



## Gli elementi in traccia (microelementi)

Rapporto sulle loro concentrazioni in natura e sui loro effetti sugli organismi viventi, con particolare riguardo alla loro concentrazione nelle acque per il consumo umano in Italia e nella Provincia di Trento.

Dr. Gianfranco Bazzoli

Giugno 2026 – rev.07

**riproduzione ammessa solo con citazione della fonte**

### Esclusione di responsabilità

L'autore e GeoAlp hanno posto molta attenzione per garantire che il testo sia scevro da errori. A scapito delle nostre più accurate verifiche, esiste la possibilità che il testo contenga errori (per esempio che i limiti di massima concentrazione ammissibile non siano aggiornati). La diffusione di questo documento non costituisce alcuna garanzia da parte dell'autore e di GeoAlp, che non assumono quindi nessuna responsabilità circa l'utilizzo da parte di terzi dei dati e delle informazioni contenute nel documento.

### Disclaimer

Every effort has been made by the author and GeoAlp to ensure the text is error free. Despite our best checks, the possibility exists that there are some errors (e.g maximum concentration levels are not up to date). The distribution of this document does not constitute any guarantee on the part of the author and GeoAlp, who therefore assume no liability for the use by third parties of the data and information contained in the document.

---



## SOMMARIO

<b>1.</b>	<b>GENERALITÀ SUGLI ELEMENTI TRACCIA</b>	<b>1</b>
1.1	GLI ELEMENTI NELLA CROSTA TERRESTRE.	4
1.2	GLI ELEMENTI TRACCIA NELLE ACQUE, E LE LORO CONCENTRAZIONI IN ITALIA ED IN PROVINCIA DI TRENTO	8
1.3	GLI ELEMENTI NELLE PIANTE E NEGLI ANIMALI	10
1.4	GLI ELEMENTI NEL CORPO UMANO	10
1.5	LE CONCENTRAZIONI RACCOMANDATE DALLA LEGISLAZIONE ITALIANA ED EUROPEA ED I LIMITI RACCOMANDATI DALLA ORGANIZZAZIONE MONDIALE PER LA SALUTE	12
<b>2.</b>	<b>ARGENTO (Ag)</b>	<b>14</b>
2.1	NELLE ROCCE	14
2.2	USI	14
2.3	NELLE ACQUE	14
2.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	15
2.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	15
2.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	16
<b>3.</b>	<b>ALLUMINIO (Al)</b>	<b>17</b>
3.1	NELLE ROCCE	17
3.2	USI	17
3.3	NELLE ACQUE	17
3.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	18
3.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	19
3.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	19
<b>4.</b>	<b>ARSENICO (As)</b>	<b>21</b>
4.1	NELLE ROCCE	21
4.2	USI	21
4.3	NELLE ACQUE	21
4.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	23
4.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	24
4.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	26
<b>5.</b>	<b>BORO (B)</b>	<b>27</b>
5.1	NELLE ROCCE	27
5.2	USI	27
5.3	NELLE ACQUE	27
5.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	28
5.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	28
5.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	28



<b>6.</b>	<b><i>BARIO (Ba)</i></b>	<b>29</b>
6.1	NELLE ROCCE	29
6.2	USI	29
6.3	NELLE ACQUE	29
6.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO.	29
6.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	30
6.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	30
<b>7.</b>	<b><i>BERILLIO (Be)</i></b>	<b>31</b>
7.1	NELLE ROCCE	31
7.2	USI	31
7.3	NELLE ACQUE	31
7.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	31
7.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	32
7.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	32
<b>8.</b>	<b><i>CADMIO (Cd)</i></b>	<b>33</b>
8.1	NELLE ROCCE	33
8.2	USI	33
8.3	NELLE ACQUE	33
8.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	34
8.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	35
8.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	36
<b>9.</b>	<b><i>COBALTO (Co)</i></b>	<b>37</b>
9.1	NELLE ROCCE	37
9.2	USI	37
9.3	NELLE ACQUE	37
9.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	38
9.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	38
9.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	39
<b>10.</b>	<b><i>CROMO (Cr)</i></b>	<b>40</b>
10.1	NELLE ROCCE	40
10.2	USI	40
10.3	NELLE ACQUE	40
10.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	40
10.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	41
10.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	41
<b>11.</b>	<b><i>RAME (Cu)</i></b>	<b>42</b>
11.1	NELLE ROCCE	42
11.2	USI	42
11.3	NELLE ACQUE	42
11.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	43
11.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	43
11.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	44



<b>12. FERRO (Fe)</b>	<b>45</b>
12.1 NELLE ROCCE	45
12.2 USI	45
12.3 NELLE ACQUE	45
12.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	47
12.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	48
12.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	48
<b>13. MERCURIO (Hg)</b>	<b>49</b>
13.1 NELLE ROCCE	49
13.2 USI	49
13.3 NELLE ACQUE	49
13.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	49
13.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	51
13.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	51
<b>14. MANGANESE (Mn)</b>	<b>52</b>
14.1 NELLE ROCCE	52
14.2 USI	52
14.3 NELLE ACQUE	52
14.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	53
14.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	53
14.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	54
<b>15. MOLIBDENO (Mo)</b>	<b>55</b>
15.1 NELLE ROCCE	55
15.2 USI	55
15.3 NELLE ACQUE	55
15.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	55
15.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	56
15.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	56
<b>16. NICKEL (Ni)</b>	<b>57</b>
16.1 NELLE ROCCE	57
16.2 USI	57
16.3 NELLE ACQUE	57
16.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	58
16.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	58
16.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	59
<b>17. PIOMBO (Pb)</b>	<b>60</b>
17.1 NELLE ROCCE	60
17.2 USI	60
17.3 NELLE ACQUE	60
17.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	61
17.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	62
17.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	62



<b>18. ANTIMONIO (Sb)</b>	<b>63</b>
18.1 NELLE ROCCE	63
18.2 USI	63
18.3 NELLE ACQUE	63
18.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	63
18.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	64
18.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	64
<b>19. SELENIO (Se)</b>	<b>65</b>
19.1 NELLE ROCCE	65
19.2 USI	65
19.3 NELLE ACQUE	65
19.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	66
19.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	66
19.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	67
<b>20. STAGNO (Sn)</b>	<b>68</b>
20.1 NELLE ROCCE	68
20.2 USI	68
20.3 NELLE ACQUE	68
20.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	68
20.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	68
20.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	69
<b>21. VANADIO (V)</b>	<b>70</b>
21.1 NELLE ROCCE	70
21.2 USI	70
21.3 NELLE ACQUE	70
21.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	70
21.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	71
21.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	71
<b>22. ZINCO (Zn)</b>	<b>72</b>
22.1 NELLE ROCCE	72
22.2 USI	72
22.3 NELLE ACQUE	72
22.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	72
22.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	73
22.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	74

**BIBLIOGRAFIA** **75**

**Simboli ed abbreviazioni**

ppm parti per milione  $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ . Corrisponde a 1 mg/L nelle soluzioni acquose.  
ppb parti per miliardo  $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$ . Corrisponde a 1 µg/L nelle soluzioni acquose.  
mg milligrammo  $1 \text{ mg} = 10^{-3}$   
WHO: World Health Organization EU: European Union HBV:Health-Based Value



## 1. GENERALITÀ SUGLI ELEMENTI TRACCIA

Il progresso tecnologico nella chimica analitica consente oggi di riconoscere e di quantificare con precisione le concentrazioni negli organismi viventi, nella catena alimentare e nelle acque, di molti elementi chimici di cui in precedenza la presenza veniva semplicemente indicata come “in traccia” nei referti di laboratorio. Tale progresso tecnologico ha avuto come conseguenza un ampliamento della conoscenza sul ruolo di questi elementi (definiti anche oligoelementi o microelementi) nella salute umana. Le ricerche condotte su di essi, molti dei quali sono metalli, hanno dimostrato in particolare che alcuni hanno una parte essenziale per la vita delle piante, degli animali e degli uomini, perchè sono componenti strutturali e funzionali delle metalloproteine e degli enzimi nelle cellule viventi. Le stesse ricerche hanno d'altra parte anche dimostrato che vi sono dei rischi alla salute connessi agli effetti cumulativi dell'esposizione umana a determinati oligoelementi, in particolare ai metalli pesanti.

A partire dai microorganismi monocellulari sino alle piante, agli animali e all'uomo, tutte le specie viventi dipendono in modo assoluto dalla presenza dei metalli per continuare a vivere e a riprodursi.

Un elemento si può definire **essenziale** quando:

- è presente in modo consistente in tutti i tessuti sani di una famiglia zoologica, pur se le concentrazioni nei tessuti possono variare anche ampiamente da specie a specie;
- quando una sua riduzione misurabile o una sua rimozione nella assunzione comporta sintomi di carenza, che scompaiono quando viene reintrodotta;
- quando i sintomi di carenza possono essere attribuiti ad una specifica insufficienza biochimica a livello molecolare (FOERSTNER & WITTMANN, 1983).

Sino ad oggi la ricerca ha dimostrato che **almeno 26 elementi sono indispensabili alla vita.**

Gli **elementi non metallici** sono:

- 1 idrogeno
- 2 carbonio
- 3 azoto
- 4 ossigeno
- 5 fluoro
- 6 silicio
- 7 fosforo
- 8 zolfo



Questi sono i componenti principali di tutti i composti organici come le proteine, i carboidrati, i grassi, gli acidi nucleici e le vitamine.

I **metalli**, d'altra parte, sono principalmente responsabili del corretto funzionamento di innumerevoli reazioni enzimatiche e metaboliche. In ordine di numero atomico crescente essi sono distinti in:

**elettroliti:**

- 9 sodio
- 10 magnesio
- 11 potassio
- 12 calcio
- 13 fosforo
- 14 cloro

**elementi in traccia (o oligoelementi):**

- 15 vanadio
- 16 cromo
- 17 manganese
- 18 ferro
- 19 cobalto
- 20 nickel
- 21 rame
- 22 zinco
- 23 selenio
- 24 molibdeno
- 25 stagno
- 26 iodio

Con l'eccezione di ferro e iodio, la conoscenza dell'indispensabilità di questi elementi in traccia per l'organismo umano è più recente di 100 anni.

Altri microelementi sono **necessari** per il funzionamento normale del metabolismo: per esempio **alluminio, arsenico, argento, boro, cadmio, litio, mercurio, piombo, stronzio**; essi sono però tossici oltre un certo limite di concentrazione.

Esistono classificazioni diverse che attribuiscono ai vari elementi le categorie di "essenziali" e "probabilmente essenziali": Esse si riferiscono al genere umano e non a tutti gli esseri viventi.

I cibi e le bevande devono contenere tutti gli elementi essenziali in quantità adeguate, altrimenti le continue perdite tramite le urine, le feci e il sudore potrebbero produrre gravi carenze in un periodo relativamente breve. Per questo motivo in alcuni Stati vengono periodicamente pubblicate tabelle con i **valori raccomandabili di assunzione giornaliera** per ogni elemento (Tabella 1.1).



**Dietary Reference Intakes (DRIs): Recommended Intakes for Individuals, Elements**  
Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academies

Life Stage Group	Calcium (mg/d)	Chromium (µg/d)	Copper (µg/d)	Fluoride (mg/d)	Iodine (µg/d)	Iron (mg/d)	Magnesium (mg/d)	Manganese (mg/d)	Molybdenum (µg/d)	Phosphorus (mg/d)	Selenium (µg/d)	Zinc (mg/d)	Potassium (g/d)	Sodium (g/d)	Chloride (g/d)
<i>Infants</i>															
0–6 mo	210*	0.2*	200*	0.01*	110*	0.27*	30*	0.003*	2*	100*	15*	2*	0.4*	0.12*	0.18*
7–12 mo	270*	5.5*	220*	0.5*	130*	11	75*	0.6*	3*	275*	20*	3	0.7*	0.37*	0.57*
<i>Children</i>															
1–3 y	500*	11*	340	0.7*	90	7	80	1.2*	17	460	20	3	3.0*	1.0*	1.5*
4–8 y	800*	15*	440	1*	90	10	130	1.5*	22	500	30	5	3.8*	1.2*	1.9*
<i>Males</i>															
9–13 y	1,300*	25*	700	2*	120	8	240	1.9*	34	1,250	40	8	4.5*	1.5*	2.3*
14–18 y	1,300*	35*	890	3*	150	11	410	2.2*	43	1,250	55	11	4.7*	1.5*	2.3*
19–30 y	1,000*	35*	900	4*	150	8	400	2.3*	45	700	55	11	4.7*	1.5*	2.3*
31–50 y	1,000*	35*	900	4*	150	8	420	2.3*	45	700	55	11	4.7*	1.5*	2.3*
51–70 y	1,200*	30*	900	4*	150	8	420	2.3*	45	700	55	11	4.7*	1.3*	2.0*
> 70 y	1,200*	30*	900	4*	150	8	420	2.3*	45	700	55	11	4.7*	1.2*	1.8*
<i>Females</i>															
9–13 y	1,300*	21*	700	2*	120	8	240	1.6*	34	1,250	40	8	4.5*	1.5*	2.3*
14–18 y	1,300*	24*	890	3*	150	15	360	1.6*	43	1,250	55	9	4.7*	1.5*	2.3*
19–30 y	1,000*	25*	900	3*	150	18	310	1.8*	45	700	55	8	4.7*	1.5*	2.3*
31–50 y	1,000*	25*	900	3*	150	18	320	1.8*	45	700	55	8	4.7*	1.5*	2.3*
51–70 y	1,200*	20*	900	3*	150	8	320	1.8*	45	700	55	8	4.7*	1.3*	2.0*
> 70 y	1,200*	20*	900	3*	150	8	320	1.8*	45	700	55	8	4.7*	1.2*	1.8*
<i>Pregnancy</i>															
14–18 y	1,300*	29*	1,000	3*	220	27	400	2.0*	50	1,250	60	12	4.7*	1.5*	2.3*
19–30 y	1,000*	30*	1,000	3*	220	27	350	2.0*	50	700	60	11	4.7*	1.5*	2.3*
31–50 y	1,000*	30*	1,000	3*	220	27	360	2.0*	50	700	60	11	4.7*	1.5*	2.3*
<i>Lactation</i>															
14–18 y	1,300*	44*	1,300	3*	290	10	360	2.6*	50	1,250	70	13	5.1*	1.5*	2.3*
19–30 y	1,000*	45*	1,300	3*	290	9	310	2.6*	50	700	70	12	5.1*	1.5*	2.3*
31–50 y	1,000*	45*	1,300	3*	290	9	320	2.6*	50	700	70	12	5.1*	1.5*	2.3*

**NOTE:** This table presents Recommended Dietary Allowances (RDAs) in bold type and Adequate Intakes (AIs) in ordinary type followed by an asterisk (\*). RDAs and AIs may both be used as goals for individual intake. RDAs are set to meet the needs of almost all (97 to 98 percent) individuals in a group. For healthy breastfed infants, the AI is the mean intake. The AI for other life stage and gender groups is believed to cover needs of all individuals in the group, but lack of data or uncertainty in the data prevent being able to specify with confidence the percentage of individuals covered by this intake.

**SOURCES:** *Dietary Reference Intakes for Calcium, Phosphorus, Magnesium, Vitamin D, and Fluoride* (1997); *Dietary Reference Intakes for Thiamin, Riboflavin, Niacin, Vitamin B<sub>6</sub>, Folate, Vitamin B<sub>12</sub>, Pantothenic Acid, Biotin, and Choline* (1998); *Dietary Reference Intakes for Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids* (2000); *Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc* (2001); and *Dietary Reference Intakes for Water, Potassium, Sodium, Chloride, and Sulfate* (2004). These reports may be accessed via <http://www.nap.edu>.

Copyright 2004 by the National Academy of Sciences. All rights reserved.

Tabella 1.1 – Livelli di assunzione giornaliera raccomandati (National Academy of Sciences, USA).



Il progresso tecnico della ricerca analitica è tuttora rapido, e, con lo stesso ritmo del progresso tecnico, vengono effettuate nuove determinazioni sul contenuto degli elementi in traccia nell'ambiente e nei tessuti viventi. Le nuove informazioni consentono così di ampliare le conoscenze sul ruolo dei microelementi: è quindi facile prevedere che in futuro il numero di elementi in traccia importanti in senso positivo o negativo per la salute umana sia destinato ad ampliarsi. Nei capitoli successivi verranno elencati i dati e le proprietà principali relativamente agli oligoelementi metallici classificati come essenziali e anche ad altri elementi che assunti in piccole quantità possono contribuire ad una vita salutare. Descriviamo dapprima però le abbondanze in natura di questi elementi.

### *1.1 GLI ELEMENTI NELLA CROSTA TERRESTRE.*

Il grado di diffusione di un singolo elemento nel nostro ambiente naturale può in prima approssimazione essere compreso considerando la sua abbondanza crostale, ovvero la sua concentrazione media nelle rocce della crosta terrestre. E' infatti a partire dalle rocce della crosta terrestre che gli elementi, ed in particolare i metalli, vengono lisciviati e disciolti nell'acqua dalle piogge o assorbiti dalle piante tramite le radici; essi vengono poi veicolati verso gli altri stadi della catena alimentare. Una prima statistica può essere effettuata calcolando la concentrazione media degli elementi su scala globale: trattando, nel testo che segue, dei singoli elementi si farà riferimento a GREENWOOD & EARNSHAW (1984), che riportano la concentrazione elementare media calcolata appunto in questo modo (Tabella 1.2.): questo tipo di calcoli viene continuamente aggiornato con il progredire delle conoscenze.

E' noto tuttavia che i diversi elementi si concentrano in diverso modo nelle rocce, essendo più abbondanti in un tipo di roccia che in un altro: quando poi, a causa di particolari fenomeni geochimici, il grado di concentrazione è superiore ai valori normali, raggiungendo un massimo, si parla di giacimenti minerari. La Fig. 1.1 (USGS, 2002) riporta l'abbondanza degli elementi nella crosta superiore. Ad essa si può ritenere complementare la Tabella 1.3 (WEDEPOHL, 1995) che distingue tra crosta continentale superiore e inferiore. La Tab. 1.4. (PLANT & RAISWELL, 1983) mostra invece come gli elementi in diversi tipi di roccia sono raggruppati secondo determinate associazioni preferenziali. Queste tabelle sono di aiuto in un contesto generale: le particolarità ambientali locali poi possono portare ad impoverimenti o arricchimenti di un dato elemento in un'area più o meno ristretta. A tali impoverimenti od arricchimenti nel terreno, quando vengono trasferiti nella catena nutrizionale, può poi corrispondere una specifica patologia, che possiamo definire di origine "ambientale", o naturale.





**Element concentrations (in ppm) in the Upper Continental Crust (UC) and the Lower Continental Crust (LC)**

	UC	LC	UC/LC		UC	LC	UC/LC		UC	LC	UC/LC
<b>Si</b>	303480	271330	1.1	<b>Ce</b>	65.7	53.1	1.2	<b>Yb</b>	1.5	2.5	0.60
<b>Al</b>	77440	82120	0.94	<b>Ni</b>	18.6	99	0.19	<b>U</b>	2.5	0.93	2.7
<b>Fe</b>	30890	57060	0.54	<b>Nd</b>	25.9	28.1	0.92	<b>Br</b>	1.6	0.28	5.7
<b>Ca</b>	29450	48600	0.61	<b>La</b>	32.3	26.8	1.2	<b>Ge</b>	1.4	(1.4)	1.0
<b>Na</b>	25670	21200	1.2	<b>Cu</b>	14.3	37.4	0.38	<b>Be</b>	3.1	1.7	1.8
<b>Mg</b>	13510	31550	0.43	<b>Co</b>	11.6	38	0.31	<b>Mo</b>	1.4	0.6	2.3
<b>K</b>	28650	13140	2.2	<b>Y</b>	20.7	27.2	0.76	<b>Eu</b>	0.95	1.6	0.59
<b>Ti</b>	3117	5010	0.62	<b>Nb</b>	26	11.3	2.3	<b>Ta</b>	1.5	0.84	1.8
<b>C</b>	3240	588	5.5	<b>Li</b>	22	13	1.7	<b>I</b>	1.4	0.14	10
<b>P</b>	665	872	0.75	<b>Sc</b>	7	25.3	0.28	<b>Ho</b>	0.62	0.99	0.63
<b>Mn</b>	527	929	0.57	<b>Ga</b>	14	17	0.82	<b>W</b>	1.4	0.6	2.3
<b>S</b>	953	408	2.3	<b>Pb</b>	17	12.5	1.4	<b>Tb</b>	0.50	0.81	0.62
<b>Ba</b>	668	568	1.2	<b>B</b>	17	5	3.4	<b>Tl</b>	0.75	0.26	2.9
<b>F</b>	611	429	1.4	<b>Th</b>	10.3	6.6	1.6	<b>Lu</b>	0.27	0.43	0.63
<b>Cl</b>	640	278	2.3	<b>Pr</b>	6.3	7.4	0.85	<b>Sb</b>	0.31	0.30	1.0
<b>Sr</b>	316	352	0.90	<b>Sm</b>	4.7	6.0	0.78	<b>Cd</b>	0.102	0.101	1.0
<b>Zr</b>	237	165	1.4	<b>Hf</b>	5.8	4.0	1.5	<b>Ag</b>	0.055	0.080	0.69
<b>Cr</b>	35	228	0.15	<b>Gd</b>	2.8	5.4	0.52	<b>Bi</b>	0.123	0.037	3.3
<b>V</b>	53	149	0.36	<b>Dy</b>	2.9	4.7	0.62	<b>Se</b>	0.083	0.170	0.47
<b>Rb</b>	110	41	2.7	<b>Sn</b>	2.5	2.1	1.2	<b>In</b>	0.061	0.052	1.2
<b>Zn</b>	52	79	0.66	<b>Cs</b>	5.8	0.8	7.3	<b>Hg</b>	0.056	0.021	2.7
<b>N</b>	83	34	2.4	<b>As</b>	2.0	1.3	1.5				

Tabella 1.3 – Abbondanza degli elementi nella crosta continentale superiore e inferiore. (WEDEPOHL, 1995).



Selected geochemical associations of elements (modified from Andrews-Jones, 1968, and other sources)

Rock type or occurrence	Association
<i>1. Plutonic associations</i>	
Ultrabasic rocks	Cr-Co-Ni-Cu-Fe-Mg-Ca
Basic rocks	Ti-V-Sc-Fe-Mn-Ca
Alkaline rocks	Ti-Nb-Ta-Zr-RE-F-P-U-K-Na
Carbonatites	RE-Ti-Nb-Ta-P-F-U-K-Na
Granite rocks	Ba-Li-W-Mo-Sn-Zr-Hf-U-Th-Ti-F-K-Na
Pegmatites	Li-Rb-Cs-Be-RE-Nb-Ta-U-Th-Zr-Hf-Sc-F-K
<i>2. Granite-related mineralization</i>	
Scheelite-cassiterite deposits	W-Sn-Mo-F
Fluorite-helvite deposits	Be-F-B
<i>3. Hydrothermal sulphide ores</i>	
General associations	Cu-Pb-Zn-Mo-Au-Ag-As-Hg-Sb-Se-Te-Co-Ni-U-V-Bi-Cd
Porphyry copper deposits	Cu-Mo-Re
Complex sulphides	Hg-As-Sb-Se-Ag-Zn-Cd-Pb
Low-temperature sulphides	Bi-Sb-As
Base metal deposits	Pb-Zn-Cd-Ba
Precious metals	Au-Ag-Cu-Co-As
Precious metals	Au-Ag-Te-Hg
Associated with basic rocks	Ni-Cu-Pt-Co
<i>4. Sedimentary associations</i>	
Black shales	U-Cu-Pb-Zn-Cd-Ag-Au-V-Mo-Ni-As-Bi-Sb
Phosphorites	U-V-Mo-Ni-Ag-Pb-F-RE
Evaporites	Li-Rb-Cs-Sr-Br-I-B-K-Na
Laterites	Ni-Cr-V
Manganese oxides	Co-Ni-Mo-Zn-W-As-Ba-V
Placers and sands	Au-Pt-Sn-Nb-Ta-Zr-Hf-Th-RE
Red beds, continental (mineralized)	U-V-Se-As-Mo-Pb-Cu
Red beds, volcanic origin	Cu-Pb-Zn-Ag-V-Se
Proxites	Nb-Ti-Ga-Re
<i>5. Elements with similar geochemistry</i>	
	K-Rb; Rb-Cs; Al-Ga; Si-Ge; Zr-Hf; Nb-Ta; RE; S-Se; Br-I; Zn-Cd; Rb-Tl; Pt-Pd-Rh-Ru-Os-Ir

Tabella 1.4 – Associazioni geochimiche di elementi (Plant & Raiswell, 1983).



