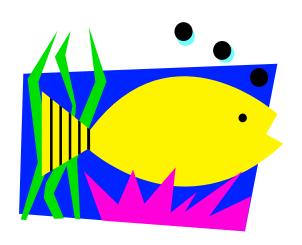
PIOMBO: PRESERVA IN NATURA E IMPATTO SUGLI ECOSISTEMI



INDICE

- 1. PRESENZA IN NATURA E DISPERSIONE NELL'AMBIENTE
- 2. PROPRIETA' CHIMICO FISICHE DEL PIOMBO
- 3. LA TOSSICITA' DEL PIOMBO SUGLI ORGANISMI ACQUATICI E TERRESTRI
- 4. LA RESISTENZA ALLA CORROSIONE
- 5. IL RICICLO DEL PIOMBO
- 6. LE IMPLICAZIONI POLITICHE E SOCIALI

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1) PRESENZA IN NATURA E DISPERSIONE NELL'AMBIENTE (1)

Il piombo è presente in natura sotto forma di differenti composti quali ad esempio la galena (solfuro di piombo), la cerussite (carbonato di piombo), l'anglesite (solfato di piombo) la piromorfite (clorosolfato), la crocoite (cromato di piombo). Sulla crosta terrestre la concentrazione di piombo è dell'ordine di 12 mg/Kg. Esso viene prodotto principalmente dal solfuro (ma non solo) tramite processi di trasformazione chimica dei minerali estratti allo stato naturale e utilizzato nelle più svariate applicazioni: antidetonanti in alcune benzine, nella produzione di nell'industria dell'elettronica, nell'industria metallurgica, batterie. produzione di prodotti tra i più disparati quali laminati per l'edilizia, plastiche e vernici, rivestimenti per cavi sottomarini, produzioni in ceramica, materiale edile, munizioni, piombini da pesca e altro materiale di zavorra, leghe per saldatura, materiale insonorizzante etc. Duttile e malleabile è stato usato anche in passato e fin dall'antichità in moltissime applicazioni come condotte idriche, recipienti per alimenti, etc. Per tale motivo esso è, tra i metalli pesanti, uno dei più diffusamente impiegati, ieri come oggi, e conseguentemente disperso nell'ambiente. Le recenti normative comunitarie in materia di rifiuti hanno negli ultimi anni contribuito poi a incentivare e sviluppare processi produttivi consistenti nel **recupero** e nel **riciclaggio** di scarti ad elevato contenuto di piombo (ad esempio le batterie) aumentando così la produzione del cosiddetto piombo secondario che, grazie alla sua particolare malleabilità, indeformabilità ed elevata resistenza alla corrosione, consente come detto un utilizzo nei più svariati campi e consente nello stesso tempo di sottrarre l'ambiente ad un non indifferente impatto negativo che diversamente egli avrebbe ad esempio con la necessità di dover interrare milioni e milioni di batterie esauste o di laminati non più riutilizzabili.

La produzione mondiale stimata era, già nel 1986, pari a circa 4 milioni di t/anno e la dispersione nell'ambiente, sia sotto forma di aerosols dalle industrie estrattive e dai gas di scarico delle auto, sia sotto altre forme, ha comportato una concentrazione media nella biosfera che risultava maggiore di alcuni ordini di grandezza rispetto al dato stimato nell'era paleolitica.

Dalla tabella che segue ⁽³⁾ e in cui vengono riportate delle stime delle diverse fonti naturali e antropogeniche del piombo nell'ambiente, si può evidenziare che il maggiore contributo alla concentrazione marina, pari a circa 10⁵ t/anno, viene fornito dal trasporto atmosferico, sotto forma di sali inorganici particellari relativamente solubili in acqua, prodotti dai gas di scarico delle auto

Sorgente	Quantitativi di piombo (t/anno)
Naturale	
- fiumi (forme solubili)	13.000
- fiumi (come particolati)	1.000.000
Antropogenica	
- aerosol (benzine)	30.0000
- aerosol (industria estrattiva)	7.000
- fiumi ed acque di scarico (forme solubili)	60.000
- fiumi ed acque di scarico (forme particellari)	200.000

La situazione dovrebbe essere oggi sicuramente migliorata con l'introduzione delle benzine verdi.

