

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI CATANIA
FACOLTA' DI MEDICINA E CHIRURGIA
CORSO DI LAUREA DELLE PROFESSIONI SANITARIE IN
TECNICHE DI LABORATORIO BIOMEDICO
Presidente: Chiar.mo Prof. Salvatore LANZAFAME

GRIOLI FABIOLA

MONITORAGGIO DI ACQUE INDUSTRIALI PROVENIENTI
DA STABILIMENTI DELLA COSTA SICILIANA

TESI SPERIMENTALE

Relatore:
Chiar.ma Prof.ssa. Margherita Ferrante

ANNO ACCADEMICO 2004-2005

A mio fratello Marco

Indice

Capitolo 1: Introduzione.....	pag 8
1.1 Normativa.....	pag 13
Capitolo 2: Parametri loro effetti sulla salute.....	pag 26
2.1 Metalli pesanti.....	pag 28
2.1.1 Elementi tossici.....	pag 30
2.1.1.1 Mercurio.....	pag 31
2.1.1.2 Tossicità del Mercurio.....	pag 32
2.1.1.3 Piombo.....	pag 33
2.1.1.4 Tossicità del Piombo.....	pag 34
2.1.1.5 Cadmio.....	pag 35
2.1.1.6 Tossicità del Cadmio.....	pag 36
2.1.1.7 Arsenico.....	pag 38

2.1.1.8 Tossicità dell' Arsenico.....	pag 38
2.1.1.9 Cromo.....	pag 40
2.1.1.10 Tossicità del Cromo.....	pag 41
2.1.1.11 Nichel.....	pag 42
2.1.1.12 Tossicità del Nichel.....	pag 42
2.1.1.13 Bario.....	pag 43
2.1.1.14 Tossicità del Bario.....	pag 44
2.1.2 Elementi tossici solo ad alte concentrazioni.....	pag 45
2.1.2.1 Alluminio.....	pag 45
2.1.2.2 Tossicità dell' Alluminio.....	pag 46
2.1.2.3 Rame.....	pag 48
2.1.2.4 Tossicità del Rame.....	pag 49
2.1.2.5 Zinco.....	pag 50
2.1.2.6 Tossicità dello Zinco.....	pag 51

2.1.2.7 Selenio.....	pag 51
2.1.2.8 Tossicità del Selenio.....	pag 52
2.1.2.9 Manganese.....	pag 53
2.1.2.10 Tossicità del Manganese.....	pag 54
2.1.2.11 Vanadio.....	pag 55
2.1.2.12 Tossicità del Vanadio.....	pag 56
2.1.2.13 Boro.....	pag 57
2.1.2.14 Tossicità del Boro.....	pag 58
2.1.2.15 Stagno.....	pag 59
2.1.2.16 Tossicità dello Stagno.....	pag 60
2.1.3 Elementi essenziali.....	pag 61
2.1.3.1 Ferro.....	pag 61
2.1.3.2 Tossicità del Ferro.....	pag 62
2.1.3.3 Sodio.....	pag 64

CAPITOLO 3: Tecniche per il rilevamento	pag 67
3.1 Spettrometria di assorbimento atomico.....	pag 68
3.1.1 Relazione tra assorbimento atomico e concentrazione.....	pag 69
3.1.2 Le sorgenti.....	pag 71
3.1.3 Atomizzatori.....	pag 76
3.1.4 Fornetto di grafite.....	pag 78
3.1.5 Campionamento a idruri volatili.....	pag 79
3.1.6 Vapori freddi.....	pag 80
3.2 Spettrometria di emissione al plasma.....	pag 81
3.2.1 Principio della spettroscopia di emissione.....	pag 81
3.2.2 Spettroscopia al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP).....	pag 83

3.2.3 Apparecchiatura.....pag 87

CAPITOLO 4: La ricerca.....pag 89

4.1 Motivazione della ricerca.....pag 89

4.2 Materiali e Metodi.....pag 90

4.3 Risultati.....pag 95

4.4 Considerazioni e Conclusioni.....pag 97

Bibliografia.....pag 98

MONITORAGGIO DI ACQUE INDUSTRIALI PROVENIENTI DA STABILIMENTI DELLA COSTA SICILIANA

CAPITOLO 1: Introduzione

L'importanza del monitoraggio delle acque di scarico industriali nasce dall'esigenza di mantenere l'acqua pulita al fine di salvaguardare il suo ciclo naturale ed impedire che gli inquinanti pervengano alla biosfera ed al biotipo con contaminazioni altrimenti ripercuotibili sulla catena alimentare.(3) Il crescente sviluppo delle industrie ha causato un notevole aumento del prelievo di acqua e alterato la qualità della risorsa idrica. Oggi, infatti, la qualità delle acque reflue rappresenta un grave problema

proprio in relazione all'utilizzo indiscriminato dell' acqua nelle varie forme di attività antropiche non solo industriali ma anche urbane ed agricole e che ha portato soprattutto nei paesi industrializzati alla diffusione di inquinanti e rifiuti producendo danni alle acque con carattere irreversibile.(3)(6) Per lo sviluppo sostenibile, l' equilibrio, l' autosufficienza, e l'autorganizzazione degli ecosistemi devono convivere con i processi antropici in permanente squilibrio,(3) pianificando, così, misure integrate e coordinate ad assicurare che tale sviluppo sia compatibile con la necessità di proteggere e migliorare la qualità della vita mantenendo salute e attività produttive in armonia con la natura.(4)(5) L'utilizzo del mare quale corpo recettore dei reflui provenienti dalle comunità industriali costiere è una prassi consolidata in campo mondiale ormai da lunghi anni.(8) In Italia i prelievi di acqua per uso industriale sono stimati intono ai 16 miliardi di metri cubi. (In molti processi industriali l'acqua potrebbe essere riciclata e si otterrebbe così un risparmio notevole come raccomanda anche il D.Lgs 152/99.)(6)

Tuttavia un sempre maggiore stress viene esercitato sulla potenzialità delle acque riceventi di purificare e disperdere un sempre maggiore carico inquinante proveniente da attività in continuo aumento.(8) I massimi valori accettabili di deposizione o di concentrazione nell' ambiente di prodotti di scarto dell' attività umana sono denominati carichi critici e vanno fissati, proprio, in funzione della tipologia, delle caratteristiche chimiche specifiche e delle proprietà di accumulazione e biodegradazione delle stesse.

Inoltre non essendo sempre determinabili con precisione né la capacità di carico né i carichi critici, l' azione ambientale deve essere improntata su principi precauzionali sempre secondo le linee definite in ambito comunitario.(3)

L'assenza di una conoscenza pratica del funzionamento delle condotte di scarico a mare e di un monitoraggio della loro efficienza e dell'impatto ambientale ha reso evidente la necessità di una azione multinazionale indirizzata ad una valutazione approfondita della funzionalità delle stesse studiando gli effetti ambientali per mezzo di campagne di monitoraggio delle acque.(8)



Le attività di monitoraggio dei corpi idrici rappresentano un efficace strumento per la conoscenza dello stato dell' ambiente acquatico e un valido supporto alla pianificazione territoriale ai fini del suo risanamento. Con l'emanazione della legge quadro sulle acque (D.lgs 152/99 e s.m.i.), vengono richieste attività di monitoraggio nei corpi idrici significativi al fine di stabilire lo stato di qualità ambientale di ciascuno di essi. La conoscenza dello stato dei corpi idrici permette la loro classificazione e conseguentemente, se necessario, di pianificare il loro risanamento al fine del raggiungimento degli obiettivi di qualità ambientale. Oltre ai corpi idrici significativi sono da monitorare tutti i corpi idrici che, per valori naturalistici o per particolari utilizzazioni in atto, hanno rilevante interesse ambientale e quelli che per essere molto inquinati possono avere influenza negativa sui corpi idrici significativi.

L'organizzazione del monitoraggio si articola in due fasi, una fase conoscitiva e una fase a regime. Per le acque superficiali, la fase conoscitiva ha lo scopo di raccogliere tutti gli elementi biologici e idromorfologici per la definizione dello stato ecologico e per la valutazione della contaminazione da microinquinanti dei sedimenti e del biota, in particolare per quanto riguarda le acque costiere, di transizione e dei laghi. I punti d'acqua ritenuti significativi verranno monitorati e classificati. Nella fase a regime, per le acque superficiali, nel caso in cui l'obiettivo sia raggiunto (buono ed elevato) sono previsti, una riduzione dei parametri, della frequenza dei campionamenti e del numero delle stazioni di rilevamento.(7) Questo decreto legislativo è stato definitivamente approvato dal Consiglio dei Ministri 23 anni e un giorno dopo la firma della legge 319/76 (cosiddetta legge Merli), l'11 maggio 1999 il Capo dello Stato ha firmato il decreto legislativo n. 152, pubblicato poi sul supplemento ordinario della Gazzetta Ufficiale del 29 maggio 1999.(10)

1.1 Normativa

La profonda innovazione introdotta dal **Decreto Legislativo 152/99** - **come modificato dal Decreto Legislativo 258/2000** - in materia di protezione delle acque dall'inquinamento è risultata evidente fin dal suo apparire sulla scena legislativa italiana.(10)

Le finalità del decreto sono riportate nell'articolo 1 e sono:

- prevenire e ridurre l'inquinamento e attuare il risanamento dei corpi idrici inquinanti;
- conseguire il miglioramento dello stato delle acque e adeguate protezioni di quelle destinate a particolari usi;
- concorrere a perseguire usi sostenibili e durevoli delle risorse idriche, con priorità per quelle potabili;

- mantenere la capacità naturale di autodepurazione dei corpi idrici nonché la loro capacità di sostenere comunità animali e vegetali ampie e ben diversificate.

Le finalità della 152/99 sono perseguite con i seguenti strumenti:

- l'individuazione di obiettivi di qualità per tutti i corpi idrici;
- il rispetto dei valori limite agli scarichi fissati dallo Stato, nonché la definizione di valori limite di emissione (in concentrazione e in massa/tempo) da parte delle Regioni, in relazione agli obiettivi di qualità del corpo idrico recettore;
- l'individuazione di misure tese alla conservazione, al risparmio, al riutilizzo e al riciclo delle risorse idriche;
- l'adeguamento dei sistemi di fognatura, collettamento e depurazione degli scarichi idrici;
- la tutela integrata degli aspetti qualitativi e quantitativi nell'ambito di ciascun bacino idrografico e un adeguato sistema di controlli e di sanzioni.



Depurazione di acque reflue industriali

Le principali innovazioni che caratterizzano il nuovo testo sono individuabili nei seguenti punti:

- il pieno recepimento della direttive comunitarie 271 e 676 del '91;
- l'introduzione del criterio degli obiettivi di qualità dei corpi idrici come riferimento basilare per la definizione degli interventi di tutela;

- l'uso di indicatori capaci di valutare lo stato ambientale non solo su criteri di tipo chimico, ma anche di tipo biologico e tossicologico;
- la tutela integrata degli aspetti quantitativi e qualitativi nell'ambito di ciascun bacino idrografico, rafforzando le indicazioni per il corretto e razionale uso delle acque.

