

**ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ**

**Contaminazione ambientale da metalli pesanti  
connessa con attività mineraria dismessa in Sardegna.  
Studio preliminare**

A cura di

Sergio Costantini (a), Luciano Bodano (b)

Rosa Giordano (a) e Sonia D'Illio (a)

*(a) Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria,  
Istituto Superiore di Sanità, Roma*

*(b) Presidio Multizonale di Prevenzione, AUSL 8, Cagliari*

ISSN 1123-3117

**Rapporti ISTISAN**

**04/28**

Istituto Superiore di Sanità

**Contaminazione ambientale da metalli pesanti connessa con attività mineraria dismessa in Sardegna. Studio preliminare.**

A cura di Sergio Costantini, Luciano Bodano, Rosa Giordano e Sonia D'Ilio  
2004, iv, 72 p. Rapporti ISTISAN 04/28

Nell'ultimo ventennio, la crescita esponenziale dell'industrializzazione ha determinato una contaminazione ambientale non più associata ad incidenti rari, ma ad uno stato di compromissione diffuso causato da un improprio smaltimento dei rifiuti e dal rilascio nell'ambiente di sostanze inquinanti di vario genere. Il problema della contaminazione dei suoli e delle falde idriche è divenuto in Italia uno degli aspetti più importanti della gestione del territorio, sia per i risvolti ambientali e sanitari sia per le ripercussioni socio-economiche che ne derivano. In Sardegna, l'attività mineraria, negli anni passati uno dei motori più importanti dell'economia e dell'industria, ha lasciato un certo numero di discariche minerarie che da sempre hanno rappresentato un potenziale pericolo per l'ambiente e per la popolazione. L'indagine effettuata si riferisce ad una zona interessata dalla presenza di una miniera abbandonata, nella quale sono state rilevate alcune concentrazioni fuori limite di arsenico e altri metalli pesanti, con potenziale trasferimento alla catena trofica e quindi all'uomo.

*Parole chiave:* Contaminazione ambientale, Attività minerarie, Metalli pesanti, Suolo, Acqua, Alimenti

Istituto Superiore di Sanità

**Heavy metals contamination related to disused mining in Sardinia. Preliminary study.**

Edited by Sergio Costantini, Luciano Bodano, Rosa Giordano and Sonia D'Ilio  
2004, iv, 72 p. Rapporti ISTISAN 04/28 (in Italian)

In the last twenty years, the exponential growth of the industry has produced an environmental contamination that is no longer associated to rare accidents, but to a diffuse hazard due to an uncorrect waste disposal and to the discharge of different types of pollutants in the environment. In Italy, the contamination of soils and groundwaters represents one of the most important aspects of the territorial management, both for the environmental and sanitary implications, and for the social-economic involvement. The mining activity in Sardinia, one of the main industrial propeller for the economy in the past, has left a number of spoil banks which still constitute a hazard for both environment and population. The present investigation refers to an area interested by the presence of a disused mine, in which some high concentrations of arsenic and other heavy metals have been measured in soils, sediments and waters. A potential transfer to foods, and consequently to man, exists.

*Key words:* Environmental contamination, Mining, Heavy metals, Soil, Water, Food

Si ringraziano Efisio L. Aste (Direttore Generale della ASL n. 8 di Cagliari) e Luciana Gramiccioni (Direttore del Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria dell'Istituto Superiore di Sanità), per il sostegno e la collaborazione prestatati all'approntamento e al coordinamento del programma di ricerca. Si ringrazia, inoltre, l'Assessore all'Ambiente del Comune di S. Vito (Cagliari), Fabrizio Pilia, per il supporto logistico e il contributo nel prelievo dei campioni.

Per informazioni rivolgersi a: [sercos@iss.it](mailto:sercos@iss.it).

Il rapporto è accessibile online dal sito di questo Istituto: [www.iss.it](http://www.iss.it).

---

Presidente dell'Istituto Superiore di Sanità e Direttore responsabile: *Enrico Garaci*  
Registro della Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988

Redazione: *Paola De Castro, Sara Modigliani e Sandra Salinetti*  
La responsabilità dei dati scientifici e tecnici è dei singoli autori.

© Istituto Superiore di Sanità 2004

Hanno contribuito alla stesura di questo rapporto:

*Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

Sergio Costantini  
Sonia D'Ilio  
Rosa Giordano  
Pietro Rossi

*Presidio Multizonale di Prevenzione, ASL 8, Cagliari*

Luciano Bodano  
Raffaele Cardia  
Angelo Chessa  
Mauro Dentoni  
Mariano Pudda  
Graziano Sarritzu  
Mario Sollai  
Davide Zaccheddu

*Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Sardegna, Sassari*

Giovanna Chessa  
Gianuario Fiori  
Andrea Orrù  
Patrizia Piras

*Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Sardegna, Dipartimento di Tortolì, Nuoro*

Pierangela Cabras



# INDICE

<b>Introduzione</b> .....	1
<b>Quadro di riferimento</b> .....	3
Metalli e ambiente .....	3
Aspetti geologici e attività mineraria in Sardegna.....	6
Aspetti chimici, ambientali e tossicologici degli elementi studiati.....	9
Alluminio.....	9
Arsenico.....	10
Cadmio .....	11
Cromo .....	11
Ferro .....	12
Manganese.....	13
Nickel .....	14
Piombo.....	14
Rame.....	15
Selenio .....	16
Vanadio.....	17
Zinco.....	17
<b>Studio sperimentale nel centro minerario di Baccu Locci</b> .....	19
Materiali e metodi.....	19
Selezione del territorio e campionamento .....	19
Determinazione dei metalli .....	20
Apparecchiature .....	20
Materiali e reagenti .....	21
Procedura di decontaminazione .....	21
Trattamento e analisi dei campioni .....	21
Acque.....	21
Terreni .....	22
Vegetali .....	22
Determinazione del pH nelle acque .....	23
Principio del metodo .....	23
Campo di applicazione.....	23
Campionamento e conservazione del campione.....	24
Apparecchiature .....	24
Materiali e reagenti .....	24
Procedimento .....	24
Misura .....	25
Decontaminazione.....	25
Determinazione del potenziale redox nelle acque.....	25
Principio .....	26
Campo di applicazione.....	26
Interferenze e cause di errore .....	26
Modalità di esecuzione.....	26
Espressione dei risultati.....	26
Apparecchiature .....	27
Materiali e reagenti .....	27
Procedimento .....	27
Misura .....	27

Decontaminazione.....	27
Determinazione di altri parametri .....	27
<b>Risultati e discussione .....</b>	<b>28</b>
Terreni e sedimenti .....	28
Analisi delle componenti principali.....	29
Acque.....	31
Vegetali.....	35
<b>Considerazioni finali .....</b>	<b>38</b>
<b>Appendice A</b>	
Area di campionamento e distribuzione statistica dei risultati.....	41
<b>Appendice B</b>	
Tabelle riassuntive dei risultati dei campionamenti.....	61

## INTRODUZIONE

La contaminazione ambientale nei paesi maggiormente industrializzati è stata in passato associata ad incidenti relativamente rari, con conseguenze per l'ambiente e per la salute umana difficilmente valutabili. Gli interventi che ne sono derivati sono stati generalmente rivolti verso il massimo controllo dei rischi associati ai singoli eventi, rimuovendo totalmente la contaminazione o confinandola in maniera adeguata. Nell'ultimo decennio, la crescita esponenziale dell'industrializzazione ha trasformato il fenomeno accidentale in un problema infrastrutturale e produttivo di crescente intensità, difficilmente valutabile. Infatti, ad uno stato di compromissione ambientale diffusa causato da un improprio smaltimento dei rifiuti e dai rilasci accidentali di sostanze inquinanti, si è aggiunta, in maniera crescente, una contaminazione dovuta ad attività minerarie, all'uso di prodotti fertilizzanti e fitosanitari, allo spargimento sul suolo di effluenti zootecnici. In Italia, il problema della contaminazione dei suoli e delle falde idriche è stato recepito attraverso l'emanazione di una serie di provvedimenti legislativi tra cui il DL.vo 22/1997, il DL.vo 152/1999 e il DM 471/1999 che hanno fornito gli strumenti nominativi adatti a fronteggiare i vari aspetti della problematica, dalla gestione dei rifiuti alla tutela delle risorse idriche, alla bonifica dei siti contaminati. Quest'ultimo aspetto è divenuto attualmente uno dei punti più importanti della gestione del territorio, sia per i risvolti ambientali e sanitari che esso presenta, sia per le ripercussioni socio-economiche derivanti dalla eventuale chiusura di stabilimenti e/o dalla compromissione degli insediamenti presenti nelle aree contaminate, definite come aree nelle quali l'apporto di uno o più inquinanti determina l'alterazione puntuale delle caratteristiche naturali del suolo e delle falde idriche.

Il DL.vo 22/1997 ha costituito il primo tentativo nazionale di affrontare il problema attraverso una serie di norme tecniche attuative contenute nel DM 471/1999.

All'art. 1 – campo di applicazione – il documento stabilisce i criteri, le procedure e le modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti contaminati.

A tal fine disciplina:

- i limiti di accettabilità della contaminazione dei suoli, delle acque superficiali e delle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti;
- le procedure di riferimento per il prelievo e l'analisi dei campioni;
- i criteri generali per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, nonché per la redazione dei relativi progetti;
- i criteri per le operazioni di bonifica di suoli e falde acquifere che facciano ricorso a batteri, a ceppi batterici mutanti, a stimolanti di batteri naturalmente presenti nel suolo;
- il censimento dei siti potenzialmente inquinati, l'anagrafe dei siti da bonificare e gli interventi di bonifica e ripristino ambientale effettuati dalla pubblica amministrazione;
- i criteri per l'individuazione dei siti inquinati di interesse nazionale.

L'art. 2 fornisce una serie di definizioni, tra le quali:

a. *Sito*

area o porzione di terreno, geograficamente definita e delimitata, intesa nelle diverse matrici ambientali e comprensiva delle eventuali strutture edilizie e impiantistiche presenti.

b. *Sito inquinato*

sito che presenta livelli di contaminazione o alterazioni chimiche, fisiche o biologiche del suolo o del sottosuolo o delle acque superficiali o delle acque sotterranee tali da determinare un pericolo per la salute pubblica o per l'ambiente naturale o costruito. Ai

fini del presente decreto è inquinato il sito nel quale anche uno solo dei valori di concentrazione delle sostanze inquinanti nel suolo o nel sottosuolo o nelle acque sotterranee o nelle acque superficiali risulta superiore ai valori di concentrazione limite accettabili stabiliti dal presente regolamento.

c. *Sito potenzialmente inquinato*

sito nel quale a causa di specifiche attività antropiche pregresse o in atto, sussiste la possibilità che nel suolo o sottosuolo o nelle acque superficiali o nelle acque sotterranee siano presenti sostanze contaminanti in concentrazioni tali da determinare un pericolo per la salute pubblica o per l'ambiente naturale o costruito.

Lo stesso documento, all'allegato 1, riporta i valori di concentrazione limite accettabili nel suolo o nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti, e criteri di accettabilità per le acque superficiali. Nell'allegato 2, sono riportate le procedure di riferimento per il prelievo e l'analisi dei campioni al fine dell'accertamento del superamento dei valori limite. Il DM 471/1999 prevede, altresì, che le Regioni provvedano ad aggiornare i censimenti dei siti potenzialmente contaminati di cui al DM 185/1989. Un aspetto particolare nell'ambito dei siti potenzialmente contaminati, che necessitano quindi di accertamenti volti a stabilire il superamento dei limiti imposti dal DM 471/1999, è determinato dalla presenza nel territorio di aree minerarie dismesse, che rappresenta un indicatore della pressione esercitata sull'ambiente da attività produttive, svolte in tempi più o meno remoti sul territorio nazionale. Naturalmente, la rappresentatività di tale indicatore è condizionata dalla disponibilità di dati adeguati.

## QUADRO DI RIFERIMENTO

### Metalli e ambiente

In contrasto con il continuo sviluppo dei composti organici di sintesi, i composti inorganici, sebbene inferiori di numero, sono inseriti nell'ecosistema globale in una moltitudine di vie e forme chimico-fisiche che ne determinano una rapida e ampia diffusione. A differenza delle sostanze organiche che possono subire degradazione, gli elementi chimici, in quanto tali, sono indistruttibili e molti di essi, in particolar modo i metalli, mostrano spesso una notevole tendenza all'accumulo. Per tali ragioni, alcuni elementi sono stati fra le prime sostanze ad essere identificate come pericolose per l'uomo e per l'ambiente. Ne risulta, che il livello a cui l'uomo è esposto attraverso le vie tradizionali (es. aria, acqua, alimenti) è sufficientemente studiato e, per taluni aspetti, sottoposto ad adeguato controllo. Inoltre, in considerazione del fatto che le tecniche analitiche per la determinazione degli elementi si sono sviluppate storicamente prima di quelle applicate all'analisi di sostanze organiche, vi è oggi la convinzione che i livelli di esposizione ai metalli siano sufficientemente noti e sicuri. In contrasto con ciò, una serie di fonti non convenzionali di esposizione, in continuo rinnovamento, determina una ampia diffusione di elementi, spesso ignorata o sottovalutata, costituendo di fatto un fattore complementare o alternativo alle tradizionali vie. Ne consegue che, sia elementi riconosciuti come tossici (con particolare riferimento ai metalli pesanti) sia elementi essenziali, divenuti tossici per sbilanciamento dei meccanismi omeostatici che solitamente li mantengono nei limiti fisiologici, possono determinare per l'uomo potenziali situazioni di rischio.

In funzione di particolari situazioni ambientali, accanto a metalli tradizionalmente studiati – cadmio (Cd), mercurio (Hg), piombo (Pb) –, può verificarsi la presenza, anche simultanea, di altri elementi, ad esempio argento (Ag), arsenico (As), rame (Cu), antimonio (Sb), vanadio (V), zinco (Zn) suscettibili di interesse tossicologico e che necessitano di una opportuna considerazione e valutazione. La presenza di metalli nel terreno, sia essa endogena che derivante da apporti antropici, può rappresentare un rischio per l'uomo in funzione del potenziale trasferimento degli stessi alle produzioni agricole e, di conseguenza, alla catena alimentare.

Nell'applicazione agli elementi dei criteri generali utilizzati per l'identificazione del rischio da sostanze chimiche, è necessario soffermarsi su alcune caratteristiche che li rendono peculiari rispetto agli inquinanti organici. In quanto componenti intrinseci dell'ambiente, essi sono coinvolti in cicli biogeochimici di grande complessità, con potenziale inquinamento dell'ambiente stesso ed esposizione dell'uomo per cause naturali. Le fonti naturali di metalli nell'ambiente sono le acque superficiali, il suolo, la vegetazione, le attività vulcaniche e la combustione di vegetazione; alle acque, invece, i metalli pervengono dalla disgregazione rocciosa e dalla deposizione atmosferica. A volte, in condizioni particolari, sono presenti in concentrazioni variabili anche in ambienti non industrializzati, situazione questa complicante quando sia necessario effettuare una discriminazione fra i livelli naturali e di inquinamento.

La geochimica degli elementi e i vari processi di trasformazione che avvengono all'interno dei diversi comparti ambientali, rivestono una fondamentale importanza nella comprensione dei fenomeni di trasferimento, accumulo e bioaccumulo di elementi tossici derivanti da attività antropogeniche. Infatti, pur esistendo una grande quantità di dati riguardanti la composizione delle rocce, dei suoli e delle acque naturali che insieme costituiscono la superficie della terra, la complessità del ciclo biogeochimico risulta ancora più evidente quando siamo costretti a

considerare elementi la cui tossicità è strettamente dipendente dalle relative specie chimiche in gioco.

La dispersione ambientale, oltre che da fattori estrinseci, quali le condizioni meteorologiche, le modalità di emissione, le dimensioni del particolato, ecc., è influenzata dalle proprietà chimico-fisiche dell'elemento, ovvero, dallo stato fisico e dalla sua capacità di adsorbirsi su particolato di piccole dimensioni.

La contaminazione del suolo può avere come conseguenza anche una contaminazione dell'aria, dovuta ad esempio ad un processo di "deriva" in seguito al trattamento del suolo e della vegetazione con composti fumiganti, o al trasporto nell'aria ad opera del vento di particelle di polvere contaminata. Dal punto di vista del rischio per la salute umana, comunque, la contaminazione delle acque è una delle conseguenze più gravi e più persistenti. Infatti, un contaminante del suolo può raggiungere per lisciviazione le falde acquifere, può essere trasportato dalle acque superficiali, oppure essere assorbito dalle piante con il flusso d'acqua di traspirazione. A causa della contaminazione indiretta dell'acqua, l'uomo può così risultare esposto alla contaminazione del suolo tramite tutte le vie di assunzione possibili.

La porzione di certi elementi trasportata dall'acqua, confrontata con la porzione trasportata attraverso l'atmosfera, dipende dalle proprietà fisiche dell'elemento. Infatti, alcuni elementi – quali As, Cu, Cd, Hg, Mo, Pb, Se, Sb, Zn (atmofili) – vengono maggiormente trasportati dall'atmosfera, mentre la mobilità di altri – quali alluminio (Al), cobalto (Co), cromo (Cr), ferro (Fe), nickel (Ni), manganese (Mn), vanadio (V), titanio (Ti) (litofili) – è di preferenza affidata alle acque. Gli elementi atmofili esibiscono la tendenza all'accumulo sul particolato atmosferico fine e, poiché le polveri di origine antropogenica sono di granulometria più fine di quelle naturalmente presenti, ne consegue che gli elementi atmofili, provenienti da attività antropogeniche, risiedono nell'atmosfera molto più tempo degli elementi litofili.

I metalli emessi nell'atmosfera provenienti da varie sorgenti sono trasportati per distanze differenti in dipendenza del loro stato di aggregazione (gassoso, vapore o particolato) prima di essere lavati via dall'aria e immessi nei suoli e negli oceani. Alcuni studi hanno evidenziato che molti metalli associati con materiale particolato grossolano sono stati depositati entro un'area di 10 km dalla sorgente di emissione.

Nell'ambiente acquatico, i metalli, possono esistere nella forma dissolta come ione idratato libero, ione complessato o chelato con ligandi inorganici (inclusi  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) oppure con ligandi organici incluse ammine, proteine, acidi umici e fulvici e con molecole organiche, e infine come precipitato incorporato in particelle organiche tipo plankton.

La solubilità dei composti metallici in acqua e nei lipidi riveste un ruolo tossicologico molto importante, poiché influenza la biodisponibilità e l'assorbimento degli elementi chimici da parte degli organismi. Per gli elementi, è un parametro fisico molto importante che determina in generale la distribuzione nelle diverse fasi dei comparti abiotici e l'affinità tissutale in quelli biotici. Generalmente, la solubilità in acqua decresce in uno stesso gruppo del sistema periodico con l'aumentare del numero atomico. Comunque, come per tutte le sostanze, la solubilità dipende dalla presenza di altre specie chimiche (essenzialmente ioni  $\text{H}^+$ ) e dal solvente.

I principali composti metallici solubili in acqua (per solubile si intende una sostanza che presenta una solubilità in acqua  $>1$  g/100 mL) sono i nitrati, acetati e tutti i cloruri, bromuri e ioduri, fatta eccezione per l'argento, il mercurio (I) e il piombo; inoltre, tutti i solfati, eccetto quelli di bario, stronzio e piombo, i sali di sodio, di ammonio di potassio, con rare eccezioni (per esempio l'esacloroplatinato di potassio), sono solubili. Risultano invece insolubili in acqua (solubilità  $<0,1$  g/100 mL) tutti gli idrossidi (tranne quelli dei metalli alcalini, bario e ammonio), tutti i normali carbonati e fosfati (eccetto quelli dei metalli alcalini e ammonio) e i solfuri (eccezioni sono quelli dei metalli alcalini, ammonio e alcalino terrosi).

La forma chimica o fisica di un elemento nell'ambiente acquatico è controllata, inoltre, da fattori come, il pH, il potenziale redox, l'ossigeno disciolto, la forza ionica, l'alcalinità, la salinità e la durezza dell'acqua, la presenza di materia organica e particolato e infine l'attività biologica. Per le piante, ad esempio, la disponibilità della maggior parte dei metalli sembra aumentare con la diminuzione del pH del mezzo in cui si trovano; questo, tuttavia, non si applica a quei metalli che formano osso-anioni come cromo, molibdeno, vanadio e tungsteno.

Il flusso d'acqua risulta essere, di conseguenza, la principale causa di movimentazione di un contaminante nel suolo. Attraverso un equilibrio dinamico con il processo di adsorbimento, la velocità del picco di concentrazione nel suolo dipende dalla velocità e dall'entità del flusso d'acqua, in stretta collaborazione con la permeabilità del suolo e la sua composizione granulometrica.

I rapporti, quindi, tra ambiente e catena alimentare sono controllati sia da fattori geologici (es. composizioni mineralogica e petrografica), che da fattori geochimici relativi ai processi di trasferimento degli elementi dalle rocce al terreno, alle piante e al corpo umano.

Il comportamento degli elementi nel terreno è fortemente influenzato dalla presenza di argille e/o dal grado di alterazione della roccia primaria. L'arricchimento diminuisce di solito con l'invecchiamento dei suoli a causa della biotrasformazione dei minerali smentitici in altre forme mineralogiche sterili. La biodisponibilità degli elementi chimici, intesa come frazione di una specie chimica che si rende disponibile per essere ingerita, inalata o comunque assimilata da un organismo vivente, è un prerequisito necessario ma non determinante per la tossicità di un elemento. Di solito, essa rappresenta solo una piccola porzione della quantità presente nel materiale geologico ed è funzione di una serie di fattori complessi tra i quali la mobilità della specie e le caratteristiche biologiche dell'organismo ricevente. Tutte le sostanze chimiche esistenti nel suolo, la cui solubilità in acqua sia apprezzabile, possono essere assorbite dalle piante tramite un processo di traspirazione, tuttavia il contaminante deve avere caratteristiche tali da poter eludere e superare le barriere naturali delle piante che tendono ad esercitare fenomeni di esclusione.

Il significato reale delle sorgenti di rischio può essere compreso appieno solo se è adeguatamente noto l'ambiente potenzialmente coinvolto.

In particolare è importante conoscere:

- la struttura fisica del territorio (incluse le caratteristiche delle acque di falda e di superficie);
- i tipi e la distribuzione territoriale delle specie vegetali e animali e degli ecosistemi di interesse (incluse sia le specie naturali che quelle coltivate o allevate);
- le caratteristiche e la distribuzione territoriale delle comunità umane e dei singoli individui nell'area potenzialmente coinvolta (inclusi gli eventuali gruppi particolarmente sensibili agli effetti dell'inquinamento);
- le caratteristiche e la distribuzione territoriale degli impianti industriali già esistenti e le aree in cui esercitano il loro impatto;
- le aree adibite ad uso agricolo, all'allevamento e in genere alla produzione degli alimenti;
- le principali attività umane esercitate localmente e le aree in cui esse si svolgono;
- qualsiasi altro analogo aspetto ritenuto di rilievo.

Per caratterizzare poi una "linea di base" delle condizioni ambientali è necessario conoscere i livelli di inquinamento preesistenti al nuovo progetto in esame; è importante raccogliere anche i dati relativi allo stato di salute della popolazione potenzialmente coinvolta, insieme ai dati relativi all'incidenza delle patologie suscettibili di essere aggravate da tali conseguenze.

Per predire gli effetti sulla salute derivanti dalla possibile contaminazione degli alimenti, può essere ad esempio importante identificare le principali diete locali e quali e quanti degli alimenti prodotti localmente rientrino in tali diete. È particolarmente importante verificare se nell'area potenzialmente coinvolta vi siano gruppi di individui la cui alimentazione è strettamente dipendente dalle risorse locali.

Alla luce di quanto esposto, è evidente che la presenza di metalli nel suolo, con particolare riferimento ai metalli pesanti, a concentrazioni più o meno elevate, dovuta a cause accidentali o situazioni di estrema antropizzazione, può in diversi modi costituire un rischio per la salute umana che non può e non deve essere sottovalutato. Va tuttavia evidenziato che per distinguere il contributo antropico da quello naturale nel suolo, la valutazione della entità di un inquinamento da metalli pesanti all'interno di un sito contaminato dovrebbe essere effettuata conoscendo i valori di fondo di ogni elemento esaminato.

## **Aspetti geologici e attività mineraria in Sardegna**

Tutta la Sardegna sud-orientale, dalla Barbagia di Belvì al Sarrabus, è caratterizzata da una serie di falde di ricoprimento sovrapposte l'una all'altra da nord verso sud. Questi accavallamenti sono il risultato delle enormi forze sprigionatesi nell'orogenesi ercinica. Le "radici" da cui provengono gli accavallamenti sono, con ogni probabilità, collocate nella Sardegna centrale e settentrionale, anche se non sono riconoscibili e neppure raccordabili con le falde che da esse derivano.

La litologia dei terreni affioranti nell'area in esame è costituita principalmente dal basamento paleozoico che, come del resto nella Sardegna sud-occidentale, è il più interessante dal punto di vista geologico-strutturale rispetto ai successivi sedimenti depositati. La successione, molto potente e di età compresa tra il Cambriano e il Carbonifero inferiore, è costituita da metarenarie più o meno quarzifere alternate a metasiltiti e metaconglomerati, metargilliti e banchi di quarziti. Nell'area, la successione è associata ad un complesso metavulcanico molto potente dove spiccano i Porfiroidi: metarioliti e metariodaciti con fenocristalli da millimetrici a decimetrici di K-felspario.

La successione prosegue con metarenarie arcosiche, metacalcareniti, metacalcari fossiliferi, metacalcari nodulari e le ben conosciute metapeliti scure carboniose a graptoliti.

La sequenza paleozoica è coperta da sedimenti Eocenici a prevalente composizione detritica costituiti da arenarie e conglomerati poligenici più o meno quarzosi cui si aggiungono marne argillose, calcari marnosi e calcari.

I terreni quaternari sono presenti con tre ordini di alluvioni terrazzate, con depositi di versante e con sabbie costiere oloceniche.

L'attività mineraria è stata fino agli anni sessanta uno dei motori più importanti dell'economia e dell'industria in Sardegna. Si sviluppa frenetica e poi quasi improvvisamente si blocca e svanisce nel nulla lasciando grandi scavi, movimenti di enormi quantità di materiali e rifiuti di trattamento.

Le discariche minerarie hanno sempre costituito un pericolo più o meno serio di degradazione, inquinamento e desertificazione. Comunque, i processi più evidenti della degradazione si avviano dopo la chiusura delle miniere, con la cessazione delle attività e delle misure di protezione. Milioni di tonnellate di materiale inquinato sono fuoriusciti dai bacini di flottazione finendo nei suoli, nei fiumi, nei laghi e in mare. Nella Sardegna sud-occidentale, l'attività mineraria è cessata da diversi anni con relativo abbandono della gestione e salvaguardia delle discariche dei fanghi di flottazione, con gravi conseguenze sulla loro stabilità, sui problemi di erosione accelerata e sul trasporto dei fanghi con sedimentazione nei corsi d'acqua, nelle aree alluvionali recenti, nelle dighe e nei mari. L'eredità trasmessa è ancora oggi ben visibile e permette di capire lo sconvolgimento subito dall'assetto del territorio e le implicazioni che ne derivano dal punto di vista ambientale, economico e sanitario.

Oggi è necessario intervenire per minimizzare i danni pregressi, prevenire quelli futuri e, anche se non è semplice in una situazione così articolata come quella delle zone minerarie,

ipotizzare un progetto di recupero. Questo progetto deve poter soddisfare l'aspetto sanitario, l'aspetto ambientale e quello culturale, altrettanto importante per garantire la memoria storica di ciò che è stato lo sviluppo, la cultura e la vita di una parte della Sardegna.

In questa prospettiva è importante stabilire in che modo e quanto l'attività mineraria pregressa incida sulla contaminazione dei corsi d'acqua, delle falde idriche, dei suoli e dell'ambiente in generale. È evidente che le acque superficiali e quelle sotterranee costituiscono il mezzo più importante di collegamento tra l'ambiente e l'uomo, pertanto, la presenza di metalli pesanti, la loro distribuzione, biodisponibilità e i meccanismi di migrazione, sono di particolare importanza in termini sanitari.

Il centro minerario di Baccu Locci (in Provincia di Cagliari) si estende ai piedi dell'altopiano del Monte Cardiga, lungo le sponde del rio da cui prende il nome, ai confini meridionali del Salto di Quirra. La mineralizzazione si sviluppa nel Rio Baccu Locci - Rio Corre Cerbu affluente di destra del Rio Quirra che sfocia nelle vicinanze della Pescheria di Quirra situato nella costa orientale della Sardegna.

Il territorio vasto e selvaggio è raggiungibile dalla SS 125. Poco prima del ponte Corr'e Cerbu, al km 82, una strada sterrata segue tortuosa il torrente che conduce dopo una decina di chilometri alle prime costruzioni dell'ex miniera. Tra gli edifici si può notare la struttura della laveria Su Spinosu collegata, ai cantieri superiori che si trovano più in alto di circa 200 m, con una teleferica montata su dei tralicci in legno, oggi in parte distrutta. Una piccola diga assicurava l'acqua necessaria per l'arricchimento dei minerali estratti. La coltivazione mineraria era praticata prevalentemente in sotterraneo in diversi cantieri, mentre la coltivazione a cielo aperto era limitata a piccoli scavi.

Proseguendo lungo la carrareccia sono visibili gli altri edifici destinati all'amministrazione, alle officine e ai depositi. Nella parte superiore della valle, a monte degli impianti di trattamento, si trovano i resti del villaggio dei minatori e delle loro famiglie.

Lungo i versanti sono presenti sparse un po' dovunque discariche di materiale "sterile" che le piogge, durante tutti questi anni, hanno dilavato e sparso lungo il corso d'acqua sino a valle.

I risultati delle iniziali e numerose ricerche, stabilirono che la zona era ricca della sola galena conveniente alla coltivazione mineraria. Rispetto ai ricchi filoni argentiferi del Sarrabus, il minerale rinvenuto a Baccu Locci era povero in argento e spesso associato a quello che solo dopo diversi anni sarebbe diventato il maggior minerale estratto: l'arsenopirite. Infatti, sin dal 1866, anno in cui la Società Sardo-Belge iniziò le prime coltivazioni, la presenza dell'arsenico insieme ad altri minerali minori ha reso sempre difficile la separazione e l'arricchimento della galena e della blenda che venivano estratte.

