



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

luglio 2014



SOMMARIO

1.	GENERALITÀ SUGLI ELEMENTI TRACCIA	1
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	9
1.4	GLI ELEMENTI NEL CORPO UMANO	9
1.5	LE CONCENTRAZIONI RACCOMANDATE DALLA LEGISLAZIONE ITALIANA ED EUROPEA ED I LIMITI RACCOMANDATI DALLA ORGANIZZAZIONE MONDIALE PER LA SALUTE	12
2.	ARGENTO (Ag)	14
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
3.	ALLUMINIO (Al)	17
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	18
3.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	19
4.	ARSENICO (As)	20
4.1	NELLE ROCCE	20
4.2	USI	20
4.3	NELLE ACQUE	20
4.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	22
4.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	23
4.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	25
5.	BORO (B)	26
5.1	NELLE ROCCE	26
5.2	USI	26
5.3	NELLE ACQUE	26
5.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	27
5.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	27
5.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	27



6.	<i>BARIO (Ba)</i>	28
6.1	NELLE ROCCE	28
6.2	USI	28
6.3	NELLE ACQUE	28
6.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO.	28
6.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	29
6.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	29
7.	<i>BERILLIO (Be)</i>	30
7.1	NELLE ROCCE	30
7.2	USI	30
7.3	NELLE ACQUE	30
7.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	30
7.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	31
7.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	31
8.	<i>CADMIO (Cd)</i>	32
8.1	NELLE ROCCE	32
8.2	USI	32
8.3	NELLE ACQUE	32
8.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	33
8.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	34
8.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	35
9.	<i>COBALTO (Co)</i>	36
9.1	NELLE ROCCE	36
9.2	USI	36
9.3	NELLE ACQUE	36
9.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	37
9.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	37
9.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	38
10.	<i>CROMO (Cr)</i>	39
10.1	NELLE ROCCE	39
10.2	USI	39
10.3	NELLE ACQUE	39
10.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	39
10.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	40
10.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	40
11.	<i>RAME (Cu)</i>	41
11.1	NELLE ROCCE	41
11.2	USI	41
11.3	NELLE ACQUE	41
11.4	NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	42
11.5	EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	42
11.6	CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	43



12. FERRO (Fe)	44
12.1 NELLE ROCCE	44
12.2 USI	44
12.3 NELLE ACQUE	44
12.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	46
12.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	47
12.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	47
13. MERCURIO (Hg)	48
13.1 NELLE ROCCE	48
13.2 USI	48
13.3 NELLE ACQUE	48
13.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	48
13.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	50
13.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	50
14. MANGANESE (Mn)	51
14.1 NELLE ROCCE	51
14.2 USI	51
14.3 NELLE ACQUE	51
14.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	52
14.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	52
14.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	53
15. MOLIBDENO (Mo)	54
15.1 NELLE ROCCE	54
15.2 USI	54
15.3 NELLE ACQUE	54
15.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	54
15.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	55
15.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	55
16. NICKEL (Ni)	56
16.1 NELLE ROCCE	56
16.2 USI	56
16.3 NELLE ACQUE	56
16.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	57
16.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	57
16.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	58
17. PIOMBO (Pb)	59
17.1 NELLE ROCCE	59
17.2 USI	59
17.3 NELLE ACQUE	59
17.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	60
17.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	61
17.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	61



18. ANTIMONIO (Sb)	62
18.1 NELLE ROCCE	62
18.2 USI	62
18.3 NELLE ACQUE	62
18.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	62
18.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	63
18.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	63
19. SELENIO (Se)	64
19.1 NELLE ROCCE	64
19.2 USI	64
19.3 NELLE ACQUE	64
19.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	65
19.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	65
19.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	66
20. STAGNO (Sn)	67
20.1 NELLE ROCCE	67
20.2 USI	67
20.3 NELLE ACQUE	67
20.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	67
20.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	68
20.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	68
21. VANADIO (V)	69
21.1 NELLE ROCCE	69
21.2 USI	69
21.3 NELLE ACQUE	69
21.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	69
21.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	70
21.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	70
22. ZINCO (Zn)	71
22.1 NELLE ROCCE	71
22.2 USI	71
22.3 NELLE ACQUE	71
22.4 NELLE PIANTE, NEGLI ANIMALI E NELL'UOMO	72
22.5 EFFETTI SULLE PIANTE, SUGLI ANIMALI E SULL'UOMO	72
22.6 CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE POTABILI	73

BIBLIOGRAFIA **74**

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 $\mu\text{g/L}$ 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 B₆, Folate, Vitamin B₁₂, 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 minerali. 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.