Tra le novità introdotte dal Decreto riveste senza dubbio un'enorme importanza la nuova visione del concetto di risanamento, che viene inteso e codificato come attività di protezione e recupero dei corsi d'acqua, delle acque sotterranee e delle acque marino-costiere.(11)

Una visione molto differente dalla vecchia logica che era alla base della precedente legge 319/76, la quale considerava come attività di risanamento unicamente la costruzione di impianti di depurazione e collettori fognari.(11) L'impostazione che caratterizzava la legge 319/76, basata sostanzialmente solo sulla definizione di limiti allo scarico, è stata cambiata spostando l'attenzione dal controllo del singolo scarico all'insieme degli eventi che determinano l'inquinamento del corpo idrico. Il D.lgs 152/99 è caratterizzato da

un approccio combinato (obiettivi di qualità ambientale del corpo idrico + limiti di emissione). Infatti, pur mantenendo i limiti allo scarico, demanda la loro modifica e integrazione alle Regioni sulla base delle esigenze di risanamento di ogni corpo idrico. Alle misure relative alla qualità degli scarichi dovranno concorrere misure atte alla difesa quantitativa della risorsa.

È stato previsto un doppio (parallelo e contestuale) sistema di obiettivi di qualità:

- un obiettivo, riguardante particolari funzioni o destinazioni d'uso, a cui sono destinati specifici corpi idrici;
- l' obiettivo di qualità ambientale relativo a tutti i corpi idrici significativi.

Gli obiettivi riguardanti specifiche destinazioni d'uso fanno riferimento a norme vigenti e interessano i corsi d' acqua che le Regioni e gli enti locali individuano per un particolare uso o per una specifica funzione.

Rientrano tra questi usi e funzioni:

- la produzione di acqua potabile;
- la balneazione;
- la qualità delle acque designate come idonee alla vita dei ciprinidi e dei salmonidi;
- la qualità delle acque idonee alla vita dei molluschi.

Gli obiettivi di qualità ambientale esprimono un concetto più ampio di quello legato alle destinazioni d'uso. Riguardano infatti non solo la qualità idrochimica ma l'intero ecosistema acquatico (acque, sedimenti, sponde e biota) sia sotto l'aspetto quantitativo che qualitativo.

In particolare, per le acque superficiali, esprimevano lo stato dei corpi idrici in funzione della capacità di mantenere e di supportare comunità animali e vegetali ampie e ben diversificate, il più possibile vicine alla condizione naturale in cui non appaiono significative modificazioni dell'ecosistema prodotte dall'attività umana e in cui il sistema mantiene intatte le sue capacità di risposta e autodifesa dalle perturbazioni prodotte da tali attività grazie ai

processi naturali di autodepurazione.

I corpi idrici significativi, sulla base dei dati del monitoraggio e in base ai criteri di classificazione contenuti nell'Allegato 1 alla legge, devono essere classificati dalle Regioni nei diversi stati di qualità ambientale, che, a seconda dei corpi idrici considerati, sono:

Acque superficiali		
Corsi d'acqua e laghi	Acque marine costiere	Acque di transizione
Elevato	Elevato	Buono
Buono	Buono	Sufficiente
Sufficiente	Mediocre	Scadente
Scadente	Scadente	
Pessimo		

Lo stato di qualità ambientale dei corpi idrici superficiali viene definito in base:

- allo stato ecologico, che è espressione della qualità della struttura e del funzionamento degli ecosistemi acquatici;
- allo stato chimico, che è stabilito in base alla presenza dei principali inquinanti pericolosi, inorganici e di sintesi. Per gli scarichi in corpi idrici superficiali delle acque reflue industriali rimangono invariati i limiti esistenti in base alla legge 319/76 e 133/92. Per gli scarichi di acque reflue industriali recapitanti in fognatura valgono i limiti indicati nell'Allegato 5, oppure i limiti fissati dal gestore della pubblica fognatura, se già definiti e se l'impianto di trattamento al servizio della fognatura è perfettamente funzionante e in grado di rispettare i limiti dello stesso allegato. Tali scarichi, saranno soggetti alle norme dettate dalle Regioni al fine del raggiungimento dell'obiettivo di qualità stabilito per il corpo idrico recettore. I limiti per le sostanze pericolose dovranno rispettare le indicazioni contenute

nell'Allegato 5 e per alcune di queste non potranno essere meno cautelativi di quelli indicati nello stesso allegato.(2)

Allegato 5 Tabella 3 D.lgs 152/99

Tabella 3 Valori limiti di emissione in acque superficiali

Numero parametro	Parametri	Unità di misura	Scarico in acque superficiali
1	pH		5,5-9,5
2	Temperatura	°C	(1)
3	Colore		non percettibile con diluizione 1:20
4	Odore		non deve essere causa di molestie
5	Materiali grossolani		assenti
6	Solidi sospesi totali (2)	mg/L	≤ 80
7	BOD ₅ (come O ₂) (2)	mg/L	≤ 40
8	COD (come O ₂) (2)	mg/L	≤ 160
9	Alluminio	mg/L	≤ 1

10	Arsenico	mg/L	≤ 0,5
11	Bario	mg/L	≤ 20
12	Boro	mg/L	≤ 2
13	Cadmio	mg/L	≤ 0,02
14	Cromo totale	mg/L	≤ 2
15	Cromo VI	mg/L	≤ 0,2
16	Ferro	mg/L	≤ 2
17	Manganese	mg/L	≤ 2
18	Mercurio	mg/L	≤ 0,005
19	Nichel	mg/L	≤ 2
20	Piombo	mg/L	≤ 0,2
21	Rame	mg/L	≤ 0,1
22	Selenio	mg/L	≤ 0,03
23	Stagno	mg/L	≤ 10
24	Zinco	mg/L	≤ 0,5
25	Cianuri totali (come CN)	mg/L	≤ 0,5
26	Cloro attivo libero	mg/L	≤ 0,2
27	Solfuri (come H ₂ S)	mg/L	≤ 1

28	Solfiti (come SO ₃)	mg/L	≤ 1
29	Solfati (come SO ₄) (3)	mg/L	≤ 1000
30	Cloruri (3)	mg/L	≤ 1200
31	Fluoruri	mg/L	≤ 6
32	Fosforo totale (come P) (2)	mg/L	≤ 10
33	Azoto ammoniacale	mg/L	≤ 15
34	Azoto nitroso (come N) (2)	mg/L	≤ 0,6
35	Azoto nitrico (come N) (2)	mg/L	≤ 20
36	Grassi e olii animali/vegetali	mg/L	≤ 20
37	Idrocarburi totali	mg/L	≤ 5
38	Fenoli	mg/L	≤ 0,5
39	Aldeidi	mg/L	≤ 1
40	Solventi organici aromatici	mg/L	≤ 0,2
41	Solventi organici azotati	mg/L	≤ 0,1
42	Tensioattivi totali	mg/L	≤ 2

43	Pesticidi fosforati	mg/L	≤ 0,10
44	Pesticidi totali (esclusi i	mg/L	≤ 0,05
45	aldrin	mg/L	≤ 0,01
46	dieldrin	mg/L	≤ 0,01
47	endrin	mg/L	≤ 0,002
48	isodrin	mg/L	≤ 0,002
49	Solventi clorurati	mg/L	≤ 1
50	Escherichia coli (4)	UFC/100 m L	nota
51	Saggio di tossicità acuta (5)		il campione non è accettabile quando dopo 24 ore il numero degli organismi immobili è uguale o maggiore

Protezione e recupero devono oggi necessariamente essere pianificate e orientate in maniera razionale, monitorando e valutando costantemente lo stato della qualità dei corpi idrici. L'uso sostenibile e durevole delle risorse idriche non può più prescindere dalla conoscenza della qualità ambientale dei corsi d'acqua. Il

Decreto sancisce che ciascuna Regione, di concerto con le Autorità di Bacino e sulla base dei dati raccolti durante le campagne di monitoraggio, elabori e adotti il Piano di Tutela delle Acque, che rappresenta lo strumento di programmazione finalizzato alla protezione e al recupero delle risorse idriche.(11)

CAPITOLO 2: Parametri e loro effetti sulla salute

Alla luce della normativa e in osservanza dei limiti per lo scarico in mare contenuti nella Tabella 3 vengono attenzionati i seguenti 17 elementi.

1. Alluminio
2. Arsenico
3. Bario
4. Boro
5. Cadmio
6. Cromo

7. Ferro

8. Manganese

9. Mercurio

10. Nichel

11. Piombo

12. Rame

13. Selenio

14. Sodio

15. Stagno

16. Zinco

17. Vanadio

2.1 Metalli pesanti

Il termine metallo pesante si riferisce a tutti gli elementi chimici metallici che hanno una densità relativamente alta, appartengono a differenti gruppi e sono tossici in basse concentrazioni. Esempi di metalli pesanti includono il mercurio (Hg), il cadmio (Cd), l'arsenico (As), il cromo (Cr), il nichel (Ni) ed il piombo (Pb). I metalli pesanti sono componenti naturali della crosta terrestre e quindi normalmente presenti in natura in concentrazioni diverse a seconda della composizione geochimica dell'area. Non possono essere degradati o distrutti.(12) In piccola misura entrano nel nostro corpo attraverso cibo, acqua ed aria. I metalli pesanti rientrano nella categoria dei contaminanti in traccia, così definiti poiché si trovano generalmente in bassissime concentrazioni nell'ambiente. Alcuni, come zinco, manganese, ferro, rame e selenio sono micronutrienti essenziali per le specie viventi e per mantenere il metabolismo

umano e risultano tossici solo quando le loro concentrazioni superano di molto i valori naturali. Altri, in particolare arsenico, piombo, cadmio e mercurio, non solo non svolgono alcun ruolo specifico nei processi vitali, ma possono causare danni anche gravi ed irreversibili se presenti ad alte concentrazioni nelle matrici naturali e possono portare ad avvelenamento.(13) Esso potrebbe derivare, per esempio, da contaminazione dell'acqua potabile (per esempio da tubature in piombo), da alte concentrazioni nell'aria in ambiente vicino alle fonti di emissione, o assunzione tramite il ciclo alimentare. Essi sono ad oggi considerati tra i principali inquinanti ambientali in relazione ai fenomeni di tossicità acuta o nello specifico quando si tratta di inquinamento, di tossicità cronica. Infatti i metalli pesanti sono pericolosi perché tendono a bioaccumularsi. Bioaccumulazione significa un aumento nella concentrazione di un prodotto chimico in un organismo biologico col tempo, confrontata alla concentrazione del prodotto chimico nell'ambiente. I residui si accumulano negli esseri viventi ogni volta che sono assimilati ed immagazzinati più velocemente di quanto sono scomposti (metabolizzati) o espulsi. Inoltre a parità di

concentrazione possono comportare rischi sanitari diversi a seconda del loro stato di ossidazione e della loro biodisponibilità. I metalli pesanti possono entrare nei rifornimenti idrici da scarti derivanti da consumi o industrie, alle quali si attribuiscono, tuttavia, le maggiori responsabilità , o persino per effetto delle piogge acide che penetrano nei terreni e portano i metalli pesanti nei corsi d'acqua, nei laghi, nei fiumi e nell'acqua freatica.

2.1.1 Elementi tossici

Sono considerati tossici i seguenti metalli pesanti in quanto capaci di produrre sindromi da avvelenamento già quando le loro concentrazioni sono molto basse.

