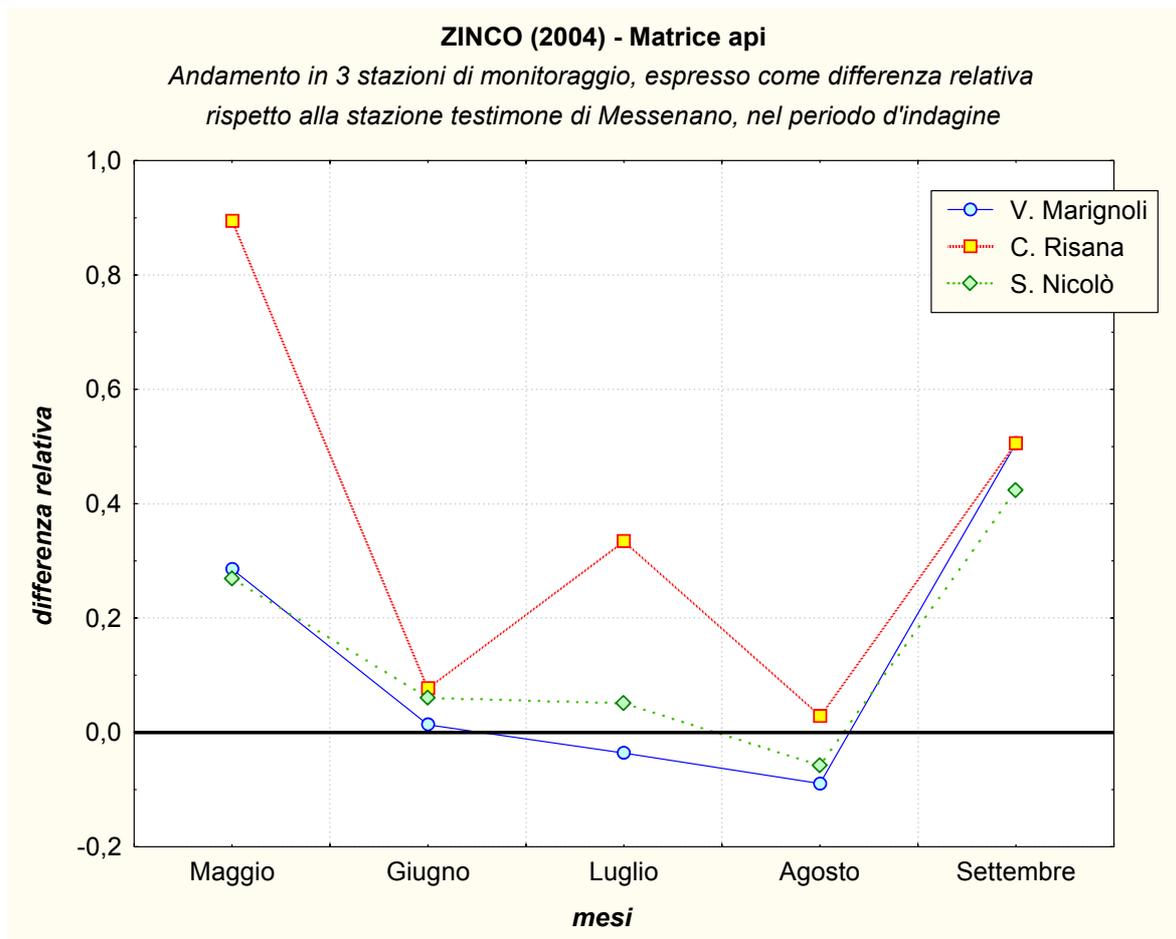


fig. 118

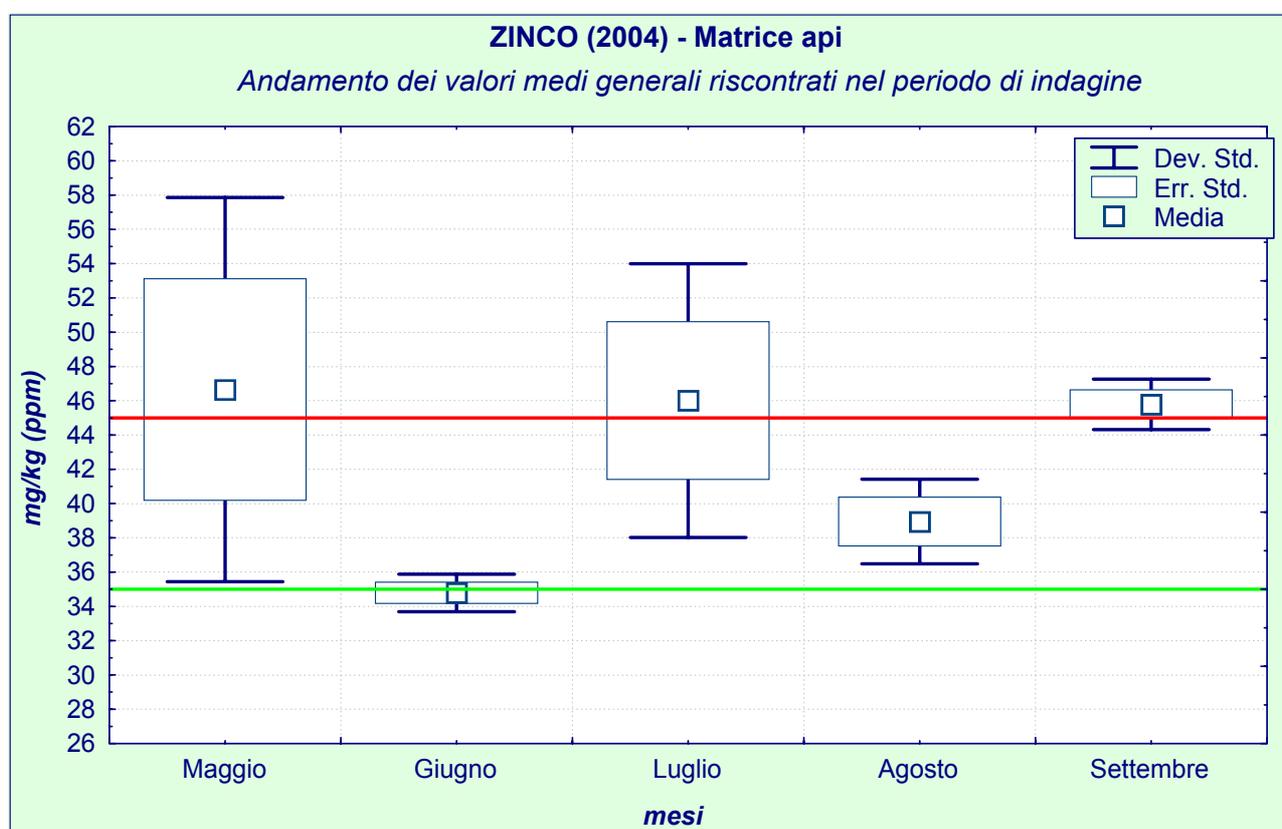


fig. 119

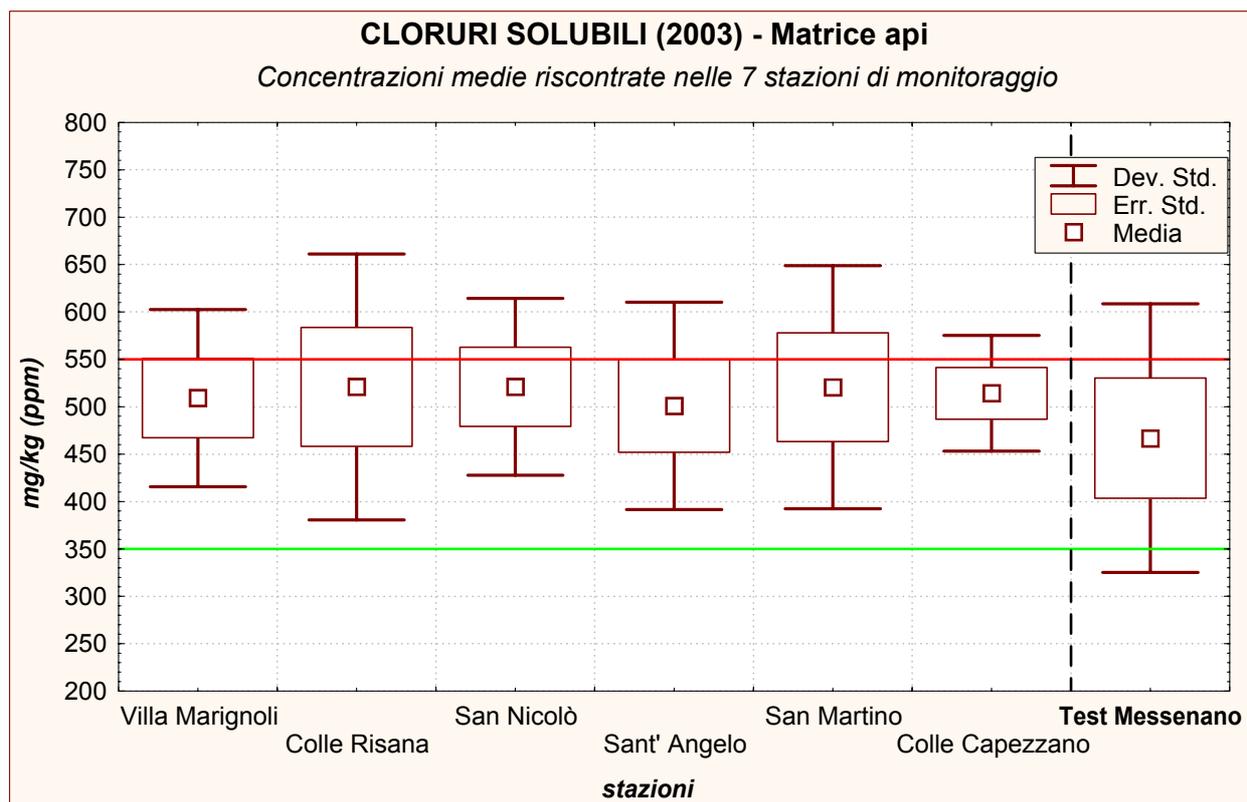


fig. 120

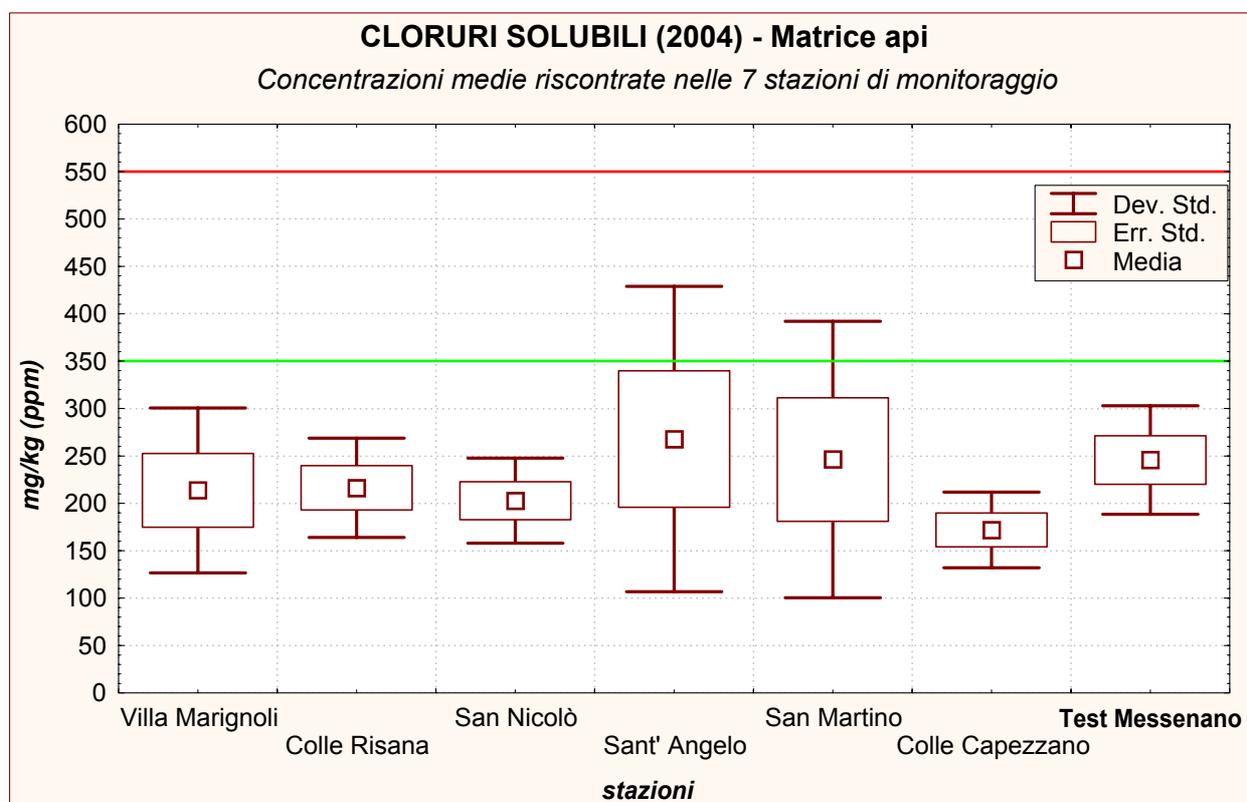


fig. 121

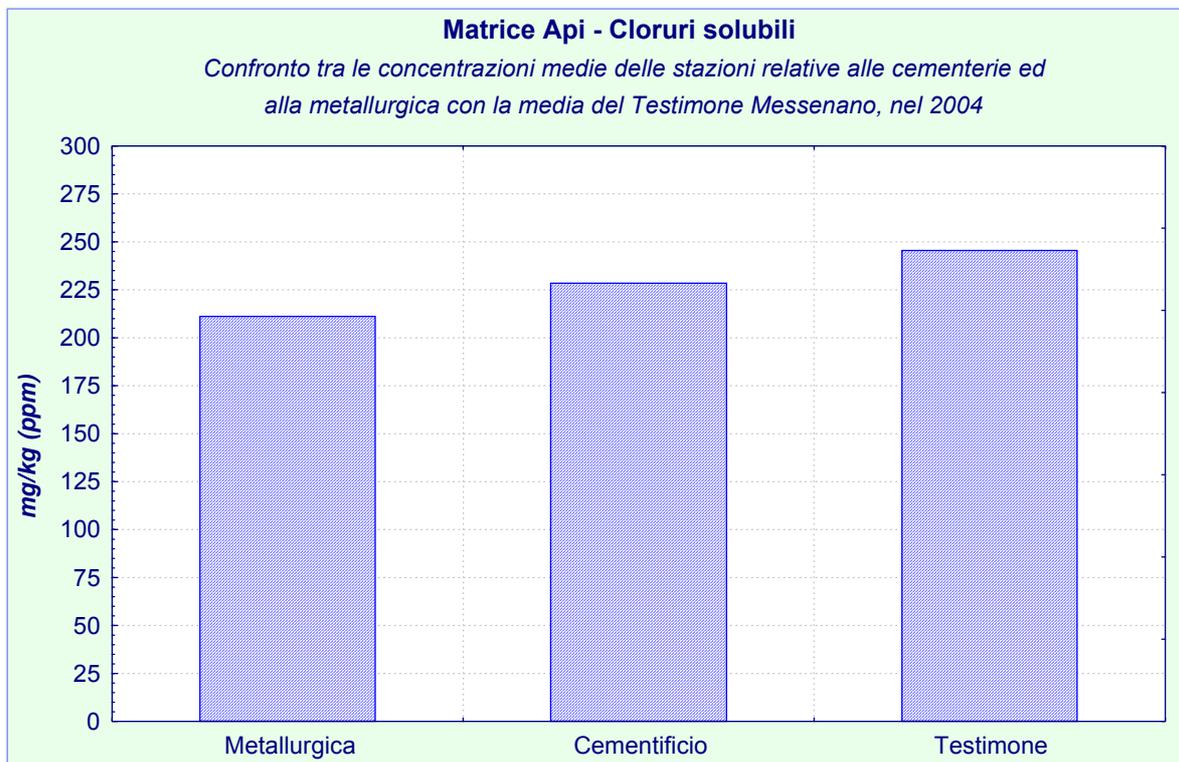


fig. 122

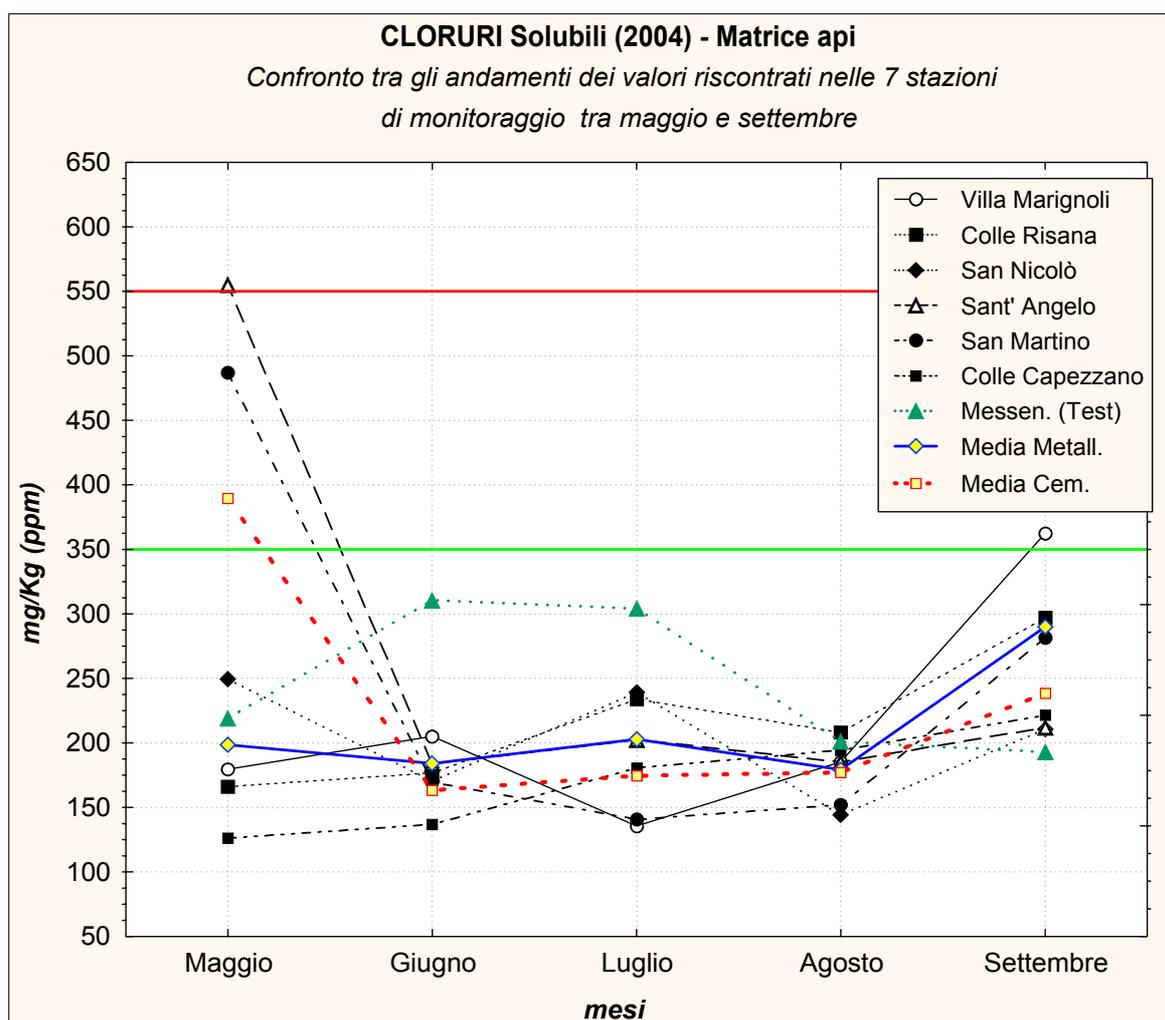


fig. 123

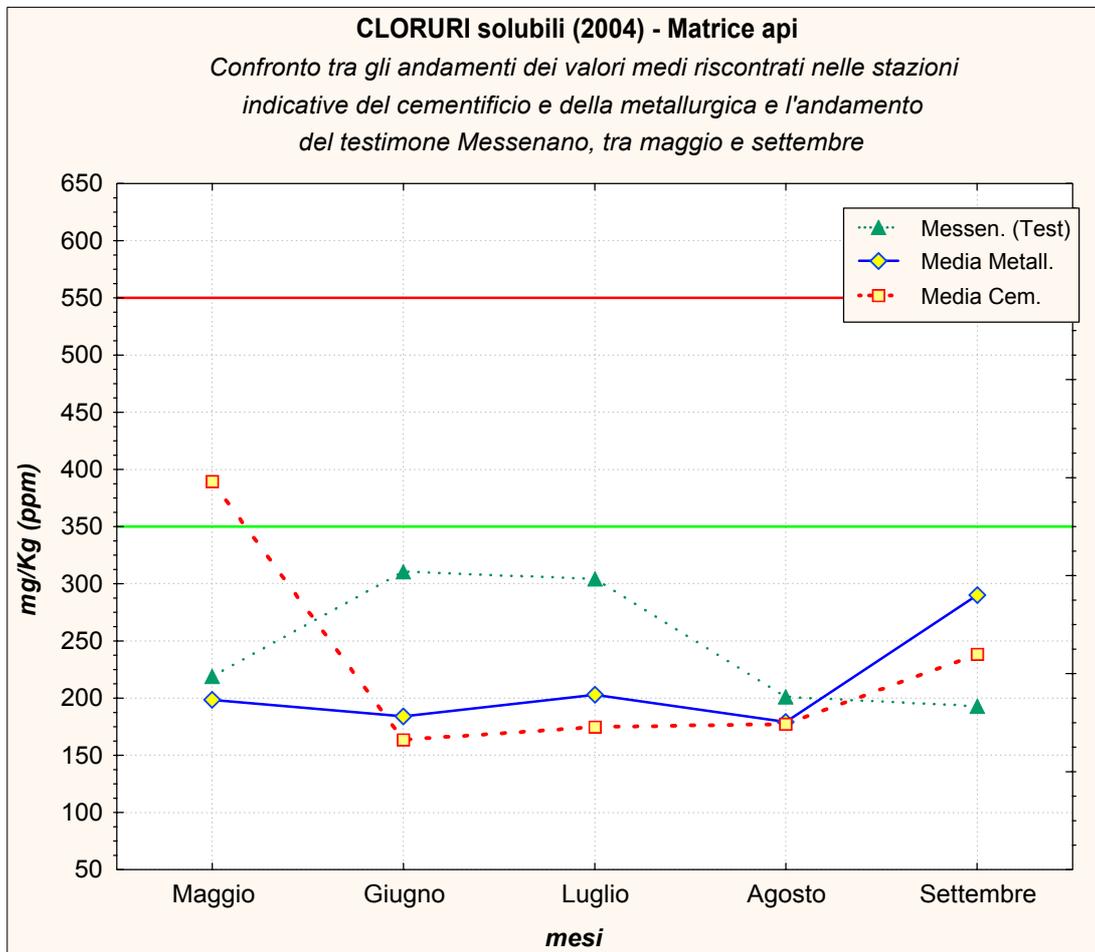


fig. 124