Nr	Element	ppm	Nr	Element	ppm	Nr	Element	ppm	Nr	Element	ppm
1	O	455000	20	Cl	126	39	Th	8.1	58	Tl	0.70
2	Si	272000	21	Cr	122	40	Sm	7	59	Tm	0.50
3	Al	83000	22	Ni	99	41	Gd	6.1	60	I	0.46
4	Fe	62000	23	Rb	78	42	Er	3.5	61	In	0.24
5	Ca	46600	24	Zn	76	43	Yb	3.1	62	Sb	0.20
6	Mg	27640	25	Cu	68	44	Hf	2.8	63	Cd	0.16
7	Na	22700	26	Ce	66	45	Cs	2.6	64	Ag	0.08
8	K	18400	27	Nd	40	46	Br	2.5	65	Hg	0.08
9	Ti	6320	38	La	35	47	U	2.3	66	Se	0.05
10	H	1520	29		31	48	Sn	2.1	67	Pd	0.02
11	P	1120	30	Y Co	29	49	Eu	1.8	68	Pt	0.01
12	Mn	1060	31	Sc	25	50	Be	2	69	Bi	0.01
13	F	544	32	Nb	20	51	As	1.8	70	Os	0.01
14	Ba	390	33	N	19	52	Ta	1.7	71	Au	0.0040
15	Sr	384	34	Ga	19	53	Ge	1.5	72	Ir	0.0010
16	S	340	35	Li	18	54	Ho	1.3	73	Te	0.0010
17	C	180	36	Pb	13	55	Mo	1.2	74	Re	0.0007
18	Zr	162	37	Pr	9.1	56	W	1.2	75	Ru	0.0001
19	V	136	38	B	9	57	Tb	1.2	76	Rh	0.0001

Tabella 1.2 – Abbondanza crostale degli elementi (Greenwood & Earnshaw, 1984).

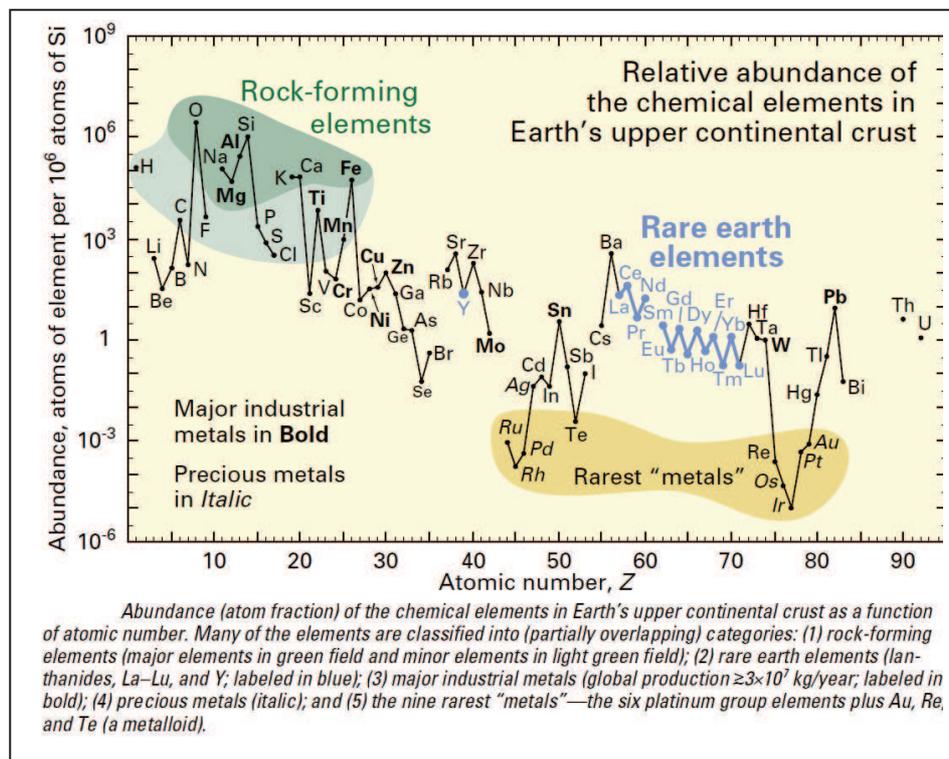


Fig. 1.1 - Abbondanza crostale degli elementi nella crosta continentale superiore (USGS, 2002)



