

L'ARSENICO NELLE ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO

R. Porro, M. Colombino, C. Lasagna

Abstract: La presenza di arsenico nelle acque potabili ha risvegliato nuovi interessi in seguito all'abbassamento del limite di legge a livello europeo da 50 µg/L a 10 µg/L. Il presente lavoro tratta i problemi legati alla tossicità dell'arsenico, alla sua determinazione analitica e fornisce un elenco delle principali tecniche in uso per la sua rimozione, paragonandole tra di loro.

Abstract: The presence of arsenic in drinking water has raised a widespread interest as a consequence of a lower limit established by the European legislation (10 µg/L, the previous limit being 50 µg/L). This work deals with the problems connected with the toxicity of arsenic, its analytical determination and provides a list of the main technologies commonly used for its removal, as well as a comparison of such technologies.

1 Introduzione

L'abbassamento del valore massimo dell'arsenico consentito nelle acque destinate al consumo umano, conseguente all'entrata in vigore del D.Lgs. 31/2001, ha risvegliato nuova attenzione nei confronti di questo elemento: mentre il D.P.R. 236/88 fissava una concentrazione massima ammissibile (CMA) pari a 50 µg/L, il D.Lgs. 31/2001 ha stabilito un valore di parametro di 10 µg/L, rendendo di fatto non potabili, a partire dal 25 dicembre 2003, le acque distribuite in diverse regioni italiane. A testimonianza delle problematiche insorte vengono le numerose richieste di deroghe da parte di tali regioni e precisamente Piemonte, Lombardia, Trentino Alto Adige, Toscana, Lazio e Sardegna.

2 Composti dell'arsenico

2.1 Composti di origine naturale

L'arsenico ha una vasta diffusione in natura, concentrata specialmente nella litosfera e, conseguentemente, nelle acque. Ne deriva pertanto la presenza in seguito ad accumulo tramite la catena trofica anche negli organismi superiori.

Per quanto riguarda i minerali, l'arsenico si trova in forma nativa, sia in numerosi composti, il più importante dei quali è l'arsenopirite (FeAsS), fonte principale nell'industria estrattiva. Diffusi sono anche altri solfuri (As₂S₃, orpimento o solfuro giallo, e AsS, realgar o solfuro rosso) e gli ossidi (As₂O₃, arsenolite o arsenico bianco).

2.2 Composti di origine sintetica

Numerosi derivati dell'arsenico hanno origine industriale e trovano collocazione in diversi settori dell'industria: si ricordano ad esempio gli arseniati di piombo e di calcio, utilizzati nella formulazione di antiparassitari, ed i composti organici per i quali sono previsti usi molto diversi, potendo essere utilizzati tanto in farmacologia, quanto nell'industria bellica.

In tabella 1 si riportano gli usi di alcuni tra i più comuni composti dell'arsenico.

Tab. 1 - Composti dell'arsenico

Composto	Utilizzo
Disolfuro di arsenico	Pigmenti, industria conciaria, fuochi artificiali
Selenito di arsenico	Industria vetraria
Pentassolfuro di arsenico	Industria vetraria, conservante per legno, fungicida
Tricloruro di arsenico	Industria della ceramica, intermedio per sintesi organiche
Triossido di arsenico	Industria vetraria, sostanza base per la preparazione di tutti i composti dell'arsenico
Trisolfuro di arsenico	Industria vetraria, semiconduttore, pigmenti, fuochi artificiali
Triioduro di arsenico	Farmaco per la cura di dermatiti
Acido arsenioso	Farmaco per la cura di malattie della pelle
Acido arsenoacetico	Farmaco veterinario

3 Normativa

3.1 Normativa europea

La Direttiva 98/83/CE ha fissato un valore di parametro pari a 10 µg/L. Come è noto i singoli Stati membri devono recepire quanto previsto dalla normativa, con la possibilità di stabilire standard più restrittivi. Nel caso specifico dell'arsenico i singoli Stati, inclusi quelli recentemente entrati a far parte dell'Unione, hanno recepito tal quale il valore della Direttiva, che del resto comporta un notevole inasprimento rispetto alla legislazione precedente. Fa in qualche modo eccezione la Germania, non perché abbia fissato un valore diverso, ma perché in tale nazione il valore massimo di 10 µg/L era già in vigore dal 1996.

