

EDITORIALE

Il decreto legislativo 219/2010, recepimento della direttiva europea 2009/90/CE, definisce i requisiti minimi di prestazione per i metodi di analisi da utilizzare nel monitoraggio dello stato di qualità dei corpi idrici. In particolare, per concentrazioni prossime al valore dello standard di qualità (SQA), l'incertezza estesa associata al risultato di misura non deve essere superiore al 50% e il limite di quantificazione deve essere uguale od inferiore al 30% dell'SQA. È del tutto evidente che tali requisiti possono diventare estremamente stringenti quando si tratta di determinare microinquinanti organici in miscele complesse a livelli pari o inferiori a 1 ng/L.

In questo quadro di riferimento si inserisce il primo contributo presentato, che riguarda una applicazione della DACC (Donor-Acceptor Complex Chromatography) per l'analisi di IPA in campioni d'acqua sotterranea e superficiale. L'impiego di colonne SPE a scambio cationico-forte opportunamente caricate con ioni Ag^+ consente, simultaneamente, la purificazione e la concentrazione di estratti provenienti da ripartizione liquido-liquido (L/L) e la determinazione di IPA a livelli anche inferiori a 1 ng/L.

Le recenti polemiche determinate dal respingimento da parte della Commissione Europea delle richieste di deroga (valore richiesto in deroga 50 μg As/L) avanzate da alcune regioni italiane al valore di 10 μg As/L introdotto dalla Direttiva Europea 98/83/EC, recepita in Italia con il D. Lgs. 31/2001, hanno riproposto le criticità connesse con la presenza di As a livelli superiori in molte regioni italiane (Lombardia, Trentino-Alto Adige, Toscana, Umbria, Lazio). Il superamento del valore di 10 μg As/L unito alla mancanza, ad oggi, di risorse idropotabili alternative rende problematica la distribuzione di acqua in diversi comuni, richiedendo appositi trattamenti di dearsenificazione. Il problema è reso ancor più pressante dal fatto che l'Unione Europea, con decisione del 28/10/2010, ha accolto in minima parte, questa terza richiesta di deroga, limitando l'innalzamento del limite a 20 μg As/L (neonati e bambini fino a tre anni esclusi) e fissando comunque al 31/12/2012 il termine ultimativo per l'adozione su tutto il territorio nazionale del limite di 10 μg As/L. La rilevanza di questo problema ha suggerito l'opportunità di inserire in questo numero del Notiziario alcuni contributi specifici sull'arsenico.

Il primo riguarda la determinazione di questo contaminante nelle acque mediante la tecnica spettrometria al plasma accoppiata alla spettrometria di massa (ICP-MS), ormai ampiamente affermata tra gli operatori addetti al controllo. In particolare, si richiede agli operatori di prestare attenzione ai possibili effetti indotti dalla presenza di carbonio inorganico disciolto (DIC). Mentre sussiste una piena consapevolezza delle criticità analitiche connesse alla determinazione di elementi mediante ICP-MS in presenza di carbonio organico, al punto che l'incremento del segnale è stato in questo caso utilizzato per aumentare la sensibilità della procedura analitica, un'attenzione minore è stata data finora al ruolo del carbonio inorganico disciolto.

La presenza di DIC può comportare un incremento del segnale con conseguente sovrastima del contenuto di As in campioni acidificati. Per ottenere una determinazione accurata e riproducibile di As, in questi casi è necessario procedere alla rimozione mediante stripping della CO_2 dal campione acidificato.

Il secondo contributo riguarda una raccolta delle informazioni disponibili sugli effetti che acque con elevate concentrazioni di As possono avere sugli usi agricolo ed idropotabile della risorsa, anche attraverso la descrizione di due casi di studio riguardanti regioni geotermali situate nel bacino del Mediterraneo (Lazio, Italia e penisola Calcidica, Grecia). Nel terzo, oltre ad una rassegna di valori tipici di concentrazione di As riscontrati in diversi fiumi europei ed extraeuropei, si pone l'attenzione sul ruolo dei fiumi nel trasporto e distribuzione dell'As e sui processi idrogeologici e biochimici che governano la presenza di arsenico in acque sotterranee e le trasformazioni alla foce dei fiumi.

Infine, si segnala che una proposta organica di nuova direttiva europea sulle sostanze prioritarie (COM 2011 876) è attualmente in discussione in sede di Consiglio Europeo. Tale proposta introduce 15 nuove sostanze prioritarie appartenenti a diverse classi d'impiego (erbicidi, biocidi, sostanze chimiche industriali, sottoprodotti della combustione, ormoni e farmaci) e fissa altresì standard di qualità ambientali (SQA) molto più bassi per alcune sostanze regolamentate dalla precedente direttiva (polibromodifenilietere, in particolare). L'inclusione di nuovi analiti con bassi valori di SQA e l'abbassamento degli SQA per alcuni analiti già contemplati nella direttiva 2008/105/CE porranno nuove criticità analitiche con cui la comunità scientifica dovrà confrontarsi.

Dr. Maurizio Pettine
Direttore dell'Istituto di Ricerca sulle Acque

Roma, dicembre 2011

INDICE

ANALISI GC-MS DI IPA IN ACQUA: PURIFICAZIONE E CONCENTRAZIONE DI ESTRATTI CON SPE MODIFICATA $Ag(I)$	1-11
EFFETTO DEL CARBONIO INORGANICO DISCIOLTO SULLA DETERMINAZIONE DI ARSENICO E CROMO IN ACQUE MINERALI E NATURALI MEDIANTE ICP-MS	12-14
LA GESTIONE DI ACQUE SOTTERRANEE CON ELEVATE CONCENTRAZIONI DI ARSENICO ED EFFETTI SUGLI USI IDROPOTABILE ED AGRICOLO	15-20
IL RUOLO DEI FIUMI NEL TRASPORTO E DISTRIBUZIONE DELL'ARSENICO	21-27

ANALISI GC-MS DI IPA IN ACQUA: PURIFICAZIONE E CONCENTRAZIONE DI ESTRATTI CON SPE MODIFICATA Ag(I)

a cura di Sartori G. e Bianchi M.

Laboratorio di Ricerca & Sviluppo
ARPA Veneto, Vicenza

RIASSUNTO

La DACC (Donor-Acceptor Complex Chromatography) rappresenta una tecnica cromatografica recentemente applicata nella separazione della componente di IPA da miscele complesse di idrocarburi. In questo lavoro viene presentata una applicazione della DACC per l'analisi di IPA in campioni d'acqua sotterranea e superficiale. L'impiego di colonne SPE a scambio cationico-forte opportunamente caricate con ioni Ag^+ consente ad un tempo la purificazione e la concentrazione di estratti provenienti da ripartizione liquido-liquido (L/L) di campioni d'acqua senza l'utilizzo di tecniche di concentrazione sotto vuoto o in flusso di azoto. La procedura analitica descritta, basata su estrazione L/L, purificazione DACC-Ag(I), analisi GC-MS permette di analizzare campioni d'acqua con concentrazione di IPA prossimi a qualche ng/L e l'impiego di tecniche di controllo di qualità del dato basate sull'utilizzo di composti deuterati in qualità di surrogati.

SUMMARY

The Donor-Acceptor Complex Chromatography (DACC) is a technique recently applied in the chromatographic separation of PAHs from complex mixtures of hydrocarbons.

In this paper we present an application of DACC for the analysis of PAHs in samples of groundwater and surface water.

The use of a strong cation exchange SPE column loaded with Ag^+ allows the purification and concentration of liquid-liquid (L/L) extracts from water samples without using vacuum or nitrogen flow concentration techniques.

This analytical procedure, based on L/L extraction, DACC-Ag(I) purification and GC-MS analysis, can analyze water samples with concentrations of PAHs in the range of few ng/l and allows the use of control quality techniques based on deuterated compounds as surrogates.

INTRODUZIONE

L'acronimo IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) che corrisponde all'inglese PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) individua una classe di composti idrocarburi ciclici con due o più anelli aromatici condensati considerati contaminanti ambientali ubiquitari.

Le origini della contaminazione delle acque da IPA possono essere diverse. Nel caso di acque di acquedotto la responsabilità della contaminazione viene attribuita ai rivestimenti a base di catrame delle tubazioni di distribuzione (ISS, 2007); nelle acque superficiali si è orientati a ritenere che possa derivare da deposizioni atmosferiche (APAT, IRSA-CNR, 2003) e da dilavamento di siti contaminati e manufatti. L'attenzione riposta nella determinazione quantitativa della loro presenza è legata alla cancerogenicità, conosciuta per alcuni (UNI EN ISO, 2005)] sospetta per altri. Il livello accettabile di presenza del benzo(a)pirene nell'acqua destinata al consumo umano viene posto a 0,010 $\mu\text{g/L}$ dalla Direttiva del Consiglio 98/83/CE mentre gli standard di qualità nelle acque superficiali vengono fissati dal Decreto 8 novembre 2010, n. 260 (con riferimento alla Direttiva 2000/60/CE) in valori ancora più bassi per composti a più estesa aromaticità (0,002 $\mu\text{g/L}$ la somma di Benzo(g,h,i)perilene e Indeno(1,2,3-cd)pirene.

Alcune caratteristiche chimico-fisiche (quali la ridottissima solubilità in acqua al crescere del peso molecolare e la disponibilità ad interazioni forti con superfici e solidi sospesi) sono responsabili delle peculiari distribuzioni dei IPA nei comparti ambientali. Esse condizionano anche la scelta delle metodologie analitiche orientandola verso procedure basate su estrazioni con ripartizione liquido-liquido piuttosto che sulla recente SPE (Solid Phase Extraction).

Le sensibilità analitiche richieste costringono, prima dell'analisi cromatografica condotta tradizionalmente con tecniche HPLC-FL o GC-MS, a fasi di purificazione, concentrazione e/o cambio-solvente che incidono sul rendimento del processo analitico. Durante tali fasi si può incorrere in perdite di analiti per evaporazione, coprecipitazione o adsorbimenti. Gli IPA presentano una diffusa disponibilità elettronica π potenzialmente coinvolgibile nella formazione di complessi cineticamente labili con ioni di metalli di transizione. Tale caratteristica è utilizzabile in sistemi cromatografici nei quali gli ioni metallici sono immobilizzati nella fase stazionaria (Donor-Acceptor Complex Chromatography (DACC) (Windal et al., 2008) oppure Ligand-exchange chromatography (LEC) (Pyell et al., 1997).

L'utilizzo di fasi stazionarie con immobilizzato lo ione Ag(I) è stato sviluppato a partire dagli anni 60 per applicazioni sui lipidi finalizzate principalmente alla separazione di classi di composti a diverso grado di saturazione (Nikolova-Damyanova, 1992). In questa applicazione la Ag-cromatografia ha seguito l'evoluzione più generale della tecnica cromatografica. Nei recenti sistemi SPE si sono sperimentate fasi stazionarie a scambio cationico tra le quali la silica-benzensufonica facilmente convertibile in DACC-Ag con il preliminare condizionamento con soluzioni di Argento Nitrato (Christie, 1989).

La crescita di interesse dell'analisi chimica di contaminanti ambientali ha esteso la sperimentazione della DACC alla separazione della componente IPA da miscele complesse di idrocarburi (Pyell et al., 1997; Mao et al., 2008; ISO 22959: 2009).

Il presente lavoro illustra e riporta i risultati sperimentali di un metodo analitico per la misura della concentrazione di IPA in acqua basata su'estrazione liquido-liquido, purificazione e concentrazione degli analiti estratti su colonna SPE a scambio cationico forte caricata con Ag.

La determinazione finale è stata eseguita in GC/MS con impiego di standard interni e surrogati deuterati. Questa procedura permette la concentrazione degli estratti senza l'utilizzo di sistemi di concentrazione del solvente a pressione ridotta o a flusso di azoto.

Essa è stata applicata sperimentalmente ad acque sotterranee, ad acque in distribuzione per uso potabile e ad acque superficiali. E' stata testata per 16 IPA della lista US-EPA, (coincidenti con quelli della UNI-ISO 17993 (salvo Acenaftilene per l'assenza di caratteristiche di fluorescenza) più altri due IPA (Benzo(e)pirene e Perilene). L'elenco dei 18 IPA studiati è riportato in Tab. 2.

Sono state studiate concentrazioni comprese tra qualche ng/L e 0,1 µg/L.

La procedura analitica è stata testata anche per IPA appartenenti all'elenco fissato da UE nella Raccomandazione della Commissione del 4 febbraio 2005 (Tab. 3). Il quadro riepilogativo dei composti utilizzati nello studio è riportato in Tab. 1.

Tab. 1 - IPA studiati nella procedura analitica, composti organici deuterati utilizzati come "surrogato" e standard interni cromatografici.

Composti	CAS	PM (uma)
Naftalene D8 (Surr.)	1146-65-2	136,22
Naftalene	91-20-3	128,16
Acenaftilene	208-96-8	152,20
Acenaftene	83-32-9	154,21
Fluorene D10 (SI)	81103-79-9	176,28
Fluorene	86-73-7	166,21
Fenantrene	85-01-8	178,23
Antracene	120-12-7	178,23
Fluorantene D10 (Surr.)	93951-69-0	212,31
Fluorantene	206-44-0	202,26
Pirene D10 (SI)	1718-52-1	212,31
Pirene	129-00-0	202,24
Benzo(c)fluorene	205-12-9	216,28
Acepirene	27208-37-3	226,27
Benzo(a)antracene	56-55-3	228,28
Crisene D12 (SI)	1719-03-5	240,36
Crisene	218-01-9	228,28
Metilcrisene	3697-24-3	242,31
Benzo(b)fluorantene	205-99-2	252,30
Benzo(k)fluorantene	207-08-9	252,30
Benzo(j)fluorantene	205-82-3	252,30
Benzo(e)pirene	192-97-2	252,30
Benzo(a)pirene D12 (Surr.)	63466-71-7	264,38
Benzo(a)pirene	50-32-8	252,30
Perilene D12 (SI)	1520-96-3	264,38
Perilene	198-55-0	252,30
Indeno(1,2,3,cd)pirene	193-39-5	276,34
Dibenzo(a,h)antracene D14 (SI)	13250-98-1	292,43
Dibenzo(a,h)antracene	53-70-3	278,33
Benzo(g,h,i)perilene	191-24-2	276,34

uma: unità di massa atomica

PARTE SPERIMENTALE

Estrazione dalla fase acquosa

L'estrazione dei campioni acquosi è stata realizzata come proposto nella già citata UNI-ISO 17993 della quale valgono anche le raccomandazioni.

Dopo aver determinato per pesata la quantità di campione (di solito circa 1 L) venivano aggiunti:

- i surrogati: 40 ng di IPA deuterati in esano (Tab. 1);
- il solvente di estrazione: 25 mL di iso-ottano.

Si agitava vigorosamente con agitatore magnetico per circa 60 minuti. La fase organica veniva separata e anidrificata con Na_2SO_4 .

Concentrazione e purificazione degli estratti

Una cartuccia SPE con fase stazionaria costituita da 500 mg di silica derivatizzata con acido propilsulfonico (ISOLUTE SCX-2 con volume di 10 mL) era attivata con una soluzione metanolica di AgNO_3 (20 g/L), lavata con acetone e condizionata con iso-ottano.