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
Si	303480	271330	1.1	Ce	65.7	53.1	1.2	Yb	1.5	2.5	0.60
Al	77440	82120	0.94	Ni	18.6	99	0.19	U	2.5	0.93	2.7
Fe	30890	57060	0.54	Nd	25.9	28.1	0.92	Br	1.6	0.28	5.7
Ca	29450	48600	0.61	La	32.3	26.8	1.2	Ge	1.4	(1.4)	1.0
Na	25670	21200	1.2	Cu	14.3	37.4	0.38	Be	3.1	1.7	1.8
Mg	13510	31550	0.43	Co	11.6	38	0.31	Mo	1.4	0.6	2.3
K	28650	13140	2.2	Y	20.7	27.2	0.76	Eu	0.95	1.6	0.59
Ti	3117	5010	0.62	Nb	26	11.3	2.3	Ta	1.5	0.84	1.8
C	3240	588	5.5	Li	22	13	1.7	I	1.4	0.14	10
P	665	872	0.75	Sc	7	25.3	0.28	Ho	0.62	0.99	0.63
Mn	527	929	0.57	Ga	14	17	0.82	W	1.4	0.6	2.3
S	953	408	2.3	Pb	17	12.5	1.4	Tb	0.50	0.81	0.62
Ba	668	568	1.2	B	17	5	3.4	Tl	0.75	0.26	2.9
F	611	429	1.4	Th	10.3	6.6	1.6	Lu	0.27	0.43	0.63
Cl	640	278	2.3	Pr	6.3	7.4	0.85	Sb	0.31	0.30	1.0
Sr	316	352	0.90	Sm	4.7	6.0	0.78	Cd	0.102	0.101	1.0
Zr	237	165	1.4	Hf	5.8	4.0	1.5	Ag	0.055	0.080	0.69
Cr	35	228	0.15	Gd	2.8	5.4	0.52	Bi	0.123	0.037	3.3
V	53	149	0.36	Dy	2.9	4.7	0.62	Se	0.083	0.170	0.47
Rb	110	41	2.7	Sn	2.5	2.1	1.2	In	0.061	0.052	1.2
Zn	52	79	0.66	Cs	5.8	0.8	7.3	Hg	0.056	0.021	2.7
N	83	34	2.4	As	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 CICHELLA et al. (2010) e DINELLI et al. (2012). Focalizzando sulla provincia di Trento, per la quale lo scrivente dispone di numerose analisi, si riportano i valori medi di concentrazione riscontrati nelle acque naturali sotterranee



(distinte in acque di pozzo e acque di sorgente) di detta zona¹. Al sito www.geoalp.eu si possono trovare cartografie di distribuzione delle concentrazioni di elementi in traccia nella Provincia di Trento.

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

¹ I dati analitici della provincia di Trento sono stati elaborati come segue:

- i valori al di sotto del limite di rilevabilità Id sono stati riportati come $Id/2$;
- 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.



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.

Dal 1998 sono individuati dei “valori di parametro” che non devono essere superati (Direttiva 98/83/CE). La normativa italiana ha recepito la direttiva europea con il Decreto Legislativo n. 31 del febbraio 2001². Questo indica dei valori di soglia, da non superare, e dei parametri indicatori, che sostanzialmente corrispondono a livelli guida da rispettare comunque.

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 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

² Con decreto legislativo del febbraio 2002 e decreto ministeriale del dicembre 2011 sono stati modificati, rispetto alla direttiva europea 1998, i valori dei parametri clorito (da 200 a 700 $\mu\text{g/L}$) e vanadio (da 50 a 140 $\mu\text{g/L}$, vedi par.21.6 di questo lavoro).