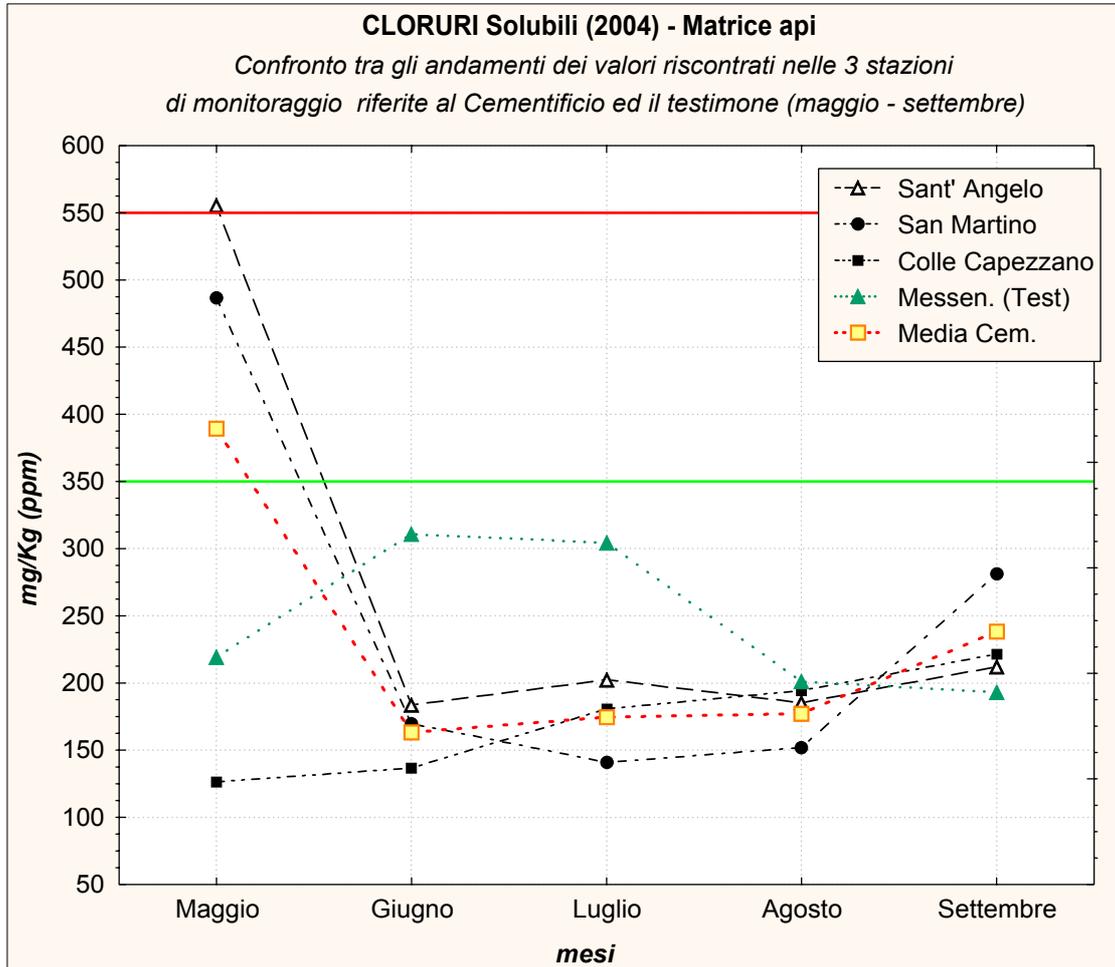


fig. 125

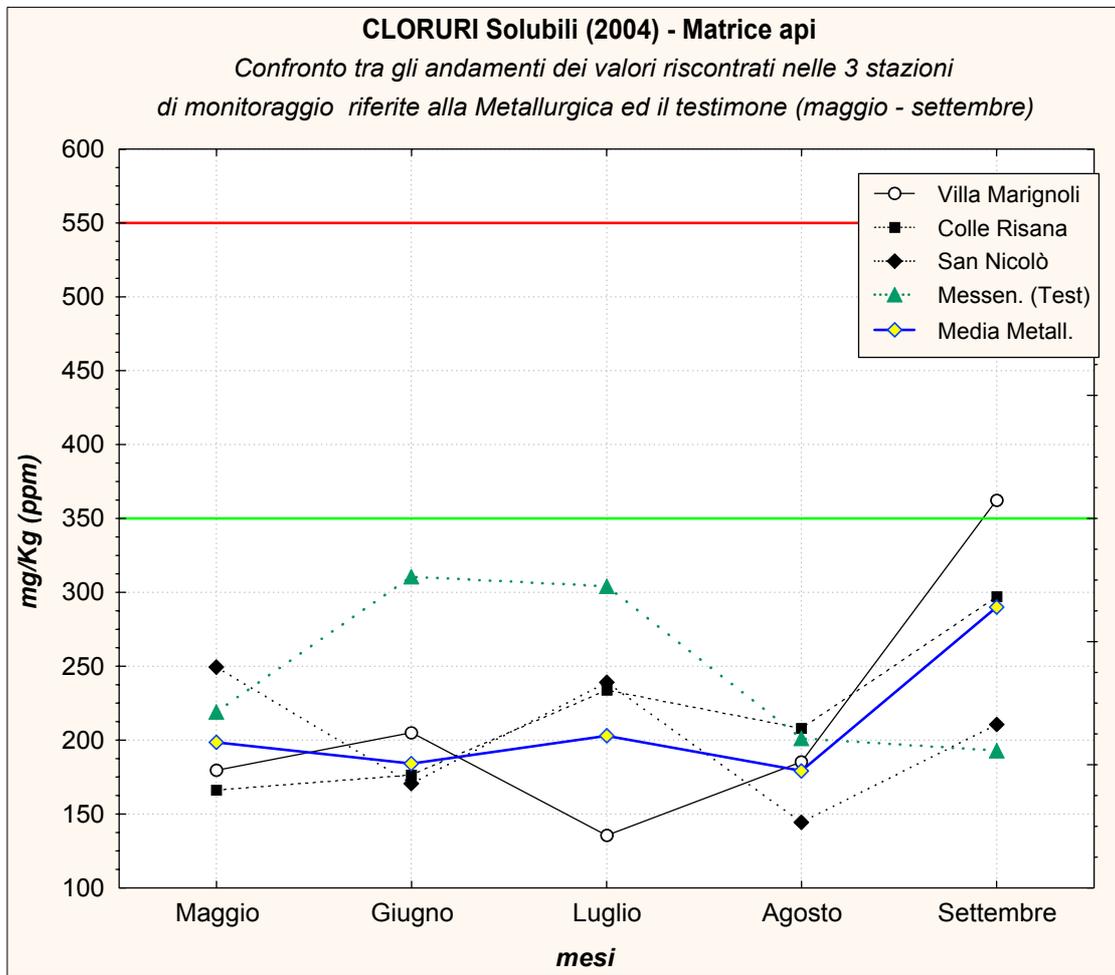


fig. 126

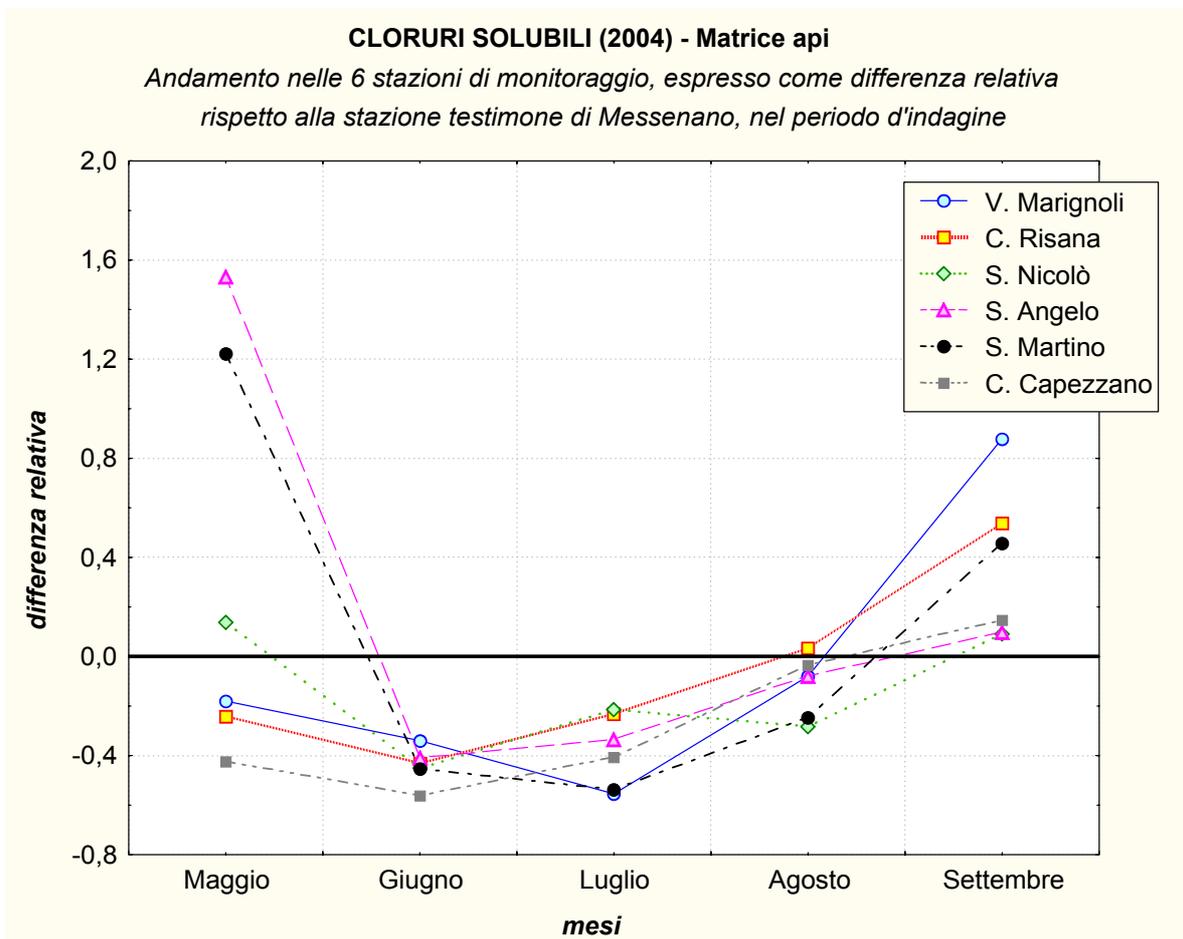


fig. 127

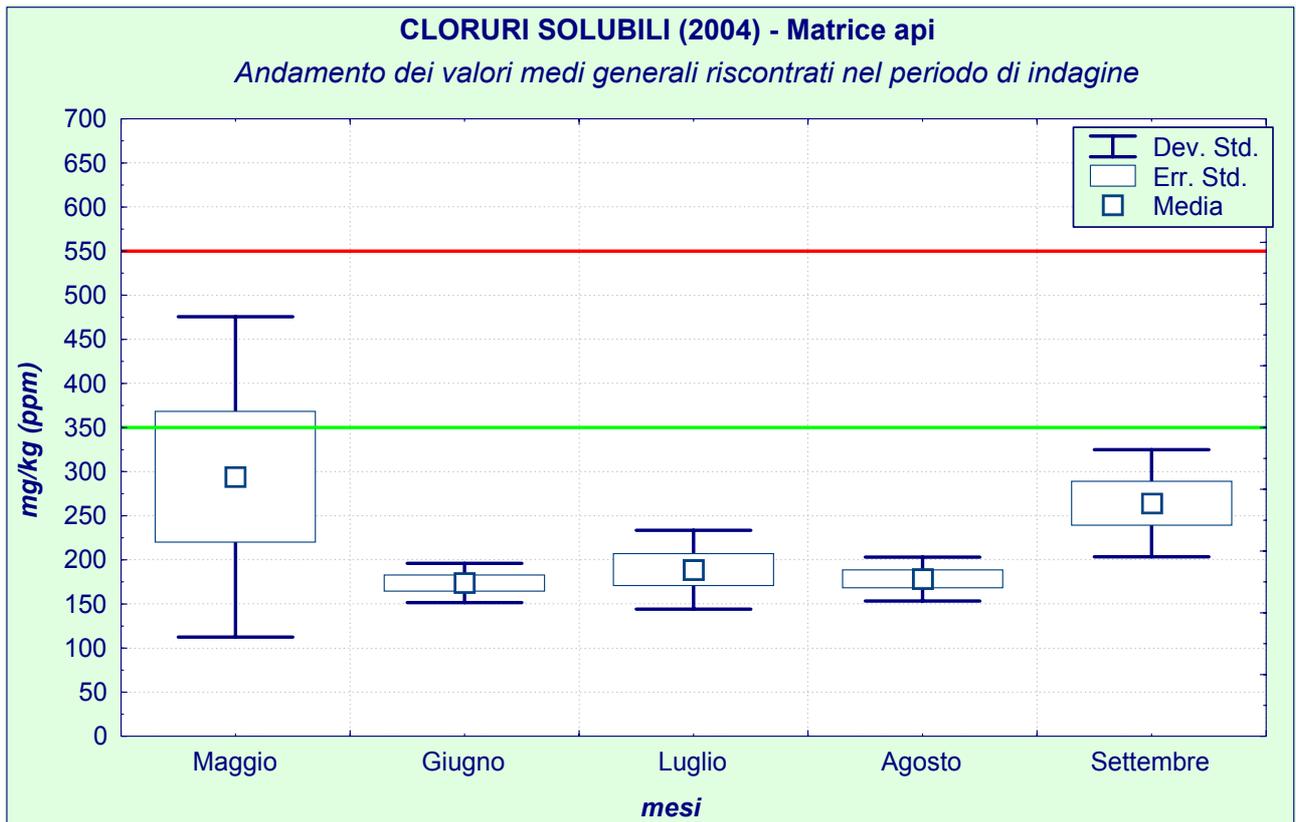


fig. 128

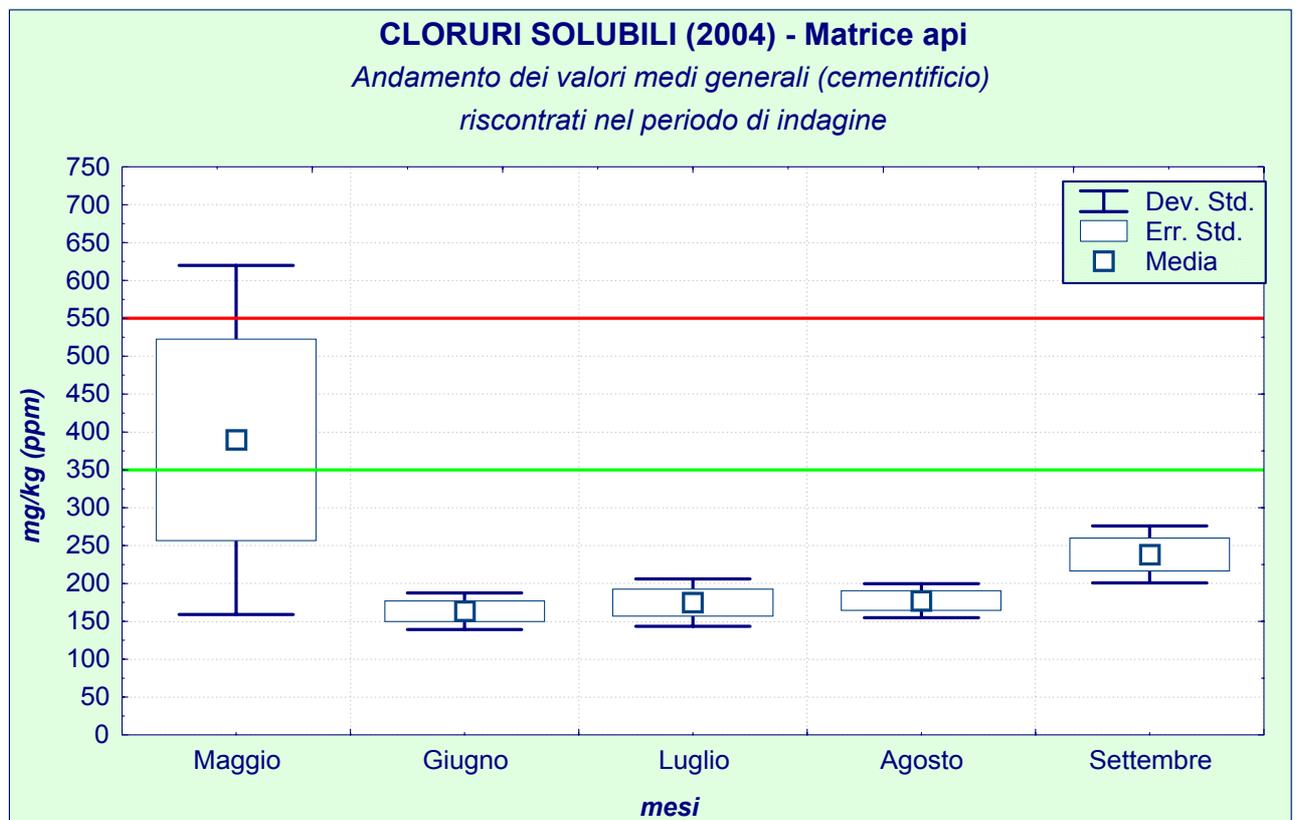


fig. 129

CLORURI SOLUBILI (2004) - Matrice api

Andamento dei valori medi generali (metallurgica)
riscontrati nel periodo di indagine