3.2 Normativa statunitense

Anche negli Stati Uniti fino agli anni '90 era stato adottato il valore massimo di 50 µg/L, secondo quanto proposto dall'EPA. In seguito alla valutazione effettuata dal National Research Council sugli effetti dell'esposizione all'arsenico in diverse popolazioni, si rese necessario rivedere tale limite. Vennero pertanto proposti diversi limiti possibili e precisamente 3, 5, 10 e 20 µg/L. Dopo un'attenta valutazione del rapporto costi/benefici per i diversi casi, si è giunti all'adozione del limite di 10 µg/L, cui conformarsi entro il 23 gennaio 2006.

3.3 Normativa canadese

Il particolare approccio generale scelto dal Canada è quello di adottare una IMAC (concentrazione massima accettabile provvisoria), raccomandando però metodi migliorativi di trattamento, allo scopo di ridurre quanto possibile la concentrazione degli inquinanti. Nel caso specifico dell'arsenico è stata fissata una IMAC pari a 25 µg/L.

3.4 Normativa australiana

A livello nazionale l'Australia adotta linee guida non vincolanti, demandando poi ai singoli Stati o territori il compito di legiferare a livello locale. Il valore guida per l'arsenico è di 7 µg/L.

3.5 Panorama internazionale

In tabella 2 si riportano i limiti per l'arsenico, fissati o raccomandati da diversi paesi o organizzazioni.

Tab. 2 - Limite per l'arsenico

Valore limite µg/L	Paese/organizzazione	Valore limite µg/L	Paese/organizzazione
10	Unione Europea	50	Cina
10	Stati Uniti	50	Egitto
7	Australia	50	India
10	Giappone	50	Messico
10	Norvegia	50	Svizzera
25	Canada	50	Tailandia
50	Argentina	50	Taiwan
50	Bangladesh	10	OMS
50	Cile		

4 Presenza dell'arsenico nelle acque

L'arsenico presente nelle acque può avere sia origine naturale, sia antropica. I valori rilevati possono pertanto variare da pochi microgrammi a diversi milligrammi per litro. Ad esempio concentrazioni dell'ordine del mg sono state riscontrate sia in acque geotermali, sia in prossimità di industrie minerarie ed agrochimiche. A titolo indicativo in tabella 3 si riportano i dati reperiti in letteratura relativamente ad acque di diversa tipologia.

Tab. 3 - Presenza di arsenico in acque di fiume

Ubicazione	Influenza di attività antropiche	Note	Concentrazione massima di arsenico - µg/L
Norvegia	No		1,1
Stati Uniti	No		2,1
Francia	No		0,7
Italia	No		1,3
Germania	No		8
Belgio	No		3,8
Stati Uniti (Sierra Nevada)	No	Acqua geotermale	264
Stati Uniti (Missouri)	No	Acqua geotermale	370
Nuova Zelanda	No	Acqua geotermale	36
Cile	No	Alimentazione da acque sotterranee	21.800
Argentina	No	Alimentazione da acque sotterranee	114
Tailandia	Sì	Presenza attività estrattive	583
Ghana	Sì	Presenza attività estrattive	7.900
Canada	Sì	Presenza attività estrattive	556

Tab. 4 - Presenza di arsenico in acque di lago

Ubicazione	Influenza di attività antropiche	Note	Concentrazione massima di arsenico - µg/L
Canada	No		0,7
Francia	No		9,2
Giappone	No		1,9
Svezia	No		1,2
Stati Uniti	No	Acqua geotermale	1.000
Italia	No	Laghi vulcanici	15,1
Nicaragua	No	Laghi vulcanici	30,1
Stati Uniti	Sì	Presenza attività industriali	3.200
Canada	Sì	Presenza attività estrattive	530
Tailandia	Sì	Presenza attività estrattive	583

Tab. 5 - Presenza di arsenico in acque sotterranee

Ubicazione	Influenza di attività antropiche	Note	Concentrazione massima di arsenico - µg/L
Finlandia	No		980
Ungheria	No		174
Regno Unito	No		10
USA	No		490
Taiwan	No		0,7
Cina	No		850
Bangladesh	No		> 1.000
Stati Uniti	Sì	Presenza attività industriali	408.000
India	Sì	Presenza attività industriali	23.000
Stati Uniti	Sì	Presenza attività estrattive	850.000
Russia	Sì	Presenza attività estrattive	400.000

Tab. 6 - Presenza di arsenico in acque marine

Ubicazione	Concentrazione massima di arsenico - µg/L
Messico	0,04
Malesia	1,8
Spagna	3,7
Australia	1,6
Mar Baltico	1,1
Stati Uniti	1,5
Cina	2,1

5 Effetti dell'arsenico e dei suoi derivati sulla salute umana

5.1 Tossicità delle diverse forme dell'arsenico

La tossicità dell'arsenico è strettamente legata alla forma in cui esso è presente. Ad esempio l'arsenico elementare non è assorbito né dallo stomaco, né dall'intestino, per cui non esercita effetti nocivi sull'uomo. E' invece tossica l'arsina (idruro d'arsenico), che però ben difficilmente è presente nelle acque.

