

MARIO DALL'AGLIO\*, MARIO FORNASERI\*\*

## LIVELLI NATURALI DEGLI ELEMENTI IN TRACCIA NELL'AMBIENTE E LORO VARIAZIONI ANTROPOGENICHE

RIASSUNTO. — In base agli effetti prodotti sulla biosfera in generale, e sulla specie umana in particolare, gli elementi maggiori, minori ed in tracce vengono classificati come essenziali, critici e tossici.

Tanto gli elementi tossici che alcuni degli elementi critici presentano una particolarità che ne aumenta la pericolosità; essi tendono cioè a dar luogo a processi di accumulo lungo la catena alimentare.

Un approfondimento del problema fa emergere drammatiche lacune conoscitive tanto nel campo tossicologico che in quello ambientale. Così, se da un lato non si sa quasi nulla sui danni prodotti da elementi tossici e critici a bassi livelli per un lungo periodo di esposizione, poco è dato di conoscere sulle modalità di circolazione e sui livelli degli elementi in traccia in alcune sfere geochimiche particolarmente importanti per la salute umana, quali la idrosfera e l'atmosfera.

Nella nota vengono sottolineate le difficoltà che bisogna superare per ottenere risultati analitici attendibili sulla distribuzione di elementi in traccia nei campioni ambientali e in particolare nelle acque naturali e nell'atmosfera.

Viene presentata e discussa un'ampia casistica relativa agli errori commessi per il passato, ma ancora oggi commessi, nelle analisi di alcuni elementi nell'acqua di mare.

D'altro canto lo stabilire con esattezza i livelli naturali degli elementi in traccia nell'ambiente è la condizione necessaria per potere determinare con buona approssimazione le variazioni antropogeniche indotte nell'ambiente, specie negli ultimi decenni.

Nella nota vengono illustrate alcune variazioni nei livelli ambientali che si sono verificate a scala globale e vengono infine presentati alcuni recenti risultati conseguiti dal Laboratorio di Geochimica Ambientale del CNEN, per quel che riguarda la distribuzione di un gran numero di elementi in traccia nel particolato atmosferico e nelle acque dei fiumi italiani.

ABSTRACT. — Chemical elements are classified as essential, critical and toxic according to their effects on biota, in general, and on man kind, in particular. Critical and toxic elements display, moreover, peculiar characteristics which enhance their potential toxicity; i.e. their tendency to accumulate in the food-chain.

There is a tremendous lack of information not only on the toxic effect and the dose response relationships dealing with low level of non radioactive elements, but also on the natural levels and the pathway of circulation in the environment for many significant highly toxic elements.

The difficulties arising in the analysis of environmental samples and, particularly, of air and water ones, are widely stressed and discussed in the paper. Particular emphasis is given to the need to develop and apply complete analytical procedures, including sample collection

\* Laboratorio di Geochimica Ambientale del CNEN - Casaccia (Roma). \*\* Istituto di Geochimica dell'Università di Roma.

storage and preparation, and final instrumental analysis, giving analytical results of overall reliability.

In the paper are also presented and discussed new experimental data on the distribution of many trace elements in Italian rivers and in airborne particulate, collected in recent years by the CNEN's Environmental Geochemistry Laboratory.

### Introduzione

Le forme di vita, ivi compresa la specie umana, che si sono sviluppate sul nostro pianeta, hanno subito una lenta e graduale evoluzione in funzione di tutte le condizioni ambientali, e quindi anche in funzione della composizione chimica dell'ambiente e delle sostanze utilizzate per il loro sviluppo.

In base agli effetti prodotti sulla biosfera in generale, e sulla specie umana in particolare, gli elementi maggiori, minori ed in traccia vengono classificati come essenziali, critici e tossici. Sono *essenziali* quegli elementi che risultano indispensabili alla sussistenza ed allo sviluppo delle specie viventi esistenti. Tra gli elementi essenziali possono essere ricordati Mg, Na, K, Ca, P, N, Fe, Mo, Co. Sono definiti *critici* quegli elementi che sono essenziali, ma diventano tossici al di sopra di determinati limiti; tra questi si ricordano Cr, Zn, Sn, V, Se, Ni. Gli elementi *tossici* sono infine quelli che non sembrano svolgere nessuna funzione essenziale ma possono causare danni, anche gravi e irreversibili, se superano determinati livelli nell'ambiente in genere e nelle diete in particolare. Tra questi si ricordano As, Pb, Be, Cd, Hg, Tl e tutti gli elementi radioattivi, sia naturali che artificiali (WOOD and GOLDBERG, 1977).

In effetti anche gli elementi essenziali risultano tossici al di sopra di determinati livelli, per cui la classificazione di cui sopra può essere ridotta a due soli gruppi: da un lato gli elementi tossici e, dall'altro lato, gli elementi essenziali e critici.

Tanto gli elementi tossici che alcuni degli elementi critici presentano una particolarità che ne aumenta la pericolosità; essi tendono cioè a dar luogo a processi di accumulo lungo la catena alimentare.

Se si approfondisce l'esame della problematica brevemente esposta in precedenza, emerge con drammaticità tutta una serie di lacune conoscitive ampie e profonde. Tali lacune possono essere raggruppate in tre importanti categorie.

