

Determinazione dell'antimonio per assorbimento atomico senza fiamma con fornace di grafite nell'aria di ambienti di lavoro

G. CARELLI, V. RIMATORI e R. MARSILI

Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica del S. Cuore, Roma

INTRODUZIONE

L'esposizione professionale all'antimonio e composti può avvenire durante l'estrazione e la lavorazione dei suoi minerali, nell'industria metallurgica per la preparazione di leghe speciali, in quella della gomma, ove sia il tri - che il pentasolfuro vengono comunemente impiegati come additivi, nell'industria tessile dove vengono usati l'ossido ed il tricloruro, rispettivamente come antifiamma e colorante dei tessuti, nell'industria delle vernici, della ceramica ed in quella del vetro. Inoltre l'antimonio ed i suoi composti vengono utilizzati in altre attività industriali minori come ad esempio nella confezione di capsule detonanti, nella preparazione del giallo e rosso anilina e di prodotti per la macerazione della carta.

In letteratura vengono riportate numerose metodiche riguardanti la determinazione dell'antimonio in materiali naturali e di sintesi. Viceversa sono pochi i lavori riguardanti la determinazione dell'elemento nell'aria ambientale ed in particolare in quella di ambienti di lavoro.

Le metodiche impiegate sono l'attivazione neutronica [1-3], particolari effetti catalitici [4], la polarografia [5-8], la spettrografia di emissione ottica [9], la spettrometria a fluorescenza X [10, 11], la fluorescenza di complessi a basse temperature [12], la spettrofotofluorimetria [13], la spettrofotometria basata sulla formazione di complessi [14-26] e l'assorbimento atomico [27, 28] nel qual caso l'antimonio può essere analizzato in soluzione o inviando in fiamma la stibina formatasi per riduzione dell'antimonio stesso.

Scopo del presente lavoro è la determinazione dell'antimonio particolato presente nell'aria di ambienti di lavoro ove viene prodotto un catalizzatore a base di ferro ed antimonio. L'aerosol ambientale, filtrato attraverso filtri micropori, viene analizzato in sospensione acquosa stabilizzata per assorbimento atomico senza fiamma a fornace di grafite.

PARTE SPERIMENTALE

Apparecchiatura: spettrofotometro ad assorbimento atomico mod. 403 Perkin Elmer, equipaggiato con fornace di grafite mod. 045057 alimentata da HGA-72, gas di lavaggio azoto UPP; correttore di fondo ad arco di deuterio; lampada a catodo cavo di tipo Intensitron per l'analisi dell'antimonio; registratore potenziometrico mod. 7101 BW Hewlett & Packard, fondo scala 10 mv, tempo di bilanciamento a fondo scala 0,5 sec.

Condizioni operative: lunghezza d'onda analitica: 217,6 nm; fenditura: in posizione 3 corrispondente ad una banda passante di 2 Å; corrente di alimentazione della lampada: 20 mA; programma di atomizzazione: 1' a 35 (100 °C), 10" a 120 (520 °C), 8" a 600 (2230 °C); flusso dell'azoto: 1,0 l/min; fondo scala del registratore: 0,250 unità di assorbanza.

Reattivi: Antimonio ossido per analisi (Carlo Erba); Acido tartarico per analisi (Carlo Erba); Acido nitrico suprapur (Merck); Acido perclorico suprapur (Merck); Acido cloridrico suprapur (Merck); Ammoniaca suprapur (Merck); Potassio idrossido per analisi (Merck); Potassio nitrato per analisi (Merck); Potassio bromato per analisi (Merck); Sodio solfito per analisi (Merck); Acqua bidistillata (Carlo Erba); Filtri micropori a porosità 0,45 µ (Millipore).

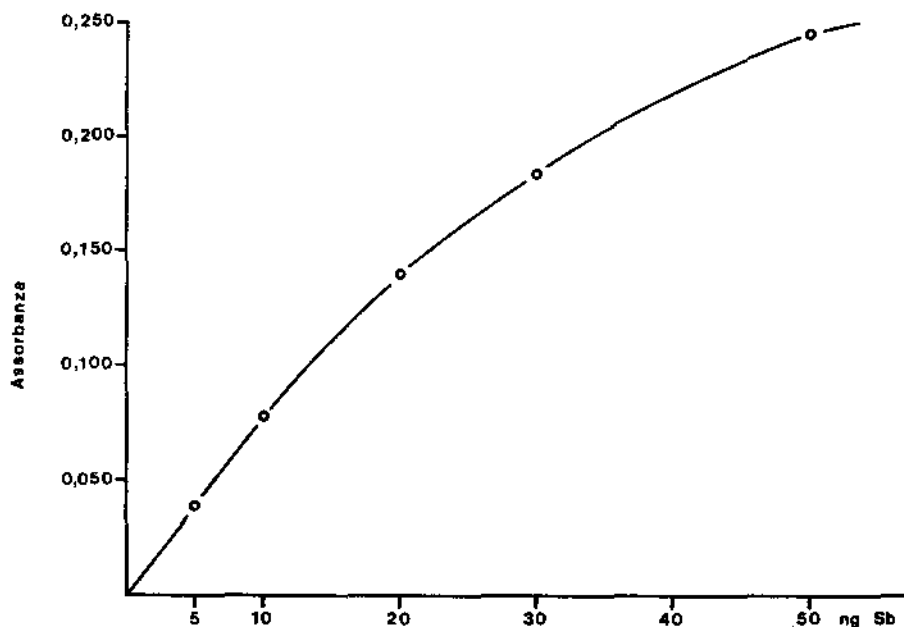


Fig. 1 — Curva di taratura dell'antimonio.

Curva di taratura.

Si sospendono in circa 50 ml di acqua 1,197 g di antimonio ossido, si fanno piccole aggiunte di acido tartarico riscaldando fino a completa dissoluzione. Si aggiunge acqua bidistillata fino ad un volume finale di 1 litro. Si filtra e si ottiene una soluzione ad una concentrazione di 1 mg/ml in antimonio. Tale soluzione viene diluita 1:1000 ed impiegata per l'allestimento della curva di taratura. Vengono introdotti in fornace di grafite e sottoposti ad assorbimento atomico 5, 10, 20, 30, 50 μ l di soluzione diluita corrispondenti rispettivamente a 5, 10, 20, 30, 50 ng di antimonio. La curva di taratura è stata costruita riportando in ascisse la quantità di antimonio ed in ordinate l'assorbanza massima del segnale corrispondente corretta del valore letto per il bianco. Ai fini analitici il tratto ottimale della curva è quello compreso tra 5 e 20 ng (Fig 1).

Per la valutazione della sensibilità si è calcolata la quantità di antimonio che dà un assorbimento dell'1 % ovvero un'assorbanza di 0,0044. Il limite di rivelabilità è stato calcolato come la quantità di antimonio che produce un segnale pari a due volte le fluttuazioni casuali del rumore di fondo. Sensibilità e limite di rivelabilità hanno rispettivamente dato un valore di 0,2 e 0,1 ng.

Sono state inoltre verificate le condizioni di ripetibilità registrando dieci segnali corrispondenti a 20 ng di antimonio. In Tab. 1 vengono riportate le altezze dei picchi in mm, l'altezza media, la deviazione standard ed il coefficiente di variazione.

TABELLA 1

Dati di ripetibilità relativi a 20 ng di antimonio

Altezza del picco in mm	Media	Deviazione standard	Coefficiente di variazione
137-136-132-135-139	136,2	2,1	1,5
137-137-135-139-137			

Campionamento dell'aerosol di antimonio.

L'aria dell'ambiente in esame è stata filtrata attraverso filtri micropor a porosità 0,45 μ e ad un flusso di 15 l/min. I prelievi sono stati effettuati sia seguendo gli addetti, sia in postazioni fisse, sempre però in corrispondenza della zona di respirazione. Il volume di aria aspirata è stato scelto in funzione delle posizioni di campionamento.

Analisi dei campioni.

Il filtro di campionamento viene introdotto in beker ed attaccato a caldo con 2 ml di acido nitrico concentrato. Si porta a secco, si raffredda ed il residuo viene ripreso con 1 ml di acido cloridrico concentrato. Si lascia a riposo per 10 min, si aggiungono 10 ml di acqua bidistillata e si porta a pH 7 con ammoniaca 2N. Si aggiungono quindi 300 mg di acido tartarico e si riscalda per alcuni minuti, si aggiunge una goccia di Triton X-100 e, sotto agitazione meccanica, si trasferisce la sospensione in pallone tarato da 100 ml avendo cura di lavare accuratamente il beker con successive aliquote di acqua bidistillata. Se necessario, un'aliquota di tale sospensione viene ulteriormente diluita in maniera da ottenere una quantità assoluta di antimonio compresa tra circa 5 e 20 ng in un volume di 20-50 μ l. Si allestisce con le stesse modalità un bianco il cui segnale viene detratto da quello del campione.

In Tab. 2 vengono riportati i dati relativi alle prove di ripetibilità di un campione di 20 μ l di antimonio analizzato dopo agitazione manuale di 15". Lo stesso campione è stato analizzato anche dopo trattamento per 3 min con sonda ad ultrasuoni Biosonik III (Bronwill Scientific Rochester N.Y. - sonda da 19 mm in titanio - posizione 90 - potenza 300 W).

Si sono ottenuti nei due casi valori del coefficiente di variazione quasi uguali o comunque tali da non esibire differenze statisticamente significative.

TABELLA 2

Dati di ripetibilità relativi ad un campione di 20 μ l di antimonio analizzato dopo agitazione manuale di 15 sec.

Altezza del picco in mm	Media	Deviazione standard	Coefficiente di variazione	Coefficiente di variazione (*)
64 - 66 - 68 - 66 - 72 } 68 - 67 - 67 - 65 - 65 }	66,8	2,2	3,3	3,5

(*) Valore ottenuto dopo trattamento con sonda ad ultrasuoni.

Studio dell'effetto matrice.

Lo studio dell'effetto matrice è stato effettuato su di un campione prelevato in una posizione di centro ambiente dell'impianto di produzione in studio. Dopo aver determinato per titolazione e per assorbimento atomico a fiamma

la percentuale di antimonio nel campione, è stata preparata una sospensione ad una concentrazione in antimonio di 1 mg/l. Sono state quindi analizzate mediante assorbimento atomico senza fiamma sia la soluzione standard che la sospensione del campione (entrambe alla stessa concentrazione) impiegando in ambedue i casi volumi uguali. I risultati sono riportati in Tab. 3 e dimostrano che l'effetto di interferenza dovuto alla matrice è praticamente nullo e che pertanto nell'analisi si può fare riferimento alla curva di taratura ottenuta con la soluzione standard.

TABELLA 3

Confronto dei segnali ottenuti dall'analisi di aliquote di sospensione e di soluzione standard

Sospensione 1 mg /l			Soluzione standard 1 mg /l		
Volume in μ l	Quantità di Sb in μ g	Altezza (*) picco in mm	Volume in μ l	Quantità di Sb in μ g	Altezza (*) picco in mm
5	5	38	5	5	39
10	10	77	10	10	79
20	20	138	20	20	141
30	30	181	30	30	185
50	50	242	50	50	247

(*) I risultati sono la media di 10 determinazioni.

Metodo per titolazione. - Circa 1 g di polvere accuratamente pesata viene mescolata con circa 10 g di potassio idrossido in crogiolo di platino aggiungendo una piccola quantità di potassio nitrato per favorirne la fusione. Si fonde cautamente per circa 15'. Si raffredda e si introduce il crogiolo in un beker contenente acido cloridrico diluito. Si versa in beuta la soluzione acida, si effettuano due lavaggi con piccole porzioni di acido cloridrico diluito riunendo in beuta. Si aggiungono circa 40 ml di acido cloridrico concentrato e circa 5 g di acido tartarico. Si scalda leggermente per alcuni minuti e si porta a volume con acqua bidistillata in pallone tarato da 1000 ml. Si prelevano 50 ml esatti della soluzione acida di antimonio così ottenuta e si introducono in beuta insieme a 2 ml di una soluzione satura e preparata di recente di sodio solfito. Si fa bollire e si lascia concentrare fino ad un volume finale di 20 ml circa. Si diluisce con acqua distillata a circa 50 ml e si titola con potassio bromato 0,1 N indicatore metilarancio (1 ml = 0,006088 g di antimonio).

Metodo per assorbimento atomico a fiamma. — La determinazione viene eseguita, dopo opportuna diluizione della soluzione ottenuta come precedentemente descritto. La curva di taratura viene allestita mediante soluzioni a 10, 25, 50, 75 e 100 mg/l. Le condizioni strumentali sono quelle riportate per l'antimonio nell'« *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry* » della Perkin-Elmer. I risultati ottenuti con i due metodi sono coincidenti ed hanno fornito una concentrazione in antimonio pari al 64,6 %.

CONCLUSIONE

Il metodo descritto è applicabile con le seguenti caratteristiche: per un campionamento di 100 litri di aria e per un volume di sospensione di 10 ml iniettando in fornace 0,1 ng in 50 µl (che è il limite di rivelabilità assoluto) si ottiene un limite di rilevabilità nell'aria pari a 0,2 µg/m³. Tale valore è un duemilacinquecentesimo del TLV (Threshold limit values) adottato dalla Conferenza degli Igienisti Industriali Americani per l'anno 1974 e che è pari a 0,5 mg/m³. Con un così basso limite di rivelabilità è pertanto possibile effettuare prelievi di aria ambientale di durata brevissima con la conseguenza di poter controllare la nocività anche di lavorazioni di durata limitata. La metodologia descritta è stata applicata alla determinazione dell'antimonio in un ambiente dove veniva prodotto un catalizzatore a base di ferro ed antimonio. Sono stati rilevati valori compresi tra un minimo ed un massimo rispettivamente di 0,03 e 10,22 mg/m³.

Il metodo proposto può essere applicato all'analisi dell'antimonio particolato in ambienti di lavoro diversi da quello esaminato purché vengano studiati gli eventuali effetti interferenti dovuti ad una differente matrice.

Riassunto. — Viene esposta una metodica di campionamento e di analisi dell'antimonio particolato ambientale mediante filtrazione su filtri a micropori. Il filtro viene mineralizzato, il particolato residuo sospeso in acqua e la sospensione acquosa viene analizzata per assorbimento atomico senza fiamma. Vengono riportati i dati di ripetibilità relativi alle analisi sia della soluzione standard di antimonio che della sospensione del campione. Si dimostra inoltre che il metodo è esente da effetto interferente dovuto a matrice.

Summary (*Determination of antimony from working environmental air by flameless atomic adsorption with a graphite furnace*). — Particulates of antimony present in area of plants producing a catalyst containing iron and antimony have been determined.

The environmental aerosol, filtered through micropore filters, is analyzed in the form of stabilized aqueous suspension by atomic adsorption flameless graphite furnace. The limit of air revealability permitted by the method is 0.2 mcg/m^3 .

With the above mentioned revealability limit it is possible to perform very rapid drawings of environmental air, so that noxiousity of even very short-time processing can be controlled.

