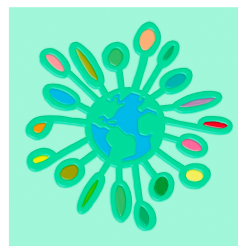


*Provincia di Perugia*  
*Assessorato Politiche Ambientali*

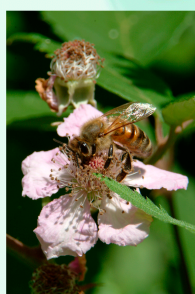


*Studio Naturalistico*

*Biomonitoraggio Ambientale  
con api e licheni nella  
Provincia di Perugia anni 2001 - 2004*  
*Ricerca di quattordici inquinanti nell'area dei cementifici eugubini*

*Sessione api:*  
*Nicola Palmieri*

*Sessione licheni:*  
*Massimo Panfili e 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 Panfili e Valentina Fioretto**

Coordinamento del Progetto

**Nicola Palmieri**

In copertina:

*Apis mellifera* su *Rubus ulmifolius*

*Xanthoria parietina* su *Olea europaea*



*Lo studio è stato realizzato*

*Con il contributo scientifico di:*



# INDICE

<b>PREFAZIONE</b>	1
<b>1 - INTRODUZIONE</b>	3
<b>2 - BIOMONITORAGGIO E INDICATORI BIOLOGICI</b>	5
<b>2.1 - L'APE</b>	5
<b>2.2 - I LICHENI</b>	6
<b>3 - LA RICERCA</b>	7
<b>3.1 - ALLUMINIO (AL)</b>	8
<b>3.1.1 - INTRODUZIONE</b>	8
<b>3.1.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	9
<b>3.1.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO</b>	9
<b>3.1.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	11
<b>3.1.5 - BIOACCUMULO</b>	14
<b>3.1.6 - ALIMENTI E BEVANDE</b>	15
<b>3.1.7 - TOSSICOLOGIA</b>	16
<b>3.1.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE</b>	17
<b>3.1.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA</b>	18
<b>3.2 - ARSENICO (AS)</b>	19
<b>3.2.1 - INTRODUZIONE</b>	19
<b>3.2.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	20
<b>3.2.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO</b>	20
<b>3.2.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	22
<b>3.2.5 - BIOACCUMULO</b>	25
<b>3.2.6 - ALIMENTI E BEVANDE</b>	27
<b>3.2.7 - TOSSICOLOGIA</b>	28
<b>3.2.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE</b>	29
<b>3.2.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA</b>	30
<b>3.3 - CADMIO (Cd)</b>	30
<b>3.3.1 - INTRODUZIONE</b>	30
<b>3.3.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	30
<b>3.3.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO</b>	31
<b>3.3.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	32
<b>3.3.5 - BIOACCUMULO</b>	34

<b>3.3.6 - ALIMENTI E BEVANDE</b>	36
<b>3.3.7 - TOSSICOLOGIA</b>	36
<b>3.3.8 - VALUTAZIONE DEL RICHIO AMBIENTALE</b>	38
<b>3.3.9 - VALUTAZIONE DEL RICHIO PER LA SALUTE UMANA</b>	38
<b>3.4 - CLORO (Cl)</b>	39
<b>3.4.1 - INTRODUZIONE</b>	39
<b>3.4.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	39
<b>3.4.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	40
<b>3.5 - FLUORO (F)</b>	41
<b>3.5.1 - INTRODUZIONE</b>	41
<b>3.5.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	41
<b>3.5.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO</b>	41
<b>3.5.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	42
<b>3.6 - CROMO (Cr)</b>	43
<b>3.6.1 - INTRODUZIONE</b>	43
<b>3.6.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	43
<b>3.6.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO</b>	43
<b>3.6.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	44
<b>3.6.5 - BIOACCUMULO</b>	47
<b>3.6.6 - ALIMENTI E BEVANDE</b>	48
<b>3.6.7 - TOSSICOLOGIA</b>	48
<b>3.6.8 - VALUTAZIONE DEL RICHIO AMBIENTALE</b>	49
<b>3.6.9 - VALUTAZIONE DEL RICHIO PER LA SALUTE UMANA</b>	50
<b>3.7 - FERRO (Fe)</b>	50
<b>3.7.1 - INTRODUZIONE</b>	50
<b>3.7.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	50
<b>3.7.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO</b>	50
<b>3.7.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	52
<b>3.7.5 - BIOACCUMULO</b>	54
<b>3.7.6 - ALIMENTI E BEVANDE</b>	54
<b>3.7.7 - TOSSICOLOGIA</b>	55
<b>3.7.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE</b>	55
<b>3.7.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA</b>	56
<b>3.8 - MERCURIO (Hg)</b>	56



<b>3.8.1 - INTRODUZIONE</b>	56
<b>3.8.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	57
<b>3.8.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO</b>	57
<b>3.8.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	58
<b>3.8.5 - BIOACCUMULO</b>	61
<b>3.8.6 - ALIMENTI E BEVANDE</b>	62
<b>3.8.7 - TOSSICOLOGIA</b>	63
<b>3.8.8 - VALUTAZIONE DEL RICHIO AMBIENTALE</b>	64
<b>3.8.9 - VALUTAZIONE DEL RICHIO PER LA SALUTE UMANA</b>	64
<b>3.9 - NICHEL (Ni)</b>	65
<b>3.9.1 - INTRODUZIONE</b>	65
<b>3.9.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	66
<b>3.9.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO</b>	66
<b>3.9.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	67
<b>3.9.5 - BIOACCUMULO</b>	69
<b>3.9.6 - ALIMENTI E BEVANDE</b>	71
<b>3.9.7 - TOSSICOLOGIA</b>	71
<b>3.9.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE</b>	72
<b>3.9.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA</b>	72
<b>3.10 - PIOMBO (Pb)</b>	73
<b>3.10.1 - INTRODUZIONE</b>	73
<b>3.10.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	74
<b>3.10.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO</b>	74
<b>3.10.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	76
<b>3.10.5 - BIOACCUMULO</b>	81
<b>3.10.6 - ALIMENTI E BEVANDE</b>	84
<b>3.10.7 - TOSSICOLOGIA</b>	85
<b>3.10.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE</b>	86
<b>3.10.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA</b>	86
<b>3.11 - RAME (Cu)</b>	87
<b>3.11.1 - INTRODUZIONE</b>	87
<b>3.11.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	88
<b>3.11.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO</b>	88
<b>3.11.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	89

<b>3.11.5 - BIOACCUMULO</b>	91
<b>3.11.6 - ALIMENTI E BEVANDE</b>	92
<b>3.11.7 - TOSSICOLOGIA</b>	92
<b>3.11.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE</b>	93
<b>3.11.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA</b>	94
<b>3.12 - TITANIO (Ti)</b>	94
<b>3.12.1 - INTRODUZIONE</b>	94
<b>3.12.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	94
<b>3.12.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO</b>	95
<b>3.12.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	95
<b>3.12.5 - BIOACCUMULO</b>	97
<b>3.12.6 - ALIMENTI E BEVANDE</b>	97
<b>3.12.7 - TOSSICOLOGIA</b>	98
<b>3.12.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE</b>	98
<b>3.12.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA</b>	99
<b>3.13 - VANADIO (V)</b>	99
<b>3.13.1 - INTRODUZIONE</b>	99
<b>3.13.2 - CARATTERISTICHE FISICO - CHIMICHE</b>	99
<b>3.13.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO</b>	100
<b>3.13.4 - FONDO NATURALE CONTAMINATO</b>	101
<b>3.13.5 - BIOACCUMULO</b>	103
<b>3.13.6 - ALIMENTI E BEVANDE</b>	105
<b>3.13.7 - TOSSICOLOGIA</b>	105
<b>3.13.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE</b>	106
<b>3.13.9 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA</b>	106
<b>3.14 - IDRICARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA) - BENZO(a)PIRENE</b>	107
<b>3.14.1 - INTRODUZIONE E CARATTERISTICHE</b>	107
<b>3.14.2 - PRINCIPALI FONTI D'INQUINAMENTO</b>	107
<b>3.14.3 - DISTRIBUZIONE AMBIENTALE</b>	108
<b>3.14.4 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE E DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA</b>	109
<b>4 - METODOLOGIA (API)</b>	110
<b>4.1 - PROCEDURE</b>	110
<b>4.2 - ANALISI DI LABORATORIO</b>	111
<b>4.3 - FATTORE DI ARRICCHIMENTO (E)</b>	112

<b>4.4 - ELABORAZIONE DATI</b> .....	112
<b>5 - RISULTATI</b> .....	115
<b>5.1 - ALLUMINIO</b> .....	115
<b>5.2 - ARSENICO</b> .....	116
<b>5.3 - BENZO[a]PIRENE</b> .....	116
<b>5.4 - CADMIO</b> .....	117
<b>5.5 - CLORURI SOLUBILI</b> .....	118
<b>5.6 - FLUORURI SOLUBILI</b> .....	119
<b>5.7 - CROMO</b> .....	119
<b>5.8 - FERRO</b> .....	120
<b>5.9 - MERCURIO</b> .....	121
<b>5.10 - NICHEL</b> .....	122
<b>5.11 - PIOMBO</b> .....	123
<b>5.12 - RAME</b> .....	124
<b>5.13 - TITANIO</b> .....	125
<b>5.14 - VANADIO</b> .....	126
<b>5.15 - FATTORE DI ARRICCHIMENTO (E)</b> .....	127
<b>6 - CONCLUSIONI</b> .....	130
<b>7 - RINGRAZIAMENTI</b> .....	137
<b>8 - BIBLIOGRAFIA</b> .....	138
<b>FIGURE</b> .....	1 - 162
<b>TABELLE</b> .....	1 - 16
<b>TAVOLE (ALLEGATO)</b> .....	1 - 55



## 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 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 "saggiato".

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 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.

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'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" 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'uomo, attualmente, immette nell'ecosistema le stesse sostanze che questo pianeta aveva molto sapientemente depositato sotto gli strati geologici; ad esempio, ci può essere di aiuto sapere che le percentuali di piombo presenti nell'atmosfera degli anni 60 erano circa 400 volte superiori a quelle riferite all' 800 a.C. (Murozumi, 1969)<sup>2</sup>. Lascio a voi immaginare a quali concentrazioni siamo arrivati oggi.

La terra, infatti, è un unico ecosistema dove nulla si crea e nulla si distrugge ma tutto si trasforma<sup>1</sup>; di conseguenza tutto quello che noi immettiamo nell'atmosfera non vola via nello "spazio", ma resta in circolo nell'ecosistema, e per sapere dove andrà a depositarsi ci potranno aiutare solo i bioindicatori che sono parte integrante del sistema stesso. Le api, sensori volanti, e i licheni organismi dall'elevatissima capacità di accumulo, semplificano molto il problema, perché ciò che accumulano è già il risultato semplificato di tutte le variabili che conosciamo e di quelle a noi ancora sconosciute.

In natura tutto tende all'equilibrio e questo fa sì che ogni molecola concentrata in un luogo tenda ad espandersi e diffondersi su una superficie maggiore, quindi a diluirsi. Quando queste sostanze si concentrano, e gli effetti prodotti dall'uomo vanno sempre in questa direzione, si innescano delle dinamiche di diffusione che dipendono dalla morfologia del territorio e da fattori pedo climatici, ma anche da effetti sinergici non ipotizzabili facilmente! Per esempio, se durante e dopo il fenomeno della diluizione i venti si incanalano in una valle chiusa le sostanze considerate potrebbero nuovamente concentrarsi. I percorsi svolti da alcune molecole tossiche, quindi, risultano molto tortuosi e complicati e seguono un andamento di "diffusione" ed "accumulo" che dipende da molti fattori variabili (Manes, 1998) come il ph, l'umidità, la temperatura, le radiazioni solari, la circolazione atmosferica, ecc.. La cosa che ci deve far riflettere è che ognuna di queste variabili o incognite è indipendente dalle altre e quindi può condizionare notevolmente la deposizione e l'accumulo di un inquinante. In conseguenza di quanto detto, ad esempio quando rileviamo in un volume fisso d'aria una quantità di piombo non possiamo ottenere nessuna relazione tra questo dato e l'effettiva quantità che potrebbe in realtà depositarsi ed accumularsi in un organismo vivente. Se ponessimo infatti due persone alla stessa distanza da una fonte di inquinamento, ma orientate diversamente nello spazio, potremo ritrovare nei due campioni quantità diverse di inquinante.

---

<sup>2</sup> 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.

<sup>1</sup> Prima legge della termodinamica



Attualmente i sistemi più 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 discordanti ed incomprensibili. 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). In conclusione, diventa necessario lo strumento del biomonitoraggio ambientale che ci permette di rilevare, realmente, l'inquinamento medio presente nell'intera area indagata.

## **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 (limiti di tolleranza) alto e basso (rosso e verde) 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 km<sup>2</sup>, 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**

Dal 2001 al 2004 questo gruppo di ricerca ha intrapreso, in convenzione con la Provincia di Perugia, uno studio scientifico sperimentale per valutare l'impatto ambientale prodotto dalle attività industriali dei cementifici Colacem e Barbetti presenti nel comune di Gubbio.

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.

Le stazioni di biomonitoraggio nel 2002 sono state portate da 6 ad 8. Le 2 stazioni aggiunte sono quelle di Gubbio e Burano:

la prima, per capire l'influenza dell'inquinamento prodotto dalle attività industriali limitrofe sul comune di Gubbio, e l'eventuale suo apporto all'inquinamento;

la seconda "testimone" o "incontaminata", come valido termine di confronto tra questa stazione naturale di Burano e quelle inquinate (fig. 162).

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

Acqua Sulfurea, Casamorcia e Semonte.

L'impianto industriale è ubicato a circa 2,5 km ovest dal Comune di Gubbio alle falde del Monte Semonte, ai margini di un manto boschivo misto ad uliveti, vigneti e frutteti. La conformazione morfologica del territorio comporta sia una direzione dei venti predominante, che un'efficace barriera contro eventuali contaminanti, come ad esempio avviene nella stazione di Casamorcia.

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

Ghigiano, Sant'Erasmo e Volpe.

Il cementificio si trova a circa 8,5 km a sud del Comune di Gubbio. La conformazione morfologica del territorio ha una minore influenza nei confronti delle circolazioni d'aria e di conseguenza non abbiamo una direzione preferenziale nella quale spirano i venti. L'analisi e l'interpretazione delle diverse concentrazioni delle sostanze inquinanti diventa così molto più complessa.

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

Cloruri e Fluoruri solubili, Alluminio (Al), Cadmio (Cd), Arsenico (As), Cromo (Cr), Rame (Cu), Ferro (Fe), Mercurio (Hg), Nichel (Ni), Piombo (Pb), Titanio (Ti), Vanadio (V) e Benzo[a]pirene (BaP).

Di seguito sono riportate molte quantità di informazioni ottenute principalmente da un accurata revisione dell'ANPA (Agenzia Nazionale Protezione Ambientale) relativa a molte sostanze inorganiche, alla loro diffusione in ambienti naturali e contaminati e alla loro concentrazione in molti esseri viventi, vegetali ed animali, compreso l'uomo. Queste informazioni sono state integrate anche 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 avvalora 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 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), che ne impedisce un'ulteriore corrosione. Per ciò che concerne le caratteristiche chimiche dell'elemento, l'Al<sup>3+</sup>, 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 <sup>9</sup> /ANNO)
Polveri continentali	35.650
Polveri vulcaniche	13.275
Gas vulcanici	0,84

(Dall'Aglio e Fornaseri, 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/m<sup>3</sup>, 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  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , da cui si ottiene l'ossido purificato anidro o allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). 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<sup>a</sup> 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 <sup>9</sup> /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**

Fonte	Concentrazioni medie (ng/m <sup>3</sup> )
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) nel trattamento 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 POTABILE IN ITALIA**

CITTÀ	SORGENTE	AL(MG/L)	pH
Roma	Fiume	0,062	8,9
Genova	Fiume	0,015	7,8
	Riserva	0,022	7,8
	Riserva	0,088	7,6
	Fiume Po	0,150	7,6
Torino	"	0,005	7,6
	"	0,010	7,5
	"	0,010	7,3
	"	0,010	7,3
Firenze	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).

#### - Animalì

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 10 <sup>9</sup> /ANNO)
Polveri continentali	2,5
Emissioni vulcaniche	7,0
Aerosol marino	0,14
Attività biologiche naturali	0,26
Incendi forestali	0,16

(Dall'Aglio e Fornaseri, 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/m<sup>3</sup>. 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 ( $4,5 \times 10^{-6}\%$  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  $\text{FeAsS}$ , realgar  $\text{As}_4\text{S}_4$ , orpimento  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) 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  $[(CH_3)_3As]$  e dimetilarsina  $[(CH_3)_2AsH]$  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 ( $600-2320 \text{ ng/m}^3$ ) 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  $0,1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ . Nelle vicinanze dei punti di emissione (fonderie di rame), la concentrazione può superare  $1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  (Goyer, 2000).

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

ORIGINE	FLUSSI ( $\text{G} \times 10^9/\text{ANNO}$ )
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 <sup>3</sup> )
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 addiziona 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 <sup>3</sup> )
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'AsO<sub>3</sub> 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 ( $\text{AsH}_3$ ) 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' $\text{As}_2\text{O}_3$  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 ( $9 \mu\text{g/kg} \times 70\text{kg}$ ).

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 - CADMIO (Cd)**

### **3.3.1 - 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.

### **3.3.2 - 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.

### 3.3.3 - 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  $0,0025 \text{ ng/m}^3$  (Duce *et al.*, 1983). In particolar modo è stato calcolato che le emissioni vulcaniche ammonterebbero a  $0,52 \times 10^6 \text{ t/anno}$  (Nriagu, 1989) (Tab. 1).

**TAB. 1 - ORIGINI NATURALI DELLE EMISSIONI AERIFORMI DI CADMIO**  
( $10^6 \text{ KG/ANNO}$ )

Polveri continentali	0,1
Polveri vulcaniche	0,5
Incendi boschivi	0,01
Vegetazione	0,2
Aerosol marino	0,01
<b>Totale</b>	<b>0,82</b>

(Nriagu, 1989)

##### - Suolo

Il cadmio non è considerato un vero elemento di transizione e ha caratteristiche metalliche. Non è abbondante in natura ( $1,1 \times 10^{-5}\%$  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  $1 \mu\text{g/g}$ .

#### **- 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.

### **3.3.4 - 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 Nossà (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<sub>2</sub>) e lo ioduro (CdI<sub>2</sub>) in fotografia, il carbonato (CdCO<sub>3</sub>) 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 ANTROPOGENICHE DELLE EMISSIONI AERIFORMI DI CADMIO**  
(10<sup>6</sup> 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
<b>Totale</b>	<b>7,3</b>

(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
<b>Province di MN, MO, PD</b>			
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)**3.3.5 - BIOACCUMULO****- Vegetali**

Nel mondo vegetale il Cd non è considerato un oligoelemento essenziale, pur essendo un costituente normale delle piante che possono assorbitirlo 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/m<sup>3</sup>, 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).

### **3.3.6 - 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.

### **3.3.7 - 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 (B<sub>2</sub>-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

gingivali (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).

### **3.3.8 - 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).

### **3.3.9 - 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).

### **3.4 - CLORO (CL)**

#### **(Cloruri solubili)**

##### **3.4.1 - 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 Cl<sub>2</sub> 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.

##### **3.4.2 - 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  $-101^{\circ}\text{C}$ , bolle a  $-34,7^{\circ}\text{C}$ , 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:  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$  e  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . 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.

### **3.4.4 - 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  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_5$  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.

### **3.5 - FLUORO (F)**

#### **(Fluoruri solubili)**

##### **3.5.1 - INTRODUZIONE**

Il fluoro deve il suo nome (dal latino fluo = scorro) non tanto alle caratteristiche dell'elemento quanto alle proprietà del suo principale minerale  $\text{Ca F}_2$  (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  $\text{KHF}_2$ , raffreddata a circa  $-50^\circ \text{C}$ , 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.

##### **3.5.2 - 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.

##### **3.5.3 - 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.

### 3.5.4 - 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 ( $\text{KHF}_2$ ); il fluoro liquido viene poi ottenuto per condensazione.

Il fluoruro d'idrogeno gassoso, con formula  $\text{HF}$  o  $\text{H}_2\text{F}_2$ , 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 inattaccabili 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  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) 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.

### **3.6 - CROMO (Cr)**

#### **3.6.1 - 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).

#### **3.6.2 - 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.

#### **3.6.3 - 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 10 <sup>9</sup> /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.

### **3.6.4 - 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (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  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  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 µg/l, con minimi di tracce in dosabili ed un massimo di 35 µg/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 µg/l (fiume Sacramento) ed un massimo di 84 µg/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 (µG/L)	FIUME	CONCENTRAZIONE (µG/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 µg/l nei mari del Giappone (Ishibashi and Skigematsu, 1950), 0,12-0,25 µg/l nei mari delle coste inglesi (Loveridge *et al.*, 1960), 0,2-0,4 µg/l nelle acque liguri (Fukai, 1967), 0,46 µg/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.

### 3.6.5 - 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).

### **3.6.6 - 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).

### **3.6.7 - 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 g 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.

#### **3.6.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO 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).

### **3.6.9 - 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 m<sup>3</sup> d'aria contenente Cr ad una concentrazione di 0,02 µg/m<sup>3</sup>.

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).

## **3.7 - FERRO (Fe)**

### **3.7.1 - 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..

### **3.7.2 - 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.

### **3.7.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO**

#### **Distribuzione ambientale**

##### **- Aria**

Nell'atmosfera di regioni remote (Antartide) le concentrazioni di ferro risultano inferiori a 0,25 ng/m<sup>3</sup> (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, solfo 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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la limonite [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ], la siderite ( $\text{FeCO}_3$ ), la pirite ( $\text{FeS}_2$ ).

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  $\text{Fe}^{2+}$  pari a 1 mg/l (D.L. 25.01.1992 n° 105).

### **3.7.4 - 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 ( $\text{Fe}^{3+}$ ). 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 ( $\mu\text{G/L}$ )	FIUME	CONCENTRAZIONE ( $\mu\text{G/L}$ )
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)

### 3.7.5 - 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.

### 3.7.6 - 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).

### **3.7.7 - 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).

### **3.7.8 - 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.

### **3.7.9 - 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 verifichino intossicazioni da eccesso di Fe nella dieta, mentre più facilmente possono verificarsi intossicazioni accidentali da assunzione di farmaci a base di Fe.

## **3.8 - MERCURIO (Hg)**

### **3.8.1 - 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 determinante 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).

### **3.8.2 - 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  $2 \times 10^{-3}$  mm a 25° C. Insolubile in acqua, ma solubile in acido nitrico diluito.

### **3.8.3 - 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 <sup>9</sup> /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
<b>Totale</b>	<b>26,80</b>

(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 cinabrieri 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 cinabrieri subisce rapida metilazione ad opera di batteri anaerobi presenti nei sedimenti dei corsi d'acqua.

**3.8.4 - 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/m<sup>3</sup> (NAS, 1978; Schroeder *et al.*, 1987), mentre i livelli in aree rurali si aggiravano intorno ai 2 ng/m<sup>3</sup> (Nriagu and Davidson, 1986). Una ricerca condotta in Italia, in alcune località quali Milano, ha evidenziato tassi estivi di Hg di 0,10 ng/m<sup>3</sup>, che durante il periodo invernale salivano a circa 0,20 ng/m<sup>3</sup> (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 ( $\mu G/L$ )	CONCENTRAZIONE MASSIMA ( $\mu G/L$ )
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)

### **3.8.5 - 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).

### **3.8.6 - 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)

### 3.8.7 - TOSSICOLOGIA

#### - Intossicazione acuta

L'inalazione di vapori di Hg (1,2-8 mg/m<sup>3</sup>) 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 (HgCl<sub>2</sub>), 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).

### **3.8.8 - VALUTAZIONE DEL Rischio 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).

### **3.8.9 - VALUTAZIONE DEL Rischio 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).

### **3.9 - NICHEL (Ni)**

#### **3.9.1 - 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 ( $\text{NiSO}_4$ ) 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).

### **3.9.2. - 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  $1.452\text{ }^{\circ}\text{C}$  e bolle a  $2.730\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ha densità 8,90 a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e tensione di vapore di 1 mm Hg a  $1.3 \cdot 10^3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . E' insolubile in acqua sia calda che fredda, viene attaccato dagli acidi, ma è resistente agli alcali forti.

### **3.9.3. - FONDO NATURALE INCONTAMINATO**

#### **Distribuzione ambientale**

##### **- Aria**

I livelli naturali di nichel nell'aria di aree remote sono solitamente inferiori a  $0,10\text{ ng/m}^3$  (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**

<b>ORIGINE</b>	<b>FLUSSI (<math>\text{G} \times 10^9/\text{ANNO}</math>)</b>
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.

### **3.9.4. - 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/m<sup>3</sup> contro i 6 µg/m<sup>3</sup> 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/m<sup>3</sup> in Meuse Valley (Belgio), 117-175 µg/m<sup>3</sup> in una città industrializzata della Cecoslovacchia e 150 µg/m<sup>3</sup> a New York (Rondia, 1979; NAS, 1975).

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

ORIGINE	FLUSSI (G X 10 <sup>9</sup> /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
<b>Totale</b>	<b>43,0</b>

(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)

### 3.9.5 - 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).

#### - Animali

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)

### 3.9.6. - 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).

### 3.9.7 - 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 NiCl<sub>2</sub>, 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)<sub>4</sub> 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).

#### **3.9.8 - 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.

#### **3.9.9 - 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).

### **3.10 - PIOMBO (Pb)**

#### **3.10.1 - 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).

### **3.10.2 - 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/m<sup>3</sup>. In particolare è stato calcolato che le emissioni vulcaniche ammonterebbero a 20x10<sup>6</sup> 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 (PbCO<sub>3</sub>) 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).

### 3.10.4 - 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<sup>a</sup> 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), Macclodio (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 (PbO<sub>2</sub>) 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 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/m<sup>3</sup> 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/m<sup>3</sup>. 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 (µG/M³)			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 µg/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 µg/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 µg/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 (µG/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)

### **3.10.5 - 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**

<b><u>LE AUTOSTRADE</u></b>		
<b>PRODOTTO</b>	<b>PIOMBO (MG/KG)</b>	<b>DISTANZA DALLA AUTOSTRADA (M)</b>
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).

### 3.10.6 - 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**

<b><u>PRONTI AL CONSUMO</u></b>	
<b>ALIMENTI</b>	<b>PIOMBO µG/G (VALORE MEDIO)</b>
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)

### **3.10.7 - 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)

### 3.10.8 - 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.

### 3.10.9 - 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.

### **3.11 - RAME (Cu)**

#### **3.11.1 - 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).

### **3.11.2 - 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.

### **3.11.3 - 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/m<sup>3</sup> (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).

### **3.11.4 - 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<sup>a</sup> 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/m<sup>3</sup> per zone rurali e tra 10 e 50 ng/m<sup>3</sup> 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 10 <sup>9</sup> /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
<b>Totale</b>	<b>56,00</b>

(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 µg/g di peso secco (Abollino *et al.*, 1996). Concentrazioni elevate sono state invece riscontrate in prossimità di fonderie con valore medio 200 µg/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 (µG/L)	FIUME	CONCENTRAZIONE (µG/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 µg/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.

### **3.11.5 - 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)

### 3.11.6 - 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)

### 3.11.7 - 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 ( $\text{CuSO}_4$ ) o di ossido ( $\text{CuO}$ ) 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).

#### **3.11.8 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO 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.

### **3.11.9 - 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 influente 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

### **3.12 - TITANIO (Ti)**

#### **3.12.1 - 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.

#### **3.12.2 - CARATTERISTICHE FISICO-CHIMICHE**

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

E' un metallo dal colore grigio-argento che fonde alla temperatura di 16600° C e bolle a 3287° C.



### **3.12.3 - FONDO NATURALE INCONTAMINATO**

#### **Distribuzione ambientale**

##### **- Aria**

Nell'atmosfera di regioni remote (Antartide) le concentrazioni di titanio risultano inferiori a  $0,020 \text{ ng/m}^3$  (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 ( $\text{TiO}_2$ ) con tre forme di cui il rutilo è la principale, mentre anatasio e brookite sono più rare. Altri composti importanti sono l'ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) e la perowskite ( $\text{CaTiO}_3$ ).

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  $0,001 \text{ mg/l}$  (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.

### **3.12.4 - 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).

### **3.12.5 - 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).

### **3.12.6 - 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 (TiO<sub>2</sub>), 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.

### **3.12.7 - 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).

### **3.12.8 - 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.

### **3.12.9 - 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.

### **3.13 - VANADIO (V)**

#### **3.13.1 - 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  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) di alcuni composti del V presenti nell'aria (Rubino e Pettinati, 1992).

#### **3.13.2 - 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  $1.735^{\circ}\text{C}$  e bolle a  $3.000^{\circ}\text{C}$ . Il metallo è resistente all'acido cloridrico e solforico, ma viene rapidamente disciolto dall'acido nitrico e perclorico.

### 3.13.3 - 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  $65 \times 10^3$  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 DI V NELL'ATMOSFERA**

ORIGINE	FLUSSI ( $6 \times 10^9$ /ANNO)
Polveri trasportate dal vento	25
Emissioni vulcaniche	4,5
Attività biologica naturale	17
Incendio di foreste	35
Aerosol marino	15
<b>Totale</b>	<b>65</b>

(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  $250 \text{ } \mu\text{g/g}$ ), 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.

### 3.13.4 - 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  $680 - 700^\circ C$

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  $200 \times 10^3$  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 5 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  $\text{ng/m}^3$  (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  $\text{ng/m}^3$  (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  $\text{ng/m}^3$  (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 (µG/L)	FIUME	CONCENTRAZIONE (µG/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 µg/l (Durfor and Becker, 1963); il 90% dei campioni analizzati contenevano meno di 10 µg/l e il livello massimo riscontrato di V è stato di 70 µg/l. Belies (1978) ha osservato che l'acqua potabile poteva contenere da 1 a 6 µg/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 µg/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 µg/l (Tab. 4).

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

REGIONE	CONCENTRAZIONE MINIMA (µG/L)	CONCENTRAZIONE MASSIMA (µG/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)

### 3.13.5 - 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)

### 3.13.6 - 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)

### 3.13.7 - 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  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  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).

### **3.13.8 - 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.

### **3.13.9 - 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).

### **3.14 - IDRICARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA)**

#### **BENZO[a]PIRENE (BaP)**

##### **3.14.1 - INTRODUZIONE E CARATTERISTICHE**

Il Benzo[a]pirene è un rappresentante ed indicatore della più vasta famiglia di IPA.

Il termine IPA intende una classe numerosa di composti organici tutti caratterizzati strutturalmente dalla presenza di due o più anelli aromatici condensati fra loro. L'IPA più semplice dal punto di vista strutturale è il naftalene, un composto a due anelli che a temperatura ambiente è un gas.

Gli IPA costituiti da tre a cinque anelli benzenici possono essere presenti in atmosfera sia come gas che come particolato, mentre quelli caratterizzati da cinque o più anelli tendono a presentarsi per lo più in forma solida.

Con l'aumentare del peso molecolare degli IPA decresce la volatilità e la solubilità in acqua, mentre cresce il punto di fusione. Nella forma più pura gli IPA si presentano solidi e trasparenti, oppure bianchi o di un colore che va dal giallo chiaro al verde pallido.

Gli IPA variano molto tra loro, sia perché sono il prodotto di varie fonti ambientali, che per le singole caratteristiche chimiche di ogni idrocarburo aromatico. Si formano nei processi di combustione incompleta di carburanti organici come il carbone, il petrolio, il gas, ed i rifiuti. Alcuni vengono sintetizzati artificialmente, altri vengono impiegati nella produzione di coloranti, plastiche, pesticidi e medicinali.

Sin dal 1930 è stata riconosciuta l'attività carcinogena del dibenzo(a,h)antracene, e nel 1933 è stato isolato il benzo[a]pirene nel catrame minerale. Successivamente numerosi altri idrocarburi sono stati sintetizzati e studiati nell'ambito delle loro attività carcinogena. Dopo numerose ricerche sul metabolismo di un folto gruppo di IPA, si è arrivati alla scoperta del legame covalente che lega la molecola di IPA a quella del DNA, base di partenza per processi mutageni e cancerogeni.

Tra queste molecole, il BaP è la più nota molecola ad azione carcinogena. Le quantità di BaP rilevate nelle matrici ambientali non sono evidentemente esaustive riguardo all'effettivo potenziale cancerogeno degli IPA, in quanto questi composti organici si presentano in miscele complesse ed estremamente variabili nei loro singoli componenti. Certo è che il 70-90% degli IPA è associato a particelle di dimensioni respirabili e che il 90% del BaP è presente nel particolato atmosferico con diametro inferiore ai 2µm.

##### **3.14.2 - PRINCIPALI FONTI D'INQUINAMENTO**

Le sorgenti inquinanti naturali possono essere particolarmente importanti: gli IPA infatti

vengono rilasciati nell'aria nel corso delle eruzioni vulcaniche e a causa degli incendi boschivi, mentre una piccola parte viene prodotta da alcune specie di funghi e batteri.

Sorgenti altrettanto significative ma più diffuse sono prodotte dalle attività umane visto che come abbiamo detto si formano in tutti i processi di combustione incompleta dei materiali a base di carbonio come il carbone, il petrolio, il legno, il gas, i rifiuti ecc.

Le principali sorgenti industriali di IPA comprendono le aziende che lavorano i metalli grezzi, le raffinerie di petrolio, gli impianti per la produzione di carbon coke, le industrie che realizzano la carta, le industrie chimiche e quelle plastiche e possono risultare delle fonti rilevanti anche le centrali energetiche, gli inceneritori di rifiuti e i depositi di sostanze tossiche.

Quantità relativamente alte di IPA si possono trovare nel cibo a seguito dei vari metodi di cottura adottati, soprattutto quello alla brace o per affumicatura. Gli IPA possono essere presenti anche su frutta e ortaggi, in seguito alla deposizione atmosferica, in aree agricole inquinate.

### **3.14.3 - DISTRIBUZIONE AMBIENTALE**

Gli idrocarburi policiclici aromatici, presenti nell'aria, possono degradarsi reagendo con la luce del sole e con altri composti chimici nell'arco di qualche giorno o settimana. Gli IPA con massa maggiore aderiscono al particolato aereodisperso andando inevitabilmente a depositarsi sul suolo. Per questa loro relativa stabilità, gli IPA, si possono ritrovare anche a grandi distanze in località remote o molto lontane dalle zone di produzione.

E' da sottolineare che la concentrazione nell'aria di queste sostanze organiche sia notevolmente ridotta nel corso degli ultimi trent'anni. La riduzione degli IPA è stata attribuita all'utilizzo dei convertitori catalitici negli autoveicoli, ma in particolare alla riduzione dell'utilizzo del legno e del carbone a favore del petrolio o del gas naturale come fonti energetiche. Inoltre è stata molto ridotta la pratica della combustione all'aria aperta soprattutto in agricoltura e vi è stato anche un miglioramento della tecnologia nella pratica di combustione a seguito degli sforzi per controllare le emissioni fumose.

In molte città europee negli anni sessanta, per fare un esempio, la concentrazione media annuale del solo BaP era più alta di 100 µg/mc; oggi la media annuale la media annuale nelle aree urbane si aggira intorno a 0,51 µg/mc e nelle aree rurali è minore di 0,2 µg/mc.

Elevate concentrazioni si possono ancora rilevare solo nel corso di episodi di inquinamento acuto, per lo più nel periodo invernale, quando risulta maggiore l'impiego di combustibili fossili per il riscaldamento in ambito civile. In genere le concentrazioni degli IPA sono più

elevate lungo le arterie stradali a causa delle emissioni generate dagli autoveicoli.

La concentrazione dei BaP in una stanza estremamente contaminata da fumo di tabacco può raggiungere spesso valori superiori a 20µg/mc. L'inquinamento in casa è comunque particolarmente variabile, e dipende dal tipo di riscaldamento utilizzato e dal combustibile impiegato per la cottura del cibo. Concentrazioni molto alte di BaP possono essere anche presenti nei luoghi di lavoro. Alcuni rilievi che sono stati effettuati utilizzando campionatori fissi o personali in un periodo di circa 8 ore hanno dimostrato una concentrazione media di BaP compresa tra 22 e 37µg/mc, nei pressi di vecchi forni che producevano carbon coke. Nei luoghi di lavoro dell'industria dell'alluminio sono state trovate concentrazioni più alte di 19µg/mc.

#### **3.14.4 - VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE E DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA**

L'esposizione agli IPA può avvenire per inalazione, per ingestione di cibo o bevande contaminate, oppure per via cutanea. Gli IPA una volta raggiunto il corpo si diffondono rapidamente per la loro liposolubilità che li rende in grado di attraversare le membrane cellulari e di penetrare e di accumularsi nei tessuti adiposi. Gli organi obiettivo degli IPA includono i reni, il fegato, ed il grasso; la metabolizzazione è abbastanza rapida e nel giro di pochi giorni gli IPA possono essere eliminati tramite le urine e le feci. La maggior parte dei dati sulla pericolosità degli IPA deriva da numerosi studi di laboratorio, condotti in vitro ed in vivo, per individuare gli effetti causati dall'esposizione a vari livelli di concentrazione. L'esposizione a queste sostanze comporta vari danni a livello ematico, immunosoppressione e vari danni al sistema polmonare. L'effetto principale sulla salute umana associato all'esposizione agli IPA è certamente il cancro. Secondo l'Agenzia Internazionale Per la Ricerca sul Cancro (IARC) sono probabili cancerogeni per l'uomo il Benzo(a)pirene, il Benz(a)antracene ed il dibenz(a,h)antracene, mentre sono possibili cancerogeni il benzo(b)fluorantene, il benzo(k)fluorantene e l'indeno(1,2,3-c-d)pirene.

Diversi studi epidemiologici hanno dimostrato la pericolosità degli IPA in attività lavorative. In seguito ad esposizioni occupazionali si sono verificati casi di cancro ai polmoni, alla pelle ed al tratto genito-urinario.

## 4 - METODOLOGIA (API)

### 4.1 - Procedure

Per ogni singolo cementificio la metodologia di 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 Barbetti, posto a 2,5 km Nord N-O di Gubbio, le tre stazioni sono state ubicate nelle seguenti località: Semonte Corso, Casamorcía e Acqua Sulfurea. Nel cementificio Colacem, posto a 8 km Sud S-E di Gubbio le tre Stazioni sono state collocate a Ghignano, Sant' Erasmo e Volpe.

In un secondo momento, nel 2002, sono state aggiunte altre due stazioni: Gubbio centro, e la stazione "testimone" di Burano. 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. In 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. 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, 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 (JY24HR Jobin Yvon); 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 state invece sottoposti ad analisi mediante cromatografia ionica (Cromatografo DX-120 Dionex) dopo una estrazione, di una aliquota nota, in acqua demineralizzata (Sistema MilliQ).

Per determinare il Benzo[a]pirene, sempre nella matrice api, circa 1g del campione (esattamente pesato in bilancia analitica) viene estratto in bagno ad ultrasuoni per 15' con diclorometano, dopo disidratazione con terre di diatomee in becker di vetro. L'estratto ottenuto viene poi portato a secco mediante evaporatore rotante e ripreso con 2ml di n-esano. L'estratto ottenuto viene analizzato mediante HPLC con rivelatore a fluorescenza. La quantificazione viene effettuata mediante tecnica dello standard esterno.

### *Condizioni operative HPLC*

Colonna: SpeedROD RP-18, lunghezza 50mm, 4.6mm ID

Eluente: 75% Acetonitrile  
25% Acqua

Flusso: 1.5ml / minuto

Rivelatore a fluorescenza:  $\lambda_{EX} = 280\text{nm}$   
 $\lambda_{EM} = 420\text{nm}$

### 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 (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 sei stazioni di monitoraggio nell'area di Gubbio nel 2001.
- Concentrazioni medie, con deviazione ed errore standard, nelle otto stazioni di monitoraggio, nell'area di Gubbio nel 2002, 2003 e 2004.
- Confronto tra le concentrazioni medie annuali relative al cementificio Colacem e quelle riferite al cementificio Barbetti, e le concentrazioni medie della stazione di Gubbio e del testimone Burano.
- Confronto tra gli andamenti dei valori rilevati nelle singole stazioni di monitoraggio tra maggio e settembre.

- Confronto tra gli andamenti dei valori medi rilevati nelle tre stazioni indicative del cementificio Barbetti e del cementificio Colacem, e gli andamenti della stazione “testimone” e di Gubbio, nel periodo di indagine.
- Andamento nelle sette stazioni eugubine, espresso come differenza relativa rispetto alla stazione “testimone” di Burano, tra maggio e settembre.
- Andamento dei valori medi mensili di tutte le stazioni di monitoraggio, ad esclusione della stazione “testimone” di Burano.
- Fattore di arricchimento calcolato in tutte le stazioni di monitoraggio.
- Confronto tra il 2001, 2002, 2003 e il 2004 delle concentrazioni rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti.
- Confronto tra le concentrazioni medie annuali, rilevate nel 2001, 2002, 2003 e 2004 in tutte le stazioni eugubine, e le concentrazioni medie annuali riscontrate nelle stazioni del comune di Spoleto, nel biennio 2003-04.
- Calcolo dei quartili ( $Q_1$  e  $Q_2$ ) utilizzati per misurare l’intervallo dei “valori di riferimento” delle concentrazioni minime e massime dei 14 inquinanti presenti in un’area di circa 100 km<sup>2</sup>, nel comune di Gubbio (tab. 4). 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 o valori di riferimento sono stati calcolati per ben 17 contaminanti, e sono stati elaborati con i risultati di quattro<sup>3</sup> anni di indagine nei due monitoraggi commissionati dalla Provincia di Perugia.
- Rappresentazione cartografica delle concentrazioni annuali, nelle 8 stazioni di biomonitoraggio, rispetto al valore di riferimento alto ( $Q_3$ ), medio ( $Q_2$ ) e basso ( $Q_1$ ) (tav. 1-51).
- Analisi dell’uso del suolo delle aree a diversa propensione ambientale (tav. 52 e 53).
- Pesatura delle aree a diversa propensione ambientale (tav. 54 e 55).

*Dati meteorologici:*

- temperature e precipitazioni per decade nel 2001, 2002, 2003 e 2004 a Gubbio (fig. 152, 153, 150, 151, 148, 149, 146 e 147).
- temperature e precipitazioni per decade nel 2004 a Spoleto (fig. 154 e 155).

---

<sup>2</sup> per il Berillio e lo Zinco, i dati si riferiscono solo a Spoleto 2003 e 2004; per il Benzo[a]pirene i dati si riferiscono solo a Gubbio 2003 e 2004, mentre per il Titanio ed il Vanadio i dati si riferiscono al 2003 ed al 2004 sia a Gubbio che a Spoleto.

- temperature e precipitazioni per decade nel 2001-04 a Gubbio, tra maggio e settembre (fig. 156).
- temperature medie e precipitazioni totali nel 2001-04 a Gubbio, tra maggio e settembre (fig. 157).
- precipitazioni giornaliere, tra maggio e settembre, nel 2001, 2002, 2003 e 2004 a Gubbio (fig. 158, 159, 160, 161).

*Rappresentazione cartografica geomorfologica riepilogativa dell'area indagata (fig. 162).*

## 5 - RISULTATI

Prima della descrizione dei risultati ottenuti volevo ricordare che le Tavole in allegato, dalla 1 alla 51, aiutano a visualizzare meglio la qualità ambientale rispetto ad ogni singolo contaminante considerato, anno per anno 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 sono evidenziate in verde se le concentrazioni medie annuali rilevate sono state al di sotto del primo quartile (basso, tab. 4), se le concentrazioni si sono attestate tra il primo ed il secondo quartile (basso e medio, tab. 4) le stazioni sono evidenziate in giallo; il colore arancione indica concentrazioni comprese tra il secondo ed il terzo quartile (medio e alto tab. 4), mentre le stazioni assumono colore rosso per tutte le concentrazioni superiori al terzo quartile (alto, tab. 4).

### 5.1 - ALLUMINIO (Al)

Nel 2004 le concentrazioni medie di alluminio sono aumentate rispetto al 2003 in quasi tutte le stazioni di monitoraggio ad eccezione di quelle di Casamorcia, Acquasulfurea e Burano (fig. 3 e 4).

Le stazioni più contaminate da questo pericoloso metallo nel 2004 (fig. 4) sono state Semonte e Gubbio con rispettivamente 13,2 mg/kg e 9,7 mg/kg, valori sopra al limite di riferimento alto.

La figura 5 mostra come le concentrazioni generali di alluminio siano state molto simili nelle stazioni relative ai due cementifici.

Le concentrazioni assolute più elevate di Al sono state rilevate nelle stazioni di Gubbio (23,4 mg/kg) e Semonte (21,7 mg/kg) nel mese di luglio, ed ancora a Semonte (22,0 mg/kg) nel mese di maggio; tali valori superano più del doppio il limite di riferimento alto (fig. 6).

L'andamento medio di alluminio nelle stazioni relative al cementificio Colacem ha superato la linea rossa nei mesi di giugno e luglio, mentre le stazioni riferite al sito Barbetti l'hanno superata nei mesi di maggio e luglio (fig. 7).

Nei mesi di maggio e luglio nelle stazioni di Semonte e Gubbio si sono registrate concentrazioni di alluminio da 2 a tre volte superiori rispetto alla stazione Testimone di Burano (fig. 8).

Il mese più contaminato da Alluminio, nel 2004, è stato luglio (fig. 9).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2001, 2002, 2003 e 2004:**

L'aumento più rilevante di alluminio è stato registrato nel cementificio Colacem con quasi il 40% in più rispetto al 2003. Va sottolineato che i valori medi di Al nel 2004 sono stati molto simili nei due siti indagati, ma leggermente più alti nel cementificio Barbetti (fig. 124).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel quadriennio 2001-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

Le concentrazioni di alluminio rilevate nel 2004, nei due cementifici, sono state le più elevate del quadriennio; infatti a Gubbio le concentrazioni medie generali di alluminio sono state pari a 8,8 mg/kg, circa il 30% in più rispetto al precedente anno (fig. 132).

A Spoleto nel 2004 le concentrazioni di Al hanno raggiunto livelli medi del 50% superiori al valore di riferimento alto.

## **5.2 - ARSENICO (As)**

Nel 2004 le concentrazioni di arsenico rispetto al 2003 si sono abbassate in tutte le stazioni di monitoraggio (fig. 12 e 13) attestandosi su valori prossimi al limite verde.

La figura 14 mostra come l'arsenico sia ubiquitario ed ampiamente diffuso sia nelle stazioni riguardanti i due cementifici che nelle stazioni di Gubbio e del Testimone.

La figura 17 evidenzia come nella stazione di Volpe (a settembre) le concentrazioni di As sono state del 100% più elevate rispetto a quelle rilevate nel Testimone di Burano.

In tutti i mesi d'indagine le concentrazioni di As si sono attestate su valori prossimi alla linea verde (fig. 18).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2001, 2002, 2003 e 2004:**

Le concentrazioni medie di As nei due siti indagati sono state molto simili nel 2004 attestandosi su valori pari a 0,02 mg/kg, i più bassi del quadriennio (fig. 125).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel quadriennio 2001-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

Le concentrazioni medie generali di arsenico, molto preoccupanti nel 2001, hanno raggiunto livelli accettabili sia a Gubbio che a Spoleto nell'ultimo anno di monitoraggio (fig. 133).

## **5.3 - BENZO[a]PIRENE (BaP)**

Nel 2004 ed in tutte le stazioni di monitoraggio le concentrazioni di benzo[a]pirene (BaP) sono diminuite rispetto al 2003 (fig. 19 e 20).

La stazione più contaminata da questo pericoloso idrocarburo è stata Ghigiano con 0,807 µg/kg.

Come è evidenziato in figura 21 le stazioni che hanno fatto rilevare una più ampia contaminazione da BaP sono state quelle riferite al cementificio Colacem.

Va aggiunto che anche le concentrazioni di benzo[a]pirene nel Testimone mostrano una sua ampia diffusione e ubiquitarietà.

Le concentrazioni assolute più elevate di BaP si sono registrate nella stazione di Volpe (1,747 µg/kg) nel mese di giugno e nei mesi di maggio e luglio nella stazione di Ghigiano con rispettivamente 1,598 µg/kg e 1,673 µg/kg; tali valori superano del doppio il limite rosso (fig. 22).

Come si evince dalla figura 23 nel 2004 le concentrazioni delle stazioni riferite al cementificio Colacem sono state più elevate di quelle relative al cementificio Barbetti, in tutti i mesi d'indagine ad esclusione del mese di settembre.

La stazione di Ghigiano nei mesi di maggio e luglio e quella di S. Erasmo a maggio hanno mostrato concentrazioni tra 80 e 90 volte superiori al Testimone (fig. 24).

Nel 2004 i mesi più contaminati dal benzo[a]pirene sono stati maggio e giugno (fig. 25).

#### **Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2003 e 2004:**

Nella figura 126 si evidenzia come le concentrazioni di BaP rilevate presso il cementificio Colacem siano state ben 5 volte superiori a quelle registrate presso il cementificio Barbetti, nel 2004. Rispetto al 2003 le concentrazioni di BaP sono diminuite maggiormente nelle stazioni riguardanti il cementificio Barbetti.

Tra il 2003 e il 2004 le concentrazioni medie generali di benzo[a]pirene a Gubbio sono diminuite del 70% (fig. 145).

#### **5.4 - CADMIO (Cd)**

Nel 2004 le stazioni che hanno evidenziato le concentrazioni medie più elevate di Cadmio sono state Casamorcìa (0,122 mg/kg), Burano (0,118 mg/kg), S. Erasmo (0,105 mg/kg) e Volpe (0,096 mg/kg), tutte con valori al di sopra del limite rosso (fig. 29).

La figura 30 mostra l'estrema ubiquitarietà di questo metallo.

Le concentrazioni assolute più elevate di Cadmio del 2004 si sono registrate a Casamorcìa (0,333 mg/kg) e Burano (0,324 mg/kg), con valori quattro volte superiori al limite di riferimento alto (fig. 31).

Nel mese di luglio nelle stazioni di Casamorcìa, Semonte, S. Erasmo e nel mese di agosto a Volpe si sono registrate concentrazioni di Cd rispettivamente da 7 a 4 volte superiori al Testimone Burano (fig. 33).

Il mese mediamente più inquinato da questo pericoloso metallo è stato quello di giugno con 0,108 mg/kg, concentrazione superiore al valore di riferimento alto (fig. 34).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2001, 2002, 2003 e 2004:**

Nel 2004 nei due cementifici le concentrazioni medie generali di cadmio si sono attestate su valori molto simili (circa 0,09 mg/kg) e vicini alla linea rossa (fig. 125).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel quadriennio 2001-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

Le concentrazioni medie generali di cadmio rilevate a Gubbio dal 2002 al 2004 sono state sempre crescenti; la stessa cosa è avvenuta a Spoleto (fig. 134). Le concentrazioni medie di cadmio nel 2004, in ogni caso, sono state elevate ma al di sotto dei valori di riferimento bassi, mentre a Spoleto le concentrazioni medie di cadmio sono poco più elevate di quelle eugubine.

## **5.5 - CLORURI SOLUBILI**

Nel 2004 quasi tutte le stazioni hanno mostrato concentrazioni di cloruri solubili più bassi rispetto al 2003, ad eccezione della stazione di Casamorcìa; questa ultima è stata la stazione più contaminata del 2004 (fig. 37 e 38).

La figura 39 mostra come nelle stazioni relative al cementificio Barbetti le concentrazioni medie di cloruri siano state leggermente più elevate delle stazioni relative al cementificio Colacem e che tale contaminazione sia stata ampiamente diffusa in tutta l'area indagata.

I valori assoluti più elevati di cloruri sono stati rilevati a Casamorcìa nei mesi di maggio (728 mg/kg) e luglio (659 mg/kg), concentrazioni rispettivamente del 30% e del 20% più elevate del limite rosso (fig. 40).

Nel mese di settembre nelle stazioni di Casamorcìa, Semonte e Volpe si sono registrate concentrazioni di cloruri rispettivamente di 1,3 volte superiori alla stazione Testimone di Burano (fig. 42).

I mesi più contaminati dai cloruri sono stati maggio e luglio (fig. 43).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2001, 2002, 2003 e 2004:**



Nel 2004 le concentrazioni medie dei cloruri nel sito Barbetti sono state poco più elevate di quelle riferite al cementificio Colacem (fig. 128).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel quadriennio 2001-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

Dalla figura 143 emerge come le concentrazioni medie di cloruri si siano abbassate regolarmente ogni anno dal 2001 al 2004, raggiungendo in questo ultimo concentrazioni molto basse e vicine al limite verde. A Spoleto nel 2004 le concentrazioni di cloruri sono state molto più basse di quelle registrate a Gubbio e nettamente al di sotto della linea verde.

## **5.6 - FLUORURI SOLUBILI**

Nel 2004 tutte le stazioni di monitoraggio hanno fatto rilevare concentrazioni medie molto più basse del 2003 (fig. 73 e 74).

Le stazioni riferite al cementificio Barbetti, nel 2004, hanno mostrato concentrazioni medie poco più elevate delle stazioni rappresentative del cementificio Colacem (fig. 75).

Le stazioni di Ghigiano e Acquisulfurea hanno mostrato le concentrazioni assolute più elevate del 2004, con rispettivamente 1473 mg/kg e 1298 mg/kg; entrambi i valori sono superiori alla linea di riferimento rossa (fig. 76).

Nelle stazioni di Volpe e Acquisulfurea sono state rilevate concentrazioni di fluoruri rispettivamente da 4 a 3 volte superiori rispetto al Testimone Burano (fig. 78).

Il mese più inquinato da fluoruri è stato agosto (fig. 79).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2001, 2002, 2003 e 2004:**

Dalla figura 128 emerge come le concentrazioni medie di fluoruri nel sito Barbetti siano state leggermente superiori a quelle rilevate nel sito Colacem.

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel quadriennio 2001-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

Nel 2004 a Gubbio le concentrazioni medie generali dei fluoruri sono state nettamente inferiori a quelle del 2003, attestandosi su valori vicini alla linea verde (fig. 144). A Spoleto sempre nel 2004 la presenza dei fluoruri nell'ambiente è stata molto superiore a quella rilevata nell'eugubino, ma al di sotto della linea rossa.

## 5.7 - CROMO (Cr)

Nel 2004 la stazione mediamente più contaminata dal cromo è stata Semonte con 0,088 mg/kg, valore poco superiore alla linea rossa (fig. 47).

Complessivamente le stazioni relative al cementificio Colacem hanno mostrato (fig. 48) concentrazioni medie poco superiori a quelle riferite al cementificio Barbetti. Inoltre a Gubbio centro si sono registrate le concentrazioni medie più elevate del 2004, ciò significa che il cromo è ampiamente diffuso nel territorio eugubino.

Le concentrazioni in assoluto più elevate di cromo si sono registrate, a settembre, nella stazione di Semonte con 0,157 mg/kg, valore del 80% superiore alla linea rossa (fig. 49).

Il limite rosso è stato superato anche nelle stazioni di Gubbio, S. Erasmo, Ghigiano e Volpe.

Nel mese di giugno (fig. 50) l'andamento delle concentrazioni medie di Cr nelle stazioni riguardanti il cementificio Colacem ha mostrato una maggiore differenza rispetto all'andamento delle concentrazioni riferite alle stazioni del cementificio Barbetti.

Nei mesi di settembre e luglio le stazioni di Semonte, Volpe, Gubbio, S. Erasmo, Casamorcina e Ghigiano hanno mostrato concentrazioni di cromo dal 400% al 100% superiori al Testimone Burano (fig. 51).

Il mese più contaminato da questo pericoloso metallo è stato luglio (0,081 mg/kg) (fig. 52).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2001, 2002, 2003 e 2004:**

Nel 2004, emerge come le concentrazioni di cromo siano state per la prima volta sostanzialmente simili nei due siti indagati. In entrambi i cementifici tali concentrazioni sono state molto più basse del 2003, in particolare nel sito Barbetti (fig. 125).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel quadriennio 2001-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

Il cromo nel quadriennio ha mostrato un andamento altalenante con un massimo nel 2003 ed un minimo nel 2002, mentre nel 2004 le concentrazioni medie generali sono state comprese tra i due limiti verde e rosso (fig. 135). A Spoleto, nel 2004, la situazione ambientale è stata più grave rispetto a Gubbio, evidenziando i valori medi generali al di sopra della linea rossa.

## 5.8 - FERRO (Fe)

Tutte le stazioni di monitoraggio, nel 2004, hanno mostrato concentrazioni di ferro più elevate del 2003, ad eccezione del Testimone Burano (fig. 64 e 65).

La stazione più contaminata da Fe, nel 2004, è stata Ghigiano con 57 mg/kg, valore poco superiore alla linea di riferimento rossa.

Dalla figura 66 emerge come anche il ferro sia ampiamente ed equamente diffuso su tutto il territorio indagato.

Gubbio è stata la stazione che ha fatto rilevare le concentrazioni assolute più elevate del 2004, con 77 mg/kg nel mese di luglio, valore ben al di sopra della linea rossa. Tale limite viene superato, in altri mesi, in tutte le restanti stazioni di monitoraggio (fig. 67).

Nel mese di settembre a S. Erasmo e Ghigiano si sono rilevati valori di Fe del 100% superiori rispetto al Testimone Burano (fig. 69).

I mesi di maggio, giugno e luglio hanno fatto registrare le concentrazioni medie più elevate del 2004, con valori superiori alla linea rossa (fig. 70).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2001, 2002, 2003 e 2004:**

Dal 2002 le concentrazioni medie di ferro nei due cementifici sono state sempre crescenti. In particolare, nel 2004, dai rilievi svolti nel cementificio Colacem emerge che le concentrazioni di ferro si sono attestate su i livelli del 2001, rilevati nel cementificio Barbetti (i più elevati del quadriennio) (fig. 127).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel quadriennio 2001-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

Nel 2004 a Gubbio le concentrazioni medie generali sono state le più elevate del quadriennio e prossime alla linea rossa (fig. 137). A Spoleto, sempre nello stesso anno, tali concentrazioni medie sono state le più elevate del biennio e del 20% superiori al valore di riferimento alto.

## **5.9 - MERCURIO (Hg)**

In tutte le stazioni di monitoraggio, nel 2004, le concentrazioni medie di mercurio si sono alzate pericolosamente rispetto al 2003; l'unica eccezione è stata la stazione di Volpe che già nel precedente anno mostrava concentrazioni molto elevate (fig. 82 e 83). La stazione più contaminata da Hg è stata Semonte.

La figura 84 mostra come le stazioni rappresentative del cementificio Barbetti hanno rilevato concentrazioni medie più elevate di quelle relative al cementificio Colacem. Va aggiunto che nei due siti industriali, come anche a Gubbio centro e nel Testimone Burano, le concentrazioni medie sono state tutte pericolosamente al di sopra del valore di riferimento alto.

Le concentrazioni assolute più elevate del 2004 si sono registrate a Semonte con 0,0256 mg/kg, valore quasi tre volte superiore al limite rosso (fig. 85).

Va ricordato che tranne poche eccezioni (Burano e Volpe a settembre; S. Erasmo e Acquisulfurea a luglio) tutte le concentrazioni rilevate nel 2004 sono state superiori al valore di riferimento alto.

La figura 87 evidenzia come nella stazione di Semonte le concentrazioni di mercurio sono state del 130% superiori alle concentrazioni rilevate nel Testimone, nello stesso periodo d'indagine.

Nel 2004, tutti i mesi hanno mostrato una elevata contaminazione da mercurio tale da essere sempre superiore al limite di riferimento rosso (fig. 88).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2001, 2002, 2003 e 2004:**

Nel 2004 le concentrazioni medie generali di mercurio sono state più elevate nel cementificio Barbetti del 20% circa, rispetto al sito Colacem. Non considerando per ipotesi, nel 2003, la colonna riferita al cementificio Colacem (figura 129) (rilievi influenzati principalmente da un unico evento “anomalo” accorso nel mese di luglio) si potrebbe affermare che nel 2004 le concentrazioni medie nel sito Barbetti siano state le più elevate del quadriennio.

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel quadriennio 2001-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

A Gubbio nel 2004 le concentrazioni di questo metallo estremamente tossico sono state molto elevate, quasi il 50% in più rispetto al valore di riferimento alto (fig. 138). A Spoleto le concentrazioni di Hg sono state altrettanto elevate ma più basse dei rilievi eugubini.

## **5.10 - NICHEL (Ni)**

La stazione di Ghigiano ha fatto registrare le concentrazioni medie più elevate del 2004 con 0,231 mg/kg, valore in ogni caso più basso della linea rossa.

La figura 93 mostra come le stazioni relative al cementificio Colacem abbiano rivelato concentrazioni medie, di questo pericoloso metallo, più elevate rispetto a quelle riferite al cementificio Barbetti.

Nel 2004 le concentrazioni assolute più elevate di Ni sono state rilevate nel mese di giugno nelle stazioni di Gubbio (0,40 mg/kg), Semonte (0,337 mg/kg) e S. Erasmo (0,318 mg/kg) e nei mesi di maggio (0,331 mg/kg) e luglio (0,304 mg/kg) a Ghigiano; tutte queste concentrazioni sono superiori al valore di riferimento rosso (fig. 94).

La figura 95 evidenzia come le concentrazioni di nichel nelle stazioni riguardanti il cementificio Colacem siano state, 4 mesi su 5, sempre più elevate di quelle registrate nelle stazioni relative al cementificio Barbetti.

Nel mese di luglio nella stazione di Ghigiano si sono registrati valori di nichel più di 3 volte superiori rispetto alle concentrazioni rilevate nel Testimone, nello stesso periodo d'indagine (fig. 96).

Il mese più contaminato da questo pericoloso metallo è stato giugno (fig. 97).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2001, 2002, 2003 e 2004:**

Nel 2004 le concentrazioni medie di nichel sono state poco più elevate nel cementificio Colacem rispetto al sito Barbetti (fig. 130). Nel quadriennio le concentrazioni minime sono state registrate nel 2002 nel cementificio Barbetti, con meno di 0,03 mg/kg, mentre le massime concentrazioni si sono registrate nel 2001 sempre nel sito Barbetti con più di 0,6 mg/kg; ciò indica una estrema ubiquitarietà di questo metallo.

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel quadriennio 2001-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

A Gubbio nel 2004 le concentrazioni medie generali si sono attestate su valori compresi tra i due limiti di riferimento, con 0,165 mg/kg. A Spoleto tali concentrazioni, nello stesso anno, sono state del 220% circa più elevate di quelle eugubine, e del 140% superiori alla linea rossa (fig. 139). Le concentrazioni più elevate del quadriennio sono state rilevate a Gubbio nel 2001 con ~0,5 mg/kg, valore del 200% superiore al limite di riferimento rosso.

### **5.11 - PIOMBO (Pb)**

Nel 2004 la stazione che ha evidenziato mediamente la maggiore contaminazione da piombo è stata Ghigiano con 1,96 mg/kg, tale concentrazione è del 220% superiore al limite rosso (fig. 101).

La figura 102 mostra come le concentrazioni medie delle stazioni riferite al cementificio Colacem, siano state più elevate di quelle riferite al cementificio Barbetti e che tale metallo abbia mostrato concentrazioni via via più basse con l'aumentare della distanza dal sito Colacem.

Nel 2004, le concentrazioni assolute più elevate di questo metallo sono state rilevate a Ghigiano con 4,05 mg/kg, tale valore è del 450% più elevato della linea rossa (fig. 103).

Nel mese di settembre nella stazione di Ghigiano sono stati rilevati valori di piombo ben 28 volte superiori alle concentrazioni registrate nel Testimone di Burano, sempre nello stesso mese (fig. 105).

Il mese più inquinato da questo elemento estremamente tossico è stato settembre con 1,28 mg/kg, concentrazione media superiore al valore di riferimento alto (fig. 106).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2001, 2002, 2003 e 2004:**

Nel 2004, le concentrazioni medie di piombo riferite al cementificio Colacem, sono state più elevate rispetto a quelle registrate nel sito Barbetti (fig. 130). Nel quadriennio le concentrazioni medie più elevate di Pb sono state riscontrate, nel 2003, nel cementificio Colacem con 2,3 mg/kg circa, mentre le minime sono state rilevate nel 2002 nello stesso cementificio con 0,6 mg/kg circa.

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel quadriennio 2001-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

Dalla figura 140 emerge come a Gubbio nel periodo 2001-2004 le concentrazioni medie generali di piombo sono state sempre molto elevate e vicine o superiori al valore di riferimento alto.

Nel 2004 a Spoleto tali concentrazioni pur essendo aumentate rispetto al precedente anno restano comunque del 55% più basse di quelle rilevate a Gubbio nel 2004.

## **5.12 - RAME (Cu)**

In tutte le stazioni di monitoraggio, nel 2004, le concentrazioni medie di rame (Cu) sono state più elevate rispetto al precedente anno (fig. 55 e 56).

Nel 2004 la stazione più contaminata dal rame è stata quella di Acquasulfurea con 8 mg/kg, concentrazione coincidente con il valore di riferimento alto.

La figura 57 evidenzia come tale metallo sia ampiamente e omogeneamente diffuso su tutto il territorio indagato.

Le concentrazioni assolute più elevate del 2004 si sono registrate nelle stazioni di Casamorcìa, Volpe, Acquasulfurea e S. Erasmo con rispettivamente 11,3 mg/kg, 10,5 mg/kg, 10,2 mg/kg e 9,8 mg/kg; tali valori superano il limite rosso dal 40 al 20% (fig. 58).

Nel 2004, gli andamenti delle concentrazioni medie di Cu nelle stazioni relative ai due cementifici sono stati molto simili tra loro anche se con delle piccole differenze (fig. 59).

Nel mese di luglio la stazione di Casamorcchia ha mostrato concentrazioni di rame pari al 70% più elevate rispetto al Testimone Burano (fig. 60).

Il mese più critico è stato luglio con una concentrazione media più elevata della linea rossa (8,5 mg/kg); inoltre anche giugno ha fatto rilevare elevate concentrazioni medie di Cu (fig. 61).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2001, 2002, 2003 e 2004:**

Nel 2004, le concentrazioni di rame nelle stazioni riferite al cementificio Barbetti sono state più elevate rispetto a quelle relative al cementificio Colacem, e prossime al valore di riferimento alto (fig. 124).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel quadriennio 2001-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

In figura 136 i rilievi generali effettuati dal 2002 al 2004 a Gubbio hanno mostrato concentrazioni di rame sempre crescenti, che nel 2004 hanno raggiunto i livelli più elevati del quadriennio. A Spoleto al contrario, la presenza di rame è diminuita dal 2003 al 2004 ma ciò nonostante il 2004 ha mostrato concentrazioni medie più elevate di quelle eugubine, e poco superiori alla linea rossa.

### **5.13 - TITANIO (Ti)**

Nel 2004 le stazioni che hanno evidenziato la più alta concentrazione media di titanio sono state Ghigiano e Semonte con rispettivamente 0,317 mg/kg e 0,313 mg/kg, valori del 25% circa più elevati della linea rossa (fig. 107).

Le concentrazioni medie di titanio nelle stazioni riferite al cementificio Colacem (~0,210 mg/kg) sono state più elevate di quelle riguardanti il cementificio Barbetti (~0,185). Nel testimone la situazione ambientale è stata molto diversa nel 2004 mostrando concentrazioni medie pari a 0,085 mg/kg (fig. 109).

Nel 2004 le concentrazioni assolute più elevate si sono registrate nelle stazioni di Ghigiano e Semonte nei mesi di luglio e maggio con rispettivamente 0,517 mg/kg e 0,482 mg/kg, valori del 200% circa più elevati del limite di riferimento alto (fig. 110).

Nel mese di maggio le stazioni di Semonte e Ghigiano hanno evidenziato concentrazioni di titanio rispettivamente da 9 a 7 volte superiori a quelle rilevate nel testimone di Burano, nello stesso periodo (fig. 112). Va aggiunto che tutte le stazioni di monitoraggio nel periodo d'indagine, hanno mostrato concentrazioni superiori al Testimone Burano.

Il mese più contaminato da questo metallo è stato luglio con concentrazioni medie poco più elevate o coincidenti con la linea rossa (fig. 113).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2003 e 2004:**

Dalla figura 131 emerge come nel 2004 le concentrazioni generali di titanio rilevate nel sito Colacem siano state poco più elevate di quelle registrate nel cementificio Barbetti. Nel 2003, al contrario, la situazione era invertita.

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel biennio 2003-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

A Gubbio nel 2004 le concentrazioni medie generali di titanio sono state più elevate del precedente anno (fig. 141). La stessa cosa è avvenuta a Spoleto tra il 2003 ed il 2004, ma tali concentrazioni sono state nettamente più elevate (240% circa) di quelle eugubine.

A Spoleto i rilievi svolti nel 2004 si sono attestati su valori del 200% circa superiori alla linea di riferimento alta.

#### **5.14 - VANADIO**

Nel 2004 le stazioni che hanno mostrato le più alte concentrazioni medie di vanadio sono state Ghigiano e S. Erasmo, con rispettivamente 0,302 mg/kg e 0,105 mg/kg (fig. 115).

Nelle stazioni relative al cementificio Colacem le concentrazioni medie (~0,15 mg/kg), nel 2004, sono state nettamente superiori (440% circa) a quelle riferite al sito Barbetti (fig. 116).

Nel 2004 le concentrazioni assolute più elevate di vanadio sono state registrate nel mese di maggio a Ghigiano con 0,837 mg/kg, valore 14 volte più alto del limite di riferimento rosso (fig. 117).

L'andamento delle concentrazioni medie, nel 2004, relative alle stazioni del cementificio Colacem è stato sempre più elevato di quello riferito al cementificio Barbetti, ed in particolare nel primo mese d'indagine (fig. 118).

Nel mese di maggio nelle stazioni di Ghigiano e S. Erasmo e nel mese di luglio nella stazione di Ghigiano sono state registrate concentrazioni di vanadio rispettivamente da 45 a 15 volte superiori rispetto al Testimone di Burano, negli stessi mesi d'indagine (fig. 119).

Nel 2004, i mesi più inquinati da vanadio sono stati maggio e luglio con rispettivamente 0,206 mg/kg e 0,092 mg/kg, valori superiori al limite di riferimento alto (fig. 120).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nelle tre stazioni indicative del cementificio Colacem e quelle rappresentative del cementificio Barbetti nel 2003 e 2004:**



Nel 2004, le concentrazioni medie di vanadio rilevate presso il cementificio Colacem (0,15 mg/kg circa) sono state del 420% superiori a quelle riguardanti il cementificio Barbetti (0,035 mg/kg circa) (fig. 131).

**Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nel monitoraggio eugubino nel biennio 2003-04 e quelle ottenute nel monitoraggio di Spoleto, nel biennio 2003-04:**

A Gubbio nel 2004 le concentrazioni generali di vanadio sono state nettamente superiori al precedente anno, con valori superiori alla linea rossa del 40% circa (fig. 142). Sempre nel 2004 a Spoleto sono state registrate concentrazioni di V leggermente più elevate di quelle eugubine, ed in entrambi i casi, tali concentrazioni superano abbondantemente il limite di riferimento alto.

Nei risultati, non sono mai stati riportati i rilievi di Titanio e Vanadio nel periodo d'indagine 2001/02, pur essendo stati sempre rilevati. Il problema, di natura tecnica, era dovuto al fatto che gli strumenti utilizzati nei laboratori di analisi avevano una sensibilità che risultava essere quasi sempre sotto al limite di rilevabilità di questi due metalli; ossia lo strumento rilevava la loro presenza ma senza riuscire a dare informazioni precise sulle quantità presenti nella matrice api. Nel 2003 questi strumenti di analisi sono stati rinnovati con altri più sensibili.

Le informazioni mancanti, su questi due elementi, saranno fornite nella parte dedicata ai licheni. La ragione per cui nei licheni viene rilevata la presenza di questi due elementi sta nella loro maggiore capacità di accumulo e nel maggior tempo di esposizione a tali contaminazioni.

### **5.15 - FATTORE DI ARRICCHIMENTO (E)**

Di seguito viene riportato il Fattore di arricchimento di ogni singolo elemento (Tab. 8).

- **Arsenico:** analizzando il Fattore di arricchimento (E) nelle stazioni relative al cementificio Barbetti (Tab. 8) (fig. 121) emerge come le concentrazioni di arsenico nella matrice api siano da 13 a 18 volte superiori a quelle presenti nel suolo; ciò sta indicare un'origine antropica di tale metallo nell'ambiente. Nelle stazioni riferite al cementificio Colacem l'origine dell'arsenico è sempre antropica, infatti, E oscilla tra 14 e 18 (fig. 122). Nel testimone Burano (fig. 123) il Fattore di arricchimento è pari a 23, ciò indica che anche l'As rilevato nella matrice api del testimone è sempre più marcatamente antropico.
- **Cadmio:** il Fattore di arricchimento del cadmio ha mostrato i valori più elevati del 2004 e compresi tra 205 a 1412 (Tab. 8); questi valori indicano un'origine esclusivamente antropica della contaminazione da cadmio nell'ambiente.

- **Cromo:** nelle stazioni rappresentative del cementificio Barbetti (fig. 121) il Fattore di arricchimento varia tra 4 e 10, ciò indica che l'origine del Cr nell'ambiente è anche parzialmente naturale specialmente per valori di E vicini a 4; al contrario per valori di E prossimi a 10 l'origine di tale contaminazione è quasi completamente antropica. Nelle stazioni riguardanti il cementificio Colacem (fig. 122) E varia tra 4 e 6, ciò dimostra un'origine di tale metallo mista: in parte antropica in parte naturale.
- **Rame:** la tabella 8 mostra come le concentrazioni di rame nella matrice api siano molto elevate rispetto a quelle del suolo; infatti, E varia tra 95 e 937, il che indica un'origine completamente antropica del Cu nell'ambiente. Al contrario la stazione di Acquasulfurea mostra un'origine nettamente meno antropica del rame nell'ambiente, infatti E è uguale a 8 ma ciò è principalmente imputabile agli alti contenuti di rame rilevati nel suolo (Tab. 8).
- **Ferro:** l'origine di ferro nella valle eugubina è mista, infatti, il Fattore di arricchimento mostra valori compresi tra 5 e 9 che indicano un contributo anche naturale nella diffusione di tale metallo nell'ambiente. L'unica stazione che evidenzia la sola origine antropica del ferro è quella di Casamorcìa (fig. 121).
- **Mercurio:** le concentrazioni di mercurio rilevate nelle api in tutte le stazioni di monitoraggio sono da imputare solo ed esclusivamente alle attività umane. Ad eccezione della stazione di Gubbio, E varia tra 258 e 997 (Tab. 8). Nella stazione di Gubbio il Fattore di arricchimento è pari a 75, valore molto più basso rispetto a tutte le altre stazioni di monitoraggio ma sufficientemente elevato da indicare sempre un'origine solamente antropica di tale metallo nell'ambiente. Una spiegazione di tale scostamento di E a Gubbio centro, rispetto a tutte le altre stazioni, potrebbe essere dovuta all'elevata concentrazione di mercurio rilevata nel suolo.
- **Nichel:** il Fattore di arricchimento per il Ni oscilla tra 7 e 11 (Tab. 8). Questo valore indica che l'origine della contaminazione da cadmio non è esclusivamente antropica ma anche parzialmente naturale.
- **Piombo:** i valori di E oscillano tra 35 e 89 ad eccezione della stazione di Ghigiano ove il Fattore di arricchimento è uguale a 269 (Tab. 8). Tali valori indicano per tutte le stazioni di monitoraggio una origine antropica di questo metallo nell'ambiente eugubino e a Ghigiano (dove si bruciano pneumatici) tale origine è ancora più marcatamente antropica rappresentando l'area "fonte principale di emissione" del piombo.
- **Titanio:** nelle stazioni di Ghigiano, S. Erasmo, Semonte, Burano e Gubbio l'origine del titanio è solo antropica, infatti E varia tra 13 e 26 (Tab. 8). Nelle stazioni di Casamorcìa e Volpe il Fattore di arricchimento è uguale a 8, ciò significa che l'origine di tale metallo è

quasi completamente antropica ed in piccola parte anche naturale. Nella stazione di Acquisulfurea l'origine di tale contaminazione è mista ( $E = 3$ ) e più marcatamente naturale; una possibile spiegazione è data dal più alto contenuto di titanio rinvenuto nel terreno circa 57 mg/kg contro i 20 mg/kg rilevati in media nel suolo nelle restanti stazioni.

- **Vanadio:** le uniche stazioni che mostrano una contaminazione solo antropica da vanadio nell'ambiente sono Ghigiano e S. Erasmo con  $E$  rispettivamente uguale a 27 e 11 (Tab. 8). Nelle altre stazioni di monitoraggio il Fattore di arricchimento è compreso tra 2 e 4, ciò indica un'origine mista e più marcatamente naturale nella diffusione del vanadio nell'ambiente.

## 6 - CONCLUSIONI

Nel 2004, si è concluso il quadriennio di biomonitoraggio ambientale con api e licheni in un'area di oltre 100 km<sup>2</sup> nel Comune di Gubbio. Nella figura 162 sono rappresentate graficamente le aree delle stazioni di monitoraggio e la morfologia del territorio, con le valli descritte da gradazioni cromatiche di verde e giallo chiaro ed i rilievi raffigurati con sfumature di marrone. La figura 162 mostra come la valle eugubina sia aperta su due lati lungo la diagonale nord-ovest / sud-est favorendo la circolazione degli inquinanti ed impedendone il ristagno prolungato ed un eccessivo bioaccumulo nell'ambiente. Questa considerazione è valida per valutazioni generali e non specifiche nell'ambito della qualità ambientale sulla quale ci esprimeremo più avanti.

A Gubbio la presenza nella stessa valle di due cementifici distanti appena 10 km tra loro, determina un apporto continuo e considerevole all'inquinamento ambientale della zona. Le produzioni di cemento sono attività industriali con un alto impatto ambientale (vedi capitolo 3). Infatti, oltre alla macinazione e fusione delle marne necessarie nel processo produttivo del cemento, che si svolge all'interno dei due siti industriali, si deve inevitabilmente sommare l'impatto negativo delle altre attività connesse: quelle di cava, limitrofe ad entrambi i cementifici, ed il gravoso traffico di veicoli pesanti in entrata ed in uscita.

Nei due siti industriali i combustibili usati per la cottura delle rocce marnose, da cui si ricava il cemento, sono il carbon coke (cem. Barbetti), il carbon fossile (cem. Colacem) ed in parte pneumatici dismessi (cem. Colacem).

Dalla combustione di carbon fossile vengono liberate molte sostanze nocive come: Alluminio (Cap. 3.1.4; Tab.4, 6, 31), Arsenico (Cap.3.2.4 -Distr. Amb.), Benzo[a]pirene (Cap. 3.14.2), Cadmio (Cap. 3.3.4 -Aria), Cromo (Cap.3.6.4), Mercurio che può essere contenuto fino ad 1 mg/kg di carbon fossile (Cap. 3.8.4 -Aria), Nichel che può essere contenuto fino a 15 µg/g nel carbon fossile (Cap. 3.9.4 -Aria), Rame (Cap. 3.11.4 -Distr. Amb.; Tab. 1), Titanio (Cap. 3.12.4, - Suolo), e Vanadio (Cap. 3.13.4, - Aria).

La fusione delle marne, invece, libera Alluminio (Cap.3.1.4 -Aria), Arsenico (Cap. 3.2.3; Tab. 2), Cromo (Cap. 3.6.4), Ferro (Cap. 3.7.4 -Suolo).

Le attività di cava svolte nelle aree limitrofe producono un'alta varietà di polveri aereodisperse ed inoltre liberano Arsenico (Cap. 3.2.3; Tab. 3), Cromo (Cap. 3.6.4), Nichel (Cap. 3.9.4 -Aria) e Ferro (Silvestroni, 1988). La presenza di fluoro nell'ambiente, sotto forma di diversi composti, potrebbe derivare dalle numerose applicazioni industriali, ad

esempio nel nostro caso come fondente negli alto forni (Silvestroni, 1988) o come sostanza che rende inattaccabili i materiali da costruzione (Cap. 3.6.4).

Dal 2003 è stato rilevato nelle api anche il benzo[a]pirene (BaP) descritto nel capitolo 3 paragrafo 14. Questo idrocarburo aromatico della famiglia più nota degli IPA è un prodotto dei processi di combustione incompleta.

Le condizioni meteorologiche accorse a Gubbio, nei quattro anni di biomonitoraggio, sono sintetizzate in figura 157. Il grafico mostra le precipitazioni atmosferiche totali cadute tra maggio e settembre in ogni singolo anno, e le temperature medie registrate nello stesso arco della stagione (maggio-settembre) sempre tra il 2001 ed il 2004.

Le seguenti considerazioni tenteranno di spiegare unicamente l'andamento generale delle concentrazioni rilevate per ogni contaminante indagato. La figura 157 mostra come nel 2002 le piogge siano cadute più abbondanti (circa 300 mm) e con una frequenza maggiore (44 volte) rispetto agli altri anni, figura 159, mentre le temperature sono state le più basse del quadriennio e poco superiori ai 18 °C.

Nel 2004 le precipitazioni atmosferiche sono cadute meno copiose degli altri anni (circa 125 mm) (fig. 157) e con una frequenza di 22 eventi atmosferici circa (fig. 161). In generale le precipitazioni, sia in numero di eventi che in quantità, sono state molto simili tra il 2001 (190 mm) ed il 2003 (180 mm); mentre le temperature rilevate nel 2001 e nel 2004 sono state analoghe e comprese tra i 19 e i 20°C (fig. 157). In sostanza le precipitazioni più abbondanti dovrebbero abbassare l'inquinamento presente nell'aria, mentre l'innalzamento delle temperature dovrebbe aumentare la capacità dell'aria di trattenere in sospensione maggiori quantità di pulviscolo atmosferico.

La marcata combinazione delle due cose, basse temperature ed abbondanti precipitazioni dovrebbe portare ad un abbassamento tangibile dell'inquinamento presente nell'aria (vedi 2002 nelle figure 132-139). Al contrario quando scarse precipitazioni si uniscono ad alte temperature l'inquinamento atmosferico dovrebbe aumentare. Tutte le altre sfumature presenti tra queste due ipotesi estreme potrebbero condizionare meno efficacemente la diffusione e la presenza nell'ambiente degli inquinanti studiati.

Alcuni dei contaminanti indagati seguono discretamente l'andamento atmosferico accorso negli anni, alcuni altri al contrario, per le loro particolari caratteristiche chimico - fisiche, fanno eccezione. Le concentrazioni medie generali di alluminio, rame, ferro, titanio e vanadio nei quattro anni di indagine hanno seguito con coerenza le condizioni meteorologiche succedutesi, mostrando un minimo nel 2002, un incremento nel 2003 ed un massimo nel 2004.

Il cadmio ha fatto eccezione solo nel 2001 mentre, come i precedenti metalli, ha rilevato una concentrazione media minima nel 2002 e massima nel 2004.

Le concentrazioni di cromo e di mercurio, ad eccezione del 2003, sono state coerenti con i fenomeni atmosferici accorsi, mostrando un minimo nel 2002 ed un massimo nel 2004. Le uniche vere eccezioni sono state quelle dell'arsenico, del nichel e degli alogenuri indagati quali fluoruri e cloruri.

Il piombo, come anche il BaP, essendo molecole legate all'incenerimento dei pneumatici ed essendo immesse nell'ambiente in modo discontinuo, non potranno essere utilizzate in questa considerazione.

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 due livelli di bioaccumulo per ogni metallo studiato: quello critico o pericoloso da non superare, e quello di naturalità e salubrità a cui tendere. I limiti sono stati calcolati utilizzando anche i dati dei due anni di biomonitoraggio ambientale con api e licheni nel territorio del Comune di Spoleto, essendo il tessuto agricolo e la morfologia del territorio molto simile a quello eugubino.

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 disponibili per il confronto sono: Cromo, Nichel, Piombo e l'idrocarburo aromatico Benzo(a)pirene. 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 nel Nord Italia.

La Tabella 1 mostra come il valore di riferimento basso del Cromo rilevato nella matrice api a Gubbio e Spoleto, sia molto simile a quello nazionale. I valori di riferimento alti sono invece più bassi, rispetto a quelli nazionali.

Per il Nichel i valori di riferimento bassi sono effettivamente molto simili, mentre quelli alti sono di poco inferiori (20%) a quelli nazionali.

<b>Valori di riferimento nazionali tra il 1994 ed il 2003, espressi in mg/kg</b>				
<b>Valori di riferimento:</b>	Cromo (Cr)	Nichel (Ni)	Piombo (Pb)	Benzo[a]pirene
<b>alto</b>	<b>0,15</b>	<b>0,30</b>	<b>0,75</b>	<b>0,00030</b>
<b>basso</b>	<b>0,04</b>	<b>0,10</b>	<b>0,30</b>	<b>0,00003</b>

<b>Valori di riferimento: relativi al territorio di Gubbio e Spoleto tra il 2001 ed il 2003, espressi in mg/kg</b>				
<b>Valori di riferimento:</b>	Cromo (Cr)	Nichel (Ni)	Piombo (Pb)	Benzo[a]pirene
<b>alto</b>	<b>0,085</b>	<b>0,25</b>	<b>0,90</b>	<b>0,00090</b>
<b>basso</b>	<b>0,035</b>	<b>0,09</b>	<b>0,20</b>	<b>0,00010</b>

Tab. 1

I valori di riferimento alti del Piombo nei monitoraggi della Provincia di Perugia al contrario, sono più elevati del 20% circa, di quelli nazionali. Il trend in parziale discesa del Piombo nel mondo è ricalcato anche a livello nazionale; infatti, nel 2001 il valore di riferimento alto era pari a 2 mg/kg (vedi relazioni precedenti) mentre a Gubbio era pari a 1,5. In breve, dal 2001 in Italia il valore di riferimento alto del piombo è diminuito del 62,5%, mentre a Gubbio è sceso del 40%. Se si riflette sul fatto che un singolo automezzo produceva mediamente 1 kg/anno di Pb nell'aria (paragrafo 3.10.1, pag. 65) e calcolando il numero di autovetture presenti nel 2001 nel mondo, centinaia di milioni di kg di piombo venivano prodotti ed immessi nell'atmosfera solo dalle autovetture. Gli apporti di Piombo, successivi al bando delle benzine rosse, come si vede a Gubbio sono ancora attuali e dovuti con buona ragione al fatto che le cementerie Colacem hanno l'autorizzazione di bruciare un'importante quantità di pneumatici dismessi, come combustibile, al posto del carbon fossile. I picchi delle concentrazioni di piombo, presenti a Ghigiano in particolare nel mese di settembre (4,5 mg/kg) ma anche a Casamorcina (1,92 mg/kg) nello stesso mese, possono essere spiegati solo con l'utilizzo dei pneumatici come combustibile. I pneumatici inceneriti, infatti, sono vecchi e quindi hanno circolato su strade ancora ricche di piombo che inevitabilmente si attaccava al battistrada caldo. Nelle figure 100 e 101 è evidente l'impatto prodotto dall'utilizzo dei pneumatici come combustibile, nel sito Colacem. La figura 140 mostra come le concentrazioni medie di piombo nel 2004 a Spoleto siano state nettamente più basse di quelle

rilevate nel 2001, nel 2002 e nel 2003 a Gubbio; questo semplicemente perché a Spoleto non vengono bruciati pneumatici.

I dati sul Benzo[a]pirene si riferiscono solo al periodo 2003-04 e quindi tali dati hanno meno storicità rispetto agli altri elementi utilizzati nel confronto. In tavola 1 si desume come i valori di riferimento, alto e basso, a Gubbio siano circa tre volte più elevati rispetto a quelli nazionali.

In conclusione possiamo affermare che nel complesso la situazione ambientale nel territorio eugubino (fig. 162) è la seguente: le aree a valle pianeggianti, con vocazione agricola, sono le più esposte all'inquinamento, mentre le aree coperte da manti boschivi o frutteti misti ad oliveti, querce, ecc., sono più protette e quindi mediamente meno inquinate. Nel 2004, la pressione dell'inquinamento sull'ambiente eugubino complessivamente è stata tra le più elevate del quadriennio. Inevitabilmente tale fatto ha inciso in modo tangibile sulla qualità ambientale del comune di Gubbio. Se si considera il vero aspetto negativo, ovvero l'azione tossica o cancerogena, della maggior parte degli inquinanti da noi indagati ed in considerazione del confronto con i livelli nazionali, poc'anzi descritto, si è indotti ad affermare che a Gubbio la qualità ambientale è bassa e poco salubre.

Ciò che purtroppo non può tranquillizzare è l'azione simultanea di miscele complesse. Infatti come è risaputo, in particolare dai cittadini delle grandi metropoli, ciò che indebolisce la salute umana (e impoverisce le casse della sanità) sono le esposizioni continue e simultanee a numerosi contaminanti o miscele complesse, anche a basse concentrazioni.

Una volta messi a confronto i risultati del lavoro di Spoleto con quelli di Gubbio, per maggiore chiarezza scientifica abbiamo voluto approfondire un aspetto ecologico di grande peso: la capacità di assorbimento ambientale delle contaminazioni prodotte giornalmente nelle due distinte aree di studio.

I dati utilizzati sono del P.U.T. e sono informazioni sull'uso del suolo della nostra regione. Nella tabella 2 sono state calcolate le somme delle aree destinate ad uso agricolo forestale ed urbano sia nel comune di Gubbio che in quello di Spoleto. Nelle aree con lo stesso uso del suolo sono state calcolate le percentuali di distribuzione sul totale dell'area considerata. Non è stato possibile confrontare superfici con la stessa estensione per la diversa distribuzione delle aree industriali nel territorio, molto più concentrate a Spoleto (tav. 53 e 55) rispetto a quelle eugubine (tav. 52 e 54).



Uso del suolo	Impatto positivo	Impatto negativo	Gubbio Aree in % su 40 km <sup>2</sup>	Spoletto Aree in % su 10 km <sup>2</sup>
Totale boschi e rimboschimenti	X X X X		37,9	30,9
Totale oliveti e praterie	X		9,7	8,5
Totale vigneti e campi agrari	X	X	50,2	52,1
Totale aree urbanizzate		X X X	2,2	8,5

Tab. 2

Nella tabella 2 emerge come a Gubbio le aree che contribuiscono alla produzione di ossigeno e all'assorbimento dell'inquinamento diluendone gli effetti sono pari al 38% (fig 163), mentre a Spoleto sono poco meno del 31% (fig 164).

Le aree che svolgono una lieve funzione positiva sull'ambiente sono a Gubbio pari a 9,7% mentre a Spoleto sono l' 8,5% sul totale. Le aree che non svolgono alcun impatto, ne positivo ne negativo, sono i campi agrari che a Gubbio occupano il 50% del territorio preso in considerazione, mentre a Spoleto il 51,4% sul totale.

Le aree che al contrario hanno un peso negativo sulla qualità ambientale a Gubbio sono pari al 2,2%, mentre a Spoleto sono l' 8,5% del territorio.

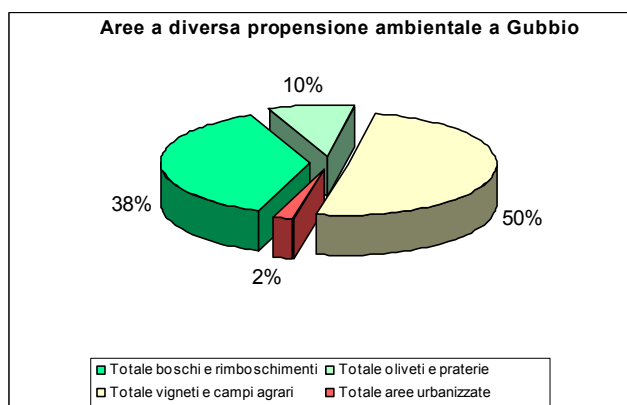


fig. 163

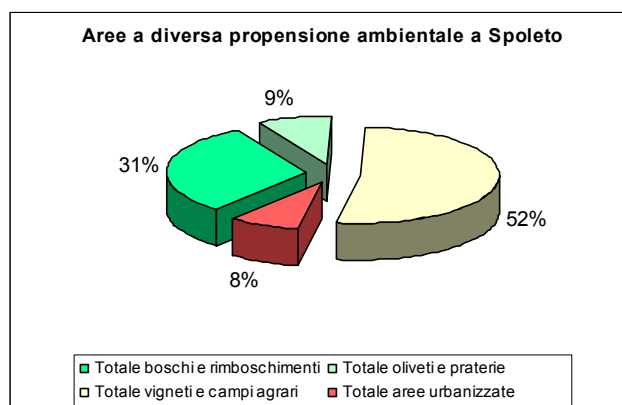


fig. 164

In breve ciò dimostra che l'ambiente eugubino ha maggiore capacità di assorbire le contaminazioni antropiche di quanto non ne abbia l'ambiente Spoletino; ad amplificare tale fatto incide anche la diversa morfologia del territorio che a Gubbio, come citato in precedenza, ha due sfoghi importanti mentre a Spoleto lo sfogo è molto più ridotto. Questo

approfondimento spiega meglio quale siano state le ragioni delle più elevate concentrazioni medie rilevate a Spoleto rispetto a Gubbio (fig. 132, 134, 136, 137, 139, 141, 142 e 144) e la grande capacità che ha la natura di migliorare la qualità della nostra vita come nel resto del mondo.

L'ultima considerazione prima generale e poi specifica è la seguente. Nell'accordo internazionale di Kyoto sulle politiche ambientali mondiali l'Italia si impegnò a ridurre del 6,5% le emissioni di gas serra entro il 2012, rispetto ai valori del 1990. Il risultato è stato che il nostro paese dal 1990 ad oggi è riuscito ad aumentare del 12% tali emissioni, per il semplice fatto che le politiche nazionali sono state il risultato di tutte le politiche regionali, la nostra inclusa.

A Gubbio si produce l'8% del cemento nazionale quindi nella sola valle eugubina ritroveremo l'8% dell'inquinamento prodotto da tutte le attività cementiere italiane.

Da un punto di vista ecologico questo carico è già sufficientemente gravoso per l'ambiente eugubino. Esprimendo un parere tecnico è seriamente sconsigliato aumentare la pressione inquinante che potrebbe derivare da attività di incenerimento di rifiuti e/o pneumatici. Sarebbe assai ragionevole ed auspicabile avviare un progetto sperimentale di recupero e valorizzazione della qualità ambientale del territorio eugubino che si tradurrebbe in una più alta qualità della vita, per tutti i cittadini eugubini. In breve questo progetto sperimentale cercherà di dare un valido contributo alla tutela della salute pubblica e ambientale, alle attività economiche e allo sviluppo di energie alternative necessarie al raggiungimento del risultato.

## **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, Enzo Rinalducci, Alessandra Marra e Cristina Smargiassi.

Un ringraziamento speciale va alla cooperativa degli apicoltori di Gubbio nella persona di Walter Ambroggi, per aver contribuito attivamente alla realizzazione di questo lavoro.

Ringrazio in modo particolare 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 Panfilì 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 Fornaseri 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 & Doull'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 Fortlichen Fakultat Gottingen und der Niedersachsichen 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, Geneve, 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’Aglia M. e Fornaseri 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 Shimpō* 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/15391, 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: 295-321.

**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., Fabbri 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.

**Weichert G., 1973.** Pollution of the North Sea. *Ambio* 4: 99 - 106.



## **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., Jusko 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.** Acohort 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'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.

**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’Aglio 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 L., 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 Techinche 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 occurence 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.
- Neggers 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. Elsevier 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 Prs children. *New Scientist* 21 (August): 8.
- Pedicaro 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 - 26 1.
- 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.
- Tahvonon 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'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.
- 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'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.
- 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 & Doull'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.