- a) In primo luogo va sottolineata la carenza di informazioni sicure e complete nel campo tossicologico. Per numerosi elementi in traccia non si sa quasi nulla, se cioè sono tossici o essenziali. Per la gran parte di elementi tossici o critici si conoscono quali sono i livelli che provocano gravi danni all'organismo nel breve tempo, ma la nostra ignoranza è quasi totale nella valutazione dei danni provocati da lunghe esposizioni a tenori relativamente bassi (DULKA e RISBY, 1976; NORDBERG Editor, 1976).
- b) Le conoscenze sulle modalità di circolazione e sui tenori di molti elementi nei mezzi ambientali e biologici sono estremamente frammentarie ed incomplete.

Per molti elementi in traccia non si conosce bene, ad esempio, il contenuto totale, e la speciazione relativa, in mezzi ambientali molto attivi biologicamente quali acque naturali ed atmosfera.

- c) La conoscenza dei livelli naturali degli elementi in traccia nell'ambiente è spesso insoddisfacente per la scarsa affidabilità dei dati analitici esistenti in letteratura, specie se si considerano i dati raccolti in epoche in cui non esistevano ancora adeguati mezzi analitici. Per quanto riguarda i dati più recenti, se da un lato questi ultimi offrono maggiori garanzie di attendibilità, purtroppo molti di essi si riferiscono ad ambienti già inquinati, e non possono quindi ritenersi essere rappresentativi dei livelli naturali di circolazione.

Queste lacune conoscitive sono riconducibili, da un lato, ad un insufficiente impegno, a scala mondiale, dedicato allo studio di questi importanti problemi e, dall'altro lato, a difficoltà intrinseche alla complessa ed ampia problematica che si presenta.

In questa sede non verrà affrontata la tematica degli studi tossicologici, mentre verranno presi in esame i problemi connessi all'acquisizione di dati attendibili sulle modalità di circolazione nell'ambiente degli elementi in tracce, con particolare riferimento alle procedure ed alle tecniche analitiche necessarie al raggiungimento dello scopo.

### **Circolazione degli elementi in traccia nell'ambiente Impostazione dei problemi**

La conoscenza completa della distribuzione degli elementi in traccia in quel complesso sistema chimico, fisico e biologico che è l'ambiente, dovrebbe presupporre, non solo l'acquisizione di dati sui tenori totali degli elementi presenti nei diversi mezzi ambientali, o sfere geochimiche, ma anche di informazioni sugli stati di combinazione e sulla speciazione degli elementi considerati. Gli effetti biologici sono infatti strettamente dipendenti dalle specie presenti oltre che dal contenuto totale.

Sarebbe inoltre da considerare quale aspetto molto importante l'individuazione, nell'ambito ed all'interno delle grandi sfere geochimiche (litosfera, pedosfera, idrosfera, atmosfera e biosfera), delle capacità dei serbatoi e dei flussi degli elementi.

Ad esempio, nell'ambito della litosfera, i sistemi costituiti dalle rocce cristalline e sedimentarie di vario tipo costituiscono dei serbatoi a capacità estremamente elevata con dei flussi di scambio con le altre sfere geochimiche relativamente bassi; in tal caso i tempi di residenza degli elementi possono risultare estremamente lunghi; anche dell'ordine delle centinaia di milioni o miliardi di anni. Per contrasto l'atmosfera rappresenta un serbatoio di capacità non molto elevata e con flussi di scambio in genere alti. Per molti elementi quindi il tempo di residenza nell'atmosfera è estremamente breve.

Come conseguenza, ogni problema relativo all'immissione e circolazione delle

sostanze inquinanti nell'ambiente, nonché allo smaltimento e sistemazione dei rifiuti dell'attività umana deve essere affrontato con un'adeguata conoscenza delle dimensioni delle grandezze ora illustrate, con una chiara valutazione dei cicli biogeochimici degli elementi.

Nessuna valutazione degli effetti della contaminazione ambientale e dei conseguenti effetti sulla salute pubblica — specie nel medio e lungo termine — può essere ragionevolmente effettuata al di fuori dell'impostazione sopra delineata (fig. 1).