Tra le forme ioniche, gli arseniti (sali dell'arsenico trivalente) sono più tossici rispetto agli arseniati (sali dell'arsenico pentavalente). Questi ultimi, inoltre, vengono trasformati nel nostro organismo in composti metilati di As (III), quali l'acido monometilarsonoso (MMAA) e l'acido dimetilarsinoso (DMAA), tossici nei confronti degli epatociti. Altri derivati organici dell'arsenico, quali l'arsenobetaina e l'arsenocolina, avrebbero invece tossicità pressoché nulla.

5.2 Effetti acuti

L'esposizione per breve periodo (esposizione acuta) può causare una serie di effetti quali dolori addominali e muscolari, vomito, diarrea e desquamazione epidermica, cui possono seguire nel breve termine torpore, crampi muscolari ed eritemi, mentre in tempi più lunghi possono verificarsi parestesie delle estremità, ipercheratosi palmo-plantare e deterioramento delle risposte sensoriali e motorie.

5.3 Effetti cronici non cancerogeni

L'esposizione cronica all'arsenico per periodi superiori ad un anno può essere causa di alterazioni gastrointestinali, cardiovascolari, ematologiche, polmonari, neurologiche, immunologiche, nonché di modificazioni delle funzioni riproduttive e dello sviluppo. L'arsenicosi cronica causa danni irreversibili in molti organi vitali, per combattere i quali non sono al momento note terapie efficaci.

5.4 Effetti cronici cancerogeni

Mentre le prove di laboratorio convenzionali su animali non hanno dimostrato la cancerogenicità dell'arsenico, la verifica dell'incidenza di alcune forme tumorali in popolazioni che consumano acqua contenente arsenico con tenori oltre le centinaia di microgrammi per litro sembra fornire indicazioni opposte. In particolare è stato riscontrato un aumento nei tumori della pelle, della vescica, dei polmoni, del fegato e dei reni. Inoltre uno studio condotto dall'EPA ha evidenziato un significativo rischio di tumore alla prostata e quindi una maggiore incidenza dell'esposizione all'arsenico nei soggetti di sesso maschile.

6 Determinazione dell'arsenico nelle acque

La determinazione dell'arsenico nelle acque deve innanzitutto tener conto del fatto che esso può presentarsi in diverse forme caratterizzate, come si è visto, da diversa tossicità nei confronti degli esseri umani. Pertanto, oltre alla determinazione dell'arsenico totale, può risultare interessante la quantificazione delle singole specie, il che ovviamente complica la parte preparativa antecedente l'analisi vera e propria.

In tabella 7 si riportano e si descrivono brevemente le principali metodiche utilizzate per la determinazione dell'arsenico nelle acque.

Tab. 7 - Tecniche analitiche per la determinazione dell'arsenico

Tecnica analitica	Principio	Riferimenti normativi	Limite di rilevabilità (µg/L)	Note
Spettrometria di assorbimento atomico/generatore di idruri (HGAAS)	Riduzione di As ad AsH ₃ con sodio boroidruo; decomposizione termica ad As e determinazione con spettrometria di assorbimento atomico	UNI EN ISO 11969		La riduzione avviene sul solo As(III). Gli eventuali As(V) e forme organiche di As devono preventivamente essere convertiti ad As(III)
		ISO 11969		
		Standard Methods 3114 B	0,5	
		ASTM D2972-93 t.m. B	1	
Spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (GFAAS)	Spettrometria di assorbimento atomico previa atomizzazione in forno di grafite	EPA 200.9	0,5	
		Standard Methods 3113 B		
		ASTM D2972-93 t.m. C	5	
Spettrometria di emissione al plasma (ICP-AES)	Nebulizzazione in torcia al plasma di argon e misura dell'intensità di emissione a una specifica lunghezza d'onda	ISO CD 11885:1996		
		Standard Methods 3120 B	50	
		EPA 200.7	8	
Spettrometria al plasma/massa (ICP-MS)	Nebulizzazione in torcia al plasma di argon; separazione e quantificazione in spettrometro di massa	Standard Methods 3125 B	0,025	Interferenza dello ione cloruro per formazione di ArCl, avente la stessa massa (75) di As
		EPA 200.8	1,4	
Spettrometria di fluorescenza atomica (HGAFS)	Riduzione di As ad AsH ₃ con sodio boroidruo; atomizzazione in fiamma d'idrogeno e determinazione mediante spettrometria di fluorescenza atomica	CEN/TC/WG1/TG 12 N3, 1999	0,01	La riduzione avviene sul solo As(III). L'eventuale As(V) ed deve preventivamente essere convertito ad As(III)
Voltammetria di stripping anodico	Deposizione degli ioni arsenico su un elettrodo in oro e quantificazione mediante stripping anodico	EPA 7063	0,1	Presenza di interferenze da parte di sostanze organiche e per formazione di complessi e/o composti intermetallici
Spettrofotometria all'argento dietilditiocarbammato (SDDC)	Riduzione di As ad AsH ₃ e formazione di un complesso colorato in rosa per reazione con argento dietilditiocarbammato	UNI EN 26595		La reazione avviene sul solo As(III). L'eventuale As(V) deve essere preventivamente convertito ad As(III)
		ISO 6595	10	
		Standard Methods 3500-As B	10	