2.1.1.1 Mercurio (Hg)

E' uno degli elementi meno abbondanti nella crosta terrestre, dove presenta concentrazioni intorno a 0,03 ppm ma è tra i più importanti sotto il profilo ambientale per la sua alta tossicità e per le modalità di circolazione in natura; la diffusione del Mercurio nell' ambiente è considerata, infatti, uno dei problemi più seri a causa dell' accumulo dell' elemento, della persistenza e dell' ingresso nella catena alimentare, eventi che rendono pressoché impossibile controllarne la dispersione nell'ambiente. La quasi totalità del Mercurio presente nella biosfera è riconducibile ad apporti secondari dovuti alle attività umane. Viene utilizzato nelle industrie chimiche e petrolchimiche, ma anche nelle fonderie, acciaierie, nella fabbricazione di vernici e della carta. Negli ultimi trent'anni la sua produzione è aumentata di circa 20 volte proprio in relazione al suo vasto utilizzo.(13)

2.1.1.2 Tossicità del Mercurio

La ecotossicologia di questo elemento è ben descritta in letteratura, in particolar modo in conseguenza degli episodi catastrofici avvenuti in Giappone (Minamata e Niigata) negli anni '50-'60, dove la popolazione locale si nutriva prevalentemente di pesce inquinato da metilmercurio. La tossicità dei composti organici del Mercurio è dovuta alla grande affinità dimostrata per i gruppi sulfidrilici delle proteine cellulari: legandosi alle proteine di membrana oppure agli enzimi cellulari, il Mercurio determina alterazioni delle normali attività della cellula. Il principale organo bersaglio è il cervello, ed in particolare le aree associate con la funzione sensoriale uditiva e visiva e con le aree che interessano la coordinazione dei movimenti. Gli effetti più gravi si verificano a carico del sistema nervoso centrale durante lo sviluppo fetale. Choi e coll. (1978) hanno osservato che l'esposizione prenatale al

metilmercurio produce microcefalia, con alterazioni irreversibili delle cellule nervose della corteccia cerebrale.(13) circostanza questa che dimostra una più spiccata azione del mercurio sul feto che sulla madre.

La tossicità del Mercurio inorganico è, invece, correlata al contatto diretto attraverso la pelle, attraverso il tratto gastrointestinale e per inalazione dei suoi vapori. Questi diffondono attraverso gli alveoli, vengono ionizzati nel sangue e infine si depositano nel SNC. Il Mercurio inorganico causa effetti sia neuronali che sistemici come necrosi renale e corticale e coagulopatie intravascolari disseminate.

2.1.1.3 Piombo (Pb)

Il Piombo è probabilmente il metallo tossico più diffuso nell'ambiente e la sua presenza in natura è in gran parte dovuta alle attività dell'uomo. Fonte principale è la combustione delle benzine da autotrazione dove il Piombo è presente negli additivi

antidetonanti, ma notevole è anche l'apporto dovuto alle fonderie e alla combustione del carbone. Altre fonti secondarie sono la produzione di cavi e accumulatori e di pigmenti.(13)

2.1.1.4 Tossicità del Piombo

La tossicità del Piombo è dovuta all'affinità dimostrata nei confronti dei gruppi sulfidrilici delle proteine. Diversi effetti biologici sull'uomo sono stati studiati in modo approfondito e ben documentato. Essi comprendono alterazioni della biosintesi dell'eme e dell'eritropoiesi con conseguente anemia sideroblastica, effetti sui reni, alterazioni del metabolismo della vitamina D e di oligoelementi quali Fe, Ca e Zn, effetti sull'apparato digerente quali coliche addominali (spesso confuse con appendiciti).(13)

Più importanti sono, invece, i danni neurologici da accumulo del Piombo nella sostanza grigia e nei nuclei per la sua tossicità a livello del sistema nervoso centrale e periferico, questi includono sonnolenza, depressione, ritardo mentale, disturbi del linguaggio,

delle funzioni cognitive e del comportamento, e nei casi più gravi convulsioni e morte per edema cerebrale. Le vie di penetrazione nell'organismo sono la via respiratoria e la digestiva; la via respiratoria permette un totale assorbimento del metallo, mentre se esso penetra per via digerente, viene eliminato con le feci in una grande quantità pari circa all'80% del Piombo ingerito. 5 mg di Piombo è la massima quantità che un organismo può sopportare.(14)

2.1.1.5 Cadmio (Cd)

Il Cadmio è un elemento vastamente distribuito nella crosta terrestre dove, tuttavia, è generalmente presente a basse concentrazioni (0,15-0,5 ppm). L'immissione di Cadmio nella biosfera deriva da attività vulcanica, traspirazione della vegetazione, incendi boschivi, polvere trasportata dal vento e lisciviazione delle rocce. Negli ultimi decenni tuttavia, l'impiego in campo agricolo di fertilizzanti fosfatici e pesticidi, contenenti

l'elemento come impurità, la combustione del carbone fossile e soprattutto l'uso industriale in campo automobilistico, nella produzione di pigmenti, leghe e batterie hanno dato luogo ad un notevole incremento di questo elemento nell'ambiente. Si calcola che l'apporto di origine antropica sia di circa 20 volte superiore rispetto a quello naturale.(13)

2.1.1.6 Tossicità del Cadmio

Una delle caratteristiche fondamentali della tossicità del Cadmio è che quasi tutto il metallo assorbito nel corso dell'intera esistenza viene accumulato nell'organismo: infatti è stato calcolato che il periodo di dimezzamento biologico è superiore ai 30 anni. Il Cadmio provoca effetti dannosi di natura anche cancerogena su vari organi e tessuti come, ad esempio, i polmoni, i reni e le ossa. Per l'uomo, l'organo ritenuto critico, cioè quello che subisce per primo gli effetti nocivi a seguito di esposizioni a lungo termine, è il rene. Purtroppo non esiste attualmente un trattamento efficace per

l'allontanamento di questo metallo dal corpo, come avviene per buona parte degli altri metalli pesanti.(13)

I due principali siti di immagazzinamento del Cadmio nell'organismo sono il fegato ed i reni. La maggior parte del Cadmio assorbito dai polmoni o dall'intestino è inizialmente depositato nel fegato. Il Cadmio può essere immagazzinato lì, legato alla metallotionina, una proteina a basso peso molecolare, che oltre alla capacità di instaurare un legame forte con il Cadmio, può anche legare zinco e rame. Dal fegato, il Cadmio è lentamente trasferito ai reni, dove eventualmente è possibile trovare le concentrazioni più alte dell'elemento. Anche nei reni il Cadmio è legato alla metallotionina.(19)

2.1.1.7 Arsenico (As)

L'Arsenico è abbondantemente presente nella crosta terrestre e nei suoli è variamente distribuito (concentrazione media 1,8 mg/kg); è rilevabile in molte acque ed in quasi tutti i tessuti animali e vegetali. Anche se la sua diffusione sta diminuendo, una notevole quantità di Arsenico (40000 t/anno), in varie forme chimiche ed in vari stati di ossidazione, può trovarsi nell'ambiente sia per effetto dei processi di erosione che per le attività produttive umane. Le acque marine contengono circa 0,3 µg/l di Arsenico.(15)

2.1.1.8 Tossicità dell' Arsenico

L'Arsenico può causare avvelenamento acuto o cronico. Il principale responsabile dell'avvelenamento acuto è il triossido di Arsenico, che ha una dose letale di 70-180 mg. I composti

trivalenti, a livello sistemico, provocano dilatazione di capillari ed arteriole per aumentando della permeabilità; la dilatazione produce cambiamenti del circolo e conseguenti alterazioni funzionali. Gli arsenicali trivalenti si combinano con i gruppi sulfidrilici di proteine, enzimi, coenzima A e glutatione ridotto.(15)Gli arseniti inoltre si accumulano nei leucociti e deprimono l'attività degli enzimi contenenti gruppi tiolici, inclusa la DNA-polimerasi. L'arsenico pentavalente, leggermente meno tossico della forma trivalente, inibisce i sistemi enzimatici come la δa-glicerofosfato deidrogenasi e la citocromo-ossidasi. La tossicità dell' arsenato è stata spiegata in termini di "imitazione molecolare"(16) viene perciò trasportato attraverso le membrane cellulari su trasportatori fosfato; di conseguenza la sua collocazione nei tessuti segue strettamente quella dei fosfati. L'arsenato può imitare il fosfato endogeno così bene da partecipare ad una sequenza di reazioni metaboliche fino al fallimento dell' imitazione ed al sopraggiungere delle conseguenze tossiche.(17) L'avvelenamento cronico provoca perdita di appetito, calo del peso, disturbi gastro-intestinali, neuriti periferiche, congiuntivite e

alterazioni cutanee, come ipercheratosi e melanosi. Quest' ultima malattia, che porta ad una colorazione scura della cute, è caratteristica della prolungata esposizione all'Arsenico e può essere un fattore di predisposizione allo sviluppo del cancro alla pelle. Elevati livelli di Arsenico inorganico nell'acqua potabile sono stati associati ad un aumento della prevalenza dell'ipertensione arteriosa.(18)

2.1.1.9 Cromo (Cr)

E' presente ubiquitariamente nella crosta terrestre con concentrazioni di 80-200 ppm. Le principali sorgenti antropiche sono costituite da impianti di cromatura, produzione di vernici, cartiere, concerie, tintorie industriali, lavorazione dell'acciaio e altri metalli.

2.1.1.10 Tossicità del Cromo

Nell'ecosfera si trova comunemente nello stato di ossidazione III e, in questa forma, risulta essenziale per i mammiferi e per l'uomo, in quanto interviene nel meccanismo cellulare di tolleranza al glucosio. A causa dell'insolubilità e del relativo basso grado di tossicità del Cromo (III), gli effetti biologici di tale metallo sono stati studiati in relazione sia a possibili stati di carenza che di sovraesposizione che, nel caso dell'uomo, rappresentano soprattutto un problema occupazionale. I principali effetti tossici del Cromo sono determinati da contatto alle mani e agli avambracci, dermatiti generalizzate, ulcere penetranti, irritazione delle vie respiratorie, lesioni epatiche. I sali esavalenti del Cromo sono considerati potenziali agenti cancerogeni per il polmone e per le fosse nasali. Molto tossico è lo stato di ossidazione VI, che può provocare cancro all'apparato respiratorio e ulcerazioni della pelle.(13)

2.1.1.11 Nichel (Ni)

E' largamente diffuso negli ecosistemi naturali con un background di 200 ppm nella crosta terrestre. Le principali sorgenti antropiche sono la combustione del carbone, del petrolio e del gasolio, oltre alle acciaierie, le fonderie e gli inceneritori. Secondo Schmidt (1980) i residui di combustione degli oli rappresentano la sorgente preponderante, essendo responsabili di più del 50% della componente presente in atmosfera.(13)

2.1.1.12 Tossicità del Nichel

Generalmente non è tossico per le piante che possono accumularne quantità elevate. Per quanto riguarda gli animali, il Nichel è considerato un oligoelemento essenziale per la crescita di alcuni mammiferi, anche se non vi è dimostrazione che sia altrettanto

indispensabile per l'uomo. Eccessive esposizioni a composti di Nichel possono causare una varietà di effetti locali e sistemici in animali da laboratorio come riduzione del peso corporeo, danni al fegato e al cuore ed irritazioni cutanee.(22) Nell'uomo, il solo composto conosciuto in grado di causare effetti sistemici è il Nichel carbonile. Quest'ultimo, il più tossico tra i composti del Nichel, è cancerogeno per animali da laboratorio, e vi sono sospetti sulla sua responsabilità relativa al cancro polmonare dell'uomo.(13)