Dal 1896, grazie all'ingegnere francese Emile Jacob e in seguito all'avvocato francese Paul Guinebertière, l'attività estrattiva si svolse regolarmente per diversi anni. Nel cantiere Santa Teresa, soprattutto, si coltivava un giacimento di minerali di vario tipo, in particolare antimonio, argento, arsenico, ferro e rame. Nel 1919 la miniera fu affidata in subconcessione alla Compagnia Francese delle Miniere del Laurium, che la amministrò fino al 1927.

La Compagnia coltivò solo le parti più ricche della miniera abbandonando i cantieri più poveri. In questo periodo si segnalano concentrazioni di argento dell'ordine dei 250 g per tonnellata di grezzo, ma anche 3,5 g di oro.

Nel 1938, la società Rumianca si interessò a Baccu Locci e riuscì ad ottenere la concessione mineraria. Grazie anche ai contributi dello stato, la società fu protagonista di grandi investimenti che consentirono l'ammodernamento complessivo degli impianti. Come già le altre società che l'avevano preceduta, la Rumianca operò con il sistema di coltivazione chiamato di "rapina", estraendo solo le parti più ricche. Negli anni successivi per Baccu Locci cominciò la fase di decadenza, che si concluse nel 1965 con la rinuncia alla concessione. La miniera venne abbandonata e in poco tempo depredata.

Più di recente, negli anni '80, furono effettuate ricerche mirate alla verifica della continuità del filone galenoso, ma i risultati non furono considerati soddisfacenti; dopo ulteriori indagini eseguite nel corso degli anni '90 dall'ultimo concessionario, le gallerie della miniera furono definitivamente chiuse nel 1994.

Nell'area sono presenti numerosi minerali tra cui arsenopirite (FeAsS), galena (PbS), sfalerite (ZnS), pirite (FeS<sub>2</sub>) e calcopirite (CuFeS<sub>2</sub>). Sono altresì presenti come costituenti della ganga quarzosa, calcite (CaCO<sub>3</sub>), siderite (FeCO<sub>3</sub>), fluorite (CaF<sub>2</sub>) e barite (BaSO<sub>4</sub>). Nelle zone limitrofe esistono altre aree con caratteristiche di mineralizzazione simili, ma l'area di Baccu Locci rappresenta quella a maggiore consistenza.

Nella regione in cui è compresa l'area di Baccu Locci sono stati registrati nel corso dell'ultimo decennio numerosi episodi alluvionali che hanno causato una forte erosione dei bacini imbriferi, determinando nella parte del Rio Baccu Locci l'accumulo di detriti nella valle di confluenza del Rio Quirra. L'attività delle "laverie" prima, e il fenomeno erosivo poi, che nel corso degli anni ha provocato il dilavamento degli accumuli di discariche minerarie dai siti posti a monte, hanno determinato a valle l'accumulo di materiali contaminati dalla presenza rilevante di alcuni metalli pesanti. Nell'area interessata esiste un potenziale rischio per la salute a causa delle attività che si svolgono, come l'abbeveraggio degli animali allevati allo stato brado, le colture irrigue e l'orticoltura praticata nella foce del Rio Quirra e nel mare circostante. Infatti, intorno all'alveo del Rio Quirra insistono diverse aziende agricole e il nucleo abitativo della frazione di Quirra; peraltro, l'abitato di Villaputzu dista circa 10 Km in linea d'aria dalla zona.

La presenza in alcuni campioni di terreno e di sedimento fluviale di elevate quantità di arsenico e di altri metalli pesanti, era stata riscontrata nella zona in occasione di un'altra indagine svolta dall'Azienda USL n. 8, Presidio Multizonale di Prevenzione, di Cagliari. Detta indagine, effettuata su richiesta della Procura Militare e in collaborazione con il Comando Carabinieri per la Tutela dell'Ambiente, era volta a stabilire la presenza di una contaminazione da "uranio impoverito" nelle zone adiacenti alle basi militari di Perdasdefogu e di Capo San Lorenzo, localizzate rispettivamente sul Monte Cardiga sopra la miniera di Baccu Locci e nelle vicinanze dello scoglio di Quirra vicino al mare. I campioni di terreno e sedimento erano stati prelevati in prossimità e negli alvei dei fiumi Rio Corr'e Cerbu e Rio Quirra per correlare l'eventuale accumulo di inquinanti con le acque provenienti dal Monte Cardiga, area direttamente interessata al problema dell'uranio impoverito. Da questi risultati preliminari, l'arsenico e altri metalli tossici, quali piombo, cadmio, etc., oltre che in concentrazioni elevatissime (As 8180 mg/kg; Pb 4806 mg/kg), si riscontravano in una forma particolarmente "mobile", ovvero solubile nell'acqua, come dimostrato dalle analisi dell'eluato proveniente dai test di cessione a cui sono stati sottoposti i campioni, direttamente relazionabile allo stato di acidificazione piritica avanzata della zona.

Pertanto, l'area sottoposta ad indagine si configurava come "Sito Potenzialmente Inquinato" e nella condizione di dover essere attivata la procedura prevista dal DM 471 del 25/10/1999 art. 17 comma 2.

In seguito a ciò, parallelamente alle indagini commissionate dalla Magistratura e dagli Enti Istituzionali per verificare il superamento dei limiti di legge, il Direttore Generale della Azienda USL n. 8 di Cagliari ha richiesto la collaborazione dell'Istituto Superiore di Sanità per avviare uno studio tecnico-analitico volto all'approfondimento della problematica e finalizzato alla valutazione dei potenziali rischi per l'ambiente e per la salute degli abitanti.

A tale scopo, oltre ad un monitoraggio igienico-sanitario della popolazione nei territori della frazione di Quirra, nel comune di Villaputzu e di San Vito, effettuato per confermare e correlare eventuali riscontri patologici con l'accumulo di inquinanti nel suolo e nelle acque provenienti dall'attività mineraria delle miniere di Baccu Locci, è stato avviato un monitoraggio chimico-fisico del suolo, delle acque e degli alimenti di origine vegetale e animale nell'area direttamente

interessate al problema segnalato, richiedendo per quest'ultimo aspetto la collaborazione dell'Istituto Zooprofilattico di Sassari.

Per requisiti e caratteristiche, lo "scenario" ambientale preso in considerazione nello studio soddisfa peraltro le finalità della linea di ricerca "Livelli di metalli pesanti in prodotti vegetali e animali in situazioni di elevata contaminazione ambientale", facente parte del progetto ARACNA (Analisi del Rischio Alimentare da Contaminanti Ambientali) avviato dall'Istituto Superiore di Sanità.

## Aspetti chimici, ambientali e tossicologici degli elementi studiati

### Alluminio

L'alluminio ha peso atomico 27, numero atomico 13, una densità di  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , un punto di fusione di  $660,4 \text{ }^\circ\text{C}$  e un punto di ebollizione di circa  $2440 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'elemento si comporta come un tipico metallo e risulta essere uno dei più abbondanti della crosta terrestre dopo ossigeno e silicio. A causa della sua elevata carica elettrica e del suo piccolo raggio ionico ( $0,51 \text{ \AA}$ ), il metallo è troppo reattivo per essere libero in natura. Il solo stato di ossidazione permesso nei sistemi biologici è +3, ma per  $\text{Al}^{3+}$  non è stata mai dimostrata una ben definita funzione biologica; ciò suggerisce che lo ione non possieda proprietà compatibili con i normali processi degli esseri viventi. Per questo motivo, a dispetto della sua abbondanza, risulta presente in quantità minima negli organismi viventi ed è normalmente escluso dai normali processi biochimici e metabolici a causa della sua natura chimica. È solitamente presente nei minerali sotto forma di ossido idrato (bauxite,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), forma nella quale si trova in maggior concentrazione. Nonostante la sua elevata presenza nei suoli (molti terreni ne contengono dal 3 al 10%), il suo contenuto nelle piante, nei cereali, nelle acque dei laghi e dei fiumi è relativamente basso, probabilmente a causa della sua naturale scarsa solubilità. Tuttavia, sia l'acidificazione dei suoli causata dalla piogge acide sia il largo impiego di fertilizzanti acidi, può aumentare sensibilmente il contenuto di alluminio nei vari comparti.

L'ossido di alluminio puro è insolubile in acqua e i suoi complessi solubili possono legare sia lo ione idrogeno sia lo ione idrossido. La disponibilità dell'alluminio nel suolo, che dipende principalmente dal suo pH, risulta essere maggiore in condizioni di leggera acidità ( $\text{pH} < 5,5$ ) e minore in condizioni alcaline, e ciò è dovuto alla formazione di polimeri insolubili del suo idrossido.

L'assorbimento dei composti di alluminio per inalazione non risulta essere un argomento studiato in dettaglio, probabilmente per mancanza di isotopi radioattivi stabili adatti allo scopo. Tuttavia, alcuni studi hanno dimostrato che esiste una evidenza di assorbimento polmonare da parte di soggetti considerati esposti, poiché lavoratori coinvolti nella produzione dell'alluminio grezzo, del solfato di alluminio o nella saldatura, per i quali sono stati riscontrati elevati livelli del metallo nelle urine. Le particelle di alluminio inalate o depositate nei polmoni, infatti, possono essere trattenute in questi organi anche per lunghi periodi.

Per molto tempo si è pensato che l'assorbimento di questo metallo dal tratto gastrointestinale fosse più o meno inesistente; attraverso studi di bilancio, condotti su soggetti che avevano assunto forti dosi di antiacidi contenente l'alluminio, è stato riscontrato che la dose accumulata era maggiore di quella escreta dall'organismo, confermando un assorbimento da parte delle pareti gastrointestinali. Negli esseri umani, la più alta concentrazione di alluminio si ritrova nei

polmoni, nella milza, nelle ossa, nei tessuti muscolari, e in misura minore nel cuore e nel cervello.

Una prolungata esposizione dei lavoratori alle polveri di alluminio granulato o stampato, come pure la manipolazione dei suoi minerali, può provocare gravi disturbi respiratori, fino alla fibrosi polmonare. Gli effetti di un elevato accumulo nel corpo umano si possono riflettere in modo particolare in danni cerebrali, dando luogo a controverse situazioni patologiche di demenza senile di tipo Alzheimer, ancora ampiamente discusse dal mondo scientifico. Sono stati altresì segnalati disturbi del bilancio del fosforo causati dall'inibizione del suo assorbimento per formazione di fosfato di alluminio.

## Arsenico

L'arsenico ha peso atomico 74,9 e numero atomico 33. Metalloide, esiste in varie forme allotropiche quali: arsenico grigio cristallino (stabile, esagonale-rombico, densità 5,727), arsenico giallo (metastabile, densità 1,97) e arsenico nero. I suoi stati di valenza sono -3, 0, +3, +5. Quando l'elemento è riscaldato a pressione atmosferica in assenza di ossigeno, sublima senza fondere e forma un gas di colore giallo.

Il contenuto di arsenico nella crosta terrestre è generalmente minore di 2 mg/kg; alcuni minerali, come ad esempio la pirite, possono contenerne fino al 5%, mentre i suoli non contaminati solitamente ne contengono meno di 40 mg/kg. Nell'acqua di mare le concentrazioni sono comprese nell'intervallo 0,001-0,005 mg/L, mentre nei laghi e nei fiumi le concentrazioni possono variare considerevolmente. La naturale concentrazione nelle acque sotterranee è strettamente dipendente dal contenuto di arsenico totale nelle rocce con cui viene a contatto.

La tossicità, la biodisponibilità e il trasporto dipendono dalla specie presente; infatti, l' $\text{As}^{\text{III}}$  e l' $\text{As}^{\text{V}}$ , nei loro stati di ossidazione, rispettivamente, trivalente ( $\text{As}^{3+}$ ) e pentavalente ( $\text{As}^{5+}$ ), sono le specie che posseggono le maggiori caratteristiche di tossicità, mentre le specie arsenicali metilate, come l'acido monometilarsonico (MMA), l'acido dimetilarsinico (DMA) e l'ossido di trimetilarsina (TMAO) hanno una tossicità minore. L'arsenobetaina (AsB), l'arsenocolina (AsC) e lo ione tetrametilarsonio (TMAs) risultano essere essenzialmente non tossici. Alcuni dei suoi composti sono noti provocare intossicazioni acute e croniche che variano da disturbi minori, avvelenamento, fino al cancro e alla morte. L'esposizione ad aria e acque potabili contaminati o l'ingestione di cibi e medicinali contenenti arsenico, può portare sia ad un avvelenamento subacuto che cronico. Certe specie di pesci e di crostacei contengono un livello di arsenico organico elevato, spesso sotto forma di arsenobetaina. Sia l'arsenico organico proveniente dal pesce che quello inorganico proveniente dalle acque, dalle bevande e dai medicinali, è facilmente assorbibile.

Le particelle aerodisperse di triossido di arsenico si depositano più facilmente nel tratto respiratorio alto, ossia nella regione nasofaringea; una gran parte dell'arsenico inalato viene così ingoiato e assorbito nel tratto gastrointestinale in dipendenza della granulometria del particolato e del pH dei succhi gastrici, essendo l' $\text{As}_2\text{O}_3$  poco solubile in acqua. L'assunzione via epidermide di composti come il tricloruro di arsenico, causata da incidenti sul posto di lavoro, e gli effetti tossici sistemici che ne derivano, indicano la pelle come altra possibile via di assorbimento. Dopo l'assorbimento da parte dei polmoni o del tratto gastrointestinale, l'arsenico è trasportato attraverso il sangue nelle altre parti del corpo. Nell'uomo e in molte specie animali, l'esposizione agli arseniti e agli arseniati può portare ad un iniziale accumulo nei reni, nel fegato e nei polmoni; la liberazione di questi organi da questi composti, abbastanza rapida, porta tuttavia a una ritenzione a lungo termine nei capelli, nella pelle, nell'epitelio squamoso del tratto gastrointestinale alto, nella tiroide e nello scheletro. La somministrazione di alte dosi di arsenato di sodio per via endovenosa a criceti gravidici ha dimostrato che l'arsenico è capace di

attraversare anche la placenta. La biotrasformazione dell'arsenico inorganico è complicata da differenti metaboliti indotti e dalle differenze tra le specie. Sia l'arsenico trivalente che il pentavalente, probabilmente dopo la riduzione ad arsenito, sono metilati in vivo; l'efficienza della metilazione diminuisce con l'aumentare della dose di arsenico assunta. L'arsenobetaina non sembra essere biotrasformata in vivo ma escreta come tale, principalmente nelle urine. La maggiore via di escrezione dell'arsenico inorganico rimane tuttavia il rene.

## Cadmio

Il cadmio ha peso atomico 112,4, numero atomico 48 e densità 8,6. È un metallo malleabile, di colore grigio-argento, che fonde a 320,9 °C e bolle a 765 °C. Il suo stato di ossidazione è +2. I suoi principali composti sono l'acetato, il solfuro, lo stearato, l'ossido, il carbonato, il solfato e il cloruro. Alcuni, come ad es. acetato, cloruro e solfato risultano abbastanza solubili in acqua, mentre l'ossido e il solfuro risultano insolubili. L'elemento è facilmente complessato da alcuni composti organici, quali ad es. i tiocarbammati. Esistono anche composti organometallici sintetici che, tuttavia, non si ritrovano nell'ambiente a causa della loro facilità di decomposizione. Il cadmio è chimicamente simile allo zinco e con questo elemento si ritrova in natura, spesso associato al piombo, nelle rocce solfuree (001-0,05%). È presente negli alimenti in concentrazioni estremamente variabili; tuttavia, i livelli riscontrati sono generalmente compresi nell'intervallo 0,005-01 mg/kg di peso fresco. Valori più elevati sono stati riscontrati in alcuni cibi particolari, ad esempio rene e ostriche. Nell'ambiente, elevate concentrazioni del metallo nell'aria, nell'acqua e nel suolo sono sempre riconducibili ad emissioni antropiche, riferibili in particolare ad attività minerarie e lavorazione di metalli.

Nelle acque naturali il cadmio è presente principalmente nei sedimenti profondi e nelle particelle sospese. La sua concentrazione nelle acque naturali non inquinate è solitamente bassa (<1 µg/L); tuttavia, fenomeni di contaminazione delle acque potabili possono avvenire come risultato della presenza del metallo nelle condutture di zinco e nelle saldature. L'acqua di mare, di solito, contiene cadmio nell'ordine di 0,04-03 µg/L. L'impiego di scorie come fertilizzanti, così come l'uso di superfosfati può inoltre causare una contaminazione del suolo.

La via principale di esposizione per l'uomo ai composti del cadmio è attraverso la respirazione e l'ingestione (circa il 5% del cadmio ingerito viene assorbito), mentre l'assorbimento attraverso la pelle è trascurabile. Il cadmio trasportato nel sangue si lega alle proteine a basso peso molecolare, metallothioneine, o a certe proteine ad alto peso molecolare. La produzione della metallothioneina è stimolata sia dal cadmio che dallo zinco (nonché da alcuni metalli bivalenti come il rame e il mercurio). L'interrelazione biochimica tra cadmio e metallothioneina è fondamentale per la sua tossicità e per l'accumulo nei tessuti. Un'esposizione a questo elemento a lungo termine può portare a disturbi del metabolismo del calcio; inoltre, alcuni studi epidemiologici su lavoratori esposti hanno evidenziato un incremento di cancro del polmone e della prostata.

Il cadmio possiede una lunga emivita negli organi critici (reni, fegato e polmoni) e, una volta entrato nell'organismo, provoca effetti irreversibili. La prevenzione, assistita dal monitoraggio ambientale e biologico, quindi, assume un ruolo fondamentale per la salute della popolazione e dell'ambiente.

## Cromo

Il cromo ha peso atomico 52, numero atomico 24 e una densità di 7,2. È un metallo di colore grigio acciaio che fonde a 1857±20 °C e presenta un punto di ebollizione di 2672 °C. Gli stati di

ossidazione permessi sono +2, +3, +6. La forma divalente, relativamente instabile, viene rapidamente ossidata a trivalente, e questo aspetto assume una particolare importanza per la tossicità del metallo.

In natura il cromo non si trova allo stato elementare e il suo minerale più importante è rappresentato dall'ossido (cromite,  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), dove il ferro può essere opportunamente sostituito dal magnesio. Il contenuto medio di cromo nella crosta terrestre è di 125 mg/kg; la concentrazione nei fiumi e nei laghi è generalmente compresa nell'intervallo 1-10  $\mu\text{g/L}$ , mentre nelle acque di mare il suo livello è considerevolmente più basso (<0,1-5  $\mu\text{g/L}$ ); i suoli, invece, possono contenere cromo dall'ordine delle tracce fino a 250 mg/kg.

L'assunzione di cromo attraverso il cibo è compresa generalmente nell'intervallo 0,03-0,1 mg; assunzioni di circa 280  $\mu\text{g}$  e di 0,28  $\mu\text{g}$  sono state stimate giornalmente, rispettivamente dall'acqua e dall'aria. Nell'aria urbana, le concentrazioni variano da 10  $\text{ng/m}^3$  a 50  $\text{ng/m}^3$ , mentre nelle zone rurali la media annuale è risultata di circa 10  $\text{ng/m}^3$ .

Il cromo è un metallo essenziale per esseri umani e animali e riveste un ruolo importante nel metabolismo dell'insulina come fattore di tolleranza al glucosio (GTF); una volta assorbito e legato nei tessuti biologici, il cromo si ritrova nella forma trivalente. I composti esavalenti sono molto tossici per l'uomo e possono causare intossicazioni acute e croniche. Tutte le forme chimiche del cromo, eccetto i cromati, sono rapidamente allontanate dal sangue; i meccanismi di escrezione, tuttavia, sono in stretta dipendenza dalla forma chimica in gioco. Infatti, quando la capacità riducente del fegato diminuisce, il cromo esavalente può essere escreto dalla bile. Le più alte concentrazioni di metallo nell'organismo umano sono state riscontrate nei capelli (200-2000  $\mu\text{g/kg}$ ), nel polmone (700  $\mu\text{g/kg}$ ), nel fegato (270  $\mu\text{g/kg}$ ) e nel rene (90  $\mu\text{g/kg}$ ). Gli effetti principali del  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  sono le dermatiti e le reazioni allergiche della pelle. Il cromo esavalente, infatti, è capace di penetrare l'epidermide sana, nella quale viene ridotto alla forma trivalente che, legando le proteine con un legame covalente e/o interagendo con altri componenti della pelle produce allergeni. Tutti i composti del cromo esavalente, se inalati, possono danneggiare le membrane della mucosa e il setto nasale, con produzione di ulcerazioni e perforazioni indotte dalla sua azione corrosiva, nonché produrre carcinoma bronchiale.

## Ferro

Con un peso atomico di 55,8, un numero atomico di 26 e una densità di 7,9, il ferro è una delle sostanze più comuni della crosta terrestre (costituisce il 5%), con una concentrazione media di 50 mg/g. Presenta un punto di fusione di 1535 °C e un punto di ebollizione di 2750 °C. L'elemento subisce una serie di cambiamenti strutturali quando viene scaldato o miscelato con altri metalli, e questo fenomeno costituisce la base di tutta la metallurgia del ferro. I principali composti dell'elemento mostrano gli stati di ossidazione +2 e +3. In natura si ritrova sotto varie forme, quali disolfuri, solfati, cloruri e alcuni carbonili (pentacarbonile di ferro,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ). I minerali più comuni sono gli ossidi (ematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , limonite  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) e il carbonato (siderite,  $\text{FeCO}_3$ ); i cloruri e i solfati sono solubili in acqua, mentre gli ossidi, carbonati e i solfuri presentano una limitata solubilità.

Le concentrazioni di ferro nelle acque variano in un intervallo molto ampio: nei fiumi, sono state riportate concentrazioni medie di 0,67 mg/L, mentre quelle dell'acqua di mare sono comprese nell'intervallo 1-60  $\mu\text{g/L}$ . I valori nelle acque potabili variano da 0,01 a 1,0 mg/L, mentre nel suolo variano da 7 mg/g fino a valori anche estremi di 550 mg/g. Nelle aree non industrializzate, i valori di ferro nell'aria sono generalmente bassi (0,08-0,7  $\mu\text{g/m}^3$ ), mentre nelle zone urbane sono stati riscontrati valori più elevati (0,3-4,2  $\mu\text{g/m}^3$ ).

È un elemento essenziale per tutti gli organismi viventi che prende parte al trasporto e utilizzazione dell'ossigeno; è un componente necessario della mioglobina, catalasi, citocromo e

perossidasi, le quali rivestono un ruolo essenziale per la richiesta di energia delle cellule. Normalmente il corpo umano ne contiene dai 3-5 g, due terzi dei quali sono legati all'emoglobina, mentre l'aliquota rimanente si ritrova principalmente nel fegato e nella milza, depositato rispettivamente come ferritina ed emosiderina, seguito da reni, cuore e muscoli dello scheletro. L'assorbimento del ferro ingerito viene modulato fino all'omeostasi ed è influenzato da vari fattori, quali ad esempio le condizioni del tratto gastrointestinale, la forma chimica e la presenza concomitante di altre sostanze nella dieta. In condizioni normali, circa il 5-15% del ferro ingerito viene assorbito, ma questa percentuale sale rapidamente in condizioni di carenza. Una volta assorbito, l'elemento è perso principalmente per disquamamento delle cellule della mucosa del tratto gastrointestinale, con una percentuale di perdita dello 0,01% rispetto al carico corporeo totale.

Il ferro è potenzialmente tossico in tutte le dosi e le forme, e l'incidenza di intossicazioni accidentali è cresciuta parallelamente con l'aumento del suo uso in medicina. L'ingestione di ferro solubile nei bambini in quantità superiore a 0,5 g può causare lesioni nel tratto gastrointestinale seguite da acidosi metabolica. L'eccessiva esposizione al ferro, nella sua forma di ossido, può provocare, se inalato, effetti locali sia nei polmoni che nel tratto gastrointestinale. Il meccanismo con cui avviene l'avvelenamento acuto da ferro non è ben noto, ma si suppone che gli ioni liberi di ferro passino nel plasma attraverso il sangue e raggiungano le pareti dei capillari e il fegato, nei quali la sua elevata tossicità può portare a shock ed epatiti.

## Manganese

È un metallo grigio biancastro, duro più del ferro, avente peso atomico 54,94 e numero atomico 25. La sua densità varia da 7,21 a 7,44 dipendentemente dalla forma chimica. Il suo punto di fusione è di 1245 °C e il punto di ebollizione 2097 °C. Sebbene gli stati di ossidazione permessi al manganese siano molteplici, ovvero: 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, e +7, la forma più stabile è la +2. Nel suo stato tetravalente il composto più importante è  $MnO_2$ , mentre nello stato di ossidazione  $Mn^{7+}$  risulta essere il permanganato.

Il manganese è largamente distribuito nella crosta terrestre e si ritrova in molti minerali, tra i quali i più importanti sono gli ossidi, i carbonati e i silicati. Il minerale più comune è la pirolusite ( $MnO_2$ ), con concentrazioni del metallo variabili dal 60 al 63%. L'elemento si ritrova anche in sedimenti del profondo oceano e in molte rocce ferrifere. Nel carbone, il contenuto di manganese varia da 6 a 100  $\mu g/g$ .

Per i suoli, è stato riportato un contenuto medio di circa 600-900 mg/kg, con variazioni da 1 a 7000 mg/kg in presenza di attività mineraria. La concentrazione di manganese nell'acqua di mare è di circa 2  $\mu g/L$ , mentre nelle acque fresche naturali i livelli variano da <1  $\mu g/L$  ad alcune decine di  $\mu g/L$ . L'acqua potabile ne contiene generalmente meno di 100  $\mu g/L$ , con un valore guida di 50  $\mu g/L$  fissato per evitare alterazioni del gusto e colorazione. Nell'aria di zone rurali le concentrazioni variano tra 0,01 e 0,07  $\mu g/m^3$ , mentre nelle aree urbane variano tra 0,22 e 0,30  $\mu g/m^3$ .

Il manganese è un elemento essenziale per il corpo umano, può attivare molti enzimi ed è il costituente di alcuni di questi, quali la piruvato carbossilasi e la superossido dismutasi. Il cibo ne costituisce la maggiore fonte di assunzione e i livelli più alti si riscontrano nel riso e nel frumento.

Una esposizione eccessiva all'elemento può causare effetti tossici acuti e neurotossici. Se assorbito, è rapidamente eliminato dal sangue, nel quale si lega alle proteine, e successivamente viene concentrato nel fegato. La più alta concentrazione nel corpo umano si trova nel fegato, nei reni e nelle ghiandole endocrine; se inalato in quantità eccessiva, però, può causare effetti dannosi ai polmoni con possibile accumulo nel cervello, il quale solitamente ne contiene solo

una minima parte. Il manganese riesce anche a penetrare la barriera della placenta trasferendosi poi nel latte materno.

## Nickel

Il nickel è un metallo di colore bianco-argento, malleabile, che presenta stati di ossidazione 0, +1, +2, +3. Con un peso atomico di 58,71, un numero atomico di 28 e una densità di 8,9, l'elemento fonde a 1453 °C e bolle a 2732 °C. I composti di maggiore interesse sono rappresentati da nichel ossido, idrossido, solfuro, solfato e cloruro. Il nickel carbonile è un composto incolore, volatile, che bolle a 43 °C e si decompone a temperature superiori a 50 °C. Il metallo si ritrova nei minerali sotto forma di solfuro di nickel e ferro mescolato con pirrotite e talora calcopirite (pirrotine nichelifere), solfuri di ferro contenenti l'arseniuro di nickel (niccolite) e silicato idrato di magnesio e nichel (garnierite).

Nell'acqua di mare i livelli di questo elemento sono molto bassi, generalmente compresi tra 0,1 e 0,5 µg/L. Nell'acqua potabile (NAS. *Nickel*. Washington, DC: National Research Council, National Academy of Science; 1975) circa il 97% dei campioni esaminati presentava una concentrazione <20 µg/L e circa l'80% una concentrazione <10 µg/L. In condizioni normali, solo in casi eccezionali sono stati riscontrati livelli di metallo >75 µg/L. Tuttavia, valori >200 µg/L sono stati osservati nelle acque potabili di zone minerarie. È comunque ragionevole affermare che l'acqua potabile contribuisce con meno di 10 µg alla assunzione giornaliera di nickel. Nei suoli, le concentrazioni dell'elemento possono variare ampiamente da 3 a 1000 mg/kg in dipendenza del contenuto minerale dello strato superficiale del terreno. L'assunzione di nickel con la dieta risulta quanto mai scarsa; concentrazioni variabili tra 0 e 2,59 µg/g sono state osservate per alcuni vegetali e tra 0,3-1,7 µg/g per alcuni organismi marini.

Per molte specie animali il nickel è considerato un elemento essenziale, mentre per l'uomo il carattere di essenzialità non è stato ancora dimostrato. Il nickel e i suoi composti sono sensibilizzanti e le dermatiti da contatto dovute a questo elemento sono molto comuni nella popolazione generale e nei lavoratori esposti, inoltre, una forma di asma è stata attribuita alla sensibilizzazione indotta da nickel come reazione polmonare. L'assorbimento del nickel inalato dipende dalla solubilità dei suoi composti: l'ossido per esempio, presenta una scarsa solubilità e viene trattenuto nei polmoni. I composti inorganici del nickel sono assorbiti generalmente fino al 10% nel tratto gastrointestinale. L'albumina è la proteina responsabile del suo trasporto nell'organismo umano come in quello animale; la maggior parte del nickel si ritrova nel sangue, nei muscoli, nel grasso, nelle ossa e nei tessuti connettivali; altri organi di accumulo sono il fegato e i reni. Una esposizione eccessiva ai composti del nickel può causare una varietà di effetti locali, ma l'unico composto che è in grado di provocare effetti sistemici nell'uomo è il nickel carbonile (Ni(CO)<sub>4</sub>). Questo composto, altamente tossico per gli organismi, viene assorbito rapidamente per via polmonare e successivamente decomposto in monossido di carbonio, il quale si lega all'emoglobina, mentre il nickel viene ossidato ed escreto attraverso i reni.