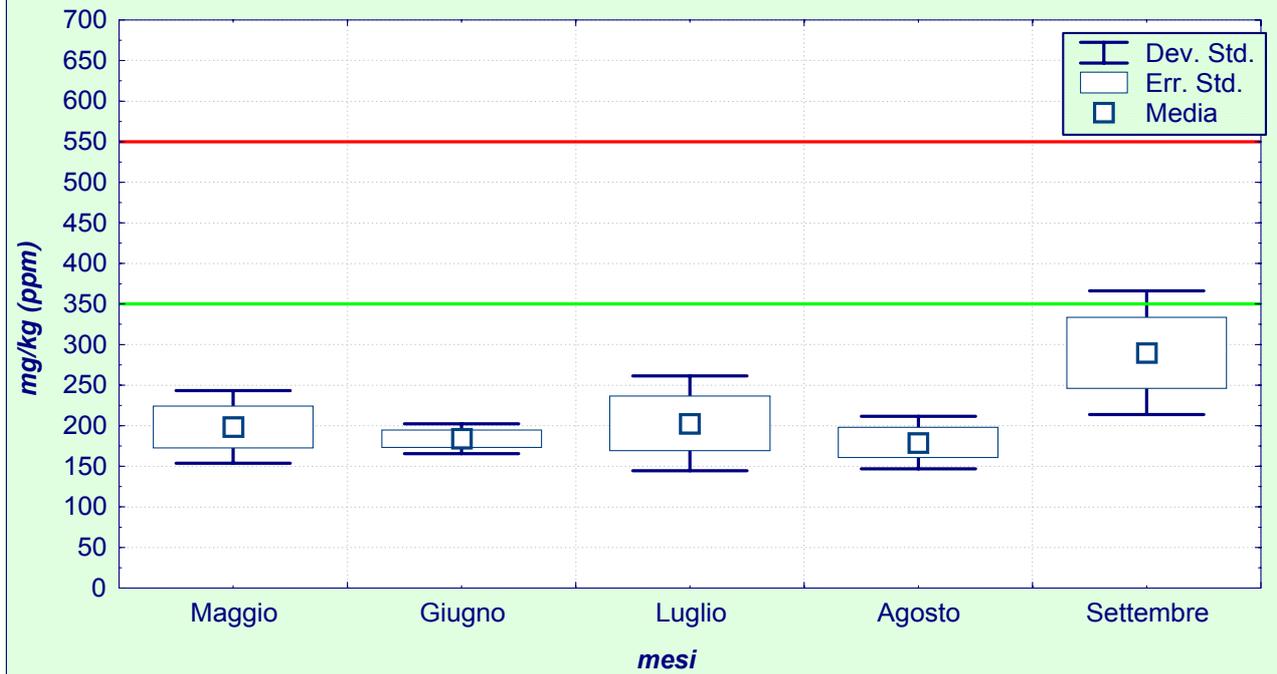


fig. 130

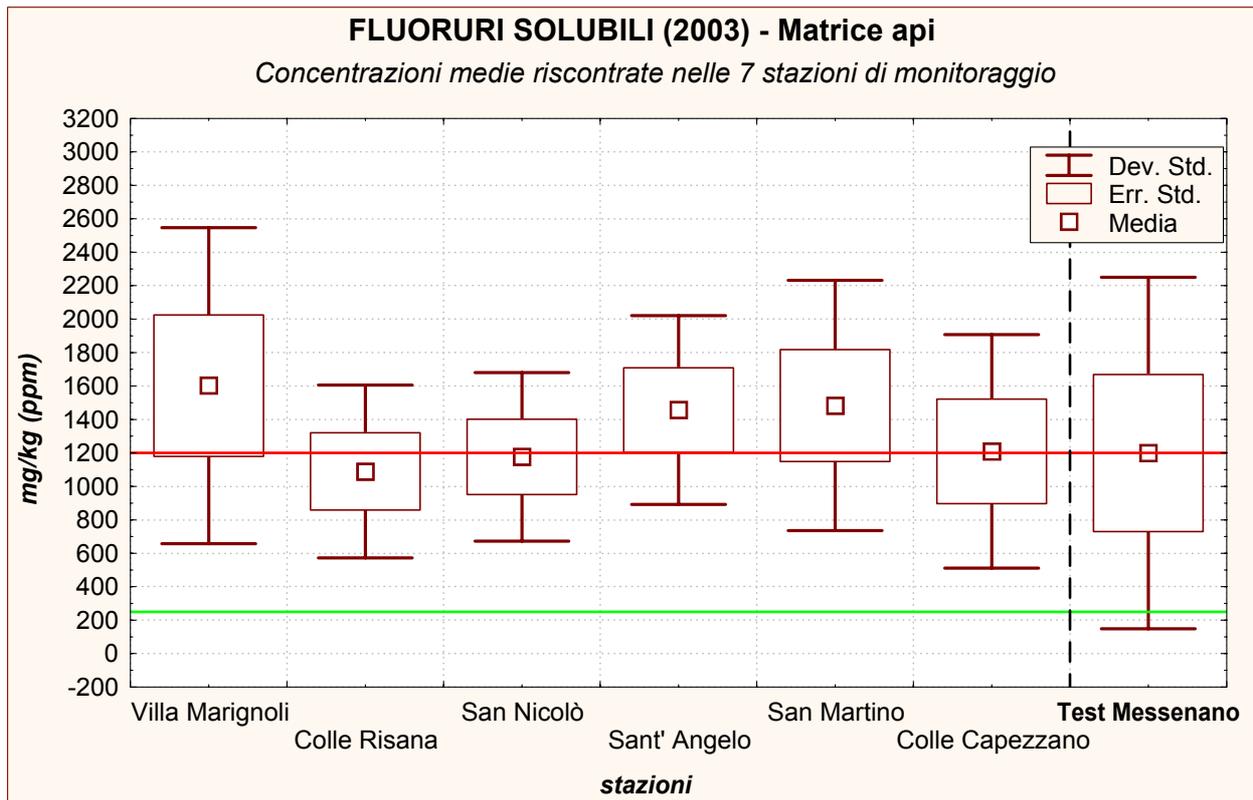


fig. 131

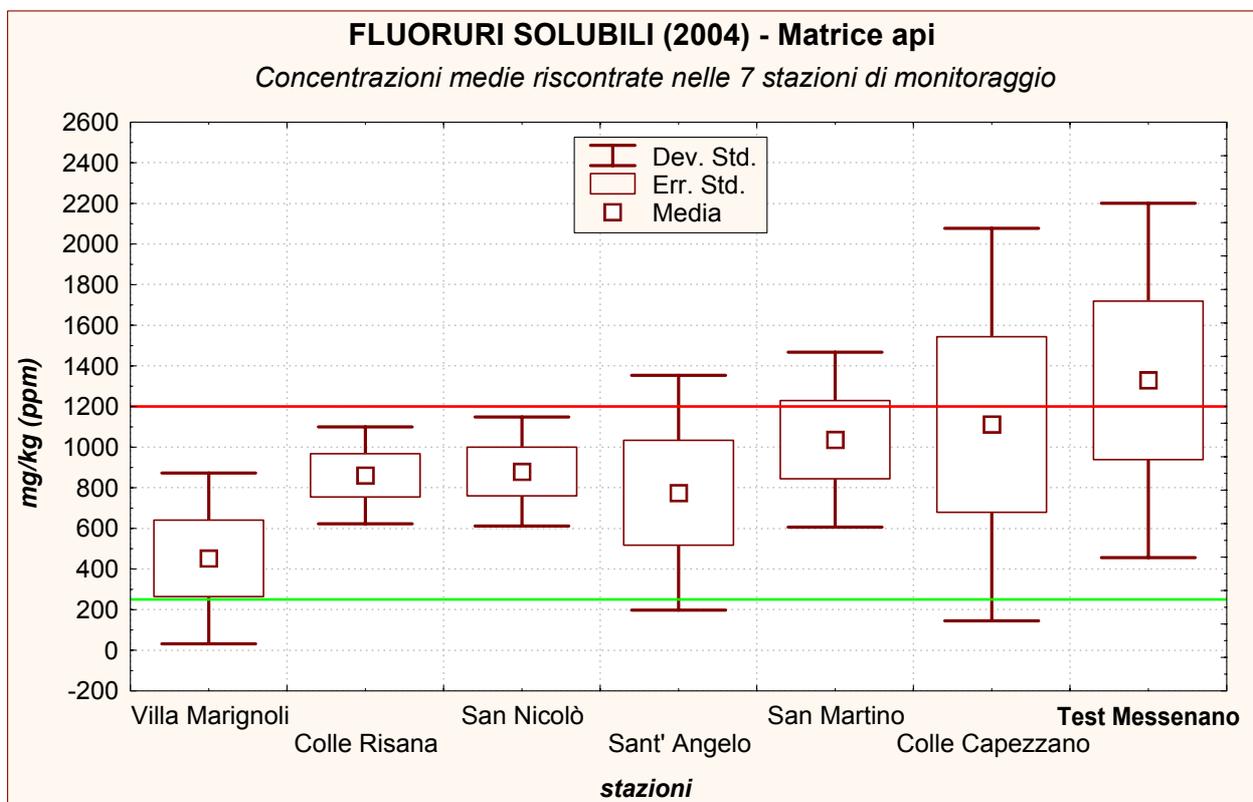


fig. 132

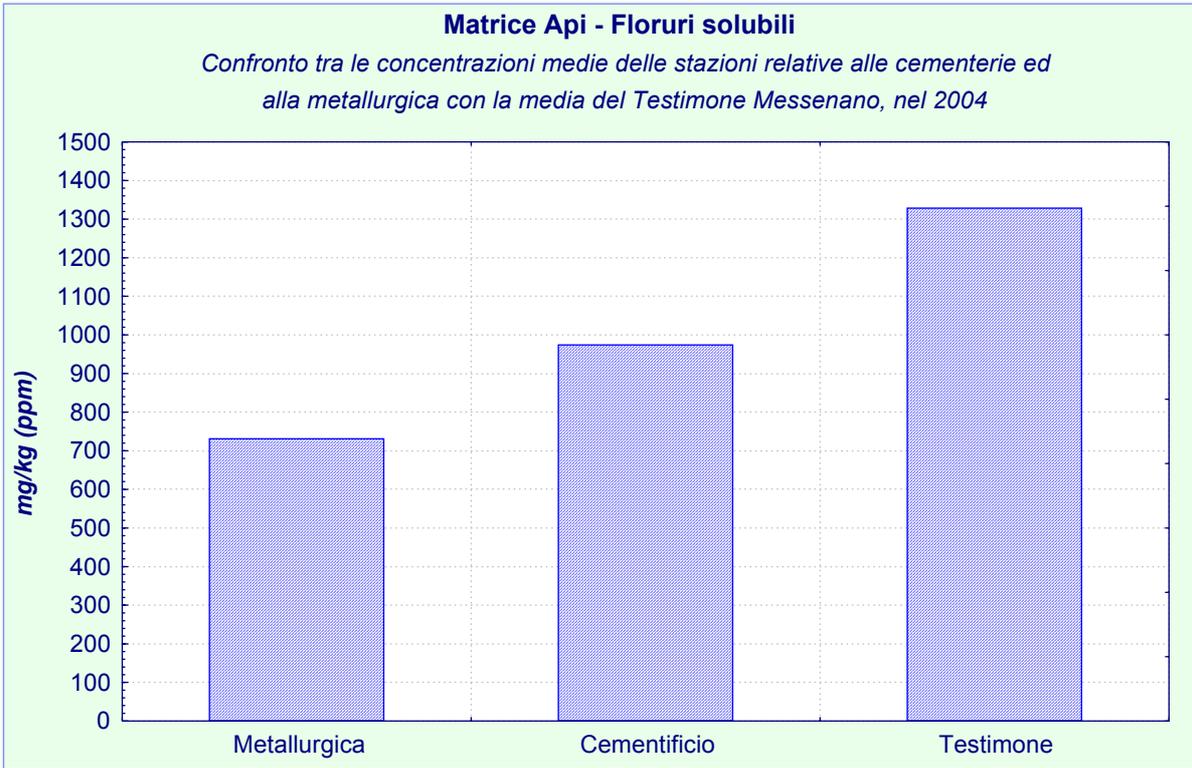


fig. 133

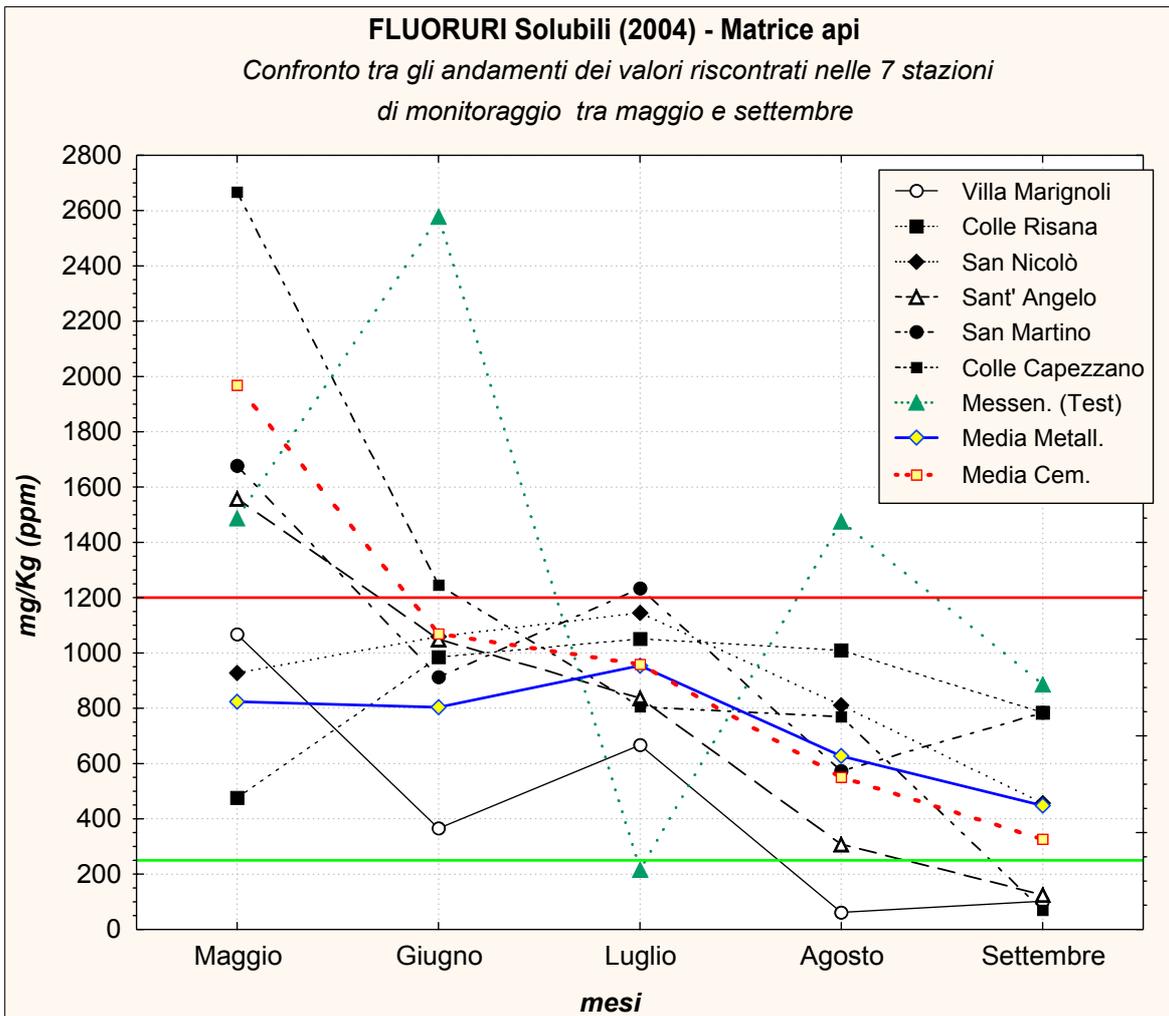


fig. 134

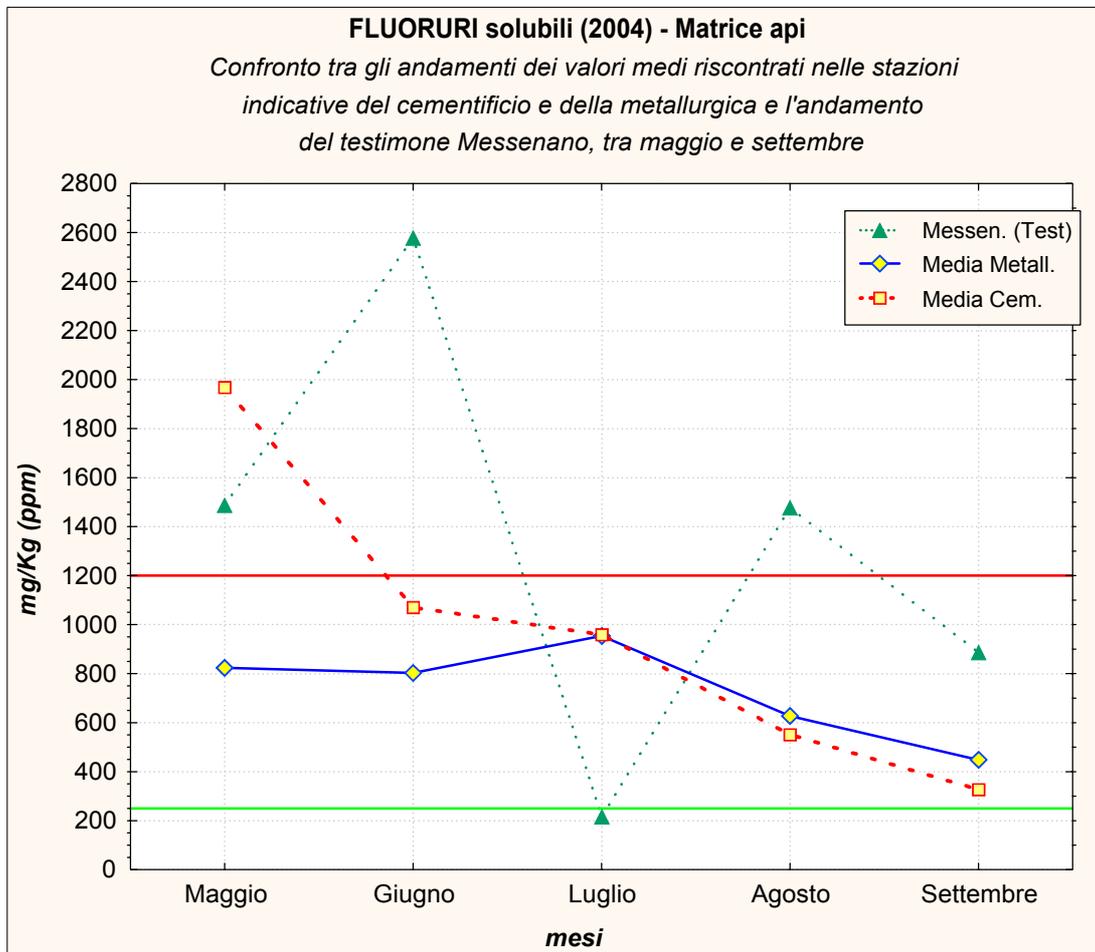


fig. 135

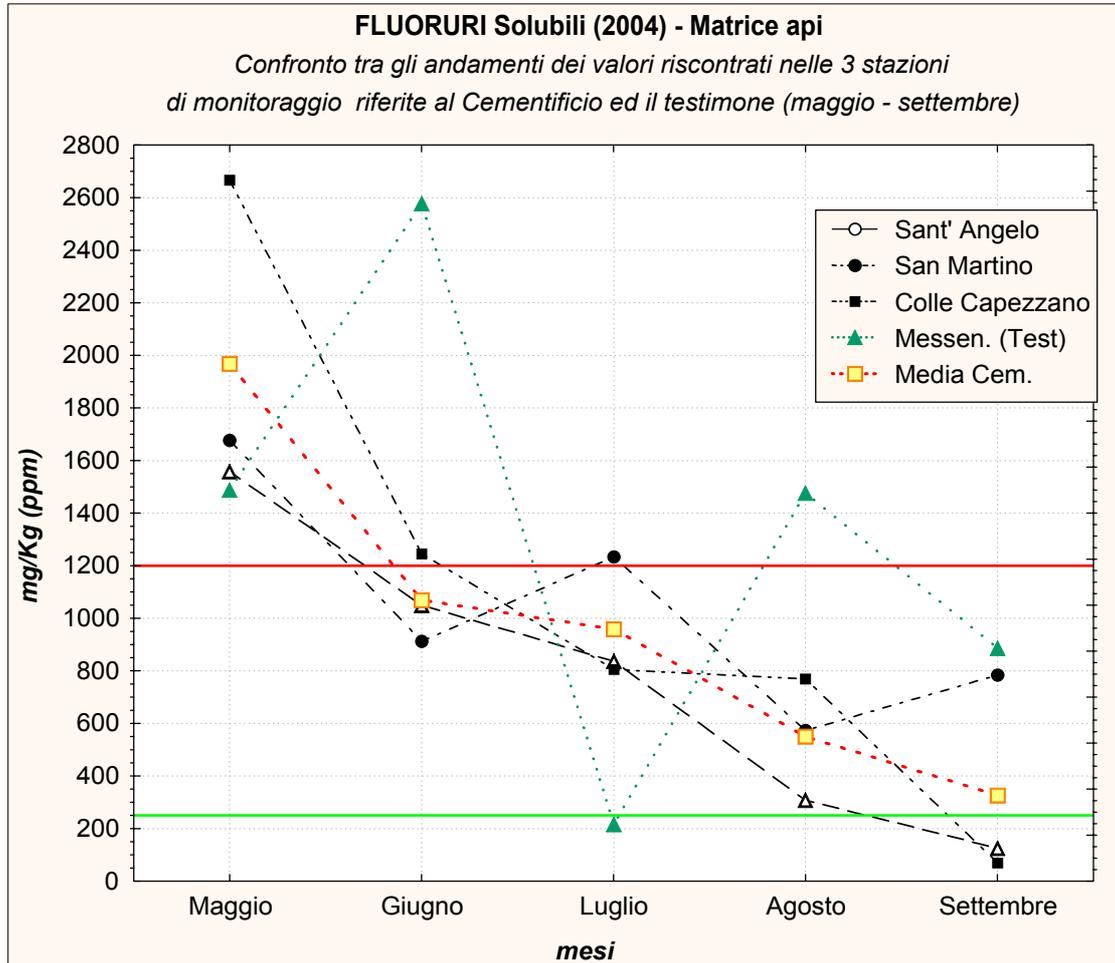


fig. 136

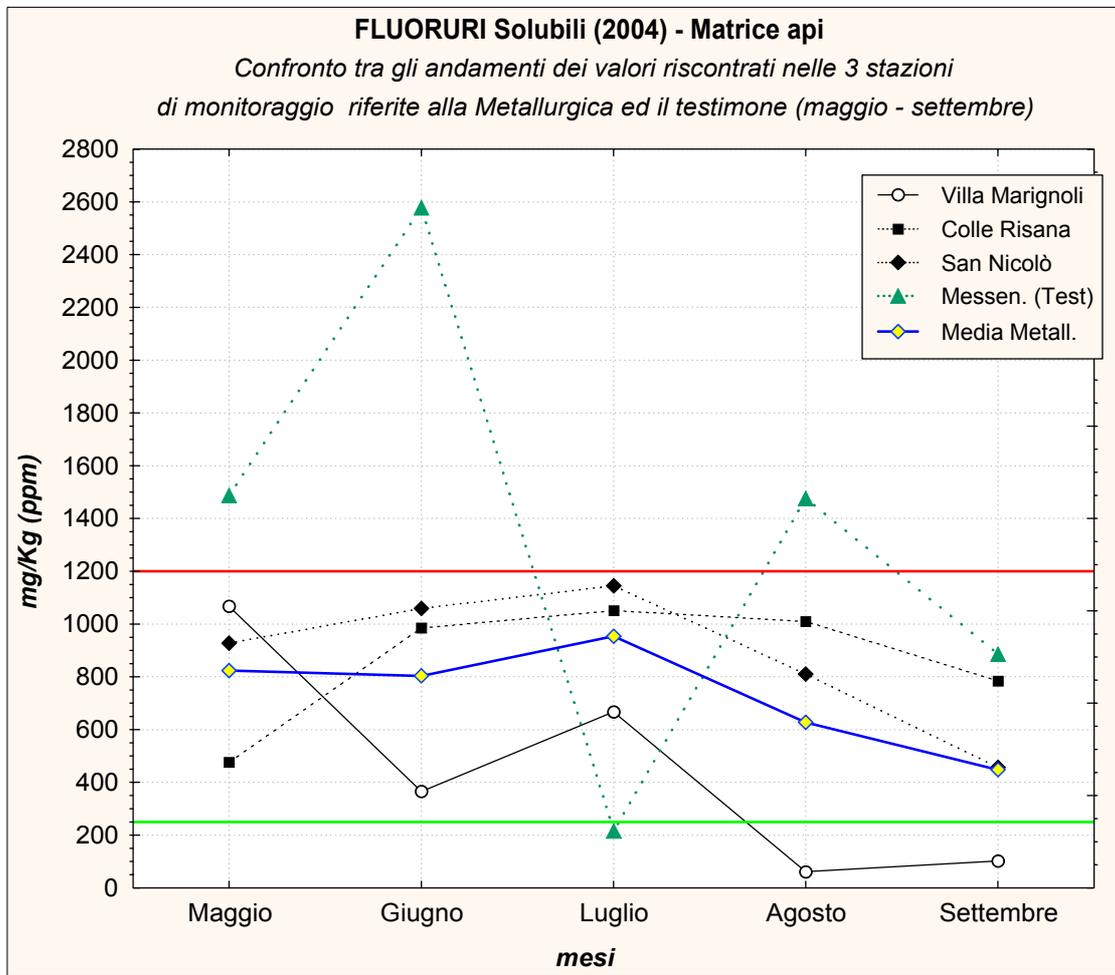


fig. 137

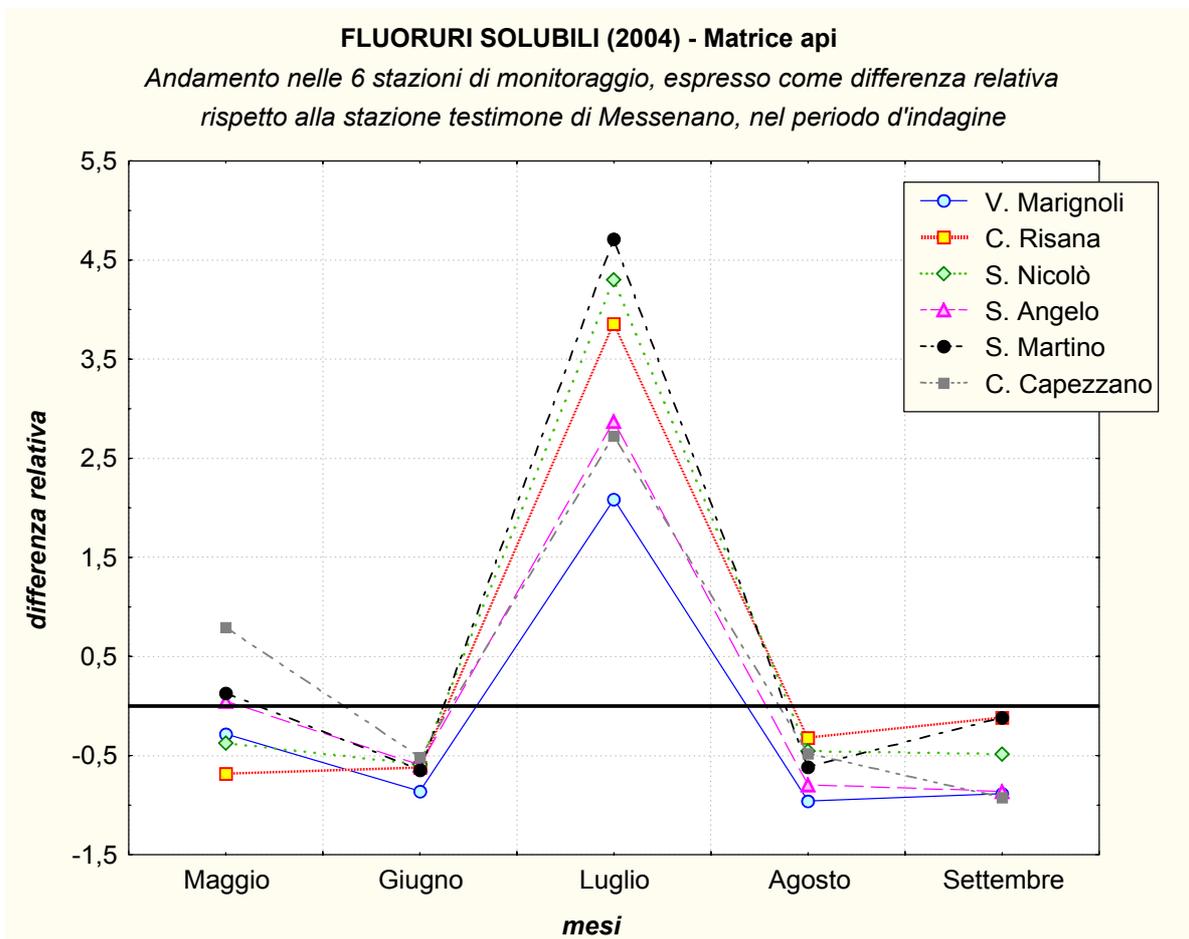


fig. 138

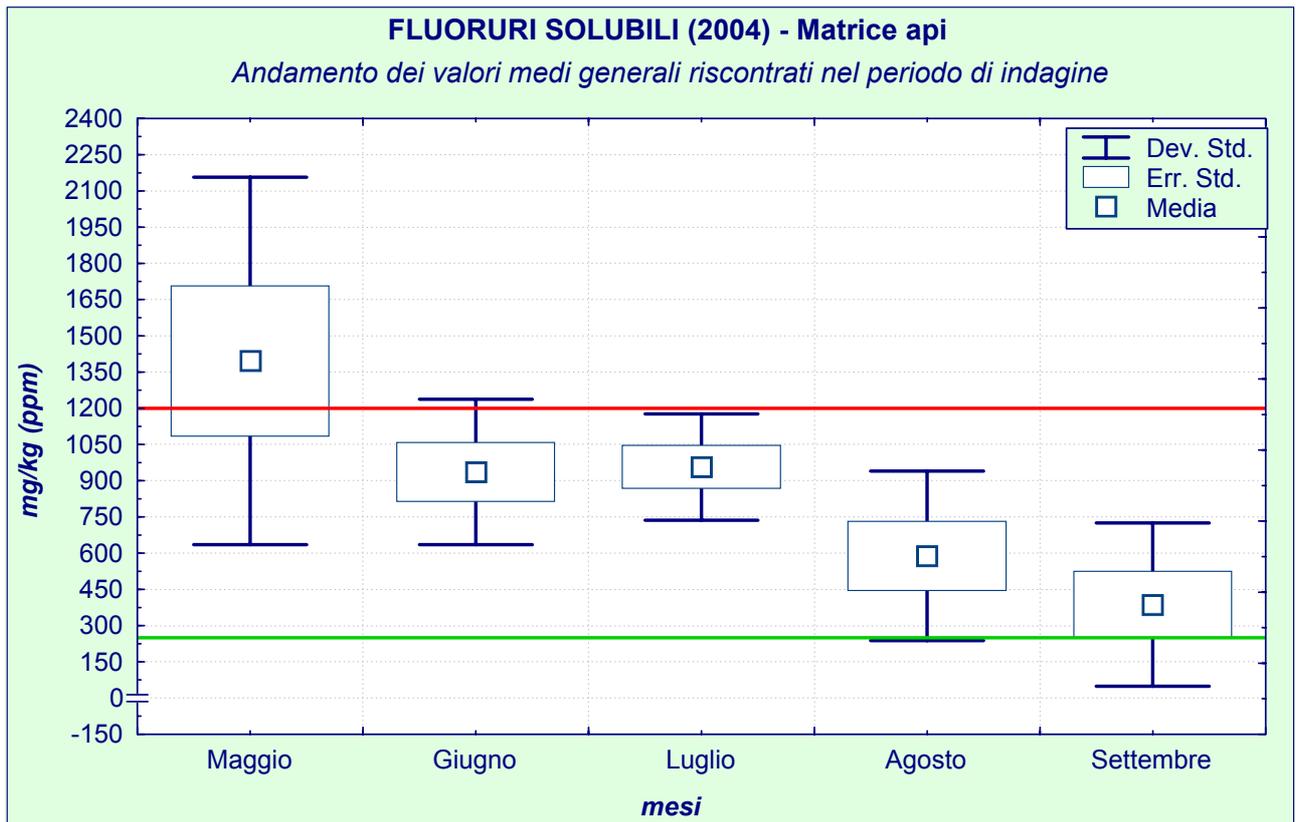


fig. 139

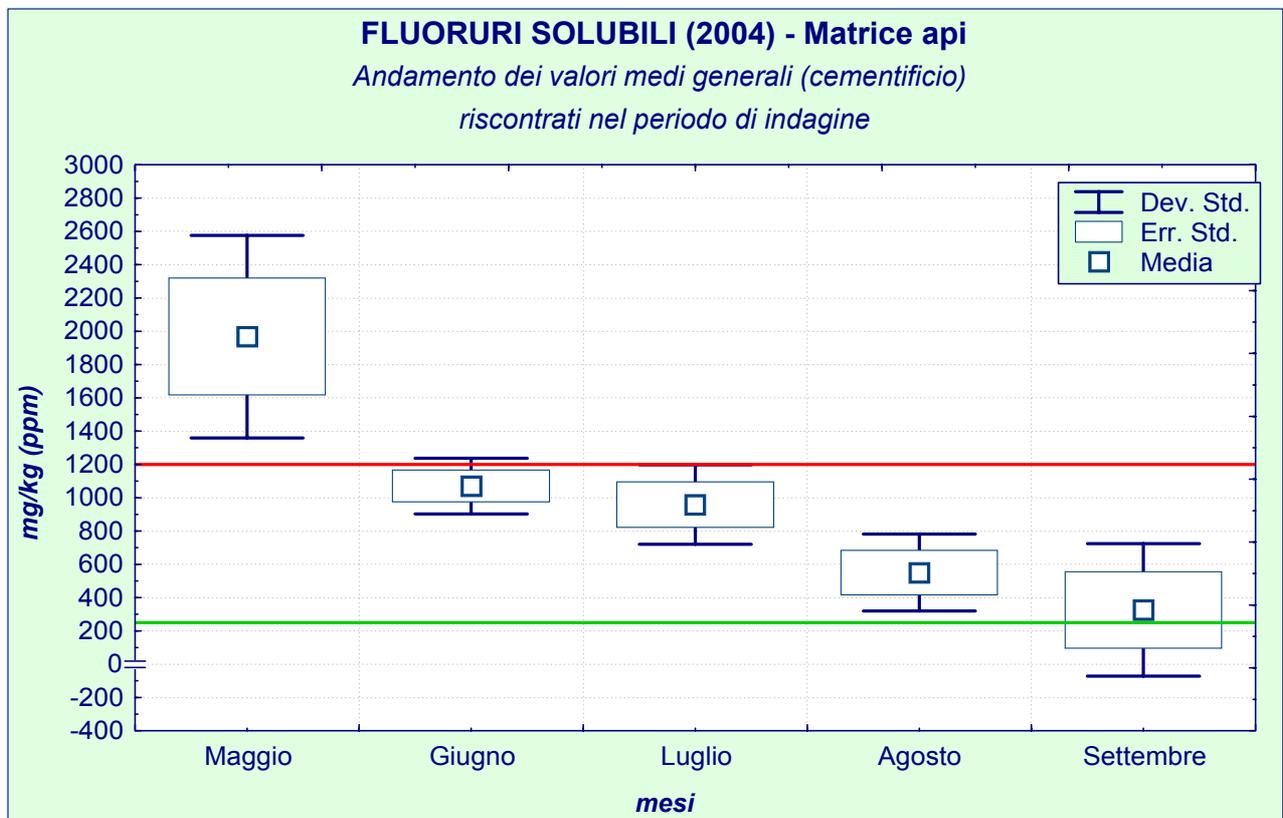


fig. 140

FLUORURI SOLUBILI (2004) - Matrice api

Andamento dei valori medi generali (metallurgica)