In ogni caso un lavoro pubblicato nel 1986 dall'Istituto di Ricerca Sulle Acque (4) riferisce che il tempo medio di resistenza di questi aerosols nella bassa troposfera è stato stimato in 6-7 giorni e quindi sufficientemente lungo da consentirne il trasporto a migliaia di Km di distanza. Una frazione consistente di questi aerosols si deposita nelle strade, al punto che nelle acque meteoriche urbane sono state determinate concentrazioni totali di Pb totale fino a 10.000 microgrammi/litro e cioè 3-4 ordini di grandezza superiori ai valori riscontrati nelle acque superficiali non contaminate. La frazione solubile del piombo in queste acque meteoriche varia tra il 5 e il 50%. Il piombo è altresì presente in molte acque reflue ed alcuni autori, studiando le diverse forme di piombo presente nelle acque, hanno stabilito che circa il 77% del totale è associato a forme particellari mentre il restante è in forma colloidale o come molecole organiche complesse. Le forme sotto cui il piombo può essere presente nell'acqua, e quindi il potenziale pericolo per la vita acquatica, dipendono fortemente dal pH, dalla temperatura e dalla presenza di materiali umici. In sostanza se l'acqua è acida sarà più corrosiva e quindi potrà rilasciare più facilmente piombo solubile dalle condutture che divengono così anch'esse fonte di inquinamento. Secondo i calcoli di equilibrio a pH >5,4 la solubilità del Pb è circa 30 ppb in acque dure ma può arrivare a 500 ppb in acque

Uno studio dell'UE ⁽⁵⁾ riferisce che il consumo mondiale di piombo dal 1970 al 2000 è salito da 4,5 a 6,5 milioni mentre nei Paesi dell'OCSE i consumi di Pb "per usi finali" indicano un forte aumento per le batterie ed un decremento per gli avvolgimenti dei cavi elettrici e per gli additivi del petrolio. Un caso particolare è quello dell'Olanda dove il 48% del Pb totale è utilizzato per le batterie e solo il 2% di questo finisce in discarica o inceneritore, il 18% per laminazioni varie e di cui il 5% finisce a smaltimento , il 12% per rivestimenti di cavi (0.6% a smaltimento) il 3,6% per articoli da pesca (11% a smaltimento). In tal senso è opinione dell'UE che, tra gli usi comuni del metallo quello degli articoli per la

pesca contribuisca notevolmente alla produzione di rifiuti da piombo mentre le batterie vengono ritenute essere minore fonte di rifiuto in quanto riciclate in forma massiva. E' pur tuttavia da dire che il piombo da esse recuperato serve anche per la produzione proprio degli articoli da pesca e di altri manufatti grazie ai quali il suo recupero diviene oltre che un obbligo anche una fonte di lavoro e di guadagno.

2. PROPRIETA' CHIMICO FISICHE DEL PIOMBO (4)

Il metallo allo stato elementare viene attaccato in ambiente acido, a meno che non si formino su di esso strati di sali insolubili che ne impediscono l'attacco. E' da sottolineare in tal senso che ad esempio le tubazioni ed altri oggetti di piombo vengono aggredite da acque dolci acidule mentre in presenza di acque dure si ricoprono di uno strato protettivo di ossido o di carbonato che fa si che il piombo non venga rilasciato in soluzione. Nelle acque esso può essere presente sotto diverse forme chimico-fisiche che ne influenzano il destino finale e quindi la potenziale tossicità per l'ambiente acquatico. Le principali forme presenti sono: piombo ionico (Pb⁺⁺), complessi inorganici (in genere carbonati o bicarbonato), complessi organici (particolati o solubili) (formatisi con acidi umici o fulvici), forme particolate inorganiche. La solubilità di tali specie, in grammi/litro varia da un minimo di circa 10⁻⁷ ad un massimo di 443 (acetato di piombo).

Nelle acque dolci le specie prevalenti sono il carbonato di piombo e il piombo organico con modeste quantità di piombo ione. In presenza di argille in sospensione e a pH tra 5 e 7 esso precipita sotto forma di idrossocomplessi insolubili. La presenza di cloruri fino a concentrazioni di 40.000 mg/l (acque marine) non sposta questi equilibri.