## Piombo

L'elemento, che si colloca nel gruppo IVa del sistema periodico, ha un peso atomico di 207,19 e un numero atomico di 82. Il metallo, di colore argento bluastrò, ha una densità di 11,34, fonde a 327,5 °C e bolle a 1749 °C. Gli stati di ossidazione permessi sono 0, +2 e +4. I sali di Pb(II), gli ossidi e il solfuro non sono solubili in acqua, con l'eccezione dell'acetato, del clorato e, per alcuni aspetti, anche del cloruro. Il piombo tetrametile e tetraetile sono i composti

organici più importanti, a causa del loro ampio impiego come antidetonanti nelle benzine. Nei minerali più importanti è presente come solfuro (galena,  $PbS_2$ ), carbonato (cerrusite,  $PbCO_3$ ) e solfato (anglesite,  $PbSO_4$ ).

Le determinazioni di piombo nell'acqua piovana effettuate su campioni provenienti da 32 zone rurali degli USA (vedi approfondimenti in: Friberg L, Norberg GF, Vonk VB. *Handbook on the toxicology of metals*. Vol 2. Amsterdam: Elsevier; 1986) hanno mostrato un contenuto medio di 34  $\mu g/L$  e un valore massimo di 300  $\mu g/L$ . In aree urbane ad intenso traffico, la concentrazione di piombo nell'acqua piovana può raggiungere i 500  $\mu g/L$ . Nell'acqua di rete, il valore non eccede normalmente 50  $\mu g/L$ , mentre in acque fresche superficiali la concentrazione è <100  $\mu g/L$ .

Il piombo è un elemento molto diffuso nella litosfera, è facilmente estraibile dai suoli ed è quindi rilevabile in tutti i costituenti delle piante. La naturale concentrazione di piombo nei suoli è compresa nell'intervallo 2-200 mg/kg (valore medio 16 mg/kg), ma le variazioni possono essere considerevoli specialmente per quanto riguarda quei terreni che si trovano nelle vicinanze di aree industrializzate o ad intenso traffico stradale. Per questo motivo, nelle regioni altamente industrializzate o dove è presente un'elevata presenza di piombo, per cause naturali, sono riscontrabili nelle piante livelli anche 10-50 volte superiori di quelli che normalmente si rilevano in zone diverse; da ciò, si evince che i vegetali non sono dei reali accumulatori di questo elemento. Alcuni studi hanno dimostrato che il piombo assorbito dal suolo viene confinato in misura maggiore nelle radici (fatta eccezione per poche piante erbacee), una piccola parte si accumula nelle foglie e i germogli, mentre una frazione ancora inferiore raggiunge gli animali attraverso il foraggio. L'assunzione da parte degli animali può essere modificata da due ulteriori fattori che ne variano fortemente la disponibilità, ossia, il deposito di inquinanti come particolato atmosferico sulle parti esterne dei vegetali e i periodi di inattività o di crescita attiva degli stessi dovuti alle variazioni stagionali.

Circa il 10% del piombo ingerito viene assorbito nel tratto gastrointestinale; questa frazione può essere più elevata nei neonati e nei bambini e in certe situazioni di deficienza nutrizionale. Il piombo assorbito dall'organismo umano viene trasportato dal sangue legato agli eritrociti, gradualmente distribuito nei tessuti e quindi depositato nei compartimenti di accumulo, essenzialmente nelle ossa. Infatti, nei soggetti esposti a bassi livelli, circa il 90% del carico totale di piombo nel corpo umano si trova nelle ossa. Altri siti di accumulo di questo elemento sono il fegato, i reni, la corteccia cerebrale e il midollo. Il risultato dell'accumulo di piombo nel corpo umano durante un certo periodo di tempo può causare sia effetti acuti che cronici, che risultano correlati ai sistemi: nervoso, gastrointestinale, renale ed ematopoietico. Un tipico esempio di effetto cronico sul sistema ematopoietico è l'anemia micro o normocitica, ma non macrocitica, causata da un effetto combinato dell'inibizione della sintesi dell'emoglobina e dell'accorciamento della vita degli eritrociti.

## Rame

Con un peso atomico di 63,54, un numero atomico di 29 e una densità di 8,9, il rame fonde a 1083,4 °C e bolle a 2595 °C. È un metallo duttile e malleabile, di colore rossastro, che presenta gli stati di ossidazione 0, +1 e +2.

L'elemento è relativamente diffuso in natura, spesso combinato con altri metalli (piombo), ma si ritrova anche allo stato elementare. È presente nei minerali quali solfato misto di rame e ferro (calcopirite e bornite,  $CuFeS_2$  e  $Cu_5FeS_4$ ), carbonato basico (azzurrite,  $Cu_2(CO_3)_2 \cdot Cu(OH)_2$ ), carbonato (malachite,  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ), solfoantimonuro di rame e altri metalli (tetraedrite,  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ ), silicato (crisocolla), ossido (cuprite,  $Cu_2O$ ). Gli stati di

ossidazione in cui generalmente si trova sono Cu (I) e Cu (II) e i cambiamenti tra uno stato e l'altro sono reversibili.

Nell'acqua di mare, molti studi indicano per il rame concentrazioni variabili tra 1 e 5 µg/L; in alcuni fiumi americani sono state osservati livelli variabili tra 0,83 e 105 µg/L (mediana 5,3). Nell'acqua potabile, le ampie variazioni di concentrazioni osservate (da pochi µg/L a circa 1 mg/L) dipendono dalla natura dell'acqua stessa, ovvero dalla durezza e dal pH, nonché dal tipo di captazioni utilizzate. Comunque, dai valori a disposizione, si può affermare che l'acqua contribuisce sensibilmente alla assunzione giornaliera di rame con la dieta. Nel suolo, le concentrazioni del metallo possono variare da 2 a 10 mg/kg p.s. Livelli di 10-570 ng/m<sup>3</sup> sono stati osservati nell'aria, con i picchi più elevati nelle aree urbane.

Il rame è un metallo essenziale ed è presente in tutto l'organismo umano. Il suo assorbimento è normalmente regolato da meccanismi omeostatici; infatti, attraverso il cibo, assorbiamo circa il 50% del rame ingerito, valutato in 2 mg/giorno. Esso riveste, inoltre, un ruolo importante in alcuni enzimi come la ferrossidasi e la citocromo ossidasi. La sua emivita biologica in un individuo sano è di circa quattro settimane. L'esposizione al rame è molto comune nell'industria metallurgica, ma non è stato documentato nessun effetto cronico dovuto ad esposizione. Il rame assorbito viene inizialmente legato all'albumina e parzialmente agli aminoacidi del plasma. L'equilibrio che si crea tra la frazione legata all'albumina nel sangue e la frazione nei tessuti è molto rapido; dall'albumina, la maggior parte del rame viene trasportata nel fegato, dove un eccesso determina uno stato patologico conosciuto come malattia di Wilson. Una minore quantità di rame si accumula nel midollo, nel cervello, nel cuore, nei reni e nei muscoli.

## Selenio

Il selenio appartiene al sottogruppo VIa del sistema periodico e possiede proprietà metalliche e non-metalliche. Il sottogruppo VIa comprende anche ossigeno, zolfo e tellurio, e spesso sono riportate le similitudini di questi ultimi due elementi con il selenio. Il suo peso atomico è di 78,96. In funzione di differenti stati allotropici, si presenta sotto forma grigia o metallica, oppure come polvere rossa amorfa o può anche avere forma vetrosa. Bolle a 685 °C e in presenza di aria forma selenio biossido, polvere cristallina bianca che, a contatto con acqua, forma acido selenoso.

Il selenio è un elemento raro e si trova in natura in piccola quantità pari a circa 0,1-0,01 ppm; è presente in moltissime specie di minerali e nei solfuri di alcuni metalli come argento, rame, piombo, mercurio e nichel. Si può trovare come impurezza nei solfuri di minerali di origine principalmente idrotermale; ciò è dovuto al fatto che il suo raggio ionico è simile a quello dello zolfo e quindi può facilmente sostituirlo nel reticolo cristallino dei solfuri. È presente per lo più nella pirite, blenda, galena e nella calcopirite; inoltre, è contenuto anche nella galenite, arsenopirite, molibdenite, bornite e sfarelite e nelle rocce di origine vulcanica. I fattori più importanti che controllano la distribuzione del selenio sulla crosta terrestre sono: l'attività vulcanica, gli agenti atmosferici, la precipitazione e l'assorbimento in minerali, la riduzione e l'ossidazione chimica e biologica e infine la combustione di carburanti fossili.

Il selenio è un elemento in traccia sia essenziale che tossico per l'uomo, in dipendenza dalla sua concentrazione. È stato dimostrato, infatti, che il selenio è un componente naturale dell'enzima glutatione perossidasi (GSH-px, enzima che protegge gli organismi contro il danno ossidativo) e di altre proteine.

Il livello di selenio nell'atmosfera nelle aree urbane varia da 0,1 a 10 ng/m<sup>3</sup>, una gran parte del quale è legato alle particelle sospese e alle polveri aerodisperse. La sua concentrazione nelle acque di superficie e sotterranee può variare moltissimo, da 0,06 a circa 400 µg/L e in alcuni casi anche 6000 µg/L. Il suo contenuto nelle acque di superficie è molto influenzato dal pH, alto

in acque acidule ( $\text{pH} < 3,0$ ) e in acque alcaline ( $\text{pH} > 7,5$ ). Se è presente il ferro, il selenio precipita come selenito basico di ferro insolubile a  $\text{pH}$  compresi fra 6,3 e 6,7, a  $\text{pH} = 8$  il selenito può essere ossidato a seleniati solubili aumentandone la sua concentrazione fino a 10-400  $\mu\text{g/L}$ . Nei suoli alcalini ( $\text{pH} > 7,5$ ) il selenio è presente come seleniato solubile in acqua e disponibile per le piante, mentre nei suoli acidi è solitamente legato con il ferro nel suo composto poco solubile. Alcune piante possono essere chiamate indicatori primari di selenio per la loro abilità nell'accumulare questo elemento.

Molti composti di selenio sono tossici e capaci di uccidere gli animali da laboratorio in singole piccole dosi, come 1,5-6  $\text{mg/kg}$ . In combinazione con altri elementi, però, il selenio può impedire o alleviare gli effetti tossici derivanti dall'avvelenamento da arsenico, cadmio, mercurio, platino e argento. I composti solubili in acqua possono essere efficientemente assorbiti dall'intestino, inoltre, sia i composti solubili che quelli insolubili, se inalati, sono trattenuti dai polmoni e possono provocare una intossicazione acuta. Se il selenio viene assorbito in eccesso si distribuisce rapidamente nei principali organi del corpo umano, anche se molti dei suoi composti sono biotrasformati nel fegato ed escreti come metaboliti. Oltre al sistema nervoso centrale, gli organi bersaglio sono il fegato, il cuore e i polmoni.

## Vanadio

Elemento del gruppo Vb, il vanadio è un metallo particolarmente resistente alla corrosione avente peso atomico 50,94 e numero atomico 23, con una densità pari a 6,11 a 18,1 °C. Il suo punto di fusione è di  $1910 \pm 10$  °C e il punto di ebollizione 3420 °C.

Esistono molti minerali di vanadio, tra i quali la carnotite ( $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), la vanadinite ( $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ ) e la patronite ( $\text{VS}_4$ ). Le emissioni di vanadio nell'ambiente sono per la maggior parte associate a sorgenti industriali, specialmente raffinerie e impianti che utilizzano olii combustibili ricchi di elemento. Queste sorgenti possono rilasciare apprezzabili quantità di metallo e incrementare i livelli naturali di background che sono generalmente riconducibili alla erosione delle rocce e al leaching dei sedimenti. La concentrazione nelle acque varia ampiamente in dipendenza dalle aree geografiche, da circa 0,2 a più di 100  $\mu\text{g/L}$ ; nei suoli, i livelli possono essere tra 5 e 140  $\text{mg/kg}$ , alcuni tipi di carbone possono contenere fino al 1% di vanadio.

Il vanadio è ingerito attraverso la dieta principalmente come  $\text{VO}^{2+}$  (vanadile,  $\text{V}^{4+}$ ) o come  $\text{HVO}_4^{2-}$  (vanadato); la maggior parte è trasferita nello stomaco come  $\text{VO}^{2+}$  e quindi escreta con le feci. L'assorbimento gastrointestinale è scarso e non eccede l'1-2% della quota ingerita. Una volta assorbito, il vanadio è trasportato nel siero principalmente legato alla transferrina e distribuito in tutti i tessuti.

Sono stati descritti sia effetti acuti che cronici per l'esposizione occupazionale al vanadio pentavalente ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) e ad altri suoi composti. L'inalazione è la via principale di esposizione per i lavoratori, sui quali sono stati riscontrati una serie di effetti tossici locali, mentre per la popolazione l'esposizione attraverso l'aria o il cibo è bassa. L'assorbimento dai polmoni è funzione della dimensione delle particelle e della solubilità dei composti.

## Zinco

Lo zinco ha un peso atomico di 65,4 e un numero atomico di 30, con una densità pari a 17. Si presenta come un metallo cristallino bianco-bluastro, con un punto di fusione di 420 °C e un punto di ebollizione di 907 °C. È un metallo relativamente morbido con tendenza a reagire con composti inorganici quali ossidi, solfati e fosfati.

Nonostante la sua distribuzione globale terrestre sia relativamente bassa, lo zinco è ben conosciuto per la locale presenza in alte concentrazioni ed è facilmente isolabile dai suoi minerali presenti come solfuri (blenda o sfarelite,  $ZnS$ ), come carbonato (smithsonite,  $ZnCO_3$ ), ossido, silicato (willemite,  $Zn_2SiO_4$ ) e silicato idrato (emimorfite o calamina,  $Zn_4[(OH)_2Si_2O_7] \cdot nH_2O$ ). L'elemento è relativamente mobile e il processo è facilmente descrivibile in termini di singoli step chimici: il solfuro è ossidato a solfato e il concomitante aumento in solubilità del composto ne accelera il percolamento dalle rocce; lo zinco, così in soluzione, è conseguentemente riprecipitato principalmente come carbonato e poi decomposto in ossido. Nei suoli altamente organici o calcarei lo ione metallico è immobilizzato dalla formazione di complessi e quindi precipitato.

Nella crosta terrestre la concentrazione di zinco risulta di circa 40 mg/kg, mentre nei suoli si osservano livelli variabili tra 10 e 300 mg/kg p.s. Contaminazioni locali, derivanti spesso dalla presenza di fonderie, possono elevare questi valori di un fattore pari a 50. Nell'acqua di mare e nelle acque naturali la concentrazione del metallo varia tra 1 e 10  $\mu g/L$ ; le acque potabili presentano generalmente livelli paragonabili, ma un potenziale aumento è strettamente legato all'uso di captazioni in zinco. Nell'aria, la concentrazione è di norma molto bassa ( $<1 \mu g/m^3$ ), con valori più elevati nelle aree urbane.

Per le piante, specialmente per quelle ad alto fusto, lo zinco rappresenta un fattore di crescita e il suo accumulo può modificare il ciclo biogeochimico dell'elemento; per esempio, la polvere di carbone può contenere fino a 10.000  $\mu g/g$  di zinco, ovvero quasi 100 volte il suo livello medio nelle rocce e nei suoli.

Lo zinco, in qualità di micro-nutriente, svolge l'importante funzione biochimica di potenziatore di molti enzimi. Elevate concentrazioni di zinco sono state trovate nella prostata, ossa, muscoli e fegato. L'emivita biologica dello zinco ritenuto ( $^{65}Zn$ ) nell'uomo è dell'ordine di un anno. Il suo contenuto medio giornaliero nella dieta della popolazione è di 20 mg, di cui solo la metà viene assorbito dall'organismo.

# STUDIO SPERIMENTALE NEL CENTRO MINERARIO DI BACCU LOCCI

## Materiali e metodi

### Selezione del territorio e campionamento

Nella zona di campionamento del centro minerario di Baccu Locci, che si estende per circa 23 km<sup>2</sup>, è stata tracciata una griglia a celle quadrate con lato di 500 m, ognuna delle quali individua un'area di campionamento indicata in Appendice A (Figura A1). Nella Figura A2 è riportato, in maniera schematica, il fenomeno di esondazione periodica a cui è sottoposta la zona. La scelta finale del punto di campionamento è stata effettuata dagli operatori in loco valutando volta per volta le diverse asperità morfologiche e le specie vegetative della zona.

La campagna di campionamento è stata condotta con l'ausilio di un navigatore satellitare GPS a 12 canali (Garmin modello ETrex), mediante il quale sono stati memorizzati i dati di latitudine e longitudine dei siti di prelievo. In particolare, questo strumento è in grado di fornire l'errore nella determinazione del punto di campionamento, che durante tale fase è risultato essere sempre compreso tra 3 e 7 m. Tale approssimazione diventa trascurabile sulla cartografia con un più piccolo indice di scala (1:10.000), utilizzato peraltro in questo lavoro. I dati memorizzati dalla strumentazione sono stati trasferiti su PC e riportati sul supporto cartografico digitale in uso mediante appositi software (GPSU 4,04, Autocad LT 2000). I dati cartografici sono riferiti alla quadrettatura chilometrica UTM con datum ED50.

Nell'area considerata, sono stati campionati:

- a) n. 60 campioni di terreno, rispettivamente 51 all'interno della griglia e 9 all'esterno presi come riferimento. I campioni sono stati prelevati individuando, all'interno delle celle, un quadrato di circa 30x30 cm<sup>2</sup> e campionando fino alla profondità di circa 20 cm.
- b) n. 16 campioni di sedimento fluviale.
- c) n. 32 campioni di acqua, suddivisi in acqua di fiume (n. 17), acqua di pozzo (n. 11) e acqua di sorgente intubata (n. 4) all'interno di aziende agricole.
- d) n. 39 campioni di vegetali così suddivisi:

– Avena	n. 1	fuori griglia (FG)
– Arancia (polpa)	n. 3	celle B15, C10, C18
– Asparago	n. 1	cella C14
– Asfodelo	n. 1	cella D8
– Bietola	n. 3	celle B15, C20, D20
– Bietola selvatica	n. 1	cella E18
– Carrube	n. 3	celle C6, C7, C14
– Cicoria	n. 1	celle D12, D13
– Corbezzolo	n. 2	celle D3, E3
– Fico d'India	n. 1	cella D13
– Finocchio selvatico	n. 1	cella D13
– Foraggio	n. 4	cella C19, D18, n. 2 FG
– Fungo	n. 3	celle C11, C14, E18
– Ghianda	n. 4	celle C7, D1, E3, E5
– Limone (polpa)	n. 1	cella C19
– Limone (buccia)	n. 1	cella C19

- Mandarancia (polpa) n. 1 cella C10
- Mirto n. 3 celle B9, C10, D9
- Muschio n. 1 cella E3
- Orzo n. 1 FG
- Pera selvatica n. 1 cella C14

E stata inoltre prelevata una serie di campioni all'interno di aziende agricole sulla quale, però, è stata effettuata unicamente la determinazione dell'arsenico:

- Acqua potabile n. 5 celle B17, C12, E15, F1
- Foraggio n. 6 celle B17, B18, E15
- Formaggio n. 2 celle C12
- Fegato di caprini n. 3 cella F1
- Fegato di cinghiale n. 4
- Fegato di ovini n. 1
- Latte n. 7 celle B17, B18, C12, E15, F1
- Mangime per animali n. 1 cella E15
- Miele di corbezzolo n. 1
- Muggine n. 4
- Rene di caprini n. 1 cella C12

## Determinazione dei metalli

### Apparecchiature

La determinazione dei metalli è stata effettuata mediante uno Spettrometro ad Emissione Atomica al Plasma Accoppiato Induttivamente con torcia assiale (ICP-AES, Thermo Jarrell ASH Corporation, modello IRIS Adv Ap EWR, Thermo OPTEK, Rodano, Milano, Italia). Sono stati all'uopo utilizzati un nebulizzatore ad ultrasuoni per l'analisi delle acque (modello U-5000 AT, CETAC Technologies Inc., Omaha, NB, USA) e un nebulizzatore concentrico in vetro tipo Meinhard ad alta efficienza, con camera di premiscelazione in vetro di tipo ciclonico per l'analisi dei campioni dei terreni e dei vegetali mineralizzati. La dissoluzione dei campioni è stata condotta con un mineralizzatore a microonde (modello Mars 5, CEM Corporation, Matthews, NC, USA).

I parametri strumentali della strumentazione ICP-AES utilizzati possono essere così riassunti:

- Flussi: aerosol nebulizzatore, 22 (acque) e 28 PSI (terreni), gas ausiliario 0,5 mL/min;
- Flusso pompa peristaltica: 100 (acque) e 120 rpm (vegetali e terreni);
- Autocampionatore (TJA300 UNICAM, con software Thermo SPEC-CID);
- Potenza plasma: 950 watt;
- Fenditura ingresso 53 microns;
- Generatore RF, versione 40.68 Mhz del tipo "crystall controlled";
- Sistema ottico: spettrografo di tipo ECHELLE a dispersione bidimensionale (prisma/reticolo), lunghezza focale 0,38 m, ordine di rifrazione da 30° a 130°, angolo di "blaze" 63,5°;
- Rivelatore bidimensionale allo stato solido 512x512 pixel campo spettrale 165-800 nm termostato (38 ±0,01 °C) e flussato con gas inerte Azoto.

## Materiali e reagenti

- *Calibranti*: soluzioni standard per ICP (ICP Multielement Standard VI, Merck, Darmstadt, Germania).
- *Reagenti suprapur*: HNO<sub>3</sub> al 65%, HCl al 30% (Merck, Darmstadt, Germania), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 %, 110 Vol (Merck, Darmstadt, Germania).
- H<sub>2</sub>O bidistillata ad alto grado di purezza, conducibilità <0,1 µS/cm (Bidistillatore BICASA BE-119).
- *Materiali di riferimento certificati*: Reference Material Quality Control (QC) Loam SOIL A (per i terreni), BCR Trace Elements in Lichen, serie n. 136 (per i vegetali).
- *Tensioattivo*: neutro Ausilab 101 (Carlo Erba, Rodano, Milano, Italia).
- Contenitori sterili in polistirene da 125/250/500 mL a bocca larga (tipo Falcon).
- Sacchetti in polietilene per alimenti.
- Vetreria di classe A (BLAU BRAND vetro Duran).
- Setacci in acciaio inox.

## Procedura di decontaminazione

Tutta la vetreria e l'attrezzatura utilizzata è stata decontaminata lasciandola a bagno per 24 h con una soluzione al 5% di tensioattivo neutro. La rimozione dei residui di tensioattivo è stata assicurata dai lavaggi con acqua deionizzata, seguiti poi da un bagno in acido nitrico 10% per altre 24 h, ulteriori risciacqui con acqua deionizzata e infine un ultimo lavaggio con acqua bidistillata.

## Trattamento e analisi dei campioni

### Acque

I campioni di acqua prelevati nei contenitori sterili in polietilene da 250/500 mL sono stati acidificati allo 0,5% con acido nitrico e analizzati direttamente con lo spettrometro ad emissione atomica. La calibrazione è stata effettuata a partire dallo standard multielementare (Multielement Standard VI, STDVI) diluito 1:100 con acqua bidistillata, ottenendo le concentrazioni degli elementi come indicato nella Tabella 1.

Tabella1. Concentrazione degli elementi per la calibrazione

Elemento	Lunghezza d'onda (nm)	Standard (µg/L)	QC (µg/L)
Al	396,152	100	100
As	189,042	1000	1000
Ba	455,403	100	100
Be	234,861	100	100
Cd	214,438	100	100
Co	228,616	100	100
Cr	205,552	100	100
Cu	324,754	100	100
Fe	259,940	1000	1000
Li	670,784	100	100
Mn	257,610	100	100
Ni	231,604	100	100
Pb	220,353	100	100
Se	196,090	1000	1000
Sr	421,552	100	100
V	292,400	100	100
Zn	213,856	1000	1000

La taratura dello strumento è stata effettuata leggendo in conteggi un'altra soluzione di STDIV di QC preparata nelle stesse condizioni dello standard; la lettura e il risultato del QC sono espressi direttamente in concentrazione e i valori vengono accettati o rifiutati facendo riferimento ad una tabella (QC Table) che prevede la ricalibrazione di tutta la curva, anche quando uno solo degli elementi determinati risulti avere una variazione del 10% del valore impostato.

## Terreni

Il materiale prelevato è stato conservato in buste di polietilene per alimenti. L'aliquota media è stata costituita omogeneizzando il campione in laboratorio, mediante il metodo della quartatura progressiva; sono state, infatti, scelte diverse aliquote fino a costituire circa 1 kg di materiale. Successivamente, il terreno così ottenuto è stato seccato all'aria e setacciato a 2 mm.

Per la disgregazione dei campioni sono stati pesati 0,5 g di terreno in contenitori di teflon da 120 mL, precedentemente decontaminati, a cui sono stati aggiunti 7,5 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato e 5 mL di HCl concentrato, coperti poi con un vetrino di orologio e lasciati a contatto con i reattivi per una notte sotto cappa. La mineralizzazione in forno a microonde è stata condotta seguendo lo schema descritto nella Tabella 2.

**Tabella 2. Programma per la mineralizzazione del terreno in forno a microonde**

Step	Tempo (min)	Potenza (% di 600 W)
1	5	25
2	10	40
3	10	50
4	15	0
<b>Aggiunta di 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>		
5	2	25
6	5	40
7	5	50

Dopo un adeguato raffreddamento, i contenitori senza il tappo sono stati collocati su una piastra riscaldata a 120 °C per circa 2 h allo scopo di eliminare completamente i vapori di ipoazotide. Infine, le soluzioni così ottenute sono state filtrate con filtro Watman 40 medium (Ø 125 mm) e portate a volume con acqua bidistillata in matracci decontaminati da 50 mL.

La calibrazione e il controllo della taratura dello strumento è stata effettuata a partire dallo standard multielementare (STDVI), questa volta diluito 1:10 con acqua bidistillata, utilizzando gli stessi elementi e le stesse lunghezze d'onda scelte per l'analisi delle acque.

## Vegetali

I campioni dei vegetali sono stati prelevati, dove è stato possibile, all'interno delle celle e prima di essere analizzati sono stati sminuzzati e omogeneizzati.

Per la digestione dei vegetali 2,5 g di materiale sono stati pesati nei contenitori in teflon da 120 mL e quindi addizionati con 10 mL di HNO<sub>3</sub> al 65% e 2,5 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Successivamente, i contenitori contenenti i campioni acidificati sono stati coperti con un vetrino di orologio e lasciati sotto cappa per 30 min. La mineralizzazione definitiva in unità a microonde è stata eseguita come descritto in Tabella 3.

**Tabella 3. Programma per la mineralizzazione definitiva di vegetali in unità a microonde**

Step	Tempo (min)	Potenza (% di 600 W)
1	5	25
2	10	40
3	10	50

I contenitori raffreddati sono stati collocati su una piastra riscaldata a 120 °C per circa 2 h, fino ad eliminazione completa dei vapori di ipoazotide. Infine, le soluzioni digerite sono state filtrate e portate a volume con acqua bidistillata in matracci da 25 mL.

La calibrazione e il controllo della taratura dello strumento è stata condotta, a partire dallo standard multielementare (STDVI), nelle medesime condizioni descritte in precedenza per i terreni.

## Determinazione del pH nelle acque

### Principio del metodo

Il pH di una soluzione, definito dalla relazione:  $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$ , (dove  $a_{\text{H}^+}$ , è l'attività degli ioni idrogeno) viene determinato per via potenziometrica utilizzando, come sensore, un elettrodo a vetro combinato con opportuno elettrodo di riferimento. Nel metodo elettrochimico adottato, il valore del pH viene ricavato dalla misura della tensione elettrica (in Volt) della pila, costituita da un elettrodo di riferimento (a calomelano in KCl 3,5 M o soluzione satura) e un elettrodo a vetro, sensore del pH. La “giunzione salina” tra i due è la soluzione di KCl alla stessa concentrazione di quella presente nell’elettrodo a calomelano, confinata in un setto poroso di vetro o porcellana o altro materiale (ponte salino). Il valore da determinare viene ottenuto dopo aver effettuato una operazione di taratura con due soluzioni tampone a pH noto, portate alla stessa temperatura del campione.

### Campo di applicazione

Il metodo è applicabile a campioni di acque naturali e di scarico nel campo di pH 1÷13, con un elettrodo a basso errore alcalino che copre le esigenze pratiche di applicazione nel controllo di un’acqua.

La risposta dell’elettrodo a vetro in misure non continue non è in genere influenzata dalla presenza di sistemi redox, di sostanze colorate e dalla torbidità della soluzione. Condizionando correttamente l’elettrodo nei riguardi della temperatura e della composizione del campione, la risposta strumentale è rapida e costante. Possono essere tuttavia causa di errore:

- la presenza nel campione di sostanze in sospensione, come olii, grassi e colloidali, in quantità tali da ricoprire la superficie dell’elettrodo a vetro;
- la presenza di solidi sospesi o ioni in soluzione, che con il  $\text{K}^+$  o il  $\text{Cl}^-$  del liquido di giunzione diano luogo alla formazione di sali insolubili, in quantità tali da impedire la formazione di una superficie di contatto riproducibile tra la soluzione in esame e l’elettrodo di riferimento. Tutti questi fenomeni sono evidenziati da larghe fluttuazioni, del tutto occasionali, del dato strumentale. In casi del genere può rendersi necessaria una

cauta filtrazione o l'immissione, tra elettrodo combinato e il campione, di materiale inerte (ad esempio sabbia);

- le notevoli difficoltà nelle misurazioni, effettuate su campo con pHmetro portatile, che si possono avere se non si dispone di una efficiente schermatura dell'elettrodo a vetro e del suo cavo. In tal caso, è opportuno tenere lontano dal dispositivo di misura oggetti facilmente elettrizzabili, come ad esempio lana e fibre sintetiche.