riscontrati nel periodo di indagine

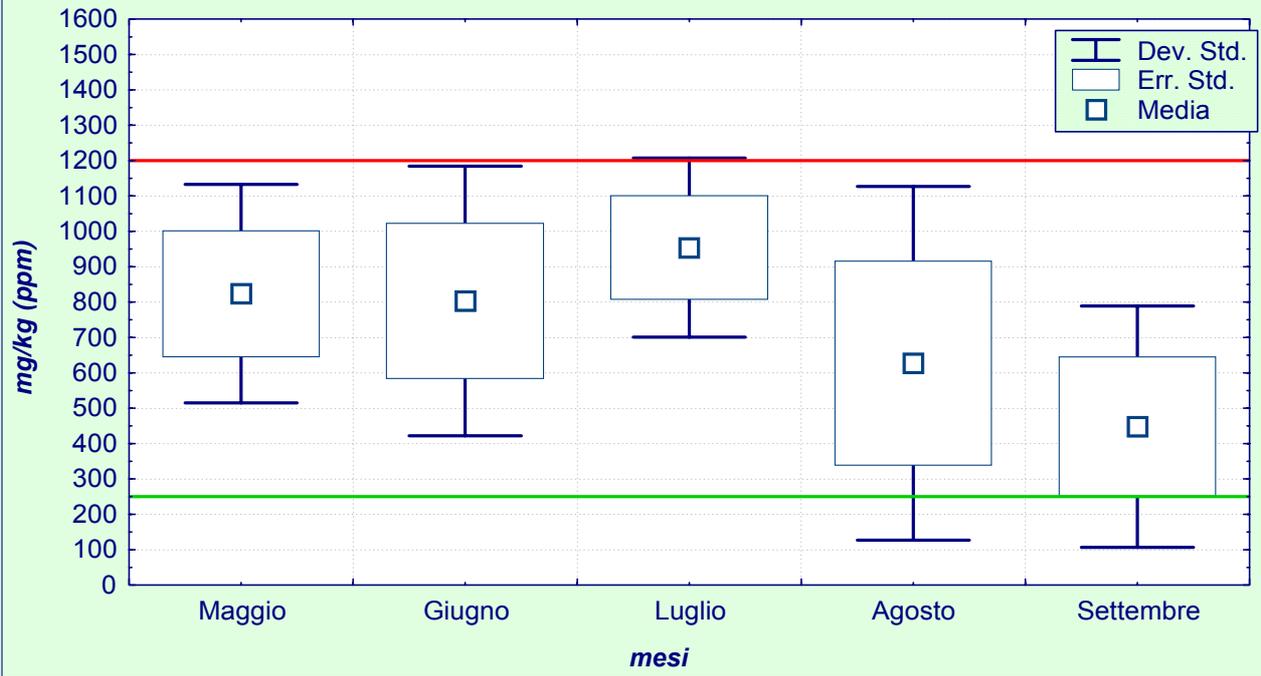


fig. 141

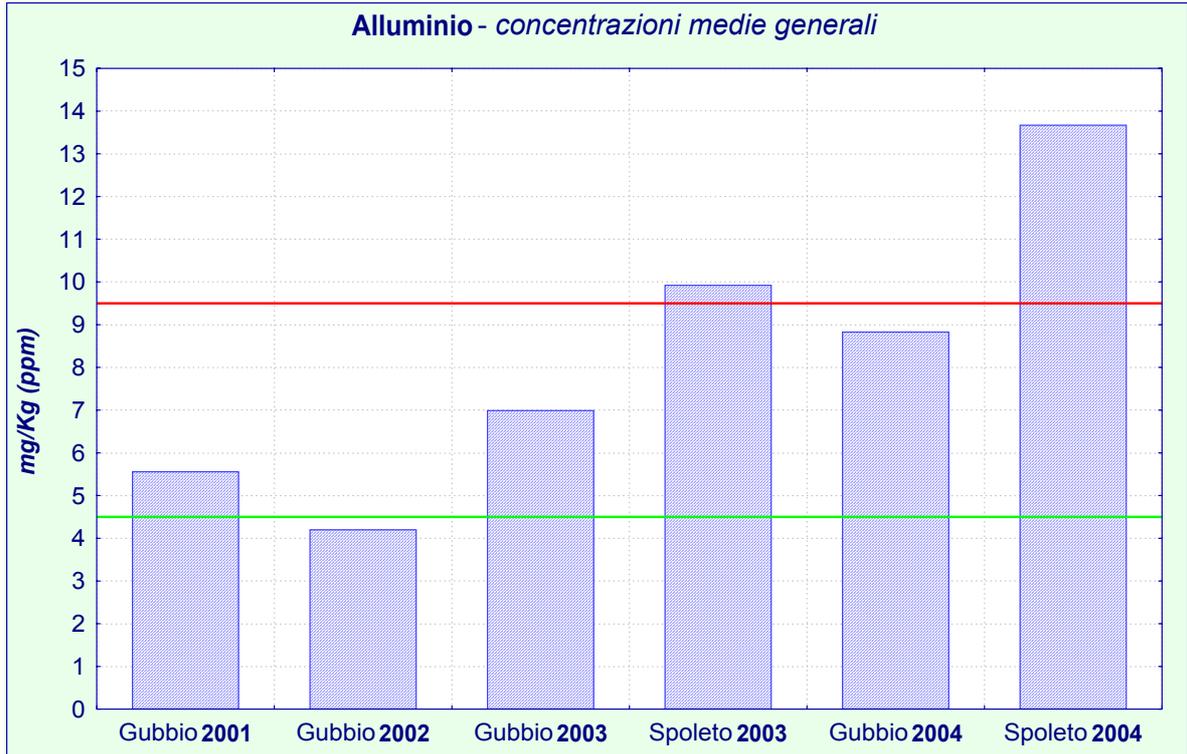


fig. 142

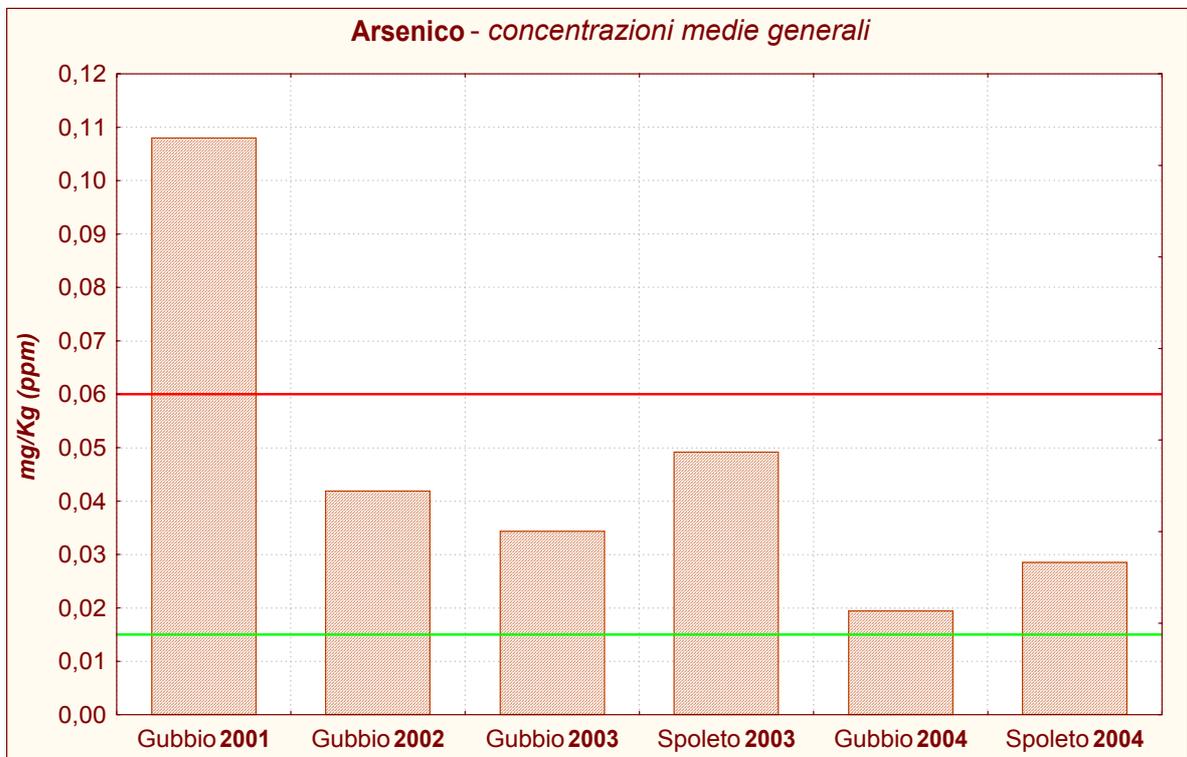


fig. 143

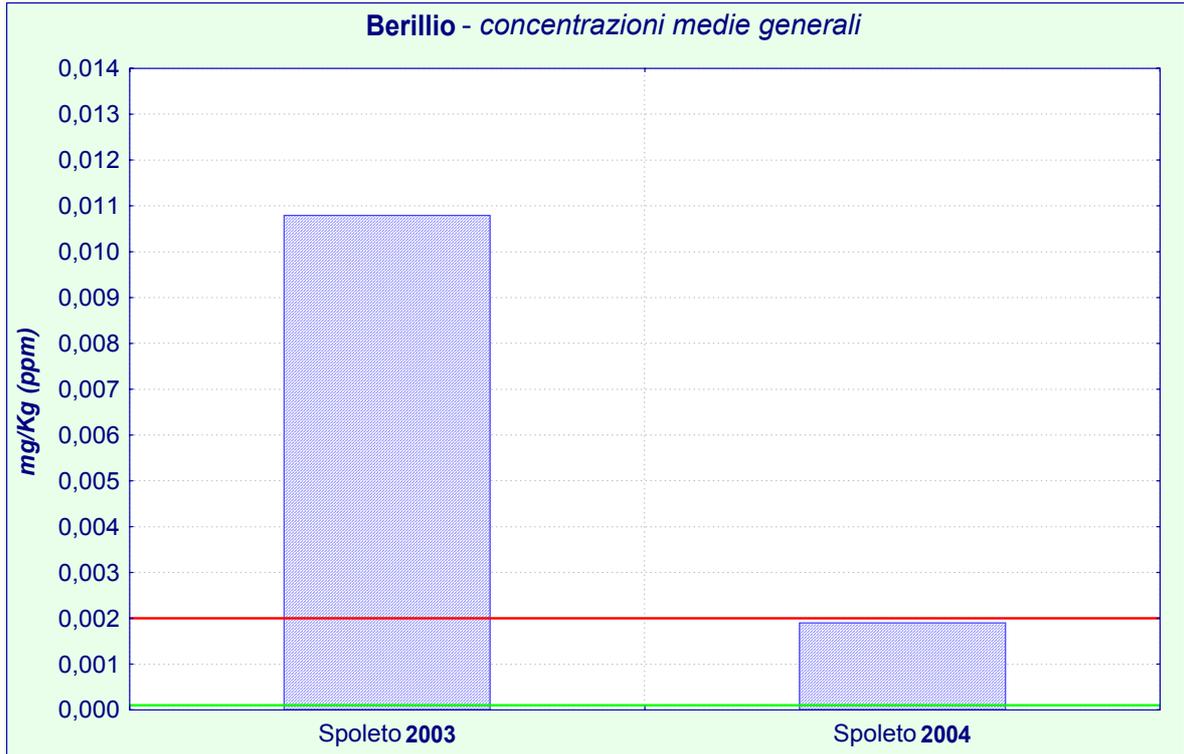


fig. 144

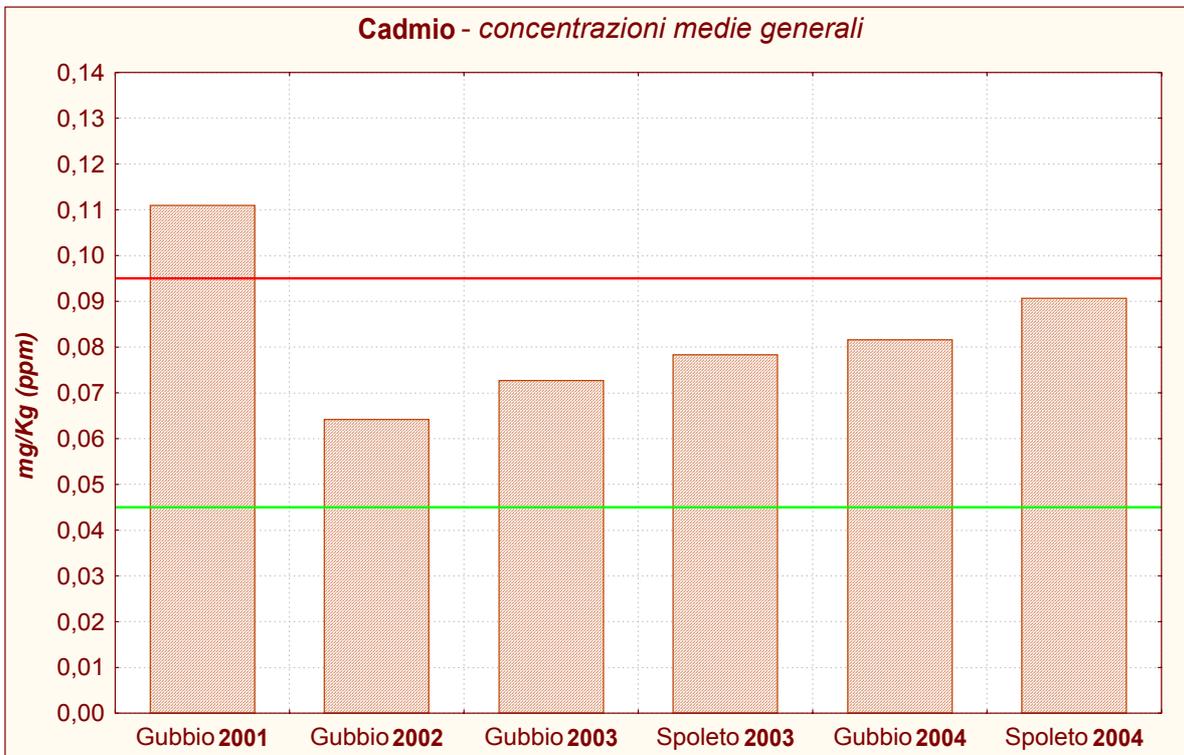


fig. 145

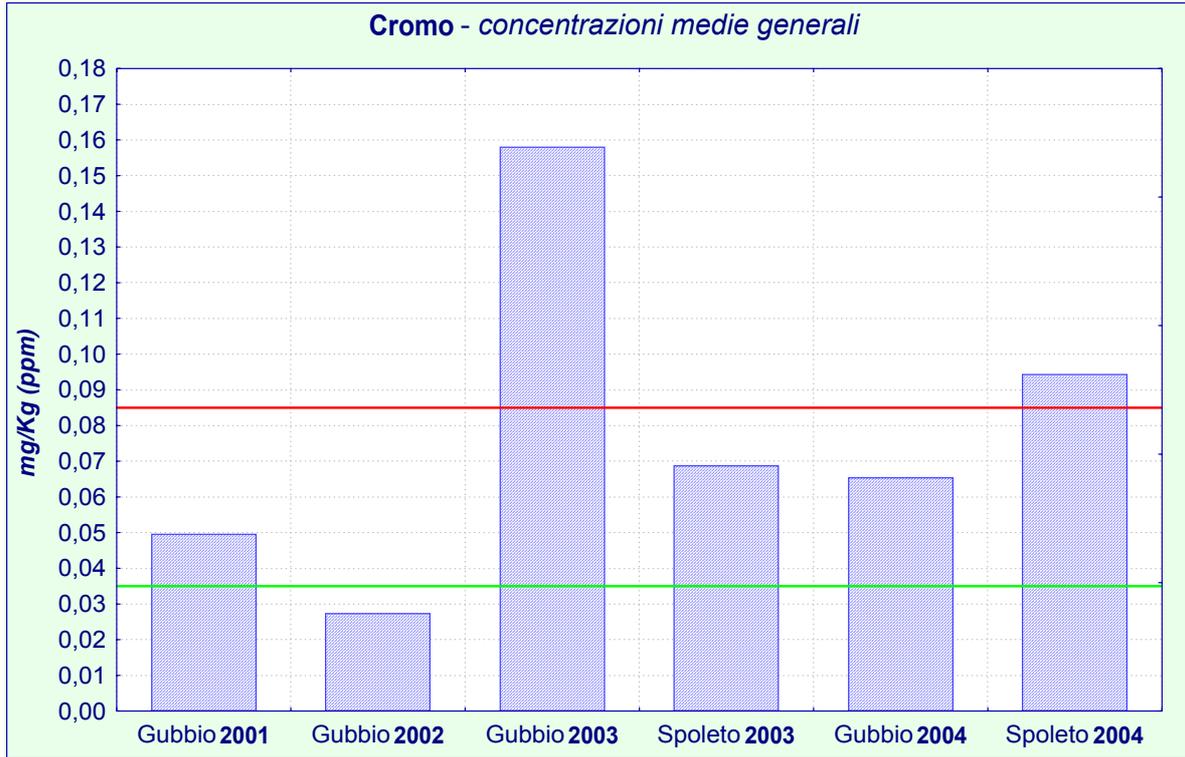


fig. 146

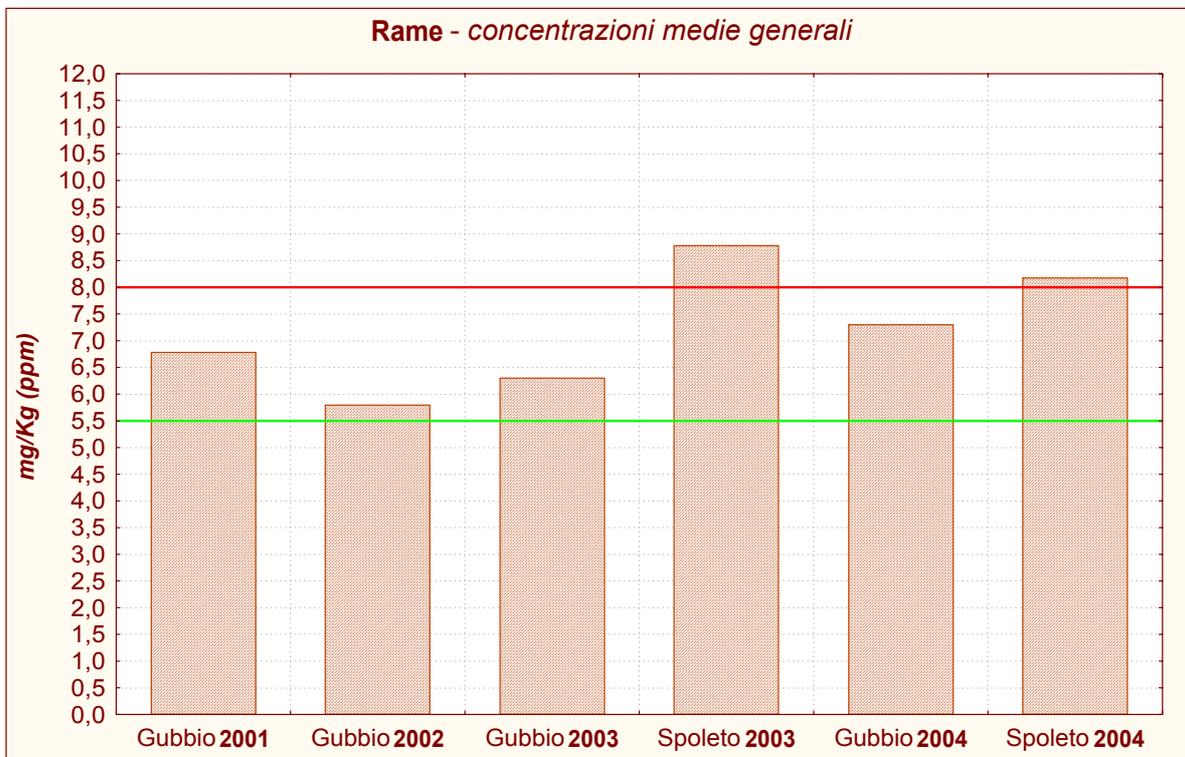


fig. 147

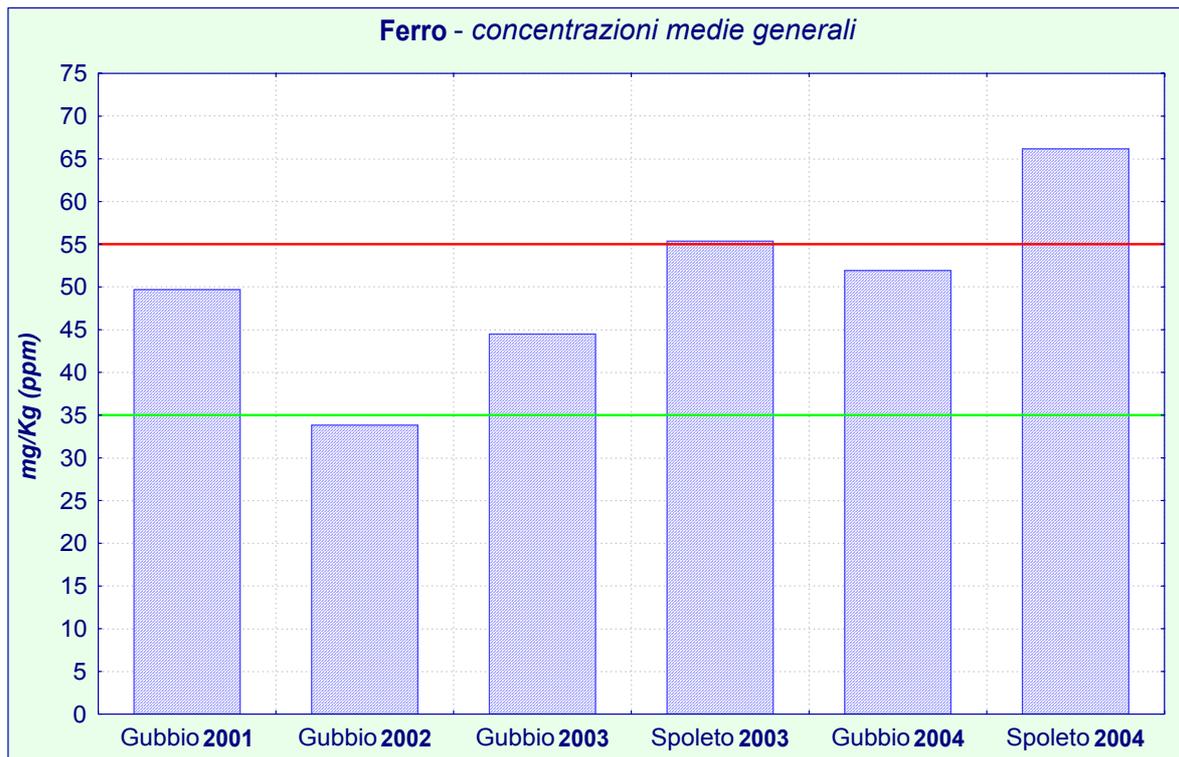


fig. 148

