

■ Maria Giustina Duras, Marco Biagioli, Giovanni Micera, Angelo Panzanelli, Maria Itria Pilo, Paola Piu, Gavino Sanna, Nadia Spano

M. G. Duras, M. Biagioli - Corso di Laurea in Scienze Ambientali, Università di Sassari.

G. Micera, A. Panzanelli, M. I. Pilo, P. Piu, N. Spano - Dipartimento di Chimica, Università di Sassari. G. Sanna - Università di Sassari; Inca Consortium, Sassari Unit 2.

È ben noto che undici elementi, detti "elementi massivi" o "macronutrienti", sono presenti in quantità consistenti in tutti i sistemi biologici. Oltre a questi elementi, assolutamente indispensabili per la vita, ve ne sono altri diciotto (microelementi o elementi in tracce) che hanno un ruolo essenziale nel metabolismo degli organismi viventi. Gli organismi necessitano di essi in quantità comprese tra il microgrammo e qualche decina di milligrammi. Tra questi, il ruolo del vanadio non è ancora ben compreso e la sua essenzialità è ancor oggi dibattuta. Numerosi studi hanno mostrato come tracce di questo elemento svolgano una importante funzione nei metalloenzimi di diversi microrganismi, fra questi una nitrogenasi, fondamentale nella azoto-fissazione di alcuni batteri, e la bromoperossidasi in alghe marine. Il ruolo fisiologico del vanadio non è stato chiarito neanche in altre specie di mammiferi. Sono stati descritti stati



di carenza dell'elemento per capre e uccelli, manifestatesi in anomalie riproduttive e in effetti deleteri sulla crescita dello scheletro [1]. Nei ratti un'alimentazione priva di vanadio altera la risposta della perossidasi tiroidea alle variazioni della concentrazione di iodio nella dieta [2,3]. Nell'uomo il vanadio influenza il metabolismo del glucosio [4], infatti diminuisce l'iperglicemia e migliora la secrezione insulinica. D'altra parte è nota da tempo la tossicità del pentossido di vana-

dio presente nei fumi di combustione di oli minerali [5,6,7,8,9]. Appare quindi evidente la necessità di acquisire ulteriori informazioni sulla distribuzione del vanadio nel suolo e sui suoi meccanismi di trasferimento nei sistemi biologici. Lo scopo principale della nostra ricerca è quello di quantificare la concentrazione del vanadio nel suolo, nei pascoli, in foraggi e in campioni di latte prodotti da bestiame ivi allevato in siti localizzati nell'intera Sardegna, cer-

PRESENZA E BIOVEICOLAZIONE DEL VANADIO NEI SUOLI SARDI

Lo scopo della nostra ricerca è stato quello di indagare sull'entità della bioveicolazione del vanadio tra i vari livelli della catena suolo-pascolo-latte.

A tal fine si è provveduto alla determinazione, mediante Gfaas, della concentrazione dell'elemento in oggetto in campioni vegetali (pascolo libero e foraggi) e di latte di differente origine animale prelevati in alcune decine di siti sardi. Sui suoli pascolati è stato misurato anche il quantitativo di vanadio biodisponibile. Le zone scelte sono caratterizzate da differenti tipologie litologiche e da un diverso grado di urbanizzazione e industrializzazione. I dati ottenuti mostrano che, per tutti i campioni considerati, la concentrazione di vanadio nel latte di qualsiasi origine animale è sempre inferiore al limite di quantificazione, Loq, pari a $3 \mu\text{g L}^{-1}$, evidenziando così un livello trascurabile di bioveicolazione dell'elemento dai campioni di origine vegetale al latte.

Sono state inoltre discusse sia le possibili correlazioni tra vanadio biodisponibile nei suoli, elemento totale nel pascolo e parametri pedologici, sia l'influenza di contributi antropici e geopedologici come fattori determinanti la quota di vanadio biodisponibile nei suoli.



cando nel contempo di evidenziare le eventuali correlazioni tra i vari livelli della catena suolo-pascolo-latte.

Punti di campionamento

I siti di campionamento sono stati scelti in alcuni Comuni delle province sarde (Figura 1), in modo da rappresentare situazioni più eterogenee possibili sia dal punto di vista orografico sia litologico (Figura 2). Grande attenzione è stata infine posta al grado di antropizzazione dei siti, soprattutto in prossimità di attività industriali come gli impianti petrolchimici di Ottana, la termocentrale di Fiume Santo a Sassari, il cementificio di Siniscola e l'impianto per la produzione di conglomerati bituminosi di Torpè. In tali situazioni si è cercato inoltre di monitorare l'analisi in funzione della distanza radiale dal sito a rischio. Nello studio sono state per contro comprese zone scarsamente urbanizzate e prive di attività industriali come i siti di Fonni, Po-

sada, Dorgali, Villagrande, Valermosa, Decimoputzu, Muravera e Mogoro.