7 Tecniche di rimozione

Per la rimozione dell'arsenico si può ricorrere a differenti metodi, che possono essere suddivisi in tre categorie:

1. processi di adsorbimento;
2. processi a membrana;
3. processi di precipitazione.

Poiché la rimozione viene normalmente attuata, in quanto più efficace, su As(V), il primo passo consiste comunque nell'ossidazione della forma trivalente a pentavalente. Questa può essere realizzata:

- con aria: l'acqua da trattare viene saturata con essa, eventualmente ricorrendo a catalisi con batteri, radiazioni UV, rame, carbone attivo in polvere, etc.;
- per via chimica: tra gli ossidanti usati si ricordano ipocloriti, ozono, permanganato, perossido d'idrogeno, reattivo di Fenton (perossido d'idrogeno + sali ferrosi).

Nelle tabelle 8, 9 e 10 si riassumono le caratteristiche dei processi facenti capo alle tre classi sopra menzionate.

Tab. 8 - Processi di adsorbimento dell'arsenico

	Scambio ionico	Allumina attivata	Ferro idrossido granulare
Miglior tecnologia disponibile (EPA)	sì	sì	no
Concentrazione massima trattabile	160 µg/L	160 µg/L	16 - 400 µg/L
Altri contaminanti rimossi	solfati	fluoruri	fosfati
Necessità di preossidazione	sì	sì	sì
Specializzazione richiesta per gli operatori	elevata	bassa	bassa
Qualità ottimale dell'acqua da trattare	pH 6,5 - 9 NO ₂ ⁻ < 5 mg/L NO ₃ ⁻ < 5 mg/L SO ₄ ²⁻ < 50 mg/L TDS < 500 mg/L	pH 5,5 - 6 Cl ⁻ < 250 mg/L F ⁻ < 2 mg/L SO ₄ ²⁻ < 360 mg/L SiO ₂ < 50 mg/L Fe ³⁺ < 0,5 mg/L Mn ²⁺ < 0,05 mg/L TDS < 1000 mg/L TOC < 4 mg/L	pH 6 - 10 PO ₄ ³⁻ < 1 mg/L
Reflui prodotti	resine esauste, salamoie esauste, acque di controlavaggio	allumina esausta, acque di controlavaggio	minerale esausto, acque di controlavaggio
Note	produzione di elevati volumi di salamoia inquinata da As	necessaria la correzione del pH	molto costoso

Tab. 9 - Processi di precipitazione

	Coagulazione/microfiltrazione	Rimozione Fe/Mn per ossidazione/filtrazione	Coagulazione/filtrazione	Addolcimento con calce/soda
Miglior tecnologia disponibile (EPA)	no	sì	sì	sì
Concentrazione massima trattabile	40 µg/L	40 µg/L	160 µg/L	80 µg/L
Altri contaminanti rimossi	ferro trivalente, precursori dei DBP, particolato, patogeni	ferro trivalente, manganese bivalente, particolato	ferro trivalente, precursori dei DBP, particolato, patogeni	calcio, magnesio, particolato
Necessità di pre-ossidazione	sì	sì	sì	sì
Specializzazione richiesta per gli operatori	elevata	media	elevata	elevata
Qualità ottimale dell'acqua da trattare	pH 5,5 - 8,5	pH 5 - 8 Fe ³⁺ > 1,5 mg/L Mn ²⁺ > 0,05 mg/L Fe:As 20:1 (m/m)	pH 5,5 - 8,5	pH 10,5 - 11 Fe ³⁺ < 5 mg/L
Reflui prodotti	acque di controlavaggio, fanghi	acque di controlavaggio, fanghi	acque di controlavaggio, fanghi	acque di controlavaggio, fanghi (volumi elevati)
Note				necessaria la correzione del pH

Tab. 10 - Processi a membrana

Osmosi inversa	
Miglior tecnologia disponibile secondo EPA	sì
Concentrazione massima trattabile	160 µg/L
Altri contaminanti rimossi	TDS
Necessità di pre-ossidazione	raccomandabile
Specializzazione richiesta per gli operatori	media
Qualità ottimale dell'acqua da trattare	assenza di particolato
Reflui prodotti	acqua di rigetto
Note	elevate perdite d'acqua (15-75% dell'acqua di alimento)

Infine in tabella 11 vengono poste a confronto le principali tecnologie di rimozione dell'arsenico.