Calcoli di solubilità in sistemi contenenti piombo, acqua, anidride carbonica e solfuri a pH 8,5-11, mostrano che il piombo solubile è circa 1 ppb. Tra pH 6 e 8 la solubilità dipende dal pH e dalla concentrazione di anidride carbonica mentre a parità di pH essa diminuisce all'aumentare dell'alcalinità dell'acqua e cioè anche dei carbonati e dei bicarbonati

A pH acidi e in ambiente fortemente riducente il piombo solubile è ancora molto basso mentre in acque aerate contenenti anidride carbonica la solubilità è inferiore a 0,01 mg/l a pH 8 e supera 1 mg/l a pH 6,5 in acque a bassa alcalinità.

In acque di mare le forme predominanti sono il carbonato e il PbCl⁺.

Il piombo presente nei gas di scarico è nella forma di ossido, di cloruro, di bromuro, anche se circa il 10% di composti di piombo alchilici si ritrova nell'atmosfera urbana a causa della incompleta combustione. I piombo alchili possono essere tuttavia immessi nell'ambiente anche a seguito di incidenti (collisioni, affondamenti) durante il loro trasporto. E' stato inoltre verificato che la presenza di anioni quali acidi umici, tartrati, fosfati, rendono possibile l'adsorbimento del piombo sul suolo a bassi pH.

3. LA TOSSICITA' DEL PIOMBO SUGLI ORGANISMI ACQUATICI E TERRESTRI⁽⁴⁾

Il piombo è considerato tossico per la vita acquatica anche a concentrazioni basse, soprattutto in acque dolci e poco dure.

In linea generale a causa delle differenti specie chimiche nelle quali può essere presente nei corpi idrici, soprattutto in acque a livelli di durezza variabile, la tossicità del piombo può variare, anche per lo stesso organismo, a seconda della tipologia e delle caratteristiche dell'acqua.

Generalmente solo il piombo in forma solubile (disciolto) dovrebbe essere considerato tossico in quanto le forme particolate insolubili divengono tali solo a concentrazioni molto elevate. Nel caso di piombo metallico quindi la tossicità dipenderà molto dalla possibilità dell'ambiente circostante di aggredirlo e trasformarlo in piombo ione o comunque in piombo solubile (in sostanza dalla possibilità di corroderlo).

In ogni caso la mancanza di informazioni puntuali sulla speciazione del piombo nelle acque naturali e in quelle usate per le prove di tossicità, comporta notevoli difficoltà di interpretazione dei dati soprattutto in quanto è la concentrazione di piombo totale quella che di solito viene riportata e non quella effettivamente in soluzione.

Per quanto riguarda la tossicità sulle alghe la letteratura porterebbe a concludere che concentrazioni di piombo tali da ridurre la loro crescita risultano essere superiori di molto a quelle tollerabili dai pesci in condizioni di esposizione cronica (e cioè ripetuta nel tempo) e pertanto i pesci risultano gli organismi più sensibili agli effetti tossici del piombo.

I dati di letteratura indicano poi che la tossicità del piombo disciolto aumenta al diminuire della durezza dell'acqua.

Anche il carbonio disciolto, il pH e la salinità, fattori spesso trascurati negli studi di tossicità, influenzano notevolmente la tossicità del Pb e pertanto i risultati di detti test dovrebbero essere considerati con cautela a meno che non sia stato misurato l'effettivo piombo disciolto.

Per i pesci di acqua dolce tali valori oscillano (sempre a seconda della durezza dell'acqua e della specie testata) tra **0,3** e **3,36** mg/l per il piombo **disciolto** e tra **8** e **482** mg/l per il piombo **totale**. Per quanto riguarda la tossicità su organismi marini i dati di letteratura sono difficili da interpretare, soprattutto quando le concentrazioni totali di piombo in acqua di mare eccedono 0,1 mg/l, a causa della precipitazione della parte eccedente la solubilità dei sali insolubili a pH leggermente neutro o leggermente alcalino quale è quello dell'acqua marina. In ogni caso i valori oscillano tra 0.06 e 27 mg/l di Pb a seconda dell'organismo testato e del tempo di esposizione.