Parte sperimentale

In ciascuno dei 34 siti considerati sono stati effettuati diversi prelievi su campioni di latte, pascolo naturale e suolo. Campioni di foraggio (solitamente fieno o leguminose) sono stati prelevati negli allevamenti ove essi venivano impiegati per integrare l'alimentazione animale. La Figura 3 riporta, a titolo esemplificativo, un esemplare di scheda di campionamento redatta durante le operazioni di prelievo. La forte prevalenza di aziende ovinole nel territorio della Regione Sardegna ci ha in prima istanza suggerito di monitorare il contenuto del vanadio nel latte ovino. Tuttavia le concentrazioni estremamente basse di tale metallo nella matrice considerata ci hanno indotto a estendere le nostre misure anche a campioni di latte vaccino e caprino. I campioni di latte sono

stati prelevati direttamente dagli allevamenti immediatamente dopo la mungitura, conservati a +4 °C in bottiglia di PE precedentemente bonificata con HNO₃ 10% v/v e acqua ultrapura, e mineralizzati entro 24 ore dal campionamento. Parimenti tutta la vetreria utilizzata nelle analisi è stata decontaminata mediante trattamento con HNO₃ 10% v/v per 24 ore e ripetuti risciacqui con acqua ultrapura. Nelle stesse aziende agricole sono stati prelevati, ove impiegati, campioni di foraggio utilizzato per integrare l'alimentazione animale e, individuate le zone di pascolo, alcuni campioni dello stesso e del suolo sottostante, quest'ultimo campionato a profondità solitamente compresa tra i 2 e 10 cm. I campioni di latte sono stati sottoposti a disaggregazione per via umida (HNO₃/H₂O₂) mediante mineralizzatore a microonde Cem Microwave Digestion System 250, provvisto di tubi di mineralizzazione in teflon da 120 ml, utilizzando le metodiche

LAZIONE DEL VANADIO



The aim of our research was to evaluate the bioaccumulation of vanadium in the soil-pasture-milk chain. Hence, the concentration of this element has been measured by means of a Gfaas method in Sardinian samples of animal (bovine, ovine and goat milk) and vegetal (natural pasture and forage) origin. Also the bioavailable vanadium amount in the pastured soil samples has been measured. The selected sampling areas were chosen on the basis of wide range of lithological typologies and different level of urbanization and industrialization. The data obtained reveal that, in all milk samples, the vanadium amount was always below the quantification limit, Loq, 3 µg L⁻¹. This result indicates the absence of bioaccumulation from natural pasture to milk. Also possible correlations between the bioavailable amount of vanadium in the soils, the total vanadium level in the pasture and the pedological parameters have been discussed, as well as the influence of anthropic and geopedological contributions to the bioavailable level of vanadium in soils.