BIBLIOGRAFIA

1. QURESHI, I. H., F. I. NAGI, M. NASRA & M. N. CHEEMA. 1971. Simultaneous determination of antimony, arsenic and copper by neutron analysis. *J. Radioanal. Chem.* 7: 221-226.
2. BANDO, S. & T. IMAHASHI. 1971. Determination of scandium, chromium, iron, cobalt, zinc and antimony in deposits and airborne particulate matter by neutron - activation analysis. *Jap. Anal.* 20: 49-56.
3. DAMS, R., J. A. ROBINS, K. A. RAHN & J. W. WINCHESTER. 1970. Nondestructive neutron activation analysis of air pollution particulates. *Anal. Chem.* 42: 861-867.
4. SHCHERBOV, D. P., O. D., INYUTINA & A. I. IVANKOVA. 1973. Catalytic reaction in photometric methods of analysis. III. Fluorimetric determination of iridium by reducing cerium (IV) to cerium (III) with antimony (III) and/or arsenic (III). *Zh. Anal. Khim.* 28: 1372-1375.
5. VASSERSHTEIN, S. E. & E. G. CHIKRYZOVA. 1969. Polarographic determination of bismuth (III) and antimony (III) in binary semiconductor alloys as complexes with 8-hydroxy-5-(methoxy-methyl) quinoline. *Zavod. Lab.* 35: 922-929.
6. DESHMUKH, G. S. & V. S. NALK. 1973. Polarographic determination of antimony in etilendiamine medium in the presence of mannitol. *Z. Anal. Chem.* 263: 206-208.
7. GILBERT, T. R. & D. N. HUME. 1973. Direct determination of bismuth and antimony in sea-water by anodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta* 65: 451-459.
8. CHIKRYZOVA E. G. & V. T. MERYON. 1972. Oscilloporographic determination of antimony (III), bismuth (III), tin (IV) and copper (II) as surface-active complexes with ferron. *Zh. Anal. Khim.* 27: 2052-2055.
9. MORELLO, B., P. DE GREGORIO & G. SAVASTANO. 1974. Spectrographic determination of trace elements in ferrous materials. *Appl. Spectrosc.* 28: 14-23.
10. BODART, F., G. DECONNINCK, J. HONTOY & S. WILK. 1973. Filter paper analysis by fluorescence measurements applied to air - pollution control. *Radiochem. Radioanal. Lett.* 13: 161-167.
11. FABBÌ, B. P. & L. F. ESPOS. 1972. X-ray fluorescence determination of arsenic, antimony, nickel, rubidium, scandium, vanadium and zinc in rock standards and other rock samples. *Prof. Pap. U. S. Geol. Surv.* 800B: 147-B150.
12. KIRKRIGHT, G. F. & T. S. WEST. 1969. Low - temperature fluorescence of some bromide-ion association complexes in hydrobromic acid glasses at -196° . *Analyst (London)* 94: 538-542.

13. SHCHERBOV, D. P., I. N. ASTAF'EVA & R. N. PLOTNIKOVA. 1973. Fluorimetric determination of tin and antimony with morin in mineral raw materials. *Zavod. Lab.* **39**: 546-551.
14. PALALAU, L. & E. MIHAILESCU. 1967. Absorptiometric determination of antimony and its compounds in air. *Rev. Chim.* **18**: 562-564.
15. NARUSKEVICIUS, L., R. KAZLAUSKAS, J. SKADAUSKAS & N. KARITONAITE. 1972. Spectrophotometric investigation of the reaction of antimony (III) with pyrogallol red. *Nauch. Tr. Vyssh. Ucheb. Zaved. Litov. SSR. Khim. Khim. Tekhnol.* **14**: 95-100.
16. GANAPATHY, I. S., B. V. KADAM & C. VENKATESWARLU. 1973. Spectrophotometric determination of antimony with phenylfluorone, and its application in the analysis of lead and arsenic. *Indian J. Chem.* **11**: 385-387.
17. TARAYAN, V. M. & Z. M. ARSTAMYAN. 1973. Extraction of antimony (V) with basic dyes. *Arm. Khim. Zh.* **26**: 124-128.
18. PILIPENKO, A. T. & M. S. NGUYEN. 1968. Study of the composition of complexes of antimony chloride with Sofranine T and an extraction - photometric method of determining antimony. *Ukr. Khim. Zh.* **34**, 1286-1291.
19. GUSEV, S. I., L. V. POPLIVINA & G. G. SHALAMOVA. 1968. 2 - (3,5 Dibromo-2-pyridylazo)-5-diethyl-anunoplenol asa reagent for antimony (III) and vanadium (V). *Uch. Zap. Perm. Gos. Univ.* **178**: 214-218.
20. LOUIS, P., A. SA & A. MASCARO. 1969. Capillary apparatus for nascent hydrogen production: application to the detection of nitrate, nitrite, sulphur anions, antimony and arsenic. *Mikrochim. Acta.* **1**: 1-6.
21. TALPOV, S. T., R. K. DZHYANBAEVA & A. V. ABDISHEVA. 1972. Photometric determination of antimony (III) with 4 - (2-N-methylanabasine-x'-azo) resorcinol. *Zh. Anal. Khim.* **27**: 1550-1553.
22. NARUSKEVICIUS, L., R. KAZLAUSKAS & J. SKADAUSKAS. 1972. (Spectrophotometric) determination of antimony in its alloys with arsenic and selenium, with sodium diphenylaminesulphonate. *Zavod. Lab.* **38**: 1345-1346.
23. KAZLAUSKAS, R., NARUSKEVICIUS L. & J. SKADAUSKAS. 1970. Extraction-photometric determination of antimony with 4-phenylazoresorcinol. *Nauch. Tr. Vyssh. Ucheb. Zaved. Litov. SSR, Khim. Tekhnol.* **12**: 15-19.
24. RAKHMATULLAEV, K., M. A. RAKHMATULLAEVA, S. T. TALPOV & A. MAMATOV. 1971. The extraction-photometric determination of antimony (III) with 1- (2-pyridylazo)-2-naphthol. *Zavod. Lab.*, **37**: 1027-1029.
25. AIHA Analytical Guides. 1965. *Antimony*. Published by Amer. Ind. Hyg. Ass. Detroit, Michigan, USA.
26. SNELL, F. D. & C. T. SNELL. 1959. *Colorimetric Methods of Analysis*. 2 (3rd. Ed.) D. Van Nostrand Co., Inc. New York, p. 208.
27. KAN, K. 1973. Automathed method for determination of arsenic and antimony in water. *Anal. Lett.* **6**: 603-611.
28. QUARRELL, T. M., R. J. W. POWELL & J. H. CLULEY. 1973. Determination of tin and antimony in lead alloy for cable sheathing by atomic - absorption spectroscopy. *Analyst (London)* **98**: 443-449.

Identificazione mediante diffrattometria X dei composti di cromo, piombo e zinco presenti nei pigmenti di vernici protettive

A. ALTIERI (a), F. BURRAGATO (b) e A. IANNACCONE (a)

(a) Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica del S. Cuore, Roma

(b) Istituto di Mineralogia, Università di Roma

INTRODUZIONE

La continua espansione della produzione e dei campi di applicazione delle vernici comporta anche un accresciuto interesse igienico sia per i loro cicli di fabbricazione che per i vari ambienti nei quali dette sostanze vengono impiegate.

Le vernici sono miscele di leganti, solventi ed additivi, di solito incorporate di pigmenti e cariche, formanti pellicole protettive, il più possibile aderenti, dure e flessibili. Tali proprietà sono impartite dai leganti in seguito a fenomeni di ossidazione e/o polimerizzazione degli oli o delle resine naturali o sintetiche che li costituiscono. I solventi hanno lo scopo di portare la miscela alla densità ed alla viscosità più opportune per l'applicazione, mentre gli additivi impartiscono particolari proprietà, come ad es. un'accelerazione dell'essiccamento. I pigmenti e le cariche hanno la funzione di conferire il colore ed esaltare il potere protettivo della sostanza filmogena. Cariche e pigmenti sono generalmente composti inorganici, naturali o sintetici, in fase cristallina.

È noto che nell'industria delle vernici i problemi connessi al controllo della produzione e della qualità vengono a volte risolti con determinazioni diffrattometriche eseguite su pannelli verniciati o su pastiche dei pigmenti. È possibile con procedimento inverso l'identificazione di cariche e pigmenti presenti in una vernice incognita. Abbiamo quindi indagato l'applicabilità di questa metodica per l'identificazione su campioni di aria ambientale dei composti cristallini di interesse igienico presenti nelle vernici.

METODI E RISULTATI

Apparecchiatura impiegata e condizioni operative.

Diffratometro Philips. Anticatódo di Cu. Eccitazione 30 mA - 30 KV. K_{α} Cu = 1,5405 Å. Finestra di nichel. Fenditura sul raggio incidente 1° . Fenditure sul raggio riflesso $0,1^{\circ}$ - 1° . Contatore proporzionale con discriminatore d'energia. Attenuazione 2^5 . LL 300. W 200. Velocità di scansione $0,5^{\circ}$ al minuto.

Analisi diffrattometriche su campioni tal quali.

È stato preso in esame un gruppo di vernici dei tipi antiruggine e di fondo, nelle cui basi coloranti sono spesso presenti composti cristallini naturali o sintetici di cromo, piombo e zinco.

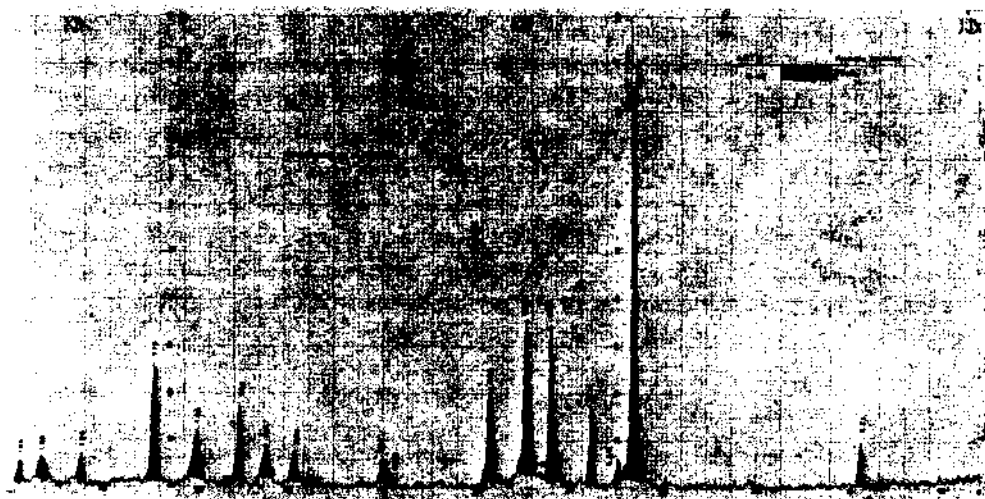
Dopo aver eseguito a scopo orientativo determinazioni diffrattometriche su pannelli verniciati e su pastiche, abbiamo scelto alcuni campioni, ripetendo l'esame roentgenografico su piccole quantità (0,3-0,5 mg), per evidenziare se fosse possibile il riconoscimento delle fasi cristalline presenti ed in particolare di quelle potenzialmente inquinanti.

La Fig. 1 mostra i diffrattogrammi di due vernici, una monocomposta al Pb (a) e una bicomposta allo Zn (b), per le quali risulta facile risalire alla composizione dei pigmenti.

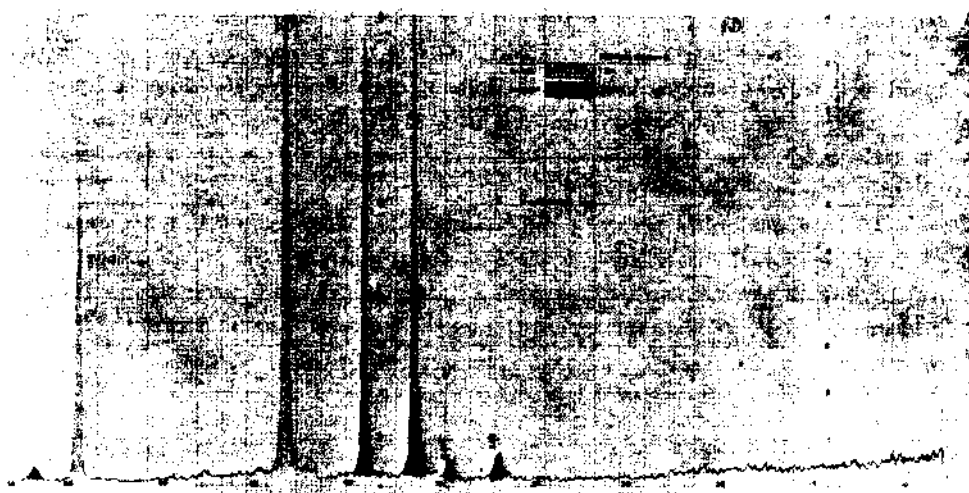
Nella Fig. 2 sono riportati i diffrattogrammi (a e b) di due vernici costituite da miscele complesse di pigmenti; anche in questo caso è possibile risalire alla loro composizione identificando gli effetti di diffrazione dei quattro cromati di zinco attualmente conosciuti e del cromato di piombo in fase rombica e monoclina.

A causa dei diversi processi di sintesi e del successivo mescolamento può accadere che alcuni effetti di diffrazione dei componenti presenti in quantità subordinata siano mascherati dai riflessi dovuti ai componenti prevalenti. Ma dall'esame dei diffrattogrammi, indicati in Fig. 2 con c e d, risulta chiaramente come in alcuni settori non vi siano sovrapposizioni. Ciò è del resto d'accordo con quanto desumibile dai dati diffrattometrici ricavati dalle schede A.S.T.M.

Nel caso delle vernici di cui sono stati riprodotti in Fig. 2 i diffrattogrammi, l'analisi dei dati sperimentali ci permette di osservare che i cromati di zinco sono riconoscibili nell'intervallo operativo da 9,30 a 7 Å, mentre i cromati di piombo sono riconoscibili nell'intervallo 5,50-2,60 Å. Tali intervalli sono esprimibili, in base alla legge di Bragg $n\lambda = 2d \sin\theta$, con valori angolari in funzione dell'anticatódo usato; nel nostro caso (anticatódo di Cu) i valori angolari vanno rispettivamente da 9° a 13° e da 16° a 34° .



a



b

Fig. 1. — Diffrattogrammi di vernici semplici.

a) Pigmento al minio

b) Pigmento allo zinco e ossido di zinco

Analisi diffrattometrica su filtri di aria ambientale.

Il metodo è stato quindi applicato a filtri di prelievo di aria ambientale. A tale scopo sono stati anzitutto effettuati diffrattogrammi orientativi su filtri in bianco, per scegliere quelli più idonei ad analisi diffrattometriche.

Nella Fig. 2 sono confrontati i diffrattogrammi del pigmento tal quale (d) e dello stesso pigmento su di un filtro di prelievo relativo ad una cabina di verniciatura a spruzzo (e). Non si notano differenze sostanziali nel riconoscimento, in quanto il filtro presenta una banda di diffrazione che non si sovrappone alle zone di identificazione dei cromati di piombo e zinco presenti.

Quanto rilevato rende possibile l'individuazione dei diversi componenti cristallini dei pigmenti e delle cariche, pur non consentendo, allo stato attuale, una misura quantitativa diffrattometrica.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Il rischio che dal punto di vista igienico comporta l'esposizione professionale ad alcuni elementi contenuti nelle vernici può variare in relazione alla formula chimica del composto di cui essi sono costituenti. Ciò è dimostrato, fra l'altro, dai diversi TLV (Threshold Limit Values) attribuiti a tali elementi nelle più recenti tabelle (1974) dell'Associazione degli Igienisti Industriali Governativi Americani (A.C.G.I.H.): il cromo, ad esempio, viene valutato diversamente a seconda della natura chimica dei suoi composti.

Appare, pertanto, opportuno ed utile il riconoscimento diffrattometrico di tipo qualitativo dei vari composti, che facilita il successivo impiego di metodi analitici quantitativi.

In conclusione, le tecniche diffrattometriche consentono l'identificazione delle diverse fasi cristalline presenti come inquinanti nei locali adibiti ad operazioni di verniciatura a spruzzo. In particolare, esse permettono l'individuazione dei vari cromati eventualmente contenuti nelle vernici e la cui distinzione è necessaria per una corretta valutazione igienica.

Gli Autori ringraziano il dott. G. Giardini per la preziosa collaborazione fornita nell'esecuzione del presente lavoro.