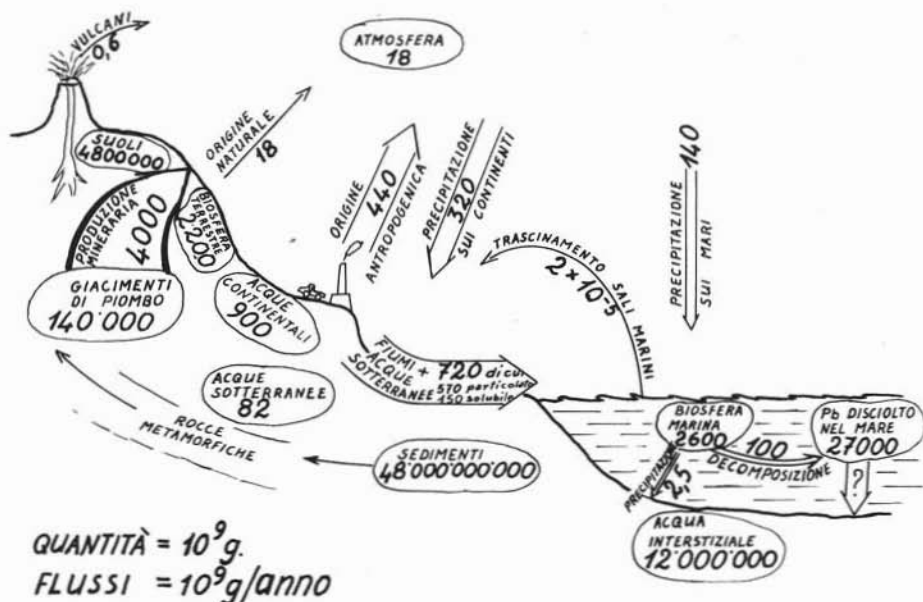


Fig. 1. — Nella figura è rappresentato in forma semplificata il ciclo geochimico del Piombo. Tutte le grandezze sono espresse in  $10^9$  g di Pb, ed i flussi sono espressi per anno. Risalta con evidenza la grave alterazione del ciclo da parte delle attività umane. Così contro  $18 \times 10^9$  g immessi nell'atmosfera annualmente da processi naturali ben  $440 \times 10^9$  g sono immessi dalle attività umane. In effetti la situazione è più grave di quello che appare dal diagramma perchè la gran parte delle altre  $4000 \times 10^9$  g di Pb estratte annualmente viene direttamente o indirettamente dispersa nell'ambiente. Molti dei numeri riportati forniscono solo delle indicazioni, ed altre importanti grandezze non sono proprio conosciute. E quasi sicuramente sovrastimata, ad esempio, la quantità di Pb presente nelle acque continentali e nelle acque sotterranee. Un semplice calcolo indica che il tempo di residenza medio del Pb nell'atmosfera è dell'ordine dei 15 giorni e nell'idrosfera (oceani) è dell'ordine del centinaio di anni. (Da NRIAGU, 1978, con modifiche).

Già la sola determinazione del contenuto degli elementi in traccia, in alcuni tipi di campioni ambientali e biologici pone tutta una serie di problemi che sono tra i più complessi incontrati nel settore della chimica analitica. Alle difficoltà intrinseche al problema da risolvere va aggiunta una mancanza di valide tradizioni. La chimica analitica, così come si è andata configurando nelle prime decadi del nostro secolo, si era progressivamente distaccata dai forti legami con la geochimica e con lo studio dei sistemi naturali, legami che avevano caratterizzato la nascita della chimica moderna (KOLTOFF and ELVING, 1959).

Solo in tempi molto recenti è maturata la ferma presa di coscienza da parte degli studiosi dell'ambiente più attenti ai problemi analitici, che le determinazioni degli elementi in traccia in campioni ambientali necessitano di una attenzione del tutto particolare, se si desidera evitare l'acquisizione di dati sostanzialmente erronei. Questa attenzione particolare è richiesta soprattutto nello studio di due sfere geochimiche, l'idrosfera e l'atmosfera, che sono molto attive ai fini della circolazione degli elementi in natura, e molto importanti per i riflessi sulla salute umana. L'analisi degli elementi in traccia nel mezzo «aria» ed «acqua» presenta difficoltà molto elevate, in primo luogo perchè i tenori sono in genere estremamente bassi, ed in secondo luogo perchè esiste il problema di far giungere in laboratorio aliquote da analizzare che siano rappresentative del mezzo naturale, e che non abbiano subito alterazioni irreversibili dovute a inquinamento del campione o sottrazione dallo stesso di parti considerevoli dell'elemento da analizzare.

L'impostazione tradizionale, che ha condotto alla raccolta di un gran numero di dati sperimentali completamente erronei, è riconducibile ad un interesse molto diverso dedicato alle varie fasi necessarie all'effettuazione dell'analisi, dalla raccolta e preparazione all'analisi finale.

I progressi compiuti dalla chimica analitica, con lo sviluppo di nuove tecniche strumentali sempre più sensibili ed affidabili, sono stati infatti applicati in genere nell'ambito di laboratori distaccati e disinteressati alla problematica globale dell'acquisizione di dati analitici affidabili sui livelli degli elementi in traccia nei campioni, e quindi nei mezzi, ambientali. Questa mancata interfaccettazione tra operazioni di campagna e di laboratorio ha condotto a sfornare per un lungo periodo dati analitici differenti dai valori veri, anche per diversi ordini decimali. Nel capitolo successivo verranno forniti alcuni esempi significativi al riguardo.

Interessa per ora semplicemente sottolineare la circostanza che nell'ambito dell'analisi di campioni ambientali e biologici non interessa tanto la tecnica analitica impiegata, quanto la procedura completa, dalla raccolta e trattamento del campione, al dato analitico strumentale.

E l'intera procedura deve fornire una buona affidabilità totale.

### **Livelli naturali degli elementi in traccia nell'ambiente**

In particolare nell'ultimo decennio è stata dedicata un'attenzione sempre crescente alla valutazione dell'impatto ambientale delle attività umane e industriali in genere, con particolare riferimento alle diverse fonti energetiche.

Uno dei problemi ambientali più drammatici è costituito proprio dalle variazioni dei livelli in natura degli elementi tossici, sia stabili che radioattivi, indotte dalle attività umane.

La corretta impostazione degli studi sulla contaminazione ambientale presuppone necessariamente l'acquisizione di informazioni complete sui livelli e sulle modalità di circolazione degli elementi considerati nei diversi mezzi ambientali.