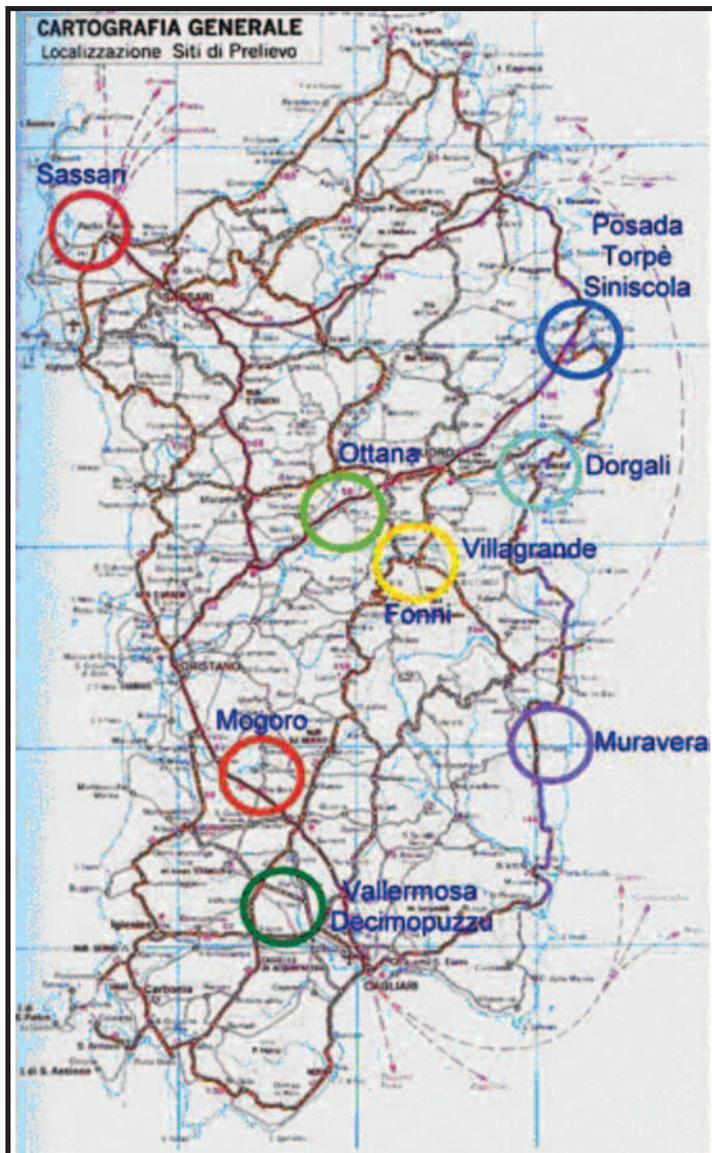


Figura 1 - Localizzazione geografica dei 34 siti di prelievo dei campioni.

suggerite dalla casa produttrice [10a]. I campioni di origine vegetale (pascolo naturale e foraggio), preventivamente essiccati all'aria per 48 ore nel caso del pascolo naturale, sono stati dapprima sminuzzati e indi essiccati in stufa a 80 °C fino a costanza di peso, quindi sottoposti a mineralizzazione per via umida assistita da microonde, utilizzando, anche in questo caso, le metodiche suggerite dalla casa produttrice [10b]. I suoli sono stati essiccati all'aria e setacciati, la frazione a granulometria inferiore a 2 mm è stata quindi sospesa per un'ora, sotto agitazione, in soluzione di ossalato acido di ammonio 0.10 mol L⁻¹ e centrifugata a 3.500 giri min⁻¹ per 15

minuti [11]. La determinazione del vanadio sulle soluzioni così ottenute è stata realizzata mediante Gfaas utilizzando uno strumento Perkin Elmer mod. 1100B provvisto di autocampionatore AS40 e fornello di grafite pirolitica. Le condizioni analitiche adottate sono quelle suggerite dalla casa produttrice. Nella determinazione della quota di vanadio biodisponibile nei suoli è stata utilizzata una soluzione di HNO₃ suprapur 5% v/v come modificatore di matrice.

La quantificazione è avvenuta sempre mediante metodo delle aggiunte multiple (tre) di standard, le determinazioni sono state replicate per tre volte. I metodi analitici utilizzati sono risultati precisi (riproducibilità sempre migliore del 6%), accurati (recuperi, calcolati su tutto il processo analitico, compresi tra il 96,8 e il 101,8% per tutte le matrici considerate) e sensibili (Lod e Loq sul latte pari rispettivamente a 1 e 3 µg L⁻¹). Sui campioni di suolo sono state eseguite in duplicato anche alcune caratterizzazioni pedologiche quali la misura del pH in KCl 1 mol L⁻¹, della sostanza organica (secondo Walkley-Black) e, ove giustificato, del calcare totale, utilizzando i metodi ufficiali della Repubblica Italiana di analisi chimica del suolo [12].

Risultati e discussione

Un'importante fase propedeutica al presente studio ha riguardato la scelta delle metodiche più idonee agli scopi prefissati. In particolare, si è effettuata una valutazione preliminare per stabilire il metodo di disaggregazione più adatto alla determinazione del vanadio nei campioni organici (latte, foraggi, pascolo). A tal scopo, si è provveduto a confrontare i risultati ottenuti dall'impiego di una metodica di disaggregazione per via umida assistita da microonde [10] con quelli provenienti dalla calcinazione della matrice (metodo AOAC) [13]. Per tutte le matrici quest'ultimo metodo si è rivelato più lungo e meno accurato del precedente, che è quindi stato prescelto per il trattamento dei campioni organici. Anche la fase di estrazione della frazione di