Figure

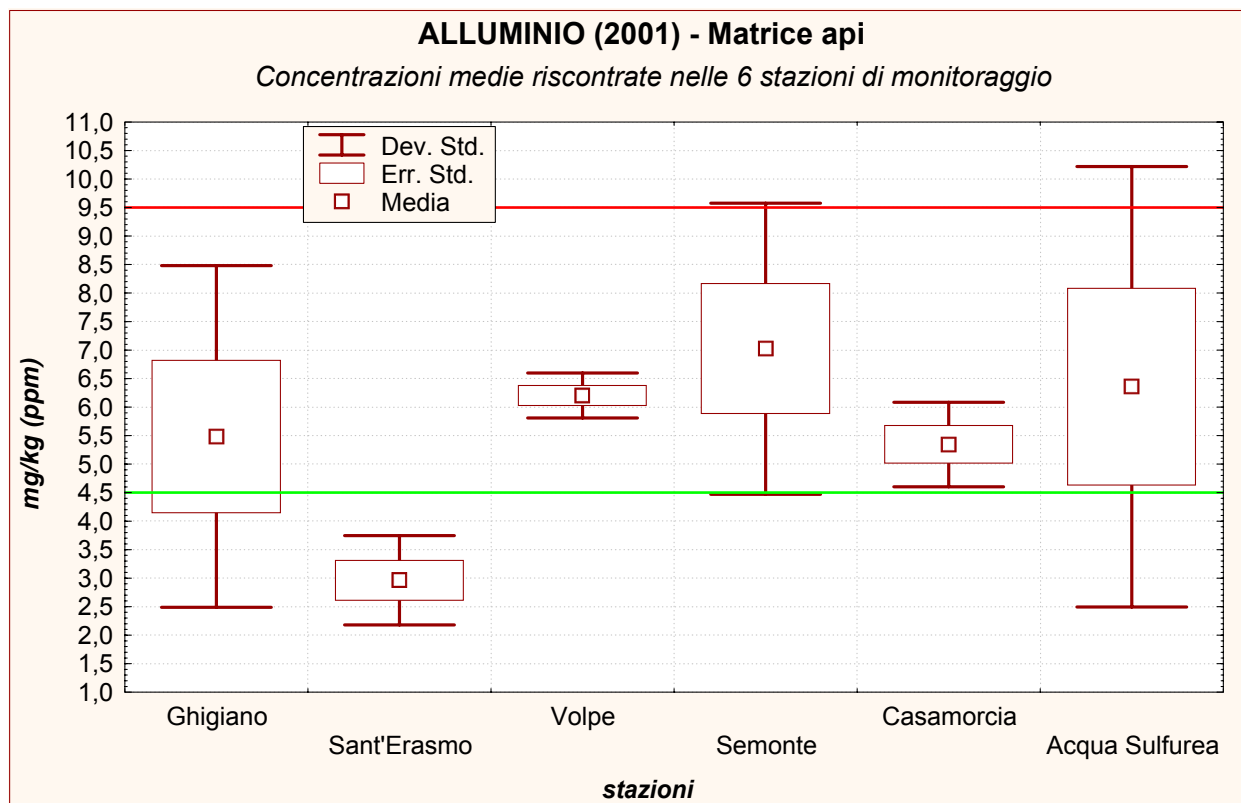


fig. 1

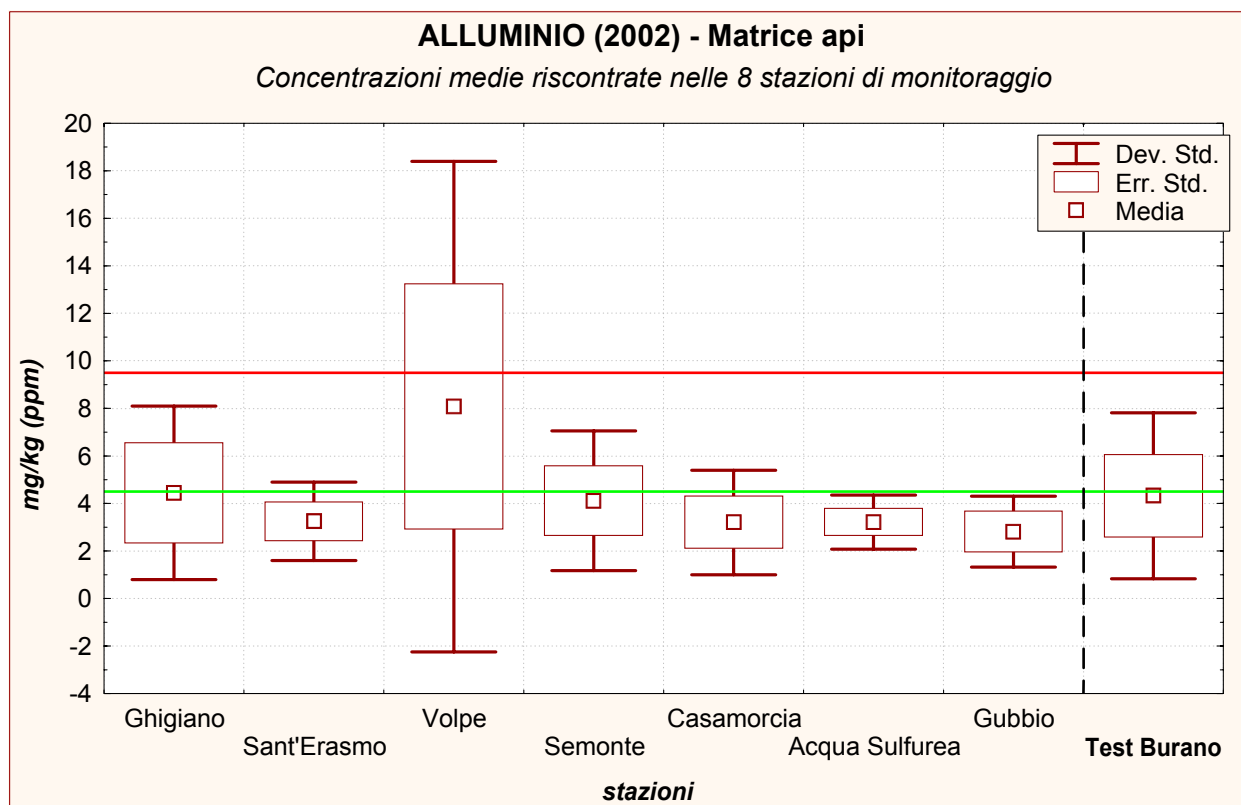


fig. 2

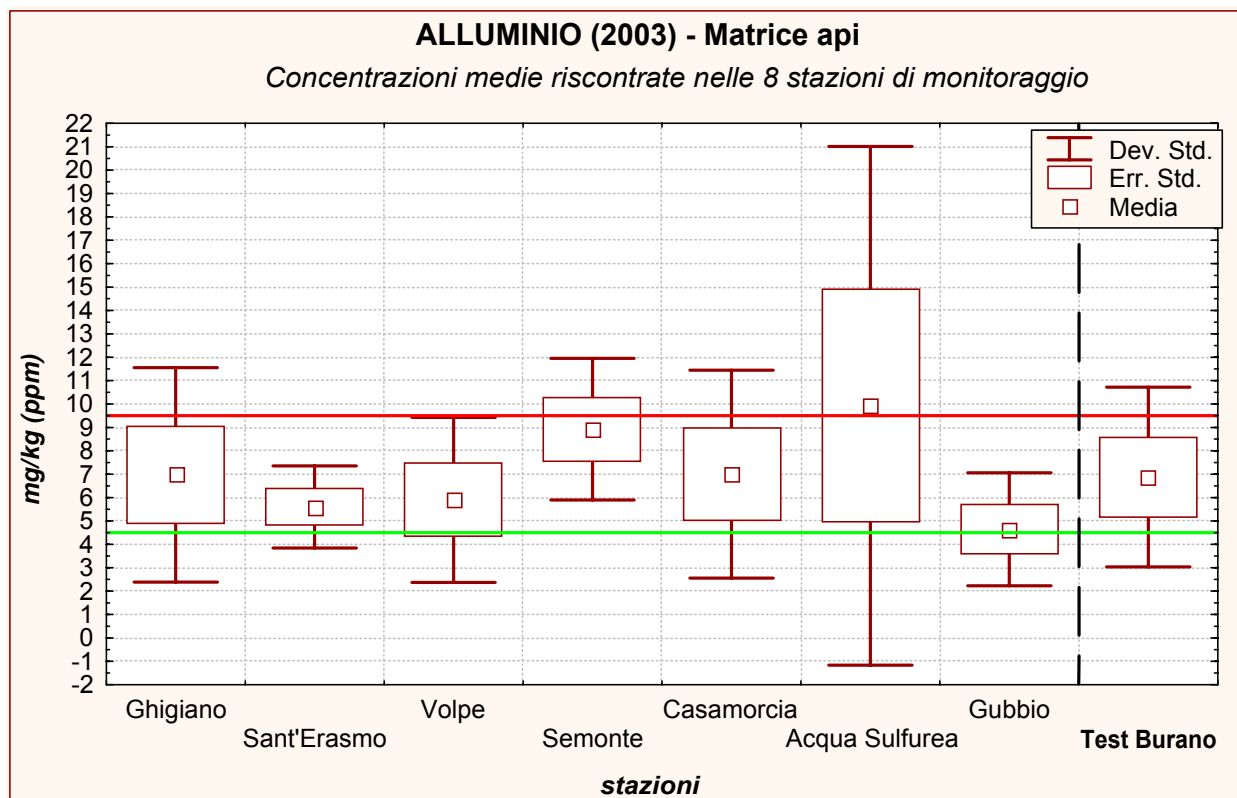


fig. 3

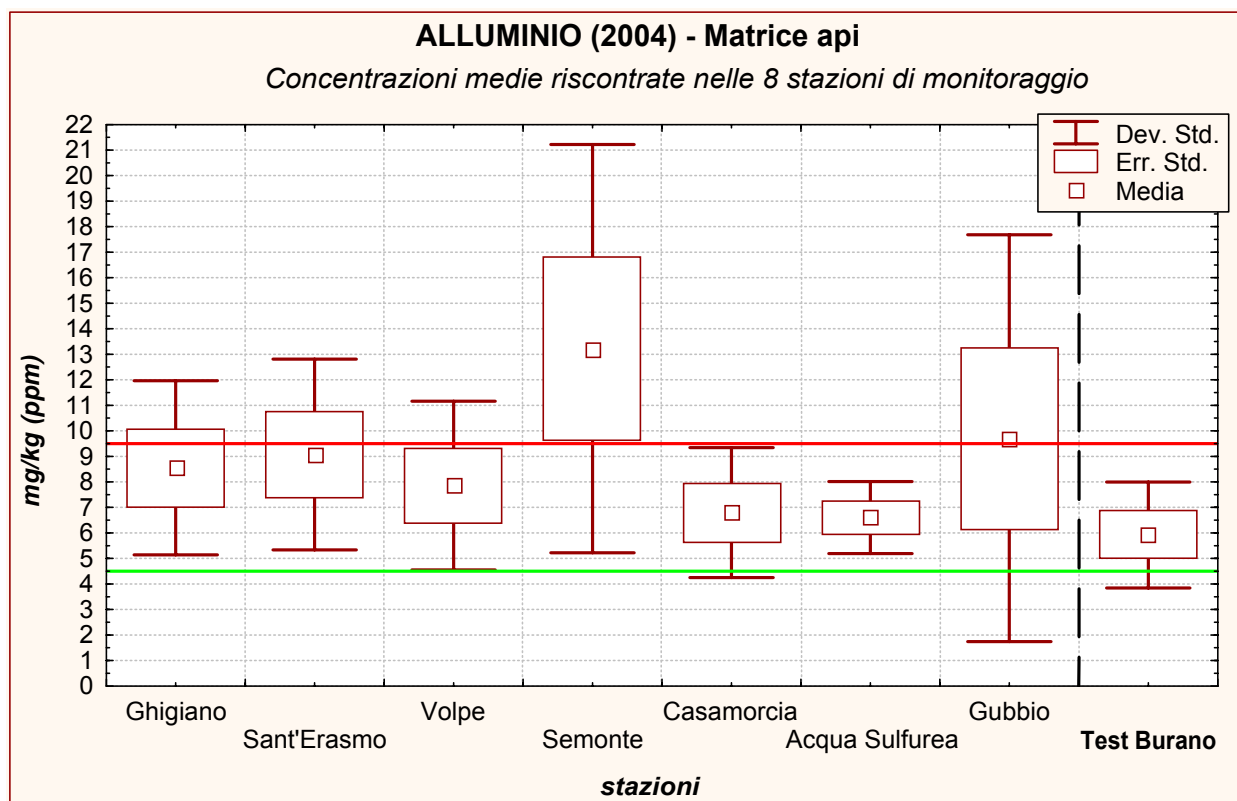


fig. 4

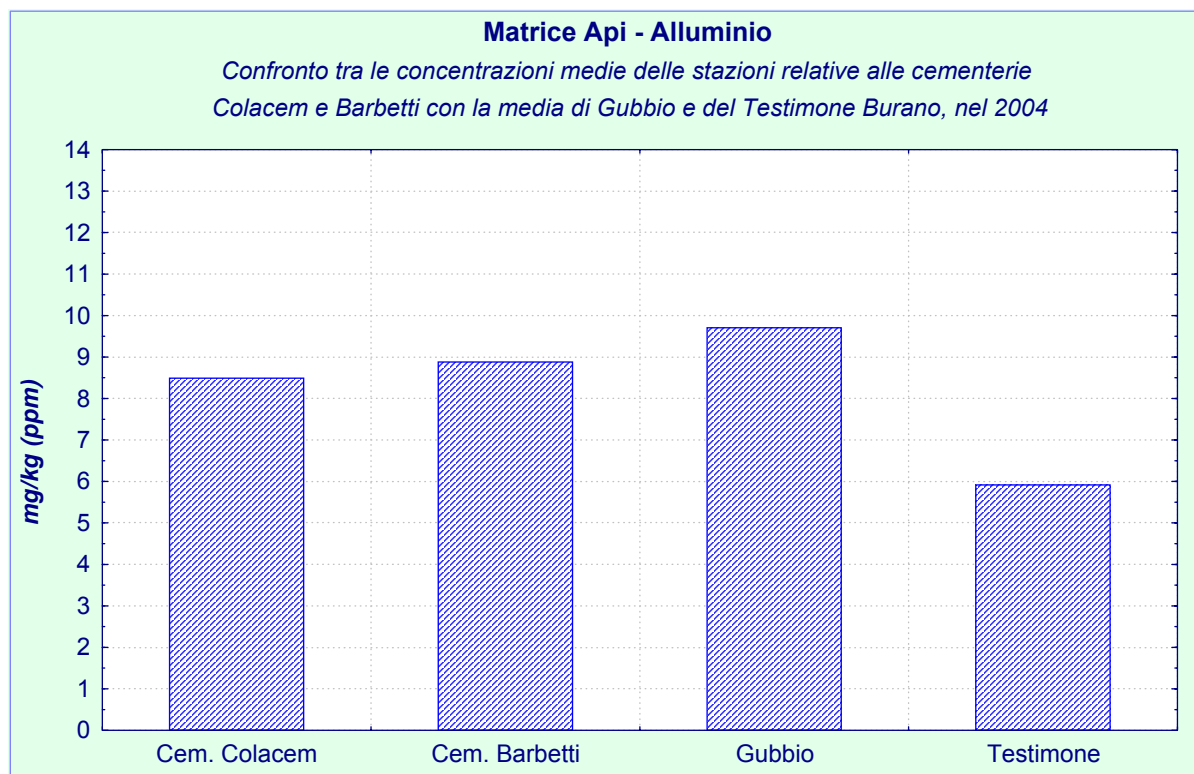


fig. 5

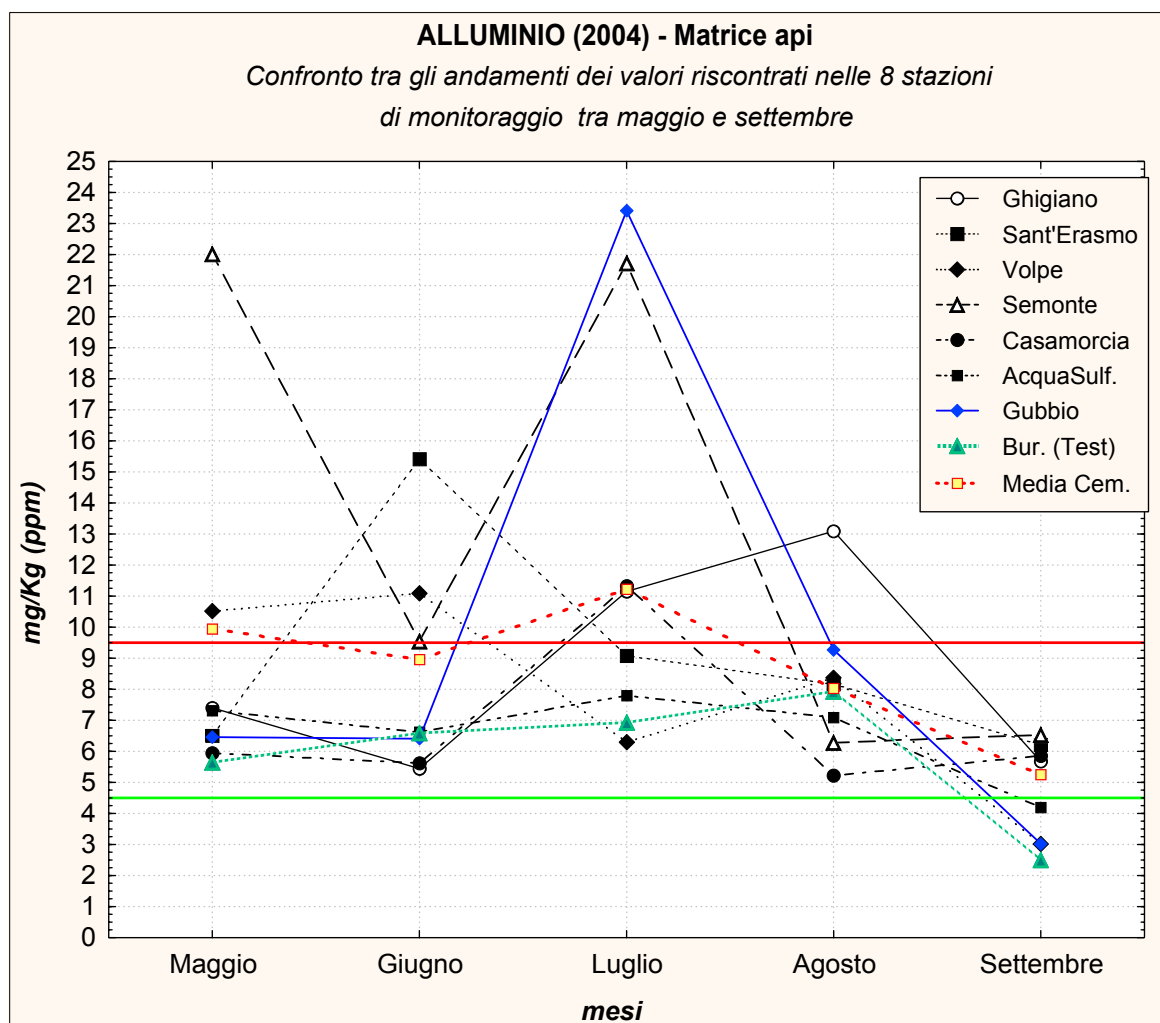


fig. 6



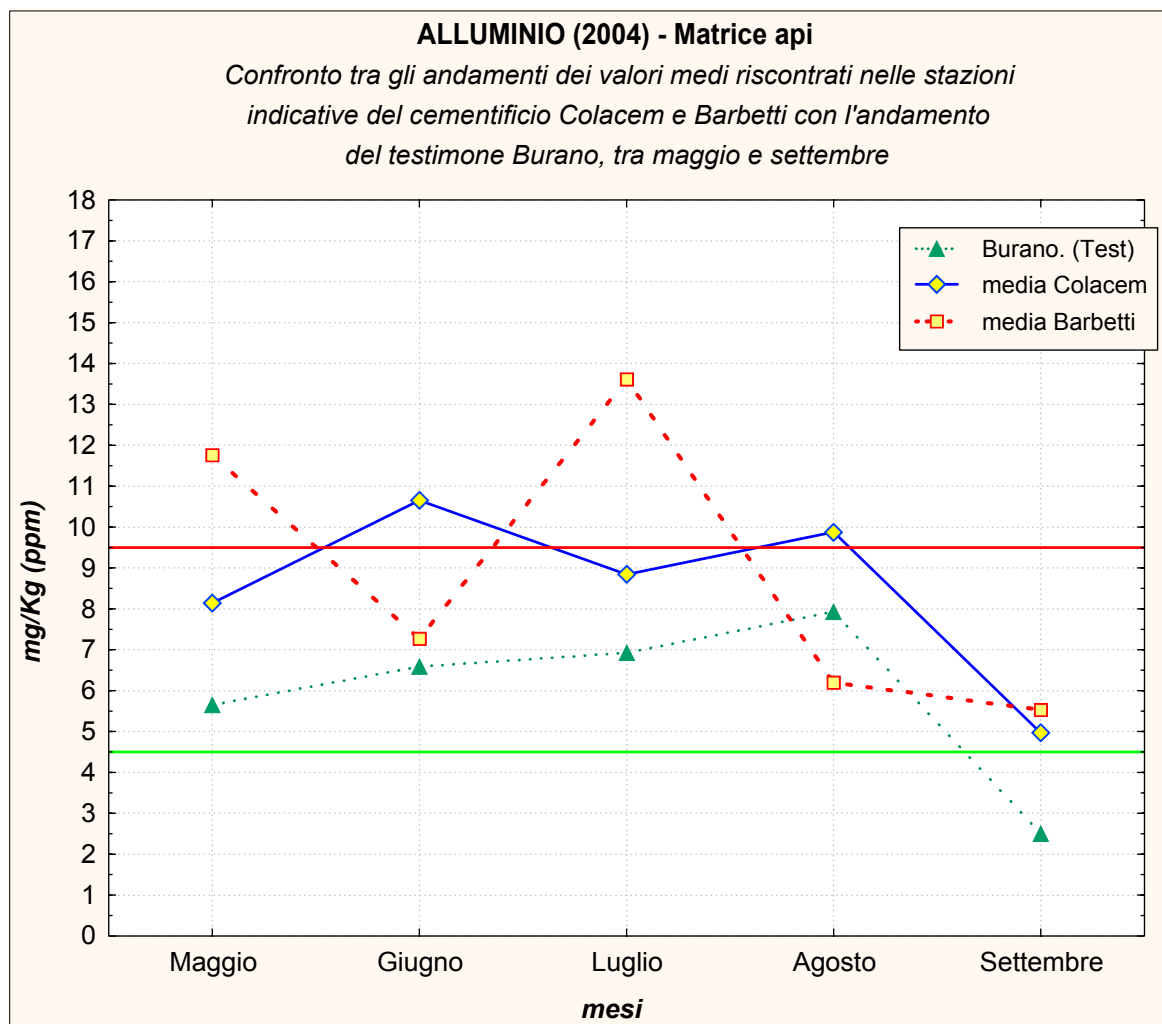


fig. 7

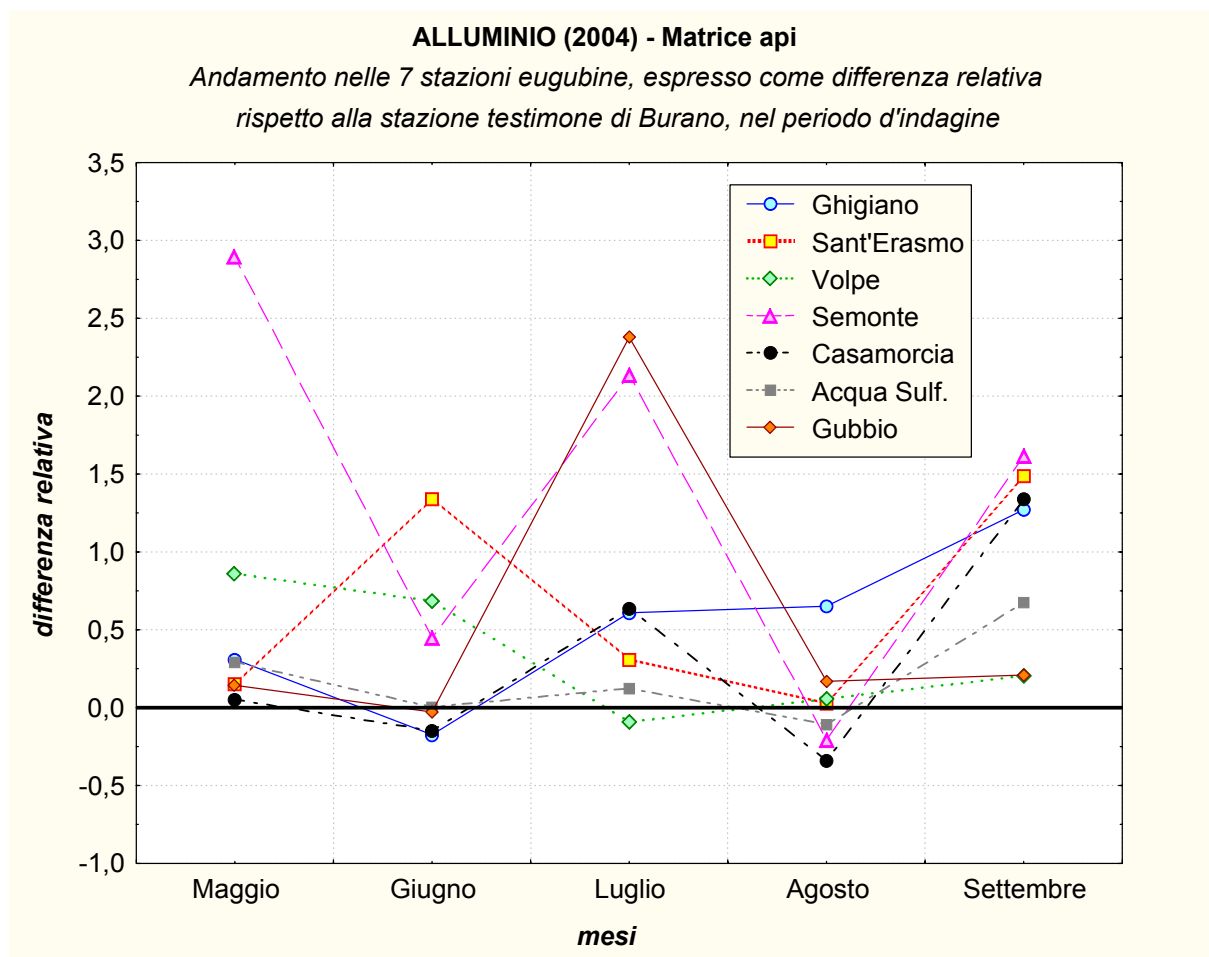


fig. 8

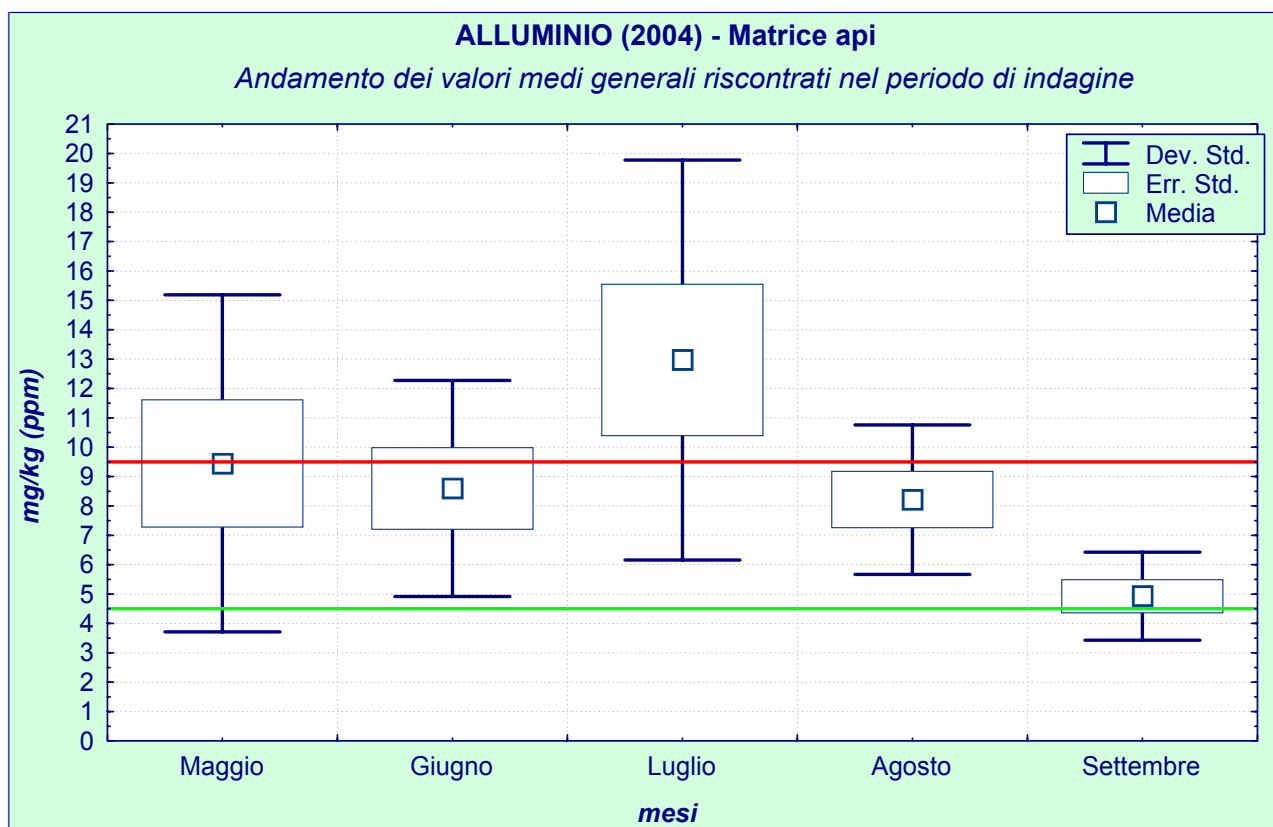


fig. 9

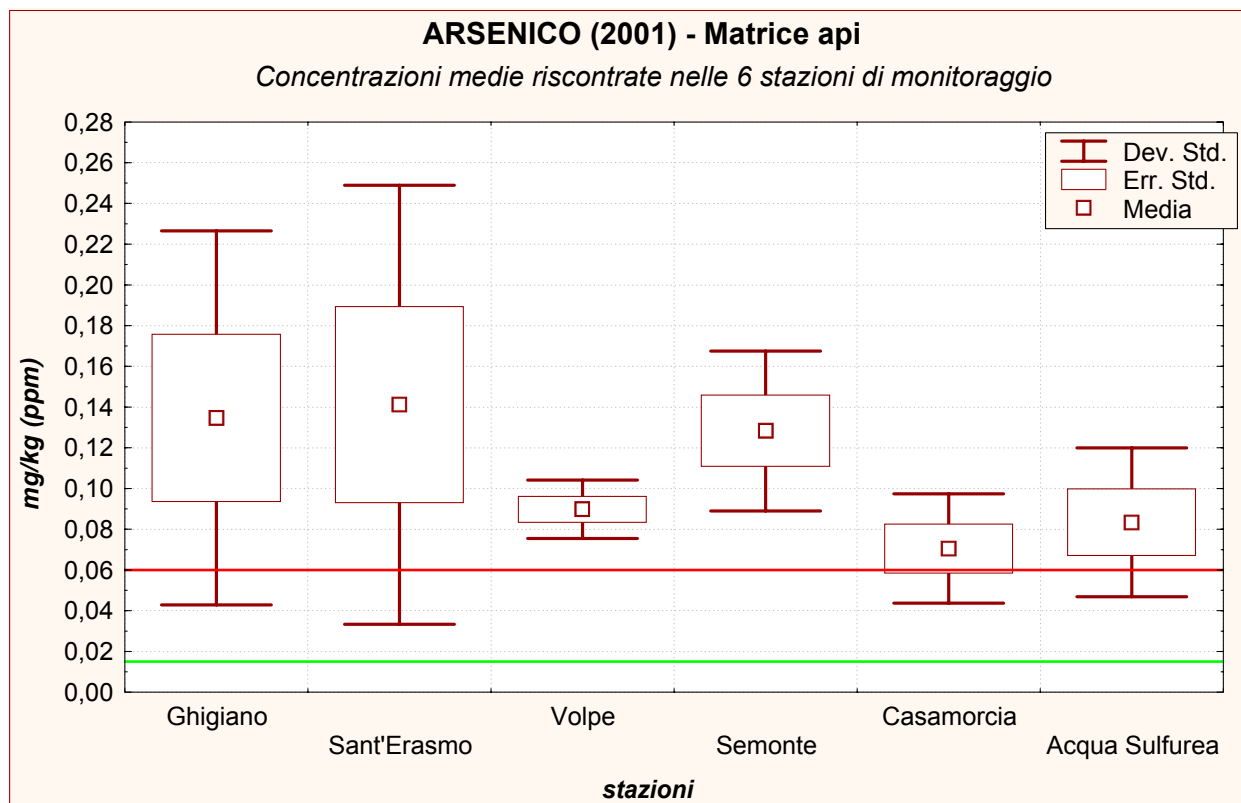


fig. 10

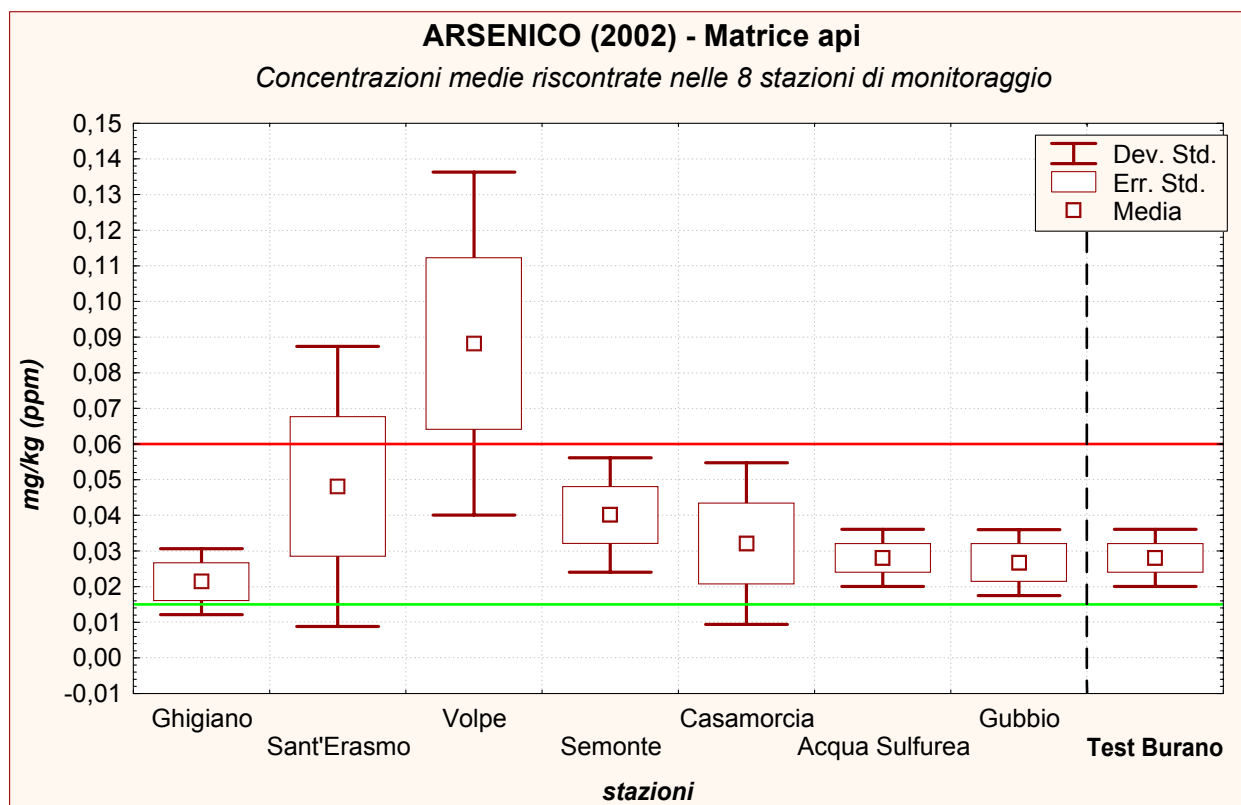


fig. 11

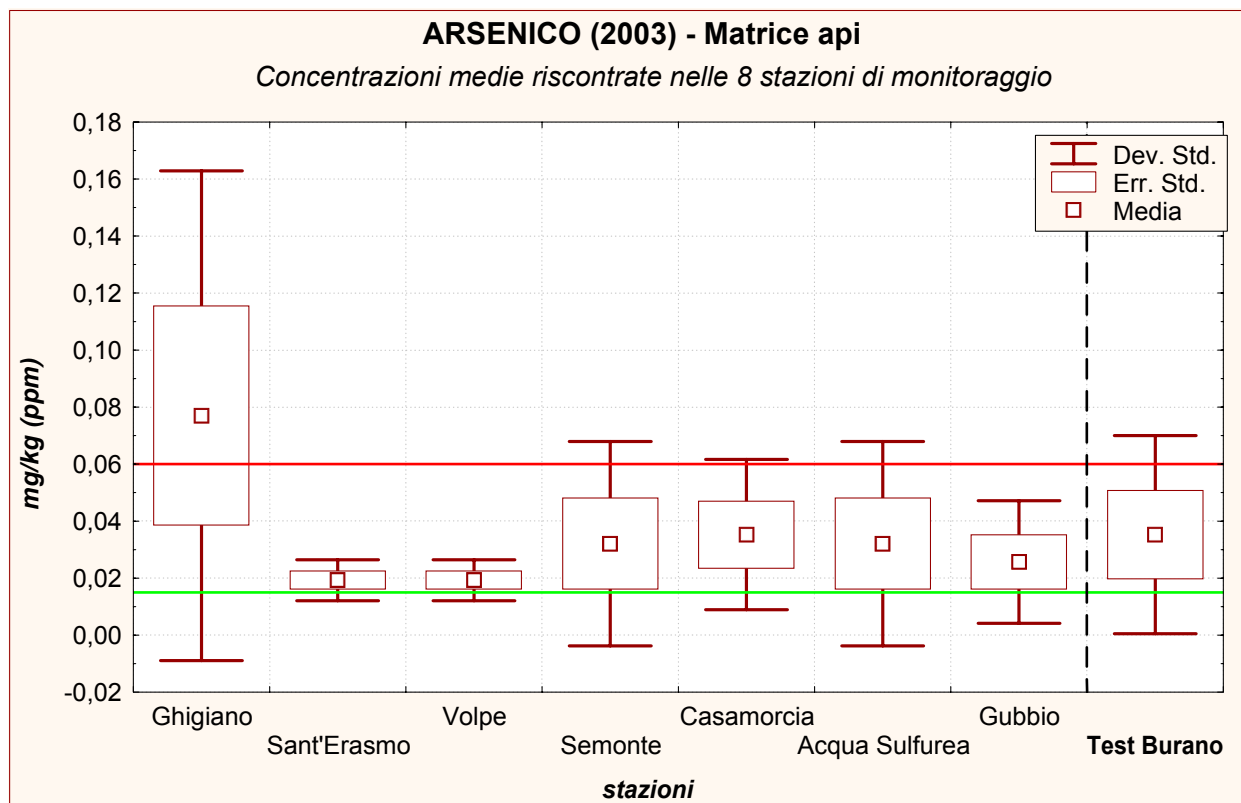


fig. 12

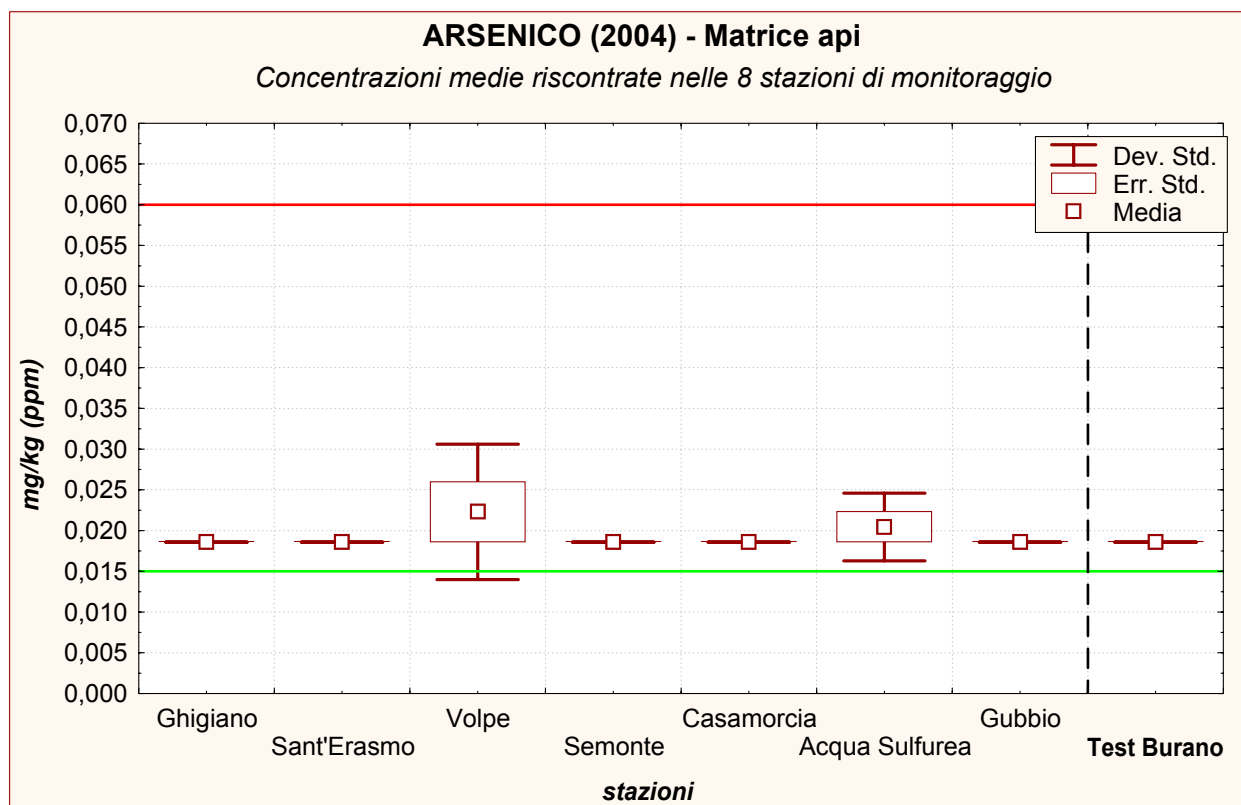


fig. 13

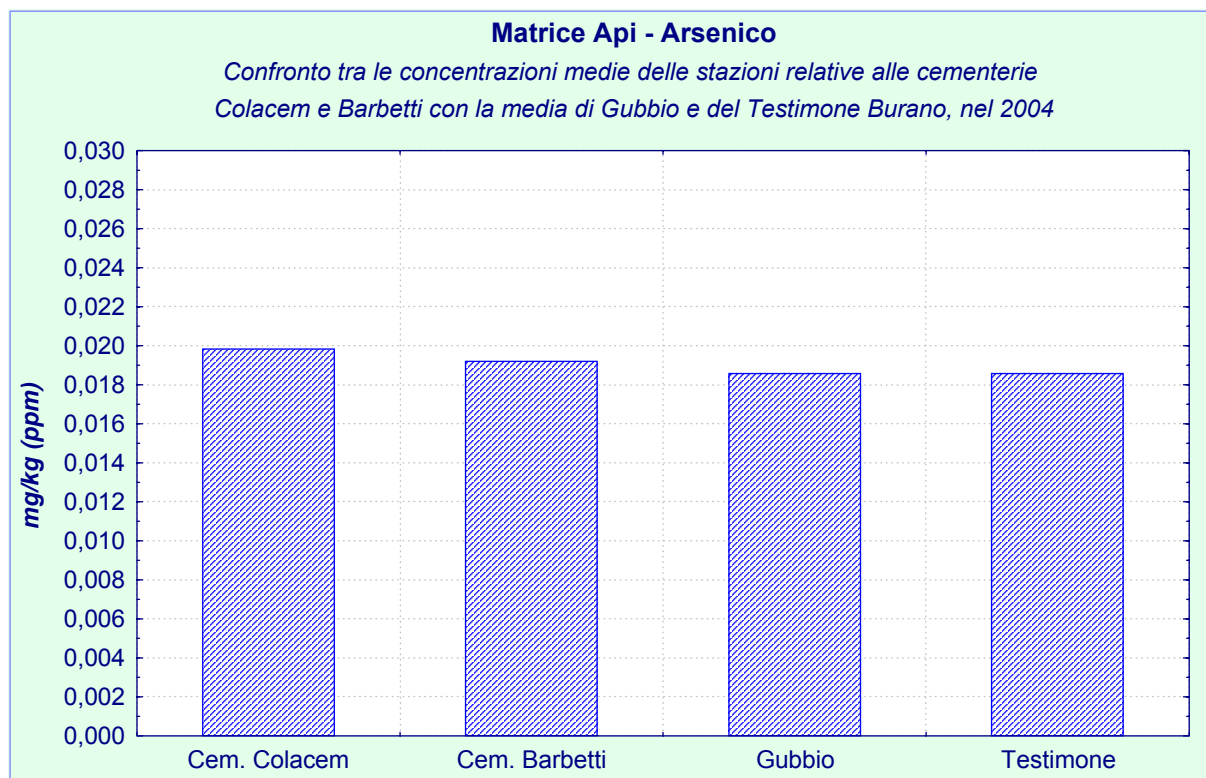


fig. 14

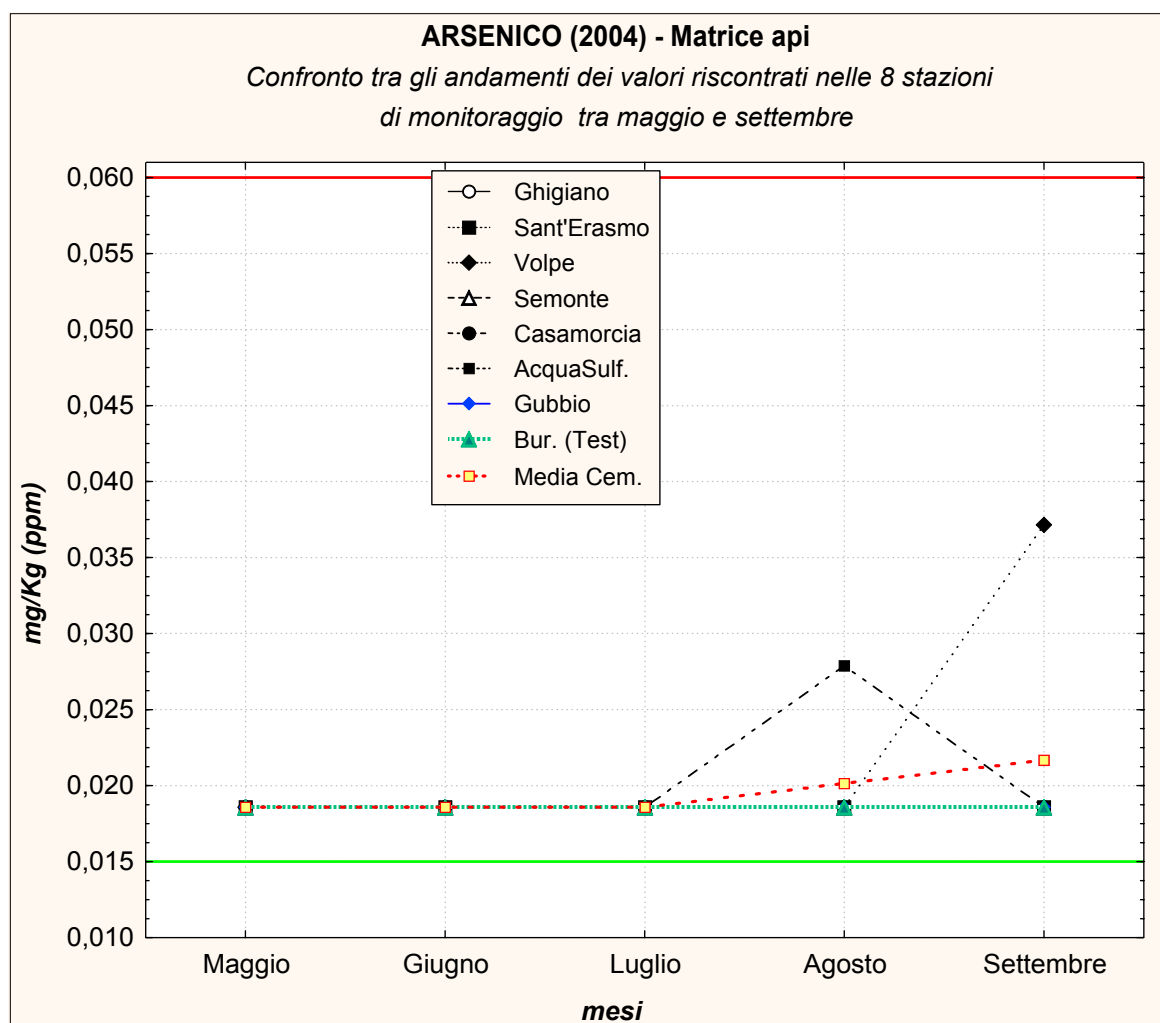


fig. 15

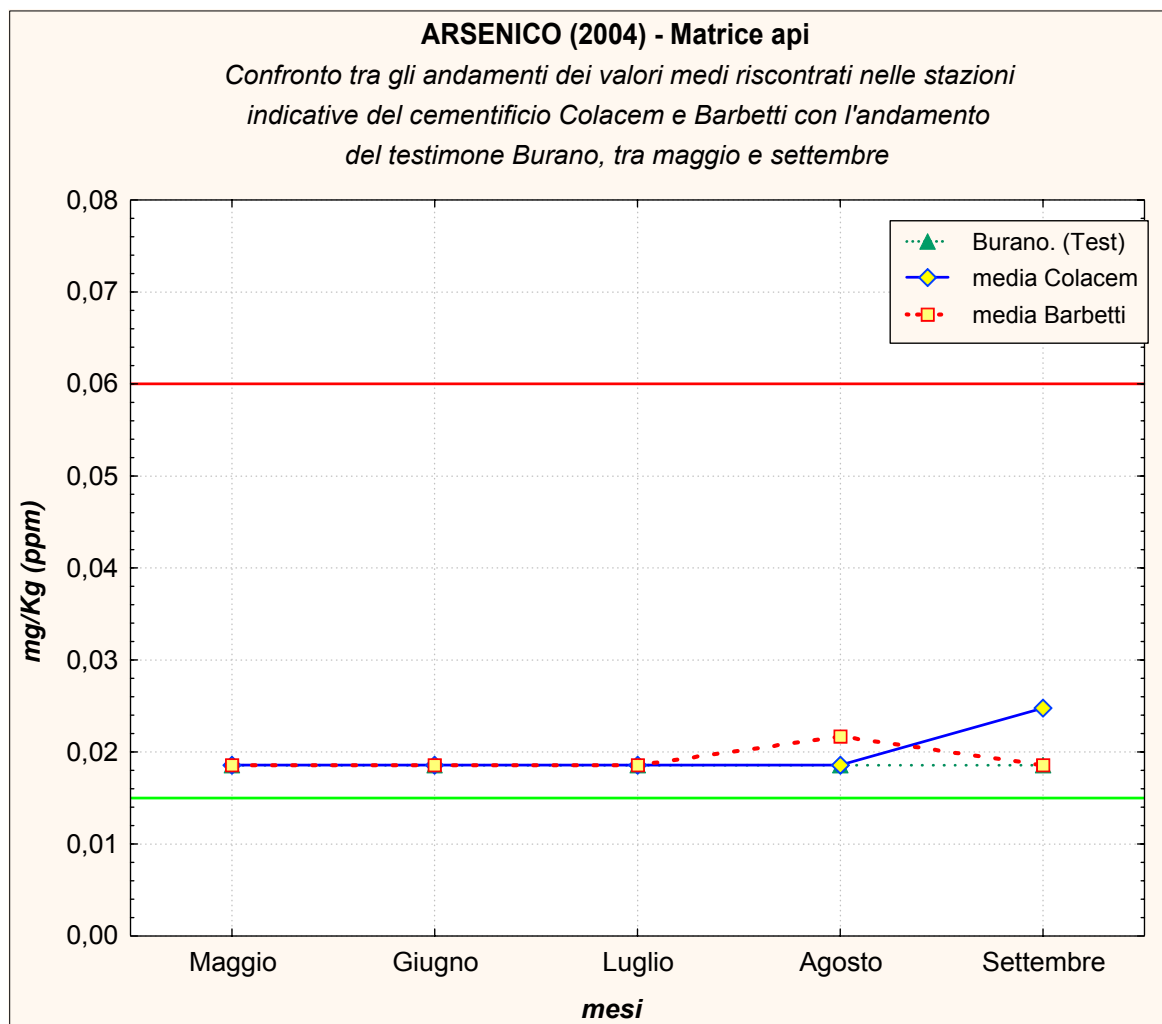


fig. 16

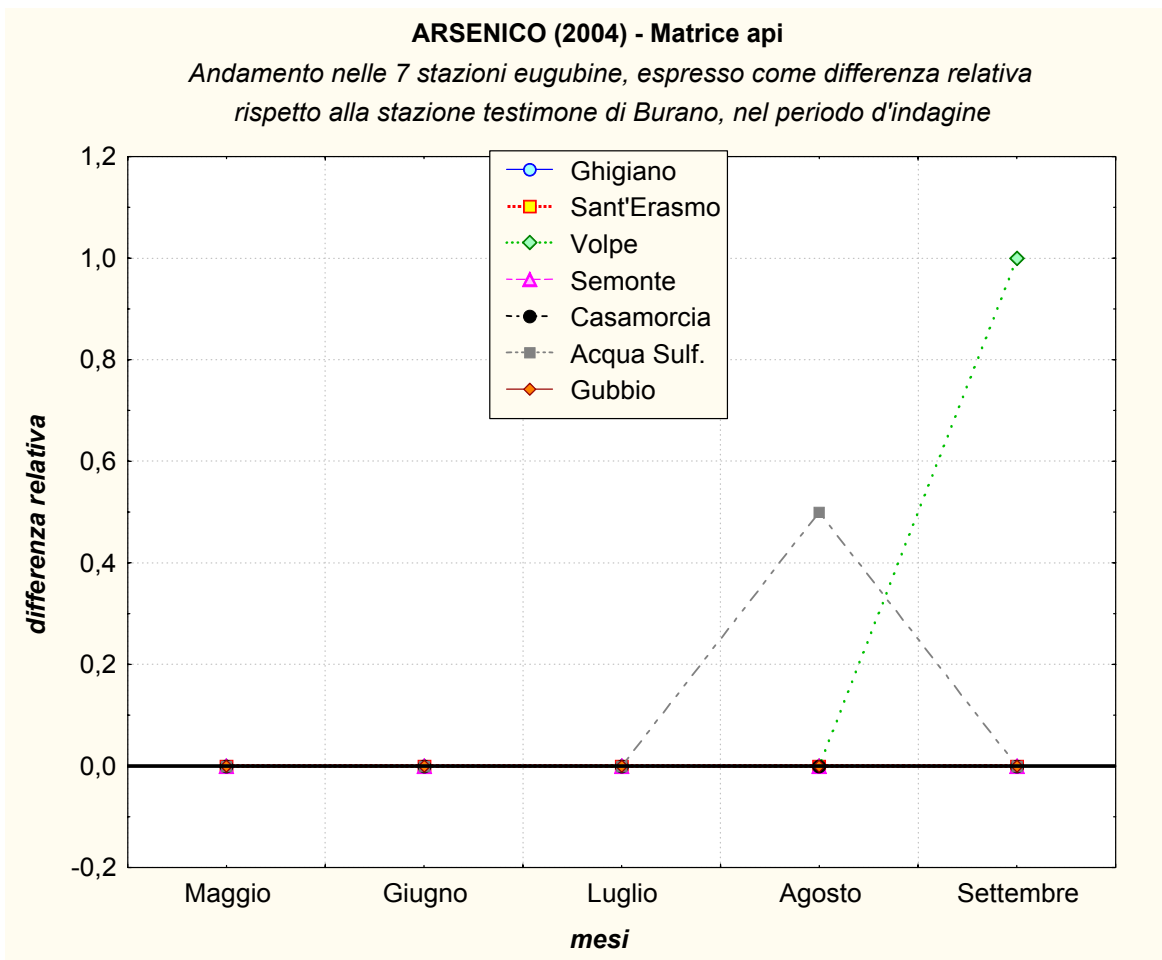


fig. 17

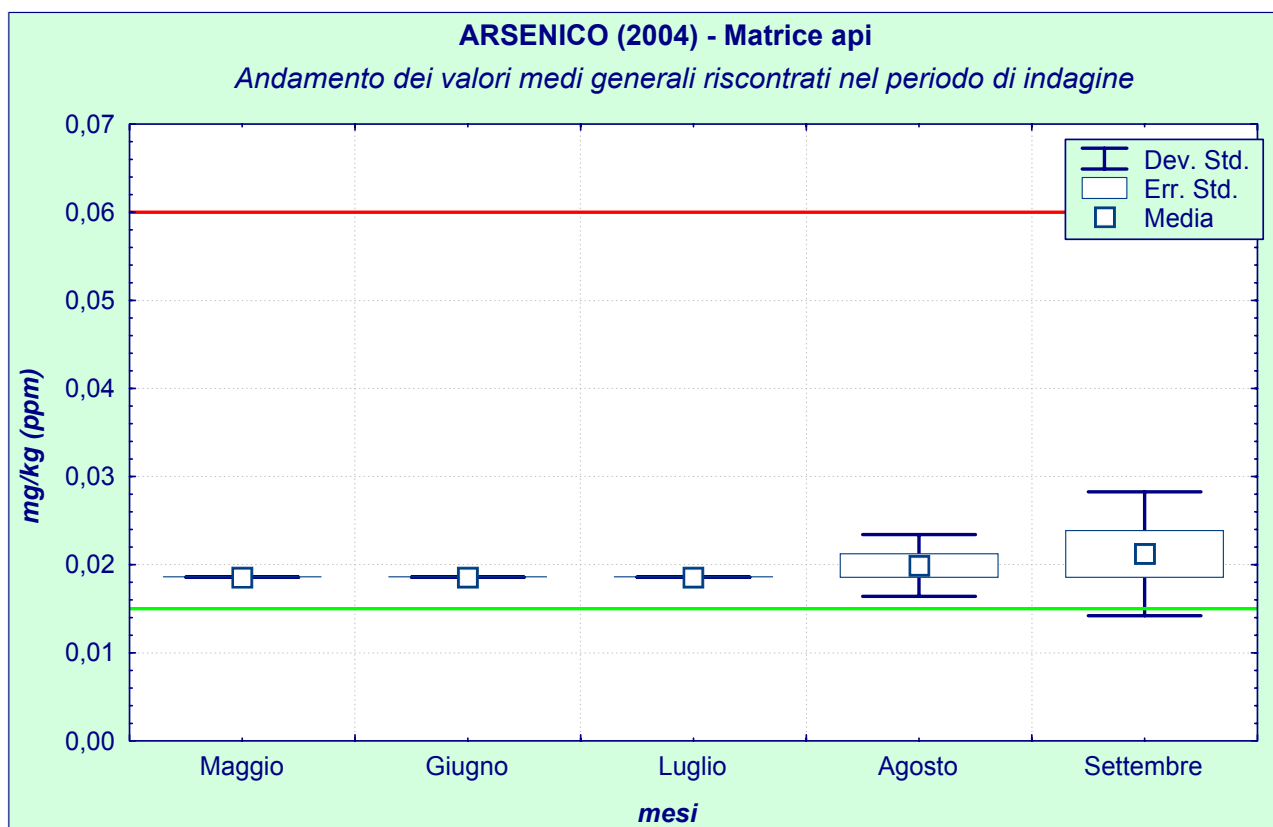


fig. 18

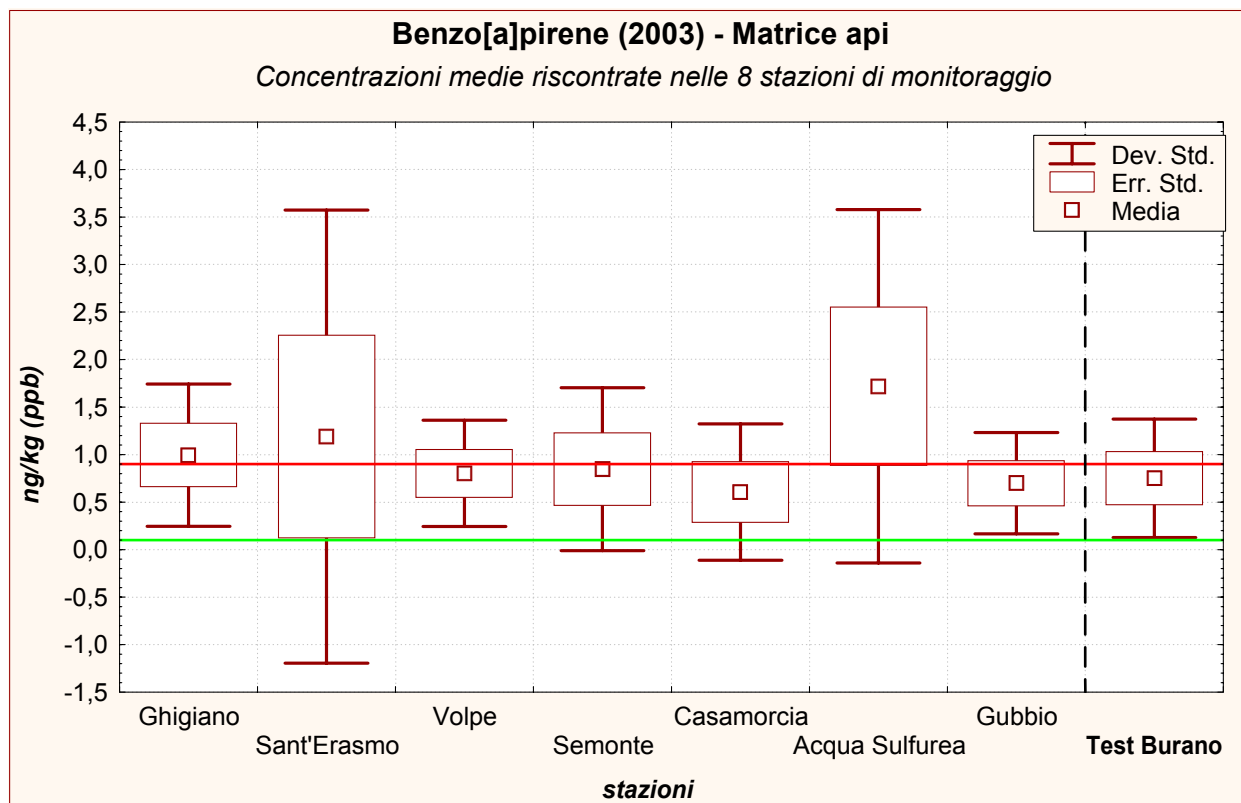


fig. 19

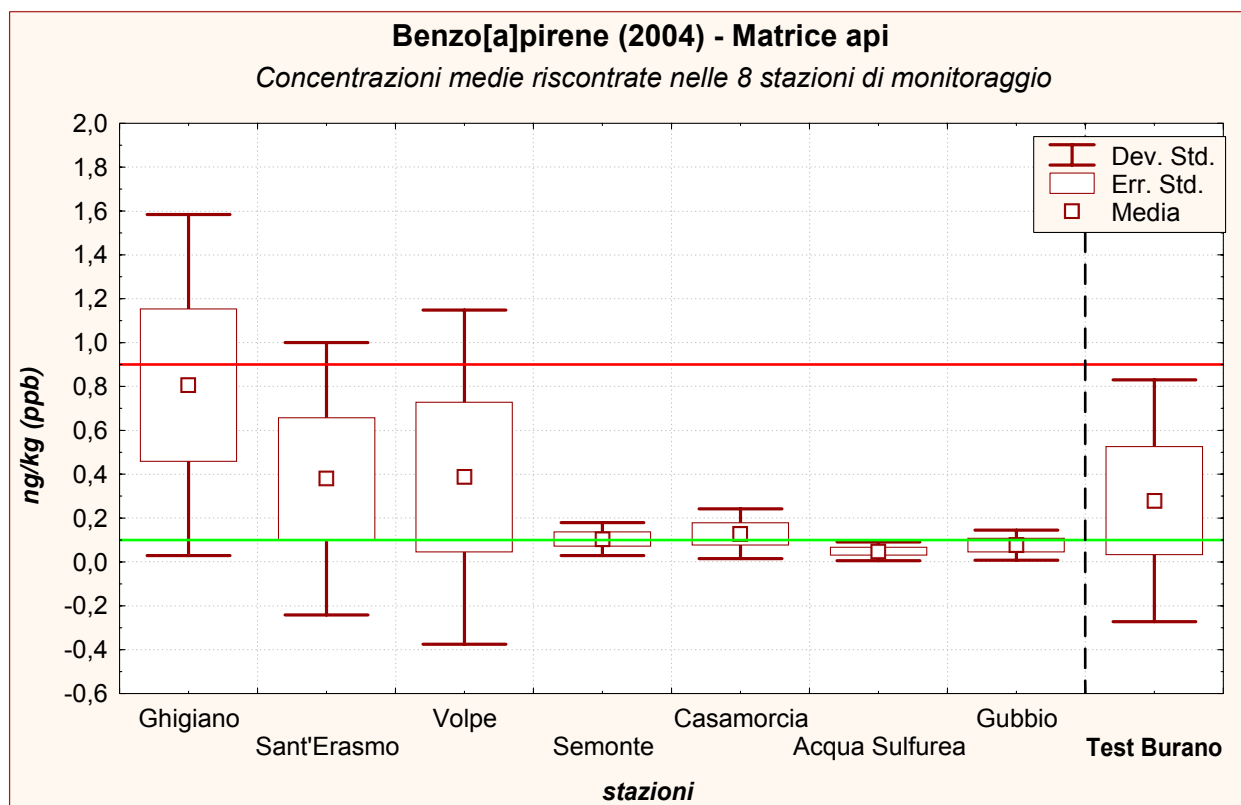


fig. 20



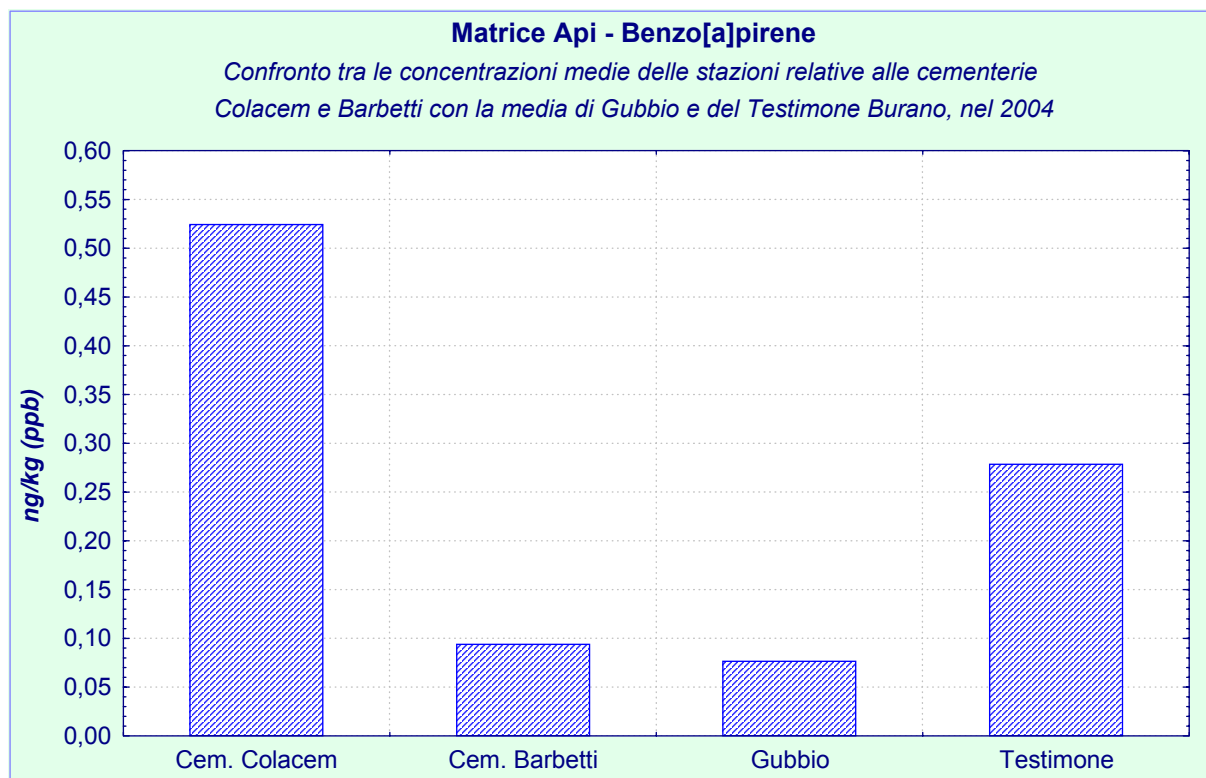


fig. 21

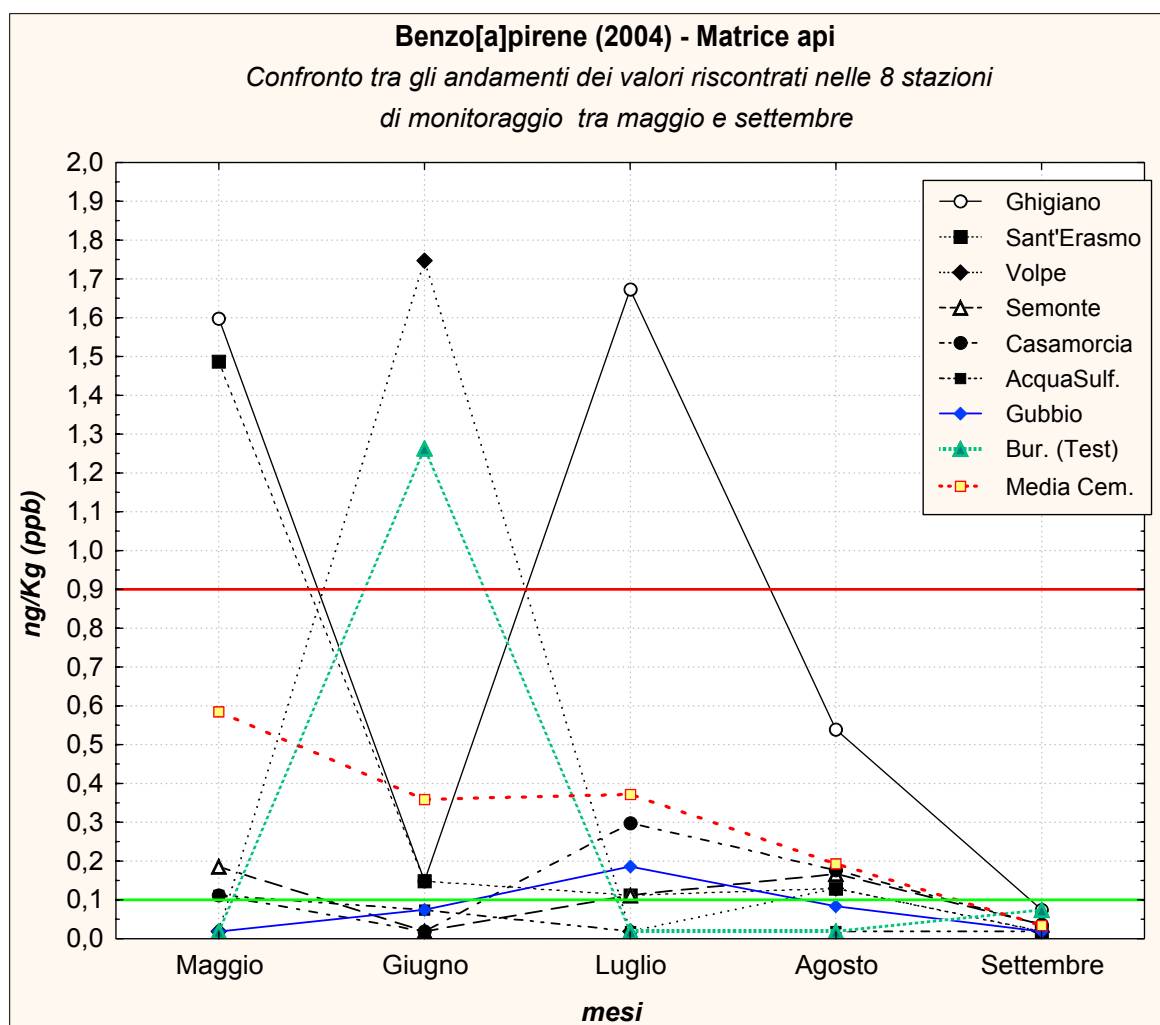


fig. 22

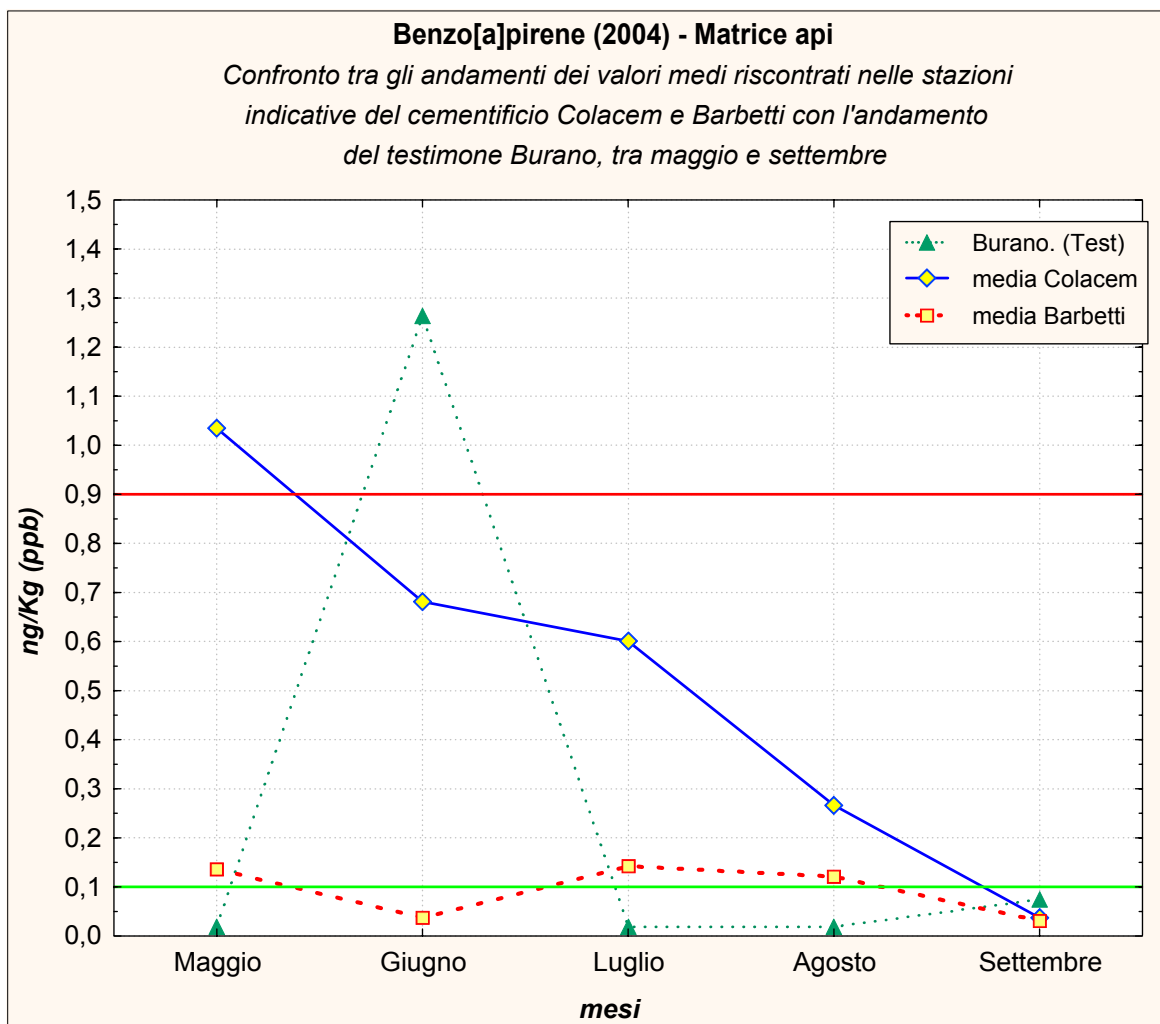


fig. 23

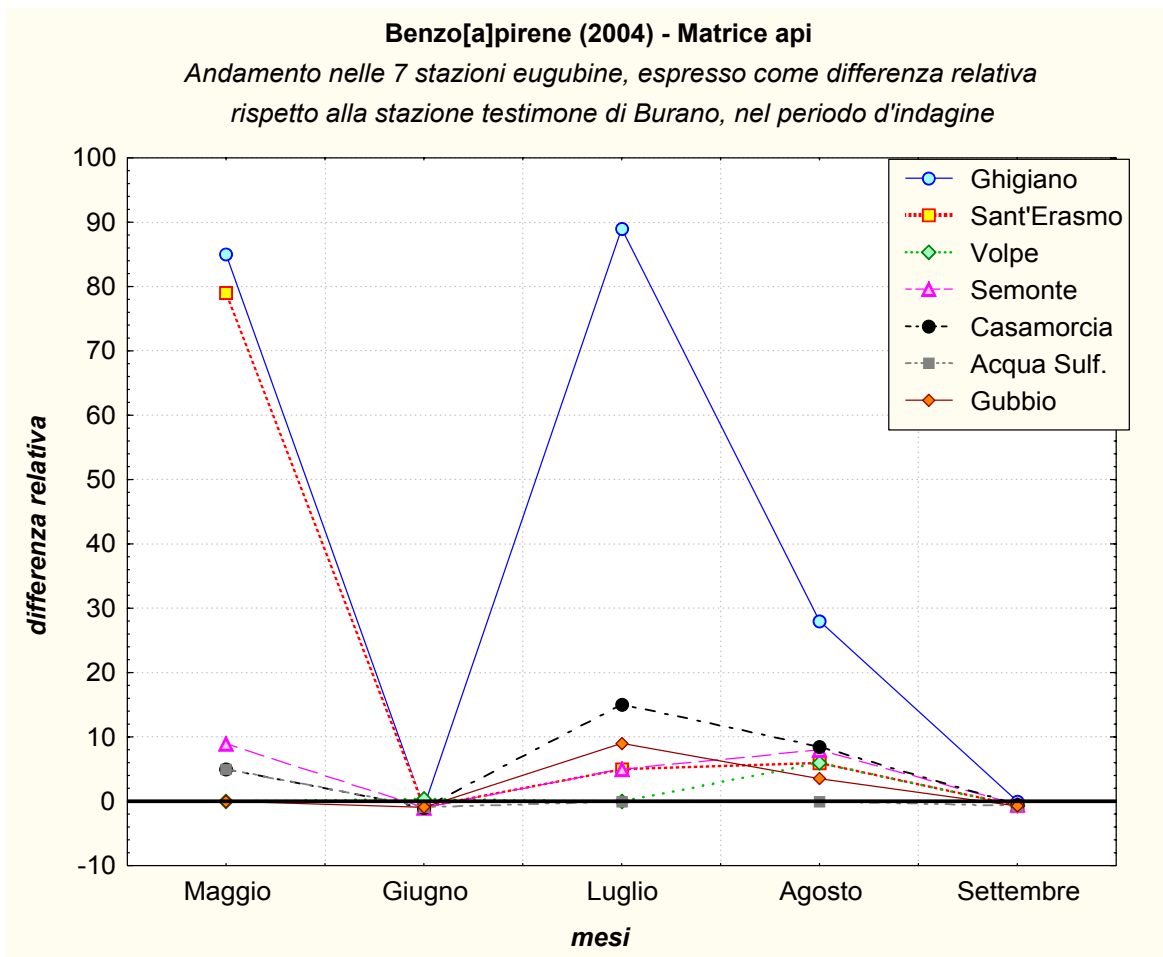


fig. 24

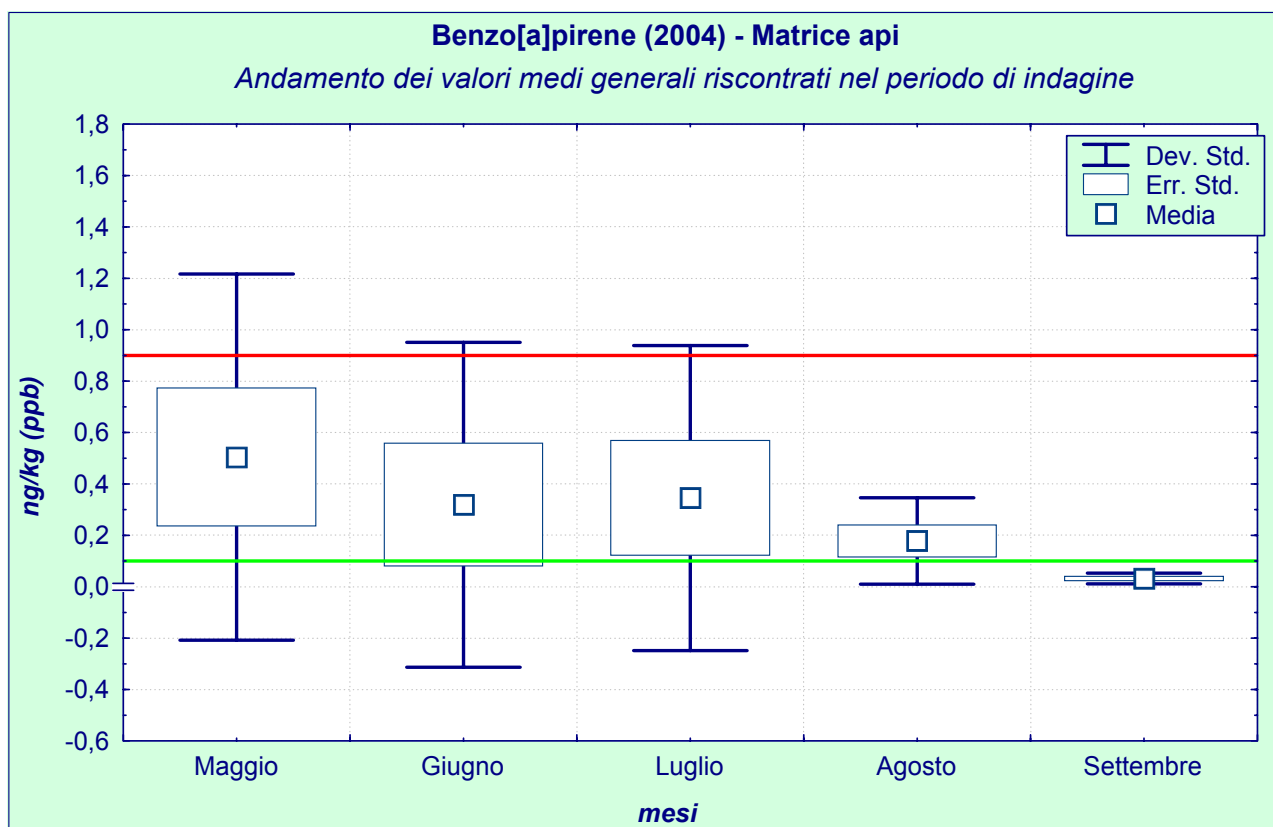


fig. 25

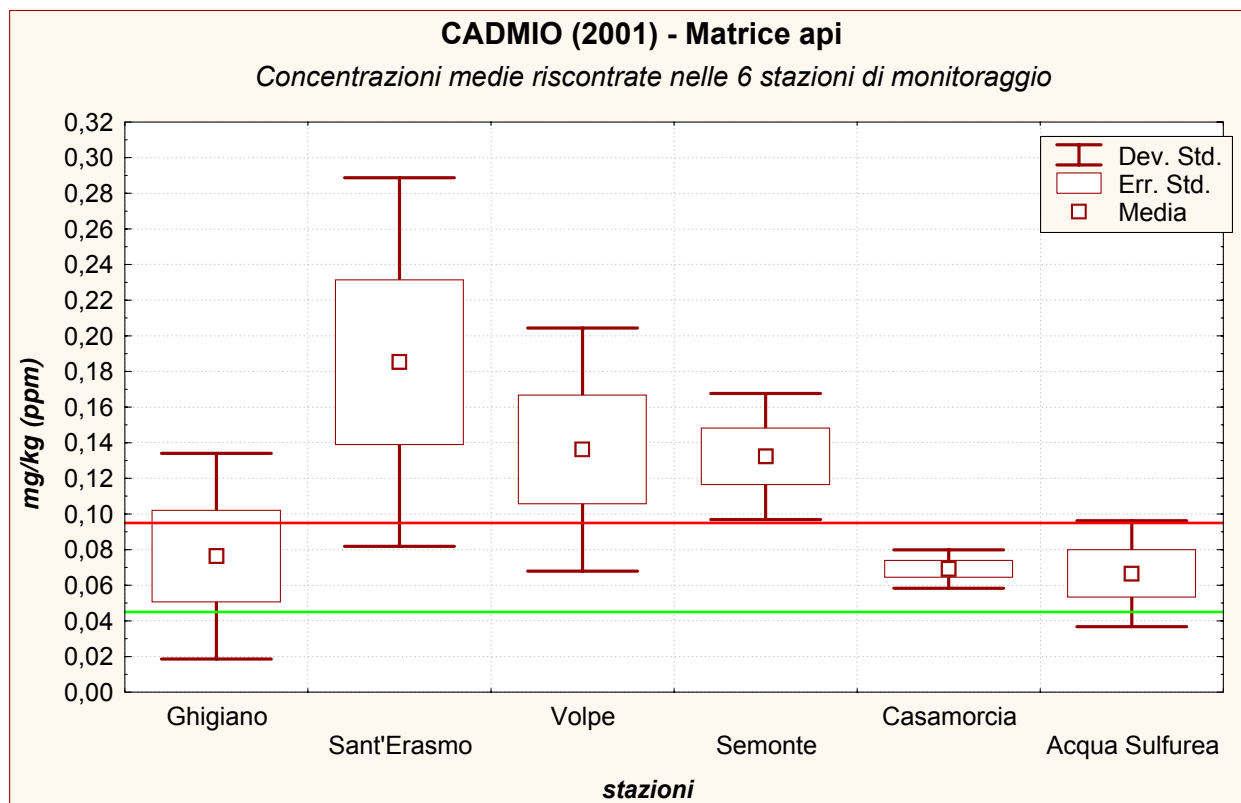


fig. 26

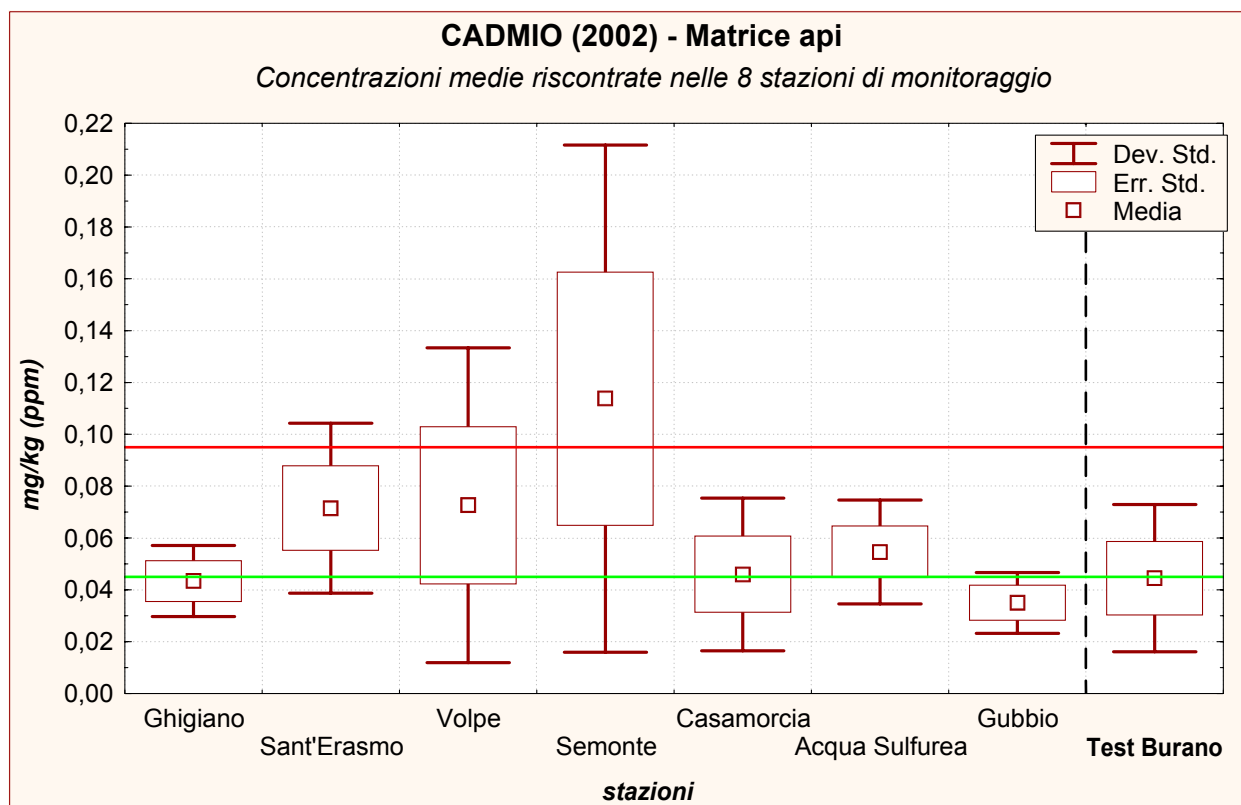


fig. 27

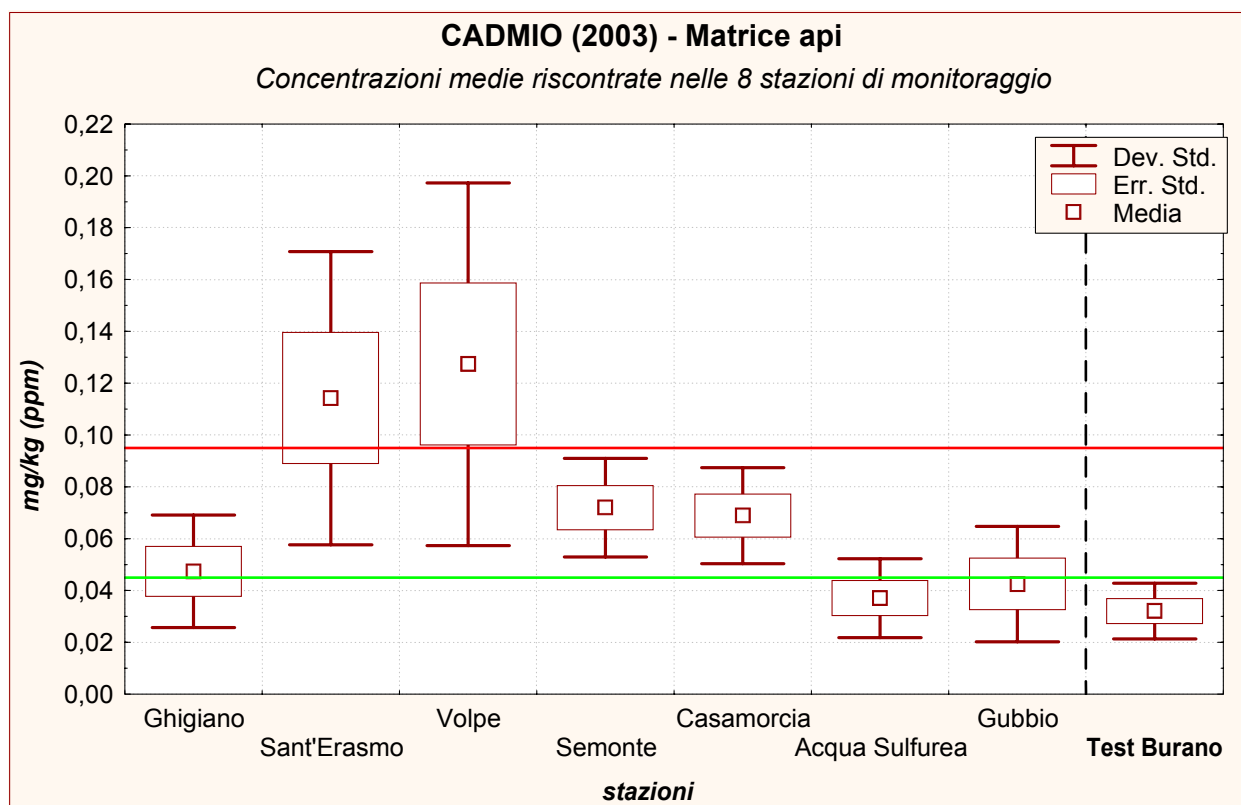


fig. 28

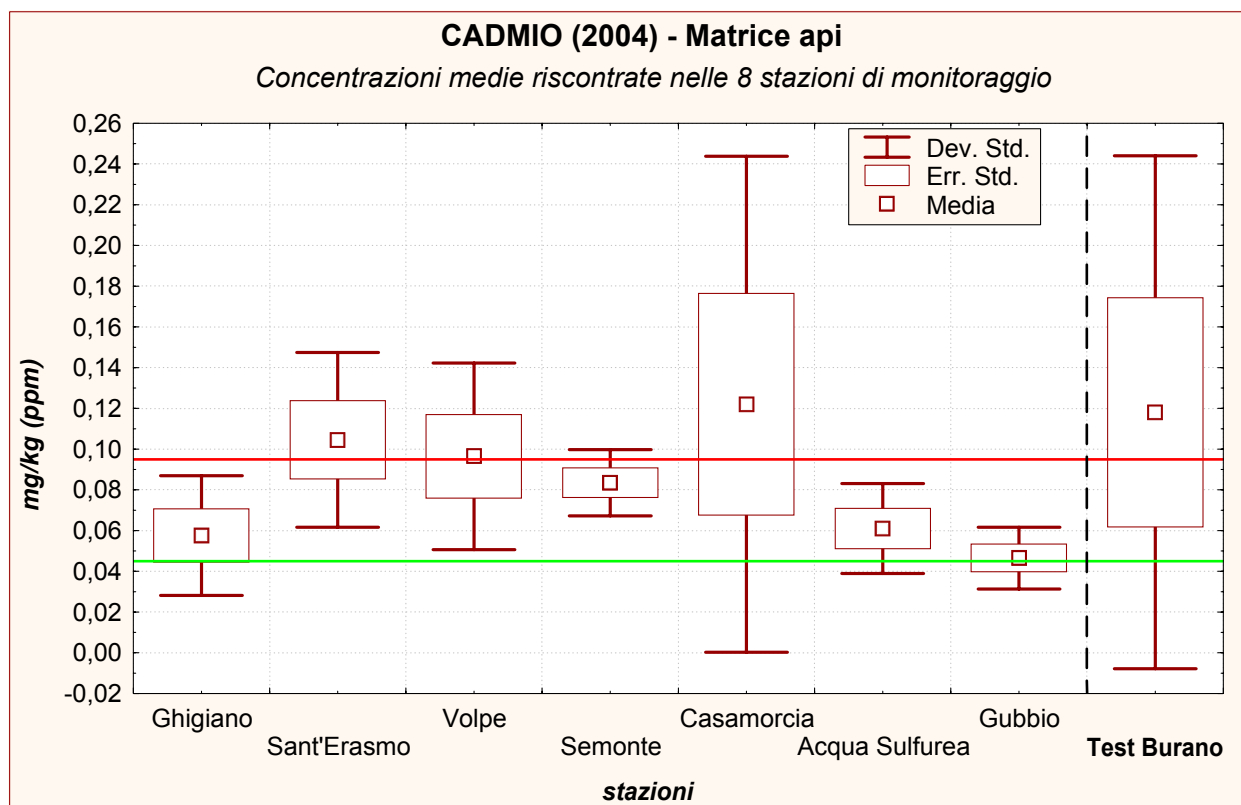