20 mL dell'estratto iso-ottanico anidro erano introdotti sulla cartuccia SPE eluendo per gravità. Dopo aver lavato la cartuccia con n-esano si eliminava il residuo per breve aspirazione sotto vuoto.

L'eluizione è stata effettuata direttamente in vial da autocampionatore con 1,4 mL di soluzione di acetone+esano 1+1. Si aggiungeva quindi un volume idoneo di soluzione esanica di standard interni (50 ng/mL).

Analisi GC/MS

Il sistema GC-MS era un AutoSystem XL TurboMass della Perkin-Elmer, con rivelatore di massa a singolo quadrupolo, dotato di ionizzazione a impatto elettronico (70 eV) e programmato in SIM. Il GC era equipaggiato con una colonna capillare in silica Agilent J&W DB-EUPAH (20 m x 0,180 mm x 0,14 μm). Il gas di trasporto, elio, era mantenuto a flusso costante e il forno programmato in temperatura da 45°C a 340°C.

L'iniettore era programmabile in temperatura tipo PSS. L'iniezione è stata effettuata a 45 °C a split aperto (split del solvente), successivamente si chiudeva lo split e la temperatura era portata a 340°C. La Fig. 1 riporta un esempio di cromatogramma.

Calcolo delle concentrazioni

La taratura è stata eseguita con il metodo dello standard interno su 7 livelli di concentrazione compresi tra 2,5 e 50 ng/mL.

Le quantità stimate negli estratti dei materiali di prova sono espresse relativamente al campione analizzato in $\mu\text{g/L}$ secondo la seguente relazione:

$$C_{(\mu\text{g/L})} = \frac{c * V * V_e * d}{w * V_p}$$

dove:

$C_{(\mu\text{g/L})}$	Concentrazione dell'analita nel campione analizzato ($\mu\text{g/L}$)
c	Concentrazione dell'analita stimata sull'estratto iniettato al GC (ng/mL)
V	Volume dell'estratto iniettato (1 mL)
V_e	Volume di solvente utilizzato per l'estrazione (mL)
d	Densità del campione d'acqua (d=1) (g/mL)
w	Peso del campione analizzato (g)
V_p	Volume dell'estratto caricato sulla cartuccia SPE (mL)

Il recupero percentuale di ciascun composto deuterato aggiunto come surrogato si calcola agevolmente nel modo seguente:

$$R_{surr} = \frac{c * V_e * 100}{c_{teo} * V_p}$$

con:

R_{surr}	Recupero % dei surrogati
c	Concentrazione del surrogato stimato sull'estratto iniettato al GC (ng/mL)
V_p	Volume dell'estratto caricato sulla cartuccia SPE (mL)
V_e	Volume di solvente utilizzato per l'estrazione (mL)
c_{teo}	Concentrazione attesa del surrogato (ng/mL)

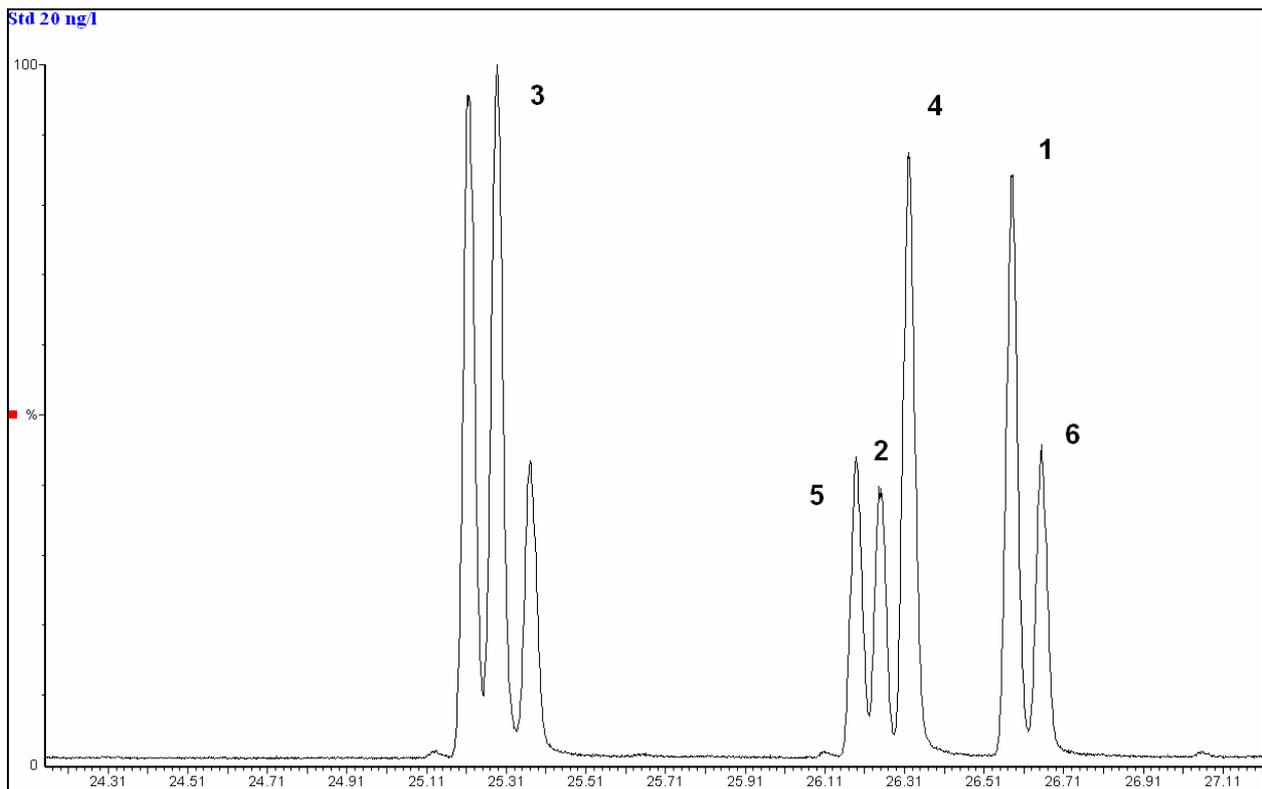
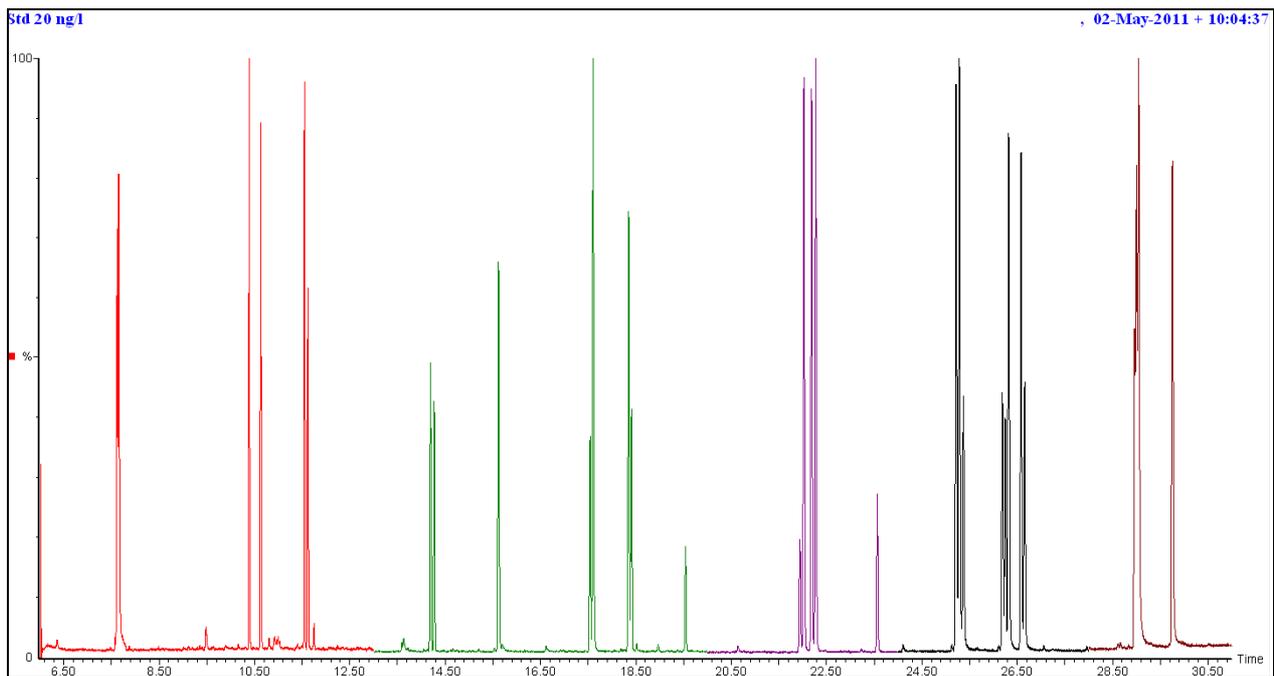


Fig. 1 - In alto: cromatogramma-somma di tutti i rapporti massa/carica acquisiti dello standard di taratura con concentrazione pari a 20 o 40 ng/mL di ciascun IPA; in basso: zona di acquisizione. (3): tre isomeri del benzofluorantene; (5): benzo(e)pirene; (2): benzo(a)pirene-d12 (surr.); (4) benzo(a)pirene; (1): Perilene-d12 (SI); (6): Perilene.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Ripetibilità e rendimenti analitici

Sono state condotte ripetizioni di analisi su materiali di prova (acque sotterranee) fortificati con idonee aggiunte di analiti, in condizioni di ripetibilità stretta. I valori dello scarto tipo sono riportati in Tab 2.

La stessa tabella riporta i valori di recupero stimato come rapporto tra le medie delle "aree-ratio" analita/SI negli esperimenti di ripetibilità e quelli ottenuti procedendo all'analisi GC di soluzioni prodotte con gli stessi spikes.

Tab. 2 - Scarti tipo di ripetibilità degli IPA studiati (16 US-EPA +2) e recuperi percentuali medi rilevati su due livelli di concentrazione (acque sotterranee, c=5 ng/L e 50 ng/L; n=7)

Analiti	c~5 ng/L		c~50 ng/L	
	S _r (ng/L)	Rec %	S _r (ng/L)	Rec %
Naftalene	1,1	205	1,8	-
Acenaftilene	0,2	88	1,4	75
Acenaftene	0,1	100	1,8	86
Fluorene	0,4	117	1,8	94
Fenantrene	2,5	216	1,7	109
Antracene	0,1	101	2,3	102
Fluorantene	0,4	116	1,7	98
Pirene	0,4	111	1,7	100
Benzo(a)antracene	0,3 (*)	94	2,1	104
Crisene	0,2 (*)	92	1,7	101
Benzo(b)fluorantene	0,2 (*)	94	1,6	100
Benzo(k)fluorantene	0,2 (*)	93	1,4	100
Benzo(e)pirene	0,1	94	1,3	99
Benzo(a)pirene	0,2 (*)	87	1,6	92
Perilene	0,2	72	1,8	83
Indeno(1,2,3,cd)pirene	0,2 (*)	91	1,9	105
Dibenzo(a,h)antracene	0,2 (*)	86	1,8	100
Benzo(g,h,i)perilene	0,2 (*)	85	1,7	100

(*) c~10 ng/L

I recuperi di Naftalene e Fenantrene pari a circa il 200% al livello di concentrazione di 5 ng/L dipendono dalla presenza dei suddetti analiti in concentrazione pari a ~2 ng/L (rispetto ai materiali di prova) nei materiali utilizzati nell'estrazione-purificazione e nell'acqua utilizzata nelle prove.

Sono stati inoltre testati, ad un unico livello di concentrazione di 5 ng/L, gli scarti tipo di ripetibilità di alcuni degli IPA compresi nella Raccomandazione della Commissione del 4 febbraio 2005, i cui valori sono riportati in Tab. 3.

Tab. 3 - Scarti tipo di ripetibilità di alcuni degli IPA compresi nella Raccomandazione della Commissione del 4 febbraio 2005 (acque sotterranee; C=5 ng/L n=6)

Analiti	S _r (ng/L)
Benzo(c)fluorene	0,2
Acepirene	0,1
Metilcrisene	0,1
Benzo(j)fluorantene	0,1

Limite di determinazione

Analisi di campioni bianchi hanno evidenziato quantità misurabili di Naftalene e Fenantrene.

Per tutti gli analiti (eccetto Naftalene e Fenantrene) viene considerato come limite di quantificazione (LOQ) il valore più basso utilizzato nella costruzione della retta di taratura.

Per Naftalene e Fenantrene viene considerato come LOQ 9 volte lo scarto tipo di ripetibilità di bianchi-solvente (interi processi analitici condotti senza matrice) coerentemente con quanto previsto dal Decreto Legislativo 10 dicembre 2010, n 219.

Linearità e verifica di recupero sull'intero campo di applicazione

Per la verifica di linearità e recupero sull'intero campo di applicazione sono stati realizzati due serie di materiali di prova:

serie 1) (in acqua) 7 campioni d'acqua sotterranea sono stati fortificati ognuno con quantità comprese tra 1 e 50 ng di ciascun IPA e 50 ng di surrogati deuterati; tali materiali sono stati sottoposti ad estrazione e purificazione;

serie 2) (in solvente) 7 aliquote di esano+acetone (1+1) del volume di circa 1 mL con le stesse quantità di IPA e di surrogati deuterati della serie 1. Gli estratti della *serie 1* e le aliquote della *serie 2* sono stati addizionati di standard interni ed analizzati in condizioni di ripetibilità stretta.

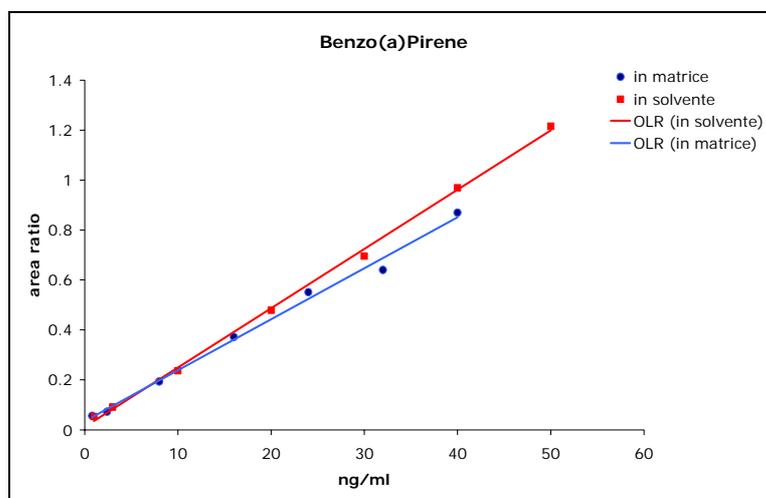
Per ciascun analita viene considerato il grafico tra l'area-ratio analita/SI e la concentrazione attesa nella soluzione predisposta per l'analisi strumentale. La retta di regressione (ORL) evidenzia per ciascun analita di Tab. 2 nella *serie 1* un coefficiente di correlazione (R^2) > di 0,99.