In sintesi per quanto riguarda il piombo inorganico e quindi anche per il piombo metallico, sembra che la tossicità sia come detto da associarsi al piombo ione (disciolto), la cui concentrazione sarà funzione del pH dell'alcalinità e della presenza di agenti complessati e cioè in grado di "aggredire" il piombo trasformandolo in composti stabili ma solubili.

In base a dati di tossicità ricavati per gli Avanotti di trota iridea la American Fisheries Society (AFS) raccomandava già dal 1979, per le acque dolci, le seguenti concentrazioni di piombo differenziate per classi di durezza dell'acqua:

Durezza (mg/l CaCO ₃)	concentrazione di Pb (microgrammi/l
0-30.1.1	4
30-100.1.1	25
100-300.1.1	50
>300	100
30-100.1.1 100-300.1.1	25 50

Per quanto riguarda la protezione della vita acquatica **marina** i dati disponibili lasciano pensare che il piombo sia tossico a concentrazioni di piombo **disciolto** relativamente elevate e pertanto l'AFS raccomanda una valore cautelativo di sicurezza di 4 microgrammi/l.

In merito agli effetti sull'ambiente in generale, il documento elaborato per il Piombo dall' European Chemicals Bureau della Commissione dell'UE (IUCLID dataset)⁽⁶⁾ sulla base dei dati di valutazione del rischio (Risk assessment) riportati dall'European Chemicals Industry in accordo a quanto previsto dal Regolamento CEE 793/93 ⁽⁷⁾ riferisce tra l'altro, quanto di seguito:

- sebbene il piombo si ossidi facilmente all'aria, esso è uno dei materiali più stabili fabbricati a causa della sua eccellente resistenza alla corrosione in aria, acqua e suolo. Appena infatti la reazione di ossidazione da parte di questi comparti ambientali ha inizio, si formano immediatamente degli strati di composti protettivi di piombo insolubile. Ad esempio in presenza di ossigeno, l'acqua attacca il piombo ma se essa contiene carbonati e silicati, forma dei films protettivi e il fenomeno corrosivo diviene estremamente lento
- in acqua il piombo tende a formare composti a bassa solubilità con la maggior parte degli anioni presenti nelle acque naturali
- per quanto riguarda il suolo esiste evidenza che il piombo disperso nell'atmosfera penetri in esso sotto forma di solfato o che venga rapidamente convertito a questa forma già sulla superficie del suolo stesso
- il piombo tende all'accumulo nelle piante terrestri ed acquatiche e negli animali e tuttavia il fenomeno non è esaltato nella catena alimentare terrestre o acquatica.
- Il concetto di tossicità acquatica è applicabile unicamente ai sali solubili o ai complessi del piombo
- La tendenza del piombo inorganico a formare sali altamente insolubili, e complessi con vari anioni assieme alla sua capacità di legarsi al suolo, riduce drasticamente la sua disponibilità per le piante attraverso le radici. Pertanto esso non risulta tossico per le piante a valori al di sotto di 1000 mg/Kg.
- Il piombo metallico non è tossico per gli uccelli se non ad elevati dosaggi e quando somministrato in forma di polvere. Esso può essere tossico per gli uccelli quando ingerito attraverso i pallini da caccia ma la sensibilità ai suoi effetti varia tra specie e specie di uccelli ed è dipendente anche dal tipo di alimentazione(**)

^{** (}da notare che i pallini da caccia sono in genere non di solo piombo ma in lega contenente anche arsenico)

- Molte delle informazioni sulla tossicità del piombo sono basate su studi sperimentali condotti a **non realistiche** concentrazioni nominali di sali solubili e per brevi periodi di esposizione: ciò rende impossibile estrapolarli alle condizioni naturali di vita quotidiana