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/EU) (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	1000	5000	500	1000
Be - Berillio	-	-	-	4.0
Cd - Cadmio	5.0	3.0	3.0	5.0
Co - Cobalto	-	-	-	-
Cr - Cromo	50	50	50 (provvisorio)	50
Cu - Rame	1000	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	10	10	10	10
Rb - Rubidio	-	-	-	-
Sb - Antimonio	5.0	5.0	20	5.0
Se - Selenio	10	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.



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 (As_4S_4), orpimento (As_2S_3), e la forma ossidata arsenolite (As_2O_3). Noti sono anche gli arsenosolfuri di Fe, Ni e Co, come arsenopirite ($FeAsS$), gersorfite ($NiAsS$), cobaltite ($CoAsS$), ed i corrispondenti arseniuri, loellingite ($FeAs_2$), niccolite ($NiAs$) e saffrolite ($CoAs$). 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, 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).

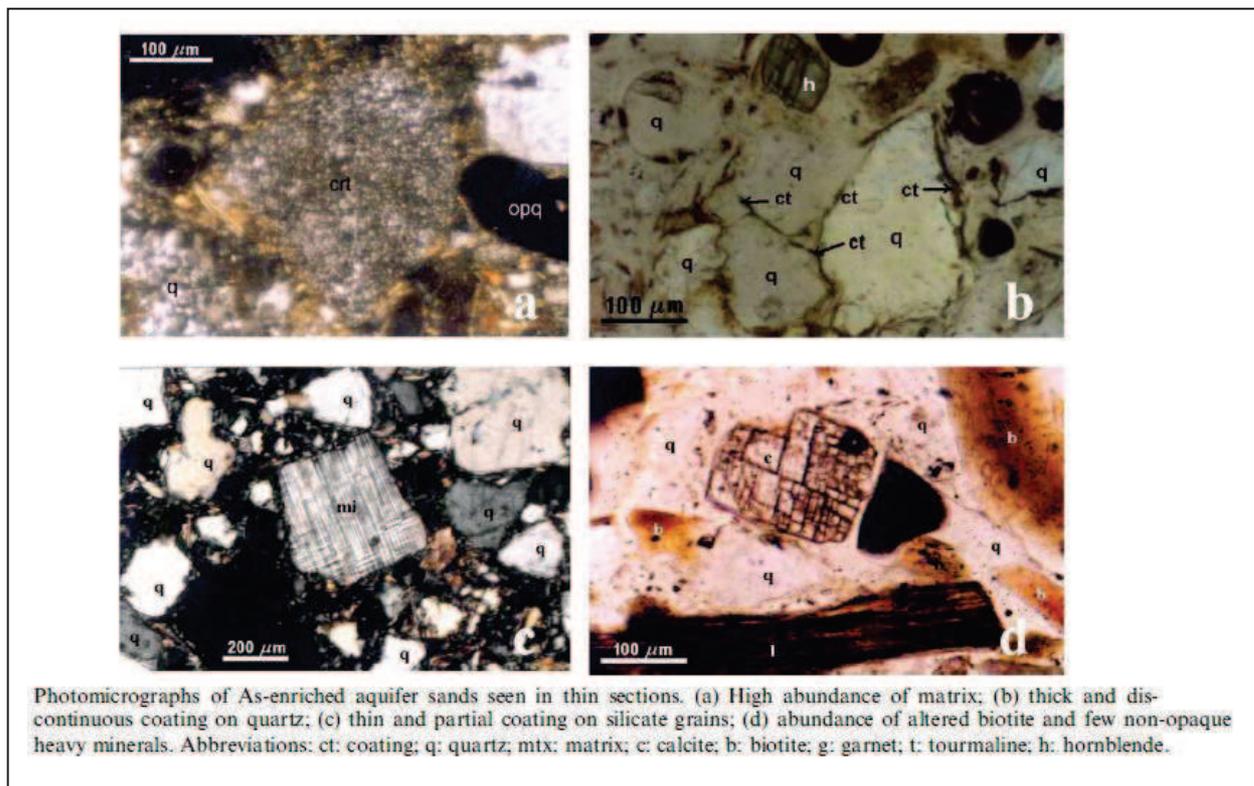


Figura 4.1 – Sezioni sottili di patine di idrossidi con arsenico su sedimenti alluvionali acquiferi del Bangladesh (Ahmed et al., 2004).