vanadio biodisponibile dai suoli campionati è stata oggetto di screening tra diversi metodi [11] (impiego di acido cloridrico, nitrico, acetico, acetato d'ammonio, Edta, ossalato acido di ammonio). Il trattamento con una soluzione 0,1 N di ossalato acido di ammonio risulta essere di gran lunga il più efficace, probabilmente grazie al raggiungimento di condizioni (pH acido e presenza di acidi organici complessanti) analoghe a quelle presenti nella rizosfera. Infine, i parametri pedologici determinati sui suoli sono quelli che notoriamente possono influenzare la mobilità del vanadio, e quindi - in linea di principio - essere correlabili con la frazione biodisponibile e la concentrazione di metallo determinabile su pascolo e latte. I dati analitici ottenuti sono risultati per certi versi inattesi. Ad esempio, è stato abbastanza sorprendente rilevare che il contenuto di vanadio totale in tutti i campioni di latte, a prescindere dalla sua natura, dalla provenienza geografica e dalla tipologia di alimentazione dell'animale, è sempre estremamente basso, inferiore al limite di quantificazione della tecnica analitica utilizzata (3 µg L⁻¹). La natura della metodologia di quantificazione (aggiunte multiple di standard) e il confronto con i bianchi analitici ha permesso subito di escludere la presenza di bias nel metodo analitico utilizzato. Per contro, si è registrato una notevole variabilità della concentrazione di vanadio nel pascolo naturale: i valori oscillano da 0,106 a 8,61 mg kg⁻¹ con una media di 1,75 mg kg⁻¹, contro medie riportate in letteratura che vanno da 0,5 a 2 mg kg⁻¹ [14,15].

Decisamente più basse sono le concentrazioni di vanadio misurate in 13 campioni di fieno e in 19 campioni di mangime, comprese tra 0,04 e 1,90 mg kg⁻¹, con medie rispettivamente di 0,32 e di 0,72 mg kg⁻¹. Allo stato attuale delle conoscenze non si ha notizia di meccanismi fisiologici accertati che possano limitare la presenza di vanadio nel latte. Si ritiene che tale risultato sia correlabile alla nota scarsa assimilazione dell'elemento per via gastrointestinale

(la via metabolica di eliminazione del vanadio assorbito coinvolge principalmente l'apparato renale). La frazione che, per contro, entra in circolo è "sequestrata" da proteine come la ferritina e la transferrina, e accumulata selettivamente da alcuni tessuti come quello epatico, osseo o renale. Alla luce delle evidenze raccolte, si può quindi ritenere che il latte contribuisce in modo molto limitato all'apporto di vanadio nell'alimentazione umana. I dati di letteratura relativi al contenuto di vanadio nel latte sono purtroppo poco numerosi, ma confermano in sostanza i risultati da noi ottenuti. Bermejo-Barra e altri [16] hanno evidenziato che il latte umano contiene più vanadio (in media $9,8 \mu\text{g L}^{-1}$) di altri tipi di latte. Ad esempio, in diciassette campioni di latte artificiale o "formulati" si è riscontrata una media di $8,3 \mu\text{g L}^{-1}$ di vanadio, mentre la concentrazione del metallo scende in media a $5,1 \mu\text{g L}^{-1}$ nel latte vaccino commerciale.

Curiosamente, nell'unico campione di latte vaccino fresco, non sottoposto quindi al normale trattamento di sterilizzazione, si è osservata che la concentrazione di vanadio scende sotto il Lod. È quindi presumibile che la maggior parte del vanadio presente negli alimenti commerciali derivi dai processi di trattamento che gli stessi subiscono prima di essere immessi sul mercato [17]. La determinazione della quota di vanadio biodisponibile nei suoli campionati ha evidenziato una dispersione dei valori analitici di oltre due ordini di grandezza: sono infatti state misurate concentrazioni comprese tra $0,152$ e $17,5 \text{ mg Kg}^{-1}$, con una media di $3,79 \text{ mg Kg}^{-1}$. Si è inoltre cercato di evidenziare eventuali correlazioni tra i contenuti in metallo in suolo e pascolo al fine di valutare l'entità della bioveicolazione. Nel loro insieme i dati appaiono tuttavia poco correlati: solo sostituendo ai dati grezzi le medie su ciascun sito di campionamento si nota una lieve correlazione (R pari a circa $0,4$). Anche il tentativo di evidenziare correlazioni di detti dati con i parametri pedologici [18,19] come quelli potenzialmente in gra-

do di influenzare l'assimilazione vegetale del vanadio (pH, calcare totale, sostanza organica), non ha dato esiti positivi.

Ciò conferma la complessità e l'interdipendenza dei molteplici fattori che governano l'assimilazione del vanadio da parte degli apparati radicali, come ad esempio la geochimica del suolo, la natura e la concentrazione delle varie frazioni umiche, i valori dei potenziali redox, il pH, e i livelli di altri metalli come calcio, potassio, ferro e alluminio.