2.1.1.13 Bario (Ba)

Il Bario è relativamente diffuso nella crosta terrestre soprattutto sotto forma di solfato o baritina e di carbonato o witherite, e, in quantità minore, come fosfato e silicato; impurezze di Bario sono frequenti nei minerali di manganese e in quelli di ferro.(23)

2.1.1.14 Tossicità del Bario

Il Bario allo stato di ione Ba^{++} è un potente veleno dell'organismo. I suoi sali idrosolubili, già alla dose di pochi centigrammi, possono causare gravi intossicazioni. Particolarmente sensibili all'azione tossica del Bario sono le strutture muscolari (muscolatura liscia e striata, muscolo cardiaco) che vengono violentemente stimolate, con la comparsa di contratture e di spasmi intensi nei diversi territori dell'organismo. Nel soggetto gravemente intossicato compaiono convulsioni, emorragie gastro-intestinali, coliche, tremori, un forte aumento della pressione arteriosa e paralisi respiratoria. L'avvelenamento può verificarsi qualora nel solfato di Bario (insolubile e quindi atossico), siano presenti impurità di cloruro di Bario (solubile) o di carbonato di Bario, che diventa solubile nell'ambiente gastrico trasformandosi in cloruro.(23)

2.1.2 Elementi tossici solo ad alte concentrazioni

Alcuni elementi sono utili o addirittura necessari, quando le loro concentrazioni sono ridotte, al fisiologico svolgimento delle attività metaboliche corporee. Tuttavia essi sono responsabili di effetti dannosi o tossici solo quando le loro concentrazioni superano quelle altresì utili.

2.1.2.1 Alluminio (Al)

L'Alluminio è un oligoelemento presente in quantità considerevoli nella biosfera dove tutti gli esseri viventi sono esposti ai suoi potenziali effetti tossici poichè esso può essere pericoloso e persino mortale se assunto in quantità eccessive.(24) L'Alluminio

viene facilmente assorbito dal corpo e accumulato nelle arterie. Le maggiori concentrazioni si trovano nei polmoni, nel fegato, nella tiroide e nel cervello. Generalmente la maggior parte dell'Alluminio assunto dal corpo viene poi eliminato.(20)

2.1.2.2 Tossicità dell'Alluminio

Il contenuto totale di Alluminio nel corpo di un individuo adulto varia da 0 a 150 milligrammi. La quantità media ingerita giornalmente va dai 10 ai 100 milligrammi. Di questa quantità il corpo riesce facilmente ad eliminare una percentuale che va dal 74 al 96%. L'Alluminio indebolisce i tessuti del canale alimentare, il tubo digerente dalla bocca all'ano. Molti degli effetti nocivi dell'Alluminio vengono dalla distruzione delle vitamine. Esso si combina con molte altre sostanze impedendone l'uso al corpo. Quantità eccessive di Alluminio possono dare sintomi da avvelenamento come stitichezza, coliche, perdita dell'appetito, nausea, disturbi dermatologici, spasmi muscolari agli arti inferiori, sudorazione eccessiva, e perdita di energia.

Un paziente con sintomi di intossicazione da Alluminio, presenta sintomi di irritabilità, scarsa memoria e difficoltà di concentrazione.

Piccole quantità di sali solubili di Alluminio presenti nel sangue causano una forma di avvelenamento lenta, caratterizzata da paralisi motoria e intorpidimento di alcune parti del corpo con degenerazione grassa dei reni e del fegato. Possono presentarsi anche cambiamenti anatomici nei centri nervosi e sintomi di infiammazione gastro-intestinale. Questi sintomi sono il risultato dello sforzo del corpo per eliminare il veleno. L'ingestione di Alluminio riduce la massa ossea e la formazione della matrice e dell'osso periostale è dunque particolarmente dannoso per le persone predisposte all'osteoporosi.

E', inoltre, nota da più di un secolo la neurotossicità di questo metallo. Tanto che l'intossicazione è stata associata a disturbi della terza età come la malattia senile chiamata "morbo di Alzheimer."

Nel cervello delle persone colpite da questa malattia sono stati trovati livelli di alluminio da 10 a 30 volte superiori alla norma.(20)

2.1.2.3 Rame (Cu)

Il Rame è presente in natura e disponibile in varie forme e concentrazioni nella crosta terrestre, negli oceani, nei laghi e nei fiumi. La vita umana, come quella degli animali e delle piante, si è sviluppata assieme a questo metallo presente in natura e, pertanto, la maggior parte degli organismi possiede meccanismi interni atti ad utilizzarlo. Trattandosi di un elemento naturale, il Rame è contenuto in gran parte degli alimenti che mangiamo e dell'acqua che beviamo. L'apparato digerente del corpo assimila la quantità di Rame necessaria per godere di una buona salute attraverso un efficiente sistema di assorbimento, l'omeostasi. Il Rame assunto in quantità superiore al necessario viene espulso. Esso è indispensabile per un buono stato di salute: estremamente

utile per lo sviluppo dei bambini, per la robustezza delle ossa, la formazione dei globuli rossi e bianchi, il trasporto del ferro, il metabolismo del colesterolo e del glucosio, la contrazione dei muscoli del cuore e lo sviluppo del cervello. Il Rame è presente in numerosi organi del corpo umano, anche in notevoli concentrazioni, con una media generale di 1,0 mg/Kg. Una carenza di Rame, al contrario, può provocare problemi di salute come anemia, problemi cardiaci e circolatori, anomalie nello sviluppo osseo nonché complicazioni nel funzionamento dei sistemi nervosi ed immunitari, polmoni, tiroide, pancreas e reni.(21)

2.1.2.4 Tossicità del Rame

Il Rame è una sostanza essenziale per la vita umana ed è molto improbabile che la normale ingestione attraverso gli alimenti o l'acqua potabile possa comportare problemi per la salute. Peraltro, nel caso non usuale che l'ingestione risulti così elevata da provocare effetti tossici, l'organismo provvede ad auto-protegersi

espellendone l'eccesso, prima che esso possa venire assorbito, attraverso il vomito.(21) Tuttavia in dosi elevate può causare anemia, danni a reni e fegato ed irritazione di intestino e stomaco per effetto di un'intossicazione acuta che avviene di solito per ingestione di cibi o bevande contaminati. La tossicità cronica da Rame produce, invece, sintomi meno evidenti almeno all'inizio, ma il suo perdurare può provocare lesioni epatiche, in quanto si deposita preferenzialmente in quest' organo.(22)

2.1.2.5 Zinco (Zi)

Lo Zinco è un importante minerale traccia. Esso è secondo solo al ferro nella concentrazione nei tessuti.(27) E' un elemento essenziale per il corretto svolgimento di numerosissime reazioni enzimatiche, per la crescita corporea, lo sviluppo e la funzione sessuale.(25) Lo Zinco svolge importanti funzioni nell'uomo: è richiesto per gli enzimi della crescita cellulare inoltre, esso svolge un importante

ruolo nel sistema immunitario e nella guarigione delle ferite. Il fabbisogno di Zinco è di 15 mg al giorno.(27)

2.1.2.6 Tossicità dello Zinco

In quanto oligominerale essenziale, lo Zinco è poco tossico e diventa tale solo ad alte concentrazioni. Infatti, l'ingestione di ingenti dosi porta a vomito, crampi addominali e diarrea, e può dare luogo a convulsioni. Un elevato livello ematico di Zinco può portare ipercolesterolemia e anemia.(22)

2.1.2.7 Selenio (Se)

Il Selenio è un minerale di vitale importanza per gli esseri viventi.(29) E' uno dei principali elementi di protezione dai danni

dei radicali liberi, esso infatti è contenuto nella glutazione perossidasi, l'enzima più importante dell'organismo nella difesa dai radicali liberi. La sua azione è sinergica a quella della vitamina E, antiossidante di protezione delle membrane cellulari. La sua azione si esplica a livello del sistema cardiovascolare, soprattutto come cofattore per il controllo della pressione arteriosa, per la prevenzione dell'infarto del miocardio e di alcune cardiopatie (morbo di Keshan).(22)

2.1.2.8 Tossicità del Selenio

Il Selenio è contenuto in quantità minime nell'organismo. E' potenzialmente tossico anche a dosaggi non elevati, di poco superiori al fabbisogno ed un suo eccesso può essere dannoso. L'intossicazione cronica procura disturbi cutanei, respiratori e visivi, mentre quella acuta si manifesta con sintomi comuni a molte intossicazioni (diarrea, dolori addominali, febbre e sintomi nervosi). La tossicità nell'uomo si evidenzia con diversi sintomi, più

frequentemente perdita dei capelli e alterazioni delle unghie. In alcuni casi si sono osservate dermatosi vescicolare, disturbi neurologici (parestesie, paresi) e danni epatici, anche se gli studi a tale proposito non sono del tutto convincenti. I primi sintomi, come le alterazioni a carico dei capelli e delle unghie, compaiono, ma non in tutti i soggetti, per assunzioni di Selenio superiori a 900 mcg/die.(22) La tossicità del Selenio può intervenire nell'uomo con dosi di 2400/3000 mcg al dì, i principali sintomi sono secchezza dei capelli, astenia, irritabilità.(29)

2.1.2.9 Manganese (Mn)

Il Manganese è uno dei metalli più abbondanti della crosta terrestre ed è usato in differenti prodotti e in diverse lavorazioni. Si tratta di un metallo contenuto naturalmente anche in diversi alimenti e in molte acque potabili.(28) Il Manganese è un minerale molto importante nel nostro metabolismo, entra come cofattore in enzimi importantissimi, come la superossido dismutasi (SOD), la RNA

sintetasi, la piruvato cocarbossilasi, e l'arginasi.(27)

Il Manganese regola il metabolismo glucidico, la sintesi del colesterolo, del tessuto connettivo e cartilagineo, facilita la coagulazione in sinergia con la vitamina K ed è necessario per la protezione delle membrane cellulari.(22)

2.1.2.10 Tossicità del Manganese

Il Manganese non costituisce un pericolo per la salute umana, né per l'ambiente, ma la sua presenza è sgradevole. Infatti, dà all'acqua un colore nero e un gusto metallico.(12) Tuttavia, l'intossicazione cronica, avvenuta associata al consumo di acque ricche di Manganese o per inquinamento, provoca, a causa degli effetti neurotossici anche se non è chiaro come questi avvengano, sintomi di carattere nervoso come spasmi, iperflessia e altri in parte sovrapponibili a quelli dovuti alla carenza (convulsioni epilettiche,

psicosi, sindromi Parkinson-simili).(25) Un sintomo di avvelenamento da Manganese è la cosiddetta pazzia del Manganese caratterizzata da insonnia, da allucinazioni, impulsività, violenza.(27) L'OMS ha definito un valore guida per l'acqua potabile di 0,1 mg/l di Manganese, basato sulla considerazione delle proprietà coloranti del metallo e sullo sgradevole sapore che può conferire. Dal punto di vista sanitario, invece, viene ritenuto accettabile il tetto massimo di 0,50 mg/l.(28)