fig. 29

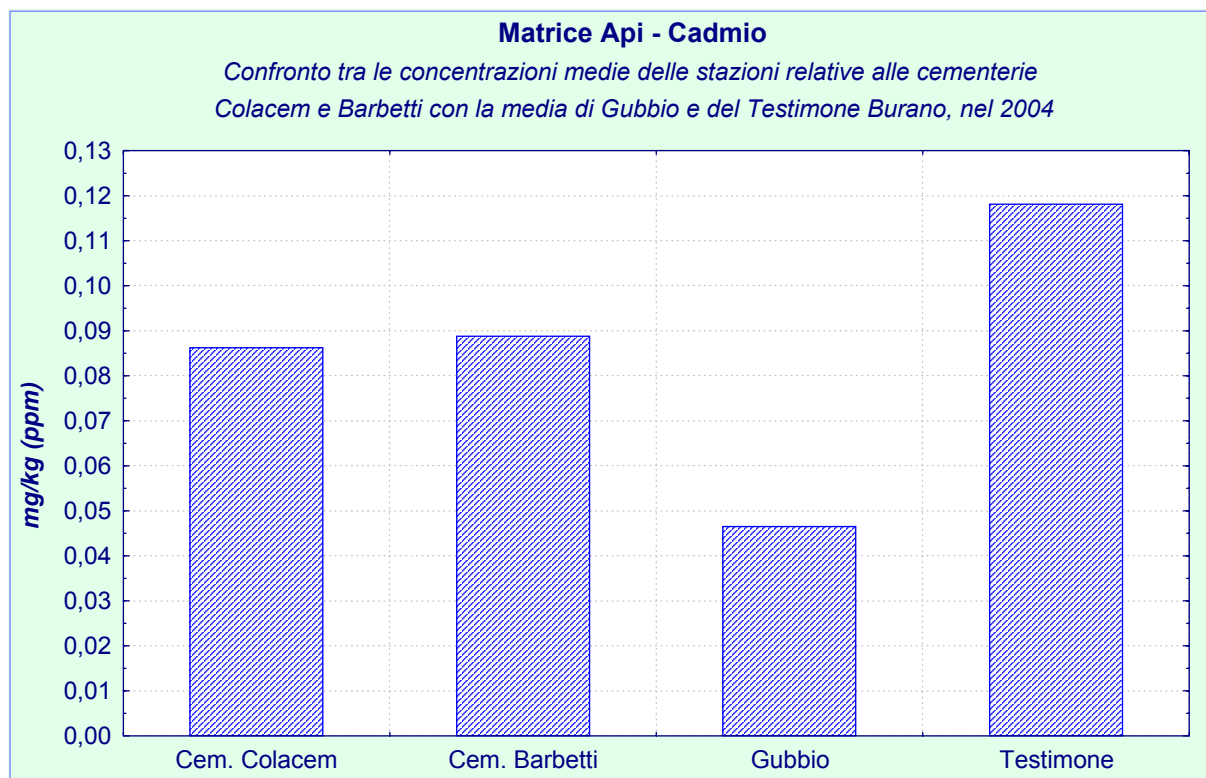


fig. 30

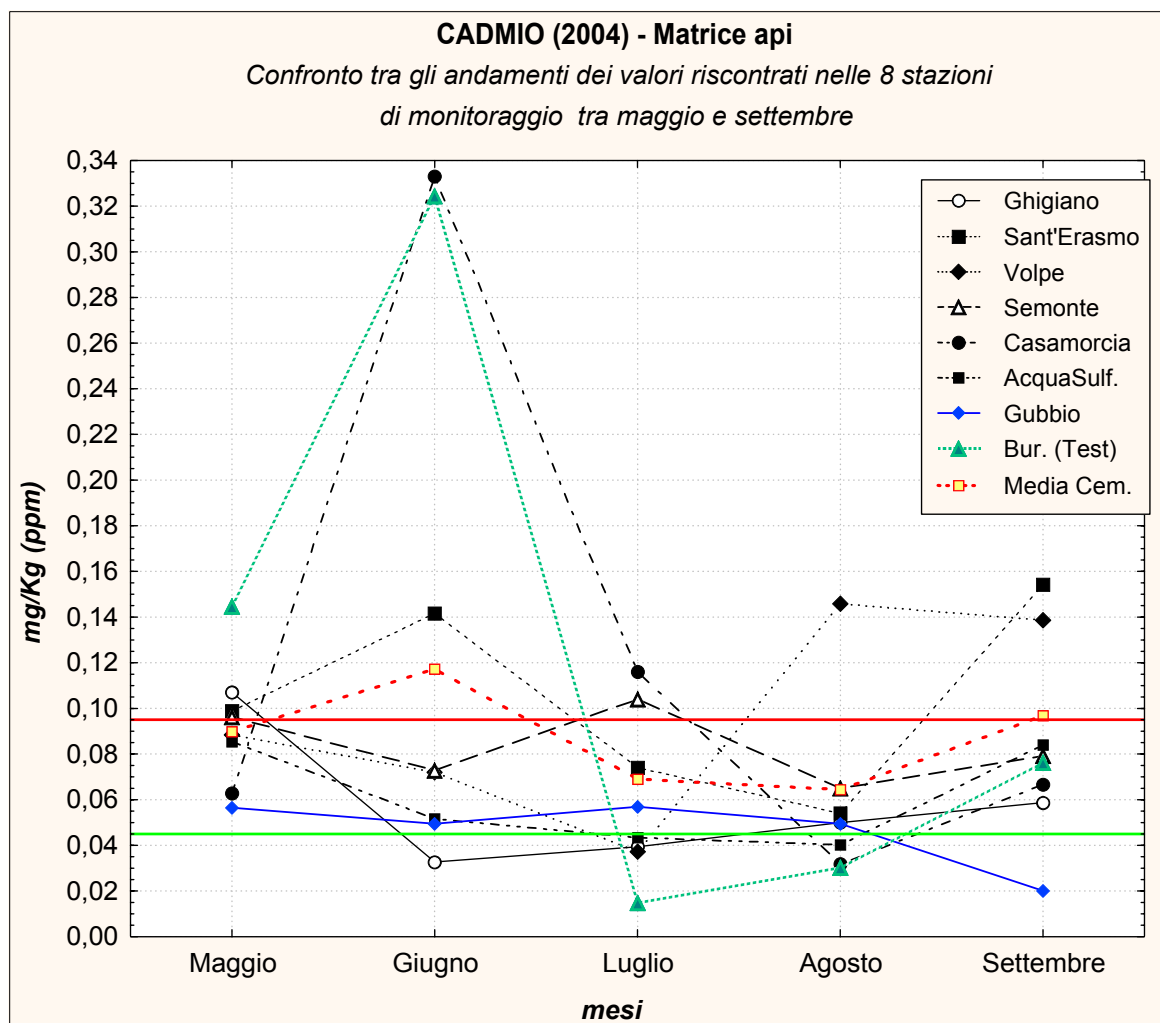


fig. 31

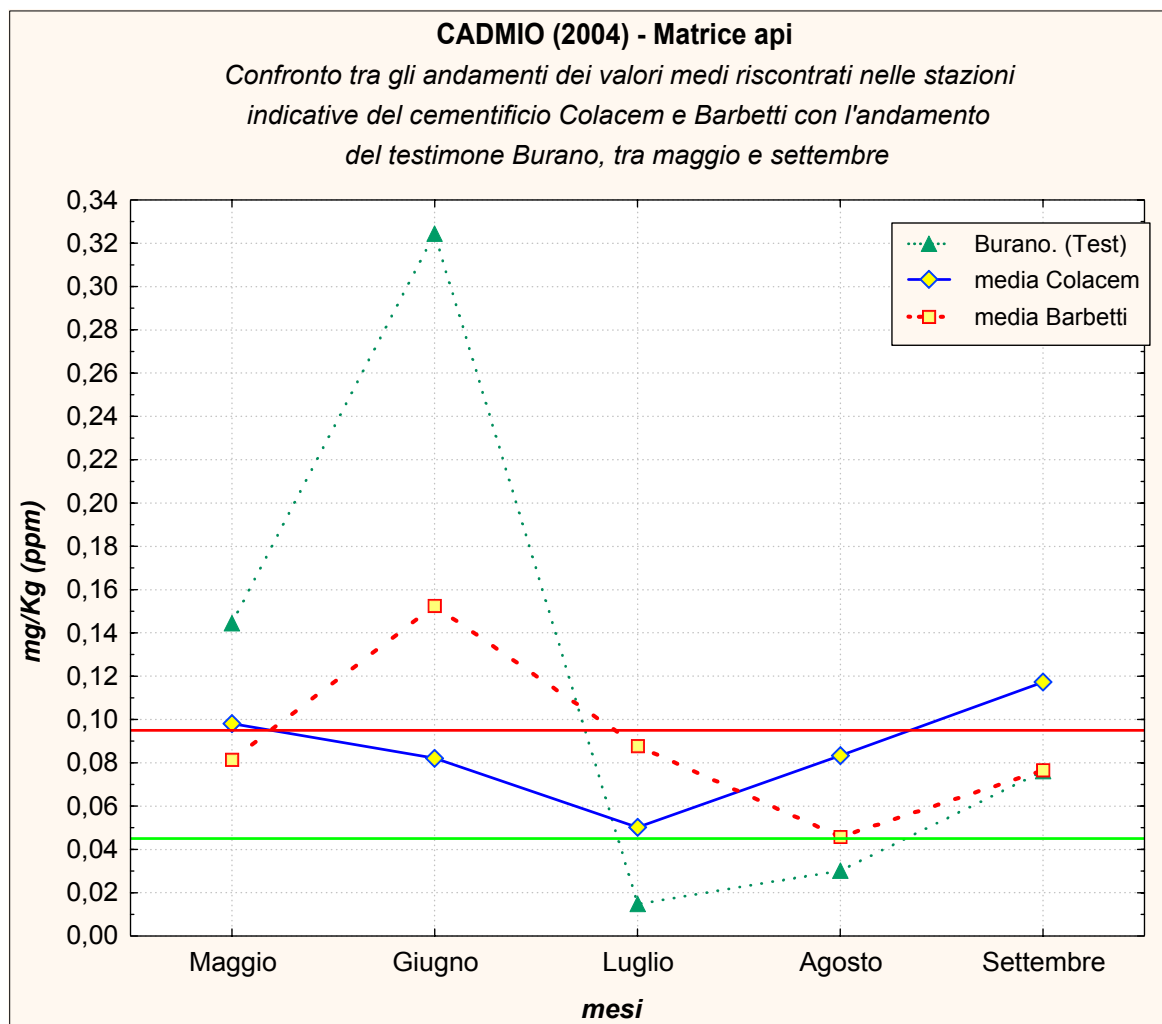


fig. 32

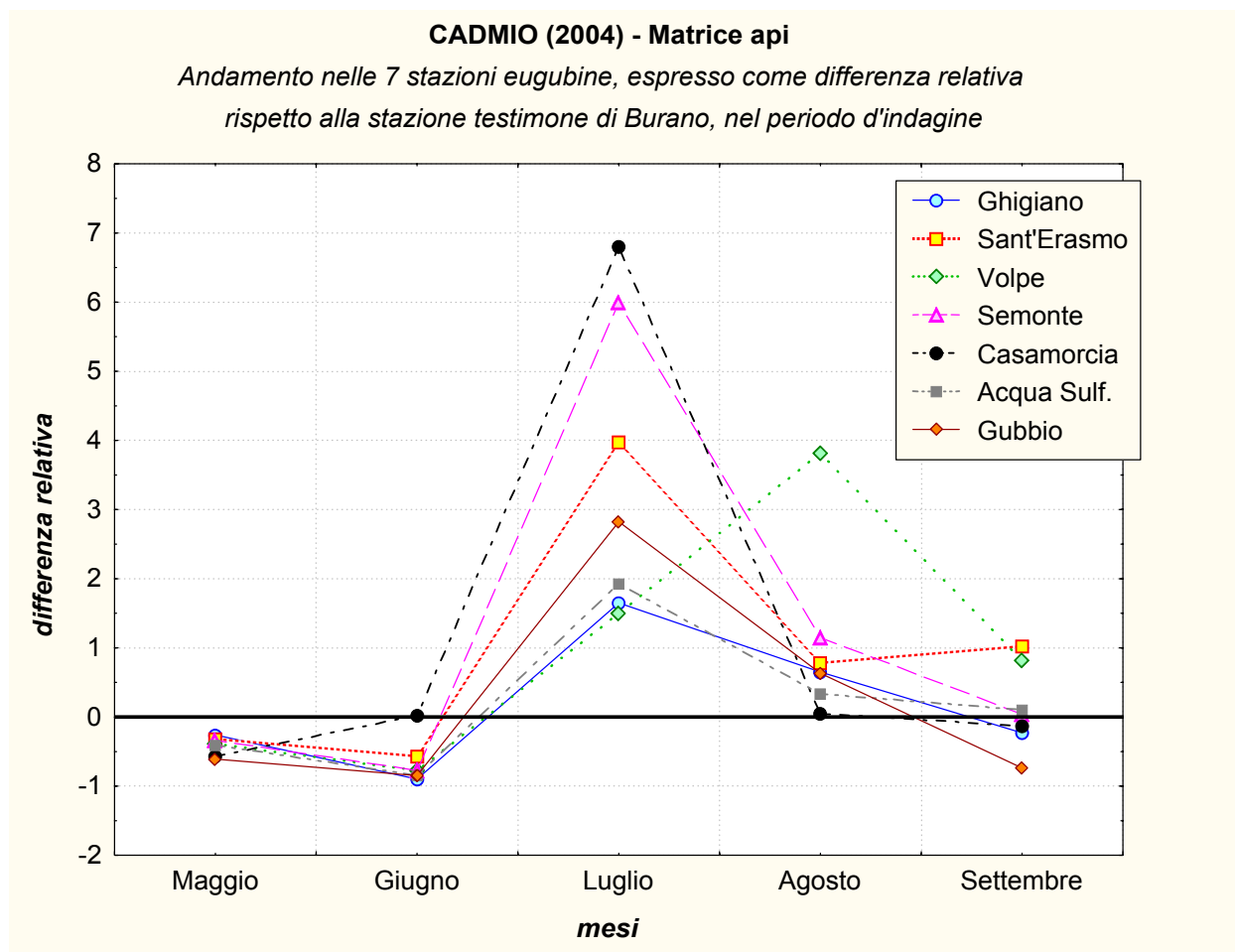


fig. 33

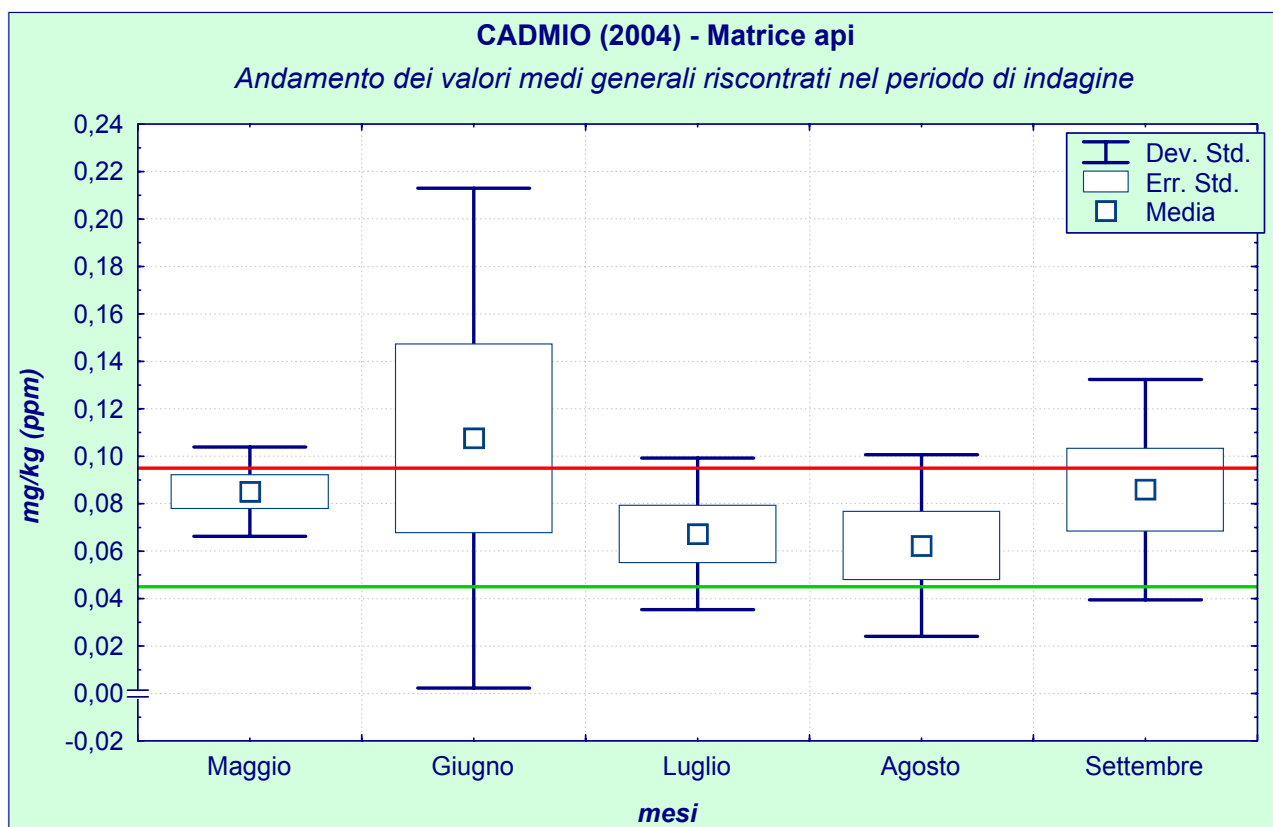


fig. 34



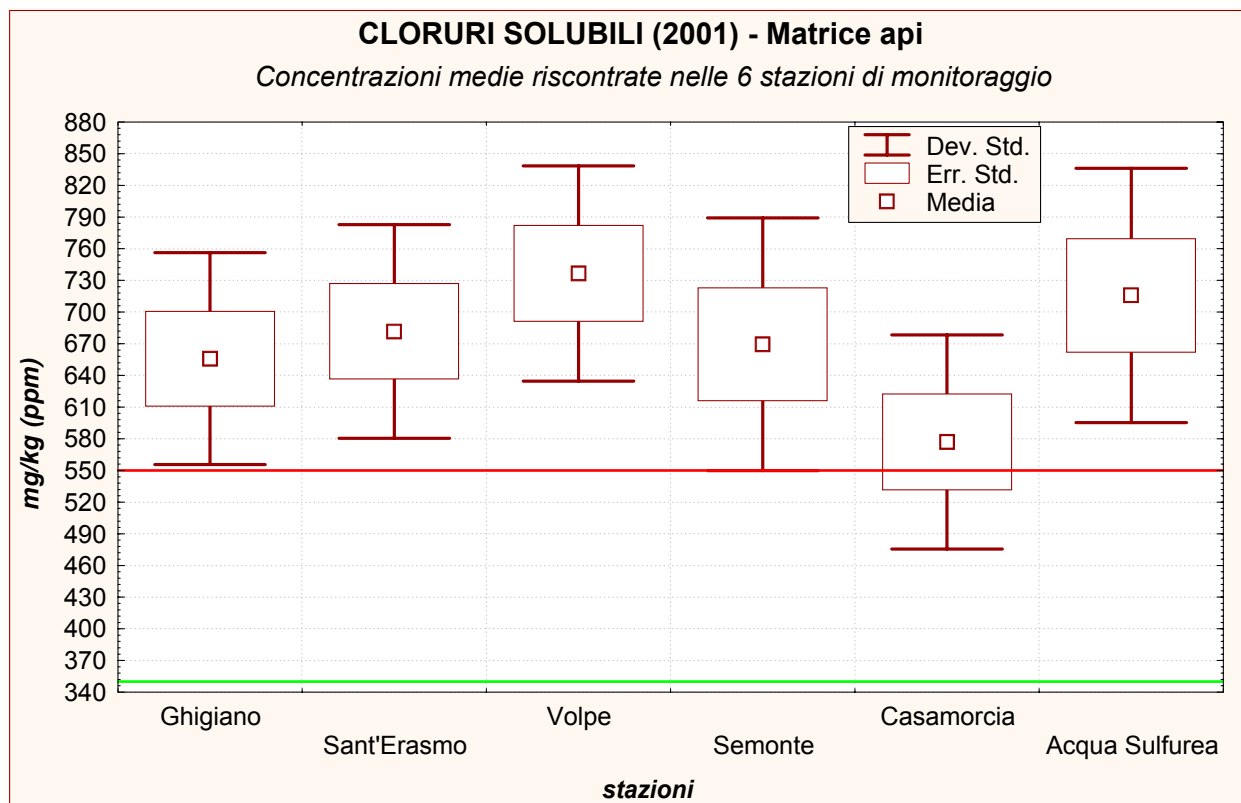


fig. 35

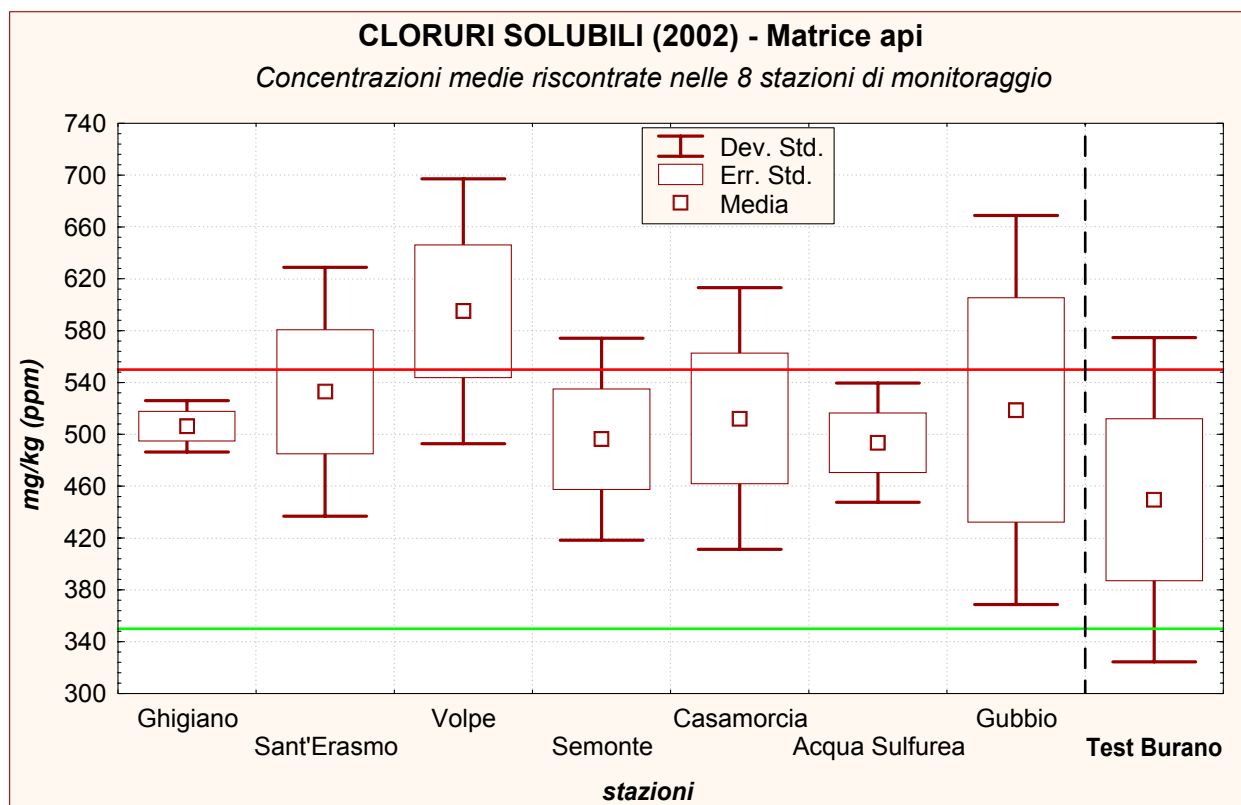


fig. 36

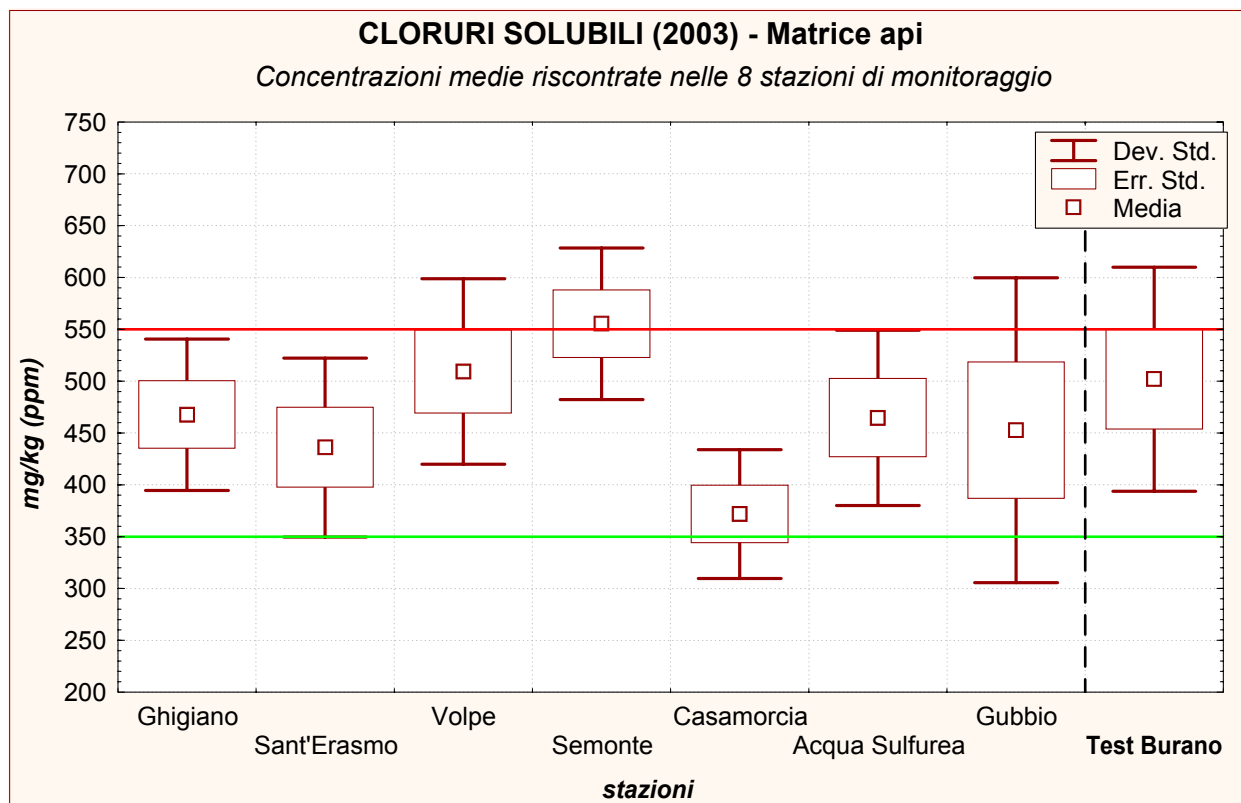


fig. 37

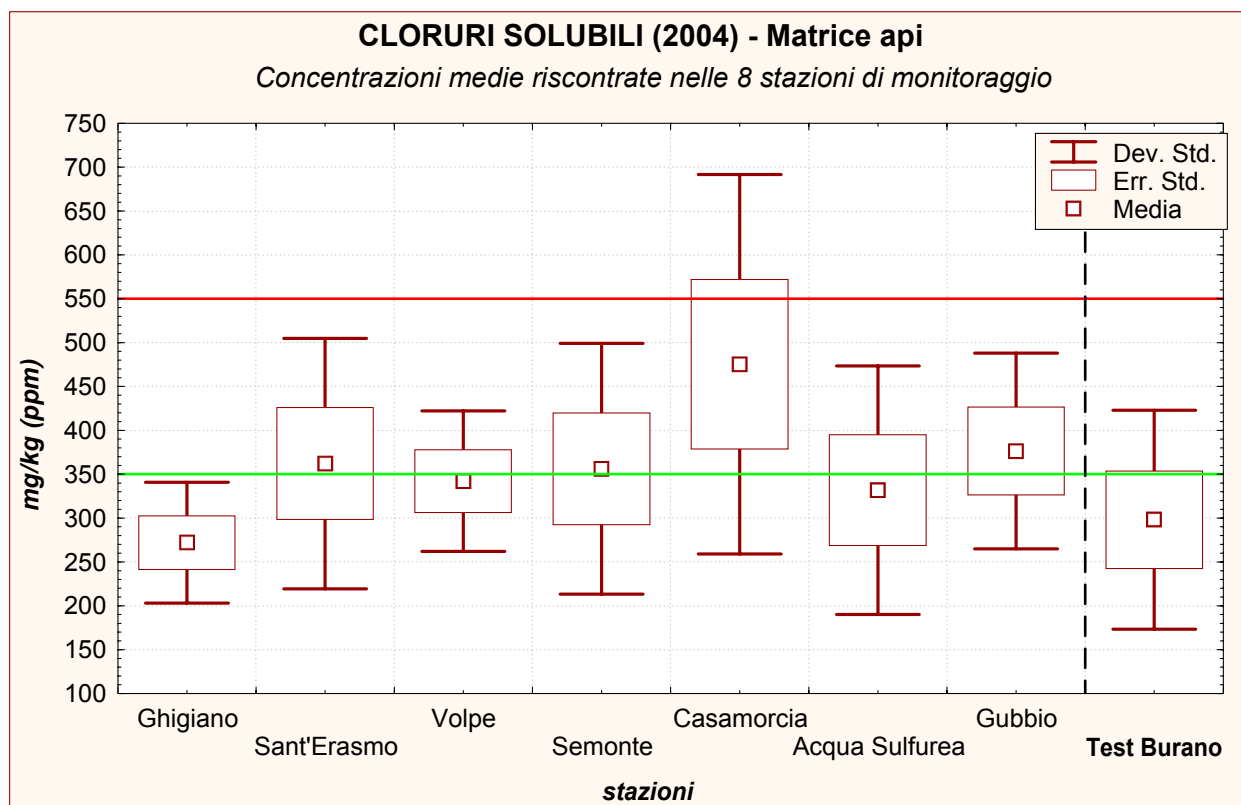


fig. 38

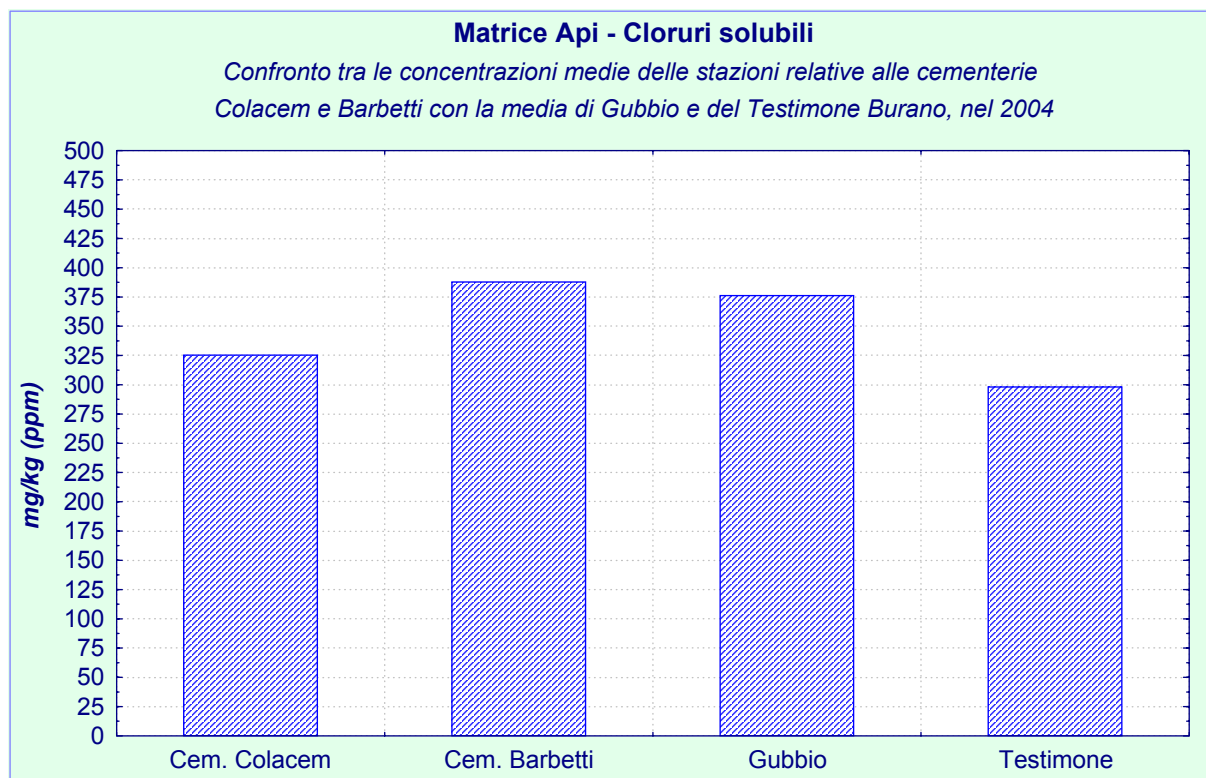


fig. 39

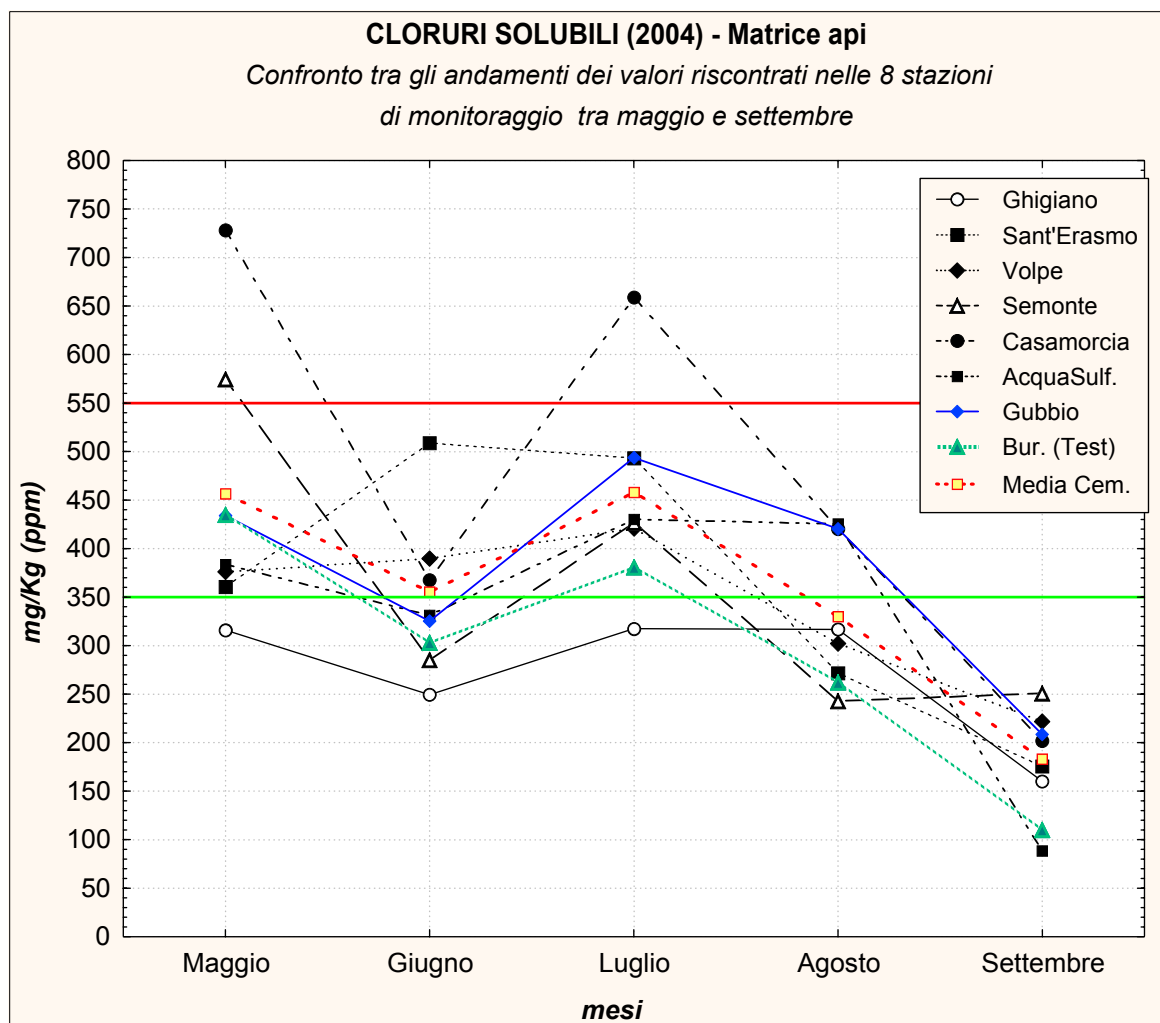


fig. 40

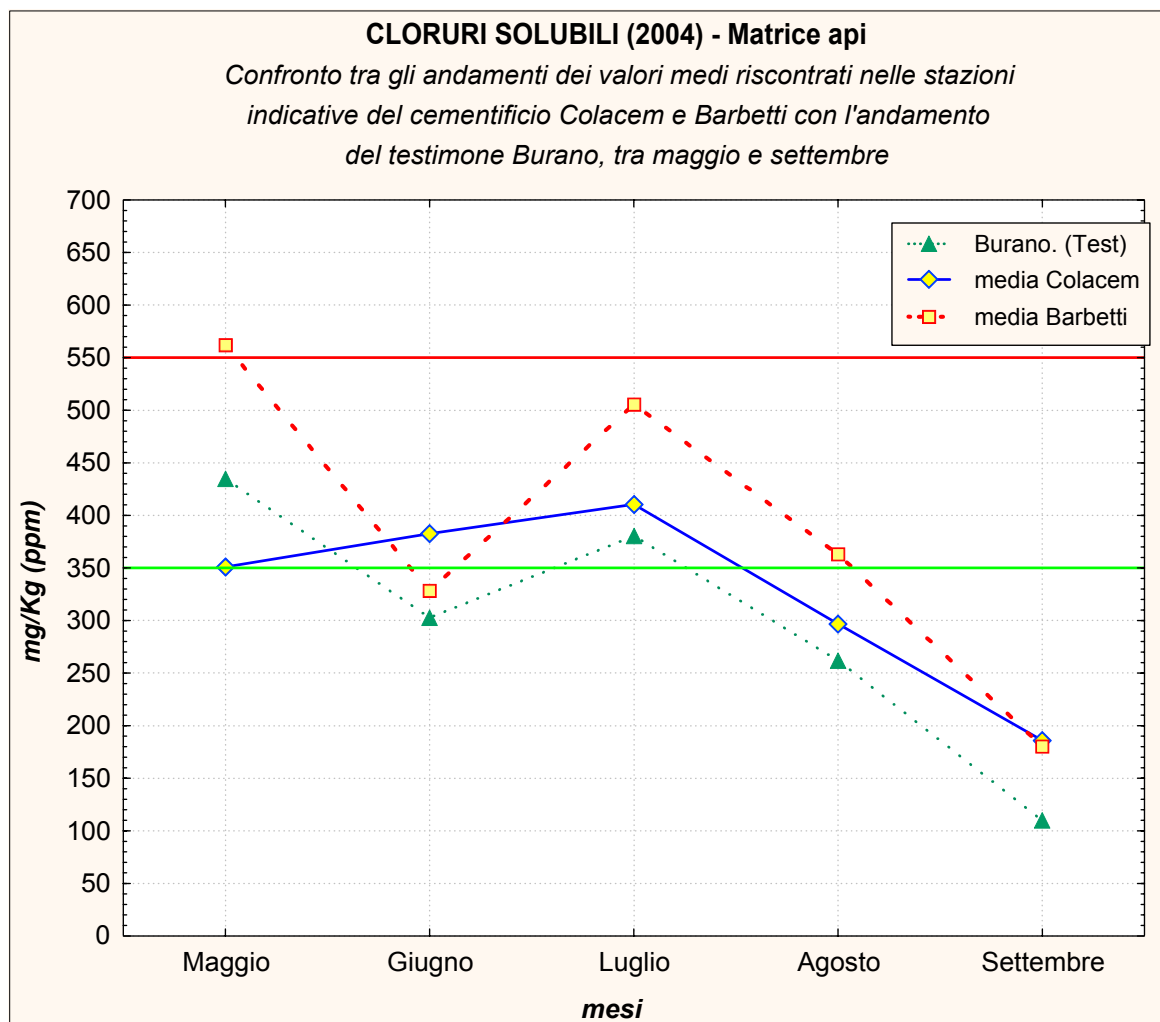


fig. 41

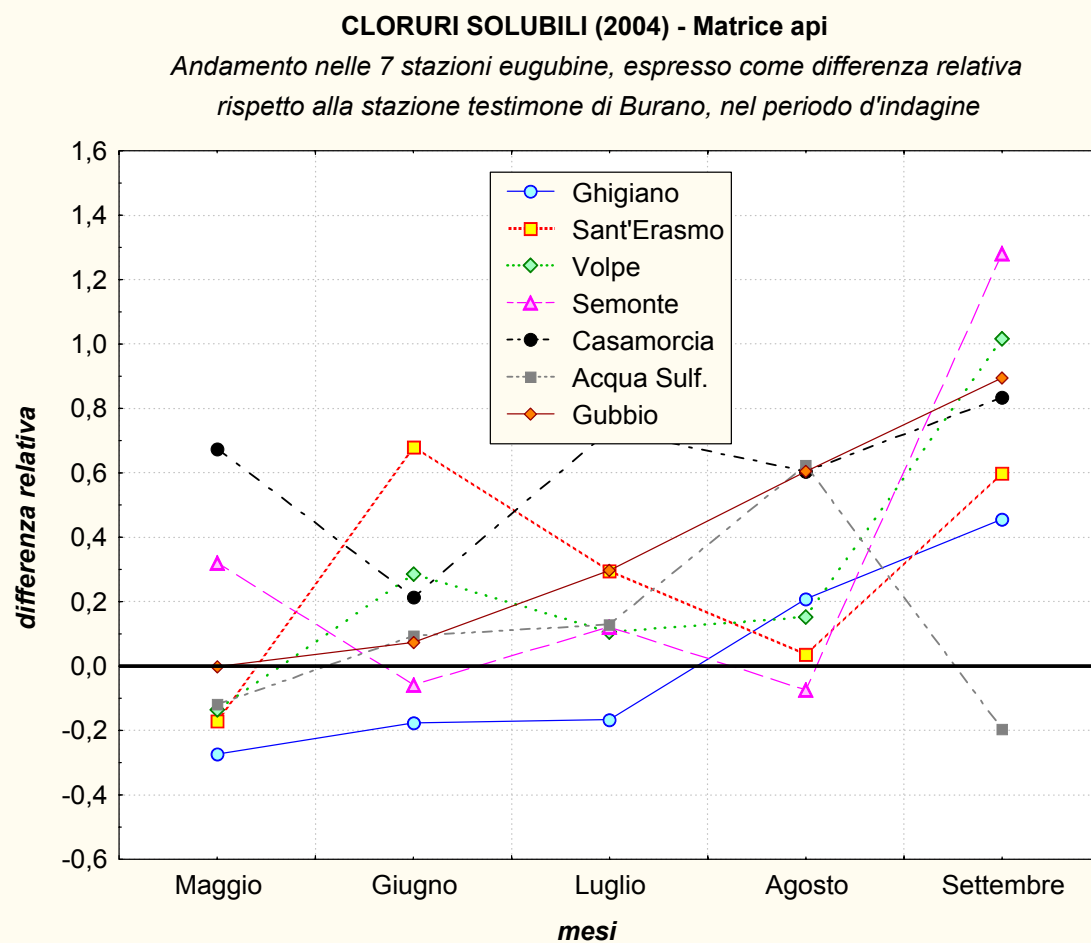


fig. 42

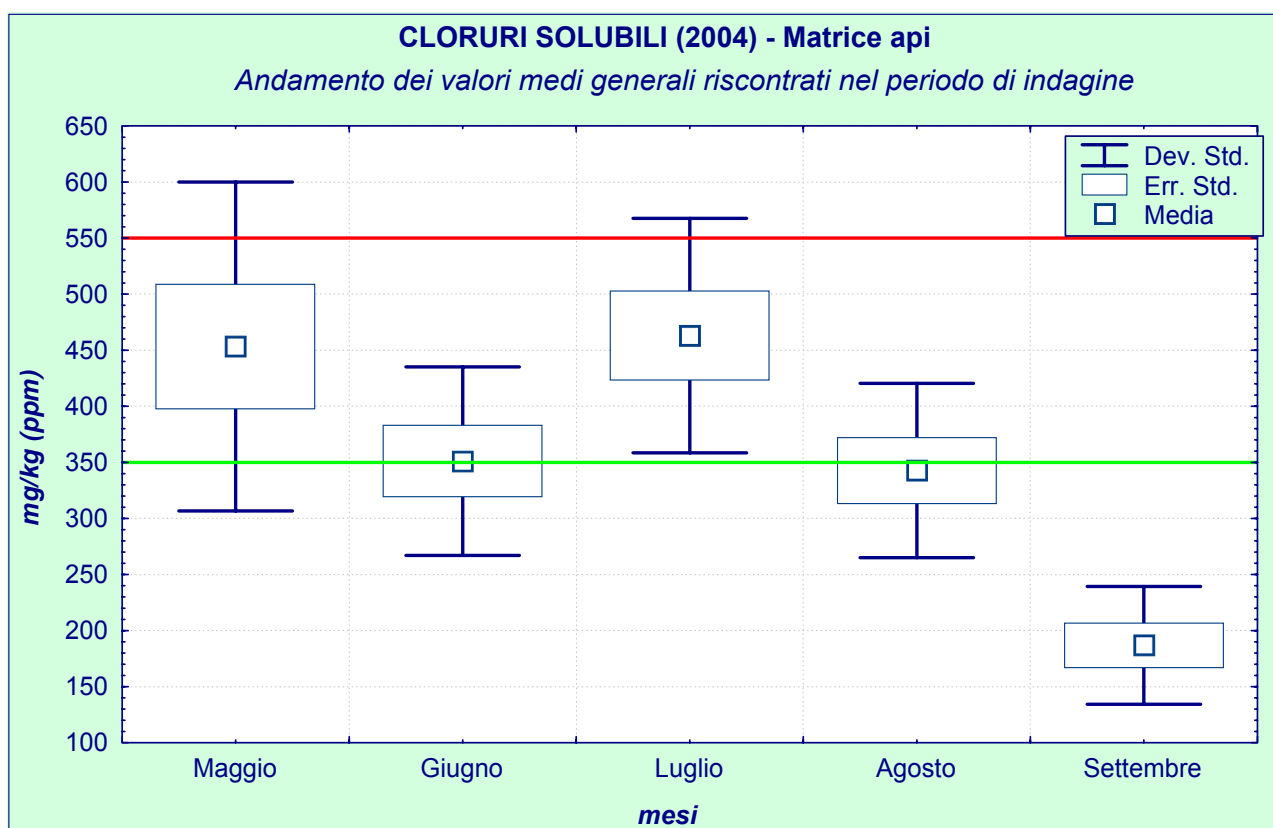


fig. 43

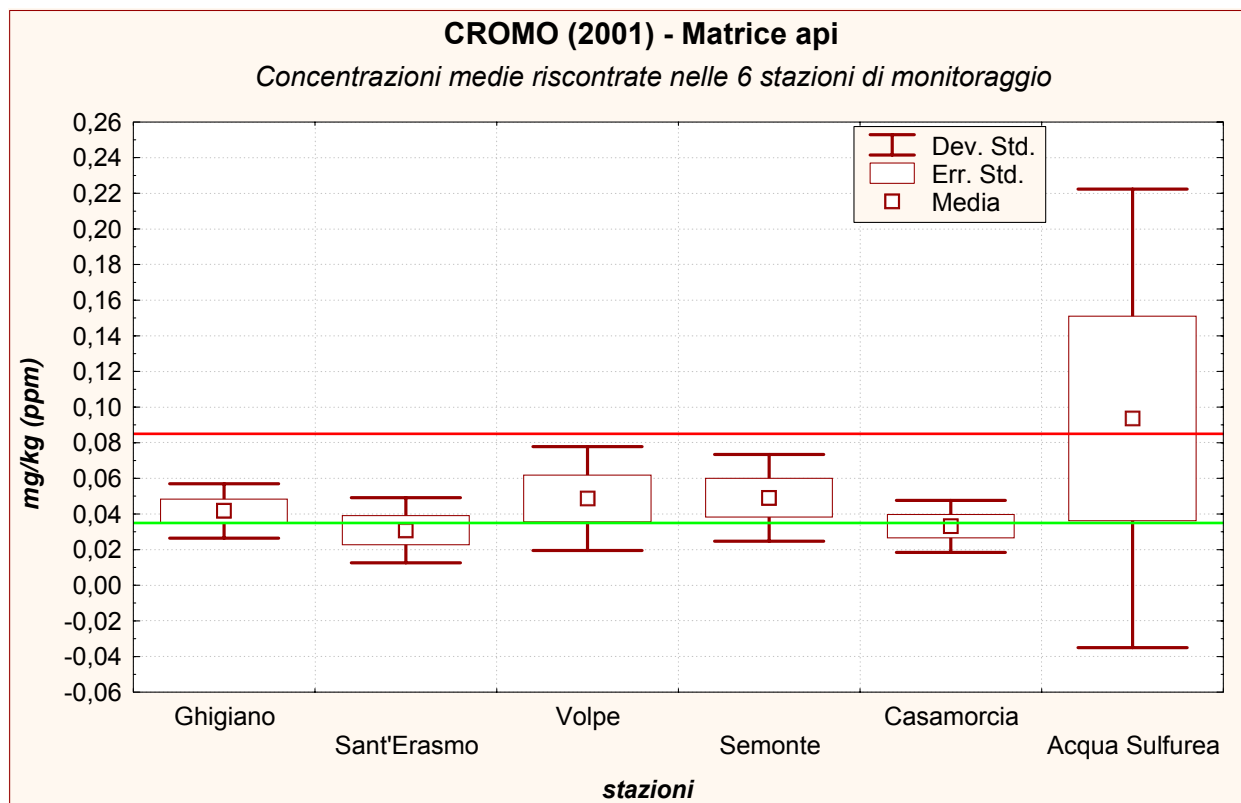


fig. 44

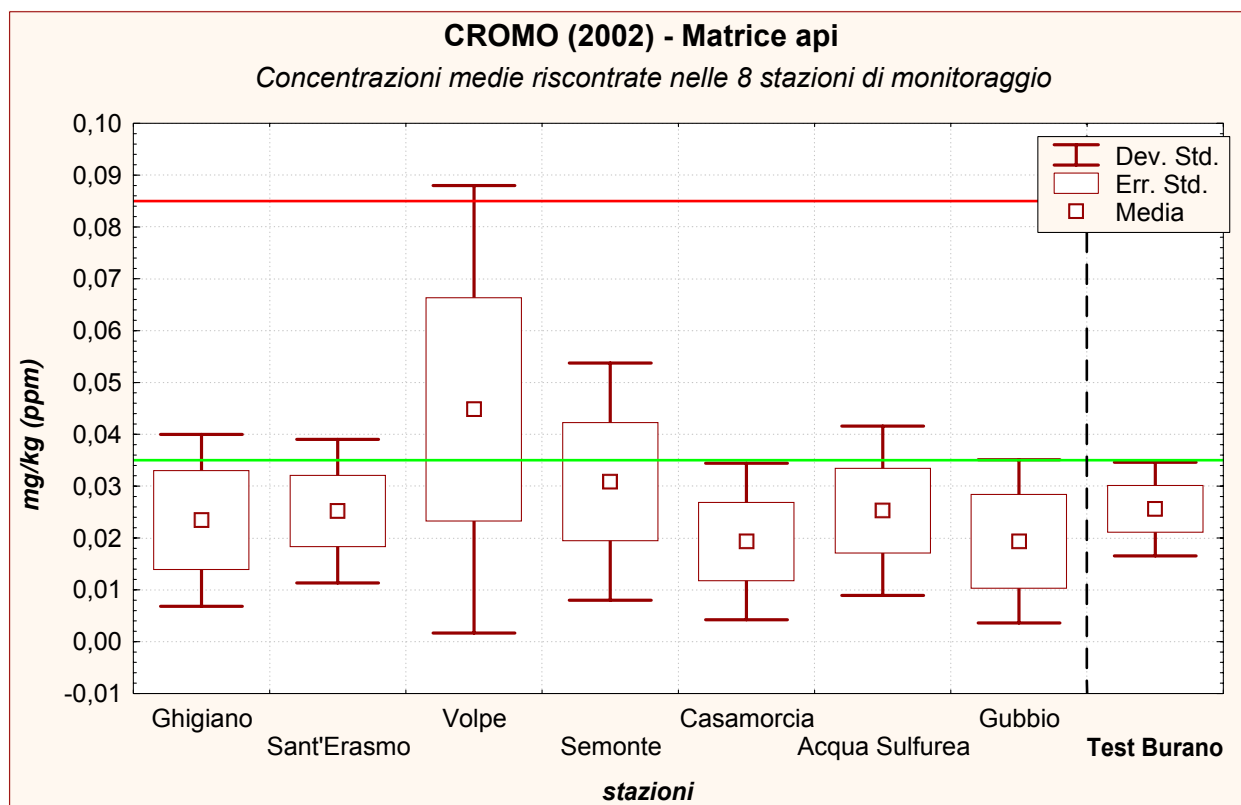


fig. 45

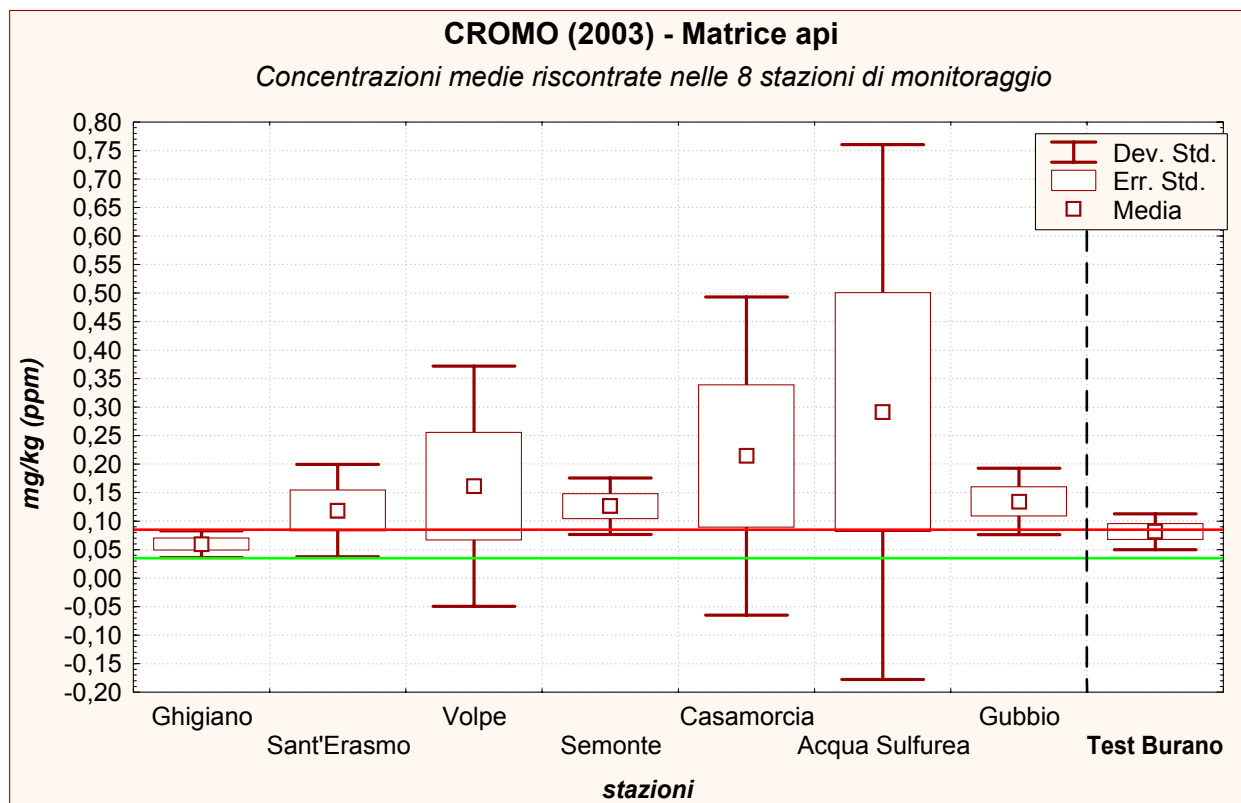


fig. 46

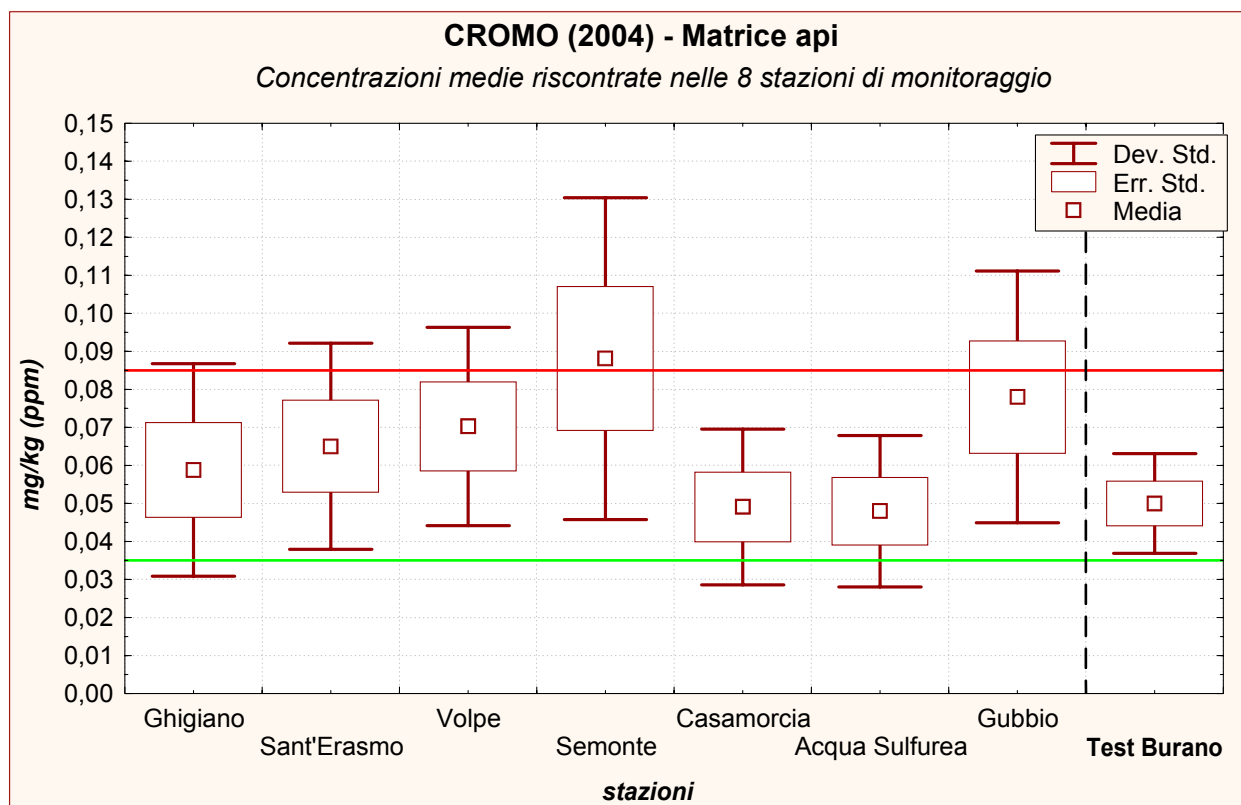


fig. 47

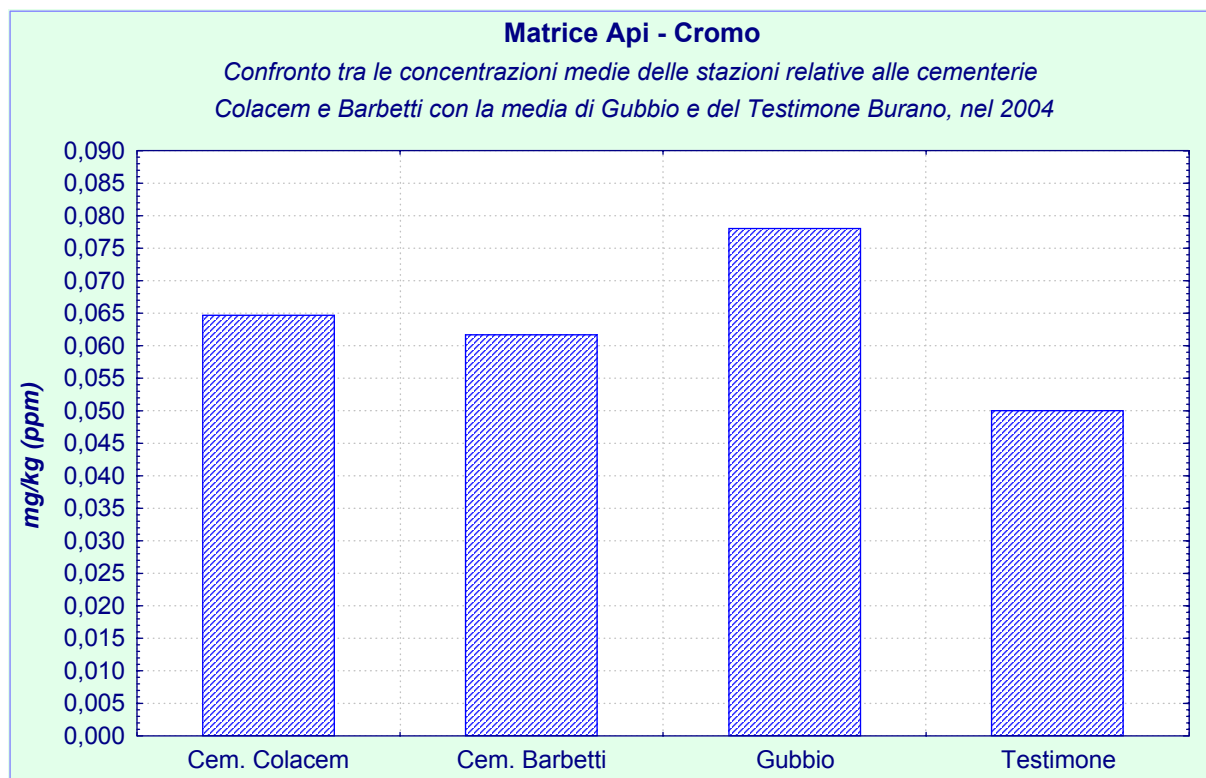


fig. 48

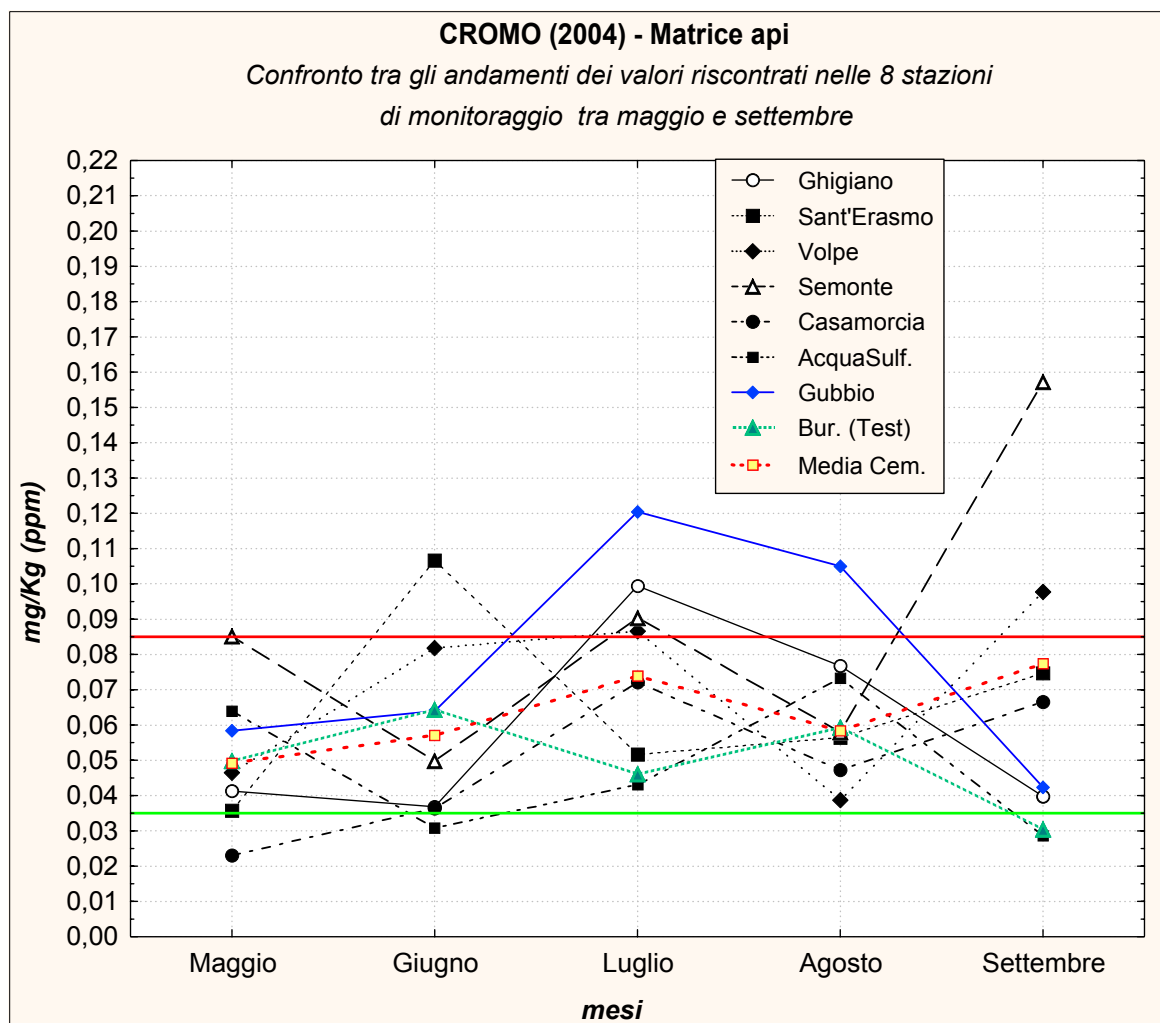


fig. 49



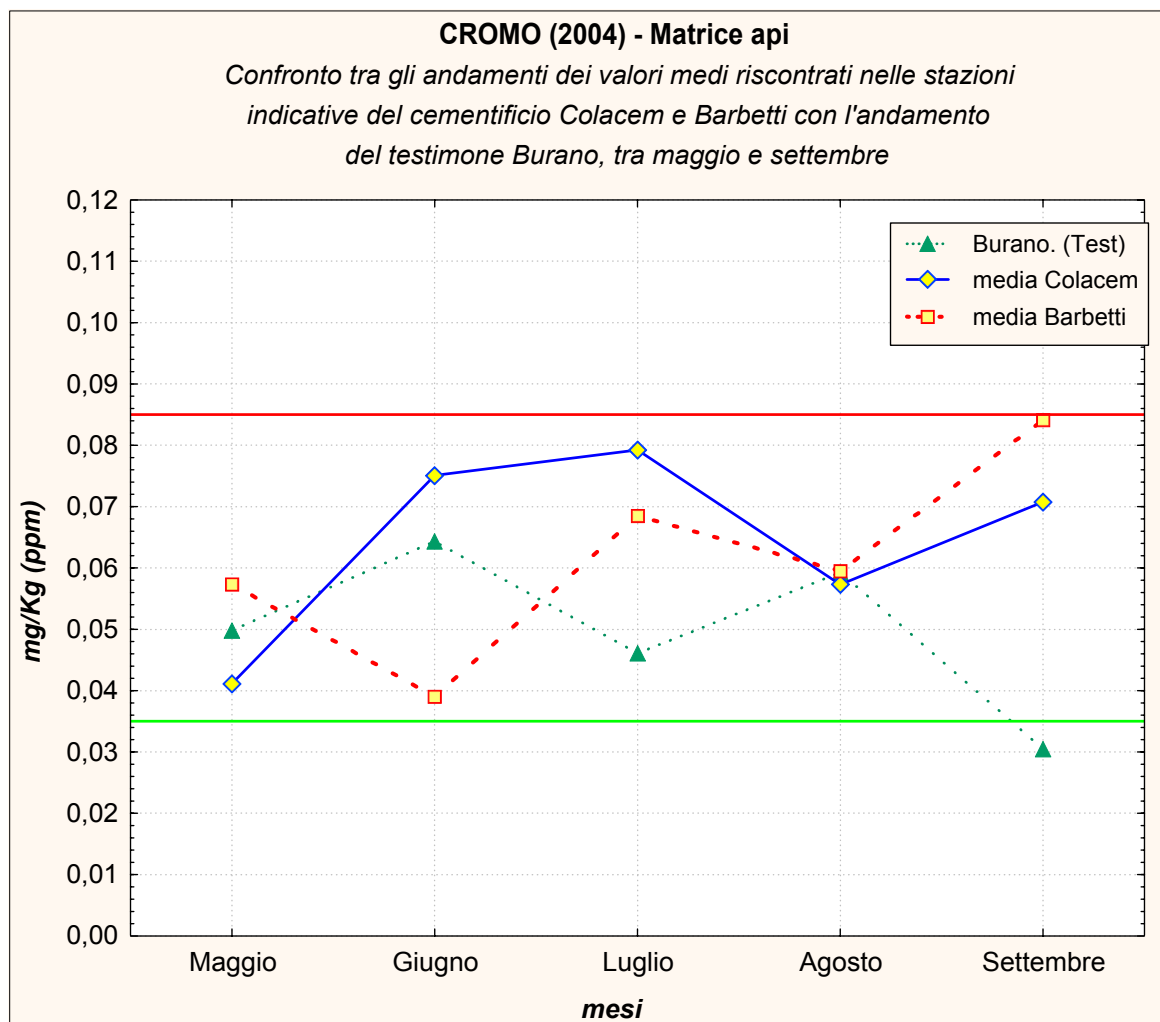


fig. 50

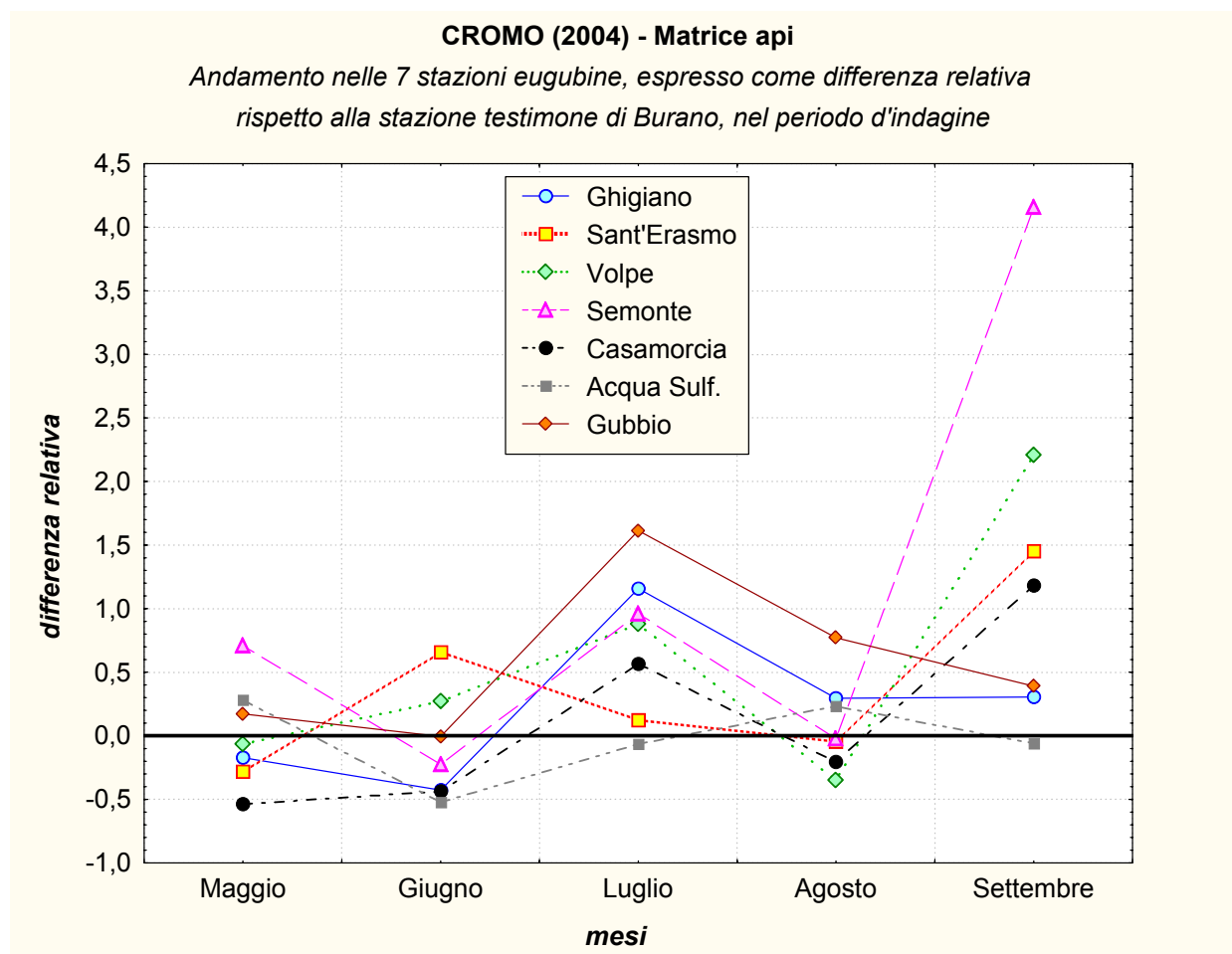


fig. 51

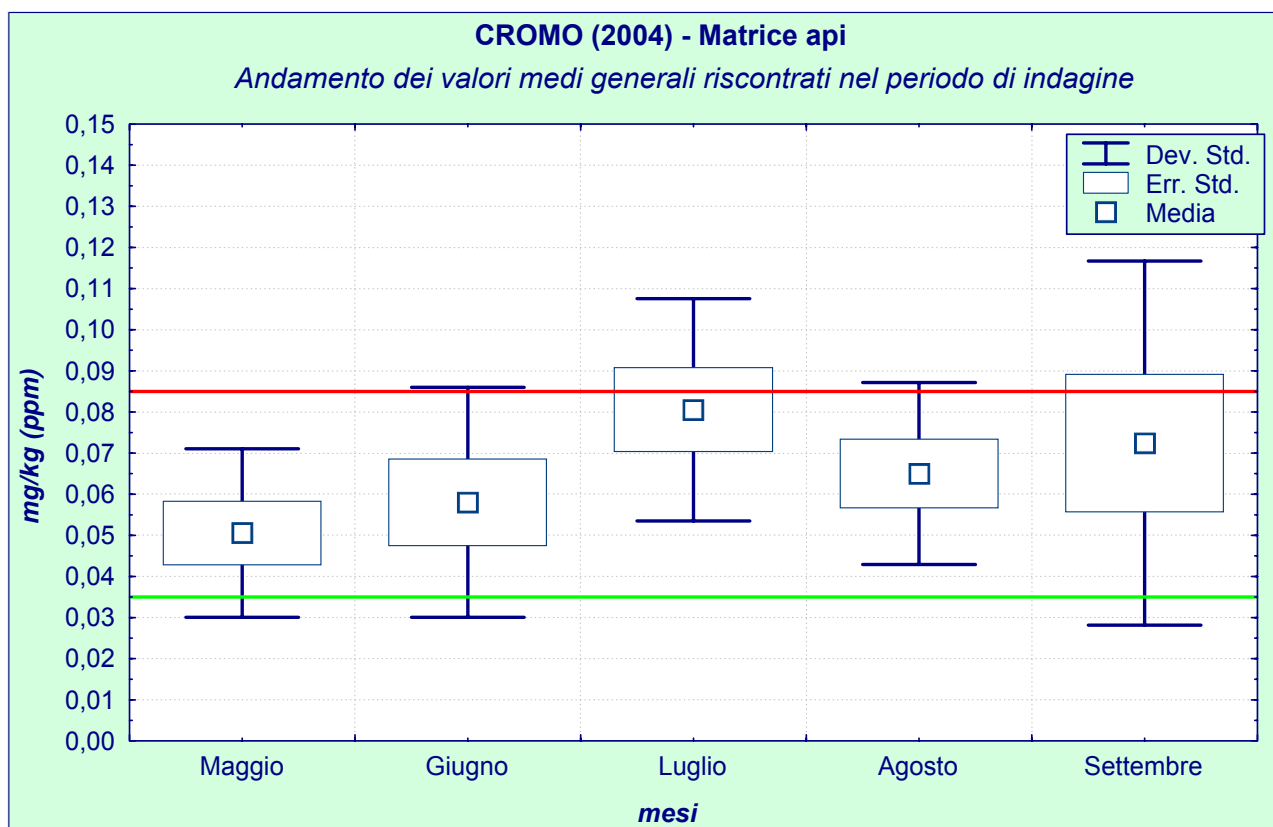


fig. 52

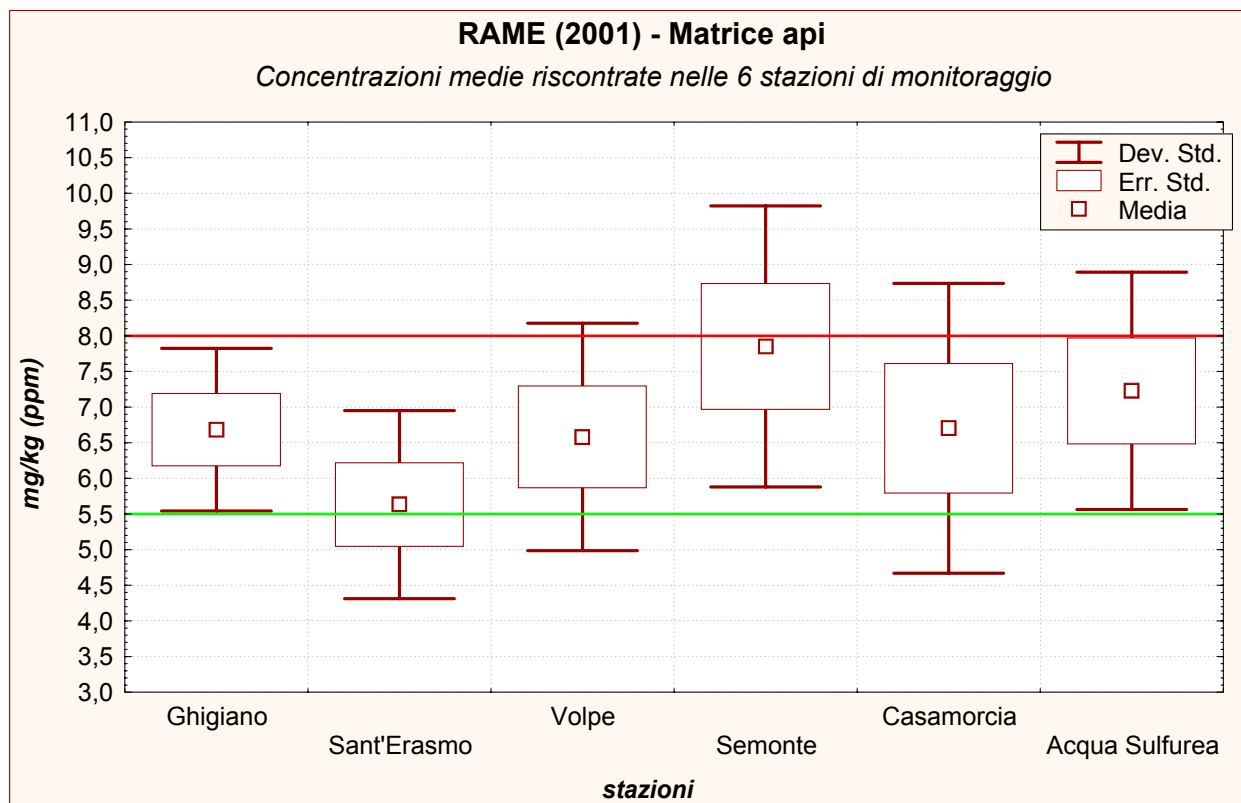


fig. 53

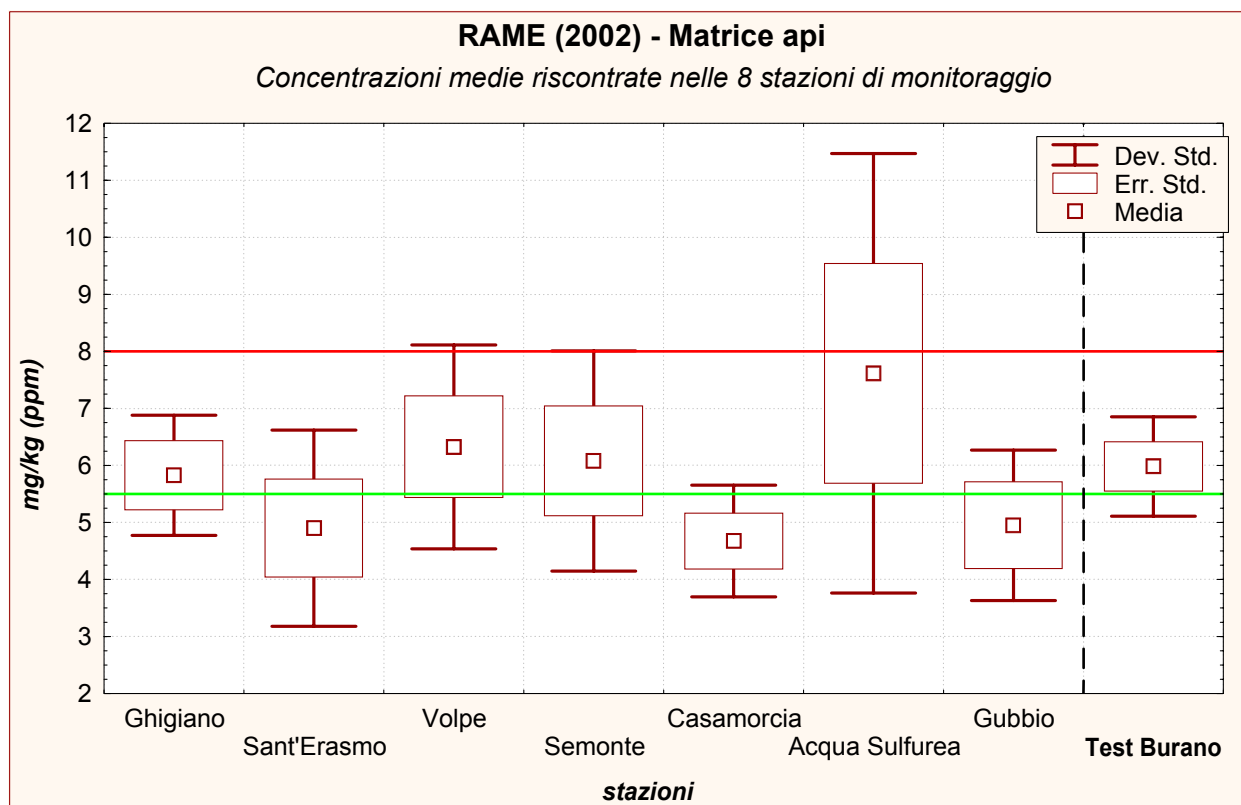


fig. 54

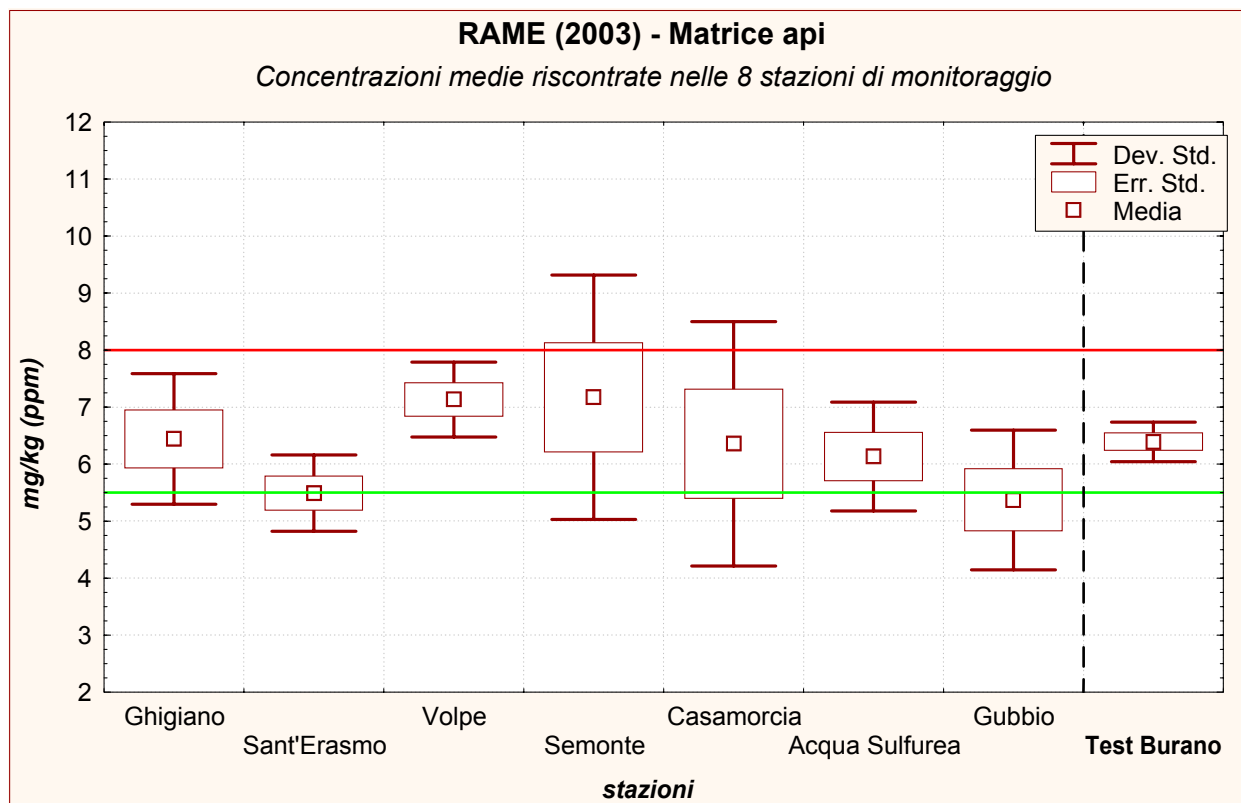


fig. 55

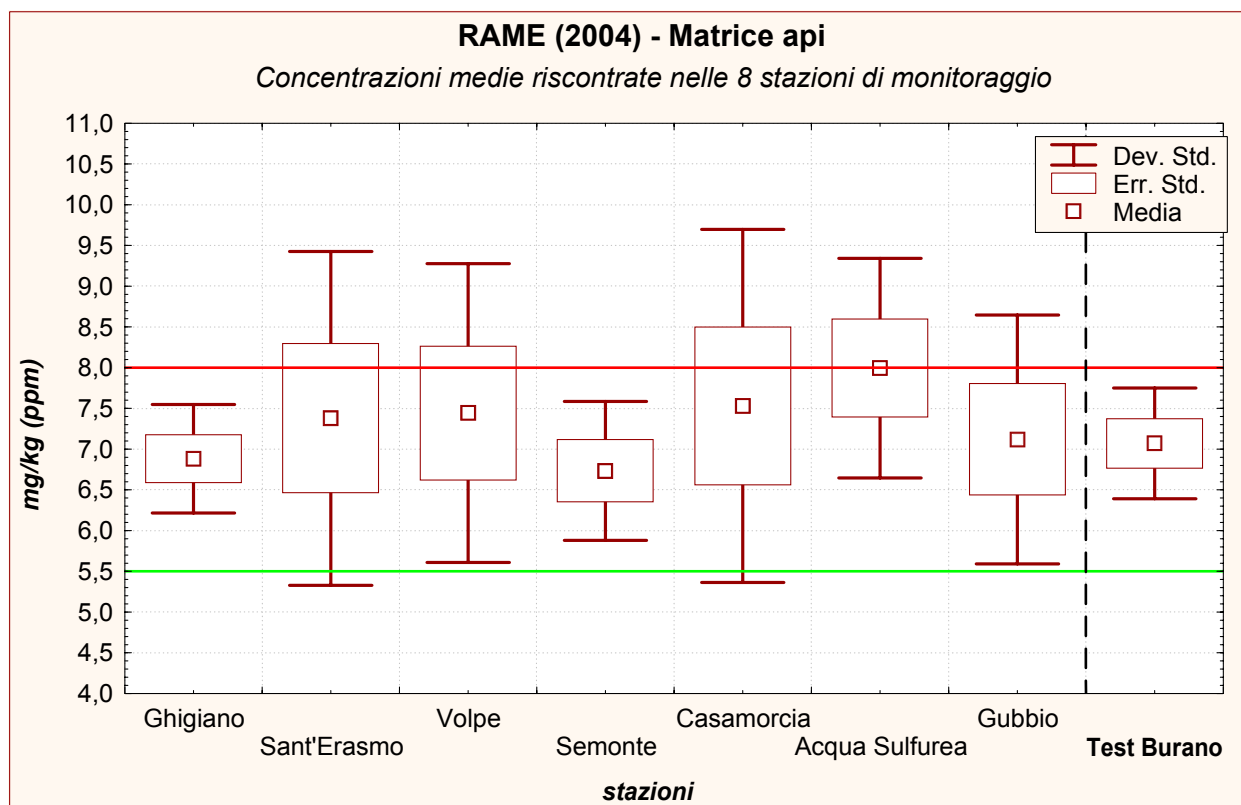


fig. 56

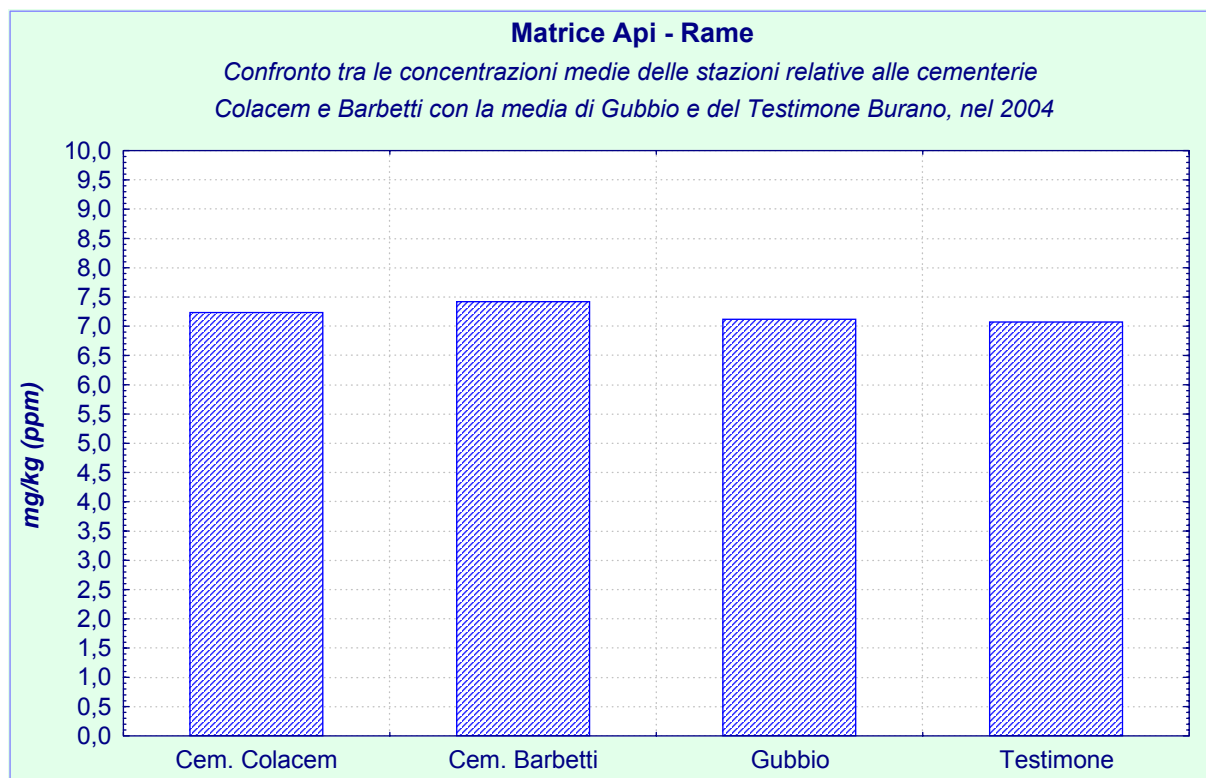


fig. 57

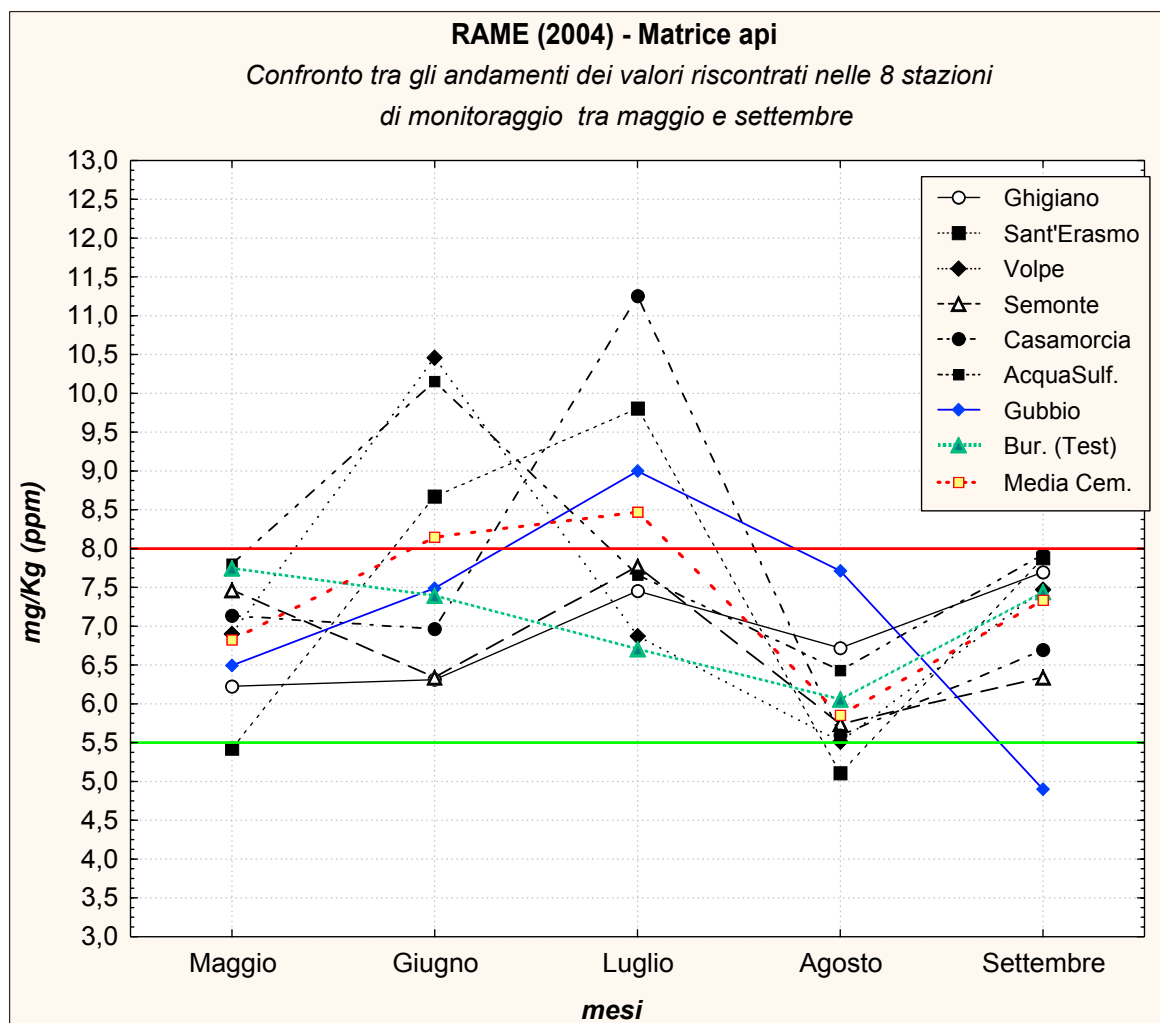