In assenza di questi dati non è possibile stabilire l'entità dell'apporto di origine umana all'ambiente.

Specie per quel che riguarda l'idrosfera e l'atmosfera è estremamente difficile stabilire quali sono i livelli naturali e quali sono le modalità di circolazione degli elementi tossici.

TABELLA 1

*Valori medi, per la stagione invernale ed estiva, delle concentrazioni di elementi in campioni di particolato atmosferico, raccolti presso il Centro della Casaccia del CNEN dal 1965 al 1978*

Elemento	ESTATE			INVERNO		
	media	min.	max.	media	min.	max.
Na	1500	300	7000	730	200	3500
Mg	1090	50	2700	560	200	1200
Al	2900	500	5300	800	200	1600
Cl	1300	300	3900	1400	300	4700
K	1120	50	1900	320	50	1000
Ca	2200	800	4200	1200	300	2000
Sc	0.3	0.1	0.5	0.1	0.03	0.2
Ti	540	200	1050	265	200	500
V	8	1	15	14	8	23
Cr	7	4	13	16	2	38
Mn	40	15	60	35	10	90
Fe	2200	1000	3600	1100	400	2700
Co	0.7	0.4	1.2	0.5	0.1	0.9
Ni	1.7	1	5	8	3	13
Zn	110	50	260	190	50	520
As	6	1	15	4	1	9
Se	0.7	0.2	1.1	0.5	0.2	1.3
Br	40	20	70	70	10	140
Rb	17	10	30	7	2	15
Zr	50	10	90	20	5	50
Mo	0.5	0.2	0.6	2	0.3	7
Ag	0.22	0.1	0.5	0.25	0.1	0.6
Cd	0.4	0.3	0.9	0.75	0.3	2
Sb	2	0.7	4	2	0.7	7
I	6	3	8	6	3	10
Cs	1.2	0.6	2.2	0.6	0.2	1.3
Ba	60	30	120	30	5	70
La	5	2	9	2	0.3	4
Ce	5.6	0.7	10	2	0.2	5
Eu	0.08	0.04	0.14	0.03	0.01	0.07
Tb	0.055	0.01	0.10	0.024	0.01	0.05
Hf	0.36	0.15	0.62	0.13	0.01	0.30
Ta	0.03	0.01	0.05	0.01	0.005	0.02
Hg	0.14	0.05	0.36	0.13	0.03	0.20
Tl	1	0.5	2	1.4	0.5	4
Pb	120	80	200	270	80	840
Th	3	1	5	0.9	0.3	2.5
U	0.4	0.1	0.7	0.2	0.06	0.4

I valori sono espressi in  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Le analisi sono state effettuate mediante attivazione neutronica e fotonica e successiva analisi degli elementi attivati mediante spettrometria gamma. (Da CAPANNESI e MASTINU, 1979).

La storia dei dati analitici sfornati per i tenori di piombo e di oro nelle acque oceaniche negli ultimi decenni è di estremo interesse, perché questi due elementi costituiscono dei punti di riferimento importantissimi; il primo nello studio degli inquinamenti ed il secondo per il suo elevato valore economico.

Il fondamentale trattato di geochimica del GOLDSCHIDT pubblicato nel 1954, riporta due valori del piombo nell'acqua di mare ottenuti in investigazioni



« moderne » da parte di BOURY (1938) e di NODDACK (1939); i valori forniti erano rispettivamente di 4 e 5  $\mu\text{g/l}$  per acque di mare di superficie. In effetti già nel 1933 erano state effettuate determinazioni di Pb in acque della Florida da ΚΕΗΟΕ, THAMANN e CHOLAK, ed i risultati ottenuti variano da 3 a 5  $\mu\text{g/l}$  Pb. Successive determinazioni, sino alla fine degli anni '50, fornivano sempre valori molto simili a quelli riportati, e veniva pertanto assunto generalmente il valore di 3  $\mu\text{g/l}$  di Pb per le acque di mare.

Nel 1958 CHOW, con un lavoro molto accurato di campionamento e con l'impiego di tecniche analitiche molto avanzate (diluizione isotopica), ottenne per acque dell'Oceano Pacifico a 100 m di profondità valori per il Pb inferiori a 0,1  $\mu\text{g/l}$ .

Nel 1966 CHOW e PATTERSON ottennero per acque oceaniche profonde dell'Atlantico e del Pacifico valori variabili da 0,05 a 0,03  $\mu\text{g/l}$ . Nel 1974 PATTERSON, a seguito di un intenso e raffinato lavoro sperimentale, giungeva alla conclusione che le acque oceaniche avevano un tenore in Pb di 0,002  $\mu\text{g/l}$ .

Studi più recenti sembrano indicare che il tenore in Pb nelle acque oceaniche è inferiore a 1 ng/l. (NRIAGU Editor, 1978).

I dati riportati forniscono lo spunto per alcune importanti considerazioni. In primo luogo colpisce la differenza enorme (più di un fattore 1.000) tra i dati analitici ottenuti negli anni '30 rispetto a quelli ottenuti negli anni '70, proprio mentre i processi di inquinamento di Pb subivano un incremento di tipo esponenziale.