2.1.2.11 Vanadio (V)

Il Vanadio è presente nella maggior parte dei tessuti del corpo. Ciò fa pensare che esso, insieme ad altri elementi come lo zinco che hanno proprietà simili, sia essenziale per il corpo umano. Attualmente l'aspetto più sorprendente del Vanadio è che potrebbe essere capace di far regredire il diabete. Il Vanadio inibisce la sintesi del colesterolo, fattore che lo rende importante nella prevenzione delle cardiopatie. Le ossa, la cartilagine e i denti hanno

bisogno di Vanadio per lo sviluppo. Il Vanadio è necessario anche per il metabolismo cellulare. Ricerche eseguite sugli animali hanno mostrato che questo metallo è importante per il metabolismo del ferro e la crescita dei globuli rossi. Il Vanadio viene usato rapidamente dall'organismo e la maggior parte viene eliminata attraverso le urine. Le ossa e il fegato sono i principali punti di riserva.(20)

2.1.2.12 Tossicità del Vanadio

Il fabbisogno di Vanadio è stato calcolato dai 100 ai 300 microgrammi (o 0,1 a 0,3 mg) giornalieri per gli adulti. L'assunzione media giornaliera con l'alimentazione è di circa 4 mg. Dosi superiori possono essere tossiche.(20) L'intossicazione da Vanadio è stata associata a sindromi maniaco-depressive. Per la disintossicazione sono state usate grandi dosi di vitamina C. Il Vanadio è scarsamente tossico se somministrato per os, studi effettuati su animali da laboratori che hanno rilevato una capacità

tossica del Vanadio ingerito ma a concentrazioni di parecchi mg/Kg di peso corporeo.(31)

2.1.2.13 Boro (B)

Il Boro è un nutriente essenziale per gli animali e l'uomo. Studi recenti hanno dimostrato la sua importanza nel metabolismo delle ossa, nel metabolismo minerale e lipidico, nell'utilizzazione dell'energia, e nell'incremento delle difese immunitarie.(27)

Sebbene la funzione biochimica del boro nei tessuti umani sia ancora poco conosciuta, alcune ricerche hanno confermato una sua influenza sul metabolismo degli ormoni steroidei. Si può ipotizzare ragionevolmente che il boro influenzi in modo importante il metabolismo di molti altri minerali esercitando un ruolo regolatore mediato da strutture ormonali.(22)

2.1.2.14 Tossicità del Boro

La sua tossicità orale sembra essere bassa, ma alti livelli di Boro (nel maiale) sembrano influenzare il metabolismo calcico, con osteoporosi e riduzione dell'attività paratiroidea. D'altra parte studi epidemiologici sembrano confermare che il consumo di alimenti contenenti Boro porti ad una minore incidenza dell'osteoporosi. E' chiaro quindi che esso ricopre un ruolo fondamentale nel metabolismo calcico e che quantità sufficienti sono indispensabili per diminuire il rischio di osteoporosi. Alcuni studi hanno inoltre messo in evidenza un'influenza del Boro sulle funzioni cerebrali: durante gli stadi di deplezione, l'EEG dimostra uno stato di vigilanza inferiore a quello durante il quale vi è una sua supplementazione. I dati a disposizione non permettono di indicare

con certezza nè i range nè i livelli di assunzione raccomandata. Tuttavia l'OMS, in seguito a recenti ricerche, considera in via transitoria il fabbisogno minimo di 1 mg/die e fissa il limite superiore dei livelli medi di assunzione a 13 mg/die.(22)

2.1.2.15 Stagno (Sn)

L'elemento Stagno è relativamente scarso nella crosta terrestre.(32)
Per la sua scarsissima tossicità è usato nell'industria alimentare sia per avvolgere i prodotti, sotto forma di fogli (carta stagnola), sia per il rivestimento elettrolitico o per immersione dei contenitori (latta).
Lo Stagno si usa anche nelle saldature, nell'industria elettrica per la stagnatura dei fili conduttori e nell'industria chimica in una vasta gamma di processi.(33)

2.1.2.16 Tossicità dello Stagno

Sebbene lo Stagno possa essere considerato un elemento tossico, che nella sua forma organica provoca lesioni del sistema nervoso centrale (mielinopatie e degenerazione spugnosa), recenti studi sembrano mettere in evidenza, a concentrazioni molto basse, un suo ruolo fisiologico: la sua carenza sperimentale provoca alterazioni nella crescita e nella concentrazione di diversi minerali negli organi. D'altra parte il suo eccesso interferisce col metabolismo di zinco, rame e calcio, attraverso modificazione dell'attività di alcuni enzimi. Non esistono studi sui range di normalità e di sicurezza relativi all'assunzione di Stagno nella dieta. L'eliminazione urinaria superiore a 100 mg/die sembra indicare un eccesso di introduzione. L'assorbimento e la ritenzione di Stagno per via orale non sembra tuttavia elevata e l'eliminazione per via fecale è un efficiente meccanismo di compenso nel caso di introduzione eccessiva. La fonte principale di Stagno alimentare è rappresentata dai cibi inscatolati.(22)

2.1.3 Elementi essenziali

Un gruppo di minerali sono definiti essenziali, intendendo con ciò che la loro assenza è incompatibile con la vita o con un buon stato di salute. Sono metalli essenziali il Sodio ed il Ferro ai quali sono raramente associate forme di tossicità e comunque relative esclusivamente a concentrazioni abnormi.

2.1.3.1 Ferro (Fe)

Il Ferro è un importante minerale traccia, si trova in tutte le cellule del corpo usualmente combinato con numerosi enzimi e proteine.(27) E' il minerale presente in maggiore quantità nel sangue e partecipa alla respirazione perché è il principale trasportatore di ossigeno a tutte le cellule del corpo. Le sue funzioni sono essenziali in quanto il Ferro contribuisce alla sintesi di

emoglobina e di mioglobina, che trasportano ossigeno nel sangue e nei muscoli. E' essenziale per l'ossidazione degli acidi grassi . Il Ferro viene assorbito col cibo e distribuito in quantità regolari nel sangue e nel midollo osseo. Il 90% del Ferro ingerito non viene assorbito e non raggiunge mai il sangue. Di questa percentuale, l'1% viene usato per gli enzimi e il resto viene immagazzinato, soprattutto nel fegato, nella milza, nel midollo osseo e nel sangue.

Il Ferro presente nell'organismo viene di solito utilizzato efficacemente. Non viene consumato o distrutto, ma viene conservato per essere usato continuamente. Il Ferro viene eliminato in piccole quantità attraverso l'urina, le feci e attraverso la sudorazione e l'esfoliazione della pelle.(20)

2.1.3.2 Tossicità del Ferro

Il Consiglio Nazionale di Ricerca (Usa) raccomanda un'assunzione giornaliera di Ferro di 12 milligrammi per le donne dagli 11 ai 50 anni. Le gestanti hanno un fabbisogno di 30 mg e le

donne che allattano di 15 mg. Gli uomini dagli 11 ai 18 anni hanno un fabbisogno di 12 mg, e dai 19 in su, di 10 mg. I bambini dai 6 mesi ai 10 anni devono assumerne 10 mg e i neonati sino a 6 mesi, 6 mg. Il fabbisogno di ferro aumenta durante le mestruazioni, le emorragie, periodi di rapida crescita e ogni volta che si verifica una perdita di sangue. Una maggior quantità di Ferro è necessaria durante la gravidanza, quando il feto in via di sviluppo costruisce la propria riserva nel fegato. Il livello di Ferro può raramente diventare tossico per l'organismo in seguito a trasfusioni, assunzione orale prolungata di Ferro, consumo eccessivo di vino rosso contenente ferro e nei consumatori di tonici a base di ferro. L'accumulo di Ferro è associato ad una malattia chiamata emocromatosi (genetica) che causa un colorito giallastro, cirrosi, diabete e disfunzioni cardiache. L'emocromatosi è causata da un accumulo eccessivo di ferro nei tessuti molli come fegato e milza, ostacolante il funzionamento di questi organi. Depositi anormali di ferro possono derivare da disturbi come insufficienza del pancreas, anemia emolitica o aplastica, emosiderosi, epatite, dieta vegetariana o dalla presenza di altre

malattie. Si ritiene che l' eccesso di Ferro nei tessuti molli porti ad una produzione di radicali liberi (che sono causa di tumori e altre malattie), che aumenta il fabbisogno di vitamina E (un eliminatore dei radicali liberi). L'accumulo di Ferro nel corso degli anni viene riscontrato normalmente in uomini anziani. Un sovrappiù di ferro può causare siderosi, disturbi al cuore, al fegato e al pancreas. I disturbi causati dalla tossicità del ferro dipendono dall'incapacità dell'apparato digerente di eliminare il ferro in eccesso. Il ferro che si deposita nei tessuti dell'organismo dà alla pelle un colore grigiastro. I sintomi di intossicazione da ferro includono emicranie, difficoltà di respirazione, stanchezza, vertigini e perdita di peso.(20)

2.1.3.3 Sodio (Na)

Il Sodio è un elemento essenziale per il mantenimento di un rapporto corretto tra quantità di acqua e concentrazioni in sali minerali è, infatti, un componente essenziale dei liquidi

extracellulari. Il Sodio svolge importanti funzioni come il mantenimento della pressione osmotica, la protezione del corpo dall'eccessiva perdita di liquidi. Esso inoltre regola l'eccitabilità muscolare e la permeabilità delle membrane. Il suo aumento nei tessuti determina quindi una maggior presenza di liquidi, per mantenere costante il rapporto di diluizione. Per questo motivo il Sodio possiede la caratteristica azione di "ritenzione" sui liquidi, che può portare ad un aumento della pressione sanguigna.

E' essenziale per il mantenimento dell'equilibrio acido-base e la produzione di acido cloridrico a livello dello stomaco, assieme al potassio. Il Sodio permette inoltre la trasmissione nervosa e la contrazione muscolare.(22)

L'eccesso di Sodio nell' alimentazione attuale è da 10 a 35 volte il fabbisogno. Questo eccesso si traduce in un aumento di liquidi extracellulari, in aumento delle resistenze periferiche, del peso, in aumento dei recettori dell' angiotensina II, in una diminuzione dei capillari fino a 2/3. Studi recenti hanno dimostrato che l'introduzione in più di 100 mg di Sodio determina aumento della pressione sistolica di 1,2 mm e di 0,7 della diastolica. 1 g di Sodio

necessita di 270 g d'acqua, per mantenere l'isotonia dei tessuti. Oggi è stato assodato che un suo eccesso è una concausa nella litiasi renale e nella osteoporosi. Per cui è necessario non superare 2 g di Sodio al giorno e non scendere sotto i 500 mg. Un eccesso di Sodio è legato all'insorgenza di ipertensione, esistono numerosi studi in proposito. Gli uomini, come i topi, si distinguono in due gruppi Sodio insensibili e Sodio sensibili, circa un terzo della popolazione è Sodio sensibile, gli anziani diventano Sodio sensibili, tra i negri esiste maggiore Sodio sensibilità. Eccessi di Sodio portano a escrezione di calcio, provocando ridotta densità ossea e aumentando il rischio di osteoporosi (esiste in tutte le cellule normalmente uno scambio sodio-calcio).