fig. 58

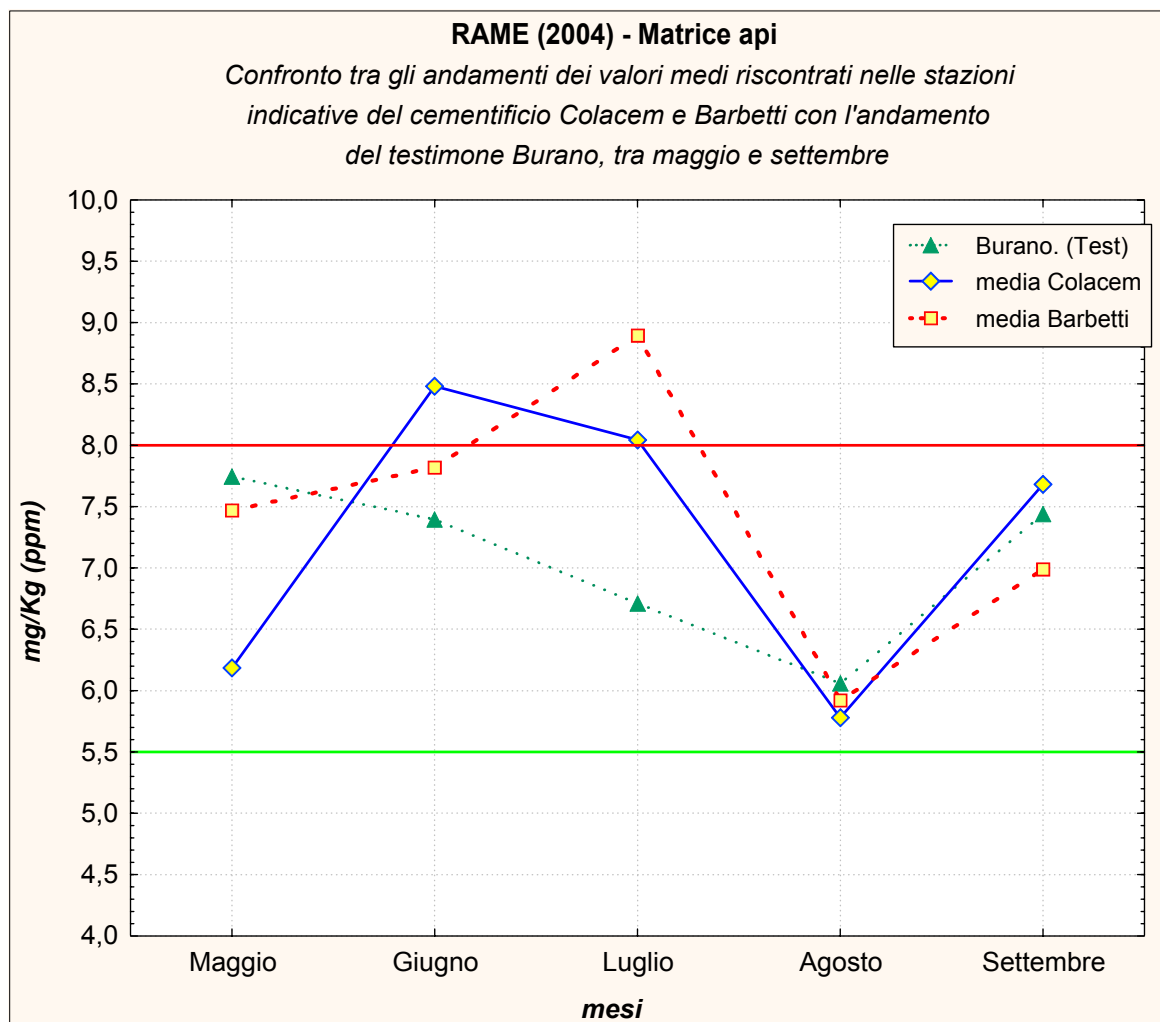


fig. 59

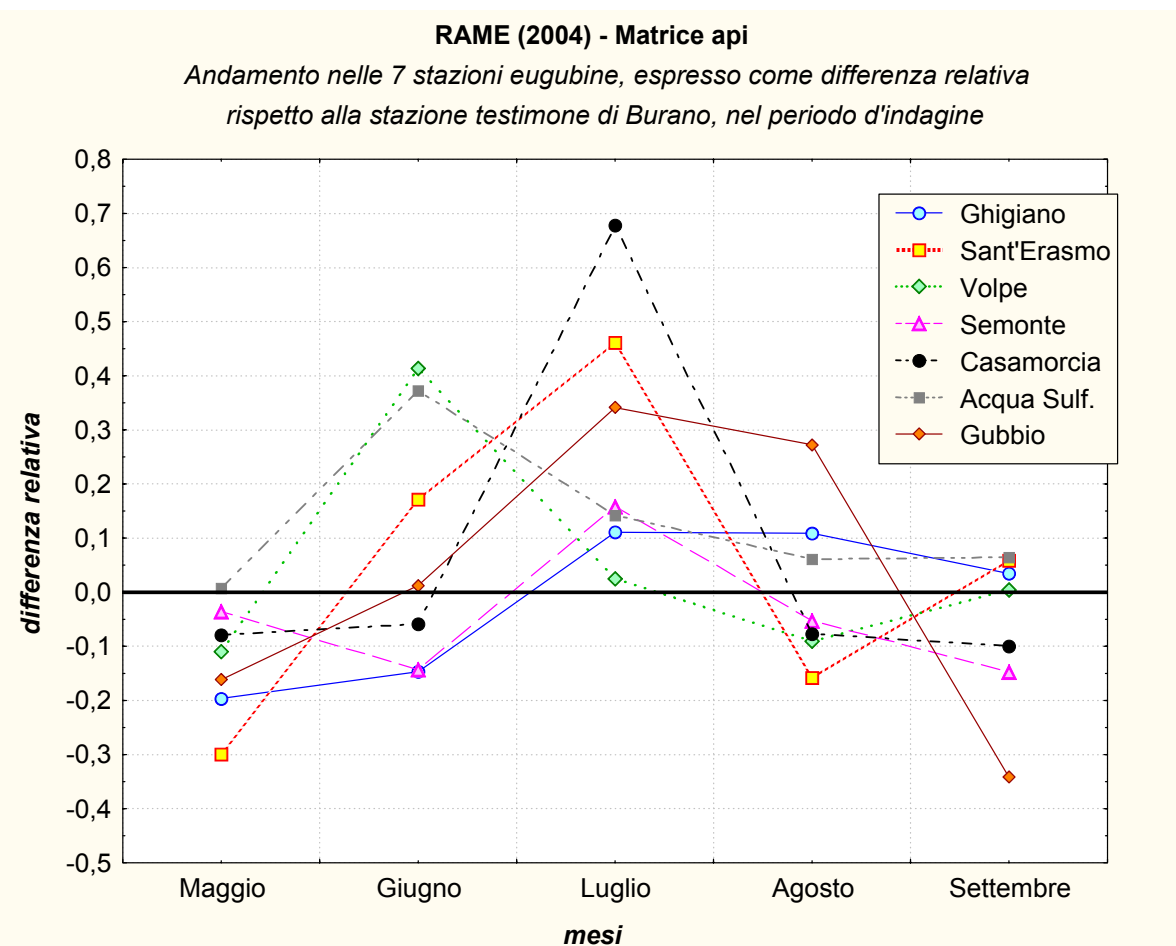


fig. 60

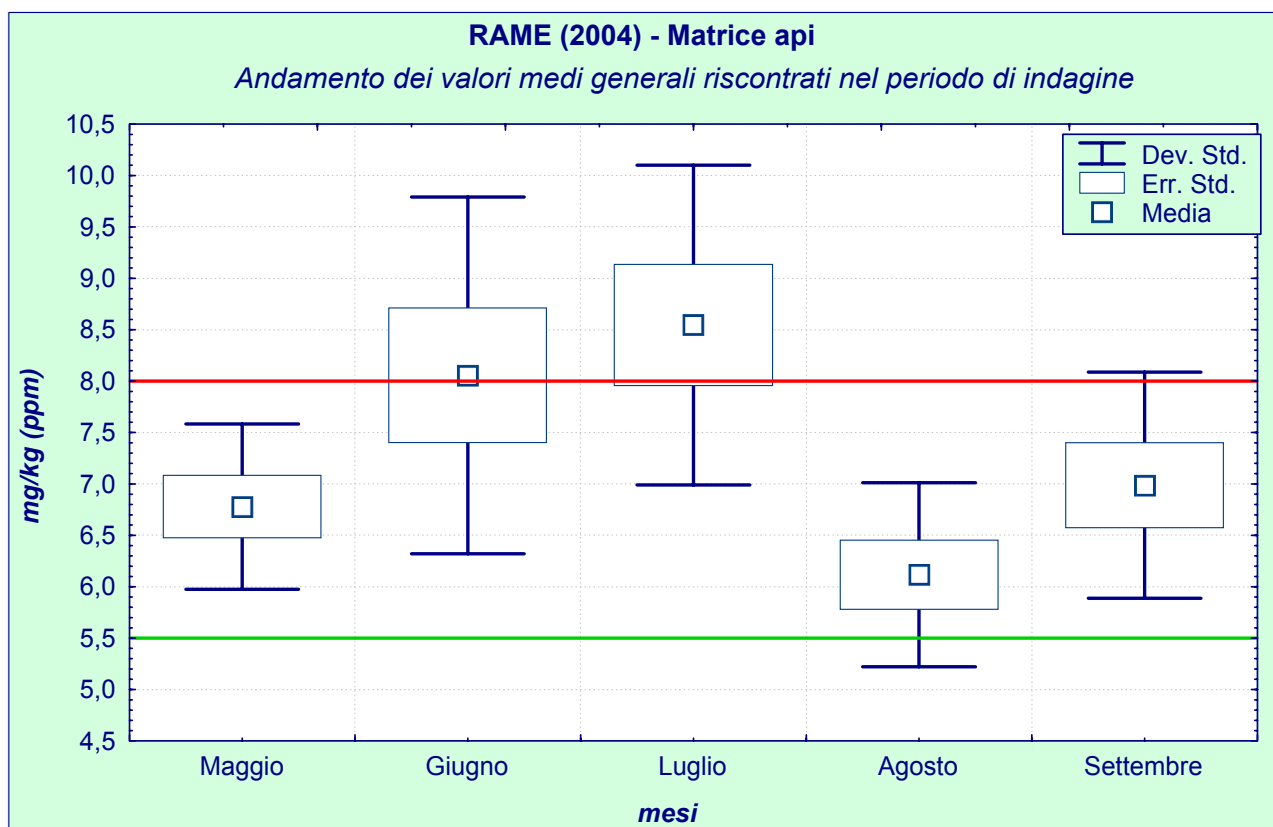


fig. 61

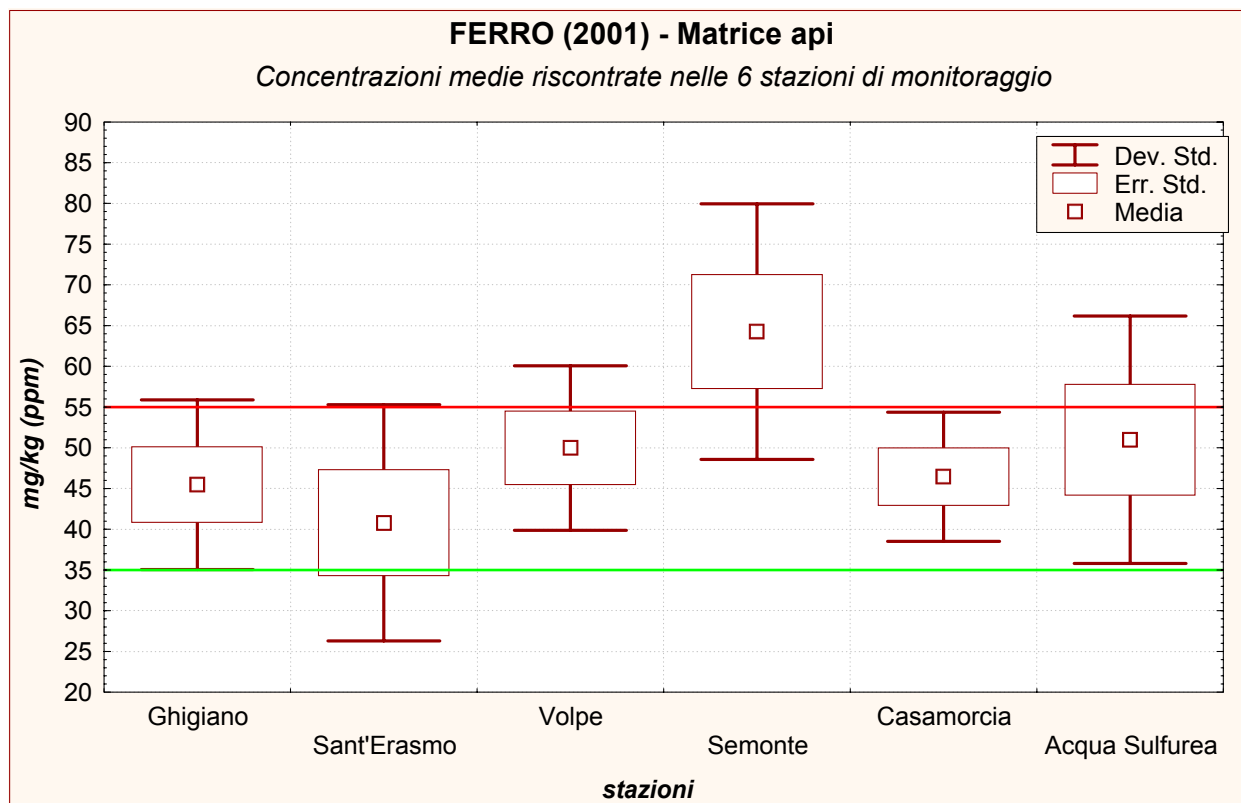


fig. 62

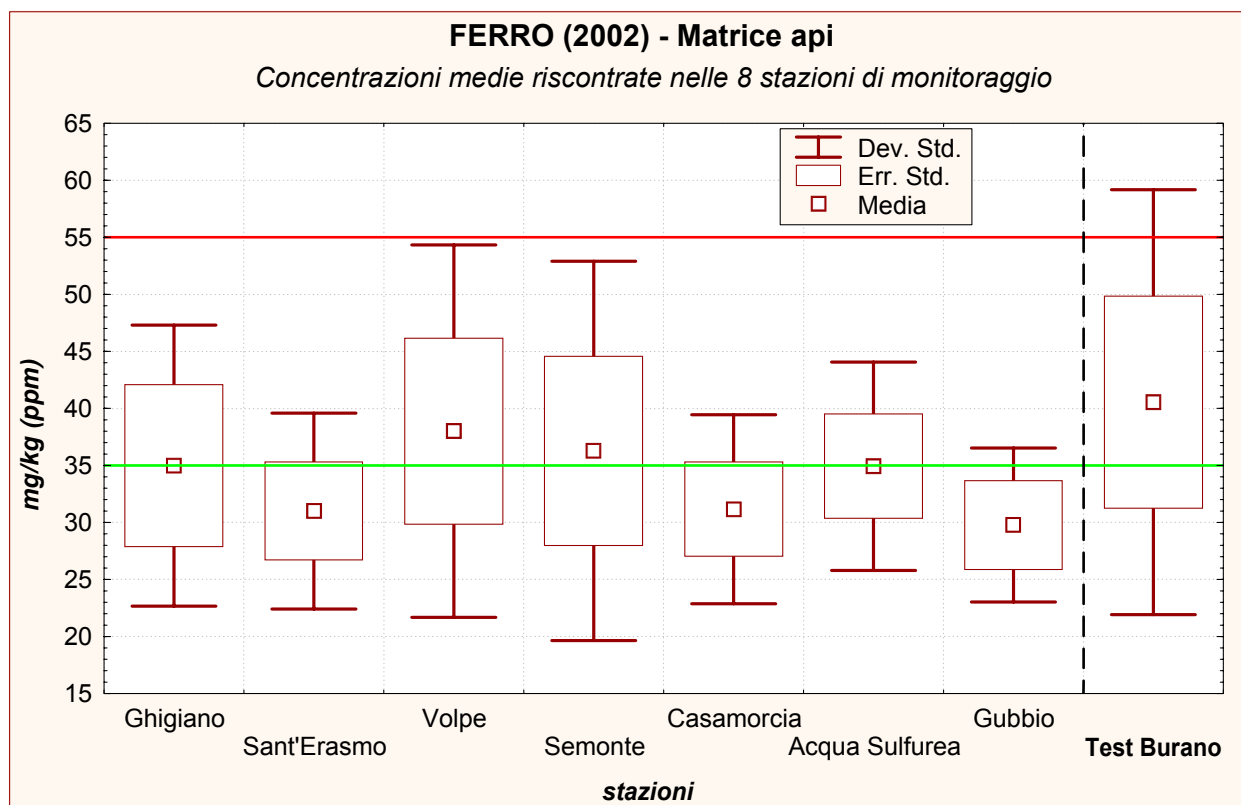


fig. 63



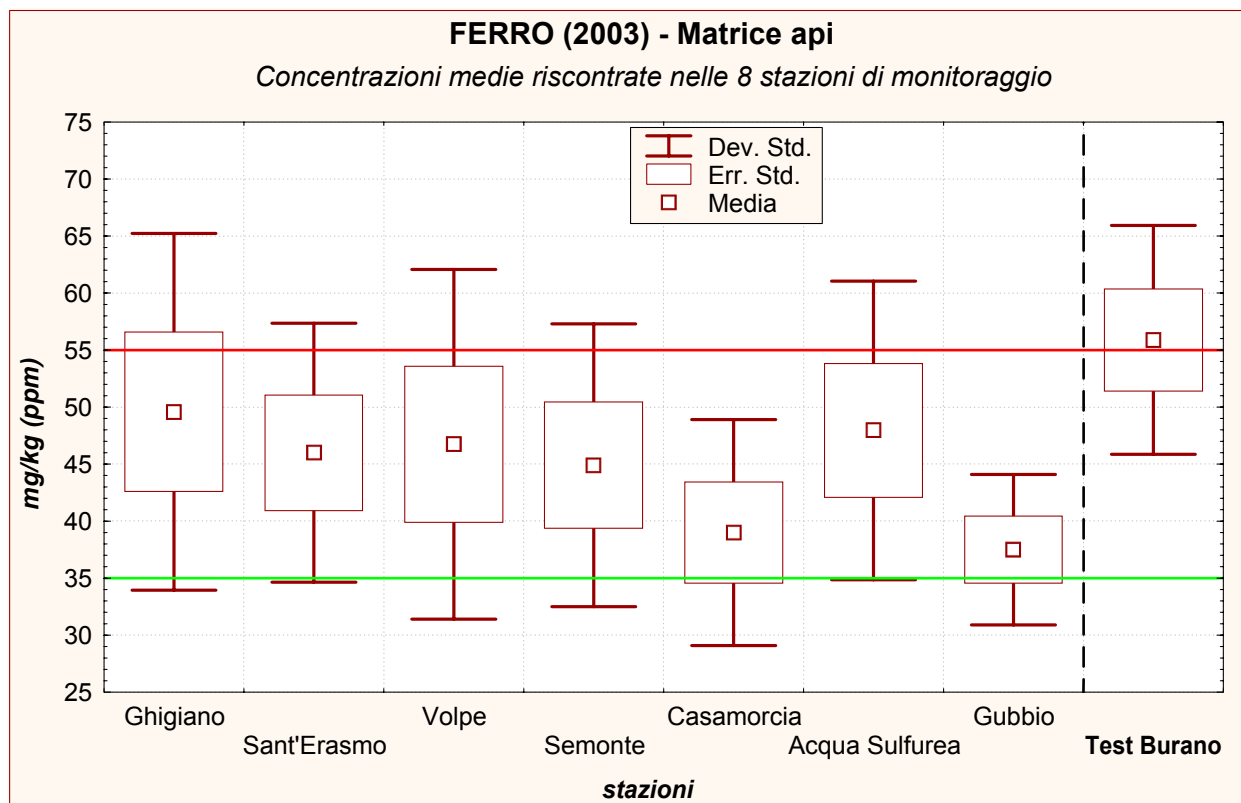


fig. 64

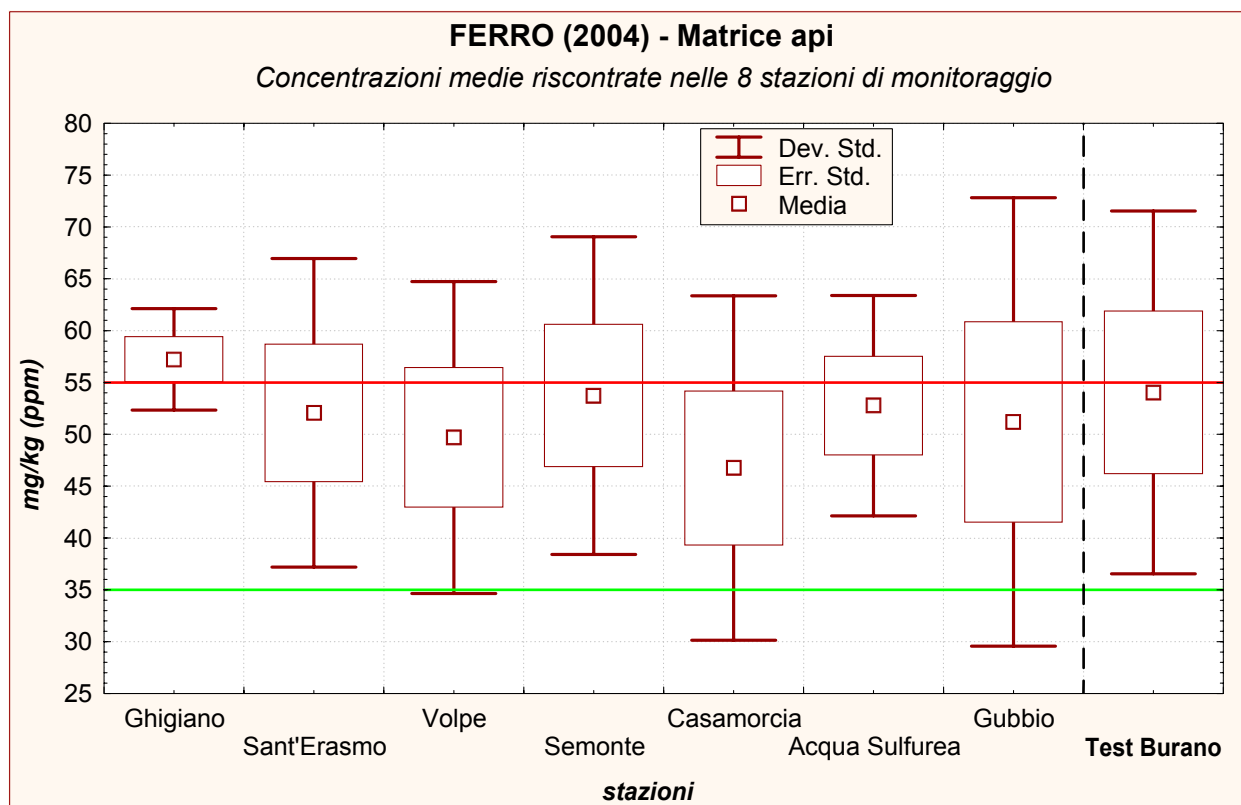


fig. 65

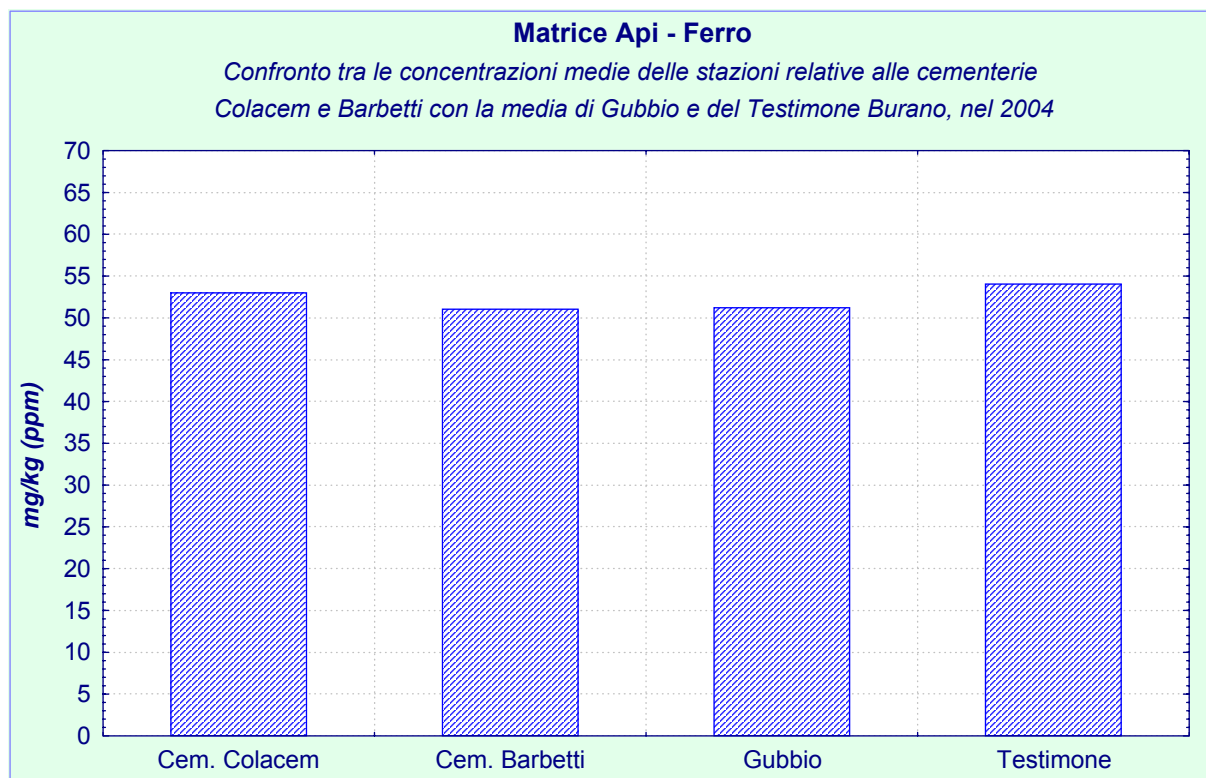


fig. 66

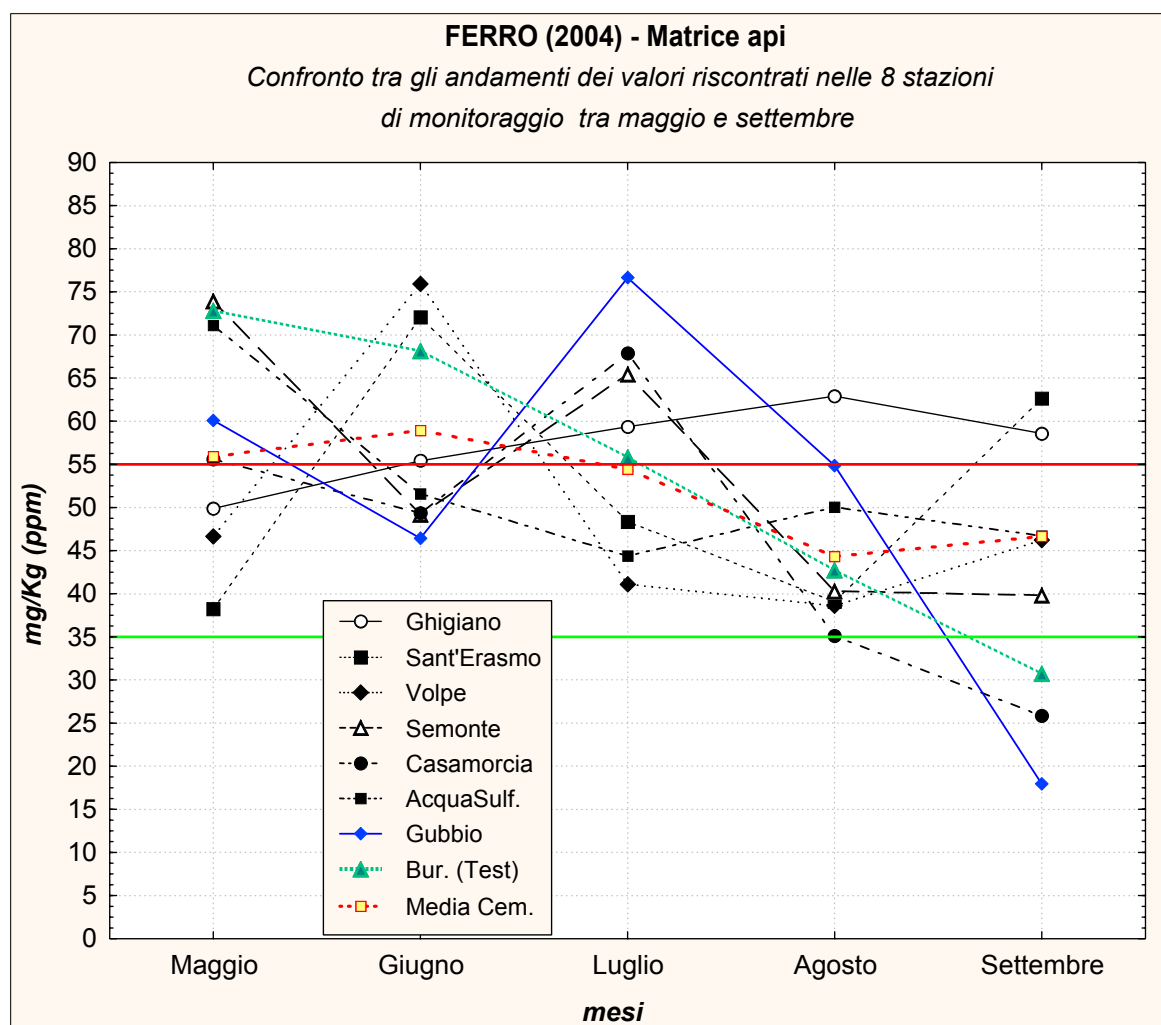


fig. 67

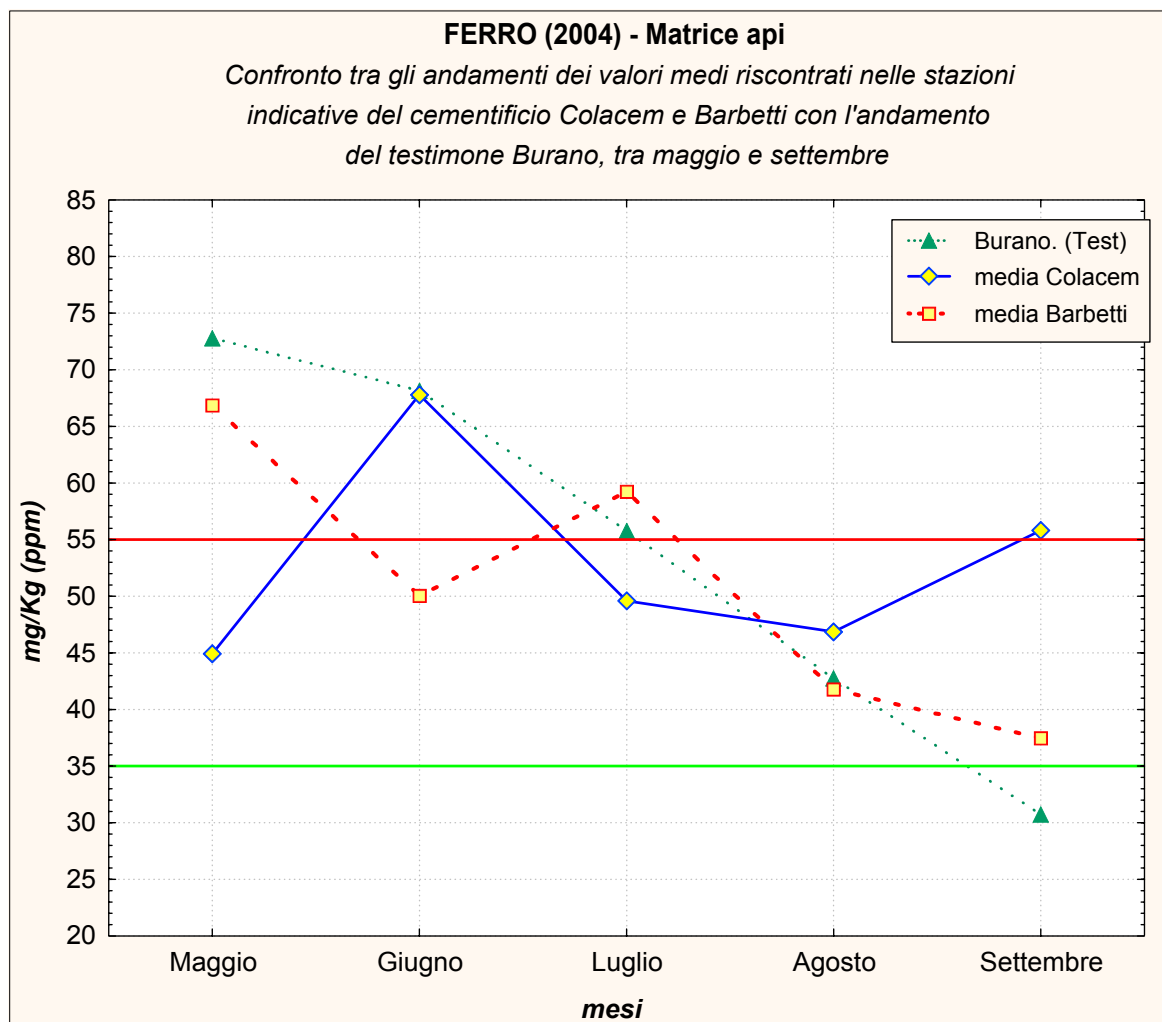


fig. 68

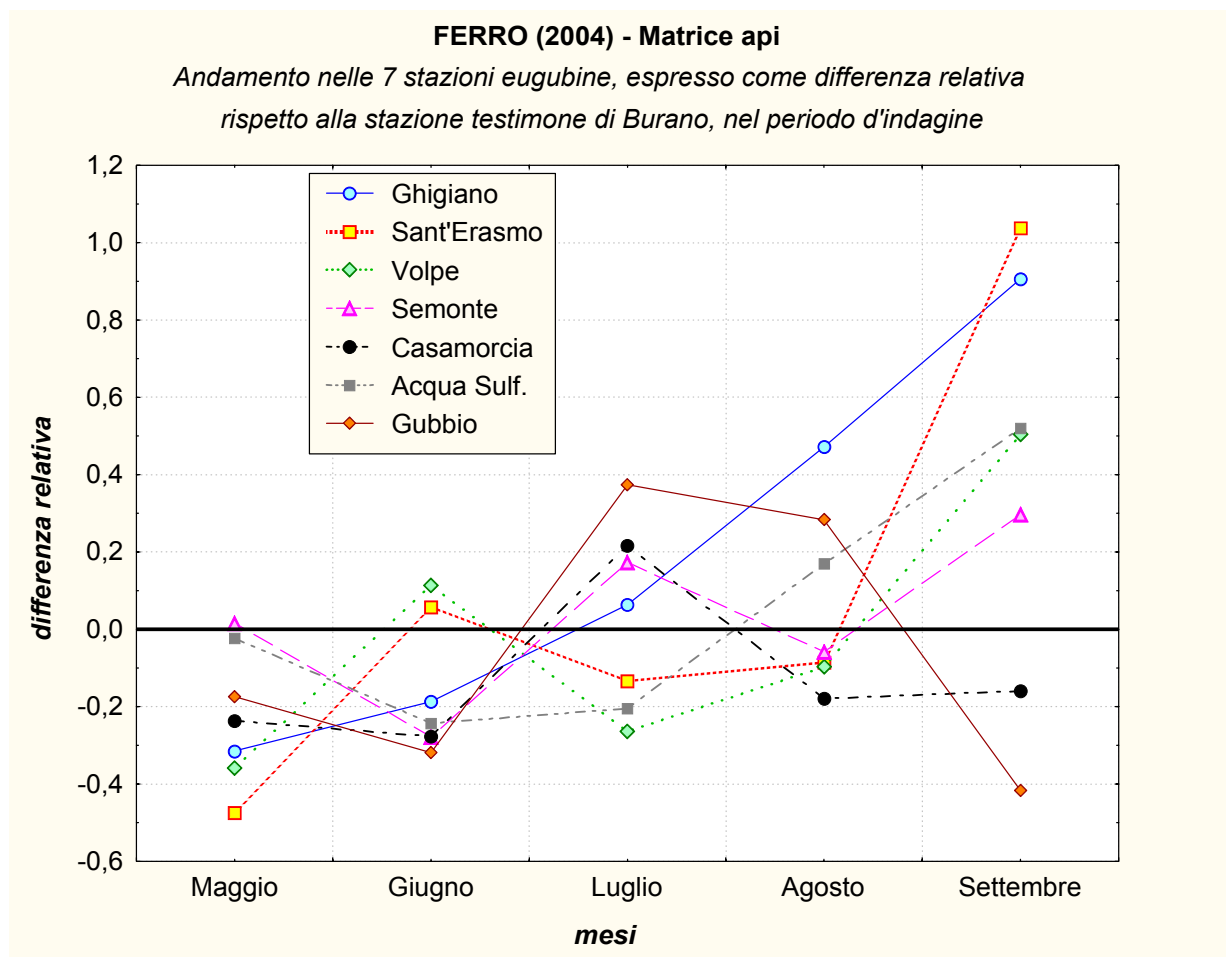


fig. 69

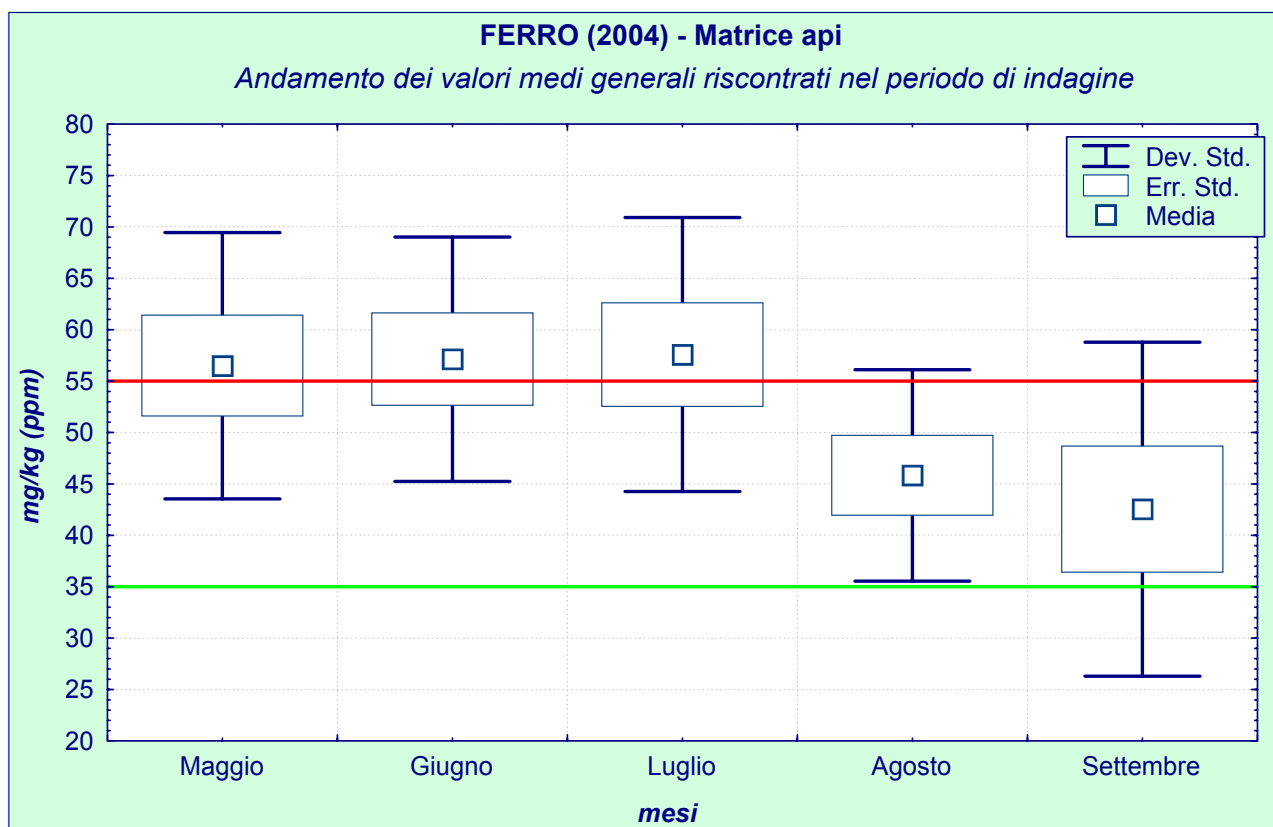


fig. 70

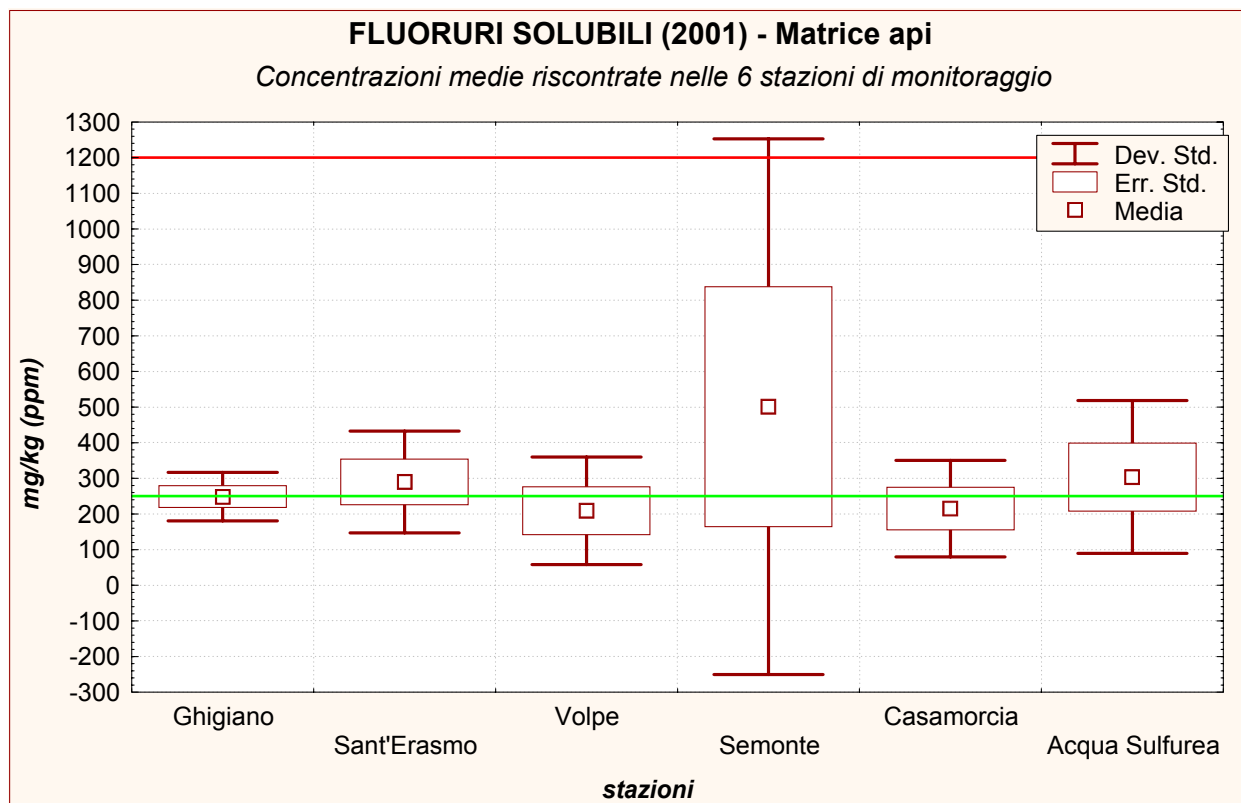


fig. 71

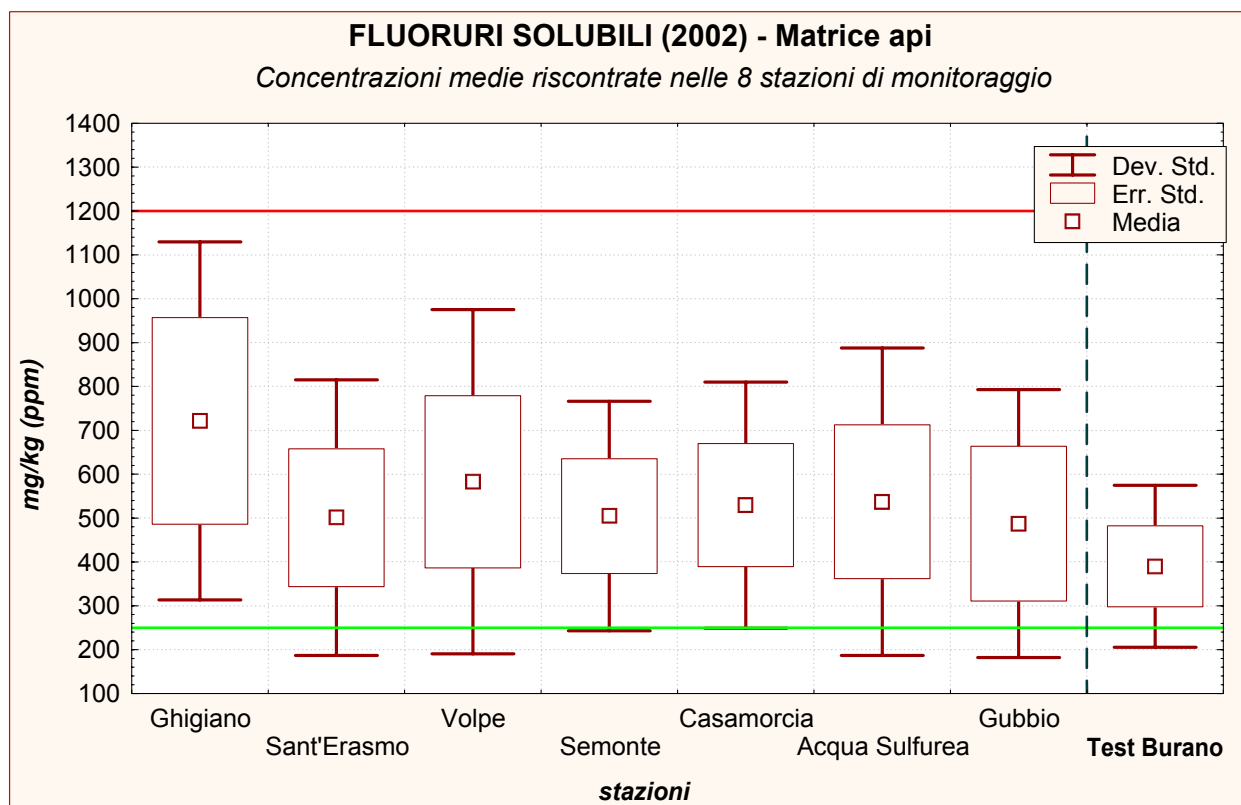


fig. 72

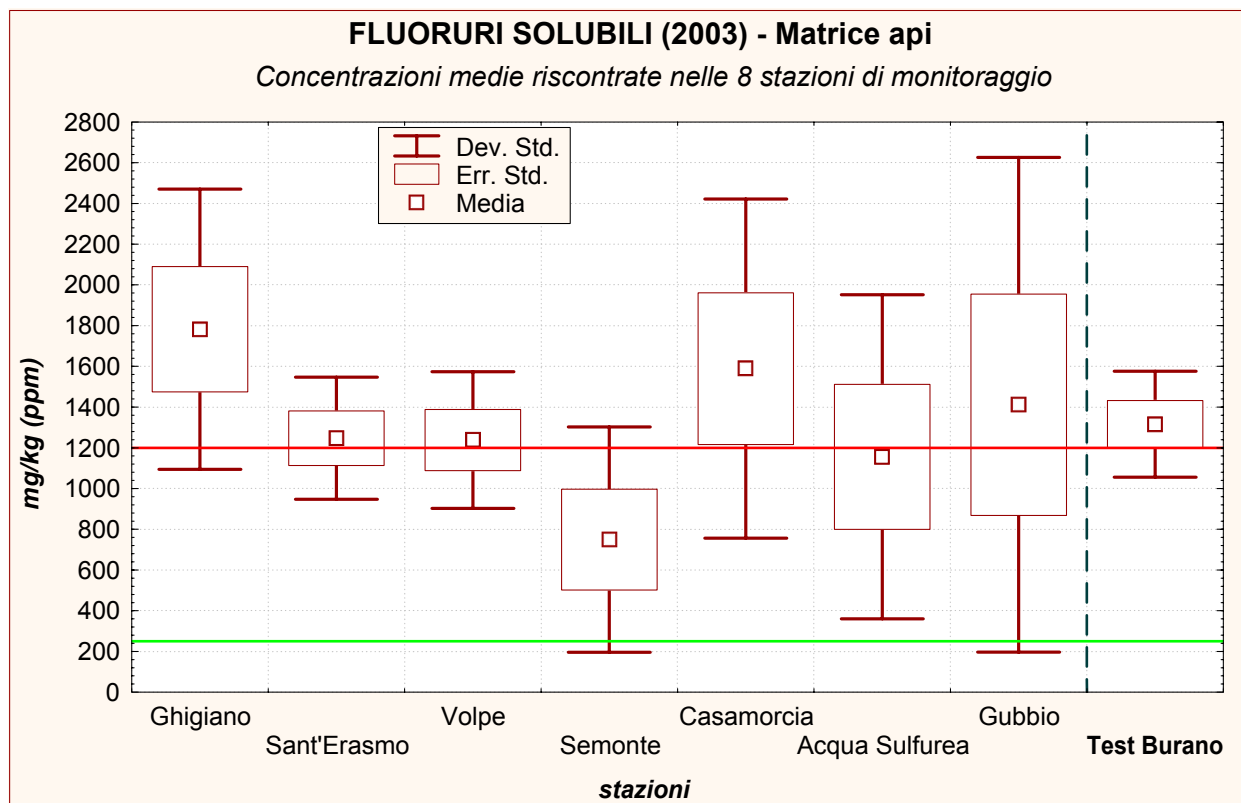


fig. 73

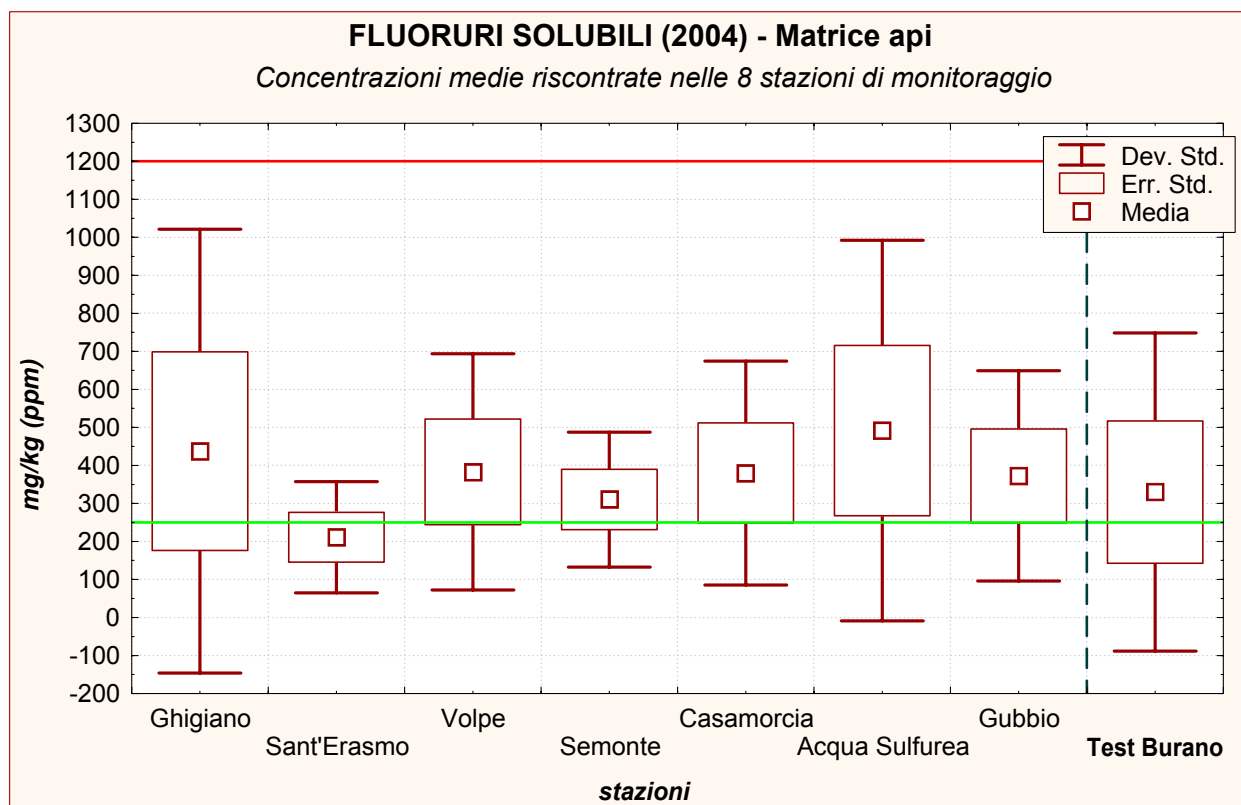


fig. 74

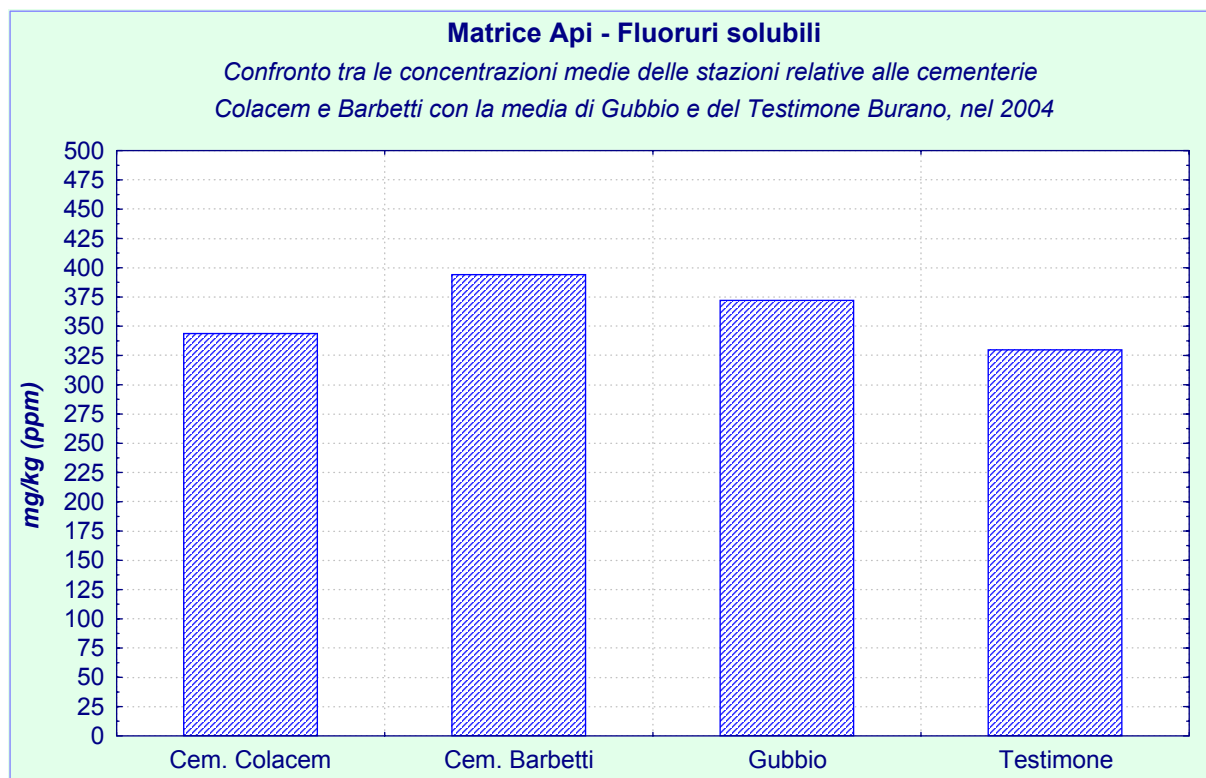


fig. 75

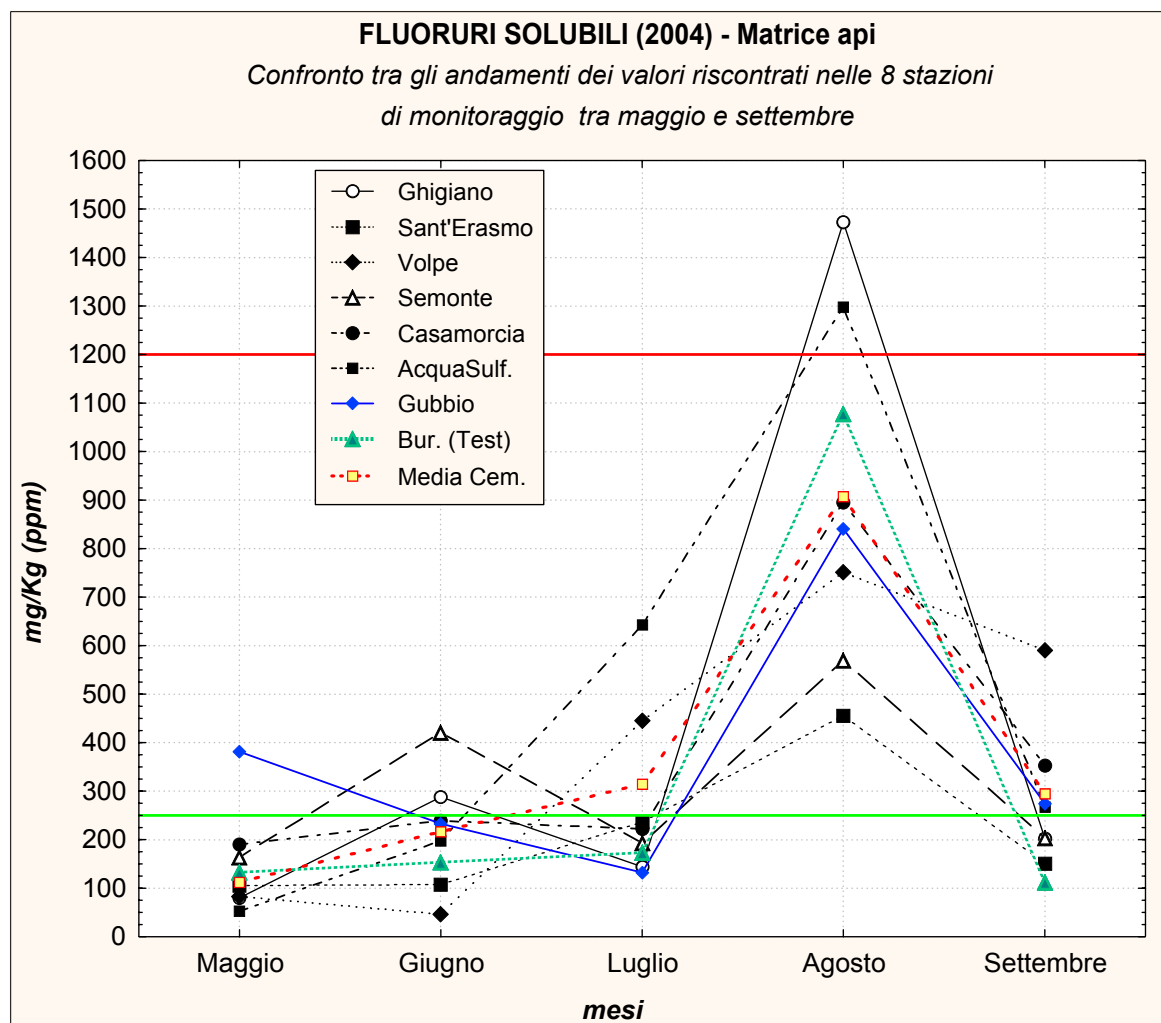


fig. 76

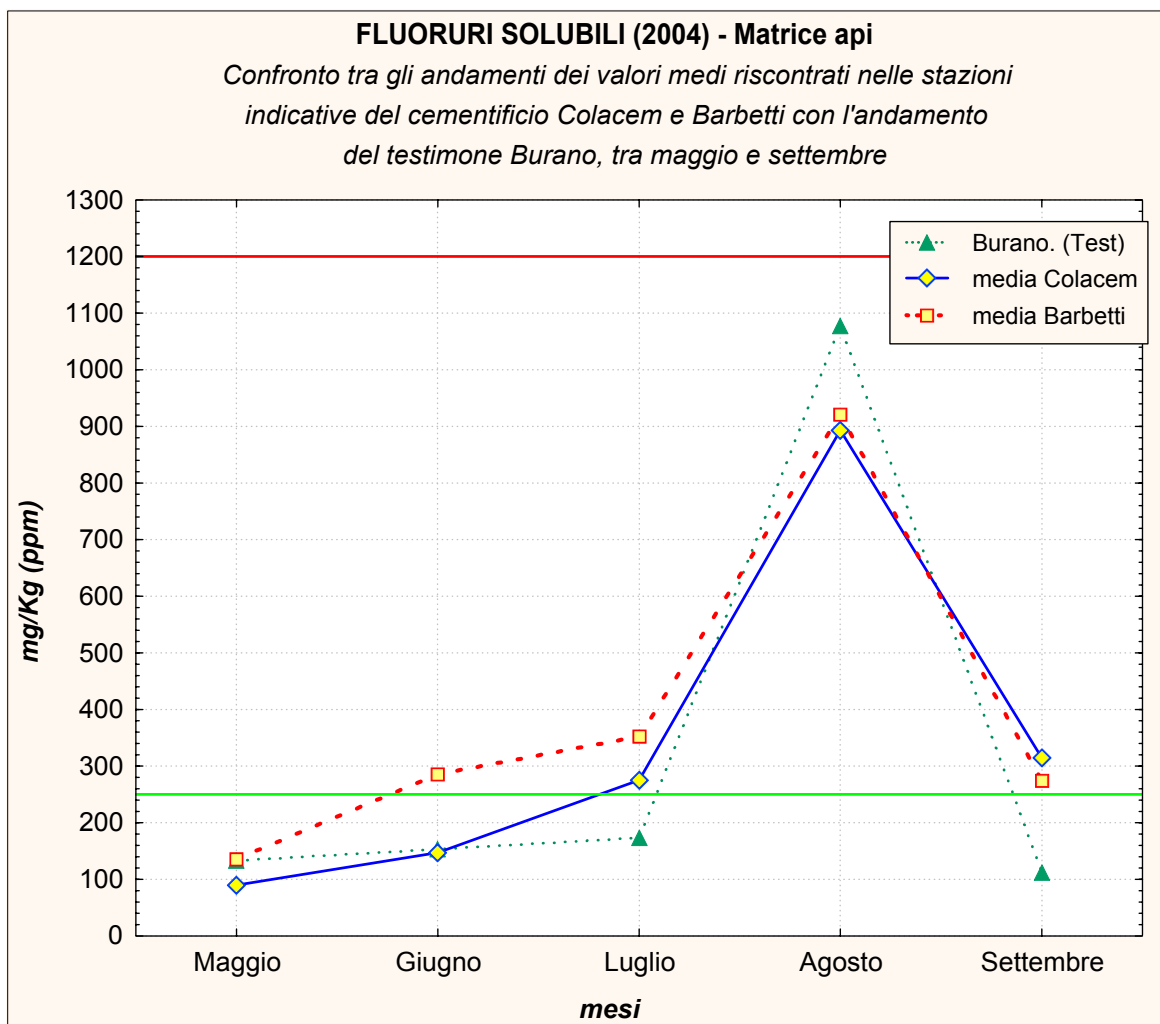


fig. 77

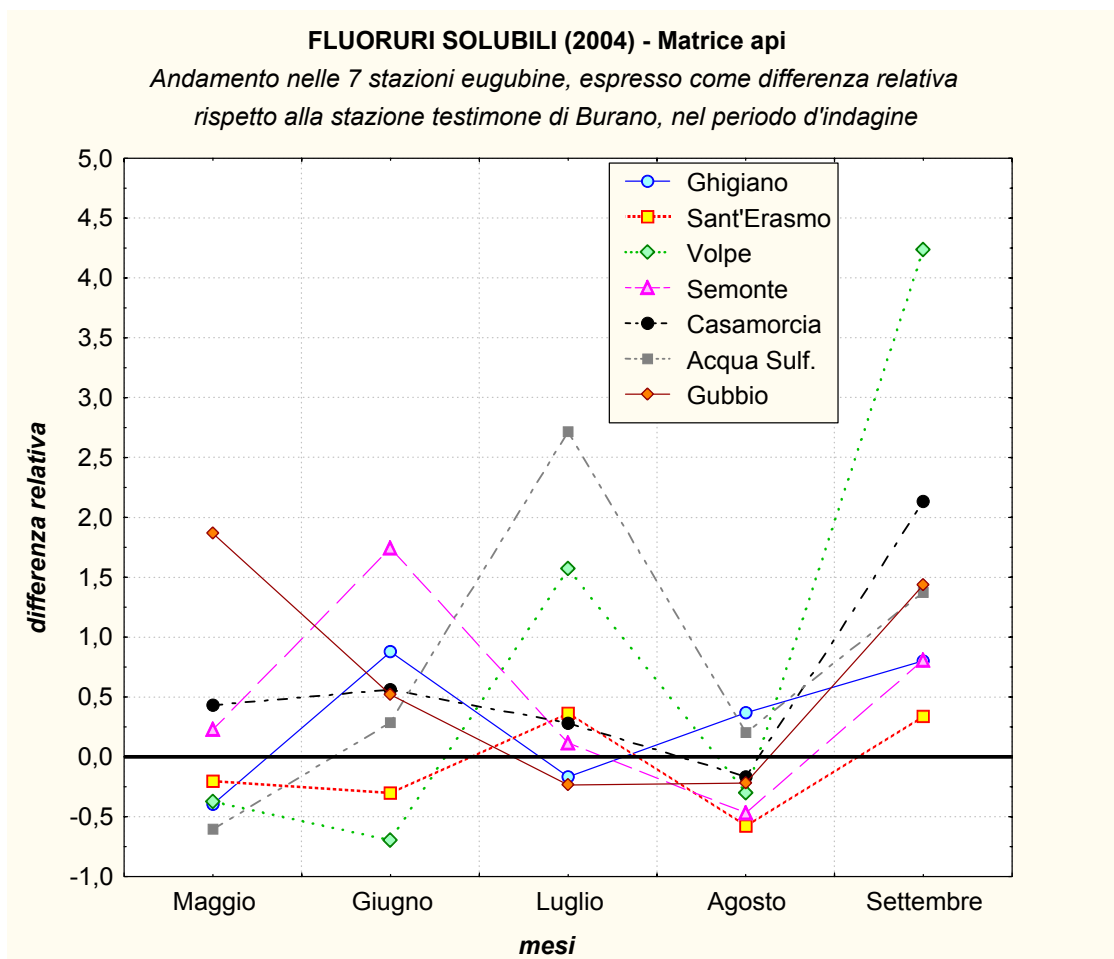


fig. 78



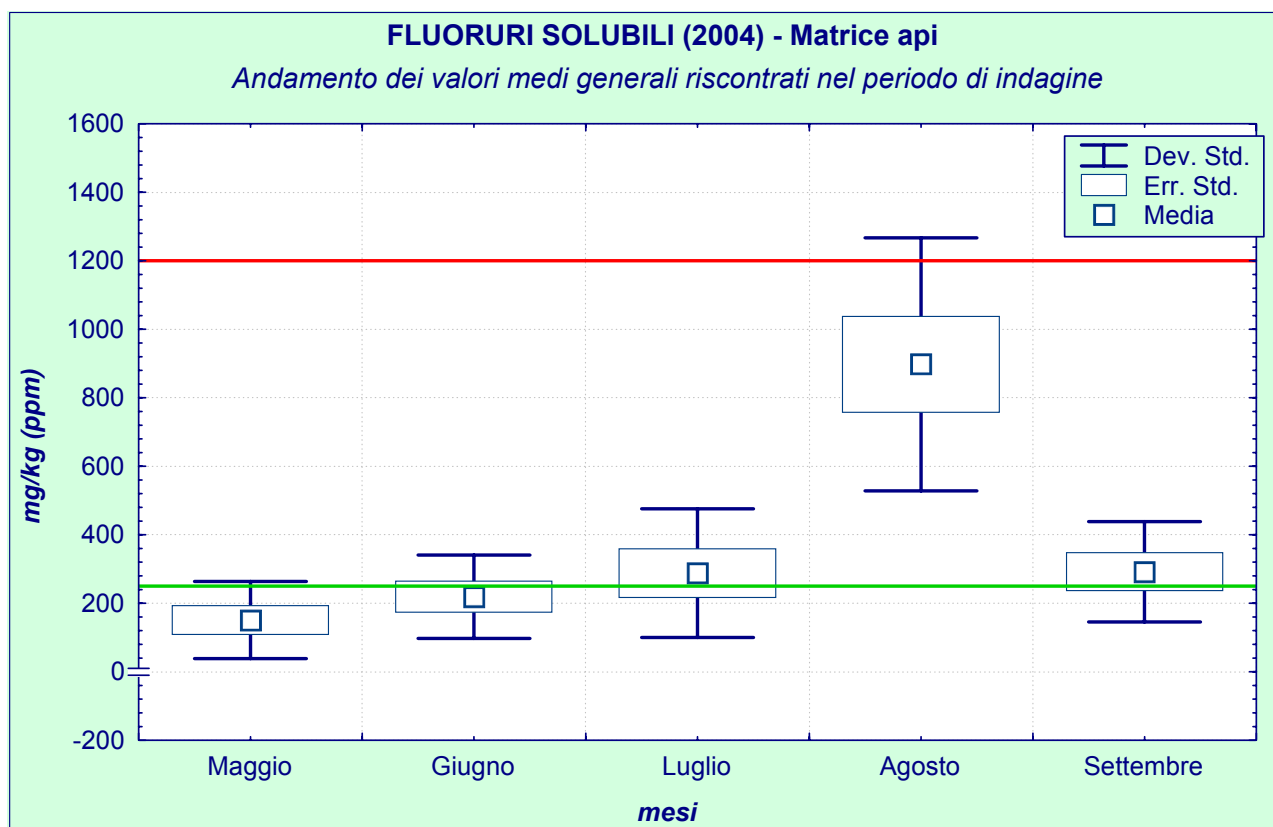


fig. 79

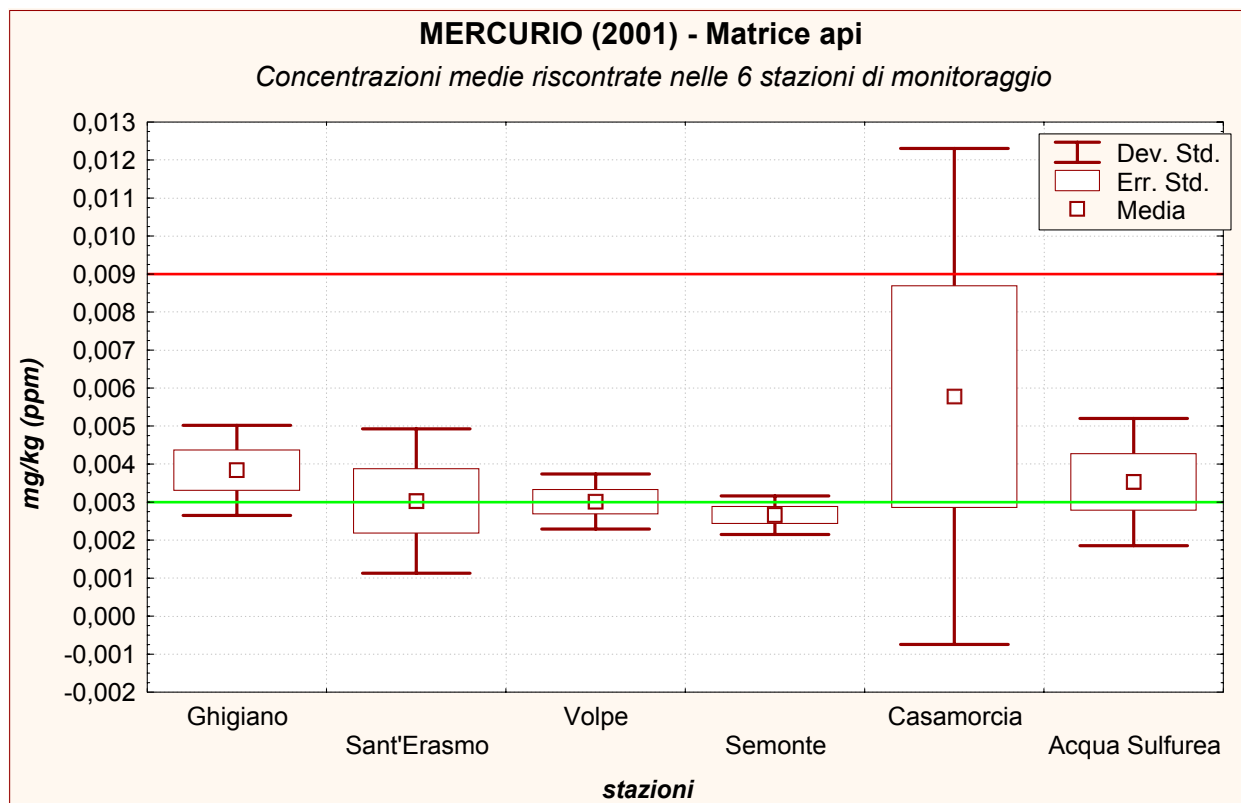


fig. 80

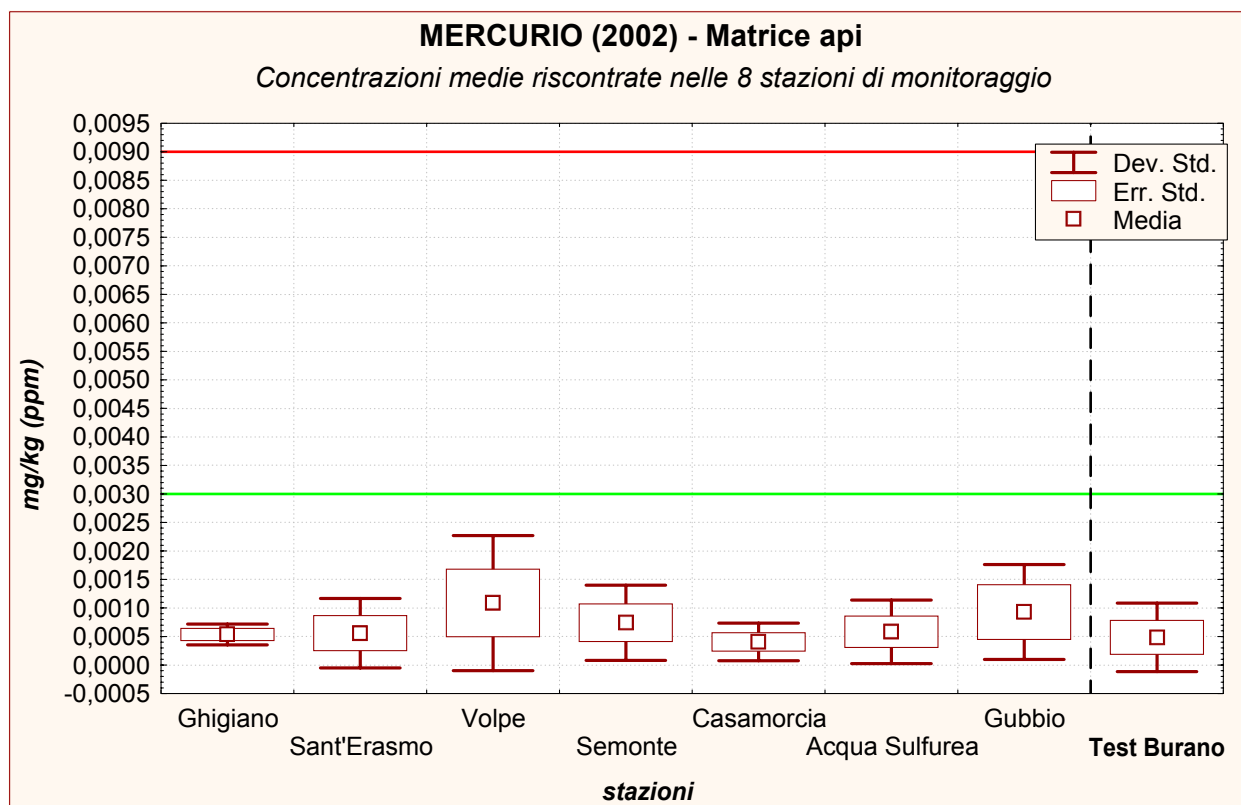


fig. 81

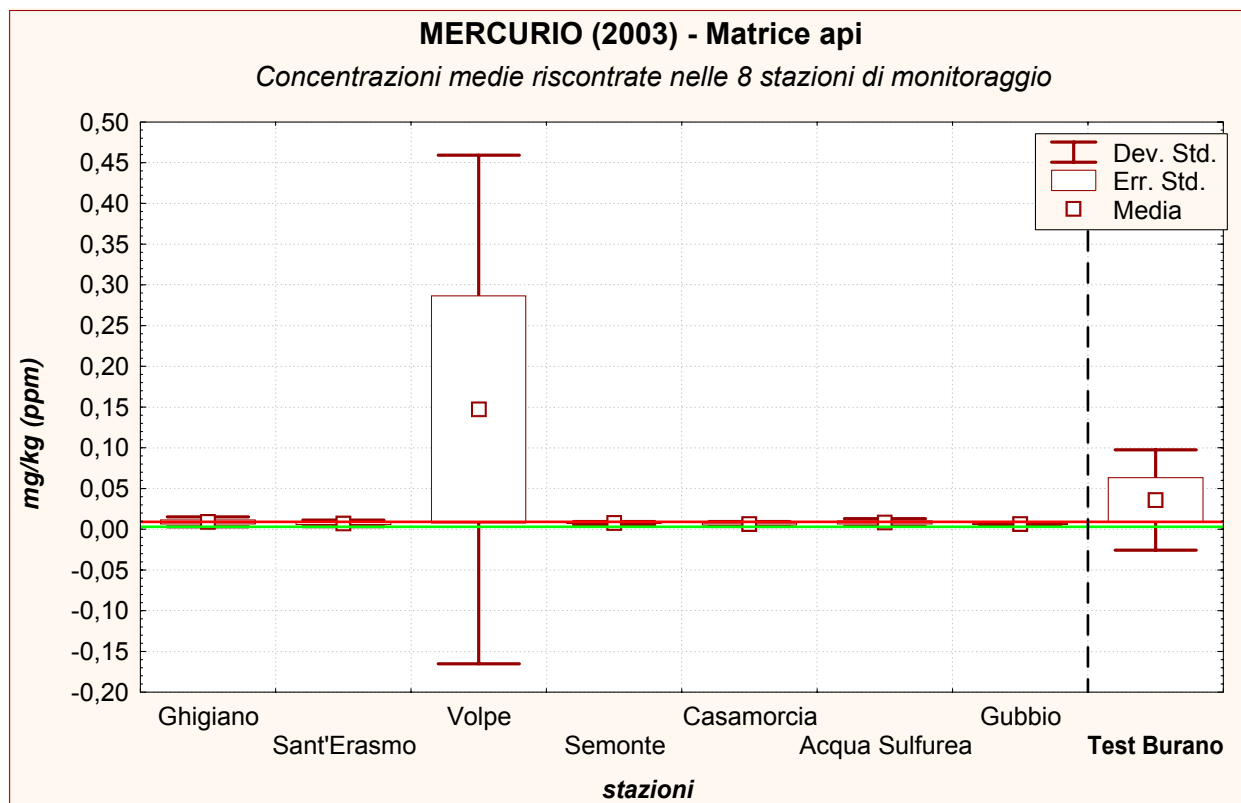


fig. 82

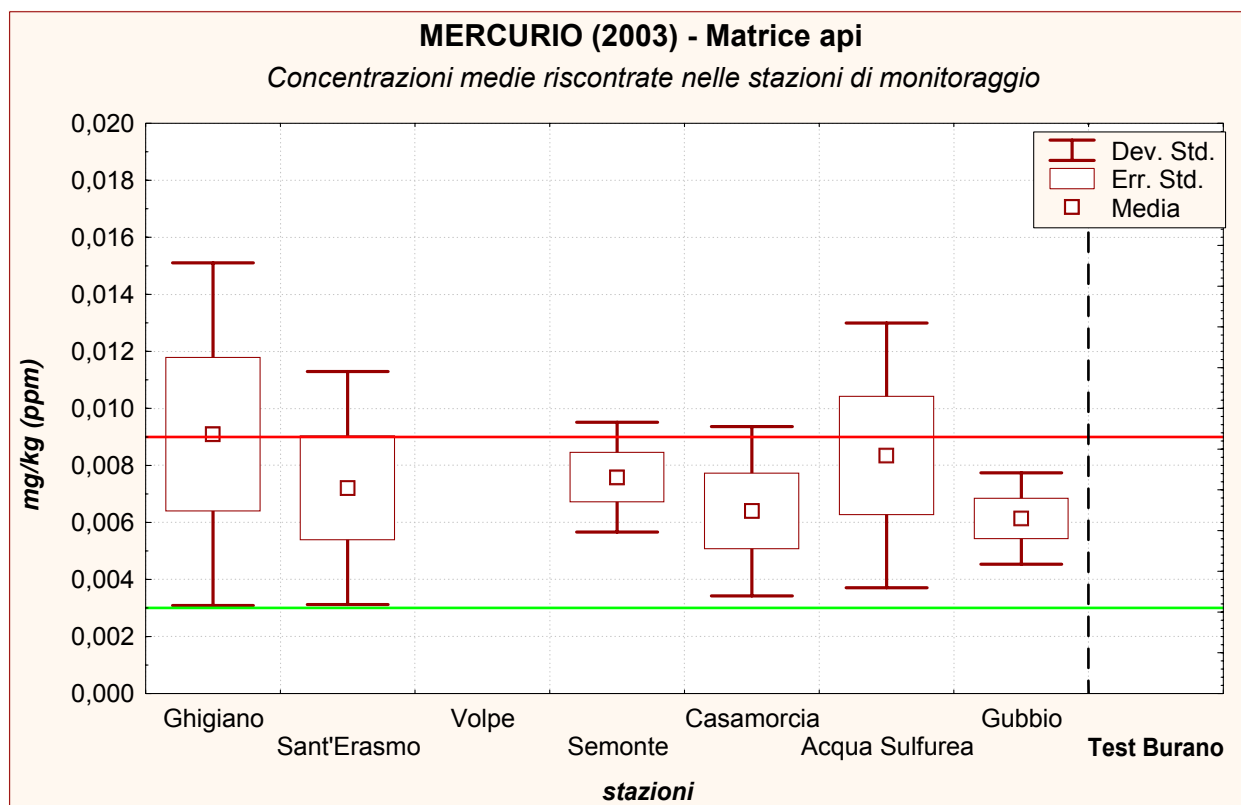


fig. 82/bis

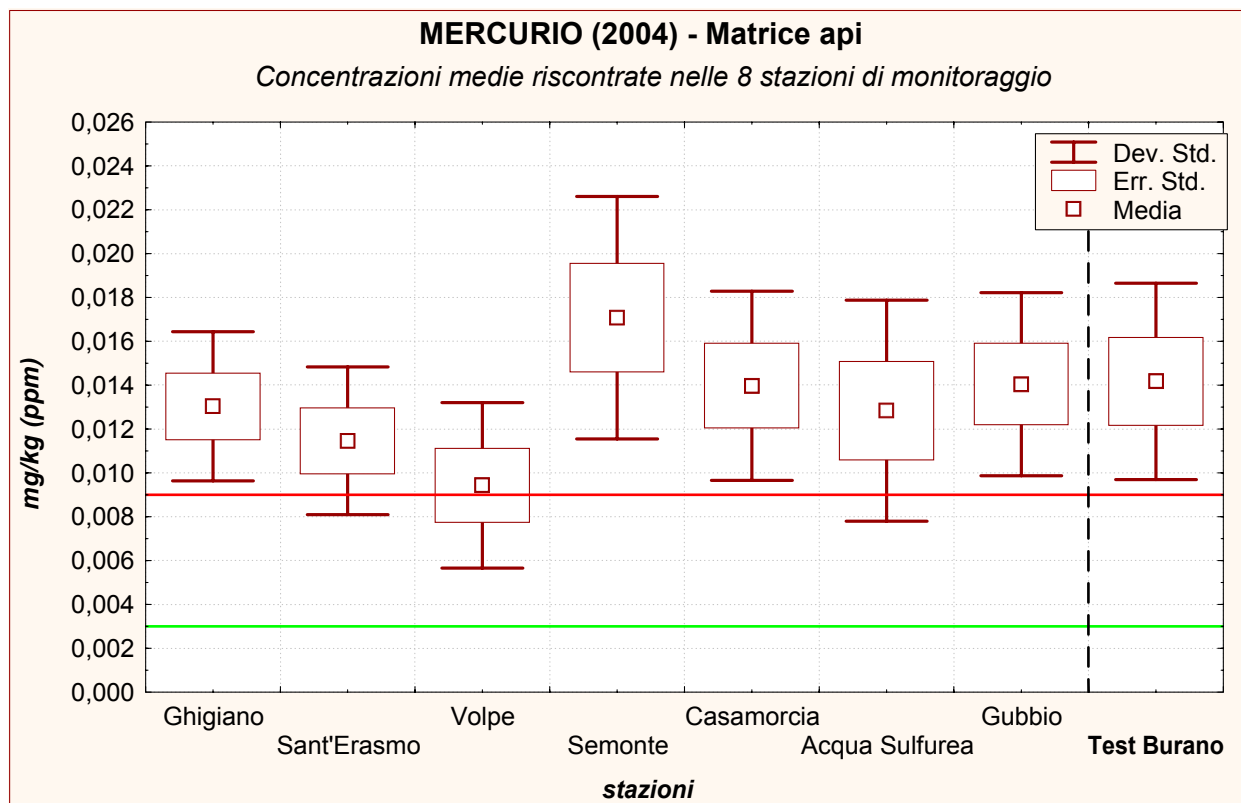


fig. 83

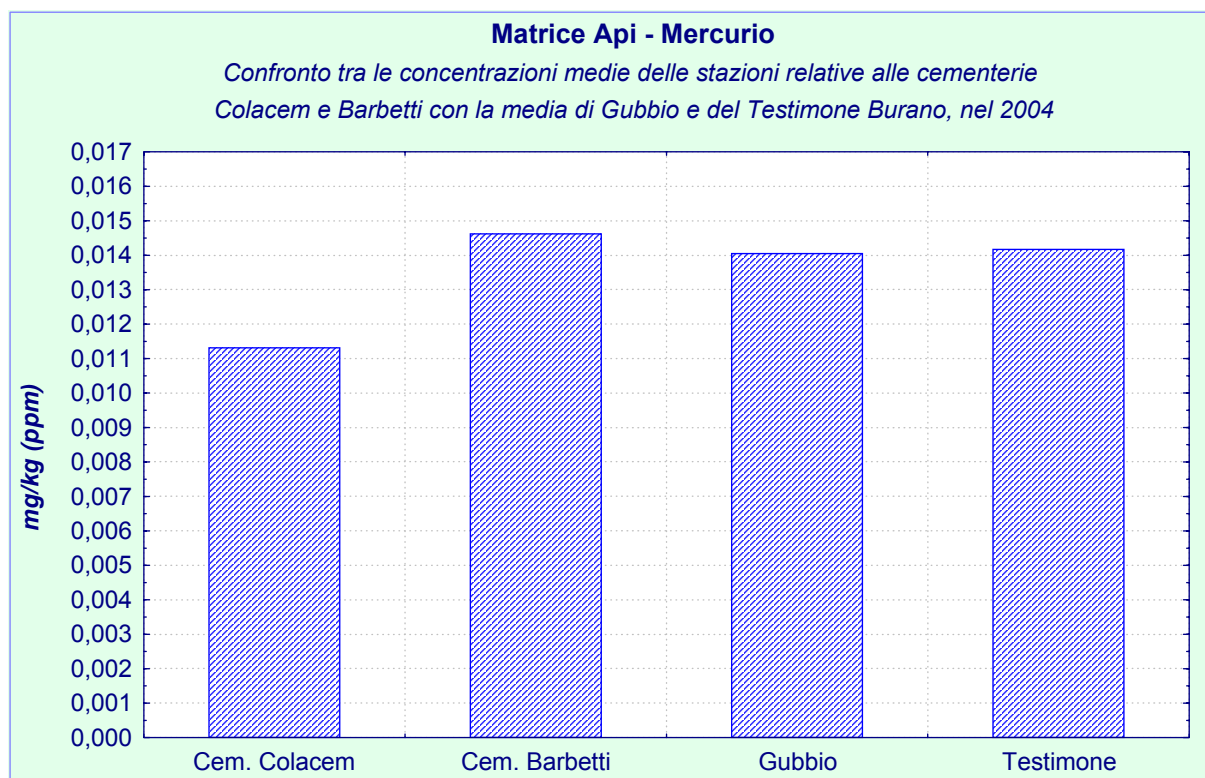
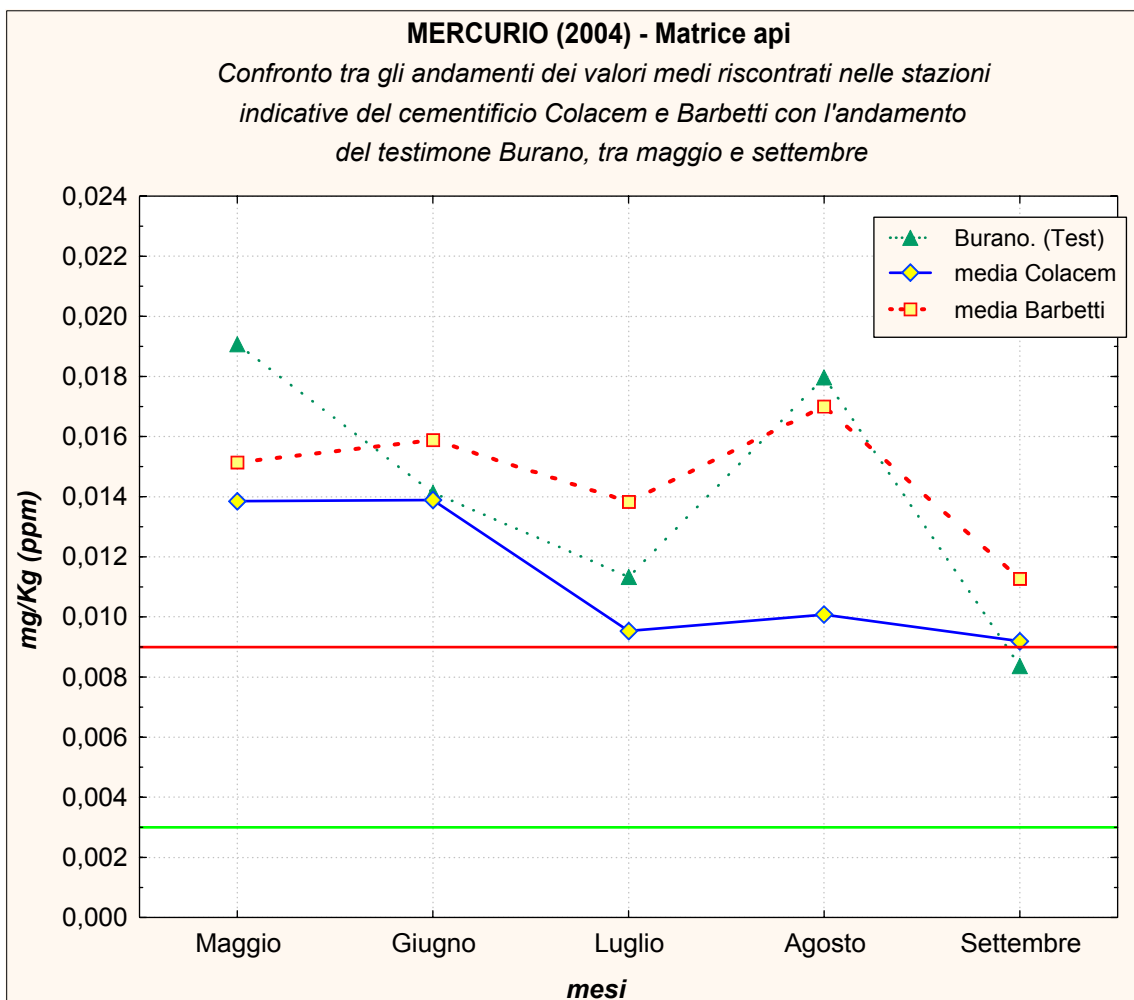
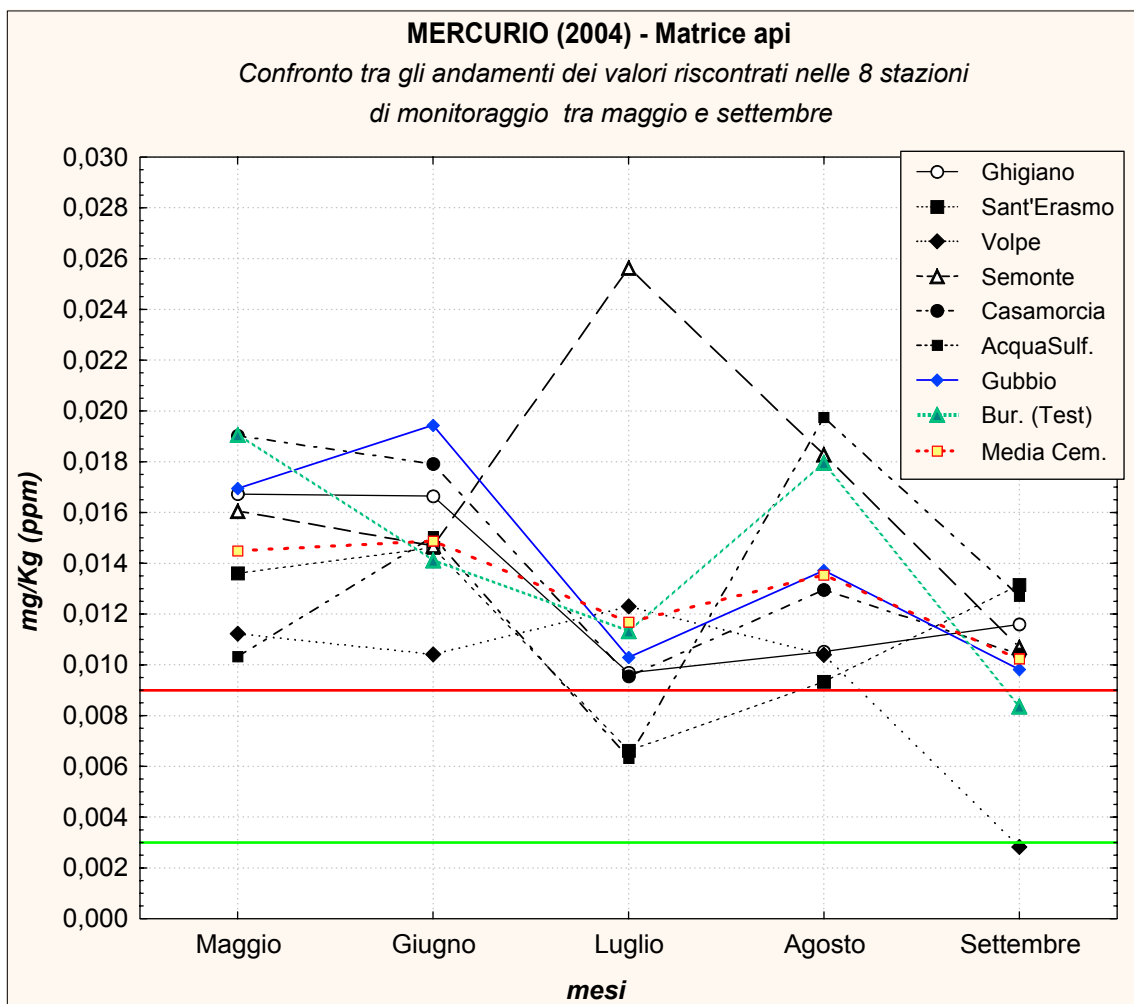