In secondo luogo una gran serie di analisi effettuate nel trentennio '30-'60 dai migliori ricercatori del mondo hanno fornito costantemente risultati attorno ai 3-5  $\mu\text{g/l}$ , mille volte superiori ai presunti valori veri. Ciò significa che nelle procedure adottate sussisteva un inquinamento dell'aliquota del campione da analizzare equivalente appunto a 3-5  $\mu\text{g/l}$ .

L'esame di un gran numero di dati pubblicati, anche di recente, sia per acque oceaniche che dolci, come pure per campioni biologici, indica in maniera univoca che la gran parte di tali dati sono errati per eccesso di ordini di grandezza. Non è certamente possibile, purtroppo, affermare che gli errori gravi nell'analisi del Pb in campioni ambientali appartengono solo al passato.

Anche la breve storia dei risultati analitici ottenuti per il tenore di oro nelle acque di mare può essere istruttivo.

Nel 1886 fu annunciato all'Accademia delle Scienze di Francia che le acque del canale della Manica contenevano oro alla concentrazione di 65 mg/tonnellata (65  $\mu\text{g/l}$ ). Alla fine del secolo il grande ARRHENIUS annunciò che il valore precedente doveva essere ridotto di un fattore 10: le acque di mare avevano un tenore di circa 6 mg/m<sup>3</sup> (6  $\mu\text{g/l}$ ).

Alla fine della Prima Guerra Mondiale il tedesco Dr. FRITZ HABER, premio Nobel per la chimica, propose di pagare i debiti di guerra della Germania con l'oro da estrarre dall'acqua di mare. Un'indagine a largo raggio, con l'impiego di tecniche sofisticate e con mezzi finanziari apprezzabili, indicò che il tenore di

Au nell'acqua di mare risultava essere in genere inferiore a  $0,001 \text{ mg/m}^3$  ( $1 \text{ ng/l}$ ). L'impresa fu quindi abbandonata perchè sicuramente non remunerativa. Non si dispone di dati sicuri sul tenore di Au nell'acqua di mare; sembra comunque

TABELLA 2  
*Contenuti di elementi in traccia nelle acque dei fiumi italiani.  
Campioni raccolti nell'estate del 1979*

FIUME	N°	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr	As	Se	Fe
PESCARA	15170	4.1	1	0.4	0.085	0.35	0.280	0.015	35
BIFERNO	15171	1.8	0.6	0.25	0.060	0.12	0.080	0.080	36
OFANTO	15172	2.0	0.8	0.30	0.060	0.10	0.080	0.055	16
BRADANO	15173	2.5	0.6	0.30	0.055	0.10	0.100	0.045	55
BASENTO	15174	1.85	0.7	0.16	0.050	0.12	0.100	0.015	30
SINNI	15175	1.5	0.4	0.15	0.060	0.31	0.120	0.075	24
CRATI	15176	1.5	0.3	0.16	0.060	0.10	0.110	0.039	53
SELE	15177	1.2	0.3	0.20	0.055	0.11	0.080	0.030	26
VOLTURNO	15178	1.9	0.5	0.18	0.070	0.12	0.090	0.018	7
GARIGLIANO	15179	1.7	0.3	0.20	0.050	0.10	0.075	0.015	27
RENO	15180	1.8	0.4	0.18	0.080	0.18	0.280	0.035	14
PO(LAGOSCURO)	15181	2.5	0.45	0.15	0.055	0.90	0.380	0.015	5
ADIGE	15182	3.2	0.50	0.18	0.065	0.55	0.300	0.008	21
PIAVE	15183	1.6	0.25	0.07	0.065	0.18	0.015	0.002	20
TAGLIAMENTO	15184	1.5	0.25	0.08	0.055	0.10	0.055	0.009	10
ISONZO	15185	1.0	0.22	0.07	0.030	0.28	0.015	0.009	11
PO(PAVIA)	15186	4.0	0.6	0.21	0.055	1.00	0.650	0.025	21
TICINO	15187	1.5	0.3	0.08	0.070	0.80	0.620	0.020	7
ENTELLA	15188	140	5.0	8.0	1.8	0.30	0.530	0.015	35
MAGRA	15189	2.0	0.4	0.08	0.040	0.22	0.020	0.006	11
ARNO	15190	5.8	0.5	0.16	0.080	1.20	0.050	0.008	10
OMBRONE	15191	3.0	0.25	0.10	0.080	0.10	0.500	0.008	6
TEVERE	15192	2.8	0.30	0.12	0.070	0.10	0.075	0.060	41

I tenori sono espressi in  $\mu\text{g/l}$  e si riferiscono al campione filtrato a  $0,45 \mu\text{m}$ . Le procedure messe a punto si basano su analisi mediante fornace di grafite in S.A.A., previa estrazione-concentrazione degli elementi da determinare. (Da CREMISINI et al., 1979; M. BRONDI et al., 1980; DALL'AGLIO et al., 1979 e 1980).

che il tenore reale sia significativamente inferiore di quello trovato da HABER (MERO, 1965).

La casistica riportata sugli errori di analisi effettuate nel recente passato sul tenore di Pb e Au nell'acqua di mare vuole fornire lo spunto per una riflessione di carattere generale sull'attendibilità dei risultati analitici relativi agli elementi in traccia nei campioni ambientali e biologici.