## 1.2 GLI ELEMENTI TRACCIA NELLE ACQUE, E LE LORO CONCENTRAZIONI IN ITALIA ED IN PROVINCIA DI TRENTO

Nelle acque i vari elementi possono essere presenti in **soluzione**, in **sospensione** o come **sedimento**: agli scopi del presente lavoro interessa la prima di queste modalità.

La concentrazione degli elementi disciolti nelle acque è determinata tramite le analisi chimiche e quindi anche in questo caso le conoscenze circa la presenza e concentrazione degli oligoelementi sono legate al progresso nelle tecniche analitiche.

Lo sviluppo delle conoscenze circa gli elementi in traccia nelle acque è stato rallentato dal fatto che in esse le concentrazioni sono molto minori che nelle rocce o nei tessuti viventi, e le analisi richiedono dunque strumentazioni più sofisticate. Solo negli ultimi venti anni le conoscenze al riguardo si sono raffinate, giungendo anche a livelli di estrema precisione, sino ai livelli dei nanogrammi per litro.

La composizione chimica delle acque naturali rappresenta il risultato dell'interazione dell'acqua con i solidi ed i gas durante il ciclo idrologico. La concentrazione finale di elementi in un'acqua dipende dalla composizione iniziale delle precipitazioni e dalla dissoluzione delle sostanze che vengono a contatto con l'acqua piovana nel suo viaggio fino al suolo ed al sottosuolo, e nel suo percorso ulteriore. La fonte degli ioni disciolti nelle acque è in ultima analisi costituita dalle associazioni mineralogiche delle rocce e dei suoli ed è più confacente ai nostri scopi fare riferimento, come HEM (1985), ai diversi tipi di roccia e quindi alla Tab. 1.4., pur non dimenticando altri fattori importanti, quali la presenza di anidride carbonica nell'acqua piovana e nel suolo, il pH, la temperatura. Abbiamo quindi una forte variabilità delle concentrazioni nelle acque a seconda delle località. Le acque di acquiferi vulcanici sono in genere quelle maggiormente mineralizzate in elementi traccia.

Oltre ai fattori citati, anche l'elevata antropizzazione del pianeta ed il diffuso inquinamento rendono difficile stabilire quali sono i livelli "naturali" globali di concentrazione di un determinato elemento nelle acque superficiali e sotterranee. Gli studi eseguiti per definire i livelli naturali (background levels) di un elemento nelle acque hanno per tal motivo un valore eminentemente locale, e non possono essere utilizzati per definire valori con validità a scala globale.

Allo scopo di fornire dei valori rappresentativi per la realtà italiana, nei capitoli seguenti per i singoli elementi si farà riferimento alle risultanze di analisi eseguite sulle acque di rubinetto (157 campioni di diverse città italiane) e minerali (178 campioni di acque imbottigliate) riportate da CICCHELLA et al. (2010) e DINELLI et al. (2012). Focalizzando sulla provincia di Trento, delle cui acque quale lo scrivente ha elaborato oltre 3000 analisi, si riportano i valori medi di concentrazione riscontrati nelle acque



naturali sotterranee (distinte in acque di pozzo e acque di sorgente) di detta zona<sup>1</sup>. Al sito [www.geoalp.eu](http://www.geoalp.eu) si possono trovare cartografie di distribuzione delle concentrazioni di elementi in traccia nella Provincia di Trento.

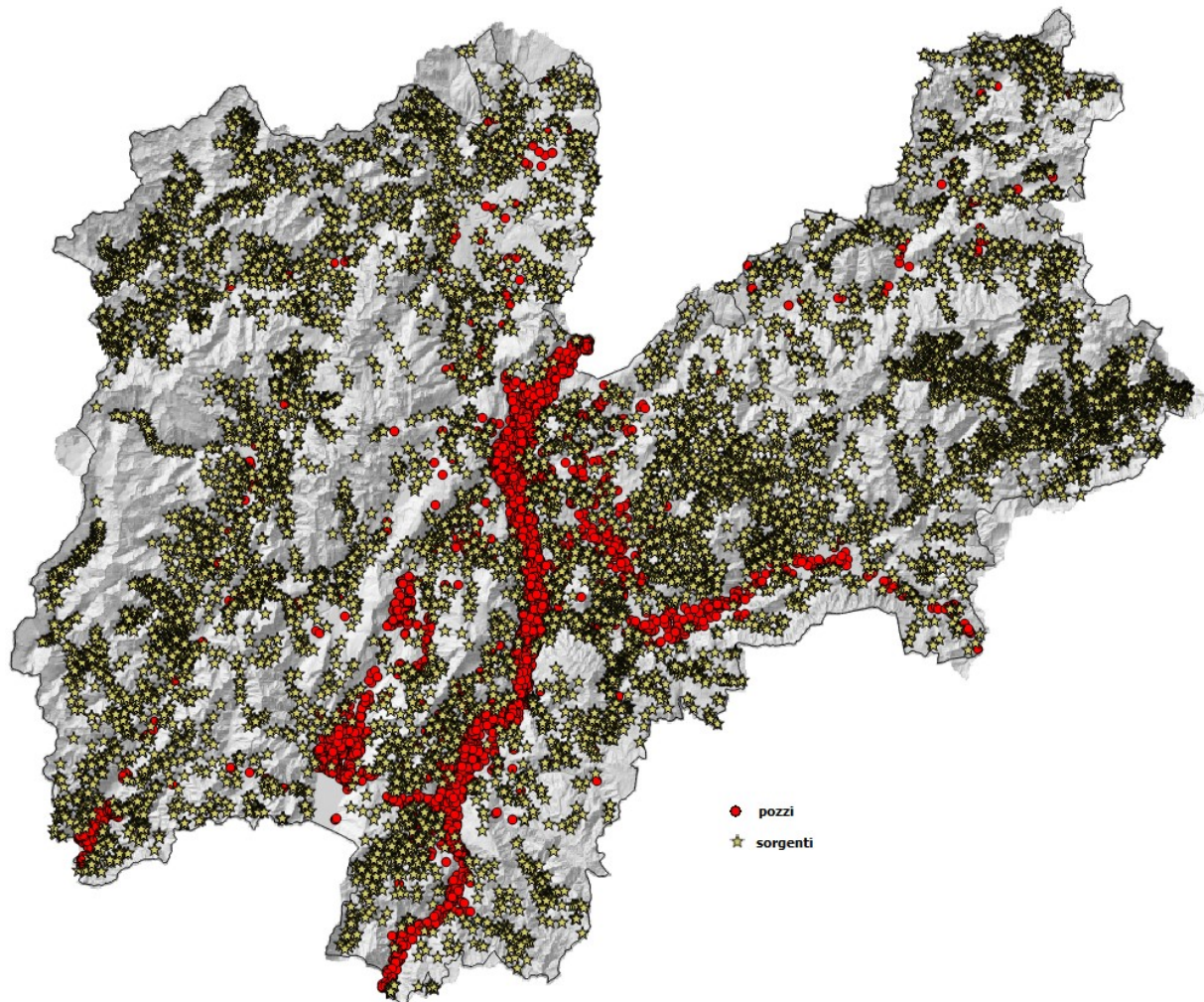


Figura 1.2 – Distribuzione delle risorse idriche sotterranee nella Provincia Autonoma di Trento. In rosso: pozzi per acqua; in giallo: sorgenti.

<sup>1</sup> I dati analitici della provincia di Trento sono stati elaborati come segue:  
- i valori al di sotto del limite di rilevabilità  $I_d$  sono stati riportati come  $I_d/2$ ;  
- quando presenti più analisi per uno stesso punto (duplicate points) è stata considerata la media delle analisi;  
- data la presenza per alcuni parametri di outlier con valori di vari ordini di grandezza superiori alla media (nella maggior parte dei casi gli outlier corrispondono ad acque di lisciviazione di miniere) viene riportato come valore regionale quello della mediana anziché la media.



### *1.3 GLI ELEMENTI NELLE PIANTE E NEGLI ANIMALI*

Il passaggio dei diversi elementi nella catena alimentare avviene attraverso l'assorbimento degli stessi dal suolo per opera delle piante e da queste ai tessuti degli erbivori e poi dei carnivori. Le analisi chimiche compiute sui vegetali hanno dimostrato che questi sono in grado di assorbire dal suolo moltissimi elementi, e che molte specie vegetali sono in grado di concentrare determinati elementi in quantità anche enormi, nelle foglie o nella linfa. Molto spesso le specie che concentrano in tal modo un determinato elemento crescono in aree prossime a importanti giacimenti di questo elemento (ed invero alcune specie sono usate come indicatori fitogeochimici nella prospezione mineraria) e rappresentano un adattamento naturale ad una particolare situazione ambientale. Escludendo tali casi particolari, le ricerche hanno dimostrato che per determinati elementi la concentrazione nelle piante varia, all'interno della medesima specie vegetale e a parità di altri fattori, in funzione della località geografica e, più propriamente, della concentrazione dell'elemento nel suolo. Dalle piante si ha poi la trasmissione ai tessuti degli erbivori e quindi dei carnivori.

Nelle alghe, nei molluschi e nei pesci si ha un meccanismo di concentrazione e di trasmissione degli elementi nella catena alimentare che si svolge in modo analogo; la concentrazione, spesso in misura elevatissima, si ha dapprima nelle specie che filtrano l'acqua o i fanghi, e quindi si ha il passaggio nelle specie che si nutrono delle prime.

### *1.4 GLI ELEMENTI NEL CORPO UMANO*

In Tab. 1.5. viene fornita una analisi del corpo umano secondo la composizione elementare. Sebbene questo tipo di analisi mostri variazioni notevoli a seconda degli autori che le hanno pubblicate, probabilmente gli ordini di grandezza che compaiono nella Tabella 1.5. si possono ritenere sufficientemente rappresentativi.

Per molti degli elementi in traccia essenziali, come vanadio, cromo, manganese, cobalto, nickel, rame, selenio, molibdeno, stagno e iodio le quantità variano da 3 a 100 mg per 70 kg di peso corporeo. Esprimendo le quantità in moli e quindi calcolando il numero di ioni presenti nel corpo umano per ogni elemento e tenendo presente che il corpo umano contiene circa  $10^{14}$  cellule, valore indicato in molti testi, si può vedere dall'ultima colonna che mediamente in ogni cellula vi sono da centomila a un milione di ioni di questi elementi in traccia. Ovviamente questo calcolo non implica che gli elementi traccia siano distribuiti uniformemente nel corpo umano. I loro ioni sono più numerosi nelle cellule metabolicamente attive, e meno numerosi in altre. Tuttavia questo semplice calcolo indica chiaramente l'ordine di grandezza con cui gli elementi in traccia partecipano dei processi fisiologici.



Lo stesso vale per gli animali e per le piante; anche i semplici organismi monocellulari, come i batteri, hanno bisogno di piccolissime quantità di una lunga lista di elementi in traccia.

Elemento	Massa atomica relativa	Grammi (per un peso corporeo di 70 kg)	Mol (per un peso corporeo di 70 kg)	Numero di atomi nel corpo	Numero di atomi per cellula
H Idrogeno	1	7000	3500	4.20E+27	4.20E+13
B Boro	10.8	0.01	0.00092	5.50E+10	5.50E+06
C Carbonio	12	12600	1050	6.40E+26	6.40E+12
N Azoto	14	2100	75	9.10E+25	9.10E+11
O Ossigeno	16	45500	1425	1.70E+27	1.70E+13
F Fluoro	19	0.8	0.021	2.60E+22	2.60E+08
Na Sodio	23	105	4.6	2.80E+24	2.80E+10
Mg Magnesio	24.3	35	1.44	8.70E+23	8.70E+09
Al Alluminio	27	0.1	0.0037	2.20E+21	2.20E+07
Si Silicio	28	1.4	0.05	3.00E+22	3.00E+08
P Fosforo	31	700	22.5	1.40E+25	1.40E+11
S Zolfo	32	175	5.5	3.30E+24	3.30E+10
Cl Cloro	35.5	105	2.96	1.80E+24	1.80E+10
K Potassio	39.1	140	3.58	2.20E+24	2.20E+10
Ca Calcio	40.1	1050	26.2	1.60E+25	1.60E+11
Ti Titanio	47.9	0.01	0.00021	1.30E+20	1.30E+06
V Vanadio	50.9	0.02	0.00039	2.40E+20	2.40E+06
Cr Cromo	52	0.005	0.0001	6.00E+19	6.00E+05
Mn Manganese	55	0.02	0.00036	2.20E+20	2.20E+06
Fe Ferro	56	4.2	0.075	4.50E+22	4.50E+08
Co Cobalto	59	0.003	0.00005	3.00E+19	3.00E+05
Ni Nickel	58.7	0.01	0.00017	1.00E+20	1.00E+06
Cu Rame	63.5	0.11	0.0016	1.00E+21	1.00E+07
Zn Zinco	65.4	2.33	0.036	2.20E+22	2.20E+08
As Arsenico	74.9	0.014	0.00019	1.10E+20	1.10E+06
Se Selenio	78.9	0.02	0.00025	1.50E+20	1.50E+06
Rb Rubidio	85.5	1.1	0.013	7.90E+21	7.90E+07
Sr Stronzio	87.6	0.14	0.0016	1.00E+21	1.00E+07
Zr Zirconio	91.2	0.3	0.0033	2.00E+21	2.00E+07
Nb Niobio	92.9	0.1	0.0011	7.00E+20	7.00E+06
Mo Molibdeno	95.9	0.005	0.00005	3.20E+19	3.20E+05
Cd Cadmio	112.4	0.03	0.00027	1.60E+20	1.60E+06
Sn Stagno	118.7	0.03	0.00025	1.50E+20	1.50E+06
Sb Antimonio	121.7	0.07	0.00057	3.50E+20	3.50E+06
I Iodio	126.9	0.03	0.00024	1.50E+20	1.50E+06
Ba Bario	137.3	0.016	0.00012	7.30E+19	7.30E+05
Pb Piombo	207.2	0.08	0.00038	2.30E+20	2.30E+06

Tabella 1.5 - Composizione elementare approssimata del corpo umano (peso corporeo di 70 kg). Da KIEFFER (1991).



### *1.5 LE CONCENTRAZIONI RACCOMANDATE DALLA LEGISLAZIONE ITALIANA ED EUROPEA ED I LIMITI RACCOMANDATI DALLA ORGANIZZAZIONE MONDIALE PER LA SALUTE*

Gli standard italiani ed europei per le acque destinate al consumo umano e per le acque minerali naturali individuano vari parametri fisico-chimici delle acque, tra cui alcuni elementi in traccia. La normativa europea sino al 1998 individuava per ogni parametro considerato valori di Massima Concentrazione Ammissibile (MAC) e un Livello Guida (GL), stabiliti sulla base delle conoscenze disponibili circa gli effetti delle diverse sostanze sulla salute degli esseri umani.

Sono stati poi individuati dei “valori di parametro” che non devono essere superati (Direttiva 2020/2184/UE). La normativa italiana ha recepito la direttiva europea con il Decreto Legislativo n. 18 del febbraio 2023. Questo indica dei **valori di soglia**, da non superare, e dei **parametri indicatori**, che, in sé e con i valori proposti non presentano un rischio per la salute umana, ma sono inseriti per fornire una indicazione tempestiva di variazioni di qualità dell’acqua e dell’eventuale necessità di azioni correttive per proteggere la salute umana. I parametri indicatori sono comunque da rispettare.

L’Organizzazione Mondiale per la Salute periodicamente pubblica rapporti con aggiornamenti sugli studi tossicologici (World Health Organization, WHO, 2011). In essi indica per le acque destinate al consumo umano dei valori soglia, in alcuni casi definiti come provvisori in attesa di ulteriori indagini, e, ove non ritenga necessario individuare dei limiti, a volte, non sempre, consiglia dei **valori guida**, proposti in base a considerazioni sanitarie (**health-based values, HBV**).

In Tabella 1.6 questi valori sono comparati con quelli previsti dalla legislazione italiana per le acque per il consumo umano e per le acque minerali (Decreto Ministero della Salute 10 febbraio 2015) e raffrontati con le soglie di concentrazione che per la normativa ambientale indicano uno stato di inquinamento delle acque sotterranee. Curiosamente nella normativa italiana non sempre le concentrazioni di limite che indicano uno stato di inquinamento delle acque sotterranee coincidono con le concentrazioni limite per il consumo umano. Può così accadere (in particolare nel caso di composti di chimica organica, qui non considerati) che l’acqua proveniente da un corpo idrico che secondo la normativa ambientale è considerato inquinato viene giudicata adatta al consumo umano dalla normativa sanitaria. Spesso la normativa sanitaria per il consumo umano non definisce valori limite, presenti invece nella normativa ambientale. Per le acque minerali i valori limite sono in genere superiori a quelli delle acque per il consumo umano normale (una eccezione è costituita dal cadmio). Dato che i valori soglia sanitari sono individuati in base a criteri di esposizione (per esempio, il consumo giornaliero da parte di un adulto



di 2 litri della stessa acqua per 30 o 50 anni), è evidente che per le acque minerali si considera che il loro consumo non sia costante e continuo su lunghi periodi.

Elemento	Normativa sanitaria Italia Valore soglia acque consumo umano (µg/L)	Normativa mineraria Valore soglia acque minerali (Italia) (µg/L)	Normativa sanitaria Valore guida WHO (µg/L)	Normativa ambientale D.Lgl.152/2006 (µg/L)
Al - Alluminio	200 (indicatore)	-	-	200
As - Arsenico	10	10	10 (provvisorio)	10
Ba - Bario	-	1000	700	-
B - Boro	1500	5000	500	1000
Be - Berillio	-	-	-	4.0
Cd - Cadmio	5.0	3.0	3.0	5.0
Co - Cobalto	-	-	-	-
Cr - Cromo	25	50	50 (provvisorio)	50
Cu - Rame	2000	1000	2000	-
Fe - Ferro	200 (indicatore)	-	-	200
Mn - Manganese	50 (indicatore)	500	400 (consigliato)	50
Hg - Mercurio	1.0	1.0	6.0	1.0
Mo - Molibdeno	-	-	70 (consigliato)	-
Ni - Nickel	20	20	70	20
Pb - Piombo	5	10	10	10
Rb - Rubidio	-	-	-	-
Sb - Antimonio	10.0	5.0	20	5.0
Se - Selenio	20	10	10	10
Sn - Stagno	-	-	-	-
Sr - Stronzio	-	-	-	-
Tl - Tallio	-	-	-	2
Ti - Titanio	-	-	-	-
V - Vanadio	140	-	-	-
Zn - Zinco	-	-	3000 (consigliato)	3000

Tabella 1.6 – Soglie di concentrazione italiane ed europee di elementi in traccia per le acque destinate al consumo umano, comparate con le raccomandazioni della WHO, con la legislazione italiana per le acque minerali e con la legislazione italiana sull'inquinamento delle acque sotterranee.



## 2. ARGENTO (*Ag*)

### 2.1 NELLE ROCCE

L'abbondanza crostale dell'argento è di 0.08 ppm (parti per milione), circa doppia di quella dell'oro. Lo si trova soprattutto in mineralizzazioni a solfuri. Il suo minerale più importante è l'argentite ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Noti sono la pirargirite [ $\text{Ag}_3(\text{SbS}_3)$ ] e la cherargirite o argento corneo ( $\text{AgCl}$ ).

È un elemento fortemente calcofilo e per questo la sua distribuzione nelle rocce è legata a quella dei minerali di solfo

### 2.2 USI

La maggior parte dell'argento di nuova estrazione è attualmente recuperata come sottoprodotto della raffinazione delle mineralizzazioni di rame, piombo e zinco.

Viene utilizzato nell'industria fotografica, nella costruzione di controlli elettrici e di conduttori, in gioielleria e oggettistica, nell'argentatura degli specchi, nella produzione di batterie ad alta capacità, nell'industria farmaceutica.

Per anni è stato usato anche nella disinfezione delle acque: infatti 5-10 ppb di argento sotto forma di lega argento-rame o di un sale d'argento (escluso il solfuro) sono sufficienti a disinfettare l'acqua. L'efficacia della disinfezione totale delle acque tramite ioni Ag-Cu non è tuttavia da tutti riconosciuta.

### 2.3 NELLE ACQUE

L'argento metallico è scarsamente solubile in acqua. Il cloruro d'argento è invece solubile, così come il nitrato d'argento. Nella maggior parte dei casi, i sali di argento sono insolubili a pH superiore a 4.0. A valori di pH compresi tra 4.0 e 8.0 l'argento ed il Pb sono adsorbiti sugli idrossidi di ferro, preferenzialmente rispetto a Cu e Zn (LOTTERMOSER et al. 1999). La solubilità dell'argento cresce con Eh: viene quindi disciolto dai minerali primari argentiferi dalle acque ossigenate presso la superficie freatica. Il successivo trasporto alle zone ridotte sottostanti induce la deposizione di  $\text{Ag}_2\text{S}$  o come argento nativo.

Nelle acque dolci l'argento si trova con una concentrazione naturale media da 0.01 a 0.3  $\mu\text{g/L}$ , nell'acqua marina con una concentrazione di 0.01  $\mu\text{g/L}$  (FOERSTNER & WITTMANN, 1983).

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di Ag è risultato pari a 0.026  $\mu\text{g/L}$  (DINELLI et al, 2012). Nelle acque minerali è di 0.097  $\mu\text{g/L}$  (CICCHELLA et al. 2010).



Nelle acque sotterranee del Trentino la mediana della concentrazione in Ag è di 0.10 µg/L per le acque di pozzo e di 0.05 µg/L per quelle di sorgente. Vi sono però sorgenti in aree a mineralizzazioni argentifere con valori sino a 26 µg/L.

#### 2.4 *NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO*

L'argento è biologicamente attivo, ma non è un elemento indispensabile.

Nelle piante l'argento si trova in concentrazioni da 0.06 a 0.28 µg/L in peso secco (PETERING & MCCLAIN, 1991).

Nella farina si ha una concentrazione di Ag pari a 0.3 µg/g, nella crusca di grano pari a 0.9 µg/g. Nelle carni, la concentrazione di Ag varia da 0.004 a 0.024 µg/g. Nei mammiferi si concentra soprattutto nel cervello (media: 0.04 ppm), nei reni e nei polmoni (0.05 ppm). Nell'uomo le concentrazioni medie di Ag sono: 0.004 ppm nel cervello, 0.002 ppm nei reni, 0.002 nei polmoni.

L'argento viene scarsamente assorbito: circa il 90% di Ag comunque assunto viene escreto nelle feci. L'assunzione giornaliera media nell'uomo è stimata tra 27 e 88 µg/giorno.

#### 2.5 *EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO*

Non vi sono prove che l'argento sia essenziale per gli organismi viventi.

Per le piante la tossicità dell'argento dipende spesso dal tipo di composto chimico dello stesso: il composto più tossico per esse è il nitrato d'argento.

La tossicità orale dell'Ag per gli animali da laboratorio e domestici è bassa. Per l'uomo sono stati osservati casi di intossicazione acuta solo in seguito a massiccia ingestione di medicinali a base d'argento.

L'**argiria** consiste nella deposizione di argento nella pelle, nei capelli, nella cornea e nella congiuntiva, e causa una colorazione grigiastra lustra a questi organi; tuttavia non comporta effetti dannosi sulla salute. E' dimostrato che può essere indotta da una dose minima di 1000 mg (corrispondente ad una assunzione giornaliera di 40 µg continuata per 70 anni).