I tenori di vanadio biodisponibile ottenuti nel presente studio sono stati confrontati con i dati presenti in letteratura, limitati purtroppo al solo lavoro di Berrow e Mitchell [20], relativo a suoli scozzesi trattati con una soluzione di Edta. A un primo esame, i valori in quel caso ottenuti, compresi tra $0,03$ e 26

mg Kg^{-1} , sono sostanzialmente analoghi a quelli da noi ottenuti: va comunque osservato che le estrazioni da noi condotte mostrano una efficienza quasi tre volte superiore a quelle condotte con Edta nelle stesse condizioni sperimentali. Questi dati sono coerenti con indicazioni [11] che rilevano, su metalli quali il ferro, il manganese e l'alluminio, che l'ossalato acido di ammonio è potenzialmente in grado di estrarre sia la frazione biodisponibile propriamente detta, che quella legata in strutture amorphe e microcristalline. Tenendo conto di queste considerazioni si può senz'altro affermare che i valori ottenuti in questa ricerca si collocano in un range medio-basso rispetto a quelli riportati da Berrow e Mitchell. Le concentrazioni di vanadio totale misurate sui campioni di pascolo

Figura 2 – Carta litologica della Sardegna.

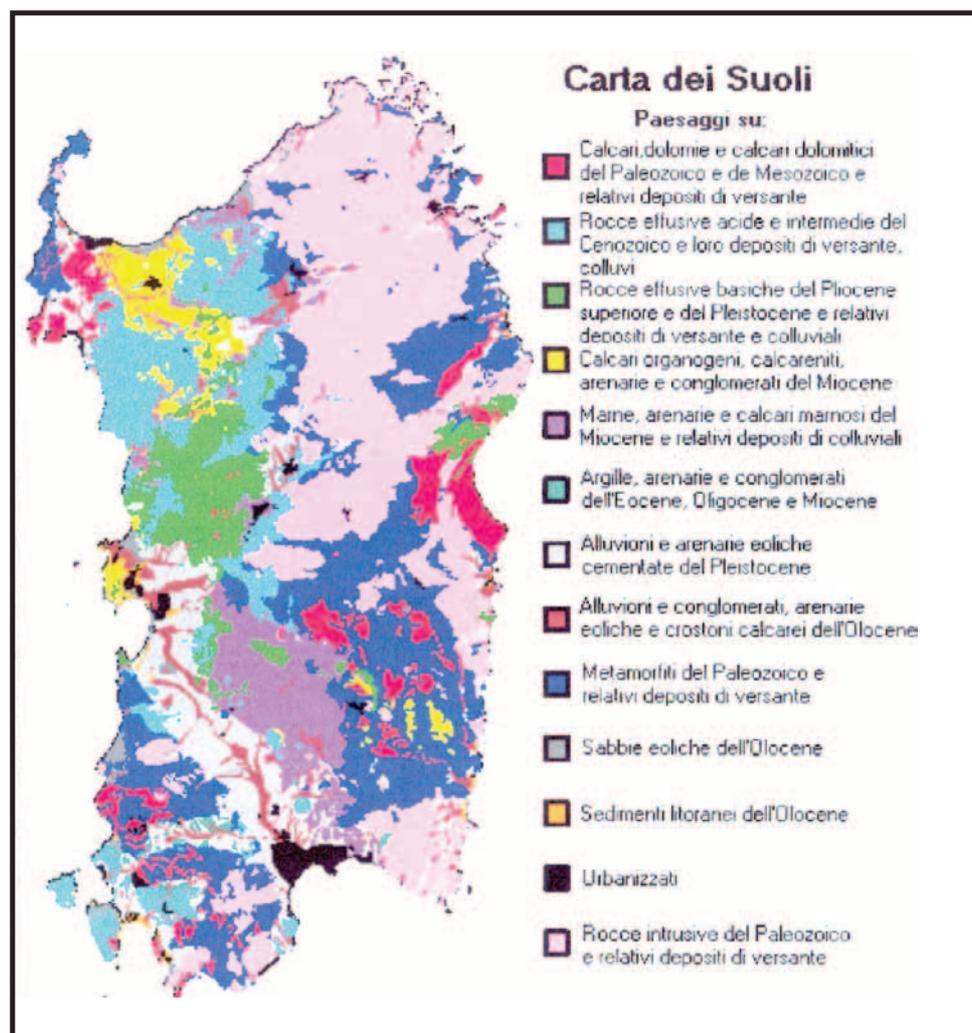
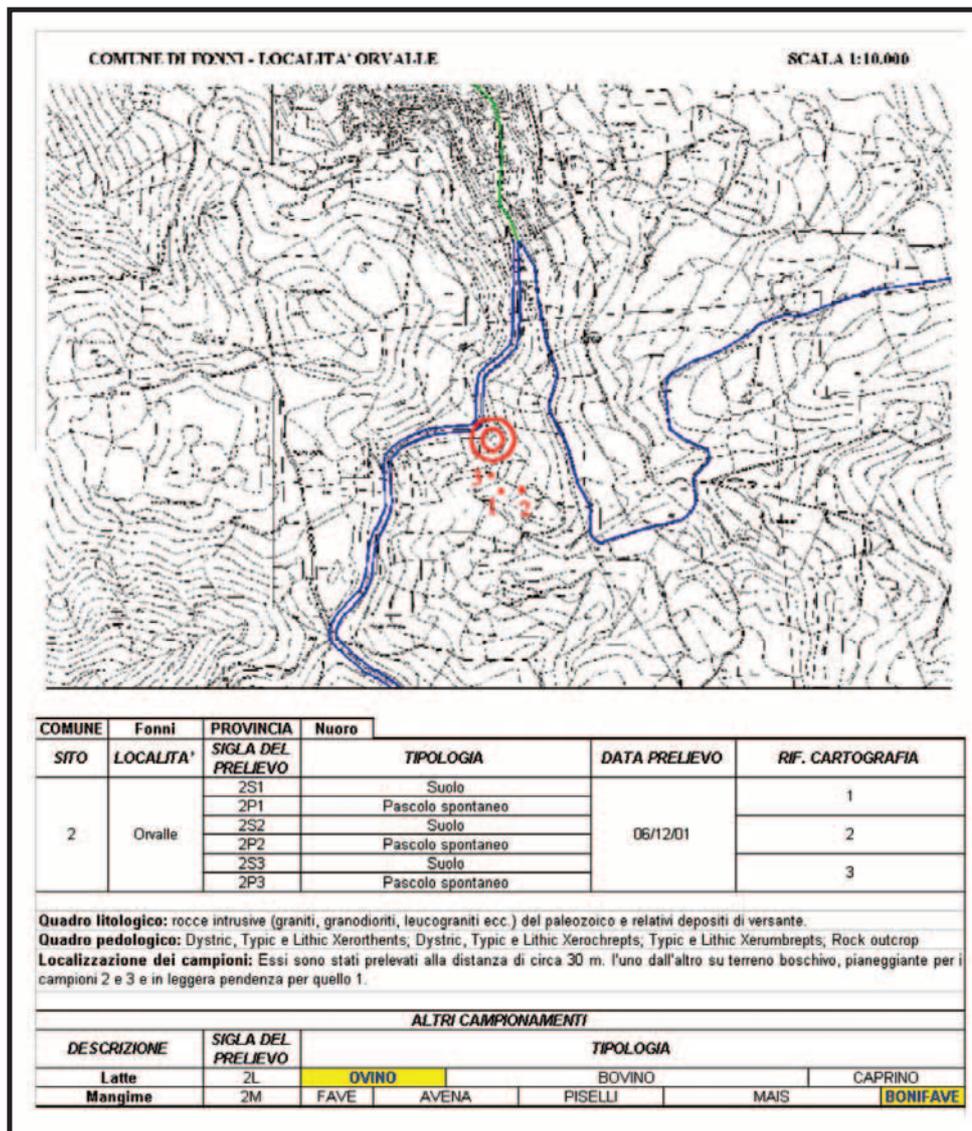