In merito ai più comuni dati di tossicità orale, in genere espressi come DL50 su ratto o su topo, e cioè come la dose, in mg/Kg di peso corporeo, in grado si produrre la morte del 50% delle cavie sottoposte a test, questi non sono comunemente rinvenibili in letteratura per il piombo metallico: ciò che è in ogni caso noto è che il piombo, una volta ingerito non viene per la maggior parte assorbito e viene quindi eliminato attraverso le feci. La porzione più consistente della frazione assorbita viene invece "catturata" dal fegato ed escreta, in parte, nella bile. Questa è la ragione per cui, per produrre effetti tossici attraverso l'ingestione, sono necessarie quantità elevate di piombo e tempi di esposizione più lunghi. (6)

4. LA RESISTENZA ALLA CORROSIONE (8)

Per quanto fin qui esposto la tendenza o meno del piombo a corrodersi per azione dell'acqua o dell'atmosfera circostante gioca senz'altro un ruolo fondamentale nello stabilire se un oggetto di piombo può costituire o meno fonte di rischio per l'uomo e per l'ambiente in quanto un'azione corrosiva è quella che determina il rilascio di piombo ionico e cioè solubile e quindi, come visto, a più elevato potere tossico.

In merito è possibile affermare che il piombo, per le sue caratteristiche resistenziali, pur non essendo un metallo usato comunemente nelle costruzioni metalliche in genere, trova largo impiego in molte applicazioni, spesso anche in lega con altri metalli.

Sotto il profilo della corrosione esso ha un comportamento particolare, specialmente in ambiente umido: esposto all'aria si ossida rapidamente formando una pellicola protettiva che lo protegge da ulteriore ossidazione e quindi da intensa corrosione.

L'acqua distillata liberata completamente dall'ossigeno disciolto non attacca il piombo mentre in presenza di ossigeno si ha la formazione di idrossido di piombo solubile ma pur tuttavia è sufficiente la presenza di anidride carbonica perché questo si trasformi in carbonato insolubile.

Per quanto riguarda la resistenza del piombo in normali atmosfere e nel terreno questa si può considerare elevatissima anche se i contatti metallici, l'aerazione differenziale, e altre condizioni particolari possono influenzarla notevolmente.

Le acque di fiume, di lago, di sorgente, contengono sempre sali disciolti e in particolare la presenza di carbonati e di solfati fa si che il piombo si ricopra di uno strato protettivo insolubile che lo protegge dalla corrosione evitando così l'avvelenamento dell'acqua.

Solo acque estremamente dolci (poco dure) possono avere una certa capacità di attacco del piombo e ciò giustifica l'utilizzo che si fa di questo metallo in applicazioni tra le più svariate (tubazioni, cisterne, serbatoi rivestimenti per cavi elettrici e telefonici sia interrati che sommersi.

L'elevata resistenza alla corrosione da parte del piombo sia in acqua superficiale che marina, che nel terreno può essere messa in risalto anche da considerazioni di tipo

storico: è noto infatti come questo metallo sia stato usato sin dall'antichità sotto forma di lastre di copertura e per condutture; il recupero delle navi di Nemi (che è stato possibile datare come risalenti al 37-41 dopo Cristo) e gli esami accurati effettuati sui reperti hanno infatti fornito un contributo decisivo alla conoscenza delle tecnologie degli antichi Romani. Su queste navi sono stati trovati tubi di piombo dell'impianto idrico di bordo, valvole e apparecchiature tra cui una tavola girevole con cuscinetti a sfere e altri materiali metallici tra i più disparati. I tubi di piombo hanno superato e vinto la corrosione per duemila anni ed i pezzi escono ancora oggi dagli scavi belli, puliti limpidi, lisci integri e splendidi sia nelle porosità delle fusioni delle pareti esterne, sia nella limpidezza delle pareti lisciate dalla tornitura dei pezzi interni. Lo stesso dicasi delle Ancore di Ventotene.

5. IL RICICLO DEL PIOMBO

Le caratteristiche di questo metallo e in particolare la sua possibilità di essere riutilizzato in maniera pressoché indefinita hanno permesso soprattutto dopo l'emanazione di norme comunitarie volte alla riduzione della produzione di rifiuti, di ridurre notevolmente, attraverso il riciclaggio ed il recupero, le quantità di rifiuti da piombo.