## **Campionamento e conservazione del campione**

La condizione ottimale di misura si realizza dirottando dal bacino idrico da analizzare un piccolo flusso di acqua che entri nella cella e lambisca l'elettrodo a vetro con soluzione sempre fresca, fuoriuscendo da un troppo pieno. Si possono così evitare scambi con l'atmosfera, agitazione del campione nel recipiente di misura, ecc. E però, di norma, più che sufficiente effettuare la misura all'atto del prelievo sul campione tal quale annotando la temperatura originale secondo le indicazioni riportate nel procedimento originale (a  $\pm 2$  °C) del campione. Quest'ultima precauzione deve essere adottata per campioni per i quali sia necessaria una misura a livello della seconda cifra decimale.

Processi fermentativi conseguenti ad una conservazione troppo lunga del campione prima della misura possono portare a risultati errati.

## **Apparecchiature**

- pHmetro "Microprocessor pH Meter pH 96 - WTW, Germany
- Elettrodo pH Sentix Tx 20 - WTW, Germany
- Elettrodo pH Sentix 61 pH combination - WTW, Germany
- Sonda temperatura TFK 150-4 - WTW, Germany

## **Materiali e reagenti**

- H<sub>2</sub>O bidistillata ad alto grado di purezza (conducibilità <0,1  $\mu$ S/cm)
- Soluzione tampone pH  $4 \pm 0.02$  a 20 °C RPE - Carlo Erba Italia (soluz. rossa)
- Soluzione tampone pH  $7 \pm 0.02$  a 20 °C RPE - Carlo Erba Italia (soluz. gialla)
- KCl 3 Molare - WTW, Germany

## **Procedimento**

La misura del pH di una soluzione viene effettuata attraverso la seguente serie di operazioni:

- predisporre lo strumento per la misura secondo le istruzioni della casa costruttrice. Se lo strumento ha un dispositivo per la correzione automatica della temperatura, immergere la corrispondente sonda resistiva nella soluzione di cui si vuol misurare il pH, agire sul dispositivo per la correzione ed effettuare la misura. Questa operazione deve essere ripetuta per tutte le soluzioni tampone necessarie alla costruzione della curva di taratura o alla predisposizione dello strumento per la misura di tamponi incogniti;
- pulire la membrana dell'elettrodo con carta da filtro per leggero strofinio. Controllare che il liquido di giunzione dell'elettrodo combinato sia al livello previsto e, se necessario, rimboccare con soluzione di riserva. Immergere l'elettrodo nella soluzione di misura

dopo averlo brevemente lavato con acqua e con detta soluzione. Attendere qualche minuto sino a raggiungimento dell'equilibrio termico;

- se si ricorre all'agitazione meccanica della soluzione, agitare per 30 secondi blandamente e misurare dopo un'attesa di altri 30 secondi circa (tra misura realizzata in quiete o sotto agitazione possono verificarsi scostamenti in parte attribuibili ad una situazione di non riproducibilità del potenziale di giunzione liquida sotto agitazione);
- se l'elettrodo è stato conservato a lungo non immerso nella soluzione salina di giunzione, occorre condizionarlo con acqua per almeno due ore.

Eccezione fatta per la correzione automatica o manuale della temperatura, si potrebbero lasciare sempre bloccate le manopole di "asimmetria" o di correzione di pH o correzione di pendenza ecc., utilizzando per ogni temperatura diagrammi di taratura ottenuti con soluzioni tampone di riferimento. In genere, se l'elettrodo combinato è correttamente conservato e non soggetto ad elevati sbalzi di temperatura, un diagramma di taratura, con i limiti di accuratezza accertati, può rimanere valido per dei mesi.

## Misura

La misura del valore del pH nei campioni di acqua è stata effettuata sul campo dopo aver tarato il pHmetro e condizionato l'elettrodo e la cella di misura secondo le modalità descritte in precedenza

## Decontaminazione

Tutta la vetreria e l'attrezzatura utilizzata viene lasciata a bagno per 24 ore con una soluzione al 5% di tensioattivo neutro, risciacquata con acqua deionizzata e risciacquata con acqua bidistillata come ultimo risciacquo.

## Determinazione del potenziale redox nelle acque

Il potenziale elettrolitico standard o potenziale standard redox può essere definito come il potenziale elettronico di una reazione (semireazione misurata rispetto all'elettrodo ad idrogeno standard, quando tutti i reagenti e i prodotti esistono ad attività unitaria). Dicesi potenziale redox, il potenziale assunto da un elettrodo indifferente (platino o argento) immerso in una soluzione contenente un sistema redox, (costituito da una forma ossidata e dalla corrispondente forma ridotta), rispetto ad un "elettrodo zero". Il potenziale redox è definito dalla formula di Nernst.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b [C]^c \dots}{[X]^x [Y]^y [Z]^z \dots}$$

dove  $E$  è il potenziale elettrodico, cioè la differenza di potenziale elettrico che si è instaurata fra il metallo e la soluzione che costituiscono il sistema elettrodico quando la reazione elettrodica ha raggiunto l'equilibrio,  $R$  è la costante universale dei gas,  $F$  è la costante di Faraday (la carica in Coulomb posseduta da una mole di elettroni),  $T$  è la temperatura assoluta e il termine logaritmico contiene le concentrazioni (rigorosamente: le attività) delle specie partecipanti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico: al numeratore compaiono le specie che stanno dalla parte della forma ossidata, al denominatore quelle che stanno dalla parte della

forma ridotta nella semireazione.  $E^\circ$  si chiama “potenziale standard” e dall’espressione su scritta si vede che rappresenta la differenza di potenziale fra metallo e soluzione quando la concentrazione di tutte le specie che partecipano alla semireazione è unitaria.  $E^\circ$  non dipende quindi dalla concentrazione, ma solo dalla particolare coppia redox considerata.

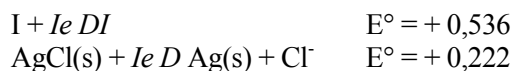
## Principio

Vale la pena di sottolineare che la legge di Nernst è una relazione termodinamica che vale esclusivamente in condizioni di equilibrio e quindi le concentrazioni che in essa compaiono devono essere quelle corrispondenti a una condizione di equilibrio. Normalmente nelle acque naturali e, a maggior ragione, in quelle inquinate, sono contemporaneamente presenti più sistemi redox; in tal caso, il potenziale redox assume il generico significato di un indice dello stato di ossidazione o riduzione della soluzione. Inoltre, poichè in molti sistemi redox interviene l’attività degli ioni idrogeno, è indispensabile dichiarare sempre nel certificato di analisi, oltre alla temperatura, anche il pH del campione d’acqua in esame. La determinazione del potenziale redox deve compiersi possibilmente al momento del prelievo del campione.

## Campo di applicazione

Questa misurazione si effettua immergendo nell’acqua un elettrodo combinato Ag/AgCl, possibilmente con cono smerigliato, e un elettrodo normale ad idrogeno in riferimento al quale si rileva il potenziale.

Elettrodo ad argento/argento cloruro: elettrodo di argento in una soluzione di cloruro di potassio saturata con argento cloruro (potenziale + 0,199 V a 25 °C):



## Interferenze e cause di errore

Se il campione contiene sostanze volatili ( $\text{H}_2\text{S}$ ) o comunque facilmente ossidabili, la misura va fatta immediatamente in assenza d’aria.

## Modalità di esecuzione

La misurazione del potenziale redox viene eseguita preferibilmente sul posto, prelevando campioni in profondità, (che può essere, ad esempio, una bottiglia di profondità, per i prelievi di acque lacustri), evitando qualunque agitazione che possa incrementare l’esposizione all’aria capace di modificare gli equilibri dei sistemi dei composti presenti.

## Espressione dei risultati

Il risultato si esprime come potenziale redox ( $E_h$ ) in mV, indicando la temperatura di esecuzione del saggio e il pH del campione.

## Apparecchiature

- pHmetro "Microprocessor pH Meter pH 96 - WTW, Germany
- Elettrodo combinato redox BluLine 31RX Schott - WTW, Germany
- Sonda temperatura TFK 150-4 - WTW, Germany

## Materiali e reagenti

- H<sub>2</sub>O bidistillata ad alto grado di purezza (conducibilità <0,1 µS/cm)
- Soluzione tampone redox 220 mV (pH) a 25 °C Metler Toledo 9881-WTW, Germany
- KCl 3 Molare - WTW, Germany

## Procedimento

La procedura utilizzata per la determinazione del potenziale redox è stata la seguente:

- predisporre lo strumento per la misura secondo le istruzioni della casa costruttrice;
- pulire la membrana dell'elettrodo con carta da filtro per leggero strofinio;
- controllare che il liquido di giunzione dell'elettrodo combinato sia al livello previsto e, se necessario, rimboccare con soluzione di riserva;
- immergere l'elettrodo nella soluzione di misura dopo averlo brevemente lavato con acqua e con detta soluzione; attendere qualche minuto sino a raggiungimento dell'equilibrio termico;
- utilizzare per il controllo dello *slope* dell'elettrodo la soluzione tampone di riferimento.

## Misura

La misura del valore del potenziale redox nei campioni di acqua è stata effettuata sul campo dopo aver tarato il pHmetro e condizionato l'elettrodo e la cella di misura secondo le modalità descritte in precedenza

## Decontaminazione

Tutta la vetreria e l'attrezzatura utilizzata viene lasciata a bagno per 24 ore con una soluzione al 5% di tensioattivo neutro Ausilab 101 Carlo Erba, risciacquata con acqua deionizzata. e risciacquata con acqua bidistillata come ultimo risciacquo.

## Determinazione di altri parametri

Tutti gli altri parametri sono stati determinati utilizzando i metodi riportati nel quaderno n. 100 del 1994 dell'IRSA (Istituto Ricerche sulle Acque)-CNR (Consiglio Nazionale delle Ricerche) "Metodi analitici per le acque" (Tabelle B8-B10).

## RISULTATI E DISCUSSIONE

### Terreni e sedimenti

Nella Appendice B (Tabelle B1-B3) sono mostrati i dati disaggregati ripartiti in campioni di terreno prelevati all'interno dell'area di campionamento, campioni di terreno prelevati all'esterno della griglia e campioni di sedimento fluviale.

Nelle Tabelle B4-B6 sono mostrati, per gli stessi dati, i risultati della statistica di base unitamente ai riferimenti normativi del DM 471 del 25 ottobre 1999 - tabelle A e B (terreni) e del DM 367 del 6 novembre 2003 - tabella 2 (sedimenti). Le Figure A3-A10 mostrano, per l'insieme terreni+sedimenti, l'andamento generale della distribuzione delle concentrazioni degli elementi studiati lungo l'intera l'area di prelevamento, a partire dalla uscita della galleria della miniera (celle E1, D1) fino al mare (celle E21, D21).

Relativamente ai campioni di terreno, prendendo in considerazione i valori di concentrazione limite accettabili nel suolo e nel sottosuolo per siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (riferimento tabella A del DM 471/1999), risulta che una parte degli elementi (Cr, Cu, Ni, Se, V) presenta (con l'eccezione di qualche sporadico sito) livelli di concentrazione inferiori a quelli indicati nel citato Decreto. Differente situazione si rileva per As, Cd, Pb, e Zn, presenti rispettivamente con il 96,1%, il 43,1%, il 21,6% e il 41,2% dei valori superiori ai limiti previsti.

Se viene, invece, considerata per il confronto la tabella B del DM 471/1999, relativa a siti ad uso commerciale e industriale, per i quali i valori accettabili sono sensibilmente più elevati, la situazione rimane critica unicamente per l'arsenico, con il 78,4% dei valori ancora fuori del limite massimo (50 mg/kg p.s.). In particolare, si rileva che n. 11 (21,6%) campioni risultano inferiori al limite fissato, n. 36 (70,6%) hanno concentrazioni comprese tra 50 e 500 mg/kg p.s. e n. 4 (7,8%) risultano superiori a 500 mg/kg p.s, con valori compresi tra 510 e 5200 mg/kg p.s.

Nelle Figure A11-A14 sono mostrate le distribuzioni delle concentrazioni di As, Cd, Pb e Zn nelle varie celle confrontate con i limiti normativi del DM 471/1999; le Figure A15-A18 mostrano, per gli stessi elementi, le curve di isoconcentrazione elaborate utilizzando il programma ISOMAP della Geo e Soft International. Si nota per As, Pb e Zn una accentuazione delle macchie di concentrazione in tre zone distinte lungo il percorso del fiume, in corrispondenza delle celle B5-7, C4-8, C13-16, D1-7, D11-16, E1-5. Questo andamento può essere posto in relazione, specie per le due zone a valle della miniera, con un allargamento dell'alveo del Rio Baccu Locci in quei punti, con conseguente riduzione della velocità dell'acqua e un aumento dei fenomeni di scambio di contaminanti con l'ambiente circostante, dove è peraltro evidente la presenza (cella C6 e circostanti) di mineralizzazioni non sfruttate contenute nelle rocce paleozoiche nelle discontinuità stratigrafiche o tettoniche in giacitura stratoide o filoniana. Inoltre, l'accentuazione delle concentrazioni può essere anche attribuibile a fenomeni esondazione cui la zona è periodicamente soggetta.

Per quanto riguarda i campioni di riferimento prelevati all'esterno della griglia di campionamento, tutte le concentrazioni degli elementi rientrano nei limiti della citata tabella B, mentre si nota per l'arsenico un certo numero di valori (55,5%) moderatamente più elevati dei limiti proposti nella tabella A, con concentrazioni comprese tra 21 e 31 mg/kg p.s. Questo aspetto, con molta probabilità, può essere posto in relazione al fondo naturale delle rocce dell'area circostante il sito minerario. Per questi campioni, sporadici valori fuori limite (n. 2) sono stati osservati anche per Cu e Zn. D'altronde, se si considerano i valori riportati in letteratura come "baseline" nel suolo (mg/kg p.s: As 5; Cd 0,3; Cr 80; Ni 20; Pb 17; Zn 70) le

concentrazioni medie dei campioni esaminati, mostrate in Tabella B2, rientrano nei livelli indicati o non se ne discostano in maniera eccessiva.

Per quanto riguarda i campioni di sedimenti fluviali (Tabella B3), non esistendo allo stato attuale riferimenti normativi specifici, una valutazione dei risultati ottenuti può essere fatta sia tenendo presente la tabella relativa a “Standard di qualità dei sedimenti di acque marino costiere, lagune e stagni costieri” riportata nel DM 367 - *Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose ai sensi dell'art. 3, comma 4 del DL.vo 152 dell'11/5/1999*, sia la tabella estratta dalla Relazione finale del CTN\_AIM (Centri Tematici Nazionali-Acque Interne e Marinocostiere) n. 20 Id OB 08.01 del dicembre 2001- *Elementi per la caratterizzazione chimico-fisica, biologica ed ecotossicologica dei parametri addizionali (DL.vo 152/1999) nella matrice acquosa, nel sedimento e nel biota*. Quest'ultima, per i metalli, fissa valori soglia unicamente per As, Cr, Cu, e Ni, che risultano sensibilmente inferiori a quelli indicati nel DM 367.

Tenendo presenti i valori degli standard di qualità del Decreto 367, che per i metalli fissa concentrazioni per As, Cd, Cr, Hg, Ni, e Pb, si evidenzia una generalizzata contaminazione, riferita principalmente ad As, Cd e Pb, con presenza di sporadici *spikes* di concentrazione per gli altri elementi studiati. Facendo riferimento alla tabella di aggiornamento del DL.vo 152/1999, anche Cr, Cu e Ni risultano spesso fuori dei limiti indicati.

Sui dati delle Tabelle B1, B2 e B3 opportunamente trasformati in logaritmi, sono state calcolate le relative matrici di correlazione. Una selezione delle correlazioni più significative è mostrata nella Tabella B7. Dal confronto delle tre situazioni è possibile vedere che nei campioni di terreno presi come riferimento sono presenti numerose correlazioni, alcune particolarmente significative, che non si riscontrano per i campioni di terreno contaminato o sono presenti in quest'ultimo con minore significatività. Questo aspetto fa supporre che l'apporto antropico di metalli abbia alterato il normale equilibrio tra gli elementi presenti come fondo naturale. L'ipotesi è rafforzata dalla osservazione di altre significative correlazioni che coinvolgono rame, piombo, zinco e cadmio, osservabili sia nel terreno contaminato che nei sedimenti fluviali, ma non nei campioni presi come riferimento. Da notare, nei sedimenti fluviali, la presenza di importanti correlazioni tra rame, cadmio e piombo con l'arsenico, a dimostrazione dell'impatto esercitato dai minerali provenienti dalla miniera su questo comparto.

## Analisi delle componenti principali

L'analisi delle componenti principali è un procedimento statistico utilizzato per ridurre il numero delle variabili in un set di dati, attraverso la combinazione lineare di quelle variabili che spiegano la maggior parte della variabilità del fenomeno studiato. L'analisi permette, tra l'altro, di rappresentare i dati in uno spazio ortogonale, evidenziare le correlazioni tra le variabili e visualizzare gli oggetti sfruttando tutte le variabili contemporaneamente.

Il grafico relativo ai *factor loadings* colloca ogni variabile originale nelle nuove componenti principali permettendo di valutare le relazioni dirette e inverse tra variabili, nonché il loro peso su ciascuna delle componenti.

Il grafico relativo agli *scores* colloca le celle di campionamento nello spazio definito dalle componenti principali, consentendo di evidenziare eventuali similitudini e/o dati anomali.

Per quanto riguarda i nostri dati, la variabile Se è stata esclusa dai calcoli in quanto sempre al di sotto del limite di rivelabilità, con l'eccezione della cella D5 dove è stata misurata una concentrazione di 3,9 mg/kg. Per i campioni di terreno al di fuori della griglia, anche la variabile Cd è stata esclusa dai calcoli in quanto non presentava varianza. Nel calcolo, è stata adottata la varianza massima normalizzata con il minimo autovalore 0 e un numero di fattori pari a 3.

1. Per i terreni fuori della griglia, le prime tre componenti spiegano circa il 94% del fenomeno con la seguente equazione:

$$Y = 0,41 PC1 + 0,27 PC2 + 0,26 PC3$$

dove PC1, PC2 e PC3 sono così rappresentate:

$$PC1 = 0,15 As - 0,93 Cr + 0,96 Cu + 0,26 Ni + 0,41 Pb - 0,15 V + 0,88 Zn$$

$$PC2 = 0,17 As - 0,10 Cr + 0,22 Cu + 0,93 Ni + 0,29 Pb - 0,87 V + 0,31 Zn$$

$$PC3 = 0,95 As - 0,20 Cr + 0,15 Cu + 0,10 Ni + 0,81 Pb - 0,33 V + 0,30 Zn$$

Nelle equazioni delle tre componenti si differenzia il comportamento delle variabili Cr e V che mantengono coefficienti di stesso segno negativo ma con peso generalmente diverso. Cu e Zn presentano coefficienti simili, soprattutto nelle prime due componenti, unitamente ad un alto coefficiente di correlazione (Tabella B7), che indica che le due variabili influenzano il fenomeno in maniera simile e uniforme.

Infatti, dall'esame del grafico dei *factor loadings* (Figura A19a) si può osservare come le variabili Zn e Cu si collochino nello spazio definito dai fattori in celle più vicine, analogamente ad As e Pb; tutte e quattro le variabili, poi, si collocano in uno spazio mutuamente vicino e più distante da quello delle variabili rimanenti. L'analisi dello *score plot* (Figura A19b) mostra similitudini fra le celle 1 e 7, 3 e 8, 5 e 9. Paragonando questo grafico con il suo corrispondente dei *loadings*, si può evidenziare il comportamento di alcune celle rispetto alle variabili originali. In questo caso si può vedere che le celle 1 e 7 sono caratterizzate dai più alti contenuti di As, Pb, Ni, e dai più bassi valori di V, come atteso dalla analogia tra la loro posizione spaziale e quella delle variabili menzionate nel grafico dei *factor loadings*. Analogamente, la cella 6 si differenzia dalle altre per gli elevati contenuti di Zn e Cu, mentre le celle 5 e 9 sono caratterizzate da bassi valori di As e Pb.

2. Per i terreni all'interno della griglia, le prime tre componenti spiegano il fenomeno con una percentuale minore (76%) rispetto ai precedenti, secondo la seguente equazione:

$$Y = 0,37 PC1 + 0,24 PC2 + 0,15 PC3$$

dove PC1, PC2 e PC3 sono così rappresentate :

$$PC1 = 0,19 As + 0,82 Cd - 0,08 Cr + 0,77 Cu + 0,34 Ni + 0,86 Pb + 0,16 V + 0,89 Zn$$

$$PC2 = 0,07 As + 0,23 Cd + 0,73 Cr + 0,22 Cu + 0,73 Ni - 0,19 Pb + 0,79 V + 0,22 Zn$$

$$PC3 = 0,94 As + 0,29 Cd + 0,02 Cr + 0,33 Cu + 0,29 Ni - 0,14 Pb + 0,00 V + 0,20 Zn$$

Le equazioni delle tre componenti presentano caratteristiche differenti rispetto a quelle dei terreni fuori griglia. In nessuna delle tre equazioni esistono variabili di segno negativo con coefficiente elevato. Alti valori di coefficienti, simili tra loro, si osservano nel primo componente fra Zn/Cd/Pb/Cu e nel secondo fra Cr e V.

Dall'esame del grafico dei *factor loadings* (Figura A20a) si può osservare un raggruppamento spaziale delle variabili Cd, Cu e Zn confermato dalle significative correlazioni di Tabella B7; il Pb, rispetto ai terreni fuori griglia, risulta distante da As, Cu e Zn. Nello spazio definito dai tre fattori, As, Cr, V ed Ni si collocano in celle relativamente distanti dalle altre variabili. Rispetto ai terreni fuori griglia, le variabili Cr e V sono posizionate in celle mutuamente più vicine.

Nel grafico degli *scores* (Figura A20b), si evidenzia un raggruppamento di celle caratterizzato da livelli intermedi di concentrazione dei vari elementi e posizionato in uno spazio relativamente ampio, in funzione della fluttuazione delle concentrazioni delle singole variabili. Da questo gruppo si distingue la cella C6 per gli elevati valori di As, Cd, Cu, Pb e Zn; la cella B5, invece, si sposta spazialmente, oltre che per l'alto contenuto di As, anche per

la concentrazione elevata di Ni e bassa di Pb. Dalla parte opposta, la cella E13 presenta i più bassi valori di concentrazione per quasi tutti gli elementi studiati. Altre, poi, si collocano nello spazio in funzione di particolari situazioni di concentrazione, ad es.: la cella E2 presenta un basso contenuto di As ma elevati valori di Pb e Zn; la cella B7 è caratterizzata da elevati valori di Cr e V; la cella D5 mostra elevati valori di As, Cd Pb e Zn.

3. Per i sedimenti, le prime tre componenti spiegano circa l' 86% del fenomeno con la seguente equazione:

$$Y = 0,48 PC1 + 0,20 PC2 + 0,0,19 PC3$$

dove PC1, PC2 e PC3 sono così rappresentate :

$$PC1 = 0,90 As + 0,87 Cd - 0,06 Cr + 0,89 Cu - 0,17 Ni + 0,94 Pb + 0,06 V + 0,73 Zn$$

$$PC2 = 0,07 As - 0,15 Cd + 0,87 Cr + 0,23 Cu + 0,02 Ni + 0,01 Pb + 0,83 V - 0,26 Zn$$

$$PC3 = -0,34 As + 0,18 Cd + 0,25 Cr - 0,25 Cu + 0,93 Ni -0,25 Pb - 0,30 V + 0,45 Zn$$

Dall'esame del grafico dei *factor loadings* (Figura A21a) si può osservare un raggruppamento spaziale delle variabili Cu, As, Pb, Cd e Zn; all'interno di questo gruppo le coppie mutuamente più vicine sono risultate Cd/Zn, Pb/As e Cu/As, anche come conseguenza delle correlazioni evidenziate fra queste. Cr, V ed Ni si collocano nello spazio definito dai tre fattori in celle relativamente distanti. Lo *scatterplot* degli *scores* (Figura A21b) è caratterizzato da un raggruppamento di otto celle che si collocano in una regione spaziale caratterizzata, nella Figura A21a, da elevati valori di As, Pb e Cu. Nel grafico si distingue la cella D11a situata in uno spazio riferibile a bassi valori di Cr, Ni e V. Le celle D18, E21 e FG sono quelle più distanti dal raggruppamento principale e sono caratterizzate dai più bassi valori di As, Pb e Cu.

## Acque

Nelle Tabelle B10, B11 e B12 sono riportati i risultati relativi ai campioni di acqua, divisi rispettivamente in *acqua di fiume*, *acqua di sorgente* e *acqua di pozzo*. Nelle Tabelle B13, B14 e B15 sono mostrate le elaborazioni statistiche di base relative ad ognuna delle tipologie di campioni sopra indicati. Al fine di poter effettuare una valutazione dei risultati ottenuti, è necessario tenere presente l'esistenza di una serie di normative che prendono in considerazione vari aspetti del comparto acquatico, dalla qualità delle acque destinate al consumo umano al trattamento delle acque reflue urbane. Un elenco di queste normative viene di seguito riportato:

- DL.vo 31 del 2 febbraio 2001 "Attuazione della Direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano".
- DL.vo 339 del 4 agosto 1999 "Disciplina delle acque di sorgente e modificazioni del DL.vo 25/1/1992 n. 105 concernenti le acque minerali naturali, in attuazione della Direttiva 96/70/CE".
- DL.vo 152 dell'11 maggio 1999 "Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della Direttiva 91/271/CE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della Direttiva 91/676/CE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole".
- DM 471 del 25 ottobre 1999 "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'art. 17 del DL.vo 5/2/1997 n. 22 e successive modificazioni e integrazioni".

- DM 367 del 6 novembre 2003 “Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell’ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell’art. 3, comma 4 del DL.vo 152 del 11/5/1999”.
- DM 29 dicembre 2003 “Attuazione della Direttiva n. 2003/40/CE della Commissione nella parte relativa ai criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali di cui al DM 542 del 12/11/1992 e successive modificazioni, nonché alle condizioni di utilizzazione dei trattamenti delle acque minerali naturali e delle acque di sorgente”.

In particolare, per quanto riguarda i metalli, un confronto dei limiti stabiliti nelle varie normative elencate è mostrato nella Tabella 4. Dalla osservazione di detta tabella, si può notare come molti dei valori indicati nelle varie situazioni affrontate siano spesso uguali o quanto meno comparabili.

**Tabella 4. Parametri di qualità per le acque stabiliti da varie normative**

Parametro	Riferimento normativo						
	1, 2	3	4		5	6	7
			G	I			
Alluminio ((µg/L)	200	200	-	-	-	200	-
Antimonio ((µg/L)	5	5	-	-	5	-	5
Argento (µg/L)	-	10	-	-	-	10	-
Arsenico (µg/L)	10	10	10	50	5	10	10
Bario (µg/L)	-	2000	-	100	-	-	1000
Berillio (µg/L)	-	4	-	-	-	4	-
Boro (µg/L)	1000	1000	1000	-	-	1000	5000
Cadmio (µg/L)	5	5	1	5	1	5	3
Cobalto (µg/L)	-	-	-	-	-	50	-
Cromo (tot) (µg/L)	50	50	-	50	4	50	50
Ferro (µg/L)	200	50   200	100	300	-	200	-
Mercurio (µg/L)	1,0	1,0	0,5	1,0	0,05	1,0	1,0
Manganese (µg/L)	50	20   50	50	-	-	50	500
Nichel (µg/L)	20	20	-	10	3	20	20
Piombo (µg/L)	10	10	-	50	2	10	10
Rame (µg/L)	1000	1000	20	50	-	1000	1000
Selenio (µg/L)	10	10	-	10	-	10	10
Tallio (µg/L)	-	-	-	-	-	2	-
Vanadio (µg/L)	50	-	-	-	-	-	-
Zinco (µg/L)	-	3000	500	2000	-	3000	-
pH	6,5-9,5	-	-	-	-	-	-
Conduc (µS/cm)	2500	400   2500	6,5-8,5	-	-	-	-
Cianuri (mg/L)	0,05	0,05	-	0,05	-	0,05	0,01
Cloruri (mg/L)	250	25   250	200	-	-	-	-
Fluoruri (mg/L)	1,5	1,5	0,7-1	1,5	-	1,5	5,0
Nitriti (mg/L)	0,50	0,50	-	-	-	0,5	0,02
Nitrati (mg/L)	50	5   25	25	50	-	-	45
Solfati (mg/L)	250	25   250	150	250	-	250	-

1. DL.vo 3/2001 Tabelle Parametri chimici e Parametri indicatori; 2. DL.vo 339/1999; 3. DL.vo 152/1999 Tabelle n. 20 Parametri di base e n. 21 Parametri Addizionali (i doppi valori riportati per alcuni parametri si riferiscono alla classificazione delle acque, rispettivamente di Classe 1 e Classe 2); 4. DL.vo 152/1999 Tabella 1/A Caratteristiche di qualità di acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile G= valore guida I = valore imperativo; 5. DM 367/2003 Tabella 1 Standard di qualità delle acque; 6. DM 471/1999; 7. DM 29 dicembre 2003.

Per quanto riguarda in generale la tipologia dei nostri campioni, il DM 471 del 25 ottobre 1999 all'allegato II – Acque superficiali – stabilisce che “oltre ai criteri già indicati per definire la rappresentatività del campione, per i corsi d'acqua superficiali è necessario caratterizzare la situazione chimica e ambientale a monte del sito, nel tratto mediano e a valle, lungo il senso di scorrimento del corpo idrico, in modo da definire gli effetti derivanti dalla presenza di inquinamento del sito”.

Inoltre, il DL.vo 152 dell'11 maggio 1999 – nel capitolo Obiettivi di qualità, Disposizioni generali, par. 1 – recita che “Al fine della tutela e del risanamento delle acque superficiali e sotterranee, il presente decreto individua gli obiettivi minimi di qualità ambientale per i corpi idrici significativi e gli obiettivi di qualità per specifica destinazione per i corpi idrici di cui all'art. 6, da garantirsi su tutto il territorio nazionale.”

Per detto Decreto, sono acque a specifica destinazione funzionale:

- a. le acque dolci superficiali destinate alla produzione di acqua potabile.
- b. le acque destinate alla balneazione.
- c. le acque dolci che richiedono protezione e miglioramento per essere idonee alla vita dei pesci.
- d. le acque destinate alla vita dei molluschi

Per quanto riguarda poi i corpi idrici superficiali, il decreto definisce che “lo stato di qualità ambientale è l'espressione della complessità degli ecosistemi acquatici e della natura fisica e chimica delle acque e dei sedimenti, delle caratteristiche del flusso idrico e della struttura fisica del corpo idrico, considerando comunque prioritario lo stato degli elementi biotici dell'ecosistema”.