La Fig. 2 riporta, come esempio, i grafici costruiti per il benzo(a)pirene ed il naftalene.

Nel caso generale, il rapporto tra i coefficienti angolari b_w della serie 1 e b_s della serie 2 rappresenta il recupero di ciascun analita sul campo di applicazione della procedura di prova.

Il rapporto b_w/b_s assume valori unitari quando i valori dei due coefficienti sono uguali tra loro, ovvero quando è verificata l'ipotesi di parallelismo, valutata con il test-t (Soliani, 2008).

La Tab. 4 riporta la probabilità della condizione di parallelismo (valida per $p>0,2$) a cui corrisponde la non distinguibilità dei coefficienti angolari.



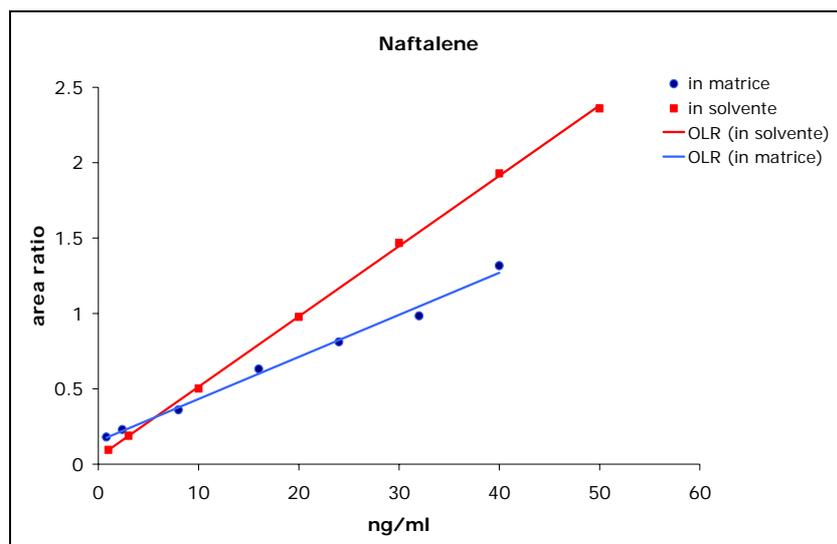


Fig. 2 - Grafico sperimentale (area ratio vs concentrazione attesa nella soluzione per l'analisi GC) della serie 1 (in acqua) e della serie 2 (in solvente) per benzo(a)pirene e naftalene.

Tab. 4 - Coefficienti angolari delle rette di regressione (area ratio vs conc.attese) b_w della serie 1 (in matrice) e b_s della serie 2 (in solvente). Recupero % calcolato come rapporto b_w/b_s ; stima della sua significatività (es: errore standard della differenza; t-calcolato; p: probabilità di $b_w=b_s$).

Composti	b_w	b_s	b_w/b_s (%)	es	t	p
Naftalene	0,028	0,047	59,8	0,0140	-1,34	0,210
Acenaftilene	0,028	0,041	69,4	0,0126	-0,99	0,347
Acenaftene	0,017	0,021	80,9	0,0068	-0,59	0,566
Fluorene	0,023	0,027	85,7	0,0086	-0,44	0,668
Fenantrene	0,021	0,023	93,5	0,0078	-0,9	0,854
Antracene	0,019	0,017	108,3	0,0063	0,23	0,825
Fluorantene	0,020	0,025	82,5	0,0080	-0,54	0,601
Pirene	0,022	0,025	85,3	0,0084	-0,45	0,664
Benzo(a)antracene	0,019	0,018	105,6	0,0064	0,16	0,879
Crisene	0,018	0,021	84,5	0,0070	-0,48	0,645
Benzo(b)fluorantene	0,022	0,027	81,8	0,0087	-0,57	0,584
Benzo(k)fluorantene	0,025	0,030	84,2	0,0098	-0,48	0,639
Benzo(e)pirene	0,023	0,031	72,2	0,0097	-0,90	0,392
Benzo(a)pirene	0,022	0,024	89,8	0,0078	-0,32	0,759
Perilene	0,021	0,024	87,8	0,0078	-0,37	0,716
Indeno(1,2,3,cd)pirene	0,022	0,023	97,4	0,0080	-0,08	0,941
Dibenzo(a,h)antracene	0,023	0,026	87,1	0,0086	-0,39	0,704
Benzo(g,h,i)perilene	0,025	0,027	92,5	0,0092	-0,22	0,829

Esattezza

L'esattezza è stata verificata con la partecipazione a studi interlaboratorio di competenza organizzati da UNICHIM e Quality Consult.

Incetezza di misura

Gli scarti tipo di ripetibilità registrati al livello di 50 ng/l (Tab. 2), espressi relativamente alla concentrazione, sono risultati pari al 3-4 % delle quantità misurate.

Tali valori sono inferiori ai valori di "Repeatability CV %" riportati nella "Table 4" della UNI 17993 (2005). I valori di "Riproducibility CV %" riportati nella stessa tabella possono costituire, quindi, una stima di incetezza tipo (u) ISO/TS21748 (2004).

Tali valori percentuali presentano una media tra i 15 analiti considerati nella Norma UNI 17993(2005) pari al 19,5 % (min. 9,09 –Fluorantene-; max 29,33 – Naftalene-) molto prossima alla stima empirica di Horwitz-Thomson, pari al 22% (Thompson, 2000). Attualmente il laboratorio esprime l'incetezza di misura estesa con un valore pari al 44% delle quantità misurate (k=2) per concentrazioni stimate comprese tra il LOQ e 50 ng/L.

Analisi di campioni reali

Il laboratorio utilizza la procedura nell'analisi di acque sotterranee, di acquedotto e, soprattutto, superficiali.

I tracciati cromatografici estratti sui rapporti massa/carica corrispondenti agli ioni molecolari evidenziano buona selettività rispetto alla presenza di interferenti coestratti (Fig. 3).

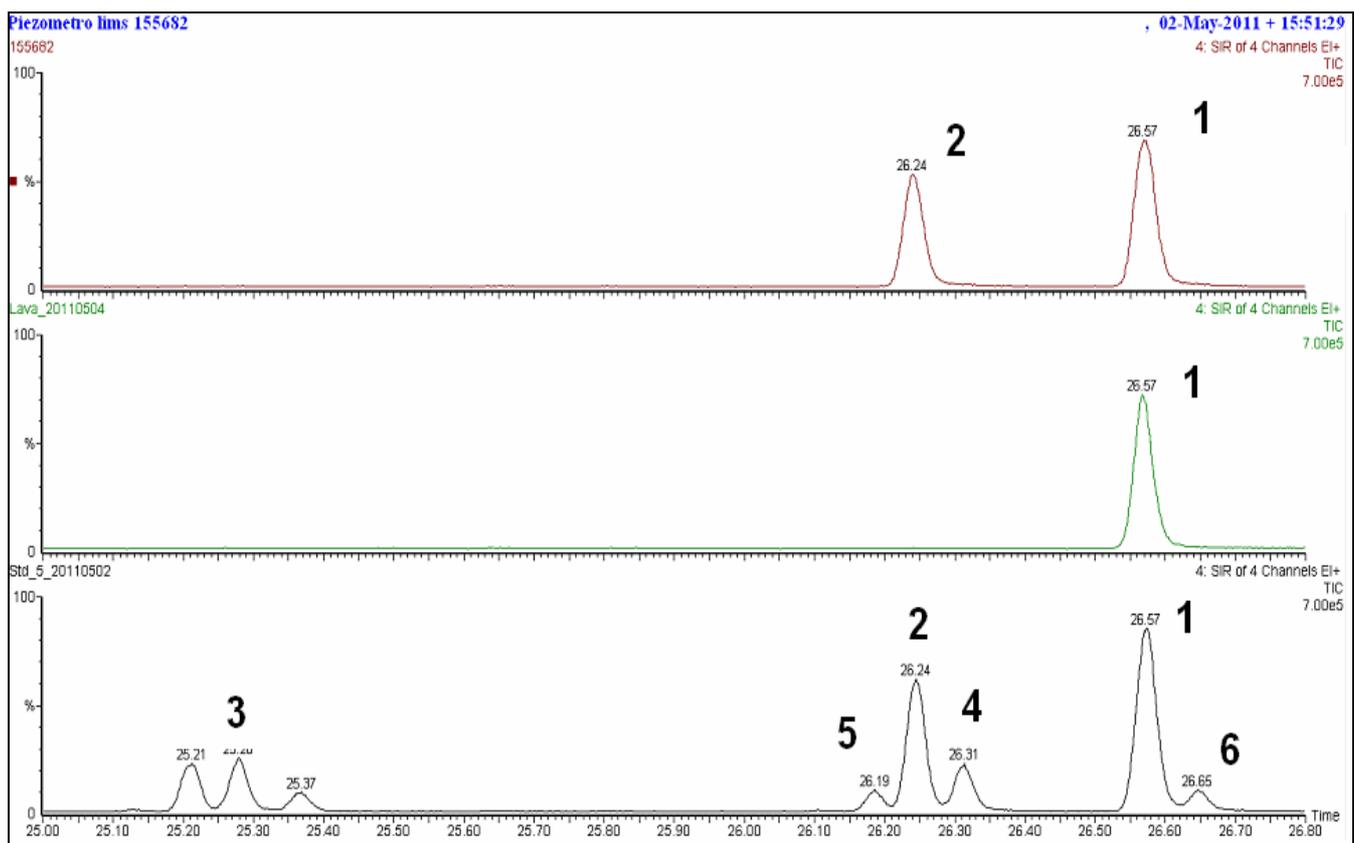


Fig. 3 - Cromatogrammi rispettivamente (dall'alto) di campione di acqua sotterranea (piezometro), bianco di laboratorio, standard di taratura a concentrazione equivalente a 5 ng/L. Cromatogrammi somma di rapporti massa/carica (252, 126, 264, 132). (1): SI (perilene-d12); (2): surrogato benzo(a)pirene-d12 (non presente nel bianco); (3): isomeri del benzofluorantene; (4): benzo(a)pirene; (5): benzo(e)pirene; (6): perilene.

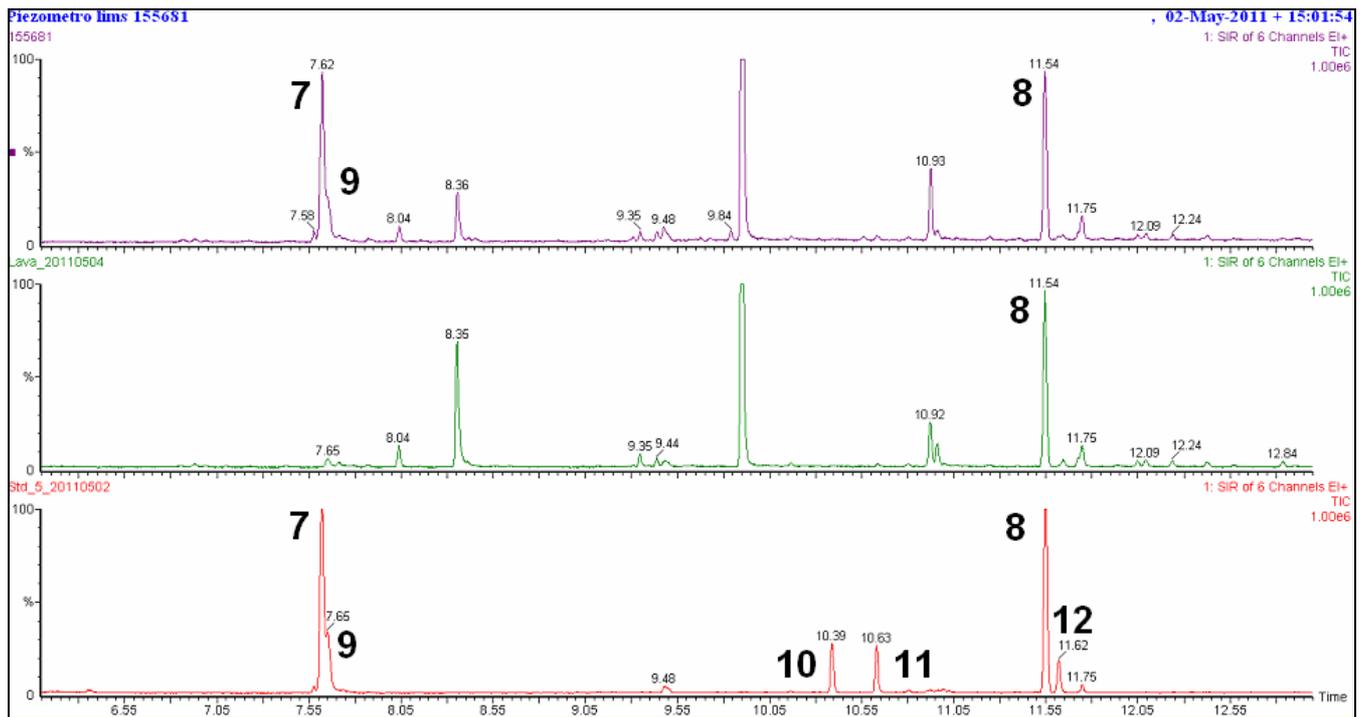


Fig. 4 - Cromatogrammi rispettivamente (dall'alto) di campione di acqua sotterranea (piezometro), bianco di laboratorio, standard di taratura a concentrazione equivalente a 5 ng/L. Cromatogrammi somma di rapporti massa/carica (136, 128,152,154,176,166). (8): SI fluorene-d10; (7): surrogato naftalene-d8 (non presente nel bianco); (9): naftalene; (10): acenaftilene; (11): acenaftene; (12): fluorene.

CONCLUSIONI

La metodologia proposta è in grado di affrontare correttamente molti dei problemi tipici dell'analisi di IPA in matrici acquose che portano a non completo recupero (adsorbimenti su superfici e solidi sospesi, volatilizzazione degli IPA leggeri nelle fasi di concentrazione degli estratti).

Tempi di estrazione e purificazione ridotti, utilizzo di solventi dotati di bassa volatilità e tossicità e limitata manipolazione del campione costituiscono i presupposti per una buona ripetibilità delle misure.

Il buon rendimento analitico giustifica l'utilizzo di tarature strumentali effettuate direttamente con soluzioni non soggette al processo di estrazione-purificazione analitica.

L'utilizzo di omologhi deuterati può consentire uno stringente sistema di controllo statistico di qualità che, potenzialmente, può spingersi fino al monitoraggio dei dati di recupero dei surrogati introdotti all'inizio della fase di estrazione su tutti i materiali analizzati. Dati i livelli di presenza rilevati sui materiali di prova analizzati è rilevante un costante controllo di bianchi inserito in ciascuna sequenza analitica.

Il protocollo proposto presenta ulteriori possibilità di applicazione e sviluppo. In particolare l'utilizzo di sistemi di introduzione del campione tipo "large volume", risolti i problemi segnalati di bianco-solvente, può portare il limite di quantificazione dei composti oggetto di indagine al livello di qualche decimo di ng/L rispondendo in tal modo per tutti gli analiti ai requisiti che i decreti 8 novembre 2010, n. 20 e 10 dicembre 2010, n. 219 prevedono per il monitoraggio chimico dello stato di qualità delle acque superficiali.