L'eccesso di Sodio può invece riflettere semplicemente una eccessiva introduzione senza essere indice di squilibrio endocrino: in tal caso il riequilibrio passa sicuramente attraverso una restrizione dietetica (cibi ricchi in sale).(27)

CAPITOLO 3: Tecniche per il rilevamento

Date le finalità dell'indagine, ossia stimare i livelli di deposizione dei metalli pesanti nelle aree in questione fortemente antropizzate per la valutazione della tossicità e dell'impatto ambientale degli stessi, si è proceduto alla determinazione del Mercurio tramite spettrometria di assorbimento atomico con la tecnica degli idruri attraverso un sistema denominato FIAS (Flow Injection Atomic Spectroscopy); e di Alluminio, Arsenico, Bario, Boro, Cadmio, Cromo, Ferro, Manganese, Nichel, Piombo, Rame, Selenio, Stagno, Zinco e Vanadio mediante spettrometria di massa ad alta risoluzione con sistema di ionizzazione al plasma accoppiato induttivamente nei campioni prelevati. Per monitorare la qualità del dato analitico sia in termini di precisione che di accuratezza verranno effettuate, contestualmente ai campioni le analisi di campioni di riferimento, gli standard.

3.1 Spettrometria di assorbimento atomico

Questa tecnica è la più utilizzata nella chimica analitica per la determinazione qualitativa e quantitativa di specie inorganiche; è basata sull'esame dell'assorbimento di una radiazione elettromagnetica dopo che questa passa in un mezzo in cui il campione sia presente come atomi o ioni monoatomici. La determinazione quantitativa di un elemento mediante assorbimento atomico si basa sul principio di Kirchoff, che stabilisce che ogni elemento in un certo stato fisico è capace di assorbire le stesse radiazioni elettromagnetiche che emetterebbe se venisse eccitato.(34)

3.1.1 Relazione tra assorbimento atomico e concentrazione

Per determinare la quantità di un elemento si può atomizzare il campione in cui è contenuto, eccitare i suoi atomi con radiazioni di opportuna lunghezza d'onda e misurare l'entità della radiazione assorbita (più precisamente, flusso radiale).

Alle normali temperature di esercizio (che sono relativamente basse) la maggior parte degli atomi si trova nello stato fondamentale e una parte, sia pur minima, può trovarsi uno stato termicamente eccitato; questi atomi, perciò, non partecipano al processo di assorbimento che si intende misurare.

In particolare, l'entità degli atomi eccitati alla temperatura operativa è data dall'espressione:

$$\% \text{ atomi eccitati} = \left(\frac{N_{\text{eccitati}}}{N_{\text{stato fondamentale}}} \right) \cdot 100 = \left(e^{-\frac{\Delta E}{KT}} \right) \cdot 100$$

Tale percentuale è però bassissima.

L'assorbimento, che dipende dal numero di atomi nello stato fondamentale, è direttamente proporzionale all'intera popolazione di atomi presenti sul cammino ottico della radiazione e quindi alla concentrazione dell'elemento nel campione (se l'atomizzazione viene ottenuto con una fiamma) oppure alla quantità dell'elemento (se l'atomizzazione viene ottenuta con sistemi senza fiamma).

In queste condizioni l'assorbimento atomico sia pure in un intervallo di linearità abbastanza ristretto segue una legge analoga alla legge di Lambert-Beer, descritta per l'assorbimento molecolare. Per un generico elemento eccitato da una radiazione monocromatica i cui atomi siano dispersi in fase gassosa abbiamo che:

$$A = x \cdot b \cdot N$$

Dove:

- x è il coefficiente spettrale di assorbimento atomico
- b lo spessore dello strato assorbente (il cammino ottico)
- N il numero totale di atomi liberi

Questa tecnica è altamente specifica (e questo è un indubbio vantaggio), ma ha dei limiti:

• È applicabile solo ad elementi metallici

• A ciascun elemento richiede una diversa sorgente di radiazione (lampada a catodo cavo)

3.1.2 Le sorgenti

In AAS la sorgente di radiazioni è un dispositivo in grado di generare radiazione elettromagnetica, generalmente mediante una scarica elettrica nel vuoto o in un plasma a bassa pressione. Le sorgenti poste in contenitori sigillati con un gas di riempimento stazionario sono chiamate lampade. In AAS si preferiscono sorgenti che generano radiazioni a linee discrete in grado di emettere le linee spettrali di uno o più elementi: di questo tipo le più usate sono le lampade a catodo cavo e lampade a scarica senza elettrodi. Le

sorgenti a spettro continuo trovano applicazioni, in genere, solo nella correzione del fondo.

La predilezione per le sorgenti a spettro discontinuo è essenzialmente dovuto al fatto che con sorgenti a spettro continuo in genere si ottengono bande molto larghe rispetto alle bande di assorbimento atomico.

Se la sorgente è continua l'energia della radiazioni che raggiungono il rivelatore (energia proporzionale alle aree S e S_0), in presenza o meno di assorbimento atomico, è praticamente uguale!

In queste condizioni risulta difficile misurare con adeguata precisione l'entità dell'assorbimento.

Quando invece la sorgente emette uno spettro a righe, la misura dell'assorbimento non comporta problemi perché S e S_0 sono molto diverse fra loro.

Il tipi di sorgente discontinua (o meglio di radiazioni il più monocromatiche possibili) da sempre la più usata è la lampada a catodo cavo.

Esse contengono un catodo cavo, generalmente cilindrico, composto dallo stesso elemento da analizzare, o da una sua lega.

L'anodo è in genere di tungsteno o nichel.

Il cilindro di vetro porta una finestra di quarzo trasparente, ed è riempito con un gas inerte (neon o argon) a una pressione di 1 kPa.

Il meccanismo di funzionamento è semplice.

Se si applica agli elettrodi una differenza di potenziale di 100-200 V si verifica una parziale ionizzazione del gas di riempimento (ad esempio Argon).

Gli ioni positivi Ar^+ , accelerati dal campo elettrico, urtano il catodo e provocano l'espulsione di atomi di metallo (cioè analita) allo stato fondamentale: questo fenomeno è detto "sputtering" e porta alla formazione di atomi vaporizzati, i quali collidono successivamente con altri atomi di Ar^+ , eccitandosi.

In seguito all'eccitazione e al conseguente rilassamento questi atomi emettono energia luminosa come banda spettrale a righe discrete.

Nelle moderne lampade HCL si ottiene un aumento di intensità di emissione, separando il processo di sputtering catodico dal processo di eccitazione degli atomi.

In commercio esistono due tipi di lampade a catodo cavo:

LAMPADE A SINGOLO ELEMENTO: con queste si possono effettuare analisi di singoli elementi, e per questo sono adatte ad analisi di routine.

LAMPADE A MULTIELEMENTO: con queste è possibile analizzare più elementi in successione. Il catodo in questo caso è ricoperto da più elementi (ovviamente compatibili) in lega.

Sono più versatili delle prime perché consentono un certo risparmio, ma comportano anche una diminuzione della sensibilità dell'analisi e danno anche origine, talvolta, a problemi di sovrapposizione delle righe spettrali.

L'invecchiamento delle lampade e il loro esaurimento dipende ovviamente dalla velocità con cui l'elemento vaporizza.

Dal punto di vista analitico, è importante che il rivelatore possa legger soltanto l'intensità luminosa uscente, e non anche quella che si genera inevitabilmente nella fiamma (in seguito alla riemissione energetica di tipo radiante da parte degli atomi o delle molecole eventualmente presenti nella fiamma stessa).

Tale emissione indesiderata è ovviamente continua, e rappresenta perciò un problema.

Il rivelatore viene messo in condizione di riconoscere solo la radiazione che ci interessa effettuando una modulazione del segnale entrante; questa modulazione può essere ottenuta o per mezzo di un settore rotante (chopper, cioè per via meccanica) o alimentando la sorgente con corrente alternata.

In conseguenza di ciò la corrente di alimentazione prevista per ogni lampada:

è continua per gli strumenti a modulazione meccanica (mono-raggio con chopper)

alternata nell'altro caso (bi-raggio)

3.1.3 Atomizzatori

La tecnica di atomizzazione in fiamma è la più antica tra le tecniche AAS ed è ancora indispensabile in qualunque laboratorio di routine. Il dispositivo più utilizzato è un bruciatore a premiscelazione e a flusso laminare

Il processo si basa sulla nebulizzazione di un'aliquota di campione in una fiamma, la quale deve avere abbastanza energia per vaporizzarlo e atomizzarlo.

La soluzione viene aspirata attraverso un *nebulizzatore* pneumatico, la cui velocità di aspirazione deve essere regolata ed ottimizzata ogni qualvolta si inizi un'analisi; la velocità non deve superare un certo valore perché altrimenti si avrebbe un abbassamento della temperatura della fiamma, riducendo così l'efficienza dell'atomizzazione e quindi, la sensibilità dell'analisi.

Dal nebulizzatore la soluzione viene introdotta come spray di aerosol fine nella *camera di premiscelazione*, dove l'aerosol del campione viene mescolato con una miscela combustibile-comburente.

Il gas comburente (rappresentato da aria o protossido di azoto) serve per mantenere viva la fiamma, ma funge anche da gas di trasporto per il nebulizzatore; esso ha quindi due entrate, una nella camera di premiscelazione e una nel nebulizzatore: ciò consente di variare il flusso del nebulizzatore senza variare il flusso alla testata.

La miscela ottenuta viene quindi trasferita nel *bruciatore* vero e proprio dove avviene la volatilizzazione e l'atomizzazione.

I materiali con cui sono costruiti i dispositivi del bruciatore sono studiati per essere i più inerti possibili, così il nebulizzatore è di acciaio inox mentre la testata è di titanio. Possono essere usati vari tipi di fiamma a seconda dell'elemento da analizzare: aria-acetilene (2300 °C), aria-idrogeno (2050 °C), protossido d'azoto-acetilene (2800 °C) e aria/argon-idrogeno (300-800 °C).

3.1.4 Fornetto di grafite

Questo sistema di atomizzazione senza fiamma è chiamata a fornello di grafite. Si tratta di un sistema interamente automatizzato, che consente di abbassare notevolmente (1000 volte) i limiti di rivelabilità, inoltre consente di lavorare su aliquote molto piccole di campione. Un piccolo volume di campione (20 – 100 μ l) viene introdotto nel tubo di grafite, posto sul cammino ottico della radiazione emessa dalla sorgente. Nel tubo fluisce un gas inerte, che espelle l'aria rendendo l'atmosfera non ossidante e quindi adatta a far rimanere gli atomi del campione allo stato fondamentale. Il tubo (essendo di grafite, cioè un materiale inerte ad alta conducibilità) viene riscaldato elettricamente secondo un programma a tre stadi, condotti a temperature crescenti, che portano in successione a:

- evaporazione del solvente
- incenerimento

- atomizzazione

La misura di assorbimento viene fatta sui vapori atomici che si liberano rapidamente nello stadio finale del riscaldamento.

Il segnale che si ottiene è un picco la cui area (altezza) è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'analita presente allo stato atomico nel tubo di grafite.