Figura 3 – Esempio di scheda di campionamento di suolo, pascolo, foraggi e latte.



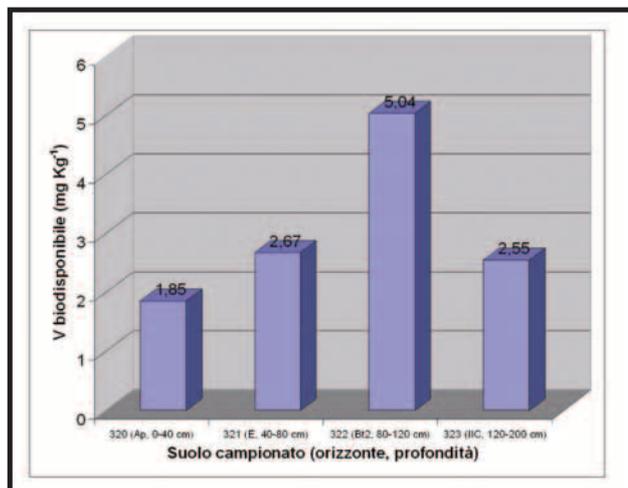
e la concentrazione di elemento biodisponibile misurata sui suoli oggetto della ricerca, nonché i parametri pedologici di interesse nello studio sono disponibili in tabella al link www.ilb2b.it/inquinamento. Le attività antropiche a potenziale maggior impatto ambientale sembrano influenzare solo in maniera limitata il bilancio dell'elemento.