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.

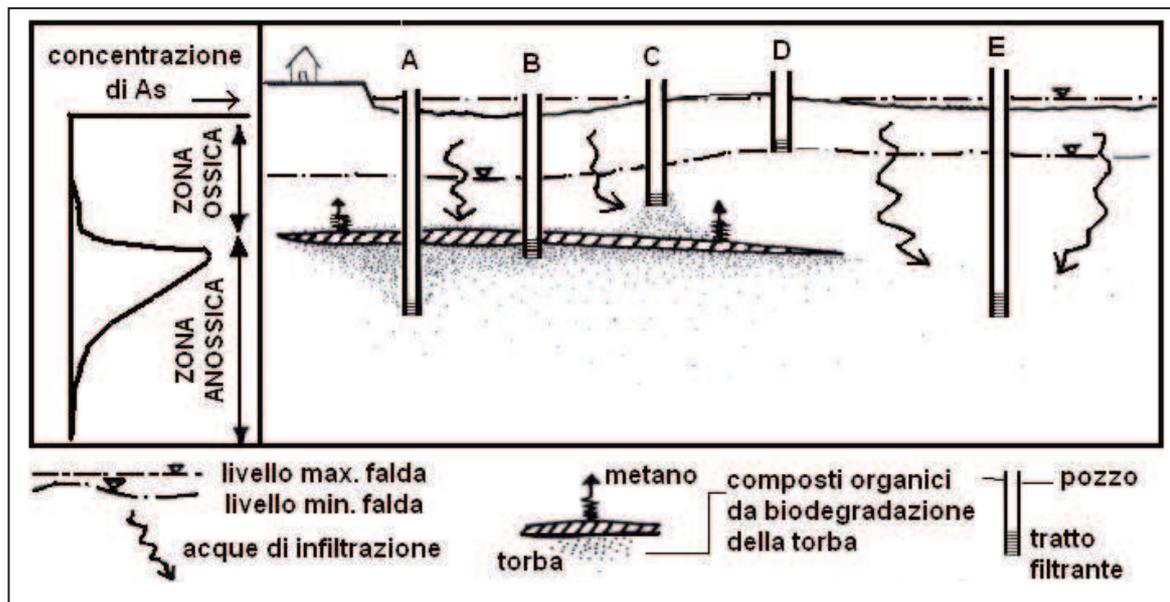


Fig. 4.2. Schematizzazione dei possibili meccanismi di contaminazione da arsenico in una sequenza sedimentaria contenente strati di torba (da Ravenscroft et. al., 2001, con modifiche).

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 ¹		2.8 ²	3.3				0.001		1.0	3.4
Ready to eat											0.01	0.01
Sum	265	64	15	148	37	0.5	0.98	309	0.001	101	65.8	125

¹Including drinking water. ² 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.

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 µg/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 µg/L utilizzando uno o più processi di rimozione. Per raggiungere tali livelli, precisa, è però necessario un attento controllo e ottimizzazione del trattamento.



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 $\mu g/L$ (BYERRUM, 1991); DURFOR & BECKER (1964) riportano valori sino a 70 $\mu g/L$ in acque sotterranee ad uso potabile.

Nelle acque marine la concentrazione di V è dell'ordine di 2 $\mu g/L$ 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 $\mu g/L$, con un massimo a 24.5 $\mu g/L$ (Catania) (DINELLI et al., 2012). Nelle acque minerali la concentrazione media è di 1.25 $\mu g/L$ (CICCHELLA et al., 2010).

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

Per il vanadio in Europa viene considerato un limite massimo di 50 µg/L nelle legislazioni relative alle acque potabili. Nel dicembre 2011 l'Italia, su richiesta di alcuni comuni della zona del vulcano Etna, ha innalzato la soglia del Vanadio a 140 µg/L per le acque per consumo umano (insieme con i limiti del clorito, si tratta dell'unica variante apportata dall'Italia alla Direttiva Europea del 1998).