BIBLIOGRAFIA

APAT/IRSA-CNR (2003): "Metodi analitici per le acque" - Manuali e Linee Guida n. 29/2003, 3 volumi, 1153 pp, metodo 5080 Idrocarburi policiclici aromatici.

CHRISTIE W. W. (1989): "Silver ion chromatography using solid-phase extraction columns packed with bonded-sulfonic acid phase", *J. Lipid Res.*, **30**, 1471-1473.

Decreto 8 novembre 2010, n. 260: "Regolamento recante "Criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali, per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152, recante Norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del medesimo decreto legislativo".

Decreto Legislativo 10 dicembre 2010, n 219: "Attuazione della direttiva 2008/105/CE relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE, nonché modifica della direttiva 2000/60/CE e recepimento della direttiva 2009/90/CE che stabilisce, conformemente alla direttiva 2000/60/CE, specifiche tecniche per l'analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque".

ISO 22959:2009: "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line donor-acceptor complex chromatography and HPLC with fluorescence detection", 22 pp.

ISO/TS 21748:2004(E): "Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation".

ISS (2007): "Metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano ai sensi del DL.vo 31/2001. Metodi chimici", Rapporti ISTISAN 07/31, 328 pp, ISS.CAB.039.rev00, Benzo(a)pirene e idrocarburi policiclici aromatici: metodo per gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa e per gascromatografia con rivelazione a ionizzazione di fiamma.

MAO D., VAN DE WEGHE H., DIELS L., DE BRUCKER N., LOOKMAN R., VANERMEN G. (2008): "High-performance liquid chromatography fractionation using a silver-modified column followed by two-dimensional comprehensive gas chromatography for detailed group-type characterization of oils and oil pollution", *J. Chromatogr. A*, **1179**, 33-40.

NIKOLOVA-DAMYANOVA B. (1992) "Silver ion chromatography and lipids". *Advances in Lipid Methodology – One*, (Ed. W.W. Christie, Oily Press, Ayr) pp. 181-237.

PYELL U., SCHOHER S., STORK G. (1997): "Ligand-exchange chromatographic separation of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles on a chelating silica gel loaded with palladium (II) or silver(I) cations", *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359**; 538-541.

Raccomandazione della Commissione del 4 febbraio 2005 "su ulteriori ricerche da realizzare relativamente al tenore di idrocarburi policiclici aromatici in taluni prodotti alimentari" (2005/108/CE).

SOLIANI L. (2008): "STATISTICA APPLICATA", pag. 632 e seguenti, UNI.NOVA (Parma).

THOMPSON M. (2000): "Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing", *Analyst*, **125**, 385-386.

UNI EN ISO 17993:2005: "Qualità dell'acqua - Determinazione di 15 idrocarburi aromatici policiclici (IPA) in acqua mediante cromatografia ad alta risoluzione (HPLC) con rivelazione a fluorescenza, dopo estrazione liquido/liquido".

WINDAL I, BOXUS L., HANOT V. (2008): "Validation of the analysis of the 15+1 European-priority polycyclic aromatic hydrocarbons by donor-acceptor complex chromatography and high-performance liquid chromatography-ultraviolet/fluorescence detection", *J. Chromatogr. A*, **1212**; 16-22.

EFFETTO DEL CARBONIO INORGANICO DISCIOLTO SULLA DETERMINAZIONE DI ARSENICO E CROMO IN ACQUE MINERALI E NATURALI MEDIANTE ICP-MS

a cura di Pettine M., Casentini B., Mastroianni D., Capri S.

CNR-IRSA, Area Ricerca Roma 1 - Montelibretti, Monterotondo (RM)

RIASSUNTO

In questo contributo vengono segnalati gli effetti della presenza di carbonio inorganico disciolto (DIC) sulla determinazione di arsenico e cromo in acque minerali e naturali mediante spettrometria al plasma accoppiata alla spettrometria di massa (ICP-MS). La presenza di DIC comporta un incremento del segnale con conseguente sovrastima del contenuto di As in campioni acidificati (HNO_3 , 1%, v/v), analizzati entro 1-2 h dall'acidificazione, causata da interferenze non di tipo spettrale, mentre la sovrastima nella determinazione del cromo è dovuta alla presenza della specie $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ che interferisce con $^{52}\text{Cr}^+$. L'incremento del flusso di elio nella cella di collisione può risolvere il problema determinando, tuttavia, una diminuzione di sensibilità. Gli effetti osservati in acque minerali ad elevato contenuto di CO_2 e soluzioni contenenti NaHCO_3 preparate in laboratorio suggeriscono che livelli di DIC di 5-10 mM possono influenzare la determinazione di As e Cr in acque termali, sotterranee e superficiali.

INTRODUZIONE

La spettrometria al plasma accoppiata alla spettrometria di massa (ICP-MS) è una tecnica molto indicata per analisi multielementari di metalli e/o elementi in tracce. Da alcuni anni questa tecnica si è diffusa nei laboratori di controllo ambientale e metodi validati da enti di normazione internazionali sono ormai ampiamente disponibili (ISO, 2005; EPA, 2007; APHA, 2012).

Tuttavia, le potenzialità e i vantaggi di questa tecnica analitica possono essere ridotti dalla presenza di interferenze spettrali o dovute alla matrice analizzata (non spettroscopiche) (Evans & Giglio, 1993; Praphairaksit & Houk, 2000; Thomas, 2002; Beauchemin, 2006).

La presenza di carbonio nel plasma può influenzare le misure ICP-MS a causa di interferenze spettrali o della matrice. Il carbonio può dar luogo a specie molecolari interferenti i cui effetti possono essere minimizzati negli strumenti dotati di cella di collisione o di reazione dinamica.

Le interferenze prodotte dalla presenza di carbonio nella matrice analizzata consistono in un incremento del segnale attribuibile alle seguenti cause:

- reazione di trasferimento di carica dalle specie C^+ agli atomi dell'analita;
- miglioramento del processo di nebulizzazione;
- spostamento della zona di massima densità ionica nel plasma.

Il meccanismo di tipo a) caratterizza elementi difficili da ionizzare come As e Se, i cui potenziali di ionizzazione (9,82 e 9,75 eV, rispettivamente) sono più bassi di quello del C (11,36 eV) ((Allain et al., 1991; Niu & Houk, 1996; Al-Ammar et al., 1999; Dressler et al., 1999; Machat et al., 2002; Park et al., 2002; Hu et al., 2004; Kralj & Veber, 2003; Kovačević & Goessler, 2005; Yanes & Miller-Ihli, 2005).

La ionizzazione di As e Se è dell'ordine del 52% e 33%, rispettivamente, e può essere incrementata in modo significativo, nelle condizioni tipiche di analisi ICP-MS (Larsen & Stürup, 1999), dalla presenza di carbonio sotto varie forme, in accordo con il seguente meccanismo di ionizzazione



Elementi con energia di ionizzazione molto più bassa di quella del carbonio non mostrano un effetto apprezzabile attribuibile alla reazione (1) poiché l'efficienza di ionizzazione è già prossima al 100%. Tuttavia Yanes & Miller-Ihli (2005) hanno trovato un incremento del segnale in presenza di metanolo anche con elementi caratterizzati da un potenziale di ionizzazione inferiore a 9 eV, come Co (7,88 eV), Mg (7,65 eV), Rh (7,46 eV) e Pb (7,42 eV), attribuendone l'effetto a modifiche del processo di nebulizzazione (meccanismo b). Hu et al. (2004) hanno osservato una diminuzione del fattore di incremento del segnale all'aumentare della massa dell'analita ed hanno attribuito questo effetto allo spostamento della zona di massima densità ionica nel plasma, sottolineando l'importanza del meccanismo di tipo c) nella misura di elementi pesanti come Hg e Sb.

I dati di letteratura evidenziano come i tre meccanismi sopra riportati possano contribuire all'incremento del segnale indotto dalla presenza di C in misura variabile a seconda dell'elemento considerato e delle condizioni operative applicate, rendendo le misure in ICP-MS estremamente delicate. Il problema si pone con riferimento alle acque potabili soprattutto per quegli elementi (As in particolare) soggetti dalle normative vigenti al rispetto di limiti il cui superamento ne determina l'inidoneità.

RISULTATI

La sperimentazione condotta nei nostri laboratori su acque minerali ricche in CO₂ mediante l'impiego di due tecniche strumentali indipendenti (spettrometria al plasma accoppiata alla spettrometria di massa con sistema di reazione ad ottupolo, ORS-ICP-MS e spettrometria di assorbimento atomico con sistema flow-injection degli idruri, FI-HG-ETAAS per As, ORS-ICP-MS e ETAAS per Cr) ha messo in evidenza che l'analisi di As e Cr in matrici con un contenuto elevato di DIC può essere affetta da errori significativi se non vengono adottate alcune cautele dopo l'acidificazione del campione con HNO₃ (Pettine et al., 2007).

In Tab. 1 si riportano, a titolo di esempio, i dati relativi al contenuto di As in 12 acque minerali disponibili sul mercato italiano. Le misure sono state effettuate impiegando le due tecniche strumentali citate in precedenza.

Tab. 1 - Determinazione di As in 12 acque minerali mediante ORS-ICP-MS e FI-HG-ETAAS

Campione	DIC (mM)	As	
		ORS-ICP-MS (nM)	FI-HG-ETAAS (nM)
1	1,01	103,4 (4,8)	104,1 (3,7)
1b*		229,6 (5,6)	104,1 (2,9)
2	7,7	8,0 (12,7)	10,7 (7,8)
3*	16,4	260,3 (6,4)	136,1 (3,8)
4*	59,9	29,4 (8,9)	20,0 (6,7)
5*	76,9	125,5 (6,4)	88,1 (3,0)
6	3,2	5,3 (12,9)	4,0 (11,6)
7*	58,0	113,4 (5,8)	74,7 (3,8)
8	35,9	2,7 (13,2)	2,7(9,7)
9*		40,0 (6,8)	22,7 (56,9)
10	35,3	6,7 (11,8)	5,3 (11,7)
11	39,4	2,7 (12,6)	2,7 (10,8)

Tra parentesi in coefficiente di variazione (%). Il contenuto di DIC (mM) è dato dalla somma di CO₂ e HCO₃⁻ riportati sull'etichetta della bottiglia.

I campioni contrassegnati dall'asterisco si riferiscono ad acque minerali ricche di CO₂ (effervescenti naturali o addizionate con CO₂).

I campioni 1b* e 9* sono acque ricche di CO₂ il cui valore non era riportato sull'etichetta.

Come si può osservare, l'accordo tra le misure ottenute con le due tecniche analitiche risulta soddisfacente per alcuni campioni ma non per le acque ricche di CO₂.

Si può notare come i campioni 1b e 3 non soddisfino i requisiti imposti dalla normativa sulle acque minerali naturali e le acque di sorgente (2003/40) sulla base dell'analisi mediante ORS-ICP-MS, mentre risultano entro il limite secondo FI-HG-ETAAS, anche se il campione 3 è di poco superiore al limite massimo consentito (133,3 nM).

Si è anche potuto verificare che, in accordo con quanto segnalato da Larsen & Stürup (1994), nell'analisi in ORS-ICP-MS l'incremento del segnale è simile per le due principali forme redox del metallo, As(III) ed As(V). In Tab. 2 si riporta l'incremento del segnale in soluzioni preparate in laboratorio a concentrazioni crescenti di NaHCO₃, contenenti sia As (III) che As (V) prima e dopo un trattamento di stripping della CO₂.

Tab. 2 - Incremento del segnale per As(III) ed As (V) a differenti concentrazioni con e senza stripping di CO₂

As (nM)	Incremento				
	NaHCO ₃ (mM)			* dopo stripping CO ₂	
	5,95	11,90	11,90	As (III)	As (V)
66,7	1,28	1,41	1,36	1,01	1,00
133,4	1,23	1,37	1,41	0,95	1,04
266,9	1,23	1,37	1,38	1,01	0,97
667,4	1,25	1,41	1,41	1,00	0,99
Media	1,24	1,39	1,39	0,99	0,99
Std dev	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03

* Prove effettuate su soluzioni di NaHCO₃ 11,90 mM

Le due forme redox di As presentano un incremento medio del segnale pari a $1,39 \pm 0,02$ in soluzioni di NaHCO₃ 11,90 mM. Dopo rimozione della CO₂ dai campioni acidificati mediante stripping con N₂ (20 min per 50 mL di campione acidificato) non si è riscontrato alcun incremento del segnale (valore medio $0,99 \pm 0,03$). La semplice acidificazione del campione non risolve il problema poiché si è riscontrato un significativo incremento del segnale su un campione di acqua minerale ad elevato contenuto di CO₂ anche dopo 20 ore dall'acidificazione dello stesso. Per ottenere una determinazione accurata e riproducibile di As, è necessario procedere alla rimozione mediante stripping della CO₂ dal campione acidificato.

CONCLUSIONI

I risultati qui presentati mostrano che l'analisi di As in acque naturali mediante ORS-ICP-MS può essere soggetta ad interferenze di matrice per la presenza di carbonio inorganico disciolto.

Gli errori relativi possono essere molto rilevanti (>100%) in acque minerali effervescenti naturali o addizionate con CO₂. Prove di laboratorio con soluzioni sintetiche di NaHCO₃ (5,95 e 11,90 mM) hanno evidenziato errori relativi dell'ordine di 20-40% nella determinazione di As. Errori riscontrati anche nel caso in cui i campioni acidificati (1% HNO₃, v/v) venivano analizzati entro circa 2 ore dall'acidificazione, suggerendo che il rilascio spontaneo di CO₂, a seguito dell'acidificazione, è un processo lento. In soluzioni sintetiche anche altri elementi difficili da ionizzare, tra cui Se ed Hg, sono risultati essere influenzati dal DIC mentre in acque minerali le loro concentrazioni quasi trascurabili non hanno consentito di evidenziare tale effetto.

Interferenze di tipo spettrale sono state registrate nell'analisi di ⁵²Cr a causa della presenza della specie ⁴⁰Ar¹²C⁺. Mentre sussiste una piena consapevolezza delle criticità analitiche connesse alla determinazione di elementi mediante ICP-MS in presenza di carbonio organico, al punto che l'incremento del segnale è stato in questo caso utilizzato per aumentare la sensibilità della procedura analitica, un'attenzione minore è stata data al ruolo del carbonio inorganico disciolto. Gli effetti del DIC investigati in questo studio non sono una prerogativa delle acque minerali o termali, ma possono riguardare anche le acque superficiali e sotterranee, per cui si richiede agli operatori che impiegano l'ICP-MS di prestare attenzione alla possibile interferenza del carbonio inorganico presente. La rimozione della CO₂ da campioni acidificati mediante stripping sotto leggera insufflazione di azoto consente di limitare gli errori analitici e di ottenere misure accurate e riproducibili, in particolare nel caso di determinazioni di As e Cr.

BIBLIOGRAFIA

AL-AMMAR A.S., REITZNEROVÁ E., BARNES R.M. (1999). *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 1463.

