

a cura di

Carlo Collivignarelli - Vincenzo Riganti - Sabrina Sorlini



Dario Flaccovio Editore

L'arsenico nelle acque destinate al consumo umano

Esperienze e applicazioni delle tecnologie
di rimozione dell'arsenico e aspetti gestionali



- Indicazioni per l'ottimizzazione della gestione dei sistemi di trattamento ✓
- Criteri per la scelta della tecnologia di rimozione ✓
- Valutazione dei residui prodotti dalle tecnologie e relative modalità gestionali ✓
- Analisi di aspetti geologici, chimici, tossicologici, igienico-sanitari e di normazione ✓

L'ARSENICO NELLE ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO

**Esperienze e applicazioni delle tecnologie di rimozione
dell'arsenico e aspetti gestionali**

a cura di

Carlo Collivignarelli – Vincenzo Riganti – Sabrina Sorlini



Dario Flaccovio Editore

a cura di Carlo Collivignarelli – Vincenzo Riganti – Sabrina Sorlini

L'ARSENICO NELLE ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO – Esperienze e applicazioni delle tecnologie di rimozione dell'arsenico e aspetti gestionali

ISBN 978-88-579-0067-4

© 2011 by Dario Flaccovio Editore s.r.l. - tel. 0916700686

www.darioflaccovio.it info@darioflaccovio.it

Prima edizione: febbraio 2011

L'arsenico nelle acque destinate al consumo umano /a cura di Carlo Collivignarelli, Vincenzo Riganti, Sabrina Sorlini. - Palermo : D. Flaccovio, 2011

ISBN 978-88-579-0067-4

I. Acque – inquinamento da arsenico.

I. Collivignarelli, Carlo <1947->.

II. Riganti, Vincenzo <1932->.

III. Sorlini, Sabrina <1971->.

363-7384 CDD-22

SBN Pal0231584

CIP - Biblioteca centrale della Regione siciliana "Alberto Bombace"

Stampa: Tipografia Priulla, Palermo, febbraio 2011.

Nomi e marchi citati sono generalmente depositati o registrati dalle rispettive case produttrici.

L'editore dichiara la propria disponibilità ad adempiere agli obblighi di legge nei confronti degli aventi diritto sulle opere riprodotte.

La fotocopiatura dei libri è un reato.

Le fotocopie per uso personale del lettore possono essere effettuate nei limiti del 15% di ciascun volume/fascicolo di periodico dietro pagamento alla SIAE del compenso previsto dall'art. 68, commi 4 e 5, della legge 22 aprile 1941 n. 633. Le riproduzioni effettuate per finalità di carattere professionale, economico o commerciale o comunque per uso diverso da quello personale possono essere effettuate solo a seguito di specifica autorizzazione rilasciata dagli aventi diritto/dall'editore.

SERVIZI GRATUITI ON LINE

Questo libro dispone dei seguenti servizi gratuiti disponibili on line:

- le risposte degli autori a quesiti precedenti
- eventuali aggiornamenti e/o errata corrige