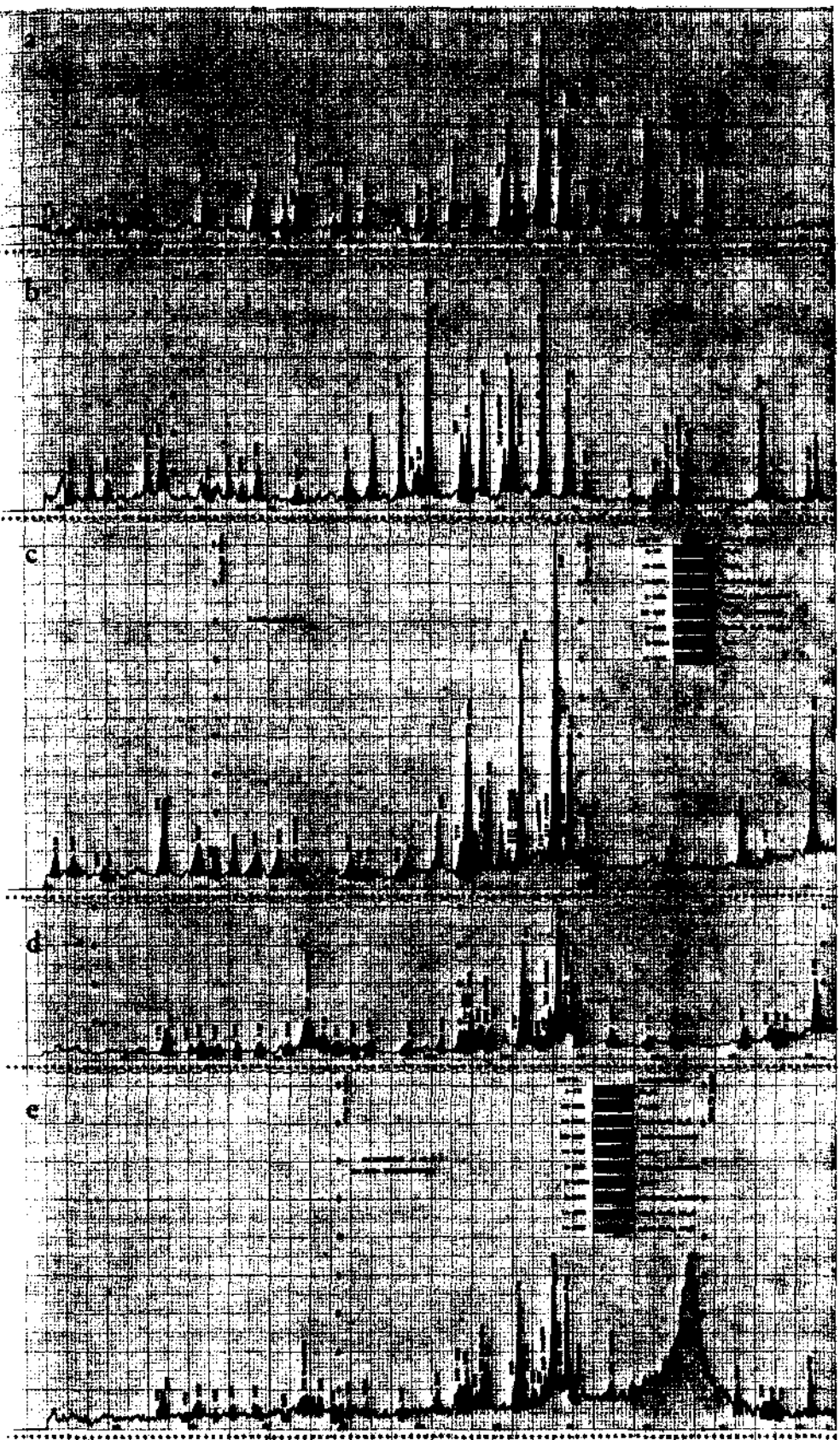
Riassunto. — Viene descritta l'applicazione delle tecniche diffrattometriche per l'identificazione dei composti cristallini di interesse igienico presenti nei pigmenti delle vernici.

In particolare, risultano identificabili i cromati di piombo e zinco sia sui pigmenti tal quali, che sui filtri di prelievo di campioni di aria relativi ad ambienti adibiti ad operazioni di verniciatura a spruzzo.

Summary (*Identification by diffractometric techniques of chromium, lead and zinc compounds in pigments of protective paints*). — The application of diffractometric techniques for the identification of crystalline compounds which are contained in paint pigments and are important from the hygienic point of view, is described.

Particularly, it is possible to identify lead and zinc chromates either on untreated pigments, or on filters of air samples of work-places used for spray painting.

Fig. 2. — Diffrattogrammi di vernici costituite da miscele complesse di pigmenti.



La concentrazione atmosferica di mercurio negli impianti cloro-soda e loro dintorni

G. CARELLI (a), G. CECCHETTI (a), A. IANNACCONE (a) e M. MARIANELLI (b)

(a) Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica del S. Cuore, Roma

(b) Società Chimica Larderello, Saline di Volterra

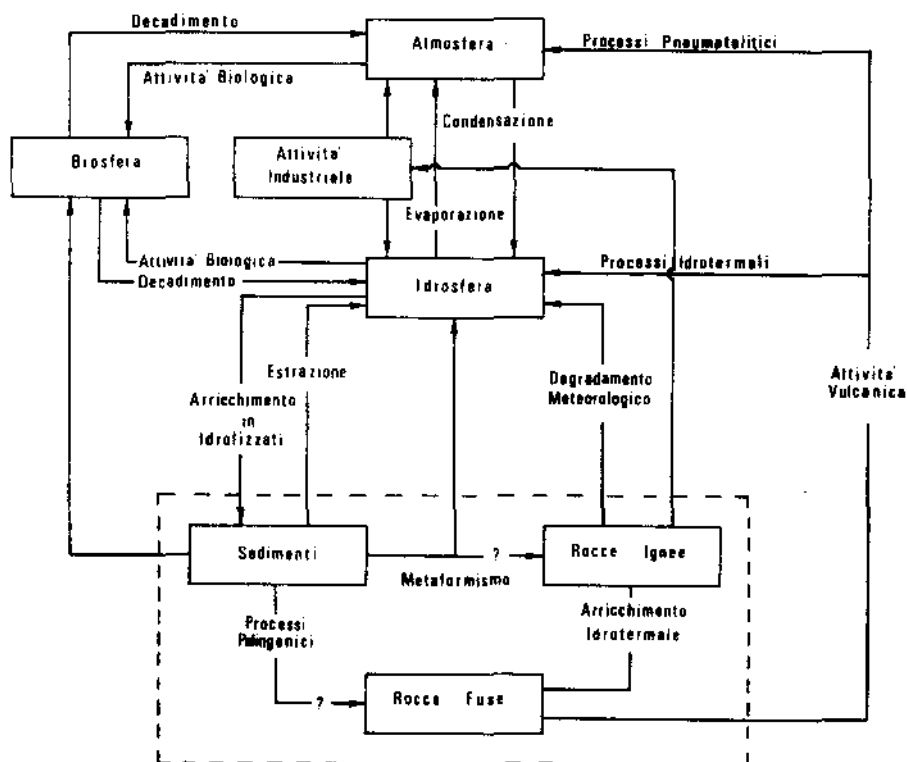
INTRODUZIONE

Il mercurio è normalmente presente in natura; sulla crosta terrestre la sua presenza media è giudicata essere 0,5 ppm (l'argento è 0,1 ppm); nell'acqua di mare si trova ad una concentrazione molto più bassa. In particolare a grandi distanze dalle coste si possono riscontrare valori inferiori a 10 ng/l [1]. Per quanto riguarda l'atmosfera si deve dire che il mercurio è naturalmente presente a concentrazioni variabili, legate ai fenomeni vulcanici ed idrotermali; ad esempio in Islanda [2] ricca di idrotermaliti si è trovata una concentrazione variabile da 1,3 a 37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in prossimità delle emanazioni, mentre valori più bassi (0,62–1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ma comunque superiori ai valori medi atmosferici sono stati trovati nelle zone non termali. Anche nelle Haway si sono riscontrati valori dello stesso ordine di grandezza.

Dati riguardanti la concentrazione del mercurio in prossimità di zone industriali, zone residenziali urbane e periferiche e zone rurali sono frutto di più recenti e accurati studi [3] che dimostrano che i livelli riscontrati sono suscettibili, oltre che di marcate variazioni stagionali, anche di variazioni diurne. Questi dati riguardano la presenza del mercurio nell'ambiente senza tenere conto dell'inquinamento che viceversa esiste e che può modificare il quadro dei livelli di concentrazione che abbiamo citati.

Nello Schema 1 viene mostrato un quadro del ciclo geochimico del mercurio e come su questo ciclo si inserisca l'attività industriale con il suo inquinamento. Il mercurio infatti è un elemento che riveste un ruolo insostituibile in molte lavorazioni e processi industriali.

Nella Tab. I viene mostrato un elenco di lavorazioni nelle quali si fa uso del mercurio. La lavorazione che richiede la maggiore quantità di questo elemento (ci si riferisce ai dati statistici degli ultimi anni) è sicuramente la preparazione elettrolitica del cloro-soda. Scopo del presente lavoro è stato quello di controllare la concentrazione di mercurio nell'aria di alcuni impianti cloro-soda e nei dintorni di tali impianti. Questa nota pertanto vuole rap-



Schema 1. — Attività industriale nel ciclo geochimico del mercurio.

TABELLA 1

Lavorazioni nelle quali si fa uso del mercurio

AGRICOLTURA
 AMALGAMAZIONI
 CATALIZZATORI
 PREPARAZIONI ODONTOIATRICHE
 APPARECCHI ELETTRICI
 PREPARAZIONE ELETTROLITICA DEL CLORO-SODA
 USI DI LABORATORIO
 STRUMENTI INDUSTRIALI E DI CONTROLLO
 LAVORAZIONE DELLA CARTA
 PRODOTTI FARMACEUTICI
 ESPLOSIVI (CAPSULE DETONANTI)

presentare un contributo alla conoscenza dell'inquinamento del mercurio nell'atmosfera. In particolare i dati ottenuti intorno ai perimetri industriali degli impianti cloro-soda possono acquistare particolare importanza anche ai fini di una nuova regolamentazione per quanto riguarda l'inquinamento atmosferico esternamente alle industrie: è noto come siano state costituite delle commissioni per un aggiornamento del regolamento d'attuazione della legge 615 e da più parti viene avanzata l'esigenza di aggiungere agli inquinanti per i quali è previsto un limite anche il mercurio. I dati che noi illustreremo, confrontati anche con quelli della letteratura e con alcuni valori ottenuti in zone residenziali, possono costituire un parametro di riferimento per l'adozione di un eventuale limite.

MODALITÀ DI PRELIEVO

Il mercurio campionato è stato distinto dal sistema di campionamento in mercurio particolato ed in mercurio volatile (*); i prelievi sono stati effettuati seguendo una metodica già pubblicata da alcuni di noi [4]. Tale metodica prevede per il campionamento del mercurio particolato la filtrazione attraverso una membrana a micropori e per il campionamento del mercurio volatile l'impiego di un tubicino di vetro riempito di spugna d'oro. La linea di campionamento è costituita nell'ordine da un filtro a micropori ($0,45 \mu$ di porosità) e dal tubicino riempito di spugna di oro, da una pompa aspirante e da un sistema di controllo del flusso che deve essere mantenuto a valori di circa 1,5 l/min.

RISULTATI

Le determinazioni sono state effettuate in due stabilimenti di cui, il primo, di minore potenzialità, ha la sala elettrolisi limitata da pareti laterali per cui la ventilazione e i ricambi d'aria vengono assicurati da ampie finestre e da alcuni ventilatori, e il secondo, di maggiore potenzialità e di più recente costruzione, è totalmente privo di pareti laterali e quindi soggetto alle condizioni di microclima della zona.

I risultati che vengono presentati sono stati raccolti in un ampio periodo (circa 4 anni) e sono riassunti nelle Tab. 2 e 3, nelle quali viene riportato soltanto il valore del mercurio totale, in quanto il mercurio particellare è risultato essere sempre in quantità molto basse, inferiori all'1 % del totale.

Più recentemente l'indagine è stata estesa alle zone circostanti i due stabilimenti. L'inquinamento nelle zone limitrofe agli stabilimenti del cloro-soda dipende non soltanto dal mercurio che, presente nella sala celle o sala sottostante le celle, viene disperso e diluito dai venti ma soprattutto dal mercurio trascinato dall'idrogeno, che, se non utilizzato, in vari modi viene

(*) Per mercurio volatile intendiamo vapori di mercurio metallico.

TABELLA 2

Stabilimento A. - Concentrazione di mercurio espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ riscontrata nell'aria degli ambienti di lavoro dell'impianto cloro-soda

POSIZIONE DEL PRELIEVO	Concentrazione di mercurio totale			Periodo di campionamento
	Valore minimo	Valore massimo	Valore medio	
Centro ambiente - Sala celle	4	60	35,2	dal 9 settembre 1971 al 21 novembre 1974
Tra le celle	1	63	28,2	
In prossimità della testa delle celle	45	97	75,3	
In prossimità della coda delle celle	2	90	42,1	
Sala ristoro e spogliatoi	3	23	14,0	
Sala sottostante le celle	2	45	14,2	

scaricato nell'ambiente esterno. (A questo proposito si è controllata la quantità di mercurio presente nell'idrogeno che in uno dei due impianti al momento in cui veniva scaricato nell'aria è risultata essere compresa tra 20 e 40 mg/m^3). I due impianti sono ubicati in zone topograficamente molto diverse tra loro. In particolare lo stabilimento A si trova in un fondo valle di una zona collinare, mentre lo stabilimento B in una zona vicina alla riva del mare ed esposta completamente ai venti marini. Questa diversa topografia ha condizionato la scelta delle posizioni di campionamento. Nella zona dello stabilimento A

TABELLA 3

Stabilimento B. - Concentrazione di mercurio espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ riscontrata nell'aria degli ambienti di lavoro dell'impianto cloro-soda

POSIZIONE DEL PRELIEVO	Concentrazione di mercurio totale			Periodo di campionamento
	Valore minimo	Valore massimo	Valore medio	
Centro ambiente - Sala celle	4	112	84,3	dal 19 novembre 1971 al 16 settembre 1975
Tra le celle	12	30	25,2	
In prossimità della coda delle celle	2	112	20,1	
Celle in manutenzione	22	857	199,0	
Sala controllo	3	17	12,6	
Sala ristoro e spogliatoi	6	10	9,1	
Sala sottostante le celle	1	152	35,7	

è stato infatti possibile circondare lo stabilimento con una rete di postazioni di prelievo ubicate anche a diversa quota rispetto alla quota dell'impianto e a distanza variabile dalle fonti inquinanti, tra 100 e 1500 metri circa. Nello stabilimento B, viceversa, non è stato possibile circondare lo stabilimento con una serie di postazioni che sono state tutte ubicate, anche se in posizioni diverse, dal lato opposto alla riva del mare.

Le Fig. 1 e 2 illustrano le mappe relative alle zone di ubicazione degli stabilimenti A e B; sono contrassegnate le postazioni di prelievo.

I prelievi sono stati effettuati aspirando circa 10 m³ di aria per ciascun campionamento; contemporaneamente ai prelievi di mercurio venivano registrati i seguenti dati meteorologici:

velocità e direzione del vento, temperatura, umidità relativa dell'aria, piovosità.

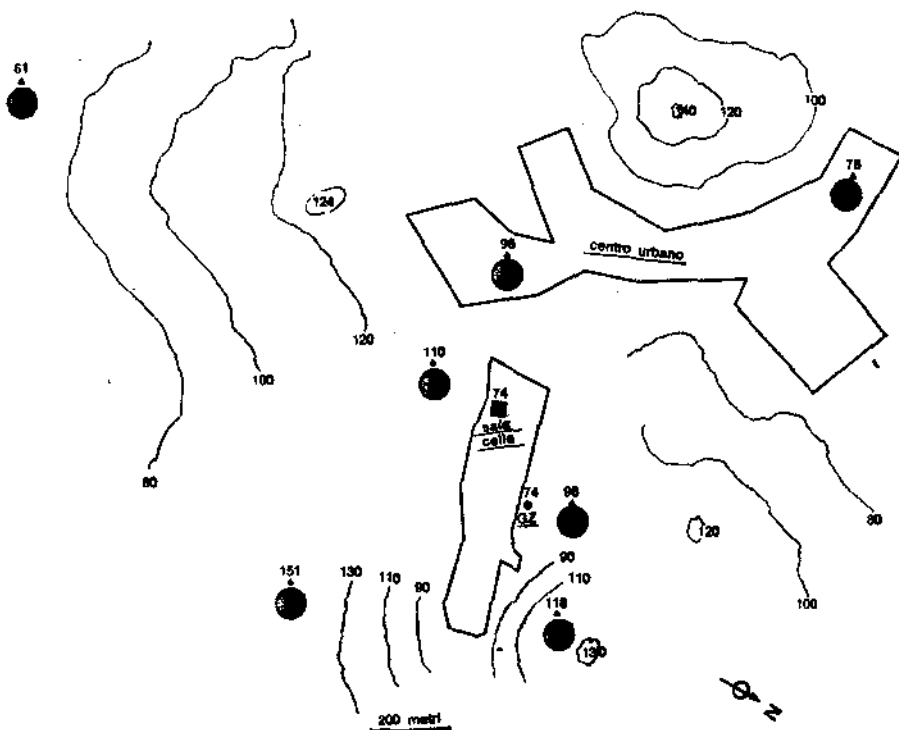


Fig. 1. — Dislocazione delle postazioni di prelievo rispetto allo stabilimento A.