ALLAIN P., JAUNAUULT L., MAURAS Y., MERMET J.M., DELAPORTE T. (1991). *Anal. Chem.*, **63**, 1497.

APHA, AWWA, WEF (2012): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XXII Ed., (APHA, Washington).

BEAUCHEMIN D. (2006). *Anal. Chem.*, **76**, 4111.

EN ISO 17294-2:2004. *Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*. Part 2: Determination of 62 elements.

EVANS E.H., GIGLIO J.J. (1993). *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 1.

HU Z., HU S., GAO S., LIU Y., LIN S. (2004). *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 1463.

KOVAČEVIČ M., GOESSLLER W. (2005). *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**, 1357.

KRALJ P., VEBER M. (2003). *Acta Chim. Slov.*, **50**, 633.

LARSEN E.H., STÜRUP S. (1994). *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1099.

MACHAT J., OTRUBA V., KANICKY V. (2002). *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1096.

NIU H., HOUK R.S. (1996). *Spectrochim. Acta, Part B*, **51**, 779.

PARK K.-S., KIM S.-T., KIM Y.-M., KIM Y., LEE W. (2002). *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23** (10), 1389.

PETTINE M., CASENTINI B., MASTROIANNI D., CAPRI S. (2007): "Dissolved inorganic carbon effect in the determination of arsenic and chromium in mineral waters by inductively coupled plasma-mass spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **599**, 191-198.

PRAPHAIRAKSIT N., HOUK R.S. (2000). *Anal. Chem.*, **72**, 2356.

THOMAS R. (2002). *Spectroscopy*, **17**, 24.

U.S. Environmental Protection Agency (2007): Method 6020A: "Inductively coupled plasma-mass spectrometry", www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6020a.pdf.

YANES E.G., MILLER-IHLI N.J. (2005). *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**, 555.

LA GESTIONE DI ACQUE SOTTERRANEE CON ELEVATE CONCENTRAZIONI DI ARSENICO ED EFFETTI SUGLI USI IDROPOTABILE ED AGRICOLO

a cura di Casentini B., Pettine M.

CNR-IRSA, Area Ricerca Roma 1 - Montelibretti, Monterotondo (RM)

La presenza di arsenico di origine naturale nelle acque sotterranee usate come risorsa idropotabile ha generato una contaminazione di rilevanti proporzioni a livello mondiale. Se si considerano i numeri della popolazione esposta, la contaminazione maggiore, con più di 50 milioni di persone interessate, è senza dubbio nella regione che si estende dal Pakistan attraverso tutte le regioni meridionali dell'Asia a sud della catena Himalaiana e comprendente tutta l'Indocina fino a Taiwan. L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha descritto la situazione del Bangladesh come "il più grande avvelenamento di massa della storia" (Smith et al., 2000). Si è stimato che tra il 1998 e 1999, circa 27 milioni di persone hanno consumato acqua potabile con As superiore al limite nazionale di 50 µg/L. In Nord America, gli Stati Uniti sono il paese più colpito, ma il livello di esposizione è notevolmente inferiore ai numeri del Sud-Est asiatico. In Sud America le due aree più interessate alla presenza dell'As sono la pianura della Pampa in Argentina e la pianura del Chaco in Chile. In queste regioni notevole è l'incidenza di patologie strettamente legate alla presenza di As (*arsenicosis*) (Smedley et al., 2002). In Europa, la popolazione maggiormente coinvolta risiede nel bacino Pannonico (Ungheria, Romania, Slovacchia, Croazia e Serbia) dove si è calcolato che il 25% della popolazione è stato esposto a rischio As in Ungheria, Romania e Slovacchia (Hough et al., 2010). In Africa e Australasia pochi casi di contaminazione da As sono riportati ed effetti sulla salute non sono stati riscontrati (Ravenscroft et al., 2009).

Non sono molti i materiali naturali che contengono quantità significative di As e che possono essere responsabili di concentrazioni elevate nelle acque sotterranee: scisti neri o ricche di carbonio organico, sedimenti alluvionali dell'Olocene a bassa conducibilità idraulica, miniere o zone ad alta mineralizzazione (in molti casi in corrispondenza di giacimenti d'oro), sorgenti termali e fenomeni di vulcanismo (Nordstrom, 2002).

I processi che maggiormente controllano il rilascio di As negli acquiferi sono la dissoluzione riduttiva, il desorbimento alcalino, l'ossidazione di solfuri e la mobilizzazione indotta da rocce parentali in presenza di acque geotermali (Ravenscroft et al., 2009). Una descrizione dettagliata di ciascun processo è riportata in Tab. 1.

La concentrazione di fondo dell'As in molte acque sotterranee è di media inferiore, spesso in modo considerevole, al limite fissato in molte nazioni per l'uso idropotabile (10 µg/L). Comunque è da notare che i valori riportati in letteratura per le acque sotterranee variano di circa 4 ordini di grandezza, andando da <0,5 a 5000 µg/L, a testimonianza che alti tenori di As negli acquiferi sono un fenomeno regionale localizzato.

L'arsenico è generalmente presente in forma inorganica come ossianione trivalente *arsenito* [As(III)] o pentavalente *arseniato* [As(V)]. Forme organiche dell'As possono essere prodotte in acque superficiali in seguito a processi biotici, mentre in acque sotterranee la presenza di queste forme è trascurabile. La speciazione dell'As in soluzione non segue direttamente le previsioni basate sulla termodinamica, quello che si può dire, in generale, è che la presenza di As(III) in un ambiente è legata all'instaurarsi di condizioni riducenti nel sistema (Smedley & Kinniburgh, 2002). È la cinetica delle reazioni redox biotico/abiotiche che ne determina la speciazione e generalmente questa è governata dal potenziale imposto dalla presenza di altre coppie redox relative agli elementi maggiori (O, C, N, S e Fe). In molti ambienti naturali spesso il rapporto As(III)/As(V) è controllato da processi biologici come nel caso di sistemi geotermali in cui l'As è originariamente presente quasi totalmente come As(III) ma durante la risalita delle acque calde ed il mescolamento con acque ossiche più superficiali avviene l'ossidazione aerobica biotica ad As(V). Nelle sorgenti geotermali di Hot Creek (USA) è stato calcolato un tempo di dimezzamento di circa 20 min per l'ossidazione da As(III) ad As(V) (Wilkie & Hering, 1998; Langner et al., 2001). Questo spiega perché l'As trovato in sistemi direttamente connessi a sacche geotermali è in prevalenza presente come As(III) mentre nei sistemi in cui si ha un mescolamento di diversi contributi, tra cui quello geotermale, è presente come As(V) (Smedley et al., 2002; Aiuppa et al., 2003; Katsoyiannis et al., 2007). Nelle regioni aride e semiaride, dove fonti alternative di risorse idropotabili sono difficili da reperire, sia ai fini potabili che irrigui, la presenza di acquiferi contaminati da arsenico presenta notevoli problemi di tipo gestionale per le amministrazioni locali. Vengono di seguito illustrati due casi di studio esemplificativi, riguardanti due regioni geotermali situate nel bacino del Mediterraneo (Italia e Grecia).

Tab. 1 - Sommario dei processi di mobilizzazione dell'arsenico (Ravenscroft et al., 2009)

Processo / Origine	Descrizione	Condizioni	Caratteristiche geochemiche acque sotterranee
Dissoluzione Riduttiva	Genera acque vicine alla neutralità. La riduzione è governata dal decadimento della sostanza organica. As è adsorbito su ossidi di Fe, Mn ed Al ed a volte su argille. As è rilasciato come As(III) quando la fase adsorbente diventa instabile e si dissolve. Generalmente le fasi che controllano sono ossidi di Fe ma ci possono essere fasi adsorbenti miste.	Anaerobiche, acque fortemente riducenti a seguito della digestione della materia organica As adsorbito su ossidrossidi amorfi o cristallini	Ossigeno Disciolto (DO), NO _x , SO ₄ molto bassi HCO ₃ , DOC, Fe ed a volte Mn elevati Eh negativo Presenza di metano pH neutro
Desorbimento Alcalino	Genera acque ossiche-alcaline. As(V), forma stabile in condizioni ossidanti, viene desorbita dagli ossidi di Fe, Mn ed Al a pH>8. Il pH di rilascio dell'As varia in base alle caratteristiche dell'ossido su cui è adsorbito e delle caratteristiche dell'acqua (PO ₄ , Ca, Si e DOC). Gli ossidi rimangono fasi solide stabili.	Aerobiche, acque ossiche o debolmente riducenti As adsorbito su ossidrossidi amorfi o cristallini Basso contenuto sostanza organica	pH ≥ 8 Ossigeno Disciolto (DO) medio, NO _x e SO ₄ da bassi ad alti HCO ₃ alto Basso Fe, possibile presenza Mn Na > Ca F elevato, possibile presenza di V e Mo
Ossidazione Solfuri	Genera acque solfatate-acide. Ossidazione di solfuri quali arsenopiriti, pirite e pirrotite che avviene in condizioni ossidanti. Ha bisogno di acqua, notevoli quantità di ossigeno e genera ambienti fortemente acidi. Il processo avviene vicino al livello freatico e generalmente in una zona localizzata. Avviene principalmente nelle miniere o nelle zone ad alta mineralizzazione.	Aerobiche, acque ossiche Livello di falda variabile	SO ₄ elevato pH < 7
Attività Geotermale	Acque geotermali sono formate dalla estrazione di elementi ad alte temperature da silicati presenti in aree di recente vulcanismo o dove avviene una circolazione profonda e rapida delle acque sotterranee	Sorgente di calore Rocce parentali contenenti arsenico	pH neutro T elevate Correlazione positiva con Cl

Presenza di As in acquiferi geotermali situati nel Centro Italia: problemi connessi alla distribuzione di acque ad uso potabile

Nell'Italia centrale, la Provincia Magmatica Romana è caratterizzata da una presenza rilevante di As nelle acque sotterranee. Ciò ha determinato, specialmente in alcuni comuni della provincia di Roma e Viterbo, una esposizione della popolazione al contaminante a seguito del consumo di acqua potabile.

In questa regione vulcanica c'è una diffusa circolazione di fluidi idrotermali come evidenziato dalla presenza di campi geotermali (Dall'Aglio et al., 2001). Angelone et al. (2009) riportano concentrazioni di 176-371 $\mu\text{g As/L}$ nelle acque termali e 1,6-195 $\mu\text{g/L}$ nelle acque fredde vicino al lago di Vico. In questo sistema il livello di As nelle acque sotterranee è strettamente correlato ai processi idrotermali. Quando l'acquifero vulcanico superficiale è soggetto alla risalita di fluidi termali profondi, si possono riscontrare concentrazioni di As piuttosto elevate (20–100 $\mu\text{g/L}$), soprattutto in prossimità delle aree con strutture vulcano-tettoniche più recenti. In un'area circostante, Vivona et al. (2007) hanno studiato la variazione dell'As in un transetto che attraversa gli acquiferi vulcanici fino a quelli sedimentari. La presenza di As correla positivamente con le concentrazioni di V e F (elementi tipici degli acquiferi vulcanici) ed inversamente con la concentrazione di Ca, suggerendo, sulla base delle sole previsioni termodinamiche, una possibile precipitazione di apatite con inclusioni di F e As all'interno dell'acquifero sedimentario. Nel Lazio, i meccanismi che hanno determinato un arricchimento di As nelle acque sotterranee ad oggi non sono pienamente chiariti. Tra i possibili meccanismi è stato ipotizzato anche un rilascio dalle rocce vulcaniche a seguito di reazioni di complessazione del Fe stimulate da attività biotiche o scambio anionico in presenza di altri anioni e T elevate (Casentini et al., 2010; Casentini & Pettine, 2010). Esperimenti di rilascio sono stati condotti in laboratorio utilizzando rocce vulcaniche prelevate nei pressi del lago di Vico, quali lava, peperino, tufo rosso a scorie nere (Ignimbrite C) e deposito di ricaduta, con un relativo basso contenuto di As pari a 10-17 mg/kg. Queste rocce sono state sottoposte all'azione di diversi anioni inorganici (F^- , HCO_3^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, Cl^- , I^-) per promuovere processi di scambio ionico e alla presenza di un complessante prodotto da batteri, la desferroxamina-B (Boukhalfa & Crumbliss, 2002; Kraemer, 2004), un sideroforo capace di complessare preferenzialmente il Fe presente come ossidi su questi materiali solidi ed indurre un rilascio secondario dell'As ivi adsorbito.

Floruri, bicarbonati e DFO-B sono risultati efficaci nel mobilizzare in modo significativo l'As presente nelle rocce, arrivando ad un rilascio in alcuni casi pari al 10% del contenuto iniziale della fase solida. La Direttiva Europea 98/83/EC, recepita in Italia con il D. Lgs. 31/2001, impone un limite massimo di 10 $\mu\text{g As/L}$ nelle acque distribuite a fini idropotabili. In alcune aree della provincia di Roma e Viterbo il superamento di questo limite dovuto alla diffusa presenza di As negli acquiferi (vedi Fig. 1) unito alla mancanza, ad oggi, di risorse idropotabili alternative rende problematica la distribuzione di acqua in diversi comuni. Il livello di fondo naturale calcolato per l'acquifero vulcanico risulta essere di 33,5 $\mu\text{g/L}$, 3 volte superiore al limite imposto per legge (Preziosi et al., 2010). Date le difficoltà gestionali che questo problema comporta per le amministrazioni locali, dal 2001 l'Unione Europea ha concesso 2 successive deroghe a una serie di comuni italiani consentendo il provvisorio innalzamento del limite a 50 $\mu\text{g/L}$. Tali deroghe, valide per un periodo di tempo limitato, dovevano servire, secondo le intenzioni della UE, a permettere agli enti locali di provvedere all'installazione di impianti di trattamento o a reperire fonti di approvvigionamento non contaminate. Purtroppo non molto è stato fatto dalle amministrazioni locali e dai gestori del servizio idrico in questi 10 anni e un'ulteriore richiesta di proroga nel 2010 è stata solo parzialmente soddisfatta. Infatti, con la decisione del 28/10/2010, l'Unione Europea ha concesso la deroga fino a 20 $\mu\text{g/L}$ (esclusi neonati e bambini fino a tre anni) imponendo il rispetto del limite di 10 $\mu\text{g/L}$ entro il 31/12/2012.

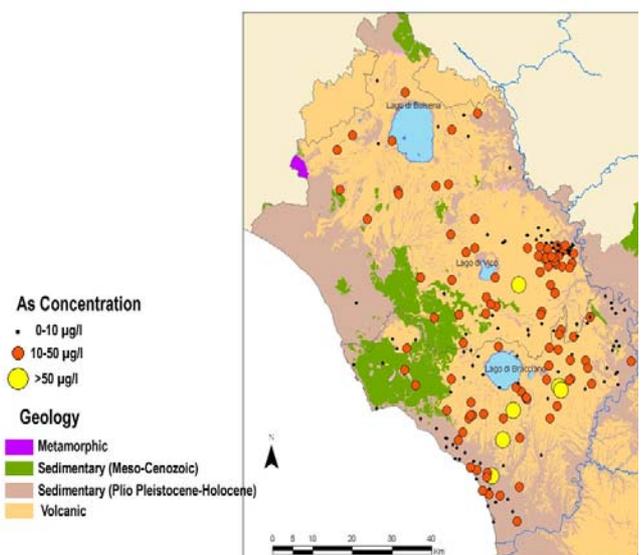


Fig. 1 - La distribuzione di As nei pozzi nella Provincia Magmatica Romana (modificato da Preziosi et al., 2010).