Studi su animali di laboratorio hanno dimostrato che l'argento esplica un antagonismo nei confronti di selenio, rame e vitamina E, impedendone la metabolizzazione e ci si chiede se l'assunzione di argento nell'uomo possa aggravare, tramite tale interazione, gli effetti negativi in persone con diete già deficitarie di questi elementi.



## 2.6 *CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

I Paesi EU adottavano fino al 1999 un valore di concentrazione massima ammissibile pari a 10  $\mu\text{g/L}$ , che poteva essere aumentato sino a 80  $\mu\text{g/L}$  se l'argento veniva usato per la disinfezione delle acque (quindi tale concentrazione massima era valida solo per le acque potabili, non per quelle minerali, per le quali la legge esclude trattamenti di disinfezione). Successivamente Ag è stato eliminato dalla lista degli elementi indesiderabili nelle acque per consumo umano.



### 3. ALLUMINIO (Al)

#### 3.1 NELLE ROCCE

La concentrazione crostale dell'alluminio è di 8.3% in peso, il che lo rende il metallo più abbondante della crosta terrestre. L'alluminio è uno degli elementi con maggiore concentrazione nelle rocce ignee si trova in numerosi minerali silicatici, come i feldspati, i feldspatoidi, le miche e molti anfiboli. Si concentra nei minerali secondari che si formano dalla loro alterazione: minerali del gruppo delle argille come la caolinite  $[Al_2(OH)_4Si_2O_5]$  e la montmorillonite  $[Al_2(OH)_2(Si_4O_{10}) \cdot xH_2O]$ ; si trova anche in molte zeoliti. L'alluminio, l'alluminio (Caolinite e Gibbsite in condizioni di weathering spinto).

L'idrossido di alluminio è un minerale molto comune sotto forma di gibbsite ( $Al(OH)_3$ ) nei climi medio-temperati e sotto forma di boehmite e diaspro ( $Al(OH)_3$ ) nei climi tropicali. Minerali di alluminio meno frequenti sono la criolite ( $Na_3AlF_6$ ), lo spinello ( $MgAl_2O_4$ ), il granato ( $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ ), il berillo ( $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ), il turchese  $[Al_2(OH)_3PO_4H_2O/Cu]$  e il solfato basico di alluminio (alunite). Con il termine bauxite si denominano le rocce sedimentarie che contengono quantità economicamente interessanti dei minerali di alluminio gibbsite, boehmite e diaspro.

#### 3.2 USI

L'alluminio viene usato in numerosissime applicazioni, le più importanti delle quali, per consumo di metallo prodotto, sono l'imballaggio alimentare, come materiale per l'edilizia, come materiale per la realizzazione di autoveicoli, nell'industria elettrica, nella manifattura di macchinari industriali.

#### 3.3 NELLE ACQUE

L'acqua marina contiene da 0.13 a 1.1 ppb di alluminio: le concentrazioni sono inferiori al di sotto dei 1000 m di profondità, e maggiori nelle acque superficiali. In molte acque lacustri, fluviali e di acquedotto può essere presente in forti concentrazioni perchè aggiunto (come solfato di alluminio) come flocculante dei solidi in sospensione in processi di purificazione. La concentrazione di alluminio nelle soluzioni acquose naturali è generalmente bassa dato che l'elemento tende a formare strutture stabili con gli idrossidi che precipitano poi dalla soluzione; per  $6 < pH < 8$  l'alluminio è praticamente insolubile in acqua e la sua mobilità è legata esclusivamente al trasporto in sospensione in forma di particelle colloidali.

La chimica dell'alluminio nei suoli e nelle acque è fortemente condizionata dell'acidità. Con un pH al di sotto di 4.2 la solubilità dei composti dell'alluminio è



abbastanza elevata da consentire che gli ioni Al possano costituire un considerevole frazione della somma totale dei cationi nel suolo.

Acque con pH inferiore a 4.0 possono contenere parecchie centinaia o anche migliaia di  $\mu\text{g}$  /L di alluminio. Queste acque si trovano in alcune sorgenti e nei drenaggi di miniere (per esempio l'Acqua Forte di Vetriolo in Trentino ha valori da 50000 a 62000  $\mu\text{g}$  /L). Le piogge acide hanno come effetto di accrescere marcatamente la concentrazione di alluminio nelle acque. Negli anni tra il 1960 ed il 1990 le piogge acide in Europa Centrale dovute alla crescita delle emissioni di ossidi di azoto hanno causato la dissoluzione nei suoli di solfati di alluminio e l'eccesso nei suoli di ioni Al ha causato problemi alle foreste. Concentrazioni di 1.0 mg/L in acque con pH neutro e concentrazioni normali di ioni complessanti esprimono probabilmente la presenza di particolato (HEM, 1970).

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di Al è risultato pari a 16.6  $\mu\text{g}$ /L (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali è di 4.3  $\mu\text{g}$ /L con un massimo di 237  $\mu\text{g}$ /L in un'acqua da acquifero vulcanico (CICHELLA et al., 2010). Nelle acque sotterranee del Trentino la mediana della concentrazione in Al è di 2.5  $\mu\text{g}$ /L per le acque di pozzo e di 4.3  $\mu\text{g}$ /L per quelle di sorgente.

### 3.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO

L'alluminio non è un elemento indispensabile alla vita.

Poichè i composti dell'alluminio sono ubiquitari, tutte le piante e gli animali ne contengono, e quindi anche gli alimenti derivati. Tuttavia, a causa della scarsa solubilità della maggior parte dei composti dell'alluminio, le quantità sono piuttosto scarse. I cereali e le verdure contengono circa 5 mg di Al per ogni kg, il riso 1.5 mg/L, le patate da 1.2 a 2.5 mg/L (WEIGERT, 1991). Le quantità maggiori, 128 mg/kg, si trovano nelle foglie di tè, ma nella bevanda ne restano piccole quantità. I vini possono contenere da 0.4 a 0.8 mg/L di alluminio (CENTRO DI SPERIMENTAZIONE AGRARIA E FORESTALE ,CSPF, 2005).

Circa il 60% dell'assunzione giornaliera di Al è dato dai cereali e dai prodotti a base di cereali (GREGER,1985).Talune specie vegetali ne accumulano enormi quantità: ad esempio la quercia *Caldwellia sublimis* ha il 20% di peso secco in forma di succinato di Al (BOURRE,1995).

Dei circa 100 mg di alluminio presenti nel corpo umano, il 40% si trova nei muscoli e il 30 % nelle ossa.



### 3.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO

Nelle piante l'alluminio interferisce con diversi enzimi e disturba il metabolismo cellulare. Poiché l'acidificazione dei suoli è un processo naturale, si è sviluppata nelle piante, eccetto alcune specie, una certa tolleranza, che viene però disturbata quando condizioni di pH molto basso, inferiore a 4.2, inducono la dissoluzione nel suolo dei solfati di Al in esso presenti.

Non vi sono studi circa effetti tossici dell'alluminio sugli animali: vi possono essere effetti tossici per alcuni pesci in ambienti acidi.

L'alluminio non è compreso nell'elenco degli elementi essenziali per l'uomo. Nell'uomo l'assunzione giornaliera di Al varia da 1 a 100 mg (media 5 mg), e pare che l'alluminio venga ritenuto solo per assunzioni giornaliere superiori ai 125 mg. Viene disciolto nello stomaco e precipitato nell'intestino. Viene eliminato per la quasi totalità nelle feci.

Studi molto accurati hanno dimostrato che il contributo all'assunzione giornaliera proveniente da materiali in Al in cui avviene la cottura è ininfluenza (ISTISAN 2019).

Per l'uomo è dimostrata una tossicità per persone con disfunzioni renali croniche, che non consentono l'eliminazione di Al tramite le urine: l'alluminio allora si accumula e queste persone si intossicano, sviluppando una **encefalopatia ("demenza del dializzato")**.

Esiste qualche evidenza di disturbi neurologici (morbo di **Alzheimer**) in aree geografiche con alte concentrazioni di Al nelle acque potabili (SAVORY & MILLS, 1991; RONDEAU et al., 2000). La correlazione fra morbo di Alzheimer e alluminio nelle acque è da tempo oggetto di controversie, che finora non sono state risolte, neppure dopo gli studi epidemiologici effettuati a Camelford (UK). Qui nel 1988 20 tonnellate di solfato di alluminio furono accidentalmente disperse nelle riserve idriche della cittadina, raggiungendo concentrazioni 3000 volte superiori alle soglie limite. Autopsie sul cervello delle persone allora esposte alla contaminazione (che fu sottovalutata) ed ammalatesi del morbo hanno rivelato concentrazioni di Al anomale. Un rapporto del 2013 sull'incidente ha tuttavia escluso effetti a lungo termine dello stesso sulla salute delle persone esposte (COMMITTEE ON TOXICITY OF CHEMICALS, 2013).

Secondo BOURRE (1995) ed altri autori, l'alta concentrazione di Al nel cervello dei malati appare più una conseguenza che una causa del morbo stesso.

### 3.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI

Nella legislazione EU sino al 1998 si adottava una concentrazione massima ammissibile di alluminio nell'acqua potabile pari a 0.2 mg/L (200 µg/L), sia per le acque



di rubinetto che per le acque minerali. Dal 1998 (2001 in Italia) l'alluminio è stato tolto dalla lista delle sostanze indesiderabili nell'acqua.

Secondo WHO (2011) un valore sanitario (HBV) potrebbe corrispondere a 0.9 mg/L, ma sarebbe difficilmente praticabile a causa del diffuso utilizzo di coagulanti a base di Al negli impianti di trattamento delle acque potabili per prevenire contaminazioni microbiche.

Le acque potabili per animali non dovrebbero avere più di 5 mg/L di alluminio. L'acqua usata per emodialisi dovrebbe avere concentrazioni inferiori a 30 µg/L.



## 4. ARSENICO (As)

### 4.1 NELLE ROCCE

L'arsenico ha un'abbondanza crostale di 1.8 ppm, e si colloca al 51° posto nella classifica degli elementi per abbondanza. Tuttavia è alquanto diffuso, e contenuto in molti minerali. Tra i più comuni si possono ricordare i solfuri realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), orpimento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), e la forma ossidata arsenolite ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Noti sono anche gli arsenosolfuri di Fe, Ni e Co, come arsenopirite ( $\text{FeAsS}$ ), gerdorfite ( $\text{NiAsS}$ ), cobaltite ( $\text{CoAsS}$ ), ed i corrispondenti arseniuri, loellingite ( $\text{FeAs}_2$ ), niccolite ( $\text{NiAs}$ ) e saffrolite ( $\text{CoAs}$ ). Si trova anche allo stato nativo.

Nei suoli la concentrazione media di As è di 7 mg/kg (LEONARD, 1991), e naturalmente è maggiore nei siti inquinati anche da un eccessivo uso di pesticidi o erbicidi.

### 4.2 USI

L'uso principale dell'arsenico come elemento è in lega con il piombo e con il rame. I composti dell'arsenico sono invece diffusamente utilizzati come erbicidi, pesticidi, insetticidi, defolianti e in prodotti per la conservazione del legno. In combinazione con altri elementi (per es. come arseniuro di gallio) è usato nell'industria elettronica. E' usato anche dalle industrie poligrafiche e conciarie.

L'uso, un tempo diffuso, di composti di arsenico in medicina umana (e.g. cura della sifilide, con il famoso "Salvarsan") è in declino, perchè oggi sono considerati come velenosi.

### 4.3 NELLE ACQUE

La presenza di As nelle acque è dovuta alla solubilità dei composti ossidati (arsenati,  $\text{AsO}_4^{-3}$ ). Nelle acque, l'As è presente come ossianioni solubili arsenato (V) e arsenito (III), con concentrazioni di 1-10  $\mu\text{g/L}$  in acque incontaminate e 100-5000  $\mu\text{g/L}$  in acque contaminate in zone minerarie. La tossicità dell'elemento dipende dallo stato d'ossidazione: le forme ridotte sono più tossiche di quelle ossidate.

Nelle acque marine l'arsenico ha una concentrazione media prossima a 2  $\mu\text{g/L}$ .

Nelle acque dolci superficiali la concentrazione media è di 2  $\mu\text{g/L}$  secondo FOERSTNER & WITTMANN (1983), variabile tra 1 e 5 secondo FERGUSON (1990). Nelle acque sotterranee la concentrazione di As va da 1 a 61  $\mu\text{g/L}$  (FERGUSON, 1990), tuttavia può essere anche molto maggiore, come nel caso di acque di origine termale (alcuni mg/L) o provenienti da siti minerari. Sono noti casi di contaminazione di acque sotterranee da arsenico proveniente da scarichi industriali o da uso di pesticidi.

In condizioni naturali la presenza di arsenico nelle acque sotterranee è legata al fatto che l'acqua attraversa formazioni rocciose con minerali di arsenico. Inoltre in ambienti riducenti, spesso con presenza di torbe, As viene desorbito dalle patine di idrossidi di ferro e manganese presenti sui granuli dei sedimenti alluvionali, contaminando le acque sotterranee (Fig. 4.1, Fig. 4.2).

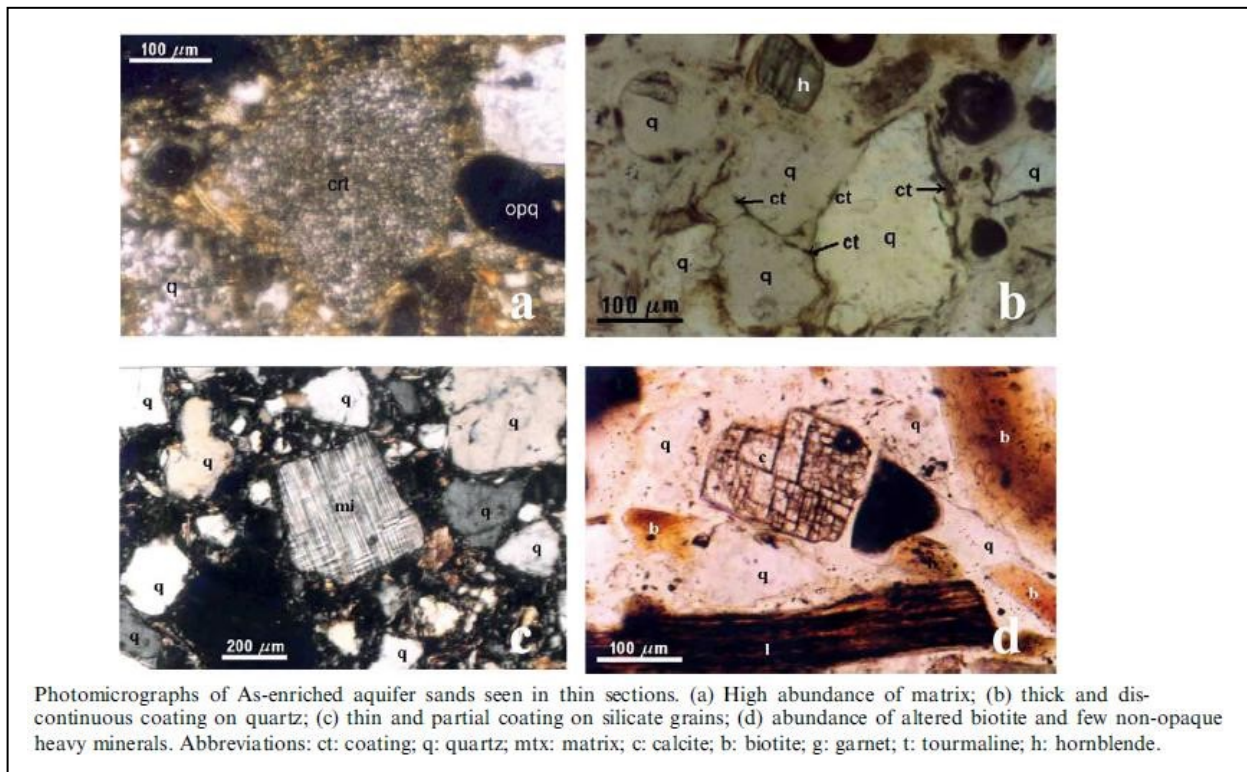


Figura 4.1 – Sezioni sottili di patine di idrossidi con arsenico su sedimenti alluvionali acquiferi del Bangladesh (Ahmed et al., 2004).

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di As è risultato pari a 0.94  $\mu\text{g/L}$  (DINELLI et al., 2010). Nelle acque minerali il valore medio di concentrazione di As è di 0.89  $\mu\text{g/L}$  (CICCHELLA et al., 2010). Entrambi questi valori vanno presi con cautela, perché per le acque di rubinetto sono obbligatori, e per le acque minerali sono ammessi, trattamenti per la riduzione delle concentrazioni di As, ed i campioni non sono stati prelevati alla sorgente, ma, rispettivamente, all'utenza e da bottiglie commercializzate.

Nelle acque sotterranee del Trentino la mediana della concentrazione in As è di 1.4  $\mu\text{g/L}$  per le acque di pozzo e di 0.90  $\mu\text{g/L}$  per quelle di sorgente. Concentrazioni elevatissime si hanno nella già citata Acqua Forte di Vetriolo.

Meccanismi di attenuazione: assorbimento e/o precipitazioni da colloidali del suolo.

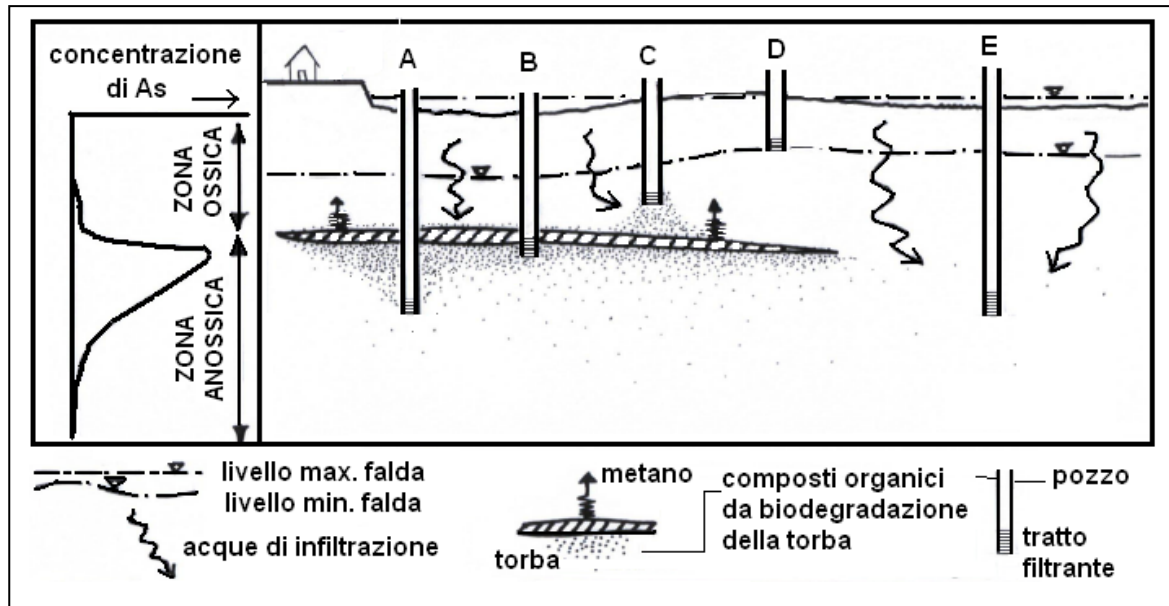


Fig. 4.2. Schematizzazione dei possibili meccanismi di contaminazione da arsenico in una sequenza sedimentaria contenente strati di torba (da Ravenscroft et. al., 2001, con modifiche).

#### 4.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO

In natura la concentrazione di arsenico nelle piante supera raramente 1 mg/kg; concentrazioni superiori si hanno nelle foglie laddove sono stati usati i pesticidi. Alcune piante possono concentrare l'arsenico in quantità notevoli, come l'*Agrostis tenuis*, le cui foglie possono contenere sino a 3500 ppm (su peso secco) di As.

La maggior parte dei cibi contiene poco arsenico (0.25 mg/kg, LEONARD, 1991), e la maggior parte dell'assunzione giornaliera è dovuta al consumo di pesce di mare, in cui è tuttavia contenuto sotto forma di composti stabili non tossici. L'accumulazione di arsenico è particolarmente alta negli organismi marini (da 1 a 10 mg/kg, con valori sino a 100 mg/kg per certi crostacei e molluschi).

Nelle carni il livello di arsenico è piuttosto variabile (LEONARD, 1991):

da 0.02 a 0.22 mg/kg nei bovini

da 0.01 a 6.30 mg/kg nei maiali

da 0.01 a 0.05 mg/kg nell'agnello

da 0.01 a 5.50 mg/kg nel pollame.

Anche acque minerali possono dare luogo ad assunzione di valori non indifferenti di arsenico, così come l'inalazione di polveri industriali. L'arsenico trivalente è assorbito in misura maggiore che quello pentavalente e quello inorganico più di quello dei composti organici.



L'assunzione media giornaliera umana attraverso la dieta è tra 0.03 e 0.3 mg.

In Tabella 4.1 si riportano i dati di assunzione media giornaliera di arsenico da uno studio per i paesi EU (2004).

Nei tessuti e nei fluidi corporei la concentrazione di As appare essere molto variabile, da 0.02 a 0.06 ppm. L'arsenico si concentra soprattutto nella pelle, nei denti, nei capelli e nelle unghie. La concentrazione nei capelli è stata particolarmente studiata perchè il suo valore è stato adottato in passato in medicina forense nella diagnostica dell'avvelenamento. La concentrazione normale è più alta nei capelli dei maschi (0.62 ppm) che nelle femmine (0.32 ppm): una concentrazione di As nei capelli superiore a 2-3 ppm dovrebbe sempre dare adito a sospetto di avvelenamento (UNDERWOOD,1977). Oggi l'intossicazione di arsenico viene diagnosticata dall'analisi delle urine, nelle quali il livello medio si aggira tra i 10 ed i 20 µg/L.

Arsenic. Daily Intake (µg/day) by the Mean Adult Population.												
Food	BE	DK	FI	FR	DE	HE	IR	IT	PT	SE	UK	Mean
Milk and dairy products		3.9	1		0.16						0.11	1.3
Fats and oils					0.10						0.08	0.09
Fruits and vegetable		6.2		7.4	7.60	0.005					0.95	4.4
Cereals and bakery wares		8.3		0.8	9.40			0.76			2.0	4.2
Meat and offal		2.6			3.52		0.98				0.29	1.8
Fish	240	32.7	13.7	135	11.2	0.4		308		101	61.0	100
Bivalves, cephalopods, crustaceans	25				1.10	0.05						8.7
Eggs		0.2			0.17						0.01	0.13
Sweeteners					0.08			0.015			0.32	0.14
Salts and spice				2.0	0.17							1.1
Beverages		9.7 <sup>1</sup>		2.8 <sup>2</sup>	3.3				0.001		1.0	3.4
Ready to eat											0.01	0.01
<b>Sum</b>	<b>265</b>	<b>64</b>	<b>15</b>	<b>148</b>	<b>37</b>	<b>0.5</b>	<b>0.98</b>	<b>309</b>	<b>0.001</b>	<b>101</b>	<b>65.8</b>	<b>125</b>

<sup>1</sup>Including drinking water. <sup>2</sup>Water + alcoholic beverages

Tabella 4.1 – Assunzione media giornaliera di As in paesi membri EU (EU 2004).

#### 4.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO

La carenza di As può causare disturbi nella crescita di alcune piante, che in genere hanno una buona tolleranza nei confronti di questo elemento.

Mentre si hanno pochi dati sugli effetti dell'arsenico sulla vita marina, sono stati studiati gli effetti sui pesci d'acqua dolce di varie specie. Si hanno effetti letali per concentrazioni da 13 a 150 ppm di As a seconda della specie e della purezza dei composti di arsenico utilizzati.



La dose orale letale per gli animali domestici varia da 1 a 25 mg/kg. D'altra parte sono stati dimostrati effetti benefici dell'uso di composti arsenicali per la crescita e la salute dei maiali e del pollame.