I risultati riportati nelle Tab. 4 e 5 vengono presentati come mercurio particellato, volatile e totale. Vengono puntualizzati i valori medi, minimi e massimi e la percentuale di mercurio particellato. Si evidenzia come la percentuale del materiale particolato sia del tutto casuale; minore comunque

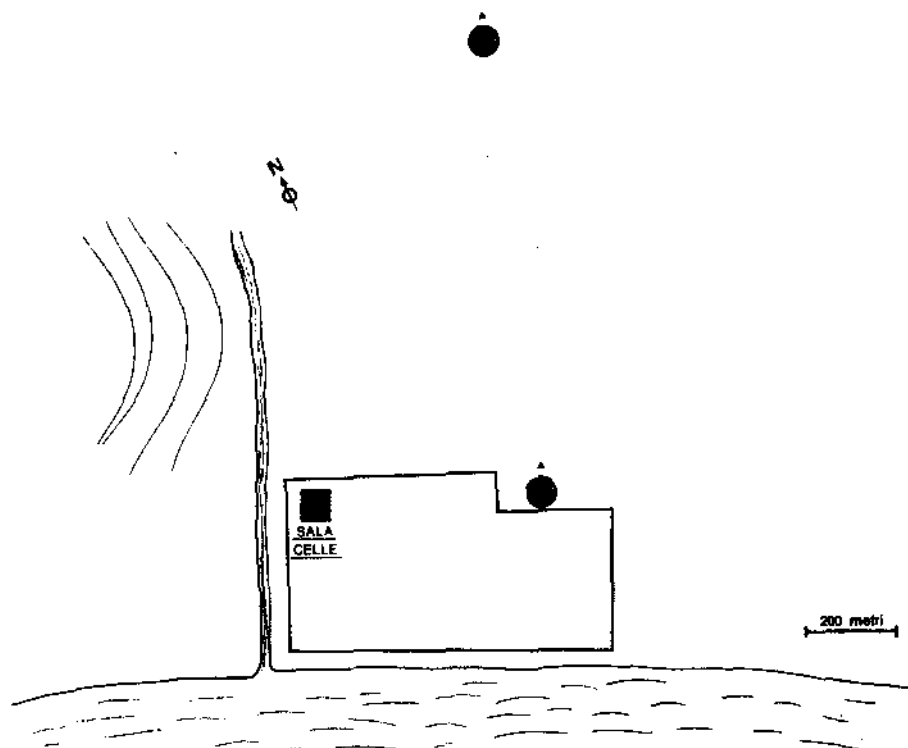


Fig. 2. — Dislocazione delle postazioni di prelievo rispetto allo stabilimento B.

TABELLA 4

Concentrazione espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di mercurio particellare, volatile e totale presente nell'aria delle zone limitrofe al perimetro esterno dello stabilimento A

POSIZIONE DEL PRELIEVO	Concentrazione di mercurio in $\mu\text{g}/\text{m}^3$									
	particellare				volatile			TOTALE		
	Massi- ma	Minima	MEDIA	% TOTALE	Massi- ma	Minima	MEDIA	Massi- ma	Minima	MEDIA
1	0,065	0,005	0,031	25	0,140	0,043	0,102	0,159	0,100	0,134
2	0,701	0,022	0,244	41	0,280	0,130	0,155	0,880	0,152	0,310
3	0,140	0,029	0,066	27	0,191	0,133	0,158	0,290	0,159	0,223
4	0,050	0,027	0,035	41	0,136	0,015	0,080	0,166	0,044	0,110
5	0,050	0,028	0,037	52	0,053	0,018	0,033	0,081	0,068	0,081
6	—	—	0,074	—	—	—	0,260	—	—	0,334 (*)
7	—	—	1,797	—	—	—	0,420	—	—	2,850 (**)

(*) Soltanto due misure (durata campionamento 5 giorni).

(**) Soltanto due misure (durata campionamento 16 giorni).

TABELLA 5

Concentrazione espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di mercurio particellare, volatile e totale presente nell'aria delle zone limitrofe al perimetro esterno dello stabilimento B

POSIZIONE DEL PRELIEVO	Concentrazione di mercurio in $\mu\text{g}/\text{m}^3$									
	particellare				volatile			TOTALE		
	Massi- ma	Minimo	MEDIA	% TOTALE	Massi- ma	Minimo	MEDIA	Massi- ma	Minimo	MEDIA
A circa 500 m dal punto di emissione	0,029	0,010	0,017	11	0,280	0,063	0,190	0,309	0,077	0,206
A circa 1500 m dal punto di emissione	0,023	inf. a 0,005	0,008	4	0,440	0,037	0,180	0,445	0,070	0,225

risulta nei prelievi eseguiti nello stabilimento B rispetto a quella generalmente presente nei prelievi dello stabilimento A. Per ogni posizione di prelievo, per ciascun periodo di campionamento, sono state ricavate delle rose dei venti che ci hanno permesso di meglio interpretare i dati ottenuti. A titolo esemplificativo si riporta la rosa dei venti rilevata nella postazione di prelievo 4 dello stabilimento A durante i giorni di campionamento (Fig. 3).

Per una migliore valutazione dell'inquinamento prodotto nelle zone circostanti gli stabilimenti è stato controllato il valore di mercurio riscontrabile in una zona caratterizzata dalla presenza di soffioni idrotermalitici, nei quali il mercurio è risultato presente a una concentrazione compresa tra 50 e 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nella Tab. 6 vengono riportati alcuni valori medi rilevati in due località distanti rispettivamente circa 500 e 6000 metri dalle fonti di emissione idrotermali; le stazioni di prelievo erano in linea fra di loro ed entrambi a nord rispetto alle idrotermaliti, che tra l'altro sono distanti circa 15 km dallo stabilimento A, anch'esso ubicato a nord. Si rileva come la presenza di mercurio particellare sia molto bassa, anche se tende ad aumentare con la distanza dalla fonte di emissione. Il valore totale di mercurio presso la fonte di emissione è di circa 0,20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre si riduce a circa 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ alla distanza di circa 6000 metri.

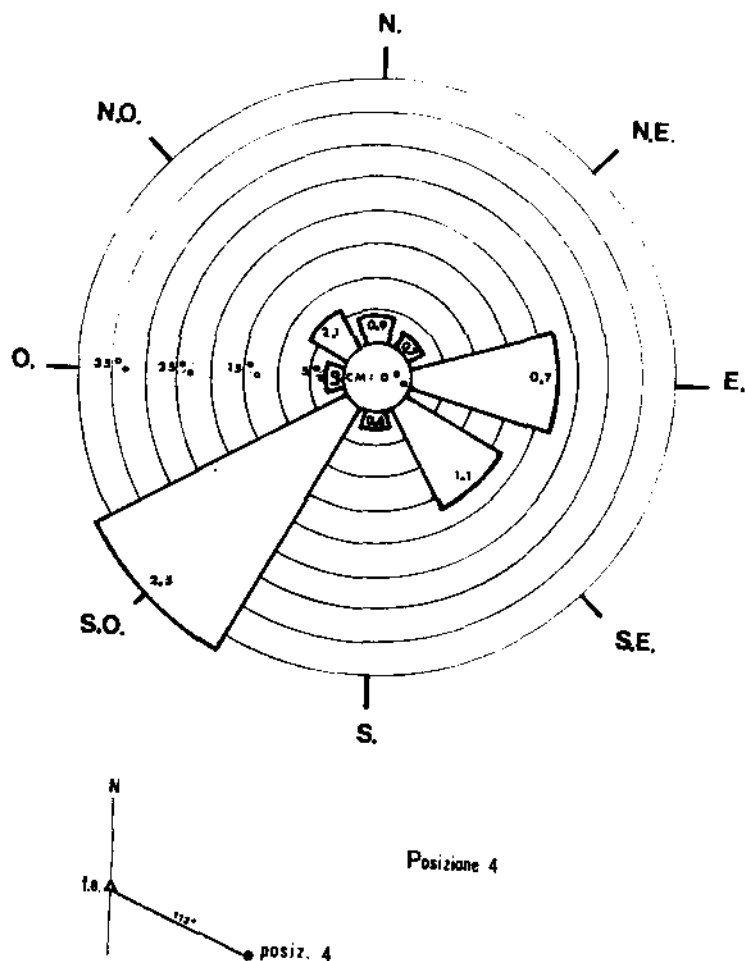


Fig. 3. — Rosa dei venti rilevata nella postazione di prelievo 4 durante i giorni di campionamento (stabilimento A).

TABELLA 6

Concentrazione media espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di mercurio particellare, volatile e totale presente nell'aria della zona idrotermale

POSIZIONE DEL PRELIEVO	Concentrazione di mercurio in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (*)		
	particellare	volatile	TOTALE
A circa 500 m dalla emissione idrotermale	0,0005	0,1980	0,1985
A circa 6000 m dalla emissione idrotermale	0,0030	0,0430	0,0460

(*) I valori in tabella vengono riportati con un maggior numero di cifre significative, dato che i prelievi sono stati effettuati per tempi di campionamento molto lunghi.

Nella Tab. 7 viene mostrato un quadro finale di confronto tra la concentrazione riscontrata nelle sale celle, all'esterno dell'impianto, vicino ad idrotermaliti ed in zona non inquinata. Si fa notare come quest'ultimo dato sia stato ottenuto campionando aria in zona residenziale sub-urbana con continuità per circa 2 mesi. Questo confronto è senz'altro significativo per quanto riguarda i valori ottenuti nelle zone circostanti agli impianti; si evidenzia infatti come il valore trovato in queste zone sia circa 40 volte superiore al valore di fondo, e ciò vale sia per lo stabilimento A che per lo stabilimento B.

TABELLA 7

Confronto tra le concentrazioni di mercurio presente all'interno degli impianti, nelle zone limitrofe ai due stabilimenti, vicino ad idrotermaliti ed in zona non inquinata

POSIZIONE DEL PRELIEVO		Concentrazione media, totale del mercurio in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Stabilimento A	All'interno dell'impianto	45
	Zone esterne al perimetro industriale	0,172
Stabilimento B	All'interno dell'impianto	43
	Zone esterne al perimetro industriale	0,215
Vicino ad idrotermaliti		0,198
Zona non inquinata urbana residenziale		0,005

Il confronto tra la zona interna dell'impianto (sala celle) e quella esterna è meno significativo per quanto già detto circa le emissioni di mercurio che danno origine all'inquinamento esterno.

Riteniamo infine che un raffronto tra i valori trovati di mercurio particellare e volatile sia molto difficile, ma risulterebbe, e in ciò siamo confortati anche dai dati più recenti della letteratura [3], come i rapporti tra mercurio particellare e volatile siano del tutto casuali.

Per una valutazione più completa dell'inquinamento del mercurio nelle zone limitrofe agli impianti cloro-soda, significativa risulta la concentrazione riscontrata presso le emanazioni idrotermali, che è dello stesso ordine di grandezza delle concentrazioni riscontrate in vicinanza degli impianti stessi. Questi valori di concentrazione naturale sono in concordanza con quelli riscontrati in altre zone idrotermali.

Riassunto. — Vengono riportati i valori di concentrazione del mercurio particolato e volatile relativamente alle sale celle di due impianti di produzione di cloro-soda. Viene dimostrata l'esistenza di un inquinamento da mercurio nei dintorni degli impianti stessi, che viene messa in relazione alle condizioni meteorologiche e geografiche delle zone nelle quali sono ubicati i due impianti. Viene discusso il rapporto di concentrazione esistente tra mercurio particolato e volatile.

Summary (*Concentration of mercury in the chloroalkali plants and in their surroundings*). — The mercury control in the chloroalkali plants is a « routine method ». The air is above all sampled in the chloroalkali electrolysis rooms and in the rooms under them. Already in a previous paper we had pointed out a method for the sampling and determination of the metallic mercury in these work rooms. Atmospheric samples are passed through a small glass tube containing fine spongy particles of metallic gold.

As far as particle mercury sampling and analysis are concerned, environmental air is filtered by micropore filters placed on the top of the small tube filled with the gold sponge (on the same sampling line). The present work has been made with the purpose of verifying the percentage of metallic and particle mercury of the chloroalkali plants and nearby the industrial perimeter of these plants.

The results have been obtained from data of two plants with different capacity, different topographic location and different microclimatic conditions. It has been noticed that the air concentration of mercury in the surroundings of the plants is higher than the basal values in uncontaminated areas and the ratio between metallic mercury and particle mercury in the surroundings of chloroalkali plants is casual. The obtained data have been explained at the light of the microclimatic observations and exactly: speed and direction of winds, temperature, humidity and rainy precipitations.

BIBLIOGRAFIA

1. FITZGERALD, W. F., W. B. LYONS & C. D. HUNT. 1974. Cold-trap preconcentration method for the determination of mercury in sea-water and in other natural materials. *Anal. Chem.* 46: 1882-1885.
2. SIEGEL, S. M. & B. Z. SIEGEL. 1975. Geothermal hazards. Mercury emission. *Environ. Sci. Technol.* 9: 473-474.
3. JOHNSON, D. L. & R. S. BRAMAN. 1974. Distribution of atmospheric mercury species near ground. *Environ. Sci. Technol.* 8: 1003-1009.
4. CECCHETTI, G., A. IANNACCONE & B. SPERDUTO. 1971. Un nuovo e rapido metodo per il prelievo e il dosaggio del mercurio nell'aria. *Progr. Med.* 27: 664-667.

Caratteri dell'alterazione delle pietre da costruzione in Venezia: azione dello zolfo atmosferico su rocce carbonatiche

A. ALTIERI (a), R. FUNICIELLO (b), E. LUPIA PALMIERI (b) e G. M. ZUPPI (c)

(a) Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica del S. Cuore, Roma

(b) Istituto di Geologia e Paleontologia-Università di Roma

(c) Laboratoire de Géologie Dynamique, Université di Parigi

Introduzione e scopo del lavoro

Nel quadro degli studi volti a determinare il grado e le modalità del deterioramento dei complessi monumentali di Venezia, è stata presa in esame la situazione di « Palazzo Papadopoli ». Questo edificio si trova in pieno centro storico ed ha la facciata principale esposta a meridione, sulla riva destra di Canal Grande; è stato costruito nel 1560 ed oggi è sede del Provveditorato agli Studi e di un Laboratorio del CNR (Fig. 1).

Per la decorazione esterna di Palazzo Papadopoli, come di molti edifici monumentali di Venezia, è stato largamente impiegato il « Calcare inferiore di Aurisina » o « Pietra d'Istria ». Si tratta di un calcare microcristallino di età cretacea, a granulometria molto omogenea, compresa tra i 4 e gli 8 μ ; questi caratteri granulometrici e litologici conferiscono alla « Pietra d'Istria » valori tali di coerenza ed omogenea resistenza alla salsedine da farne un'ottima pietra da costruzione, una delle migliori dell'area adriatica; tale fatto viene d'altronde testimoniato dall'ottimo grado di conservazione dei monumenti con essa costruiti in Veneto e nella Dalmazia fino dall'età romana.

Ciò nonostante, a Venezia, la superficie degli edifici in « Pietra d'Istria » presenta spesso vaste zone di alterazione, caratterizzate da una crosta nerastra la quale in sezione mostra una profondità variabile da qualche frazione di mm a qualche mm (Fig. 2). Al fine di mettere in luce le cause specifiche di tale alterazione, abbiamo prelevato campioni dei rivestimenti in « Pietra d'Istria » secondo le varie esposizioni ed altezze. Su tali campioni abbiamo effettuato analisi morfologiche, chimiche, mineralogiche e isotopiche; i risultati di dette analisi sono stati correlati con lo studio dei caratteri climatici locali. Sono state infine tratte alcune considerazioni conclusive per definire in termini ambientali le indicazioni fornite dai vari sistemi di analisi.