Presenza di As nell'acquifero geotermale della penisola Calcidica (Grecia settentrionale): accumulo di As nei suoli agricoli come conseguenza di pratiche irrigue

Su scala mondiale esiste una crescente preoccupazione sui rischi derivanti dall'uso di acque sotterranee con alte concentrazioni di As a scopo agricolo, soprattutto in quelle aree che non hanno risorse idriche alternative utilizzabili in agricoltura (Brammer & Ravenscroft, 2009; Roberts et al., 2007; Roberts et al., 2010).

Come testimoniato da numerosi studi pubblicati, in Asia una particolare attenzione è stata data a processi di accumulo di As nel riso coltivato mediante inondazione con acque di pozzi contaminati (Dittmar et al., 2007; Roberts et al., 2007; Saha & Ali, 2007). L'uso di suoli ricchi di As in agricoltura genera accumulo nelle colture ed una ridotta crescita della pianta (Sheppard, 1992). Un perdita media di prodotto del 16% è stata stimata per i campi di riso del Bengal che contengono dai 10 ai 70 mg As/kg nel terreno (Panullah et al., 2008). In 6 suoli cinesi con un contenuto di As di 50 mg/kg si è osservata una riduzione della crescita per le radici di piante di grano (Cao et al., 2009), mentre in Europa lo studio effettuato su 16 campi coltivati ad orzo ha concluso che non c'erano effetti negativi osservabili sulle piante per un valore <30 mg As/kg (Song et al., 2006).

Casentini et al. (2011) hanno studiato l'accumulo superficiale in suoli agricoli nella regione geotermale di Nea Triglia (Provincia Calcidica) in seguito all'uso per fini irrigui di acque con elevate tenori di As. La regione più occidentale della penisola Calcidica è nota per la presenza di attività geotermali e le acque calde vengono forzate dalla pressione idraulica a scorrere dal massiccio calcareo Katsika verso i depositi alluvionali fino al mare, impattando le acque sotterranee dei comuni di Nea Triglia, Petralona, NeaKallikratia, Sozopolis, NeaSilata, Eleachoria, NeaTenedos and Nea Plagia (Fig. 2). Questa regione è nota per un'intensa attività agricola con elevata produzione di grano, olive, pistacchi, pomodori, cavoli, melanzane, insalata, cipolle e cotone. Nei pozzi campionati nel 2008-2009, la concentrazione media di As, in prevalenza della forma As(V), era di 1000 µg/L, con un valore massimo di 3960 µg/L, concentrazioni almeno 100 volte superiori ai limite per acque potabili. Dal 2001 queste acque non sono più distribuite per fini potabili, ma vengono attualmente ancora utilizzate in agricoltura non essendo disponibile alcuna risorsa alternativa.

Il contenuto di As dei suoli agricoli campionati è 20-513 mg/kg all'interno e di 5-66 mg/kg all'esterno dell'area geotermale con una buona corrispondenza tra suoli più contaminati e maggiore presenza di As nelle acque dei pozzi relativi (Fig. 2).

In questa regione gli olivi vengono irrigati mediante mini-irrigatori a pioggia che circondano il tronco dell'albero a circa 50 cm di distanza. Nei suoli campionati in corrispondenza degli irrigatori vicini agli alberi di olivo, la contaminazione di As si estendeva per una distanza laterale di almeno 1,5 m ed una profondità di circa 50 cm. Mediante studi in laboratorio, volti a simulare cicli naturali di pioggia-irrigazione-pioggia su colonne di suolo campionato in loco a differente contenuto iniziale di As, si è valutata la capacità di questi suoli di trattenere e rilasciare As per stabilire il possibile impatto attuale e futuro di questo contaminante in agricoltura. Durante gli eventi simulati di pioggia (pH=5,0 µg As/L), l'As presente nei suoli si mobilizzava abbastanza facilmente, raggiungendo concentrazioni nelle acque interstiziali di 500-1500 µg/L, valori che rappresentano una esposizione all'As non trascurabile per le radici delle piante. Negli esperimenti che simulavano i periodi di irrigazione con acqua ricca di carbonati (pH=7,5) e addizionata con As (concentrazione finale pari a 1500 µg/L), il metallo veniva fortemente trattenuto (50,5-99,5%) dalla maggior parte dei suoli presi in esame. I terreni non contaminati (<30 mg As/kg) hanno mantenuto il livello di As sotto i 50 µg/L per tutta la durata dell'esperimento, dimostrando di essere buoni accumulatori di As, in grado di prevenire in un primo momento il suo trasporto in acque sotterranee. Nei suoli la frazione trattenuta di As risulta alquanto labile durante il periodo delle precipitazioni, quando i suoli vengono dilavati con acqua più acidula ed a minor contenuto ionico, costituendo, a lungo termine, un pericolo per le coltivazioni. In questa regione non sono stati condotti studi sui livelli di arsenico nei prodotti agricoli coltivati. Casentini et al. (2011) hanno presentato uno studio preliminare sulle olive campionate nell'area di studio, che per lo più vengono consumate come prodotto da tavola e non vengono utilizzate per la produzione di olio. Il contenuto misurato nella polpa delle olive (0,3-25 µg/kg) non costituiva un rischio per la salute umana. Tuttavia i valori riscontrati all'interno dell'area geotermale (20-513 mg/kg) erano al di sopra dei valori di attenzione indicati per l'As nella maggior parte dei paesi europei (5-110 mg/kg) (Carlson et al., 2007). Per questo motivo studi più approfonditi sui suoli in esame si rendono necessari per valutare i possibili rischi soprattutto nel caso in cui questi terreni vengano utilizzati per altre produzioni (es. verdure fresche), caratterizzate da una crescita più veloce, un contenuto d'acqua maggiore ed una capacità di accumulo superiore a quella degli olivi.

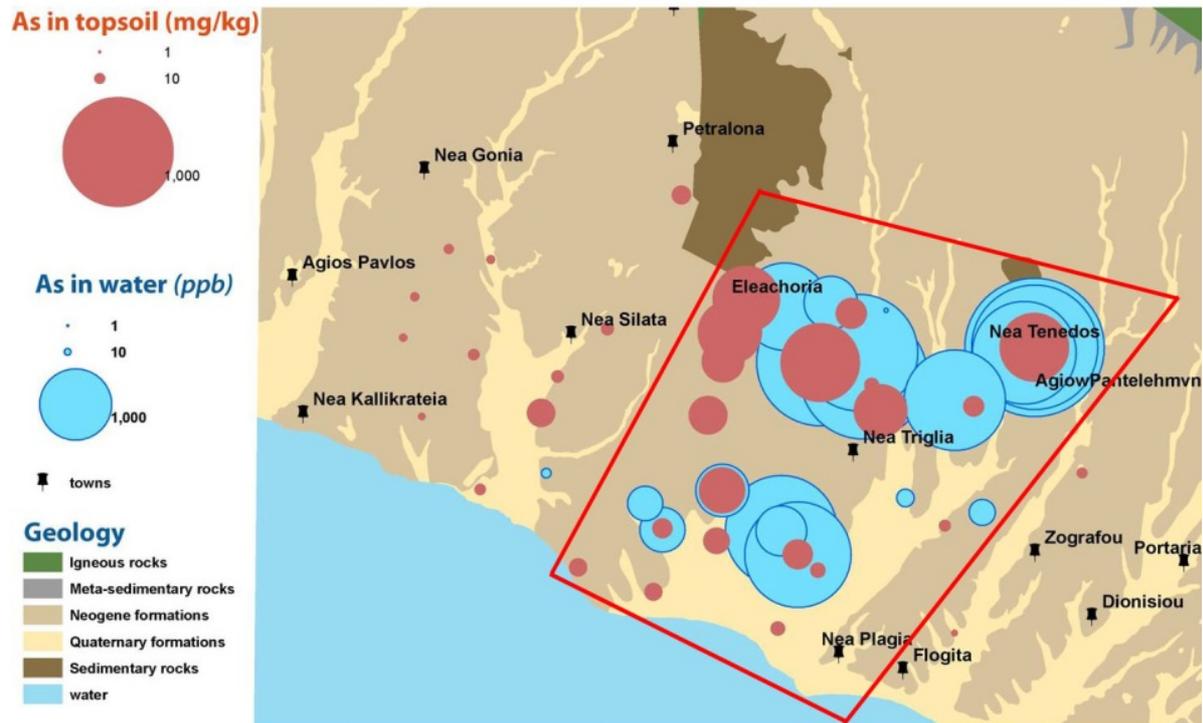


Fig. 2 - Distribuzione di As nei suoli e nell'acquifero della regione geotermale di Nea Triglia, delimitata dal poligono rosso (modificato da Casentini et al., 2011).

BIBLIOGRAFIA

AIUPPA A. et al. (2003): "The aquatic geochemistry of arsenic in volcanic groundwaters from southern Italy", *Applied Geochemistry*, **18**(9), 1283-1296.

ANGELONE M. et al. (2009): "Influence of hydrostratigraphy and structural setting on the arsenic occurrence in groundwater of the Cimino-Vico volcanic area (central Italy)", *Hydrogeology Journal*, **17**(4), 901-914.

BOUKHALFA H., CRUMBLISS, A.L. (2002): "Chemical aspects of siderophore mediated iron transport", *BioMetals*, **15**(4), 325-339.

BRAMMER H., RAVENSCROFT P. (2009): "Arsenic in groundwater: A threat to sustainable agriculture in South and South-east Asia", *Environment International*, **35**(3), 647-654.

CAO Q. et al. (2009): "Arsenate toxicity for wheat and lettuce in six chinese soils with different properties", *Environmental Toxicology and Chemistry*, **28**(9), 1946-1950.

CARLON C., D'ALESSANDRO M., SWARTJES F. (2007): *Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonisation opportunities*, European Commission Joint Research Centre, Ispra (Italy).

CASENTINI B., PETTINE M. (2010): "Effects of desferrioxamine-B on the release of arsenic from volcanic rocks", *Applied Geochemistry*, **25**(11), 1688-1698.

CASENTINI B., HUG S.J., NIKOLAIDIS N.P. (2011): "Arsenic accumulation in irrigated agricultural soils in Northern Greece", *Science of The Total Environment*, **409**(22), 4802-4810.

CASENTINI B., PETTINE M., MILLERO F.J. (2010): "Release of Arsenic from Volcanic Rocks through Interactions with Inorganic Anions and Organic Ligands", *Aquatic Geochemistry*, **16**(3), 373-393.

DALL'AGLIO M. et al. (2001): "Assessing drinking water quality in Northern Latium by trace elements". In C. R., cur. *10th International Symposium on Water-Rock Interaction*. Villasimius, Italy, 1063-1066.

- DITTMAR J. et al. (2007): "Spatial distribution and temporal variability of arsenic in irrigated rice fields in Bangladesh. 2. Paddy soil.", *Environmental Science & Technology*, **41**(17), 5967-5972.
- HOUGH R.L. et al. (2010): "Lifetime exposure to arsenic in residential drinking water in Central Europe", *International Archives of Occupational and Environmental Health*, **83**, 471-481.
- KATSOYIANNIS I.A. et al. (2007): "Arsenic speciation and uranium concentrations in drinking water supply wells in Northern Greece: Correlations with redox indicative parameters and implications for groundwater treatment", *Science of The Total Environment*, **383**(1-3), 128-140.
- KRAEMER S.M. (2004): "Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores", *Aquatic Sciences*, **66**(1) 3-18.
- LANGNER H.W. et al. (2001): "Rapid oxidation of arsenite in a hot spring ecosystem, Yellowstone National Park", *Environmental Science & Technology*, **35**(16), 3302-3309.
- NORDSTROM D.K. (2002): "PUBLIC HEALTH: Enhanced: Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water", *Science*, **296**(5576), 2143-2145.
- PANAULLAH G.M. et al. (2008): "Arsenic toxicity to rice (*Oryza sativa* L.) in Bangladesh", *Plant and Soil*, **317**(1-2), 31-39.
- PREZIOSI E., GIULIANO G., VIVONA R. (2010): "Natural background levels and threshold values derivation for naturally As, V and F rich groundwater bodies: a methodological case study in Central Italy", *Environmental Earth Sciences*, **61**(5), 885-897.
- RAVENS-CROFT P., BRAMMER H., REICHARDS K. (2009): "*Arsenic Pollution: A Global Synthesis*", Wiley-Blackwell.
- ROBERTS L.C. et al. (2010): "Arsenic release from paddy soils during monsoon flooding", *Nature Geosci*, **3**(1), 53-59.
- ROBERTS L.C. et al. (2007): "Spatial Distribution and Temporal Variability of Arsenic in Irrigated Rice Fields in Bangladesh. 1. Irrigation Water", *Environmental Science & Technology*, **41**(17), 5960-5966.
- SAHA G., CHANDRA ALI M.A. (2007): "Dynamics of arsenic in agricultural soils irrigated with arsenic contaminated groundwater in Bangladesh", *Science of The Total Environment*, **379**(2-3), 180-189.
- SHEPPARD S.C. (1992): "Summary of phytotoxic levels of soil arsenic", *Water, Air, & Soil Pollution*, **64**(3-4), 539-550.
- SMEDLEY P.L., KINNIBURGH D.G. (2002): "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters", *Applied Geochemistry*, **17**(5), 517-568.
- SMEDLEY P.L. et al. (2002): "Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina", *Applied Geochemistry*, **17**, 259-284.
- SMITH A.H., LINGAS E.O., RAHMAN M. (2000): "Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency", *Bulletin of the World Health Organization*, **78**(9), 1093-1103.
- SONG J. et al. (2006): "Influence of soil properties and aging on arsenic phytotoxicity", *Environmental Toxicology and Chemistry*, **25**(6), 1663.
- VIVONA R. et al. (2007): "Occurrence of minor toxic elements in volcanic-sedimentary aquifers: a case study in central Italy", *Hydrogeology Journal*, **15**(6), 1183-1196.
- WILKIE J.A., HERINGJ.G. (1998): "Rapid oxidation of geothermal arsenic(III) in streamwaters of the eastern Sierra Nevada", *Environmental Science and Technology*, **32**(5), 657-662.

IL RUOLO DEI FIUMI NEL TRASPORTO E DISTRIBUZIONE DELL'ARSENICO

a cura di Casentini B., Pettine M.

CNR-IRSA, Area Ricerca Roma 1 - Montelibretti, Monterotondo (RM)

Importanza dei processi idrogeologici e biochimici sulla presenza di arsenico in acque sotterranee e sulle trasformazioni alla foce dei fiumi

La concentrazione di arsenico nelle acque dei fiumi generalmente varia tra 0,1 e 1,7 $\mu\text{g/L}$ (Matschullat, 2000). Concentrazioni più elevate vengono riportate in acque superficiali fortemente impattate da processi antropici, quali le acque che ricevono effluenti di attività minerarie, industriali, agricole o situate in zone geotermali (Tab. 1).