Non vi sono prove sicure per affermare che l'arsenico è un elemento essenziale per l'uomo. Per l'uomo la dose letale di arsenico è di 70-180 mg: i sintomi dell'avvelenamento si manifestano entro poche ore o minuti dall'ingestione, a seconda della solubilità del mezzo usato: si ha costrizione e bruciore della bocca e della gola, dolori epigastrici, vomito, diarrea. L'esposizione cronica a dosi inferiori causa debolezza e prostrazione, dolori muscolari e sintomi gastrointestinali. La tossicità dell'arsenico dipende dalla forma chimica e fisica del composto, dalla modalità di assunzione, dalla dose e dalla durata dell'esposizione, dai livelli nella dieta degli elementi che interagiscono con esso, dall'età e dal sesso dell'individuo esposto.

Composti dell'arsenico possono dar luogo anche a manifestazioni allergiche di contatto.

L'arsenico è stato usato per secoli a scopo terapeutico: stimola la produzione dell'emoglobina e influenza il metabolismo dello zinco e del manganese: probabilmente per questo fu prescritto per il trattamento dell'anemia. Composti dell'arsenico furono usati anche per trattare i reumatismi, l'artrite, l'asma, la malaria, infezioni da tripanosoma, tubercolosi e diabete.

Secondo EMSLEY (1985), molte acque sorgive devono probabilmente alla presenza di arsenico i loro effetti tonici.

Nell'uomo ed in alcuni animali l'arsenico è un antagonista del selenio, di cui contrasta la tossicità. Tuttavia, nel caso delle acque potabili, sono segnalati effetti cumulati dell'arsenico e del selenio (LEONARD, 1991).

Negli ultimi 20 anni è stata prodotta una enorme quantità di letteratura tecnica sulle cause della presenza di arsenico nelle acque potabili, in seguito alla rilevazione di rilevanti effetti tossici nelle zone del delta del Gange, in particolare per un avvelenamento di massa (250-300 mila casi letali nel tempo) nel Bangladesh. Tali effetti si sono manifestati come lesioni della pelle, cancrena alle estremità degli arti ("**blackfoot disease**"), ipertensione e ischemia cardiaca, oltre a tumori interni. Il disastro del Bangladesh è stato di proporzioni tali da far impallidire l'avvelenamento inglese di inizio 1990 (6000 casi con 100 morti), dovuto a consumo di birra contaminata da arsenico proveniente dall'acido solforico impuro che venne usato per produrre il glucosio (per idrolisi dell'amido) del processo di fermentazione (DYER P., 2009).

Va detto che l'avvelenamento del Bangladesh era dovuto, più che all'acqua, ad assunzione del **riso** coltivato con le stesse acque (per questo motivo negli ultimi anni i consumatori USA hanno posto molta attenzione al riso importato dai paesi asiatici).



Gli studi sull'As nelle acque sotterranee sono stati poi ampliati alle altre aree del pianeta.

#### *4.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

Nella legislazione EU si adotta una concentrazione massima ammissibile di arsenico nell'acqua potabile pari a 10  $\mu\text{g/L}$ , sia per le acque di rubinetto che per le acque minerali. Lo stesso valore è indicato da WHO (2011), che rappresenta come tecnicamente possibile il raggiungimento di una concentrazione di 5  $\mu\text{g/L}$  utilizzando uno o più processi di rimozione. Per raggiungere tali livelli, precisa, è però necessario un attento controllo e ottimizzazione del trattamento.



## 5. **BORO (B)**

### 5.1 *NELLE ROCCE*

La concentrazione crostale del boro è piuttosto bassa, pari a circa 9 ppm. Lo si trova in forma di borati e di borosilicati in aree interessate nel passato da attività vulcanica e associato con acque di sorgenti termali.

L'acido borico ( $H_3BO_3$ ) è disciolto nelle acque termali e si ottiene cristallizzandolo per evaporazione di queste ultime. Il minerale che si cristallizza per primo è l'ulexite  $[NaCa(B_5O_6(OH)_6 \cdot 5H_2O)]$  e lo si trova con il più noto borace, una volta noto come **tinkal**  $[Na_2(B_4O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O)]$ . In seguito ad esposizione subaerea e alterazione si ha una lisciviazione da parte delle acque superficiali che lascia come residuo la colemanite  $[Ca_2((B_3O_4(OH)_3)_2 \cdot 2H_2O)]$ . Un altro minerale secondario importante è la kernite  $[Na_2(B_4O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O)]$ . Nelle rocce è presente soprattutto nella tormalina ( $NaFe^{2+}3Al_6(BO_3)3Si_6O_{18}(OH)_4$ ), minerale caratteristico delle rocce ignee (graniti e pegmatiti), che contiene dal 2.8 al 3.6% B: Ricchi in B sono anche i fillosilicati, come le miche. Nelle rocce sedimentarie detritiche le maggiori concentrazioni di boro si riscontrano nelle facies argillose, e sono legate alla tipologia dei minerali delle argille presenti. Altissime concentrazioni di boro si hanno nelle ceneri di carbone, evidenziando l'affinità di questo elemento con la materia organica. Concentrazioni di boro elevate, in forma di minerali evaporitici (borati idrati), si trovano in bacini endoreici aridi.

### 5.2 *USI*

E' usato per la produzione di vetri atermici, lana di vetro, fibre di vetro, per la preparazione di prodotti per la pulizia (tetraborato di sodio) e detersivi, nell'industria cosmetica, per la produzione di smalti, come assorbente di neutroni nei reattori nucleari, catalizzatore, ecc. E' considerato come un tracciante di inquinamento antropico delle acque reflue, distinguibile isotopicamente ( $^{11}B/^{10}B$ ) dalle altre acque.

### 5.3 *NELLE ACQUE*

Nelle analisi riguardanti le acque viene in genere indicato con la concentrazione dell'elemento B e non delle specie in soluzione. Nelle acque termali può raggiungere concentrazioni elevate, di alcune centinaia di mg/L, mentre nelle acque sotterranee la sua concentrazione normale è di poche decine di  $\mu g/L$ . Per le acque superficiali dolci FOERSTNER & WITTMANN (1983) riportano valori caratteristici di 10  $\mu g/L$ , e di 4450  $\mu g/L$  nell'acqua marina. Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di B è risultato pari a 43.9  $\mu g/L$  (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali



è di 61.2 µg/L con un massimo di 1170 µg/L in un'acqua da acquifero vulcanico (CICCHELLA et al., 2010). Nelle acque sotterranee del Trentino la concentrazione mediana in B è di 39 µg/L per le acque di pozzo e di 13.8 µg/L per quelle di sorgente. E' registrato un massimo di 1670 µg/L per un'acqua effervescente naturale a Peio.

#### 5.4 *NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO*

Mentre è riconosciuto come elemento essenziale per le piante superiori, il boro non lo è, almeno allo stato attuale delle conoscenze, per gli animali e per l'uomo (CROUNSE et al., 1983). Nei tessuti e negli organi molli degli animali il B ha concentrazioni da 0.5 a 1.5 ppm, e molto maggiori nelle ossa.

Nel latte bovino si hanno normalmente 0.5-1 ppm di B (UNDERWOOD, 1977).

Nell'uomo è più concentrato nel sangue, nei polmoni, nei linfonodi e nello smalto dei denti. Il boro assunto col cibo è rapidamente assorbito ed escreto attraverso le urine. Si stima una assunzione media giornaliera di 2-4 mg, soprattutto attraverso il consumo di frutta e vegetali.

#### 5.5 *EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO*

Concentrazioni eccessive di B nel suolo e nell'acqua irrigua possono essere dannose per le piante. Per limoni e arance risulta dannoso in concentrazioni da 1 mg/L (HEM, 1970).

Non vi sono indicazioni certe circa effetti dannosi o benefici del boro assunto tramite l'acqua. Effetti tossici si sono riscontrati in casi di ingestione accidentale o a seguito di trattamenti medici come lavande gastriche o applicazioni dermali.

#### 5.6 *CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

Nelle normative EU viene indicata come massima concentrazione ammissibile quella di 1500 µg /L di boro nelle acque potabili. L'Italia adotta il valore limite europeo sia per le acque potabili che per le acque minerali. Qualora l'acqua desalinizzata sia la principale fonte del sistema di fornitura, o qualora le condizioni geologiche potrebbero causare livelli elevati di boro nelle acque sotterranee, si ammette un valore di parametro di 2400 µg /L.



## 6. **BARIO (Ba)**

### 6.1 *NELLE ROCCE*

La concentrazione crostale del bario è di 390 ppm. Il suo minerale più importante è il solfato di bario (barite:  $\text{BaSO}_4$ ). Un altro noto minerale di bario è la witherite ( $\text{BaCO}_3$ ).

### 6.2 *USI*

Viene usato principalmente per la preparazione dei fanghi pesanti nelle perforazioni petrolifere. Il solfato di Ba è usato come pigmento colorante ed è stato usato a lungo nella diagnostica dell'apparato digerente a raggi X.

### 6.3 *NELLE ACQUE*

Il contenuto di Ba nelle acque è controllato dalla solubilità della barite, che è un minerale piuttosto comune, e dall'assorbimento da parte di ossidi metallici o idrossidi (HEM, 1985). La concentrazione media nelle acque potabili di acquedotto è prossima a 0.045 mg/L. Nelle acque dolci superficiali la sua concentrazione è di 10  $\mu\text{g/L}$ , mentre nelle acque marine è di 20  $\mu\text{g/L}$  (FOERSTNER & WITTMANN, 1983).

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di Ba è risultato pari a 75.6  $\mu\text{g/L}$  (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali è di 62  $\mu\text{g/L}$  con massimi intorno a 400  $\mu\text{g/L}$  in acqua dell'Appennino umbro-marchigiano (CICCHELLA et al., 2010).

Nelle acque sotterranee del Trentino la mediana della concentrazione in Ba è di 81.8  $\mu\text{g/L}$  per le acque di pozzo e di 15.9  $\mu\text{g/L}$  per quelle di sorgente. E' registrato un massimo di 760  $\mu\text{g/L}$  in acque della parte satura di un acquifero carsico (Acquaviva di Trento); per le sorgenti, su registra un massimo di 658  $\mu\text{g/L}$  nella zona di Moena.

### 6.4 *NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO.*

Sebbene sia tossico per molte piante, il Ba viene concentrato da alcune specie, a partire da suoli ricchi in questo elemento. Per esempio si possono citare *Juglans regia* (2600 ppm Ba) e *Fraxinus pennsylvanica* (1700 ppm Ba); spesso per singole specie vegetali la concentrazione di Ba varia con la località (suoli più o meno ricchi di questo elemento). Le noci del Brasile sono ricchissime di Ba, con concentrazioni che giungono a 3000-4000 ppm. Nell'uomo il bario si concentra nei reni (0.10 ppm), nei polmoni (0.10 ppm), nella milza (0.08 ppm) (UNDERWOOD, 1977). L'assunzione media giornaliera di Ba attraverso la dieta umana è stimabile in circa 51 mg.



### 6.5 *EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO*

Il bario sembra essere poco tossico sugli animali, quando assunto per via orale. Per l'uomo, i sali solubili di Ba sono facilmente assorbiti e risultano tossici, provocando **ipocalemia** e spasmi muscolari. Le polveri di bario in ambiente lavorativo (miniere) provocano malattie polmonari che cessano al cessare dell'esposizione.

### 6.6 *CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

L'assunzione di Ba attraverso l'acqua non appare avere controindicazioni: un consumo giornaliero di 2 litri d'acqua avente una concentrazione di 0.05 mg/L darebbe un contributo pari al 20% dell'assunzione giornaliera totale. Per acque più ricche di Ba tuttavia il contributo potrebbe giungere ad eguagliare l'assunzione giornaliera totale. La legislazione EU stabiliva fino al 1998 un valore guida di 100 µg/L per le acque destinate al consumo umano.

Attualmente in Europa ed in Italia non viene indicato nessun valore per le acque potabili, mentre per le acque minerali viene indicato il valore di 1000 µg/L.



## 7. **BERILLIO (Be)**

### 7.1 *NELLE ROCCE*

La concentrazione crostale del berillio è bassa, circa 2 ppm (prossima a quella dello stagno). E' tuttavia più concentrato in alcuni tipi di rocce, e precisamente nelle pegmatiti, ove si trova in cristalli anche imponenti. Il minerale più noto è il berillo ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ); sono conosciuti anche il crisoberillo ( $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e l'eucrasio [ $\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$ ]. E' presente nei feldspati, nei pirosseni, nelle miche e nelle argille.

### 7.2 *USI*

Viene usato in lega per aumentare la resistenza del rame e con altri metalli nell'industria aerospaziale, e come moderatore neutronico nei reattori nucleari; un altro uso è nelle apparecchiature a raggi X. Nell'industria elettronica viene usato come substrato per chip al silicio e per laser.

### 7.3 *NELLE ACQUE*

Nelle acque il berillio è molto scarso, sia perchè gli ossidi ed idrossidi di berillio hanno solubilità molto bassa, sia perchè gli ioni berillio in soluzioni a basso pH tendono ad essere adsorbiti dalle argille e dalle altre specie minerali presenti nelle acque superficiali, mentre a pH maggiore hanno una forte tendenza a formare specie polinucleari complesse (HEM, 1985). Sono riportate concentrazioni da 0.1 a 0.9 ppb negli Stati Uniti (GRIFFITS & SKILLETER, 1991), e di 0.01 ppb nei fiumi tedeschi (REICHERT, 1973). Nell'acqua marina il berillio è ancor meno concentrato, con 0.0002 ppb in forma di  $\text{Be}(\text{OH})^+$  e  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di Be è risultato pari a 0.004  $\mu\text{g}/\text{L}$  (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali è di 0.098  $\mu\text{g}/\text{L}$  con un massimo di 4.69  $\mu\text{g}/\text{L}$  in acqua di acquifero vulcanico (CICCHELLA et al., 2010).

Nelle sorgenti del Trentino il Be è stato rilevato al di sopra della soglia di rilevabilità in pochi punti: nella zona di Peio, nel gruppo delle Cime di Rava (Cima d'Asta), nella Val di Sella (valori di circa 1  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) e presso Fiavè. Non è stato osservato al di sopra di 0.5  $\mu\text{g}/\text{L}$  in acque di pozzo.

### 7.4 *NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO*

Le piante su suoli con contenuto normale di Be (1-3 ppm) in genere contengono poco più che tracce dello stesso elemento. Le concentrazioni aumentano in suoli più ricchi. Le noci d'America (*Carya gentile.*) accumulano sino a 1 ppm Be nelle foglie (peso



secco). Le ceneri di carbone organico contengono diverse centinaia ed anche migliaia di ppm di Be. Il fumo delle sigarette può essere una fonte di esposizione al Be: sono state riscontrate concentrazioni da 0.47 a 0.74  $\mu\text{g/g}$  per sigaretta su tre diverse marche (WHO, 2007).

Negli alimenti si sono registrate (GRIFFITS & SKILLETER, 1991) le seguenti concentrazioni di Be (peso secco):

pesce marino da 0.002 a 0.2 ppm  
muscolo di mammifero: 0.00075 ppm  
ossa di mammifero: 0.003 ppm  
riso brillato: 0.08 ppm  
pane: 0.12 ppm  
patate: 0.17 ppm  
pomodori: 0.24 ppm  
lattuga: 0.33 ppm

Si stima che l'assunzione giornaliera di Be da parte dell'uomo attraverso la dieta corrisponda a 20 ppm, ma l'elemento è scarsamente assorbito.

### 7.5 *EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO*

Un eccesso di Be pare avere effetti negativi sugli apparati radicali delle piante. Per gli animali e per l'uomo l'ingestione di Be per via orale non comporta conseguenze dannose, mentre per alcune specie di pesci, in sinergia con l'alluminio è tossico.

L'inalazione di Be dà invece luogo a disturbi polmonari (bronchiti, polmoniti, edemi alveolari interstiziali). Anche il contatto dermale può provocare disturbi (dermatiti, ulcerazioni, granulomi). E' inoltre riconosciuta l'azione carcinogena del Be, in particolare per quel che riguarda il rischio polmonare.

Indagini epidemiologiche effettuate negli USA non hanno evidenziato nessuna correlazione tra ingestione di berillio e cancro nell'uomo.

### 7.6 *CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

Le normative sul Be riguardano le concentrazioni delle polveri sui luoghi di lavoro e nell'aria, ma non le acque. Nell'EU le normative non indicano alcun tipo di limitazione o di valori guida per il contenuto di berillio nell'acqua. Nell'ex Unione Sovietica era fissato un valore di 0.2  $\mu\text{g/L}$ . WHO (2007, 2011) indica un HBV di 12  $\mu\text{g/L}$ .



## 8. *CADMIO (Cd)*

### 8.1 *NELLE ROCCE*

La concentrazione crostale del cadmio è pari a circa 0.16 ppm. E' uno degli elementi "calcofili" (si trovano in genere associati al rame nei giacimenti) ed i suoi più importanti minerali sono solfuri. Il minerale più importante è la greenockite (CdS, esagonale), ma viene prodotto praticamente solo come sottoprodotto dell'estrazione dello zinco dal minerale sfalerite (ZnS). La produzione di cadmio è dunque strettamente correlata con quella dello zinco.

Altri minerali, molto rari, sono la hawleyite (CdS, cubica), l'otavite (CdCO<sub>3</sub>), la monteponite (CdO) e la cadmoselite (CdSe).

Nei suoli non inquinati il contenuto naturale di cadmio va da 0.01 a 0.5 mg/kg di peso secco. In suoli inquinati il contenuto di cadmio può giungere a valori 1000 volte maggiori di quelli naturali.

### 8.2 *USI*

Viene usato, come lo zinco, soprattutto come rivestimento anticorrosivo, ed in minori quantità in leghe metalliche e per batterie. Alcuni suoi composti sono stati usati in passato come stabilizzatori di materie plastiche, come il PVC, per impedire la loro degradazione per riscaldamento o per effetto della radiazione ultravioletta. E' presente anche in alcuni composti fertilizzanti. In essi il cadmio va da 5 a 100 mg/kg. Nei fanghi di depuratore può raggiungere i 300 mg/L.

L'inquinamento ambientale causato dal cadmio è dovuto al fatto che negli ultimi 50 anni è stato consumato circa 8 volte più cadmio che nell'intera storia umana. Le immissioni atmosferiche da raffinerie (zinco) e da inceneritori sono le fonti più importanti di inquinamento ambientale; ad esse seguono le immissioni di cadmio contenuto nelle acque di scarico industriali ed urbane e quelle solide da discariche.

### 8.3 *NELLE ACQUE*

Nelle acque superficiali dolci il contenuto naturale di cadmio è molto basso, al di sotto di 0.1 µg/L. Simili appaiono essere i valori nelle acque marine (STOEPLER, 1991). Date queste basse concentrazioni, che hanno posto per lungo tempo questo metallo al di sotto dei limiti di rilevabilità strumentale, le informazioni circa il contenuto di cadmio nelle acque sono solo recenti.



Come per altri metalli, il contenuto di cadmio delle acque dolci aumenta in presenza di un abbassamento del pH; pertanto nelle aree soggette a piogge acide e negli acquiferi in condizioni riducenti i valori di cadmio delle acque possono essere più elevati.

Per le acque potabili il contenuto di cadmio è in genere inferiore a 1 µg/L.

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di cadmio è risultato pari a 0.04 µg/L (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali è di 0.09 µg/L con un massimo di 0.161 µg/L in acqua di acquifero vulcanico (CICCHELLA et al., 2010).

Nelle acque di sorgente del Trentino la mediana della concentrazione in Cd è di 0.05 µg/L sia per le acque sorgive che per quelle di pozzo. E' stato registrato un valore massimo di 500 µg/L nella citata Acqua Forte di Vetriolo.

Meccanismi di attenuazione: precipitazione, dissoluzione, assorbimento da sostanze organiche

#### 8.4 *NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO*

Non vi sono evidenze certe che il cadmio sia un elemento essenziale per le piante, gli animali e gli esseri umani, ma vi è discussione al riguardo nel mondo scientifico. Le piante assorbono il cadmio dal suolo tramite le radici e dalle precipitazioni tramite le parti superiori della pianta. Generalmente le radici contengono molto più cadmio che il resto della pianta.

Negli animali e nell'uomo l'assunzione di cadmio avviene per ingestione ed inalazione. Sebbene l'essenzialità del cadmio sia stata postulata da alcuni, i rischi sanitari connessi a questo elemento sono indubbiamente cresciuti negli ultimi quaranta anni a causa della sua crescente concentrazione ambientale (STOEPPLER, 1991). E' biopersistente se si accumula in diversi organi: polmoni, reni, fegato, pancreas, tiroide, testicoli, ghiandole salivari. Una esposizione di lunga durata provoca problemi renali.

Il cadmio si può sostituire allo zinco nelle metalloproteine e nei cicli biologici. Secondo WHO una lunga esposizione ad inalazione di cadmio può portare danni ai polmoni e tumore. L'assunzione mensile massima tollerabile è fissata a 25 µg per kg di peso corporeo (WHO, 2011).

Nell'uomo il cadmio si concentra nei reni (sino a 6 mg/kg nei fumatori, sino a 3 mg/kg nei non-fumatori), nel fegato (sino a 2 mg/kg) e nei capelli.

L'assunzione avviene attraverso la dieta. L'assunzione media giornaliera in Europa e negli Stati Uniti varia da 10 a 30 µg (STOEPPLER, 1991), mentre in Giappone va da 35 a 50 µg; la differenza per il Giappone è dovuta al fatto che in questo Paese il significativo inquinamento da cadmio nei suoli ha portato ad elevate concentrazioni dello stesso nei vegetali e quindi nei cibi.



In Tabella 8.1 si riportano i dati di assunzione media giornaliera di cadmio da uno studio per i paesi EU (2004).

Food group	BE	DK	FI	FR	DE	HE	IR	IT	NL	NO	PT	SE	UK	Mean
Milk, milk products	0.10	0.35	0.42	0.05		0.11		0.26	0.42			0.17	0.06	0.22
Condensed, powder milk, cheese, youghurt	0.03	0.00			0.12			1.47				0.055	0.07	0.29
Fats and oils		0.10			0.12			0.01			0.11		0.07	0.08
Fruit and vegetables	7.91	4.21	1.80	5.73	8.77	1.17		15.0	9.49	3.09	14.1	1.8	5.32	6.54
Confectionary		0.30	0.03		0.42				0.17	0.18				0.22
Cereals & bakery wares	4.57	8.25	6.36	1.69	5.45	1.34		3.41	4.34	7.45	0.39	3.9	5.00	4.35
Meat	3.30	0.29	0.09	0.66	2.07	0.27			7.14	0.75		0.35	0.53	1.54
Offal	0.03		0.10	0.24	0.20	0.43					0.03		0.08	0.16
Fish and fish products		0.29	0.32	0.20	0.18	13.9	0.07	0.11	0.10	3.56	0.20	0.10	0.18	1.62
Bivalve, crustaceans and cephalopods	0.34		0.15	0.68	0.09	2.14	0.32				1.05			0.68
Eggs	0.00	0.01	0.00	0.02	0.10					0.085		0.005	0.01	0.03
Sweeteners			0.00	0.05	0.06					0.01	0.47	0.001	0.45	0.13
Salts and spice				0.43	0.08				1.17					0.56
Beverages		1.85	0.095	0.85	1.59*				0.97	0.47	0.11		0.19	0.74
Ready to eat									0.33	0.18			0.11	0.21
Composite food									0.99					0.99
<b>Sum</b>	<b>16.3</b>	<b>16</b>	<b>9.3</b>	<b>10.6</b>	<b>19.2</b>	<b>19.3</b>	<b>0.39</b>	<b>20.2</b>	<b>25.1</b>	<b>15.8</b>	<b>16.5</b>	<b>6.4</b>	<b>12.1</b>	<b>14.4</b>

\*Including drinking water

Tabella 8.1 – Assunzione media giornaliera di Cd in paesi membri EU (EU 2004).

### 8.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO

Un eccesso di cadmio porta nelle piante a clorosi e necrosi, con la decolorazione delle foglie, con disturbi alla sintesi della clorofilla e della crescita. Spinaci e ravanelli coltivati su un suolo con 1 ppm di cadmio contengono circa il 40% in meno di vitamina C e di vitamina B12.