Esempio eclatante di questo fenomeno è il recupero delle batterie esauste che consente la riduzione del 75% dei rifiuti potenzialmente da esse prodotti in caso di abbandono nell'ambiente e, contemporaneamente, un risparmio di materia prima con conseguente abbassamento della necessità di ricorrere all'industria estrattiva notoriamente molto inquinante per l'ambiente.

Non và poi certo trascurato il fatto che un tale fenomeno, oltre a risparmio economico e tutela ambientale, ha permesso, nell'ottica dello "sviluppo sostenibile" da sempre propugnato dall'UE e in ambito OCSE, la creazione di nuovi posti di lavoro se si considerano le innumerevoli figure, sia imprenditoriali, che professionali, che di forza lavoro, coinvolte nel giro d'affari delle operazioni di recupero e riciclo. Non và tuttavia trascurato che la realizzazione del recupero e del riciclaggio in particolare del piombo è stata comunque resa possibile anche in virtù della esigenza esistente di utilizzare tale metallo in applicazioni tra le svariate tra cui anche in particolare quella di molti articoli per la pesca.

6. LE IMPLICAZIONI POLITICHE E SOCIALI

Le notizie allarmanti diffuse sul piombo e sulla sua elevata dispersione nell'ambiente con conseguenze sulle specie animali (in particolari gli uccelli) hanno provocato forti reazioni soprattutto nei movimenti ambientalisti e conseguentemente anche attenzione in alcuni Paesi soprattutto nordici, preoccupati degli effetti descritti in alcune pubblicazioni in merito ai danni causati sulle specie animali dal rilascio incontrollato di oggetti di piombo nei comparti ambientali (in particolare pallini da caccia e articoli per la pesca quali zavorre e pesi vari). A valle di tali preoccupazioni è stata richiesta, da parte di tali associazioni, una regolamentazione che vietasse l'uso del piombo in questi manufatti e qualcuno, mal interpretando le voci nel frattempo diffusesi, ha sostenuto in sede di federazione che già esistevano regolamenti comunitari che vietavano o avrebbero vietato in futuro, l'uso del piombo nei citati articoli.

Ciò che invece è emerso da notizie non ufficiali di fonti istituzionali è che, da un punto di vista legislativo esistono unicamente "suggerimenti" a livello di Paesi membri dell'OCSE i quali proporrebbero alternativi al piombo quali ferro, zinco, stagno.

Forse questo ma anche quanto esposto in questa nota ha fatto si che, una volta chiarito l'equivoco, e sentito anche il parere di esperti (che magari avranno prodotto le stesse considerazioni di questo elaborato) l'iniziativa sia stata bloccata a livello di federazione internazionale.

La decisione appare, anche in base a quanto esposto in questa sede, molto appropriata soprattutto considerando lo scarso apporto alla dispersione del piombo alle componenti ambientali da parte della pesca rispetto ad altri settori e considerando altresì che se il problema della moria di uccelli non è ancora provato essere determinato dagli effetti tossici del piombo metallico (non ancora ben noti) ma potrebbe invece essere imputabile a semplici azioni di tipo meccanico, non è certo sostituendo il piombo con ferro, zinco o stagno che si risolverebbe il problema.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1) Chow T.G. Patterson C.C. (1972) The occurrence and significance of lead isotopes in pelagic sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 263-303
- 2) Autorità garante della concorrenza e del mercato (bollettino anno IX-N.25, 12 luglio 199).
- 3) Elias R., Hirao Y., Patterson C. (1975) Impact of present levels of aerosols lead concentrations on both natural ecosystems and human. Symp. Proc. Int. on heavy metals in the environment, Toronto Vol. 2, 257-271
- 4) IRSA, Atti del convegno Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque" 26-27 giugno 1986
- 5) European Commission, Heavy Metals in Waste, Project ENV. E.3/ETU/2000/0058, February 2002
- 6) IUCLID: Dataset for lead created by European Chemical Bureau on data reported by European Chemicals Industry, 19 february 2000
- 7) Regolamento CEE del Consiglio del 23 marzo 1993 relativo alla valutazione e al controllo dei rischi presentati dalle sostanze esistenti. G.U.C.E. L 084 del 5/4/1993
- 8) G.Guzzoni, G.Storace, Corrosione dei metalli e loro protezione- ed. Hoepli 1964, Milano