Caratteri tessiturali della « Pietra d'Istria » alterata

Lo studio al SEM-EDAS delle sezioni trasversali di superfici alterate della « Pietra d'Istria » ha messo in luce una successione di quattro sovrapposti livelli neoformati ben distinti; sostanzialmente e soprattutto nelle parti più alterate, tali livelli compaiono nello stesso ordine, variando di entità in funzione del grado di deterioramento:

1) Lo strato più superficiale è composto prevalentemente da solfato di calcio in cristalli idiomorfi, di dimensioni medie comprese tra i 5 e i 50 μ ; insieme ad essi sono osservabili numerose particelle sferoidali di SiO_2 , Fe_3O_4 , di silicati alcalino-terrosi e particelle irregolari di carbone (Fig. 3 a e b); sui campioni prelevati al pianterreno della facciata Sud sono presenti anche cristalli ben formati di NaCl (Fig. 4).

2) Segue un livello continuo di solfati di calcio, in cristalli ben formati, di dimensioni variabili da qualche decina ad oltre 100 μ (Fig. 5). Anche in tale livello sono talvolta presenti cristalli idiomorfi di NaCl i quali possono apparire concentrati lungo microfratture.

3) Al disotto di questi due primi « strati » esiste, in tutti i campioni, un livello di discontinuità ricoperto di solfato di calcio microcristallino; si tratta più esattamente dell'intreccio di una fitta rete di canalicoli che conferisce una notevole permeabilità alla crosta e costituisce una vera e propria superficie di drenaggio e di distacco, determinante per l'incremento dei processi di alterazione (Fig. 6).

4) In molti campioni il passaggio tra la superficie alterata e la roccia integra sottostante è costituito da un livello di calcite spatica neoformata, in cristalli con tessitura equigranulare e dimensioni medie di qualche centinaio di μ ; al disotto di essi i processi di solfatizzazione, quando presenti, costituiscono un reticolo di vene minute ad andamento poligonale (Fig. 7).

Le successioni di questi quattro livelli sono osservabili anche ai piani più alti della facciata Sud, fino ad un'altezza di 21,5 m; le differenze più significative rispetto ai campioni delle quote più basse risultano l'assenza dei cristalli di NaCl, la sensibile riduzione dello spessore delle croste solfatiche e soprattutto la riduzione del livello cavo il quale, come abbiamo osservato, ha influenza determinante per il distacco della crosta solfatica.

Al fine di completare le indicazioni delle analisi chimiche effettuate all'EDAS e soprattutto di determinare la qualità mineralogica della fase neoformata, i campioni sono stati sottoposti a successive analisi diffrattometriche.

Dette analisi hanno messo in evidenza, ai livelli 1 e 2, la presenza di solfato di calcio in due diverse fasi cristalline, gesso (solfato biidrato) e bassanite (solfato emiidrato); quest'ultima è osservabile soprattutto nei campioni della facciata Sud e appare comunque in percentuale molto ridotta rispetto al gesso.

In sostanza i processi di alterazione si traducono nel passaggio da carbonato di calcio (calcite) a solfati di calcio (prevalentemente gesso). Il maggior spessore della crosta solfatica è sempre accompagnato da un notevole incremento del livello cavo e di quello più interno a calcite spatica.

Questi fattori contribuiscono in maniera sostanziale a creare le superfici di debolezza dalle quali si distaccano le croste solfatiche.

I processi di alterazione, intensi ai livelli inferiori della facciata Sud, sono notevolmente più ridotti sulle facciate orientali ed occidentali e divengono quasi nulli sulla facciata settentrionale posta sul retro del Palazzo; la presenza del canale secondario che confina con la facciata orientale non sembra esercitare un'azione determinante nei processi di alterazione solfatica [1, 2].

Determinazioni isotopiche

I processi di solfatizzazione messi in evidenza dalle analisi micro-strutturali, chimiche e mineralogiche sono risultati i più rilevanti agenti dell'alterazione per la « Pietra d'Istria ».

Al fine di ottenere più circostanziate notizie sull'origine e sul ciclo dello zolfo legato a detto processo, alcuni campioni sono stati sottoposti ad analisi isotopiche. Tali analisi hanno permesso di determinare il rapporto isotopico $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ e quello $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. È noto infatti che gli isotopi stabili dello zolfo e del carbonio definiscono l'origine di un qualsiasi loro composto e sono quindi chiamati « isotopi d'ambiente ».

La genesi dei solfati può essere attribuita a tre fonti principali:

- a) ai solfati dell'acqua marina minutamente polverizzata dai venti e dal moto ondoso;
- b) alla SO_2 presente nell'atmosfera come conseguenza dell'impiego di combustibili fossili;
- c) all' H_2S derivante dall'attività organica di sostanze presenti nei canali.

Tecniche analitiche per le determinazioni isotopiche.

Per la determinazione degli isotopi dello zolfo presenti nella crosta di alterazione i campioni sono stati sottoposti ad una serie di trattamenti preliminari, in modo da pervenire alla formazione di SO_2 con tutto l'ossigeno presente come ^{16}O . La SO_2 così ottenuta è stata analizzata con uno spettro-

metro di massa (CH 7 Variant) in modo da determinare il rapporto isotopico $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Tale rapporto viene espresso con $\delta \text{‰} =$

$$= \left[\frac{^{34}\text{S}/^{32}\text{S} \text{ del campione}}{^{34}\text{S}/^{32}\text{S} \text{ standard}} - 1 \right] \times 1000$$

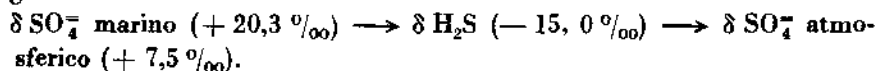
Lo standard internazionale di riferimento è quello dello zolfo contenuto nella meteorite di Cañon Diablo.

I campioni di crosta superficiali così analizzati hanno presentato un valore $\delta \text{‰} = -1,20$. Per interpretare il significato di questo dato sarà necessario fare alcune considerazioni sulla base dei dati forniti dalla letteratura ed elaborati da una serie di ricercatori.

1. - Lo zolfo presente nell'acqua di mare ha oggi un $\delta \text{‰} = +20,3$. Sulla base di studi chimici [3] ed isotopici [4] effettuati in zone con situazioni che presentano molte analogie, come Ravenna e Pisa, si può considerare che nell'atmosfera l'apporto di SO_4^- marino, anche in località costiere sia dell'ordine del 10‰ . La particolare posizione di Palazzo Papadopoli può far variare questa percentuale di qualche unità, ma l'ordine di grandezza non potrà essere sostanzialmente modificato; ricordiamo infatti che l' SO_4^- marino spruzzato sulle rocce carbonatiche non dà luogo a fenomeni di attacco, che possono verificarsi solo a seguito di un circuito piuttosto lungo nell'atmosfera e successiva precipitazione a pH acido.

2. - Lo zolfo presente nei solfati originati da un'ossidazione atmosferica di H_2S , a sua volta derivante da un'attività biologica sui solfati dell'acqua di mare, risulta impoverito di isotopo pesante rispetto al solfato originale [5-8].

In particolare Jensen e Nakai [7] ritengono che tale valore sia di $+7,5 \text{‰}$ a seguito del ciclo indicato:



Tutti gli AA. ritengono comunque trascurabile l'apporto attribuibile a questa fonte.

3. - Lo zolfo proveniente dalla combustione di olii minerali ha un $\delta \text{‰} = -4, -5$. Tale valore è molto vicino a quello riscontrato nei nostri campioni ed in base alle considerazioni precedenti possiamo concludere che l'apporto di quest'ultima fonte risulta prevalente per l'azione di attacco delle rocce carbonatiche. Tale azione risulta particolarmente intensa per l'elevata umidità riscontrata in corrispondenza dei canali e soprattutto alle quote comprese tra 1 e 3 m.

Per conforto a tale valutazione ricordiamo come sulla crosta di alterazione si sia rilevata la presenza di molte particelle di Fe_3O_4 , SiO_2 , di silicati e di carbone, tutte legate a fenomeni di inquinamento atmosferico.

Infine è stato determinato il rapporto isotopico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ relativo al carbonio della crosta alterata, usando come standard di riferimento quello riscontrato in una belemnite della formazione Pedée nel Kansas.

Nella « Pietra d'Istria » integra il valore del $\delta^{13}\text{C}$ è di $+ 3,2\text{‰}$, mentre nei campioni di crosta di alterazione tale rapporto diminuisce fino a $+ 0,1\text{‰}$; tale abbassamento del rapporto isotopico è attribuibile alle particelle carboniose delle quali abbiamo evidenziato la presenza sulla crosta alterata e presumibilmente derivanti dall'impiego di combustibili fossili con $\delta^{13}\text{C}$ a valori molto negativi ($- 20$, $- 30\text{‰}$).

Condizioni climatiche

Nel tentativo di individuare le cause della eterogenea alterazione della « Pietra d'Istria » di Palazzo Papadopoli, è stata avviata anche una dettagliata indagine sulle condizioni climatiche della Laguna Veneta e, più in particolare, del centro storico di Venezia. A tal fine sono stati presi in considerazione i dati sulla temperatura, le precipitazioni ed i venti, rilevati per lungo periodo dal Servizio Idrografico del Ministero Lavori Pubblici (1921-1973) [9] e dal Servizio Meteorologico del Ministero Difesa-Aeronautica (1946-1960), integrati con le misurazioni igrometriche ed anemometriche e correlati con i rilevamenti sullo stato dell'inquinamento atmosferico eseguiti recentemente dall'Istituto Superiore di Sanità in collaborazione con l'E.N.I. (1972-1973) [14]. Di questa indagine vengono esposti — per necessità di sintesi ed esigenze editoriali — i risultati più significativi (Schema 1), che consentiranno di trarre alcune conclusioni sulle modalità genetiche e sugli agenti e fattori che stanno alla base dei fenomeni di alterazione esaminati.

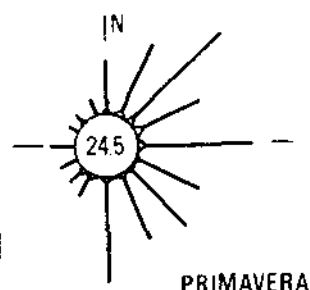
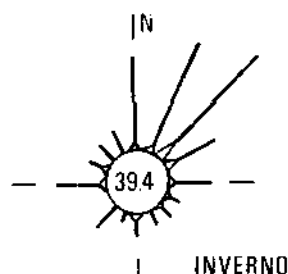
Temperatura — Analizzati tutti i dati disponibili e la loro significatività climatica, per la determinazione delle condizioni termiche è stata scelta la stazione di S. Nicolò di Lido (Ministero dei Lavori Pubblici, 1921-1973) [9], che è la più vicina al centro storico di Venezia.

Dall'esame dei valori medi ricavati, in parte riassunti nello Schema 1, si nota innanzitutto che la temperatura media mensile varia dai $2,7\text{°C}$ di gennaio ai $23,1\text{°C}$ di luglio; le medie stagionali presentano il minimo in inverno ($4,1\text{°C}$) ed il massimo in estate ($22,5\text{°C}$). Nel periodo considerato le temperature medie invernali non sono mai scese sotto lo zero, oscillando tra $1,7$ e $5,0\text{°C}$, mentre le temperature medie estive hanno raggiunto il valore più elevato con $23,7\text{°C}$. La temperatura media annua è di $13,6\text{°C}$.

Anche le medie delle escursioni termiche giornaliere presentano il valore più basso in gennaio con $4,5\text{°C}$ ed il più alto in luglio con $9,0\text{°C}$. Le escursioni sono generalmente modeste nella stagione invernale (media $5,1\text{°C}$) e raggiungono valori più elevati quasi esclusivamente nella stagione estiva

		Dicembre	Gennaio	Febbraio	Marzo	Aprile	Maggio
Temperatura °C. (periodo 1921-1973)	media	5,0	2,7	4,6	8,4	13,0	17,4
	escurs.	4,8	4,5	6,8	6,5	7,0	7,4
Umidità relativa % (periodo 1972-1973)	media	64,01	73,04	83,47	64,23	70,00	70,66
	h 12-14	54,62	63,75	79,81	46,49	58,80	56,27
	h 1-6	71,92	77,42	84,21	74,67	79,95	82,44
Precipitazioni (periodo 1921-1973)	mm	56	51	47	65	62	83
	g.p.	7	7	6	7	8	9

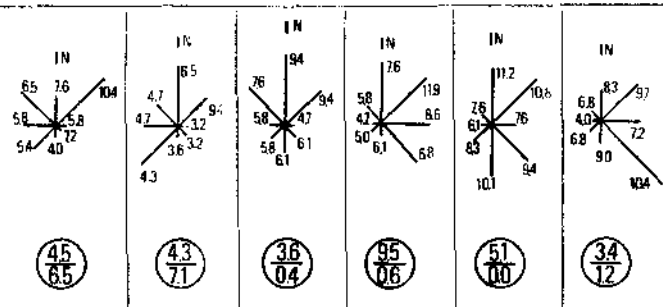
Venti
(periodo 1946-1960)



Legenda: Venti al suolo relativi a sedici direzioni. Frequenza e velocità in due la % delle calme; $\frac{\text{segmento}}{10} = 20\%$ il segmento ha velocità, più le calme, come dai seguenti limiti: calma da 0 a



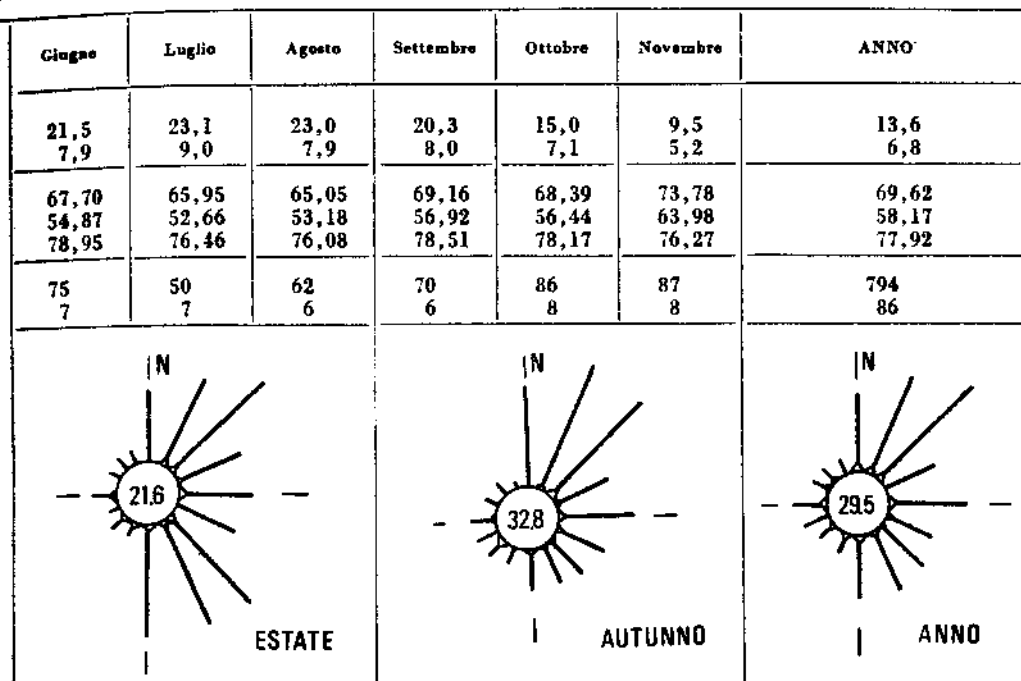
Venti
(febbraio 1973 -
gennaio 1974)



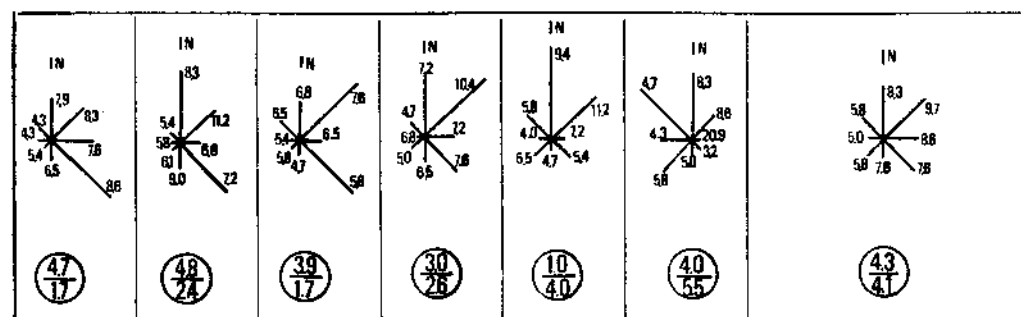
Legenda: Venti al suolo relativi a otto direzioni. Le frequenze sono espresse segmento sta ad indicare la velocità, espressa in km/h. I valori variabile, sempre in %.