Concentrazioni di cadmio superiori a 2 µg/L nelle acque dolci sono letali per alcune specie di organismi acquatici. Effetti tossici per gli organismi acquatici si hanno a partire da concentrazioni di 1 µg/L nelle acque dolci e di 7 µg/L nelle acque marine.

Gli animali terrestri non sono comunemente esposti a dosi di cadmio tali da produrre effetti tossici (esperimenti non hanno dimostrato effetti sulle pecore alimentate con dosi di circa 30 mg di Cd). Ricerche hanno mostrato effetti carcinogeni della somministrazione di cloruro di cadmio ed altri composti di cadmio a cavie di laboratorio.

Sull'uomo il cadmio può avere effetti tossici per inalazione (respiro corto, debolezza, febbre; esposizioni di 5 mg/m<sup>3</sup> possono essere letali) o per ingestione. Intossicazione orale può essere provocata da ingestione di acque contaminate da punti di saldatura nelle tubazioni o da utensili di cucina rivestiti in cadmio. Succhi di frutta acidi possono estrarre cadmio da bicchieri in ceramica colorata. I sintomi sono nausea, vomito,



diarrea, mal di testa. Un contenuto di cadmio di 15 mg/L nei liquidi provoca il vomito. Una concomitante deficienza proteica può aggravare gli effetti dell'intossicazione.

Non sono riportati effetti tossici derivanti dai bassi tenori di cadmio che si possono rilevare nelle acque potabili non contaminate.

Un'esposizione prolungata può portare ad effetti cronici (enfisema polmonare, disfunzioni renali; in Giappone è conosciuta una grave malattia ossea nota come **itai-itai**).

L'esposizione a polveri di composti del cadmio appare collegata allo sviluppo di tumori; non vi sono invece evidenze certe circa l'ingestione.

#### *8.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

Nelle normative EU e italiana viene indicata una concentrazione massima ammissibile di 5 µg/L di cadmio nelle acque potabili e di 3 µg/L di cadmio nelle acque minerali.



## 9. COBALTO (Co)

### 9.1 NELLE ROCCE

Il cobalto è un elemento piuttosto scarso, con una abbondanza crostale di circa 29 ppm, sebbene sia molto diffuso. Si conoscono infatti più di 200 minerali che lo contengono, sebbene solo pochi abbiano importanza commerciale. Tra i più importanti vi sono i solfuri di cobalto, come la cobaltite ( $\text{CoAsS}$ ), e la linneite ( $\text{Co}_3\text{As}_4$ ), e gli arseniuri di cobalto, come la smaltite ( $\text{CoAs}_2$ ). Questi minerali sono sempre associati con i minerali di nickel, rame e piombo, ed il cobalto viene principalmente ottenuto come sottoprodotto dell'estrazione di questi metalli.

### 9.2 USI

Circa il 30% della produzione di cobalto è destinata all'impiego come colorante, un altro 30% alla produzione di leghe ad alta temperatura per le turbine a gas. Il cobalto viene anche usato come legante per il carburo di tungsteno. E' inoltre utilizzato come additivo nei mangimi animali in zootecnia.

### 9.3 NELLE ACQUE

Il cobalto ha valenza +2 e +3, ma gli ioni  $\text{Co}^{3+}$  non sono compatibili con i potenziali redox che generalmente caratterizzano le acque naturali e quindi il suo più frequente stato di ossidazione è  $\text{Co}^{2+}$ .

La sua solubilità dipende principalmente dal pH, ed è più mobile nei suoli acidi che in quelli alcalini. Non vi sono molte informazioni circa la presenza di Co nelle acque naturali soprattutto perchè, con una concentrazione variabile da 0.1 a 10  $\mu\text{g/L}$ , si è trovato per molto tempo al di sotto dei limiti di rilevabilità strumentale.

La concentrazione di Co nell'acqua marina è dell'ordine di 0.002  $\mu\text{g/L}$ .

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di cobalto è risultato pari a 0.04  $\mu\text{g/L}$  (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali è di 0.031  $\mu\text{g/L}$  con un massimo di 0.6  $\mu\text{g/L}$  (CICHELLA et al., 2010).

Nel Trentino la concentrazione mediana in Co è di 0.05  $\mu\text{g/L}$  per le acque di sorgente (con un massimo di 730  $\mu\text{g/L}$  nell'Acqua Forte di Vetriolo; un valore alto anche alla sorgente 6287 "Nube d'argento" in val dei Brusai, versante occidentale del Monte Bondone: 98  $\mu\text{g/L}$ ). Per le acque di pozzo la mediana della concentrazione di cobalto è di 0.25  $\mu\text{g/L}$ .



#### 9.4 *NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO*

E' un elemento essenziale alla vita umana, e lo si trova nella vitamina B12.

Nelle piante si può trovare concentrato in alcune specie, come *Astragalus sp.*, in cui può raggiungere da 2.3 a 100 mg/kg di peso secco su suoli ricchi di Co.

Nell'uomo si trova concentrato principalmente nelle unghie, nel fegato, nel sangue e nella saliva (OSTAPCZUK et al., 1983).

L'assunzione giornaliera di Co da parte dell'uomo è di 20-40 µg, per lo più attraverso gli alimenti, ma in parte anche per inalazione. La maggior parte del Co assunto è inorganico, mentre quello legato alla vitamina B12 contribuisce solo per una piccola frazione.

#### 9.5 *EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO*

Il cobalto, anche se necessario in quantità minime, è un elemento essenziale per le piante, gli animali e l'uomo. Nelle piante la sua funzione risulta ancora poco conosciuta, ma in alcuni casi si è dimostrato un suo positivo effetto sulla crescita.

Come componente della vitamina B12 è essenziale per tutti gli animali superiori e per l'uomo. Come Co inorganico è necessario per la sintesi batterica della vitamina B12 nei ruminanti, e quindi deve essere presente nel cibo dei ruminanti. In aree in cui il suolo è povero in cobalto (concentrazione inferiore a 5 mg per ogni kg in peso secco), in particolare in Australia, Nuova Zelanda, Kenya, ex Unione Sovietica, Florida e nella Foresta Nera in Germania, si sono osservate sindromi da carenza di Co negli animali da allevamento (declino della produzione di latte nelle mucche e decremento del contenuto di elementi in traccia, minerali e lattosio nel latte). Il problema viene affrontato aggiungendo da 1 a 2 kg di solfato di cobalto per ogni ettaro ogni 3-5 anni o aggiungendo additivi con Co al mangime.

E' tossico per gli animali in dosi orali di 3.5 g; dosi di questo genere si possono raggiungere solo a causa di errore umano.

Per i pesci ed i protozoi i limiti di tolleranza al Co sono tra 0.01 mg/L e 0.1 mg/L di concentrazione nell'acqua.

La carenza di cobalto e quindi di vitamina B12 nell'uomo causa l'**anemia perniciosa**.

Un eccesso di Co è tossico. Negli anni '60 vi furono centinaia di casi di tossicità da Co in forti consumatori (12 L/giorno) di certe marche di birra alla quale era stato aggiunto solfato di Co come stabilizzatore della schiuma. L'assunzione in questi casi era di 6-8 mg/giorno, e portò ad attacchi cardiaci fatali, in cui l'effetto tossico del cobalto agiva in sinergia con gli effetti dell'assunzione di alcool etilico. In consumatori più moderati si



ebbero, oltre ad attacchi cardiaci non letali, casi di disfunzione tiroidea, in quanto il Co, legandosi alle proteine del plasma, inibisce il trasporto dello iodio.

Lavoratori esposti a polveri di Co sviluppano fibrosi polmonare ed altre forme di danno polmonare, e possono soffrire di disfunzioni cardiache simili a quelle già menzionate.

Il cobalto metallico ed i suoi composti a bassa solubilità sono risultati cancerogeni sugli animali da laboratorio.

### 9.6 *CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

Nessuna legislazione dispone limiti alla presenza di Co nelle acque. Nell'ex Unione Sovietica era disposto un limite di 1 mg/L, che pare piuttosto alto, perchè il Co è tossico per ratti alimentati con acque con 2 mg/L di Co e per i pesci con concentrazioni anche minori (v. sopra).



## 10. CROMO (Cr)

### 10.1 NELLE ROCCE

La concentrazione crostale del cromo è di 122 ppm.

L'unico minerale di cromo di interesse commerciale è la cromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ); altri minerali di cromo sono la crocoite ( $\text{PbCrO}_4$ ) e l'ocra al cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Tracce di cromo sono anche nelle pietre preziose smeraldo e rubino.

Il cromo ha diversi stati di ossidazione, da -II a VI, ma le sue specie di importanza pratica sono quella trivalente e quella esavalente.

### 10.2 USI

L'uso principale del cromo metallico è nella produzione di leghe non ferrose al cromo; è inoltre molto usato come rivestimento protettivo e decorativo (cromatura). Il cromato di sodio è molto usato nella preparazione di un gran numero di composti chimici contenenti cromo.

### 10.3 NELLE ACQUE

Sebbene l'elemento sia molto comune, la sua solubilità è molto bassa, e nelle acque si ritrova sotto forma di cromati, con una concentrazione di  $0.3 \mu\text{g/L}$  nell'acqua marina e da 1 a  $10 \mu\text{g/L}$  nelle acque dolci. Il  $\text{Cr}^{6+}$  è più solubile del  $\text{Cr}^{3+}$ , ed è tossico.

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di cromo è pari a  $0.47 \mu\text{g/L}$  (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali è di  $0.3 \mu\text{g/L}$  (CICHELLA et al., 2010).

Nel Trentino la mediana della concentrazione in Cr totale è di  $0.20 \mu\text{g/L}$  per le acque di sorgente, e di  $0.6 \mu\text{g/L}$  per quelle di pozzo.

Meccanismi di attenuazione : dissoluzione, precipitazione.

### 10.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO

Le piante contengono in genere 0.02-14 mg di cromo per kilogrammo di peso secco; alcune piante possono accumularne quantità maggiori, così come i licheni. I muscoli dei mammiferi contengono da 0.002 a 0.8 mg/kg, e le ossa dei mammiferi da 0.1 a 30 mg/kg. L'esigenza giornaliera di cromo per l'uomo è di circa 0.01-0.04 mg di cromo complessato in forma organica o di 0.1-0.3 mg di cromo in forma inorganica.

Per gli animali e per l'uomo è importante sotto quale forma questo elemento essenziale è presente entro i cibi. Il cromo trivalente è considerato come nutriente essenziale. Cromo biologicamente attivo si trova nello sciroppo di zucchero non raffinato,



nel germe di grano, nel pepe nero, nel lievito di birra e nel vino. La birra ed il vino contengono 300-450  $\mu\text{g/L}$  di cromo (HAMILTON & WETTERHAHN, 1988).

L'assunzione del cromo nella dieta avviene, oltre che a seguito dell'ingestione del cibo, anche dell'ingestione di particelle solide di cromo dovute alla modalità di preparazione del cibo stesso e alla posateria.

### *10.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO*

E' dimostrata una forte tossicità del cromo esavalente e dei suoi composti nei confronti delle piante, dei pesci, degli animali e dell'uomo, mentre non vi sono evidenze di tossicità per il cromo trivalente e dei suoi composti, se non in forti quantità.

La deficienza di cromo negli esseri umani è associata a ridotta tolleranza al glucosio, ad alcune forme di diabete e di disturbi cardiovascolari. Il cromo trivalente viene utilizzato nella preparazione di farmaci per la cura del diabete.

La somministrazione di Cr inorganico a volontari ha determinato un incremento dell'HDL-C (high density lipoprotein-cholesterol), che molti reputano avere effetti benefici nella protezione contro i disturbi cardiovascolari (CROUNSE *et al.*, 1983).

### *10.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

La Direttiva Europea pone una massima concentrazione ammissibile pari a 25  $\mu\text{g/L}$  di cromo totale (che si dovrebbe considerare intesa per la forma esavalente del cromo, in quanto quella trivalente non dà effetti tossici). Dal 2021 è stato introdotto il limite di 10  $\mu\text{g/L}$  per il cromo esavalente.

L'Italia adotta il valore europeo di concentrazione massima ammissibile pari a 25  $\mu\text{g/L}$  per le acque potabili e di 50  $\mu\text{g/L}$  per le acque minerali.

A Brescia l'ente gestore acquedottistico A2A ha risolto il problema del cromo esavalente nelle acque di falda cittadine con un trattamento a base di solfato ferroso, che lo ossida a cromo trivalente che può essere trattenuto dai filtri (Corriere della Sera Brescia, 25/10/2025).



## 11. RAME (Cu)

### 11.1 NELLE ROCCE

L'abbondanza crostale del rame è di 68 ppm. Questo elemento si trova principalmente come solfuro, ossido o carbonato. I suoi minerali più importanti sono la calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), la calcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), e la malachite [ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ]. Si trova anche come rame nativo.

### 11.2 USI

L'uso principale è come conduttore elettrico; si usa anche in lega per formare il bronzo (con 7-10% di Sn), l'ottone (Cu-Zn) e certe leghe speciali come il monel (Ni-Cu). Viene utilizzato nella produzione di tubazioni per la distribuzione idrica, per la fabbricazione di pentole, come materiale edile, come pigmento e come precipitante del selenio. Il solfato di rame è molto usato per rinvigorire i pascoli carenti di rame; per eliminare alghe e molluschi dalle acque; come fungicida per i vigneti (poltiglia bordolese) e come mordente. Industria metallurgica, metalmeccanica, chimica, della cellulosa e fibre sintetiche.

### 11.3 NELLE ACQUE

La solubilità del rame è generalmente minore in sistemi riducenti che in che in sistemi ossidanti (HEM, 1970), particolarmente in presenza di specie ridotte dello zolfo.

La concentrazione più caratteristica di Cu nelle acque dolci superficiali è di 2  $\mu\text{g/L}$ ; nell'acqua di mare si trova in concentrazioni prossime a 0.1  $\mu\text{g/L}$ .

Nelle acque potabili le concentrazioni variano tra 10 e 500  $\mu\text{g/L}$ . In concentrazioni superiori a 3 mg/L (3000  $\mu\text{g/L}$ ), dà all'acqua un sapore sgradevole, astringente. La modalità di contaminazione delle acque potabili più frequente è attraverso il contatto con tubazioni in rame corrose. In questi casi i livelli di rame nelle acque ferme o fatte scorrere solo parzialmente sono sostanzialmente superiori a quelle delle acque fatte scorrere sino a far defluire l'acqua ferma in esse.

Negli acquedotti italiani il valore medio di concentrazione di rame è di 10.8  $\mu\text{g/L}$  (DINELLI et al., 2012), mentre per le acque minerali non si sono osservati valori superiori a 5.5  $\mu\text{g/L}$  (CICCHELLA et al., 2010).

Nelle sorgenti del Trentino la mediana della concentrazione in Cu è di 0.4  $\mu\text{g/L}$ , con valori elevati alle fonti di Vetriolo (Acqua Forte: 36000  $\mu\text{g/L}$ ) e di Peio (Antica Fonte: sino a 100  $\mu\text{g/L}$ ). La mediana è di 1.5  $\mu\text{g/L}$  nelle acque di pozzo.

La presenza di rame in concentrazioni superiori a 1 mg/L macchia il bucato e i sanitari.

Meccanismi di attenuazione : assorbimento da colloidali, argille e silice, complessazione.



#### 11.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO

Nelle piante il rame si trova in concentrazioni di 4-20 mg/kg di peso secco. Si accumula più facilmente nelle piante acquatiche e nelle alghe. Nei pesci il rame si trova in concentrazioni da 0.7 a 15 mg/kg; nei muscoli dei mammiferi con circa 10 mg/kg, nelle ossa dei mammiferi in concentrazioni da 1 a 26 mg/kg. Cibi con alte concentrazioni di rame sono gli organi, in particolare il fegato (in media 50 mg/kg), i molluschi (sino a 137 mg/kg nelle ostriche), il cacao, il vino rosso.

La dieta media giornaliera contiene da 2 a 5 mg di rame, che nel sangue si trova in concentrazioni di circa 1 mg/L. Circa metà del rame ingerito viene eliminato nelle feci. L'assunzione giornaliera raccomandata di rame nel cibo è di 0.5-0.7mg per i bambini nel primo anno di vita e da 2-3 sino a 5.0 mg per gli adulti.

#### 11.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO

Il rame è uno degli elementi indispensabili alla vita sebbene possa essere tossico. Viene complessato molto facilmente ed è coinvolto in numerosi processi metabolici.

Nelle piante la carenza di rame (intesa come concentrazione inferiore a 5 ppm nella pianta) può portare a disturbi nelle piante da frutto e nei grani dei cereali.

Negli animali il rame è presente in molte proteine. La sua carenza arreca sindromi peculiari, quali l'atassia enzootica nelle pecore, o anemia, disturbi alla struttura scheletrica, crescita abnormale della lana, disturbi al sistema cardiocircolatorio.

Il rame nell'uomo contribuisce a numerose attività enzimatiche la cui funzione è legata per esempio alla respirazione cellulare (attività della citocromo-ossidasi) o all'attacco dei radicali liberi (superossido-dismutasi). E' necessario per la sintesi dell'emoglobina, per la funzione neuro-cerebrale e per la cheratizzazione e pigmentazione della pelle e dei capelli.

Nell'uomo sono rari i casi di sindromi per carenza di rame. La **sindrome di Menkes**, di origine genetica, è fatale, mentre negli altri casi, dovuti a diete anomale o a malnutrizione, è sufficiente aggiungere alla dieta giornaliera 5 mg di rame, in genere come acetato. Sintomatologie dovute a carenza di rame sono l'osteoporosi, la deficienza di globuli bianchi e la diminuzione delle difese immunitarie. L'aggiunta di rame protegge contro l'intossicazione da piombo, se lo stato della proteina è normale.

Nei lattanti una carenza di rame può essere indotta dal basso contenuto di rame nel latte bovino, mentre il latte materno è più ricco di questo elemento.

Il rame interagisce con gli altri metalli: con il ferro nella formazione del sangue, con il molibdeno (un eccesso di Mo può causare una carenza di Cu), con lo zinco (un eccesso di zinco può causare una carenza di Cu).



Nelle acque il rame in concentrazioni superiori a 0.1 mg/L è tossico per i pesci (FOERSTNER & WITTMANN, 1979), anche se alcune specie possono sopravvivere in ambienti con 0.8 mg/L.

I ruminanti sono soggetti a tossicosi da rame, in particolare le pecore, cui può causare anemia o epatite. I mammiferi non ruminanti e l'uomo sono piuttosto tolleranti nei confronti di questo elemento, che diviene tossico quando entrano in gioco disfunzioni, genetiche o acquisite, nei meccanismi di eliminazione corporea, nella biochimica delle proteine legate al rame o nei processi di interazione tra rame e zinco.

Casi di avvelenamento o di intossicazione sono collegati ad ingestione del solfato di rame, o di liquidi che sono stati a lungo in contatto con tubazioni o recipienti di rame.

L'uso prolungato di pentolame in rame per la cottura o bollitura di alimenti acidi porta a malattie del fegato. L'inalazione di polveri o di fumi dei composti del rame può dare nausea, dolori gastrici e diarrea. Nei lavoratori agricoli l'inalazione dello spray di poltiglia bordolese può dar luogo a fibrosi polmonare, dopo anni di esposizione.

La **sindrome di Wilson** è una malattia di origine genetica che porta ad anomali accumuli epatici di rame, con disturbi epatici o neuro-psichiatrici.

### *11.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

Esistono normative che regolano la concentrazione ammissibile del rame nei suoli, nelle acque e nell'aria. Nella EU e in Italia si adottano concentrazioni massime ammissibili di 2 mg/L per le acque per il consumo umano. Per le acque minerali la legislazione italiana prevede una concentrazione massima di 1 mg/L.



## 12. FERRO (Fe)

### 12.1 NELLE ROCCE

Si ritiene che il ferro sia il maggior componente del nucleo terrestre, che ha un raggio di circa 3500 km. Nella crosta terrestre è il secondo metallo per abbondanza crostale, dopo l'alluminio, con una concentrazione del 6.2%, ovvero 62000 ppm. I minerali che lo contengono sono numerosi, e fra i principali ricordiamo: l'ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la limonite ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), la siderite ( $\text{FeCO}_3$ ), la pirite ( $\text{FeS}_2$ ), la bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ).

Si trova poi in molti silicati, principalmente nei minerali del gruppo dei pirosseni, del gruppo degli anfiboli, nella biotite e nel gruppo delle olivine.

### 12.2 USI

Il ferro è conosciuto sin dai primordi della storia umana ed è usato sia come tale che per la produzione dell'acciaio, ed è il costituente primo di un gran numero di leghe. Le sue applicazioni sono estremamente ampie e diffuse.

### 12.3 NELLE ACQUE

La soluzione del ferro a partire dai minerali silicatici è normalmente un processo lento, ma l'alterazione subsuperficiale dei silicati ferriferi può portare ad un accumulo di ossido o idrossido ferrico. Le principali fonti del ferro disciolto nelle acque sono costituite dagli ossidi e dai solfuri di ferro.

Lo ione di ferro più comune nelle acque è lo ione ferroso  $\text{Fe}^{2+}$ . Il complesso  $\text{FeOH}^+$  si può trovare in soluzioni molto basse in anidride carbonica. Lo ione ferrico si trova in soluzioni acide come  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{+2}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  ed in forme polimeriche: la forma predominante e la sua concentrazione dipendono dal pH. Al di sopra di un pH di 4.8 la solubilità delle specie ferriche è inferiore a 0.01 mg/L (come Fe).

Rispetto allo ione ferro ferroso lo ione ferrico origina complessi più forti con varie sostanze organiche ed anche con cloruri, solfati, fluoruri e fosfati.

I fattori principali che controllano la solubilità del ferro sono il pH, il potenziale di ossido-riduzione (Eh), l'anidride carbonica disciolta e i solfuri.

Nelle acque dei fiumi, anche inquinati, il ferro è raramente presente come ione ferroso disciolto, mentre si trova come particolato di idrossido ferrico o sotto forma di complesso organico. Lo ione ferroso si può trovare nelle acque stratificate dei laghi o degli invasi, presso il fondale anossico. Anche la presenza di vegetazione acquatica, flottante o radicata, può influire sulla concentrazione di ferro nei laghi.



Concentrazioni anche alte dello ione ferroso e di quello ferrico sono comuni nelle sorgenti termali e nelle acque di miniera.

Quando l'attività del bicarbonato non supera i 61 mg/L, l'acqua di falda sotterranea con pH tra 6 e 8 può avere in soluzione all'equilibrio sino a 50 mg/L dello ione ferroso. Concentrazioni da 1 a 10 mg/L sono comuni in molte zone. Queste acque sono chiare quando appena emunte dal pozzo, poi, per effetto dell'ossidazione divengono torbide e marroni per precipitazione di idrossido ferrico. Questa è spesso la causa delle lamentele per la presenza di acque rossastre nelle reti di distribuzione acquedottistica.

La presenza di ferro nelle acque sotterranee può essere anche dovuta all'azione di batteri, che si può esplicitare in due diverse modalità:

- 1) processi in cui i batteri hanno un effetto catalitico per accelerare reazioni termodinamicamente favorevoli, ma che avvengono lentamente in assenza di batteri;
- 2) processi che richiedono un contributo energetico e che possono essere attivati da batteri che consumano qualche altra sostanza come fonte di energia.

I processi del primo tipo avvengono nell'ossidazione dello ione ferroso da parte di *Crenothrix* e *Leptothrix*, che vivono in ambienti in cui lo ione ferroso è instabile. Si possono trovare nei pozzi e possono portare alla precipitazione di idrossido ferrico prima che l'acqua venga emunta. Processi appartenenti al secondo tipo si hanno quando intervengono batteri ferro- e solfo-riduttori.