Relativamente alle acque sotterranee, il decreto stabilisce che “sono significativi gli accumuli di acqua contenuti nel sottosuolo permeanti la matrice rocciosa, posti al di sotto del livello di saturazione permanente”. Rientrano fra queste anche le manifestazioni sorgentizie, concentrate o diffuse (anche subacquee), in quanto affioramenti della circolazione idrica sotterranea.

Infine, il Decreto 367 del 06/11/2003 definisce, a partire però dal 2008, gli standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi del sopra citato decreto n. 152/1999.

Alla luce di quanto sopra riportato, tenuto conto della particolare natura delle acque campionate, tutte interessate dalla presenza del bacino minerario, e in considerazione della mancanza di limiti specifici di concentrazione dei metalli nei corsi d'acqua superficiali, la valutazione dei nostri risultati è stata effettuata tenendo presente principalmente i limiti proposti dal DL.vo 152/1999 per le acque sotterranee, peraltro del tutto simili a quelli riportati nella Tabella 4 (riferimento 1) per le acque destinate al consumo umano e a quelli indicati nella stessa tabella (riferimento 6) dal DM 471/1999.

Per i campioni di acqua fluviale, tutti i valori di pH e di conducibilità elettrica rientrano nei limiti stabiliti, mentre sporadici valori fuori limite si osservano per i solfati (celle E2, E3) e per i fluoruri (cella E2). Relativamente ai metalli, tutte le concentrazioni di cromo (totale), ferro, rame e vanadio risultano inferiori ai limiti stabiliti, anche se alcuni campioni denotano per qualche elemento valori sensibilmente più elevati rispetto alla media. Gli altri metalli mostrano, con incidenza percentuale variabile (Al, 17,6%; As, 82,2%; Cd, 35,3%; Mn, 41,2%; Ni, 47,1%; Pb, 100%; Se, 23,5%; Zn, 17,6%), valore superiori a quelli massimi consentiti, con punte di concentrazione particolarmente elevate nelle celle E1, E2, E3. Se poi, in prospettiva, vengono considerati i limiti del decreto n. 367, la situazione peggiora sensibilmente per As e Ni. La notevole differenza di concentrazione riscontrata per l'As nei doppi campioni delle celle C6 ed E1, può essere giustificata dal fatto che i prelievi sono stati effettuati su due distinti affluenti del rio principale.

I campioni di acqua di sorgente, sebbene presenti in numero molto limitato (n. 4), mostrano una situazione differente rispetto a quella precedentemente illustrata. Alcuni sporadici valori fuori limite sono ancora riscontrabili per arsenico (n. 1), ferro (n. 1) e piombo (n. 4), mentre tutti gli altri parametri risultano nella norma. Tuttavia, anche in questo caso, il riferimento ai limiti del decreto n. 367 peggiora la situazione ponendo fuori limite le concentrazioni di As, Ni e Pb dei quattro campioni esaminati.

La situazione tende a peggiorare nuovamente per i campioni di acqua di pozzo, con presenza di una discreta percentuale di valori superiori a quelli massimi: Al, 45,5% ; As, 54,5%; Pb, 100%, Fe, 18,2%; Mn, 36,2%; Ni, 18,2%. Analogamente a quanto evidenziato per i campioni di acqua di sorgente, l'applicazione del decreto n. 367 mostra per tutti i campioni valori di As, Ni e Pb fuori dei limiti stabiliti.

Osservando i risultati ottenuti nella loro totalità, si nota in generale un'ampia dispersione dei dati determinata dalla presenza di elevate concentrazioni in alcune celle (es. E1, E2, E3). Pertanto, a dispetto di valori medi di concentrazione spesso differenti per le diverse tipologie di campioni, la presenza di alti valori delle deviazioni standard determina la mancanza di differenze statisticamente significative. Questo aspetto è mostrato nella Tabella 5, dove i valori medi dei vari parametri sono posti a confronto.

**Tabella 5. Confronto tra valori medi dei campioni di acque e significatività statistica**

Elemento	Acqua di fiume $\bar{x} \pm DS$ (n. 17)	p<*	Acqua di sorgente $\bar{x} \pm DS$ (n. 4)	p<**	Acqua di pozzo $\bar{x} \pm DS$ (n. 11)
Ca	67±37	0,05	114±60	0,02	59±24
Mg	24±19	ns	25±4	ns	25±12
Na	35±26	ns	44±14	ns	109±99
K	2,0±0,9	ns	1,3±1,2	ns	5,8±4,8
Al	850±3161	ns	19±19	ns	287±366
As	225±219	ns	18±15	ns	70±140
Ba	16±10	ns	27±24	ns	25±22
Cd	76±228	ns	1±0	ns	1,1±0,2
Cr	2,0±0	ns	2±0	ns	2,0±0
Cu	68±176	ns	5±0	ns	6±3
Fe	21±30	ns	136±237	ns	148±203
Mn	202±514	ns	27,6±43,0	ns	169±216
Ni	288±935	ns	5±0	ns	10,7±11,0
Pb	42±66	ns	20±0	ns	20±0
Se	13±7	ns	10±0	ns	10±0
V	10±0	ns	10±0	ns	10±0
Zn	1340±2379	ns	13±10	ns	53±78
T (°C)	10,5±4,8	0,002	19,4±2,5	0,01	14,2±3,2
CES (µS/cm)	572±248	ns	766±146	ns	881±513
Redox (mV)	281±55	ns	228±27	ns	240±55
pH	7,42±0,99	ns	7,51±0,50	ns	7,40±0,52
Nitrati (mg/L)	0,82±1,72	ns	1,36±2,63	ns	8,65±13,8
Cloruri (mg/L)	67±48	ns	85±14	ns	189±157
Solfati (mg/L)	124±172	ns	71±29	ns	69,5±34
Fluoruri (mg/L)	0,18±0,63	ns	0,11±0,16	ns	0,38±0,54
Alcalinità (mg/L)	95±70	0,001	258±115	0,02	132±65

\* Coefficiente di significatività per il test di confronto tra acque di fiume e acque di sorgente;

\*\* Coefficiente di significatività per il test di confronto tra acque di sorgente e acque di pozzo;

ns: non significativo

Le Figure A22-A31 mostrano gli andamenti delle distribuzioni dei metalli lungo l'area di campionamento. Nella Figura A32 è mostrata la distribuzione generale di tutti i metalli nelle acque.

## Vegetali

Le concentrazioni dei metalli nei campioni di vegetali sono riportate nella Tabella B14 espressi in mg/kg di peso secco. Nella Tabella 6 sono indicate, per la maggior parte dei prodotti analizzati, le percentuali di umidità determinata nei campioni.

**Tabella 6. Contenuto di acqua in alcune specie dei vegetali esaminati**

Cella	Campione	H <sub>2</sub> O (%)
E3	Ghianda	43,6
E3	Corbezzolo	71,7
C14	Fungo	94,4
C14	Pera Selvatica	73,0
D13	Cicoria	92,5
D13	Fico d'India	82,5
D13	Finocchio selvatico	61,3
FG	Foraggio	12,1
cella non identificata	Foraggio	10,9
cella non identificata	Orzo e avena	11,8
F19	Erba medica	79,3
C19	Foraggio	10,9
C10	Mirto	67,4
C10	Mandarancio	86,7
C10	Arancia	79,3
E18	Fungo	95,5
E18	Bietola selvatica	92,6

FG = fuori griglia

Sulla base di questi valori, i dati della Tabella B14 sono stati opportunamente trasformati in mg/kg di peso fresco, come indicato nella Tabella B15.

Per molte delle specie esaminate, le concentrazioni sono risultate spesso inferiori al limite di rivelabilità del metodo. Per una loro valutazione tossicologica sono presi come riferimento, quando esistenti, i limiti previsti da decreti e/o regolamenti per gli elementi determinati e le specie sottoposte ad analisi. Quando non esistenti limiti specifici, sono state fatte delle valutazioni tenendo in considerazione i *Provisional Tolerable Weekly Intake* (PTWI) fissati dal JECFA (*Joint FAO/WHO Food Standard Programme Codex Committee on Food Additives and Contaminants*) unitamente ad una stima del probabile consumo settimanale dei vari vegetali. I valori di PTWI rappresentano delle raccomandazioni e indicano la dose massima da non superare da tutte i fonti.

L'arsenico mostra valori apprezzabili solo in alcune specie, in particolare funghi (celle C11 e C14), ghiande (cella E5) e foraggio (cella D18); relativamente a quest'ultimo, uno dei quattro campioni esaminati presenta un valore di arsenico superiore al limite di 1 mg/kg peso fresco previsto dal DM 11 maggio 1998 n. 241 "Regolamento recante norme di attuazione delle direttive 92/88/CE, 94/16/CE e 96/6/CE, relative alle sostanze e ai prodotti indesiderabili nell'alimentazione degli animali."

Per quanto riguarda specie commestibili per l'uomo, quali ad es. cicoria, bietole e funghi, alla luce dei potenziali consumi di questi prodotti con la dieta e delle concentrazioni riscontrate,

le assunzioni settimanali di arsenico risultano inferiori al limite massimo di 0,9 mg indicato da JECFA per un individuo di peso medio 60 kg.

Analoga situazione si riscontra per il cadmio, con un campione di foraggio (cella C19) avente una concentrazione superiore al limite di 1 mg/kg di peso fresco indicato nel decreto sopra citato. Da notare comunque, per questo elemento, alcuni valori di concentrazione relativi a campioni di frutta, ortaggi e funghi superiori ai limiti previsti dal Regolamento (CE) n. 466/2001 della Commissione dell' 8 marzo 2001 che "definisce i tenori massimi di taluni contaminanti presenti nelle derrate alimentari."

Per quanto riguarda il piombo, la maggior parte dei valori è risultata inferiore al limite di rivelabilità del metodo adottato; fanno eccezione alcuni campioni (celle E3, C11, C14) che presentano concentrazioni apprezzabili.

Applicando a tutti gli altri elementi determinati i limiti massimi di assunzione indicati sia da JECFA che da altri organismi internazionali (Tabella 7), non si evidenziano in generale situazioni critiche dal punto di vista tossicologico.

**Tabella 7. Limiti raccomandati per l'assunzione dei metalli con la dieta (valori riferiti ad individuo di 60 kg di peso corporeo)**

Elemento	Dose	Periodo	Riferimento
Arsenico (PTWI)	0,9 mg	settimana	JECFA
Cadmio (PTWI)	0,42 mg	settimana	JECFA
Cromo (RDA*-PMTDI**)	50-200 µg	giorno	NAS° (USA)
Ferro (PMTDI)	48 mg	giorno	JECFA
Mercurio (PTWI)	300 µg	settimana	IARC°°
Manganese (PMTDI)	10 mg	giorno	CSAU§
Piombo (PTWI)	1,5 mg	settimana	JECFA
Rame (RDA-PMTDI)	3-30 mg	giorno	JECFA
Stagno (PTWI)	840 mg	settimana	JECFA
Zinco (PMTDI)	60 mg	giorno	JECFA

- \* RDA = Recommended Daily Amount;
- \*\* PMTDI = Provisional Maximum Tolerable Daily Intake;
- ° National Academy of Science - USA;
- °° International Agency for Research on Cancer;
- § Comitato Scientifico Alimentazione Umana - EEC.

Per tutti gli elementi esaminati, le concentrazioni riscontrate non sembrano chiaramente relazionabili ai contenuti dei metalli nel terreno; probabilmente, questo aspetto è reso ancora più evidente dalla scarsa numerosità dei campioni e/o dalla mancanza dei corrispondenti campioni di terreno o acqua nella cella di prelevamento.

Relativamente ai campioni alimentari, di numero limitato, provenienti da aziende agricole afferenti al territorio monitorato e sui quali è stata effettuata unicamente la determinazione dell'arsenico (Tabella B16), possono essere fatte le seguenti considerazioni:

- I campioni di acqua (n. 8) mostrano una concentrazione media di  $6,0 \pm 5,0$  µg/L, in un intervallo di 0,28-12 µg/L, con n. 3 campioni leggermente fuori dal limite di 10 µg/L previsto dal DL.vo 2 febbraio 2001 n. 31 per le acque destinate al consumo umano.
- I campioni di foraggio (n. 7) esaminati hanno un valore medio di  $692 \pm 1050$  µg/kg, in un intervallo di concentrazione di 71-2923 µg/kg. Due campioni, le cui concentrazioni risultano superiori al limite di 1000 µg/kg indicato dal Decreto 11 maggio 1998 n. 241, giustificano l'elevato valore della deviazione standard della media. Tuttavia, i rimanenti campioni (71%) mostrano una concentrazione di arsenico sensibilmente più bassa ( $161 \pm 119$  µg/kg) rispetto al limite di legge.

- I campioni di latte (n. 10), tutti provenienti da ovini, hanno una concentrazione media di  $8,9 \pm 6,0$   $\mu\text{g/L}$  (pecora  $7,9 \pm 1,6$   $\mu\text{g/L}$ ; capra  $9,9 \pm 8,7$   $\mu\text{g/L}$ ). I dati della letteratura relativi a questa tipologia di campioni, indicati nel Report on tasks for scientific cooperation 3.2.11 del marzo 2004 “*Assessment of dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Members States*” indicano per il latte di mucca (Danimarca, Finlandia, Inghilterra) valori compresi in un range di 0,7-7  $\mu\text{g/L}$ . Anche se i campioni analizzati hanno lo stesso ordine di grandezza, pur tuttavia alcuni campioni presentano valori più elevati e compresi in un range più ampio (2,3-25  $\mu\text{g/L}$ ). Tenendo conto dei potenziali consumi e pur considerando il livello più alto riscontrato, la quota assumibile con la dieta sembra comunque impegnare una percentuale relativamente bassa rispetto al valore del PTWI (0,9 mg/settimana) indicato da JECFA. In aggiunta, il range di concentrazione di arsenico riscontrato nei campioni di formaggio esaminati (n. 5), preparato localmente con latte di ovini, non si discosta da quello riportato in ambito europeo (Danimarca, Germania,, Inghilterra, 2-20  $\mu\text{g/kg}$ ).
- Analoghe considerazioni possono essere fatte per i campioni di fegato e rene di ovini prendendo in considerazione il range di concentrazione riportato per le frattaglie da Danimarca, Germania, Irlanda e UK (4-20  $\mu\text{g/kg}$ ).
- La concentrazione di As nei tre campioni di miele risulta dello stesso ordine di grandezza di quello riportato a livello europeo da Germania, Italia e UK (2-9 $\mu\text{g/kg}$ ).
- Gli elevati valori di concentrazione riscontrati sull’unico campione di fegato di folaga e sull’unico campione di uovo analizzato non permettono di trarre conclusioni.

## CONSIDERAZIONI FINALI

La miniera di Baccu Locci sfruttava corpi mineralizzati a solfuri misti, principalmente di arsenico e piombo, ma anche di altri elementi quali rame, ferro, zinco, ecc. A questi si aggiungono mineralizzazioni argentifere e aurifere con le relative produzioni. Anche se i cantieri di estrazione sono localizzati in una zona relativamente piccola, tutta l'area è caratterizzata da diffuse mineralizzazioni che possono determinare, per alcuni elementi, valori di fondo più elevati rispetto a quelli di aree con vocazione non mineraria.

Il campionamento di terreni e sedimenti, sicuramente più significativo rispetto a quello dei vegetali, delle acque e alimenti, ha evidenziato che l'attività mineraria ha influenzato i livelli di concentrazione di alcuni elementi chimici in questi due substrati. In alcune delle celle esaminate, è evidente l'innalzamento dei livelli di arsenico, cadmio, piombo e zinco al disopra di quelli previsti dalle tabelle A e B del DPR 471; pertanto, secondo quanto previsto dallo stesso decreto, il sito può essere classificato come "sito inquinato". L'inquinamento non si presenta con un andamento regolarmente decrescente con la distanza dalla miniera, come ci si potrebbe aspettare, ma con una alternanza di aree a concentrazione elevata e aree a più basse concentrazioni. Infatti, livelli elevati di elementi sono stati riscontrati in prossimità della miniera e in celle relativamente lontane da essa, in funzione della morfologia e della idrologia del territorio, nonché della presenza del Rio Baccu Locci. In tale contesto, è naturale chiedersi se l'inquinamento sia tutto riferibile all'apporto antropico causato dallo sfruttamento minerario o, almeno in parte, non possa essere riconducibile ad un fondo naturale dovuto a mineralizzazioni naturalmente presenti nelle rocce della zona. D'altra parte, materiali prodotti dall'attività mineraria, scaricati in passato nella rete idrografica del fiume e tuttora sottoposti a dilavamento naturale, sono distribuiti su un areale molto più vasto di quello impegnato dalle strutture e dai cantieri minerari.

I livelli di concentrazione dei contaminanti nei vari tipi di acque esaminati seguono, in linea di principio, un andamento simile a quello dei terreni e dei sedimenti con una costante elevata concentrazione di arsenico nelle acque fluviali. Le informazioni che dall'analisi dei dati di queste ultime è possibile ricavare, confermano l'apporto di elementi contaminanti dal sito minerario, anche come conseguenza degli stati alluvionali periodici cui la zona è soggetta. A tal proposito, sarebbe opportuno effettuare un nuovo monitoraggio, articolato in diversi periodi, in modo da valutare le variazioni stagionali delle concentrazioni degli inquinanti in funzione degli eventi climatici. Peraltro, pur nella loro limitata numerosità, anche i risultati sugli altri tipi di acqua indicano una presenza di contaminanti, in particolare arsenico e piombo, che necessita di ulteriore approfondimento, anche in considerazione della loro tipologia d'impiego.

Sebbene le specie vegetali esaminate non siano state riscontrate in tutte le celle, i dati ottenuti forniscono indicazioni sulle specie interessate al trasferimento dei contaminanti, da utilizzare in un eventuale ulteriore monitoraggio.

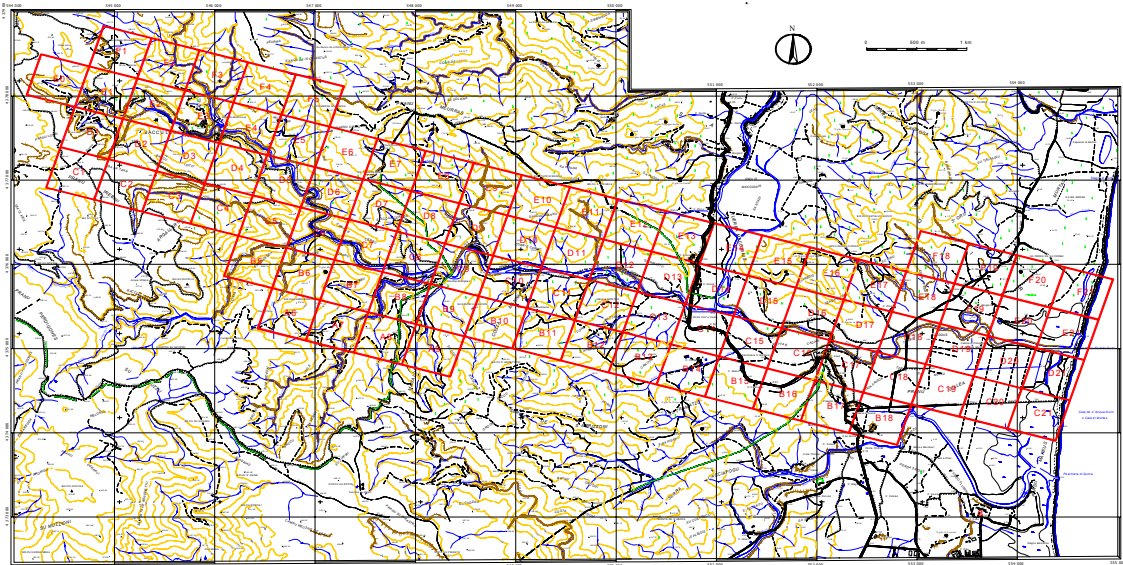
I livelli di arsenico, generalmente accettabili, riscontrati sui campioni alimentari prelevati all'interno di aziende disponibili della zona, non consentono di estrapolare considerazioni di carattere generale, a causa della loro ridotta numerosità. Tuttavia, alcune evidenze di concentrazioni fuori limite, osservate ad esempio in qualche campione di foraggio, unitamente a valori *border line* rispetto a livelli medi riportati in ambito europeo per gli stessi prodotti, indicano che il problema del trasferimento dell'elemento alla catena trofica potrebbe, in prospettiva, divenire un problema reale. Da quanto sopra esposto deriva la necessità di effettuare una vera e propria analisi di rischio ambientale, condotta da un gruppo di esperti in cui siano presenti tutte le competenze e comprensiva della verifica delle

potenzialità pericolose degli agenti chimici per la salute della popolazione afferente alla zona indagata. A tal fine, sarà necessario raccogliere e valutare nell'insieme tutti i dati disponibili relativi alla zona, effettuare eventuali altre analisi chimiche e chimico-fisiche, nonché analisi di screening della popolazione.

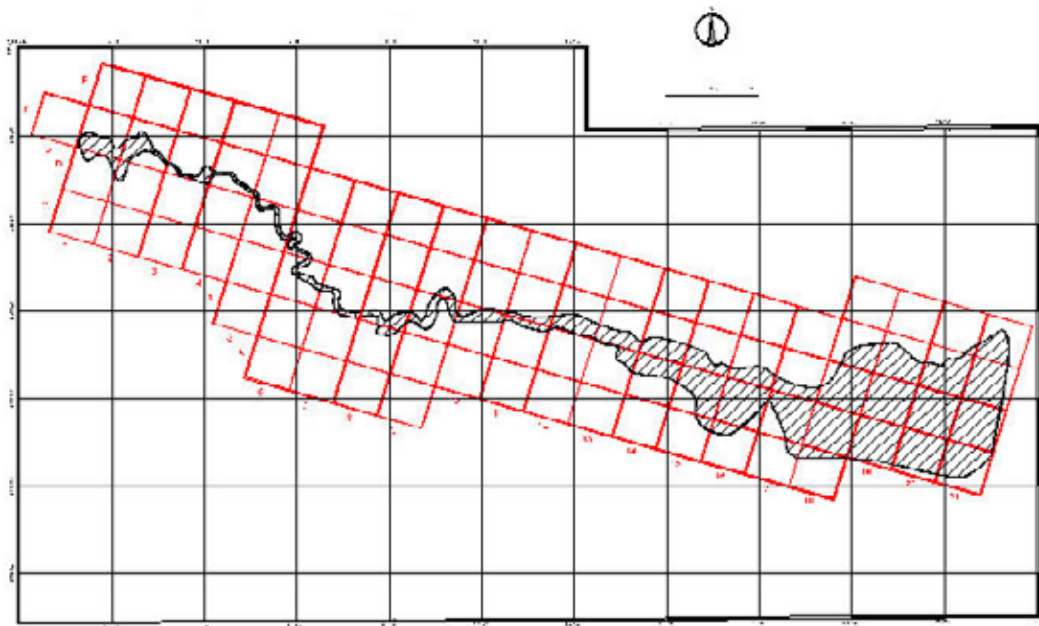


**APPENDICE A**  
**Area di campionamento**  
**e distribuzione statistica dei risultati**





**Figura A1. Griglia di campionamento**  
(Griglia a celle quadre che individuano le aree di campionamento)



**Figura A2. Percorso del Rio Baccu Locci e zona di esondazione**

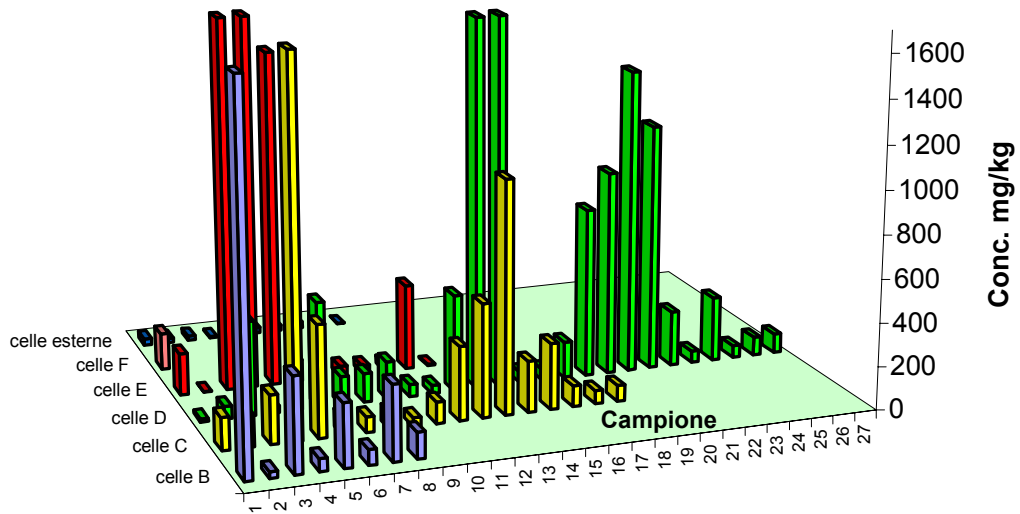


Figura A3. ARSENICO: distribuzione generale in terreni e sedimenti lungo l'area di prelevamento

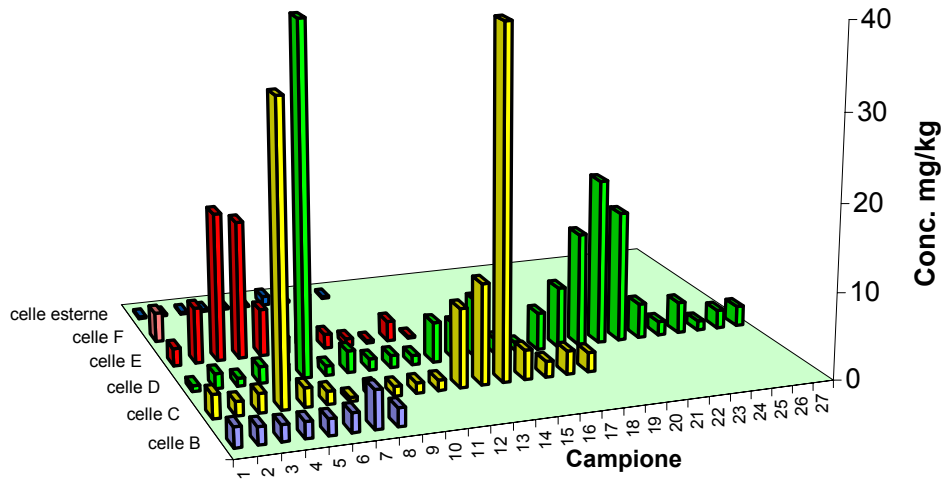


Figura A4. CADMIO: distribuzione generale in terreni e sedimenti lungo l'area di prelevamento

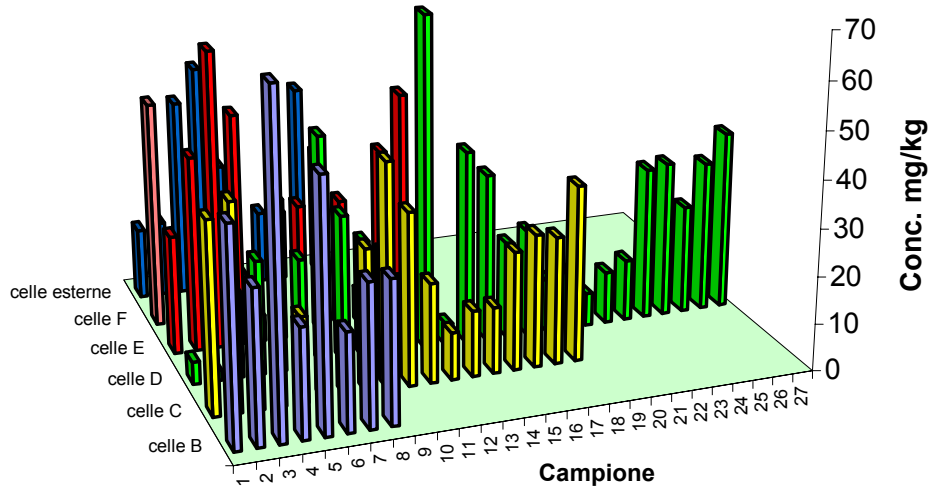


Figura A5. CROMO: distribuzione generale in terreni e sedimenti lungo l'area di prelevamento

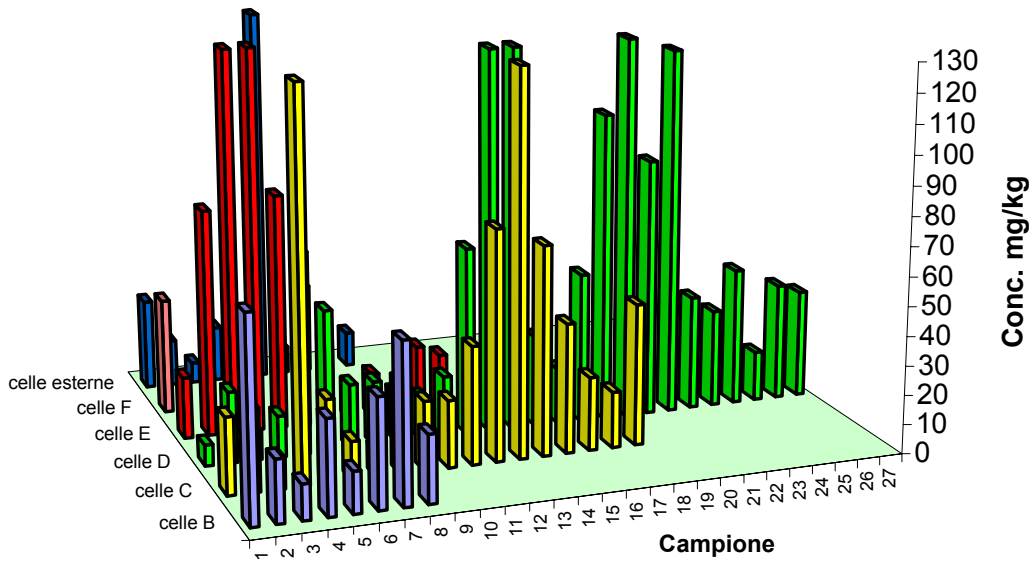


Figura A6. RAME: distribuzione generale in terreni e sedimenti lungo l'area di prelevamento