fig. 84



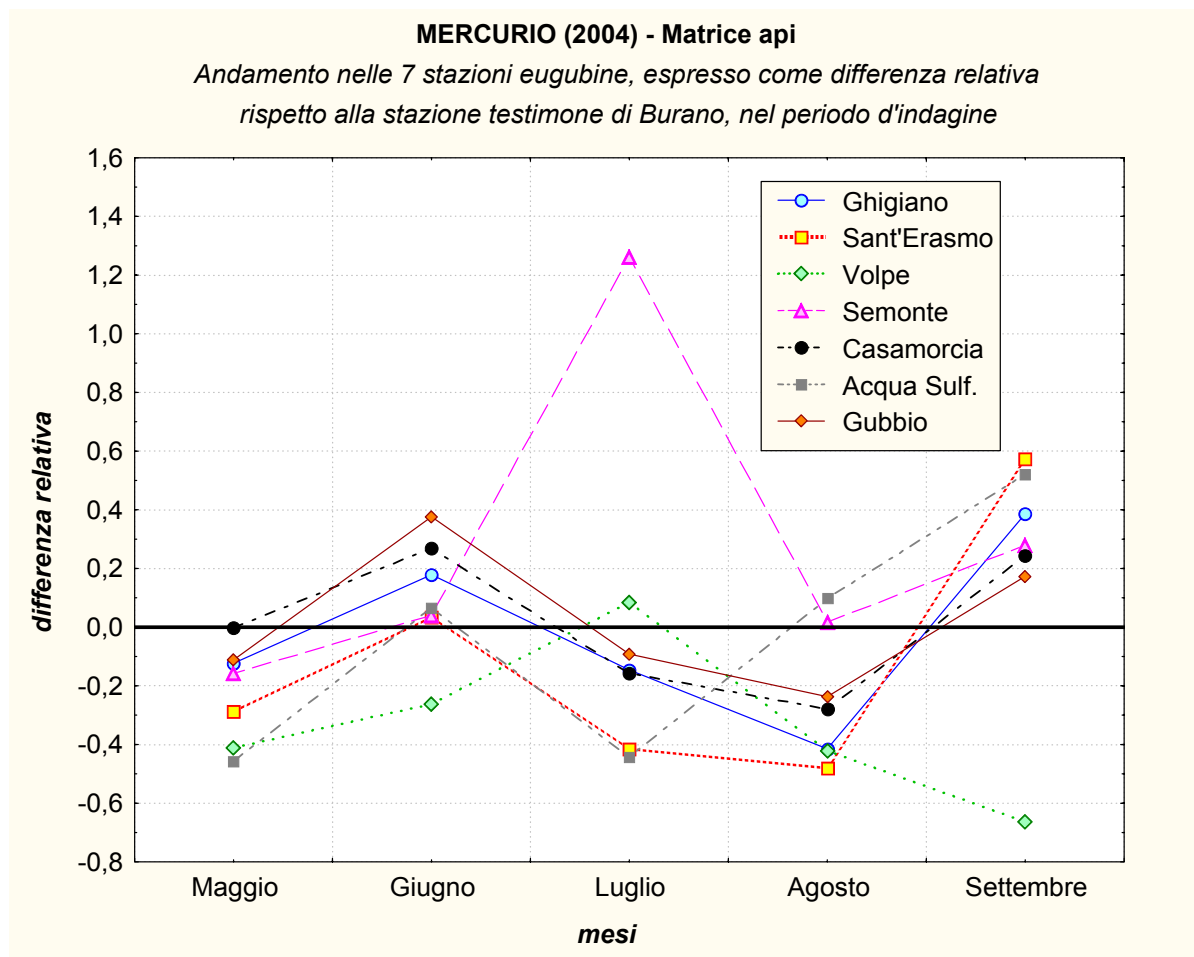


fig. 87

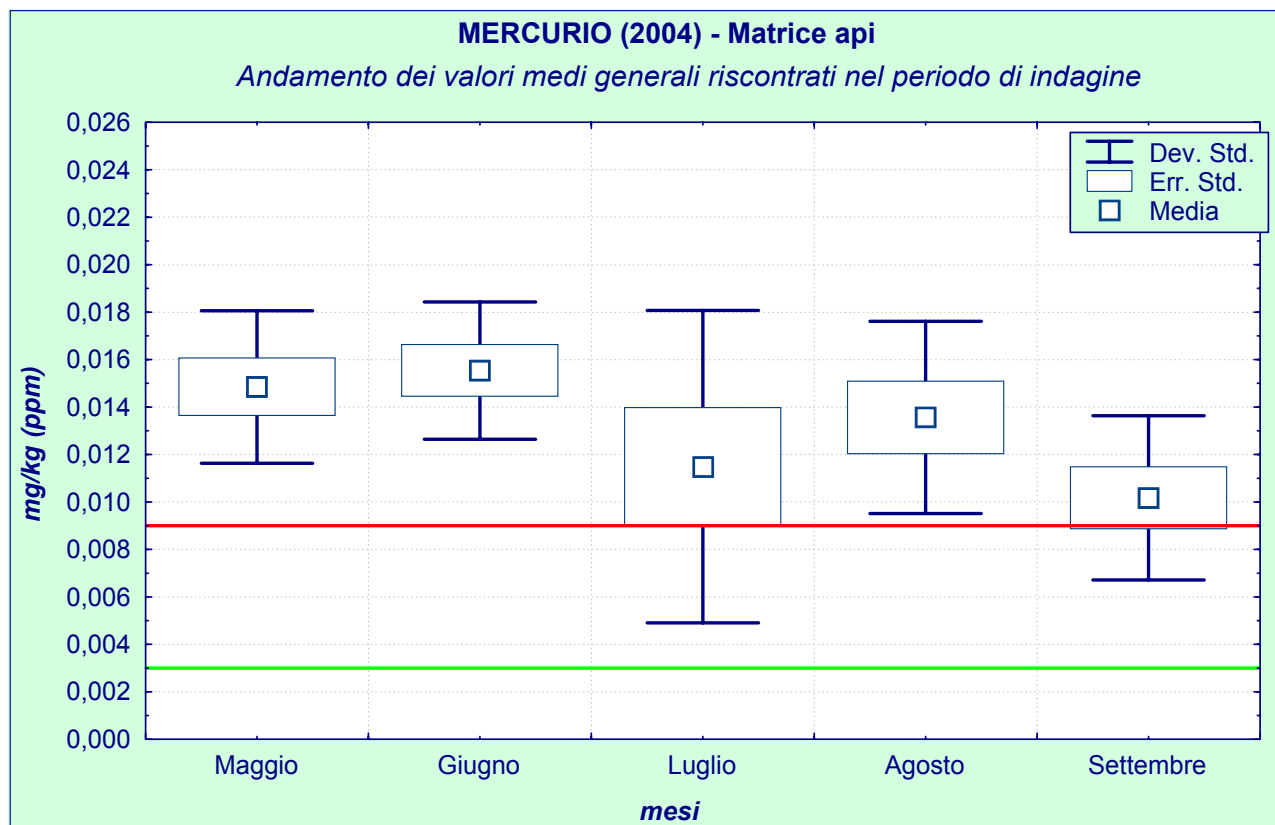


fig. 88

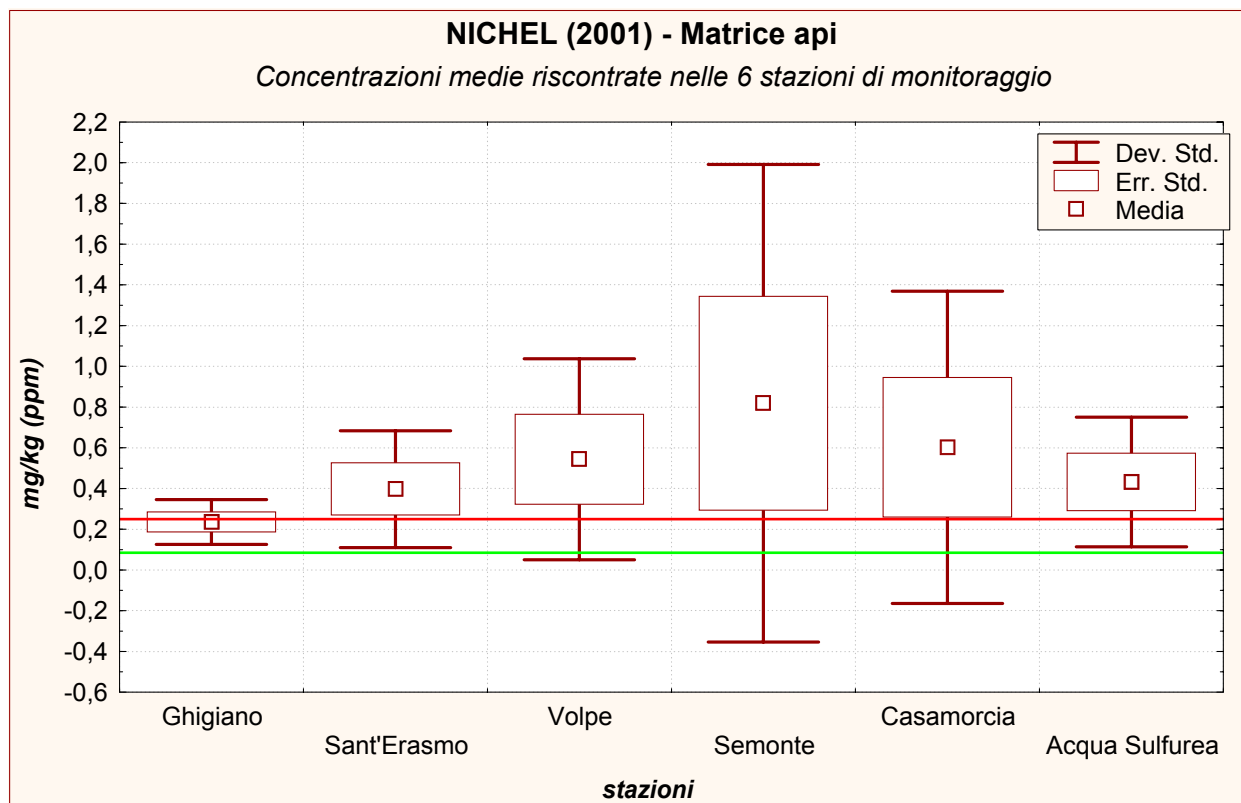


fig. 89

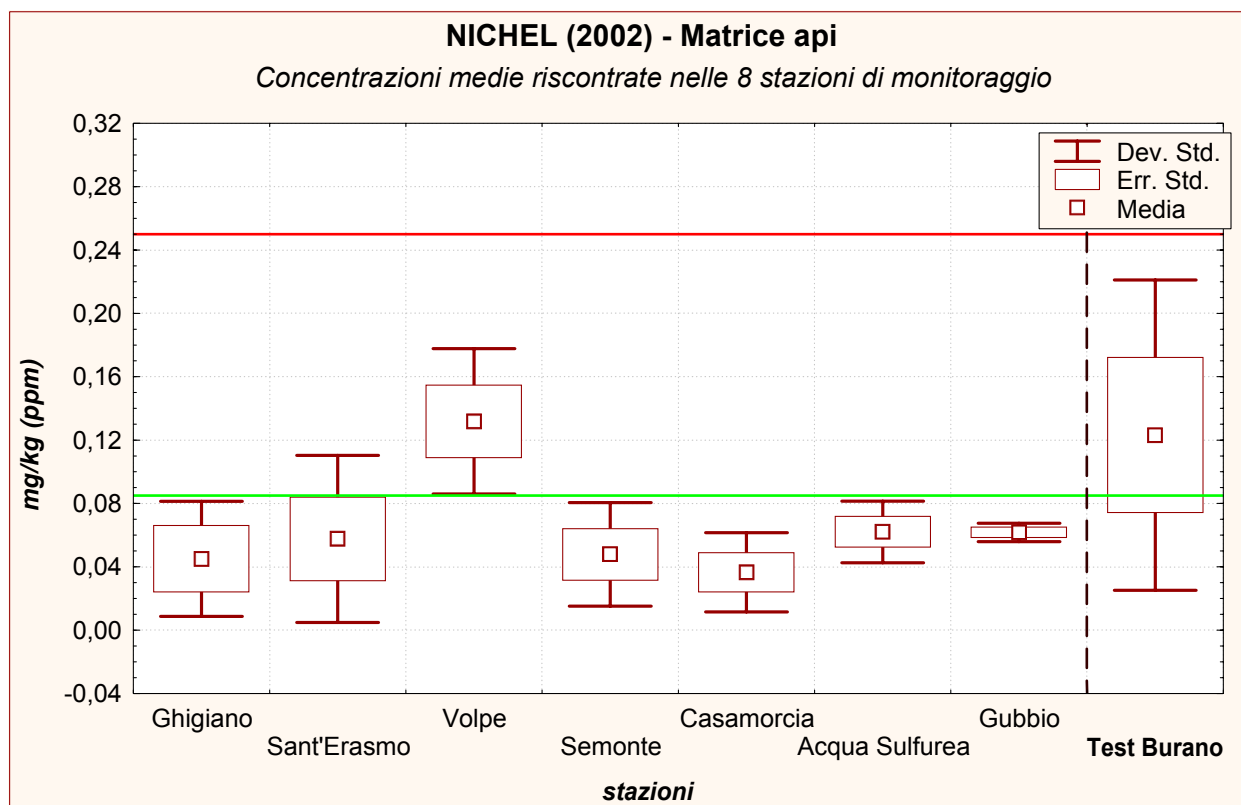


fig. 90

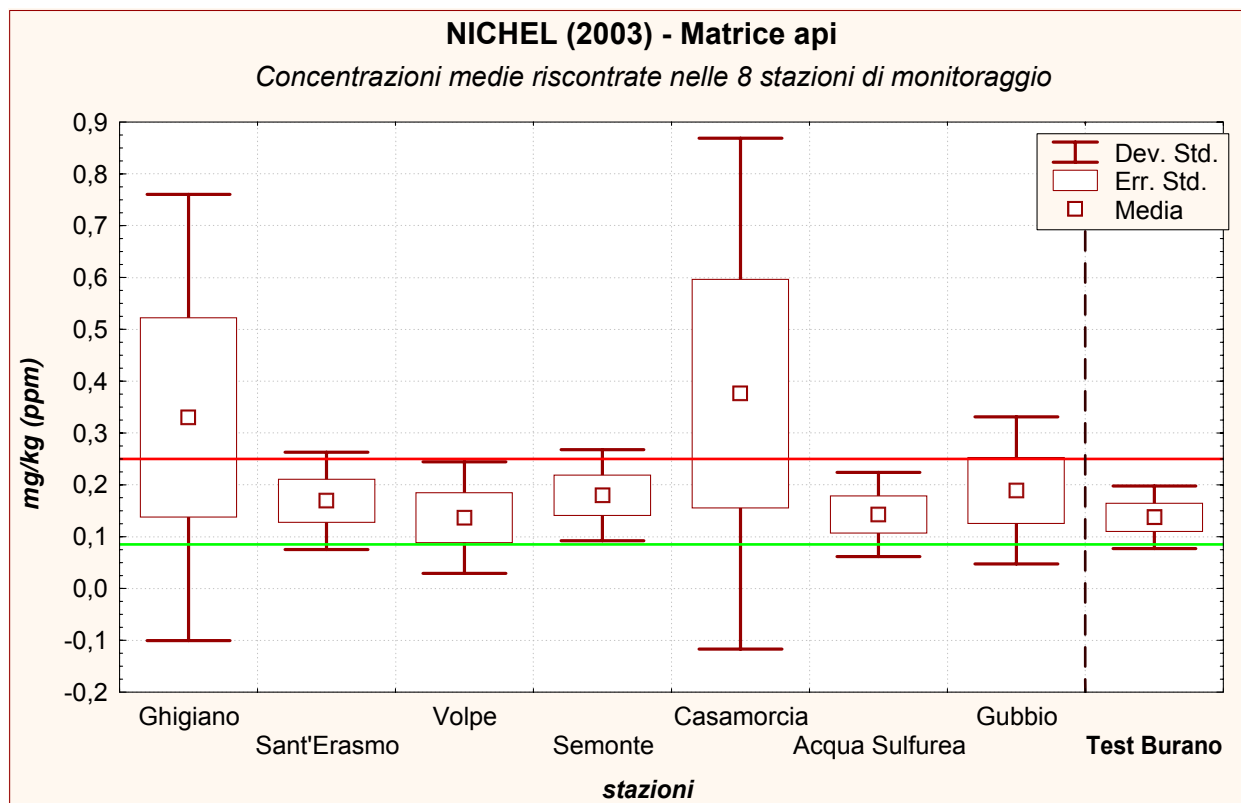


fig. 91

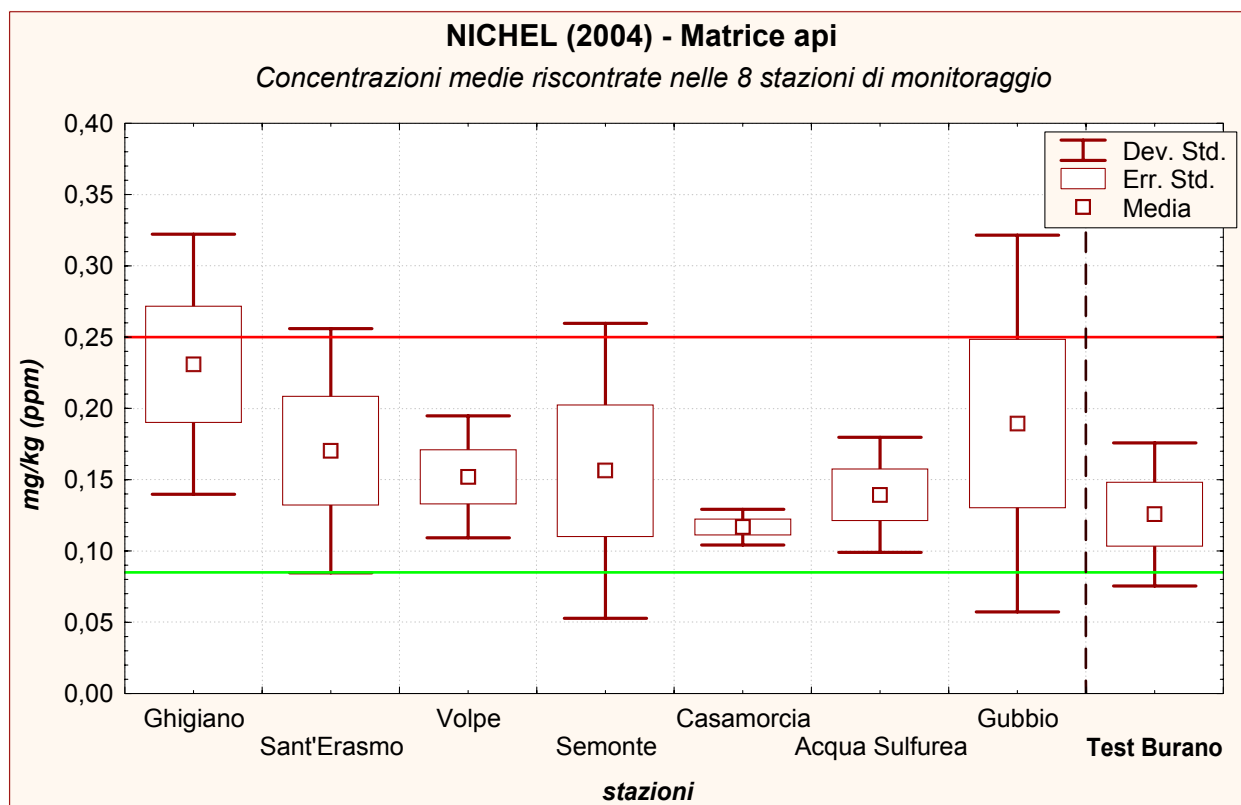


fig. 92



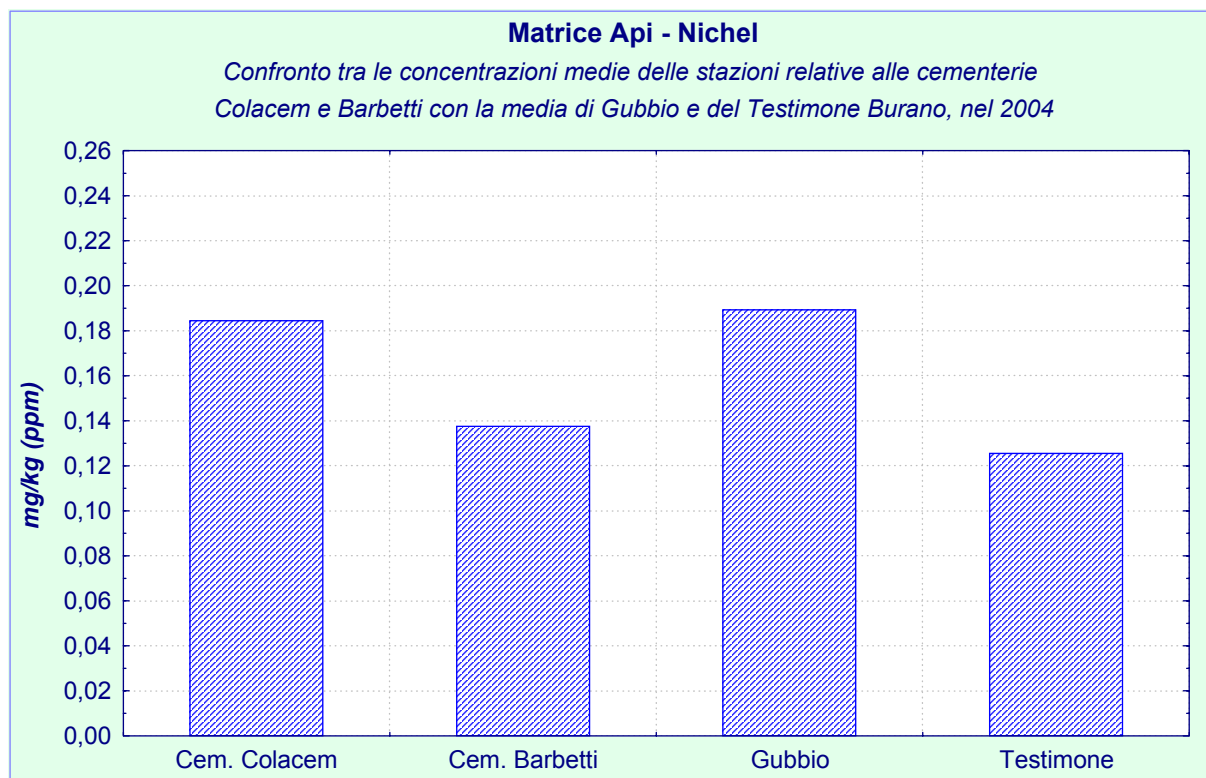


fig. 93

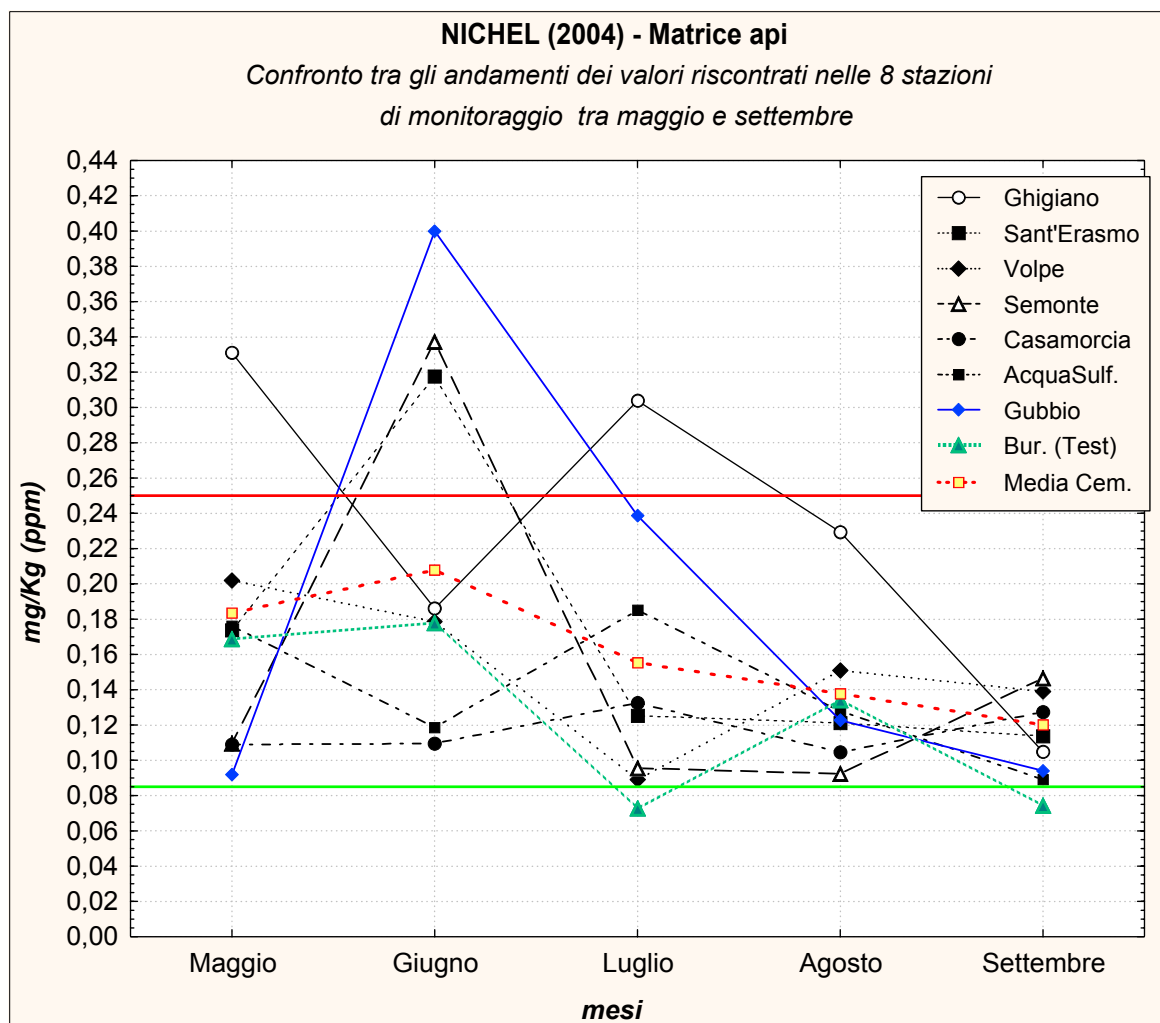


fig. 94

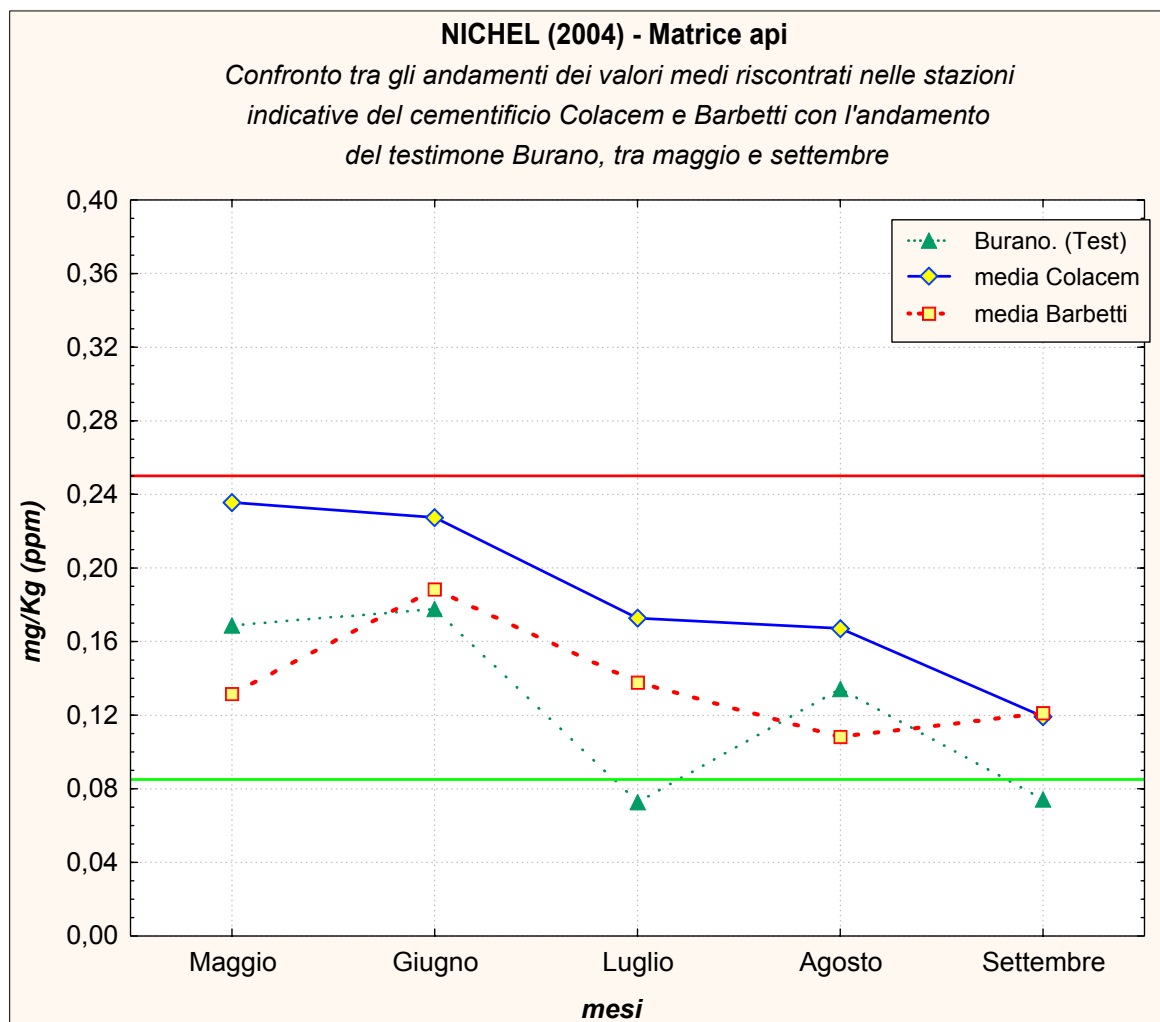


fig. 95

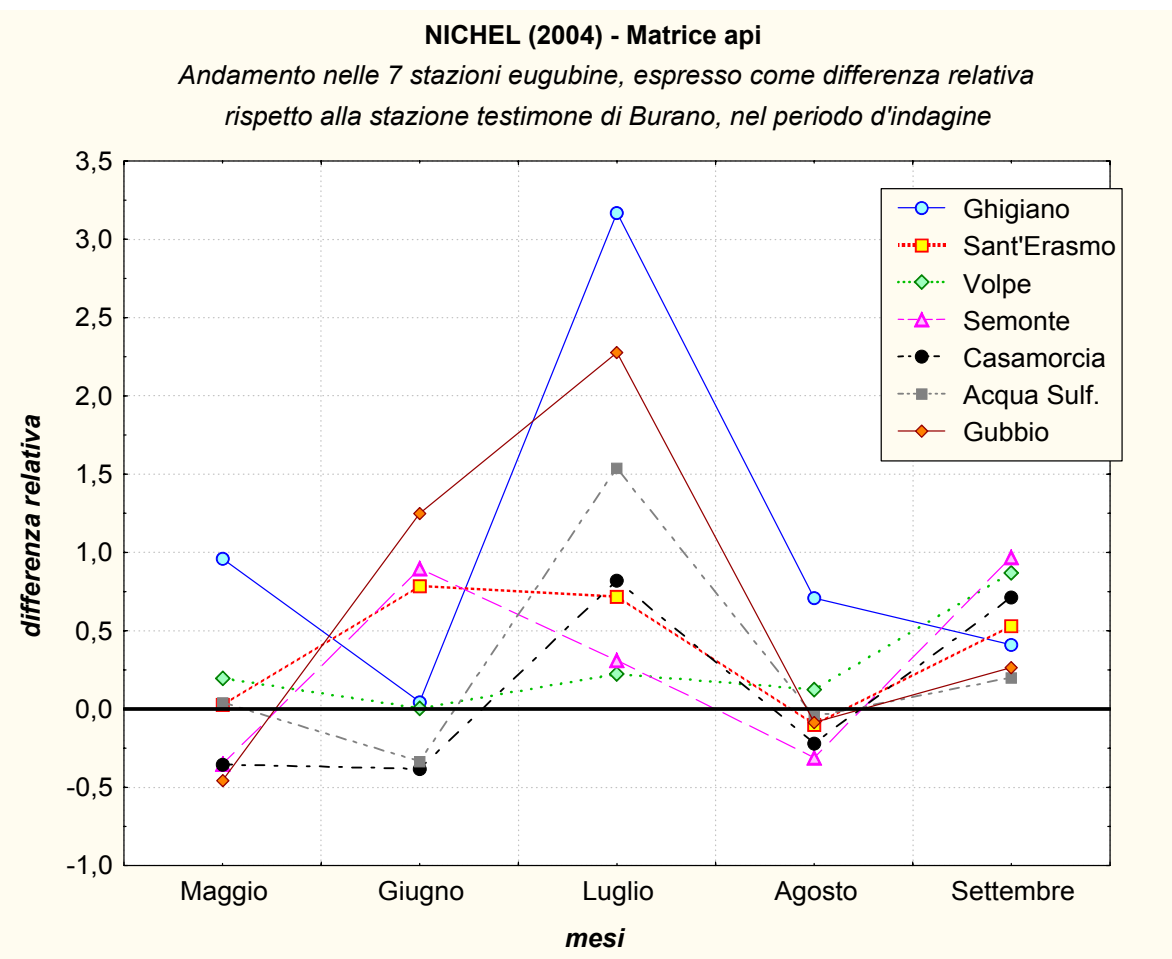


fig. 96

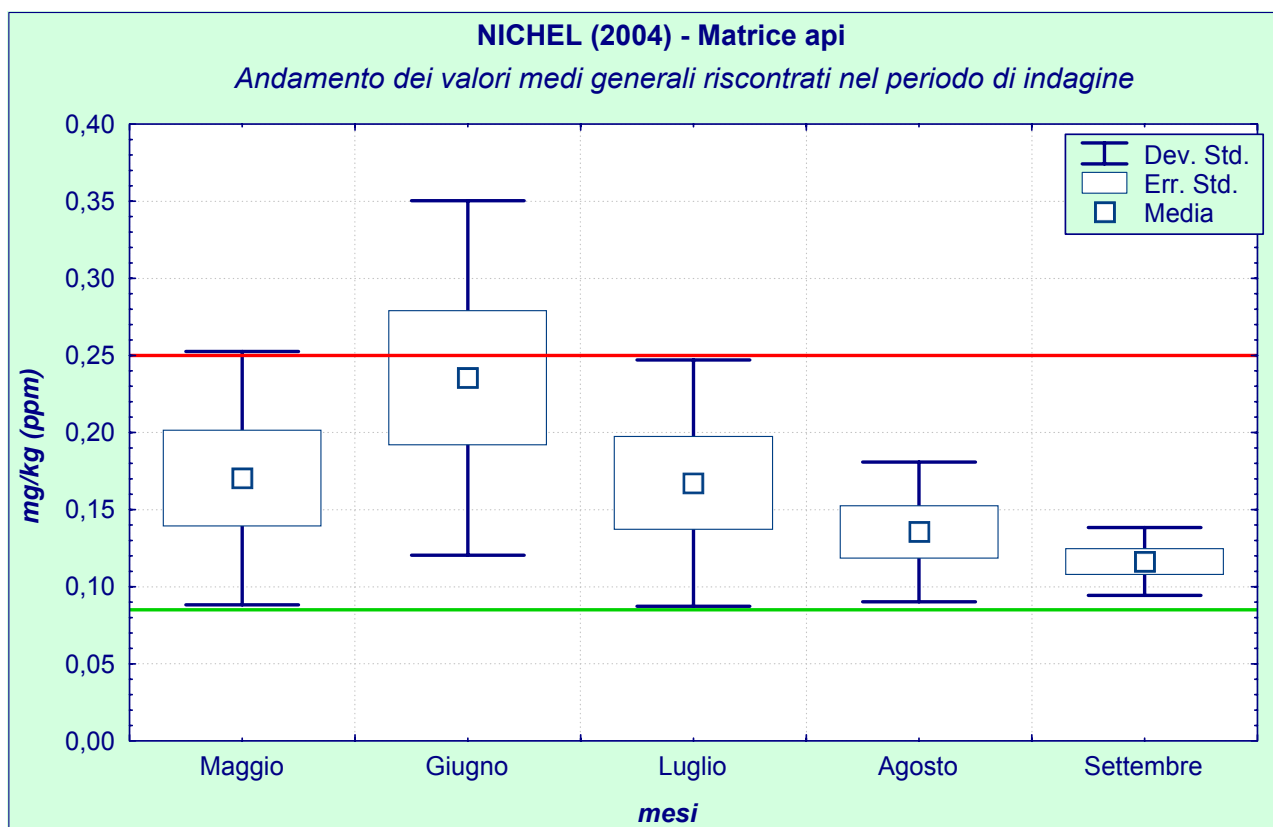


fig. 97

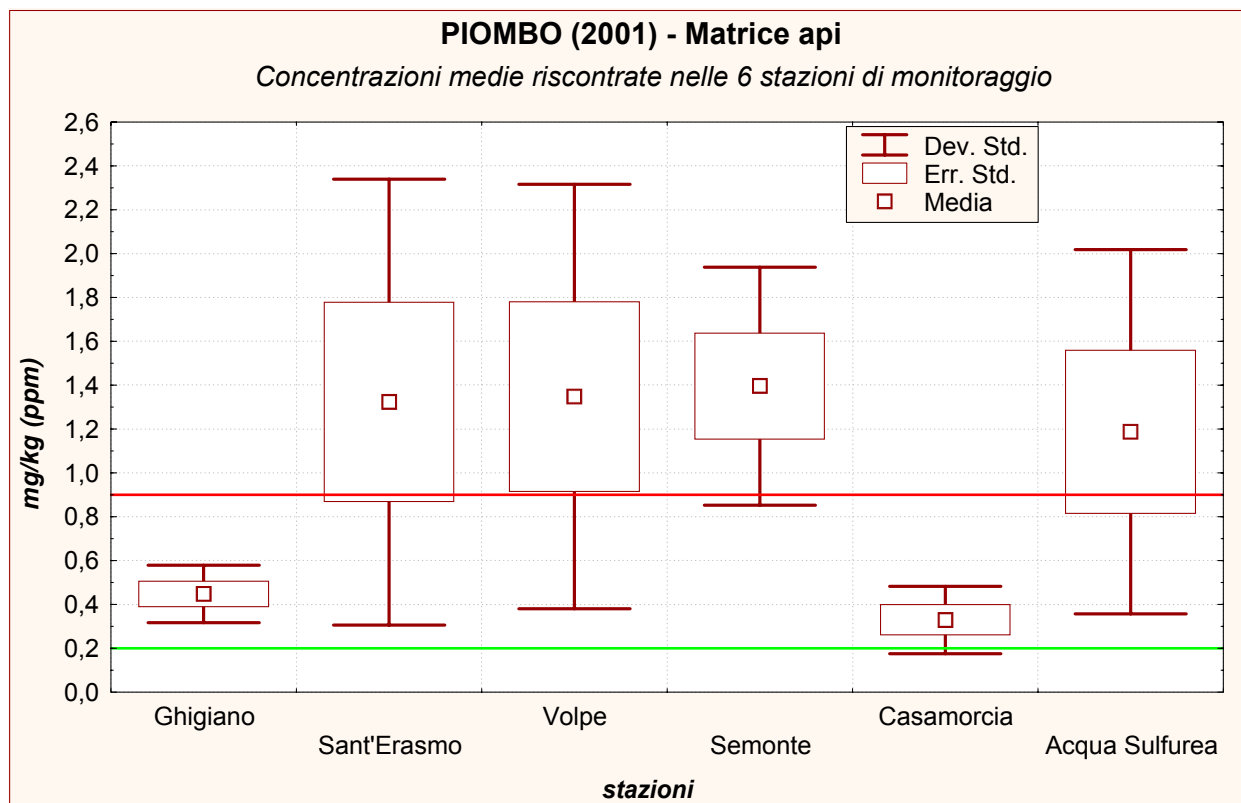


fig. 98

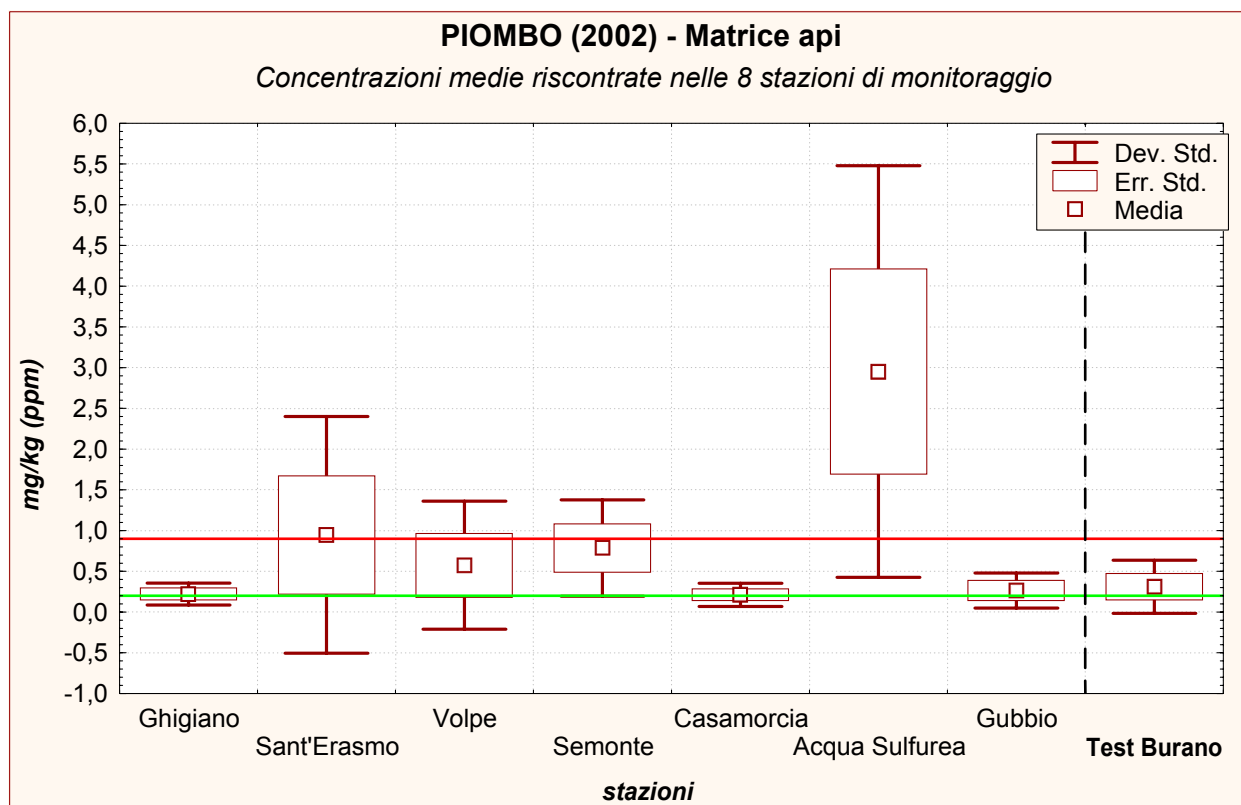


fig. 99

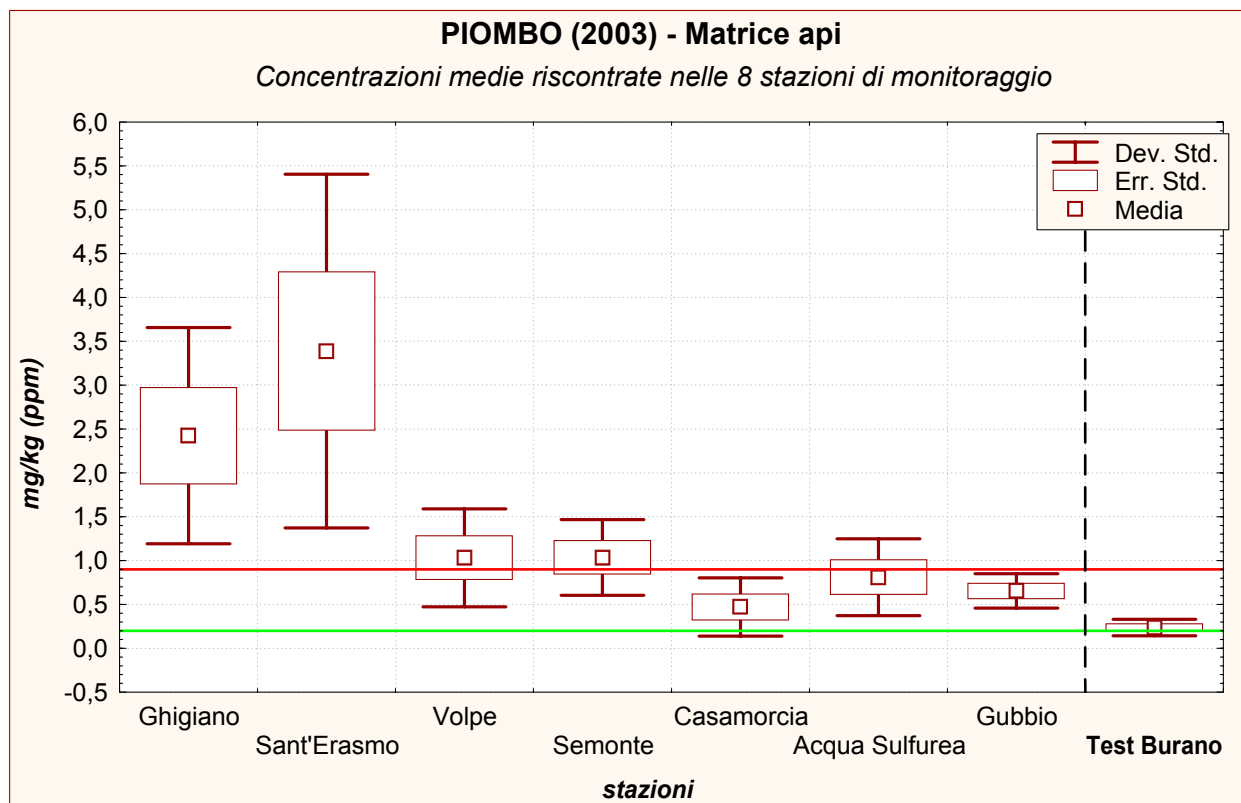


fig. 100

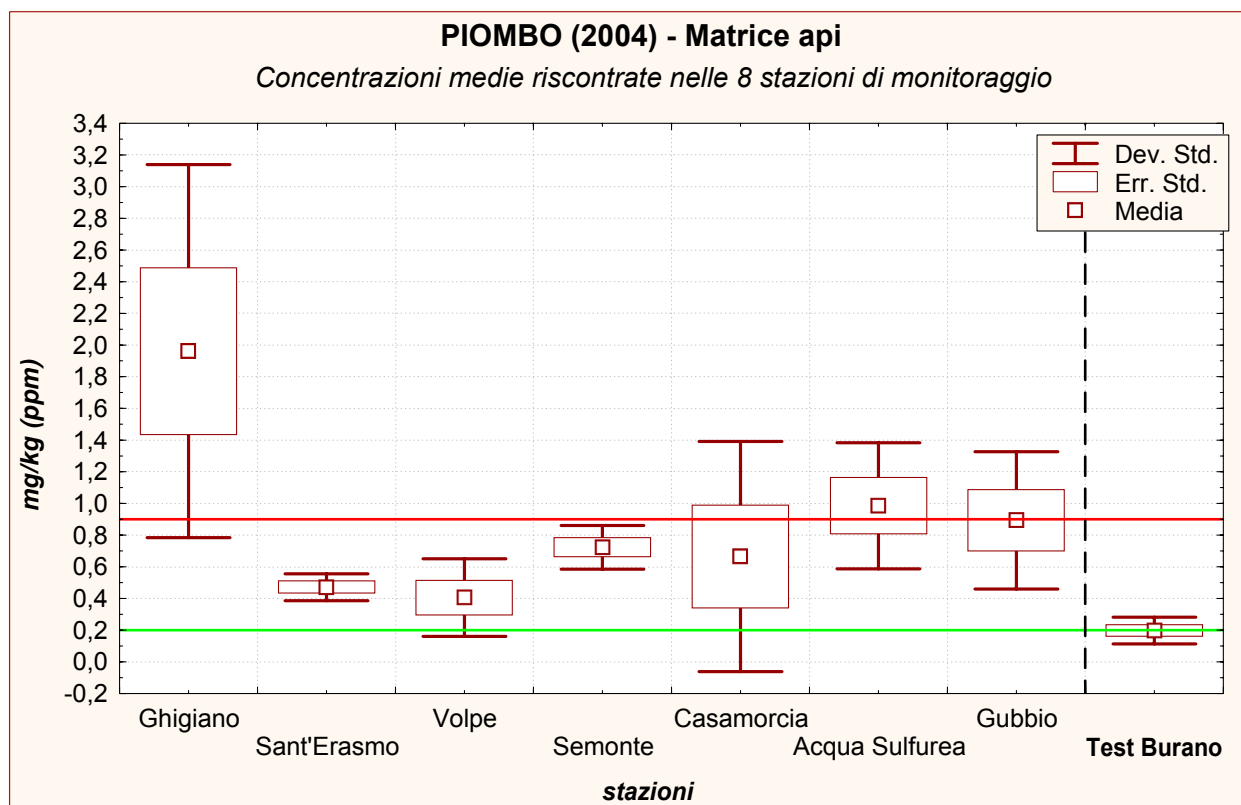


fig. 101

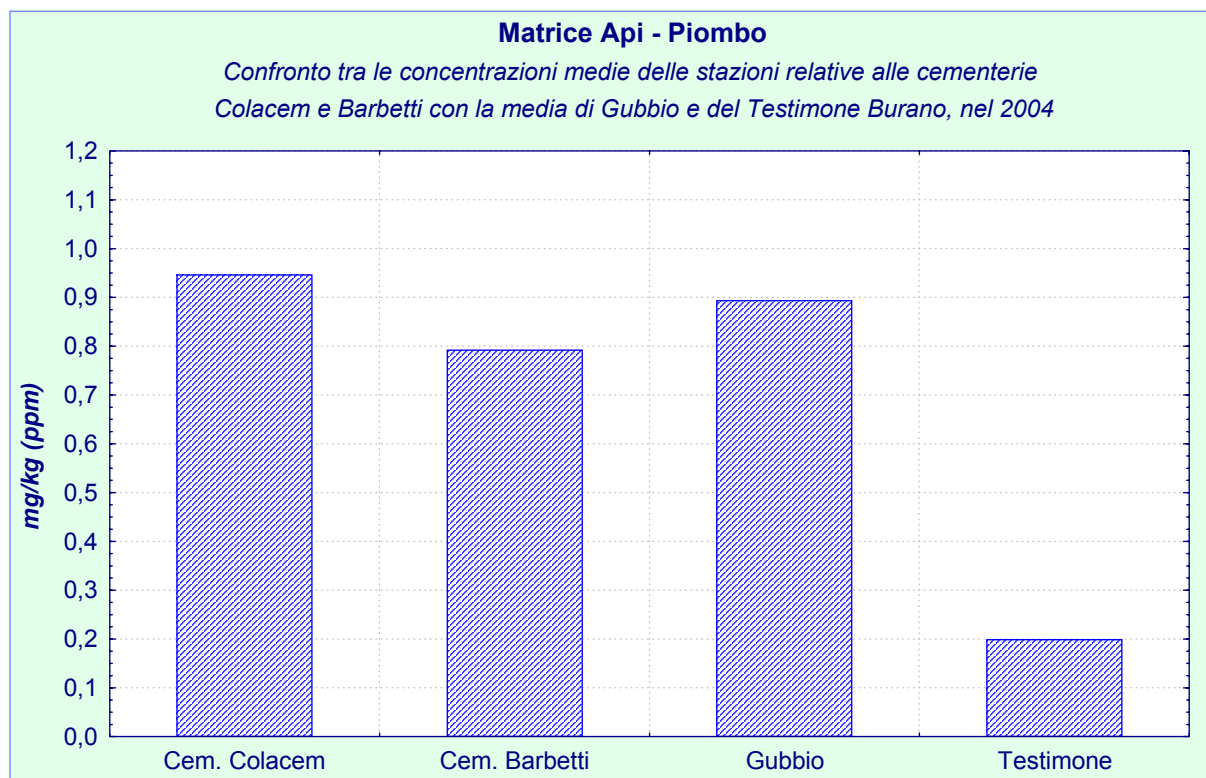


fig. 102

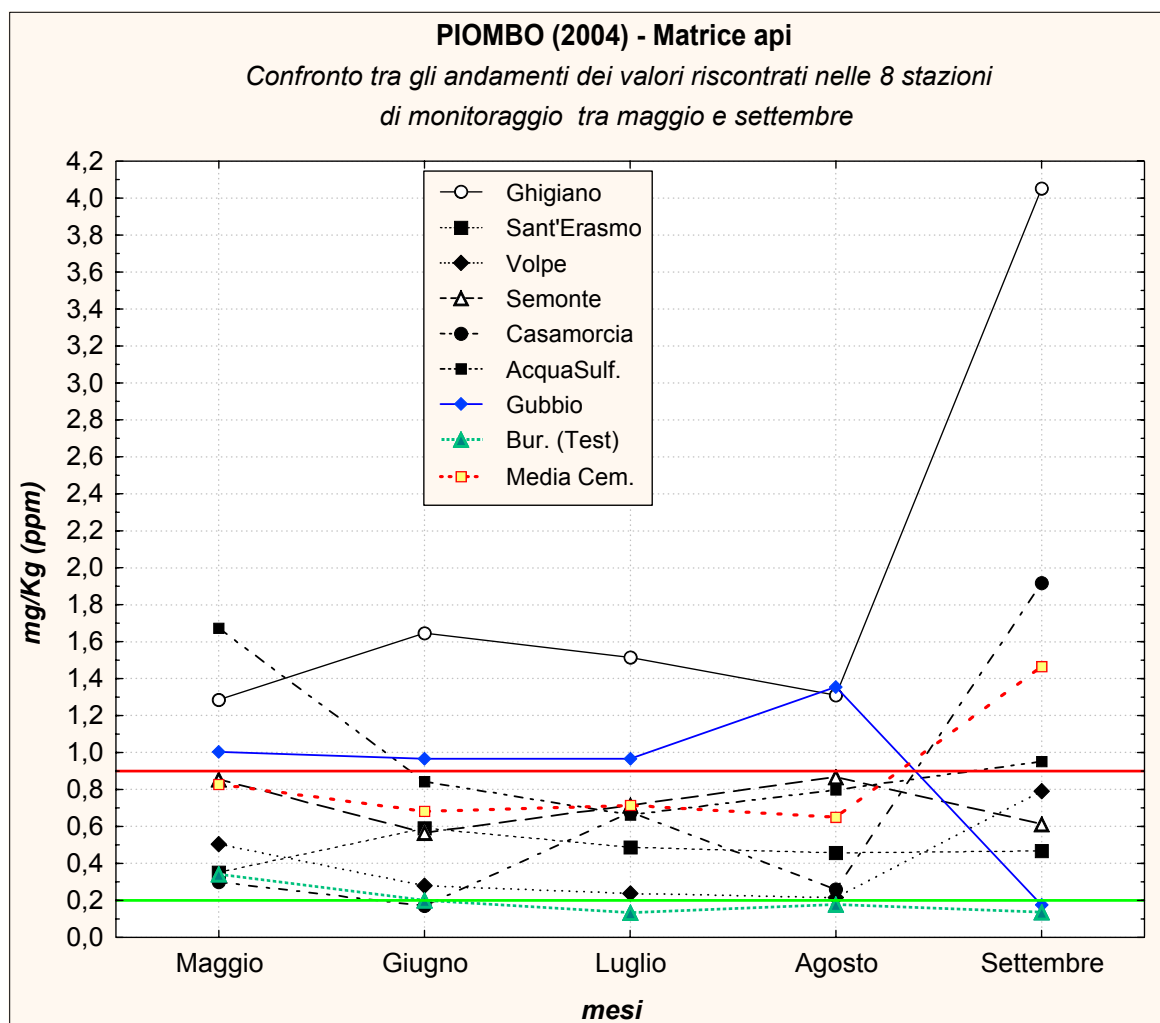


fig. 103

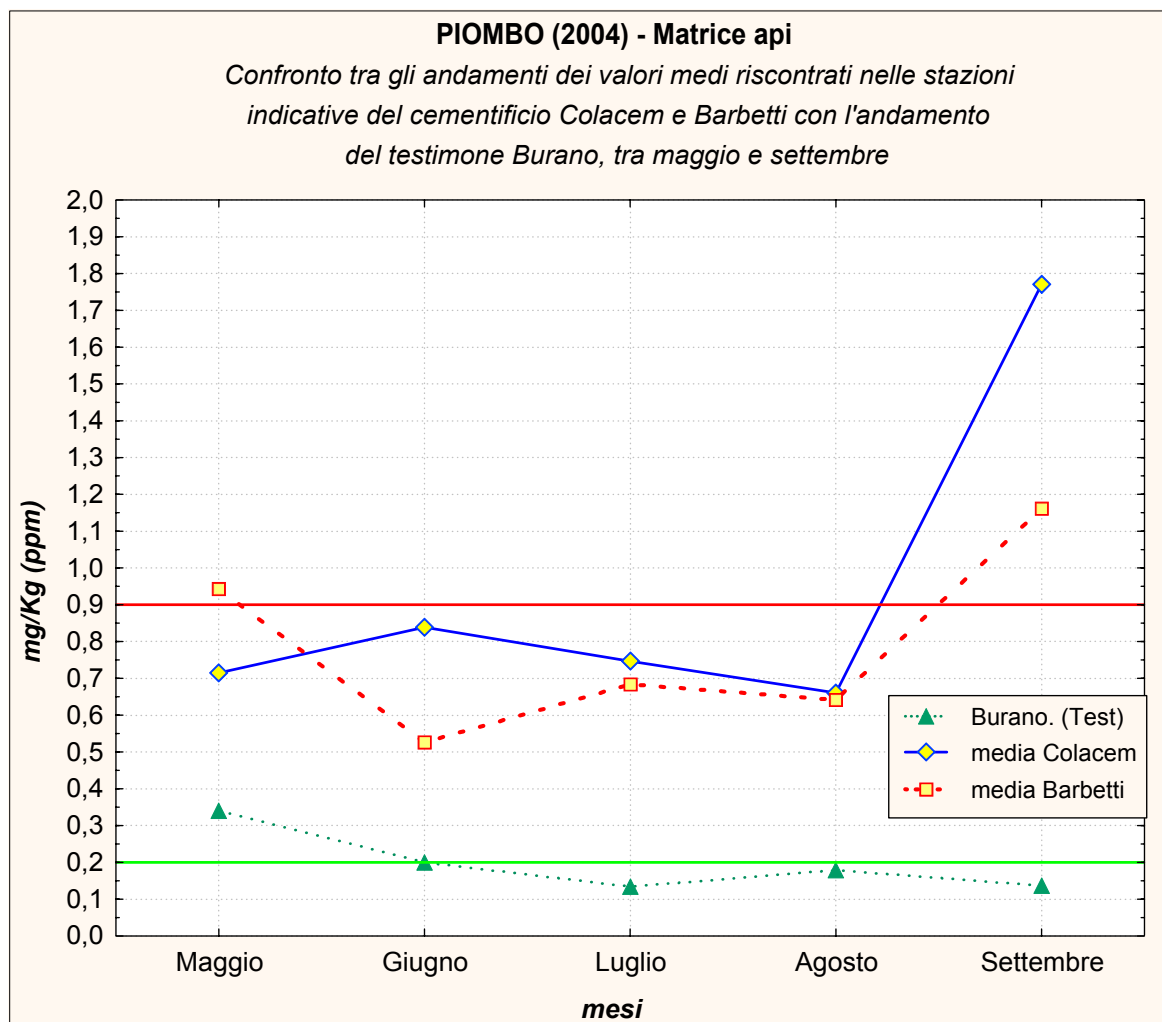


fig. 104

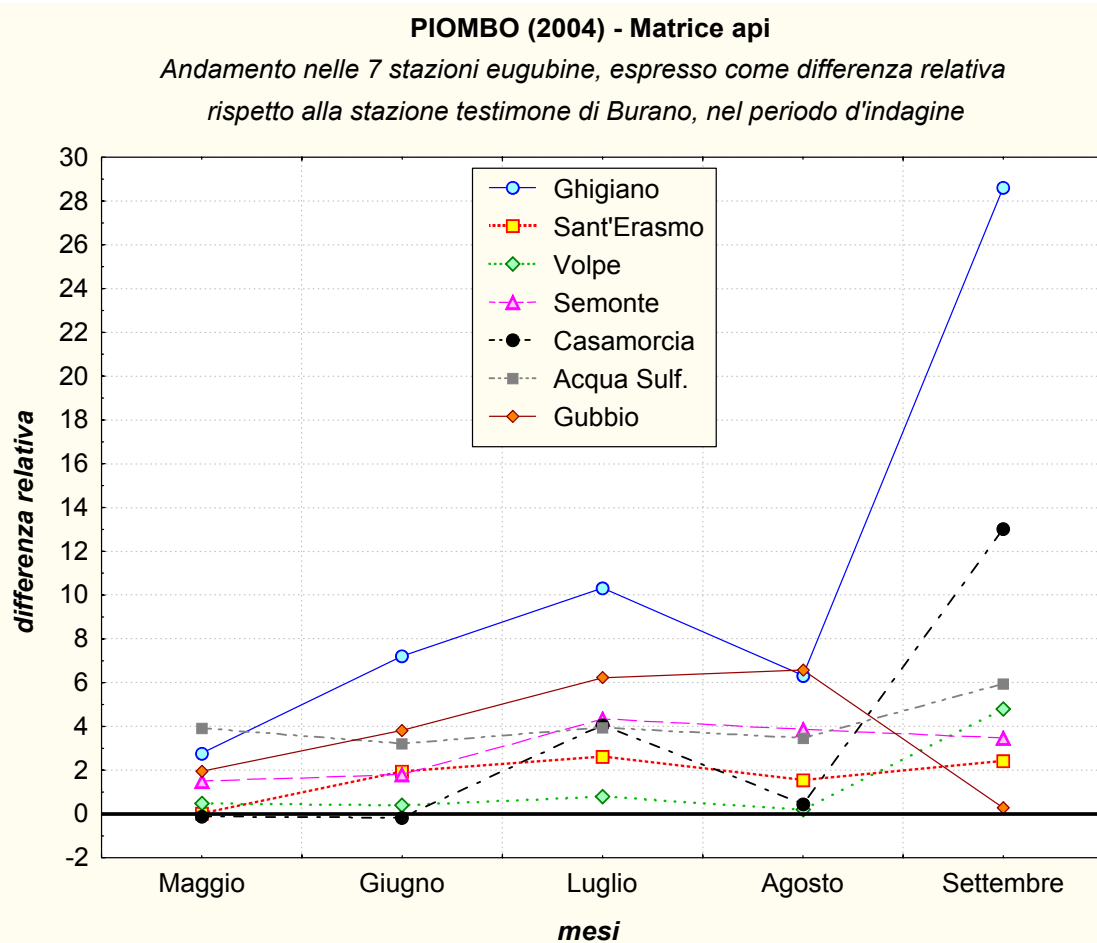


fig. 105

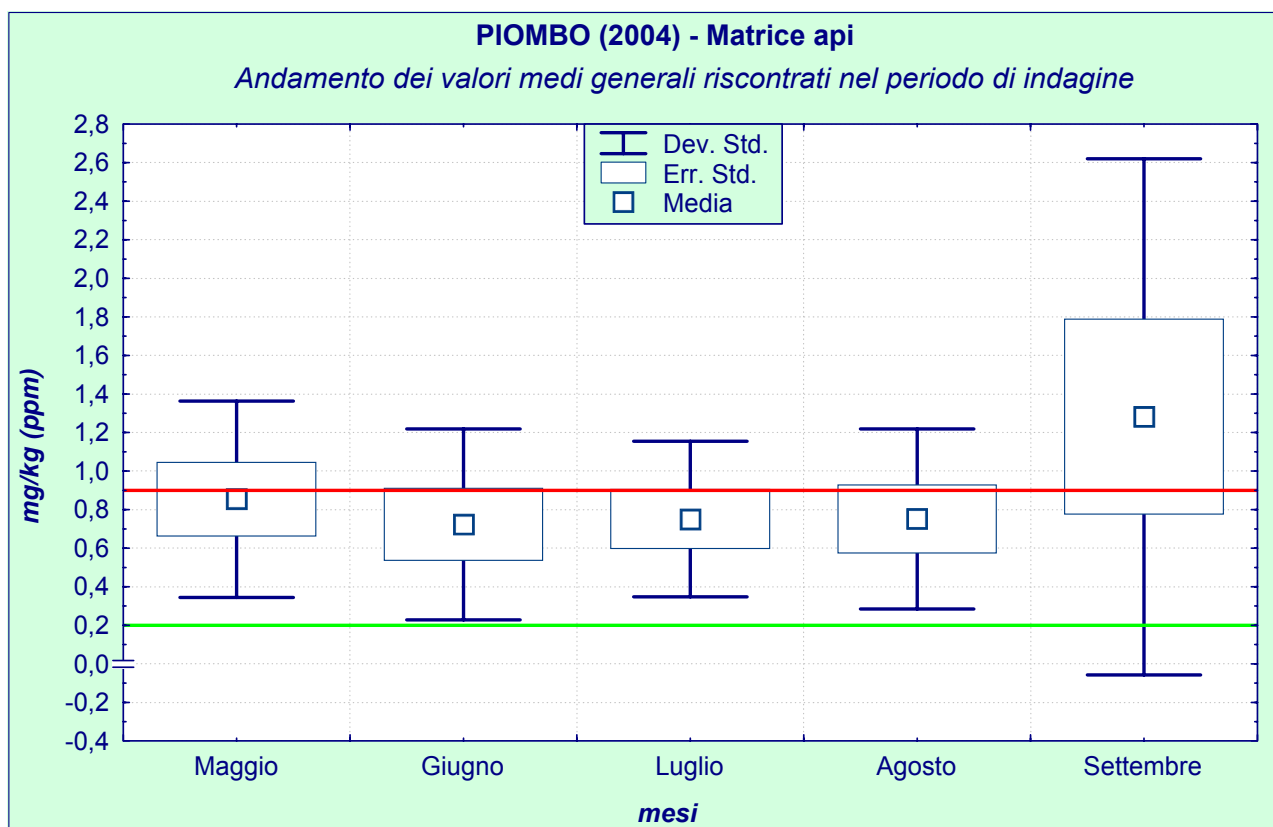


fig. 106



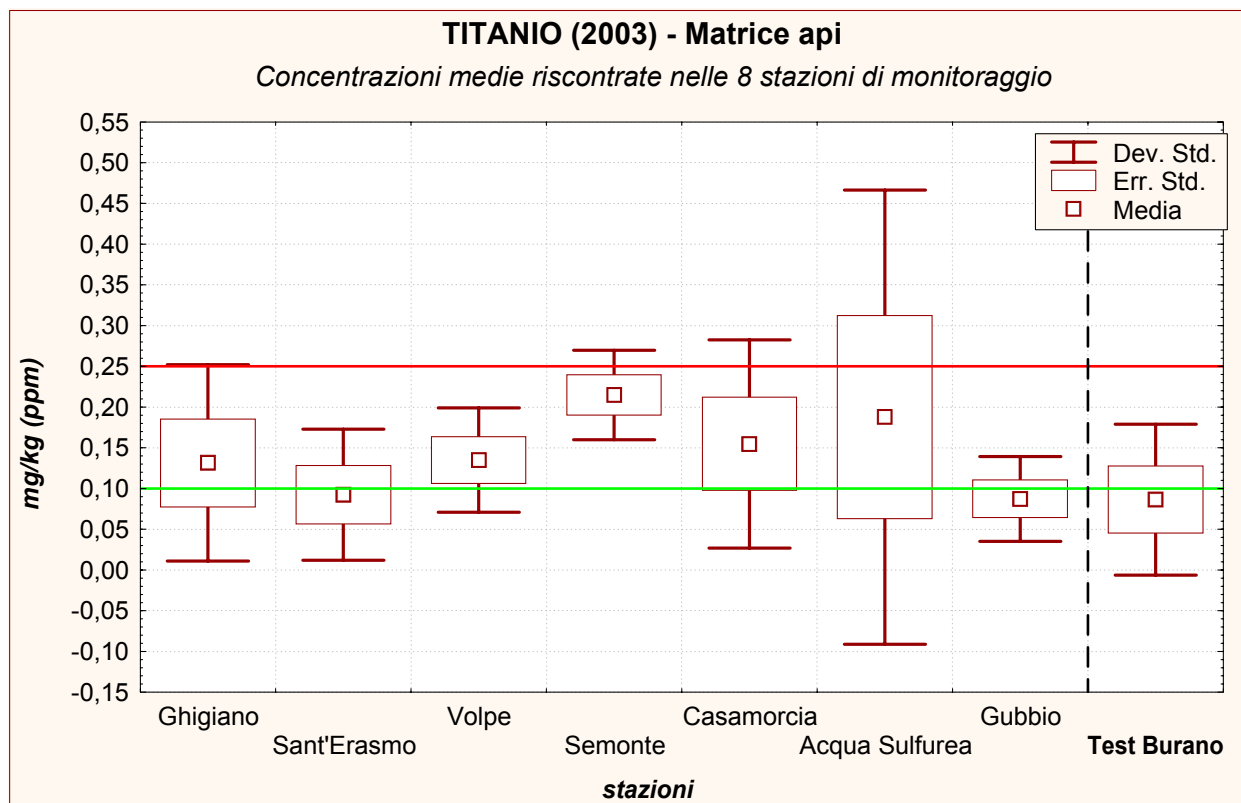


fig. 107

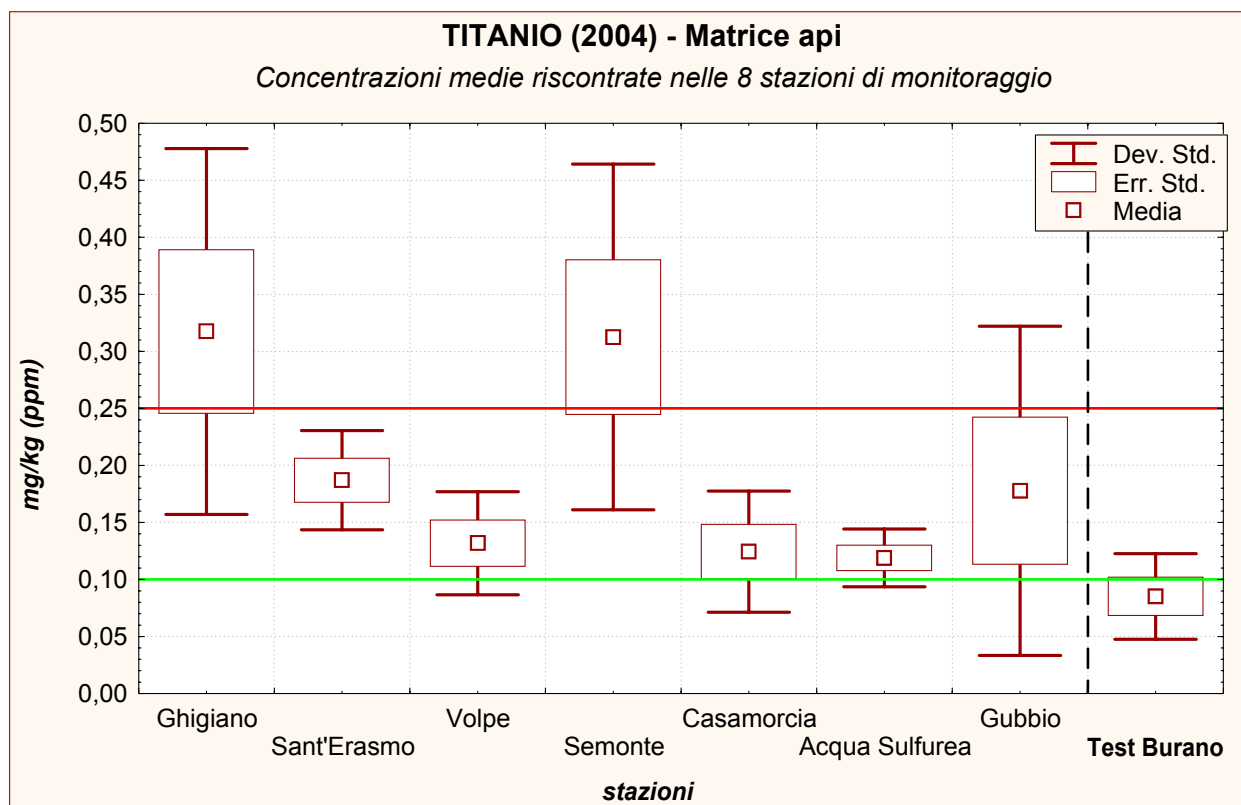


fig. 108

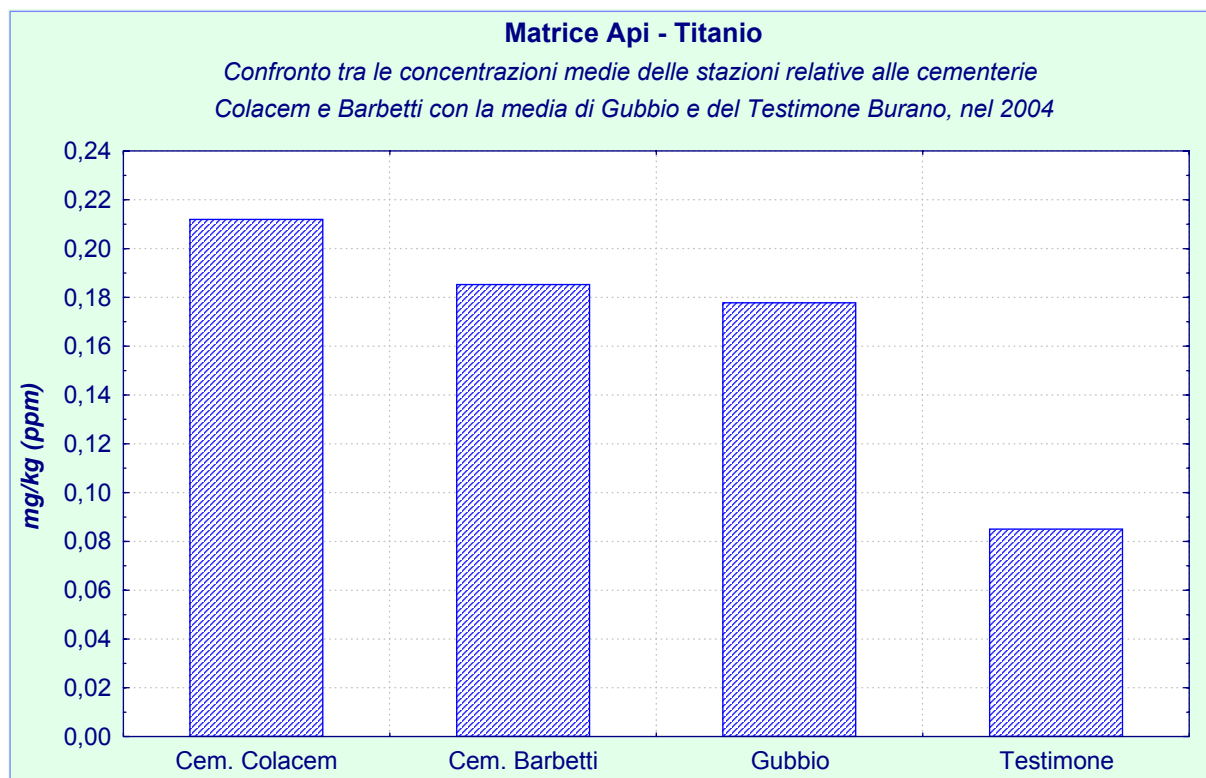


fig. 109

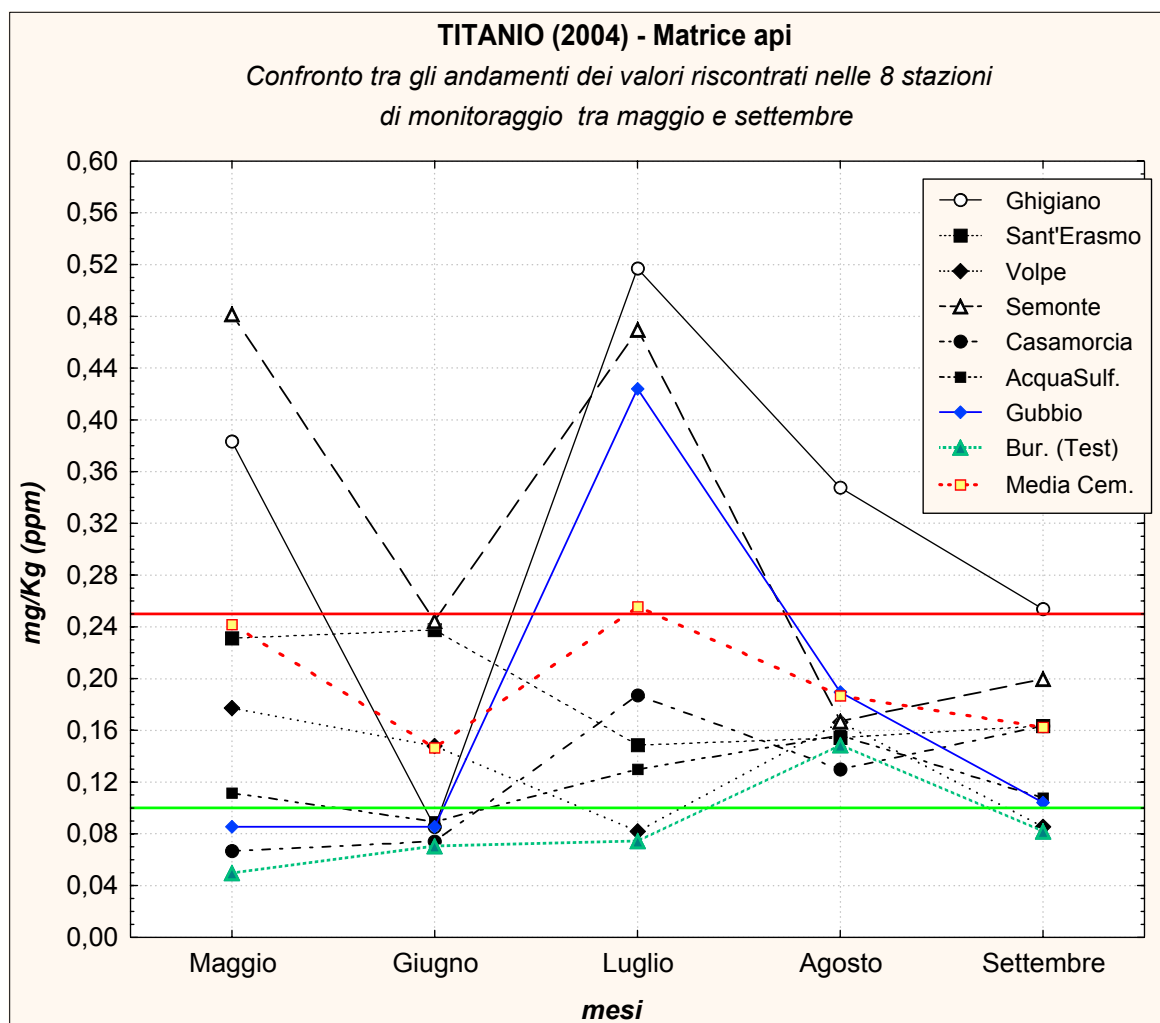


fig. 110

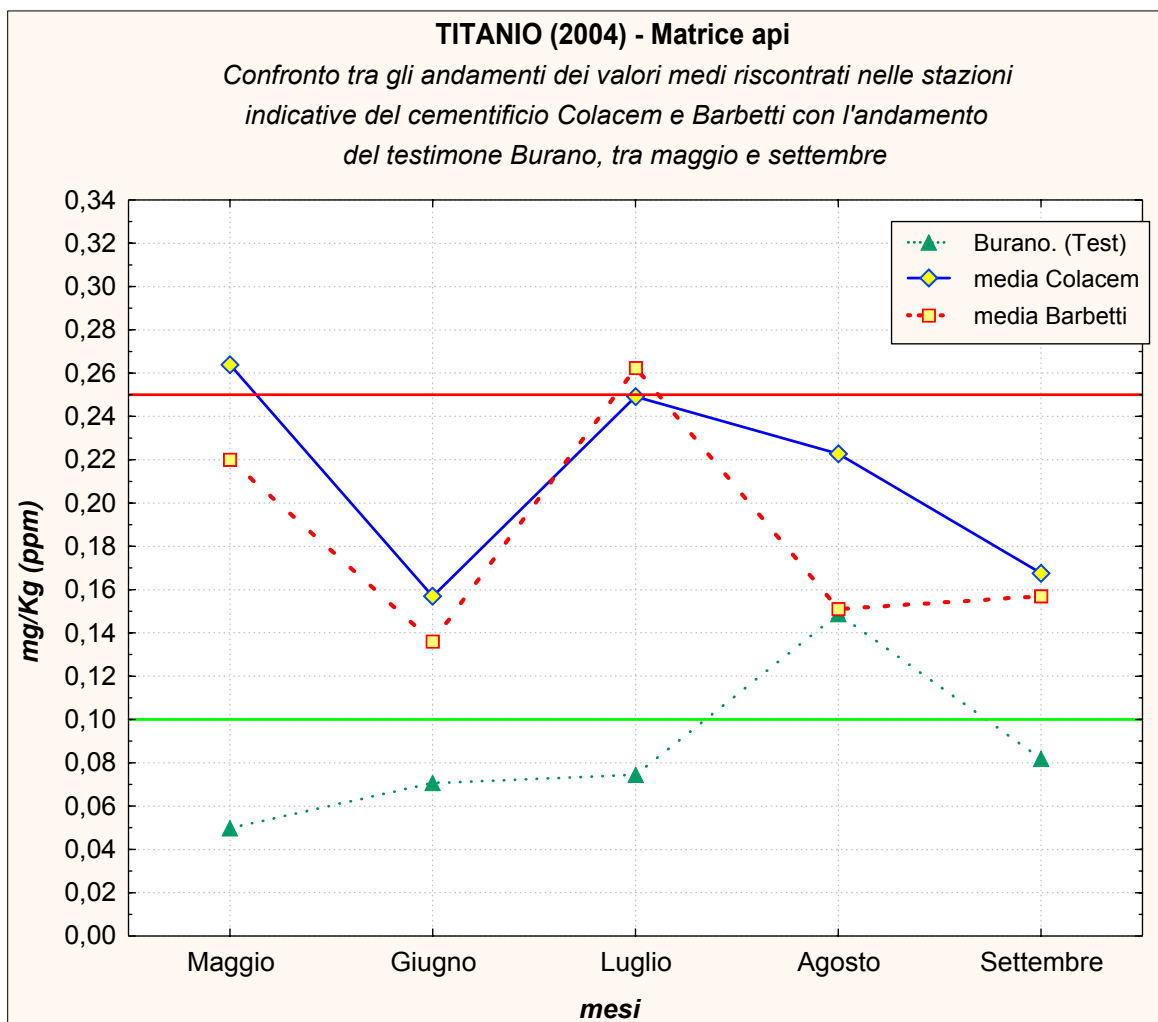


fig. 111

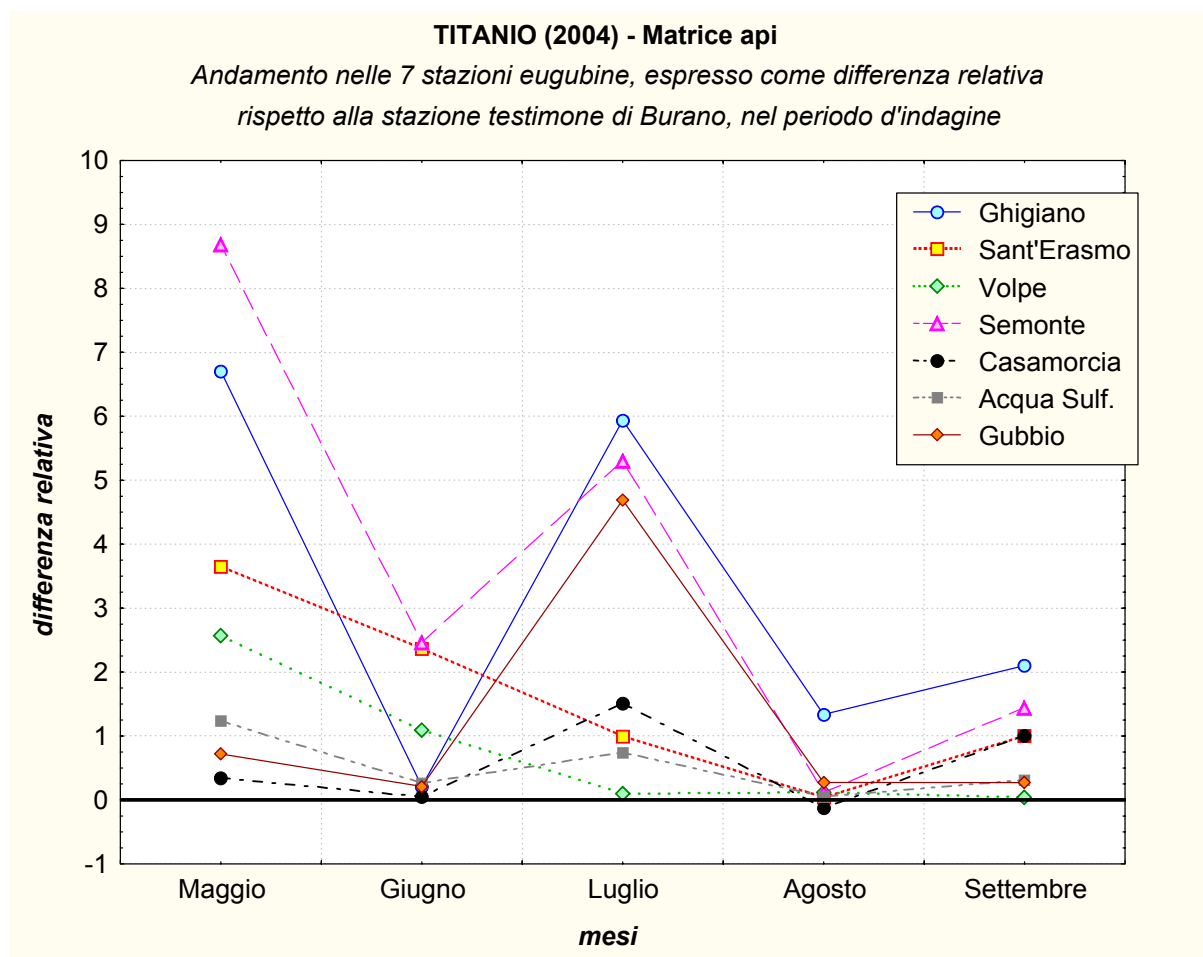


fig. 112

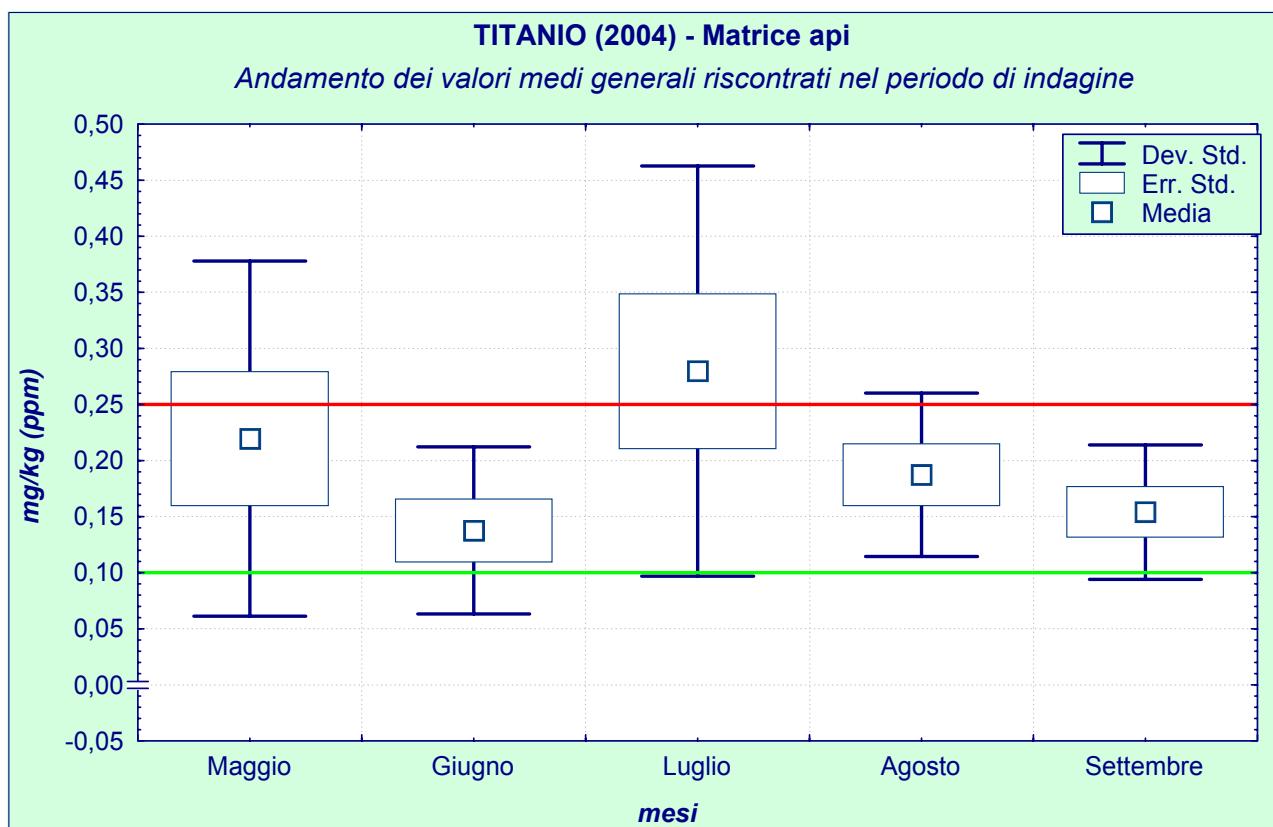


fig. 113

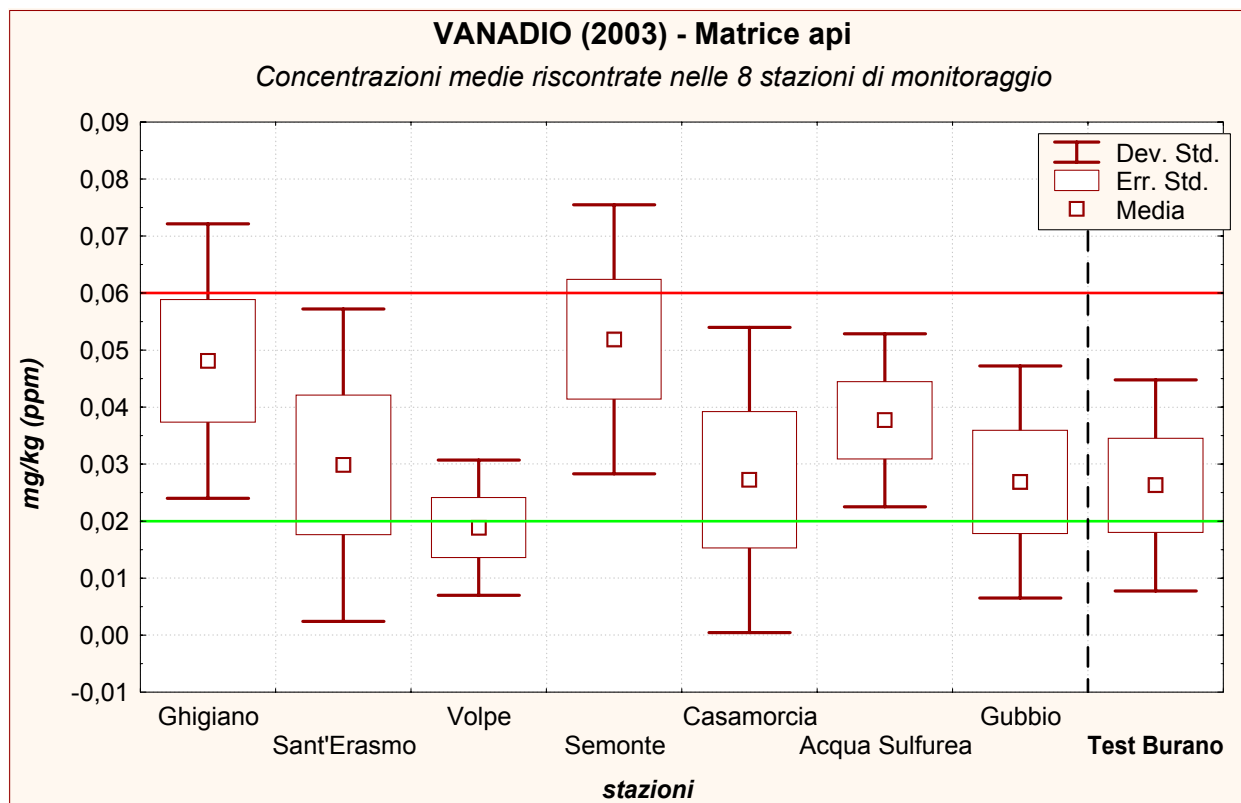


fig. 114

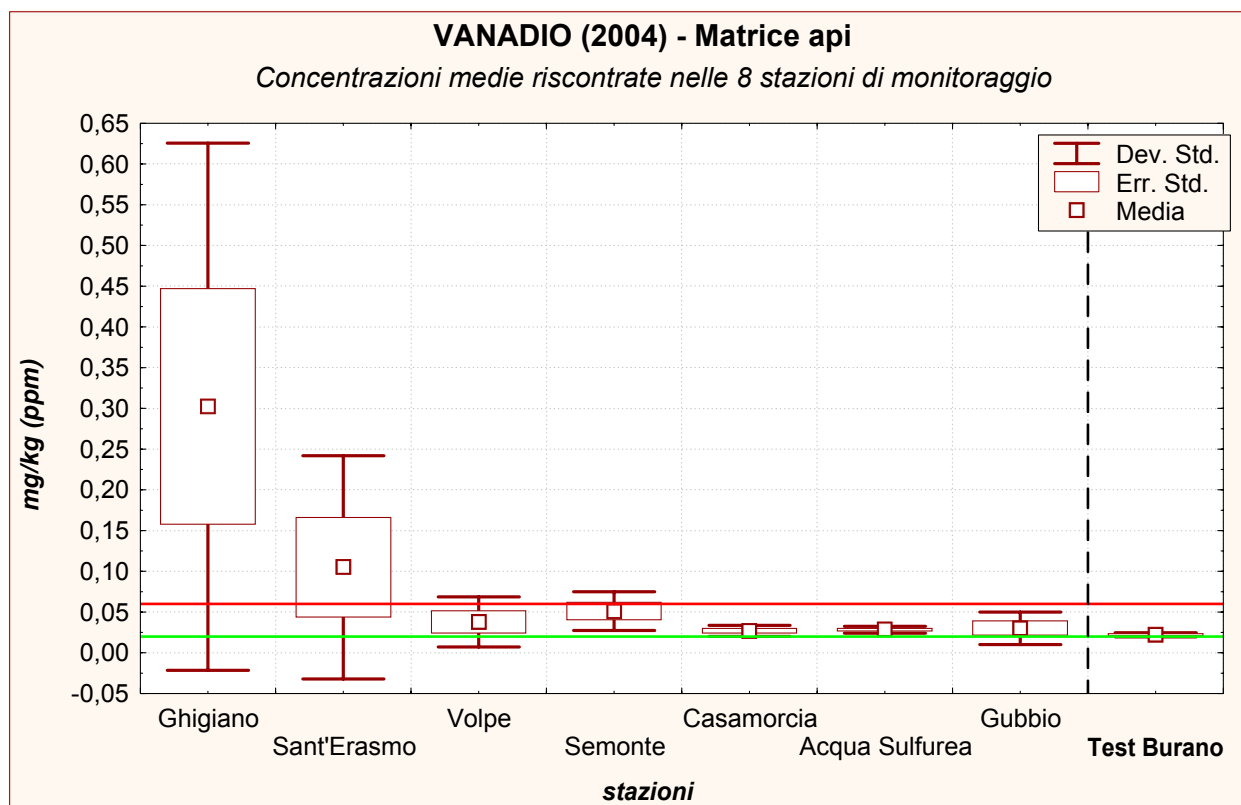


fig. 115

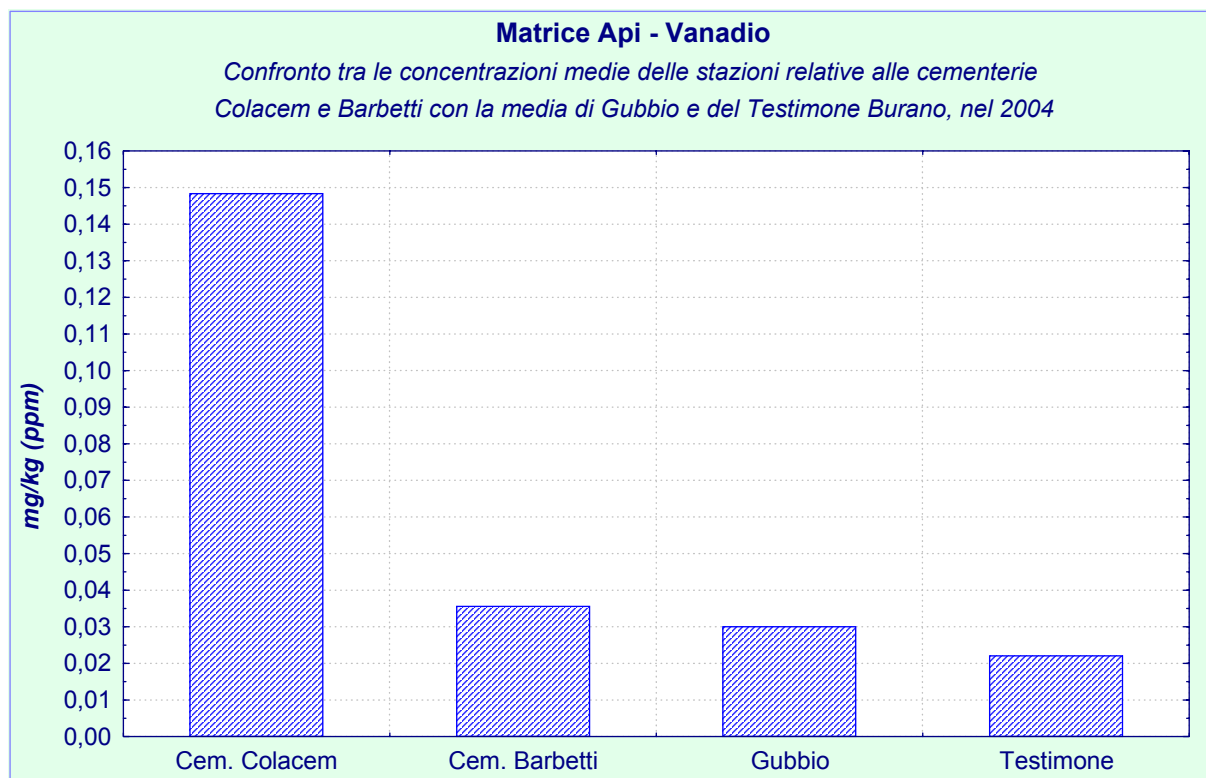


fig. 116

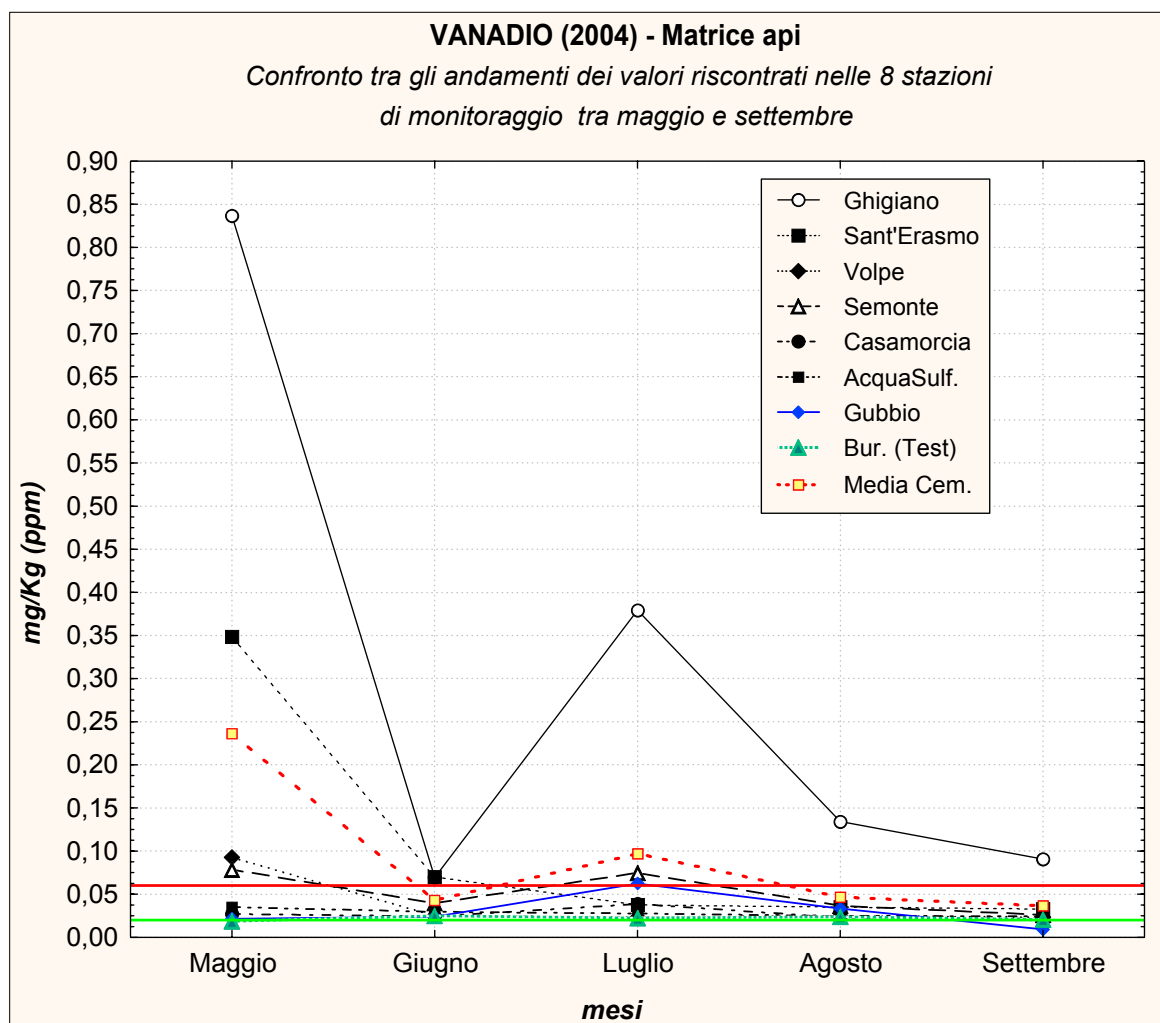


fig. 117

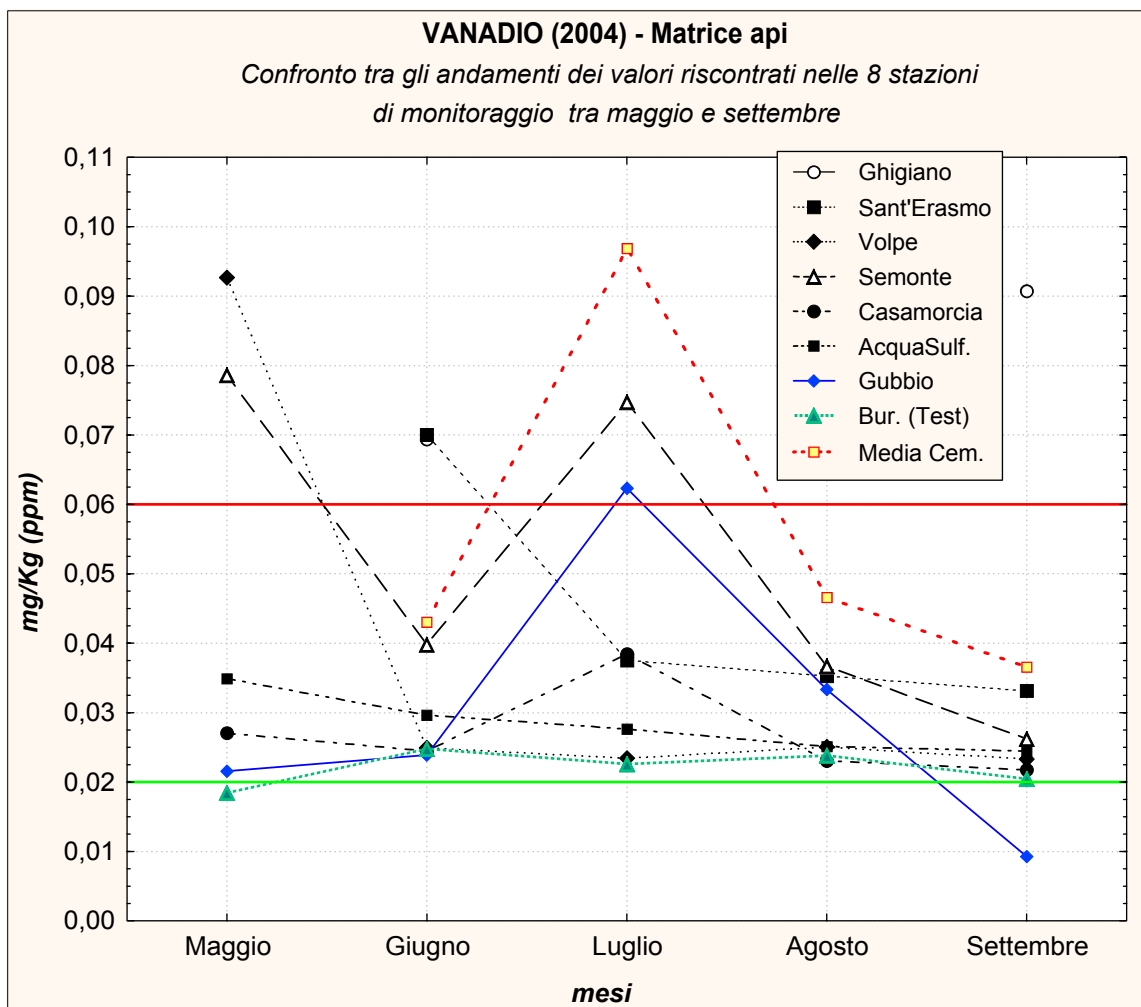


fig. 117/bis

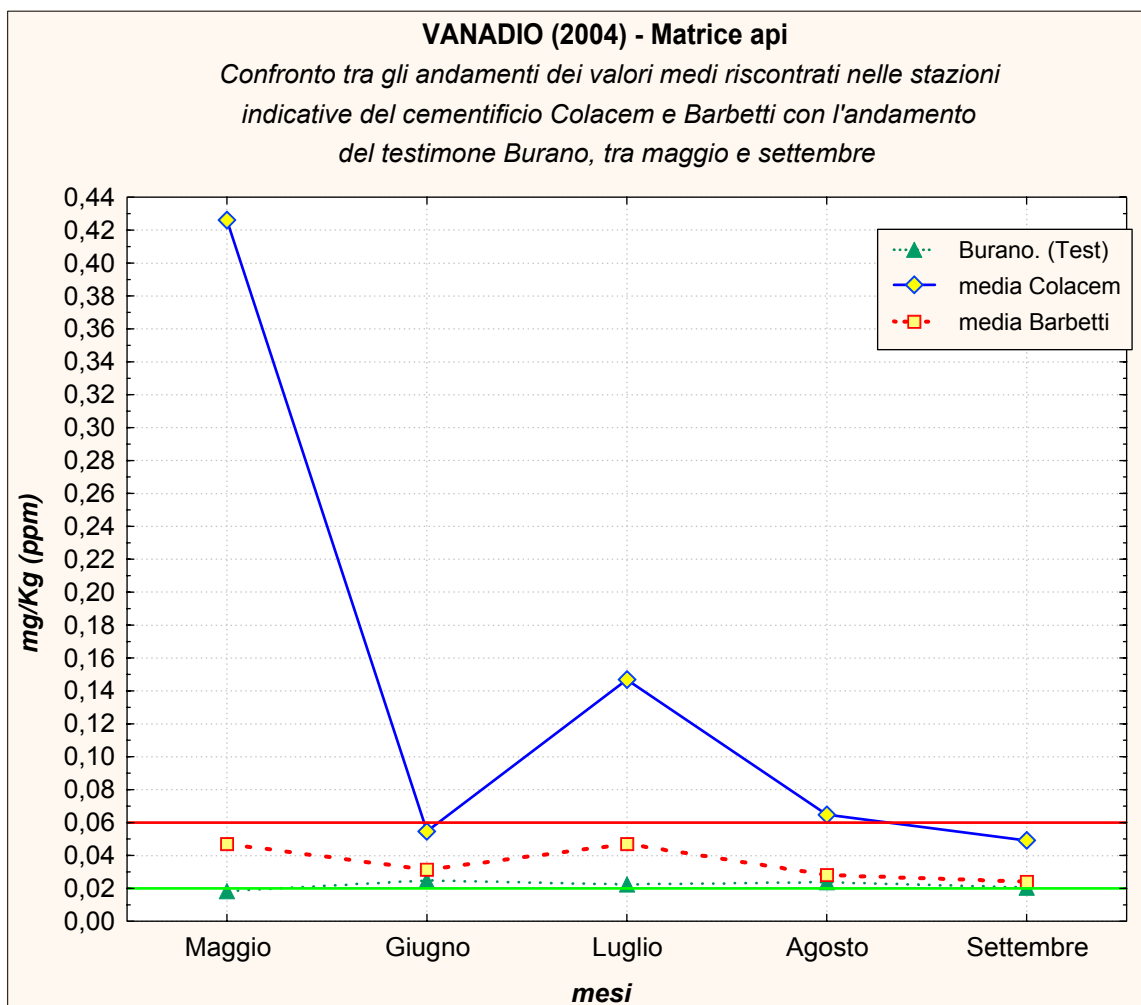


fig. 118

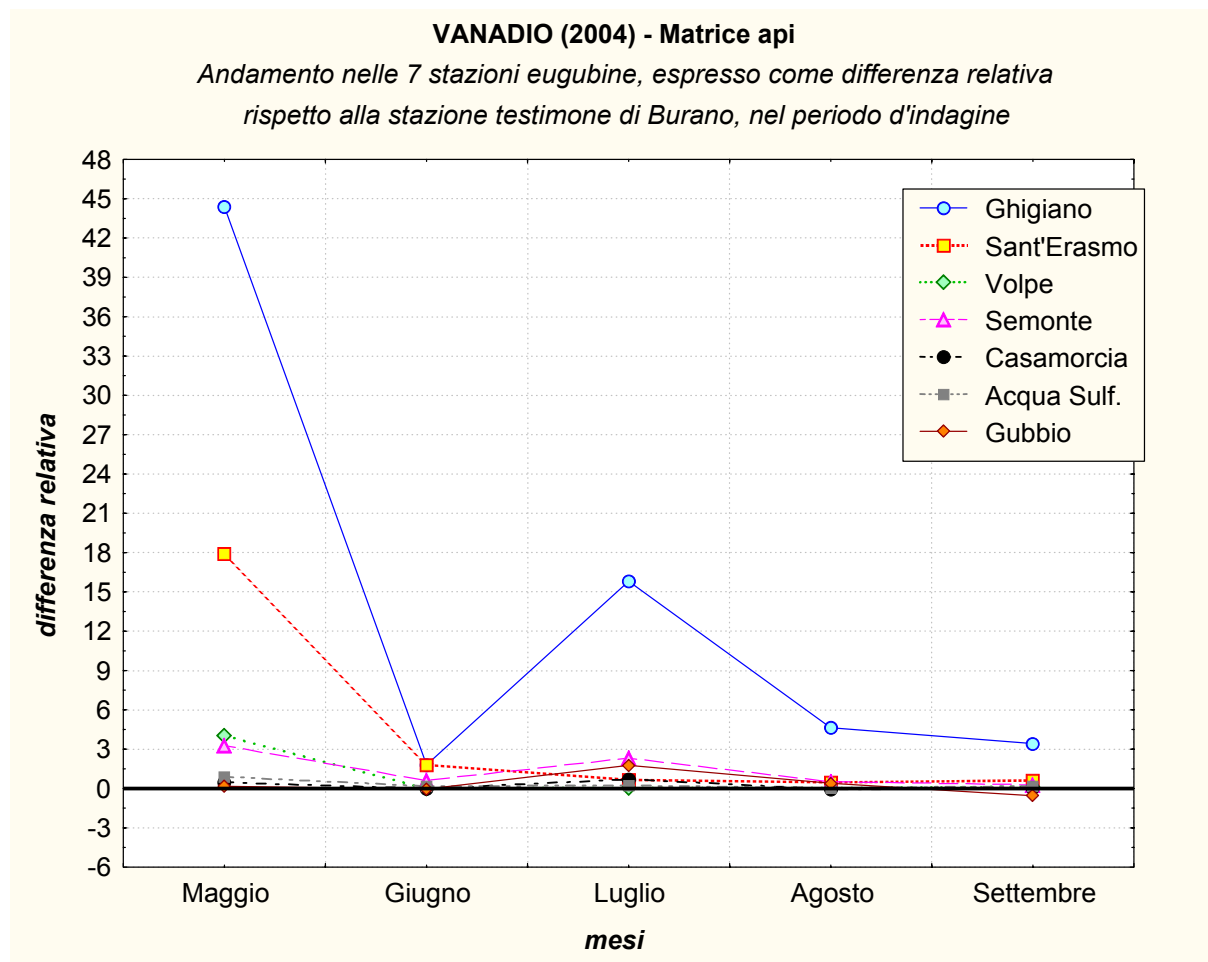


fig. 119

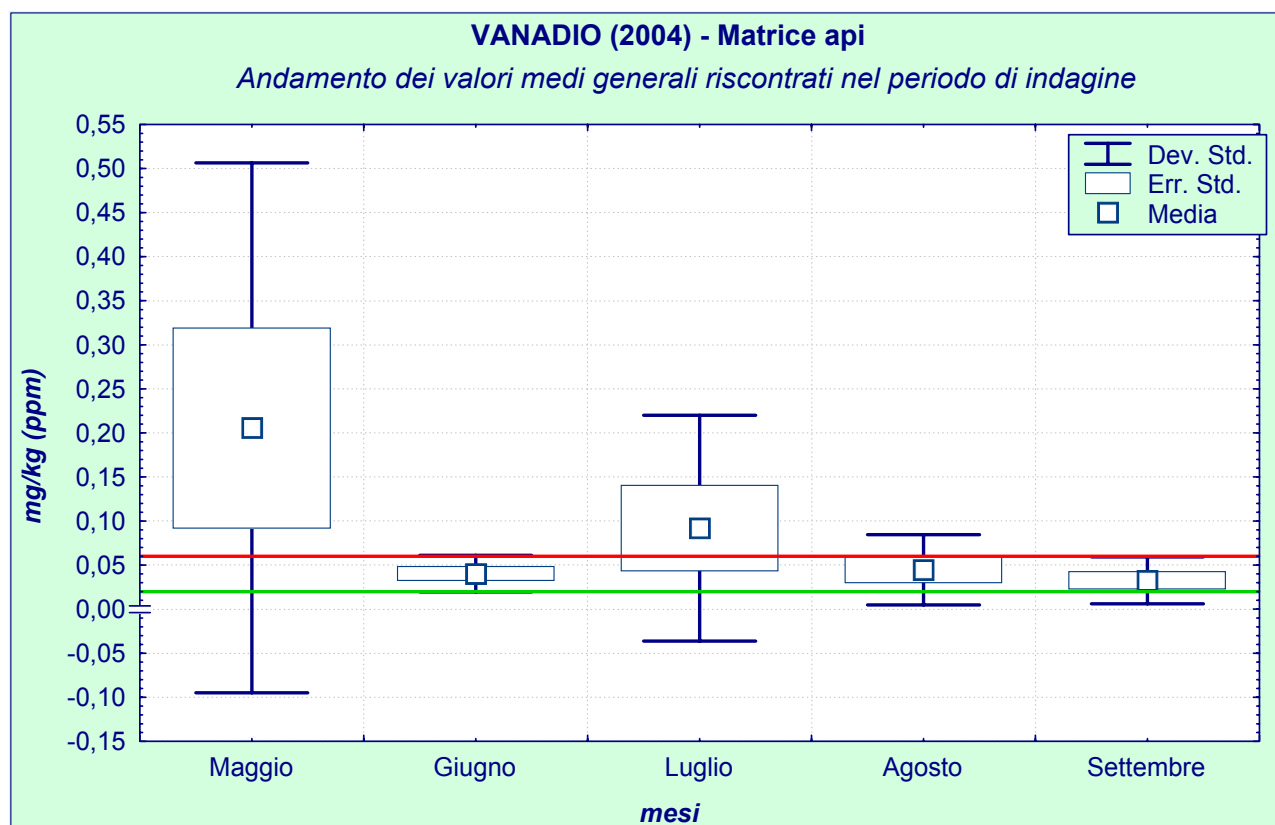


fig. 120



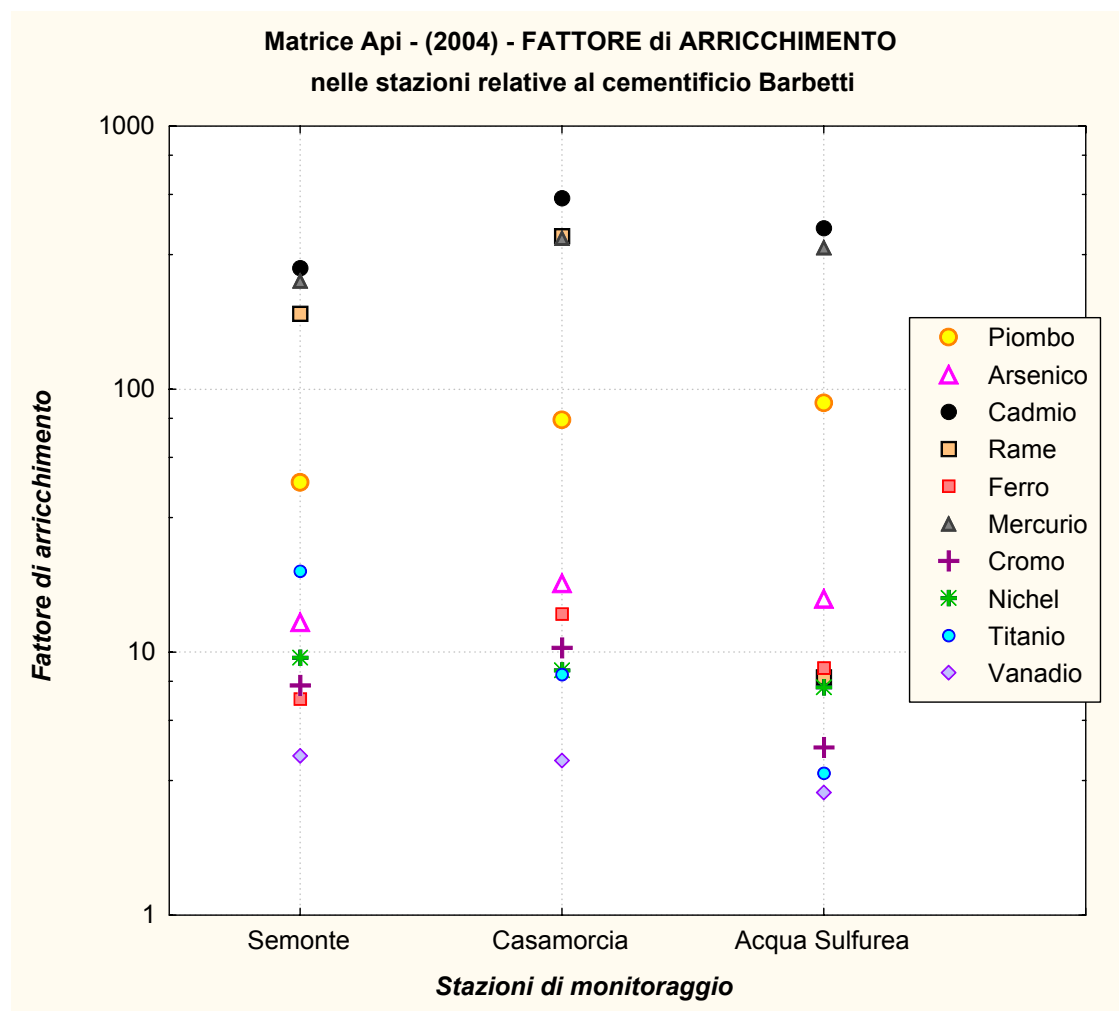


fig. 121

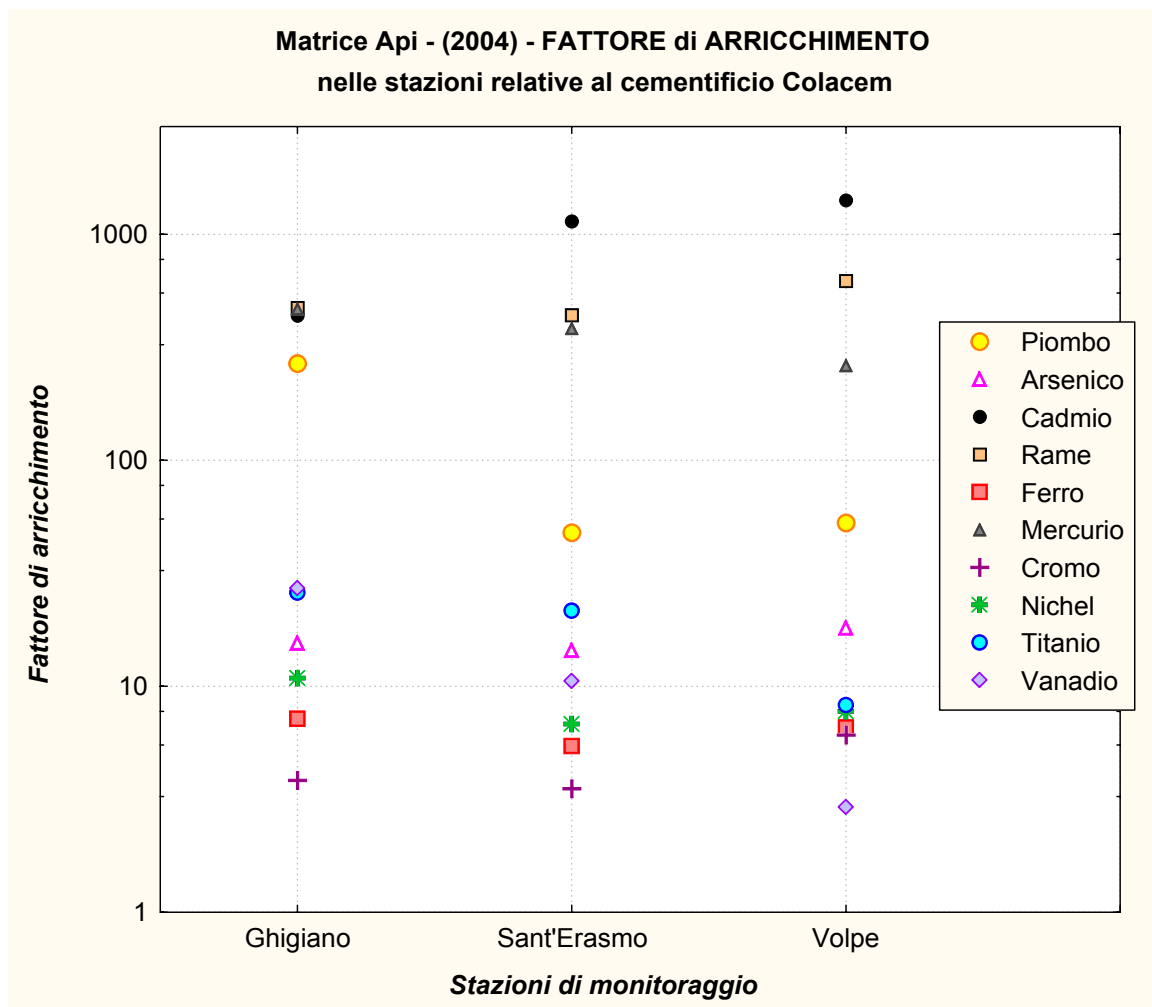


fig. 122

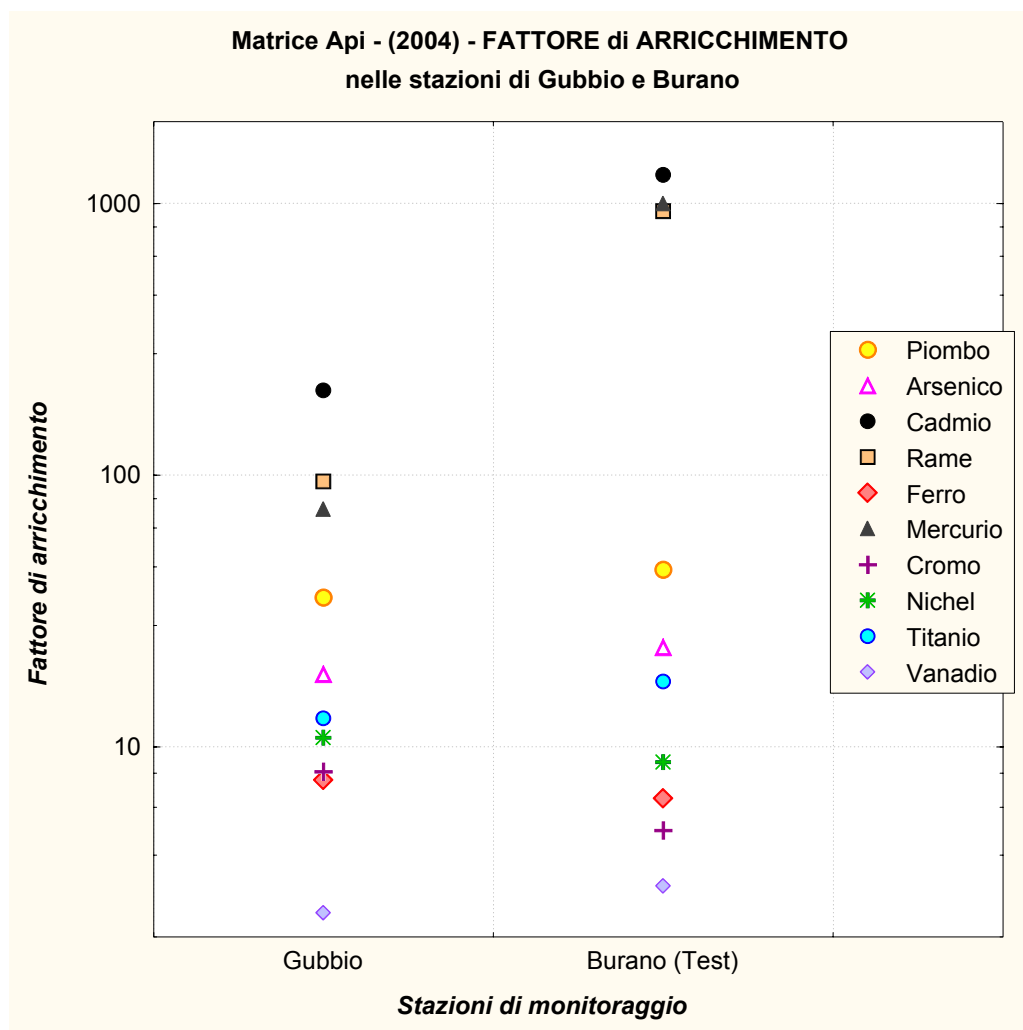


fig. 123

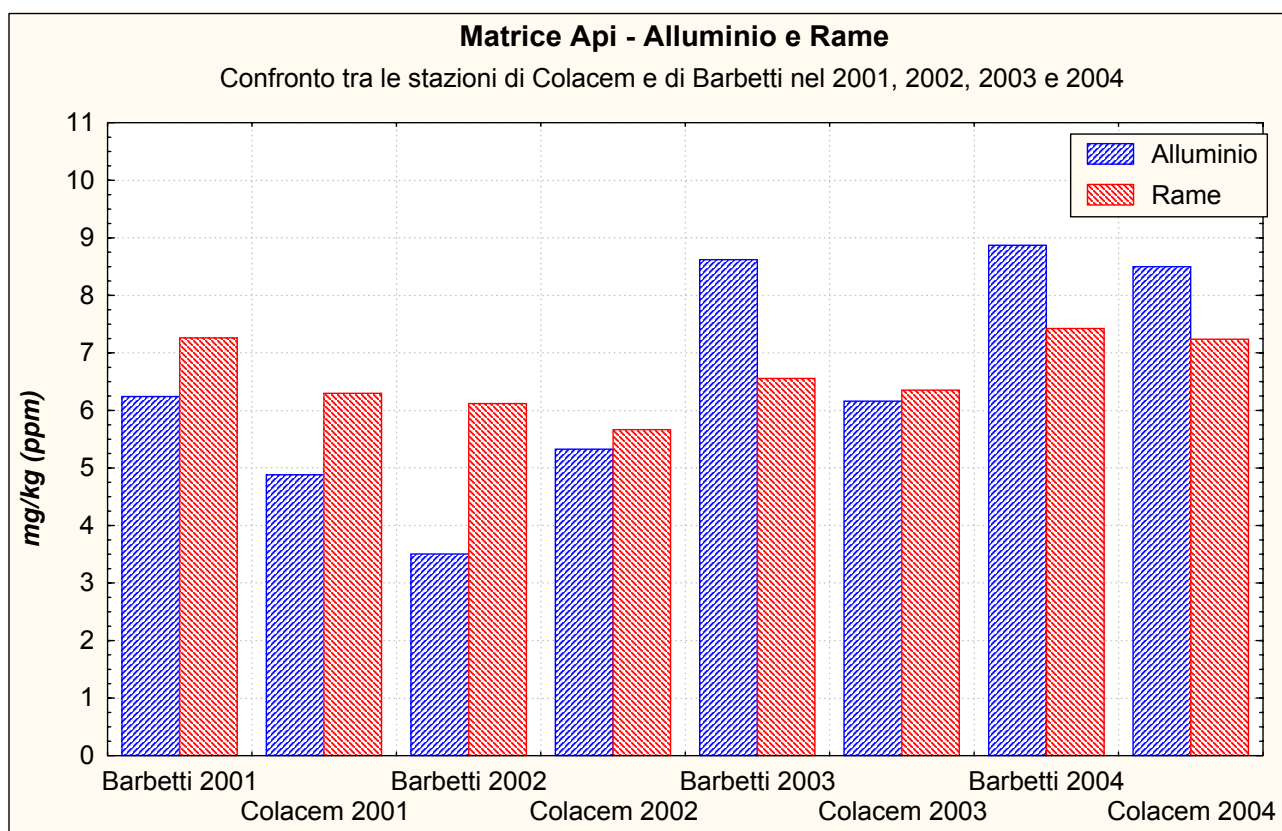


fig. 124

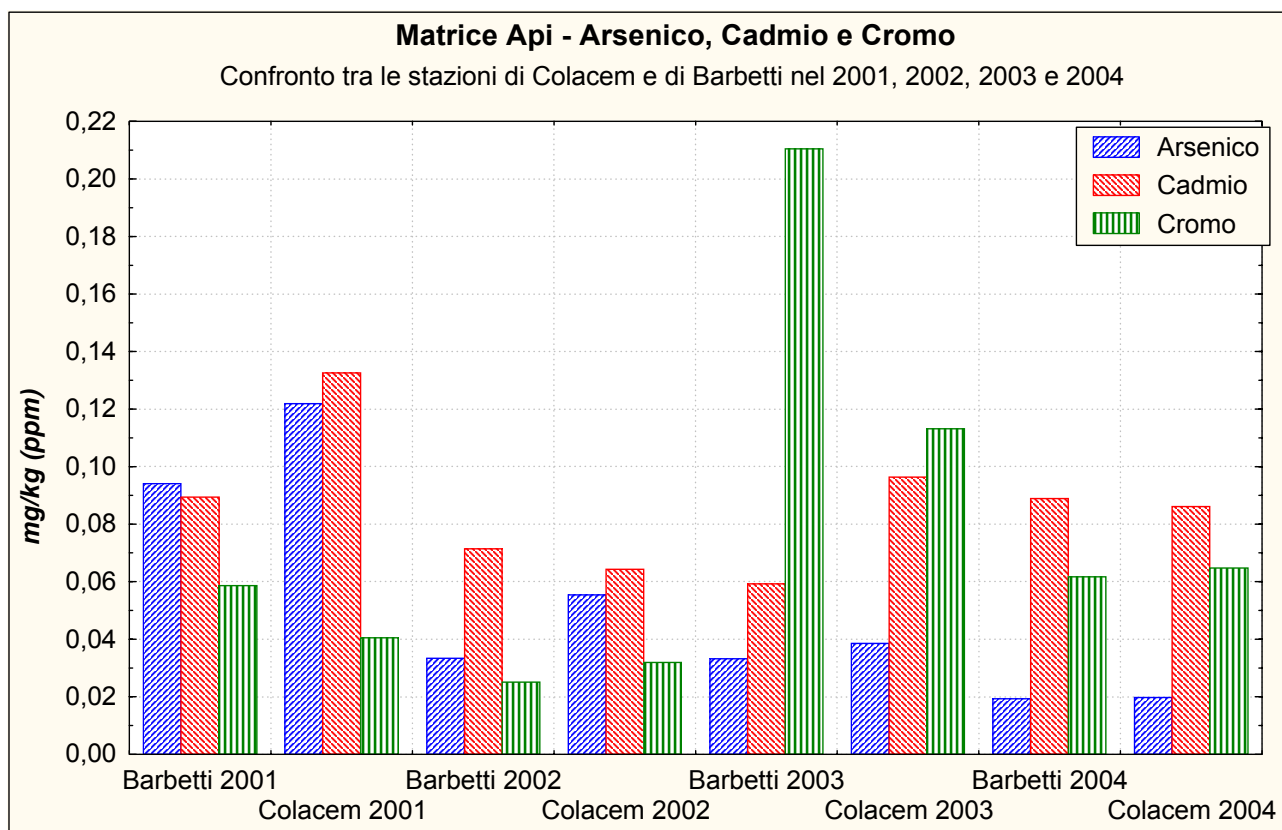


fig. 125

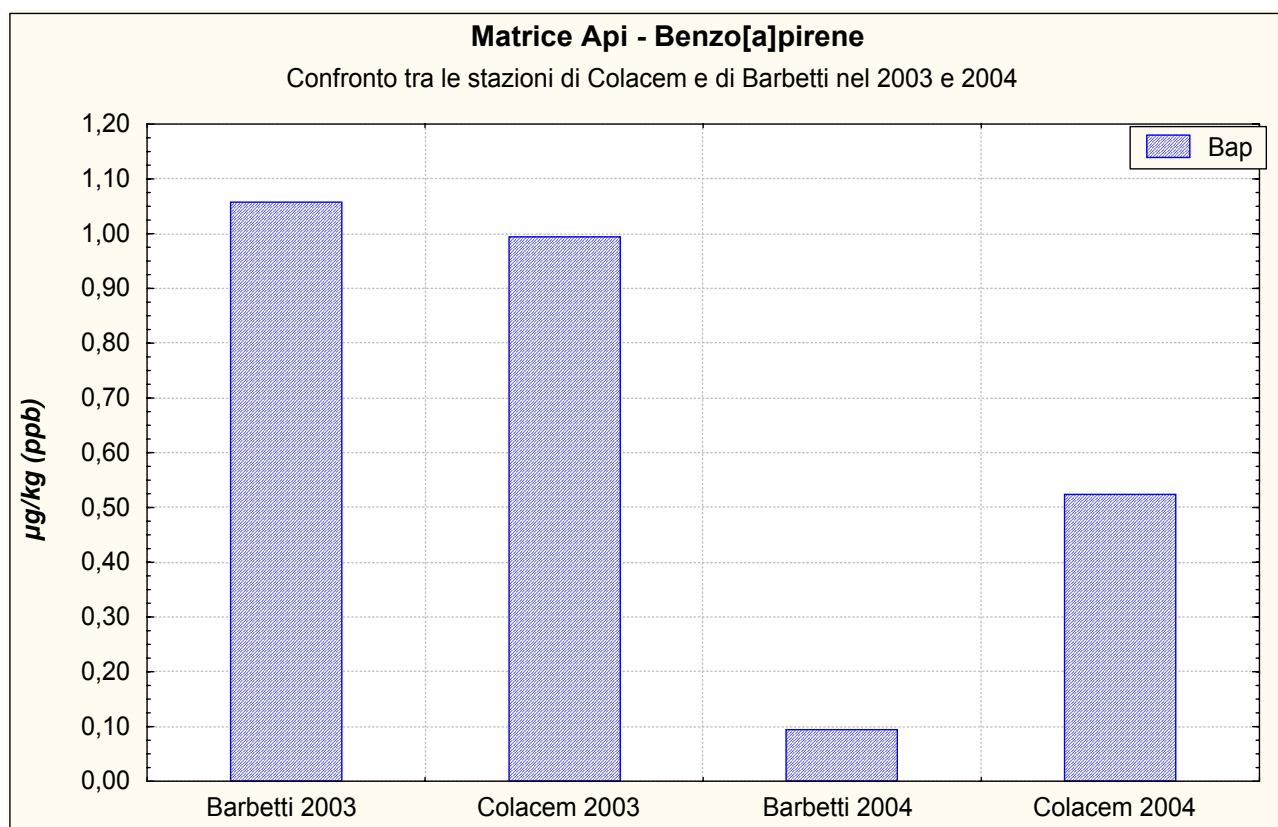


fig. 126

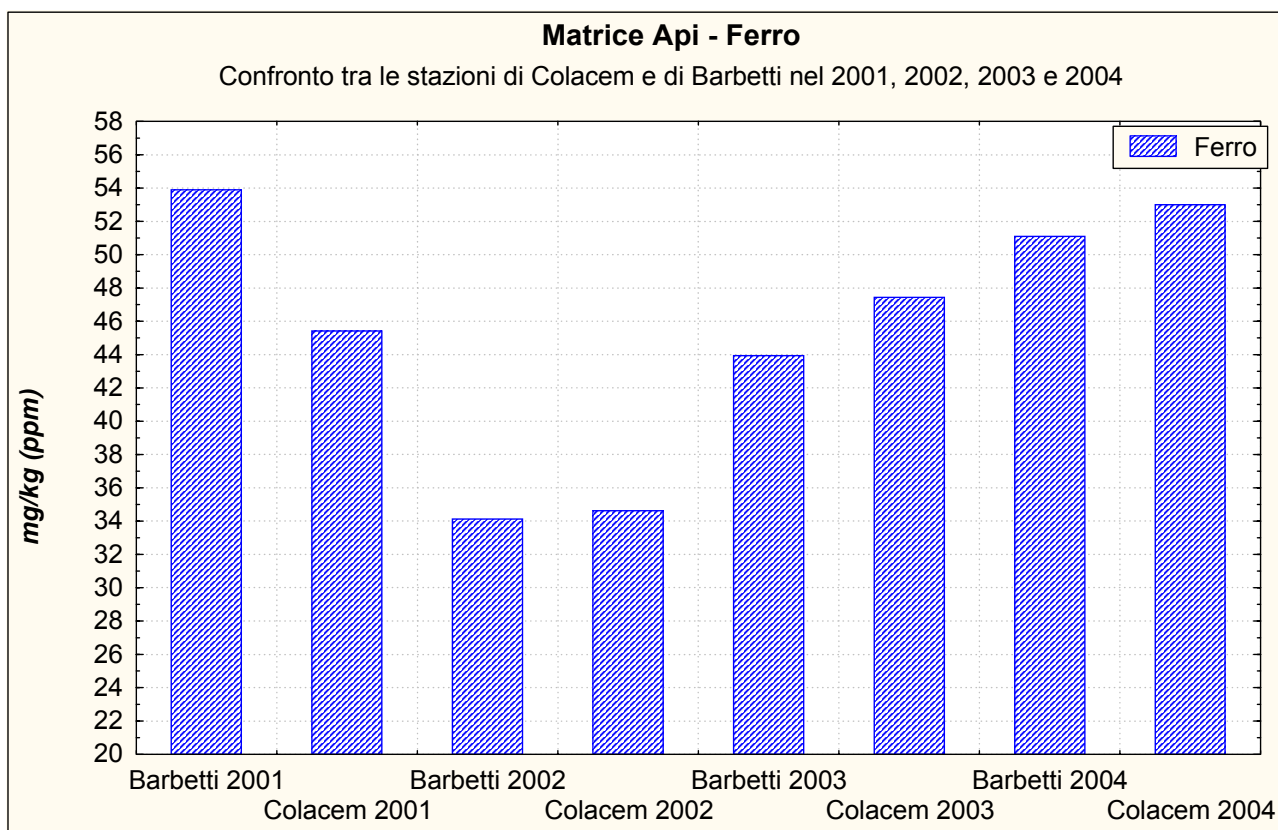


fig. 127

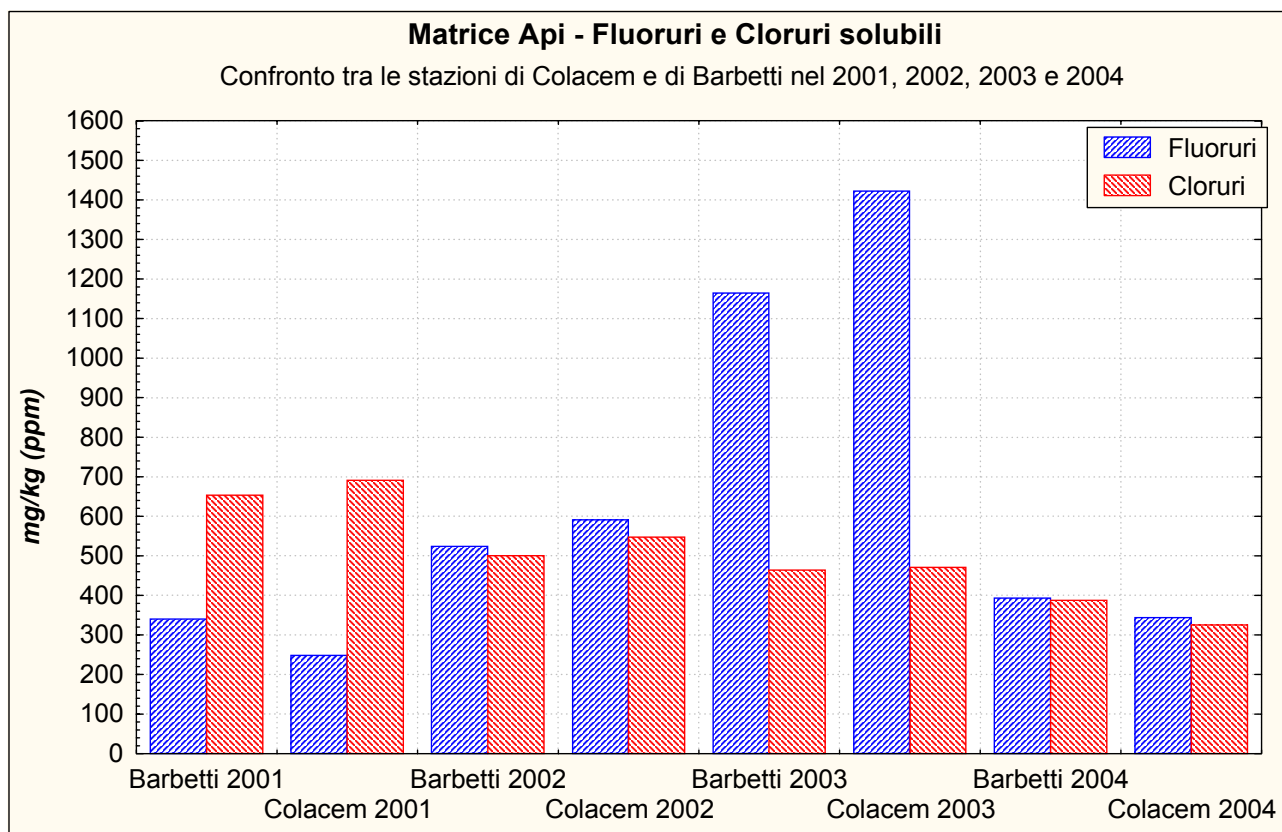


fig. 128

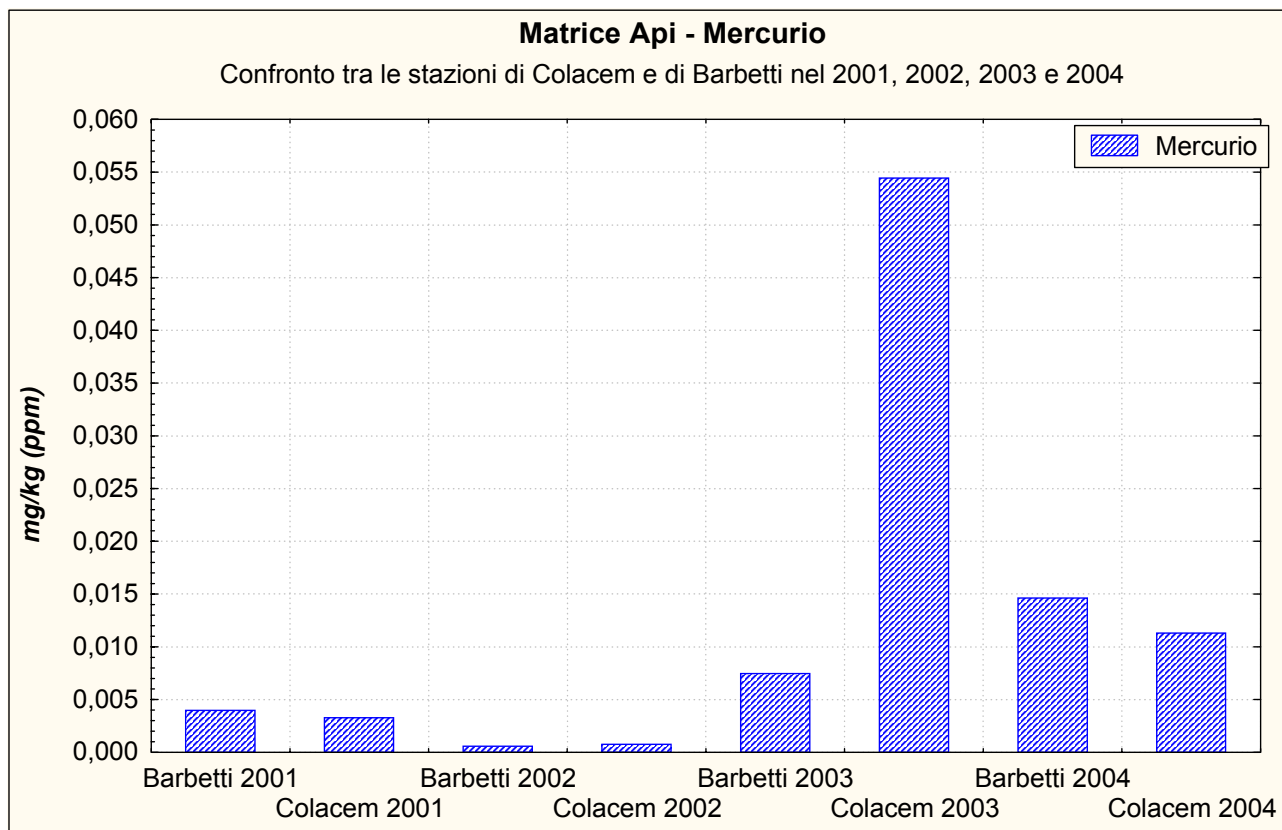


fig. 129

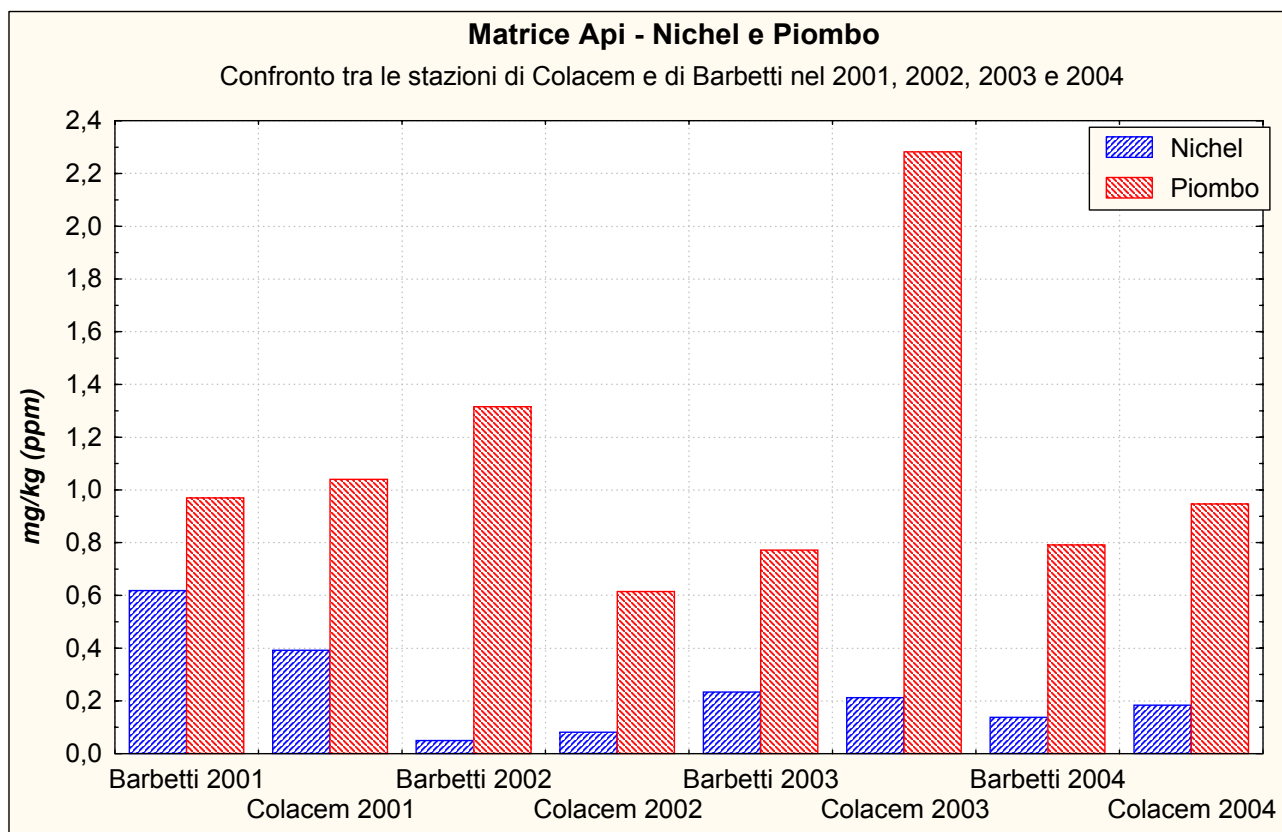


fig. 130

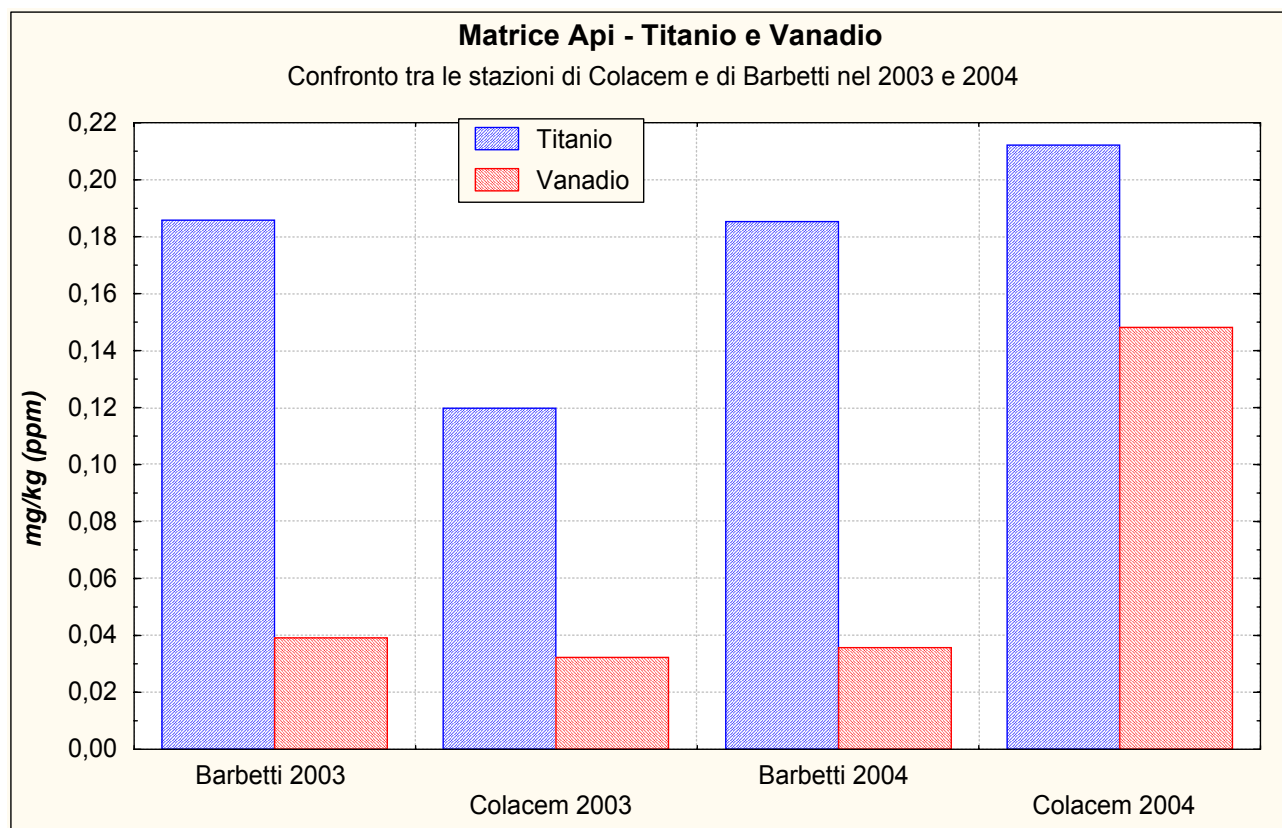


fig. 131

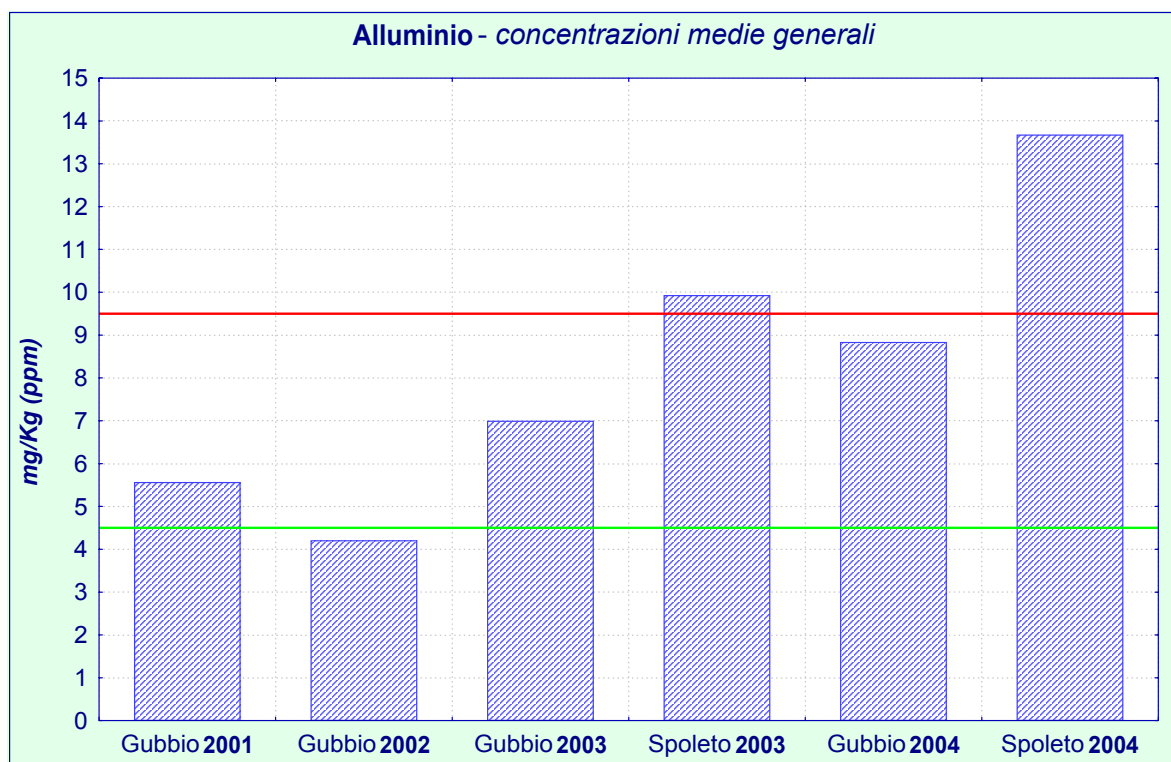


fig. 132

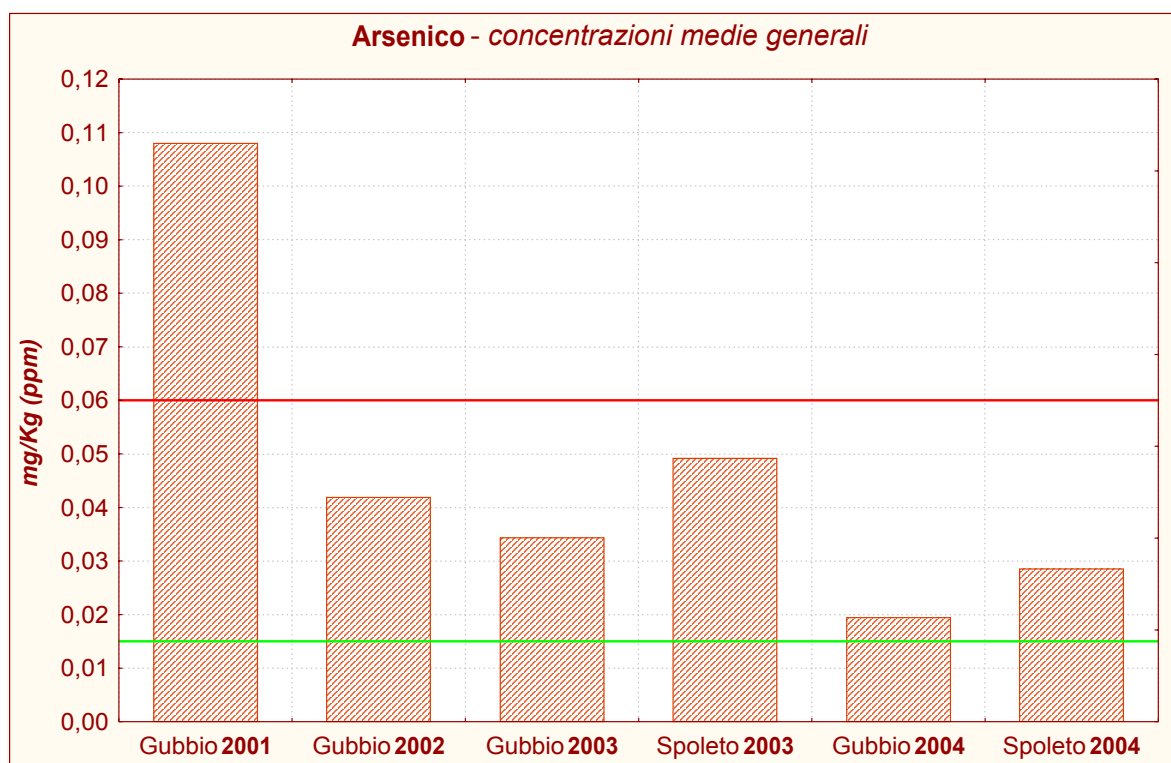


fig. 133

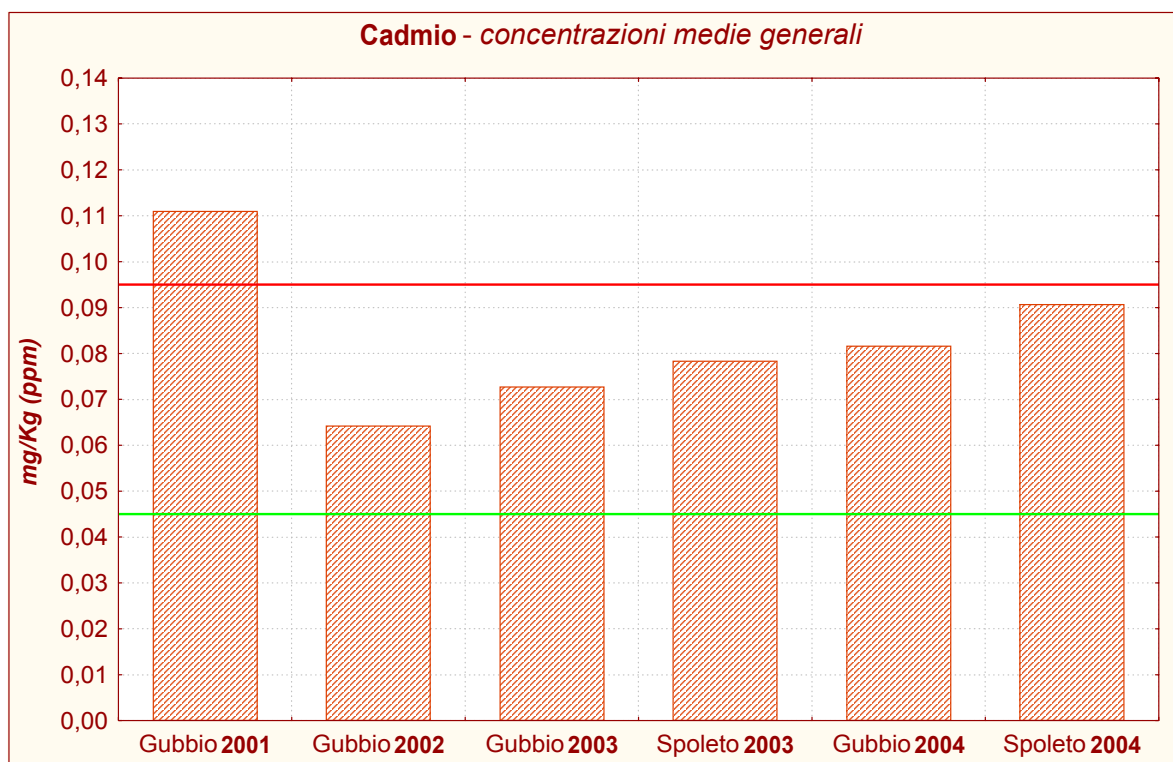


fig. 134

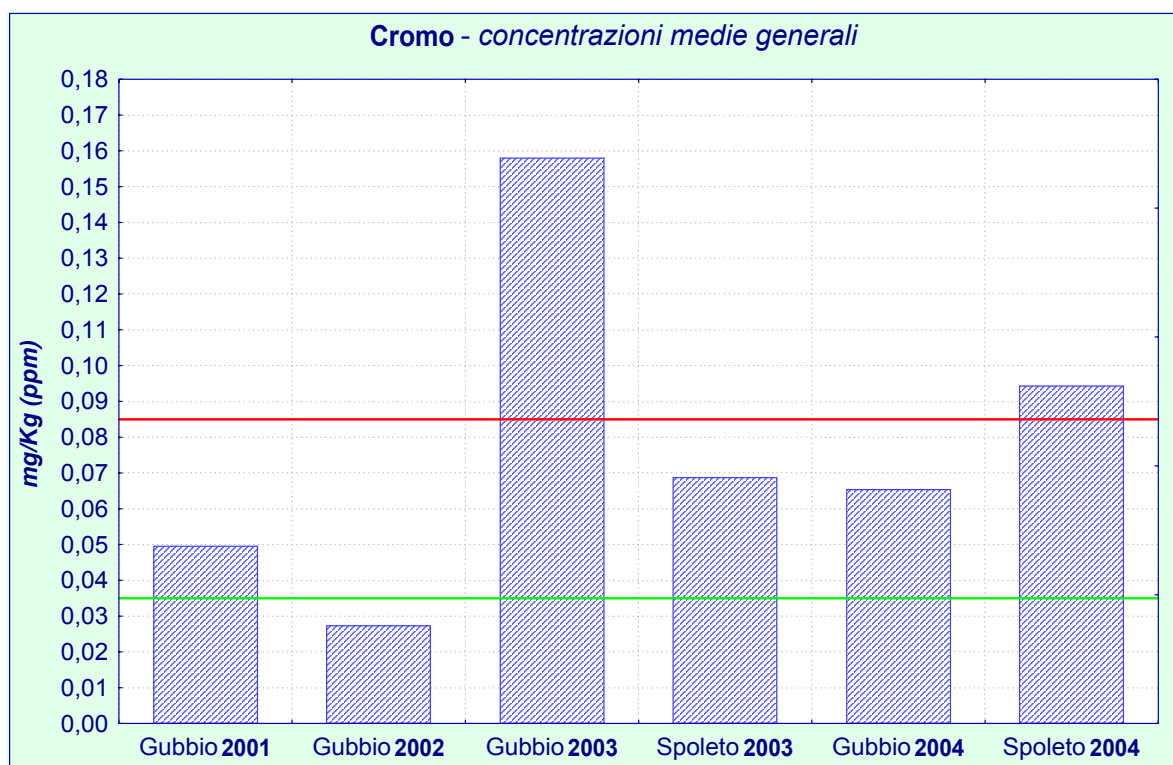


fig. 135



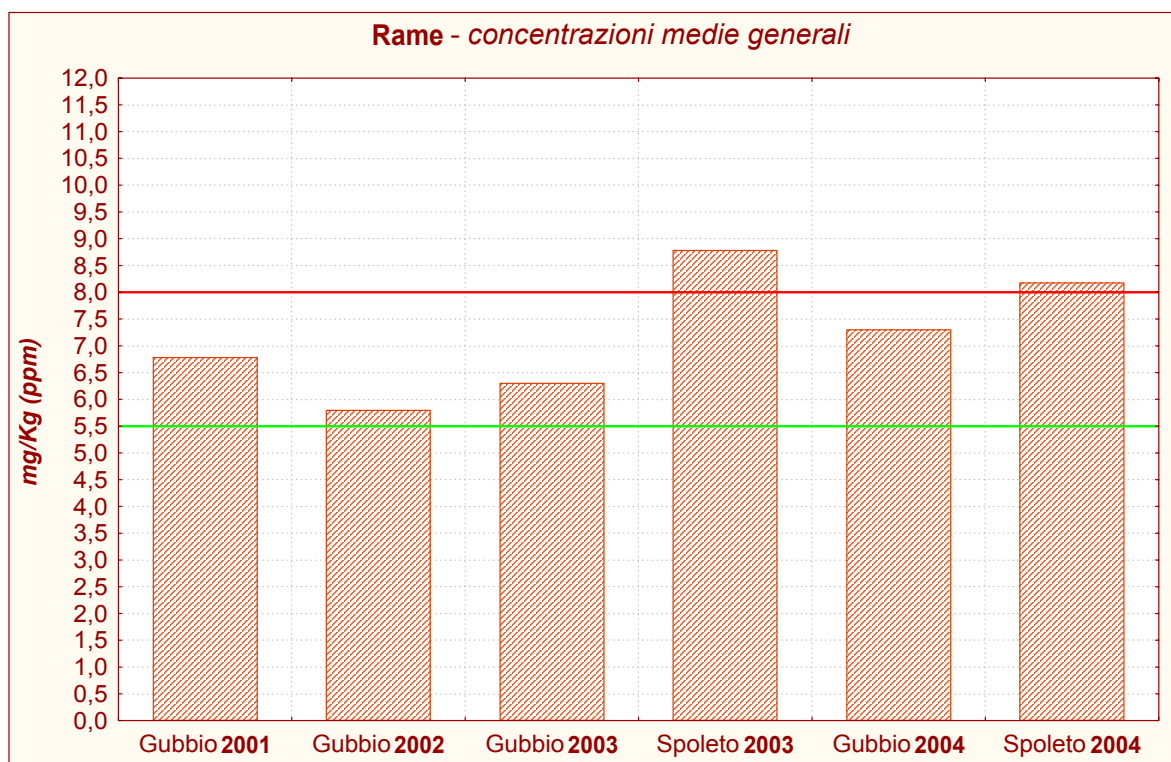


fig. 136

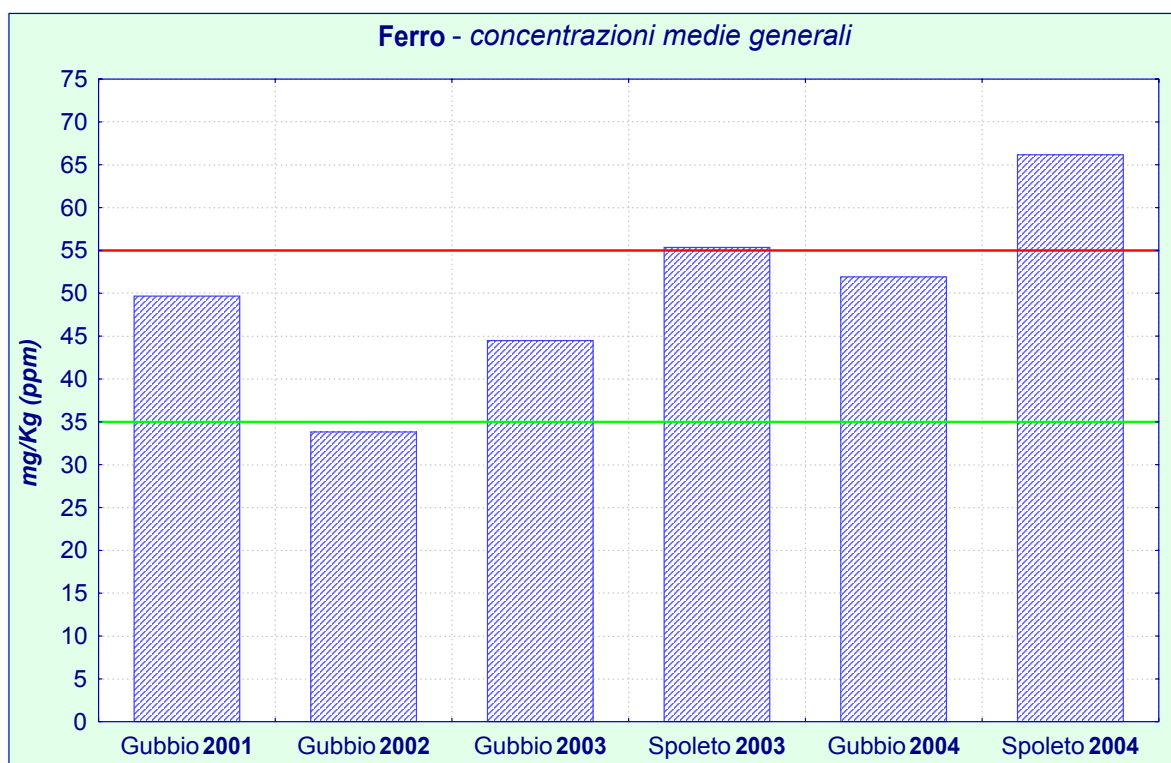


fig. 137

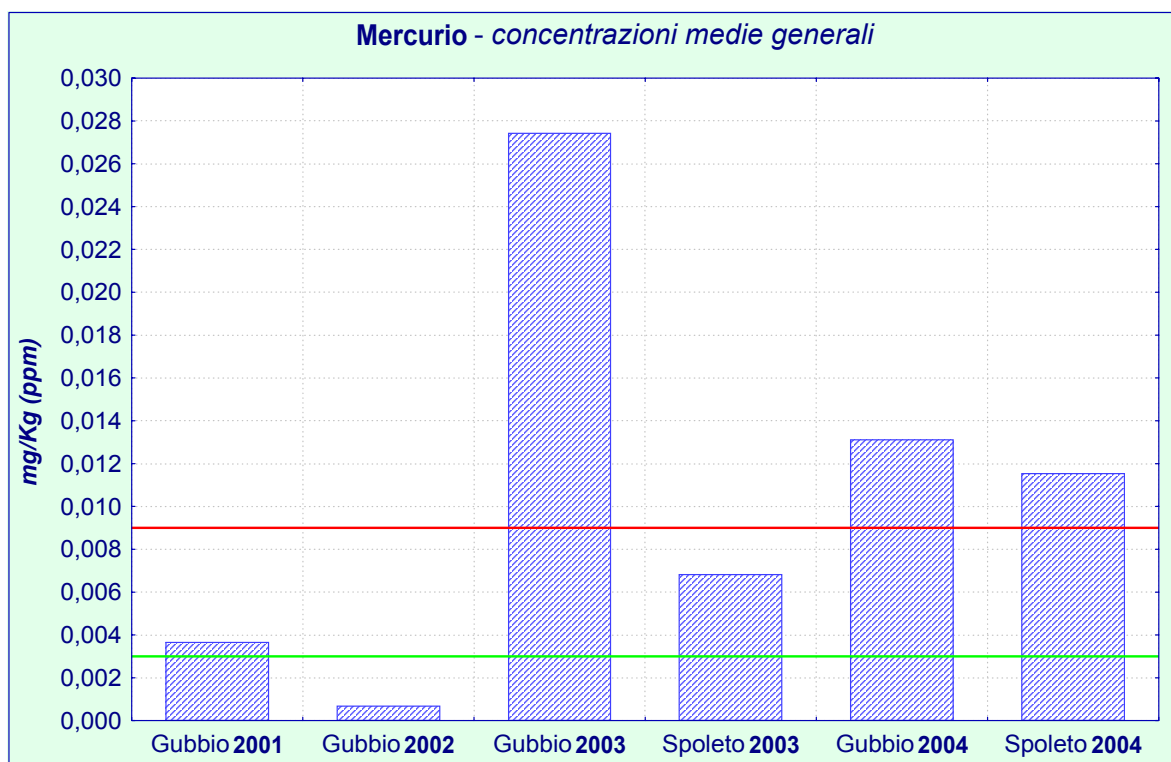


fig. 138

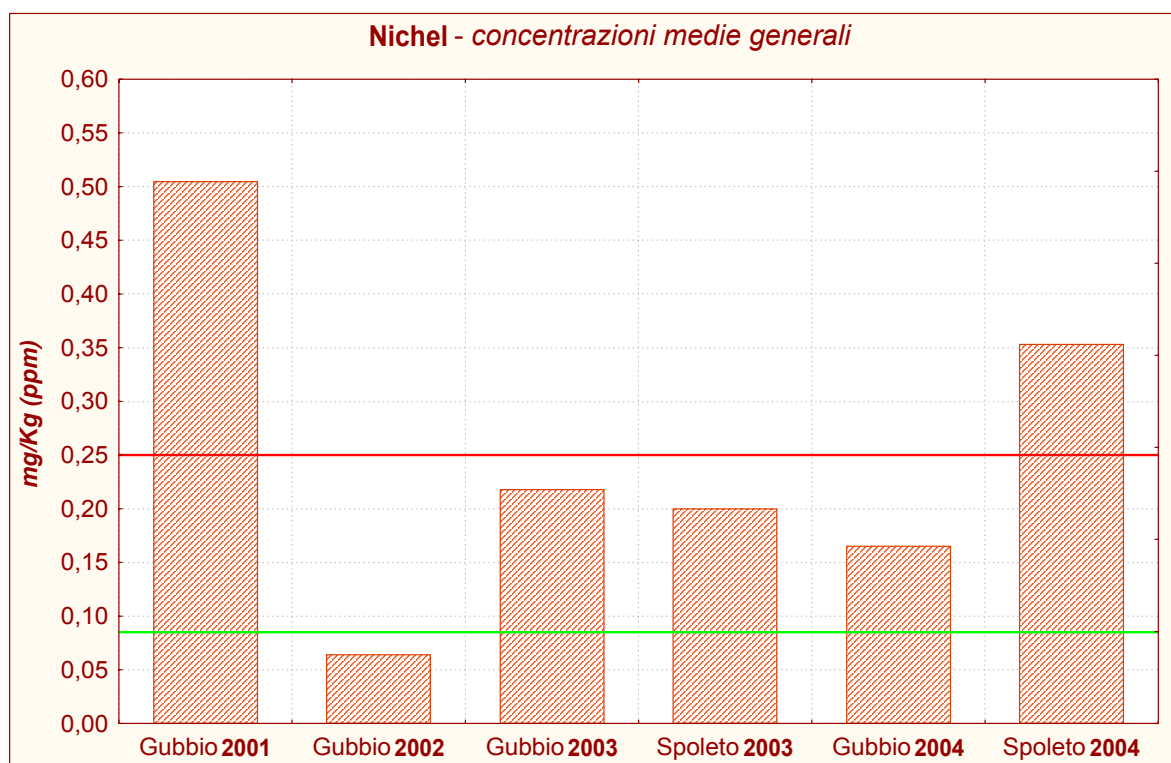


fig. 139

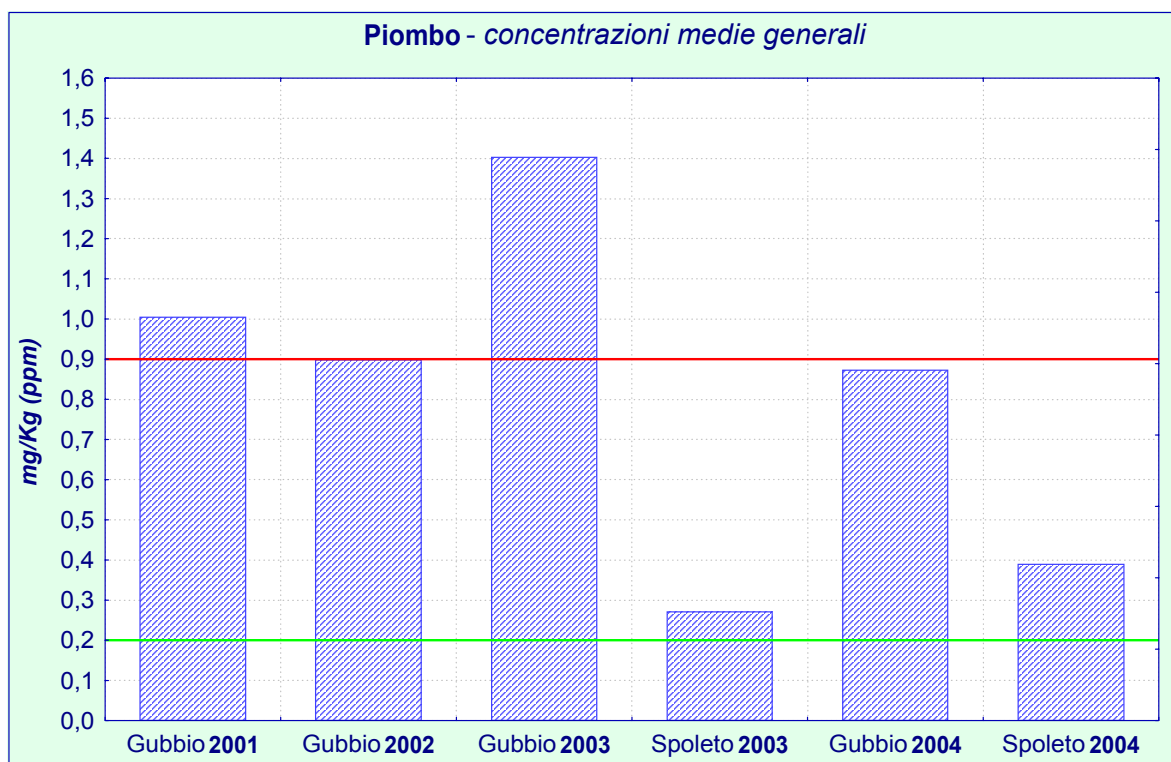


fig. 140

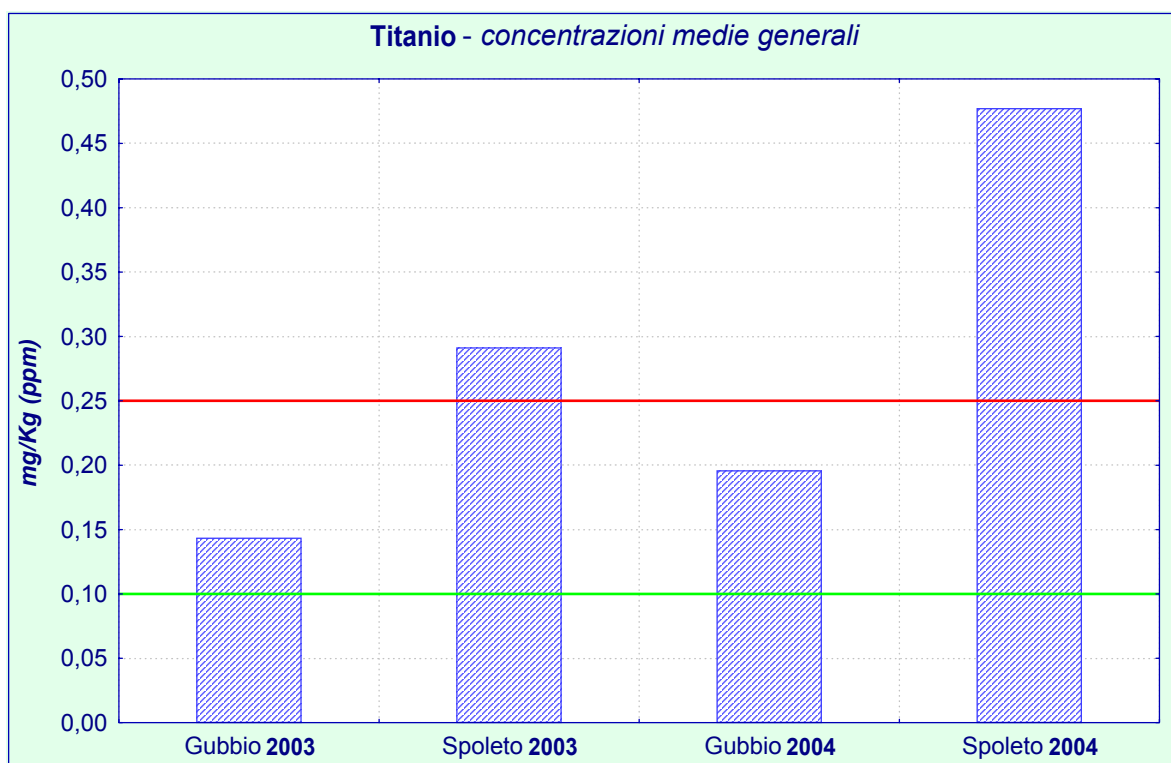


fig. 141

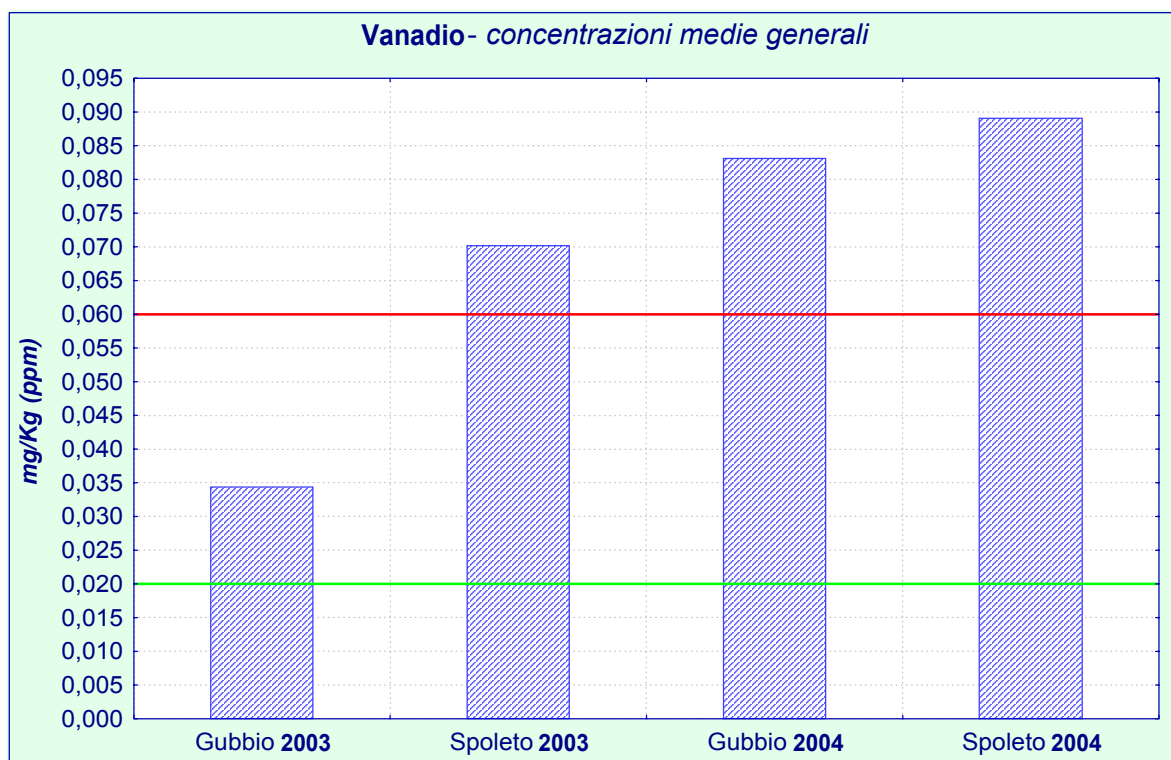


fig. 142

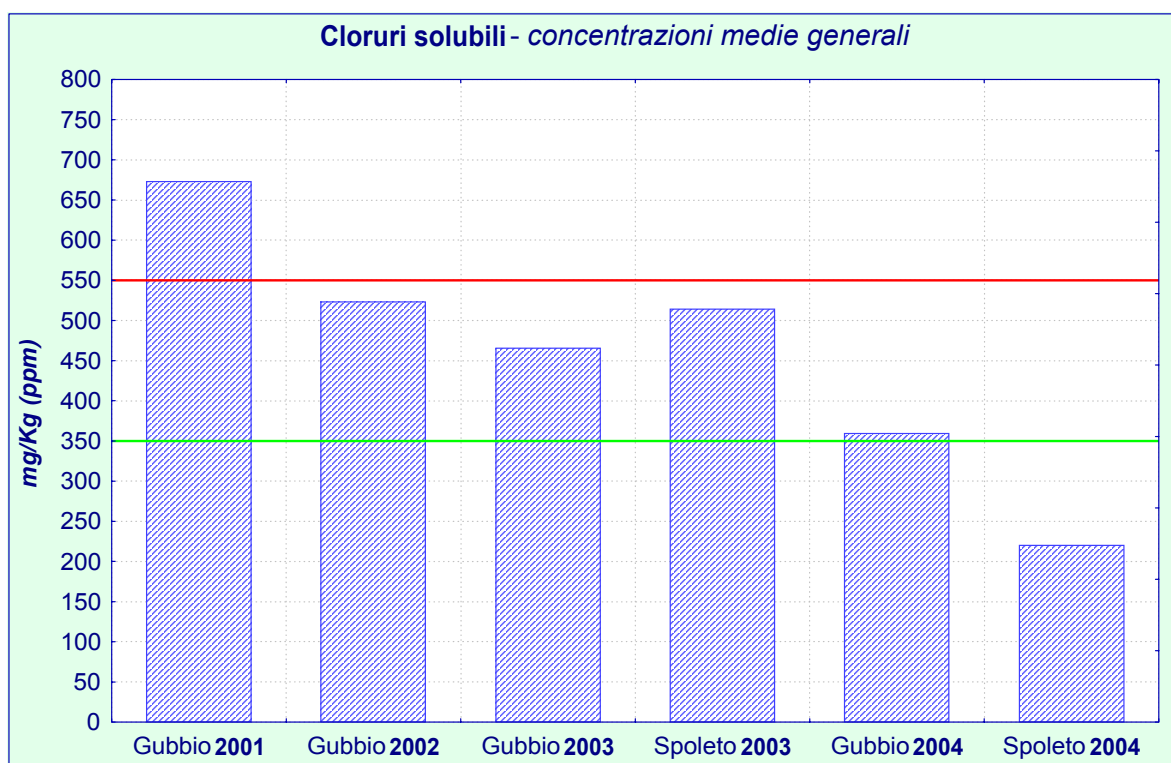


fig. 143

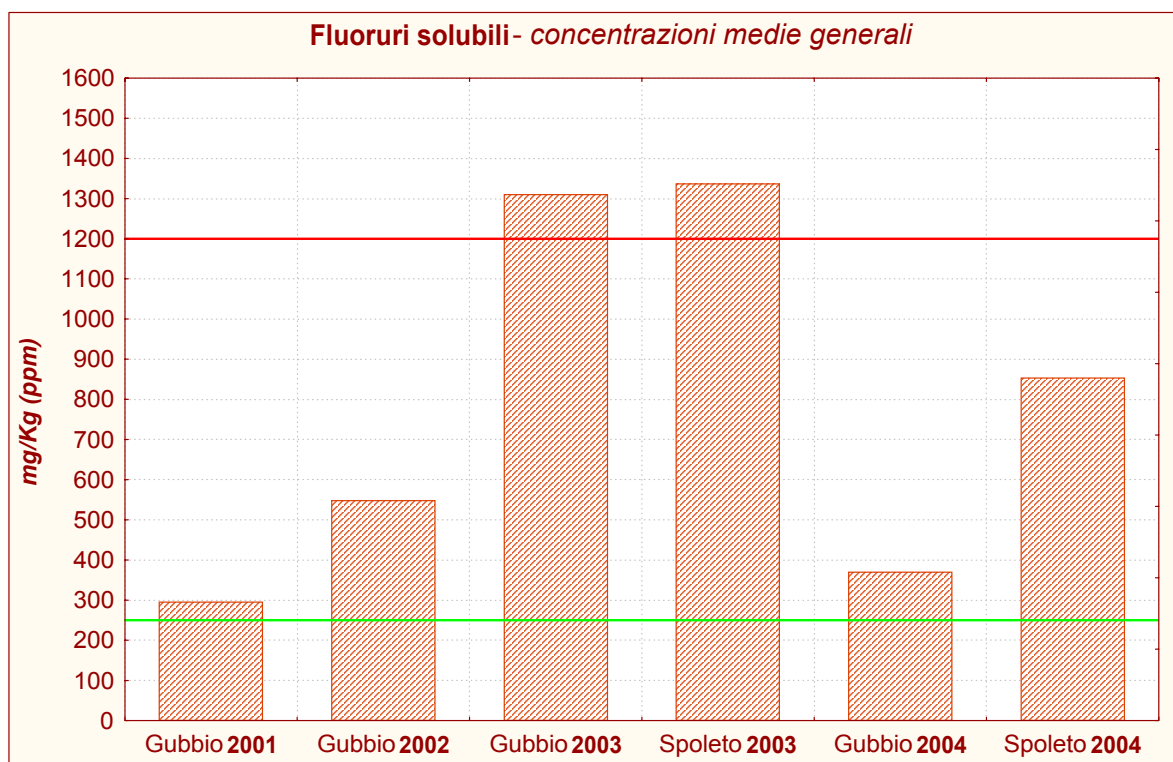


fig. 144

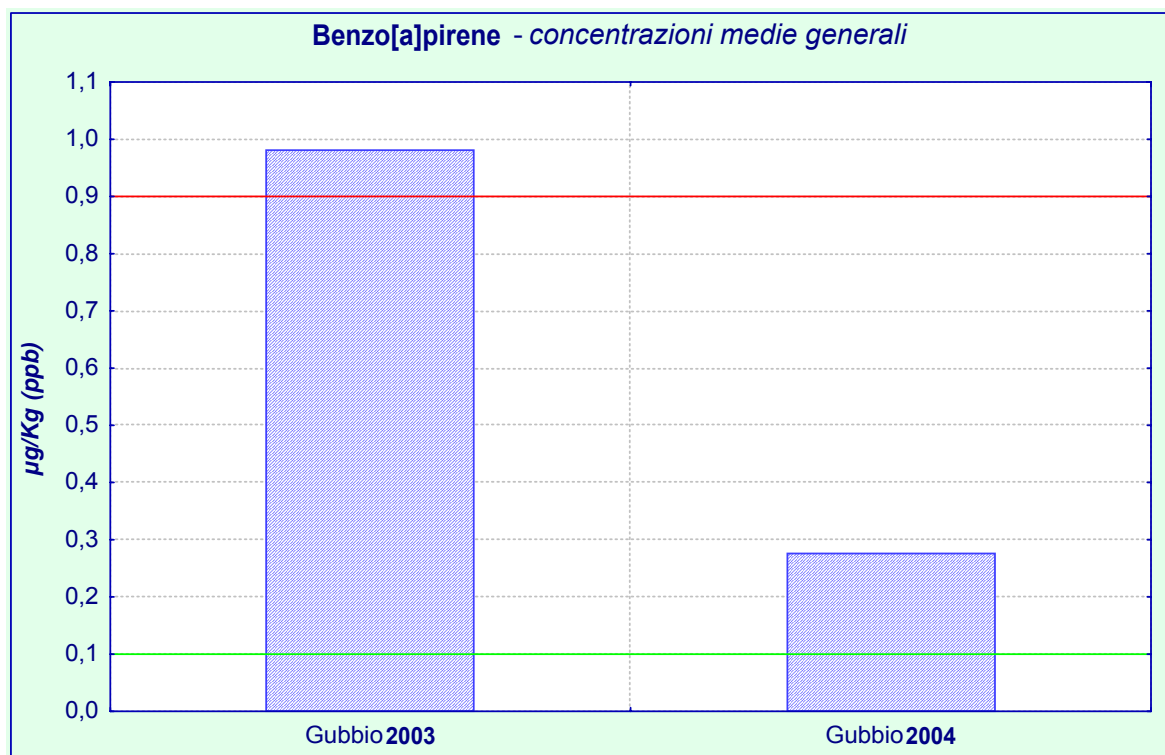


fig. 145

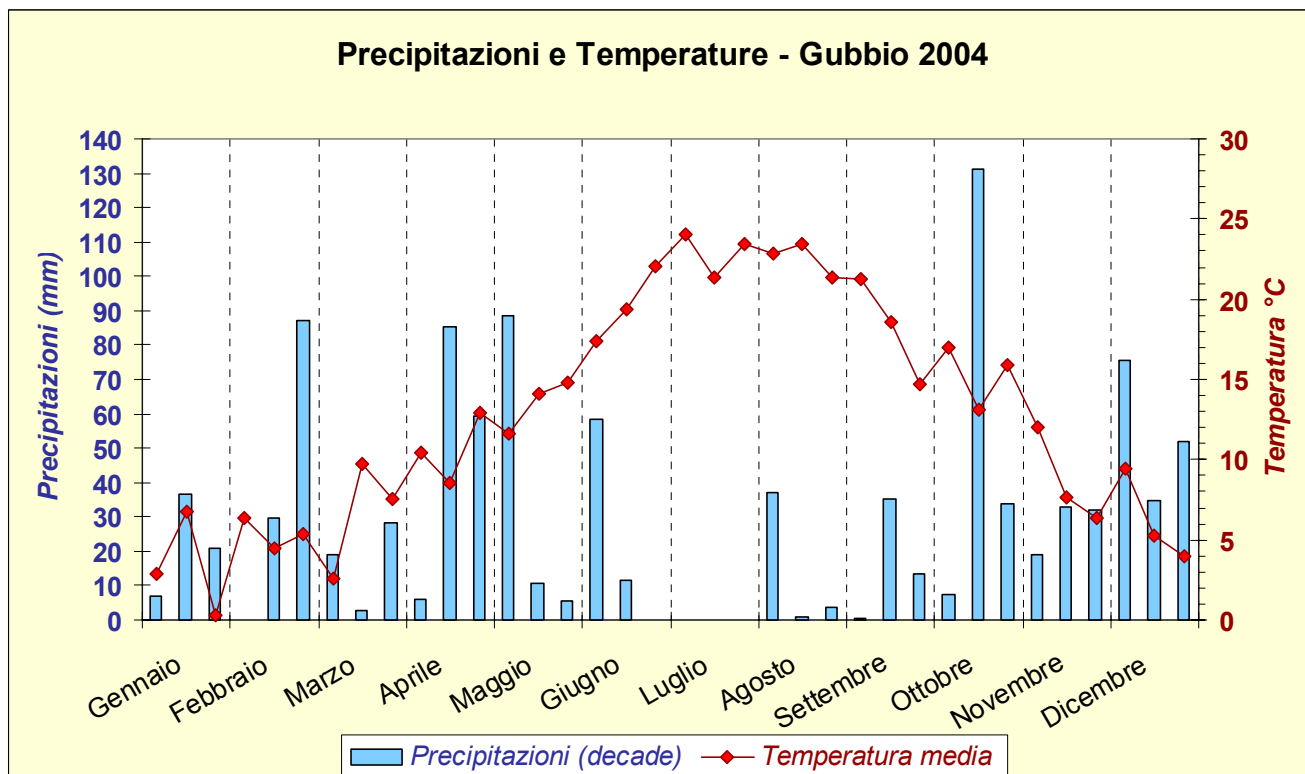


fig. 146

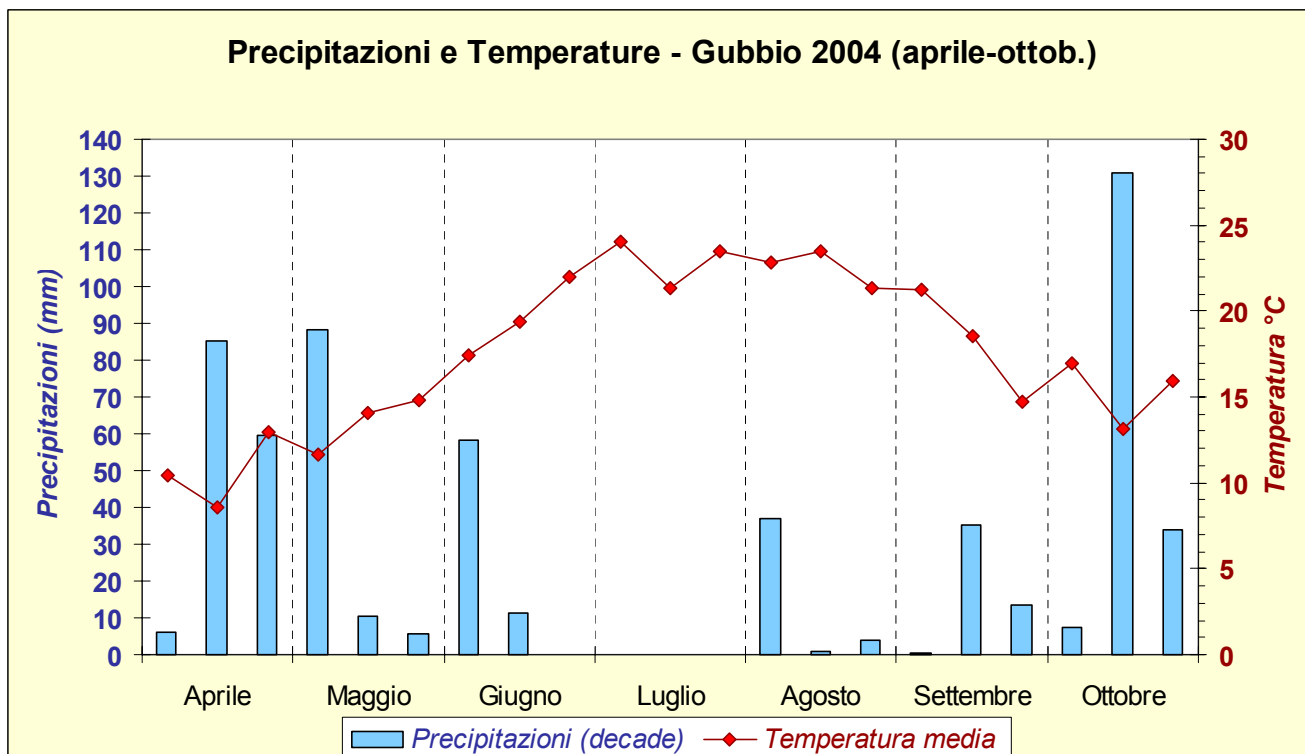


fig. 147

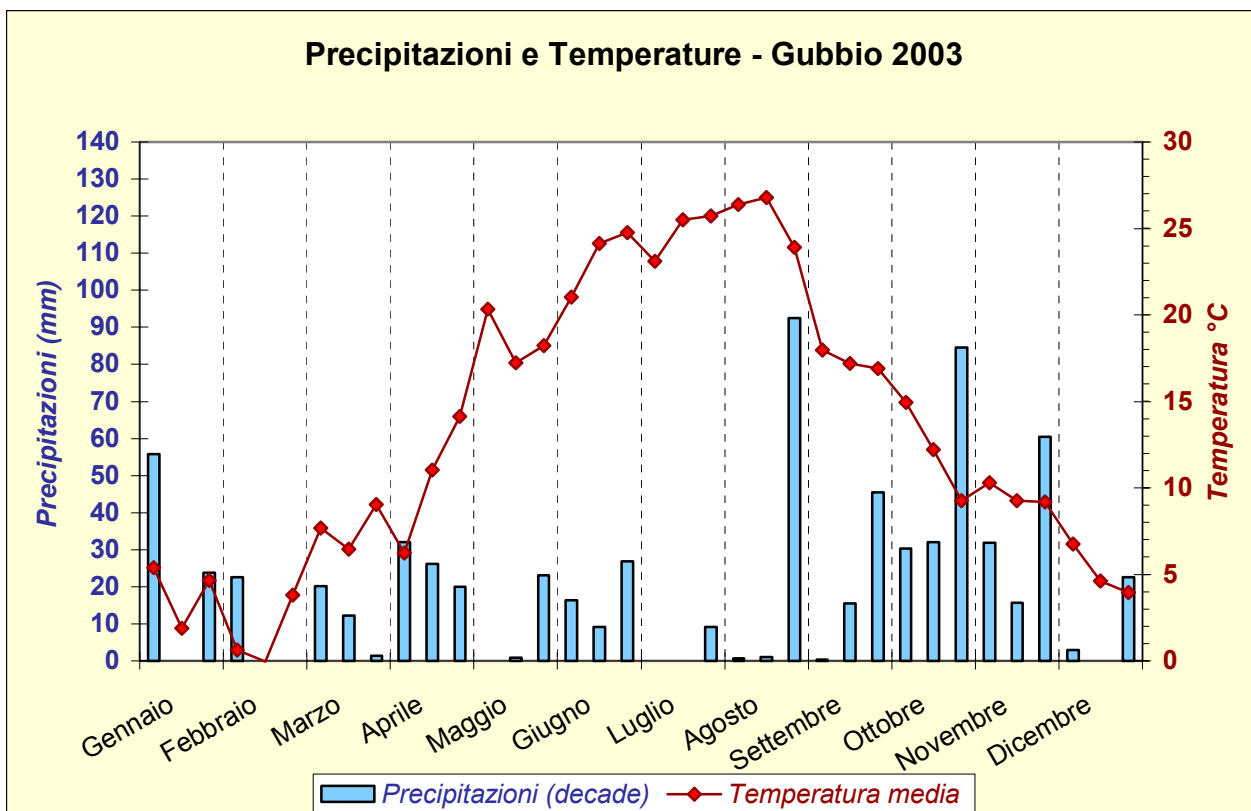


fig. 148

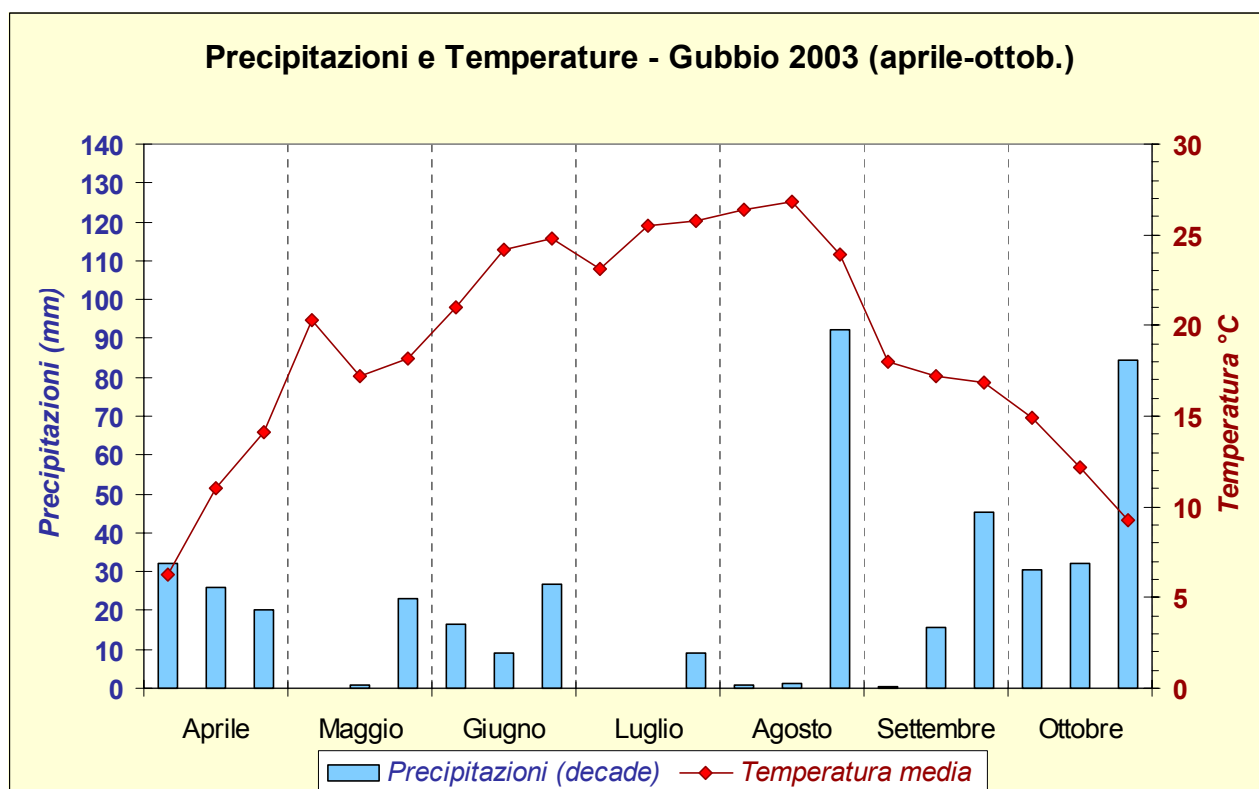


fig. 149

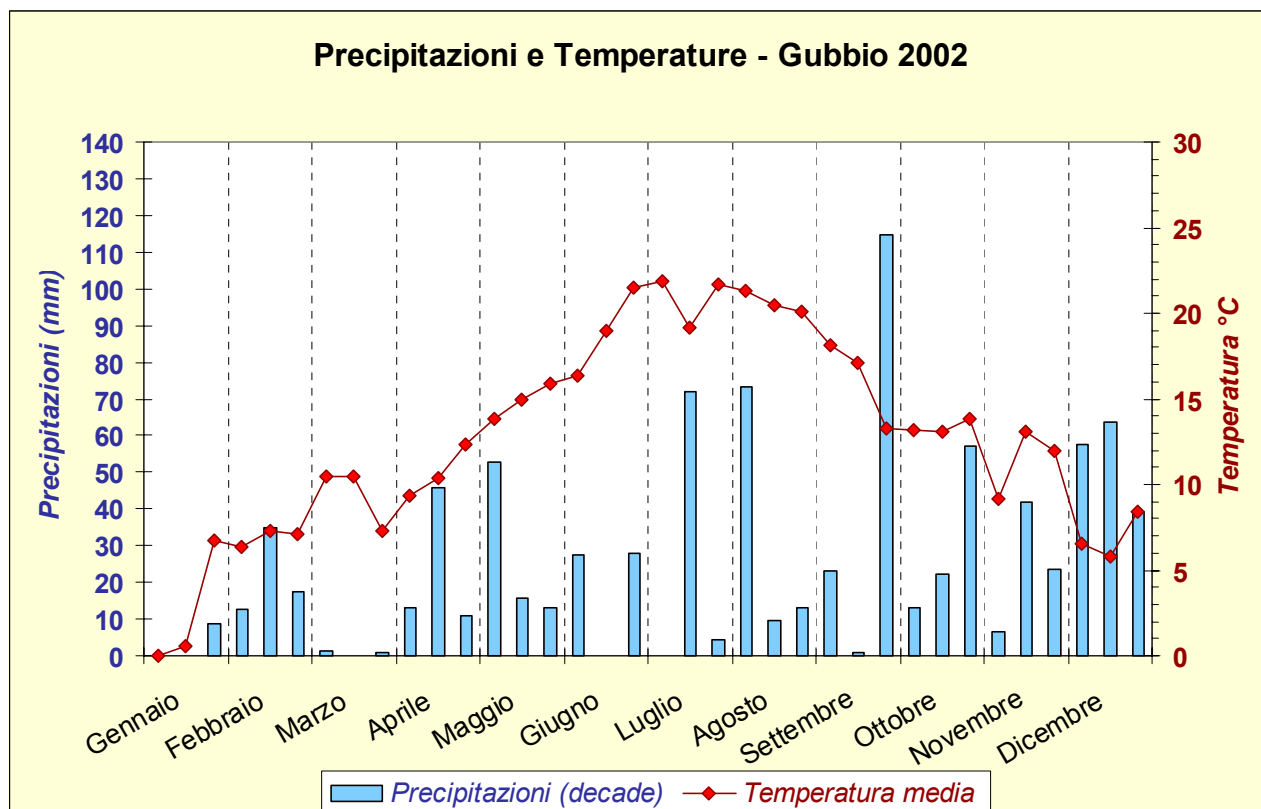


fig. 150

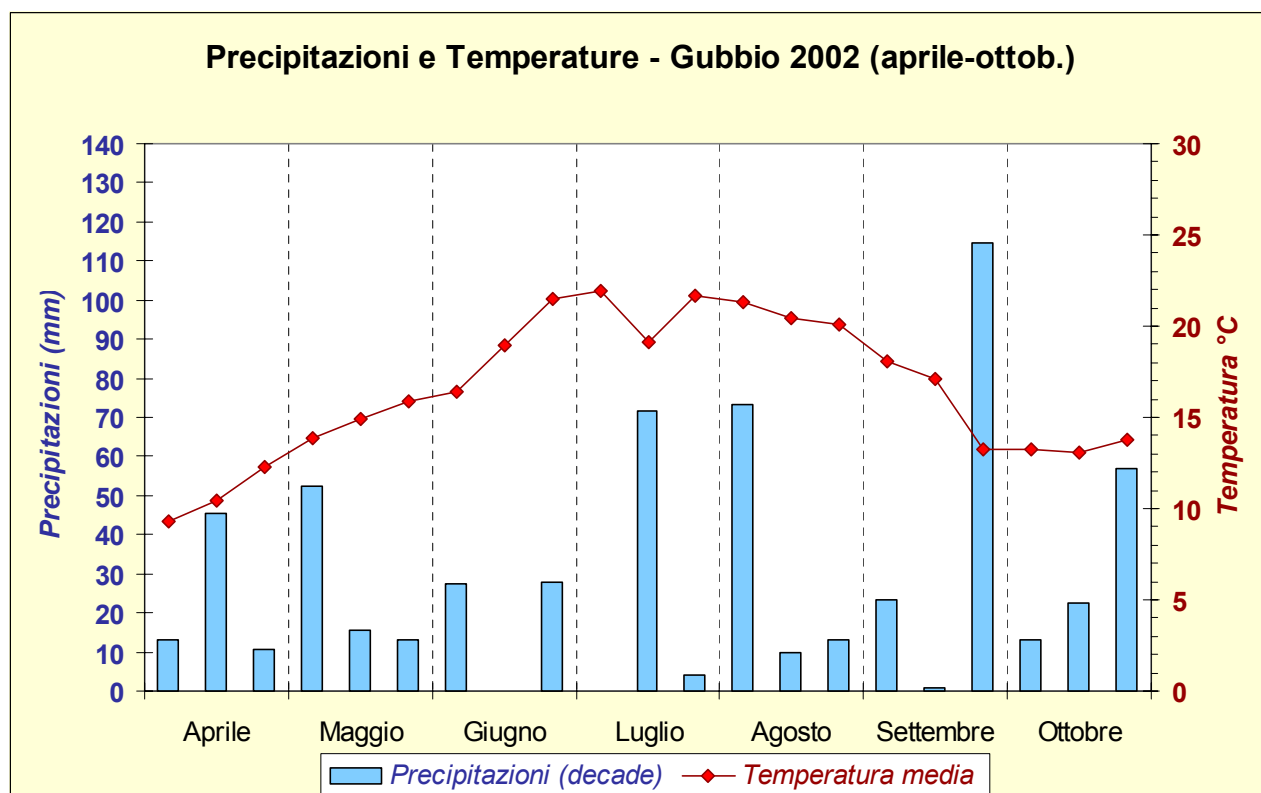


fig. 151



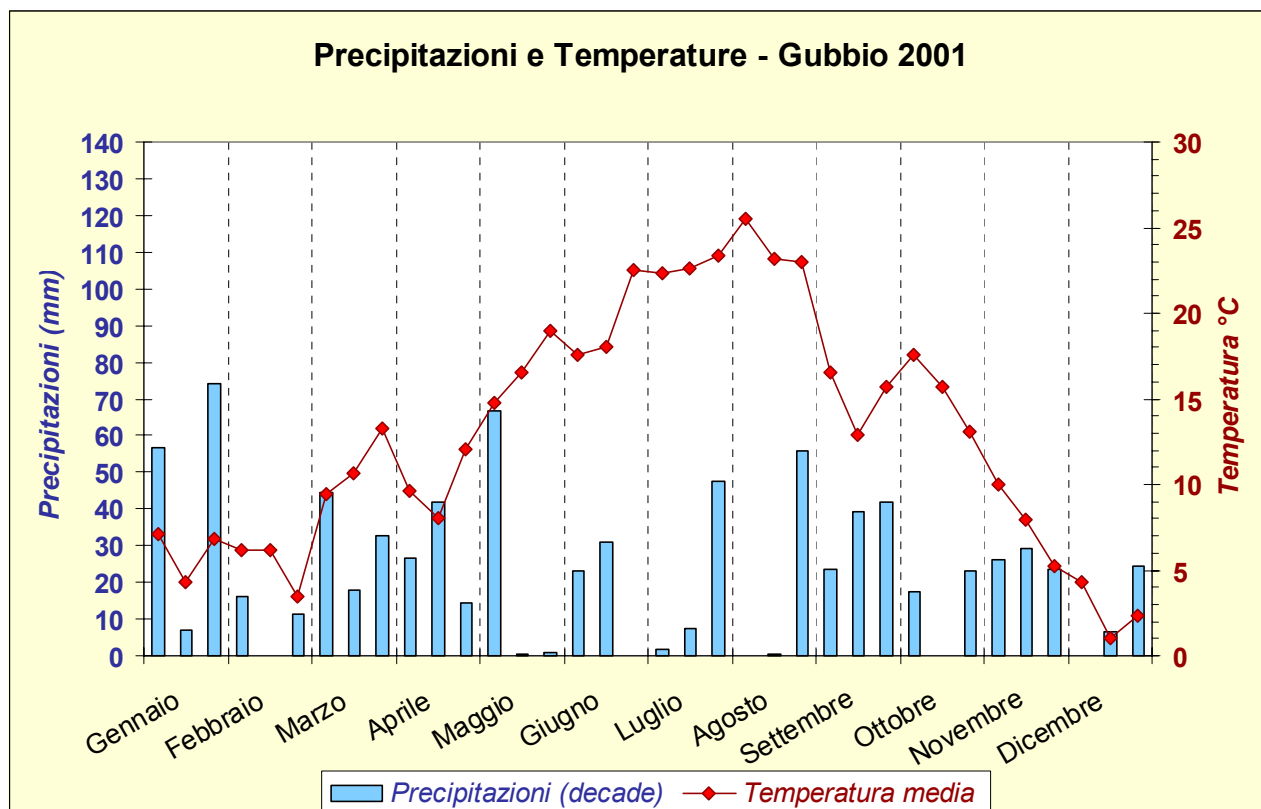


fig. 152

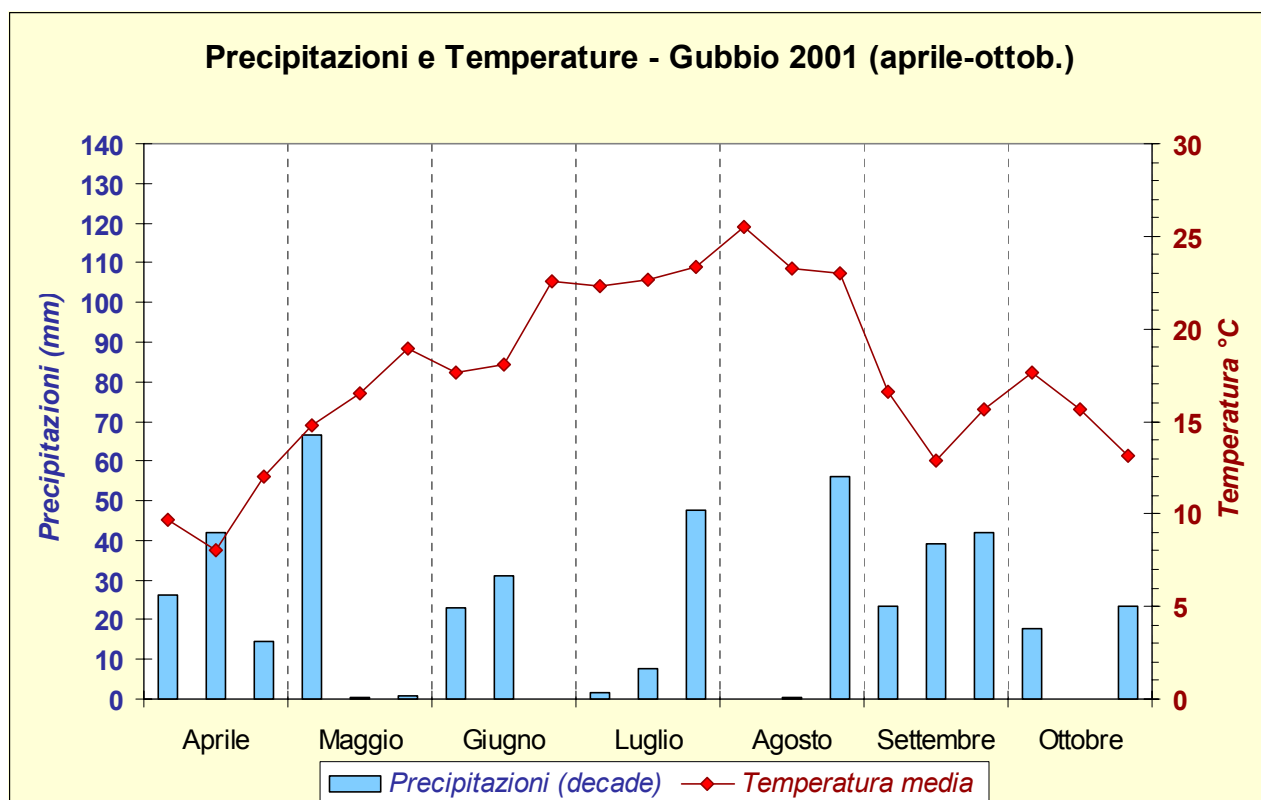


fig. 153

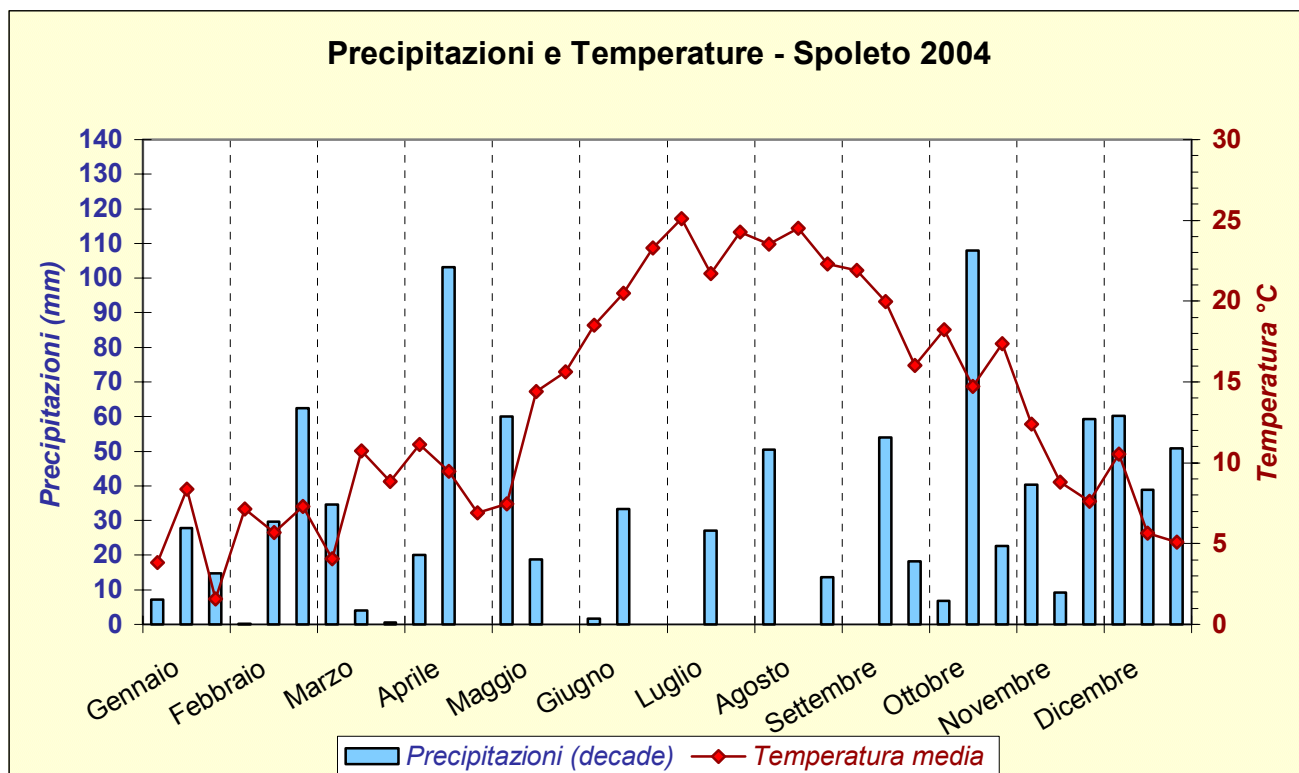


fig. 154

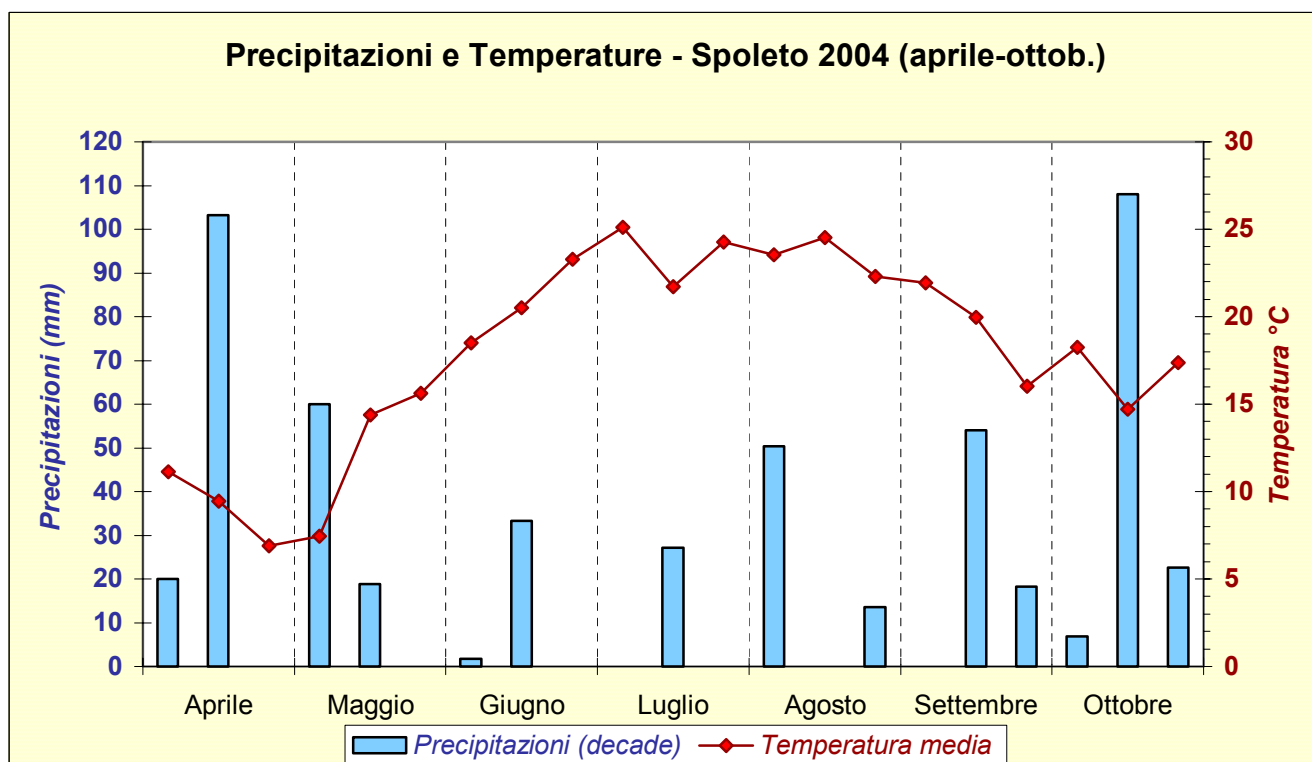
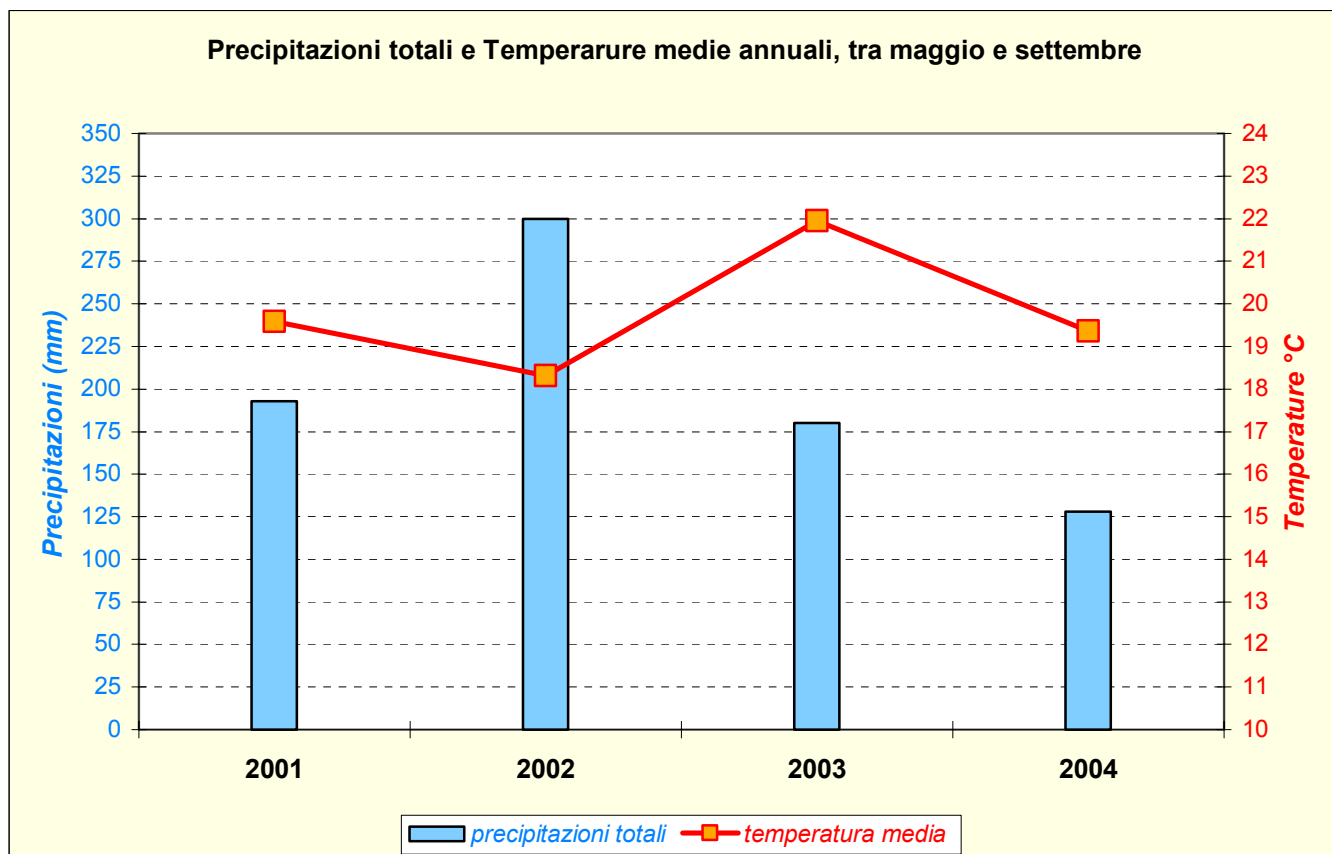
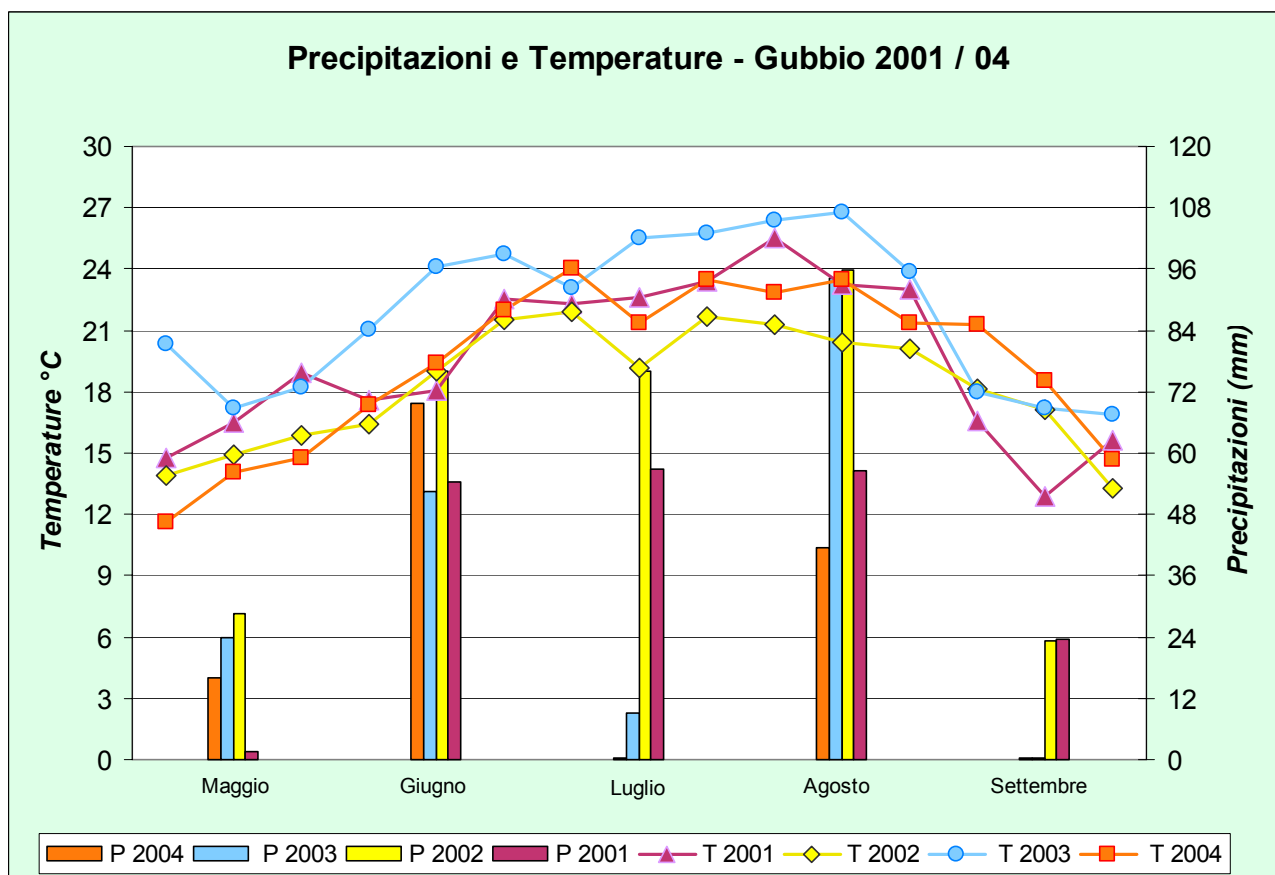


fig. 155



## Gubbio - 2001

*Precipitazioni atmosferiche, da maggio a settembre*

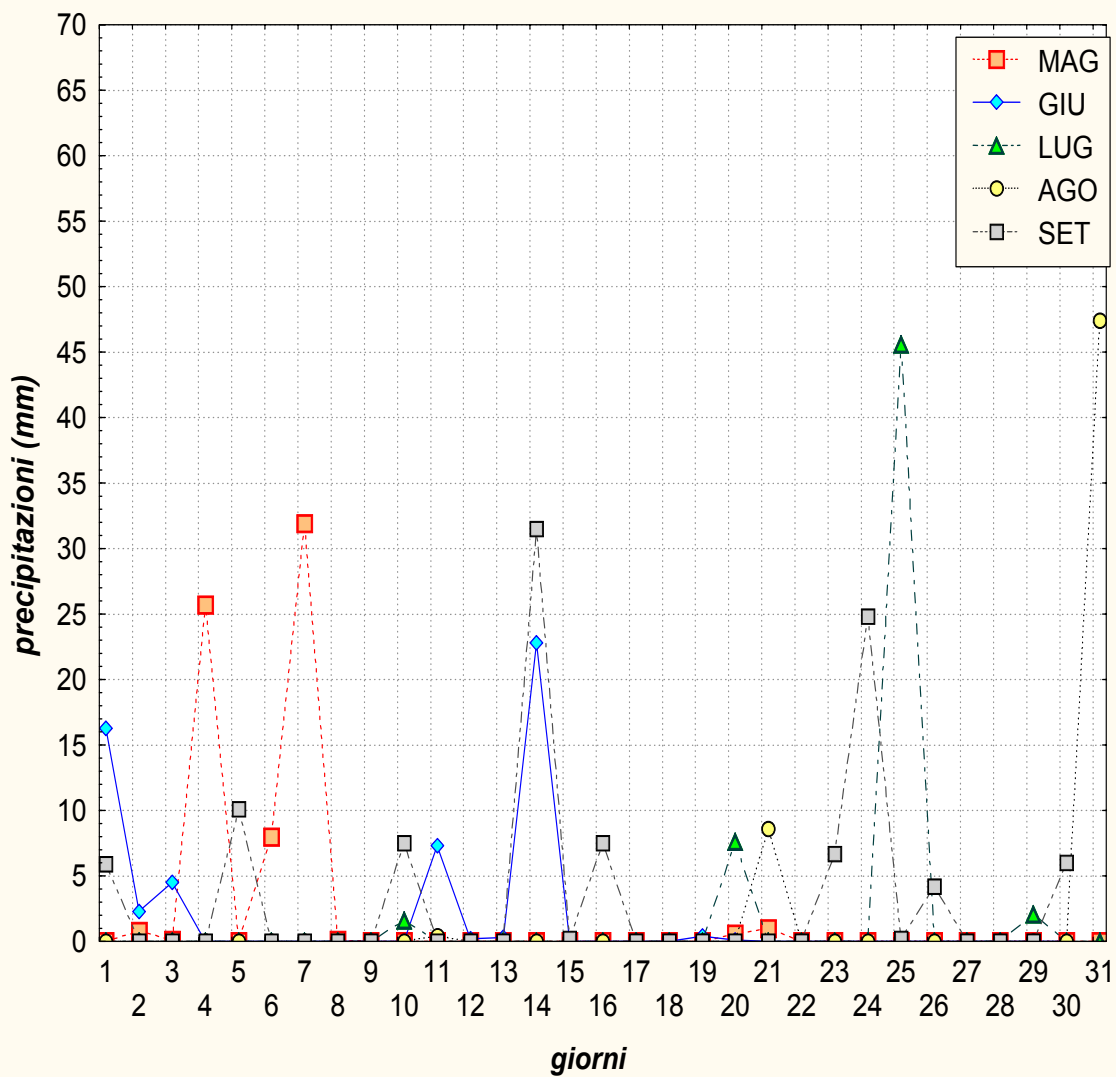


fig. 158

## Gubbio - 2002

*Precipitazioni atmosferiche, da maggio a settembre*

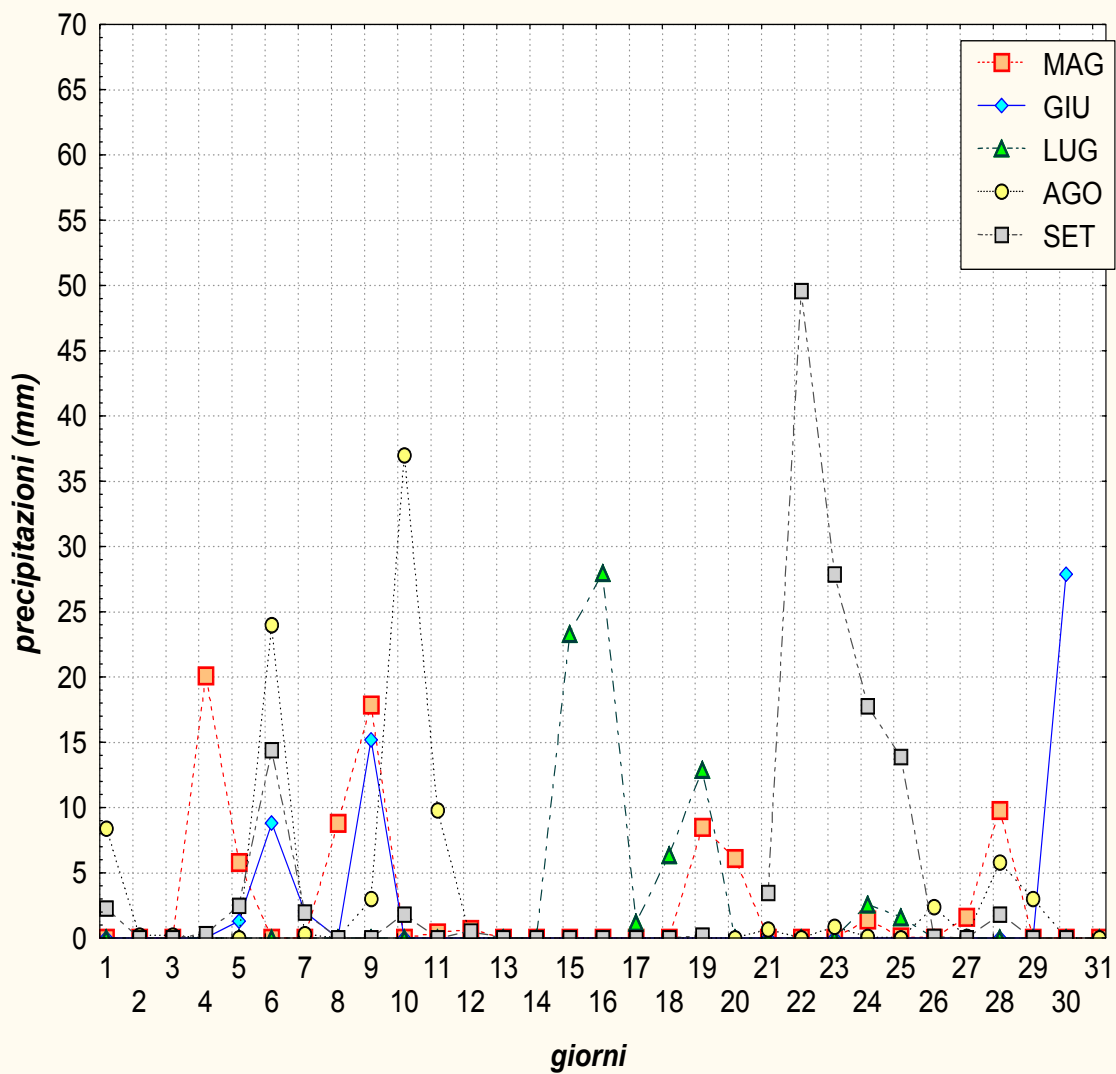


fig. 159

## Gubbio - 2003

*Precipitazioni atmosferiche, da maggio a settembre*

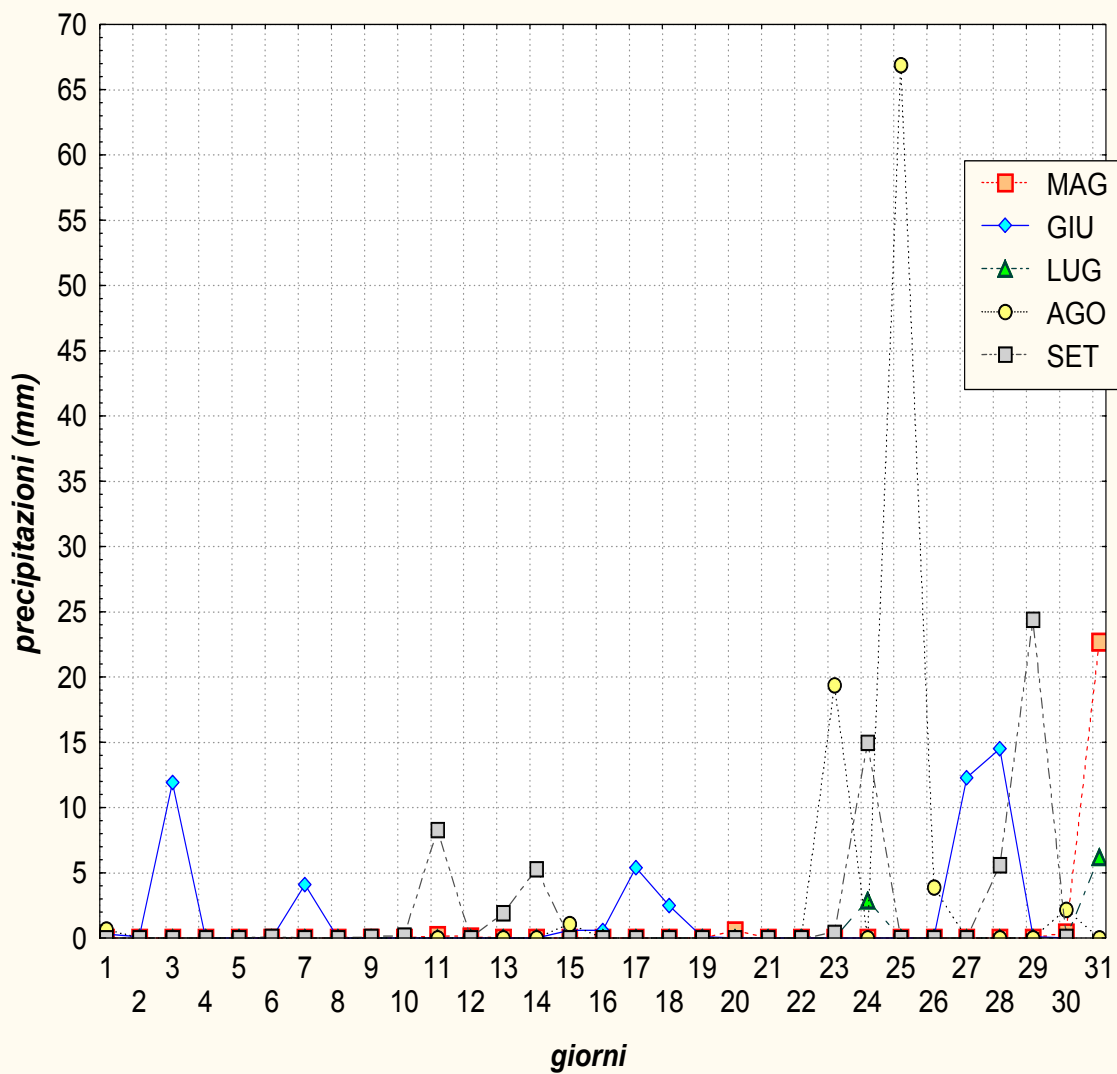


fig. 160

## Gubbio - 2004

*Precipitazioni atmosferiche, da maggio a settembre*

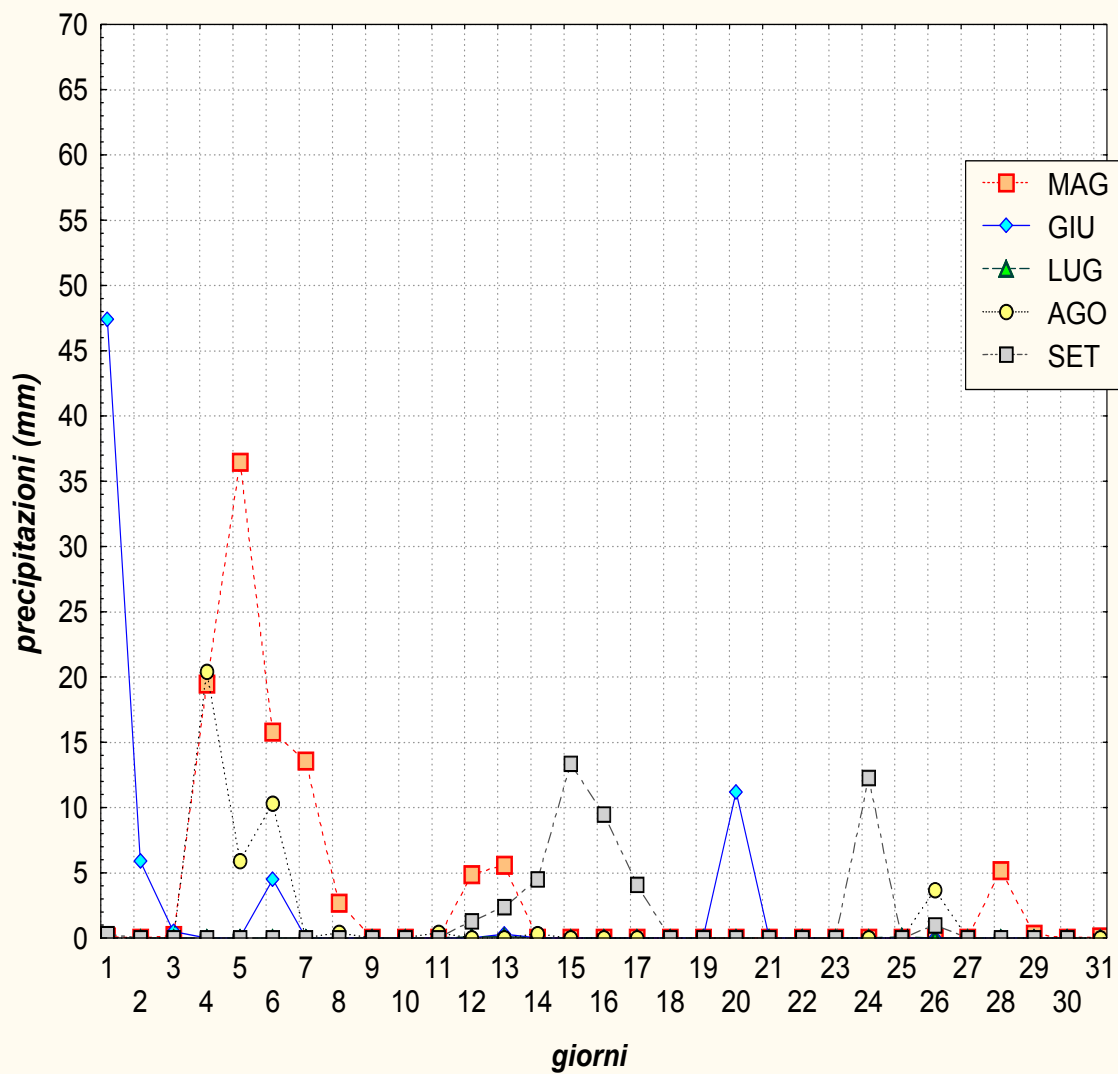
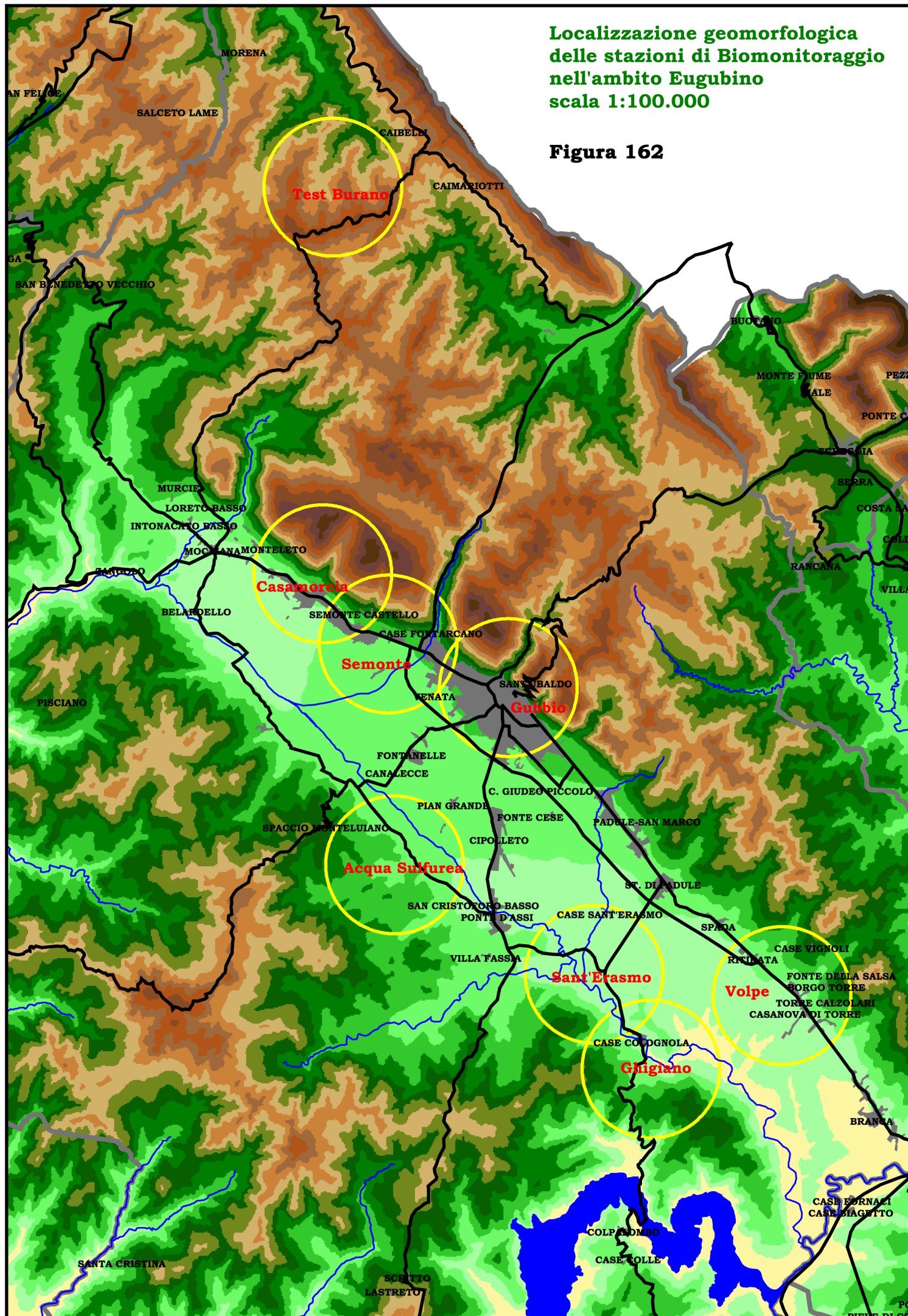


fig. 161

**Localizzazione geomorfologica  
delle stazioni di Biomonitoraggio  
nell'ambito Eugubino  
scala 1:100.000**

**Figura 162**





Tabelle

Valori di riferimento alto e basso relativi al territorio eugubino tra il 2001 ed il 2002, espressi in <i>mg/kg</i>												
Valori di riferimento:	Fluoruri solubili	Cloruri solubili	Solfati solubili	Alluminio (Al)	Arsenico (As)	Cadmio (Cd)	Cromo (Cr)	Rame (Cu)	Ferro (Fe)	Mercurio (Hg)	Nichel (Ni)	Piombo (Pb)
alto	510	700	420	6,30	0,090	0,100	0,040	7,00	50	0,0025	0,30	1,30
basso	180	480	360	2,50	0,030	0,040	0,020	4,50	30	0,0005	0,05	0,20

Tab. 3

Valori di riferimento alto, medio e basso relativi al territorio Eugubino e dello Spolefino tra il 2001 ed il 2003, espressi in <i>mg/kg</i>																	
Valori di riferimento:	Fluoruri solubili	Cloruri solubili	Solfati 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)	Benzo[a] Pirene
alto	1370	610	420	8,60	0,060	0,090	0,085	8,00	55,0	0,0070	0,25	1,00	-	48,0	0,220	0,057	0,00125
medio	880	525	390	6,00	0,030	0,060	0,045	6,50	45,0	0,0040	0,15	0,40	0,00011	45,0	0,150	0,040	0,00060
basso	300	440	360	3,30	0,015	0,040	0,035	5,50	35,0	0,0020	0,08	0,20	-	39,0	0,090	0,020	0,00020

Tab. 4

Valori di riferimento alto e basso relativi al territorio Eugubino e dello Spolefino tra il 2001 ed il 2004, espressi in <i>mg/kg</i>																	
Valori di riferimento:	Fluoruri solubili	Cloruri solubili	Solfati 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)	Benzo[a] pirene
alto	1200	550	420	9,50	0,060	0,095	0,085	8,00	55	0,0090	0,250	0,90	0,0020	45	0,250	0,060	0,0009
medio	600	450	390	6,50	0,020	0,065	0,050	6,50	45	0,0060	0,150	0,40	-	40	0,150	0,040	0,0002
basso	250	350	360	4,50	0,015	0,045	0,035	5,50	35	0,0030	0,085	0,20	0,0001	35	0,100	0,020	0,0001

Tab. 5

<b>Fattore di arricchimento calcolato in tutte le stazioni di monitoraggio - Gubbio 2002</b>											
Stazioni	Fluoruri solubili	Cloruri solubili	Solfati solubili	Arsenico (As)	Cadmio (Cd)	Cromo (Cr)	Rame (Cu)	Ferro (Fe)	Mercurio (Hg)	Nichel (Ni)	Piombo (Pb)
<i>Semonte</i>	1677868	638666	75947	170	874	5	641	16	36	12	107
<i>Casamorcìa</i>	1551182	398514	101050	86	417	8	617	23	21	5	49
<i>Acqua Sulfurea</i>	1111222	203723	57012	50	799	4	15	12	29	8	539
<i>Ghigiano</i>	648353	384389	102805	38	845	3	942	10	49	4	78
<i>Sant'Erasmo</i>	932845	469539	177533	172	2218	4	875	10	46	7	259
<i>Volpe</i>	1107428	432225	120354	144	2211	3	912	8	42	13	87
<i>Gubbio</i>	3799508	129285		77	460	7	205	14	13	11	32
<i>Burano</i>	1027197	156355		56	826	4	1252	8	36	20	120

Tab. 6

<b>Fattore di arricchimento calcolato in tutte le stazioni di monitoraggio - Gubbio 2003</b>												
Stazioni	Fluoruri solubili	Cloruri solubili	Arsenico (As)	Cadmio (Cd)	Rame (Cu)	Ferro (Fe)	Mercurio (Hg)	Cromo (Cr)	Nichel (Ni)	Piombo (Pb)	Titanio (Ti)	Vanadio (V)
<i>Semonte</i>	923656	194151	26	327	257	7	164	14	14	77	19	5
<i>Casamorcìa</i>	1958058	156828	39	358	422	14	189	41	22	57	23	10
<i>Acqua Sulfurea</i>	1887861	102069	29	238	8	9	254	26	8	81	7	6
<i>Ghigiano</i>	807916	193422	78	473	615	9	433	7	17	452	14	6
<i>Sant'Erasmo</i>	1275890	190419	24	1829	564	8	349	10	10	528	15	5
<i>Volpe</i>	1584870	238882	21	1853	859	10	3173	11	11	159	13	3
<i>Gubbio</i>	7432662	71248	38	327	126	11	52	33	18	50	23	5
<i>Burano</i>	1802998	77532	58	315	774	6	2103	8	9	48	13	3

Tab. 7

<b>Fattore di arricchimento calcolato in tutte le stazioni di monitoraggio - Gubbio 2004</b>												
Stazioni	Fluoruri solubili	Cloruri solubili	Arsenico (As)	Cadmio (Cd)	Rame (Cu)	Ferro (Fe)	Mercurio (Hg)	Cromo (Cr)	Nichel (Ni)	Piombo (Pb)	Titanio (Ti)	Vanadio (V)
<i>Semonte</i>	311710	85373	13	289	194	7	258	7	10	44	20	4
<i>Casamorcia</i>	416519	145821	18	533	383	14	376	10	9	76	8	4
<i>Acqua Sulfurea</i>	464665	55036	16	409	8	9	346	4	7	89	3	3
<i>Ghigiano</i>	98640	77978	16	436	475	7	469	4	11	269	26	27
<i>Sant'Erasmo</i>	137115	88488	14	1141	439	5	384	4	7	48	22	11
<i>Volpe</i>	410735	109147	18	1412	624	7	263	6	8	53	8	3
<i>Gubbio</i>	928468	30830	19	205	95	8	75	8	11	35	13	2
<i>Burano</i>	389099	44958	23	1274	937	6	997	5	9	45	17	3

Tab. 8

<b>Concentrazioni dei contaminanti (mg/kg) rilevate nel terreno, in tutte le stazioni di monitoraggio</b>														
Stazioni	Fluoruri solubili	Cloruri solubili	Solfati solubili	Alluminio (Al)	Arsenico (As)	Cadmio (Cd)	Cromo (Cr)	Rame (Cu)	Ferro (Fe)	Mercurio (Hg)	Nichel (Ni)	Piombo (Pb)	Titanio (Ti)	Vanadio (V)
<i>Semonte</i>	2,4	7,2	24	20179	2,9	0,55	25	68	14631	0,125	35	33	25	21
<i>Casamorcia</i>	1,5	4,8	12	9656	1,6	0,35	7	29	4870	0,059	21	13	22	10
<i>Acqua Sulfurea</i>	1,7	9,2	16	10589	2,1	0,26	18	1681	10054	0,063	30	19	57	16
<i>Ghigiano</i>	5,9	5,6	20	12914	2,0	0,23	23	25	13438	0,050	34	14	18	18
<i>Sant'Erasmo</i>	3,0	7,4	15	15958	2,5	0,18	34	32	18064	0,058	44	19	17	22
<i>Volpe</i>	2,6	6,7	15	14667	3,4	0,18	30	27	16828	0,068	43	22	33	26
<i>Gubbio</i>	0,7	18,0	-	10955	1,7	0,33	13	116	9189	0,317	27	34	17	15
<i>Burano</i>	1,6	13,7	-	12055	1,9	0,21	22	19	18300	0,031	31	10	11	17

Tab. 9

Fluoruri solubili - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	80	288	144	1473	203	438	584
Sant'Erasmo	106	107	236	455	151	211	146
Volpe	83	46	445	751	590	383	311
Semonte	164	421	193	570	204	310	178
Casamorcìa	190	239	222	895	353	380	295
Acqua Sulf.	52	197	643	1298	267	492	501
Gubbio	381	233	132	841	274	372	277
Test Burano	133	154	173	1077	113	330	418
<b>Media mese</b>	151	219	288	898	292	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	113	122	188	369	147	<b>369</b>	<b>337</b>

Cloruri solubili - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	316	249	317	317	160	272	69
Sant'Erasmo	361	509	493	272	176	362	143
Volpe	376	390	421	302	222	342	80
Semonte	575	285	427	243	251	356	143
Casamorcìa	728	368	659	420	202	475	216
Acqua Sulf.	384	332	430	425	88	332	142
Gubbio	434	325	494	420	209	376	112
Test Burano	435	303	381	262	110	298	125
<b>Media mese</b>	453	351	463	343	187	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	147	84	105	78	52	<b>359</b>	<b>137</b>

Alluminio (Al) - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	7,4	5,4	11,2	13,1	5,7	8,6	3,4
Sant'Erasmo	6,5	15,4	9,1	8,2	6,2	9,1	3,7
Volpe	10,5	11,1	6,3	8,4	3,0	7,9	3,3