I suoli posti all'interno del perimetro della centrale termoelettrica di Fiume Santo (sito 190) e nelle immediate vicinanze del polo chimico di Ottana (sito 130) risultano esser caratterizzati da relativamente elevate concentrazioni di vanadio biodisponibile. Queste raggiungono un secondo picco nella presumibile zona di massima ricaduta dei fumi emessi dai camini (a 2.500 – 3.000 metri di distanza dagli stabilimenti) per poi tendere, come evidenziato nella Figura 4a, ai valori caratteristici della soglia geochimica del suolo in esame. Le Figure 4a e 4b mostrano parimenti la dipendenza della con-

centrazione del vanadio in suoli e pascolo in funzione della distanza dagli insediamenti industriali considerati. Stabilimenti di minori dimensioni, ma relativi a lavorazioni descritte in letteratura come di potenziale impatto ambientale da vanadio [21], quali i siti 60, 61 e 62 (Torpè, a circa 100 m da un impianto di produzione di conglomerati bituminosi), e i siti 80, 81 e 82, 310, 311 di Siniscola, distanti rispettivamente 100 m (i primi tre) e 3 km (i restanti) da un cementificio, non risultano per contro discostarsi in alcuna maniera da quelli misurati in zone prive di significative antropizzazioni. I dati raccolti mettono infine in evidenza la notevole importanza della natura geochimica della roccia

si), e i siti 80, 81 e 82, 310, 311 di Siniscola, distanti rispettivamente 100 m (i primi tre) e 3 km (i restanti) da un cementificio, non risultano per contro discostarsi in alcuna maniera da quelli misurati in zone prive di significative antropizzazioni. I dati raccolti mettono infine in evidenza la notevole importanza della natura geochimica della roccia

Figura 5 - Dipendenza della concentrazione biodisponibile del vanadio in funzione del profilo stratigrafico di un suolo.



madre da cui si è originato il substrato. Ad esempio, le rocce basaltiche presenti nei siti scarsamente antropizzati di Dorgali (siti 200, 201, 202, 210, 211 e 212) sono probabilmente responsabili delle alte concentrazioni di vanadio osservate in tutti i suoli e in alcuni pascoli. Una valutazione stratigrafica (quattro orizzonti campionati per una profondità massima di 2 m, siti da 320 a 324) della concentrazione di vanadio biodisponibile di un suolo oggetto di impatto antropico (Ottana, a 500 metri dallo stabilimento chimico) ha permesso di evidenziare l'andamento mostrato in Figura 5.

Esso non pare associabile a fenomeni di contaminazione superficiale dovuta a ricaduta di ceneri, ma probabilmente alla natura geochimica e di sviluppo pedologico del suolo.

Tale conclusione è avvalorata dal confronto con una precedente ricerca [22] condotta sullo stesso sito che si prefiggeva di monitorare il contenuto di alcuni elementi in tracce, tra i quali il vanadio. In conclusione, l'indagine sulla presenza e bioveicolazione del vanadio lungo la catena suolo-pascolo-latte condotta su 34 siti sardi con differenti caratteristiche geopedologiche, di antropizzazione e di industrializzazione, ha innanzitutto evidenziato un trascurabile grado di trasferimento dell'elemento nel latte di qualsiasi origine animale. I contenuti di elemento biodisponibile nei suoli e di elemento totale nel pascolo sono all'interno dei range di concentrazioni riportate in letteratura ma appaiono scarsamente correlabili sia tra loro sia con le principali variabili pedologiche.

La presenza di importanti insediamenti industriali determina incrementi moderati e spazialmente limitati della concentrazione di vanadio biodisponibile nei suoli, e queste fluttuazioni appaiono di entità inferiore o confrontabile rispetto a quelle determinate dalla variabilità geopedologica dei suoli considerati.