Concentrazione di SO ₂ (v.p.m.) (febbraio 1973- gennaio 1974)	min	0,017	0,002	0,018	0,011	0,004	0,004
	media	0,062	0,064	0,047	0,042	0,021	0,012
	max	0,120	0,169	0,082	0,079	0,057	0,037

SCHEMA 1



gradini di intensità. Le frequenze sono espresse in %; il numero al centro del diagramma indica una lunghezza pari al 20%. Le velocità, espresse in km/h, sono suddivise in due intervalli di 6 km/h — 1° da 6 a 35,9 km/h — 2° maggiore o uguale a 36 km/h.



in %; il segmento ha una lunghezza pari al 20%. Il numero posto al lato di ciascun posti al centro del cerchio esprimono: il primo le calme in %; il secondo i venti con direzione

0,001	0,001	0,003	0,001	0,003	0,024	0,006
0,009	0,012	0,017	0,012	0,033	0,073	0,033
0,026	0,039	0,069	0,084	0,090	0,151	0,084

(media 8,3 °C); il che può essere messo in relazione con l'influenza mitigatrice del mare. L'escursione termica annua è di 6,8 °C.

In sostanza, da un punto di vista esclusivamente termico la zona di Venezia presenta clima temperato caldo marittimo, con una stagione estiva molto prolungata ed un inverno relativamente mite [10, 11].

Umidità — Per la determinazione dello stato igrometrico dell'aria sono stati elaborati i dati di umidità relativa della stazione meteorologica situata presso il Laboratorio C.N.R. in Palazzo Papadopoli, registrati nel periodo 1972-1973. Sebbene si riferiscano ad un intervallo di tempo estremamente breve ai fini di uno studio climatico, i suddetti dati sono indicativi del normale andamento igrometrico, in quanto risultano nelle grandi linee in accordo con i valori termopluviometrici relativi ad un periodo estremamente più lungo.

Prendendo in esame le medie mensili (Schema 1), si può osservare che i valori più elevati dell'U.R. sono stati registrati complessivamente nella stagione invernale (media 73,51%) e subordinatamente in quella autunnale (media 70,44%); i più bassi in estate (media 66,23%) ed in primavera (media 68,30%). Il valore medio annuo dell'U.R. nel biennio considerato risulta di 69,62%.

Esaminando tutti i valori dell'U.R. nelle ventiquattro ore, si è potuto notare che le punte massime sono state registrate in genere alle h 4-6 e le minime alle h 12-14, che corrispondono in pratica all'intervallo più freddo e più caldo della giornata. L'andamento mensile di questi valori critici è piuttosto irregolare, e tuttavia si può osservare come la media delle massime risulta compresa tra l'84,21% di febbraio ed il 71,92% di dicembre, la media delle minime fra il 79,81% di febbraio ed il 46,49% di marzo; il che è da mettere in relazione con il doppio ruolo della temperatura, che da un lato regola l'evaporazione e dall'altro agisce sul punto di saturazione, influenzando in maniera inversa sull'U.R. Ne risultano, mediamente, per le massime valori più elevati in primavera (79,02%) ed in inverno (77,85%) e meno elevati in autunno (77,65%) ed estate (77,16%), per le minime valori maggiori in autunno (66,45%) ed inverno (66,06%) e minori in primavera (53,85%) ed estate (53,64%); nell'ambito di ciascun gruppo di valori gli scarti sono comunque poco marcati, soprattutto per le massime. Significative sono infine le medie annue, che danno per l'U.R. registrata alle h 4-6 un valore di circa il 78 % e per l'U.R. delle h 12-14 un valore di circa il 58 %.

Dalla analisi completa dei dati disponibili si deduce che l'area di Venezia, e più in particolare la microzona di Palazzo Papadopoli, presenta condizioni di umidità abbastanza elevata, in stretta connessione con l'influenza del mare; condizioni frequentemente favorevoli al fenomeno della condensazione diretta, soprattutto alle quote più basse, come quella della stazione igrometrica considerata.

Precipitazioni — L'esame delle condizioni pluviometriche è stato eseguito elaborando i dati (1921-73) della già citata stazione di San Nicolò di Lido [9].

Come si può desumere dalla sintesi riportata nello Schema 1, le precipitazioni medie mensili presentano uno andamento caratteristico, con scarti poco marcati fra i vari mesi; i relativi valori consentono peraltro di rettificare, almeno qualitativamente, le indicazioni desunte dagli scarsi dati igrometrici. I massimi spettano ai mesi di ottobre (86 mm di pioggia, con 8 giorni piovosi) e novembre (87 mm, 8 g.p.), i minimi a febbraio (47 mm, 6 g.p.) e luglio (50 mm, 7 g.p.); significativa è la scarsa variabilità del numero dei giorni piovosi, ossia con precipitazione superiore al millimetro. Mediamente la stagione più piovosa è l'autunno (243 mm, 22 g.p.), cui segue nell'ordine la primavera (210 mm, 24 g.p.); meno piovosa risulta l'estate (187 mm, 20 g.p.) e soprattutto l'inverno (154 mm, 20 g.p.). La media annua è di 794 mm di pioggia, con 86 giorni piovosi.

Da quanto esposto, il regime pluviometrico della Laguna Veneta può essere considerato di tipo intermedio fra il sublitoraneo alpino ed il sublitoraneo appenninico [11-13].

Venti — Per completare il quadro climatico si è ritenuto opportuno esaminare le condizioni anemometriche, le quali risultano di particolare interesse per le loro relazioni con lo stato dell'inquinamento atmosferico e per gli effetti che quest'ultimo esercita sull'alterazione dei materiali lapidei costitutivi delle opere d'arte di Venezia. A tal fine sono stati presi in considerazione innanzitutto i dati della stazione di Venezia Lido, forniti dal Ministero Difesa Aeronautica, per il periodo 1946-1960; la loro elaborazione ha consentito di ricavare i valori più significativi, riassunti nello Schema 1.

Dal grafico relativo alla media annuale risulta evidente la netta prevalenza dei venti che soffiano dal I e dal II quadrante, presentando le velocità più elevate; le più basse frequenze sono da riferire ai venti che spirano da SW, W e NW, ossia soprattutto dalla Pianura Padana, con velocità generalmente più modeste. Questa situazione generale subisce nel corso delle stagioni delle variazioni; infatti, in inverno ed in autunno i venti dal III al IV quadrante, pur rimanendo sempre nettamente subordinati, raggiungono delle percentuali più alte, ed anche più elevata è la percentuale delle calme.

Per esaminare più in particolare le caratteristiche dei venti nel centro storico, sono stati presi in considerazione i diagrammi mensili ed annuali, per il periodo febbraio 1973-gennaio 1974, ottenuti dall'elaborazione dei dati di un anemografo installato a 22 m di quota nella postazione di Venezia-Centro Tecneco [14] (Schema 1).

Il diagramma annuale riflette in modo molto evidente la situazione precedentemente analizzata, con una predominanza netta dei venti provenienti dal I e II quadrante. Ugualmente si nota che nei mesi autunnali e

soprattutto invernali aumenta in modo sensibile la frequenza dei venti che spirano dal III e IV quadrante: in particolare, anche se i dati si riferiscono ad un periodo estremamente limitato, è significativa l'elevata frequenza dei venti da NW, ossia in pratica dalle zone industriali di Mestre e Porto Marghera, nei mesi di novembre, dicembre, gennaio e febbraio.

Conclusioni

Le analisi microstrutturali, chimiche e mineralogiche hanno messo in evidenza come i processi di alterazione consistano prevalentemente nella trasformazione del carbonato di calcio in solfato di calcio e come i danni maggiori siano provocati dal successivo distacco delle croste solfatiche secondo una superficie di debolezza; tale processo è ripetibile nel tempo in funzione della velocità di accrescimento delle croste solfatiche, velocità che può essere incrementata dalla presenza di un livello di calcite spatica neoformata al disotto delle superfici di distacco.

Le analisi volte a determinare la distribuzione degli isotopi dello zolfo e del carbonio hanno dimostrato come lo zolfo presente nella crosta solfatica sia riferibile in prevalenza alla combustione di idrocarburi.

Infine le indagini delle condizioni climatiche che caratterizzano il centro storico di Venezia hanno messo in evidenza come tali fattori abbiano influenza determinante e significativa sulle alterazioni della « Pietra d'Istria », e che le stagioni critiche risultano, sotto questo aspetto, l'autunno e l'inverno sia per l'aumento dell'umidità e l'abbassamento della temperatura che, soprattutto, per la maggiore incidenza dei venti spiranti dalla Pianura Padana, e quindi dai centri industriali di Mestre e Porto Marghera.

In tali periodi è quindi probabile un incremento dell'apporto di materiali inquinanti, di origine industriale, in coincidenza anche con l'apporto delle emissioni degli impianti di riscaldamento della città [14].

Gli autori ringraziano la sig.ra A. Curati per la collaborazione prestata nel corso delle analisi relative al presente lavoro.

Riassunto. — Vengono riportati i risultati delle indagini analitiche effettuate sulle croste di alterazione della « Pietra d'Istria » impiegata nella costruzione di palazzo Papadopoli a Venezia.

Le determinazioni a mezzo della microscopia elettronica a scansione, diffrattometria e spettrometria di massa, correlate con i dati climatologici, hanno consentito di evidenziare il carattere della formazione della crosta di alterazione, costituita in prevalenza da solfati di calcio.

Summary (Alteration of structural stones in Venice: action of atmospheric sulphur on carbonatic rocks). — Analytical investigations were carried out on alteration crusts of « Pietra d'Istria » used for the construction of « Palazzo Papadopoli » in Venice. The chemical and mineralogical analyses of the microstructure showed that alteration process is mainly caused by the transformation of calcium carbonate into calcium sulphate and that the greatest damages are due to the subsequent detaching of sulphatic crusts according to a weakness surface.

The isotopic analyses showed that sulphur present in the crust is mainly derived from the combustion of hydrocarbons. The investigations on the climatic conditions showed the meaningful importance of the climate parameters on described alterations.

BIBLIOGRAFIA

1. CIVITELLI, G., R. FUNICIELLO & S. LOMBARDI. 1970. Alcune considerazioni sulla genesi della « Pietra Paesina ». *Geol. Romana*, vol. IX, 195-204, 9 figg., 2 tabb. — Roma.
2. BERNARDINI, F., R. FUNICIELLO, & M. PAROTTO. 1974. Considerazioni sedimentologiche in alcune intercalazioni brecciate nelle serie carbonatiche nel cretaceo dei Monti Lepini (Lazio). *Boll. Soc. Geol. Ital.* Supplemento al vol. 92: 127-159 — Roma.
3. NUCCIOTTI, F. & G. SIMONINI. 1975. Ground distribution of atmospheric pollutants around the industrial area surrounding Ravenna, correlated with local climate and meteorological parameters. *Rivista di Meteorologia Aeronautica*, 35, n. 1, 3-14.
4. CORTECCI, G. & A. LONGINELLI. 1970. Isotopic composition of sulfate in rain water, Pisa, Italy, *Earth, Planetary Science Letters*, 8, p. 36-40.
5. JUNGE, C. E. 1963. *Air chemistry*, John Wiley & Sons, p. 250.
6. THODE, H. G., J. MONSTER & H. B. DUNFORD. 1961. Sulphur isotope geochemistry. *Geoch. Cosm. Acta*, 25, 159-174.
7. JENSEN, M. L. & N. NAKAI. 1961. Sources and isotopic composition of atmospheric sulfur. *Science*, 134, 2102-2104.
8. THODE, H. G. & J. MONSTER. 1970. Sulphur isotope abundances and genetic relations of oil accumulations in Middle East basin. *Am. Ass. Petr. Geol. Bull.*, 54, n. 4, 627-637.
9. MINISTERO LAVORI PUBBLICI, 1921-73. *Annali Idrologici* (Parte prima). Servizio Idrografico, Anni 1921-1973, Istituto Poligrafico dello Stato, Roma.
10. EREDIA, F. 1942. *Distribuzione della temperatura dell'aria in Italia nel decennio 1926-1935*. Min. Lav. Pubbl., Servizio Idrografico, Pubbl. n. 21, 128 pp., 30 figg., Roma.
11. MENNELLA, C. 1972. *Il clima d'Italia. Vol. II: I climi compartimentali della regione italiana*. 803 pp., 109 figg. Fratelli Conte Ed., Napoli.
12. BANDINI, A. 1931. *Tipi pluviometrici dominanti nelle regioni italiane*. Min. Lav. Pubbl., Servizio Idrografico, Roma.
13. TONINI D. 1959. *Elementi di Idrografia e Idrologia*. Vol. I, 603 pp., Libreria universitaria, Venezia.
14. ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ - E.N.I. 1975. *Indagini sullo stato dell'inquinamento atmosferico nell'area di Venezia*. Vol. I, Sedital, Roma.

Fig. 1. — La facciata principale del Palazzo Papadopoli (esposta a meridione) che è stata oggetto dei principali prelievi per l'analisi dei processi di alterazione.

Fig. 2. — I processi di alterazione della « Pietra d'Istria » (parti scure) con conseguente distacco di ampie porzioni superficiali (parti chiare) sono particolarmente evidenti ed estesi ai piani bassi della facciata meridionale del Palazzo.



Fig. 1

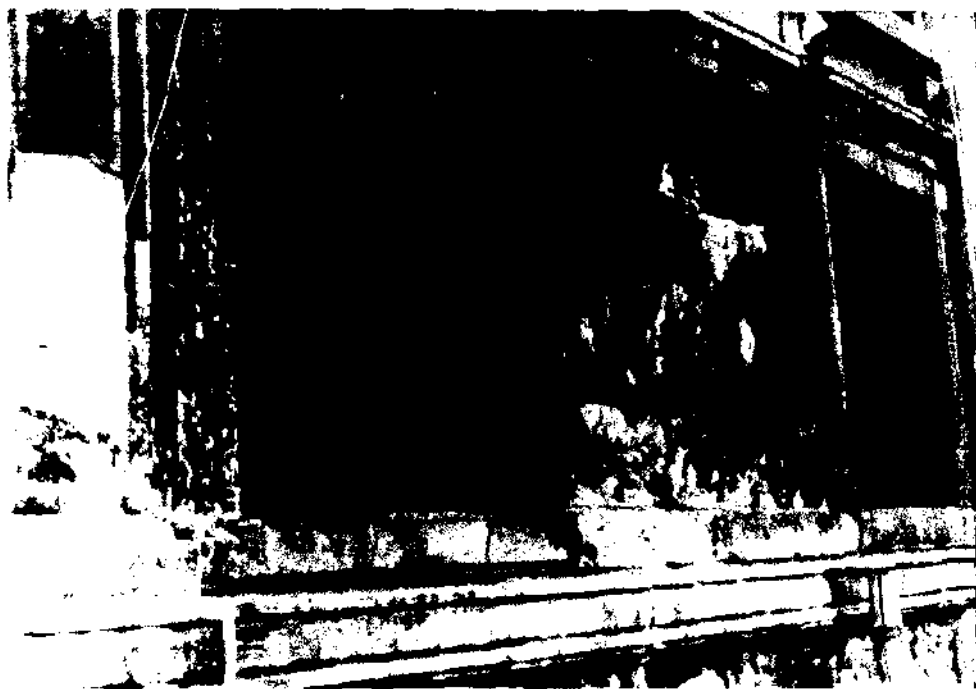


Fig. 2

Fig. 3 (a-b). - La superficie esterna della crosta scura di alterazione è composta in prevalenza da cristalli di gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); su di essi sono molto frequenti particelle carboniose e silicatiche (a) o magnetitiche (b) dovute a inquinamento atmosferico (scarichi industriali o urbani). $\times 1000$.