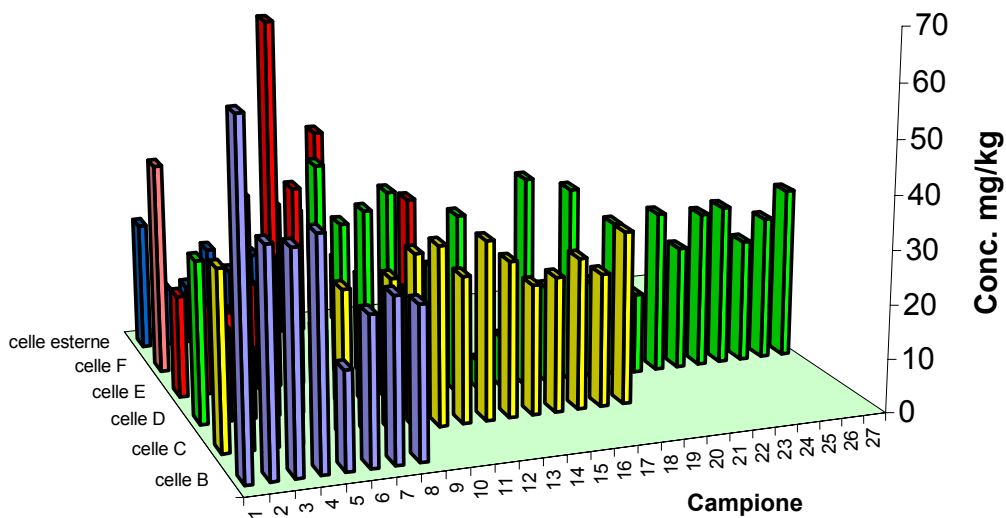


Figura A7. NICKEL: distribuzione generale in terreni e sedimenti lungo l'area di prelevamento

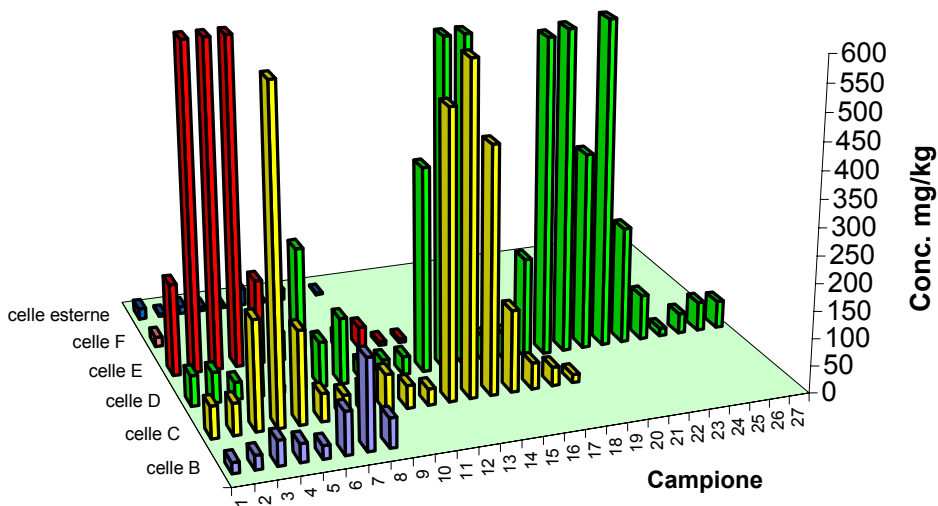


Figura A8. PIOMBO: distribuzione generale in terreni e sedimenti lungo l'area di prelevamento

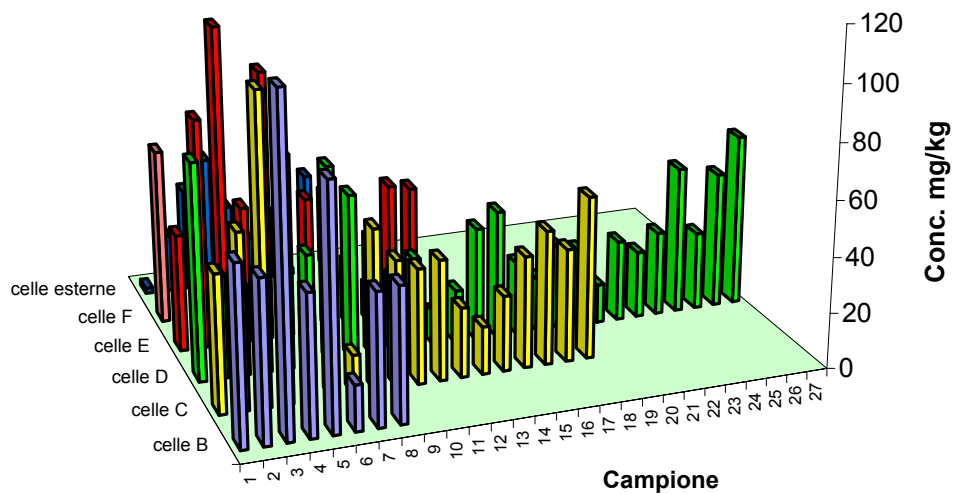


Figura A9. VANADIO: distribuzione generale in terreni e sedimenti lungo l'area di prelevamento

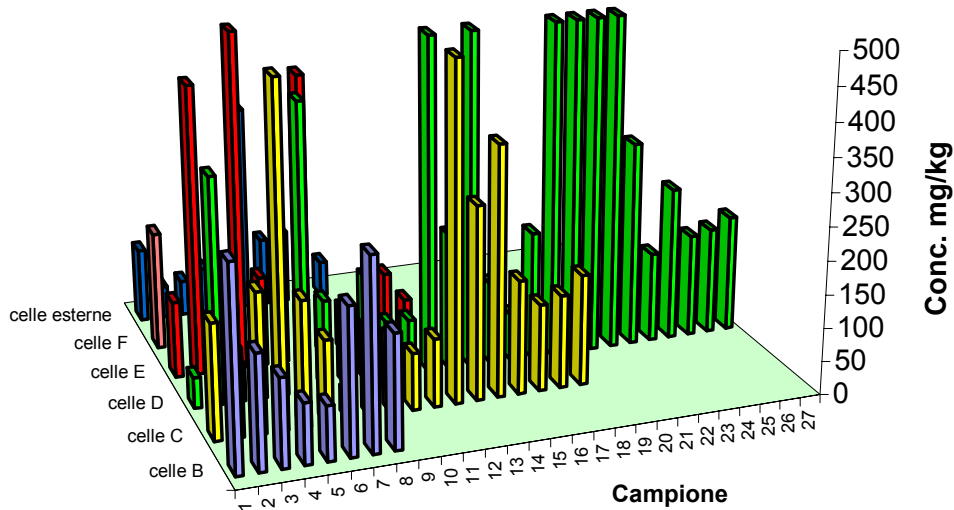


Figura A10. ZINCO: distribuzione generale in terreni e sedimenti lungo l'area di prelevamento

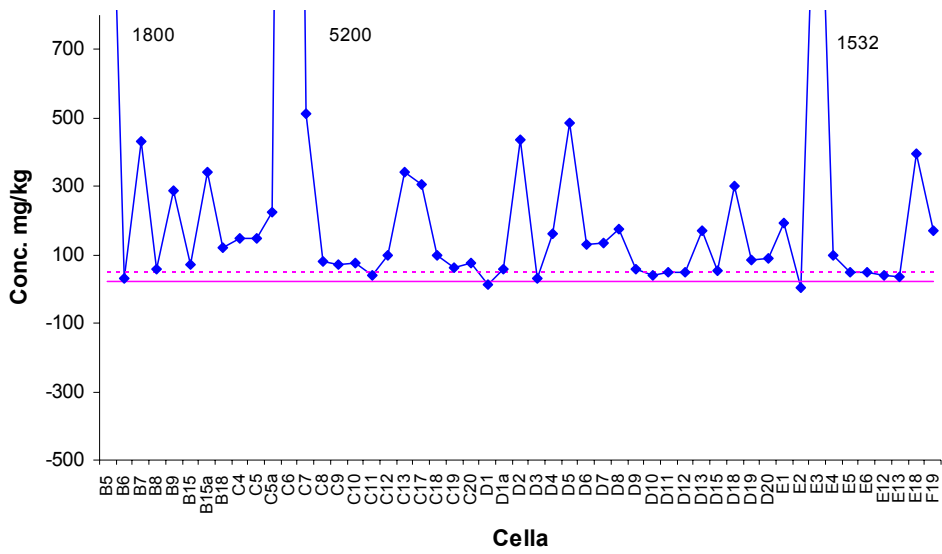


Figura A11. ARSENICO: confronto tra la distribuzione nei terreni prelevati all'interno della griglia di campionamento e i riferimenti normativi della tab. A (linea tratteggiata) e della tab. B (linea continua) del DM n. 471/1999

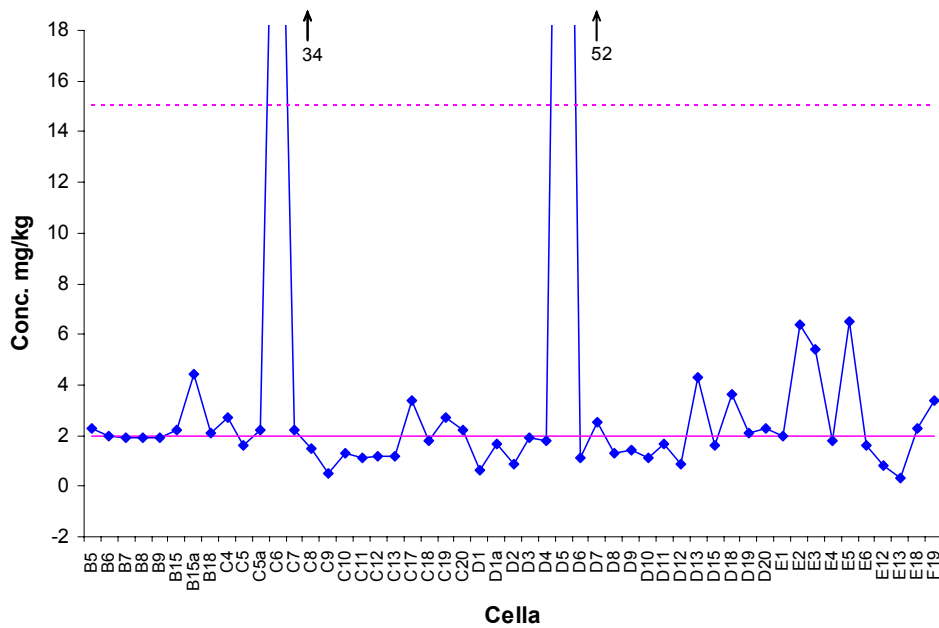


Figura A12. CADMIO: confronto tra la distribuzione nei terreni prelevati all'interno della griglia di campionamento e i riferimenti normativi della tab. A (linea tratteggiata) e della tab. B (linea continua) del DM n. 471/1999

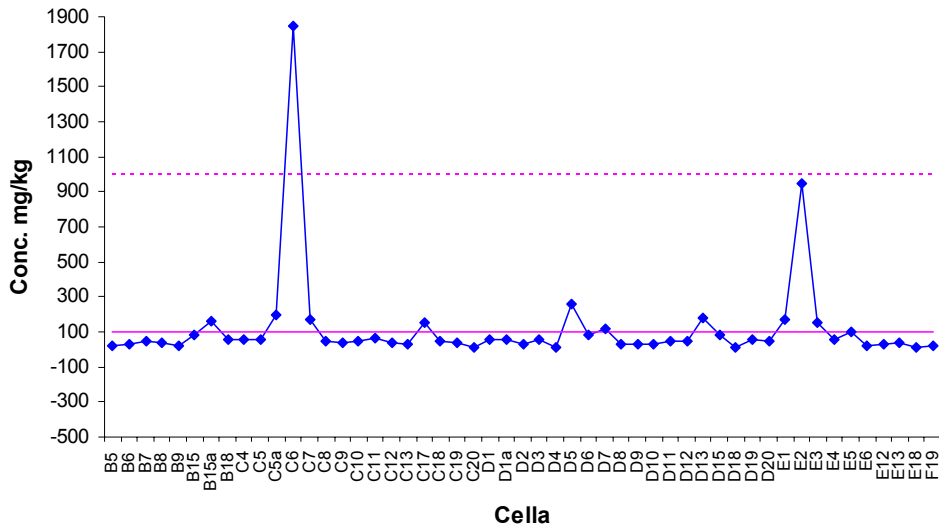


Figura A13. PIOMBO: confronto tra la distribuzione nei terreni prelevati all'interno della griglia di campionamento e i riferimenti normativi della tab. A (linea tratteggiata) e della tab. B (linea continua) del DM n. 471/1999

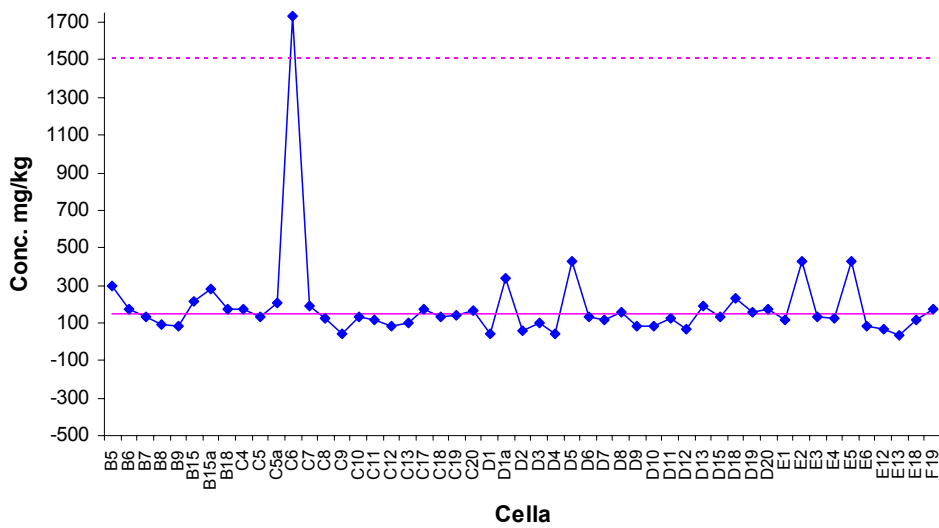
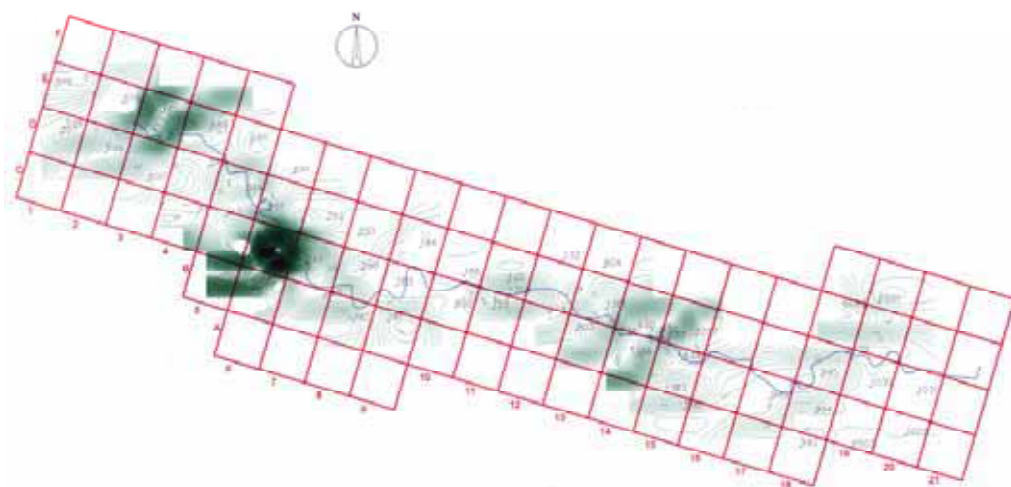
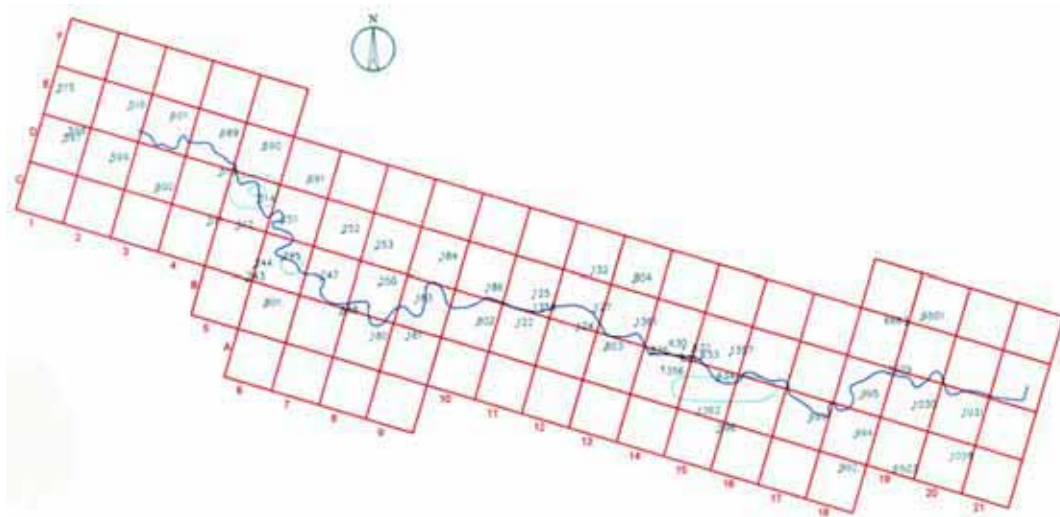


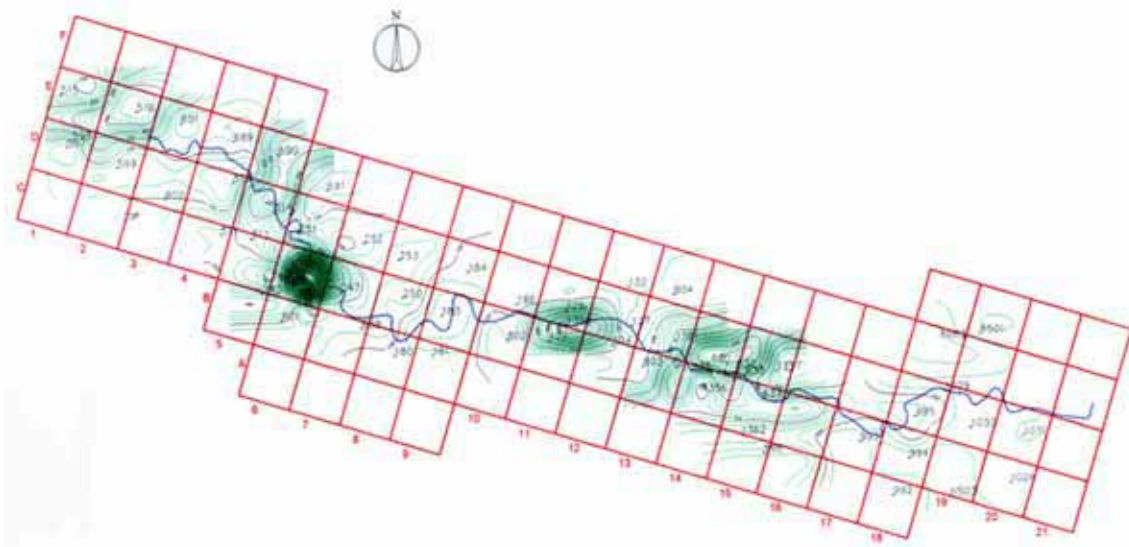
Figura A14. ZINCO: confronto tra la distribuzione nei terreni prelevati all'interno della griglia di campionamento e i riferimenti normativi della tab. A (linea tratteggiata) e della tab. B (linea continua) del DM n. 471/1999



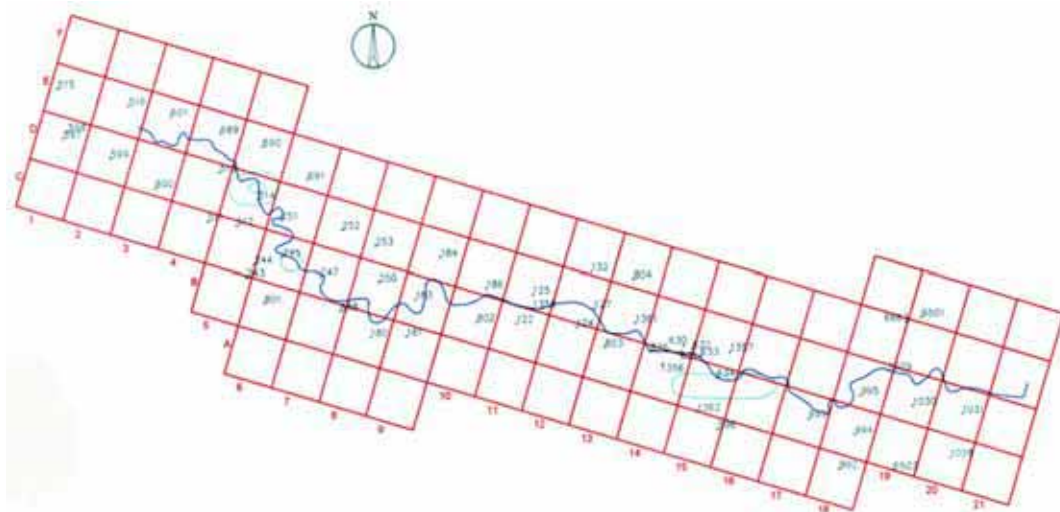
**Figura A15. ARSENICO: linee di isoconcentrazione**  
(linee quotate 100 mg/kg; linee non quotate 25 mg/kg)



**Figura A16. PIOMBO: linee di isoconcentrazione**  
(linee quotate 100 mg/kg; linee non quotate 25 mg/kg)



**Figura A17. ZINCO: linee di isoconcentrazione**  
(linee quotate 100 mg/kg; linee non quotate 25 mg/kg)



**Figura A18. CADMIO: linee di isoconcentrazione**  
(linee quotate 100 mg/kg; linee non quotate 25 mg/kg)

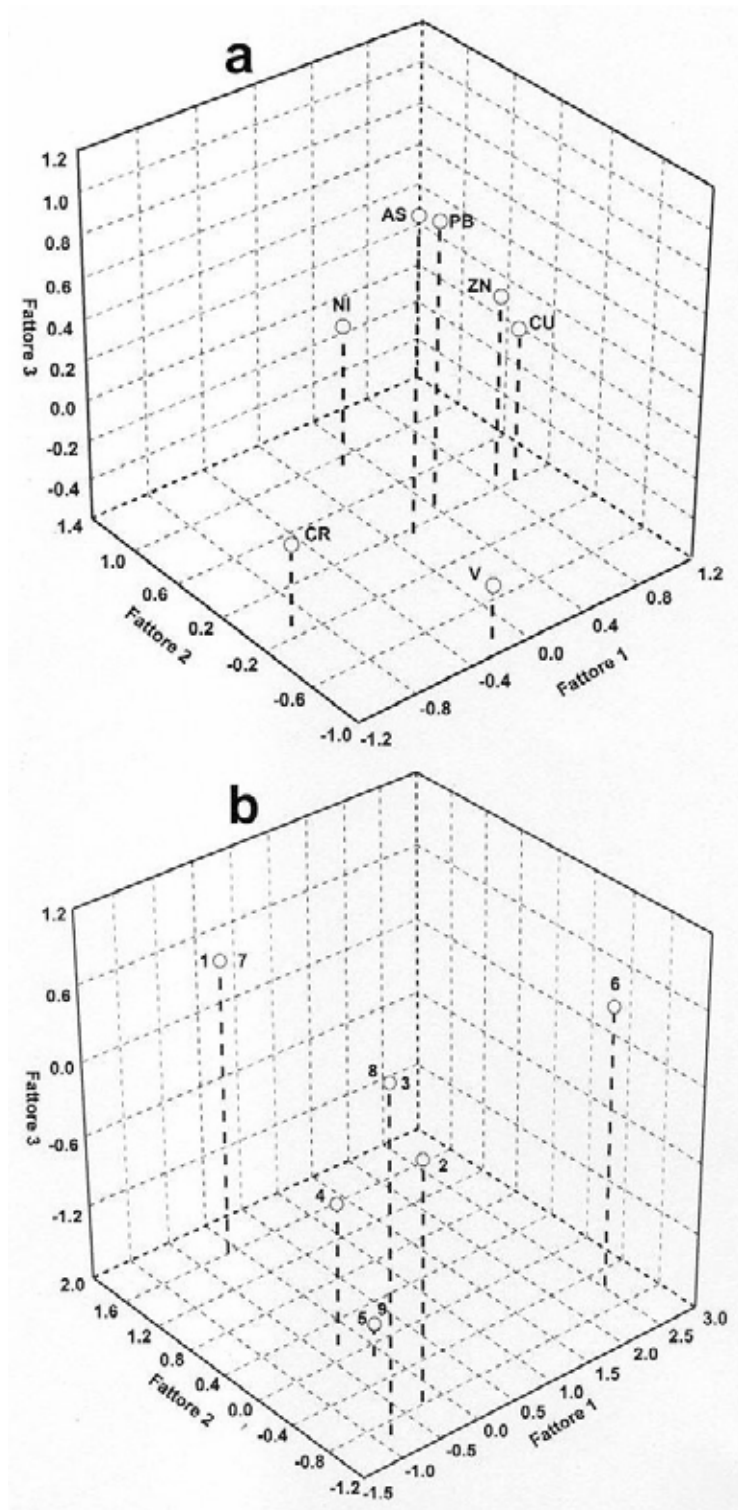


Figura A19. Factor loadings (a) e score plot (b) dei terreni prelevati al di fuori della griglia (Tabella B2)

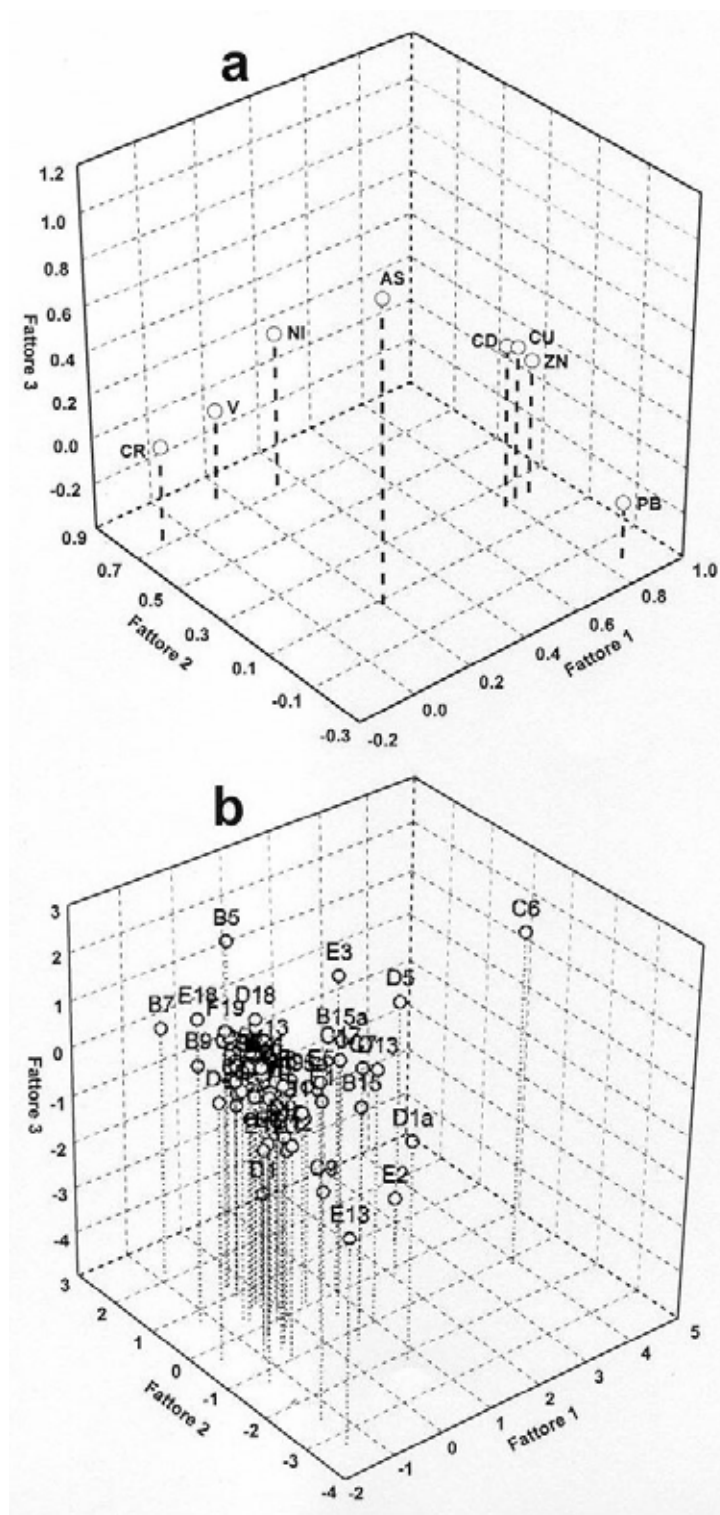


Figura A20. Factor loadings (a) e score plot (b) dei terreni prelevati all'interno della griglia (Tabella B1)