Semonte	22,0	9,6	21,7	6,3	6,5	13,2	8,0
Casamorcìa	5,9	5,6	11,3	5,2	5,9	6,8	2,5
Acqua Sulf.	7,3	6,6	7,8	7,1	4,2	6,6	1,4
Gubbio	6,5	6,4	23,4	9,3	3,0	9,7	8,0
Test Burano	5,6	6,6	6,9	7,9	2,5	5,9	2,1
<b>Media mese</b>	9,5	8,6	13,0	8,2	4,9	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	5,7	3,7	6,8	2,5	1,5	<b>8,8</b>	<b>5,0</b>

Arsenico (As) - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,000
Sant'Erasmo	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,000
Volpe	0,019	0,019	0,019	0,019	0,037	0,022	0,008
Semonte	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,000
Casamorcìa	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,000
Acqua Sulf.	0,019	0,019	0,019	0,028	0,019	0,020	0,004
Gubbio	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,000
Test Burano	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,000
<b>Media mese</b>	0,019	0,019	0,019	0,020	0,021	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	0,000	0,000	0,000	0,004	0,007	<b>0,019</b>	<b>0,003</b>

Tab. 10

Cadmio (Cd) - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	0,107	0,033	0,039	0,050	0,059	0,058	0,029
Sant'Erasmo	0,099	0,142	0,074	0,054	0,154	0,105	0,043
Volpe	0,088	0,072	0,037	0,146	0,139	0,096	0,046
Semonte	0,096	0,073	0,104	0,065	0,079	0,083	0,016
Casamorcìa	0,063	0,333	0,116	0,032	0,067	0,122	0,122
Acqua Sulf.	0,085	0,052	0,043	0,040	0,084	0,061	0,022
Gubbio	0,056	0,049	0,057	0,049	0,020	0,046	0,015
Test Burano	0,145	0,324	0,015	0,030	0,076	0,118	0,126
<b>Media mese</b>	0,085	0,108	0,067	0,062	0,086	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	0,019	0,105	0,032	0,038	0,046	<b>0,082</b>	<b>0,056</b>

Cromo (Cr) - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	0,041	0,037	0,099	0,077	0,040	0,059	0,028
Sant'Erasmo	0,036	0,107	0,052	0,056	0,075	0,065	0,027
Volpe	0,046	0,082	0,087	0,039	0,098	0,070	0,026
Semonte	0,085	0,050	0,090	0,058	0,157	0,088	0,042
Casamorcìa	0,023	0,036	0,072	0,047	0,067	0,049	0,020
Acqua Sulf.	0,064	0,031	0,043	0,073	0,029	0,048	0,020
Gubbio	0,058	0,064	0,120	0,105	0,042	0,078	0,033
Test Burano	0,050	0,064	0,046	0,059	0,030	0,050	0,013
<b>Media mese</b>	0,051	0,058	0,081	0,065	0,072	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	0,020	0,028	0,027	0,022	0,044	<b>0,065</b>	<b>0,030</b>

Rame (Cu) - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	6,2	6,3	7,5	6,7	7,7	6,9	0,7
Sant'Erasmo	5,4	8,7	9,8	5,1	7,9	7,4	2,0
Volpe	6,9	10,5	6,9	5,5	7,5	7,4	1,8
Semonte	7,5	6,3	7,8	5,7	6,3	6,7	0,9
Casamorcìa	7,1	7,0	11,3	5,6	6,7	7,5	2,2
Acqua Sulf.	7,8	10,2	7,7	6,4	7,9	8,0	1,3
Gubbio	6,5	7,5	9,0	7,7	4,9	7,1	1,5
Test Burano	7,7	7,4	6,7	6,1	7,4	7,1	0,7
<b>Media mese</b>	6,8	8,1	8,5	6,1	7,0	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	0,8	1,7	1,6	0,9	1,1	<b>7,3</b>	<b>1,5</b>

Ferro (Fe) - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	50	55	59	63	59	57	5
Sant'Erasmo	38	72	48	39	63	52	15
Volpe	47	76	41	39	46	50	15
Semonte	74	49	65	40	40	54	15
Casamorcìa	56	49	68	35	26	47	17
Acqua Sulf.	71	52	44	50	47	53	11
Gubbio	60	46	77	55	18	51	22
Test Burano	73	68	56	43	31	54	17
<b>Media mese</b>	56	57	58	46	43	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	13	12	13	10	16	<b>52</b>	<b>14</b>

Tab. 11

Mercurio (Hg) - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	0,0167	0,0167	0,0097	0,0105	0,0116	0,0130	0,0034
Sant'Erasmo	0,0136	0,0146	0,0066	0,0093	0,0132	0,0115	0,0034
Volpe	0,0112	0,0104	0,0123	0,0104	0,0028	0,0094	0,0038
Semonte	0,0161	0,0147	0,0256	0,0183	0,0107	0,0171	0,0055
Casamorcìa	0,0190	0,0179	0,0096	0,0130	0,0104	0,0140	0,0043
Acqua Sulf.	0,0103	0,0151	0,0063	0,0198	0,0127	0,0128	0,0050
Gubbio	0,0169	0,0194	0,0103	0,0137	0,0098	0,0140	0,0042
Test Burano	0,0191	0,0141	0,0113	0,0180	0,0084	0,0142	0,0045
<b>Media mese</b>	0,0148	0,0155	0,0115	0,0136	0,0102	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	0,0032	0,0029	0,0066	0,0040	0,0035	<b>0,0131</b>	<b>0,0045</b>

Nichel (Ni) - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	0,331	0,186	0,304	0,229	0,105	0,231	0,091
Sant'Erasmo	0,174	0,318	0,125	0,121	0,114	0,170	0,086
Volpe	0,202	0,179	0,089	0,151	0,139	0,152	0,043
Semonte	0,110	0,337	0,096	0,092	0,146	0,156	0,103
Casamorcìa	0,109	0,110	0,133	0,105	0,127	0,117	0,013
Acqua Sulf.	0,176	0,119	0,185	0,128	0,089	0,139	0,040
Gubbio	0,092	0,400	0,239	0,123	0,094	0,189	0,132
Test Burano	0,169	0,178	0,073	0,134	0,074	0,126	0,050
<b>Media mese</b>	0,170	0,235	0,167	0,136	0,116	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	0,082	0,115	0,080	0,045	0,022	<b>0,165</b>	<b>0,082</b>

Piombo (Pb) - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	1,29	1,65	1,51	1,31	4,05	1,96	1,18
Sant'Erasmo	0,35	0,59	0,49	0,46	0,47	0,47	0,09
Volpe	0,51	0,28	0,24	0,21	0,79	0,41	0,24
Semonte	0,85	0,56	0,71	0,87	0,61	0,72	0,14
Casamorcìa	0,30	0,17	0,68	0,26	1,92	0,67	0,73
Acqua Sulf.	1,67	0,84	0,66	0,80	0,95	0,99	0,40
Gubbio	1,00	0,97	0,97	1,35	0,18	0,89	0,43
Test Burano	0,34	0,20	0,13	0,18	0,14	0,20	0,08
<b>Media mese</b>	0,85	0,72	0,75	0,75	1,28	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	0,51	0,50	0,40	0,47	1,34	<b>0,87</b>	<b>0,72</b>

Titanio (Ti) - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	0,383	0,085	0,517	0,348	0,254	0,317	0,160
Sant'Erasmo	0,231	0,237	0,149	0,154	0,164	0,187	0,044
Volpe	0,177	0,148	0,082	0,166	0,085	0,132	0,045
Semonte	0,482	0,245	0,470	0,167	0,200	0,313	0,152
Casamorcìa	0,067	0,074	0,187	0,130	0,164	0,124	0,053
Acqua Sulf.	0,112	0,089	0,130	0,156	0,108	0,119	0,025
Gubbio	0,085	0,085	0,424	0,190	0,104	0,178	0,144
Test Burano	0,050	0,071	0,075	0,149	0,082	0,085	0,038
<b>Media mese</b>	0,220	0,138	0,280	0,187	0,154	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	0,158	0,075	0,183	0,073	0,060	<b>0,20</b>	<b>0,12</b>

Tab. 12

Vanadio (V) - mg/kg (ppm)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	0,837	0,069	0,379	0,134	0,091	0,302	0,324
Sant'Erasmo	0,349	0,070	0,038	0,035	0,033	0,105	0,137
Volpe	0,093	0,025	0,023	0,025	0,023	0,038	0,031
Semonte	0,079	0,040	0,075	0,037	0,026	0,051	0,024
Casamorcia	0,027	0,024	0,038	0,023	0,022	0,027	0,007
Acqua Sulf.	0,035	0,030	0,028	0,025	0,024	0,028	0,004
Gubbio	0,022	0,024	0,062	0,033	0,009	0,030	0,020
Test Burano	0,018	0,025	0,023	0,024	0,020	0,022	0,003
<b>Media mese</b>	0,206	0,040	0,092	0,045	0,033	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	0,301	0,021	0,128	0,040	0,027	<b>0,083</b>	<b>0,154</b>

Benzo[a]pirene (Bap) - µg/kg (ppb)							
Stazione	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settem.	Media Staz.	DS Staz.
Ghigiano	1,598	0,149	1,673	0,539	0,074	0,807	0,777
Sant'Erasmo	1,487	0,149	0,112	0,130	0,019	0,379	0,621
Volpe	0,019	1,747	0,019	0,130	0,019	0,387	0,762
Semonte	0,186	0,019	0,112	0,167	0,037	0,104	0,075
Casamorcia	0,112	0,019	0,297	0,177	0,037	0,128	0,114
Acqua Sulf.	0,112	0,074	0,019	0,019	0,019	0,048	0,043
Gubbio	0,019	0,074	0,186	0,084	0,019	0,076	0,068
Test Burano	0,019	1,264	0,019	0,019	0,074	0,279	0,551
<b>Media mese</b>	0,504	0,319	0,345	0,178	0,032	<b>Media G.</b>	<b>DS G.</b>
<b>DS - mese</b>	0,712	0,632	0,593	0,168	0,021	<b>0,28</b>	<b>0,50</b>

Tab. 13



<b>2004 - Dati meteorologici, per decade, nell'area di Gubbio</b>			
Mese	Decade	Precipitazioni (mm di pioggia)	Temperatura media (°C)
Gennaio	1 <sup>a</sup>	7,0	2,9
	2 <sup>a</sup>	36,8	6,7
	3 <sup>a</sup>	21,0	0,3
Febbraio	1 <sup>a</sup>	0,0	6,3
	2 <sup>a</sup>	29,9	4,5
	3 <sup>a</sup>	87,2	5,4
Marzo	1 <sup>a</sup>	18,9	2,5
	2 <sup>a</sup>	2,7	9,7
	3 <sup>a</sup>	28,5	7,5
Aprile	1 <sup>a</sup>	5,9	10,5
	2 <sup>a</sup>	85,2	8,6
	3 <sup>a</sup>	59,5	12,9
Maggio	1 <sup>a</sup>	88,4	11,7
	2 <sup>a</sup>	10,5	14,1
	3 <sup>a</sup>	5,6	14,8
Giugno	1 <sup>a</sup>	58,3	17,4
	2 <sup>a</sup>	11,5	19,4
	3 <sup>a</sup>	0,0	22,0
Luglio	1 <sup>a</sup>	0,0	24,0
	2 <sup>a</sup>	0,2	21,4
	3 <sup>a</sup>	0,1	23,5
Agosto	1 <sup>a</sup>	37,0	22,9
	2 <sup>a</sup>	0,7	23,5
	3 <sup>a</sup>	3,7	21,4
Settembre	1 <sup>a</sup>	0,3	21,3
	2 <sup>a</sup>	35,2	18,6
	3 <sup>a</sup>	13,3	14,7
Ottobre	1 <sup>a</sup>	7,4	17,0
	2 <sup>a</sup>	131,0	13,1
	3 <sup>a</sup>	33,9	15,9
Novembre	1 <sup>a</sup>	18,8	12,0
	2 <sup>a</sup>	32,9	7,7
	3 <sup>a</sup>	31,8	6,4
Dicembre	1 <sup>a</sup>	75,5	9,5
	2 <sup>a</sup>	35,0	5,3
	3 <sup>a</sup>	51,9	4,0

<b>2004 - Dati meteorologici, per decade, nell'area di Spoleto (San Silvestro)</b>			
Mese	Decade	Precipitazioni (mm di pioggia)	Temperatura media (°C)
Gennaio	1 <sup>a</sup>	7,2	3,8
	2 <sup>a</sup>	27,9	8,4
	3 <sup>a</sup>	14,7	1,6
Febbraio	1 <sup>a</sup>	0,2	7,1
	2 <sup>a</sup>	29,6	5,7
	3 <sup>a</sup>	62,4	7,3
Marzo	1 <sup>a</sup>	34,7	4,1
	2 <sup>a</sup>	4,0	10,8
	3 <sup>a</sup>	0,5	8,9
Aprile	1 <sup>a</sup>	20,0	11,1
	2 <sup>a</sup>	103,2	9,5
	3 <sup>a</sup>	0,0	6,9
Maggio	1 <sup>a</sup>	60,0	7,5
	2 <sup>a</sup>	18,8	14,4
	3 <sup>a</sup>	0,0	15,6
Giugno	1 <sup>a</sup>	1,7	18,5
	2 <sup>a</sup>	33,3	20,5
	3 <sup>a</sup>	0,0	23,3
Luglio	1 <sup>a</sup>	0,0	25,1
	2 <sup>a</sup>	27,1	21,7
	3 <sup>a</sup>	0,0	24,3
Agosto	1 <sup>a</sup>	50,4	23,5
	2 <sup>a</sup>	0,0	24,5
	3 <sup>a</sup>	13,6	22,3
Settembre	1 <sup>a</sup>	0,0	21,9
	2 <sup>a</sup>	54,0	20,0
	3 <sup>a</sup>	18,3	16,0
Ottobre	1 <sup>a</sup>	6,8	18,2
	2 <sup>a</sup>	108,0	14,7
	3 <sup>a</sup>	22,7	17,4
Novembre	1 <sup>a</sup>	40,4	12,4
	2 <sup>a</sup>	9,2	8,8
	3 <sup>a</sup>	59,4	7,6
Dicembre	1 <sup>a</sup>	60,3	10,6
	2 <sup>a</sup>	38,8	5,7
	3 <sup>a</sup>	50,8	5,1

Tab. 14

<b>2003 - Dati meteorologici, per decade, di Gubbio</b>			
Mese	Decade	Precipitazioni (mm di pioggia)	Temperatura media (°C)
Gennaio	1 <sup>a</sup>	0,0	0,0
	2 <sup>a</sup>	0,0	0,5
	3 <sup>a</sup>	8,7	6,7
Febbraio	1 <sup>a</sup>	12,6	6,4
	2 <sup>a</sup>	35,1	7,3
	3 <sup>a</sup>	17,3	7,1
Marzo	1 <sup>a</sup>	1,2	10,4
	2 <sup>a</sup>	0,0	10,5
	3 <sup>a</sup>	0,8	7,3
Aprile	1 <sup>a</sup>	13,2	9,3
	2 <sup>a</sup>	45,6	10,4
	3 <sup>a</sup>	10,7	12,3
Maggio	1 <sup>a</sup>	52,6	13,9
	2 <sup>a</sup>	15,7	15,0
	3 <sup>a</sup>	12,9	15,9
Giugno	1 <sup>a</sup>	27,3	16,4
	2 <sup>a</sup>	0,0	19,0
	3 <sup>a</sup>	27,9	21,5
Luglio	1 <sup>a</sup>	0,0	21,9
	2 <sup>a</sup>	71,8	19,1
	3 <sup>a</sup>	4,2	21,7
Agosto	1 <sup>a</sup>	73,1	21,3
	2 <sup>a</sup>	9,8	20,4
	3 <sup>a</sup>	13,0	20,1
Settembre	1 <sup>a</sup>	23,3	18,1
	2 <sup>a</sup>	0,7	17,1
	3 <sup>a</sup>	114,6	13,3
Ottobre	1 <sup>a</sup>	13,3	13,2
	2 <sup>a</sup>	22,4	13,1
	3 <sup>a</sup>	57,0	13,8
Novembre	1 <sup>a</sup>	6,6	9,2
	2 <sup>a</sup>	41,7	13,1
	3 <sup>a</sup>	23,6	12,0
Dicembre	1 <sup>a</sup>	57,4	6,6
	2 <sup>a</sup>	63,7	5,8
	3 <sup>a</sup>	39,4	8,4