Il livello naturale di As delle acque fluviali è determinato dalla composizione chimica delle acque di ricarica, dal regime di base e dalla litologia del bacino (Smedley & Kinniburgh, 2002). I bassi tenori caratteristici dei fiumi sono dovuti principalmente ai processi di ossidazione ed adsorbimento dell'As sul particolato in soluzione, dai fenomeni di diluizione legati alla ricarica e ruscellamento superficiale e al ridotto tempo di residenza, funzione della velocità di flusso, che genera tempi di contatto tra acqua e sedimenti/roccia relativamente brevi.

I sedimenti dei corsi d'acqua hanno una funzione di "accumulatori" dell'As presente in soluzione. Il contenuto medio dei sedimenti fluviali è di 5 mg As/kg, escludendo regioni a maggiore impatto antropico (Mandal & Suzuki, 2002). Fenomeni di auto-ossigenazione rendono le acque fluviali ossiche nella maggior parte dei casi e per questo motivo l'As in questi ambienti è principalmente presente come arseniato [As(V)] e solo una frazione minima come arsenito [As(III)]. Forme organiche di As sono meno comuni in quanto le condizioni di elevata torbidità e turbolenza, dovute al continuo movimento delle acque, non favoriscono le trasformazioni biotiche.

In generale, nei fiumi le concentrazioni di As in fase disciolta e particolata non destano molta preoccupazione in termini di possibili effetti tossicologici, tuttavia non si possono trascurare le interazioni tra acquiferi ed acque superficiali considerato che più del 40% degli acquiferi ad elevato contenuto di As si trova in pianure alluvionali attraversate da corsi d'acqua.

In diversi studi è stata posta quindi particolare attenzione ai fenomeni paleo-idrogeologici che controllano la presenza di As e all'interconnessione dei sistemi fiume-acquifero, al fine di valutare i processi, recenti e non, che hanno portato all'accumulo ed alla mobilizzazione dell'As in acque sotterranee.

Una volta che i sedimenti fluviali e deltaici vengono depositati e si stratificano lungo i meandri del fiume o nella formazione di un delta o estuario, essi diventano rapidamente riducenti grazie alla attività microbica stimolata dalla presenza di sostanza organica nel materiale depositato. I principali meccanismi responsabili del trasferimento di As dai sedimenti fluviali alle acque sotterranee sono:

- (1) la riduzione del As(V) fortemente adsorbito su fase solida ad As(III), specie molto più mobile;
- (2) la riduzione delle fasi su cui l'As è preferenzialmente adsorbito, quali ossi-idrossidi di ferro, alluminio e manganese con conseguente rilascio in soluzione dell'As ivi presente;
- (3) l'evoluzione diagenetica degli ossidi di Fe che facilita il desorbimento di As come, per esempio, nel passaggio da una struttura amorfa a fasi maggiormente cristalline con conseguente riduzione dei siti di adsorbimento dell'As a causa della ridistribuzione sterica.

Gli acquiferi più interessati dalla presenza di As, non tanto per i livelli particolarmente elevati in termini di $\mu\text{g/L}$ quanto per il consistente numero di abitanti esposti alla contaminazione, sono i tratti centrali e meridionali dei grandi sistemi alluvionali nel Sud-Est asiatico (Winkel et al., 2011; Polizzotto et al., 2008; Jessen et al., 2008), in particolare dei fiumi Gange-Brahmaputra, Mekong, Irrawaddy, Fiume Rosso, Fiume Giallo (Huang-He) e Indus. In questa regione l'arsenico originariamente si trovava nei sedimenti ferro-manganici della parte orientale del Paleo-Tethys, in seguito concentratisi a causa della trasformazione della crosta oceanica in quella che viene identificata come la regione mineralizzata del Sud-Est della Cina. La genesi del rilievo proto-Himalaiano ha dato origine ai primi bacini drenanti dei sistemi Gange-Brahmaputra, Mekong, Irrawaddy, Fiume Rosso che hanno ricevuto sedimenti ricchi di arsenico come risultato dei processi erosivi. Questo materiale, ancora immaturo, si è poi depositato e ridistribuito nel Neogene come arenarie, sabbie, limi ed argille che hanno generato bacini di accumulo di arsenico secondario e terziario, adsorbito o presente nei nuovi minerali formati. Da qui i processi di mobilizzazione sopra descritti hanno generato acque sotterranee ricche di arsenico in tutta questa regione (Stanger, 2005) (Fig. 1).

Tab. 1 - Concentrazione di As in fase disciolta, particolata e nei sedimenti di fiumi europei ed extraeuropei

Continente	Fiume	Carico (tons/yr)	As _T disciolto (µg/L)	As _{particolato} mg/kg	As _{sedimenti} mg/kg	Origine	Riferimento
Asia	Ganges-Bramaputra	1-2,4*10 ⁹		5,5-15	15	Naturale	Stummeyer et al., 2002; Singh, 2006
Asia	Mekong			11-24	2-33	Naturale	Cenci & Martin, 2004; Berg et al., 2007
Asia	Huang-He Yellow River	1,1*10 ⁹	2	10-14	13	Naturale	Huang et al., 1988; Ravenscroft et al., 2009
Asia	Zhujiang (Pearl River)	80*10 ⁶	1,67-1,93		16,7-33,4	Attività minerarie, industriali e urbane	Yao et al., 2006; Wang et al., 2010
Europa	Danubio	38*10 ⁶	0,9-1,3		3,6	Naturale	Schaeffer et al., 2006
Europa	Po	5,5*10 ⁶	0,9-1,3	3,7-8,8	4,1	Attività minerarie, industriali e urbane	Pettine et al., 1992; Pettine et al., 1997
Europa	Reno	3.14*10 ⁶	4.5-1,8			Attività agricole ed industriali	Chamley, 2003
Europa	Rodano	1-4,6*10 ⁶	1,5-3,8 estuario	9,6-14	12	Attività agricole ed industriali	Seyler & Martin, 1990; Ravenscroft et al., 2009
Europa	Tinto		13-800			Attività minerarie	Sánchez-Rodas et al., 2005
Africa	Nilo		1,2-18,2	1,2-8,7		Attività agricole	Abdel-Moati, 1990
Africa	Ashanti		<2-7900			Attività minerarie	Smedley et al., 1996
Nord America	Mississippi			14,6	15		Martin & Pedersen, 2004; Ravenscroft et al., 2009
Nord America	Madison		35-120			Geotermali	Nimick, 1998
Nord America	fiumi del British Columbia		<0,2-556			Attività minerarie	Azcue & Nriagu, 1994
Sud America	Rio delle Amazzoni	600*10 ⁹	<0,1-1,5	max 0,2	6	Naturale	Martin & Meybeck, 1979; Scarpelli, 2005; Ravenscroft et al., 2009
Sud America	fiumi Cile del Nord		190-21800 20-900			Geotermali	Caceres et al., 1992; Sancha & O'Ryan, 2008

L'origine dell'As è riportato come naturale se sono assenti altri contributi di origine antropica

Anche in Europa, acquiferi ricchi di As sono situati nelle maggiori pianure alluvionali, quali quelle percorse e create dal Danubio e dal Po (Ravenscroft et al., 2009). In particolare, il bacino della Pannonia, situato tra Ungheria, Romania, Slovacchia e Croazia, rappresenta la regione europea in cui la popolazione è maggiormente esposta alla contaminazione di As. L'origine dell'As in queste acque sotterranee è riconducibile alla diagenesi delle formazioni fluviali, acquitrinose ed alluvionali che sono avvenute durante il Quaternario ed il meccanismo più probabile di mobilizzazione è una riduzione biotica dissolutiva delle fasi di Fe su cui è adsorbito l'As in co-presenza di strati di sostanza organica (Csanady et al., 2005). In un recente studio condotto tra Ungheria e Romania, Rowland et al. (2011) hanno evidenziato come i processi di riduzione dissolutiva nel caso di acquiferi con elevati tenori di As siano accompagnati da metanogenesi, mentre in altri casi si è ipotizzata, in base ai livelli di SO_4^{2-} presenti, una possibile ri-immobilizzazione dell'As disciolto mediante la precipitazione di solfuri in condizioni riducenti.

In Italia le aree più note per la presenza di As sono situate in regioni caratterizzate da attività geotermali o minerarie, ma acquiferi ricchi di As si trovano anche nella Pianura Padana in Lombardia (Castelli et al., 2005), in Emilia Romagna (Boscolo et al., 2005) e Veneto (Farina et al., 2005). Anche in questo caso il meccanismo predominante, tra quelli menzionati, è la riduzione dissolutiva degli ossidridi di Fe e Mn, ma ulteriori studi devono essere condotti per delucidare i processi che hanno portato all'arricchimento in As di queste acque sotterranee.

Se da un lato fenomeni così definiti paleo-idrogeologici hanno reso le pianure alluvionali di particolare interesse per la presenza di As nelle acque sotterranee sottostanti, dall'altro bisogna considerare che nei fiumi il trasporto dell'arsenico mediante solidi sospesi rappresenta il meccanismo dominante che governa la diffusione di As in aree inizialmente povere di questo elemento. Il trasporto del materiale particolato dipende dal regime della precipitazione, dalla granulometria dei solidi sospesi, dalle fase adsorbenti ivi presenti, dalla possibile formazione di colloidii, dalla presenza di sostanza organica disciolta e dai processi biologici che influenzano il ciclo naturale dell'As, soprattutto nei delta e negli estuari dove una ridotta velocità di trasporto permette l'instaurarsi di processi biotici che influiscono sulla speciazione dell'As.

Pioggie più intense con relativi picchi di ruscellamento superficiale possono influenzare in modo sensibile il contenuto di As nei sedimenti dei fiumi. Il Rio delle Amazzoni trasporta dalle 5,6 alle 29,2 tonnellate di As al giorno, una considerevole quantità principalmente attribuibile al trasporto di

solidi provenienti dalle Ande (zone ricche di minerali solfurei) costituenti il 97% del materiale solido trasportato da questo fiume nell'oceano (Scarpelli, 2005).

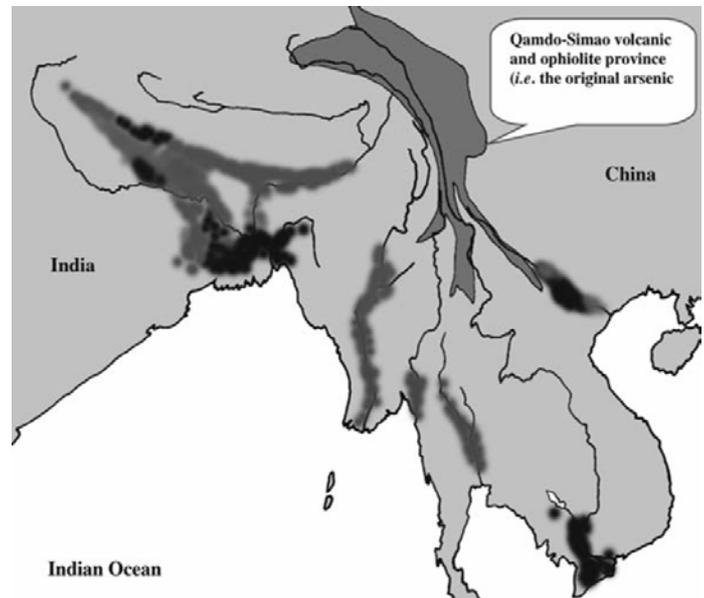


Fig. 1 – Rappresentazione degli attuali bacini idrografici del Sud e Sud-Est asiatico e della regione Qamdo-Simao di origine vulcanica e con presenza di ofioliti (origine dell'As) in relazione alla presenza nota o ipotizzata di As nelle acque sotterranee. *In nero* aree già note per la presenza di acquiferi ad elevato contenuto di As, *in grigio* aree in cui è probabile la presenza di acquiferi ad elevato contenuto di As. I fiumi indicati sono il Gange, Brahmaputra, Meghna, Chindwin-Irrawaddy, Salween, Mekong e il Fiume Rosso (Stanger, 2005).

Le dimensioni delle particelle trasportate hanno un ruolo fondamentale nel controllo della distribuzione e della mobilità dell'As nei fiumi e zone ripariali. In generale, la più elevata area superficiale che caratterizza i sedimenti fini, quali le argille, determina una capacità di adsorbimento maggiore nei confronti dell'As (Wang et al., 2010). Chunguo & Zihui (1988) hanno studiato la speciazione e distribuzione di As in acqua, solidi sospesi e sedimenti del fiume Xiangjiang in Cina, riportando che l'As era adsorbito seguendo l'ordine argille > sabbie molto fini > sabbie fini con una correlazione positiva tra As e presenza di argille nei sedimenti. Lin & Puls (2000) hanno studiato le proprietà di vari minerali argillosi in relazione alla capacità di adsorbimento/desorbimento ed ossidazione/riduzione nei confronti dell'As.

L'adsorbimento sulle argille è influenzato dal pH e riguarda in misura minore l'As(III) rispetto all'As(V). Il rilascio dalle argille è influenzato in modo significativo dai processi di invecchiamento della fase solida ed entrambe le frazioni di As(III) ed As(V) più facilmente estraibili diminuiscono in funzione del tempo. Sulla superficie dell'argilla è stata osservata l'ossidazione dell'As(III) ad As(V), mentre non sono stati evidenziati fenomeni di riduzione dell'As.

Le fasi minerali più affini a legare As (sia III che V) sono gli ossidi metallici ed in particolare quelli di Fe, Al e Mn. Circa il 50% del Fe presente nei sedimenti di acque superficiali sono ossidi e circa il 20% è identificato come Fe "reattivo" (Smedley & Kinniburgh, 2002). Molti studi hanno riportato i meccanismi di adsorbimento di As(V) ed As(III) su ossidi di Fe ed il processo di complessazione dominante è quello che porta alla formazione di un cosiddetto complesso "inner-sphere" superficiale mediante scambio di legando (As con OH₂ ed OH) (Waychunas et al., 1993). Questo tipo di complessazione può generare complessi mononucleari monodentati, mononucleari bidentati e binucleari bidentati (Fendorf et al., 1997; Manning et al., 2002). Gli ossidi di Fe e Mn hanno anche la proprietà di ossidare As(III) ad As(V) modificandone la mobilità. Gli ossidi di Mn(IV) sono ossidanti molto efficaci nei confronti dell'As(III) mentre l'ossidazione da parte degli ossidi di Fe(III), seppure favorita termodinamicamente, è cineticamente lenta (Oscarson et al., 1981).

Uno studio condotto da Pettine et al. (1992) nel fiume Po, mostra una significativa correlazione tra elevate concentrazioni di Fe e Mn nel particolato ed il rapporto As(V)/As(III) in fase disciolta, confermando l'importanza di queste fasi solide nel determinare la speciazione in acque superficiali.