AUTORI DEI TESTI	ENTE DI APPARTENENZA	CAPITOLI/PARAGRAFI
Baraldi Manuela	AMAG S.p.A.	5.2, 6.3.4
Bellatalla Massimo	Acquedotto del Fiora S.p.A.	5.7, 6.3.10
Butera Raffaella	IRCCS Fondazione Maugeri, Università degli Studi di Pavia	1.4
Brignoli Giovanni	A2A Brescia S.p.A.	5.3, 6.3.5
Cavagnoli Giuseppina	Padania Acque Gestione S.p.A.	5.5, 6.3.6, 7.2, 7.3.8
Cigolini Gianluigi	SISAM S.p.A.	5.6, 6.3.8, 6.3.9
Colombetti Alessandro	Università degli Studi Milano-Bicocca	1.1, 1.2
Fertonani Sara	A.E.M. Gestioni S.r.l.	5.4, 6.3.3
Finco Marco	Ex Senior Technical Sales Engineer TECAM S.r.l.	4.5, 5.8, 6.3.11, 6.3.12
Galli Giovanni	Elettrochimica Valle Staffora S.p.a. (EVS)	4.3
Gialdini Francesca	Università degli Studi di Brescia	3.1, 3.4, 3.5, 5.1, 5.8, 6.3.1, 6.3.2, 6.3.7, 7.1, 7.3.5
Mantelli Francesco	ARPA Toscana	1.2, 1.3, 1.5
Montagnoli Tullio	A2A Brescia S.p.A.	5.3, 6.3.5
Montemagno Francesco	Ecocodepura S.r.l.	7.2
Negossi Marco	Culligan Italiana S.p.A.	4.2
Ottaviani Massimo	Istituto Superiore di Sanità	1.2
Pafumi Emilio	A2A Brescia S.p.A.	3.6, 5.3, 6.3.5, 7.3.4, 7.3.9, 7.4
Parolin Jacopo	Tecnoimpianti Water Treatment S.r.l. (TWT)	4.6
Piazza Amilcare	Padania Acque Gestione S.p.A.	5.5, 6.3.6, 7.2, 7.3.8
Porro Roberto	Fondazione AMGA	1.4
Prandini Fausta	Università degli Studi di Brescia	3.2, 3.3, 4.1, 6.1, 6.2, 7.1, 7.3.5
Riganti Vincenzo	Università degli Studi di Pavia e Università degli Studi di Brescia	1.5, 6.1
Ruzzenenti Vera	SISAM S.p.A.	5.6, 6.3.8, 6.3.9
Soldani Rita	AIMAG S.p.A.	5.2, 6.3.4
Sorlini Sabrina	Università degli Studi di Brescia	3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 7.1, 7.3.1, 7.3.2, 7.3.3, 7.3.6, 7.3.7, 7.3.9
Veschetti Enrico	Istituto Superiore di Sanità	1.2, 2
Vicari Sergio	Padania Acque Gestione S.p.A.	5.5, 6.3.6, 7.2, 7.3.8
Zurla Alessandro	Gruppo Zilio S.p.A.	4.4

Indice

Ringraziamenti.....	pag.	XXI
Premessa	»	XXIII
Introduzione	»	XXV

1 Inquadramento generale sul problema arsenico nelle acque

1.1. Caratteristiche geochimiche		
<i>Alessandro Colombetti, Francesco Mantelli, Massimo Ottaviani</i>	»	1
1.2. Panoramica sulla presenza di arsenico nelle acque italiane		
<i>Alessandro Colombetti, Francesco Mantelli, Massimo Ottaviani, Enrico Veschetti</i>	»	9
1.2.1. Lombardia	»	9
1.2.2. Piemonte	»	11
1.2.3. Veneto	»	11
1.2.4. Trentino-Alto Adige	»	12
1.2.5. Friuli Venezia Giulia.....	»	13
1.2.6. Emilia Romagna	»	13
1.2.7. Liguria	»	13
1.2.8. Toscana.....	»	13
1.2.9. Umbria.....	»	15
1.2.10. Lazio settentrionale	»	16
1.2.11. Abruzzo	»	17
1.2.12. Campania.....	»	17
1.2.13. Sicilia.....	»	18
1.2.14. Sardegna	»	19
1.2.15. Altre regioni	»	19
1.3. Panoramica sulla presenza di arsenico nelle acque a livello mondiale		
<i>Francesco Mantelli</i>	»	19
1.4. Effetti sulla salute umana		
<i>Raffaella Butera, Roberto Porro</i>	»	21
1.4.1. Generalità	»	22
1.4.2. Effetti non tumorali	»	23
1.4.2.1. Effetti cutanei	»	24
1.4.2.2. Effetti cardiovascolari	»	24
1.4.2.3. Effetti sul sistema endocrino	»	25
1.4.2.4. Altri effetti non tumorali.....	»	26
1.4.3. Arsenico e cancro	»	27
1.4.4. Conclusioni.....	»	29
1.5. Evoluzione dei valori limite dell'arsenico nelle acque ad uso umano		
<i>Francesco Mantelli, Vincenzo Riganti</i>	»	29
1.5.1. Acque potabili	»	29