Fig. 3 a



Fig. 3 b

Fig. 4. - Nei campioni prelevati in prossimità della Laguna, ai piani inferiori, immediatamente sotto la superficie più esterna della crosta di gesso, si osservano cristalli di cloruro di sodio. $\times 1000$.

Fig. 5. - Nel 2° livello sono particolarmente frequenti cristalli ben formati di gesso e non appaiono particelle dovute all'inquinamento. $\times 2000$.

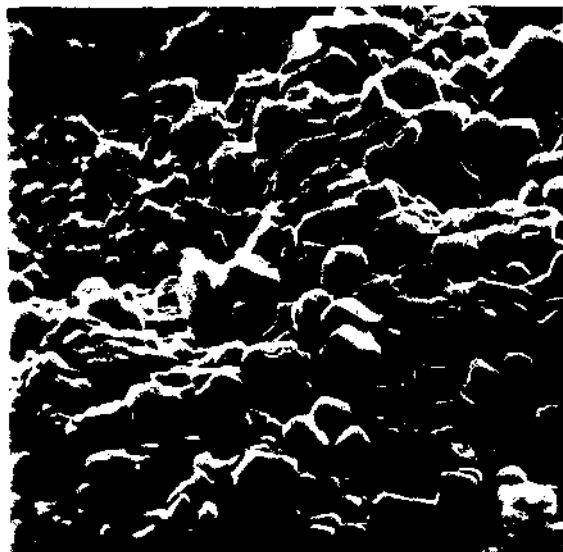


Fig. 4



Fig. 5

Fig. 6. - Il limite inferiore della crosta solfatica è costituito da un livello percorso da numerosi canalicoli. La crosta risulta di conseguenza quasi isolata dal sottostante livello di CaCO_3 e presenta una vera e propria superficie di distacco, come osservabile in Fig. 2. $\times 100$.

Fig. 7. - Tra il livello « canalizzato » e la roccia integra appare talvolta molto evidente un letto di CaCO_3 spatica dovuta a recenti processi di ricristallizzazione.

Qualora avvenga il distacco delle sovrastanti croste solfatiche (Fig. 2) su tale livello si riattivano con maggiore facilità i nuovi processi di solfatazione. $\times 1000$.

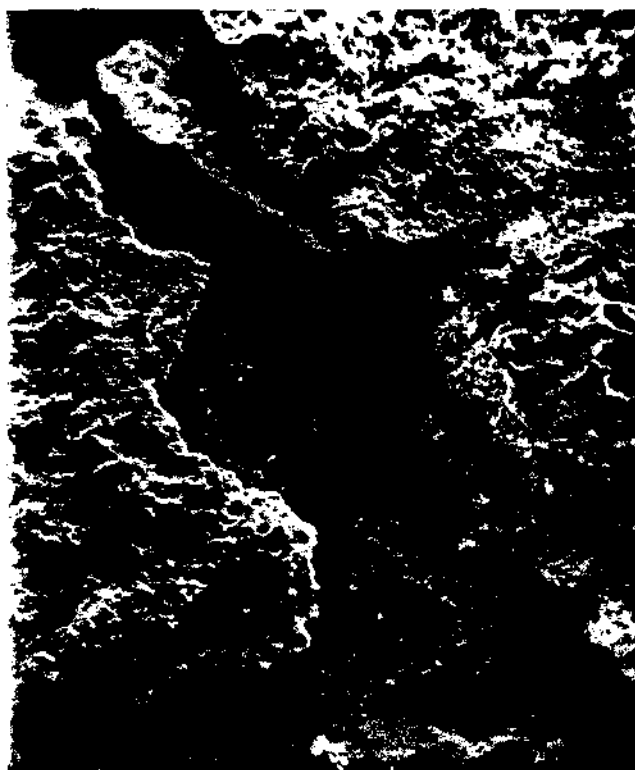


Fig. 6

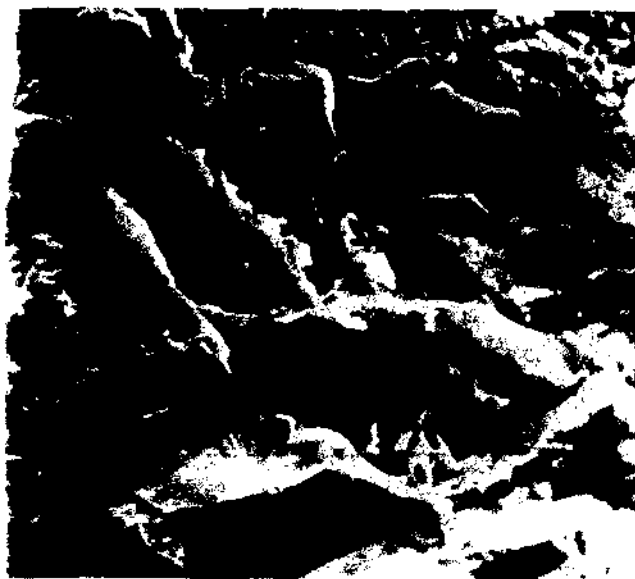


Fig. 7

La tossicità degli idrocarburi alifatici alogenati contenenti fluoro

G. PANTALEONI (a) e L. ZOCCOLILLO (b)

(a) *Istituto di Farmacologia Medica, Università di Roma.*

(b) *Istituto di Chimica Analitica, Università di Roma.*

In questi ultimi anni si è ridestato l'interesse per gli idrocarburi alifatici alogenati. Tali sostanze sono ben note per le eccellenti qualità di solventi non infiammabili ed anche per il loro uso nell'industria come «gas refrigeranti» a causa dell'alta volatilità e bassa tossicità. In anni più recenti, sempre per tali caratteristiche, sono stati usati, specialmente gli idrocarburi alogenati contenenti fluoro, anche come «gas propellenti». Il più noto di questi è senza altro il diclorodifluorometano considerato da tempo «tra le sostanze organiche più fisiologicamente inerti» [1]. La American Standards Association ne ha stabilito nel 1959 il limite di inquinamento atmosferico in ambiente lavorativo di 1000 ppm (pari a 5.400 mg/m^3) per esposizioni che non superino le 8 ore giornaliere. È stato fatto rilevare come tale limite per il diclorodifluorometano [2] sia stato scelto perché «non ci sono giustificazioni per avere più alte concentrazioni nell'aria, e non perché esistono possibilità di alterazioni fisiologiche a livelli anche parecchie volte superiori a questa quantità».

Dato l'enorme uso che si fa di tali gas, non solo a livello industriale ma anche ad uso privato per la diffusione delle «bombole spray» anche in campo medico, non ha potuto che colpire profondamente la relazione epidemiologica e clinica tra l'aumento di letalità nell'asma e l'aumento dell'uso di aerosol pressurizzati broncodilatatori [3, 4]. Dopo tali comunicazioni, fino ad oggi, numerosi lavori si sono susseguiti per evidenziare una possibile tossicità di tali propellenti. In una rassegna del 1975 [5] viene rilevato come la letteratura mondiale sull'argomento possa dividersi ancora quasi esattamente tra i «fautori della tossicità dei propellenti fluorinati» e tra i «sostenitori del contrario».

In alcune note sperimentali [6-9] è stata osservata per il diclorodifluorometano e per il monoclorodifluorometano, sotto rigoroso controllo gascromatografico delle concentrazioni inalate, una diretta responsabilità nell'insorgenza di disturbi cardiaci, soprattutto a carico della conduzione intraventricolare.

colare e dell'inotropismo. Tali disturbi insorgono, nel ratto di laboratorio, per concentrazioni in aria ritenute un tempo innocue per tale specie. In lavori precedenti [10] fu, infatti, notato come fossero del tutto indifferenti al ratto dosi del 20 %, ed inoltre che dosi del 50 % portavano al massimo « contratture e tremori muscolari », « perdita dei riflessi » e « anestesia », mentre dosi dell'80 % per la durata di inalazione di 4-6 ore fossero ben sopportate da tali animali.

Nelle nostre condizioni sperimentali, tuttavia, abbiamo constatato [6-9] la tossicità di tali gas propellenti alle concentrazioni del 15-30-60 % nell'aria inalata anche solo per brevissimi intervalli di tempo (180 sec). In base a tali evenienze sono iniziati lavori per esaminare l'effetto di concentrazioni inferiori (5 %) per più lunghi periodi di tempi anche nel coniglio leprato. Poiché inoltre in esperienze precedenti [7] la vagotomia aveva fatto registrare un effetto protettivo sulla qualità dell'insorgenza di alterazioni cardiache da diclorodifluorometano, verrà qui approfondito il senso di tale apparente protezione.

MATERIALI E METODI

L'inalazione dei gas per lo studio sistematico della loro cardiotossicità acuta avveniva in animali precedentemente tracheotomizzati in lieve anestesia locale con novocaina al 2 % (0,05 ml/an), curarizzati e la respirazione veniva sostenuta con pompa respiratoria [6-9]. Frequenza respiratoria, elettrocardiogramma, pressione arteriosa e polso arterioso centrale (alla carotide) venivano registrati a mezzo di trasduttori con poligrafo Battaglia-Rangoni [6]. I meccanogrammi cardiaci venivano rilevati come da metodologie già descritte [7-9]. Le miscele dei gas con aria erano preparate in uno spirometro, a campana alzata, della capacità totale di 5000 ml [6]. I campioni da analizzare gascromatograficamente [7], erano prelevati a livello della cannula tracheale dopo il passaggio attraverso la pompa respiratoria e la valvola elettronica annessa. Il sangue (1 ml/an) era prelevato con iniezione intracardiaca dopo 90 sec di inalazione e iniettato in ampole di vetro (180 cm³ circa) a tenuta, in cui era stato fatto il vuoto. In Tab. 1 sono riportate le concentrazioni ematiche corrispondenti alle miscele di diclorodifluorometano in aria inalate dai ratti.

A ratti Sprague-Dowley di $g\ 250 \pm 10$ di entrambi i sessi suddivisi in tre gruppi di 4 animali ciascuno, il primo gruppo vagotomizzato mentre il secondo ed il terzo con i vaghi integri, veniva fatto inalare diclorodifluorometano al 60 % in aria per 90 sec registrando contemporaneamente in ciascun animale le alterazioni fisiologiche. Al termine dell'inalazione a tutti i ratti veniva fatta respirare aria ambiente non contaminata per 10 min registrando sempre i parametri fisiologici. Il primo e secondo gruppo di ratti ricevevano, dopo 10 min dal termine della prima inalazione, diclorodifluorometano al

TABELLA I

**Esperimenti su ratti
con miscele diclorodifluorometano-aria
e corrispondenti concentrazioni ematiche**

Miscela (% in volume)	Concentrazione ematica ($\mu\text{g/ml}$)
15	196 ± 9
30	780 ± 39
60	1160 ± 53

60 % per 90 sec mentre il terzo gruppo continuava a respirare aria ambiente libera di gas e serviva da controllo.

12 conigli leprati di entrambi i sessi del peso medio di $g\ 3.000 \pm 100$ venivano distribuiti in tre gruppi di 4 animali ciascuno, tracheotomizzati, curarizzati e la carotide destra incannulata per la registrazione della pressione arteriosa. Nei primi due gruppi venivano misurati gli elettrocardiogrammi e la pressione prima e dopo la somministrazione endovena di $0,50\ \mu\text{g/kg}$ di adrenalina. Il primo gruppo riceveva diclorodifluorometano alla dose del 5 % in aria per la durata di 30 min; il secondo gruppo inalava aria ambiente priva del gas e serviva da controllo. Allo scadere dei 30 min venivano somministrati $0,50\ \mu\text{g/kg}$ di adrenalina ad ogni animale del primo e secondo gruppo attraverso la vena marginale dell'orecchio sinistro e registrato l'elettrocardiogramma in seconda derivazione, la pressione arteriosa, il polso

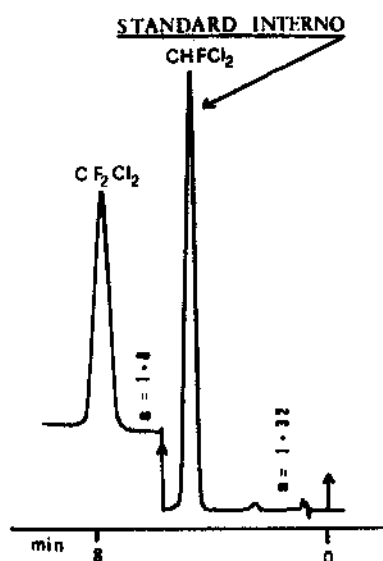


Fig. 1. — Tipico gascromatogramma per la determinazione della concentrazione ematica nel coniglio leprato di diclorodifluorometano ottenuto su colonne di Porapak Q. Lunghezza colonna 2 m; diametro interno 0,3 cm; temperatura colonna $110\ ^\circ\text{C}$; pressione gas vettore 20 ml/min.

arterioso centrale. Allo scopo di valutare la concentrazione ematica del diclorodifluorometano relativa alla miscela di gas in aria al 5 % al terzo gruppo di quattro conigli veniva prelevato sangue dal cuore (5 ml) al termine del periodo di inalazione (30 min). In Fig. 1 è riportato un tipico gascromatogramma per l'analisi del diclorodifluorometano nel sangue di coniglio leprato. La concentrazione ematica corrispondente alla miscela di diclorodifluorometano inalata (5 %) è risultata pari a $30 \pm 2 \mu\text{g/ml}$.

RISULTATI

Le esperienze con il diclorodifluorometano inalato al 60 % per 90 sec da ratti Sprague-Dowley sembrano evidenziare quanto segue:

— la vagotomia protegge dall'insorgenza di eclatanti alterazioni elettrocardiografiche mentre permangono gli effetti di inibizione a carico del meccanogramma cardiaco e della pressione arteriosa che diminuiscono, nel 75 % circa degli animali, del 50 % entro solo 60 ± 8 sec (Fig. 2);

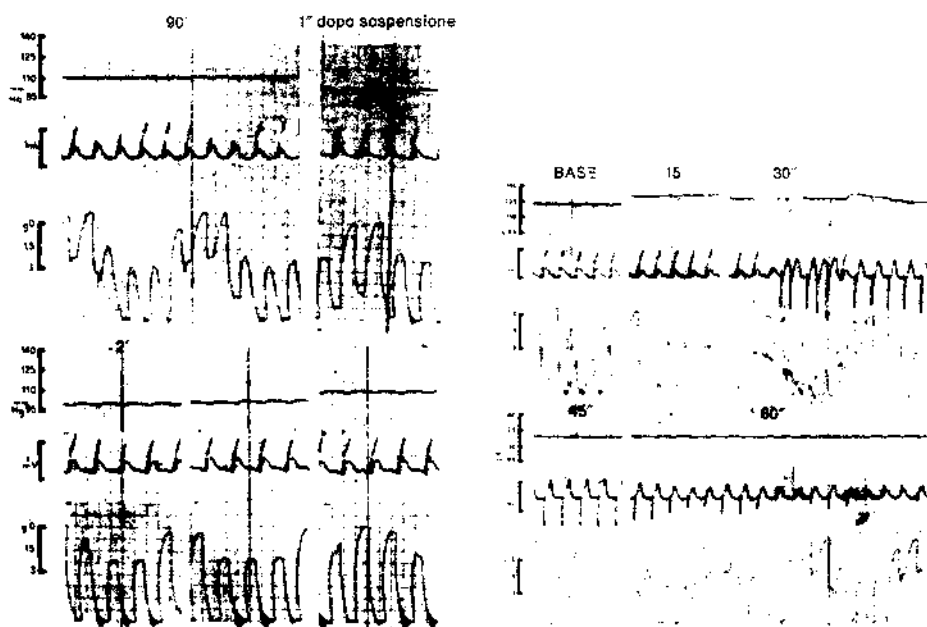


Fig. 2. — Pressione arteriosa, polso arterioso centrale, elettrocardiogramma e mecano-gramma cardiaco di ratti « Sprague-Dowley » trattati con diclorodifluorometano al 60 % in volume in aria. Alterazione in ratto non vagotomizzato che respira diclorodifluorometano al 60 %. Base e dopo 15"-30"-45"-60"-90" di respirazione e lo stesso ratto che respira aria non contaminata dopo 60"-120"-180"-10" dall'inalazione di diclorodifluorometano.