<b>2003 - Dati meteorologici, per decade, nell'area di Spoleto (San Silvestro)</b>			
Mese	Decade	Precipitazioni (mm di pioggia)	Temperatura media (°C)
Gennaio	1 <sup>a</sup>	74,8	7,6
	2 <sup>a</sup>	0,0	2,7
	3 <sup>a</sup>	32,7	6,1
Febbraio	1 <sup>a</sup>	17,1	2,1
	2 <sup>a</sup>	0,0	1,2
	3 <sup>a</sup>	0,0	4,5
Marzo	1 <sup>a</sup>	39,4	8,7
	2 <sup>a</sup>	7,1	7,3
	3 <sup>a</sup>	5,6	9,9
Aprile	1 <sup>a</sup>	36,8	8,0
	2 <sup>a</sup>	4,5	12,3
	3 <sup>a</sup>	4,3	15,2
Maggio	1 <sup>a</sup>	0,1	21,0
	2 <sup>a</sup>	8,8	18,4
	3 <sup>a</sup>	10,9	18,3
Giugno	1 <sup>a</sup>	7,4	21,5
	2 <sup>a</sup>	43,1	24,6
	3 <sup>a</sup>	16,9	26,2
Luglio	1 <sup>a</sup>	1,7	24,1
	2 <sup>a</sup>	0,0	26,6
	3 <sup>a</sup>	2,5	27,0
Agosto	1 <sup>a</sup>	19,7	26,4
	2 <sup>a</sup>	9,3	27,9
	3 <sup>a</sup>	10,9	25,7
Settembre	1 <sup>a</sup>	16,5	19,7
	2 <sup>a</sup>	0,0	19,0
	3 <sup>a</sup>	33,1	18,4
Ottobre	1 <sup>a</sup>	26,2	16,5
	2 <sup>a</sup>	15,1	14,0
	3 <sup>a</sup>	97,0	11,0
Novembre	1 <sup>a</sup>	40,1	11,5
	2 <sup>a</sup>	1,5	9,8
	3 <sup>a</sup>	95,1	9,9
Dicembre	1 <sup>a</sup>	136,7	7,0
	2 <sup>a</sup>	2,9	4,9
	3 <sup>a</sup>	0,2	5,2

Tab. 15

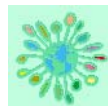
Uso del suolo	Aree Gubbio in ha	%	Aree Spoleto in ha	%	Impatto positivo	Impatto negativo
Boschi di sclerofille sempreverdi	103,90	0,26	828,04	8,28	X X X X	
Boschi di caducifoglie planiziali	222,33	0,56		0,00	X X X	
Boschi di caducifoglie collinari e submontane	13334,75	33,34	1290,69	12,91	X X X	
Boschi di caducifoglie montane	2,84	0,01		0,00	X X X	
Boschi e boscaglie di caducifoglie ripariali	359,87	0,90	159,85	1,60	X X X	
Brughiere planiziali e collinari	6,84	0,02		0,00	X X	
Arbusteti collinari e montani	159,05	0,40	1,41	0,01	X X	
<b>Totale boschi</b>		<b>35,47</b>		<b>22,80</b>	<b>X X X</b>	
Rimboschimenti a conifere	983,92	2,46	811,41	8,11	X X X X	
<b>Totale rimboschimenti a conifere</b>		<b>2,46</b>		<b>8,11</b>	<b>X X X X</b>	
Oliveti	160,00	0,40	593,82	5,94	X X	X
<b>Totale Oliveti</b>		<b>0,40</b>		<b>5,94</b>	<b>X X</b>	<b>X</b>
Vigneti	72,93	0,18	71,87	0,72	X	X
<b>Totale Vigneti</b>		<b>0,18</b>		<b>0,72</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
Praterie secondarie submediterranee, collinari, montane, delle aree di fondovalle e calanchive	3616,93	9,04	257,11	2,57	X	
Aggruppamenti idrofitici	14,79	0,04	1,29	0,01	X	
Aggruppamenti casmofitici e camefitici	70,18	0,18		0,00	X	
<b>Totale Praterie</b>		<b>9,25</b>		<b>2,58</b>	<b>X</b>	
Campi coltivati ed abbandonati	19996,65	49,99	5138,54	51,39	X	X
<b>Totale Campi agrari</b>		<b>49,99</b>		<b>51,39</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
Aree urbanizzate	787,53	1,97	813,91	8,14		X X X
Aree con vegetazione scarsa o nulla	107,40	0,27	32,04	0,32		
<b>Totale Aree Urbanizzate o no vegetazione</b>		<b>2,24</b>		<b>8,46</b>		<b>X X X</b>

Tab. 16

# Tavole



Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
01

Anno 2001 - Piombo

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,90$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,40 < \text{valore} < 0,90$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,20 < \text{valore} < 0,40$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,20$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



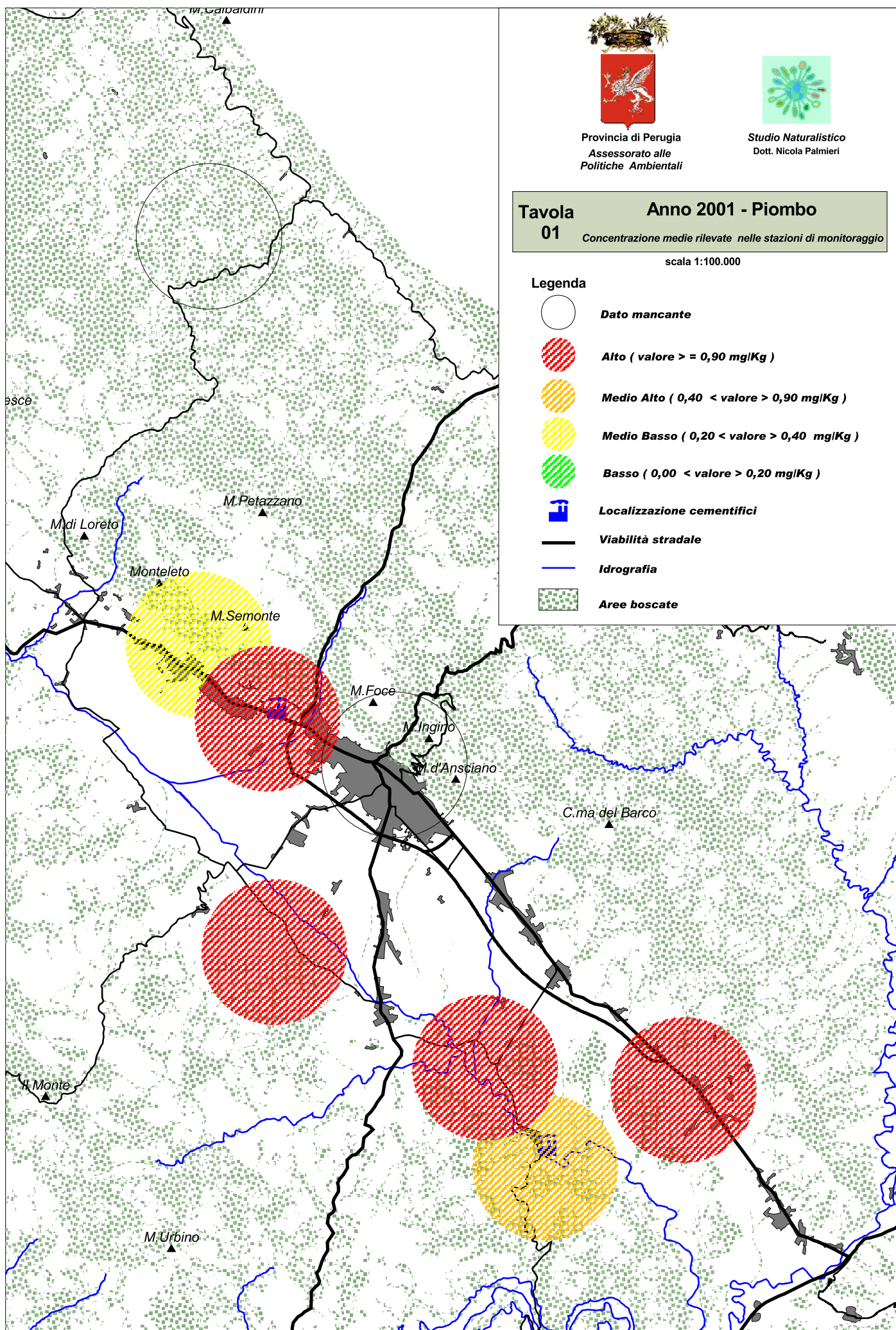
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

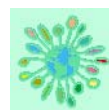


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola

02

Anno 2001 - Alluminio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 9,50$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $6,50 < \text{valore} > 9,50$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $4,50 < \text{valore} > 6,50$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} > 4,50$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



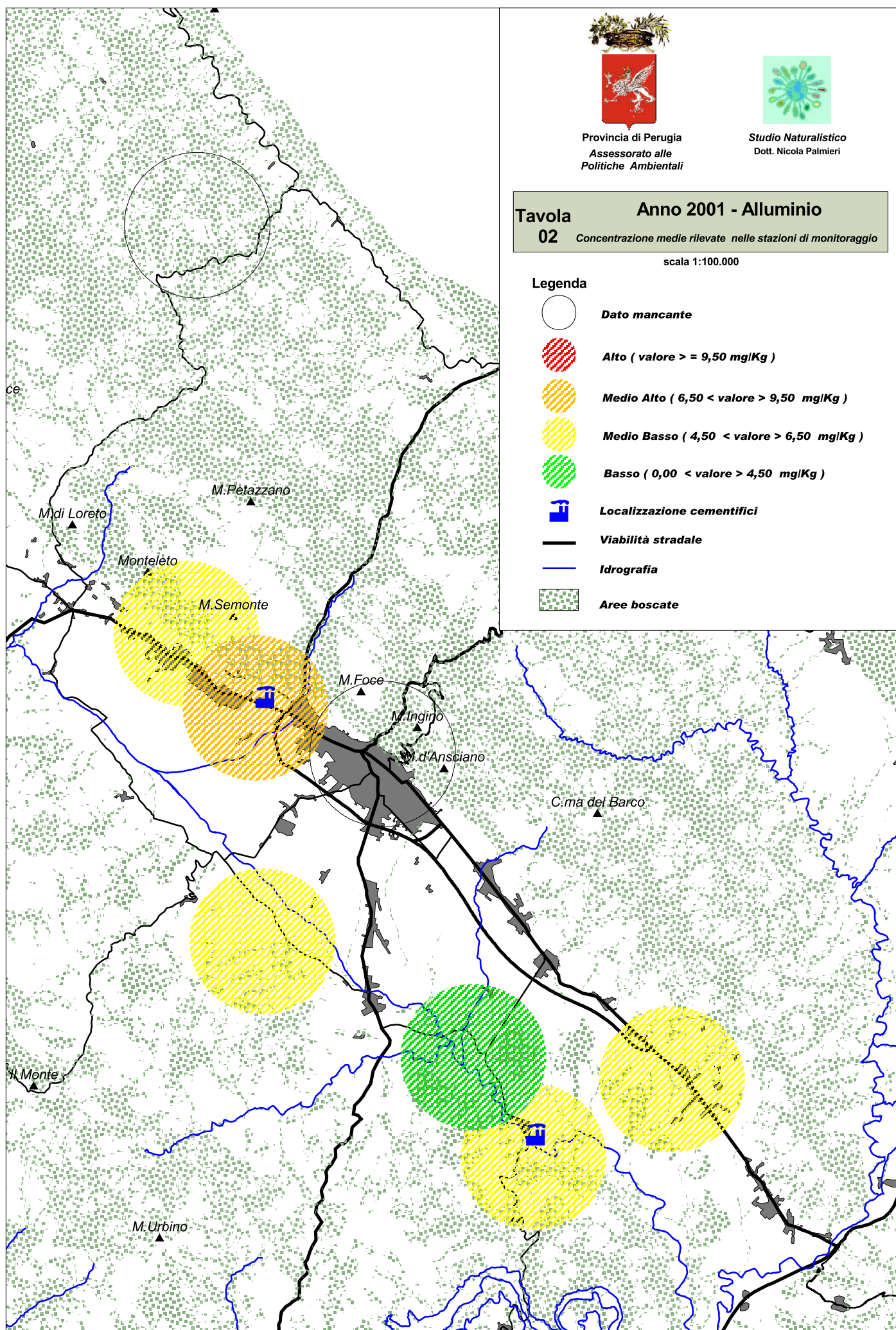
**Viabilità stradale**



**Idrografia**



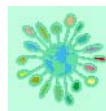
**Aree boscate**







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
03

Anno 2001 - Arsenico

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,060$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,020 < \text{valore} < 0,060$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,015 < \text{valore} < 0,020$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,015$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



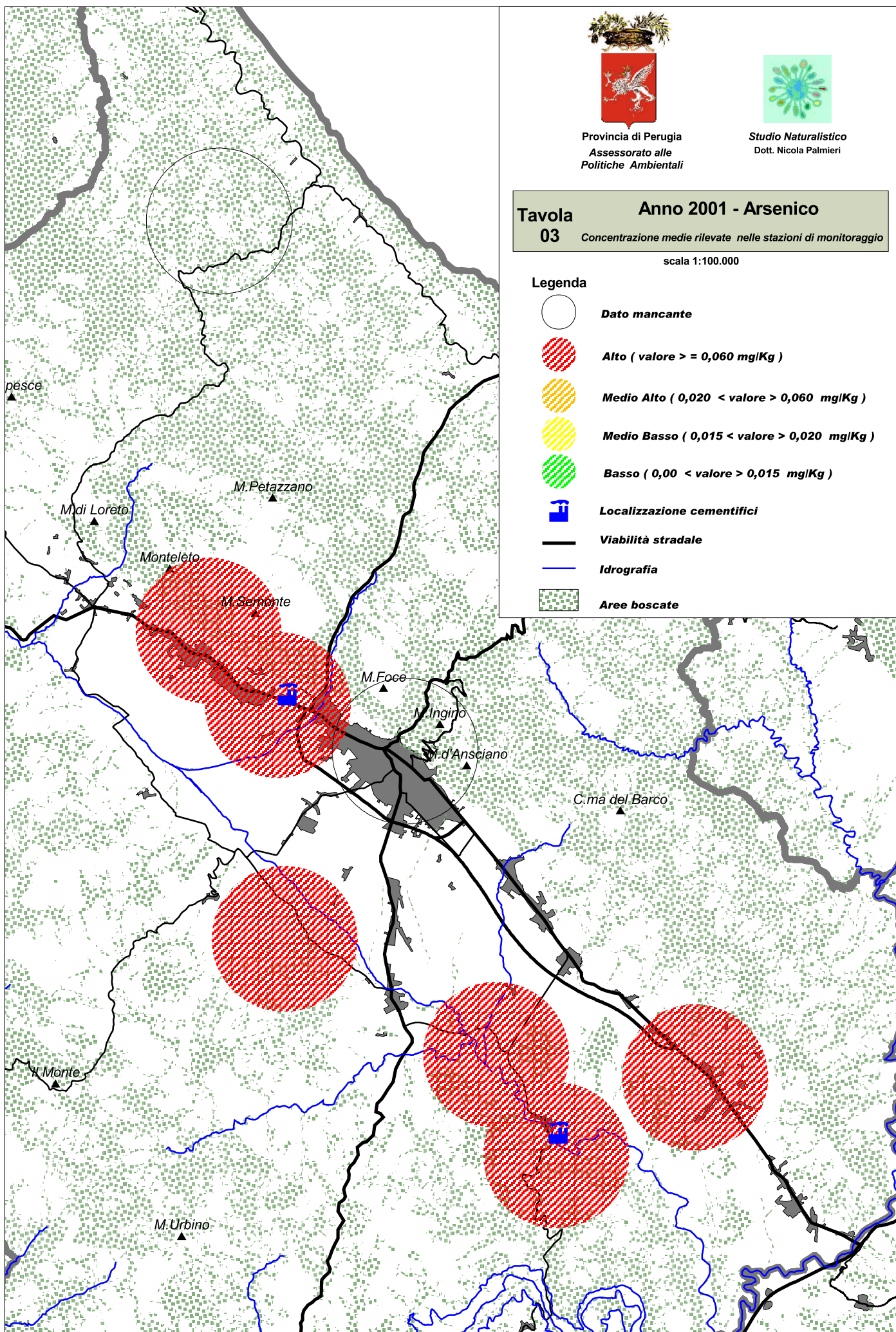
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

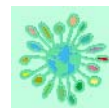


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
04

Anno 2001 - Cromo

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,085$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,050 < \text{valore} < 0,085$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,035 < \text{valore} < 0,050$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,035$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



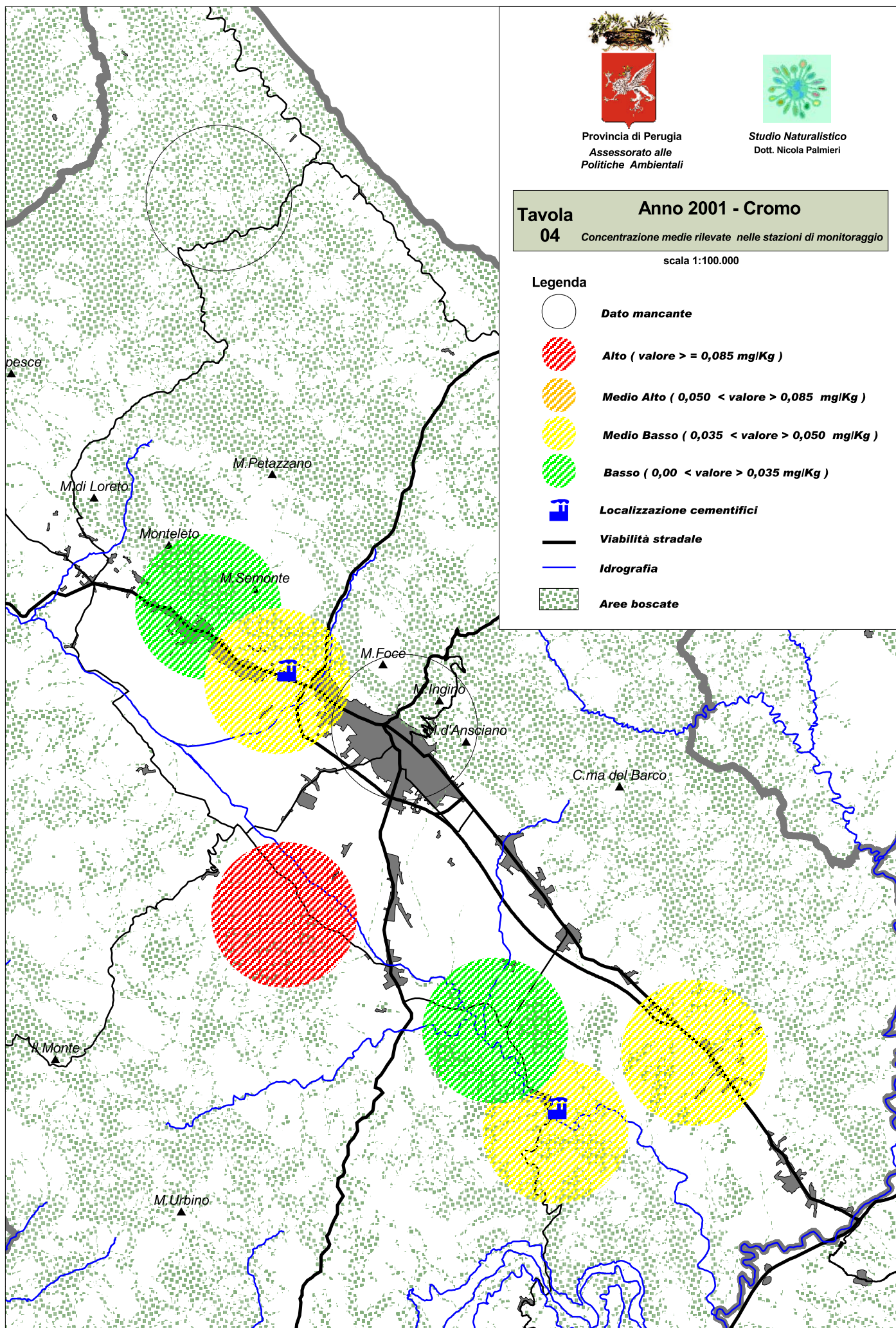
**Viabilità stradale**



**Idrografia**



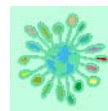
**Aree boscate**







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
05

Anno 2001 - Cadmio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,095$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,065 < \text{valore} < 0,095$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,045 < \text{valore} < 0,065$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,045$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



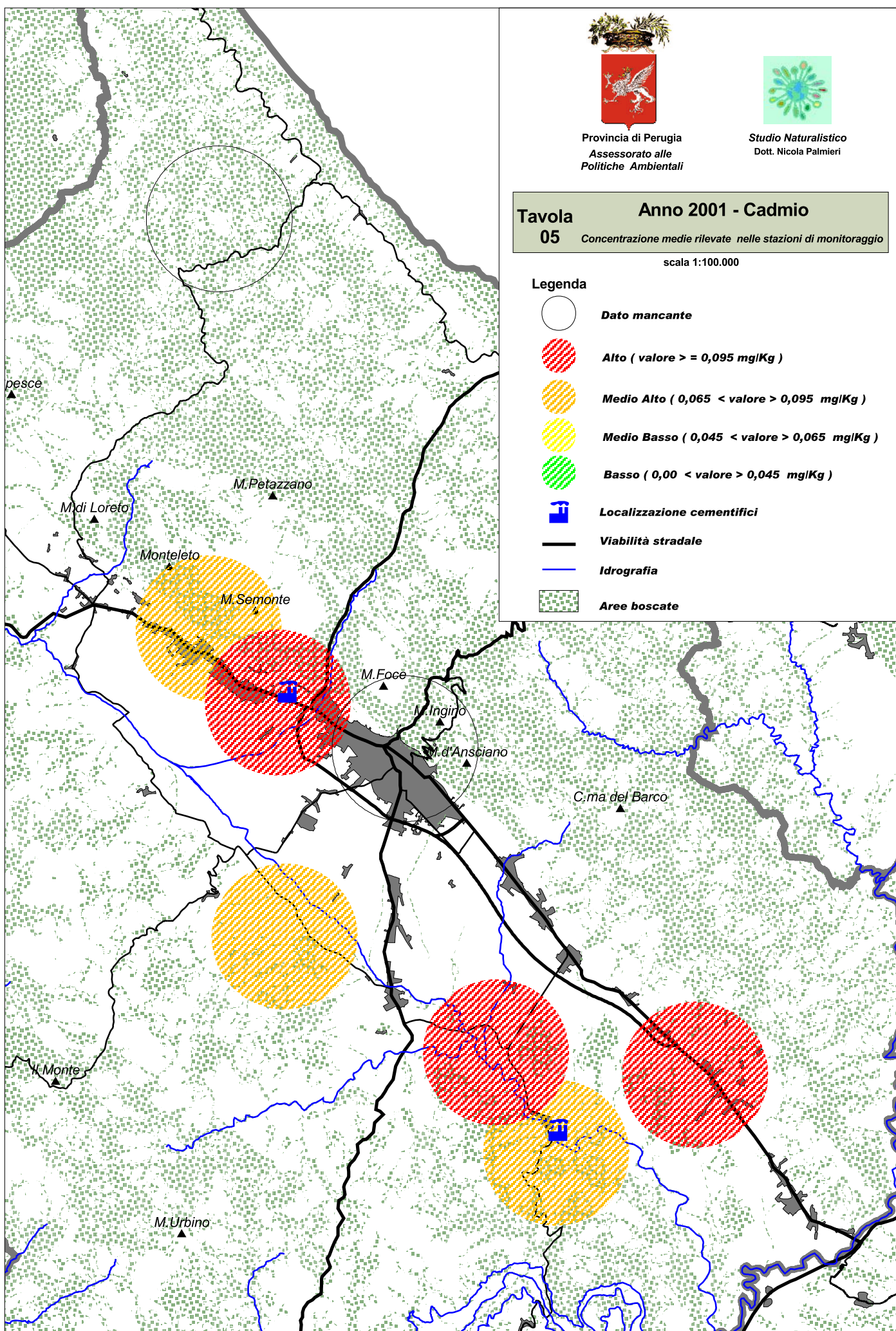
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

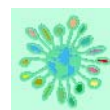


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
06

Anno 2001 - Rame

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 8,00$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $6,50 < \text{valore} < 8,00$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $5,50 < \text{valore} < 6,50$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 5,50$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



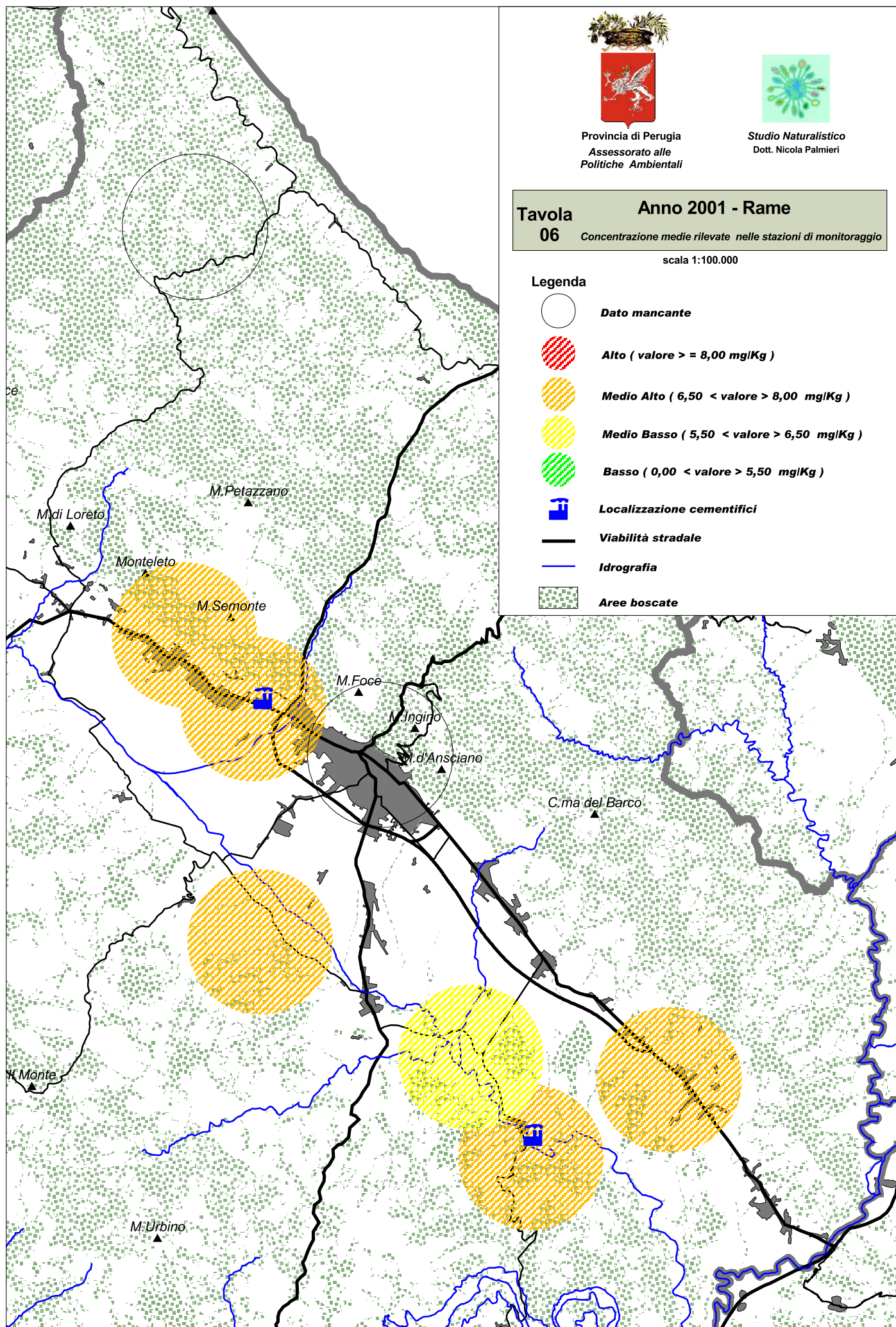
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

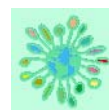


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
07

Anno 2001 - Ferro

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 55$  mg/Kg )



Medio Alto (  $45 < \text{valore} < 55$  mg/Kg )



Medio Basso (  $35 < \text{valore} < 45$  mg/Kg )



Basso (  $0,00 < \text{valore} < 35$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



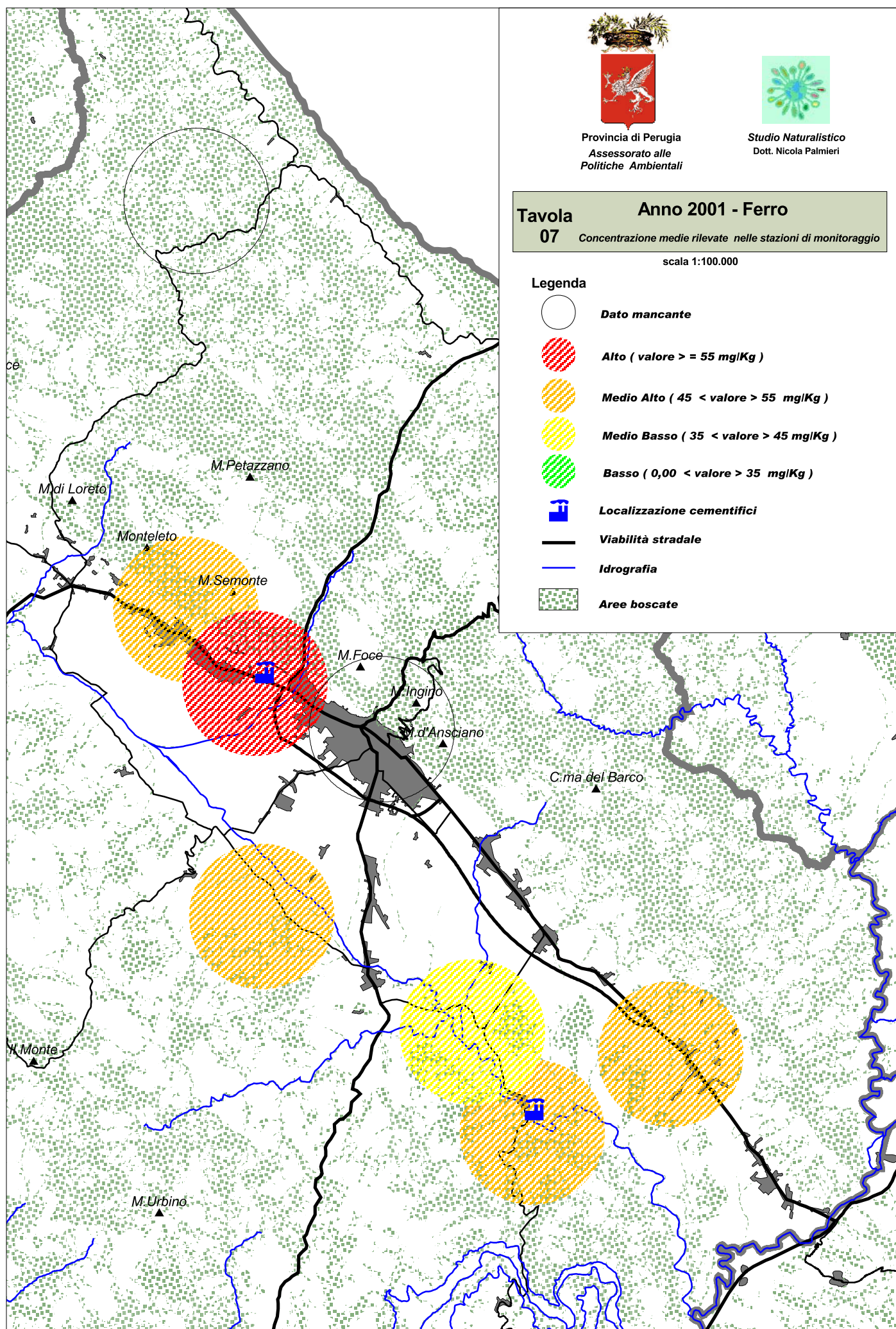
Viabilità stradale



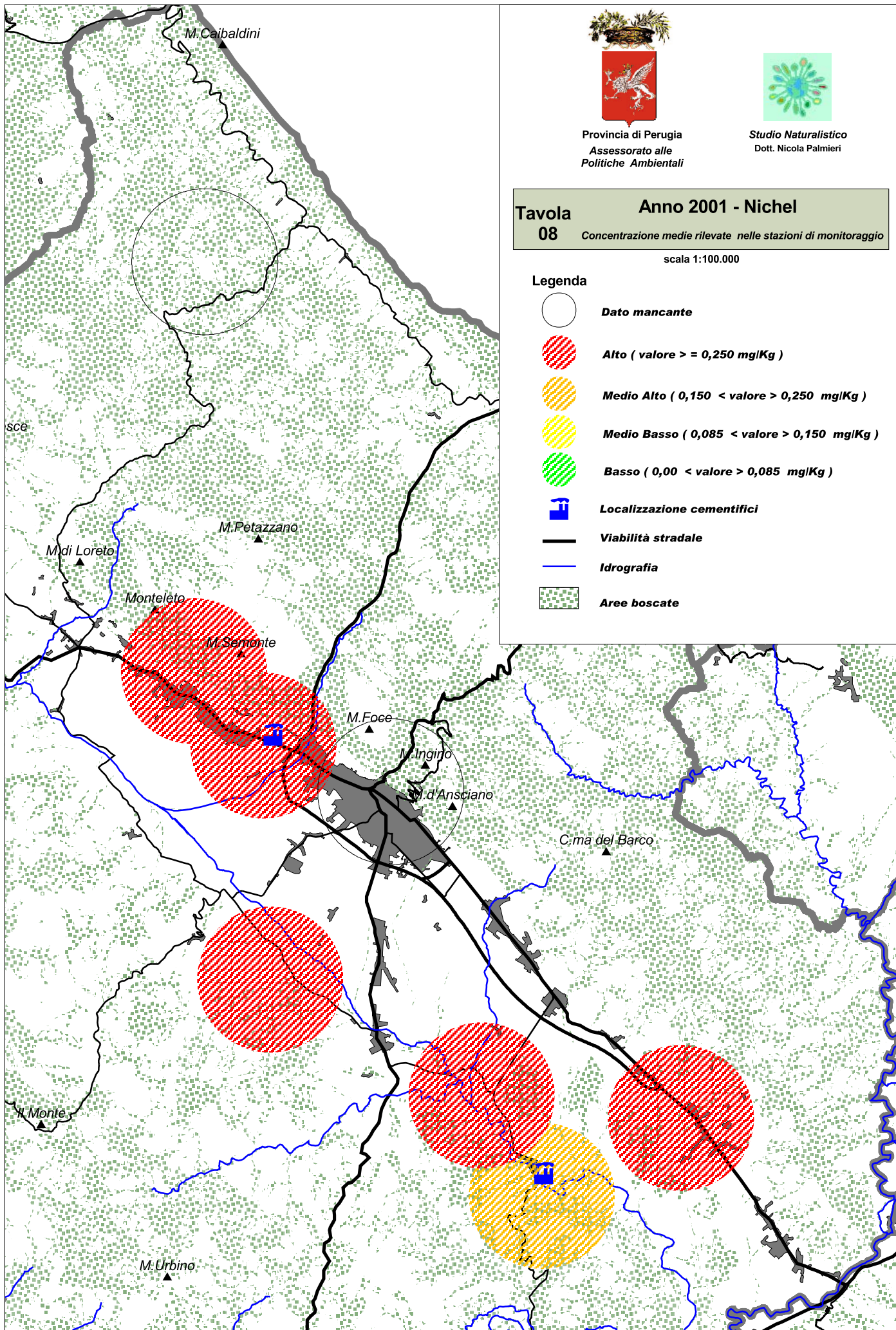
Idrografia



Aree boscate

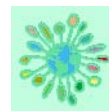








Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

**Tavola 09** Anno 2001 - Cloruri solubili  
Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

**Legenda**



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 550$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $450 < \text{valore} < 550$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $350 < \text{valore} < 450$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 350$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



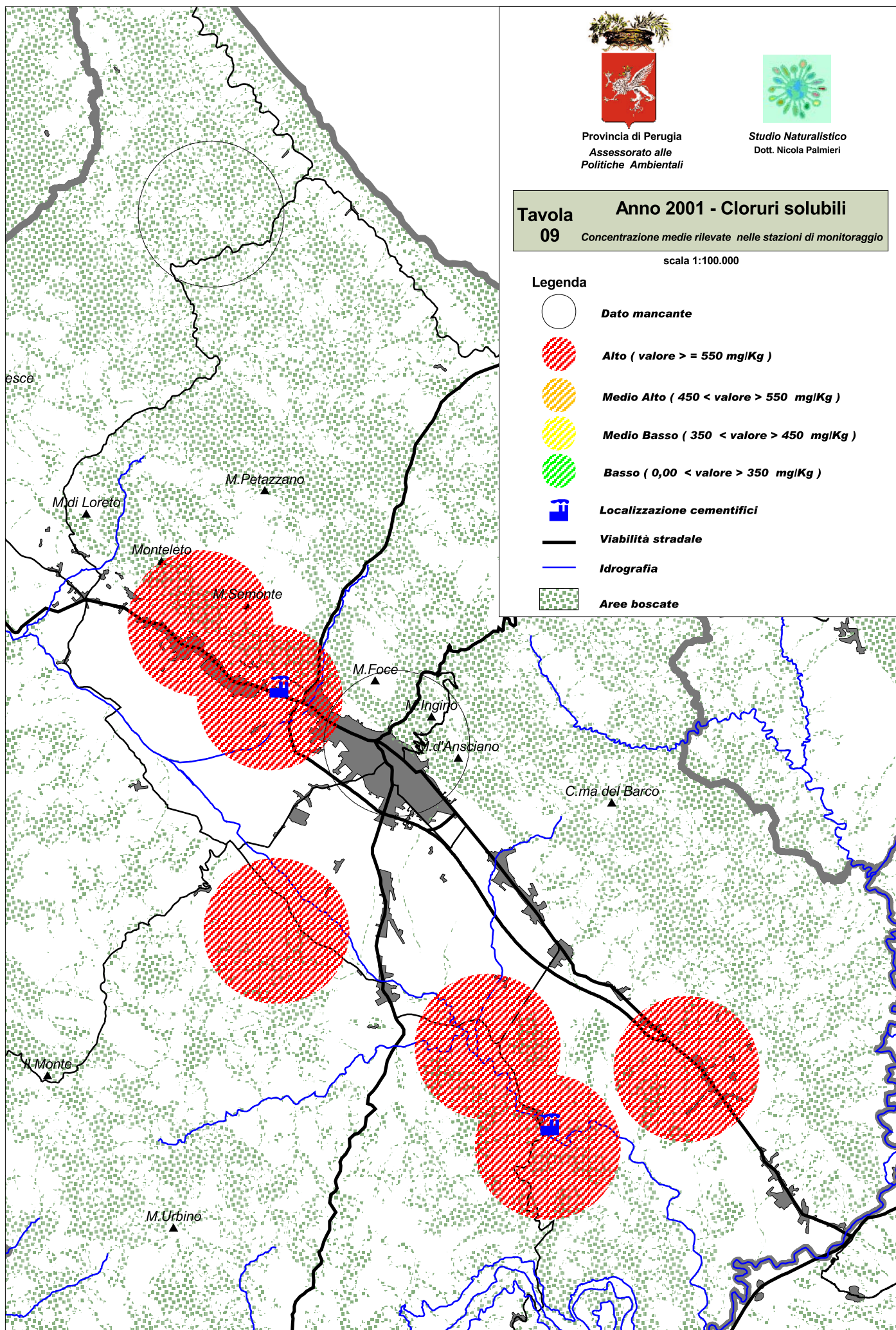
**Viabilità stradale**

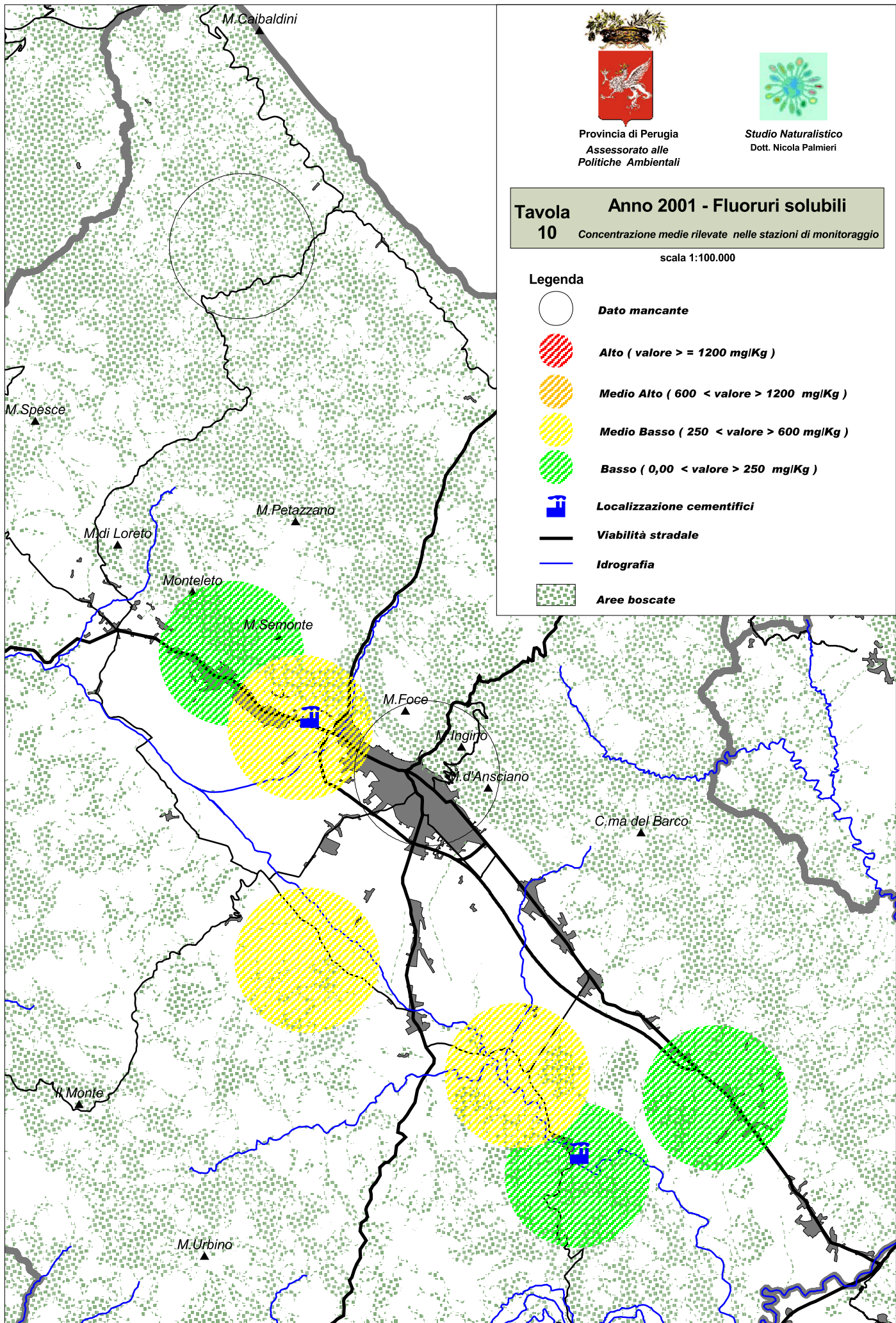


**Idrografia**



**Aree boscate**

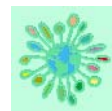








Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola

11

Anno 2001 - Mercurio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 0,0090$  mg/Kg )



Medio Alto (  $0,0060 < \text{valore} < 0,0090$  mg/Kg )



Medio Basso (  $0,0030 < \text{valore} < 0,0060$  mg/Kg )



Basso (  $0,0000 < \text{valore} < 0,0030$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



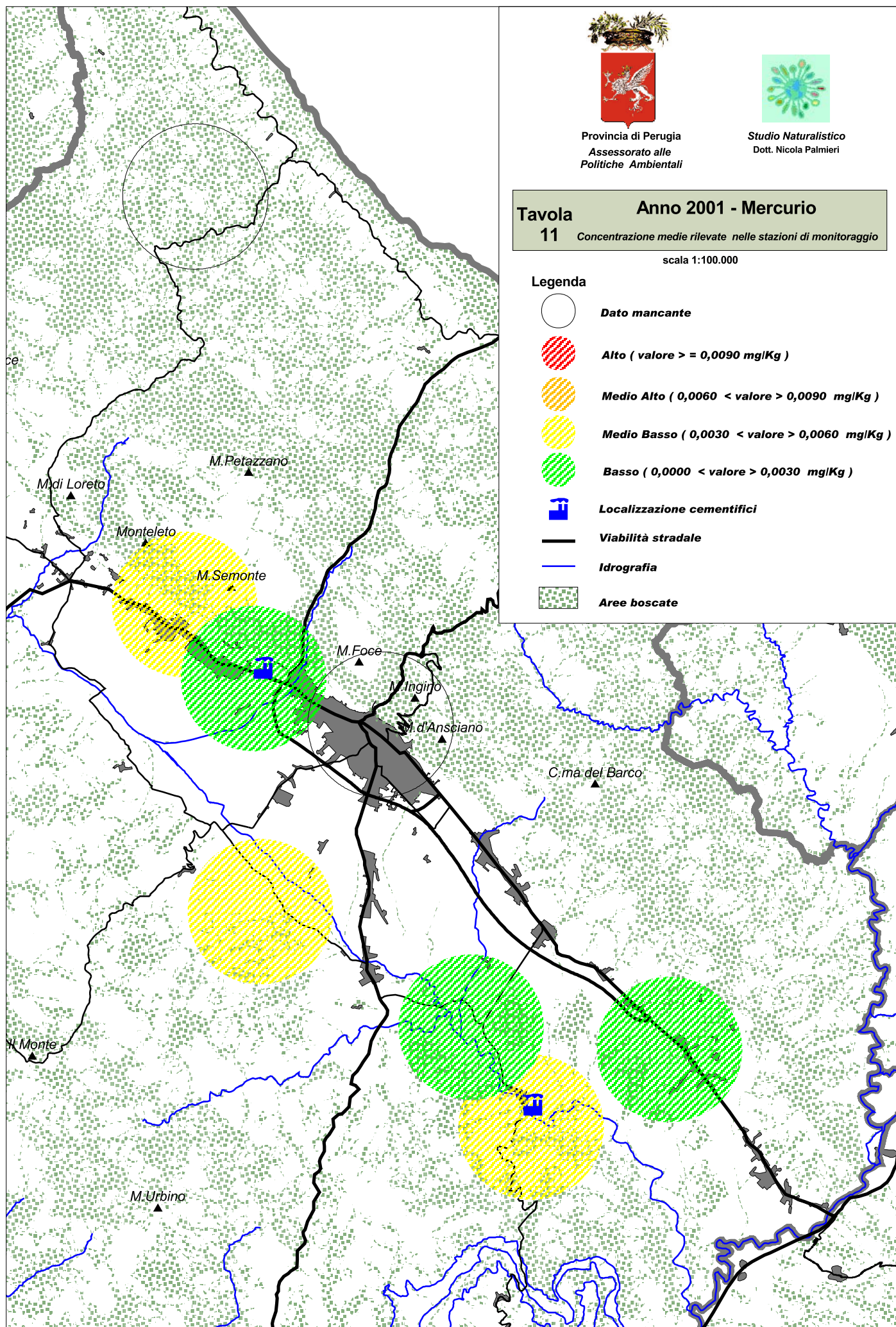
Viabilità stradale



Idrografia

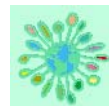


Aree boscate





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
12

Anno 2002 - Piombo

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,90$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,40 < \text{valore} < 0,90$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,20 < \text{valore} < 0,40$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,20$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



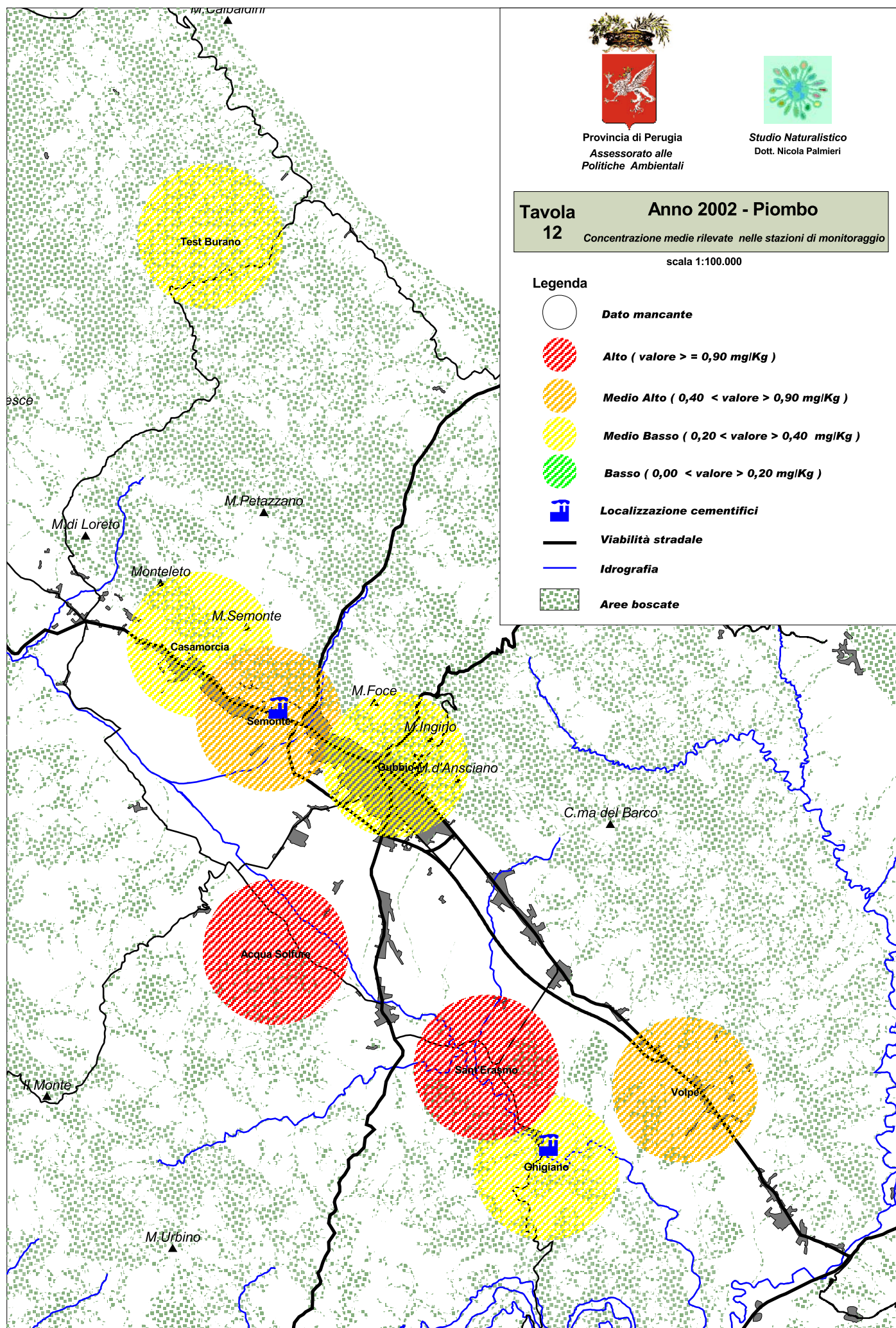
**Viabilità stradale**



**Idrografia**



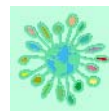
**Aree boscate**







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola

13

Anno 2002 - Alluminio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 9,50$  mg/Kg )



Medio Alto (  $6,50 < \text{valore} < 9,50$  mg/Kg )



Medio Basso (  $4,50 < \text{valore} < 6,50$  mg/Kg )



Basso (  $0,00 < \text{valore} < 4,50$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



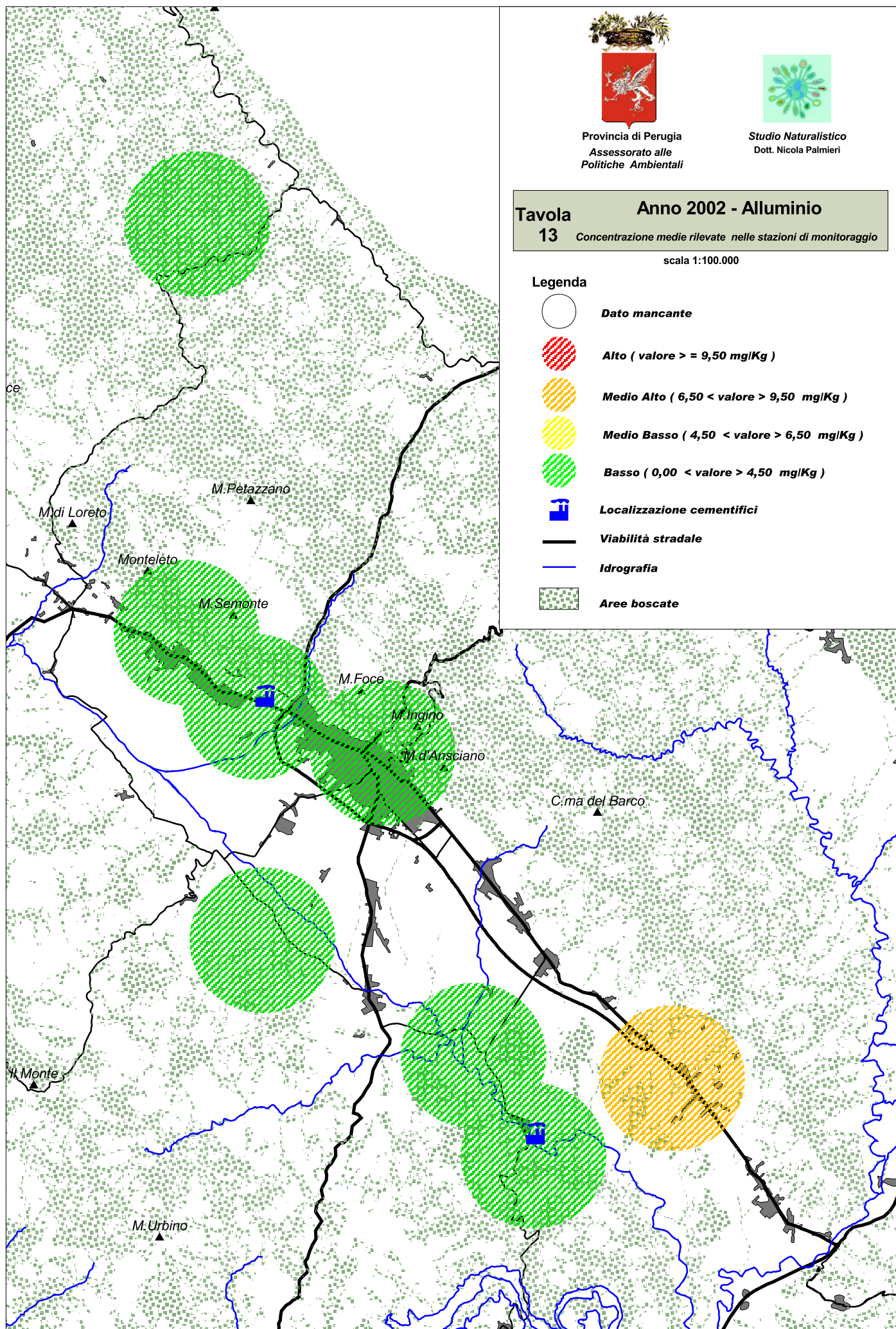
Viabilità stradale

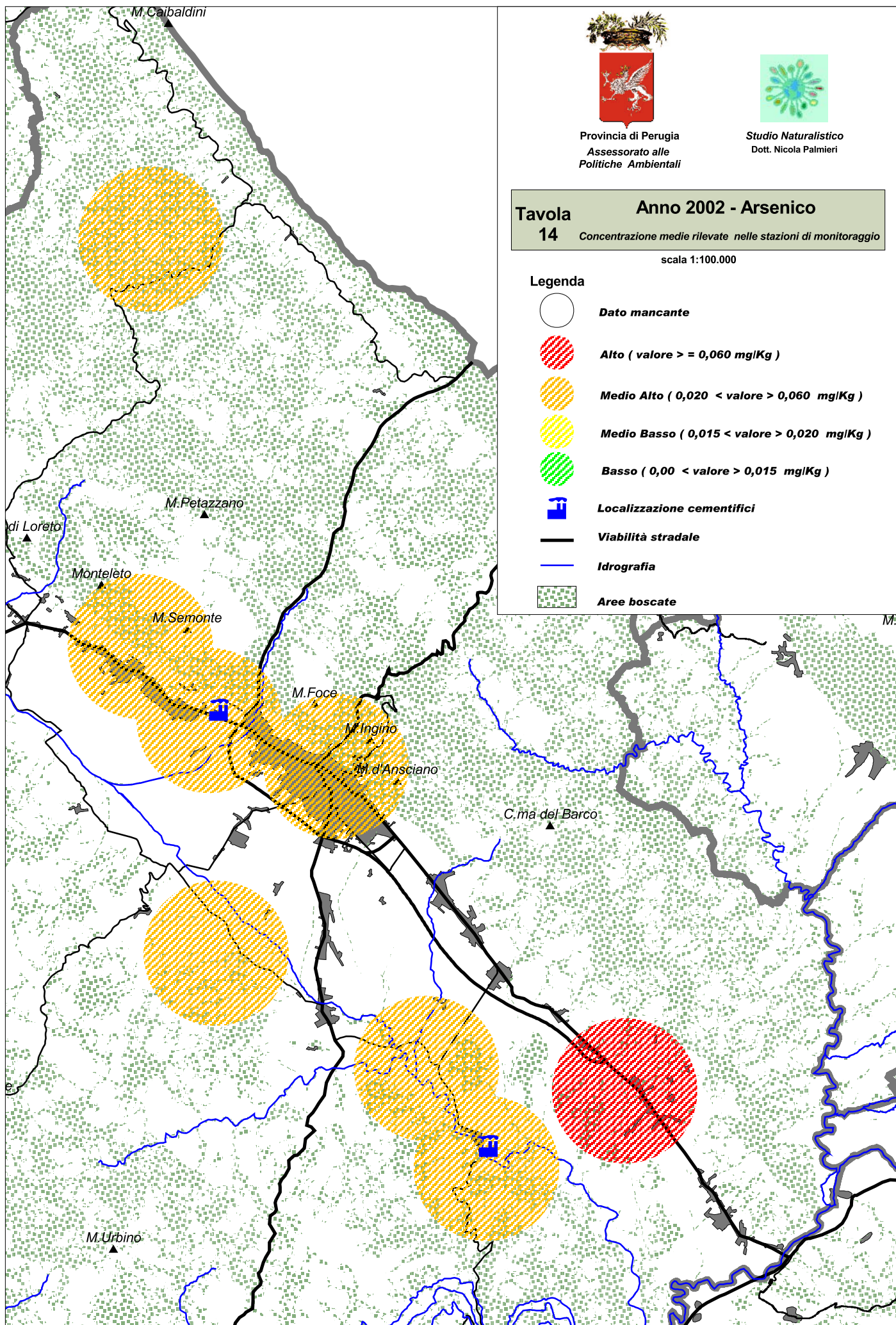


Idrografia



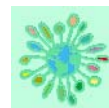
Aree boscate







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
15

Anno 2002 - Cromo

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,085$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,050 < \text{valore} < 0,085$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,035 < \text{valore} < 0,050$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,035$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



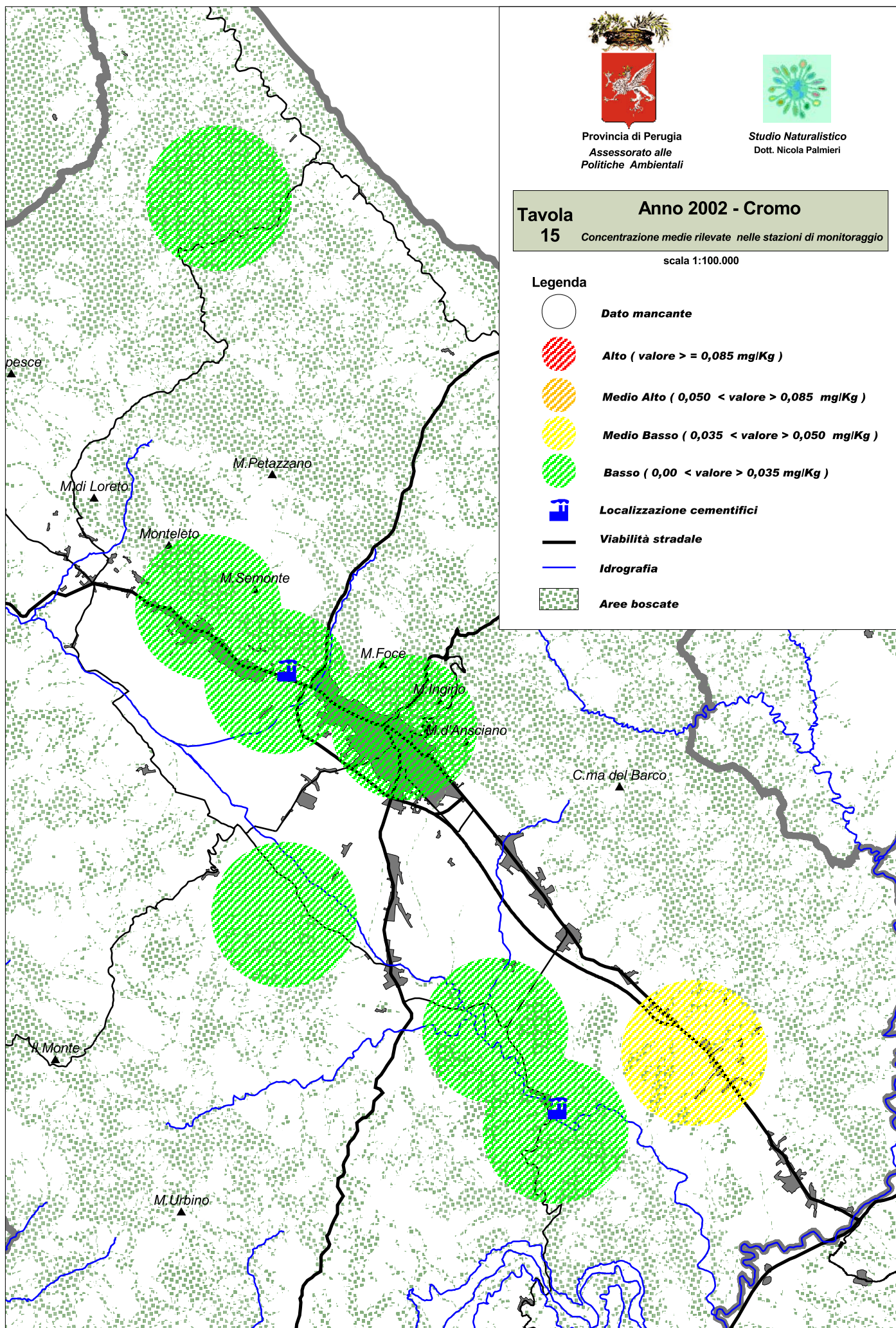
**Viabilità stradale**



**Idrografia**



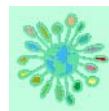
**Aree boscate**







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
16

Anno 2002 - Cadmio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 0,095$  mg/Kg )



Medio Alto (  $0,065 < \text{valore} < 0,095$  mg/Kg )



Medio Basso (  $0,045 < \text{valore} < 0,065$  mg/Kg )



Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,045$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



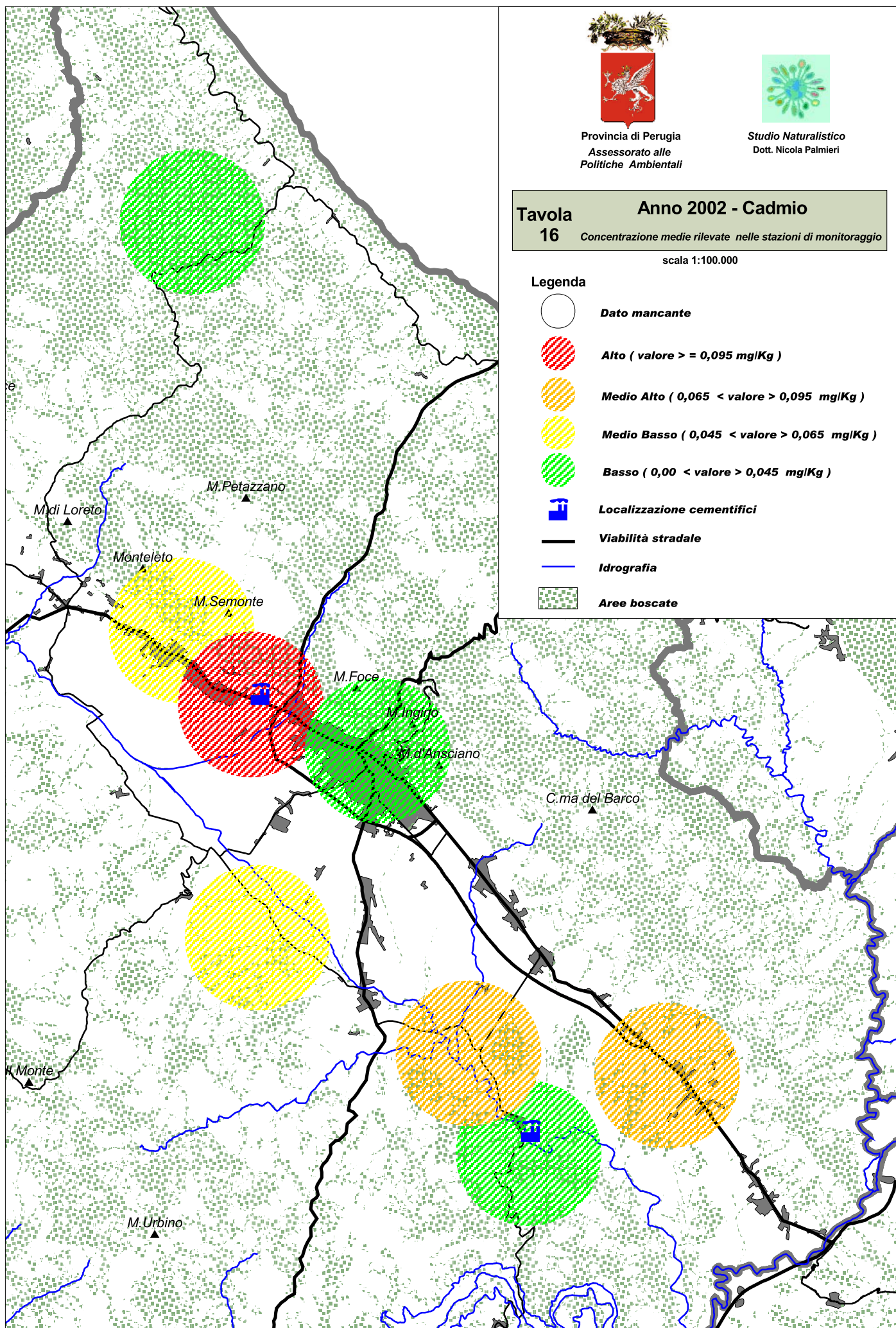
Viabilità stradale



Idrografia

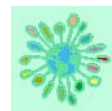


Aree boscate





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola

17

Anno 2002 - Rame

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 8,00$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $6,50 < \text{valore} < 8,00$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $5,50 < \text{valore} < 6,50$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 5,50$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



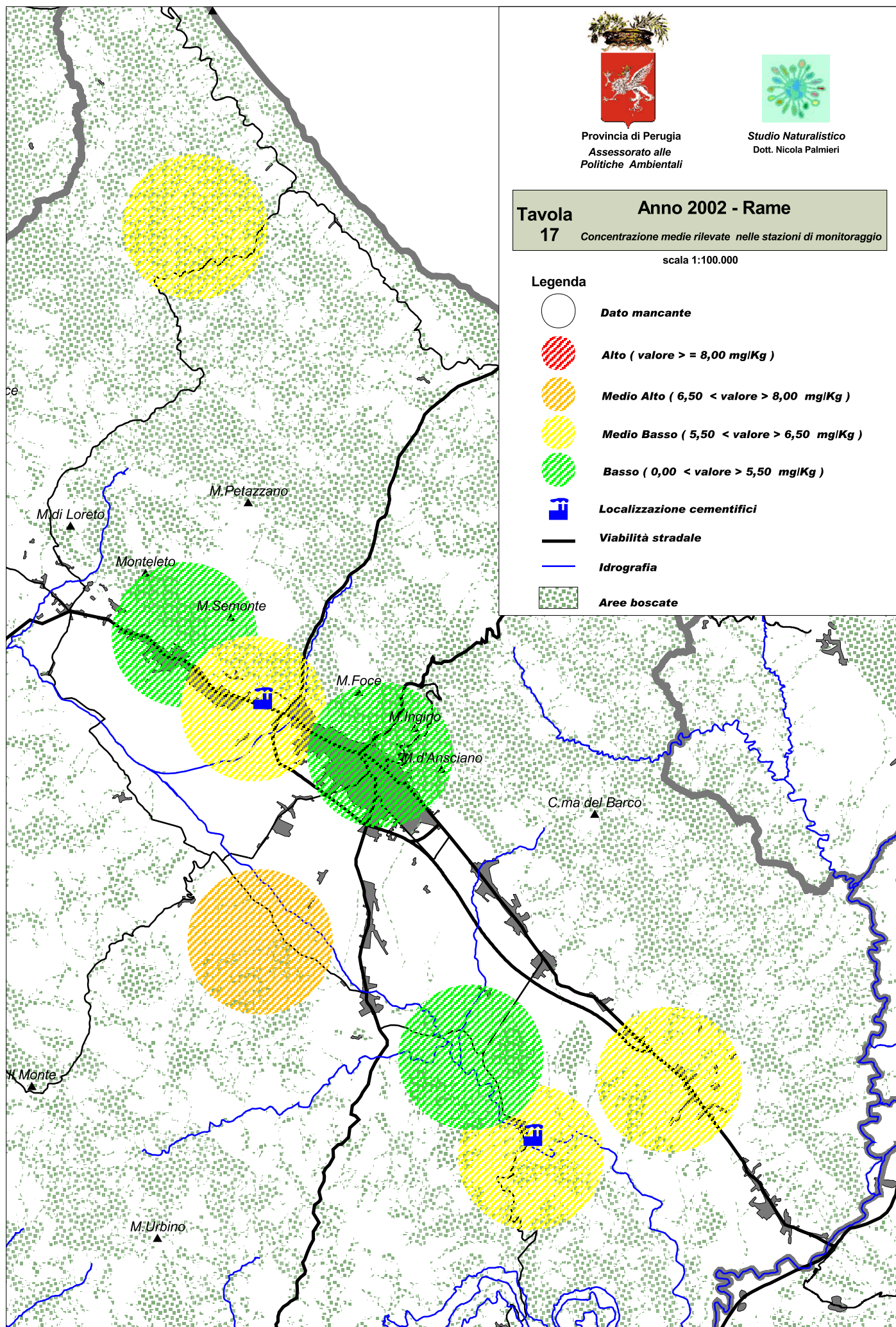
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

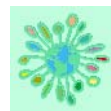


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
18

Anno 2002 - Ferro

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 55$  mg/Kg )



Medio Alto (  $45 < \text{valore} < 55$  mg/Kg )



Medio Basso (  $35 < \text{valore} < 45$  mg/Kg )



Basso (  $0,00 < \text{valore} < 35$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



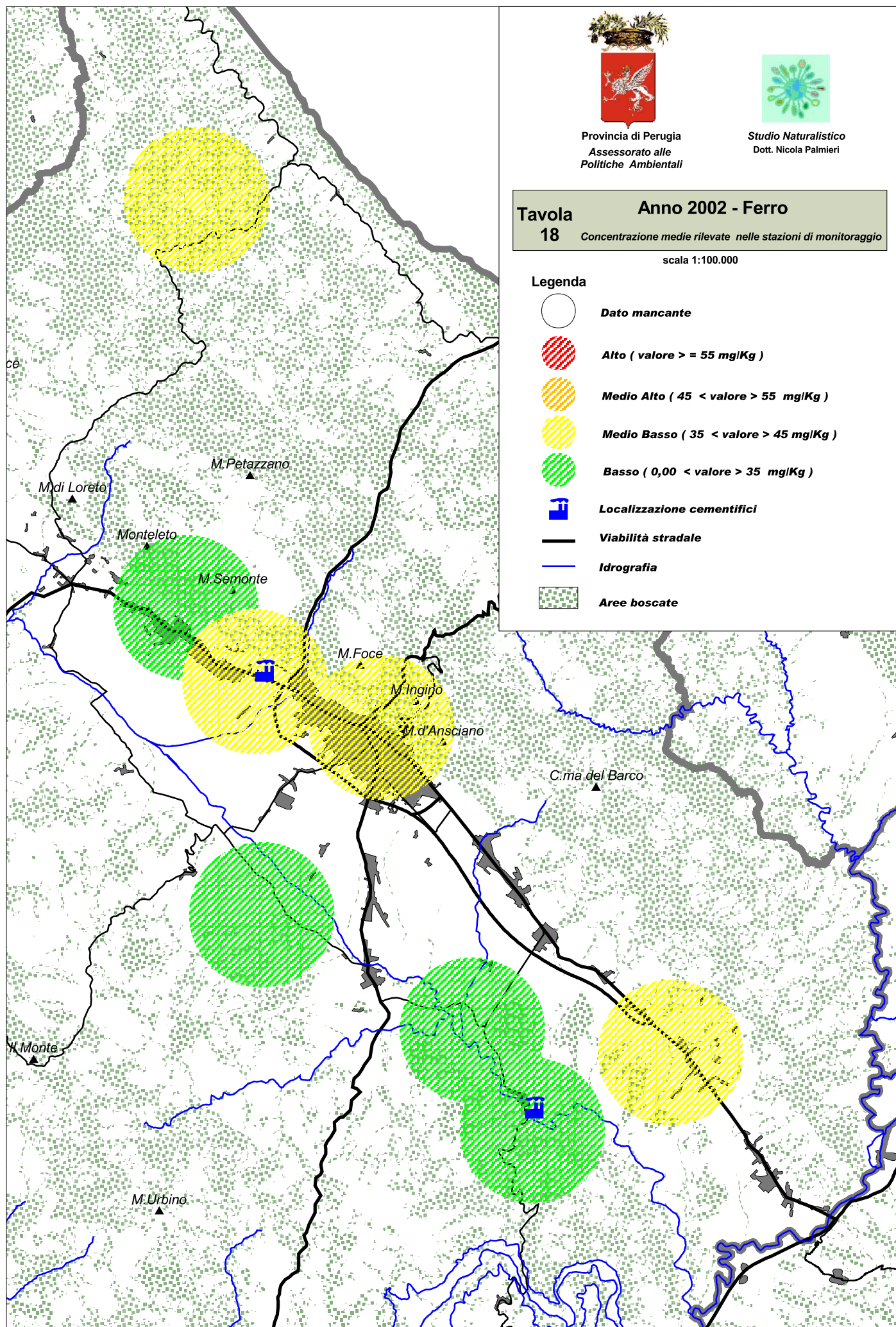
Viabilità stradale



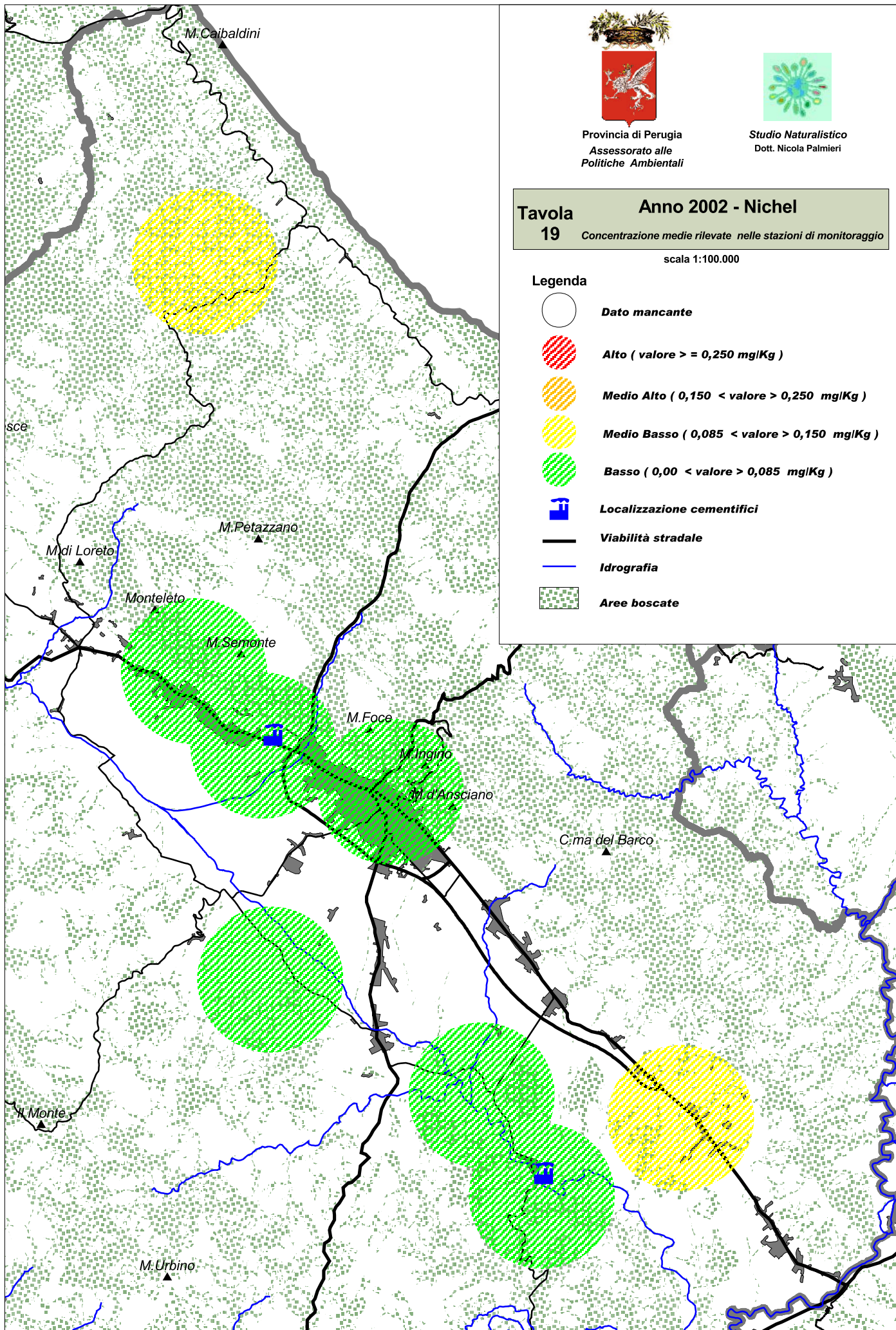
Idrografia



Aree boscate

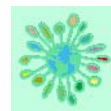








Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
20

Anno 2002 - Cloruri solubili

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 550$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $450 < \text{valore} > 550$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $350 < \text{valore} > 450$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} > 350$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



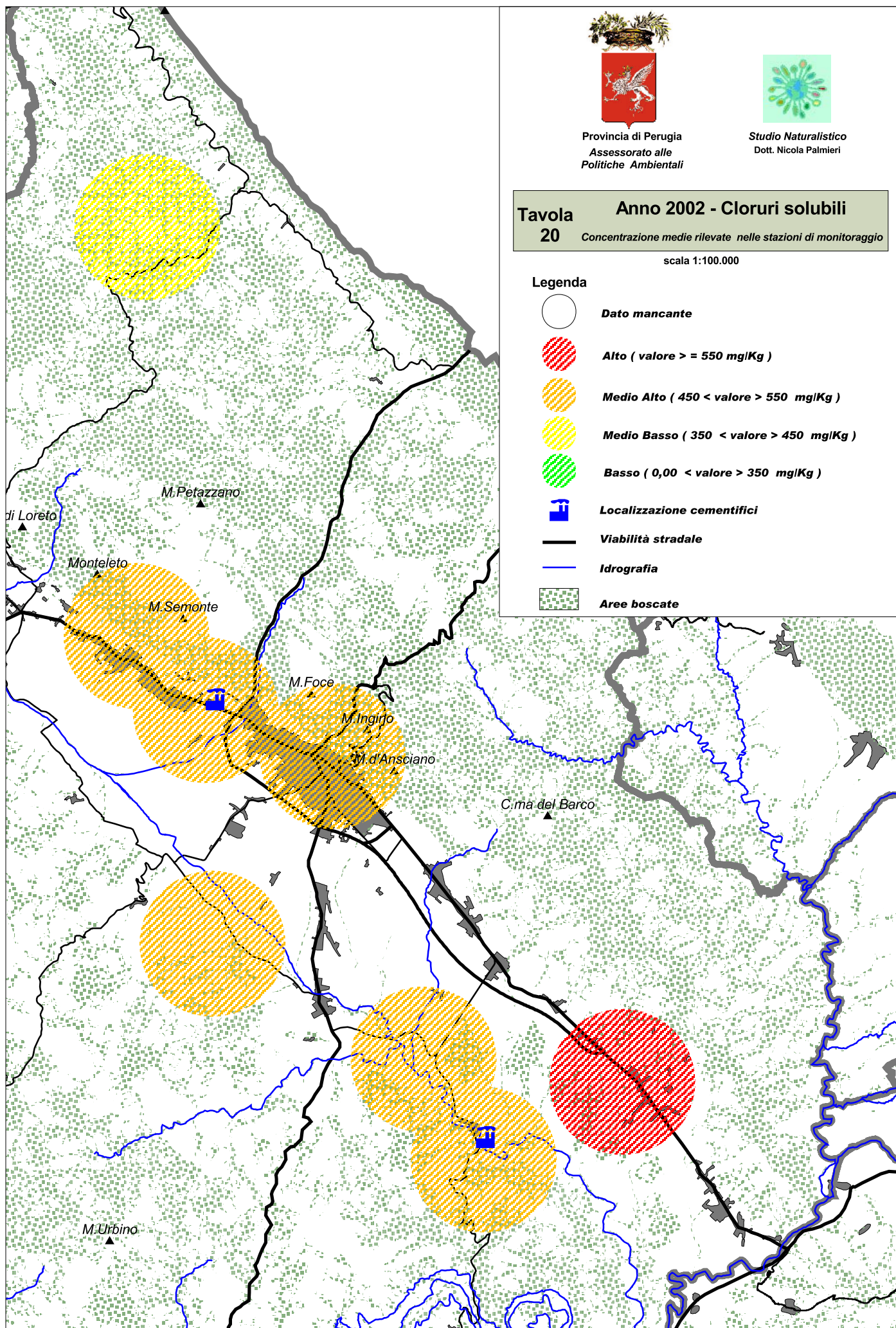
**Viabilità stradale**



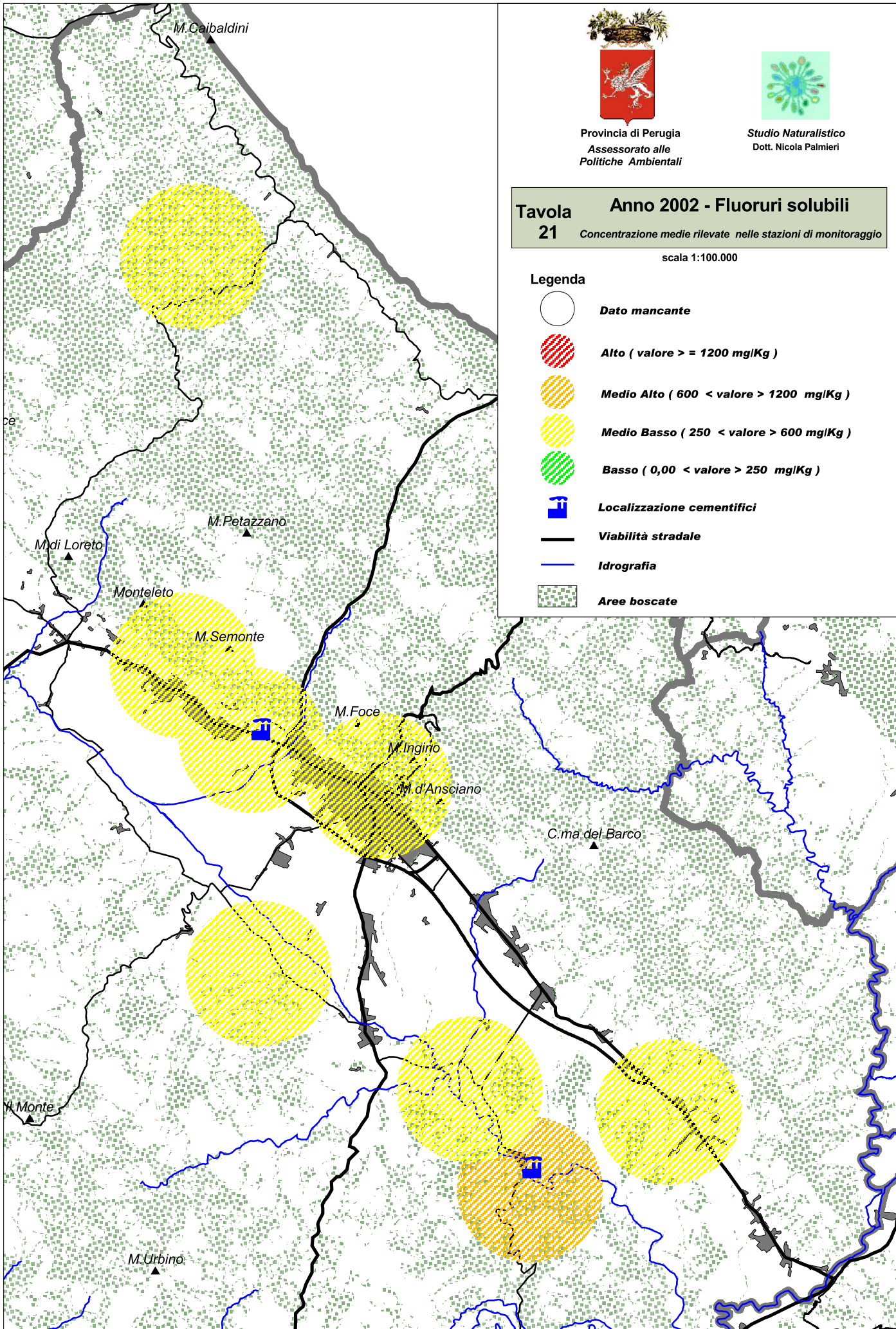
**Idrografia**



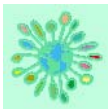
**Aree boscate**







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
21

Anno 2002 - Fluoruri solubili

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq$  1200 mg/Kg )



Medio Alto ( 600 < valore  $\leq$  1200 mg/Kg )



Medio Basso ( 250 < valore  $\leq$  600 mg/Kg )



Basso ( 0,00 < valore  $\leq$  250 mg/Kg )



Localizzazione cementifici



Viabilità stradale



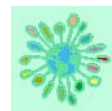
Idrografia



Aree boscate



Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola

22

Anno 2002 - Mercurio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 0,0090$  mg/Kg )



Medio Alto (  $0,0060 < \text{valore} < 0,0090$  mg/Kg )



Medio Basso (  $0,0030 < \text{valore} < 0,0060$  mg/Kg )



Basso (  $0,0000 < \text{valore} < 0,0030$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



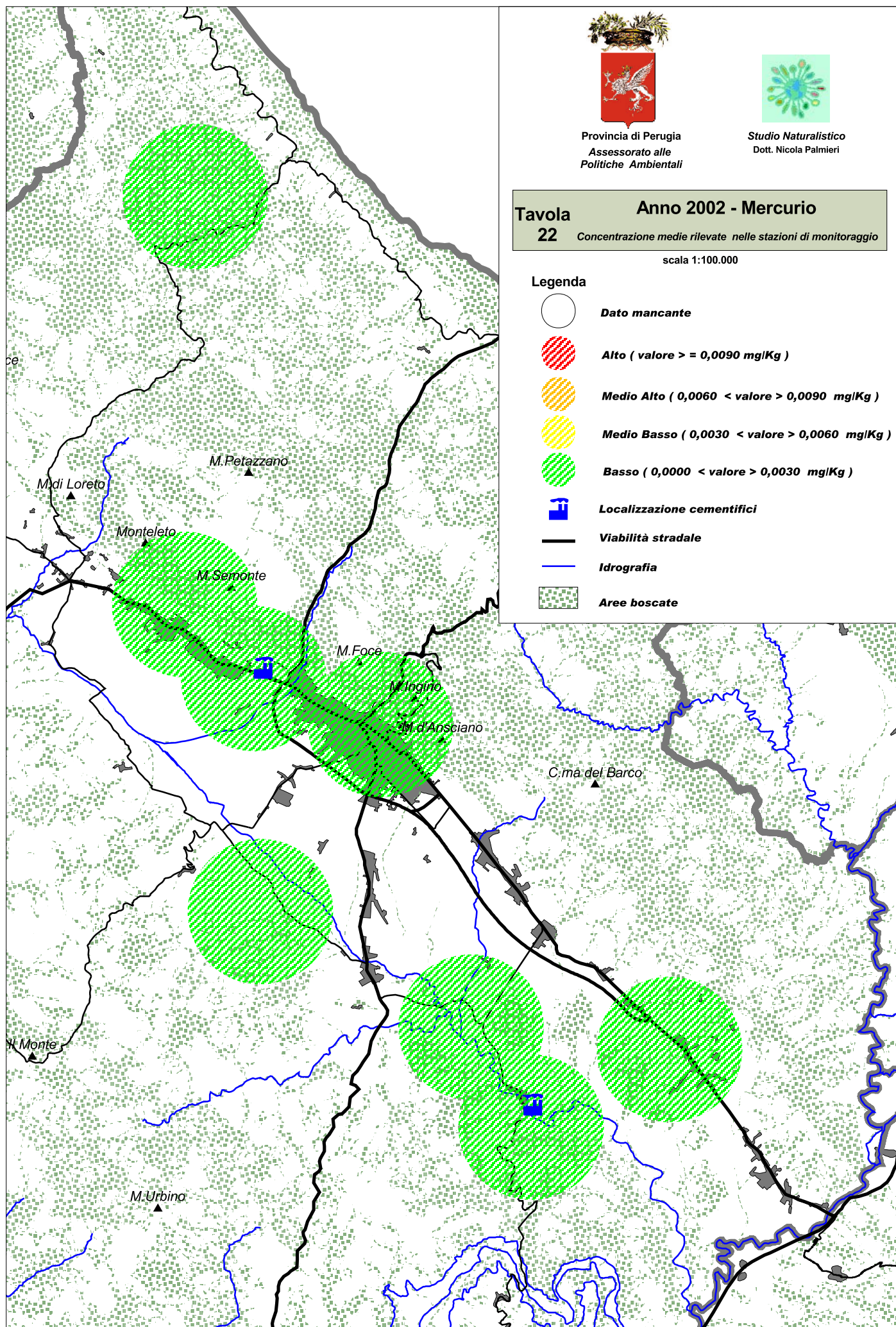
Viabilità stradale



Idrografia

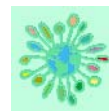


Aree boscate





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

**Tavola 23** Anno 2002 - Solfuri solubili  
Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

**Legenda**



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 420,00$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $390,00 < \text{valore} < 420,00$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $360,00 < \text{valore} < 390,00$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 360,00$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



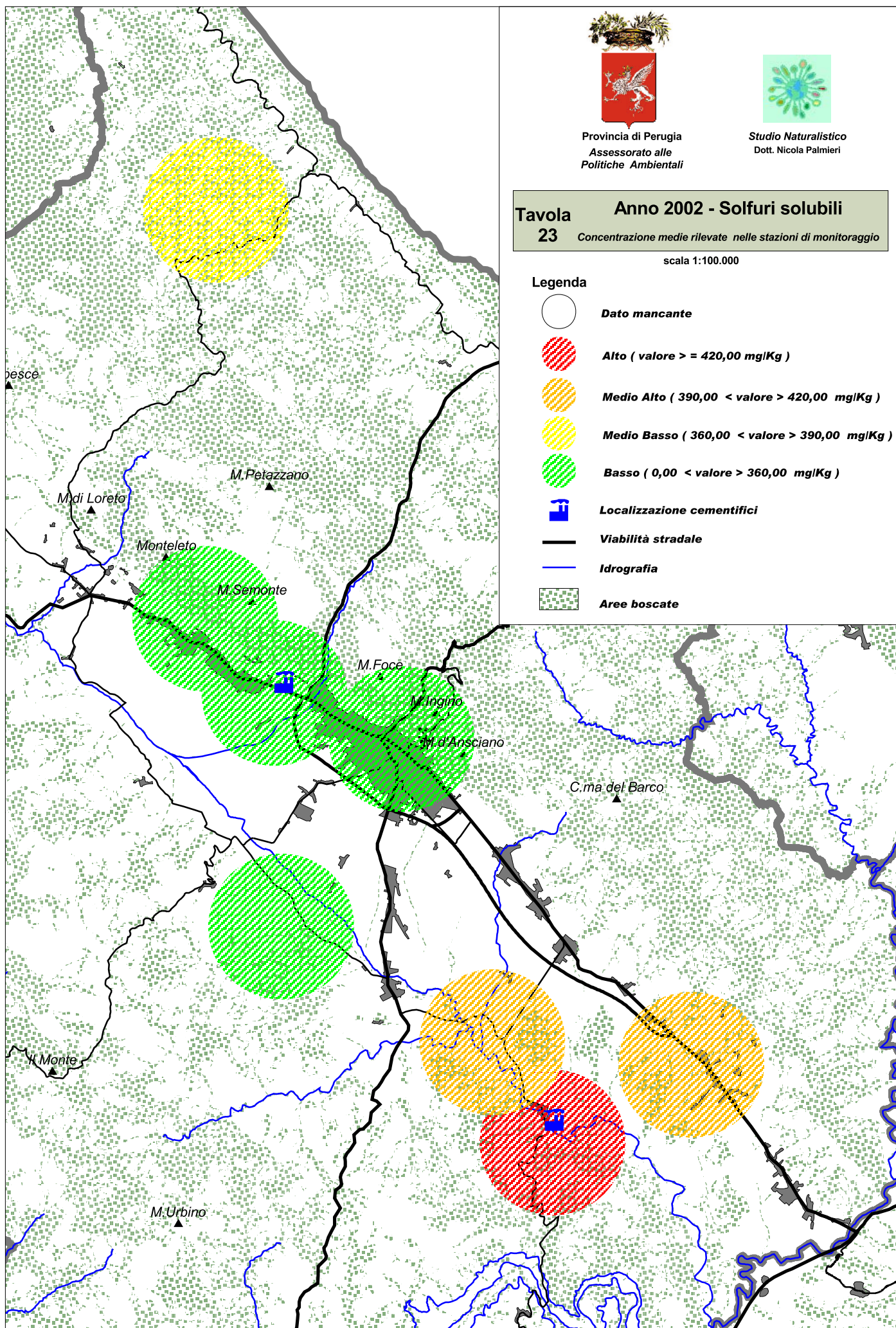
**Viabilità stradale**



**Idrografia**



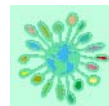
**Aree boscate**







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
24

Anno 2003 - Piombo

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,90$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,40 < \text{valore} < 0,90$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,20 < \text{valore} < 0,40$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,20$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



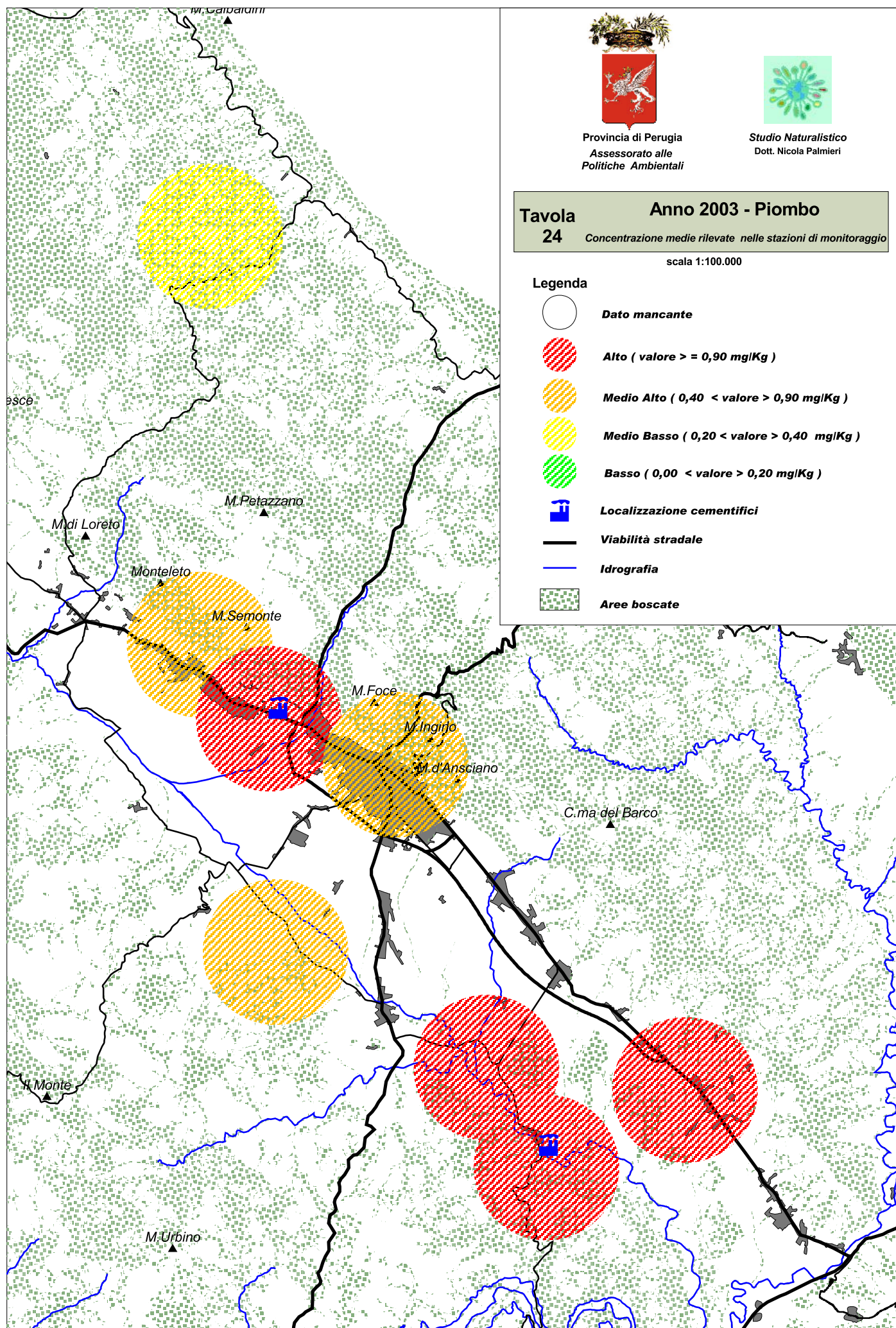
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

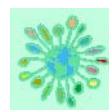


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
25

Anno 2003 - Alluminio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 9,50$  mg/Kg )



Medio Alto (  $6,50 < \text{valore} < 9,50$  mg/Kg )



Medio Basso (  $4,50 < \text{valore} < 6,50$  mg/Kg )



Basso (  $0,00 < \text{valore} < 4,50$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



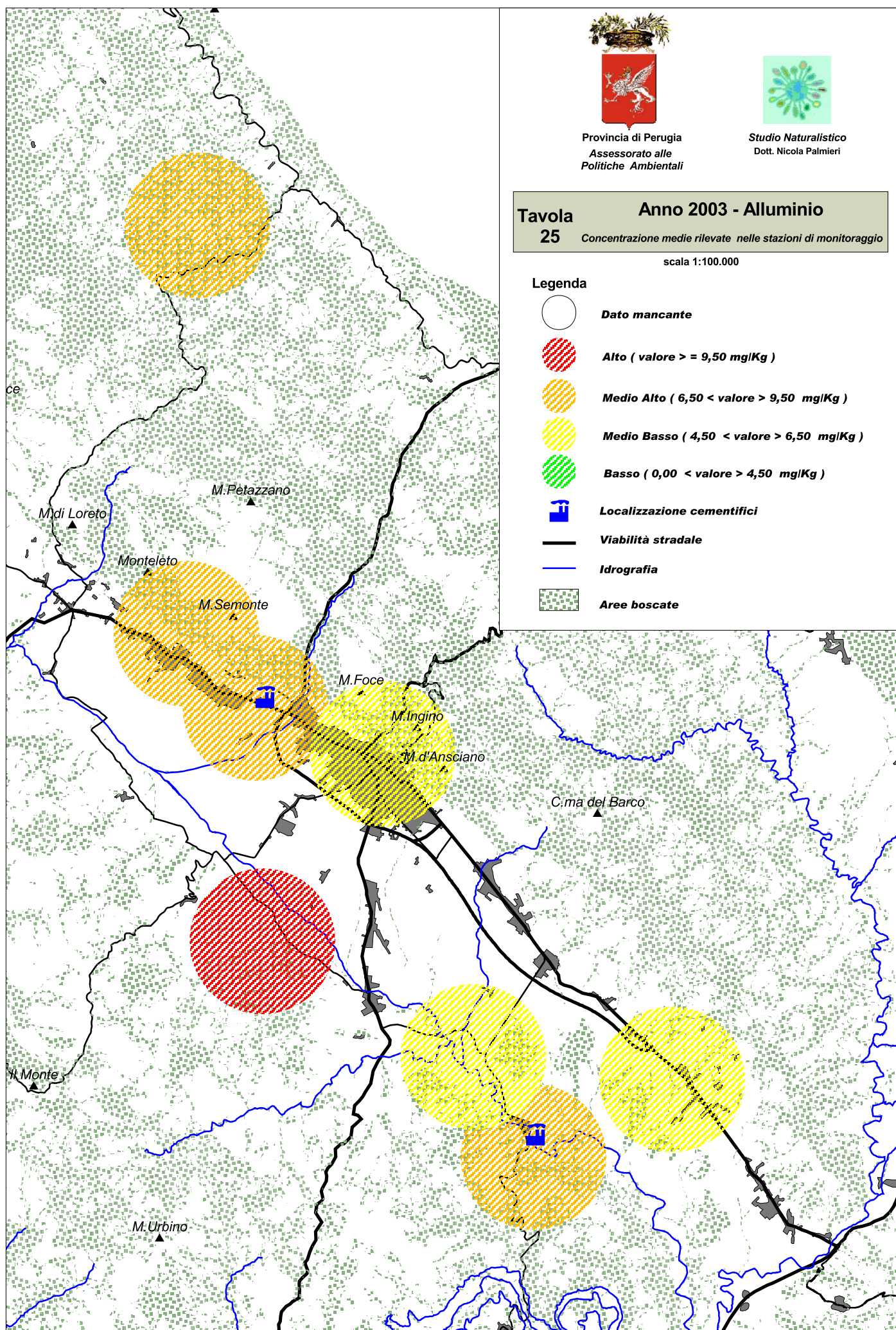
Viabilità stradale

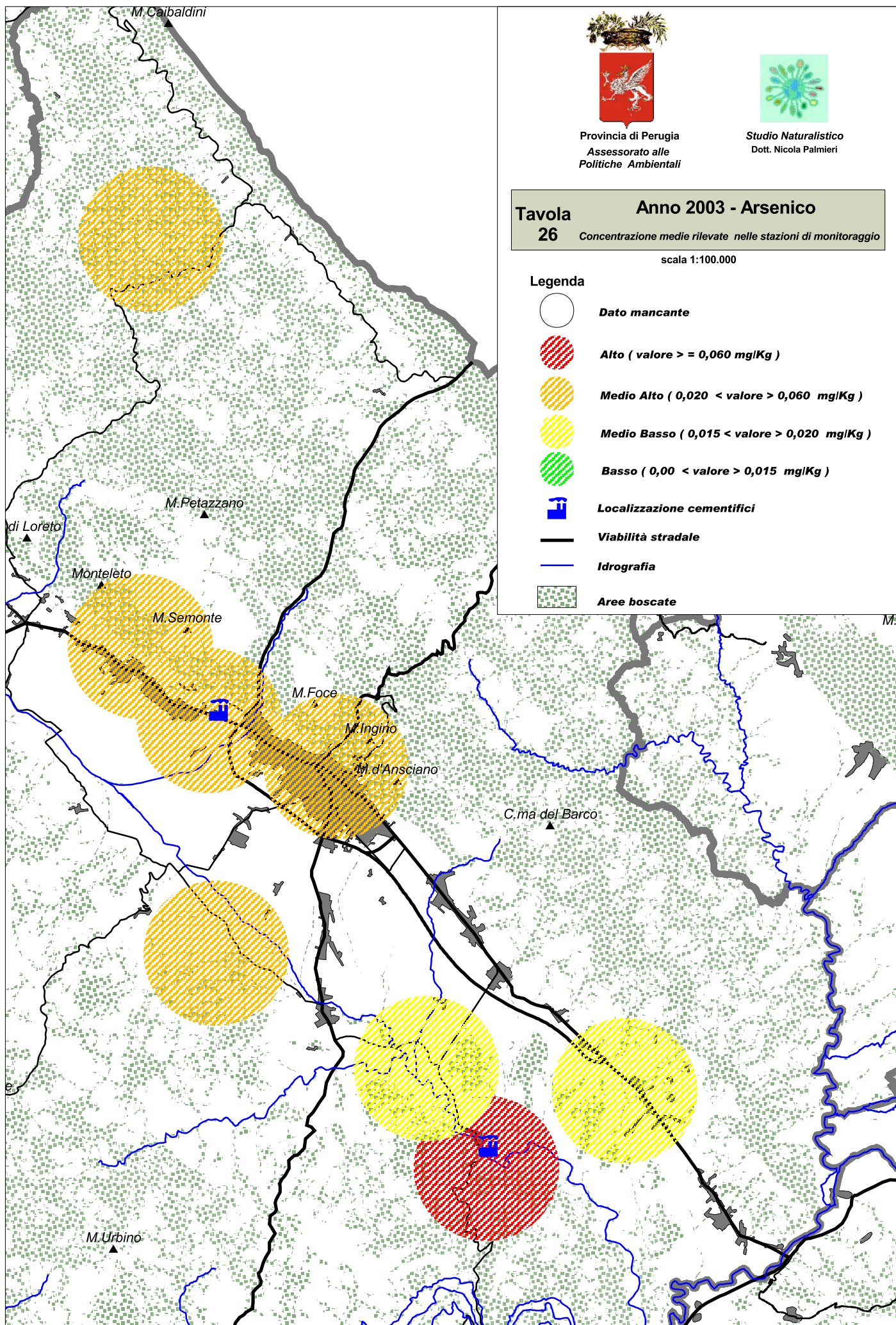


Idrografia



Aree boscate

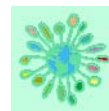








Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
27

Anno 2003 - Cromo

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,085$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,050 < \text{valore} < 0,085$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,035 < \text{valore} < 0,050$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,035$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



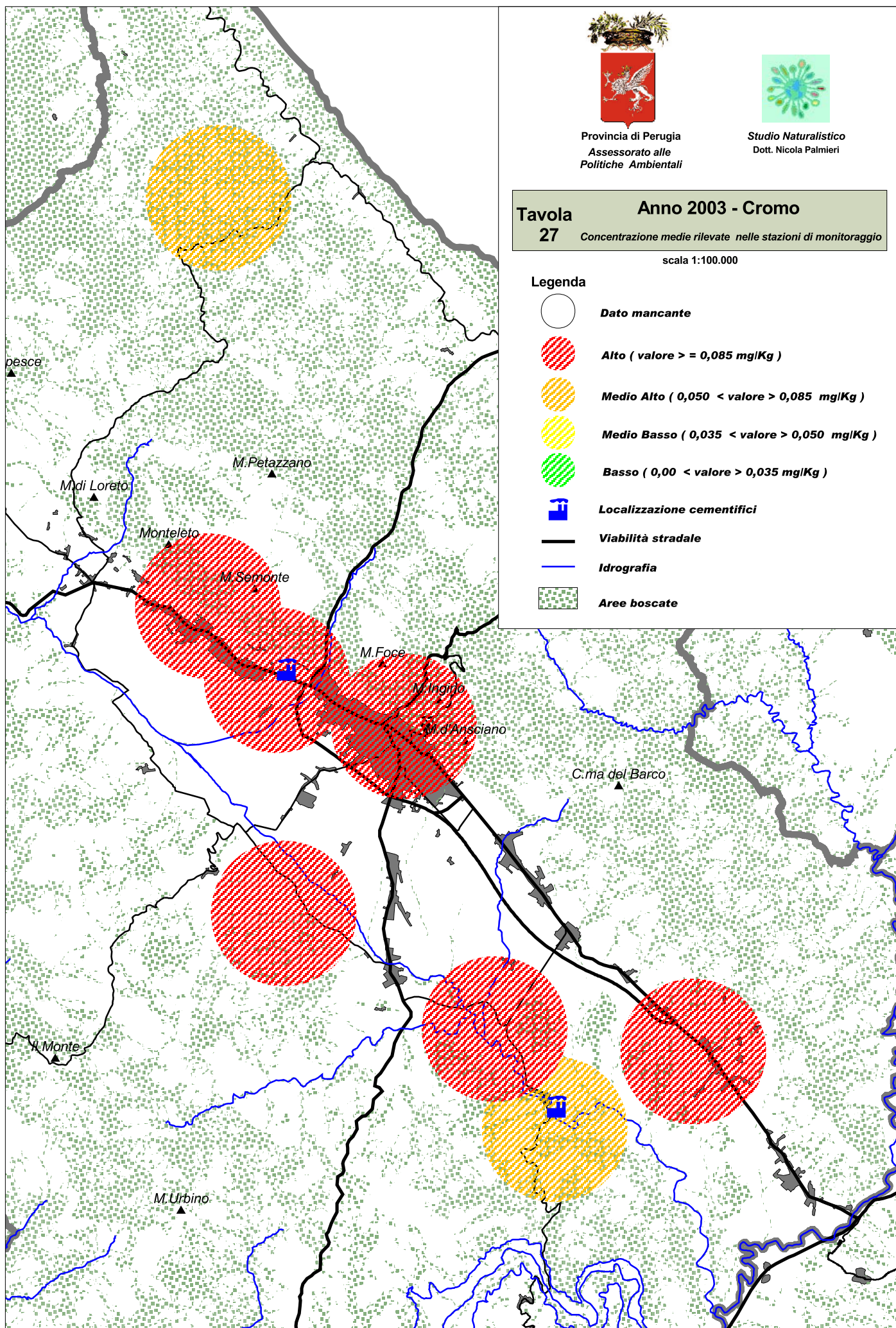
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