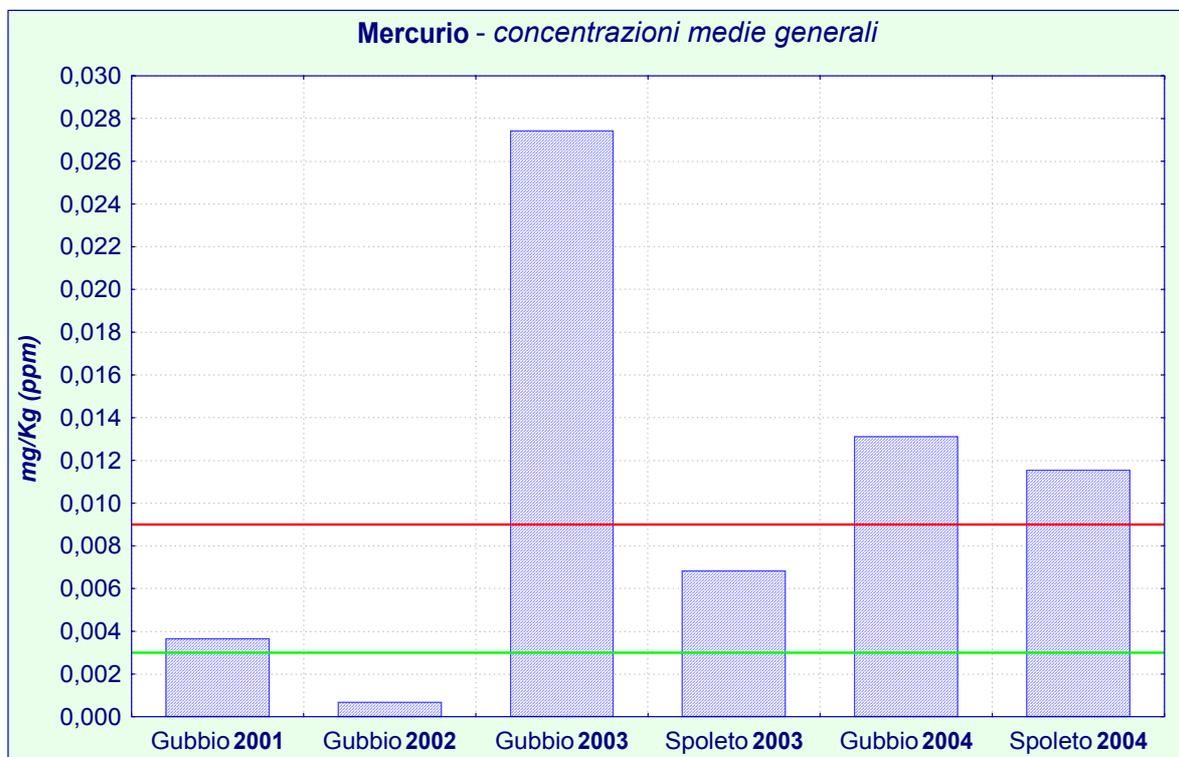


fig. 149

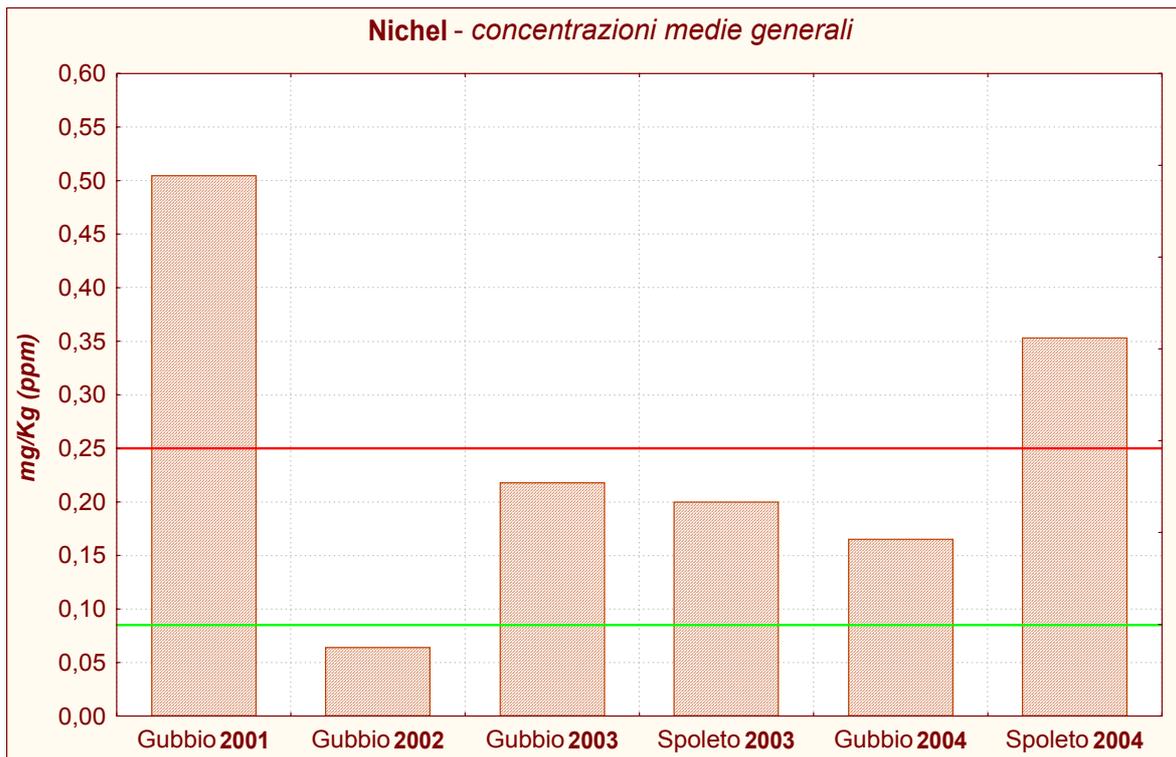


fig. 150

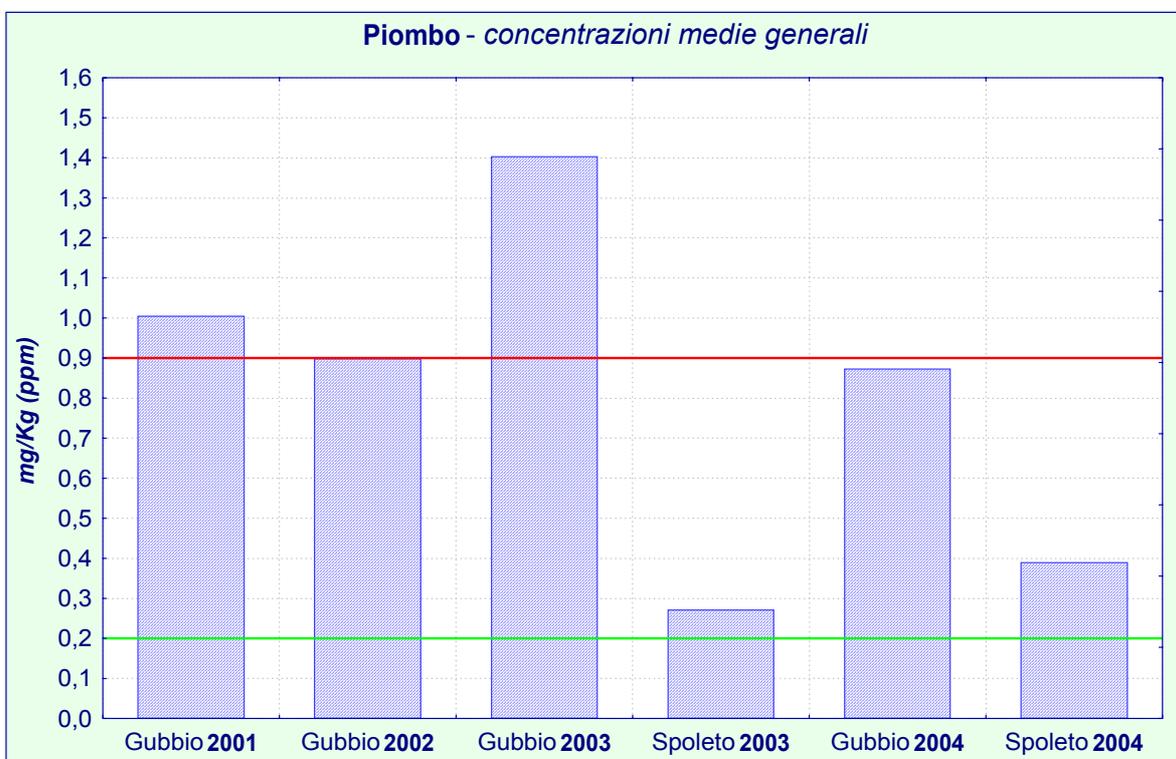


fig. 151

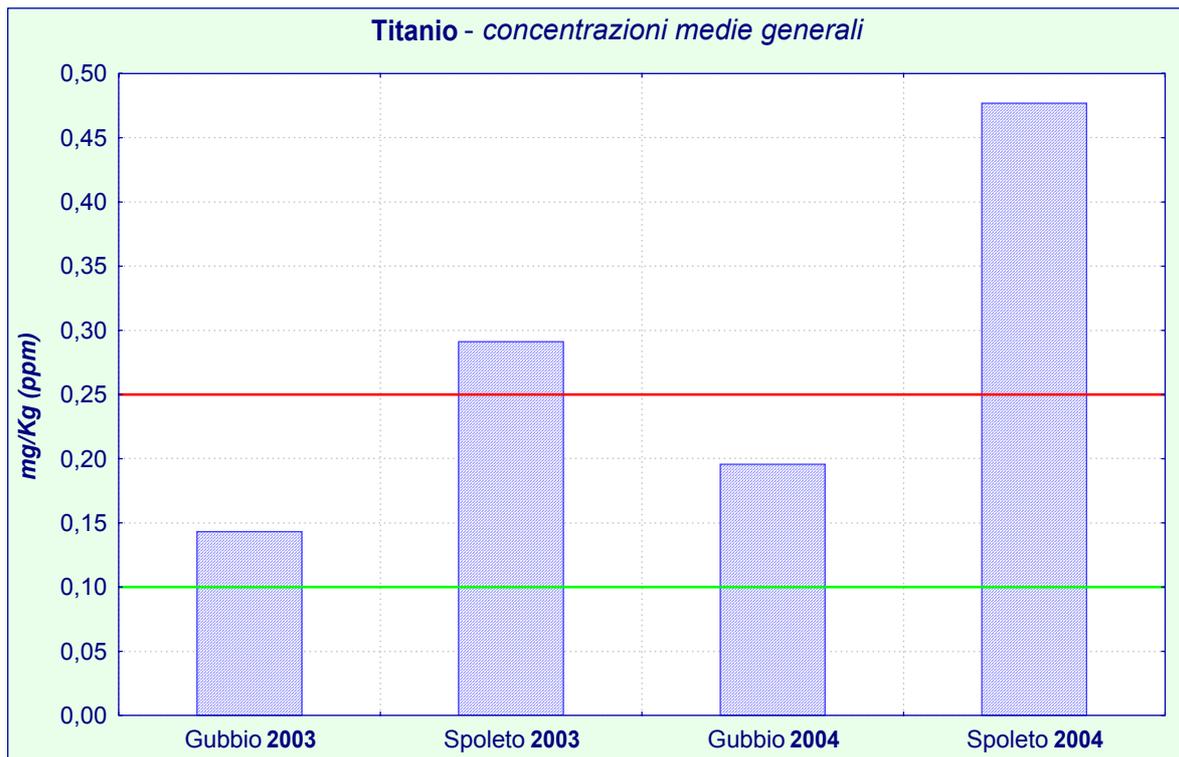


fig. 152

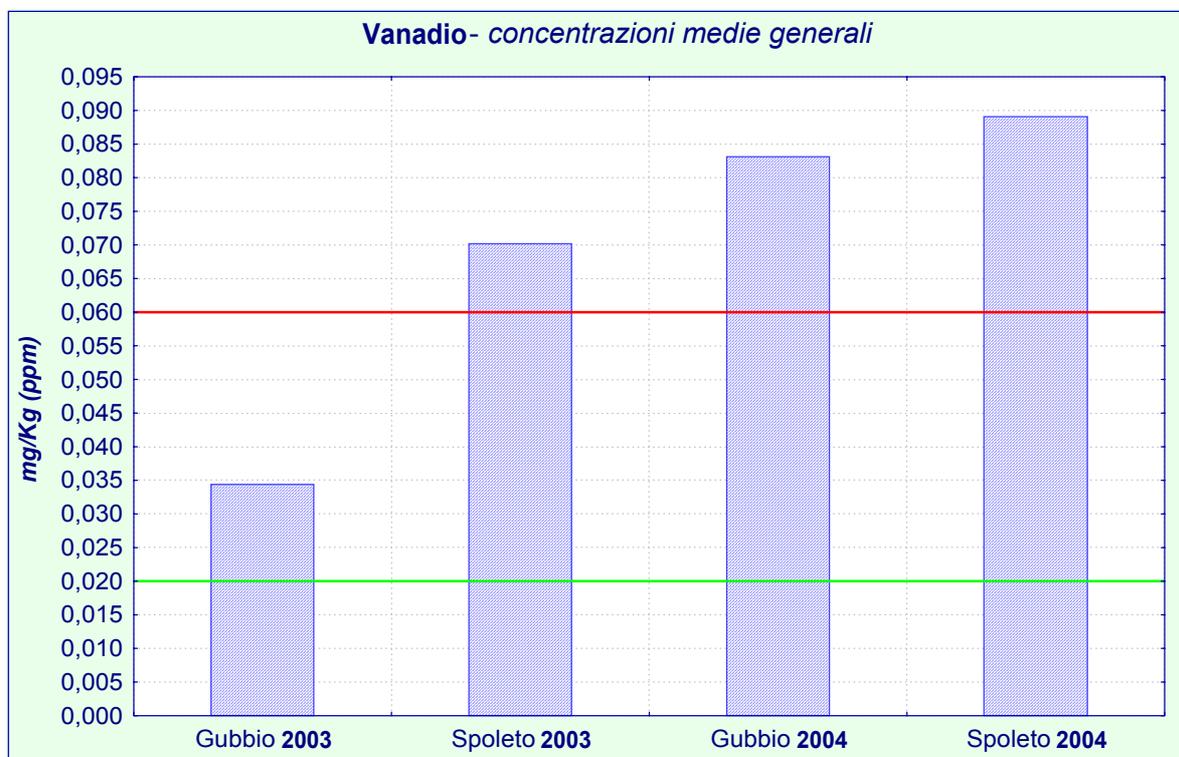


fig. 153

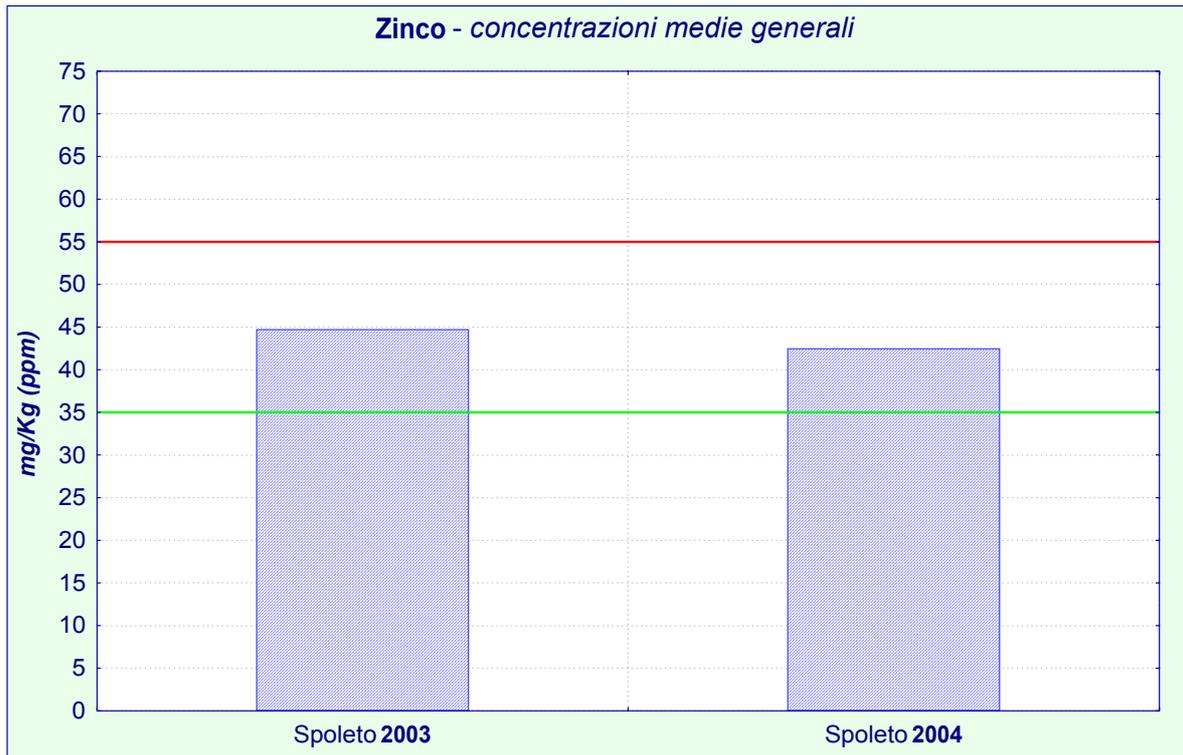


fig. 154

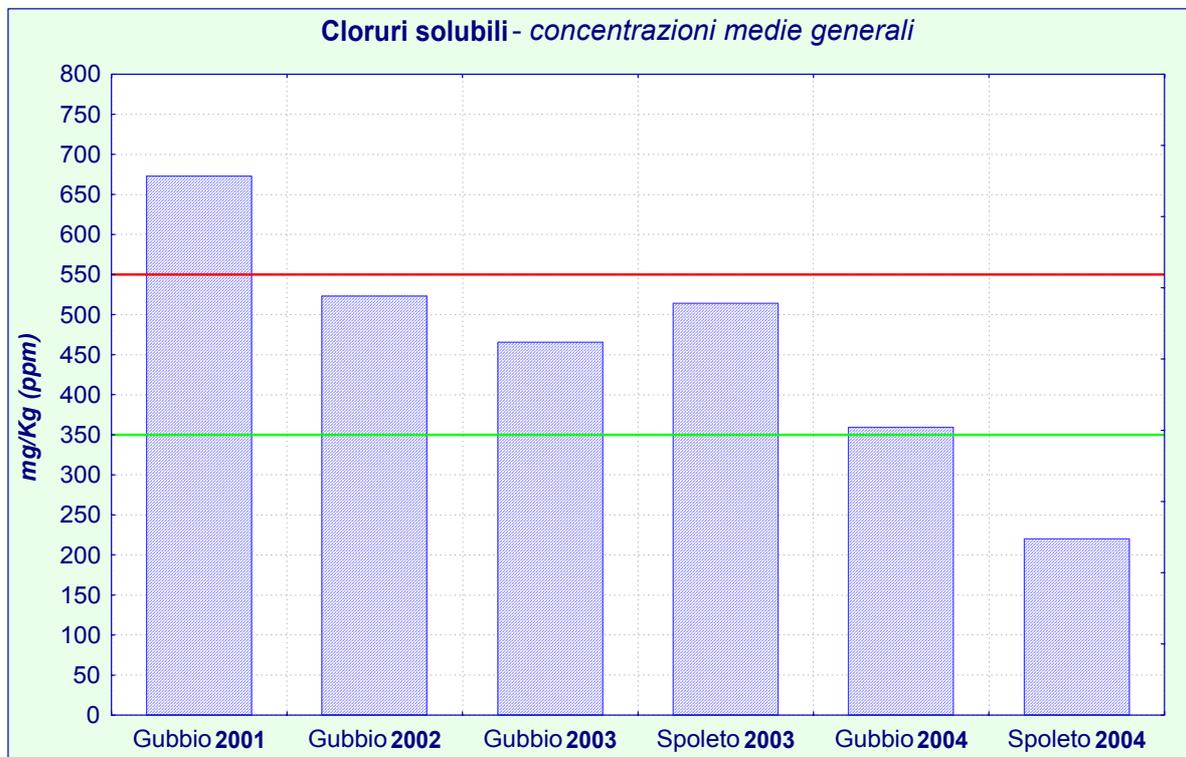


fig. 155

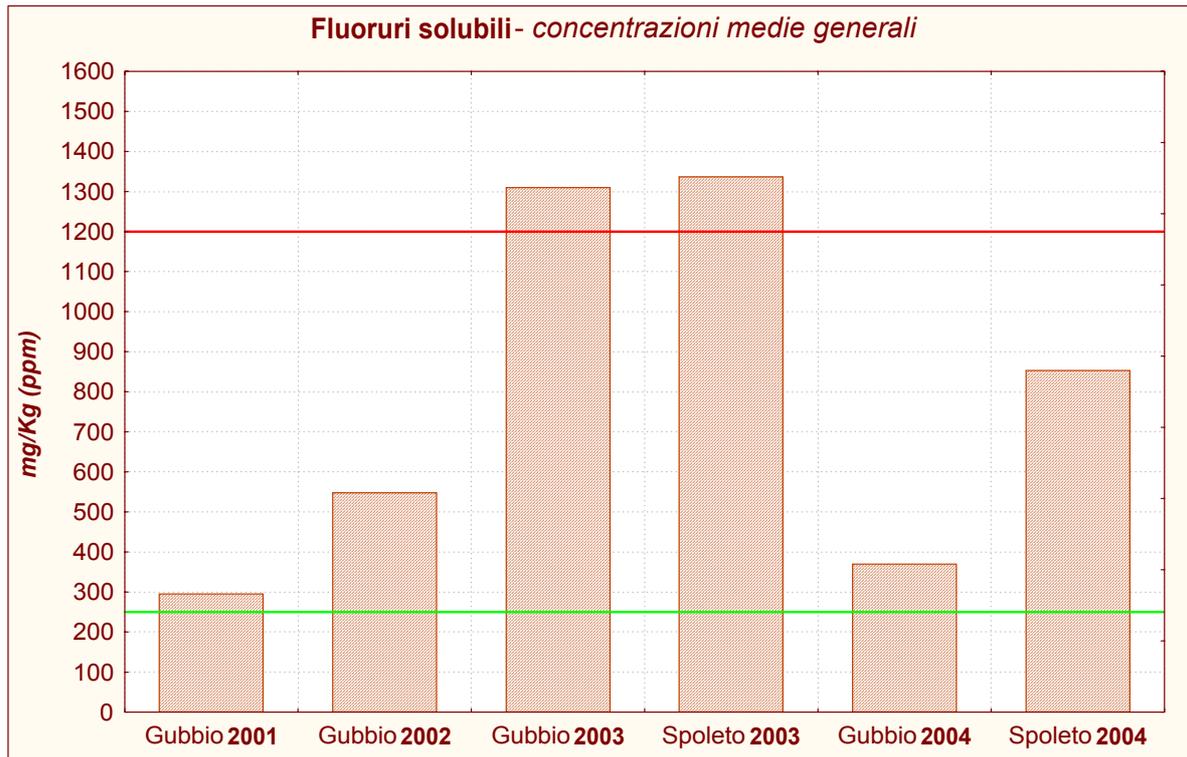


fig. 156

**Matrice Api - (2004) - FATTORE di ARRICCHIMENTO
nelle stazioni della metallurgica**