Molti progressi sono stati compiuti negli ultimi anni sia per quel che riguarda le tecniche analitiche che per quanto concerne le procedure di raccolta e conservazione dei campioni. Troppi numeri però continuano ad essere forniti senza che sia compiuto un effettivo controllo di qualità, e senza che i dati ottenuti e pubblicati abbiano uno stretto legame con la realtà che vorrebbero rappresentare.

### Variazioni antropogeniche dei livelli ambientali

Negli ultimi anni si è moltiplicato l'interesse per lo stato di salute dell'ambiente, con particolare riferimento alla contaminazione ambientale da parte delle attività umane in generale, e delle fonti energetiche, in particolare, dalle convenzionali alla nucleare, a quelle alternative e/o integrative.

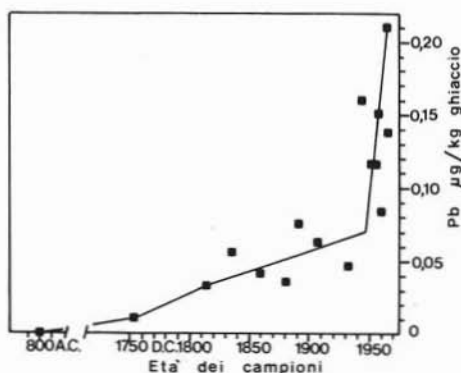


Fig. 2. — Aumento della contaminazione di Pb nel ghiaccio della Groenlandia, Camp Century, in funzione del tempo, a partire dall'800 a.C. (Da MUROZUMI et al., 1969).

L'esame dell'abbondantissima letteratura comparsa negli ultimi anni indica però che le conoscenze realmente attendibili, attualmente acquisite, sono scarse ed incomplete su di un gran numero di elementi in una gran varietà di condizioni ambientali. Ciò deriva soprattutto dallo scarso impegno che è stato dedicato a questo settore di studio, oltre che dalle difficoltà intrinseche.

In particolare le conoscenze specifiche relative alla situazione del nostro Paese sono estremamente frammentarie e lacunose.

Sono ben noti casi di elevati tassi di inquinamento che hanno causato gravi danni all'uomo ed alla biosfera in genere; dalle intossicazioni, anche con esito letale, da Hg, Se e Cd in Giappone, all'inquinamento delle acque naturali per metalli pesanti che sono stati segnalati in tutte le aree del globo ad intensa urbanizzazione ed industrializzazione, all'uccisione dell'attività biologica del Lago d'Orta da parte di scarichi industriali, al recente inquinamento da arsenico dell'area di Manfredonia.

Ma l'aspetto che interessa maggiormente sottolineare sono le variazioni di composizione delle sfere ambientali che si sono già verificate a scala globale sul nostro pianeta.

Sono stati di recente effettuati accurati studi sul tenore di elementi in traccia in ghiacciai situati in remote aree, ben lontane dalle zone più densamente popolate. È stato possibile estrarre delle carote di ghiaccio e determinare il contenuto di numerosi elementi corrispondenti a diverse epoche. Un sistema di datazione degli strati di ghiaccio, basato sull'analisi dell'isotopo  $^{210}\text{Pb}$ , ha permesso inoltre di

risalire, con buona approssimazione, al periodo di precipitazione della neve che ha formato il ghiaccio analizzato.

I dati riportati nella tabella mostrano che per tutti gli elementi considerati si sono osservati marcati aumenti di concentrazione.

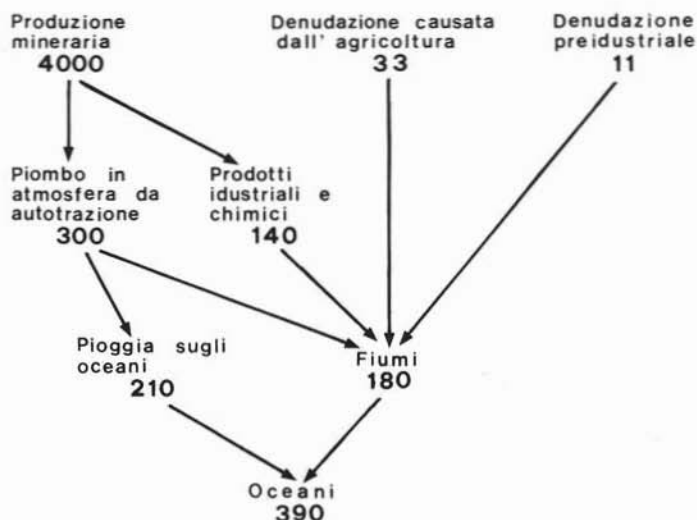


Fig. 3. — Apporto di Pb agli oceani dell'emisfero settentrionale. I flussi di Pb sono espressi in  $10^9$  g (= 1000 ton.)/anno. (Da TATSUMOTO e PATTERSON, 1963).

#### Tenori riscontrati (in $\mu\text{g}/\text{Kg}$ ) in ghiacciai della Groenlandia

	dopo il 1960	pre 1900
Mn	0,139 <sup>(1)</sup>	0,045 <sup>(1)</sup>
Zn	0,224 <sup>(1)</sup>	0,077 <sup>(1)</sup>
Pb	0,144 <sup>(1)</sup>	0,045 <sup>(1)</sup>
Cd	0,639 <sup>(2)</sup>	0,011 <sup>(2)</sup>

(1) HERRON ed Altri, 1977.