- dopo 10 min di respirazione in aria ambiente non contaminata, tutti i parametri cardiaci, anche per i ratti vagotomizzati, sembrano tornare alla normalità (solo nel 50 % degli animali osservati permance una pressione arteriosa inferiore ai valori di base di circa il 40 %) (Fig. 3).

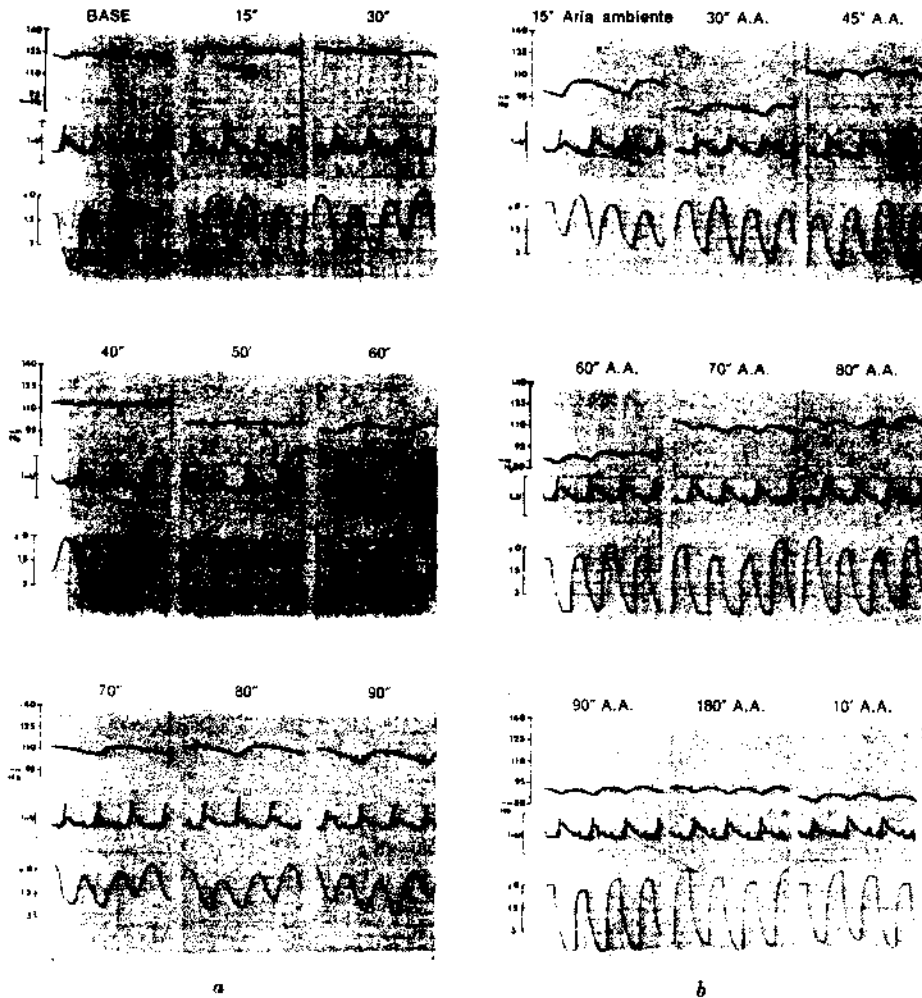


Fig. 3. — Pressione arteriosa, polso arterioso centrale, elettrocardiogramma e meccanogramma cardiaco di ratti « Sprague-Dowley » trattati con diclorodifluorometano al 60% in volume in aria.

a) Alterazione in ratto vagotomizzato che respira diclorodifluorometano al 60%. Base e dopo 15"-30"-40"-50"-60"-70"-80"-90" di respirazione.

b) Lo stesso ratto vagotomizzato che respira aria non contaminata dopo 15"-30"-45"-60"-70"-80"-90"-180"-10' dall'inalazione di diclorodifluorometano.

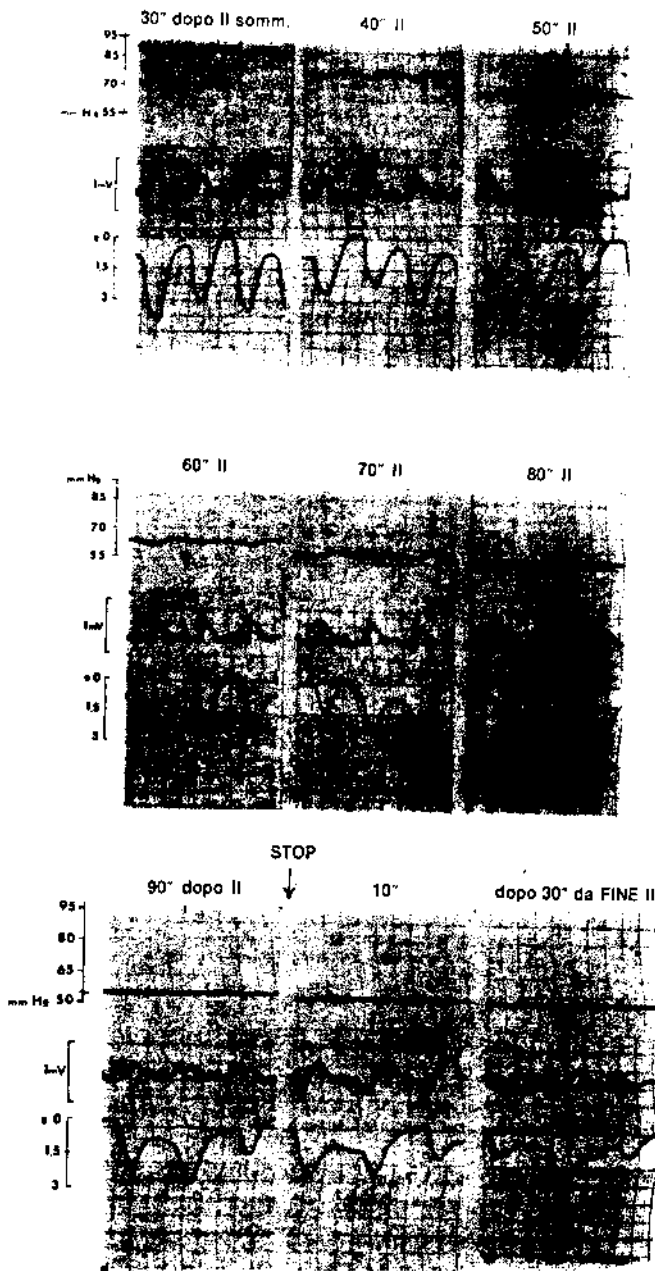


Fig. 4. — Pressione arteriosa, polso arterioso centrale, elettrocardiogramma e mecano-gramma cardiaco di ratti « Sprague-Dowley » trattati con diclorodifluorometano al 60 % in volume in aria. Alterazione nello stesso ratto vagotomizzato di cui alla Fig. 3 che respira per la seconda volta diclorodifluorometano al 60 % dopo 30"-40"-50"-60"-80"-90" e dopo 10"-30" di respirazione di aria ambiente.

— la successiva somministrazione di diclorodifluorometano al 60 % produce, in circa l'80 % dei ratti vagotomizzati e non, le seguenti alterazioni: il meccanogramma si indebolisce rapidamente già dopo 30 ± 6 sec negli animali vagotomizzati; la pressione arteriosa si riduce anch'essa rapidamente ed al termine dei 90 sec dalla seconda inalazione di diclorodifluorometano, il 75 % circa degli animali vagotomizzati e non, è irrimediabilmente perduta (Fig. 4).

I primi risultati delle esperienze sui conigli dimostrano quanto segue: tutti gli animali divengono ipersensibili a $0,50 \mu\text{g/kg}$ di adrenalina dopo solo 30 min di inalazione del 5 % di diclorodifluorometano in aria (Fig. 5). Tale

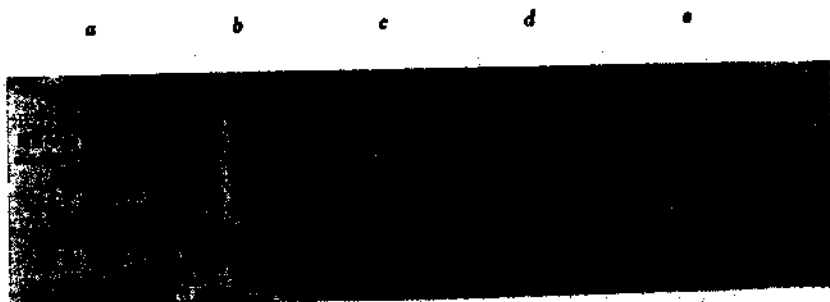


Fig. 5. — Pressione arteriosa, polso arterioso centrale ed elettrocardiogramma nel coniglio prima e dopo inalazione di diclorodifluorometano al 5 % in aria.

- a) Base di pressione arteriosa (125 mm Hg), polso arterioso centrale ed elettrocardiogramma.
- b) Base di adrenalina ($0,50 \mu\text{g/kg}$ e.v.).
- c) Effetto dell'adrenalina ($0,50 \mu\text{g/kg}$ e.v.) dopo 30 min di inalazione di diclorodifluorometano al 5 %.
- d) Pressione arteriosa, polso arterioso centrale ed elettrocardiogramma 10 min dopo sospensione di inalazione di diclorodifluorometano.
- e) Effetto dell'adrenalina ($0,50 \mu\text{g/kg}$ e.v.) dopo 20 min dalla sospensione di diclorodifluorometano.

dose produce infatti aritmia in tutti e 4 gli animali esaminati, mentre appare inefficace per tale evenienza negli animali di controllo. In base alle precedenti esperienze [6-9] ed alle ultime osservazioni, possiamo esprimerci verso una reale pericolosità del diclorodifluorometano e monoclorodifluorometano. Animali che hanno inalato diclorodifluorometano al 60 % per brevissimo periodo di tempo (90 sec) pur avendo poi respirato aria non contaminata per 10 min, non ritornano perfettamente alla norma; una somministrazione successiva del gas alla stessa concentrazione per soli 90 sec può essere infatti letale. Sono in corso di studio nei nostri laboratori i rilievi sistematici della concentra-

zioni ematiche dei vari propellenti fluorinati e le rispettive relazioni con la loro tossicità. La vagotomia pur modificando in parte la comparsa di alcune alterazioni elettrocardiografiche [7-9] non protegge gli animali da un successivo rientro in ambiente contaminato dal diclorodifluorometano al 60 % neppure per soli 90 sec di inalazione. La sensibilizzazione all'adrenalina provocata da dosi molto basse (5 % in aria) di diclorodifluorometano nel coniglio, induce ancor più nel sospetto di importanti modificazioni funzionali degne di essere approfondite.

Esperienze sono in corso per studiare i meccanismi della tossicità generale di tali idrocarburi anche in relazione con i più comuni farmaci, mediatori fisiologici, malattie sperimentali.

Dalle nostre più recenti osservazioni risulta comunque come l'alterazione cardiaca più frequente sia quella a carico della conduzione intraventricolare e della forza di contrazione e come animali sofferenti di cardiopatie sperimentali vedano abbassare la loro soglia di sensibilità ai propellenti fluorinati di oltre il 50 %.

Riassunto. — I propellenti fluorinati (Freons) possiedono una certa cardiotossicità. Essi producono disturbi a carico della conduzione intraventricolare, dell'inotropismo, della pressione arteriosa. Tali disturbi insorgono nel ratto di laboratorio per concentrazioni in aria ritenute un tempo « innocue » per tale specie.

Sono state saggiate le dosi del 15 %-30%-60% di CCl_2F_2 in aria in animali tracheotomizzati e curarizzati. La vagotomia protegge in parte dall'insorgenza di eclatanti alterazioni ECG ma non dalle alterazioni del meccanogramma cardiaco e della pressione arteriosa. La pressione arteriosa è il parametro cardiocircolatorio che rimane inibito più a lungo quando l'animale respira di nuovo aria senza Freon. Ratti sottoposti, dopo 10 minuti di respirazione in aria priva di Freon, ad una successiva dose di gas sono più rapidamente intossicati. Basse dosi di CCl_2F_2 in aria (5%) rendono ipersensibili i conigli agli effetti aritmizzanti dell'adrenalina.

Summary (Toxicity of the aliphatic alogenated hydrocarbons containing fluorine). — The fluorinated propellers have a certain cardiotoxicity. They cause disturbances to the intraventricular conduction, to the inotropisme and to the arterial pressure. Such disturbances show up in the laboratory rat due to a concentration in the air that once was thought innocuous for this specie.

We have analysed doses of 15 % - 30 % - 60 % of CCl_2F_2 in the air on the tracheotomysed and curarised animals. The vagotomy protects in part from the occurence of marked alterations ECG, but not from the alterations of the cardiac mechanigram and of the arterial pressure.

The arterial pressure is the cardiocirculatory parameter which remains inhibited longer when the animal is again breathing air without Freon.

After breathing air without Freon for ten minutes, rats submitted to a successive dose of gas are rapidly intoxicated. Low doses of CCl_2F_2 in the air (5%) make rabbits hypersensitive to the « arrhythmics-producing » effects of the adrenaline.

BIBLIOGRAFIA

1. PATTY, F. A. (Ed.). 1963. *Industrial Hygiene and Toxicology*, Vol. II, *Toxicology*, D. W. FASSETT & D. D. IRISH, (Ed.), Interscience Publishers (John Wiley & Sons), New York, London. Chapter XXXI: Halogenated Hydrocarbons pp. 1241-1242.
2. PATTY, F. A. (Ed.). 1963. *Industrial Hygiene and Toxicology*, Vol. II, *Toxicology*, D. W. FASSETT & D. D. IRISH, (Ed.), Interscience Publishers (John Wiley & Sons), New York, London, Chapter XXXI: Halogenated Hydrocarbons. pp. 1242-1243.
3. SPRITZER, F. E., R. DOLL & P. J. HEAF. 1968. Investigation into use of drugs preceding death from asthma. *Brit. Med. J.* 1: 339-342.
4. VAN METRE, T. E. Jr. 1969. Adverse effects of inhalation of excessive amounts of nebulized isoproterenol in status asthmaticus. *J. Allergol.* 43: 101-103.
5. PANTALEONI, G. C. 1975. Asma, « sniffing syndrome » ed aerosol pressurizzati. *Policlinico*. 72: 277-280.
6. PANTALEONI, G. C. 1975. Cardiotossicità del diclorodifluorometano (Contributo allo studio delle tossicopatie da « annusamento »). *Rass. Ital. Med. Sper.* 22: fasc. 3, nota 1.
7. PANTALEONI, G. C., L. ZOCCOLILLO & A. D. MACI. 1975. Cardiotossicità del diclorodifluorometano (Contributo allo studio delle tossicopatie da « annusamento ») *Rass. Ital. Med. Sper.* 22: fasc. 3, nota 2.
8. PANTALEONI, G. C. & V. LUZZI, 1975. Cardiotossicità del monoclorodifluorometano (Contributo allo studio delle tossicopatie da « annusamento ») *Rass. Ital. Med. Sper.* 22: fasc. 3, nota 3.
9. PANTALEONI, G. C. & V. LUZZI, 1975. Cardiotossicità del monoclorodifluorometano (Contributo allo studio delle tossicopatie da « annusamento »). *Rass. Ital. Med. Sper.*, 22: fasc. 3, nota 4.
10. LESTER, D. & L. A. GREENBERG. 1950. *A.M.A. Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.*, 2: 335. Citati in: *Industrial Hygiene and Toxicology*, F. A. PATTY (Ed.) Vol. II, *Toxicology*, D. W. FASSETT & D. D. IRISH, (Ed.), Interscience Publishers (John Wiley & Sons), New York, London, 1963: pp. 1324-1325.