La concentrazione nell'acqua marina va da 0.01 a 0.14 mg/L. Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di Fe è risultato pari a 8.5 µg/L (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali è di 0.8 µg/L (CICHELLA et al., 2010). Riguardo a questi valori va però tenuto presente che per le acque di rubinetto sopra i limiti di soglia sono obbligatori e per le acque minerali sono ammessi trattamenti per la



riduzione delle concentrazioni di ferro e che i campioni che hanno dato i valori medi sopra riportati non sono stati prelevati alla sorgente, ma, rispettivamente, all'utenza e da bottiglie commercializzate.

Nelle acque sotterranee del Trentino la mediana della concentrazione in Fe per le acque di sorgente è di 2 µg/L. Nelle sorgenti di Vetriolo, delle zone minerarie a solfuri e nelle acque della valle di Peio si raggiungono valori di diverse migliaia di microgrammi per litro. Le acque dei pozzi hanno concentrazioni estremamente variabili, da 0 a centinaia ed anche migliaia di µg/L, per la presenza di acquiferi interessati da fenomeni riducenti, non solo di origine antropica, ma anche naturale, che portano in dissoluzione il ferro ed il manganese (FUGANTI et al., 2005). La mediana della concentrazione nei pozzi del Trentino è a 19 µg/L.

Meccanismi di attenuazione : dissoluzione, precipitazione.

#### *12.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO*

Il ferro è un elemento essenziale per le piante, gli animali e l'uomo. Questo elemento entra a far parte di molte reazioni biochimiche fondamentali.

Nelle piante il ferro, necessario per la sintesi della clorofilla, viene continuamente assorbito dal terreno tramite le radici e trasportato sino alle foglie.

Costituente della emoglobina e della mioglobina (molecole che fissano e trasportano l'ossigeno nel sangue e nei tessuti) e di complessi enzimatici, nell'uomo il 60-70% del ferro (4-5 g) è presente nell'emoglobina nei globuli rossi. E' necessario per la produzione di energia a livello cellulare e per l'integrità del sistema immunitario.

Si trova in abbondanti concentrazioni(>2.0 mg/100kcal) nelle carni, nei legumi secchi, nelle uova, nei molluschi, nel cocco. E' scarso (<0.7 mg/100 kcal) nel latte, nella farina, nelle patate e nella frutta.

In un litro di vino rosso sono contenuti 5-6 mg/L di ferro.

Nella dieta occidentale media il ferro viene assunto nella misura di 6 mg ogni 1000 kcal; nella dieta delle nazioni in via di sviluppo nella misura di 10 mg/1000 kcal.

Il passaggio a diete fortemente o completamente vegetali negli ultimi decenni ha spesso sviluppato carenze in Fe.

Esiste un comportamento noto come **geofagia** in popolazioni rurali povere (CROUNSE et al., 1983), che si manifesta con l'ingestione di argille. Si è osservato che spesso questo comportamento concerne individui con deficienza di Fe o di Zn, ma vi è disaccordo se questo comportamento sia istintivo o dovuto a una pratica culturale e se la deficienza di Fe sia la causa o l'effetto di tale comportamento: alcuni ricercatori sostengono che una terapia con Fe faccia cessare il comportamento geofagico, mentre altri reputano che le argille ingerite prevengano l'assorbimento di Fe, dando come risultato una carenza.



### *12.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO*

Le piante che non riescono ad assorbire la quantità minima necessaria di ferro sviluppano la clorosi, un disturbo che si manifesta con ingiallimento o sbiancamento delle foglie e delle parti verdi. Per le piante è tossico solo in concentrazioni superiori a 10-200 mg/L di soluzione nutriente, a seconda delle diverse specie.

Nell'uomo la carenza di ferro è per lo più dovuta a carenze nutrizionali, e si manifesta con persistente stanchezza, anche dopo aver riposato, pallore, dolor di testa o ai muscoli, corta respirazione. Quando vi è carenza di ferro, l'organismo aumenta l'assorbimento degli altri metalli pesanti (HJEBERS, 1991) e quindi aumenta la vulnerabilità ai loro effetti tossici. Questo effetto è stato osservato particolarmente per il cadmio ed il piombo.

Il ferro è un metallo a bassa tossicità. Per l'uomo è tossico in concentrazioni superiori a 200 mg/giorno.

Individui con tassi eccessivi di eritropoiesi (talassemia e anemia sideroblastica) sviluppano accumuli eccessivi di ferro, che si depositano nel parenchima epatico e negli altri tessuti parenchimatici, portando in definitiva a danni ai tessuti. Si crede che la maggior ragione del danno causato da un eccesso di Fe sia che esso catalizza la formazione dei radicali ossidrilici.

### *12.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

Nelle acque il limite di concentrazione massima ammissibile delle normative EU è dato più per considerazioni organolettiche ed estetiche che per motivi sanitari. Le acque con concentrazioni in ferro prossime a 300 µg/L tendono a macchiare la biancheria e le installazioni idrauliche, e spesso precipitati ferrici tendono a rivestire le tubazioni.

Nella direttiva EU la concentrazione massima per le acque potabili è di 200 µg/L (parametro indicatore). Non vi sono limiti in Italia per le acque minerali.



## 13. *MERCURIO (Hg)*

### 13.1 *NELLE ROCCE*

Il mercurio ha una concentrazione crostale di 0.08 ppm e fa parte degli elementi “calcofilici”, associati cioè con i depositi di rame. Si trova nelle rocce ignee. Il minerale più importante di mercurio è il cinabro (HgS).

I suoli naturali non prossimi ad aree minerarie contengono generalmente da 20 a 150 ppb di mercurio.

### 13.2 *USI*

In natura si trova sotto svariate forme chimiche.

Viene usato per la costruzione di apparecchiature scientifiche (termometri, barometri) ed elettriche, per amalgami dentali, batterie, e nell’industria chimica. Sino a pochi anni fa era ampiamente usato anche nell’industria fotografica, tessile, dei coloranti e farmaceutica

### 13.3 *NELLE ACQUE*

La concentrazione naturale di mercurio nelle acque dolci superficiali si aggira intorno a 0.01-0.03 µg/L e a 0.01 µg/L nelle acque marine (FOERSTNER & WITTMANN, 1983). La sua bassissima concentrazione naturale nell’acqua, al di sotto del limite di rilevabilità delle strumentazioni analitiche sino a pochi anni fa, fa sì che i dati disponibili al riguardo siano ancora molto scarsi. Secondo FERGUSSON (1990), la concentrazione nelle acque sotterranee varia tra 0.01 e 0.10 µg/L (ppb).

Nelle acque di rubinetto e minerali italiane il mercurio è assente (DINELLI et al., 2012, CICCHELLA et al., 2010).

Nel Trentino il mercurio è stato rilevato in concentrazioni tra 0.5 e 1.0 µg/L principalmente nella zona della Valle di Peio, mentre è assente altrove.

Meccanismi di attenuazione: complessazione, assorbimento da colloidali, idrossidi, sostanze organiche

### 13.4 *NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL’UOMO*

L’erba contiene circa 4 µg/kg di Hg; le foglie di pioppo circa 20 µg/kg, i molluschi fino a 20 µg/kg. I funghi possono contenere sino a 1 o più mg di mercurio per kilogrammo. Parte di questi contenuti sono in forma organica (metilmercurio).



Nei pesci il metilmercurio può giungere a concentrazioni sino a 1 mg/kg (pesce spada, tonno) nelle acque naturali; in acque contaminate la concentrazione di metilmercurio nel pesce può giungere anche sino a 10 mg/kg.

Nell'uomo i più alti contenuti di mercurio si hanno nella pelle, nelle unghie e nei capelli, che sono esposti alla contaminazione atmosferica o per contatto. Tra gli organi interni, i reni sono quelli che hanno le concentrazioni maggiori.

Si stima che l'assunzione giornaliera media di mercurio da parte dell'uomo sia di 3 ppb al giorno per l'adulto e di 1 ppb per i bambini. L'assunzione avviene per la maggior parte tramite il cibo, quindi per inalazione e in misura minore tramite l'acqua (VON BURG & GREENWOOD,1991). La Tabella 13.1 riporta l'assunzione giornaliera calcolata per la popolazione USA per un adulto di 70 kg.

In Tabella 13.2 si riportano i dati di assunzione media giornaliera di mercurio da uno studio per i paesi EU (2004).

MEZZO	ASSUNZIONE MEDIA	ASSUNZIONE MASSIMA	FORMA PREDOMINANTE
Aria	0.3	0.8	Hg(0)
Acqua	0.1	0.4	Hg <sup>2+</sup>
Cibo	3.0	5.0	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>

Tabella 13.1 - Stima dell'assunzione giornaliera media e massima di mercurio per un cittadino statunitense del peso di 70 kg (EPA Mercury Criteria Document, 1979) in µg/giorno

Mercury daily intake (µg/day). Mean Adult population.														
Food	BE	DK	FI	FR	DE	HE	IR	IT	NL	NO	PT	SE	UK	Mean
Milk and dairy products	0.13	0.38			0.165								0.23	0.23
Fats and oils		0.02			0.12								0.08	0.07
Fruits and vegetable		0.61		3.49	3.27				1.05				0.29	1.74
Cereals and bakery ware		0.58		1.16 **	1.32				0.42				0.62	0.82
Meat and offal		0.20			1.62		0.42				0.09		0.21	0.51
Fish and fish products	2.53	0.96	6.2	2.73	2.80	4.51	0.92	8.6	0.19	3.34	13.1	2.7	1.00	3.81
Bivalves, cephalopoda, crustaceans, squid	0.12			0.15	0.02	0.66	0.03			0.72	0.80			0.36
Eggs		0.03			0.17								0.02	0.07
Sweeteners					0.05						0.39		0.19	0.21
Salts, spice				0.49	0.02				0.09					0.2
Beverages		0.73		0.45 *	0.36*								0.37	0.46
Ready to eat													0.01	0.01
Composite food									0.04					0.04
<b>Sum</b>	<b>2.78</b>	<b>3.5</b>	<b>6.2</b>	<b>8.48</b>	<b>9.91</b>	<b>5.17</b>	<b>1.37</b>	<b>8.6</b>	<b>1.79</b>	<b>4.06</b>	<b>14.4</b>	<b>2.7</b>	<b>3.02</b>	<b>5.53</b>

\* Including drinking water. \*\* Excluding bakery ware

Tabella 13.2 – Assunzione media giornaliera di Hg in paesi membri EU (EU 2004).



Il grado di assorbimento tramite la pelle non è invece noto con precisione.

### *13.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO*

I sali di mercurio svolgono una funzione antimicrobica e composti come il mercuriocromo sono stati usati in passato come disinfettanti per la casa.

Concentrazioni di mercurio di 5-30  $\mu\text{g/g}$  sono tossiche per le piante: si ha rachitismo, sviluppo di clorosi, colorazione marrone delle foglie, ritardo della crescita.

Per l'uomo il mercurio è tossico sia per inalazione che per ingestione. I sintomi dell'avvelenamento da mercurio metallico sono sapore metallico in bocca, mal di testa, nausea, vomito, dolori addominali, diarrea. I sali di mercurio sono corrosivi per la pelle e per le membrane mucose: oltre ai sintomi già descritti si possono sviluppare faringiti, collasso circolatorio, shock.

Le diverse forme chimiche possono essere date in ordine di tossicità decrescente (FERGUSSON, 1990): Hg alchile (specie  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) > vapore di Hg metallico > sali di  $\text{Hg}^{2+}$  e sali di fenil- e metossi-mercurio.

L'esposizione cronica al mercurio provoca effetti emozionali e psicologici. Le persone esposte manifestano eccitabilità ed irritabilità, mancanza di concentrazione, perdita di memoria, insonnia, tremori motori, disturbi renali.

### *13.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

Nei Paesi dell'EU ed in altri paesi la concentrazione massima ammissibile di mercurio nelle acque potabili è fissata ad 1  $\mu\text{g/L}$ . Per le acque minerali in Italia si applica la stessa concentrazione. Il livello guida della World Health Organization è di 6  $\mu\text{g/L}$ .



## 14. MANGANESE (Mn)

### 14.1 NELLE ROCCE

La concentrazione crostale del manganese è alta, pari a 1060 ppm. Il manganese si trova in oltre 300 minerali diversi, tra i quali una dozzina sono di interesse economico. I minerali più comuni sono la pirolusite ( $MnO_2$ ), l'hausmannite ( $Mn_3O_4$ ) e la rodocrosite ( $MnCO_3$ ), che sono minerali formati dall'alterazione di silicati primari.

Una conseguenza dell'alterazione dei silicati primari che contengono il manganese è che le particelle colloidali degli ossidi che si formano vengono continuamente dilavate e trasportate verso gli oceani, ove si agglomerano e possono formare i cosiddetti noduli di manganese (in realtà i noduli contengono anche altri metalli, come ferro e nickel, ma il manganese è quello prevalente), che costituiscono una delle più interessanti scoperte minerarie in ambiente sottomarino degli ultimi decenni.

### 14.2 USI

Il manganese viene utilizzato nell'industria degli acciai e per leghe, per pigmenti e mordenti (sostanze usate in tintoria per fissare il colore sulle fibre), ossidanti e per additivi di carburanti.

### 14.3 NELLE ACQUE

Il manganese è spesso presente nelle acque superficiali che ricevono drenaggi da miniere di carbone e si trova anche nelle acque di fiumi nel cui bacino si trova abbondante vegetazione (HEM, 1970). Nelle acque sotterranee è spesso associato con il ferro. Molte delle sorgenti con forti concentrazioni di manganese sono di tipo termale o associate a depositi di ossidi di manganese.

Spesso nelle acque di acquedotto si lamenta un'eccessiva presenza di manganese in sospensione. Ciò è dovuto al fatto che nelle acque profonde, quasi sempre carenti di ossigeno disciolto, il manganese, come il ferro, è portato in soluzione da fenomeni riduttivi; quando l'acqua viene immessa nella rete di distribuzione, processi di ossidazione conseguenti all'aerazione portano alla formazione di ossidi di ferro e di manganese, che precipitano e che possono venire trasportati in sospensione quando aumenta la velocità dell'acqua.

La concentrazione di Mn nell'acqua marina va da 0.03 a 0.8  $\mu\text{g/L}$ .

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di Mn è risultato pari a 2.3  $\mu\text{g/L}$  (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali è di 0.006  $\mu\text{g/L}$  (CICHELLA et al., 2010).

Come per il ferro, va considerato che per le acque di rubinetto sopra il limite di soglia sanitario sono obbligatori, e per le acque minerali sono ammessi, trattamenti per la



riduzione delle concentrazioni di manganese, e che i campioni che hanno dato i valori medi sopra riportati non sono stati prelevati alla sorgente, ma, rispettivamente, all'utenza e da bottiglie commercializzate. Nelle acque sotterranee del Trentino la mediana della concentrazione in manganese è di 0.25 µg/L per le acque di sorgente (i massimi valori si hanno alle sorgenti di Vetriolo, nelle acque di zone minerarie e nelle acque effervescenti della valle di Peio: in queste sorgenti si raggiungono valori di diverse centinaia di microgrammi per litro). Le acque dei pozzi hanno concentrazioni molto variabili, da 0 a centinaia di µg/L, per la presenza in alcuni acquiferi di condizioni riducenti, non solo di origine antropica, ma anche naturale, che portano in dissoluzione il manganese (FUGANTI et al., 2005).

Meccanismi di attenuazione : assorbimento da minerali argillosi e da sostanze organiche

#### *14.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO*

Il manganese è un elemento in traccia essenziale per tutti gli esseri viventi. E' fondamentale nel metabolismo delle piante, ove è presente in misura compresa tra 20 e 200 ppm per kg di peso umido. Si accumula anche nelle foglie; pertanto le parti morte delle piante possono divenire una fonte di manganese disponibile per la soluzione.

Gli uomini assumono giornalmente circa 3 mg di manganese dal cibo, circa 5 µg dall'acqua potabile e circa 2 µg per inalazione (SCHIELE, 1991). Promuove la crescita, lo sviluppo e le funzioni cellulari. E' parte integrante delle ossa e delle cartilagini. E' un cofattore essenziale in molte reazioni enzimatiche coinvolte nel metabolismo proteico, lipidico e glucidico.

Il manganese si concentra particolarmente nel fegato, nei reni, nell'ipofisi e nel pancreas, con concentrazioni di circa 1 mg/kg di peso umido. Viene espulso principalmente tramite la bile ed il tratto intestinale.

#### *14.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO*

La mancanza di manganese nelle piante causa disturbi alla crescita e ingiallimento degli aghi delle conifere; negli animali la mancanza di manganese causa anomalie allo scheletro, atassia e disturbi al senso di orientamento.

Sinora solo in rari casi sono state evidenziate patologie legate a mancanza di manganese nell'uomo, il cui fabbisogno giornaliero è stimato tra 2.5 e 5 mg.

L'eccesso di manganese nelle piante causa la clorosi, ma la tolleranza della maggior parte delle piante è molto alta. Negli animali una dieta in eccesso di manganese (più di 2000 ppm) causa disturbi nel processo di formazione dell'emoglobina; per i pesci



un eccesso di manganese (laghi acidificati) potrebbe essere associato a deformazioni nella colonna vertebrale.

Negli uomini sono state riscontrate patologie in ambienti di lavoro industriale, collegate a inalazione o ingestione in forti quantità (100 mg/giorno per alcuni mesi o anni). Le patologie derivanti sono essenzialmente due: disturbi neurologici (“**Parkinson manganico**”) o respiratori (asma allergica, polmonite).

#### *14.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

I valori di concentrazione massima ammissibile per il manganese nelle acque potabili sono legati più a considerazioni organolettiche che a fattori di rischio sanitario. A concentrazioni superiori a 0.15 mg/L il manganese conferisce un cattivo sapore all’acqua e macchia gli impianti ed il bucato. In concentrazioni di circa 0.02 mg/L forma dei rivestimenti sulle tubazioni, che possono poi sfaldarsi e dare un precipitato nerastro.

Nell’UE gli Stati membri indicano per le acque potabili valori di concentrazione massima ammissibile (parametro indicatore) pari a 50 µg/L. Per le acque minerali italiane il valore limite è 10 volte maggiore (500 µg/L).



## 15. MOLIBDENO (Mo)

### 15.1 NELLE ROCCE

Il molibdeno è un metallo molto diffuso, ma in concentrazioni minime: la sua abbondanza crostale è infatti bassa, prossima a 1.2 ppm. Il suo minerale principale è la molibdenite ( $\text{MoS}_2$ ); seguono la wulfenite ( $\text{PbMoO}_4$ ) e la powellite [ $\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$ ].

Viene ottenuto come prodotto primario a partire dalla molibdenite o come sottoprodotto della industria del rame

### 15.2 USI

E' utilizzato nell'industria metallurgica per la produzione di acciai speciali e come catalizzatore in molti processi petrolchimici. Usato come additivo nell'agricoltura.

### 15.3 NELLE ACQUE

Nelle acque il molibdeno tende a formare composti anionici (molibdati). HEM (1971) riporta concentrazioni di 1.4  $\mu\text{g/L}$  nelle acque delle reti acquedottistiche; nell'acqua marina la sua concentrazione tipica è di 10  $\mu\text{g/L}$ . Quantitativi maggiori presenti nelle acque sono dovuti a particolari fattori geochimici o ad inquinamento da scarichi industriali.

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di Mo è risultato pari a 0.95  $\mu\text{g/L}$  (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali la concentrazione media è di 1.22  $\mu\text{g/L}$  (CICHELLA et al., 2010).

Nel Trentino la mediana della concentrazione in molibdeno nelle acque sotterranee è di 0.4  $\mu\text{g/L}$  per le acque di sorgente e di 0.60  $\mu\text{g/L}$  per quelle di pozzo.

### 15.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO

Nelle erbe il Mo ha una concentrazione che normalmente varia da 0.1 a 0.3 ppm; nelle piante e nelle verdure la sua concentrazione dipende molto da una sua ricchezza o scarsità nel suolo.

I prodotti animali hanno concentrazioni basse di Mo: il latte contiene circa 0.05 mg/kg, ma questo valore varia in funzione del contenuto nel cibo; si concentra invece nel fegato bovino e umano (3 ppm) e nei reni (1.6 ppm).



### *15.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO*

Il molibdeno è essenziale per parecchi enzimi, sia nelle piante che nei mammiferi, ed in questo è simile al manganese. Minime aggiunte di Mo nei fertilizzanti danno luogo a significativi aumenti nella resa di erbe da pascoli, di cavolfiori e broccoli, di lattuga, e di altre verdure ((DAVIS,1991). La carenza di Mo, più frequente nei suoli acidi ricchi di ossidi di ferro e ben drenati, provoca sintomi di deprivazione in diversi tipi di colture.

Il molibdeno interagisce fortemente a livello metabolico con il rame e lo zolfo, e con zinco e cadmio. La **molibdenosi**, nota per i suoi effetti sui bovini e sulle pecore (perdita di peso, anemia, diarrea, danni neurologici), è in pratica un effetto di una carenza di rame indotta da una assunzione di Mo in eccesso. La presenza di solfati accentua questi effetti negativi nei ruminanti, ma protegge dalla tossicità del molibdeno nelle specie monogastriche.

Considerato un elemento essenziale per l'uomo, è un costituente di alcuni enzimi coinvolti in importanti reazioni di ossidoriduzione (aldeide ossidasi ed altre). Non vi sono studi che con sicurezza definiscano effetti nell'uomo dovuti a carenza o ad eccesso di Mo, in parte proprio per l'interazione tra questo metallo e il Cu e per il ruolo biologico affine a quello del manganese.

### *15.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

Il molibdeno non viene preso in considerazione nelle normative concernenti le acque potabili. WHO indica un valore HBV di 70 µg/L.



## 16. NICKEL (Ni)

### 16.1 NELLE ROCCE

Il nickel ha una concentrazione crostale di 99 ppm, ed è il 22<sup>mo</sup> in ordine di abbondanza. Le mineralizzazioni a nickel commercialmente importanti sono di due tipi:

- le lateriti, che sono mineralizzazioni a ossidi silicatici, come la garnierite  $[(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8]$ , e la limonite nickelifera  $[(Fe,Ni)O(OH)\cdot nH_2O]$ , che sono state concentrate per degradazione meteorica nelle fasce subtropicali umide.

- i solfuri, come la pentlandite  $[(Ni,Fe)_9S_8]$ , associati con rame, cobalto e metalli preziosi, nelle regioni più temperate.

Altri minerali, di scarsa o nulla importanza economica, sono la niccolite (Kupfernickel), la smaltite  $[(Ni,Co,Fe)As_2]$ , e NiAsS.

### 16.2 USI

La presenza nell'atmosfera di Ni è per lo più dovuta ad attività umane, in particolare la combustione di carboni e di idrocarburi. Lo si usa per la produzione degli acciai inox e di leghe.

### 16.3 NELLE ACQUE

Nelle acque dolci naturali la concentrazione di Ni varia da 0.2 a 7-10  $\mu\text{g/L}$ , mantenendosi tipicamente intorno a 0.3  $\mu\text{g/L}$  (FOERSTNER & WITTMANN, 1983). Secondo altri autori, la concentrazione di Ni nelle acque superficiali dolci è di 15-20  $\mu\text{g/L}$  (SUNDERMAN & OSKARSSON, 1991). Con valori di pH superiori a 6.7, il nickel nelle acque si trova prevalentemente sotto forma di idrossidi insolubili, mentre con pH inferiore a 6.7 molti suoi composti sono relativamente solubili. Pertanto le piogge acide come effetto tendono a mobilizzare il Ni nel suolo e ad incrementarne la presenza nelle acque sotterranee.

In alcune acque di acquedotto vi può essere una concentrazione più elevata a causa di rivestimenti con nickel di superfici di installazioni idrauliche.

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di nickel è risultato pari a 0.69  $\mu\text{g/L}$  (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali la concentrazione media è di 0.41  $\mu\text{g/L}$  (CICCHELLA et al., 2010).

Nel Trentino la mediana della concentrazione in nickel nelle acque sotterranee è di 0.25  $\mu\text{g/L}$  per le acque di sorgente (valori elevati nelle acque di Vetriolo) e di 1.10  $\mu\text{g/L}$  per quelle di pozzo.