Tab. 11 – Confronto tra le tecnologie di rimozione dell'arsenico

Tecnologia	Applicazione	Vantaggio	Necessità di ricerca
Coagulazione/addolcimento	Generale	Relativamente poco costoso	Processo noto Necessari dati di funzionamento a lungo termine
Allumina attivata	Acque con basse concentrazioni di arsenico ed elevati contenuti di solfati	Operazioni lunghe per ottenere bassi livelli di rimozione	Dati di funzionamento a lungo termine e valutazione dei costi di gestione
Scambio ionico	Acque a basso contenuto di solfati	Possibile automatizzazione	Dati di funzionamento a lungo termine e valutazione dei costi di gestione
Microfiltrazione/nanofiltrazione con dosaggio coagulante	Elevati livelli di rimozione in nuovi impianti	Minime quantità di fanghi prodotti, perdite energetiche relativamente basse	Dati di funzionamento a lungo termine e valutazione dei costi di gestione
Osmosi inversa e nanofiltrazione	Acque a bassa torbidità con obiettivi di trattamenti multipli	Qualità costante del prodotto, rese elevate	Dati di funzionamento a lungo termine e valutazione dei costi di gestione
Ferro idrossido granulare	Ignota	Elevati livelli di rimozione potenziale e possibilità di rigenerazione del mezzo	Tecnologia promettente, ma ancora non applicata su scala reale

Bibliografia

- Frakenberger W. T. Jr. (2002): “*Environmental Chemistry of Arsenic*”, Marcel Dekker Inc., New York.
- Albernathy C. O., Calderon R. L., Chappel W. R. (1997): “Arsenic exposure and Health Effects”, in “*The Geochemistry of Arsenic*”, Chapman Hall (London).
- IPCS (2001): “*Arsenic and Arsenic Compounds*”, Environmental Health Criteria 224, http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_224/en/.
- WHO (1996): “*The Guidelines for Drinking Water Quality: Volume 2 - Health Criteria and Other Supporting Information*”, WHO (Geneva).
- National Research Council (2001): “*Arsenic in Drinking Water*”, National Academy Press, Washington D.C.
- AWWA (1990): “*Water Quality and Treatment*”, Mc Graw Hill Inc. (New York)
- Amy G., Edwards M., Brandhuber P., McNeill L., Benjamin M., Vagliasindi F., Carlson K., Chwirka J. (2000): “*Arsenic Treatability Options and Evaluation of Residual Management Issues*”, AWWA Research Foundation, Denver (Colorado).
- O. Conio, R. Porro (2004): “L'arsenico nelle acque destinate al consumo umano”, FrancoAngeli (Milano)

Curriculum vitae degli autori

Roberto Porro è biologo presso l'azienda IRIDE ACQUA GAS S.p.A., dove si occupa dei processi e trattamenti di potabilizzazione delle acque destinate al consumo umano e della depurazione dei reflui. Ha svolto attività di analisi e consulenza nel campo della qualità e sicurezza dei prodotti alimentari, con particolare interesse alle contaminazioni microbiologiche ed effetti sulla salute umana.

Mario Colombino, laureato in Chimica Industriale, lavora presso IRIDE Acqua Gas S.p.A., dove è responsabile del settore processi e trattamenti acque che svolge attività di ricerca, in ambito aziendale e in collaborazione con terzi, nei settori della potabilizzazione e della depurazione. Ha svolto attività gestionale nel settore del trattamento acque reflue con la qualifica di direttore d'impianto.

Claudia Lasagna: laureata in Chimica, è stata per oltre un decennio responsabile del Laboratorio Reflui dell'Azienda Mediterranea Gas e Acqua S.p.A. di Genova. Attualmente lavora per la Fondazione AMGA, occupandosi, tra l'altro, della redazione di testi a carattere scientifico. Collabora con UNICHIM all'interno della commissione "Acque destinate al consumo umano" e nella gestione dei circuiti interlaboratorio "Acque destinate al consumo umano" e "Acque di scarico".