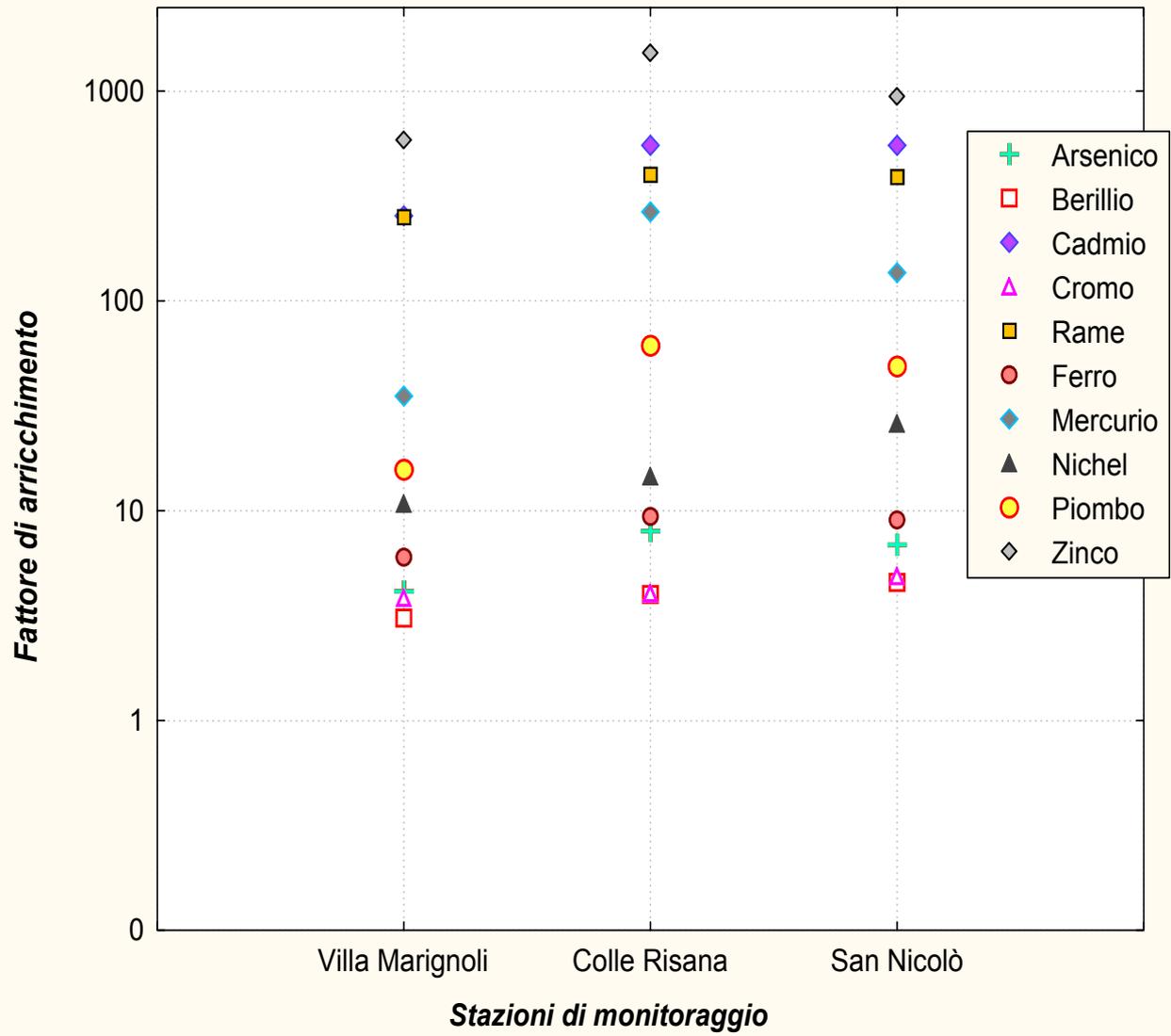


fig. 157

**Matrice Api - (2004) - FATTORE di ARRICCHIMENTO
nelle stazioni del cementificio**

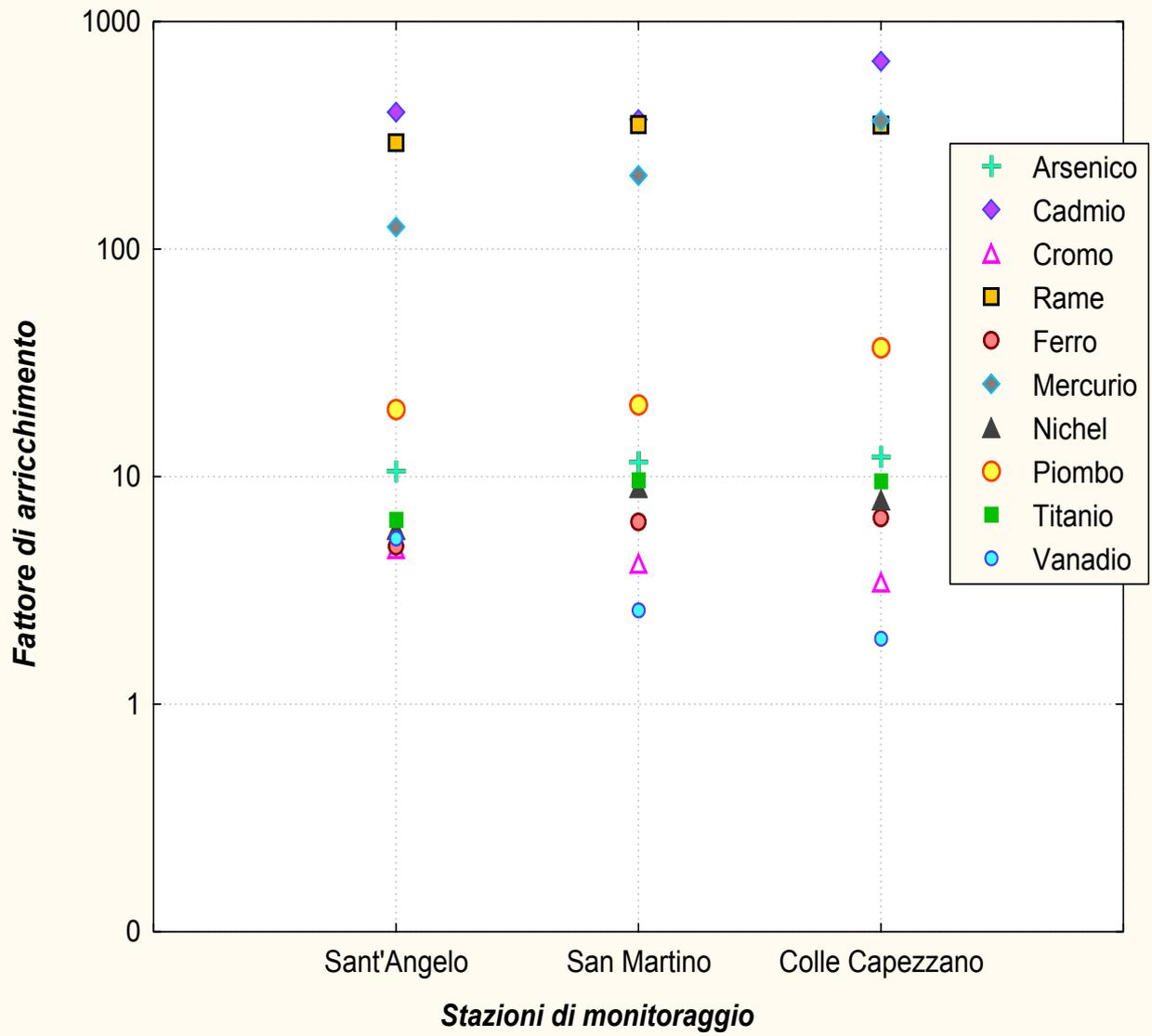


fig. 158

**Matrice Api - (2004) - FATTORE di ARRICCHIMENTO
nella stazione di Messenano**

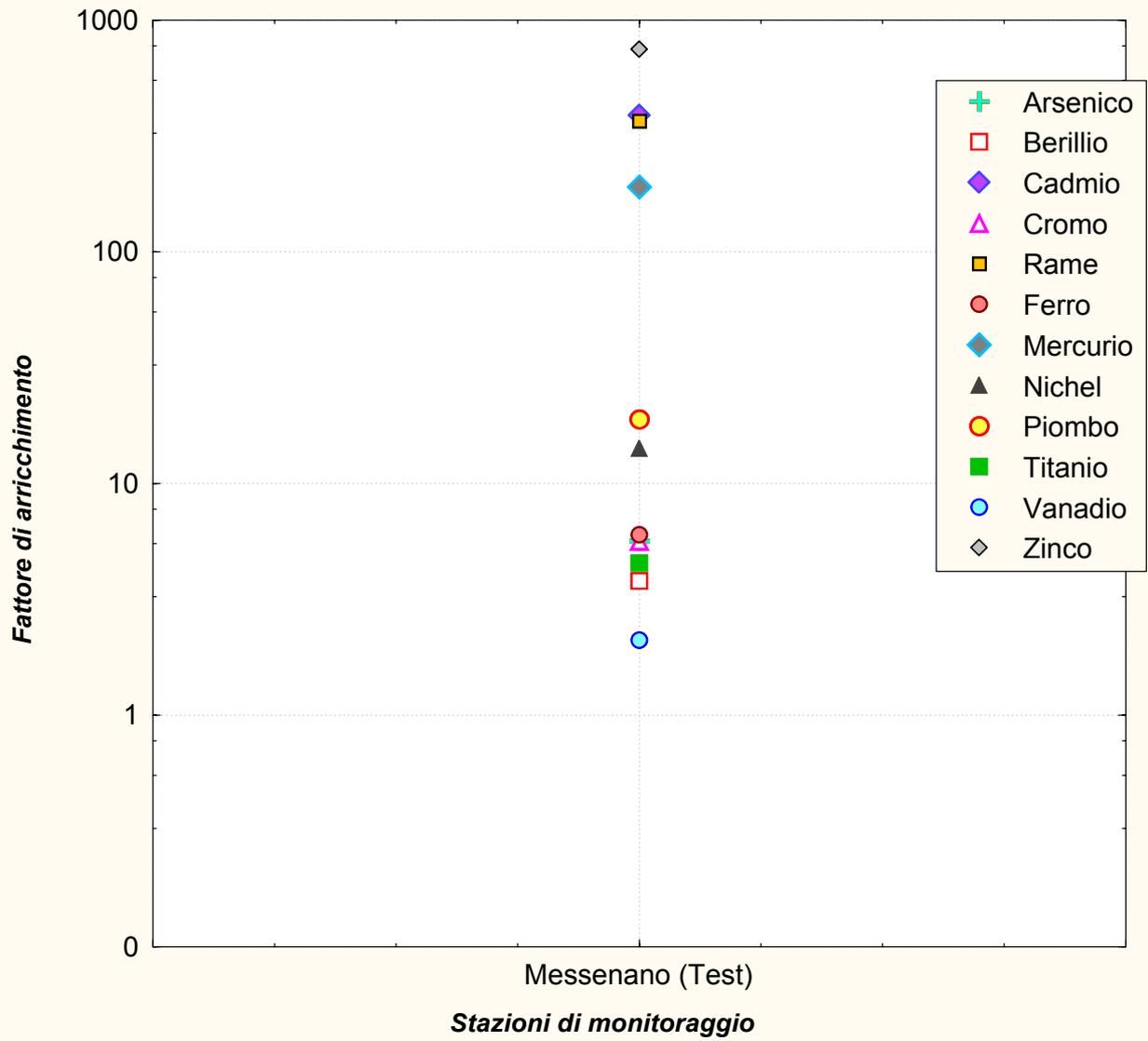


fig. 159

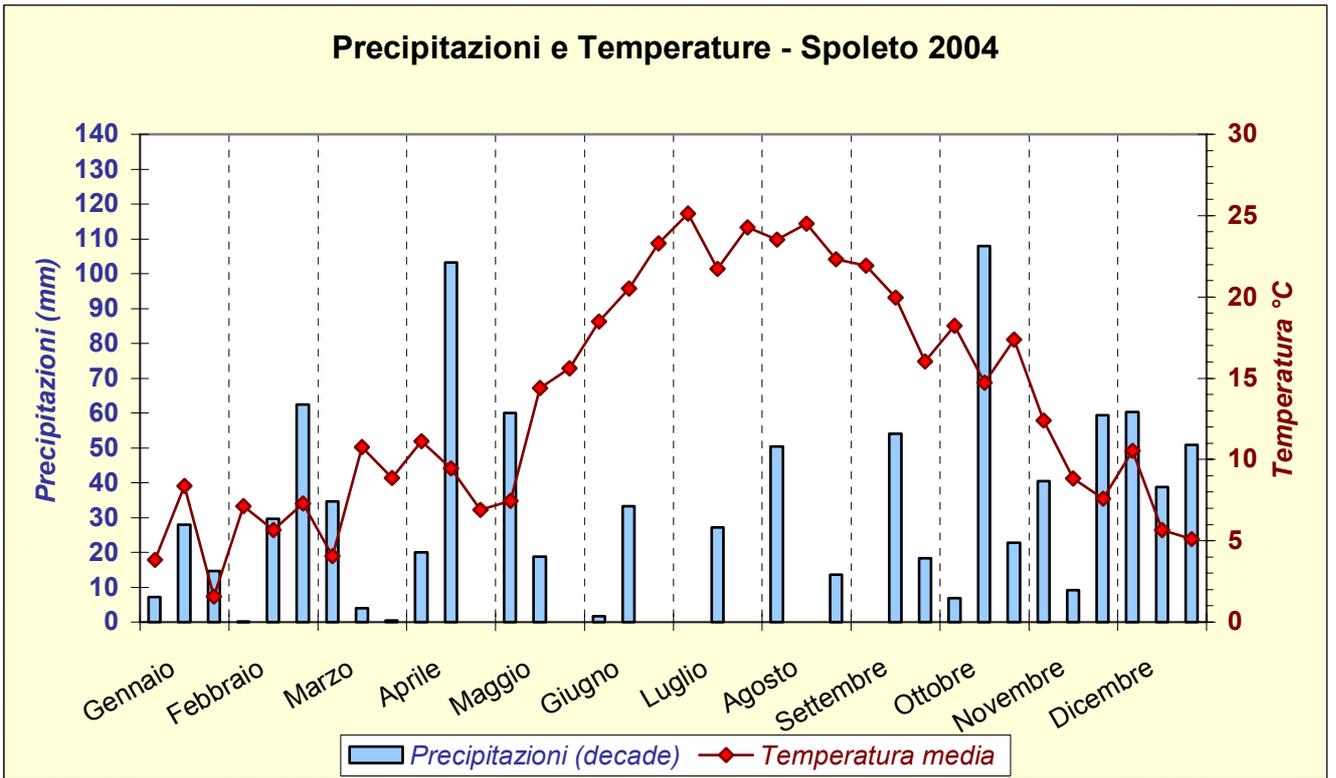


fig. 160

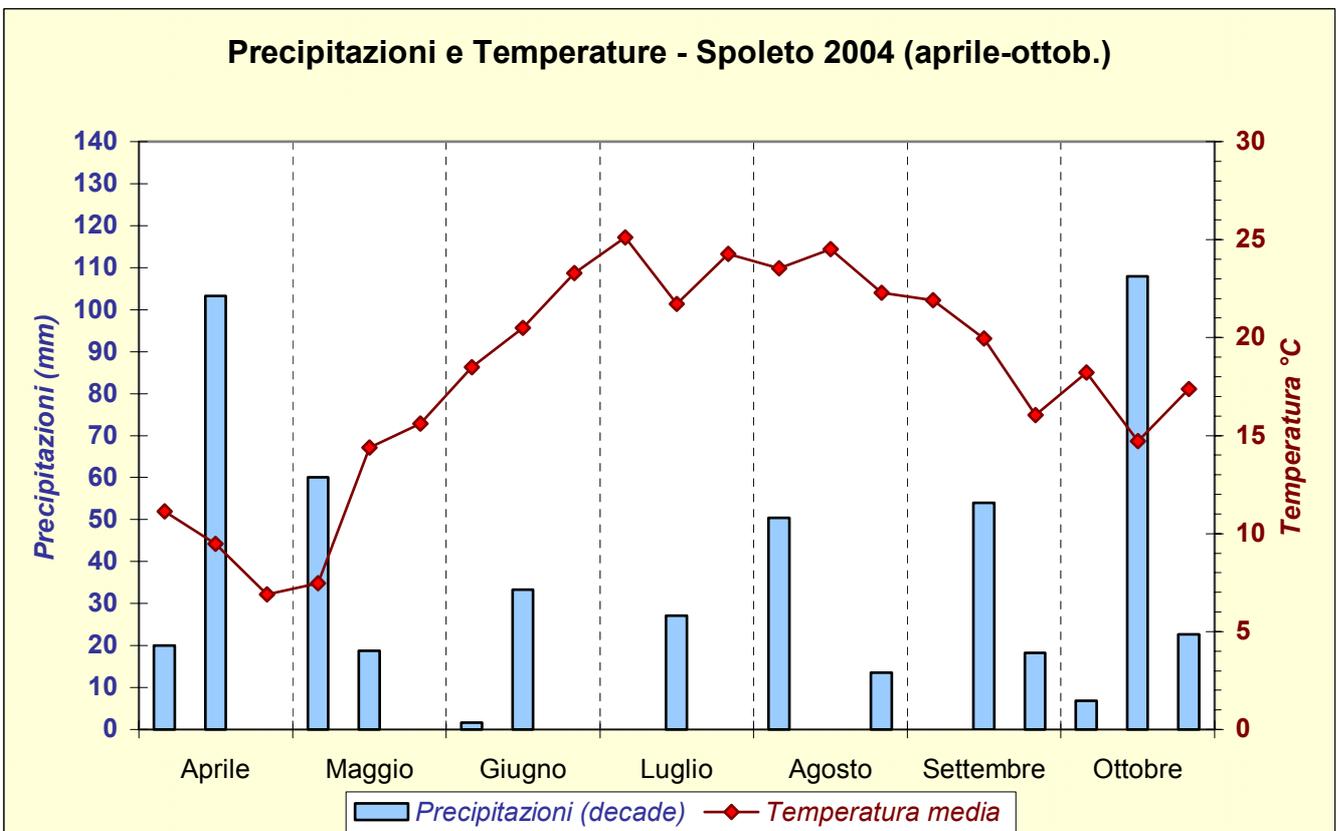


fig. 161