I vantaggi associati all'impiego di questa tecnica sono:

aliquote molto piccole di campione

limiti di rivelabilità ridotti

tempi brevi di analisi (da 2 min a 30 sec)

3.1.5 Campionamento a idruri volatili

Si preparano gli idruri dei metalli da determinare (As, Se, Sb, Bi, Ge, Pb, Sn, Te) per reazione con NaBH_4 in recipienti sigillati.

Gli idruri vengono trascinati, mediante correnti di Argon, su una fiamma argon-idrogeno su cui vengono bruciati. Il segnale è un picco, la cui altezza è direttamente proporzionale alla concentrazione del metallo nel campione.

Con questa tecnica:

- i limiti di rivelabilità si abbassano fino al di sotto dei $\mu\text{g/l}$.
- si riducono le interferenze dovute alle matrici.

3.1.6 Vapori freddi

Il campione viene fatto reagire con un potente riducente (SnCl_2 o NaBH_4). Gli atomi di mercurio (Hg_0) vengono allontanati dalla soluzione facendovi gorgogliare dell'aria, che viene successivamente essiccata e indirizzata sulla cella a tubo orizzontale di uno spettrofotometro attraversata dalla radiazione. Con questo metodo è possibile rilevare tracce di mercurio fino a 9 ng/l .

3.2 Spettrometria di emissione al plasma

3.2.1 Principio della spettroscopia di emissione

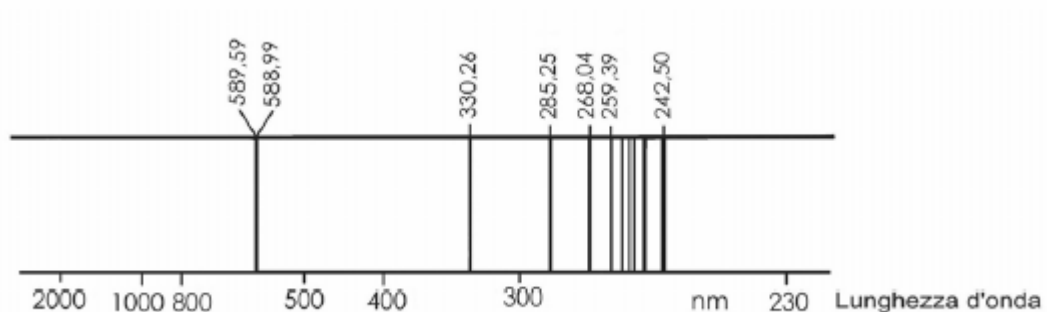
La spettrometria di emissione è una tecnica consolidata ed estremamente utile per la determinazione di costituenti inorganici in vari tipi di campioni. Fondamentalmente il campione polverizzato è posto in un elettrodo di grafite e un arco elettrico ad alto voltaggio o una scintilla è accesa tra questo e l'elettrodo opposto. Ciò causa la vaporizzazione del campione con l'atomizzazione degli elementi presenti, e ciascun atomo di ogni elemento viene eccitato subendo un salto degli elettroni ad un più alto livello energetico. Il processo di eccitazione degli atomi risulta quantizzato, cioè l'elettrone o gli elettroni dell'orbitale esterno, assorbendo energia di idonea intensità vengono eccitati, saltando su orbite dotate di energia potenziale superiore a quella dello stato fondamentale. Questi

atomi eccitati sono estremamente instabili e tendono quindi a cedere l'eccesso di energia per ritornare alla condizione fondamentale stabile. L'energia viene ceduta sotto forma di luce, fotone, con spettri caratteristici dell'elemento. La frequenza di una riga, cioè di una radiazione monocromatica emessa dall'elemento, corrisponde alla differenza di energia tra due possibili livelli elettronici :(35)

$$E_1 - E_2 = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

Un tipico spettrogramma di emissione è mostrato nelle figura A

Fig.A

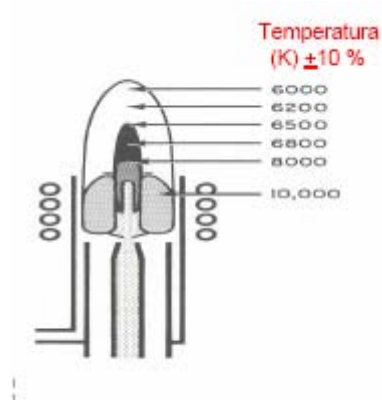


Ciascuna linea è emessa da un diverso elemento e la sua intensità dipende dalla concentrazione dell'elemento nella matrice.

3.2.2 Spettroscopia al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP)

La spettroscopia al plasma costituisce un tipo particolare di spettrometria di emissione. L' emissione si verifica a valori di temperatura estremamente elevati, cioè alla temperatura che si ottiene nella regione del plasma (6.000-10.000 K). Il campione che contiene i metalli da dosare, viene aspirato, nebulizzato e miscelato con un gas inerte (Argon) e convogliato nella regione dove si ha la formazione del plasma. In questa regione fra due elettrodi viene creato un plasma ad argon, iniziato da una scarica ad alta tensione e sostenuto, poi, da una a basso voltaggio (40V; 7,5 A) che produce una temperatura che raggiunge i 10.000 K attraverso l'interazione di un campo di radiofrequenza per mezzo di una spirale di rame con il gas fatto fluire attraverso un sistema di tubi di quarzo concentrici porta alla generazione del cosiddetto plasma accoppiato induttivamente. Gli ioni e gli elettroni percorrono all'interno di un tale plasma traiettorie circolari dando luogo allo sviluppo di un forte

calore con temperature di norma di almeno 7.000 K. Il plasma appare quindi come una fiamma ad alta luminosità, nella quale, tuttavia, per sua stessa natura non hanno luogo fenomeni di combustione. La zona di eccitazione è quella formata dal congiungimento dei due getti di plasma e si trova alla temperatura di 6.000 K a questa temperatura il ciclo di desolvatazione, dissociazione molecolare ed eccitazione è estremamente rapido, con disturbi di matrice molto modesti. La geometria del getto di plasma, inoltre, isola la regione di eccitazione da quella principale del plasma stesso, riducendo così al minimo il disturbo di fondo (background noise).



L'energia estremamente elevata del plasma produce uno spettro completo degli elementi e degli ioni; tali spettri di emissione richiedono per la separazione e per la lettura un monocromatore a risoluzione molto spinta. Per tale scopo si impiega un reticolo a gradinata (echelle grating) ed un prisma al quarzo a doppio passo o un doppio monocromatore sequenziale. Si ottiene in tal modo un'elevata dispersione di tutte le lunghezze d'onda comprese tra 1.900 e 8.000 Å.

L'ampia dispersione delle lunghezze d'onda così ottenuta e l'elevata capacità di risoluzione consentono analisi qualitative rapide dei metalli, anche a livello di tracce. Con un apparato fotoelettrico collegato ad una cassetta e ad un modulo di calcolo programmato si possono eseguire analisi quantitative multiple, la selezione delle lunghezze d'onda si ottiene dalla simultanea rotazione di prisma e reticolo.⁽²⁶⁾ L'energia riflessa dal reticolo attraversa delle aperture poste in adatte posizioni sulla cassetta e viene misurata da una serie di fotomoltiplicatori (fotodiodi) ed elaborata come un microprocessore. Eventuali deviazioni residue sono compensate attraverso la misurazione di uno spettro di neon di riferimento

contemporaneamente alla determinazione di ogni riga analitica di emissione. Lo spettro al neon riordina tutte le lunghezze d'onda per rendere possibile un'attiva correzione delle stesse.(26)

Rispetto alla tecnica di assorbimento atomico la spettrometria al plasma presenta il vantaggio di avere limiti rivelabilità più bassi , migliore risoluzione e consente di effettuare analisi sequenziali di metalli in tracce con programmi multielemento. Consente, quindi, una facile applicazione all' analisi di molti elementi presenti in un campione anche a livelli di concentrazione molto diversi.(30) (36)

3.2.3 Apparecchiatura

La figura B indica i componenti e la disposizione di uno strumento di tipo spettrometria di emissione ottica induttivamente accoppiata a plasma.

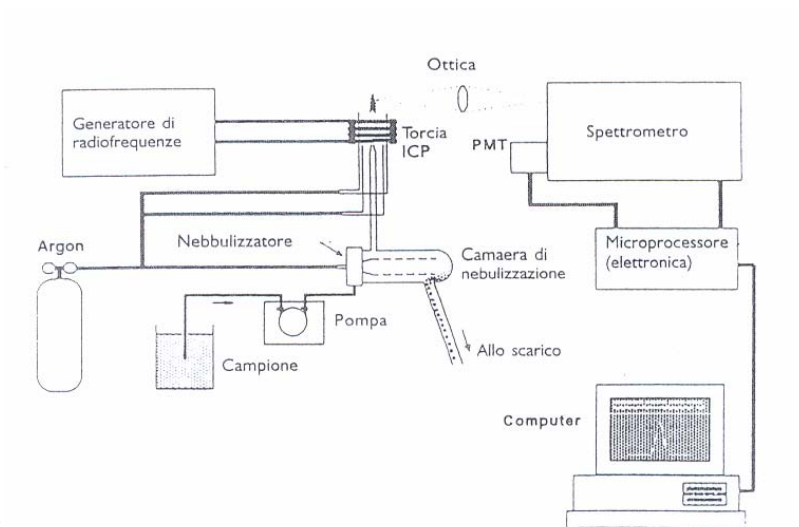


Fig.B

Esso è costituito da tre componenti principali: lo spettrometro, il sistema ICP e il sistema di introduzione del campione. Ogni componente è a sua volta suddivisa in differenti moduli

descritti sotto.

Lo spettrometro si compone dei seguenti moduli:

- Sistema ottico
- Sistema elettronico
- Sistema pneumatico

Il sistema ICP si compone di tre moduli:

- Generatore
- Sistema ad alto voltaggio
- Sistema pneumatico del plasma

Il sistema di introduzione dei campioni comprende:

- Torcia
- Nebulizzatore
- Pompa peristaltica per il campione ed il drenaggio(26)

CAPITOLO 4: La ricerca

4.1 Motivazione della ricerca

Il nostro mare continua ad essere una discarica incontrollata di rifiuti tossici e nocivi provenienti dalle attività industriali. E' per tale motivo che è stata promossa l' attività di monitoraggio delle acque di scarico di stabilimenti della Sicilia sud-occidentale. Lo scopo è quello di verificare la qualità degli scarichi e conseguentemente la concentrazione di metalli pesanti quali PIOMBO, ZINCO, MERCURIO, CROMO, CADMIO, NICHEL e l' accumulo delle suddette sostanze tossiche (le quali risultano essere CANCEROGENE, TERATOGENE E MUTAGENE) che andando a finire nella catena alimentare, costituiscono un grave

rischio per la salute. Il depuratore industriale ha per tanto lo scopo di evitare che i reflui industriali, ricchissimi di tali sostanze, vengano riversati in mare. Di fatto, tali scarichi sono oggi sottoposti ad accurati test analitici per la determinazioni delle concentrazioni degli inquinanti in modo da verificarne l' assenza ed in ogni caso la presenza ma entro i limiti stabiliti dalle vigenti normative. Si cerca così di bloccare l' incremento del già alto tasso di inquinamento del nostro mare, concorrendo a diminuire la situazione di rischio derivante dalla presenza di tali inquinanti.