1.5.2. Acque di sorgente.....	»	32
1.5.3. Acque minerali naturali e acque minerali di impiego termale ...	»	32
1.6. Bibliografia	»	35
1.7. Sitografia.....	»	40

2 Metodi analitici per la determinazione dell'arsenico

Enrico Veschetti

2.1. Generalità.....	»	41
2.2. Stabilità delle specie arsenicali durante il prelievo e conservazione del campione.....	»	41
2.3. Pretrattamento del campione	»	43
2.3.1. Digestione del campione	»	43
2.3.2. Riduzione preliminare di As (V)	»	44
2.4. Analisi strumentale: metodi spettrometrici.....	»	44
2.4.1. Spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETAAS)	»	44
2.4.2. Generazione di idruri volatili accoppiata alla spettrometria di assorbimento atomico (HG-AAS), di fluorescenza atomica (HG-AFS) o di emissione atomica con sorgente a plasma induttivo (HG-ICP-AES)	»	44
2.4.3. Spettrometria di massa con sorgente a plasma induttivo (ICP-MS) eventualmente accoppiata alla generazione di idruri volatili (HG-ICP-MS) o alla cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC-ICP-MS)	»	45
2.5. Analisi strumentale: metodi elettrochimici.....	»	46
2.5.1. Polarografia ad impulso differenziale (DPP).....	»	46
2.5.2. Voltammetria di <i>stripping</i> catodico (CSV).....	»	46
2.5.3. Voltammetria di <i>stripping</i> anodico (ASV).....	»	47
2.6. Analisi strumentale: sensori da impiegare in campo	»	47
2.7. Bibliografia	»	48

3 Processi di rimozione dell'arsenico: linea acque

3.1. Processi di ossidazione		
<i>Francesca Gialdini, Sabrina Sorlini</i>	»	53
3.1.1. Ossidazione con aria e ossigeno.....	»	55
3.1.1.1. Descrizione del processo.....	»	55
3.1.1.2. Tecnologia impiantistica e scala di applicazione.....	»	55
3.1.1.3. Rese di rimozione.....	»	55
3.1.1.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	56
3.1.2. Ossidazione con ozono.....	»	56
3.1.2.1. Descrizione del processo.....	»	56
3.1.2.2. Tecnologia impiantistica e scala di applicazione.....	»	56
3.1.2.3. Rese di rimozione.....	»	57