Nell'acqua marina la concentrazione di Ni varia da 0.1 a 0.5  $\mu\text{g/L}$ .



#### 16.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO

I tessuti delle piante contengono molto più Ni dei tessuti animali. Nelle piante questo elemento è presente con concentrazioni che variano da 0.05 a 5 mg/kg di peso secco a seconda della specie. Alcune specie concentrano enormemente il Ni, come *Sebertia acuminata* (New Caledonia, in un'area con importanti giacimenti), che concentra 10 g/kg nelle foglie e 250 g/kg nel lattice.

Le più alte concentrazioni di Ni negli alimenti di origine vegetale si hanno nelle nocciole e nel cacao (5 e 10 mg/kg rispettivamente); si trova con concentrazioni superiori a 1 mg/kg nei fagioli secchi, nei prodotti di soia, nelle foglie di tè, nelle noccioline, nei semi di girasole, nella liquirizia e nel cioccolato fondente.

Molluschi e crostacei contengono generalmente maggiori concentrazioni di Ni rispetto ai pesci, con concentrazioni da 0.13 a 2.2 mg/kg di peso secco a seconda delle specie.

Nella carne animale il Ni è poco importante. Nella carne di bovino la sua concentrazione varia da 1 a 13 ppb, ed è più concentrato nel fegato, dove può giungere a 0.18 ppm. Anche nell'uomo il suo contenuto è minimo, intorno a 7.3 µg (0.5 mg/70kg)

L'assunzione di Ni avviene principalmente attraverso la dieta giornaliera, ed è stimata tra 0.14 e 0.6 mg/giorno. Viene eliminato soprattutto attraverso le urine, i capelli, il detrito dermale, il sudore.

#### 16.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO

La sperimentazione su animali ha dimostrato che il Ni è essenziale per la nutrizione animale. La carenza di questo metallo porta nei topi a disturbi della crescita e a riduzione delle concentrazioni di emoglobina.

E' dannoso per alcuni tipi di crostacei (*Daphnia magna* Straus).

Nelle concentrazioni naturali in cui si trovano nelle acque, nei suoli e negli alimenti i composti bivalenti del Ni sono praticamente atossici per piante, pesci e mammiferi. Per l'uomo i composti inorganici solubili del Ni comportano disturbi per contatto tramite la pelle (dermatite allergica) o per inalazione (irritazione delle vie respiratorie ed asma). L'esposizione ai composti inorganici insolubili è in genere per inalazione di polveri o di fumi, e può portare a sviluppo di tumori delle vie respiratorie. Il Ni inalato per ogni pacchetto di sigarette è stimato in 4 µg (GRANDJEAN, 1984).

Il composto organico carbonile di nickel, solubile e volatile, è tossico e causa collassi respiratori e danni al sistema nervoso centrale.



### *16.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

In molte nazioni sono normati i limiti di concentrazione del Ni nel suolo, nel compost e nelle acque reflue. Limiti sono stabiliti anche per la concentrazione atmosferica negli ambienti di lavoro (da 0.05 mg/m<sup>3</sup> a 1 mg/m<sup>3</sup>) per il nickel metallo e per i suoi composti. Nei paesi EU il limite per le acque potabili e minerali è fissato in 20 µg/L come massima concentrazione ammissibile. WHO (2011) indica un valore guida di 70 µg/L.



## 17. **PIOMBO (Pb)**

### 17.1 *NELLE ROCCE*

In natura il piombo (latino: “plumbum”), sebbene non sia un elemento essenziale, è ubiquitario. Ha un’abbondanza crostale di 2.1 ppm, ed è il più abbondante degli elementi pesanti. La sua abbondanza deriva dal fatto che 3 su 4 dei suoi isotopi naturali costituiscono il prodotto finale di serie radioattive naturali.

Il minerale più importante di piombo è la galena (PbS); altri minerali di rilievo economico sono l’anglesite (PbSO<sub>4</sub>), la cerussite (PbCO<sub>3</sub>), la piromorfite [Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl] e la mimetisite [Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl].

### 17.2 *USI*

Il piombo viene usato per batterie, nella produzione di vernici per acciai, per vernici usate sulle autostrade, come stabilizzatore per i materiali plastici, per saldatura, per munizioni. In passato era usato come antidetonante nelle benzine per autoveicoli.

### 17.3 *NELLE ACQUE*

Lo stato di ossidazione all’equilibrio nelle acque è in genere Pb<sup>2+</sup> (HEM, 1985). Il piombo nelle acque dolci superficiali ha concentrazioni variabili tra 0.1 e 10 µg/L. Nelle acque oceaniche il contenuto di piombo va da 0.001 a 0.004 µg/L. Nelle acque sotterranee e di sorgente la sua concentrazione può variare molto a seconda delle formazioni rocciose attraversate dall’acqua: sono documentati arricchimenti dovuti alla presenza di mineralizzazioni a solfuri (in particolare galena).

Le concentrazioni di piombo normalmente rinvenute nelle acque potabili di rubinetto variano tra 2 e 25 µg/L (EWERS & SCHLIPKOETER, 1991). La contaminazione da piombo nelle acque di rubinetto proviene essenzialmente dal sistema di distribuzione stesso, dovuto a vecchie tubazioni in piombo.

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di piombo è risultato pari a 0.48 µg/L (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali la concentrazione media è di 0.034 µg/L (CICCHELLA et al., 2010).

Nel Trentino la mediana della concentrazione in Pb nelle acque sotterranee è di 0.25 µg/L per le acque di sorgente e di 1.02 µg/L per quelle di pozzo. L’Acqua Forte di Vetriolo raggiunge i 2000 µg/L.

Meccanismi di attenuazione : precipitazione, assorbimento da minerali argillosi.



#### 17.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO

Nelle piante si può avere arricchimento di piombo da suoli in cui si ha alta concentrazione di questo metallo; nei suoli con concentrazioni normali (15-30 µg/g), le piante assorbono quantità minime. L'assorbimento aumenta con il decrescere della frazione organica e del pH nel suolo. Dalle piante il piombo passa alle carni degli erbivori e quindi ai carnivori. Le concentrazioni maggiori di Pb si hanno nelle radici; sono minori nei gambi e nelle foglie e minime nei fiori e nei semi. I vegetali a foglia larga possono raccogliere piombo dalle polveri atmosferiche, quando non lavati. Nei cibi di origine animale le concentrazioni maggiori si hanno nei reni e nel fegato, minori nei muscoli, nel latte e nelle uova.

Il vino rosso può contenere piombo con concentrazioni tra 50 e 100 µg/L, ed anche più. Concentrazioni notevoli di piombo possono essere raggiunte da liquidi (succhi di frutta) contenuti in lattine con Pb.

L'assunzione media giornaliera di Pb varia molto a seconda dell'ubicazione geografica e delle abitudini alimentari della popolazione. Uno studio condotto da U.S. Environmental Protection Agency ha evidenziato valori che per i maschi adulti vanno da un minimo di 45 µg/giorno negli USA a 147 µg/giorno in Germania a 401 µg/giorno a Malta (EWERS & SCHLIPKOETER, 1991). In Tabella 17.1 si riportano i dati di assunzione media giornaliera di piombo da uno studio per i paesi EU (2004).

Lead. Daily Intake (µg/day) by the Mean Adult Population.													
Food group	BE	DK	FI	FR	DE	HE	IR	IT	NO	PT	SE	UK	Mean
Milk, milk products	0.95	0.59	2.1	0.32		1.38		0.91	0.93		0.34	0.28	0.87
Condensed, powder milk, cheese, yoghurt	0.74	0.19			1.3			1.94	0.062		0.25	0.48	0.71
Fats and oils		0.6			0.74			0.22		0.48		0.14	0.44
Fruit and vegetables	17.4	3.98	1.72	25.2	14	0.29		16.7	1.51	117	0.69	4.98	18
Confectionary		0.74			0.39				0.04	0.031			0.30
Cereals and bakery wares		2.35*	0.08*	9.63*	6.0	3.20*		4.35	2.2*	0.53	1.43	4.0	3.4
Meat		0.99	1.25	1.83	11	4.21	0.42	2.82	3.24		0.74	1.23	2.8
Offal	0.01		0.14	0.14	0.16	0.23		1.17	0.066	0.15		0.09	0.24
Fish and fish products		0.16	0.48	0.70	0.36	13.8	0.34	1.27	0.97	2.22	0.066	0.28	1.9
Bivalves, crustaceans and cephalopods			0.04	0.79	0.08	2.03	0.35		1.2	0.51			0.71
Eggs		0.03	0.19	0.12	0.70			0.14	0.42		0.008	0.04	0.21
Sweeteners	0.04		0.02	0.47	0.65				0.047	0.17	0.023	1.0	0.30
Salts and spices				3.92	2.2								3.0
Beverages	18.7	8.61**	0.48	13.7	9.7**			4.2	10.1	12.2	1.17	14	8.9
Ready to eat									0.008			0.02	0.01
<b>Sum/Member State</b>	<b>38</b>	<b>18</b>	<b>6</b>	<b>57</b>	<b>47</b>	<b>25</b>	<b>1.1</b>	<b>30</b>	<b>21</b>	<b>133</b>	<b>5</b>	<b>27</b>	<b>42</b>

\* Only cereals. \*\* Including drinking water.

Tabella 17.1 – Assunzione media giornaliera di Pb in paesi membri EU (EU 2004).



L'assorbimento gastrointestinale di Pb si aggira intorno al 10-15%, ma cresce fino al 45% in persone in condizioni di digiuno. L'assorbimento di piombo viene aumentato anche in presenza di diete prive di latte, di situazioni con carenza di calcio e di vitamina D e di carenza di ferro. Il piombo proveniente dalla dieta e non assorbito dal tratto gastrointestinale è eliminato tramite le feci.

### *17.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO*

Le piante hanno una buona tolleranza nei confronti del piombo presente nei suoli, e alcune specie sono geneticamente adattate a suoli ricchi in Pb (*Festuca rubra* e *Agrostis tenuis*).

Non vi sono sinora evidenze che il Pb svolga una funzione essenziale nell'organismo degli animali e dell'uomo. Il piombo è invece responsabile di intossicazioni di animali da pascolo in aree prossime a raffinerie del metallo o miniere: i sintomi dell'intossicazione sono disordini del sistema nervoso, disordini motori, cecità.

Nell'uomo i sintomi di avvelenamento da piombo sono coliche, vomito, parestesia, diarrea. Sintomi di intossicazione più debole sono stanchezza, fastidi addominali, anoressia, disturbi del sonno, anemia, pallore. Vi sono anche effetti sul sistema nervoso (sviluppo di encefalopatie) e cardiovascolare. Alcuni composti del piombo paiono avere effetti carcinogeni.

Nel 2015 è diventata famosa una contaminazione da piombo dell'acquedotto di Flint (Michigan, USA): per risparmiare sull'approvvigionamento idrico, l'amministrazione cittadina decise di prelevare acqua dal vicino fiume. Questa aveva elevati livelli di cloruri, che hanno corrosivo irrimediabilmente le vecchie tubazioni di piombo della città, determinando il trasporto in soluzione di Pb in concentrazioni sino a 13200 µg/L, e provocando un avvelenamento di massa.

### *17.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

La massima concentrazione ammissibile di piombo nelle acque potabili dei Paesi dell'EU è di 5 µg/L. Per le acque minerali in Italia la concentrazione massima ammissibile è fissata in 10 µg/L.



## 18. *ANTIMONIO (Sb)*

### 18.1 *NELLE ROCCE*

La concentrazione crostale dell'antimonio (lat. *stibnium*) è bassa, pari a 0.2 ppm. Si trova principalmente sotto forma di stibnite  $Sb_2S_3$  e secondariamente come kermesite ( $2Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$ ), ullmanite (NiSbS), livingstonite ( $HgSb_4S_8$ ), tetraedrite ( $Cu_3SbS_3$ ), wolfsbergite ( $CuSbS_2$ ), jamesonite ( $FePb_4Sb_6S_{14}$ ), valentinite ( $Sb_2O_3$ ), cervantite ( $Sb_2O_4$ ) e stibiconite ( $Sb_2O_4 \cdot H_2O$ ), oltre che in forma nativa.

È un elemento fortemente calcofilo e per questo la sua distribuzione nelle rocce è legata a quella dei minerali di solfo. I sedimenti argillosi ricchi in materia organica contengono concentrazioni elevate di Sb ( $>1$  ppm) rispetto alle rocce ignee, e ciò riflette la tendenza di questo elemento ad essere adsorbito da ossidi idrati, residui organici e minerali argillosi (URE & BERROW, 1982).

### 18.2 *USI*

L'antimonio compare come elemento nei sottoprodotti delle industrie minerarie e nella combustione del carbone. È utilizzato come ritardante di fiamma e in leghe metalliche con rame, piombo e stagno, per batterie e per cuscinetti e nell'industria elettronica. Era usato dagli antichi Egizi come cosmetico (kohl). Inquinante delle aree industriali con fonderie, lavorazioni di Cu e di industrie che producono batterie.

### 18.3 *NELLE ACQUE*

L'antimonio è molto scarso nelle acque dolci superficiali. Nelle acque sotterranee le concentrazioni sono inferiori a  $0.001 \mu\text{g/L}$  (WHO, 2011).

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di antimonio è risultato pari a  $0.15 \mu\text{g/L}$  (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali la concentrazione media è di  $0.302 \mu\text{g/L}$  (CICCHELLA et al., 2010).

Nel Trentino le acque di sorgente hanno una concentrazione di Sb di  $0.0035 \mu\text{g/L}$  (mediana). Una sorgente (cod. 96, Bertè) ha valori tra 10 e  $15 \mu\text{g/L}$ . Altri valori elevati vengono riscontrati nella zona del Primiero. La mediana della concentrazione di Sb nelle acque di pozzo è di  $0.50 \mu\text{g/L}$ .

La concentrazione di antimonio nell'acqua marina è bassa, pari a circa  $0.2 \mu\text{g/L}$ .

### 18.4 *NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO*

La concentrazione di Sb nei tessuti delle piante e degli animali in zone in cui non vi è immissione di questo elemento nell'ambiente per effetto di attività umane è bassa.



Concentrazioni maggiori si hanno in prodotti agricoli provenienti da aree geochimicamente ricche. Alcune piante sono in grado di concentrarlo.

Il tabacco contiene 0.1 mg di Sb per kg di peso secco. I pesci di acqua dolce ne contengono circa 3 µg/kg di peso umido.

Si accumula nel fegato degli animali domestici, con concentrazioni sino a 0.002 mg/kg e maggiori negli animali più vecchi.

L'assunzione giornaliera da parte dell'uomo è di 10-70 µg; il metallo si concentra nella pelle e nei polmoni.

### *18.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO*

L'antimonio non è classificato come elemento essenziale nelle piante, negli animali e nell'uomo, sebbene alcuni suoi composti siano classificati come battericidi.

I suoi composti trivalenti sono più tossici di quelli pentavalenti. La tossicità nei riguardi dei composti assorbiti per inalazione si esplica con disturbi all'apparato respiratorio, fibrosi, carcinomi. Anche fegato e reni possono essere colpiti da disturbi.

L'antimonio trivalente entra nei globuli rossi, mentre il pentavalente no. La forma trivalente viene eliminata con le feci e le urine, la forma pentavalente solo con le urine.

Nel complesso le informazioni sugli effetti di questo metallo nei riguardi della salute umana sono ancora piuttosto scarse.

### *18.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

La massima concentrazione ammissibile di antimonio nelle acque potabili i dei Paesi dell'EU è di 10 µg/L. Per le acque minerali italiane il limite è fissato a 5 µg/L. WHO (2011) indica un limite di 20 µg/L.



## 19. SELENIO (Se)

### 19.1 NELLE ROCCE

La crosta terrestre ha un contenuto medio di selenio di 0.05-0.09 ppm, comparabile a quello del cadmio e dell'antimonio. Le concentrazioni maggiori si trovano nelle rocce vulcaniche (fino a 120 ppm), nelle arenarie, nei depositi uraniferi e di carbone.

La maggior parte dei 40 minerali in cui si trova il selenio sono seleniuri e solfosali. Le maggiori concentrazioni sono nella berzelianite ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ), nella tiemannite ( $\text{HgSe}$ ), nella clausenthalite ( $\text{PbSe}$ ) e nella naumannite ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ), ma viene ottenuto come sottoprodotto della produzione di rame, piombo e argento. In particolare più dell'8% della produzione mondiale e il 90 % della produzione USA deriva dai fanghi anodici depositati durante la raffinazione elettrolitica del rame.

### 19.2 USI

E' usato nell'industria del vetro, nell'industria elettronica (in xerografia, fotocellule, semiconduttori, ecc.), come pigmento nell'industria chimica, nell'industria della gomma. Viene additivato in alcuni alimenti (e.g. patate).

### 19.3 NELLE ACQUE

Nelle acque naturali superficiali e sotterranee il selenio si trova a concentrazioni inferiori a 10 ppb, mediamente attorno a 0.1 ppb (FOERSTNER & WITTMAN 1983); in relazione a particolari condizioni geologiche, le acque sotterranee possono raggiungere concentrazioni molto maggiori. In letteratura sono riportate concentrazioni di 450 ppb (STRAIN et al., 1981) e 6000 ppb (GLOVER et al., 1979).

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di Se è risultato pari a 0.34  $\mu\text{g/L}$  (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali la concentrazione media è di 0.26  $\mu\text{g/L}$  (CICCHELLA et al., 2010).

Nel Trentino la mediana della concentrazione in selenio nelle acque sotterranee è di 0.38  $\mu\text{g/L}$  per le acque di sorgente e di 0.55  $\mu\text{g/L}$  per quelle di pozzo.

Le maggiori fonti di inquinamento da selenio nelle acque sono i reflui domestici, gli impianti termoelettrici a carbone, e le fonderie di metalli non ferrosi. Nell'acqua marina si trova in concentrazioni di 0.04-0.13 ppb.

Il contributo delle acque con Se alla dieta giornaliera non supera il 5-10% dell'assunzione totale.

Meccanismi di attenuazione: assorbimento da idrossidi, precipitazione.



#### 19.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO

Il selenio viene concentrato dalle piante, che lo accumulano sotto forma di composto organico. La concentrazione di Se nelle piante varia a seconda delle specie e della disponibilità di Se nel suolo. Alcune specie vegetali (per esempio *Astragalus spp.*) accumulano selenio sino a divenire tossiche: **Marco Polo** perse i suoi cavalli nella Cina Occidentale perchè avevano mangiato erbe tossiche che provocavano una grave alterazione degli zoccoli: la malattia è nota come **seleniosi**. Un caso di seleniosi nelle popolazioni colombiane fu descritto nel 1560 da uno dei primi missionari, che osservava perdita di peli e malformazioni in chi mangiava segale ed altre piante in certe aree. La concentrazione normale nelle piante va da 0.01 a 0.1 mg/kg peso secco. Dalle piante il selenio passa agli animali e all'uomo. Gli alimenti più ricchi di Se sono le ostriche (0.35 mg/100 g), il fegato di pollo e di manzo (da 0,15 a 0,25 mg/100g), le carni ed il pesce (0.10 mg/100g); è scarso nella frutta e nel latte.

L'uomo ingerisce da 28 a 326 µg/giorno di selenio, a seconda della dieta e della posizione geografica. Il fabbisogno giornaliero è stimato attorno a 100 µg/giorno (un decimo di milligrammo al giorno).

#### 19.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO

In genere il selenio non è essenziale per le piante (FISHBEIN, 1991), e solo in alcune specie può dare effetti tossici, che provocano disturbi alla germinazione ed alla crescita, e clorosi (disturbo nella sintesi della clorofilla).

Negli animali e nell'uomo il selenio agisce come antagonista alla tossicità di alcuni metalli, come mercurio, arsenico, cadmio, argento, piombo e rame. D'altra parte alcuni metalli come zinco e tellurio sono antagonisti del selenio, di cui condizionano l'assorbimento o l'azione.

La carenza di selenio negli animali comporta disturbi muscolari nei bovini, nei cavalli e negli ovini, epatosi nei maiali, disturbi ai polli.

Nell'uomo, in cui l'assunzione avviene principalmente attraverso i cibi, mentre l'assunzione tramite acque è in genere irrilevante, viene descritta una serie di disturbi associati a bassi livelli di selenio: ipertensione, ischemia cardiaca, cirrosi alcolica, sterilità, pancreatite, fibrosi cistica, cancro, dolori muscolari, artrite, sclerosi multipla, distrofia muscolare, degenerazione muscolare, sindrome di Keshan (cardiomiopatia), ed altre. E' riconosciuta una azione protettiva contro qualsiasi forma di tumore, evidenziata da una correlazione inversa tra il contenuto di selenio nell'alimentazione, la sua concentrazione ematica e l'incidenza dei tumori. Detossifica da ossidanti e radicali liberi, rallentando i processi degenerativi dell'invecchiamento.



D'altra parte l'assunzione in eccesso di selenio può comportare effetti tossici, tra cui si può includere anche lo sviluppo di tumori. Il passaggio tra fabbisogno minimo e quantità tossica di selenio è molto stretto: bastano assunzioni da tre a cinque volte maggiori a quelle necessarie all'organismo, che sono molto basse.

Si è già descritta addietro la seleniosi negli animali e nell'uomo. Negli animali si può avere anche una sindrome che provoca miopatia e cecità.

In ambiente industriale l'esposizione ripetuta al selenio o ai suoi derivati provoca indebolimento, dolori epigastrici, sapore metallico in bocca, odore agliaceo dell'alito, irritazioni agli occhi e alle vie respiratorie. Nei casi più gravi, malattie della pelle e tumori.

### *19.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

Nella EU si raccomanda nelle acque di rubinetto una concentrazione massima ammissibile di selenio pari a 20 µg/L, elevabile a 30 µg/L per le regioni in cui le condizioni geologiche potrebbero comportare livelli elevati di selenio nelle acque sotterranee. Per le acque minerali italiane il limite è fissato a 10 µg/L. WHO (2011) indica un valore limite provvisorio di 40 µg/L.



## 20. STAGNO (*Sn*)

### 20.1 NELLE ROCCE

Lo stagno ha un'abbondanza crostale di 2.1 ppm. Il suo maggior minerale è la cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ). Altri minerali sono la malayite ( $\text{CaSnSiO}_5$ ) e la stannite [ $2\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ].

### 20.2 USI

Viene usato come rivestimento anticorrosivo per l'acciaio, e per formare vari tipi di leghe metalliche con il piombo e con il rame. Oltre a questi usi tradizionali stanno trovando sempre nuovi campi di applicazione i composti organici contenenti stagno, che vengono usati come catalizzatori o stabilizzatori chimici, come pesticidi e fungicidi, per imballaggi alimentari, ecc.

### 20.3 NELLE ACQUE

Lo stagno sia nelle acque dolci superficiali che in quelle sotterranee e marine si trova in genere in concentrazioni inferiori a 1 ppb e quindi al di sotto del limite di rilevabilità di molti strumenti, per cui esistono poche informazioni. Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di stagno è risultato pari a  $0.06 \mu\text{g/L}$  (DINELLI et al., 2012), nelle acque minerali la concentrazione media è di  $0.016 \mu\text{g/L}$  (CICCHELLA et al., 2010).

Nel Trentino la concentrazione mediana in stagno nelle acque sotterranee è di  $0.4 \mu\text{g/L}$  per le acque di sorgente e di  $0.15 \mu\text{g/L}$  per quelle di pozzo.

### 20.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO

Lo stagno è presente in traccia negli alimenti. Viene concentrato dai licheni, ma non dalle piante e dalle verdure. Nella maggior parte dei cibi è presente solo in traccia; si stima che l'assunzione media giornaliera per l'uomo corrisponda a 0.2-1 mg.

L'esposizione maggiore per l'uomo è dovuta ai cibi in scatola (succhi di frutta e di verdura), per il fatto che lo stagno è presente nella latta. Laddove la latta non sia verniciata, la concentrazione di Sn nel cibo contenuto può giungere sino a 700 ppm.

### 20.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO

Non vi sono molte informazioni circa gli effetti dello stagno inorganico su piante ed animali. Soluzioni nutrienti con più di  $40 \text{ mg/L}$  di Sn sono tossiche per le piante.