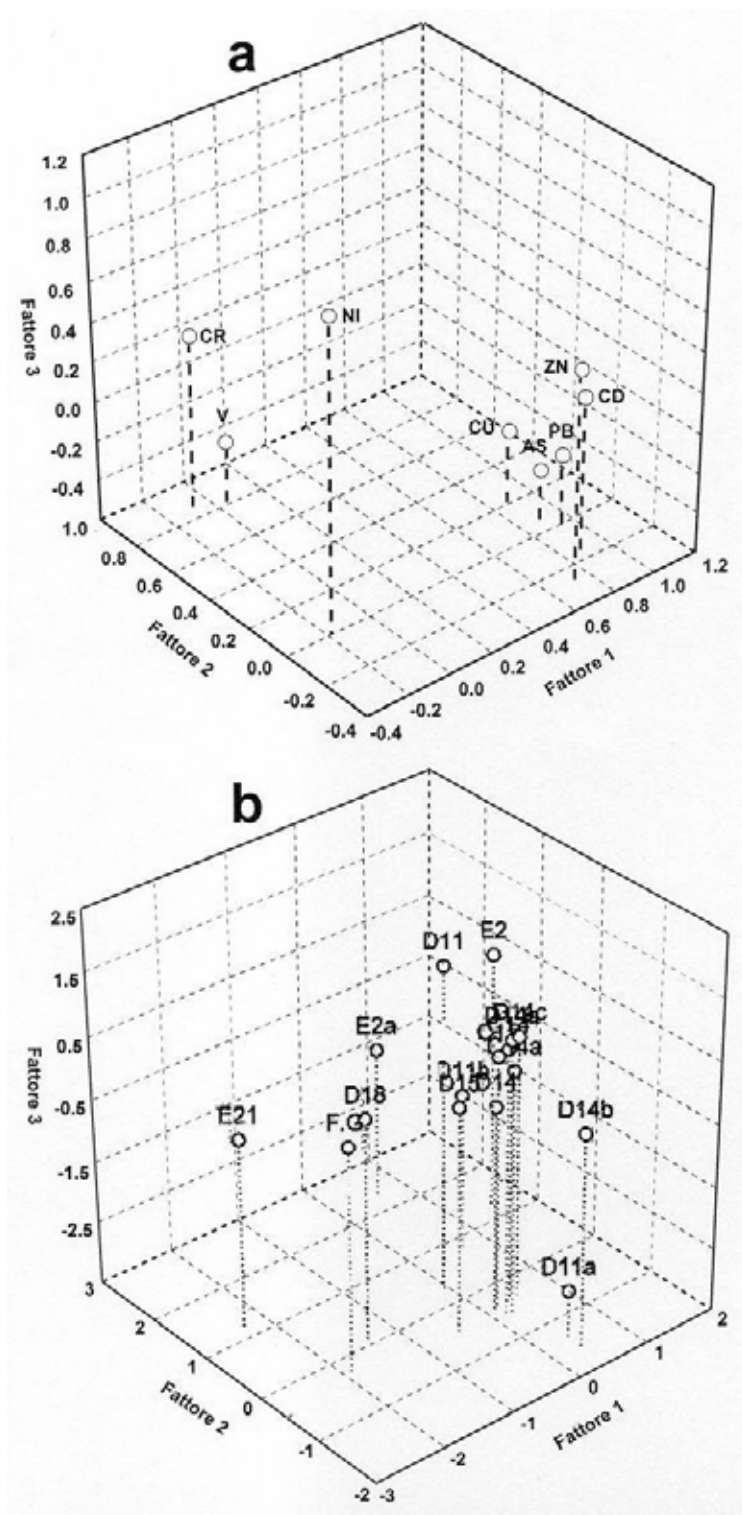


Figura A21. Factor loadings (a) e score plot (b) dei sedimenti (Tabella B3)

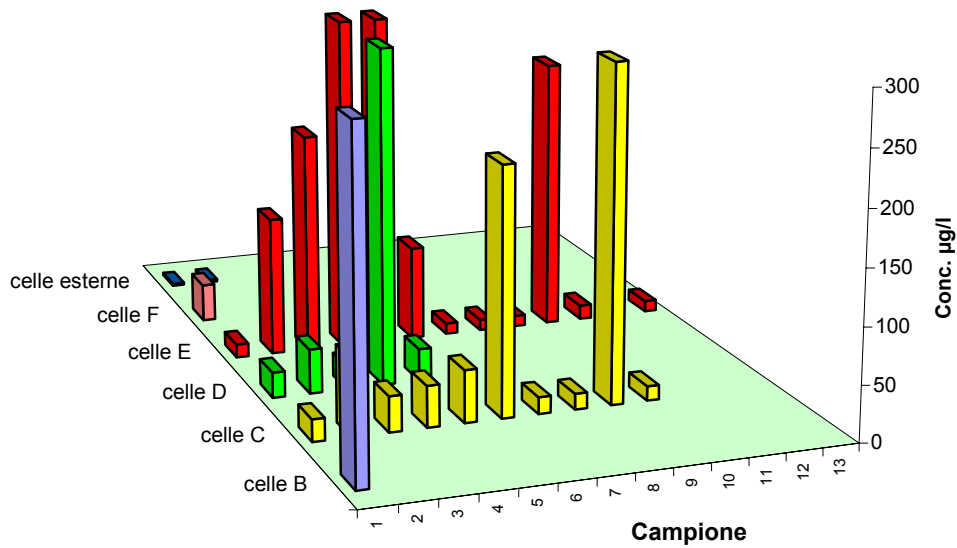


Figura A22. ALLUMINIO: distribuzione nelle acque lungo l'area di prelevamento

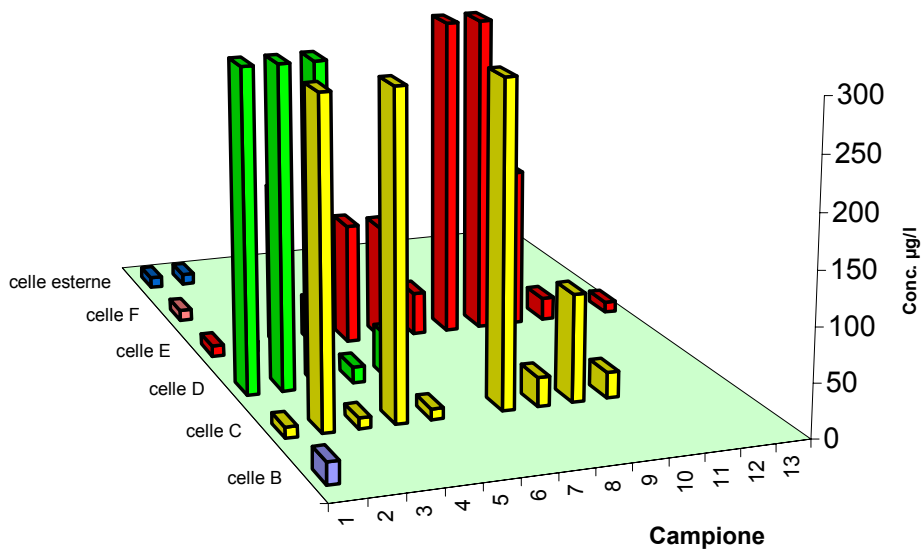


Figura A23. ARSENICO: distribuzione nelle acque lungo l'area di prelevamento

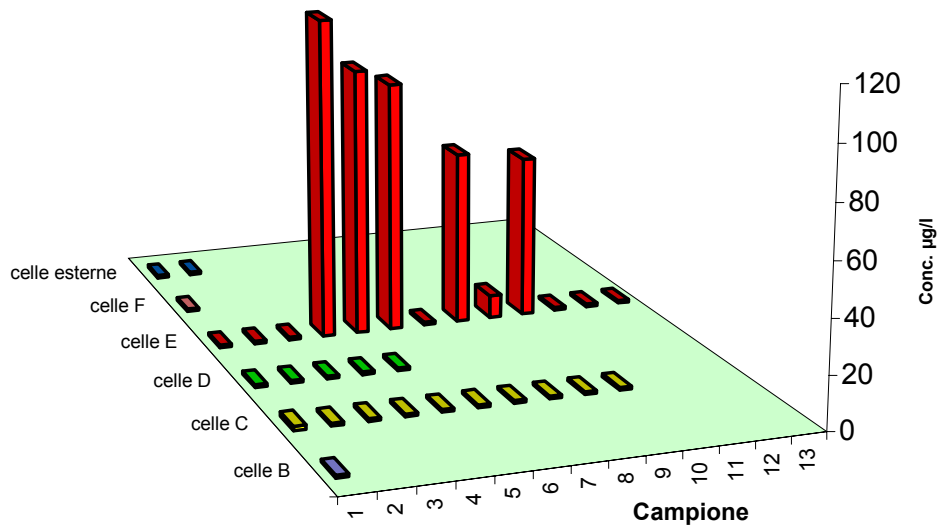


Figura A24. CADMIO: distribuzione nelle acque lungo l'area di prelevamento

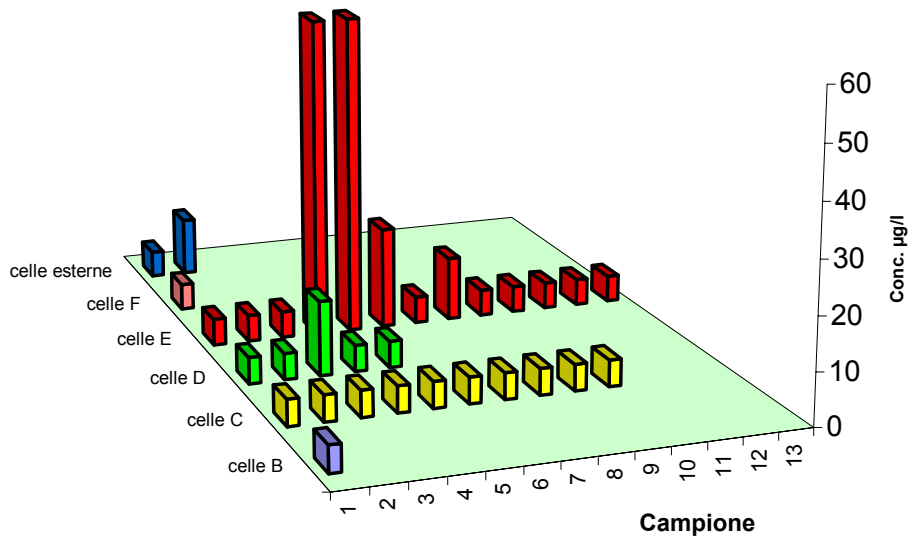


Figura A25. RAME: distribuzione nelle acque lungo l'area di prelevamento

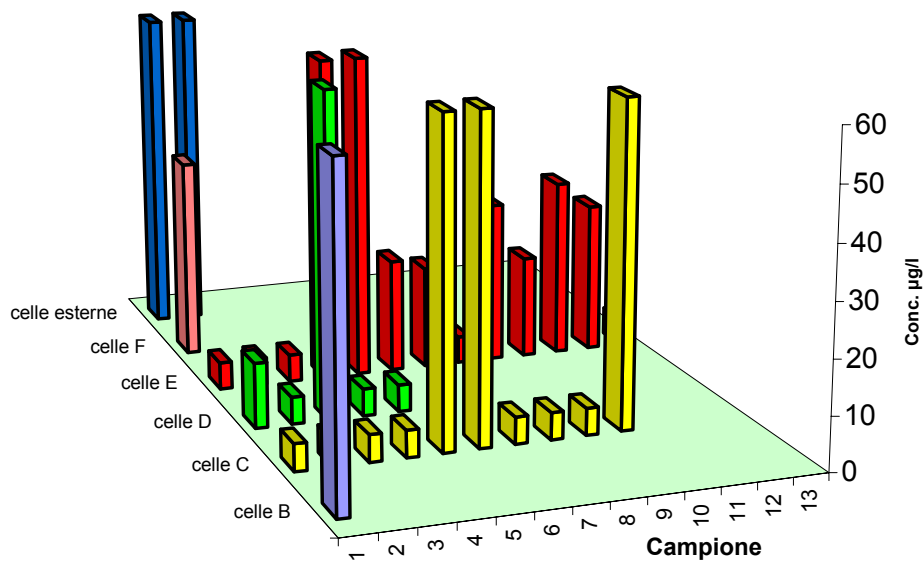


Figura A26. FERRO: distribuzione nelle acque lungo l'area di prelevamento

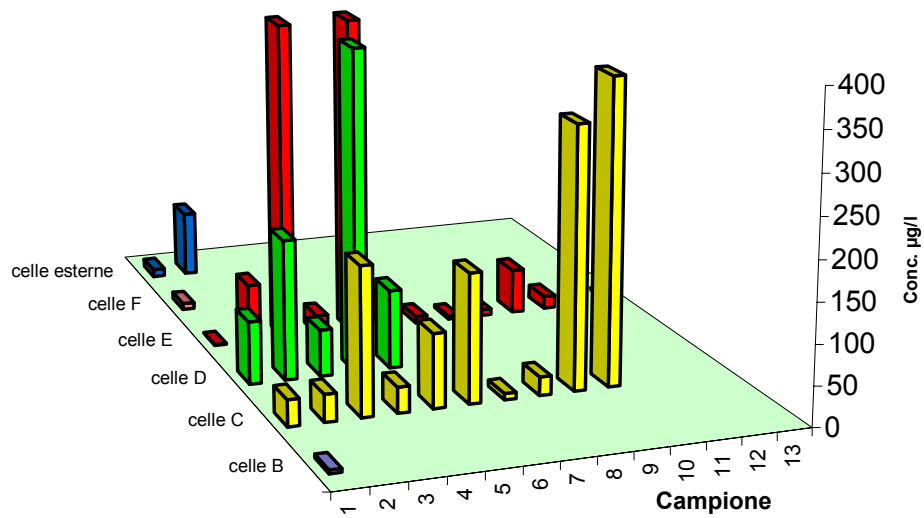


Figura A27. MANGANESE: distribuzione nelle acque lungo l'area di prelevamento

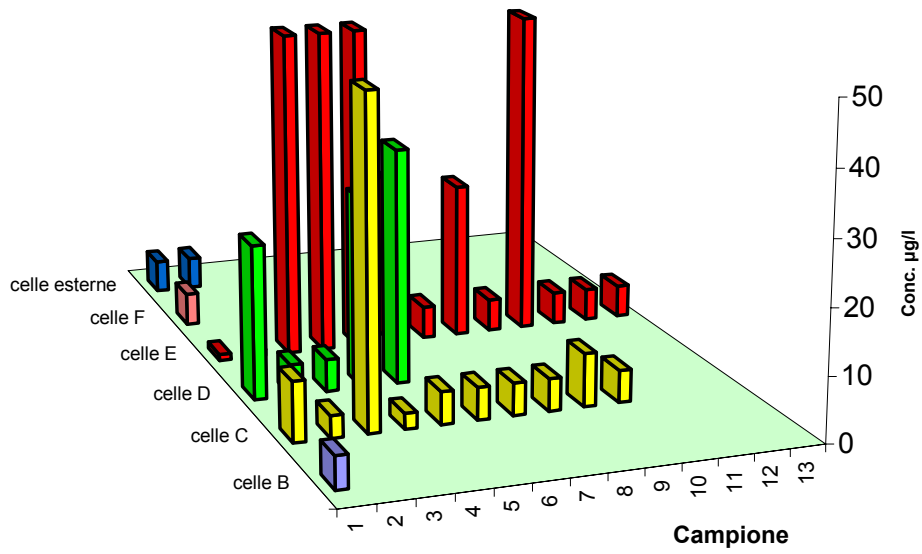


Figura A28. NICHEL: distribuzione nelle acque lungo l'area di prelevamento

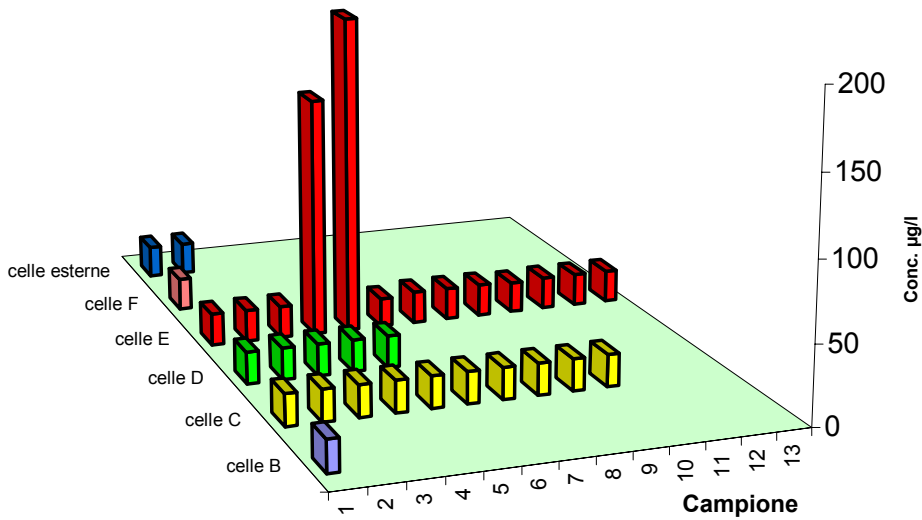


Figura A29. PIOMBO: distribuzione nelle acque lungo l'area di prelevamento

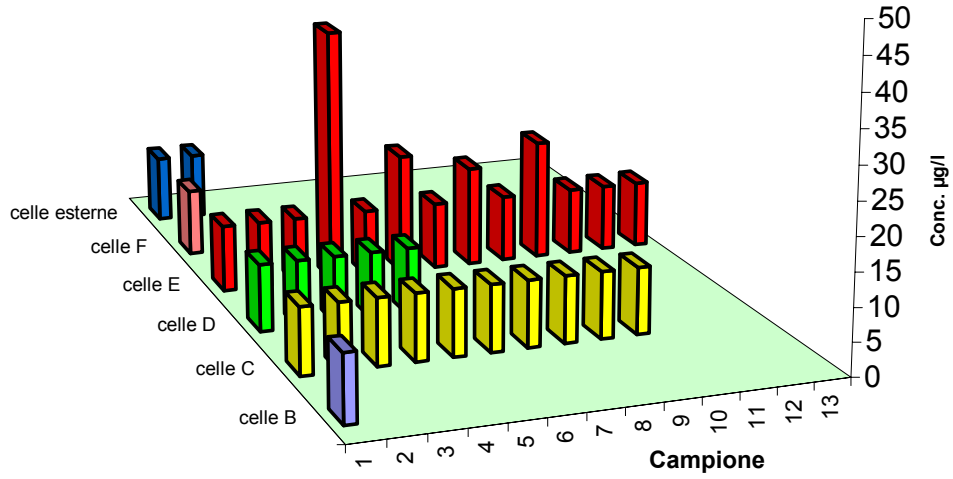


Figura A30. SELENIO: distribuzione nelle acque lungo l'area di prelevamento

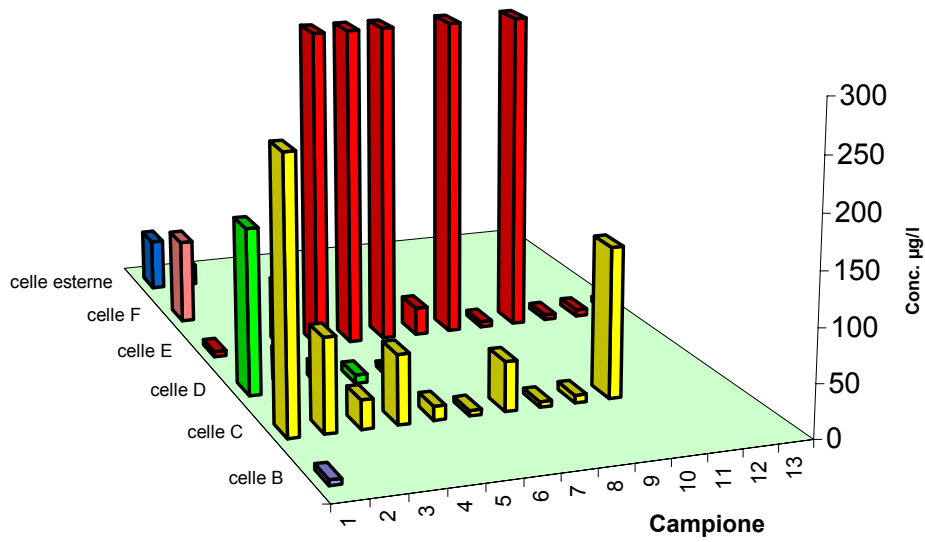


Figura A31. ZINCO: distribuzione nelle acque lungo l'area di prelevamento

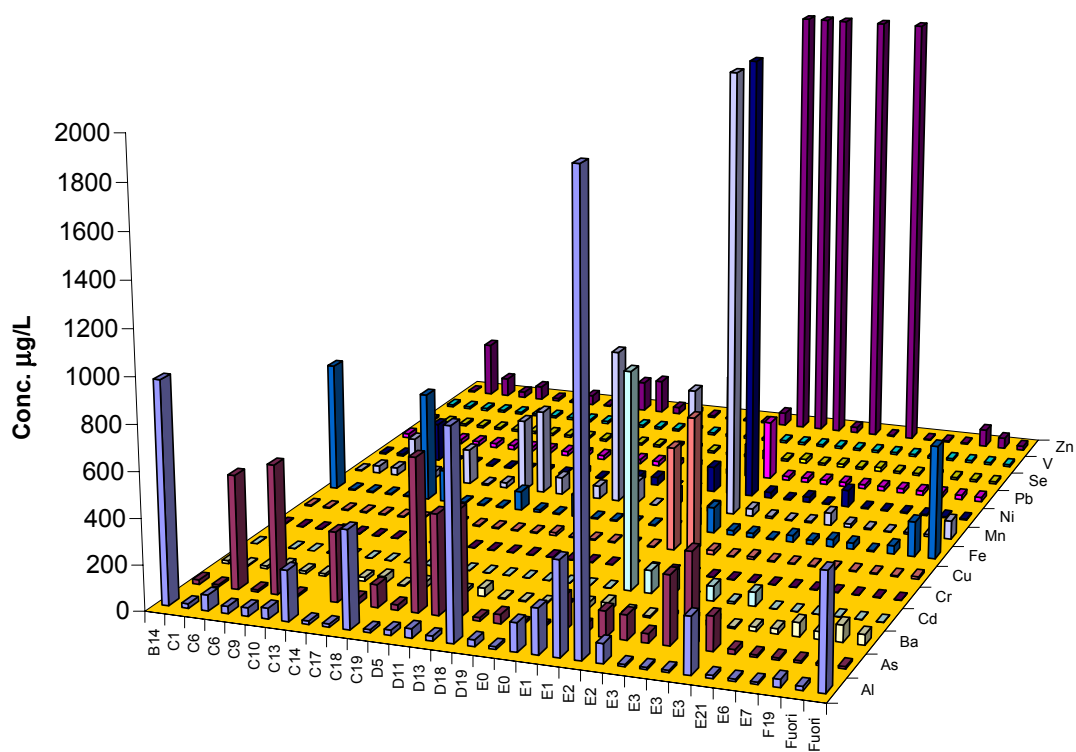


Figura A32. Distribuzione di tutti gli elementi nelle acque

**APPENDICE B**  
**Tabelle riassuntive dei risultati**  
**dei campionamenti**



**Tabella B1. Concentrazione dei metalli (mg/kg p.s.) nei campioni di terreno prelevati all'interno della griglia di campionamento**

N.	Cella	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
1	B5	1800,0	2,3	45,0	68,0	63,0	20,0	<2,0	63,0	300,0
2	B6	29,0	2,0	32,0	21,0	41,0	26,0	<2,0	57,0	170,0
3	B7	430,0	1,9	110,0	12,0	40,0	46,0	<2,0	117,0	131,0
4	B8	59,0	1,9	23,0	32,0	42,0	34,0	<2,0	50,0	90,0
5	B9	288,0	1,9	52,0	14,0	18,0	24,0	<2,0	86,0	81,0
6	B15	70,7	2,2	20,7	37,0	27,2	78,3	<2,0	16,3	217,6
7	B15	342,0	4,4	30,0	54,0	30,0	166,0	<2,0	47,0	284,0
8	B18	120,0	2,1	30,0	23,0	28,0	54,0	<2,0	48,0	170,0
9	C4	149,0	2,7	40,0	26,0	33,0	59,0	2,0	49,0	172,0
10	C5	147,0	1,6	43,0	28,0	45,0	58,0	<2,0	62,0	131,0
11	C5	223,0	2,2	9,6	10,5	34,0	200,0	2,0	108,0	207,0
12	C6	5200,0	34,0	18,0	390,0	31,0	1850,0	<2,0	44,0	1730,0
13	C7	510,0	2,2	18,0	28,0	20,0	170,0	<2,0	30,0	186,0
14	C8	82,0	1,5	20,0	13,0	27,0	51,0	<2,0	37,0	124,0
15	C9	72,0	0,5	13,0	9,0	8,0	42,0	<2,0	14,0	38,0
16	C10	77,0	1,3	30,0	31,0	28,0	48,0	<2,0	57,0	130,0
17	C11	41,7	1,1	47,0	23,5	32,0	68,0	<2,0	45,0	113,0
18	C12	100,0	1,2	36,2	22,8	33,0	42,0	<2,0	41,0	85,0
19	C13	340,0	1,2	21,0	40,0	27,0	30,0	<2,0	43,0	102,0
20	C17	305,0	3,4	25,0	44,0	25,0	150,0	<2,0	40,0	170,0
21	C18	97,0	1,8	28,0	25,0	28,0	48,0	<2,0	48,0	130,0
22	C19	61,7	2,7	26,9	19,1	24,7	34,8	<2,0	40,4	139,1
23	C20	74,0	2,2	37,0	48,0	32,0	15,0	<2,0	58,0	165,0
24	D1	14,0	0,7	4,7	7,2	30,0	56,0	<2,0	77,0	46,0
25	D1	58,0	1,7	2,3	24,0	17,0	56,0	<2,0	37,0	335,0
26	D2	434,0	0,9	18,0	10,0	13,0	32,0	<2,0	32,0	56,0
27	D3	31,0	1,9	24,0	14,0	19,0	57,0	<2,0	41,0	100,0
28	D4	162,0	1,8	27,0	9,8	14,0	12,0	<2,0	43,0	46,0
29	D5	485,0	52,0	23,0	48,0	45,0	258,0	3,9	40,0	427,0
30	D6	132,0	1,1	48,0	22,0	34,0	83,0	<2,0	70,0	133,0
31	D7	133,0	2,5	31,0	22,0	36,0	121,0	<2,0	59,0	112,0
32	D8	175,0	1,3	25,0	17,0	39,0	30,0	<2,0	42,0	158,0
33	D9	57,0	1,4	22,0	15,0	20,0	33,0	<2,0	27,0	85,0
34	D10	39,0	1,1	15,0	21,0	24,0	33,0	<2,0	33,0	85,0
35	D11	49,0	1,7	35,5	31,0	39,0	46,0	<2,0	46,0	122,0
36	D12	51,0	0,9	20,3	19,0	18,0	45,6	<2,0	26,0	70,0
37	D13	170,7	4,3	22,4	51,2	36,3	182,5	<2,0	19,2	191,0
38	D15	53,9	1,6	32,3	33,4	29,1	82,9	<2,0	30,2	134,6
39	D18	300,0	3,6	33,0	47,0	30,0	14,0	<2,0	53,0	230,0
40	D19	86,0	2,1	32,0	40,0	27,0	53,0	<2,0	49,0	160,0
41	D20	90,0	2,3	38,0	37,0	32,0	50,0	<2,0	62,0	175,0
42	E1	193,0	2,0	25,0	21,0	19,0	169,0	<2,0	42,0	114,0
43	E2	2,5	6,4	41,0	77,0	17,0	950,0	<2,0	82,0	430,0
44	E3	1532,0	5,4	5,5	80,0	68,0	155,0	<2,0	96,0	134,0
45	E4	100,0	1,8	30,0	60,0	37,0	52,0	<2,0	66,0	120,0
46	E5	48,0	6,5	28,0	28,0	47,0	100,0	<2,0	49,0	428,0
47	E6	47,0	1,6	21,0	12,0	15,0	25,0	<2,0	38,0	80,0
48	E12	39,0	0,8	28,0	15,0	18,6	27,0	<2,0	23,0	68,0
49	E13	37,0	0,3	7,0	7,5	5,5	40,0	<2,0	13,0	36,0
50	E18	396,9	2,3	37,4	22,7	32,9	7,4	<2,0	49,9	113,4
51	F19	171,4	3,4	47,6	39,4	39,4	17,7	<2,0	62,6	176,8

**Tabella B2. Concentrazione dei metalli (mg/kg p.s.) nei campioni di terreno prelevati all'esterno della griglia di campionamento**

N.	Cella	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
1	FG	31,0	0,2	15,0	31,0	24,0	20,0	<2,0	2,0	111,0
2	FG	21,0	0,2	16,0	16,0	11,0	4,0	<2,0	21,0	48,0
3	FG	21,0	0,2	42,0	7,0	11,0	13,0	<2,0	37,0	53,0
4	FG	6,0	0,2	49,0	19,0	18,0	7,0	<2,0	48,0	69,0
5	FG	2,0	0,2	27,0	12,0	13,0	3,0	<2,0	29,0	54,0
6	FG	26,0	0,2	2,0	324,0	16,0	31,0	<2,0	16,0	313,0
7	FG	31,0	0,2	15,0	31,0	24,0	20,0	<2,0	2,0	111,0
8	FG	21,0	0,2	42,0	7,0	11,0	13,0	<2,0	37,0	53,0
9	FG	2,0	0,2	27,0	12,0	13,0	3,0	<2,0	29,0	54,0

FG = fuori griglia

**Tabella B3. Concentrazione dei metalli (mg/kg p.s.) nei campioni di sedimento fluviale**

N.	Cella	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
1	C14	522,0	9,0	10,0	78,0	33,0	522,0	<2,0	25,0	626,0
2	C14	1067,0	11,5	13,9	137,6	28,8	853,6	<2,0	17,1	288,1
3	C15	236,0	41,0	14,0	71,0	24,0	449,0	<2,0	27,0	372,0
4	D11	447,0	4,6	101,6	64,0	33,5	373,9	<2,0	12,2	619,8
5	D11	8176,0	4,1	4,8	459,9	5,3	4803,4	<2,0	19,4	204,4
6	D11	5874,2	6,6	40,9	344,8	9,4	1851,6	<2,0	40,9	530,0
7	D14	780,0	7,0	11,0	105,0	18,0	579,0	<2,0	30,0	512,0
8	D14	943,0	13,0	12,0	130,0	29,0	590,0	<2,0	28,0	708,0
9	D14	1402,0	19,0	7,0	88,0	15,0	362,0	<2,0	14,0	935,0
10	D14	1140,0	15,0	11,0	125,0	30,0	684,0	<2,0	29,0	764,0
11	D15	256,0	4,0	13,0	39,0	23,0	215,0	<2,0	24,0	307,0
12	D18	57,0	1,1	23,0	17,0	23,0	37,0	<2,0	28,0	154,0
13	E2	3460,0	15,8	48,8	2460,0	20,0	2460,0	<2,0	48,8	2080,0
14	E2	18600,0	17,0	62,4	341,0	15,0	2914,0	<2,0	113,2	88,0
15	E21	6,0	0,2	49,0	19,0	18,0	7,0	<2,0	48,0	69,0
16	FG	25,6	1,0	15,4	9,2	25,6	5,1	<2,0	25,6	102,4