Spoletto - 2004

Precipitazioni atmosferiche, da aprile a ottobre

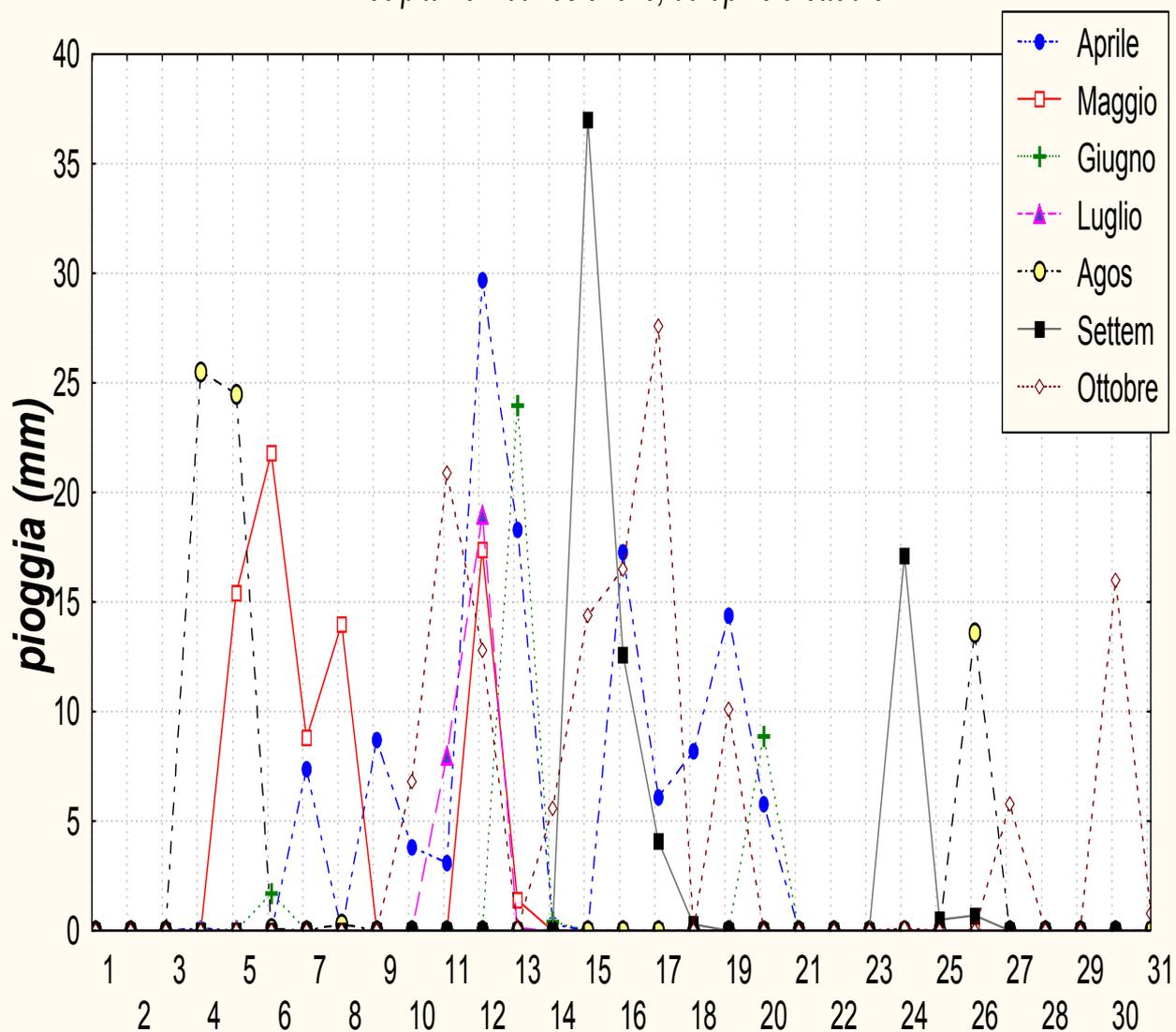


fig. 162

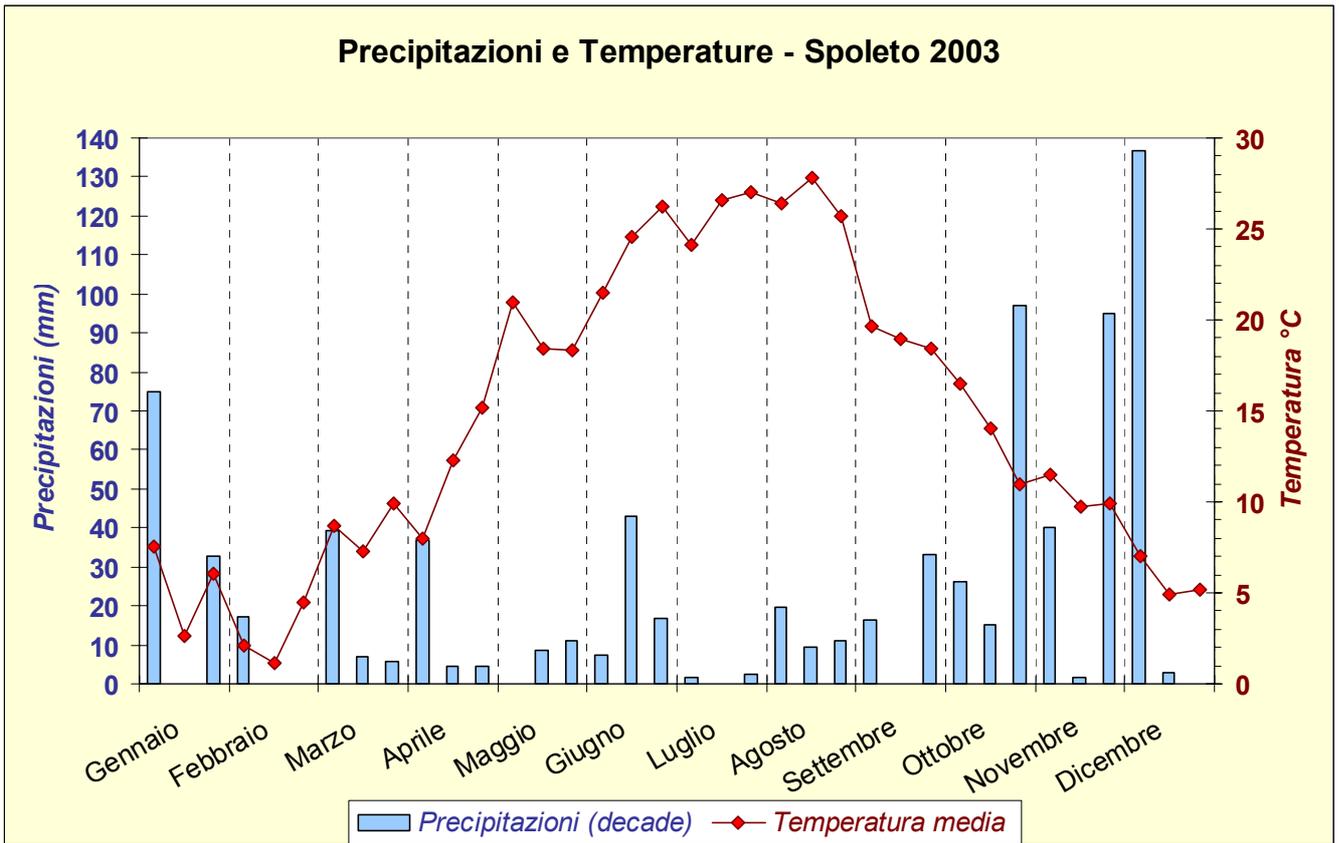


fig. 163

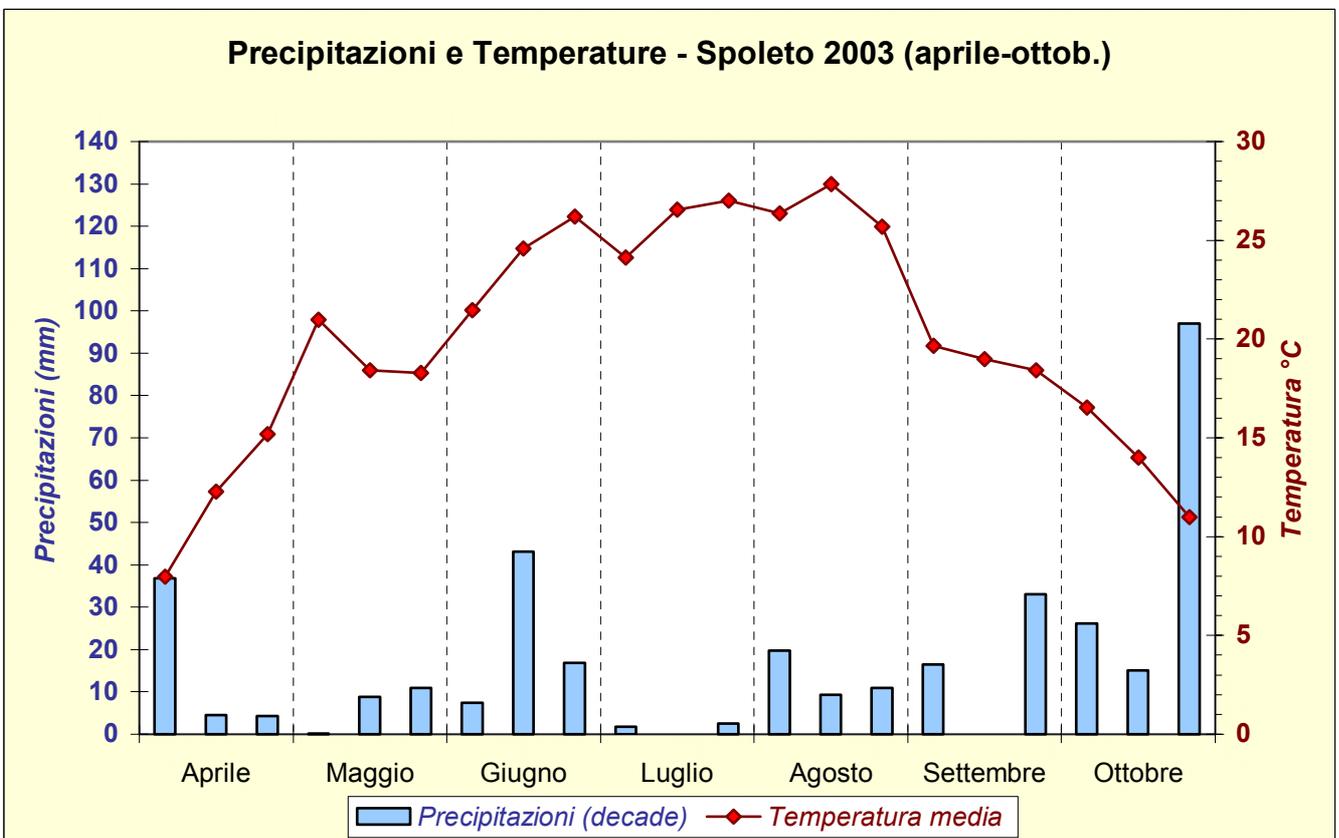


fig. 164

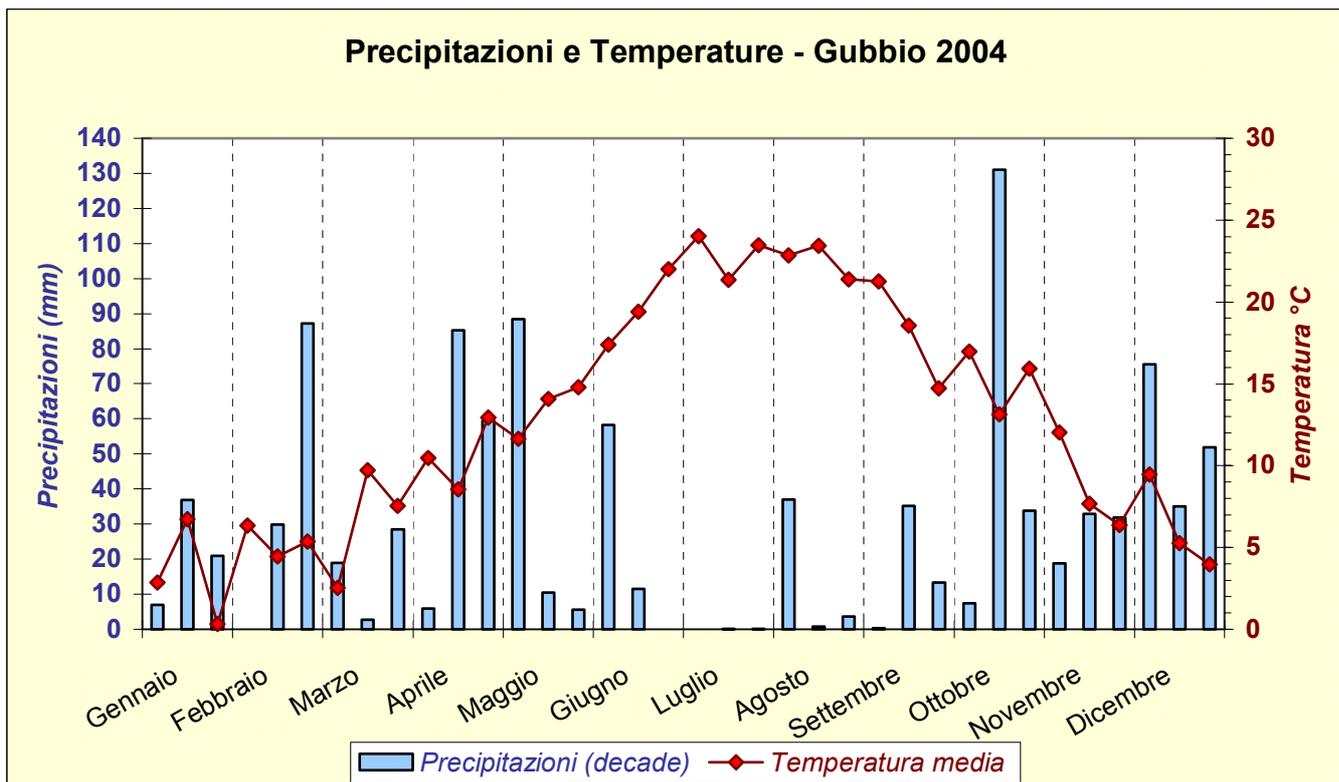


fig. 165

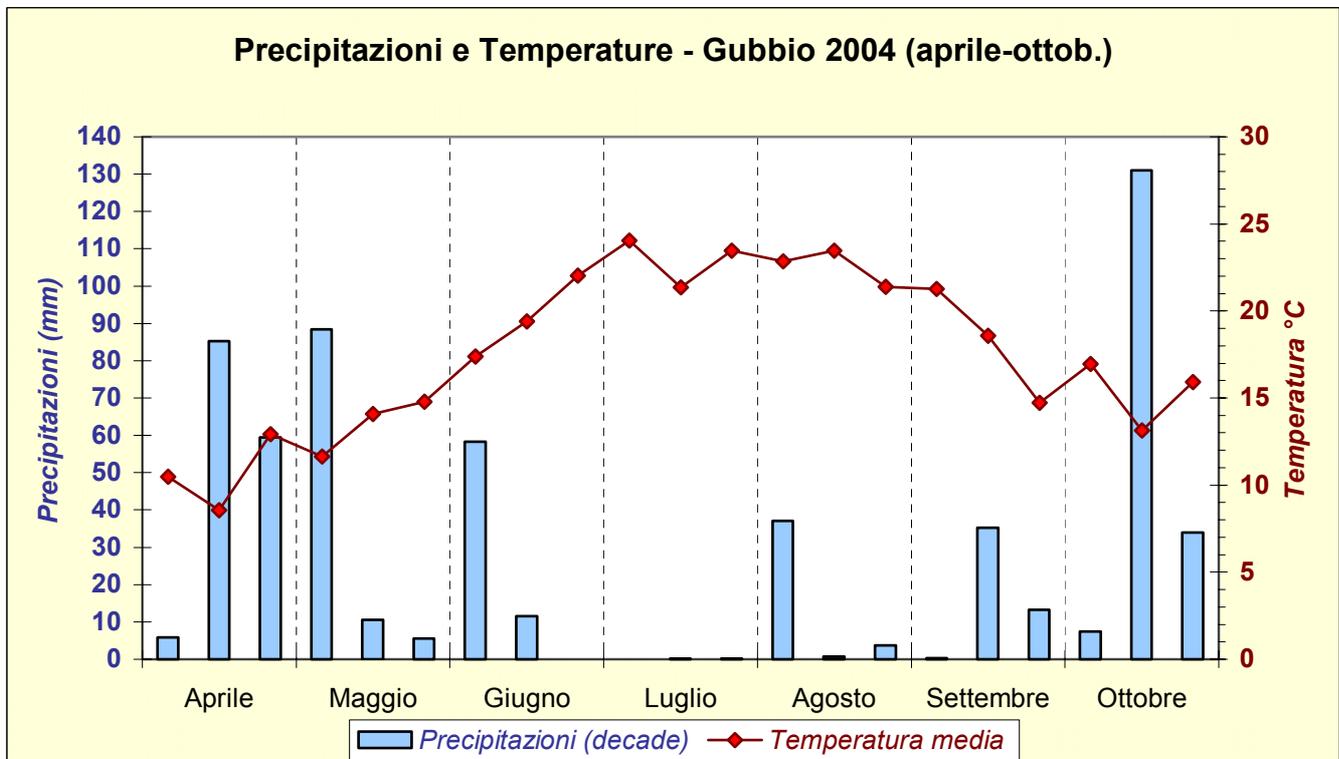
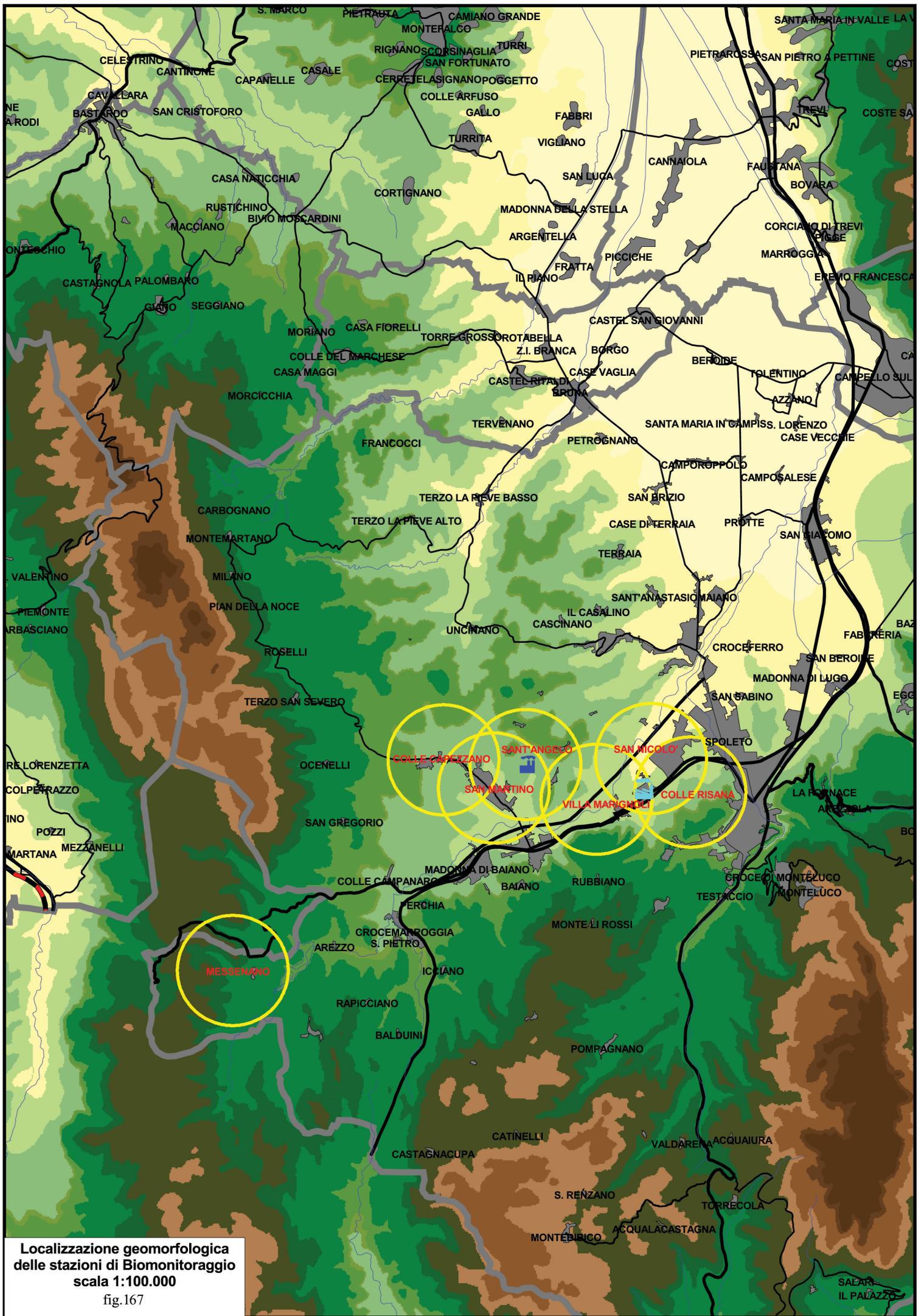


fig. 166



Localizzazione geomorfologica
 delle stazioni di Biomonitoraggio
 scala 1:100.000
 fig.167