4.2 Materiali e Metodi

I campioni necessari per la realizzazione del monitoraggio sono stati prelevati nei punti, nei tempi e nelle modalità ritenute più opportune allo scopo dell'indagine, ovvero per la determinazione degli elementi inquinanti. Il campionamento per i fini del controllo degli scarichi ha avuto inizio nel 2004 ed è proseguito nel 2005. A tutt'oggi i campioni pervengono regolarmente. I campioni all'

inizio dello studio venivano prelevati quotidianamente, un campione di acqua proveniente dal depuratore acque dello stabilimento per ogni vasca in uscita rispettivamente e secondo il seguente ordine da: Ingresso TAS, Ingresso biologico, Sedimentatore industriale e Scarico L. Quest' ultimo rappresenta il prodotto finale del processo di depurazione seguito dalle acque di scarico industriali, dunque, ciò che lo stabilimento riversa in mare. Inoltre si è proceduto al prelievo di altri N. 5 campioni al giorno di acqua di mare, campionati in altrettanti differenti punti in mare per la determinazione del boro. Proseguendo il monitoraggio nei mesi successivi si è ridotto il numero dei campioni sottoposti a controllo; infatti si è proceduto alla sola raccolta dello Scarico L ogni giorno per poi passare ad un campione in media ogni due giorni. I campioni prelevati in mare, invece, sono stati ridotti ad uno al mese. Giunti in laboratorio in opportuni contenitori di vetro e con le indicazioni sulla data e luogo del prelievo, i campioni sono stati sottoposti alle determinazioni analitiche come segue. Per la ricerca dei metalli in spettrometria ad emissione al plasma con ICP-OES i campioni diluiti in rapporto 1:5 con acqua bidistillata vengono

versati in opportune provette e analizzati senza l'aggiunta di alcuna sostanza per l'esecuzione delle determinazioni. Diversamente i campioni per la ricerca del mercurio in spettrometria di assorbimento atomico con FIAS (tecnica dei vapori freddi) venivano pre-trattati come segue. In 100 ml di campione tal quale si aggiungono fino ad ottenere una colorazione nelle tonalità del viola dello stesso, circa 0,5 ml di permanganato di potassio (KMnO_4 5%) un potente ossidante che trasforma tutto il mercurio organico eventualmente presente in mercurio inorganico per ottenere così il mercurio totale. Per far sì che la reazione avvenga si lascia agire per una decina di minuti. Dopo di che, per eliminare gli eccessi di permanganato si aggiungono poche gocce di idrossilamina (1,5%) un agente riducente fino a far tornare il campione incolore. A questo punto i campioni sono pronti per la processazione.

L'atomo viene bersagliato da un raggio di luce monocromatica ad una specifica lunghezza d'onda (per il mercurio 253,7nm) emessa da una lampada EDL, lo spettrometro ha un tempo d'integrazione di 20 secondi, il picco massimo viene raggiunto in 0,5 secondi. Al crescere dei centri di assorbimento e quindi della concentrazione

dell'analita nel campione si ha l'aumento della quantità di luce assorbita. Mentre nelle tecniche spettroscopiche di emissione è la fiamma a fornire l'energia necessaria per il salto elettronico, in quelle di assorbimento l'unica funzione della fiamma è di atomizzare completamente l'analita. All'eccitazione dell'atomo provvederà come già spiegato, il fascio di luce monocromatica emessa dalla lampada. L'analisi del mercurio necessita però di accorgimenti particolari poiché la sua estrema volatilità ne causa una perdita durante il processo. E' per questo che si utilizza la tecnica a vapori freddi con idruri. A partire da soluzioni di Sodio Boro Idruro (NaBH₄ 0,2% in 0,05% di NaOH) e Acido Cloridrico (HCl 3%) soluzione carrier) grazie ad un sistema di miscelazione interno, l'agente riducente(Sodio Boro Idruro)con la soluzione di acqua acidulata genererà una corrente di radicali H che legheranno il metallo formando un idruro che risulta più stabile della forma ionica come nella reazione seguente:



Trasportato da una corrente di Argon fino alla cella di quarzo dove la temperatura è di 100°C, sarà trasformato in atomi metallici gassosi e verrà colpito dal raggio incidente.

4.3 Risultati

I risultati delle analisi effettuate sugli scarichi industriali per gli anni 2004 e 2005 sono riportati nelle tabelle corrispondenti.

TABELLA 2004: METALLI IN SCARICO L					
		Media	Min	Max	Dev St
Al	mg/l	0,089	0,005	0,160	0,046
As	mg/l	0,047	0,003	0,105	0,024
Ba	mg/l	10,974	0,010	1035,000	105,617
B	mg/l	109,263	0,555	2175,000	411,429
Cd	mg/l	0,006	0,004	0,015	0,002
Cr tot	mg/l	0,021	0,010	0,030	0,006
Cr VI	mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Fe	mg/l	0,206	0,020	1,375	0,168
Mn	mg/l	0,149	0,020	0,285	0,045
Hg	mg/l	0,003	0,001	0,004	0,002
Ni	mg/l	0,045	0,040	0,050	0,007
Pb	mg/l	0,045	0,040	0,065	0,010
Cu	mg/l	0,024	0,005	0,175	0,034
Se	mg/l	0,027	0,010	0,090	0,014
Sn	mg/l	0,021	0,020	0,035	0,003
Zn	mg/l	0,087	0,005	0,390	0,066
V	mg/l	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007

TABELLA 2005: METALLI IN SCARICO L					
		Media	Min	Max	Dev St
Al	mg/l	0,101	0,002	0,230	0,073
As	mg/l	0,068	0,003	0,253	0,061
Ba	mg/l	0,206	0,065	0,650	0,126
B	mg/l	414,875	0,045	2350,000	773,545
Cd	mg/l	0,005	0,005	0,005	0,000
Cr tot	mg/l	0,035	0,035	0,035	0,000
Cr VI	mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Fe	mg/l	16,262	0,003	1205,000	139,119
Mn	mg/l	0,152	0,001	0,400	0,060
Hg	mg/l	0,001	0,000	0,001	0,000
Ni	mg/l	0,059	0,001	0,110	0,038
Pb	mg/l	0,056	0,040	0,100	0,025
Cu	mg/l	0,009	0,005	0,025	0,007
Se	mg/l	0,022	0,020	0,025	0,003
Sn	mg/l	0,025	0,001	0,040	0,015
Zn	mg/l	0,105	0,003	0,460	0,085
V	mg/l	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007

Confrontando le medie delle concentrazioni dei singoli metalli nei due anni si può notare che le loro concentrazioni sono rimaste pressochè invariate fanno eccezione ferro e boro in significativo aumento, alluminio ed arsenico che hanno subito, invece, un lieve aumento, il bario la cui media risulta decisamente inferiore.

4.4 Considerazioni e Conclusioni

Si può dunque concludere che il potenziale di rischio legato alla presenza di metalli pesanti nelle acque industriali é alto; tuttavia i sistemi di pretrattamento applicati nell'industria e la loro accurata gestione assicurano un apporto minimo di elementi altamente tossici, nelle acque dei ricettori naturali e più generalmente nell'ambiente. Si tratta di un risultato che contribuisce a perseguire gli obiettivi generali della protezione dell'acque, preservando la salute dell'essere umano, della flora e della fauna ittica.

Non si deve però sottovalutare il fatto che si tratta di contaminanti che seppure in tracce subiscono un bio-accumulo. Bisogna quindi migliorare sempre più i sistemi di trattamento e cercare di evitare l'immissione di contaminanti nell'ambiente allo scopo di preservare gli equilibri naturali, la catena alimentare e quindi la salute della popolazione.

Bibliografia

1. Allegato 5 D.lgs 152/99
2. Decreto Legislativo 11 maggio 1999, n. 152 Gazzetta Ufficiale n. 246 del 20 ottobre 2000 - Supplemento Ordinario n. 172
3. *Strategia d'azione ambientale per lo sviluppo sostenibile in Italia* Gazzetta Ufficiale n. 255 del 30 ottobre 2002- Supplemento Ordinario n. 205, Capitolo 1
4. *Dichiarazione di Rio de Janeiro sull'ambiente e lo sviluppo* 1992 Principio 1
5. *Dichiarazione sull'Ambiente Umano Stoccolma* 16 giugno 1972
6. <http://www.parcotaro.it/acquacorrente>
7. <http://www.apat.gov.it>
8. <http://www.gisig.it/acquaruis>
9. <http://www.greenpeace.it>
10. <http://www.Hidromed.it>
11. <http://www.vivitelese.it/telese/archivio>
12. <http://www.lenntech.it>

13. <http://www.progettovalchiavenna.unimi.it>
14. <http://labter2.engitel.com>
15. Lucisano A. (1989) *Inquinamento da imprenditoria industriale: i metalli pesanti*. Atti S.I.S.Vet. XLIII, 85-98.
16. Clarkson T.W. (1993) *Molecular and ionic mimicry of toxic metals*. Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol., 32, 545-571.
17. Wettewrhahn-Jennette K. (1981) *The role of metals in carcinogenesis*. *Biochemistry and metabolism environ. Health perspct*, 40, 233-.252.
18. <http://www.unipr.it/arpa>
19. <http://www.unich.it/ric02/cadmio>
20. <http://www.laleva.cc>
21. <http://www.iir.it>
22. <http://www.driatec.it>
23. Grande Enciclopedia De Agostini, Istituto geografico de Agostini S.p.a. – Novara 1981, vol III pag 342-343
24. <http://www.bio.unipd.it>
25. <http://www.eurosalus.com>
26. Optima 2000 Dv Series - Perkin Elmer, Inc- USA

27. <http://www.dietaweb.it>
28. <http://www.salvagente.it>
29. <http://www.anagen.net>
30. C.B. Boss, K.J. Freedom: *Concept, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*- The Perkin Elmer Corp- Norwalk, 1997.
31. WHO: Vanadium. *Environmental Health Criteria* (1988) n. 81.
32. <http://www.wikipedia.org>
33. <http://www.minerva.unito.it/chimica&industria>
34. L. Spandrio: *Biochimica Clinica*, Piccin Editore, Padova, 1978.
35. Christian, Gary D. *Analytical Chemistry*, J. Wiley & Sons Edition- New York, 1980 Capitolo 16, pag. 419, 420, 422.
36. H.H. Willard, L.L. Merrit, J.A. Dean, F.A. Settle: *Instrumental methods of analysis*-Wadworth inc.- Belmont, 1988.
37. Optima 2000 Dv Series - Perkin Elmer, Inc- USA

Nome file: tesi fabiola
Directory: C:\Documents and Settings\Lipu80\Desktop
Modello: C:\Documents and Settings\Lipu80\Dati
applicazioni\Microsoft\Modelli\Normal.dot
Titolo: MONITORAGGIO DI ACQUE INDUSTRIALI PROVENENTI DA
STABILIMENTI DELLA COSTA SICILIANA
Oggetto:
Autore: p
Parole chiave:
Commenti:
Data creazione: 16/05/2005 16.23.00
Numero revisione: 525
Data ultimo salvataggio: 15/10/2005 19.52.00
Autore ultimo salvataggio: Fabiola
Tempo totale modifica 5.722.761 minuti
Data ultima stampa: 07/05/2007 16.02.00
Come da ultima stampa completa
Numero pagine: 101
Numero parole: 12.616 (circa)
Numero caratteri: 71.912 (circa)