Secondo SCHROEDER et al. (1964) lo Sn sarebbe essenziale per l'uomo perchè contenuto in un ormone prodotto nello stomaco e trasferito poi al flusso sanguigno.

Non sono stati dimostrati effetti tossici dello stagno inorganico sugli animali e sull'uomo, in particolare per il fatto che esso viene scarsamente assorbito; l'eliminazione avviene principalmente per via urinaria. Il consumo di alimenti o di bevande contaminate dai contenitori può causare disturbi all'apparato digerente (vomiti e diarrea). Tuttavia lo stagno turba il metabolismo dei principali oligoelementi : quali lo zinco, il rame, il ferro ed il magnesio (BOURRE,1995). I suoi composti organici possono invece essere tossici.

## *20.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI*

Lo stagno non viene considerato nelle legislazioni relative alle acque potabili.



## 21. VANADIO (V)

### 21.1 NELLE ROCCE

Il vanadio, metallo di transizione, ha una abbondanza globale stimata in 136 ppm, che è piuttosto alta, ponendolo al 19° posto in ordine di abbondanza. Sebbene sia presente in più di 60 minerali, vi sono poche mineralizzazioni concentrate, e per lo più è ottenuto come coprodotto di altri materiali, in particolare uranio.

I suoi minerali più importanti sono la patronite ( $VS_4$ ), la carnotite ( $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$ ), la descloizite [ $4(Pb,Zn,VO_4OH)$ ], la vanadinite [ $2(Pb_5(VO_4)3Cl)$ ].

Lo si trova anche in alcuni petroli grezzi, in particolare venezuelani e canadesi.

### 21.2 USI

E' usato come additivo nella produzione di acciai, in lega con il titanio e come catalizzatore in varie reazioni.

### 21.3 NELLE ACQUE

Nelle acque dolci superficiali e sotterranee il vanadio si trova in concentrazioni che sono state trovate comprese tra 0.3 e 200  $\mu\text{g/L}$  (BYERRUM, 1991); DURFOR & BECKER (1964) riportano valori sino a 70  $\mu\text{g/L}$  in acque sotterranee ad uso potabile.

Nelle acque marine la concentrazione di V è dell'ordine di 2  $\mu\text{g/L}$  presso la superficie, e circa 4 volte superiore in profondità.

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di vanadio è risultato pari a 1.03  $\mu\text{g/L}$ , con un massimo a 24.5  $\mu\text{g/L}$  (Catania) (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali la concentrazione media è di 1.25  $\mu\text{g/L}$  (CICCHELLA et al., 2010).

Nel Trentino la mediana della concentrazione in V nelle acque sotterranee è di 0.36  $\mu\text{g/L}$  per le acque di sorgente e di 0.85  $\mu\text{g/L}$  per quelle di pozzo.

### 21.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO

La concentrazione di V nelle piante generalmente varia da 0.5 a 2 ppb. Alcuni prodotti vegetali come olio ricco in acido linoleico e olio di girasole contengono quantità maggiori, da 0.5 a 5 mg/100mg.

I frutti di mare, il fegato e le gelatine contengono da 2 a 44 ppb di vanadio.

Alcuni invertebrati marini, come *Phallusia mammilata*, possono concentrare il vanadio in quantità enormi: questo verme marino accumula nel sangue sino a 1900 ppm di V, che è



più di un milione di volte la concentrazione dell'acqua marina; *Ascidia nigra* giunge ad accumulare 4500 ppm nelle sue cellule sanguigne.

L'*Amanita muscaria* contiene circa 100 volte più vanadio degli altri funghi o delle piante. Nell'uomo viene assorbito nel polmone (0.10 ppm) e nel tratto intestinale, ed escreto principalmente tramite le urine e secondariamente tramite le feci.

L'assunzione giornaliera appare essere tra 0.01 e 0.03 mg/giorno.

### 21.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO

La carenza di V nella dieta dei polli induce disturbi nella crescita e nello sviluppo (UNDERWOOD,1977); nei topi induce disturbi alla capacità riproduttiva.

Non vi sono prove certe che sia essenziale per gli esseri umani.

Esiste una relazione inversa tra concentrazione di vanadio nell'acqua potabile e l'incidenza della carie nei bambini (più alta la concentrazione di vanadio, minore l'incidenza della carie; BJERRUM,1991); si ritiene che la presenza di vanadio riduca la solubilità dello smalto.

Non è particolarmente tossico per l'uomo: inalato in concentrazioni alte provoca irritazioni alle vie respiratorie; l'ingestione accidentale non risulta tossica.

### 21.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI

La direttiva europea del 2020 ha espunto il vanadio dalla lista degli elementi con limite di concentrazione (in precedenza fissato 50 µg/L). In Italia fu fissata nel dicembre 2011, su richiesta di alcuni comuni della zona del vulcano Etna, una soglia del Vanadio a 140 µg/L per le acque per consumo umano, soglia mantenuta nel D.M. 2023. Non è fissato un valore di concentrazione massima per le acque minerali italiane.



## 22. ZINCO (Zn)

### 22.1 NELLE ROCCE

Lo zinco ha un'abbondanza crostale di 76 ppm ed è uno dei cosiddetti elementi "calcofili" (si trovano in genere associati al rame nei giacimenti) e si trova quindi più frequentemente in minerali a solfuri. I principali minerali di zinco sono la blenda zincifera ( $ZnS$  cubica, conosciuta anche come sfalerite; la forma esagonale è nota come wurtzite) e la calamina ( $ZnCO_3$ , nota negli Stati Uniti come smithsonite). Meno importanti sono la emimorfite [ $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ ], la franklinite [ $(Zn,Fe)O \cdot Fe_2O_3$ ], la zincite ( $ZnO$ ), la zincosite ( $ZnSO_4$ ), e la goslarite ( $ZnSO_4 \cdot H_2O$ ). Le rocce che danno origine a suoli più ricchi in zinco sono le sieniti (rocce intrusive) e le filladi (rocce metamorfiche).

### 22.2 USI

Lo zinco è per lo più usato come rivestimento anticorrosivo (35-40% della produzione); si usa con il rame per formare la lega di ottone e per altre leghe speciali, per la produzione di batterie a secco, e come pigmento. Il suo composto più importante è l'ossido di zinco, usato per la produzione di carta da fotocopia, di composti chimici e di vernici. Viene usato anche nell'industria del vetro, delle plastiche e dei lubrificanti. Alcuni suoi composti organici sono usati come fungicidi.

Industria metallurgica, metalmeccanica, chimica, della gomma, della plastica.

### 22.3 NELLE ACQUE

L'alterazione di minerali ridotti di zinco in contatto con aria produce ioni zinco. Nelle acque superficiali è presente soprattutto in forma legata alla materia in sospensione, come le argille, o viene precipitato con ossidi di ferro e manganese. La sua concentrazione media nelle acque superficiali è di  $0.5 \mu\text{g/L}$ ; nelle acque marine va da  $0.01 \mu\text{g/L}$  a  $0.62 \mu\text{g/L}$ . Le acque inquinate da reflui urbani o industriali possono avere concentrazioni molto maggiori.

Nelle acque di rubinetto italiane il valore medio di concentrazione di Zn è risultato pari a  $89.7 \mu\text{g/L}$ . Nelle acque minerali è di  $1.52 \mu\text{g/L}$ . Nelle acque sotterranee del Trentino la mediana della concentrazione in Zn è di  $20 \mu\text{g/L}$  per le acque di pozzo e di  $1 \mu\text{g/L}$  per quelle di sorgente (escludendo le acque di Vetriolo).

Meccanismi di attenuazione : precipitazione, assorbimento da colloidali, scambio ionico.

### 22.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO

Il contenuto di zinco nelle piante dipende dalla specie, e varia a seconda della disponibilità nel suolo, dell'età e dello stato vegetale della pianta. In genere le



concentrazioni di zinco sono più alte nelle piante giovani. Il contenuto normale varia da 15 a 100 mg/kg di peso secco (OHNESORGE & WILHELM, 1991).

Le piante si considerano carenti in zinco quando la concentrazione del metallo nelle foglie è inferiore a 20 mg/kg, mentre contenuti superiori a 400 mg/kg sono tossici.

Il contenuto medio di zinco della maggior parte del pesce va da 3 a 8 ppm, mentre nei molluschi va da 25 a 50 ppm. Nelle ostriche lo zinco è intorno a 100-200 ppm, ma può anche raggiungere 1000 ppm.

Le ossa dei mammiferi contengono da 75 a 170 ppm di Zn, ed i tessuti muscolari circa 240 ppm. I livelli normali di Zn nella carne e nei pollami vanno da 10 a 200 mg/kg. Nel latte materno la concentrazione media di Zn è di 3 mg/L nei primi due mesi, poi cala con il progredire dell'allattamento. Nel latte bovino la concentrazione media è di 3.5 mg/L, ma la sua disponibilità è minore rispetto a quella del latte materno.

Negli animali e nell'uomo lo zinco viene assunto tramite la dieta, mentre il contributo da parte delle acque e dell'aria è trascurabile.

Il fabbisogno di Zn per l'uomo è valutato tra i 5 e i 25 mg/giorno (BOURRE, 1995), fabbisogno che può agevolmente essere soddisfatto da cento grammi di carne o di pesce.

Alimenti ricchi di zinco sono le ostriche (che possono contenere sino a 1000 ppm), le carni muscolari, il pesce (contiene Zn sino a 15 mg/kg di peso umido), le nocciole (30-50 ppm), il fegato d'anatra. Verdure e cereali contengono Zn in quantità da 16 a 60 mg/kg peso secco. Gli alimenti in cui lo Zn è scarso sono lo zucchero, i frutti, i tuberi, le verdure non a foglia larga e gli olii vegetali. In generale, gli alimenti di origine animale hanno una maggior biodisponibilità di Zn rispetto agli alimenti di origine vegetale. Il vino rosso induce un maggior assorbimento di zinco.

## 22.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO

Le piante necessitano di zinco per la crescita. Si ritiene accertato che esso agisca come catalizzatore delle reazioni di biosintesi. Carenze di Zn dovute a suo insufficiente contenuto nei suoli (specie quelli in precedenza usati a pascolo) portano a crescita di foglie troppo piccole e a anomalie nel fusto e nella parte apicale. Si ritiene che lo zinco abbia anche un effetto nella sintesi della clorofilla (OHNESORGE & WILHELM, 1991). D'altra parte, in elevate concentrazioni ha un effetto tossico, soprattutto con inibizione della crescita (ROUT & DAS, 2003)

Negli animali la carenza di zinco comporta disturbi alla crescita, atrofia testicolare, alopecia, lesioni dermali.

Lo zinco si trova in tutti i tessuti e fluidi corporei umani. E' fondamentale per la crescita, lo sviluppo e la riproduzione, e i disturbi legati allo zinco sono dovuti più a sua



carenza che a eccesso. Le concentrazioni maggiori (130 mg/kg di peso umido) nel corpo umano si trovano nel liquido prostatico e nella retina. Seguono le unghie, le ossa, i muscoli striati, i reni.

L'inalazione di fumi di ossido di zinco negli ambienti lavorativi causa la “**febbre del fonditore**” che si manifesta con ipertermia, dolori muscolari, cefalee, nausea.

Le carenze di zinco causano la perdita di gusto ed odorato, e sono alla base di sensazioni di insipidezza dell'alimentazione lamentate da parte delle persone anziane. Altri sintomi di carenza di zinco sono anoressia, guarigione ritardata delle ferite, cecità notturna, impotenza. A carenza di zinco sono attribuite alcune manifestazioni di dislessia e di disturbi nell'apprendimento.

Alcune tradizioni popolari attribuiscono allo zinco poteri afrodisiaci, verosimilmente perchè la sua somministrazione cura situazioni di impotenza determinate da una precedente carenza dello stesso elemento. Interagisce con gli altri metalli ed ha un effetto protettivo contro la tossicità del cadmio e del piombo.

## 22.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI

La concentrazione massima di zinco nelle acque potabili è legata a fattori organolettici: infatti a concentrazioni superiori a 4000 µg/L conferisce all'acqua un sapore molto astringente, un aspetto latteo e causa la formazione di una pellicola untuosa a bollore. Nelle acque di rubinetto la concentrazione media di zinco va da 10 a 1000 µg/L. In genere la sua presenza viene collegata a corrosione di tubazioni e di impianti in ferro.

La concentrazione massima ammissibile UE fino al 1998 era di 5000 µg/L, in Italia 3000 µg/L. Il limite per lo Zn è stato eliminato dalla normativa europea ed italiana. WHO (2011) indica che un livello di Zn superiore a 3000 µg/L non dovrebbe essere accettabile per il consumatore.



## BIBLIOGRAFIA

- AHMED K.M. et al., 2004 - *Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers in Bangladesh: an overview*. Applied Geochemistry 19 (2004) 181–200.
- BAZZOLI, G. MORTEANI G., FUGANTI A., VISINTAINER M. (2008) – L'arsenico nelle rocce e nelle acque superficiali e sotterranee del Trentino centrale: indagini sulle cause e valutazioni tecnico economiche per la scelta degli impianti di riduzione dell'arsenico nell'acqua potabile della città di Trento. *Acque sotterranee*, 113, 11-19.
- BJERRUM R.U., 1991 - *Vanadium*. In : Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment* , pp.1289-1297, VCH, Weinheim.
- BRESSA G., 1987 - *Il Bismuto (Bi)*. Ambiente Risorse Salute. 70, pp. 54-56.
- BRONDI M., DALL'AGLIO M., DE CASSAN P., GHIARA E., MIGNUZZI C., ORLANDI C., PAGANIN G. ,1982, - *Distribuzione di piombo, zinco, rame, cadmio, cromo, arsenico, selenio, ferro, manganese, vanadio, molibdeno, uranio e radio nelle acque dei più importanti fiumi italiani*. ENEA RT/AMB (82)8, pp.20.
- BOWEN H.J.M., 1979 - *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press.
- BOWEN H.J.M., 1966 - *Trace elements in biogeochemistry*. Academic Press.
- BOURRE J.M. - 1995 - *La dietetica del cervello*. pp. 314. Sperling & Kupfer, Milano.
- BULTEN E.J. & MEINEMA H.A.,1991 - *Tin*. In : Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.1243 -1259, VCH, Weinheim.
- CENTRO DI SPERIMENTAZIONE AGRARIA E FORESTALE LAIMBURG , 2005 - *Analisi diretta dei metalli nel vino con ICP ottico*. Riunione annuale SILPA 2005, Jesi.
- CICCHELLA D., ALBANESE S., DE VIVO B., DINELLI E., GIACCIO L.,LIMA A., VALERA P., 2010 – *Trace elements and ions in Italian bottled mineral waters: identification of anomalous values and human health related effects*. Journal of geochemical exploration, 107, 336-349.
- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 1989, - *Scientific assessment of EC standards for drinking water quality*. Joint Research Centre, 197 pp.
- COMMITTEE ON TOXICITY OF CHEMICALS IN FOOD, CONSUMER PRODUCTS AND THE ENVIRONMENT, 2013. Subgroup report on the Lowermoor water pollution incident.
- CRIST M.A., 1974, - *Selenium in waters in and adjacent to the Kendrick Project, Natrona County, Wyoming*. USGS Water Supply Paper 2023, pp. 39.



- CROUNSE R.G., PORIES W.J., BRAY J.T., MAUGER R. L., 1983 - *Geochemistry and man: health and disease. 1. Essential elements*. In: THORNTON I. *Applied environmental geochemistry*, Academic Press.
- DAVIS G.K., 1991 - *Molibdenum*. In : Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.1089-1098, VCH, Weinheim.
- DINELLI E., LIMA A., DE VIVO B., ALBANESE S., CICCHELLA D., VALERA P., 2010 – *Hydrogeochemical analysis on Italian bottled mineral waters: effect of geology*. *Journal of geochemical exploration*, 107, 317- 336
- DINELLI E., LIMA A., ALBANESE S., BIRKE M., CICCHELLA D., GIACCIO L., VALERA P., DE VIVO B., 2012 – *Major and trace elements in tap water from Italy*. *Journal of geochemical exploration*, 112, 54 – 75.
- DYER P. (2009). *The 1900 arsenic poisoning epidemic Brewing History*.
- DURFOR C.N. & BECKER E., 1964 - *Public water supplies of the 100 largest cities in the United States, 1962*. U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 1812, p. 364.
- EMSLEY J., 1985 - *Whatever happened to arsenic?* *New Sci.*, 19-26, December, 10-13.
- EU, 2004 - *Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Member States*. Directorate-General Health and Consumer Protection.
- EWERS U. & SCHLIPKOETER H.W., 1991 - *Lead*. In : Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.971-1014, VCH, Weinheim.
- FERGUSON J.E., 1990 - *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*, pp. 614 , Pergamon Press.
- FISHBEIN L., 1991 - *Selenium*, In: Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.1153-1190, VCH, Weinheim.
- FOERSTNER U. & WITTMANN G.T. (1983) - *Metal pollution in the aquatic environment*. pp.486 , Springer Verlag.
- FUGANTI A., MORTEANI G., BAZZOLI G., COCCO S., SANTULIANA E., VISINTAINER M., 2005 - *L'arsenico nelle rocce, nelle acque superficiali e nelle acque sotterranee della Valle dell'Adige fra Mezzolombardo e Mattarello e presso Roverè della Luna (Trento)*. *Accademia Roveretana degli Agiati*, 2005, v. 5, p. 59-94.
- GAUGLHOFER J. & BIANCHI V., 1991 - *Chromium*, In: Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.853-878, VCH, Weinheim
- GLOVER J. LEVANDER O., PARIZEK J., VOUK V., 1979 - *Selenium*, in FRIBERG L., NORDBERG G.F., VOUK V. (eds.) *Handbook of toxicology of metals*, pp. 555-577, Elsevier-North Holland Biochemical Press.



- GRANDJEAN P., 1984 - *Human exposure to Nickel*. In: SUNDERMAN F. W. Jr. (ed.) *Nickel in the human environment*, pp.469-485. IARC Lyon.
- GREENWOOD N.N., EARNSHAW A., 1986 - *Chemistry of the elements*. Pergamon Press.
- GREGER J.L., 1985 - *Aluminum content of the American diet*. Food Technol. 39, pp.73-80
- GRIFFITS W.R. & SKILLETER D.N., 1991, *Beryllium*. In Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.775-787, VCH, Weinheim.
- HAMILTON J.W. & WETTERHAHN K.E., 1988 - *Chromium*, in : SEILER H.J. & SIGEL A. (eds.) *Handbook on toxicity of inorganic compounds*, pp. 239-250 Marcel Dekker, New York.
- HEM J.D., 1985 - *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*, U.S. Geol. Survey Prof. Paper 1473
- HEM J.D., 1972 - *Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and groundwater*. Water Resources Research, 8, 3, pp. 661-679.
- HIEBERS H.A., 1991 - *Iron*. In : Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.945-958, VCH, Weinheim
- HUTCHINSON T.C. & MEEMA K.M. (eds.), 1987 - *Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment*. pp.360, J. Wiley & Sons.
- ISTISAN Istituto Superiore di Sanità (2019) . *Studio dell'esposizione del consumatore all'alluminio derivante dal contatto alimentare*. Rapporto 19/23 rev.
- JONES MEURIG P., 1987, - *Applied mineralogy. A quantitative approach*. pp. 260. Graham & Triman Ed..
- KIEFFER F., 1991 - *Metals as essentials trace elements for plants, animals and humans*. In: Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.481-489, VCH, Weinheim.
- LEONARD A., 1991 - *Arsenic*, in Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.175- 774, VCH, Weinheim.
- LOTTERMOSER B.G., ASHLEY P.M. & LAWIE D., 1999 - *Environmental geochemistry of the Gulf Creek copper mine area north-eastern New South Wales, Australia*. Environmental Geology, 39, 61 – 74.
- OHNESORGE F.K & WILHELM M., 1991 - *Zinc*, in Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.1299-1342, VCH, Weinheim.



- OSTER O., 1988 - *The diagnosis of disease by element analysis*, in GRUPE G. & HERRMANN B. (eds.) - *Trace elements in environmental history*. pp.144-165. Springer-Verlag.
- OSTAPCZUK P., VALENTA P., STOEPLER M, NUERNBERG H.W. (1983), in *Chemical Toxicology and clinical Chemistry of Metals*, pp. 61-64, IUPAC, Oxford
- PLANT J.A. & RAISWELL R., 1983 - *Principles of environmental geochemistry*. In: THORNTON I. *Applied environmental geochemistry*. pp. 1-39. Academic Press.
- PETERING M.C., MCCLAIN C.J., 1991 - *Silver*. In: Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.715-741,VCH, Weinheim.
- RAVENSCROFT P., MCARTHUR J.M., HOQUE B.A., 2001 – *Geochemical and palaeohydrological controls on pollution of groundwater by Arsenic*. In : *Arsenic exposure and health effects IV*. W.R. Chappel, C.O. Abernathy & R. Calderon (Eds), p. 53-78, Elsevier Science Ltd., Oxford.
- REICHERT J.K.,1973 - *Beryllium, ein toxisches Element in der menschlichen Umgebuung unter besonderer Berücksichtigung seines Vorkommens in Gewässern*. Vom Wasser,40,pp. 135-149.
- RONDEAU V., COMMENGES D., JACQMIN GADDA H., DARTIGUES J.F., 2000 - *Relation between Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study*. *American Journal of Epidemiology*. v.152, 1, pp. 59-66.
- ROUT G., DAS P. 2003 - *Effect of Metal Toxicity on Plant Growth and Metabolism: I. Zinc*. *Agronomie, EDP Sciences*, 23 (1), pp.3-11.
- SAVORY J. & MILLS M.R., 1991 - *Aluminum*. In: Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.715-741,VCH, Weinheim.
- SCHIELE R., 1991 - *Manganese*. In : Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.1035-1044,VCH, Weinheim.
- SCHROEDER H.A., BALASSI J. J., TIPTON I.H., 1964, *J. Cron. Dis.*,17,pp.483-502.
- SILVEY W.D., 1967, - *Occurrence of selected minor elements in the waters of California*. *USGS Water Supply Paper 1535-L*, pp. 25.
- STOEPLER M., 1991 - *Cadmium*. In : Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.803-852,VCH, Weinheim.
- STRAIN W.H., VARNES A.W., PAXTON C.A., DRENSKI T.L., HILL O.A. ,1981 - *Trace subst. environ. health*, 15, pp. 104-108.
- SUNDERMAN F. W. Jr. & OSKARSSON A., 1991) - *Nickel*. In : Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp.1101-1126,VCH, Weinheim



- UNDERWOOD E.J. , 1977 - *Trace elements in human and animal nutrition*. pp.,545, Academic Press.
- URE A.M. , BERROW M.L. (1982)- The elemental constituents of soils. In : environmental chemistry, Bowen HJM Ed., Toyal Society of Chemistry Special Report Series 2, 94-204.
- USGS Fact Sheet 087-02 , 2002 - *Rare Earth Elements*—Critical Resources for High Technology.
- VELASQUEZ S.F. & POIRIER K.A., 1994 - *Problematic risk assessments for drinking water contaminants: selenium, aldicarb and nickel*, in WANG R.G.M. (ed.) *Water contamination and health*, M. Dekker Inc., New York, pp. 467-495
- VON BURG, R. & GREENWOOD, M.R., 1991 - *Mercury*. In: Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp. 1045-1088,VCH, Weinheim
- WEDEPOHL K.H., 1991 - *The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of selected metals. Metals in natural raw materials. Natural resources*. In: Merian E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp. 3-17,VCH, Weinheim
- WEDEPOHL K.H., 1995 - *The composition of the continental crust*. *Geochimica et Cosmochimica acta*. Vol. 59, No. 7, pp. 1217-1232.
- WEIGERT P.,1991 - *Metal loads of food of vegetable origin, including mushrooms*, in : MERIAN E. (ed.) *Metals and their compounds in the environment*, pp. 449-468,VCH, Weinheim
- WHO, 2007 - *Beryllium in Drinking-water*. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- WHO, 2011 - *Guidelines for Drinking-water Quality* (fourth edition).