Tabelle

| Valori di riferimento alto, medio e basso relativi al territorio eugubino e spoletino tra il 2001 ed il 2003, espressi in <i>mg/kg</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------|------------------|----------------|---------------|-------------|------------|-----------|------------|---------------|-------------|-------------|---------------|------------|--------------|-------------|
| Valori di riferimento: | Fluoruri solubili | Cloruri solubili | Alluminio (Al) | Arsenico (As) | Cadmio (Cd) | Cromo (Cr) | Rame (Cu) | Ferro (Fe) | Mercurio (Hg) | Nichel (Ni) | Piombo (Pb) | Berillio (Be) | Zinco (Zn) | Titanio (Ti) | Vanadio (V) |
| alto | 1370 | 610 | 8,60 | 0,060 | 0,090 | 0,085 | 8,00 | 55,0 | 0,0070 | 0,25 | 1,00 | 0,00011 | 48,0 | 0,220 | 0,0570 |
| medio | 880 | 525 | 6,00 | 0,030 | 0,060 | 0,045 | 6,50 | 45,0 | 0,0040 | 0,15 | 0,40 | 0,00011 | 45,0 | 0,150 | 0,0400 |
| basso | 300 | 440 | 3,30 | 0,015 | 0,040 | 0,035 | 5,50 | 35,0 | 0,0020 | 0,08 | 0,20 | 0,00011 | 39,0 | 0,090 | 0,0200 |

tab. 2

| Valori di riferimento alto, medio e basso relativi al territorio eugubino e spoletino tra il 2001 ed il 2004, espressi in <i>mg/kg</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------|------------------|----------------|---------------|-------------|------------|-----------|------------|---------------|-------------|-------------|---------------|------------|--------------|-------------|
| Valori di riferimento: | Fluoruri solubili | Cloruri solubili | Alluminio (Al) | Arsenico (As) | Cadmio (Cd) | Cromo (Cr) | Rame (Cu) | Ferro (Fe) | Mercurio (Hg) | Nichel (Ni) | Piombo (Pb) | Berillio (Be) | Zinco (Zn) | Titanio (Ti) | Vanadio (V) |
| alto | 1200 | 550 | 9,50 | 0,060 | 0,095 | 0,085 | 8,00 | 55 | 0,0090 | 0,250 | 0,90 | 0,0020 | 45 | 0,250 | 0,060 |
| medio | 600 | 450 | 6,50 | 0,020 | 0,065 | 0,050 | 6,50 | 45 | 0,0060 | 0,150 | 0,40 | - | 40 | 0,150 | 0,040 |
| basso | 250 | 350 | 4,50 | 0,015 | 0,045 | 0,035 | 5,50 | 35 | 0,0030 | 0,085 | 0,20 | 0,0001 | 35 | 0,100 | 0,020 |

tab. 3

| Fattore di arricchimento calcolato in tutte le stazioni di monitoraggio - Spoleto 2004 | | | | | | | | | | | | |
|---|---------------|---------------|-------------|------------|-----------|------------|---------------|-------------|-------------|--------------|-------------|------------|
| Stazioni | Arsenico (As) | Berillio (Be) | Cadmio (Cd) | Cromo (Cr) | Rame (Cu) | Ferro (Fe) | Mercurio (Hg) | Nichel (Ni) | Piombo (Pb) | Titanio (Ti) | Vanadio (V) | Zinco (Zn) |
| <i>Villa Marignoli</i> | 4 | 3 | 255 | 4 | 252 | 6 | 35 | 11 | 16 | - | - | 583 |
| <i>Colle Risana</i> | 8 | 4 | 551 | 4 | 401 | 9 | 266 | 15 | 61 | - | - | 1525 |
| <i>S. Nicolò</i> | 7 | 5 | 551 | 5 | 390 | 9 | 136 | 26 | 49 | - | - | 942 |
| <i>S. Angelo</i> | 11 | - | 400 | 5 | 294 | 5 | 125 | 6 | 20 | 6 | 5 | - |
| <i>S. Martino</i> | 12 | - | 371 | 4 | 353 | 6 | 211 | 9 | 21 | 10 | 3 | - |
| <i>C.le Capezzano</i> | 12 | | 671 | 3 | 351 | 7 | 368 | 8 | 37 | 10 | 2 | - |
| <i>Messenano</i> | 6 | 4 | 389 | 6 | 366 | 6 | 191 | 14 | 19 | 5 | 2 | 746 |

tab. 4

| Concentrazioni dei contaminanti (mg/kg) rilevate nel terreno, in tutte le stazioni di monitoraggio | | | | | | | | | | | | | |
|---|---------------|---------------|-------------|------------|-----------|------------|---------------|-------------|-------------|--------------|-------------|------------|----------------|
| Stazioni | Arsenico (As) | Berillio (Be) | Cadmio (Cd) | Cromo (Cr) | Rame (Cu) | Ferro (Fe) | Mercurio (Hg) | Nichel (Ni) | Piombo (Pb) | Titanio (Ti) | Vanadio (V) | Zinco (Zn) | Alluminio (Al) |
| <i>Villa Marignoli</i> | 2,9 | 0,39 | 0,228 | 11 | 19 | 6117 | 0,150 | 18 | 15 | - | - | 44 | 6751 |
| <i>Colle Risana</i> | 4,0 | 0,80 | 0,241 | 25 | 28 | 11319 | 0,059 | 36 | 13 | - | - | 56 | 15480 |
| <i>S. Nicolò</i> | 3,4 | 0,51 | 0,197 | 18 | 25 | 8669 | 0,100 | 29 | 12 | - | - | 53 | 10313 |
| <i>S. Angelo</i> | 3,3 | - | 0,197 | 20 | 20 | 9101 | 0,065 | 25 | 11 | 58 | 18 | - | 9864 |
| <i>S. Martino</i> | 3,7 | - | 0,229 | 26 | 28 | 11284 | 0,069 | 29 | 15 | 46 | 26 | - | 13460 |
| <i>C.le Capezzano</i> | 4,0 | - | 0,196 | 32 | 38 | 15150 | 0,061 | 36 | 13 | 52 | 31 | - | 16867 |
| <i>T. Messenanao</i> | 4,2 | 0,63 | 0,216 | 15 | 24 | 8573 | 0,091 | 28 | 11 | 47 | 18 | 58 | 9466 |

tab. 5

| Fluoruri solubili | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 1067 | 365 | 667 | 62 | 102 | 453 | 420 |
| C.le Risana | 476 | 985 | 1050 | 1010 | 785 | 861 | 238 |
| S. Nicolò | 928 | 1060 | 1145 | 810 | 457 | 880 | 269 |
| S. Angelo | 1559 | 1049 | 837 | 308 | 125 | 776 | 578 |
| S. Martino | 1678 | 913 | 1234 | 574 | 785 | 1037 | 431 |
| C. Capezz. | 2667 | 1246 | 806 | 769 | 69 | 1111 | 966 |
| Test Mess. | 1487 | 2578 | 216 | 1477 | 886 | 1329 | 872 |
| Media mese | 1396 | 936 | 957 | 589 | 387 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 761 | 301 | 220 | 351 | 338 | 853 | 537 |

| Cloruri solubili | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 180 | 205 | 136 | 185 | 363 | 214 | 87 |
| C.le Risana | 166 | 177 | 234 | 208 | 297 | 216 | 52 |
| S. Nicolò | 250 | 171 | 239 | 144 | 211 | 203 | 45 |
| S. Angelo | 555 | 184 | 202 | 185 | 212 | 268 | 161 |
| S. Martino | 487 | 170 | 141 | 152 | 281 | 246 | 146 |
| C. Capezz. | 126 | 137 | 181 | 194 | 222 | 172 | 40 |
| Test Mess. | 219 | 311 | 304 | 201 | 193 | 246 | 57 |
| Media mese | 294 | 174 | 189 | 178 | 264 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 182 | 22 | 45 | 25 | 61 | 220 | 97 |

| Alluminio (Al) | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 7,3 | 8,4 | 22,8 | 16,4 | 8,9 | 12,8 | 6,7 |
| C.le Risana | 3,9 | 14,1 | 35,1 | 11,9 | 9,7 | 14,9 | 11,9 |
| S. Nicolò | 7,5 | 11,0 | 14,3 | 9,0 | 5,4 | 9,4 | 3,4 |
| S. Angelo | 19,0 | 11,2 | 34,2 | 8,9 | 13,3 | 17,3 | 10,2 |
| S. Martino | 7,3 | 7,8 | 27,9 | 12,4 | 13,1 | 13,7 | 8,4 |
| C. Capezz. | 8,4 | 7,5 | 33,0 | 10,2 | 10,3 | 13,9 | 10,8 |
| Test Mess. | 4,5 | 10,3 | 8,0 | 10,3 | 8,3 | 8,3 | 2,4 |
| Media mese | 8,91 | 10,01 | 27,88 | 11,44 | 10,11 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 5,19 | 2,56 | 8,12 | 2,81 | 2,94 | 13,67 | 8,54 |

| Arsenico (As) | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,000 |
| C.le Risana | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,000 |
| S. Nicolò | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,000 |
| S. Angelo | 0,076 | 0,076 | 0,038 | 0,038 | 0,019 | 0,049 | 0,025 |
| S. Martino | 0,038 | 0,038 | 0,038 | 0,038 | 0,019 | 0,034 | 0,008 |
| C. Capezz. | 0,038 | 0,038 | 0,038 | 0,019 | 0,019 | 0,030 | 0,010 |
| Test Mess. | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | 0,000 |
| Media mese | 0,035 | 0,035 | 0,028 | 0,025 | 0,019 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 0,022 | 0,022 | 0,010 | 0,010 | 0,000 | 0,028 | 0,016 |

tab. 6

| Cadmio (Cd) | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 0,103 | 0,082 | 0,139 | 0,100 | 0,062 | 0,097 | 0,029 |
| C.le Risana | 0,071 | 0,059 | 0,097 | 0,101 | 0,091 | 0,084 | 0,018 |
| S. Nicolò | 0,089 | 0,100 | 0,116 | 0,074 | 0,081 | 0,092 | 0,017 |
| S. Angelo | 0,208 | 0,166 | 0,116 | 0,049 | 0,070 | 0,122 | 0,066 |
| S. Martino | 0,066 | 0,066 | 0,073 | 0,083 | 0,062 | 0,070 | 0,008 |
| C. Capezz. | 0,152 | 0,054 | 0,070 | 0,065 | 0,053 | 0,079 | 0,041 |
| Test Mess. | 0,046 | 0,049 | 0,071 | 0,102 | 0,088 | 0,071 | 0,024 |
| Media mese | 0,115 | 0,088 | 0,102 | 0,079 | 0,070 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 0,055 | 0,042 | 0,027 | 0,020 | 0,014 | 0,091 | 0,036 |

| Cromo (Cr) | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 0,057 | 0,048 | 0,120 | 0,096 | 0,058 | 0,076 | 0,031 |
| C.le Risana | 0,034 | 0,066 | 0,153 | 0,056 | 0,097 | 0,081 | 0,046 |
| S. Nicolò | 0,058 | 0,071 | 0,074 | 0,099 | 0,066 | 0,074 | 0,015 |
| S. Angelo | 0,140 | 0,110 | 0,282 | 0,133 | 0,109 | 0,155 | 0,073 |
| S. Martino | 0,072 | 0,063 | 0,165 | 0,117 | 0,081 | 0,100 | 0,042 |
| C. Capezz. | 0,066 | 0,072 | 0,147 | 0,066 | 0,051 | 0,080 | 0,038 |
| Test Mess. | 0,031 | 0,045 | 0,175 | 0,066 | 0,047 | 0,073 | 0,058 |
| Media mese | 0,0711 | 0,0717 | 0,1570 | 0,0946 | 0,0770 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 0,0360 | 0,0205 | 0,0694 | 0,0295 | 0,0229 | 0,094 | 0,050 |

| Rame (Cu) | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 6,9 | 7,6 | 9,6 | 6,2 | 7,7 | 7,6 | 1,3 |
| C.le Risana | 6,1 | 6,3 | 9,2 | 7,3 | 7,1 | 7,2 | 1,2 |
| S. Nicolò | 8,0 | 7,3 | 9,5 | 5,8 | 8,7 | 7,9 | 1,4 |
| S. Angelo | 8,1 | 8,9 | 12,0 | 8,4 | 7,0 | 8,9 | 1,9 |
| S. Martino | 6,9 | 8,3 | 10,6 | 9,7 | 7,1 | 8,5 | 1,6 |
| C. Capezz. | 7,3 | 9,1 | 13,2 | 7,6 | 7,8 | 9,0 | 2,4 |
| Test Mess. | 6,5 | 6,0 | 9,0 | 6,4 | 7,0 | 7,0 | 1,2 |
| Media mese | 7,2 | 7,9 | 10,7 | 7,5 | 7,6 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 0,8 | 1,1 | 1,6 | 1,5 | 0,7 | 8,2 | 1,7 |

| Ferro (Fe) | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 46,2 | 53,9 | 80,4 | 64,5 | 61,3 | 61,3 | 12,8 |
| C.le Risana | 50,5 | 62,2 | 100,3 | 82,1 | 71,6 | 73,3 | 19,1 |
| S. Nicolò | 49,1 | 77,3 | 85,8 | 59,9 | 63,0 | 67,0 | 14,5 |
| S. Angelo | 69,2 | 66,2 | 92,8 | 52,9 | 60,7 | 68,4 | 15,0 |
| S. Martino | 53,0 | 56,6 | 80,4 | 58,4 | 58,1 | 61,3 | 10,9 |
| C. Capezz. | 60,0 | 60,5 | 86,7 | 64,0 | 57,7 | 65,8 | 11,9 |
| Test Mess. | 28,5 | 33,8 | 57,1 | 51,4 | 45,3 | 43,2 | 11,9 |
| Media mese | 54,7 | 62,8 | 87,8 | 63,7 | 62,1 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 8,5 | 8,3 | 7,7 | 10,0 | 5,1 | 66,2 | 13,7 |

tab. 7

| Mercurio (Hg) | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|---------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 0,0031 | 0,0096 | 0,0127 | 0,0096 | 0,0107 | 0,0091 | 0,0036 |
| C.le Risana | 0,0074 | 0,0127 | 0,0080 | 0,0114 | 0,0108 | 0,0101 | 0,0023 |
| S. Nicolò | 0,0107 | 0,0088 | 0,0151 | 0,0094 | 0,0123 | 0,0112 | 0,0025 |
| S. Angelo | 0,0177 | 0,0144 | 0,0124 | 0,0046 | 0,0137 | 0,0126 | 0,0049 |
| S. Martino | 0,0089 | 0,0106 | 0,0100 | 0,0185 | 0,0125 | 0,0121 | 0,0038 |
| C. Capezz. | 0,0206 | 0,0094 | 0,0146 | 0,0128 | 0,0132 | 0,0141 | 0,0041 |
| Test Mess. | 0,0160 | 0,0129 | 0,0118 | 0,0171 | 0,0106 | 0,0137 | 0,0028 |
| Media mese | 0,0114 | 0,0109 | 0,0121 | 0,0111 | 0,0122 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 0,0066 | 0,0022 | 0,0027 | 0,0046 | 0,0012 | 0,0115 | 0,0037 |

| Nichel (Ni) | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 0,253 | 0,236 | 0,300 | 0,525 | 0,336 | 0,330 | 0,116 |
| C.le Risana | 0,202 | 0,192 | 1,678 | 0,377 | 0,257 | 0,541 | 0,640 |
| S. Nicolò | 0,184 | 0,199 | 0,682 | 0,839 | 0,968 | 0,574 | 0,364 |
| S. Angelo | 0,194 | 0,247 | 0,344 | 0,205 | 0,138 | 0,226 | 0,077 |
| S. Martino | 0,136 | 0,175 | 0,347 | 0,166 | 0,400 | 0,245 | 0,120 |
| C. Capezz. | 0,156 | 0,152 | 0,333 | 0,094 | 0,272 | 0,201 | 0,098 |
| Test Mess. | 0,262 | 0,258 | 0,387 | 0,398 | 0,346 | 0,330 | 0,067 |
| Media mese | 0,187 | 0,200 | 0,614 | 0,368 | 0,395 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 0,041 | 0,036 | 0,540 | 0,279 | 0,294 | 0,353 | 0,323 |

| Piombo (Pb) | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 0,32 | 0,30 | 0,60 | 0,42 | 0,34 | 0,40 | 0,12 |
| C.le Risana | 0,52 | 0,38 | 0,57 | 0,44 | 0,42 | 0,47 | 0,07 |
| S. Nicolò | 0,34 | 0,53 | 1,17 | 0,45 | 0,34 | 0,57 | 0,35 |
| S. Angelo | 0,41 | 0,36 | 0,44 | 0,24 | 0,24 | 0,34 | 0,10 |
| S. Martino | 0,20 | 0,24 | 0,31 | 0,26 | 0,30 | 0,26 | 0,04 |
| C. Capezz. | 0,39 | 0,32 | 0,36 | 0,22 | 0,23 | 0,30 | 0,08 |
| Test Mess. | 0,12 | 0,15 | 0,22 | 0,26 | 0,15 | 0,18 | 0,06 |
| Media mese | 0,36 | 0,36 | 0,57 | 0,34 | 0,31 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 0,11 | 0,10 | 0,31 | 0,11 | 0,07 | 0,39 | 0,18 |

| Titanio (Ti) | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | - | - | - | - | - | - | - |
| C.le Risana | - | - | - | - | - | - | - |
| S. Nicolò | - | - | - | - | - | - | - |
| S. Angelo | 0,41 | 0,45 | 0,99 | 0,49 | 0,58 | 0,59 | 0,24 |
| S. Martino | 0,21 | 0,23 | 0,82 | 0,56 | 0,39 | 0,45 | 0,25 |
| C. Capezz. | 0,24 | 0,25 | 0,89 | 0,33 | 0,28 | 0,40 | 0,28 |
| Test Mess. | 0,14 | 0,23 | 0,16 | 0,28 | 0,10 | 0,18 | 0,07 |
| Media mese | 0,29 | 0,31 | 0,90 | 0,46 | 0,42 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 0,11 | 0,12 | 0,09 | 0,12 | 0,15 | 0,48 | 0,25 |

| Vanadio (V) | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | - | - | - | - | - | - | - |
| C.le Risana | - | - | - | - | - | - | - |
| S. Nicolò | - | - | - | - | - | - | - |
| S. Angelo | 0,091 | 0,106 | 0,279 | 0,136 | 0,149 | 0,152 | 0,075 |
| S. Martino | 0,029 | 0,033 | 0,105 | 0,112 | 0,051 | 0,066 | 0,040 |
| C. Capezz. | 0,032 | 0,025 | 0,116 | 0,039 | 0,033 | 0,049 | 0,038 |
| Test Mess. | 0,030 | 0,023 | 0,019 | 0,038 | 0,040 | 0,030 | 0,009 |
| Media mese | 0,05 | 0,05 | 0,17 | 0,10 | 0,08 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 0,03 | 0,04 | 0,10 | 0,05 | 0,06 | 0,089 | 0,068 |

| Zinco (Zn) | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|--------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 40,4 | 33,6 | 39,7 | 36,9 | 46,6 | 39,5 | 4,8 |
| C.le Risana | 59,6 | 35,7 | 55,0 | 41,7 | 46,6 | 47,7 | 9,7 |
| S. Nicolò | 39,9 | 35,1 | 43,3 | 38,2 | 44,1 | 40,1 | 3,7 |
| S. Angelo | - | - | - | - | - | - | - |
| S. Martino | - | - | - | - | - | - | - |
| C. Capezz. | - | - | - | - | - | - | - |
| Test Mess. | 31,5 | 33,1 | 41,2 | 40,6 | 31,0 | 35,5 | 5,0 |
| Media mese | 46,65 | 34,79 | 46,01 | 38,95 | 45,79 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 11,21 | 1,10 | 7,99 | 2,47 | 1,47 | 42,4 | 7,2 |

| Berillio | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------------|---------------|
| Stazione | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settem. | Media Staz. | DS Staz. |
| V. Marignoli | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0000 |
| C.le Risana | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0000 |
| S. Nicolò | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0000 |
| S. Angelo | - | - | - | - | - | - | - |
| S. Martino | - | - | - | - | - | - | - |
| C. Capezz. | - | - | - | - | - | - | - |
| Test Mess. | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0000 |
| Media mese | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | 0,0019 | Media G. | DS G. |
| DS - mese | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0019 | 0,0000 |

| 2004 - Dati meteorologici, per decade, nell'area di Spoleto (San Silvestro) | | | |
|--|--------|--------------------------------|------------------------|
| Mese | Decade | Precipitazioni (mm di pioggia) | Temperatura media (°C) |
| Gennaio | 1a | 7,2 | 3,8 |
| | 2a | 27,9 | 8,4 |
| | 3a | 14,7 | 1,6 |
| Febbraio | 1a | 0,2 | 7,1 |
| | 2a | 29,6 | 5,7 |
| | 3a | 62,4 | 7,3 |
| Marzo | 1a | 34,7 | 4,1 |
| | 2a | 4,0 | 10,8 |
| | 3a | 0,5 | 8,9 |
| Aprile | 1a | 20,0 | 11,1 |
| | 2a | 103,2 | 9,5 |
| | 3a | 0,0 | 6,9 |
| Maggio | 1a | 60,0 | 7,5 |
| | 2a | 18,8 | 14,4 |
| | 3a | 0,0 | 15,6 |
| Giugno | 1a | 1,7 | 18,5 |
| | 2a | 33,3 | 20,5 |
| | 3a | 0,0 | 23,3 |
| Luglio | 1a | 0,0 | 25,1 |
| | 2a | 27,1 | 21,7 |
| | 3a | 0,0 | 24,3 |
| Agosto | 1a | 50,4 | 23,5 |
| | 2a | 0,0 | 24,5 |
| | 3a | 13,6 | 22,3 |
| Settembre | 1a | 0,0 | 21,9 |
| | 2a | 54,0 | 20,0 |
| | 3a | 18,3 | 16,0 |
| Ottobre | 1a | 6,8 | 18,2 |
| | 2a | 108,0 | 14,7 |
| | 3a | 22,7 | 17,4 |
| Novembre | 1a | 40,4 | 12,4 |
| | 2a | 9,2 | 8,8 |
| | 3a | 59,4 | 7,6 |
| Dicembre | 1a | 60,3 | 10,6 |
| | 2a | 38,8 | 5,7 |
| | 3a | 50,8 | 5,1 |

| 2004 - Dati meteorologici, per decade, nell'area di Gubbio | | | |
|---|--------|--------------------------------|------------------------|
| Mese | Decade | Precipitazioni (mm di pioggia) | Temperatura media (°C) |
| Gennaio | 1a | 7,0 | 2,9 |
| | 2a | 36,8 | 6,7 |
| | 3a | 21,0 | 0,3 |
| Febbraio | 1a | 0,0 | 6,3 |
| | 2a | 29,9 | 4,5 |
| | 3a | 87,2 | 5,4 |
| Marzo | 1a | 18,9 | 2,5 |
| | 2a | 2,7 | 9,7 |
| | 3a | 28,5 | 7,5 |
| Aprile | 1a | 5,9 | 10,5 |
| | 2a | 85,2 | 8,6 |
| | 3a | 59,5 | 12,9 |
| Maggio | 1a | 88,4 | 11,7 |
| | 2a | 10,5 | 14,1 |
| | 3a | 5,6 | 14,8 |
| Giugno | 1a | 58,3 | 17,4 |
| | 2a | 11,5 | 19,4 |
| | 3a | 0,0 | 22,0 |
| Luglio | 1a | 0,0 | 24,0 |
| | 2a | 0,2 | 21,4 |
| | 3a | 0,1 | 23,5 |
| Agosto | 1a | 37,0 | 22,9 |
| | 2a | 0,7 | 23,5 |
| | 3a | 3,7 | 21,4 |
| Settembre | 1a | 0,3 | 21,3 |
| | 2a | 35,2 | 18,6 |
| | 3a | 13,3 | 14,7 |
| Ottobre | 1a | 7,4 | 17,0 |
| | 2a | 131,0 | 13,1 |
| | 3a | 33,9 | 15,9 |
| Novembre | 1a | 18,8 | 12,0 |
| | 2a | 32,9 | 7,7 |
| | 3a | 31,8 | 6,4 |
| Dicembre | 1a | 75,5 | 9,5 |
| | 2a | 35,0 | 5,3 |
| | 3a | 51,9 | 4,0 |