FG = fuori griglia

**Tabella B4. Statistica di base: campioni di terreno (n. 51) prelevati all'interno della griglia di campionamento (in mg/kg p.s.)**

Funzioni statistiche	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn	
Valore minimo	2,5	0,3	2,3	7,2	5,5	7,4	2,0	13,0	36,0	
Valore massimo	5200,0	52,0	110,0	390,0	68,0	1850,0	3,9	117,0	1730,0	
Media	308,0	3,8	29,0	36,3	29,8	119,7	2,0	49,2	184,9	
DS	771,0	8,3	16,3	53,4	12,1	281,9	0,2	21,8	239,7	
Mediana	100,0	1,9	28,0	24,0	30,0	50,0	2,0	46,0	131,0	
Primo quartile	55,5	1,4	20,9	16,0	20,0	32,5	2,0	37,5	95,0	
Terzo quartile	255,5	2,4	35,9	39,7	36,2	83,0	2,0	58,5	175,9	
<b>Concentrazioni limite previste da:</b>										
DM 471/1999 tab. A	20	22	150	120	120	100	3	90	150	
DM 471/1999 tab. B	50	15	800	600	500	1000	15	250	1500	

**Tabella B5. Statistica di base: campioni di terreno (n. 9) prelevati all'esterno della griglia di campionamento (in mg/kg p.s.)**

Funzioni statistiche	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
Valore minimo	2,0	0,2	2,0	7,0	11,0	3,0	2,0	2,0	48,0
Valore massimo	31,0	0,2	49,0	324,0	24,0	31,0	2,0	48,0	313,0
Media	17,9	0,2	26,1	51,0	15,7	12,7	2,0	24,6	96,2
DS	11,6	0,0	15,7	102,8	5,3	9,6	0,0	15,8	85,0
Mediana	21,0	0,2	27,0	16,0	13,0	13,0	2,0	29,0	54,0
Primo quartile	6,0	0,2	15,0	12,0	11,0	4,0	2,0	16,0	53,0
Terzo quartile	26,0	0,2	42,0	31,0	18,0	20,0	2,0	37,0	111,0
<b>Concentrazioni limite previste da:</b>									
DM 471/1999 tab. A	20	2	150	120	120	100	3	90	150
DM 471/1999 tab. B	50	15	800	600	500	1000	15	250	1500

**Tabella B6. Statistica di base: campioni di sedimento fluviale (n. 16 in mg/kg p.s.)**

Funzioni statistiche	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
Valore minimo	6,0	0,2	4,8	9,2	5,3	5,1	2,0	12,2	69,0
Valore massimo	18600,0	41,0	101,6	2460,0	33,5	4803,4	2,0	113,2	2080,0
Media	2687,0	10,6	27,4	280,5	21,9	1044,2	2,0	33,1	522,5
DS	4832,3	10,1	26,6	595,9	8,2	1323,4	0,0	23,8	492,7
Mediana	861,5	8,0	14,0	96,5	23,0	550,5	2,0	27,5	442,0
Primo quartile	6,0	0,2	4,8	9,2	5,3	5,1	2,0	12,2	69,0
Terzo quartile	1916,5	15,2	42,9	188,5	28,9	1103,1	2,0	32,7	646,5
<b>Concentrazioni limite previste da:</b>									
DM 367/2003	12	0,3	50	-	30	30	-	-	-
CTN_AIM n. 20	3	-	26	16	16	-	-	-	-
Id OB 08.01									

**Tabella B7. Selezione delle correlazioni più significative**

Terreni esterni alla griglia di prelevamento		Terreni interni alla griglia di prelevamento		Sedimenti fluviali	
Correlazione	Coefficiente r	Correlazione	Coefficiente r	Correlazione	Coefficiente r
Pb/As	0,82	-	-	Pb/As	0,95
Pb/Cu	0,57	-	-	Pb/Cu	0,89
Pb/Zn	0,75	Pb/Zn	0,59	Pb/Zn	0,52
V/As	-0,52	-	-	-	-
V/Ni	-0,81	V/Ni	0,59	-	-
V/Pb	-0,52	-	-	-	-
Cu/Cr	-0,94	-	-	-	-
Cu/Zn	0,96	Cu/Zn	0,78	Cu/Zn	0,55
Cr/Zn	-0,88	-	-	-	-
Ni/Zn	0,57	-	-	-	-
-	-	Cu/Cd	0,72	Cu/Cd	0,61
-	-	Pb/Cd	0,57	Pb/Cd	0,76
-	-	Zn/Cd	0,83	Zn/Cd	0,64
-	-	-	-	Cd/As	0,72
-	-	-	-	Cu/As	0,86

Tabella B8. Valore di alcuni parametri e concentrazione dei metalli nei campioni di acqua di fiume

N.	Cella	T (°C)	CES (µS/cm)	Redox (mV)	pH	Nitrati (mg/L)	Cloruri (mg/L)	Solfati (mg/L)	Fluoruri (mg/L)	Alcalinità (mg/L)	
1	C6	8,9	390	269	7,50	0,01	52	61	0,01	58	
2	C6	7,5	320	241	7,60	0,01	56	47	0,01	34	
3	C9	9,8	370	289	7,57	0,01	50	57	0,01	49	
4	C14	11,6	410	277	7,93	1,80	43	58	0,01	56	
5	C17	11,4	470	300	7,77	7,19	44	36	0,01	113	
6	D5	8,8	495	276	7,30	0,01	56	84	0,01	101	
7	D11	10,5	360	290	7,55	0,07	50	56	0,01	48	
8	E0	8,0	740	229	8,21	1,00	62	40	0,01	287	
9	E0	6,3	390	229	8,35	0,02	54	30	0,01	80	
10	E1	7,4	550	278	6,60	0,01	67	64	0,01	151	
11	E1	5,5	700	301	7,80	0,89	75	165	0,01	193	
12	E2	7,9	490	318	8,03	0,75	53	116	0,01	67	
13	E3	22,2	775	264	6,85	0,52	58	323	0,23	44	
14	E3	7,9	500	291	6,95	0,75	53	125	0,01	62	
15	E3*	22,1	510	220	8,20	0,08	73	60	0,12	112	
16	E2**	9,8	1190	464	4,06	0,01	48	733	2,62	0	
17	E21***	13,3	1060	249	7,80	0,74	251	62	0,01	162	
			<b>Ca</b> (mg/L)	<b>Mg</b> (mg/L)	<b>Na</b> (mg/L)	<b>K</b> (mg/L)	<b>Al</b> (µg/L)	<b>As</b> (µg/L)	<b>Ba</b> (µg/L)	<b>Cd</b> (µg/L)	<b>Cr</b> (µg/L)
1	C6a	43	14	27	1,5	69	499	12	1,0	2,0	
2	C6b	25	13	28	1,5	32	10	24	1,0	2,0	
3	C9	38	14	26	1,5	37	564	12	1,0	2,0	
4	C14	39	11	25	2,3	15	306	16	1,0	2,0	
5	C17	42	18	27	2,3	14	27	31	1,0	2,0	
6	D5	63	18	28	1,5	23	667	6	1,0	2,0	
7	D11	38	11	26	2,3	40	437	13	1,0	2,0	
8	E0	120	22	30	1,5	12	10	5	1,0	2,0	
9	E0	36	13	27	2,2	125	10	5	1,0	2,0	
10	E1a	73	21	30	1,5	198	149	25	1,0	2,0	
11	E1b	98	43	32	0,7	410	38	41	950	2,0	
12	E2	63	18	26	1,5	85	108	8	94	2,0	
13	E3	106	35	34	2,4	10	300	15	65	2,0	
14	E3	62	18	27	1,5	245	150	7	61	2,0	
15	E3*	56	19	34	2,4	10	409	20	8,6	2,0	
16	E2**	167	87	29	2,3	13110	113	11	100	2,0	
17	E21***	64	32	136	5,0	13	21	19	1,0	2,0	
			<b>Cu</b> (µg/L)	<b>Fe</b> (µg/L)	<b>Mn</b> (µg/L)	<b>Ni</b> (µg/L)	<b>Pb</b> (µg/L)	<b>Se</b> (µg/L)	<b>V</b> (µg/L)	<b>Zn</b> (µg/L)	
1	C6	5	5	34	3,4	20	10	10	10	87	
2	C6	5	5	183	174	20	10	10	10	27	
3	C9	5	5	32	2,4	20	10	10	10	64	
4	C14	5	5	8,0	5,0	20	10	10	10	46	
5	C17	5	5	23	5,0	20	10	10	10	5	
6	D5	5	12	78	23,6	20	10	10	10	155	
7	D11	5	5	174	4,8	20	10	10	10	31	
8	E0	5	5	1,0	1,0	20	10	10	10	5	
9	E0	5	5	73	1,0	20	10	10	10	5	
10	E1	5	5	553	115	20	10	10	10	59	
11	E1	460	75	24	547	150	38	10	10	7630	
12	E2	19	21	34	25,7	18	18	10	10	3421	
13	E3	12	5	3,8	24	20	15	10	10	2430	
14	E3	5	19	56	76	19	18	10	10	2620	
15	E3*	5	30	7,2	5,0	20	10	10	10	5	
16	E2**	604	115	2128	3878	267	10	10	10	6193	
17	E21***	5	33	16	5,0	20	10	10	10	5	

\* laghetto \*\* uscita galleria \*\*\* foce

Tabella B9. Valore di alcuni parametri e concentrazione dei metalli nei campioni di acqua di sorgente

N.	Cella	T (°C)	CES (µS/cm)	Redox (mV)	pH	Nitrati (mg/L)	Cloruri (mg/L)	Solfati (mg/L)	Fluoruri (mg/L)	Alcalinità (mg/L)
1	C10	16,1	730	268	8,10	0,01	103	113	0,08	158
2	E3	22,1	575	214	7,75	0,11	74	54	0,35	160
3	E6	19,7	895	214	7,15	0,01	90	67	0,01	360
4	E7	19,5	865	214	7,05	5,30	73	49	0,01	355
		Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Al (µg/L)	As (µg/L)	Ba (µg/L)	Cd (µg/L)	Cr (µg/L)
1	C10	63	31	65	2,8	47	10	11	1,0	2,0
2	E3	64	22	39	1,6	10	40	11	1,0	2,0
3	E6	180	21	34	0,0	10	10	23	1,0	2,0
4	E7	150	25	38	0,7	10	10	61	1,0	2,0
		Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Se (µg/L)	V (µg/L)	Zn (µg/L)	
1	C10	5	490	92	5,0	20	10	10	13	
2	E3	5	19	8,6	5,0	20	10	10	26	
3	E6	5	28	6,0	5,0	20	10	10	6	
4	E7	5	5	3,6	5,0	20	10	10	5	

Tabella B10. Valore di alcuni parametri e concentrazione dei metalli nei campioni di acqua di pozzo

N.	Cella	T (°C)	CES (µS/cm)	Redox (mV)	pH	Nitrati (mg/L)	Cloruri (mg/L)	Solfati (mg/L)	Fluoruri (mg/L)	Alcalinità (mg/L)
1	B14	15,8	670	244	7,80	6,23	118	71	0,68	121
2	C1	8,2	250	294	7,23	0,56	30	14	0,06	68
3	C13	19,1	800	290	6,20	42,4	180	101	0,14	52
4	C18	13,0	780	254	7,20	0,29	169	64	0,20	124
5	C19	17,3	1680	155	7,50	0,01	485	120	0,10	99
6	D13	17,4	630	208	7,25	0,50	65	100	0,15	185
7	D18	11,8	570	130	8,10	2,63	110	26	0,08	94
8	D19	14,8	1800	270	7,80	0,50	390	60	1,89	268
9	F19	12,4	1420	260	7,30	28,0	386	106	0,57	123
10	FG	11,5	450	295	7,90	5,30	63	55	0,14	99
11	FG	14,7	640	240	7,10	8,78	78	49	0,17	214
		Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Al (µg/L)	As (µg/L)	Ba (µg/L)	Cd (µg/L)	Cr (µg/L)
1	B14	47	26	68	4,2	968	20	14	1,0	2,0
2	C1	30	1	23	5,1	20	10	5	1,6	2,0
3	C13	61	27	87	6,8	221	-	27	1,0	2,0
4	C18	70	27	68	3,1	47	100	5	1,0	2,0
5	C19	32	22	324	19,0	13	24	25	1,0	2,0
6	D13	86	20	48	4,5	21	462	37	1,0	2,0
7	D18	30	16	72	3,1	909	15	5	1,0	2,0
8	D19	66	39	260	8,4	29	40	5	1,0	2,0
9	F19	93	46	172	5,6	34	10	34	1,0	2,0
10	FG	45	20	39	2,0	1	10	74	1,0	2,0
11	FG	87	26	42	2,1	500	10	46	1,0	2,0
		Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Se (µg/L)	V (µg/L)	Zn (µg/L)	
1	B14	5	580	4,4	5,0	20	10	10	5	
2	C1	5	5	33	9,2	20	10	10	252	
3	C13	5	143	160	5,0	20	10	10	5	
4	C18	5	5	326	8,2	20	10	10	7	
5	C19	5	86	379	5,0	20	10	10	140	
6	D13	14	102	58	5,0	20	10	10	15	
7	D18	5	5	695	29	20	10	10	8	
8	D19	5	5	98	36	20	10	10	5	
9	F19	5	37	8,1	5,0	20	10	10	79	
10	FG	5	156	9,9	5,0	20	10	10	48	
11	FG	11	504	83	5,0	20	10	10	19	

FG = fuori griglia

Tabella B11. Acqua di fiume: statistica di base su 17 campioni

Funzioni statistiche	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Al (µg/L)	As (µg/L)	Ba (µg/L)	Cd (µg/L)	Cr (µg/L)
Valore minimo	25	11	25	0,7	10	10	5	1,0	2,0
Valore massimo	167	87	136	5,0	13110	667	41	950	2,0
Media	67	24	35	2,0	850	225	16	76	2,0
DS	37	19	26	0,9	3161	219	10	228	0,0
Mediana	62	18	28	1,5	37	149	13	1,0	2,0
Primo quartile	39	14	27	1,5	14	27	8	1,0	2,0
Terzo quartile	73	22	30	2,3	125	409	20	61	2,0
	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Se (µg/L)	V (µg/L)	Zn (µg/L)	
Valore minimo	5	5	1,0	1,0	18	10	10	5	
Valore massimo	604	115	2128	3878	267	38	10	7630	
Media	68	21	202	288	42	13	10	1340	
DS	176	30	514	935	66	7	0	2379	
Mediana	5	5	34	5,0	20	10	10	59	
Primo quartile	5	5	16	4,8	20	10	10	5	
Terzo quartile	5	21	78	76,0	20	10	10	2430	
	T (°C)	CES (µS/cm)	Redox (mV)	pH	Nitrati (mg/L)	Cloruri (mg/L)	Solfati (mg/L)	Fluoruri (mg/L)	Alcalinità (mg/L)
Valore minimo	5,5	320	220	4,06	0,01	43	30	0,01	0
Valore massimo	22,2	1190	464	8,35	7,19	251	733	2,62	287
Media	10,5	572	281	7,42	0,82	67	124	0,18	95
DS	4,8	248	55	0,99	1,72	48	172	0,63	70
Mediana	8,9	495	277	7,60	0,08	54	61	0,01	67
Primo quartile	7,9	390	249	7,30	0,01	50	56	0,01	49
Terzo quartile	11,4	700	291	7,93	0,75	62	116	0,01	113

Tabella B12. Acqua di sorgente: statistica di base su 4 campioni

Funzioni statistiche	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Al (µg/L)	As (µg/L)	Ba (µg/L)	Cd (µg/L)	Cr (µg/L)
Valore minimo	63	21	34	0,0	10	10	11	1,0	2,0
Valore massimo	180	31	65	2,8	47	40	61	1,0	2,0
Media	114	25	44	1,3	19	1	27	1,0	2,0
DS	60	4	14	1,2	19	15	24	0	0
Mediana	107	23	39	1,2	10	10	17	1,0	2,0
Primo quartile	64	22	37	0,5	10	10	11	1,0	2,0
Terzo quartile	157	26	46	1,9	19	18	33	1,0	2,0
	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Se (µg/L)	V (µg/L)	Zn (µg/L)	
Valore minimo	5	5	3,6	5,0	20	10	10	5	
Valore massimo	5	490	92,0	5,0	20	10	10	26	
Media	5	136	27,6	5,0	20	10	10	13	
DS	0	237	43,0	0,0	0	0	0	10	
Mediana	5	24	7,3	5,0	20	10	10	10	
Primo quartile	5	16	5,4	5,0	20	10	10	6	
Terzo quartile	5	144	29,5	5,0	20	10	10	16	
	T (°C)	CES (µS/cm)	Redox (mV)	pH	Nitrati (mg/L)	Cloruri (mg/L)	Solfati (mg/L)	Fluoruri (mg/L)	Alcalinità (mg/L)
Valore minimo	16,1	575	214	7,05	0,01	73	49	0,01	158
Valore massimo	22,1	895	268	8,10	5,30	103	113	0,35	360
Media	19,4	766	228	7,51	1,36	85	71	0,11	258
DS	2,5	146	27	0,50	2,63	14	29	0,16	115
Mediana	19,6	798	214	7,45	0,06	82	60	0,05	258
Primo quartile	18,7	691	214	7,13	0,01	73	53	0,01	160
Terzo quartile	20,3	873	228	7,84	1,41	93	78	0,15	356

Tabella B13. Statistica di base: campioni di acqua di pozzo (n. 11)

Funzioni statistiche	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Al (µg/L)	As (µg/L)	Ba (µg/L)	Cd (µg/L)	Cr (µg/L)
Valore minimo	30	1	23	2,0	13	10	5	1,0	2,0
Valore massimo	93	46	324	19,2	968	462	74	1,6	2,0
Media	59	25	109	5,8	287	70	25	1,1	2,0
DS	24	12	99	4,8	366	140	22	0,2	0,0
Mediana	61	26	68	4,5	34	18	25	1,0	2,0
Primo quartile	38	20	45	3,1	21	10	5	1,0	2,0
Terzo quartile	78	27	130	6,2	464	36	36	1,0	2,0
	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Se (µg/L)	V (µg/L)	Zn (µg/L)	
Valore minimo	5	5	4,4	5,0	20	10	10	5	
Valore massimo	14	580	695	36,0	20	10	10	252	
Media	6	148	169	10,7	20	10	10	53	
DS	3	203	216	11,0	0	0	0	78	
Mediana	5	86	83	5,0	20	10	10	15	
Primo quartile	5	5	21	5,0	20	10	10	6	
Terzo quartile	5	150	243	8,7	20	10	10	64	
	T (°C)	CES (µS/cm)	Redox (mV)	pH	Nitrati (mg/L)	Cloruri (mg/L)	Solfati (mg/L)	Fluoruri (mg/L)	Alcalinità (mg/L)
Valore minimo	8,2	250	130	6,20	0,01	30	14,0	0,06	52
Valore massimo	19,1	1800	295	8,10	42,40	485	120,2	1,89	268
Media	14,2	881	240	7,40	8,65	189	69,5	0,38	132
DS	3,2	513	55	0,52	13,80	157	34,0	0,54	65
Mediana	14,7	670	254	7,30	2,63	118	63,9	0,15	121
Primo quartile	12,1	600	224	7,22	0,50	72	52,0	0,12	97
Terzo quartile	16,6	1110	280	7,80	7,51	283	100,2	0,39	155

Tabella B14. Concentrazione dei metalli (mg/kg peso secco) nei campioni di vegetali

Celle	Tipologia	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
C18	Arancia (Polpa)	<0,2	<0,02	<0,05	1,9	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	6,7
C10	Arancia (Polpa)	<0,2	<0,02	<0,05	1,4	0,24	<0,05	2,2	<0,1	2,4
B15	Arancia (Polpa)	<0,2	0,06	<0,05	3,6	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	7,3
D8	Asfodelo	<0,2	<0,02	2,30	7,0	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	32,0
C14	Asparago	<0,2	2,00	<0,05	14,8	11,00	<0,05	<0,2	<0,1	87,0
B15	Bietola	1,8	1,50	<0,05	8,8	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	40,0
C20	Bietola	<0,2	1,80	<0,05	10,0	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	54,0
D20	Bietola	1,9	0,70	<0,05	7,0	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	33,0
E18	Bietola selvatica	<0,2	<0,02	0,80	7,6	2,40	<0,05	2,7	2,3	43,2
C6	Carruba	2,2	0,50	0,50	3,7	1,50	0,50	<0,2	<0,1	18,0
C7	Carruba	1,6	0,40	0,40	5,5	2,60	<0,05	<0,2	<0,1	27,0
C14	Carruba	<0,2	0,40	1,10	3,5	1,80	<0,05	<0,2	<0,1	17,0
D12	Cicoria	<0,2	4,20	<0,05	21,0	5,00	<0,05	<0,2	<0,1	159,0
D13	Cicoria	8,0	17,30	1,30	14,4	4,50	<0,05	<0,2	<0,1	378,6
D3	Corbezzolo	<0,2	0,15	0,25	3,3	0,80	<0,05	<0,2	<0,1	17,0
E3	Corbezzolo	0,9	0,18	<0,02	1,8	1,00	0,60	<0,2	<0,1	12,7
F19	Erba medica	<0,2	0,38	7,70	4,3	5,00	<0,05	6,7	<0,1	111,0
D13	Fico d'India	<0,2	0,11	<0,05	5,2	5,60	<0,05	<0,2	<0,1	27,4
D13	Finocchio selvatico	4,1	0,50	0,59	4,1	0,77	2,60	<0,2	<0,1	72,3
D18	Foraggio	3,4	0,38	1,80	10,8	1,30	<0,05	<0,2	<0,1	78,0
FG	Foraggio	<0,2	0,25	1,50	5,6	1,10	<0,05	1,6	<0,1	28,4
FG	Foraggio	<0,2	0,11	3,90	3,1	2,80	<0,05	3,7	0,4	25,2
C19	Foraggio	<0,2	2,80	5,70	5,5	1,20	<0,05	4,6	<0,1	25,8
C11	Fungo	31,5	7,90	13,00	52,0	8,80	7,00	<0,2	<0,1	117,0
C14	Fungo	44,6	12,10	2,10	194,6	2,50	8,00	10,0	<0,1	178,6
E18	Fungo	<0,2	1,50	2,20	169,0	3,50	<0,05	6,7	<0,1	151,0
D1	Ghianda	<0,2	<0,02	0,40	5,6	1,00	<0,05	<0,2	<0,1	9,0
E5	Ghianda	3,0	0,30	1,80	9,8	9,50	<0,05	<0,2	<0,1	16,0
C7	Ghianda	<0,2	<0,02	<0,05	20,0	3,30	<0,05	<0,2	<0,1	27,0
E3	Ghianda	<0,2	0,28	0,28	5,7	3,90	<0,05	3,5	<0,1	6,0
C19	Limone (Buccia)	<0,2	<0,02	<0,05	1,9	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	4,0
C19	Limone (Polpa)	<0,2	<0,02	<0,05	2,7	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	7,0
C10	Mandarancio (Polpa)	<0,2	0,15	<0,05	3,0	0,45	<0,05	3,6	<0,1	5,4
B9	Mirto	<0,2	<0,02	<0,05	2,7	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	12,0
D9	Mirto	<0,2	<0,02	1,10	3,0	0,90	<0,05	<0,2	<0,1	30,0
C10	Mirto	<0,2	<0,02	<0,05	1,5	0,15	<0,05	2,10	<0,1	13,8
E3	Muschio	39,0	1,30	3,60	28,0	6,80	14,60	<0,2	<0,1	213,0
FG	Orzo e avena	<0,2	0,09	0,32	4,3	0,79	<0,05	3,60	<0,1	34,0
C14	Pera Selvatica	<0,2	0,30	0,22	6,7	0,52	0,37	1,70	<0,1	14,0

FG = fuori griglia

Tabella B15. Concentrazione dei metalli (mg/kg peso fresco) nei campioni di vegetali

Cella	Vegetali	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	Zn
C18	Arancia (Polpa)	<0,2	<0,02	<0,05	0,39	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	1,39
C10	Arancia (Polpa)	<0,2	<0,02	<0,05	0,29	0,05	<0,05	0,46	<0,1	0,49
B15	Arancia (Polpa)	<0,2	0,06	0,06	0,74	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	1,51
B15	Bietola	0,13	0,11	<0,05	0,65	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	2,96
C20	Bietola	<0,2	0,13	<0,05	0,74	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	4,00
D20	Bietola	0,14	0,05	<0,05	0,52	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	2,44
E18	Bietola selvatica	<0,2	<0,02	0,06	0,56	0,18	<0,05	0,20	0,17	3,20
D13	Cicoria	0,59	1,29	0,09	1,07	0,33	<0,05	<0,2	<0,1	28,20
D12	Cicoria	<0,2	0,31	<0,05	1,57	0,37	<0,05	<0,2	<0,1	11,90
D3	Corbezzolo	<0,2	0,04	0,07	0,93	0,23	<0,05	<0,2	<0,1	4,81
E3	Corbezzolo	0,26	0,05	<0,02	0,51	0,28	0,17	<0,2	<0,1	3,59
F19	Erba medica	<0,2	0,08	1,59	0,88	1,03	<0,05	1,38	<0,1	22,90
D18	Foraggio	3,00	0,34	1,59	9,55	1,15	<0,05	<0,2	<0,1	69,00
FG	Foraggio	<0,2	0,22	1,33	4,95	0,97	<0,05	1,41	<0,1	25,10
FG	Foraggio	<0,2	0,09	3,45	2,74	2,47	<0,05	3,27	0,34	22,30
C19	Foraggio	<0,2	2,47	5,04	4,87	1,07	<0,05	4,07	<0,1	22,80
C14	Fungo	2,49	0,67	0,12	10,90	0,14	0,45	0,56	<0,1	9,97
E18	Fungo	<0,2	0,08	0,13	9,44	0,19	<0,05	0,37	<0,1	8,43
C11	Fungo	1,79	0,44	0,72	2,90	0,49	0,39	<0,2	<0,1	6,53
D1	Ghianda	<0,2	<0,02	0,23	3,16	0,56	<0,05	<0,2	<0,1	5,08
E5	Ghianda	1,69	0,17	1,02	5,53	5,36	<0,05	<0,2	<0,1	9,03
C7	Ghianda	<0,2	<0,02	<0,05	11,30	1,86	<0,05	<0,2	<0,1	15,20
E3	Ghianda	<0,2	0,16	0,16	3,22	2,20	<0,05	1,97	<0,1	3,39
C10	Mandarancio (Polpa)	<0,2	0,02	<0,05	0,39	0,06	<0,05	0,47	<0,1	0,71
B9	Mirto	<0,2	<0,02	<0,05	0,95	<0,02	<0,05	<0,2	<0,1	4,24
D9	Mirto	<0,2	<0,02	0,39	1,06	0,32	<0,05	<0,2	<0,1	10,60
C10	Mirto	<0,2	<0,02	<0,05	0,53	0,05	<0,05	0,74	<0,1	4,87
FG	Orzo e avena	<0,2	0,09	0,28	3,77	0,69	<0,05	3,15	<0,1	29,80
C14	Pera Selvatica	<0,2	0,08	0,06	1,85	0,13	0,10	0,47	<0,1	3,87

FG = fuori griglia

Tabella B16. Contenuto di arsenico in campioni alimentari

N. campione	Cella	Matrice	As
1	B17	Acqua	1,6
2	F1	Acqua	0,35
3	C12	Acqua	11
4	E15	Acqua	11,5
5	F19	Acqua	3,0
6	B14	Acqua	12
7	E7	Acqua	0,28
8	B17	Acqua	8,5
9	B17	Foraggio	71
10	B17	Foraggio	2923
11	B18	Foraggio	1159
12	-	Foraggio	81
13	-	Foraggio	108
14	E15	Foraggio	188
15	E13	Foraggio	357
16	E7	Formaggio	12
17	-	Formaggio	7,5
18	C12	Formaggio (capra)	11
19	F19	Formaggio (ovino)	16
20	F19	Formaggio stagionato (ovino)	17
21	-	Latte (capra)	2,3
22	F1	Latte (capra)	25
23	C12	Latte (capra)	6,9
24	E7	Latte (capra)	7,2
25	E15	Latte (capra)	8,3
26	B17	Latte (pecora)	10,5
27	B17	Latte (pecora)	6,7
28	B18	Latte (pecora)	6,7
29	F19	Latte (pecora)	7,9
30	E13	Latte (pecora)	7,6
31	F1	Fegato (capra)	43
32	C12	Fegato (capra)	31
33	F1	Fegato (capra)	7,3
34	-	Fegato (cinghiale)	9,8
35	-	Fegato (cinghiale)	18
36	-	Fegato (cinghiale)	22
37	-	Fegato (cinghiale)	26
38	B18	Fegato (ovino)	27
39	-	Miele corbezzolo	3,6
40	-	Miele corbezzolo	7,7
41	-	Miele millefiori	14
42	E15	Mangime	186
43	-	Muggine	190
44	-	Muggine	120
45	-	Muggine	130
46	-	Muggine	301
47	C12	Rene (capra)	41

*La riproduzione parziale o totale dei Rapporti e Congressi ISTISAN  
a stampa o online deve essere preventivamente autorizzata.  
Le richieste possono essere inviate a: [pubblicazioni@iss.it](mailto:pubblicazioni@iss.it).*

*Stampato da Ditta Grafiche Chicca & C. snc  
Via di Villa Braschi 143, 00019 Tivoli (Roma)*

*Roma, dicembre 2004 (n. 4) 8° Suppl.*