3.1.2.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	58
3.1.3. Ossidazione con cloro	»	58
3.1.3.1. Descrizione del processo.....	»	58
3.1.3.2. Tecnologia impiantistica e scala di applicazione.....	»	59
3.1.3.3. Rese di rimozione.....	»	59
3.1.3.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	60
3.1.4. Ossidazione con biossido di cloro	»	61
3.1.4.1. Descrizione del processo.....	»	61
3.1.4.2. Tecnologia impiantistica e scala di applicazione.....	»	61
3.1.4.3. Rese di rimozione.....	»	61
3.1.4.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	63
3.1.5. Ossidazione con monoclorammine	»	63
3.1.5.1. Descrizione del processo.....	»	63
3.1.5.2. Tecnologia impiantistica e scala di applicazione.....	»	63
3.1.5.3. Rese di rimozione.....	»	63
3.1.5.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	64
3.1.6. Ossidazione con permanganato di potassio.....	»	64
3.1.6.1. Descrizione del processo.....	»	64
3.1.6.2. Tecnologia impiantistica e scala di applicazione.....	»	64
3.1.6.3. Rese di rimozione.....	»	64
3.1.6.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	66
3.1.7. Ossidazione con ossido di manganese.....	»	66
3.1.7.1. Descrizione del processo.....	»	66
3.1.7.2. Tecnologia impiantistica e scala di applicazione.....	»	67
3.1.7.3. Rese di rimozione.....	»	67
3.1.7.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	69
3.1.8. Ossidazione con perossido di idrogeno	»	69
3.1.8.1. Descrizione del processo.....	»	69
3.1.8.2. Tecnologia impiantistica e scala di applicazione.....	»	70
3.1.8.3. Rese di rimozione.....	»	70
3.1.8.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	70
3.1.9. Ossidazione avanzata	»	70
3.1.9.1. Ossidazione fotochimica	»	70
3.1.9.1.1. Descrizione del processo.....	»	70
3.1.9.1.2. Tecnologia impiantistica e scala di applicazione.....	»	71
3.1.9.1.3. Rese di rimozione.....	»	71
3.1.9.1.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	72
3.1.9.2. Ossidazione con reattivo Fenton	»	72
3.1.9.2.1. Descrizione del processo.....	»	72
3.1.9.2.2. Tecnologia impiantistica e scala di applicazione.....	»	73
3.1.9.2.3. Rese di rimozione.....	»	73

3.1.9.2.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	74
3.1.9.3. Ossidazione con UV e perossido di idrogeno	»	74
3.1.9.4. Altri tipi di ossidazione avanzata.....	»	75
3.1.10. Aspetti impiantistici	»	75
3.1.11. Aspetti gestionali.....	»	76
3.2. Processi di precipitazione chimica		
<i>Fausta Prandini, Sabrina Sorlini</i>	»	76
3.2.1. Impiego di sali di alluminio.....	»	79
3.2.1.1. Descrizione del processo.....	»	79
3.2.1.2. Rese di rimozione.....	»	80
3.2.2. Impiego di sali di ferro	»	81
3.2.2.1. Descrizione del processo.....	»	81
3.2.2.2. Rese di rimozione.....	»	81
3.2.3. Addolcimento con calce	»	83
3.2.3.1. Descrizione del processo.....	»	83
3.2.3.2. Rese di rimozione.....	»	83
3.2.4. Aspetti impiantistici	»	84
3.2.5. Aspetti gestionali.....	»	85
3.2.6. Vantaggi e svantaggi.....	»	86
3.3. Processi di adsorbimento		
<i>Fausta Prandini, Sabrina Sorlini</i>	»	87
3.3.1. Allumina attivata	»	88
3.3.1.1. Descrizione del processo.....	»	88
3.3.1.2. Rese di rimozione.....	»	88
3.3.1.3. Aspetti gestionali	»	91
3.3.1.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	92
3.3.2. Carbone attivo	»	92
3.3.2.1. Descrizione del processo.....	»	92
3.3.2.2. Rese di rimozione.....	»	92
3.3.2.3. Aspetti gestionali	»	94
3.3.2.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	95
3.3.3. Idrossido ferrico granulare	»	95
3.3.3.1. Descrizione del processo.....	»	95
3.3.3.2. Rese di rimozione.....	»	96
3.3.3.3. Aspetti gestionali	»	97
3.3.3.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	98
3.3.4. Zeoliti	»	98
3.3.4.1. Descrizione del processo.....	»	98
3.3.4.2. Rese di rimozione.....	»	99
3.3.4.3. Vantaggi e svantaggi.....	»	100
3.3.5. Sabbie rivestite di ossidi di ferro e manganese	»	100
3.3.5.1. Descrizione del processo.....	»	100