(2) WEISS ed Altri, 1975.

È evidente che la concentrazione riscontrata nei ghiacciai risente del tenore nell'atmosfera.

Adottando un'impostazione del tutto simile sono stati analizzati i tenori di metalli in tracce in concrezioni di ossidi di ferro e manganese raccolti sul fondo del Mar Baltico (SUESS e DJAFARI, 1977). Anche in questo caso è stato possibile datare i vari strati analizzati. Elementi fortemente tossici, quali Cu, Pb e Cd, mostrano arricchimenti nei tenori di circa 10 volte negli ultimi decenni.

Analoghi studi effettuati su carote di sedimenti estratte dai fondi di fiordi della Norvegia hanno fornito risultati della stessa gravità (SKEI e PAUS, 1979). Così il mercurio presenta tenori minori di 0,05 ppm per i sedimenti pre 1900 e

di quasi 0,2 ppm nei sedimenti attuali; il piombo tenori di 30 ppm e tenori superiori alle 100 ppm, rispettivamente.

Un recente articolo di JEDWAB (1979) segnala il rinvenimento di particelle molto sottili di minerali di Cu, Zn e Pb in acque oceaniche profonde dell'Atlantico e del Pacifico; e tali minerali sono sicuramente di origine antropogenica.

Tutti i dati presentati mostrano come negli ultimi decenni l'umanità ha causato variazioni consistenti nei tenori ambientali di elementi tossici a scala globale; non si tratta di zone limitate della terra ma tutte le sfere geochimiche nel loro insieme sono interessate da questo processo di progressivo avvelenamento, dalle acque oceaniche, all'atmosfera, alla biosfera nel suo complesso.

Uno degli elementi tossici che è responsabile di un inquinamento molto elevato e che riguarda tutto il nostro pianeta è il piombo.

Gli schemi ed i diagrammi presentati in fig. 1, 2 e 3 mostrano in sintesi dei dati che sono drammatici per l'entità della contaminazione che si è già verificata a scala globale.

### Conclusioni

La contaminazione dell'ambiente causata dalle attività umane in genere, e dalla produzione di energia in particolare, è uno degli aspetti più drammatici delle prospettive future dell'umanità. Nei capitoli che precedono si è cercato di fornire un quadro coerente, anche se necessariamente incompleto, sulla attuale situazione conoscitiva relativa alla contaminazione dell'ambiente da parte degli elementi tossici in traccia, con particolare riferimento ai metalli. Sono state sottolineate in particolare le difficoltà che si incontrano nel condurre ricerche che, sulla base di una rigorosa impostazione ambientalista, possano portare alla raccolta di risultati attendibili. Secondo tale impostazione è assolutamente necessario acquisire informazioni sicure sui livelli e sulle modalità di circolazione degli elementi considerati in condizioni naturali.

Particolare enfasi è stata posta nel sottolineare le difficoltà che vengono incontrate nell'analisi dei campioni ambientali e biologici; molti risultati erronei sono stati forniti per il passato — e ancora vengono forniti — perchè non è stata posta la dovuta attenzione sulla necessità di considerare con eguale criticismo tutte le fasi che compongono le procedure analitiche, e non solo l'analisi vera e propria. Gli errori più gravi sono probabilmente stati causati — e ancora lo sono — da un'attenzione non sufficiente dedicata agli stadi della raccolta, preparazione e conservazione dei campioni ambientali. In altri termini raramente è stata dedicata la dovuta attenzione alla procedura analitica complessiva, ponendo l'accento sui passaggi più pericolosi e più critici ai fini dell'attendibilità della misura fornita come dato definitivo.

Quasi sempre è stato privilegiato il momento dell'analisi strumentale — il numero cioè fornito con grande dovizia di decimali — avulsa dal contesto ambientale nel quale andava invece collocato.

La situazione conoscitiva relativa al nostro Paese è particolarmente grave perchè ai ritardi generali storici e culturali delle scienze ambientali, si sono sovrapposte le tipiche indecisioni italiane, sia a livello centrale che periferico. È difficile infatti reperire dati affidabili sulla distribuzione di elementi in traccia in mezzi ambientali del nostro Paese.

Per tutti questi motivi il Laboratorio di Geochimica Ambientale del CNEN ha intrapreso, dal momento della sua istituzione, una serie di ricerche, tendenti in primo luogo a colmare le lacune esistenti nel settore delle procedure analitiche complete, dotate di sufficiente sensibilità, specificità e affidabilità, per la determinazione di elementi in traccia in campioni ambientali. Sono state messe a punto e poi estesamente applicate, due tecnologie analitiche particolarmente adatte alla determinazione di elementi in traccia in campioni ambientali e cioè:

- a) Fornace di grafite in S.A.A., previa estrazione-concentrazione degli elementi da determinare.
- b) Attivazione neutronica e fotonica con successiva determinazione per spettrometria gamma degli elementi attivati.

Tali procedure sono state applicate estesamente al fine di acquisire informazioni basilari, quasi del tutto inesistenti precedentemente nel nostro Paese, sui livelli di elementi in traccia nei mezzi geochimici acque naturali e particolato atmosferico. Le tabelle 1 e 2 mostrano alcuni dei risultati conseguiti.