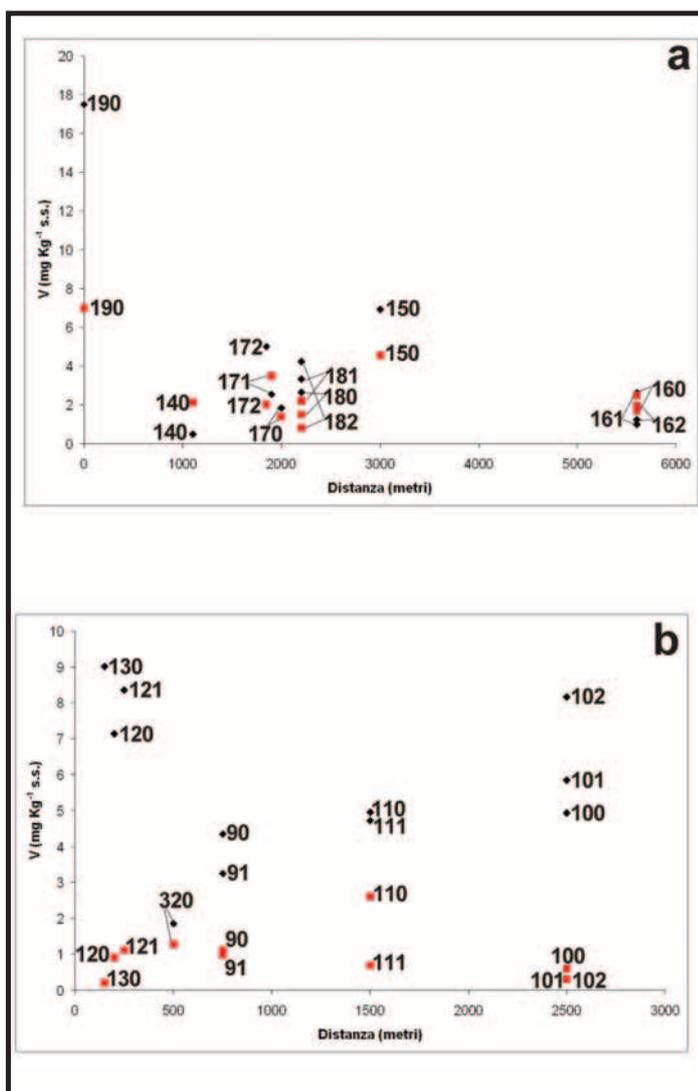


Figura 4 – Dipendenza della concentrazione del vanadio biodisponibile in suoli (◇) e del vanadio totale in pascoli () in funzione della distanza dalla termocentrale di Fiume Santo (Figura 4a) e dallo stabilimento petrolchimico di Ottana (Figura 4b).

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Nielsen e E. Uthus, "Vanadium in biological systems". Dordrecht, kluwer academic press, 1990, 51.
- [2] E.O. Uthus e F.H. Nielsen, Magnes trace elem., 1990, 9, 219.
- [3] R.M. Welch, Plant phisiol., 1973, 51, 825.
- [4] D. Rehder; Angewandte Chemie International Edition Engl., 1991, 30, 148.
- [5] C. Zenz e B. Berg, Arch. Environ. Health, 1967, 14, 709.
- [6] C. Lewis e J. Amer., Med. Assoc. Arch. Ind. Health, 1959, 19, 497.
- [7] C. Zenz, J. Bartlett e W. Thiede, Arch. Environ. Health, 1962, 5, 542.
- [8] R. Lees, Brit. Journ. Ind. Med., 1980, 37, 253.
- [9] A. Musk e J. Tees, Medic. Journ. Austr., 1982, 1.
- [10] a) metodica cem n°111, "latte bovino"; b) metodica cem n°112, "fieno secco".
- [11] Usda-Nrcs - Soil Survey Laboratory Methods manual, 2004, 4.0, ftp://ftp-fc.sc.egov.usda.gov/nssc/lab_methods_manual/ssir42_2004_print.pdf
- [12] Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo - Gazz. Ufficiale n.248 del 21.10.1999.
- [13] Aoac Official Methods of Analysis. 17th ed, method 975.03, Aoac international, Gaithersburg, Maryland, Usa.
- [14] D. Bertrand, in "Survey of contemporary knowledge of biochemistry". Am. Museum of natural history bulletin, 1950, 94.
- [15] S. Bengtsson e G. Tyler, "Vanadium in the environment. A technical report". Marc, London, 1976.
- [16] H.A. Schroeder, J.J. Balassa e J.H. Tipton, J. Chron. Dis., 1963, 16, 1047.
- [17] P. Bermejo-Barrera et al, J. Anal. At. Spectrom., 2000, 15, 435.
- [18] D.R. Myron, S. Givand e F. Nielsen, J. Agric. Food chem., 1977, 25, 297.
- [19] V. M. Goldschmidt, Geochemistry. Clarendon press, Oxford, 1958.
- [20] A. Szalay e U. Szilagy, Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, 31, 1.
- [21] M.L. Berrow e M.L. mitchell, Trans. Roy. Soc. Edinb. Earth Sci., 1980, 71, 105.
- [22] K.T. Hindy, H.I. Abel-shafy e S.A. Farag, Environ. Pollut., 1990, 66, 195.