3.3.5.2. Rese di rimozione	»	101
3.3.5.3. Aspetti gestionali	»	103
3.3.5.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	103
3.3.6. Ferro zero valente.....	»	104
3.3.6.1. Descrizione del processo.....	»	104
3.3.6.2. Rese di rimozione.....	»	104
3.3.6.3. Aspetti gestionali.....	»	105
3.3.6.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	105
3.3.7. Ossido di titanio.....	»	105
3.3.7.1. Descrizione del processo.....	»	105
3.3.7.2. Rese di rimozione.....	»	105
3.3.7.3. Aspetti gestionali.....	»	106
3.3.7.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	106
3.3.8. Derivati dal chitosano.....	»	106
3.3.8.1. Descrizione del processo.....	»	106
3.3.8.2. Rese di rimozione.....	»	107
3.3.8.3. Aspetti gestionali.....	»	107
3.3.8.4. Vantaggi e svantaggi.....	»	107
3.3.9. Aspetti impiantistici	»	107
3.3.10. Aspetti gestionali	»	108
3.4. Processi a scambio ionico		
<i>Francesca Gialdini, Sabrina Sorlini</i>	»	108
3.4.1. Descrizione del processo	»	108
3.4.2. Tecnologia impiantistica e scala di applicazione	»	109
3.4.3. Rese di rimozione	»	110
3.4.4. Aspetti gestionali.....	»	111
3.4.5. Vantaggi e svantaggi	»	113
3.5. Processi a membrana		
<i>Francesca Gialdini, Sabrina Sorlini</i>	»	114
3.5.1. Microfiltrazione	»	115
3.5.1.1. Descrizione del processo.....	»	115
3.5.1.2. Rese di rimozione.....	»	116
3.5.2. Ultrafiltrazione	»	116
3.5.2.1. Descrizione del processo.....	»	116
3.5.2.2. Rese di rimozione.....	»	116
3.5.3. Nanofiltrazione.....	»	117
3.5.3.1. Tecnologia impiantistica e scala di applicazione.....	»	117
3.5.3.2. Rese di rimozione.....	»	117
3.5.4. Processi a osmosi inversa	»	117
3.5.4.1. Descrizione del processo.....	»	117
3.5.4.2. Rese di rimozione.....	»	118
3.5.5. Processi ad elettrodialisi	»	119
3.5.6. Vantaggi e svantaggi	»	119

3.5.7. Aspetti gestionali.....	»	120
3.6. Processi biologici per la rimozione dell'arsenico		
<i>Emilio Pafumi</i>	»	120
3.6.1. Arsenico e biologia	»	120
3.6.2. Ossidazione biologica dell'arsenito	»	121
3.6.3. Biofiltri.....	»	122
3.6.4. Aspetti gestionali.....	»	122
3.6.5. Vantaggi e svantaggi	»	124
3.7. Bibliografia	»	124
3.8. Sitografia.....	»	131

4 Tecnologie per la rimozione dell'arsenico applicate negli impianti di potabilizzazione: esperienza dei produttori di tecnologie

4.1. Generalità		
<i>Fausta Prandini</i>	»	133
4.2. Esperienza dell'Azienda 1: trattamento di rimozione dell'arsenico mediante precipitazione con sali di ferro e mediante osmosi inversa		
<i>Marco Negossi</i>	»	135
4.2.1. Precipitazione con sali di ferro.....	»	135
4.2.1.1. Descrizione della tecnologia	»	135
4.2.1.2. Rese di rimozione.....	»	137
4.2.1.3. Applicazioni reali	»	137
4.2.1.3.1. Impianto di Canneto sull'Oglio (MN).....	»	137
4.2.1.3.1.1. Linea acque.....	»	138
4.2.1.3.1.2. Rese di rimozione.....	»	141
4.2.1.3.1.3. Linea residui.....	»	142
4.2.1.3.1.4. Aspetti gestionali	»	142
4.2.1.3.1.5. Sperimentazioni eseguite.....	»	143
4.2.1.3.1.6. Costi della tecnologia	»	144
4.2.1.3.2. Impianto di Subotica (Serbia).....	»	145
4.2.1.3.2.1. Linea acque.....	»	145
4.2.1.3.2.2. Rese di rimozione.....	»	147
4.2.1.3.2.3. Linea residui.....	»	147
4.2.1.3.2.4. Aspetti gestionali	»	147
4.2.1.3.2.5. Sperimentazioni eseguite.....	»	148
4.2.1.3.2.6. Costi della tecnologia	»	149
4.2.2. Osmosi inversa	»	150
4.2.2.1. Descrizione della tecnologia	»	150
4.2.2.2. Rese di rimozione	»	150
4.2.2.3. Applicazioni reali: Velletri (ROMA).....	»	151
4.2.2.3.1. Linea acque.....	»	151
4.2.2.3.2. Rese di rimozione.....	»	154