Il ciclo dell'As nelle foci dei fiumi

Un considerevole numero di lavori ha riguardato il ciclo dell'As negli estuari. Contrariamente a quanto riportato per altri elementi, il comportamento dell'As in soluzione dipende dalle caratteristiche specifiche del contesto studiato e varia notevolmente da un sistema all'altro.

Nell'estuario del Fiume Giallo in Cina (Huang He), le concentrazioni di As sul particolato differivano sensibilmente tra un campionamento (periodo di magra, maggio 1985) e l'altro (periodo di piena, agosto 1985). Mentre durante il regime di magra l'As esibiva un comportamento conservativo, durante il periodo di massima portata si registrava un massimo nella zona centrale dell'estuario.

La diminuzione dell'As nel particolato spostandosi verso il mare aperto suggerisce che il massimo caratteristico dell'estuario è riconducibile a possibili fenomeni di rimobilizzazione, sia dal materiale sospeso che dai sedimenti del fondo temporaneamente tornati in sospensione. Tali fenomeni sono generati dalle condizioni riducenti che si instaurano nelle acque interstiziali o più profonde a contatto con i sedimenti (Huang et al., 1988).

Un comportamento non conservativo dell'As è stato osservato anche in quegli ambienti dove sono evidenti fenomeni di flocculazione del Fe, responsabili di fenomeni di rimozione dell'As dalla fase acquosa. La formazione di particelle colloidali facilita notevolmente il trasporto dell'As ad esse associato e Puls and Powell (1992) hanno misurato un valore di As 20 volte superiore nella fase colloidale rispetto alla fase acquosa. Negli estuari, nel fronte dove si incontrano le acque dolci con quelle salate, la flocculazione del Fe avviene frequentemente in conseguenza dell'aumento del pH e della salinità. Questo fenomeno è anche responsabile della diminuzione dei flussi di As trasportato negli oceani (Cullen & Reimer, 2011) ed è anche ritenuto responsabile delle basse concentrazioni di As nella foce del Rio delle Amazzoni (Cutter et al., 2001).

Nel punto in cui le acque dolci si mescolano con le acque salate, i processi biologici che influiscono sulla speciazione dell'As possono essere favoriti da dall'aumento della temperatura, dalla riduzione della velocità di flusso, dall'aumento della trasparenza della colonna d'acqua e dell'apporto dei nutrienti. Non solo si ritrova la forma più ridotta (III) dell'As inorganico ma periodicamente si ritrovano anche le forme metilate, dimetil-As e monometil-As (DMA and MMA), prodotte dai processi di biometilazione, soprattutto nei periodi estivi in corrispondenza di fioriture algali. In queste situazioni, similmente ad una diminuzione del fosfato in soluzione, si osserva anche una diminuzione dell'arseniato spesso in contemporanea ai massimi di fotosintesi individuati dai picchi di clorofilla-a (Smedley & Kinniburgh, 2002; Cullen & Reimer, 2011). Featherstone et al. (2004) hanno documentato una rimozione dell'As-inorganico fino al 60% nella zona a salinità più elevata dell'estuario di Huon (Tasmania) in corrispondenza della fioritura di *Pseudo-nitzschia*. Nell'estuario del Penzé (Francia Nord-Ovest), Vandennecke et al. (2010) hanno studiato i cicli delle forme inorganiche dell'As (totale e III) per chiarire il comportamento dell'As nell'estuario in relazione alle diverse condizioni idrologiche e biogeochimiche.

L'As totale disciolto era tra 0,16-1,9 µg/L, valori dello stesso ordine di grandezza delle acque del fiume, ma un trend decrescente si è registrato spostandosi verso la regione a salinità maggiore, con contemporaneo aumento della frazione di As(III) dal 2 al 40%.

L'As nel particolato era 3,3-56 mg/kg con le concentrazioni più alte corrispondenti alla zona interna dell'estuario. La variazione dell'As nell'estuario del Penzè, non influenzato da attività antropiche o dal contributo di affluenti, non può essere spiegata solamente dalla mobilizzazione dell'As dalla fase particolata, ma è stata correlata con il contributo dovuto ad attività biologiche del benthos, così come riportato per molti altri estuari (Andreae & Andreae, 1989; Seyler & Martin, 1990; Yao et al., 2006). Concludendo, il comportamento dell'As_{inorg} in questo sistema era controllato principalmente da due processi in competizione: la precipitazione di ossi-idrossidi di Fe (rimozione) e il rilascio dai sedimenti dovuto a diagenesi (input).

Pettine et al. (1992) hanno osservato che il trasporto di As nel fiume Po è principalmente influenzato da variabili tra loro correlate quali portata, solidi sospesi ed attività biotiche. Il materiale particolato del Po conteneva 7 mg/kg di As, mentre in soluzione i valori riscontrati erano 0,3±0,1 µg/L di As(III) e 1,1±0,4 µg/L di As(V). Le concentrazioni più elevate si sono misurate durante l'inverno (basse T) mentre le concentrazioni minori registrate in estate sono state spiegate dall'assorbimento maggiore di As dovuti a processi biologici, più intensi nella stagione più produttiva. Nel mare Adriatico in corrispondenza del delta del Po (zona di mescolamento), i processi di diluizione controllano il trasporto dell'As (sia disciolto che particolato) con concentrazioni maggiori in inverno 1,0-1,3 µg/L (disciolto) e 8,2-8,8 mg/kg (particolato) nel fiume e 1,0 µg/L e 8,5-11,6 mg/kg nel mare. In estate, invece, si sono registrati 1,8-2,1 µg/L e 3,7-5,1 mg/kg nel fiume, mentre nel mare 0,9-1,2 µg/L e 5,7-6,2 mg/kg. Si è ipotizzato che le variazioni delle concentrazioni osservate possano essere conseguenza delle attività biologiche correlate. Nelle acque costiere la frazione di As(III) disciolto in inverno ed As(III)+DMA in estate aumentavano se confrontate con i valori del fiume, con parallela diminuzione in estate della frazione di As(V) da 91,4% nel fiume a 41,2% nelle mare. La presenza di DMA, tipico prodotto della biometilazione effettuata dalle alghe, è un chiaro segno dell'influenza di processi biologici sulla circolazione dell'As in un ambiente deltaico.

BIBLIOGRAFIA

ABDEL-MOATI A.R. (1990): "Speciation and behavior of arsenic in the Nile delta lakes", *Water, Air, and Soil Pollution*, **51**, 117-132.

ANDREAE M.O., ANDREAE T.W. (1989): "Dissolved arsenic species in the Schelde estuary and watershed, Belgium", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **29**(5), 421-433.

AZCUE J., NRIAGU J.O. (1994): "Arsenic: historical perspectives". In: *Arsenic in the environment. 1. Cycling and characterization*, Wiley.

BERG M. et al. (2007): "Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red River Deltas - Cambodia and Vietnam", *Science of The Total Environment*, **372**(2-3), 413-425.

BOSCOLO C. et al. (2005): "La presenza di arsenico nelle acque sotterranee dell'Emilia-Romagna", Arpa Emilia Romagna. In *Presenza e diffusione dell'arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane, nuovi strumenti di valutazione e dinamiche della mobilizzazione*, Arpa Emilia Romagna, 51-66.

CACERES L., GRUTTNUR E., CONTRERAS R. (1992): "Water recycling in arid regions-Chilean case", *Ambio*, **21**, 138-144.

CASTELLI A. et al. (2005): "Note sulla presenza di arsenico nel sottosuolo e nelle acque sotterranee della Lombardia". In *Presenza e diffusione dell'arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane, nuovi strumenti di valutazione e dinamiche della mobilizzazione*, Arpa Emilia Romagna, 39-50.

CENCI R.M., MARTIN J.-M. (2004): "Concentration and fate of trace metals in Mekong River Delta", *Science of The Total Environment*, **332**(1-3), 167-182.

CHAMLEY H. (2003): "Geosciences, Environment and Man", Elsevier.

CHUNGUO C., ZIHUI L., (1988): "Chemical speciation and distribution of arsenic in water, suspended solids and sediment of Xiangjiang River, China", *Science of The Total Environment*, **77**(1), 69-82.

- CSANADY M. et al. (2005): "Arsenic in Drinking Water in Hungary", *National Institute of Hygiene and National Geological Institute*.
- CULLEN W.R., REIMER K.J. (2011): "Arsenic speciation in the environment", *Chem. Rev.*, **89**(4), 713-764.
- CUTTER G.A. et al. (2001): "Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean", *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **48**(13), 2895-2915.
- FARINA M., MARCACCIO M., MARTINELLI G. (2005): "Presenza e monitoraggio dell'arsenico nelle acque sotterranee del Veneto". In *Presenza ed diffusione dell'arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane, nuovi strumenti di valutazione e dinamiche della mobilizzazione*, Arpa Emilia Romagna, 67-78.
- FEATHERSTONE A.M., BUTLER E.C.V., O'GRADY B.V. (2004): "Seasonal cycling of arsenic species in a stratified, microtidal estuary (Huon River, Tasmania)", *Estuaries*, **27**, 18-35.
- FENDORF S. et al. (1997): "Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure", *Environ. Sci. Technol.*, **31**(2), 315-320.
- HUANG W. et al. (1988): "Distribution and behaviour of arsenic in the Huang He (Yellow River) estuary and Bohai sea", *Marine Chemistry*, **25**(1), 75-91.
- JESSEN S. et al. (2008): "Palaeo-hydrogeological control on groundwater As levels in Red River delta, Vietnam", *Applied Geochemistry*, **23**, 3116-3126.
- LIN Z., PULS R. W. (2000) : "Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process", *Environmental Geology*, **39**(7), 753-759.
- MANDAL B.K., SUZUKI K.T. (2002): "Arsenic round the world: a review", *Talanta*, **58**, 201-235.
- MANNING B.A. et al. (2002): "Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products", *Environmental Science & Technology*, **36**(24), 5455-5461.
- MARTIN A.J., PEDERSEN T.F. (2004): "Alteration to lake trophic status as a means to control arsenic mobility in a mine-impacted lake", *Water Research*, **38**(20), 4415-4423.
- MARTIN J.M., MEYBECK M. (1979): "Elemental mass-balance of material carried by major world rivers", *Marine Chemistry*, **7**(3), 173-206.
- MATSCHULLAT J. (2000): "Arsenic in the geosphere: a review", *Science of the Total Environment*, **249**(1-3), 297-312.
- NIMICK D.A. (1998): "Arsenic hydrogeochemistry in an irrigated river valley- A reevaluation", *Ground Water*, **36**(5), 743-753.
- OSCARSON D.W. et al. (1981): "Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments", *Nature*, **291**(5810), 50-51.
- PETTINE M., CAMUSSO M., MARTINOTTI W. (1992): "Dissolved and particulate transport of arsenic and chromium in the Po River (Italy)", *Science of The Total Environment*, **119**, 253-280.
- PETTINE M. et al. (1997): "Distribution of As, Cr and V species in the Po-Adriatic mixing area, (Italy)", *Marine Chemistry*, **58**(3-4), 335-349.
- POLIZZOTTO M.L. et al. (2008): "Near-surface wetland sediments as a source of arsenic release to ground water in Asia", *Nature*, **454**, 505-508.
- PULS R.W., POWELL R.M. (1992): "Transport of inorganic colloids through natural aquifer material: implications for contaminant transport", *Environmental Science & Technology*, **26**(3), 614-621.
- RAVENSCROFT P., BRAMMER H., REICHARDS K. (2009): "*Arsenic Pollution: A Global Synthesis*", Wiley-Blackwell.
- RAVENSCROFT P., BRAMMER H., RICHARDS K. (2009): "*Arsenic Pollution*", Oxford, UK: Wiley-Blackwell. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9781444308785> [Consultato Settembre 26, 2011].

ROWLAND H.A.L. et al. (2011): "Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania)", *Applied Geochemistry*, **26**(1), 1-17.

SANCHA A.M., O'RYAN R. (2008): "Managing hazardous pollutants in Chile: arsenic", *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **196**, 123-146.

SÁNCHEZ-RODAS D. et al. (2005): "Arsenic speciation in river and estuarine waters from southwest Spain", *The Science of the Total Environment*, **345**(1-3), 207-217.

SCARPELLI W. (2005): "Arsenic in the rivers of the Amazon Basin", *Terrae*, **2**(1-2), 20-27.

SCHAEFFER R. et al. (2006): "Arsenic speciation in freshwater organisms from the river Danube in Hungary", *Talanta*, **69**(4), 856-865.

SEYLER P., MARTIN J.M. (1990): "Distribution of arsenite and total dissolved arsenic in major French estuaries: Dependence on biogeochemical processes and anthropogenic inputs", *Marine Chemistry*, **29**(0), 277-294.

SINGH A.K. (2006): "Chemistry of arsenic in groundwater of Ganges-Brahmaputra river basin", *Current Science*, **91**(5), 599-606.

SMEDLEY P.L., KINNIBURGH D.G. (2002): "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters", *Applied Geochemistry*, **17**(5), 517-568.

SMEDLEY P.L., EDMUNDS W.M., PELIG-BA K.B. (1996): "Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi gold-mining area of Ghana: some implications for human health", *Geological Society, London, Special Publications*, **113**(1), 163 -181.

STANGER G. (2005): "A palaeo-hydrogeological model for arsenic contamination in southern and south-east Asia", *Environmental Geochemistry and Health*, **27**, 359-367.

STUMMEYER J., MARCHIG V., KNABE W. (2002): "The composition of suspended matter from Ganges-Brahmaputra sediment dispersal system during low sediment transport season", *Chemical Geology*, **185**(1-2), 125-147.

VANDENHECKE J. et al. (2010): "Inorganic arsenic speciation in the waters of the Penzè estuary (NW France): Seasonal variations and fluxes to the coastal area", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **90**(4), 221-230.

WANG S. et al. (2010): "Arsenic content and fractionation in the surface sediments of the Guangzhou section of the Pearl River in Southern China", *Journal of Hazardous Materials*, **183**(1-3), 264-270.

WAYCHUNAS G. et al. (1993): "Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(10), 2251-2269.

WINKEL L.H.E. et al. (2011): "Arsenic pollution of groundwater in Vietnam exacerbated by deep aquifer exploitation for more than a century", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **108**, 1246-1251.

YAO Q.-Z. et al. (2006): "The behavior of selenium and arsenic in the Zhujiang (Pearl River) Estuary, South China Sea", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **67**(1-2), 170-180.

istituto di ricerca sulle acque - cnr

NOTIZIARIO DEI METODI ANALITICI

Supplemento a *Quaderni* (Aut Trib. di Roma n. 17228 del 14.4.1978)

Pubblicazione dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche

Direzione e redazione: Istituto di Ricerca sulle Acque. Area della Ricerca RM1 – Montelibretti
Via Salaria km 29,300 C.P. 10 - 00015 Monterotondo (RM)

Tel. 06/90672850 - Fax 06/90672787

Direttore responsabile: Maurizio Pettine

Comitato di redazione: L. Campanella, S. Capri, A. Liberatori e R. Pagnotta

Segreteria di redazione: S. Ghergo

Distribuito "on-line": www.irsacnr.it/Notiziario

Grafica: P. Fusco

Disegni: M. Ronda