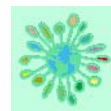


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
28

Anno 2003 - Cadmio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,095$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,065 < \text{valore} < 0,095$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,045 < \text{valore} < 0,065$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,045$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



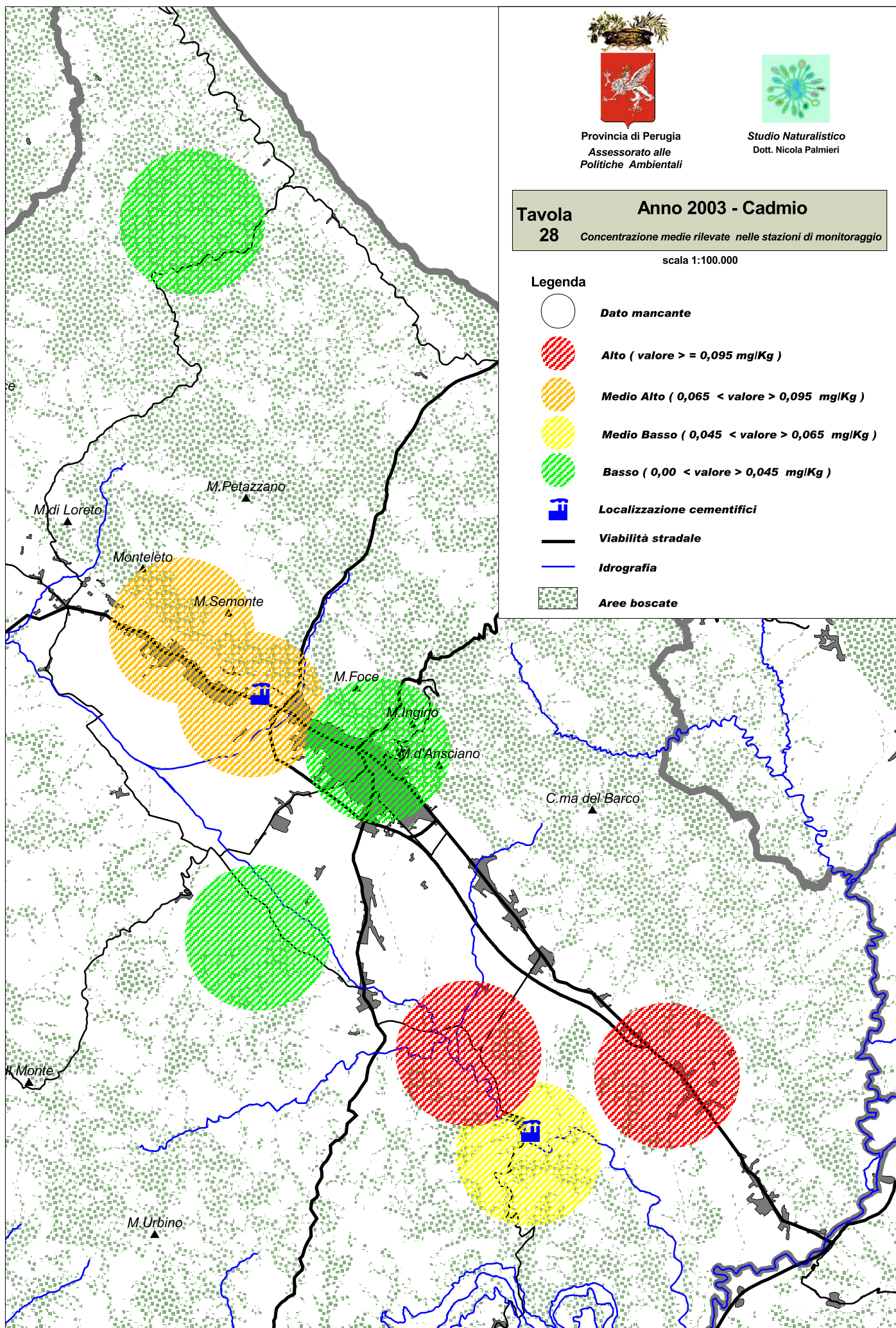
**Viabilità stradale**



**Idrografia**



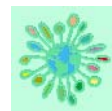
**Aree boscate**







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
29

Anno 2003 - Rame

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 8,00$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $6,50 < \text{valore} < 8,00$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $5,50 < \text{valore} < 6,50$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 5,50$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



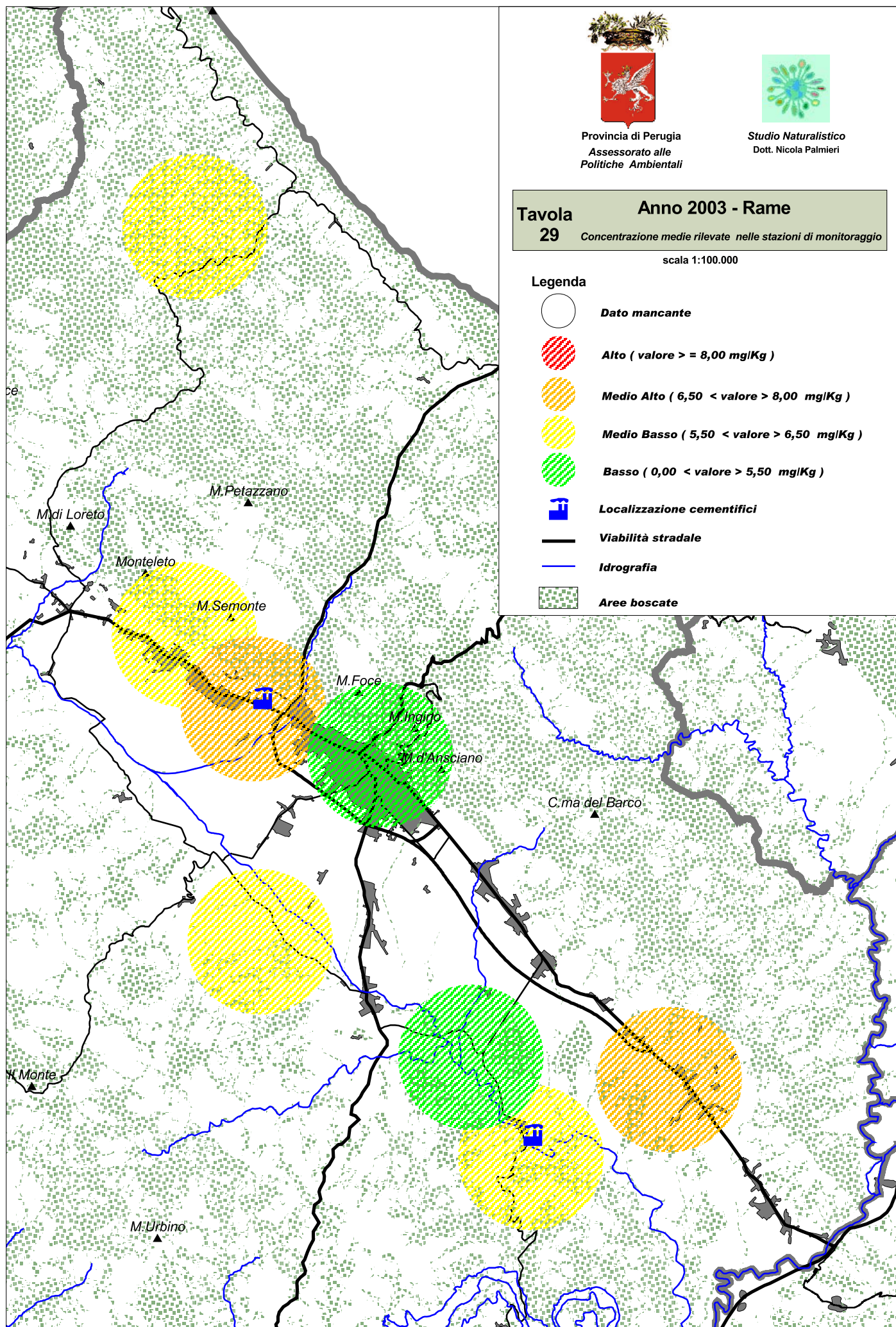
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

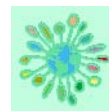


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
30

Anno 2003 - Ferro

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 55$  mg/Kg )



Medio Alto (  $45 < \text{valore} < 55$  mg/Kg )



Medio Basso (  $35 < \text{valore} < 45$  mg/Kg )



Basso (  $0,00 < \text{valore} < 35$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



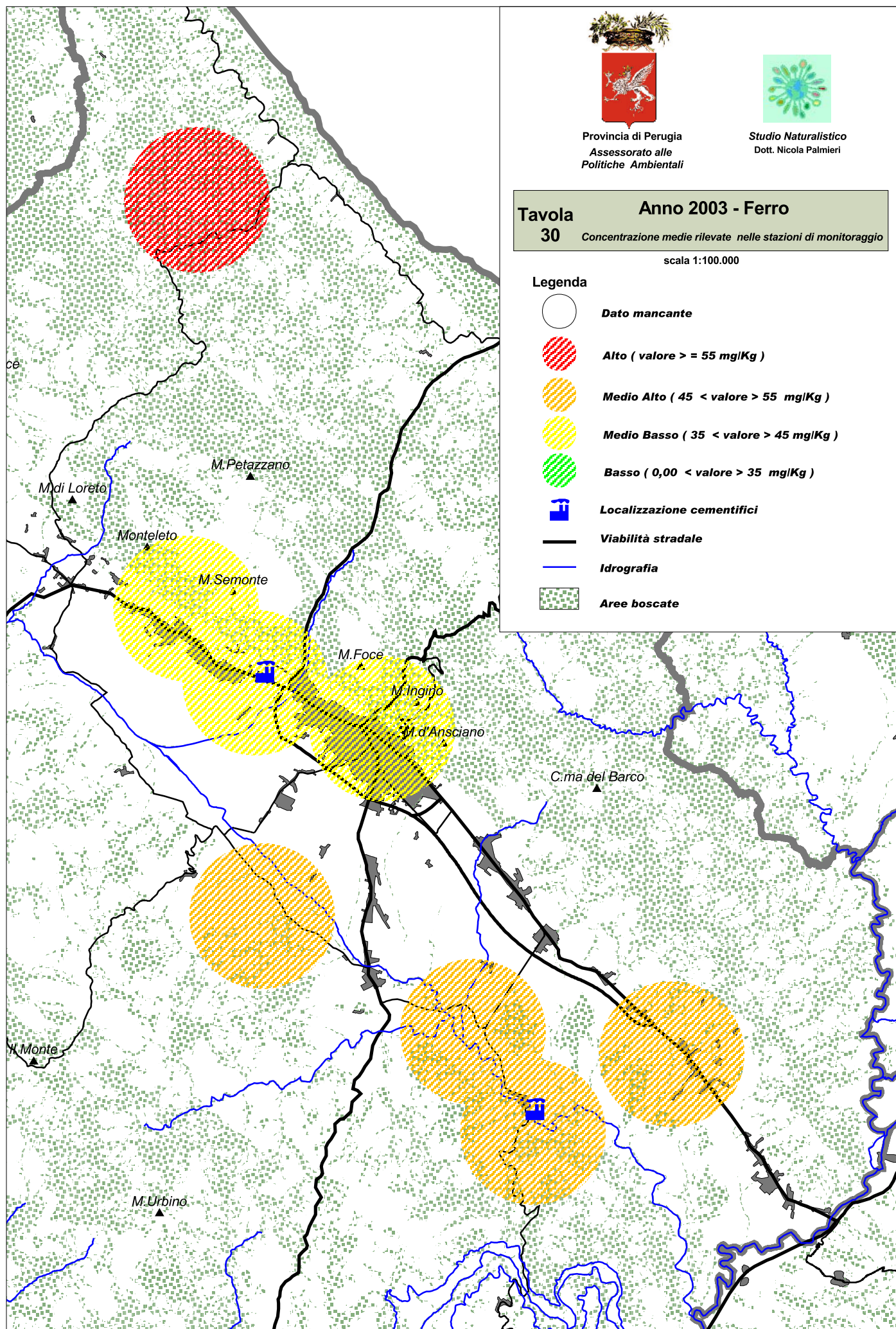
Viabilità stradale

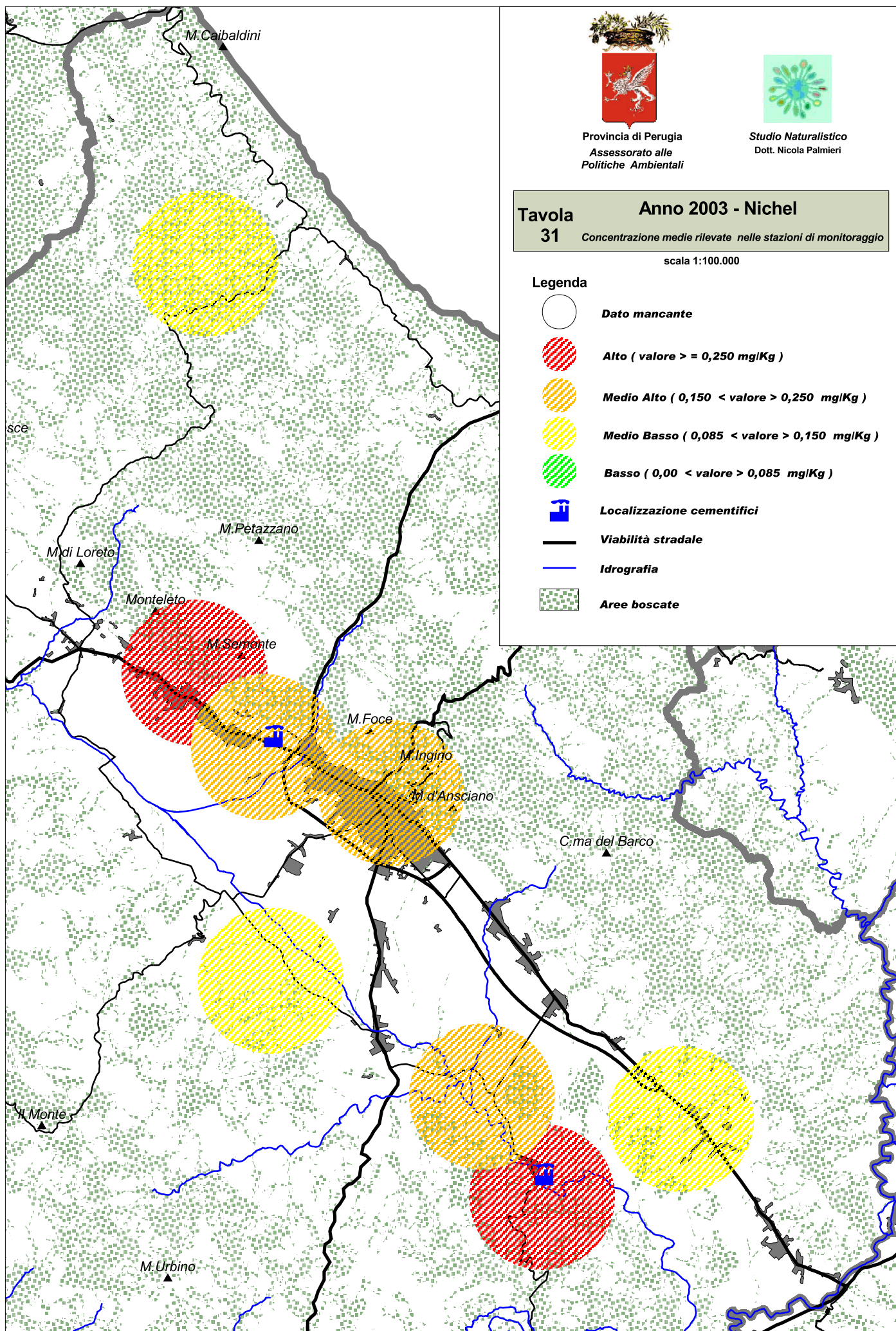


Idrografia



Aree boscate

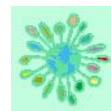








Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
32

Anno 2003 - Cloruri solubili

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 550$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $450 < \text{valore} > 550$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $350 < \text{valore} > 450$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} > 350$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



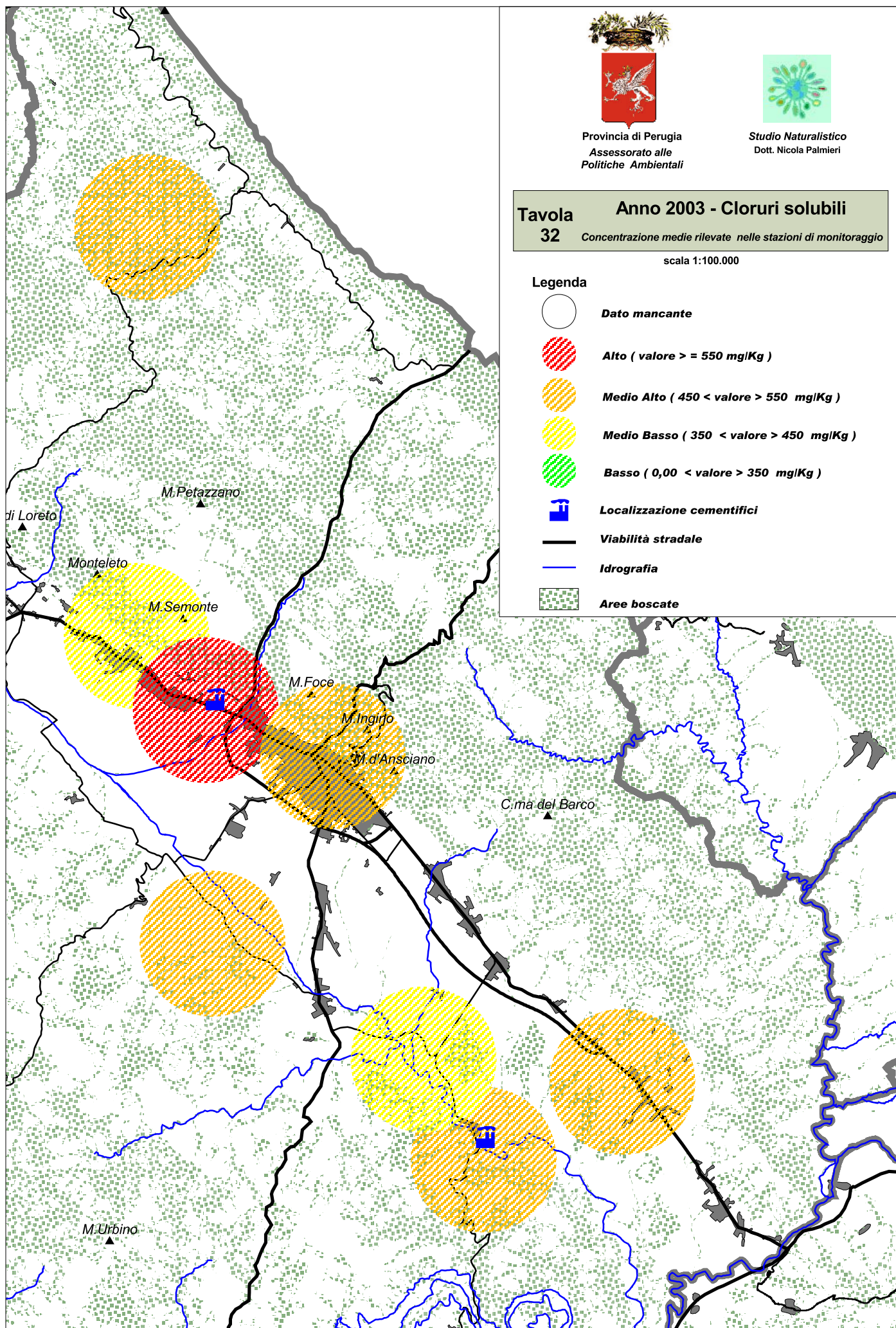
**Viabilità stradale**

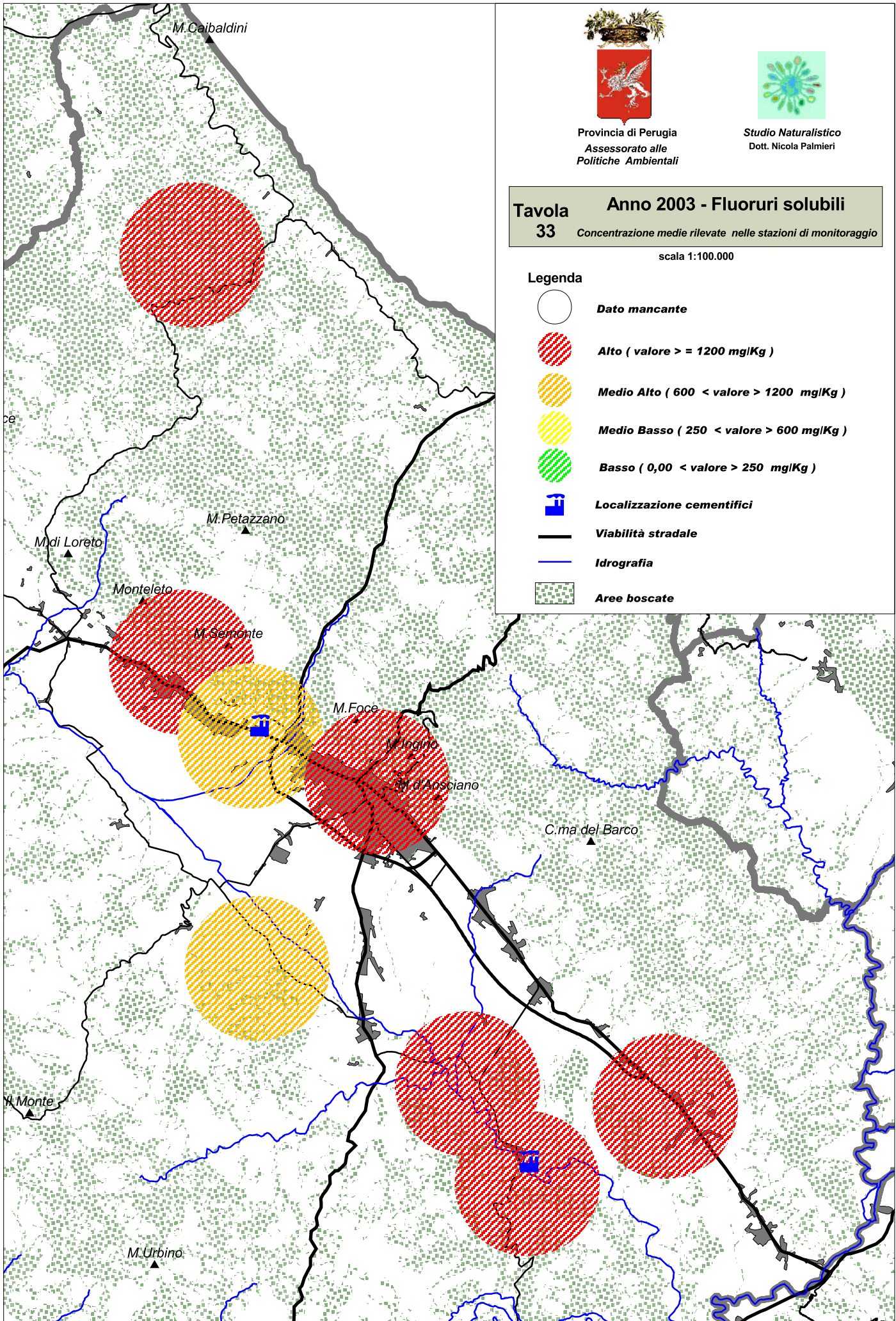


**Idrografia**

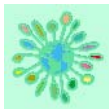


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

**Tavola 33** Anno 2003 - Fluoruri solubili  
Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 1200$  mg/Kg )



Medio Alto (  $600 < \text{valore} \leq 1200$  mg/Kg )



Medio Basso (  $250 < \text{valore} \leq 600$  mg/Kg )



Basso (  $0,00 < \text{valore} \leq 250$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



Viabilità stradale



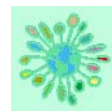
Idrografia



Aree boscate



Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola

34

Anno 2003 - Mercurio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 0,0090$  mg/Kg )



Medio Alto (  $0,0060 < \text{valore} < 0,0090$  mg/Kg )



Medio Basso (  $0,0030 < \text{valore} < 0,0060$  mg/Kg )



Basso (  $0,0000 < \text{valore} < 0,0030$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



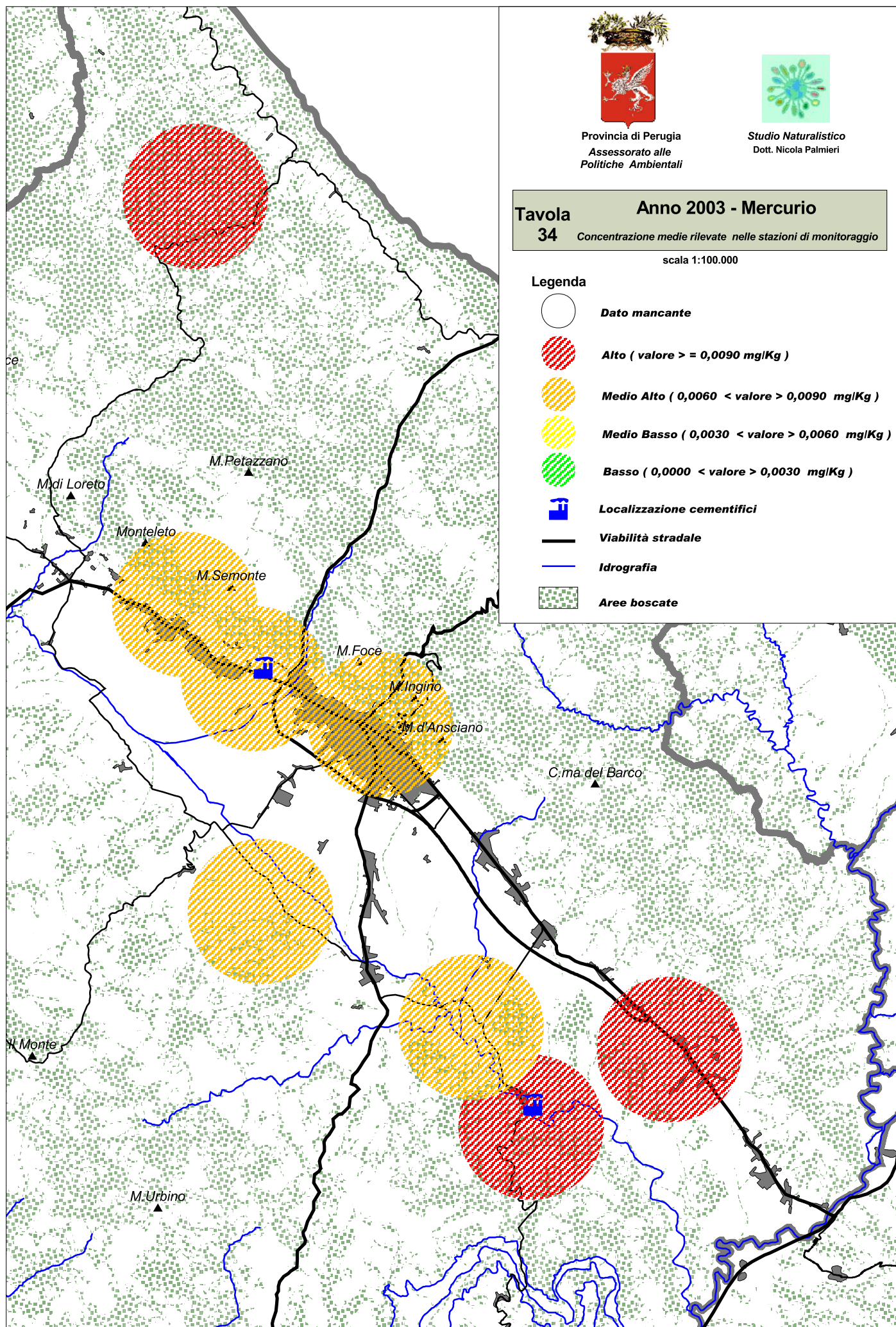
Viabilità stradale



Idrografia



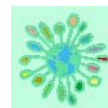
Aree boscate







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola

35

Anno 2003 - Titanio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,25$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,15 < \text{valore} < 0,25$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,10 < \text{valore} < 0,15$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,10$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



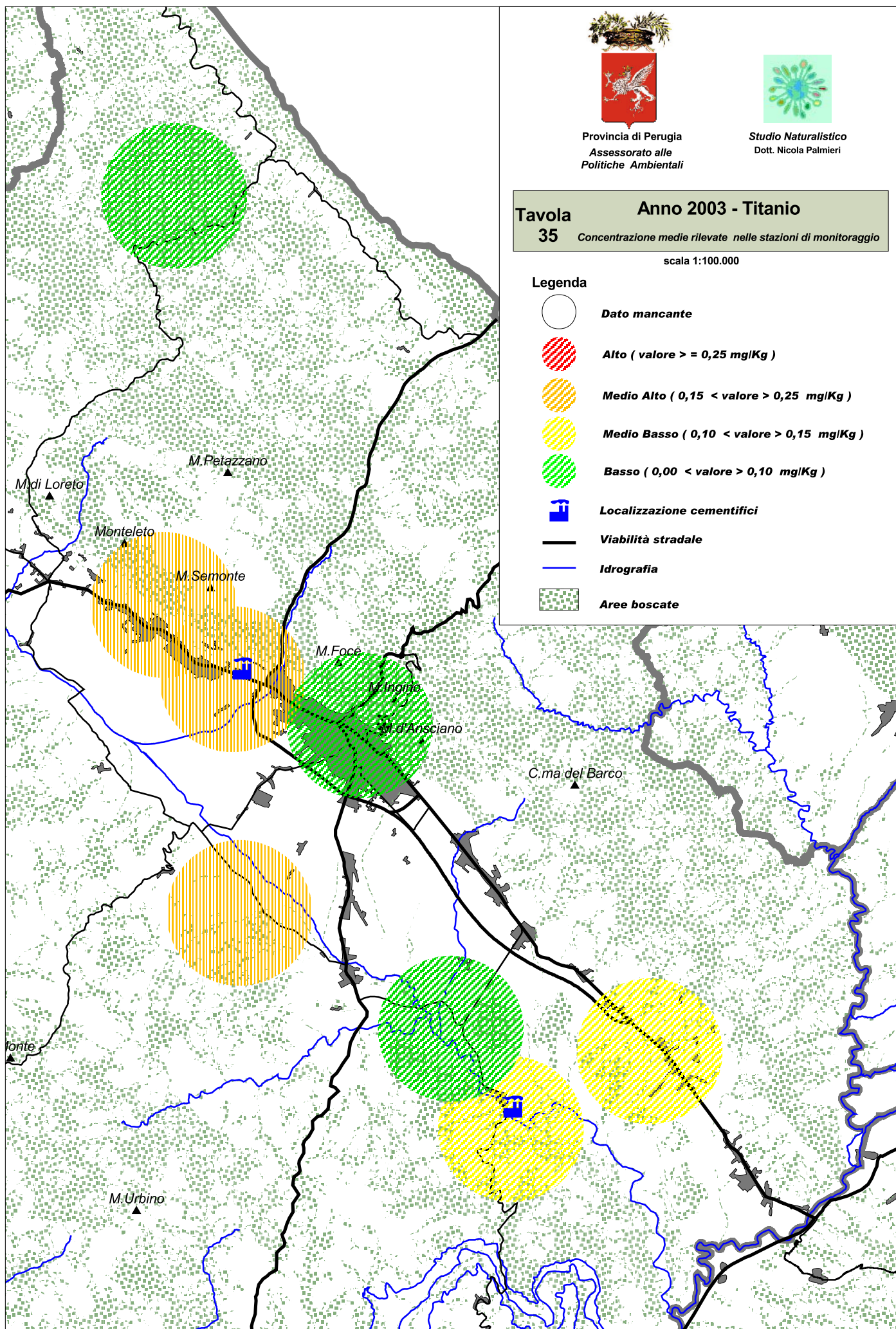
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

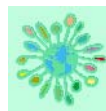


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola

36

Anno 2003 - Vanadio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 0,06$  mg/Kg )



Medio Alto (  $0,04 < \text{valore} > 0,06$  mg/Kg )



Medio Basso (  $0,02 < \text{valore} > 0,04$  mg/Kg )



Basso (  $0,00 < \text{valore} > 0,02$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



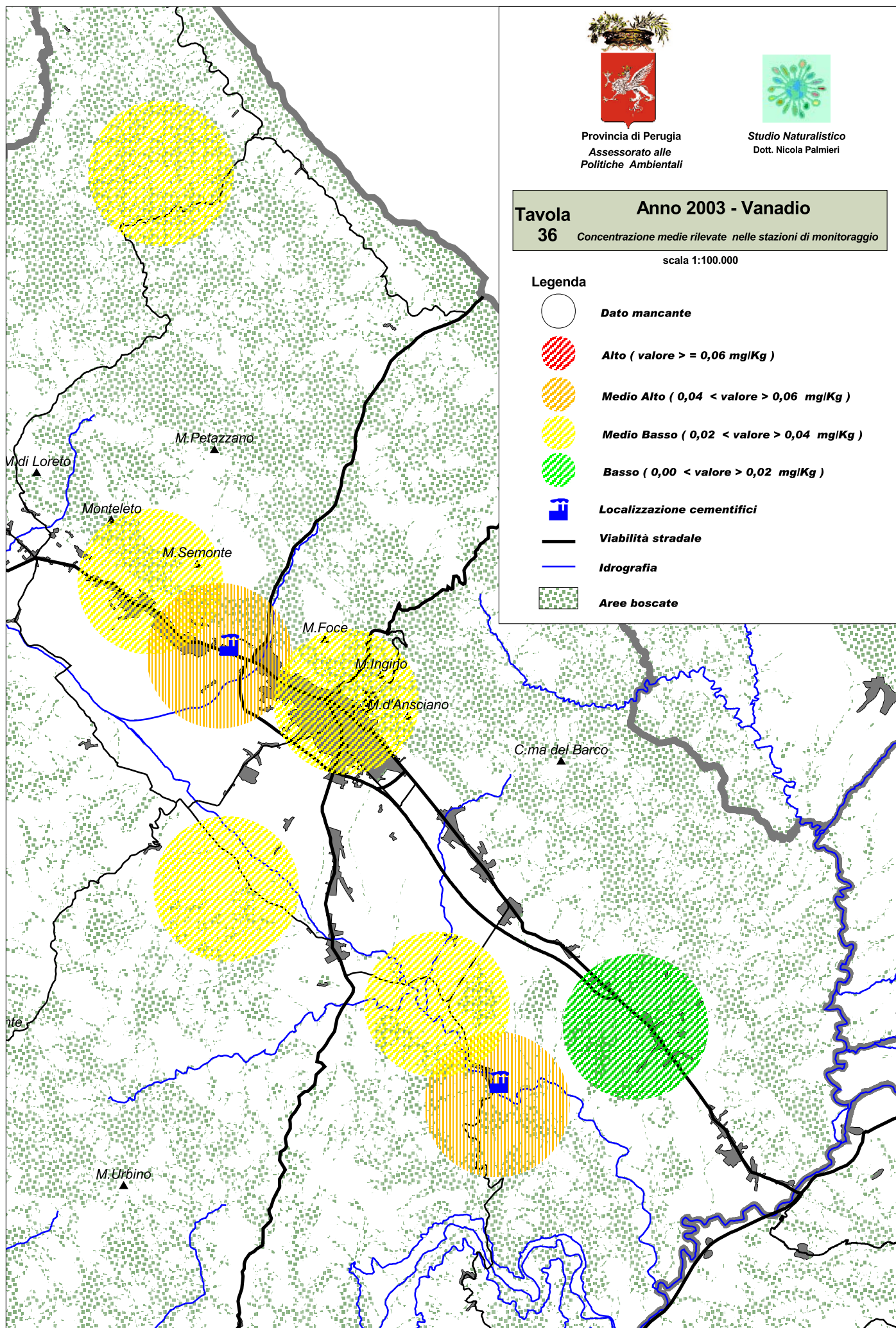
Viabilità stradale



Idrografia



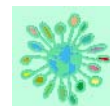
Aree boscate







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

**Tavola 37** Anno 2003 - Benzo[a]Pirene  
Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

**Legenda**



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,90$  microgr./Kg )**



**Medio Alto (  $0,20 < \text{valore} > 0,90$  microgr./Kg )**



**Medio Basso (  $0,10 < \text{valore} > 0,20$  microgr./Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} > 0,10$  microgr./Kg )**



**Localizzazione cementifici**



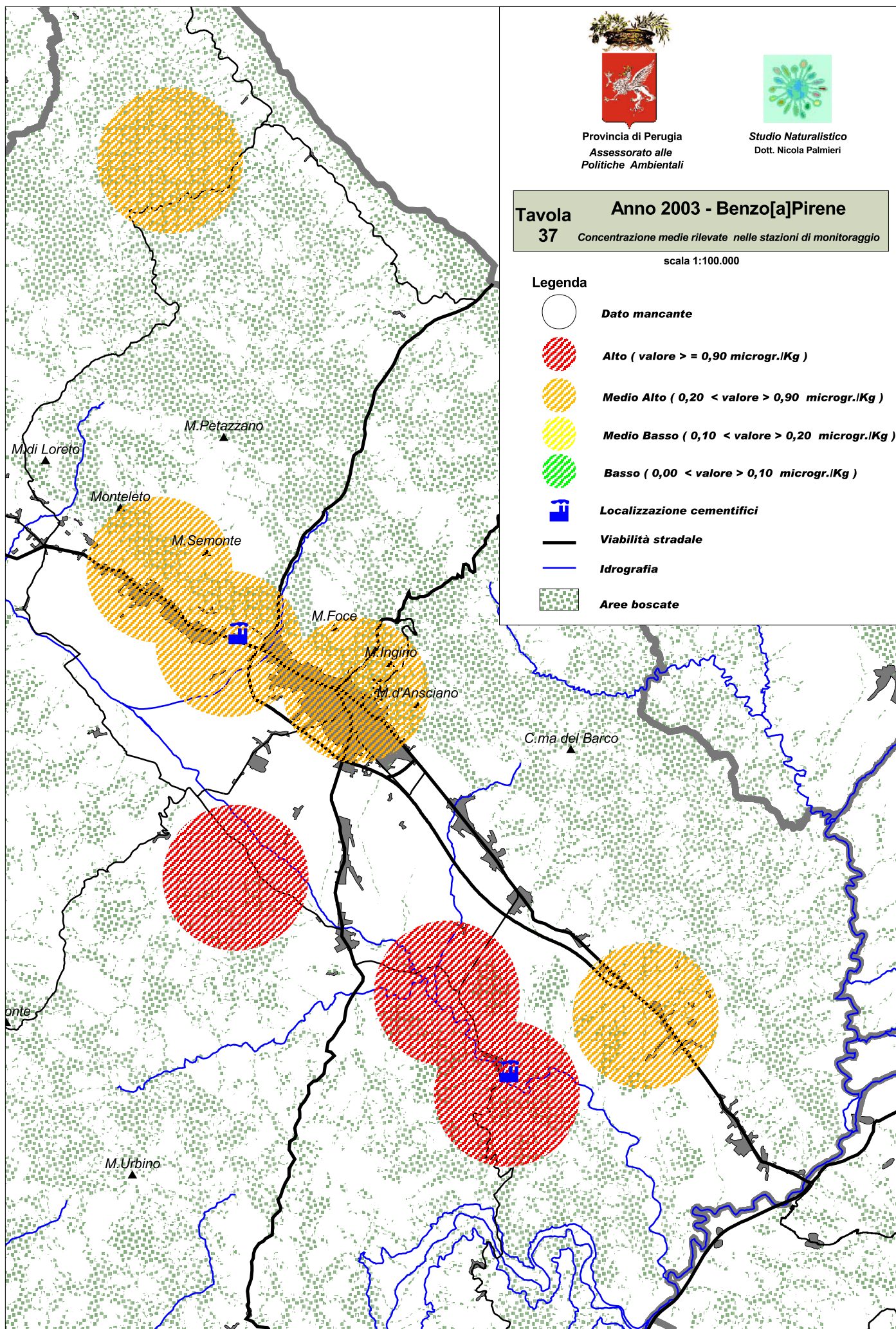
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

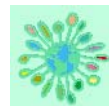


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
38

Anno 2004 - Piombo

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,90$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,40 < \text{valore} < 0,90$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,20 < \text{valore} < 0,40$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,20$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



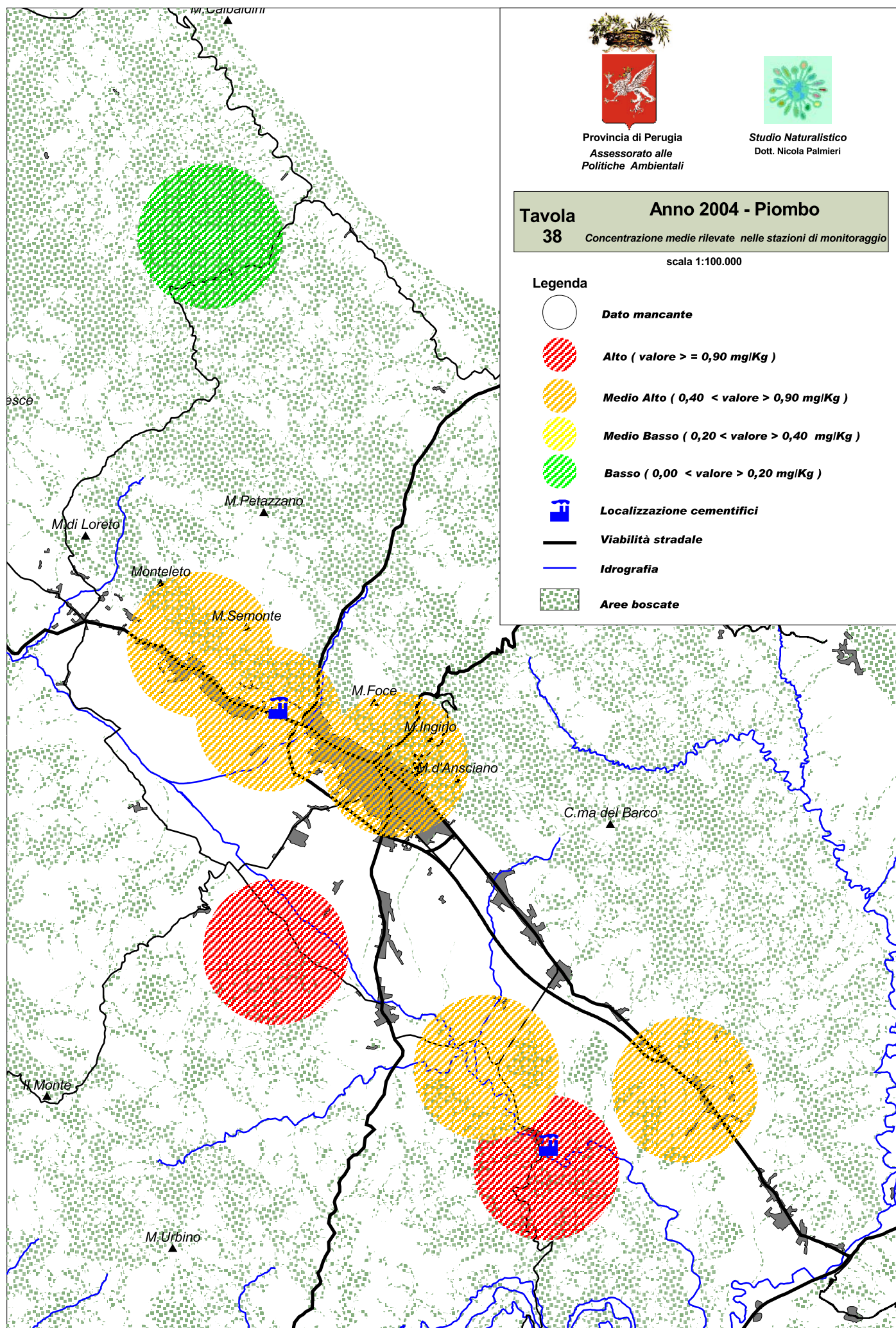
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

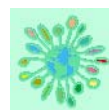


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
39

Anno 2004 - Alluminio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 9,50$  mg/Kg )



Medio Alto (  $6,50 < \text{valore} < 9,50$  mg/Kg )



Medio Basso (  $4,50 < \text{valore} < 6,50$  mg/Kg )



Basso (  $0,00 < \text{valore} < 4,50$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



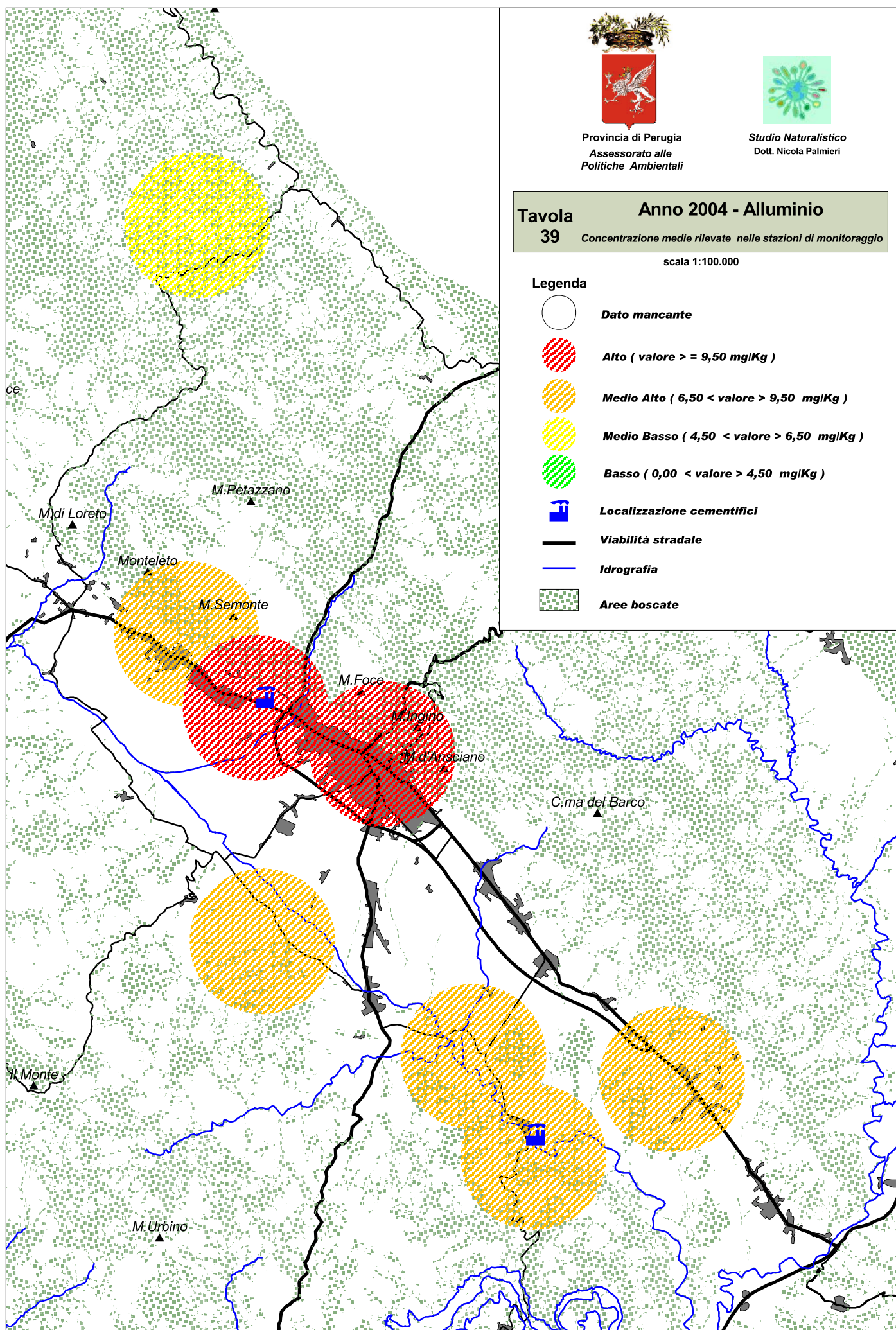
Viabilità stradale



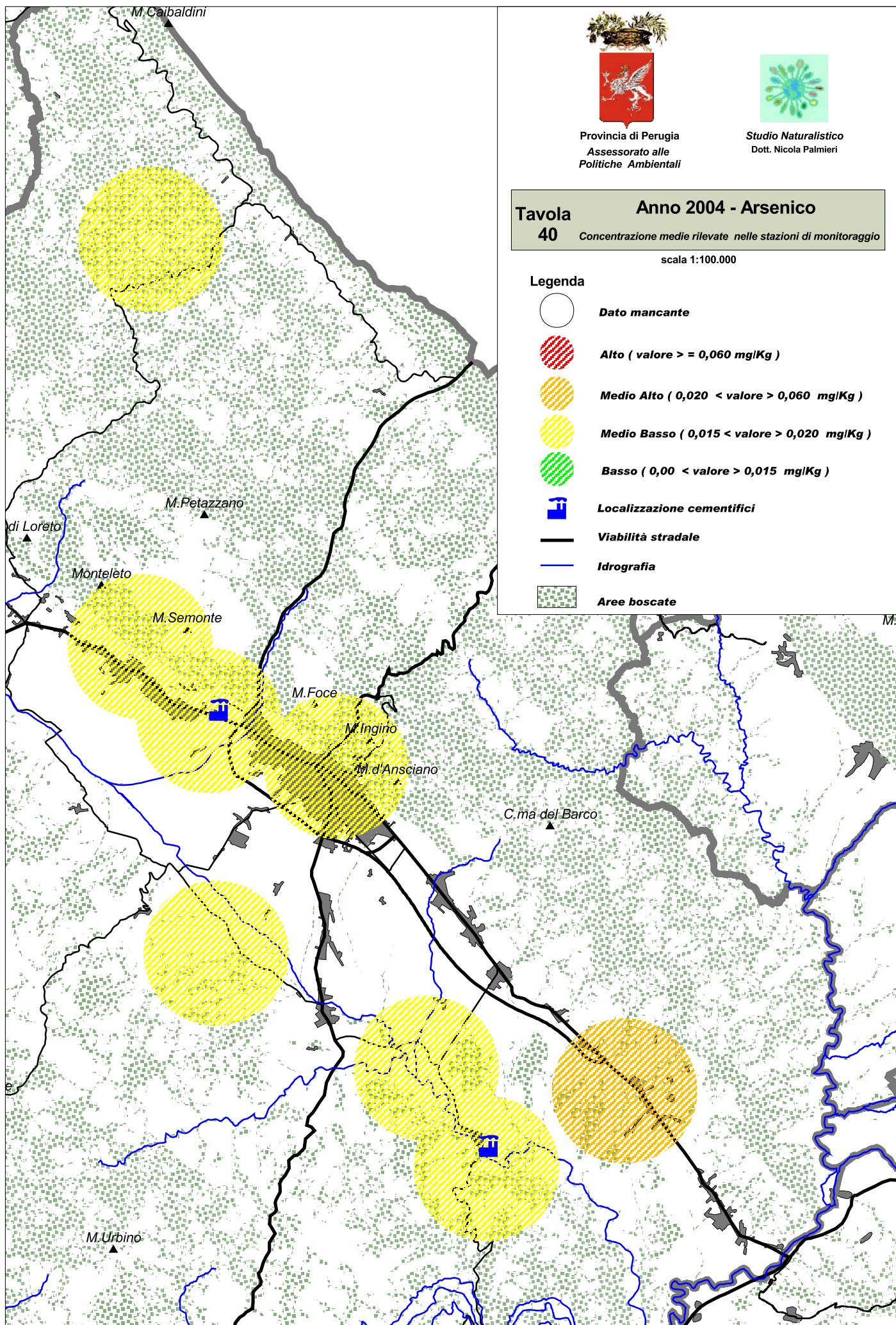
Idrografia



Aree boscate

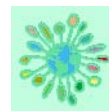








Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
41

Anno 2004 - Cromo

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,085$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,050 < \text{valore} < 0,085$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,035 < \text{valore} < 0,050$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,035$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



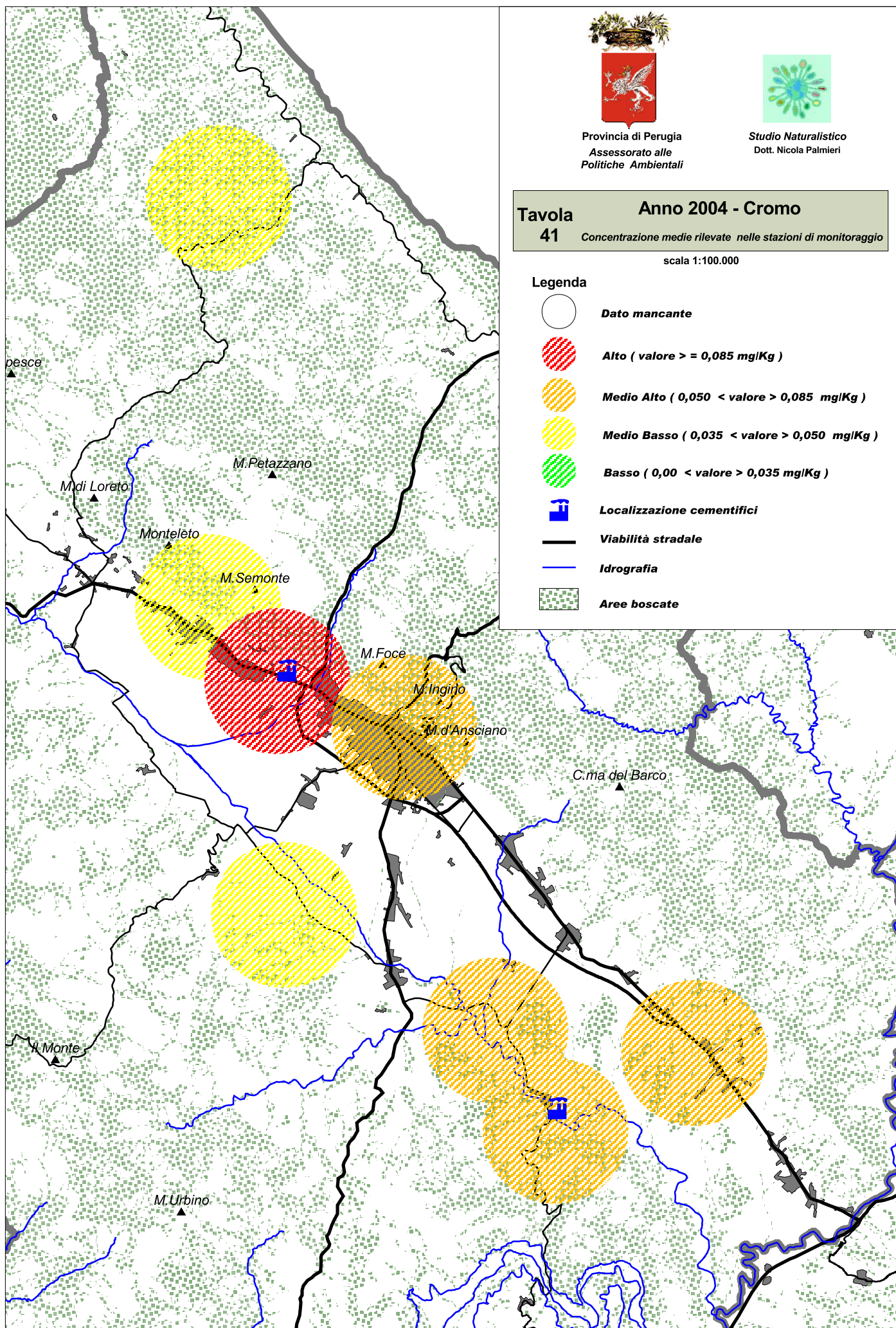
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

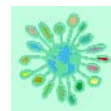


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
42

Anno 2004 - Cadmio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 0,095$  mg/Kg )



Medio Alto (  $0,065 < \text{valore} < 0,095$  mg/Kg )



Medio Basso (  $0,045 < \text{valore} < 0,065$  mg/Kg )



Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,045$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



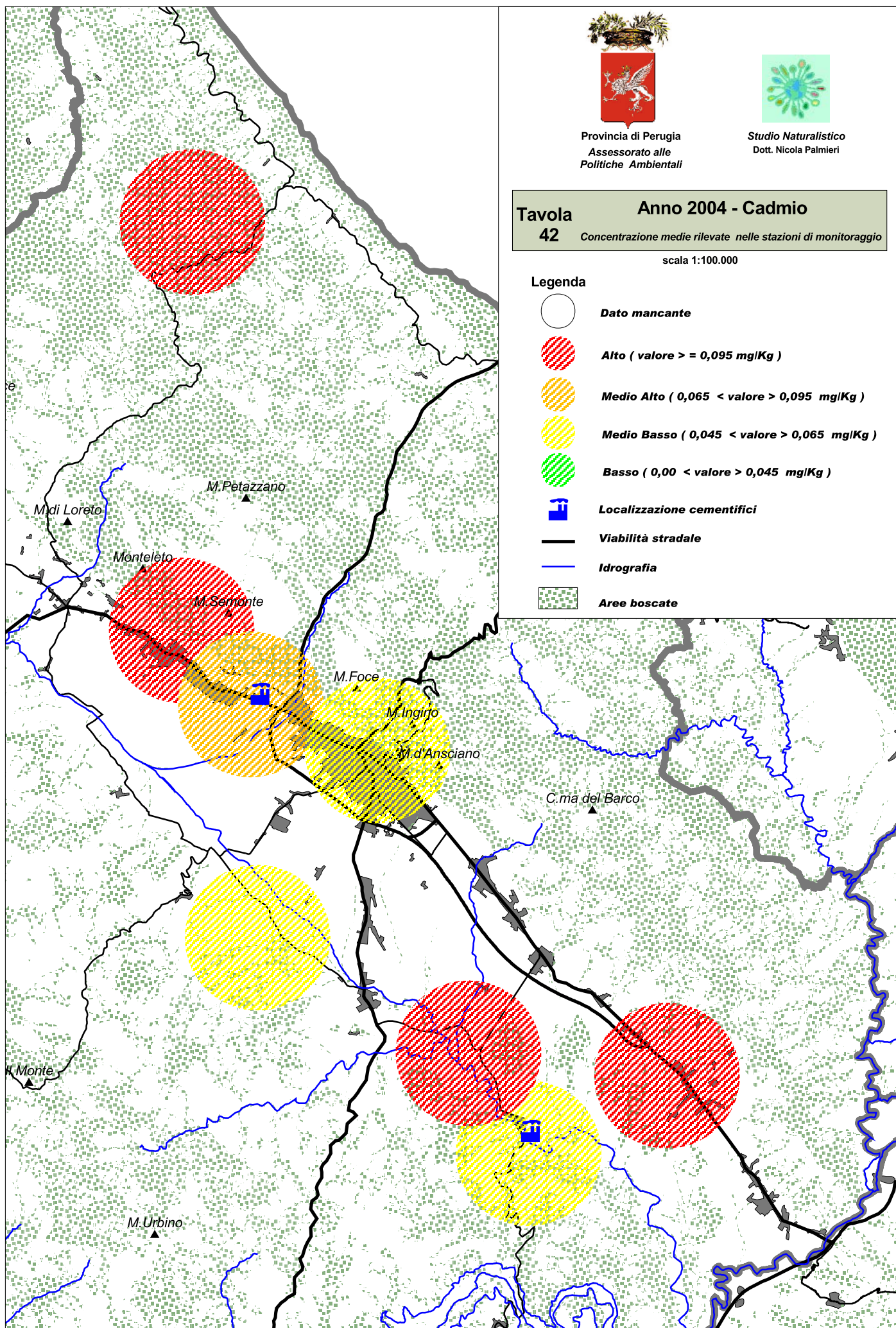
Viabilità stradale



Idrografia



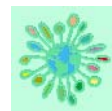
Aree boscate







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
43

Anno 2004 - Rame

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 8,00$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $6,50 < \text{valore} < 8,00$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $5,50 < \text{valore} < 6,50$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 5,50$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



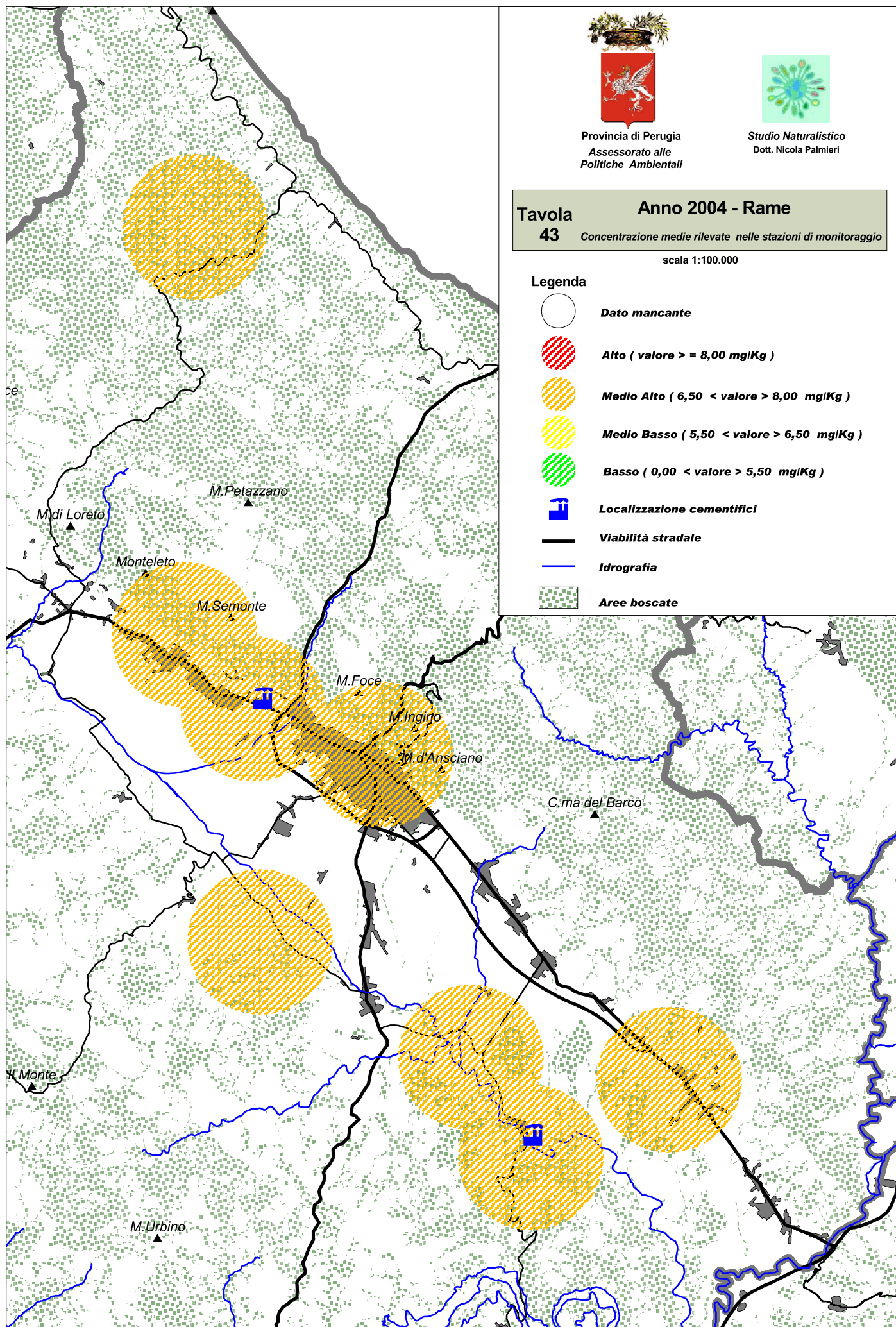
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

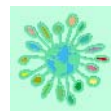


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
44

Anno 2004 - Ferro

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 55$  mg/Kg )



Medio Alto (  $45 < \text{valore} < 55$  mg/Kg )



Medio Basso (  $35 < \text{valore} < 45$  mg/Kg )



Basso (  $0,00 < \text{valore} < 35$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



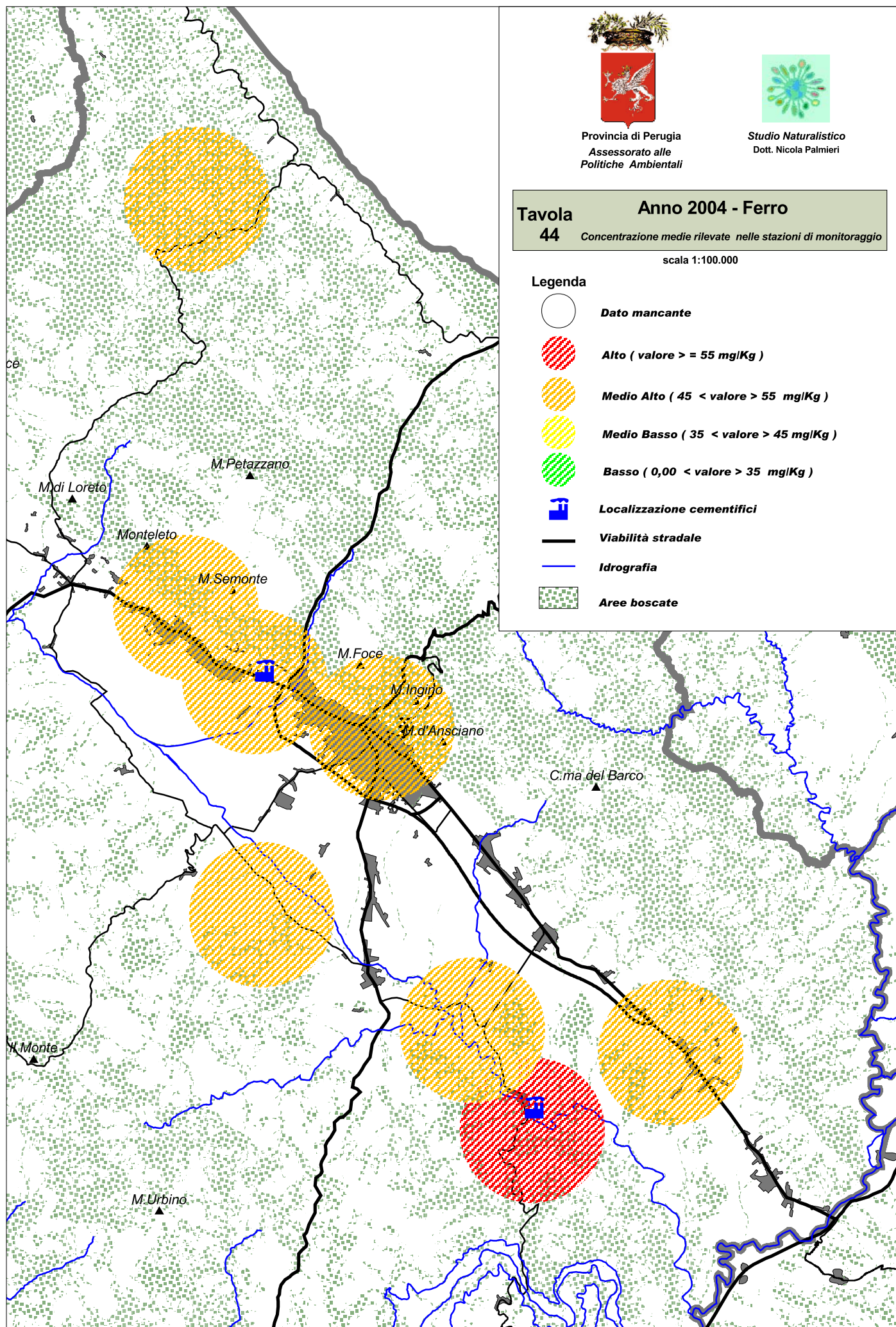
Viabilità stradale



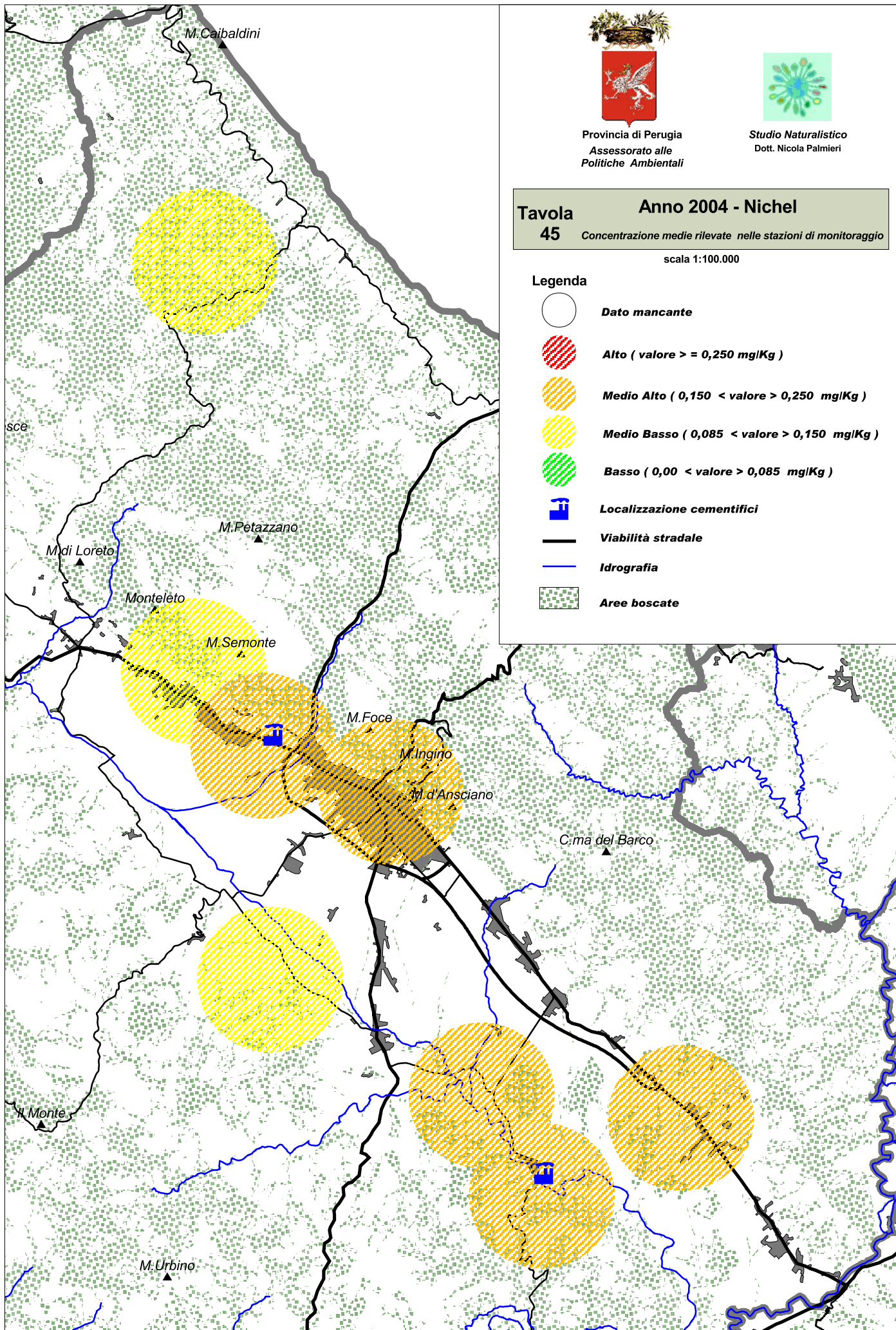
Idrografia



Aree boscate

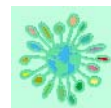








Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
46

Anno 2004 - Cloruri solubili

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



Dato mancante



Alto ( valore  $\geq 550$  mg/Kg )



Medio Alto (  $450 < \text{valore} > 550$  mg/Kg )



Medio Basso (  $350 < \text{valore} > 450$  mg/Kg )



Basso (  $0,00 < \text{valore} > 350$  mg/Kg )



Localizzazione cementifici



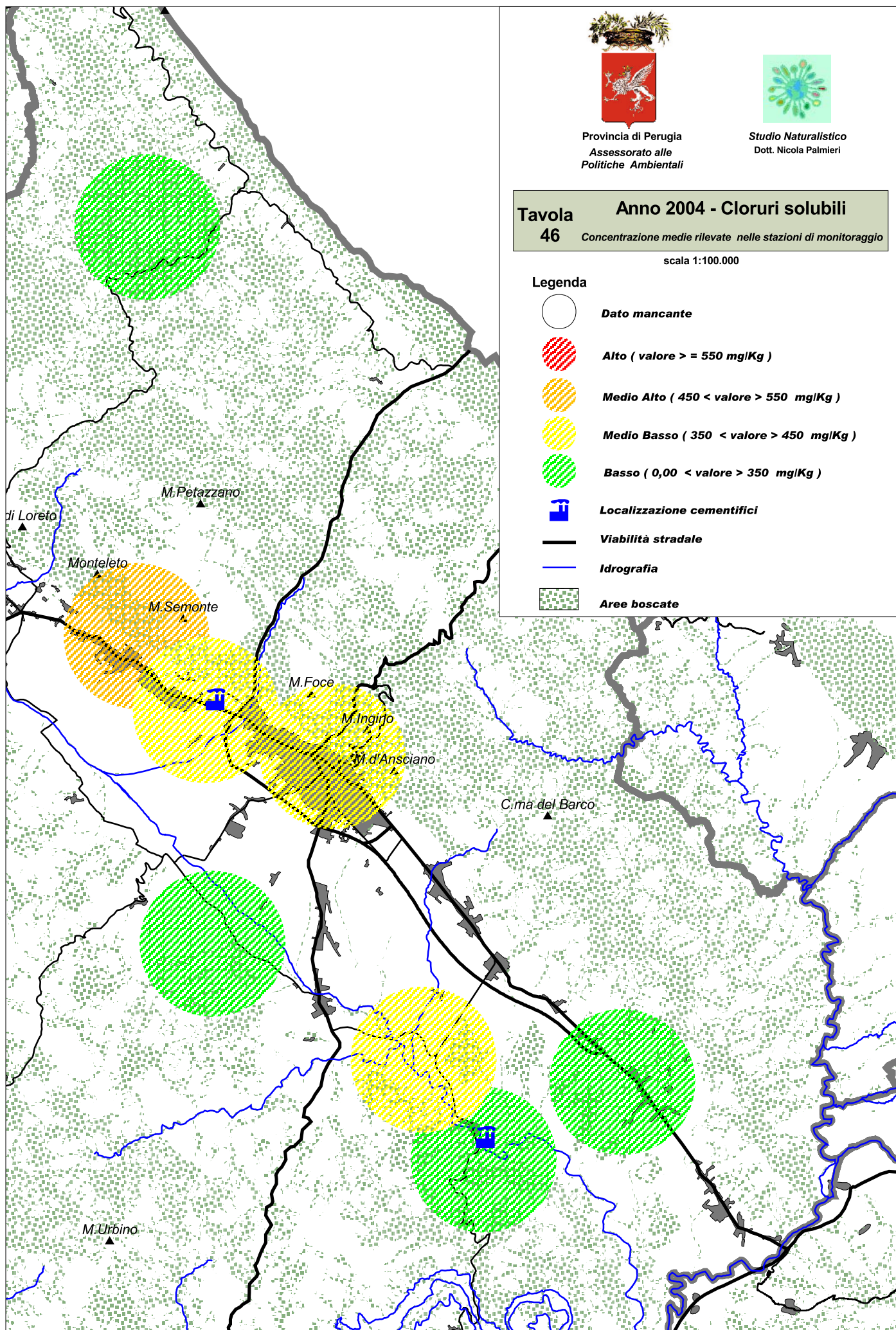
Viabilità stradale

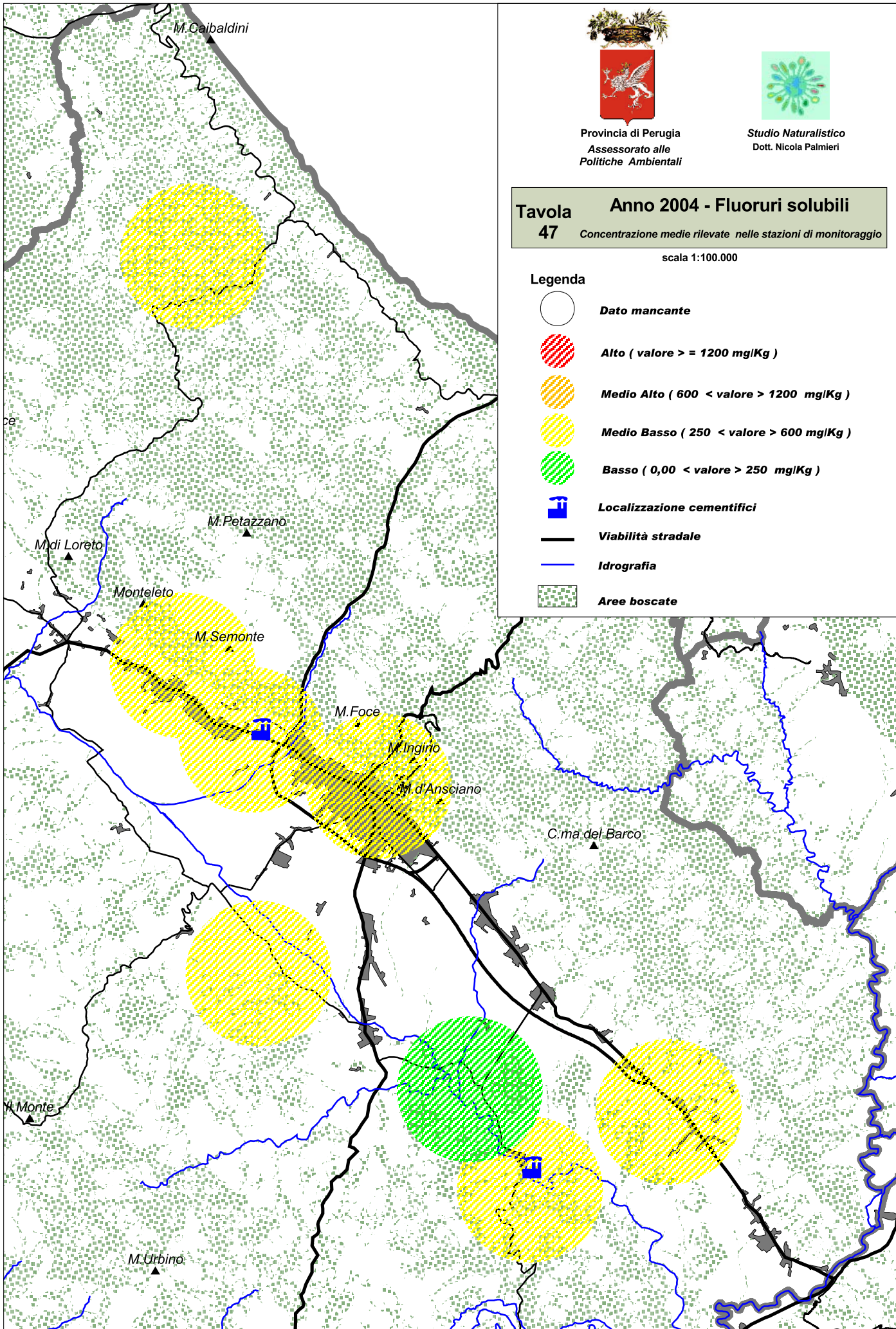


Idrografia



Aree boscate

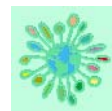








Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
48

Anno 2004 - Mercurio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,0090$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,0060 < \text{valore} < 0,0090$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,0030 < \text{valore} < 0,0060$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,0000 < \text{valore} < 0,0030$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



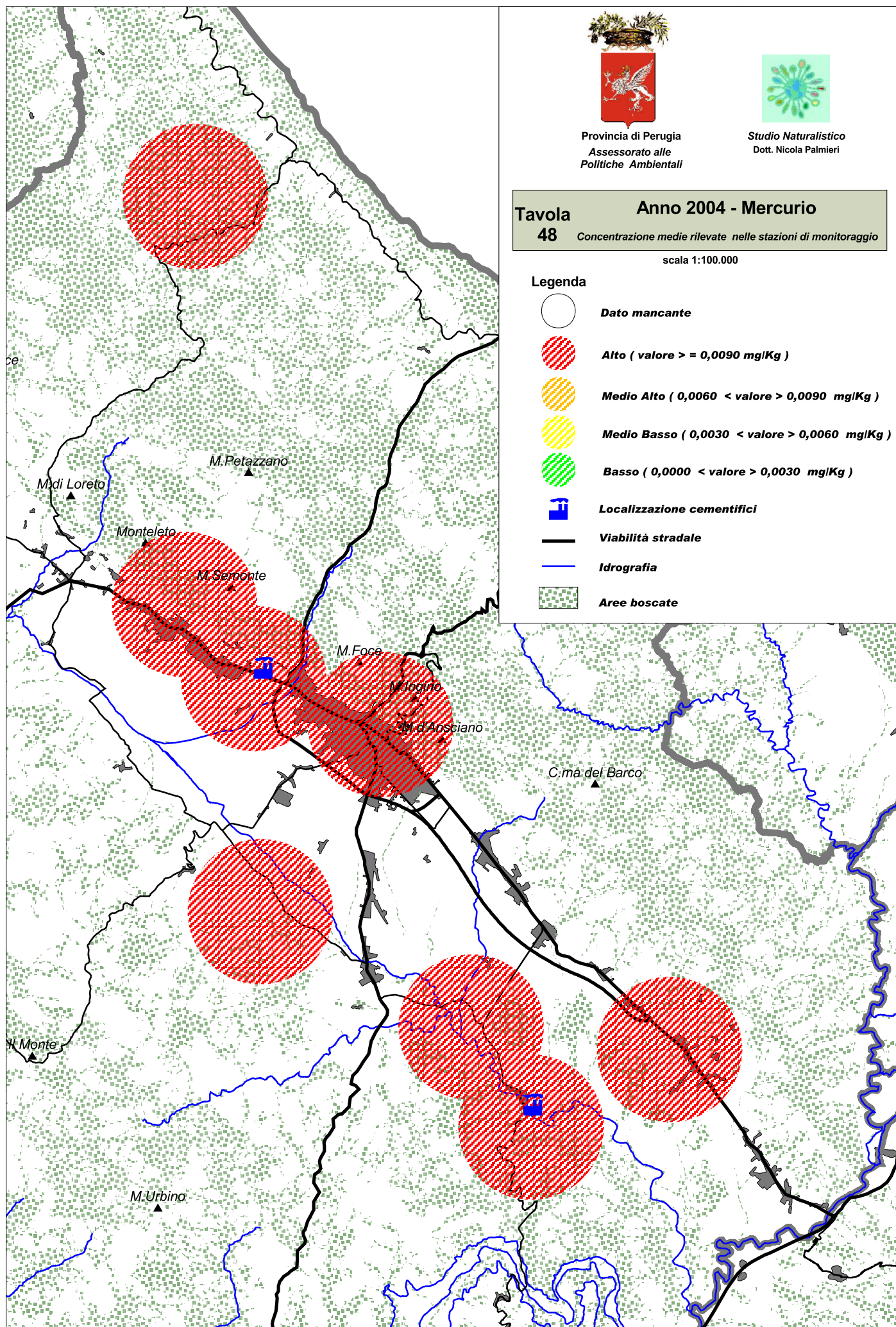
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

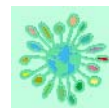


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola  
49

Anno 2004 - Titanio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,25$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,15 < \text{valore} > 0,25$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,10 < \text{valore} > 0,15$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} > 0,10$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



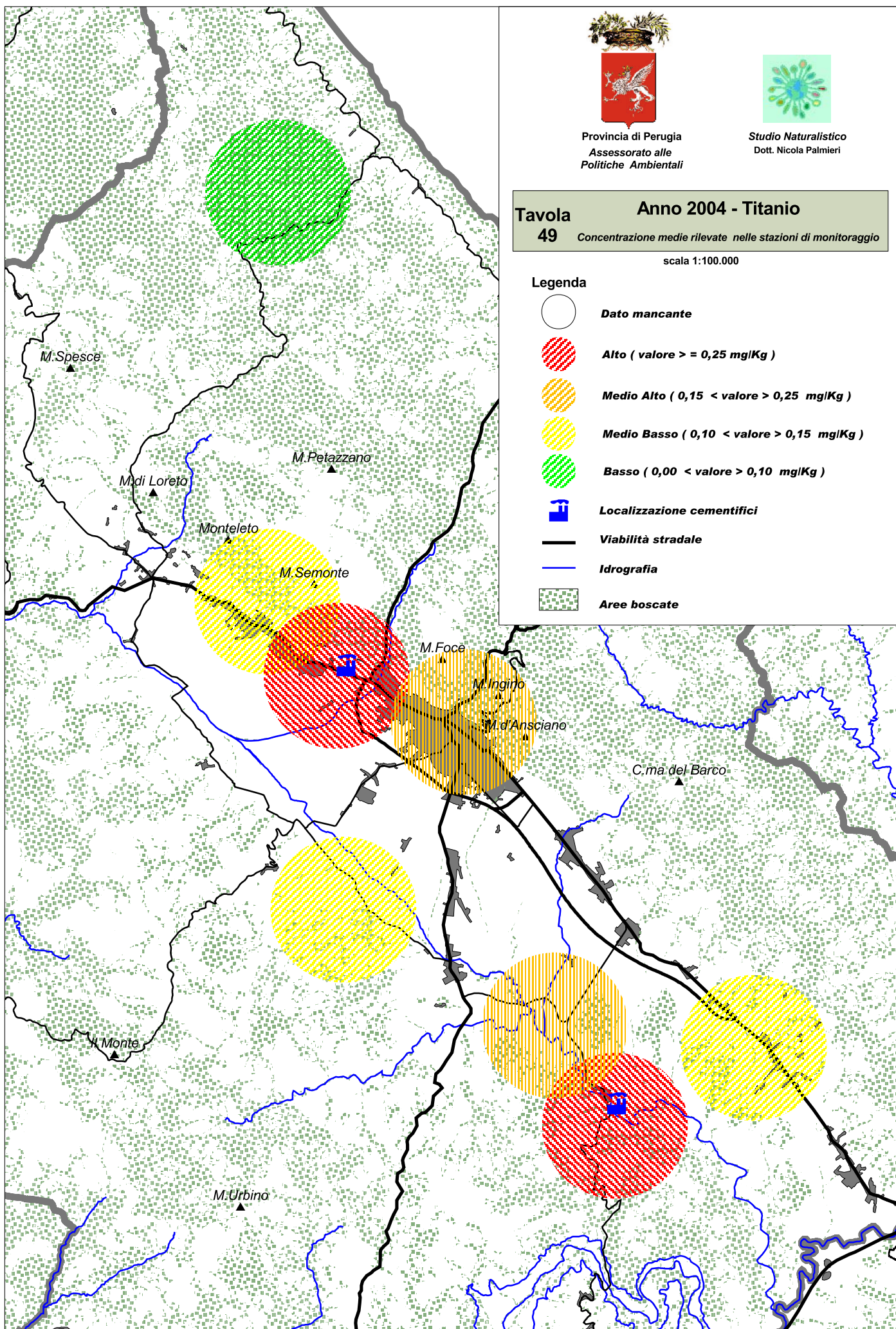
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

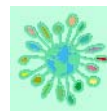


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

Tavola

50

Anno 2004 - Vanadio

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,06$  mg/Kg )**



**Medio Alto (  $0,04 < \text{valore} > 0,06$  mg/Kg )**



**Medio Basso (  $0,02 < \text{valore} > 0,04$  mg/Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} > 0,02$  mg/Kg )**



**Localizzazione cementifici**



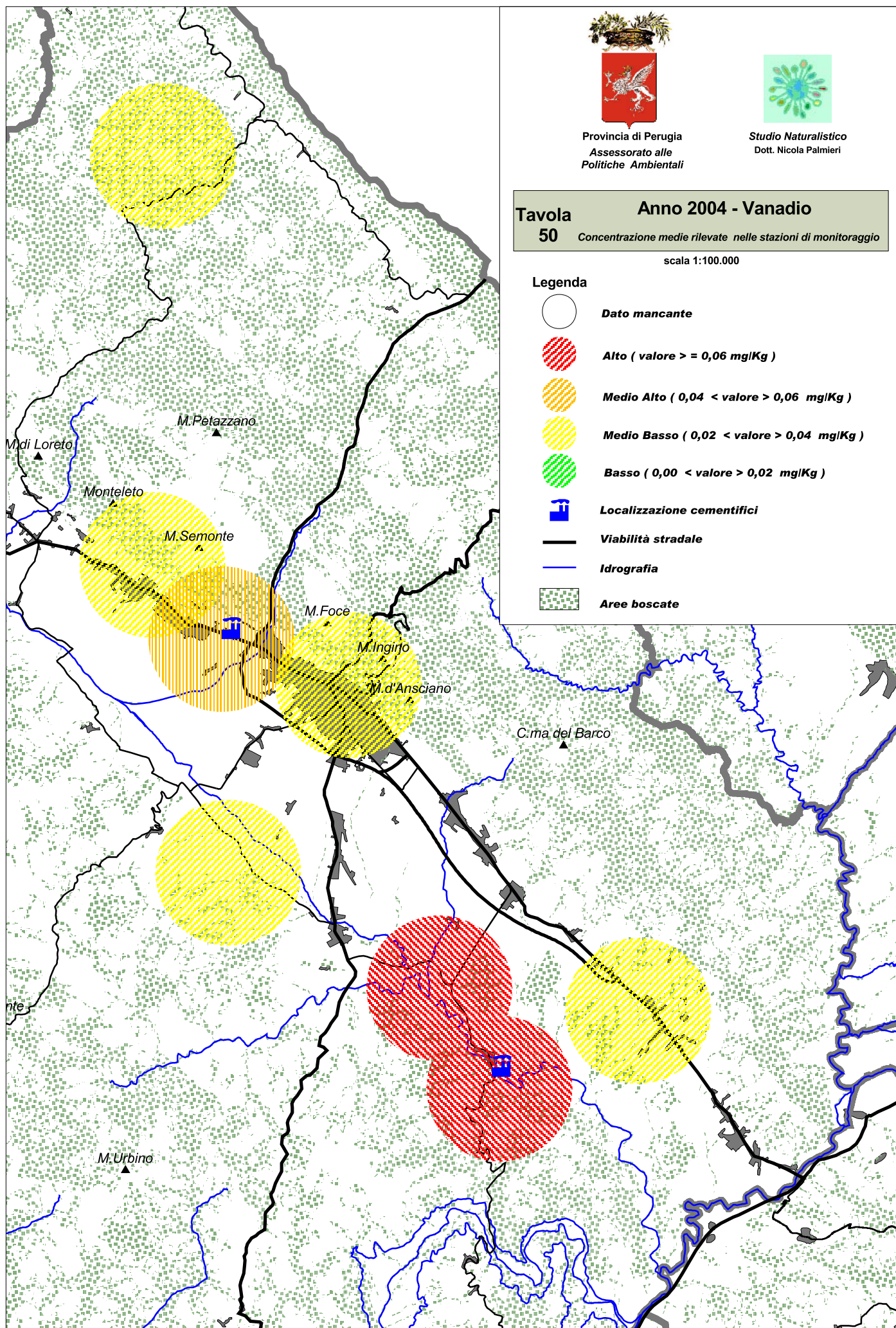
**Viabilità stradale**



**Idrografia**



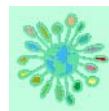
**Aree boscate**







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

## Tavola 51 Anno 2004 - Benzo[a]Pirene

Concentrazione medie rilevate nelle stazioni di monitoraggio

scala 1:100.000

### Legenda



**Dato mancante**



**Alto ( valore  $\geq 0,90$  microgr./Kg )**



**Medio Alto (  $0,20 < \text{valore} < 0,90$  microgr./Kg )**



**Medio Basso (  $0,10 < \text{valore} < 0,20$  microgr./Kg )**



**Basso (  $0,00 < \text{valore} < 0,10$  microgr./Kg )**



**Localizzazione cementifici**



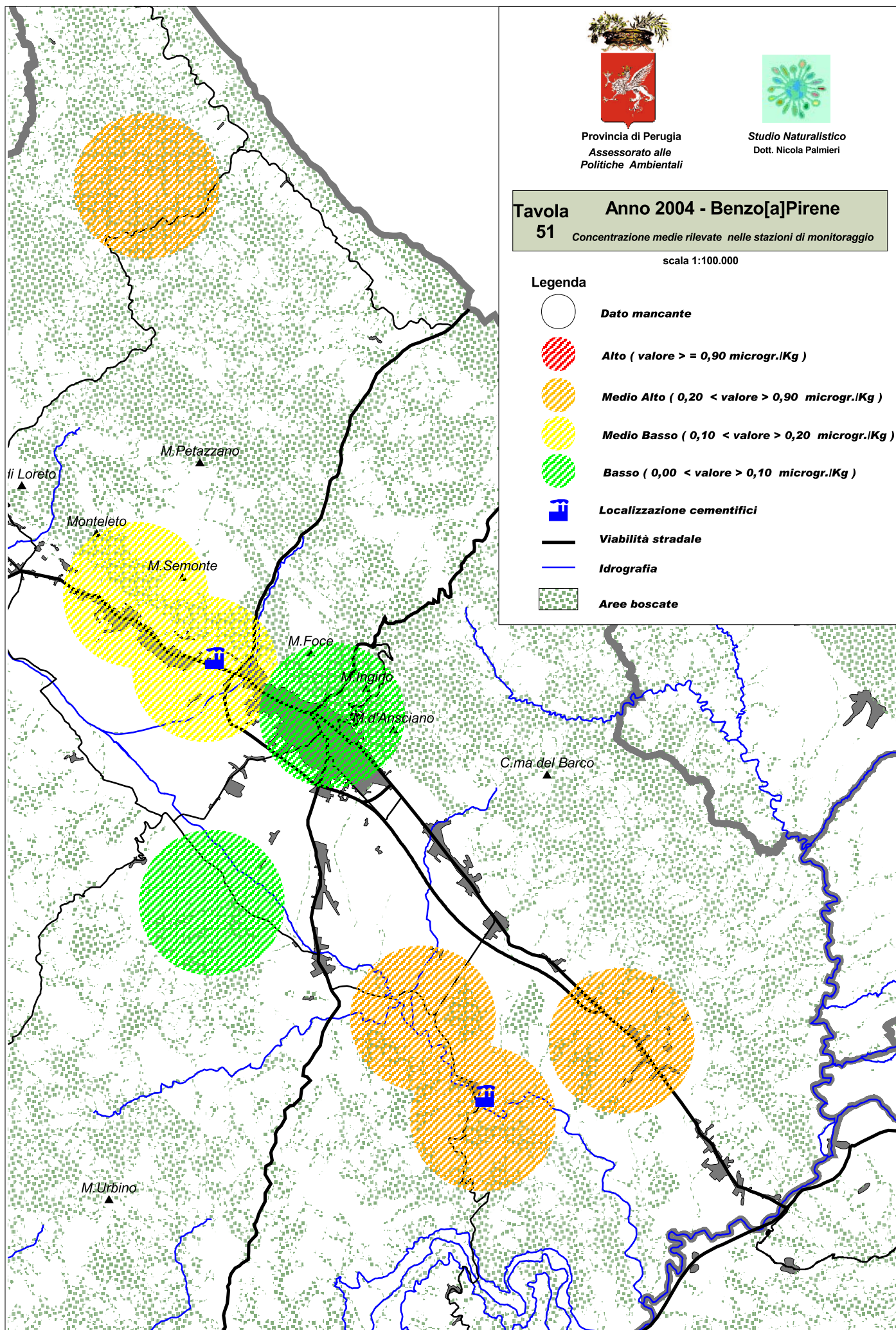
**Viabilità stradale**



**Idrografia**

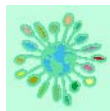


**Aree boscate**





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

## Aree a diversa propensione ambientale

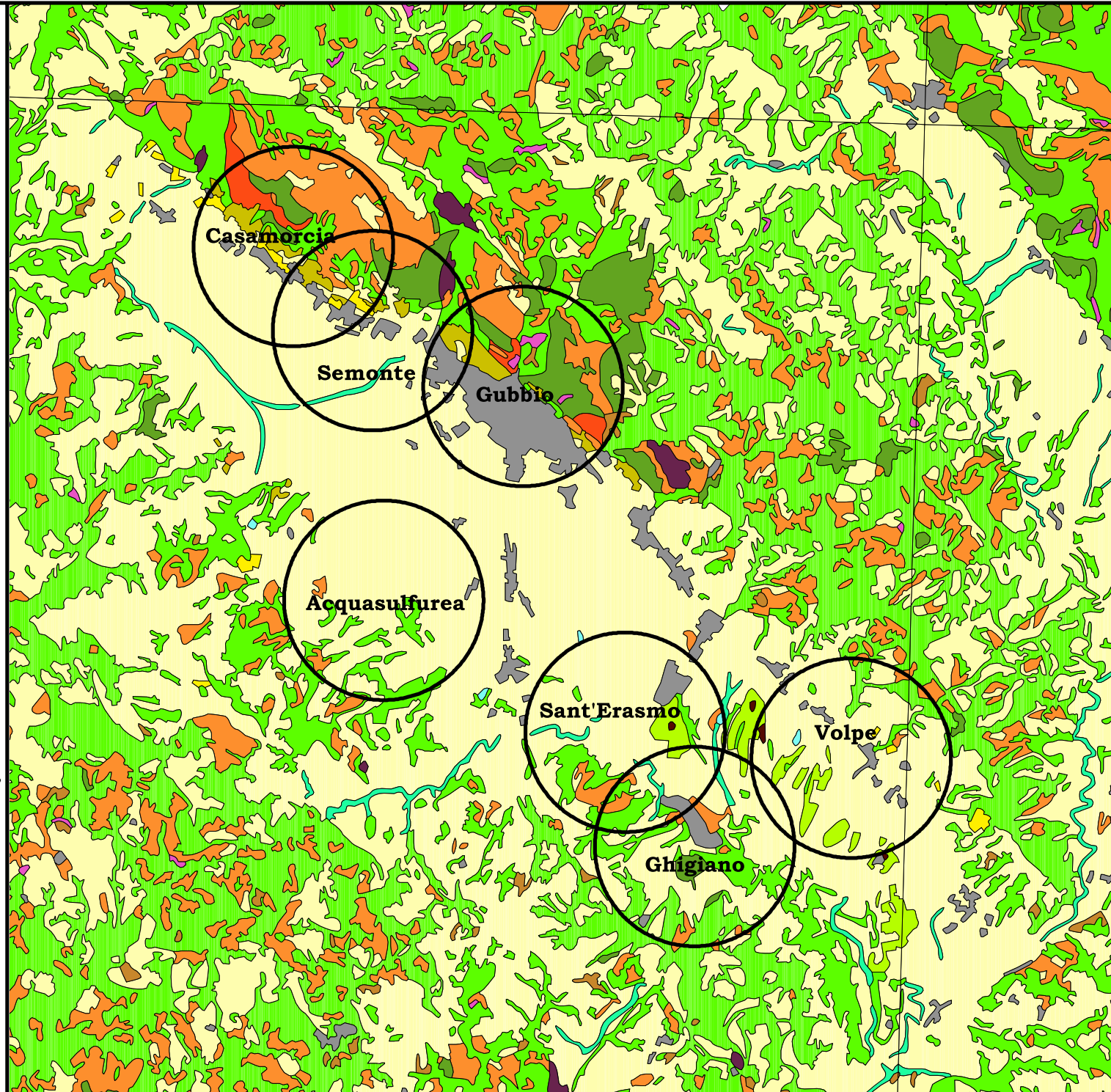
Analisi dell'uso del suolo nel Comune di Gubbio  
Dati PUT - Regione Umbria

scala 1:100.000

Tavola 52

### Legenda

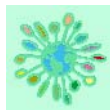
-  Boschi di sclerofille sempreverdi
-  Boschi di caducifoglie planiziali
-  Boschi di caducifoglie collinari e submontane
-  Boschi di caducifoglie montane
-  Boschi e boscaglie di caducifoglie ripariali
-  Brughiere planiziali e collinari
-  Arbusteti collinari e montani
-  Praterie secondarie submediterranee, collinari, montane, delle aree di fondovalle e calanchive
-  Aggruppamenti idrofitici
-  Aggruppamenti casmofitici e camefitici
-  Rimboschimenti a conifere
-  Campi coltivati ed abbandonati
-  Oliveti
-  Vigneti
-  Aree urbanizzate
-  Aree con vegetazione scarsa o nulla







Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

## Aree a diversa propensione ambientale

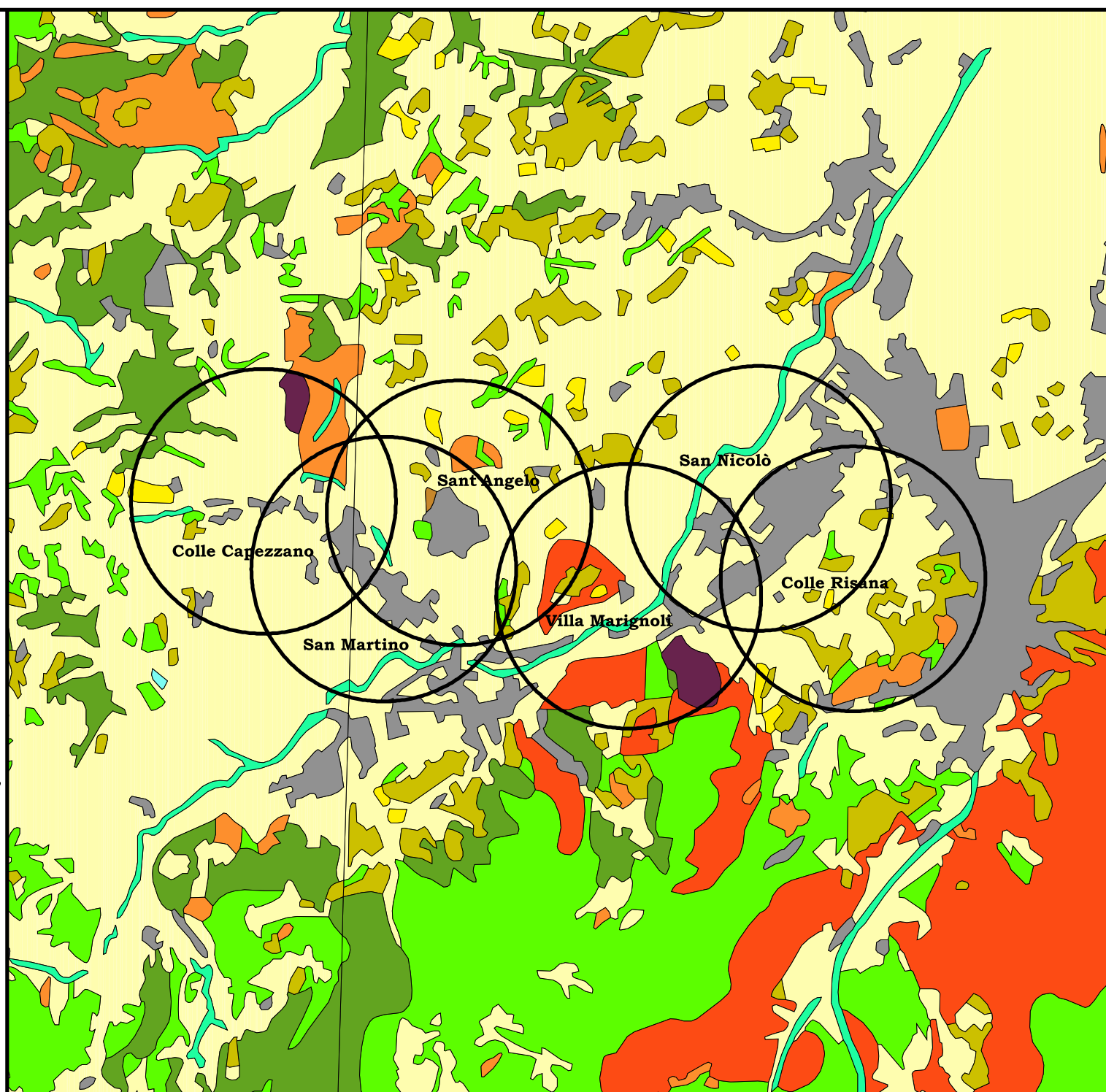
Analisi dell'uso del suolo nel Comune di Spoleto  
Dati PUT - Regione Umbria

scala 1:50.000

Tavola 53

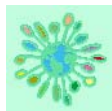
### Legenda

- Boschi di sclerofille sempreverdi
- Boschi di caducifoglie planiziali
- Boschi di caducifoglie collinari e submontane
- Boschi di caducifoglie montane
- Boschi e boscaglie di caducifoglie ripariali
- Brughiere planiziali e collinari
- Arbusteti collinari e montani
- Praterie secondarie submediterranee, collinari, montane, delle aree di fondovalle e calanchive
- Aggruppamenti idrofittici
- Aggruppamenti casmofitici e camefitici
- Rimboschimenti a conifere
- Campi coltivati ed abbandonati
- Oliveti
- Vigneti
- Aree urbanizzate
- Aree con vegetazione scarsa o nulla





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

## Pesatura della propensione ambientale





Analisi dell'uso del suolo nel Comune di Gubbio  
Dati PUT - Regione Umbria

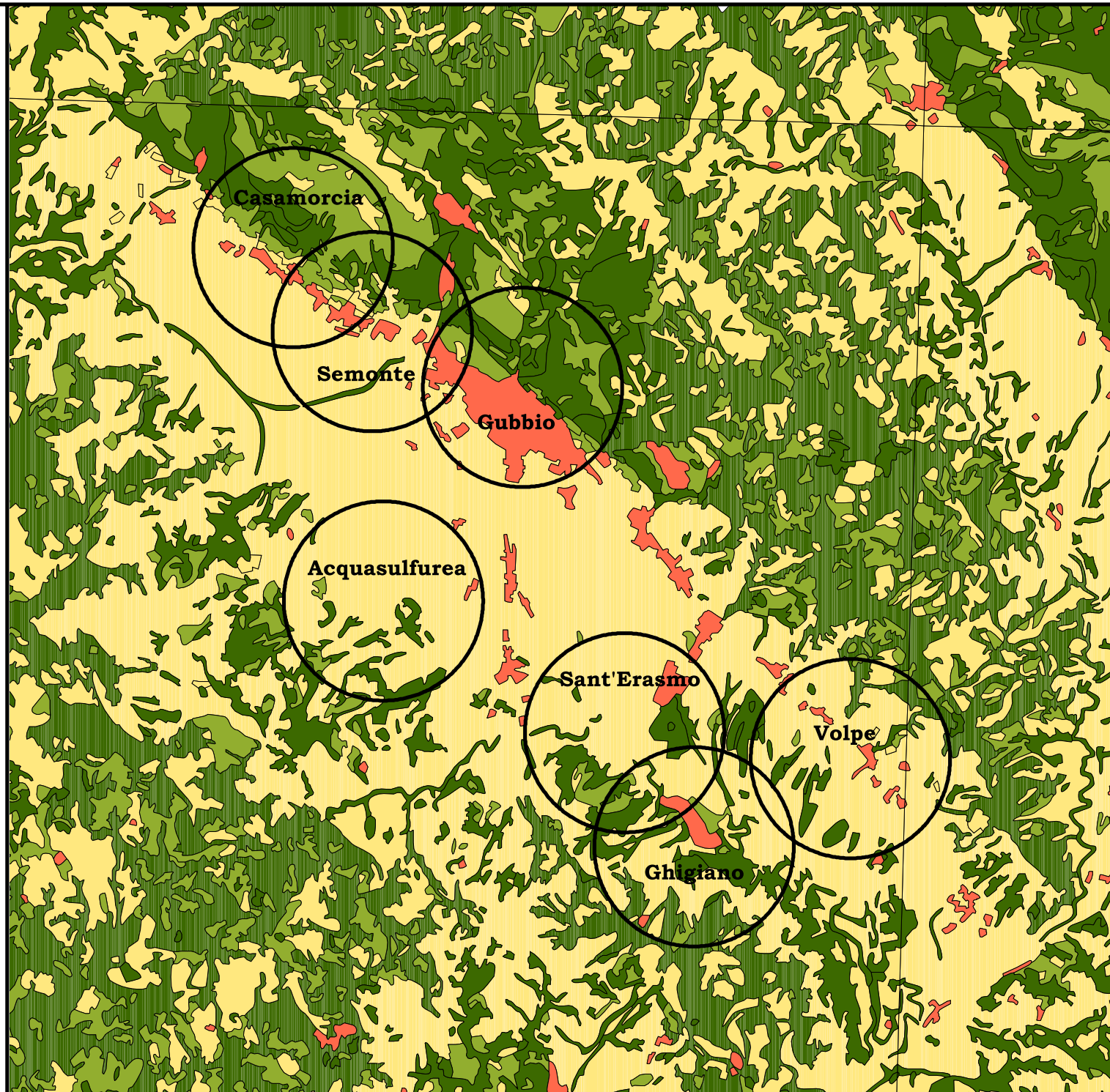
scala 1:50.000

### Tavola 54

## Pesatura dell'analisi dell'uso del suolo

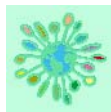
### Legenda

-  Aree a impatto negativo
-  Aree a impatto nullo
-  Aree a lieve impatto positivo
-  Aree a impatto positivo





Provincia di Perugia  
Assessorato alle  
Politiche Ambientali



Studio Naturalistico  
Dott. Nicola Palmieri

## Aree a diversa propensione ambientale





Analisi dell'uso del suolo nel Comune di Spoleto  
Dati PUT - Regione Umbria

scala 1:50.000

### Tavola 55

#### Pesatura dell'analisi dell'uso del suolo

#### Legenda

-  Aree a impatto negativo
-  Aree a impatto nullo
-  Aree a lieve impatto positivo
-  Aree a impatto positivo