In termini più generali, in un Paese sovraffollato come il nostro, il problema dello studio e della sorveglianza della contaminazione ambientale andrebbe impostato con l'impegno finanziario e scientifico che la complessità e la gravità del problema richiedono. Nel prossimo futuro la giusta richiesta di approfonditi chiarimenti da parte delle popolazioni, che debbono essere cointeresate e coinvolte nelle scelte programmatiche e di pianificazione territoriale, necessita dell'acquisizione di tutti quei nuovi dati sperimentali, e relativa elaborazione e valutazioni, indispensabili per scelte responsabili.

Anche nell'attuale situazione italiana, caratterizzata da un sottosviluppo della problematica ambientale, un migliore coordinamento ed utilizzazione delle forze disponibili, unita ad una serena volontà da parte degli operatori di fornire un utile servizio alla collettività, può rappresentare un considerevole passo avanti nell'affrontare quei problemi la cui soluzione non può essere continuamente ed ulteriormente rinviata.

#### BIBLIOGRAFIA

- BOURY M. (1938) - Rev. Trav. Off. Peches Marit., 11, 157-166.  
BRONDI M., DALL'AGLIO M., DE CASSAN P., GHIARA E., MIGNUZZI C., ORLANDI C., PAGANIN G. (1980) - *Lead, Zinc and copper in Italian rivers*. Environ. Science and Technology, in stampa.

- CAPANNESI G., MASTINU G.G. (1979) - *Trace elements in air particulates from 1965 to 1978*. RT/AMB, (79) 10.
- CHOW T.J., PATTERSON C.C. (1966) - *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1, 397-400.
- CREMISINI C., DALL'AGLIO M., GHIARA E. (1979) - *Arsenic in Italian rivers and in some cold and thermal springs. Proceedings of the International Conference. Management and Control of Heavy Metals in the Environment*, London, sept. 1979, pp. 341-344.
- DALL'AGLIO M., GHIARA E., PROIETTI W. (1979) - *New data on the Hydrogeochemistry of Selenium*. *Rend. Soc. Ital. Min. e Petr.*, 34, pp. 591-604.
- DALL'AGLIO M., GHIARA E., GRAGNANI R. (1980) - *Metodologie analitiche del cromo nelle acque naturali in funzione degli studi ambientali e dei controlli degli inquinamenti. Nuovi dati sul cromo nei fiumi italiani*. Atti del Convegno su « Rischi e tossicità dell'inquinamento da metalli: cromo e mercurio », Milano, 22-23 gennaio 1980, pp. 193-211.
- DULKA J.J., RISBY T.H. (1976) - *Ultratrace metals in some environmental and biological systems*. *Anal. Chem.*, vol. 48, n. 8, pp. 640A-653A.
- GOLDSCHMIDT V.M. (1954) - *Geochemistry*. Oxford at the Clarendon Press., 730 pp.
- HERRON M.M., LANGWAY C.C., WEISS H.V., CRAGIN J.H. (1977) - *Atmospheric trace metals and sulfate in the Greenland Ice Sheet*. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 41, pp. 915-920.
- JEDWAB J. (1979) - *Copper, zinc and lead minerals suspended in ocean waters*. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 43, pp. 101-110.
- KEHOE R.A., THAMANN F., CHOLAK J. (1933) - *J. Indust. Hyg.*, 15, 257-272.
- MERO J.L. (1965) - *The mineral resources of the sea*. Elsevier oceanography Series, 312 pp.
- MUROZUMI M., CHOW T.J., PATTERSON C.C. (1969) - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 1247-1294.
- KOLTHOFF I.M., ELVIN P.J. (1959) - *Treatise on Analytical Chemistry. Part 1: Theory and practice*, 10 volumi. Interscience Encyclopedia. Inc.
- NODDACK I., NODDACK W. (1939) - *Arkiv. Zool.*, 32A, 1-35.
- NORDBERG G.F. Editor (1976) - *Effects and dose-response relationships of toxic metals*. Elsevier, 559 pp.
- NRIBAGU J.O. Editor (1978) - *The biogeochemistry of lead in the environment*. Elsevier, vol. 1A, 442 pp.
- SKEI J., PAUS P.E. (1979) - *Surface metal enrichment and partitioning of metals in a dated sediment core from a Norwegian fjord*. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 43, pp. 239-246.
- STUMM W. Editor (1977) - *Global Chemical Cycles and their alteration by Man*. Physical and Chemical Science Research Reports 2. ISBN 3-8200 1207-9, 347 pp.
- SUESS E., DJAFARI D. (1977) - *Trace metal distribution in Baltic Sea ferromanganese concretion: inferences on accretion rates*. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 35, pp. 49-54.
- TATSUMOTO M., PATTERSON C.C. (1963 b) - In: *Earth Science and Meteoritics* (GEISS J., GOLDBERG E.D., eds.), North-Holland Publ. Co., Amsterdam, pp. 74-89.
- WEISS H., BERTINE K., KOIDE M., GOLDBERG E.D. (1975) - *The chemical composition of a Greenland glacier*. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 39, pp. 1-10.
- WOOD J.M., GOLDBERG E.D. (1977) - *Impact of Metals on the Biosphere*. In: STUMM W. Editor, *Global Chemical Cycles and their alteration by man*. Physical and Chemical Science Research Reports 2. ISBN 3-8200 1207-9, pp. 137-154.