4.2.2.3.3. Linea residui	»	155
4.2.2.3.4. Aspetti gestionali	»	155
4.2.2.3.5. Costi della tecnologia	»	156
4.2.2.4. Applicazioni reali: Canneto sull'Oglio (MN).....	»	157
4.2.2.4.1. Linea acque.....	»	157
4.2.2.4.2. Linea residui	»	159
4.2.2.4.3. Costi della tecnologia	»	159
4.3. Esperienza dell'Azienda 2: trattamento di ossidazione dell'arsenico con permanganato di potassio		
<i>Giovanni Galli</i>	»	159
4.3.1. Descrizione della tecnologia.....	»	160
4.3.2. Rese di ossidazione.....	»	160
4.3.3. Applicazioni reali	»	161
4.3.3.1. Impianti di Cremona.....	»	161
4.3.3.2. Impianto situato nel Midwest USA	»	161
4.3.4. Aspetti gestionali.....	»	162
4.3.5. Costi della tecnologia.....	»	163
4.4. Esperienza dell'Azienda 3: trattamento di rimozione dell'arsenico mediante adsorbimento su idrossido di ferro granulare rigenerabile		
<i>Alessandro Zurla</i>	»	163
4.4.1. Descrizione della tecnologia	»	164
4.4.1.1. Caratterizzazione dell'idrossido ferrico granulare polarizzato/rigenerabile	»	164
4.4.1.2. Processo di rimozione	»	166
4.4.2. Rese di rimozione.....	»	166
4.4.3. Applicazioni reali	»	167
4.4.3.1. Linea acque.....	»	167
4.4.3.2. Linea residui	»	170
4.4.4. Aspetti gestionali	»	170
4.4.4.1. Sperimentazione preliminare tramite installazione di impianto pilota.....	»	170
4.4.4.2. Assestamento del letto adsorbente.....	»	171
4.4.4.3. Rigenerazione del materiale adsorbente.....	»	171
4.4.5. Sistema di telecontrollo remoto e gestione degli impianti di rimozione dell'arsenico	»	172
4.4.5.1. Software di simulazione	»	173
4.4.5.2. Misuratore dell'arsenico in linea.....	»	173
4.4.5.3. Sistema di raccolta dati e di telecontrollo	»	173
4.4.5.4. Sistema per la gestione delle emergenze	»	173
4.4.6. Sperimentazioni eseguite.....	»	174
4.4.7. Impianti di rimozione arsenico realizzati	»	175
4.4.8. Costi della tecnologia	»	177

4.5. Esperienza dell'Azienda 4: trattamento di rimozione dell'arsenico mediante resine a scambio ionico	
<i>Marco Finco</i>	» 179
4.5.1. Resine selettive.....	» 179
4.5.1.1. Descrizione della tecnologia	» 179
4.5.1.2. Rese di rimozione.....	» 181
4.5.1.3. Applicazione reale: impianto della provincia basso veronese.....	» 181
4.5.1.3.1. Linea acque.....	» 182
4.5.1.3.2. Linea residui	» 185
4.5.1.3.3. Aspetti gestionali	» 185
4.5.1.3.4. Controlli di processo	» 186
4.5.1.4. Sperimentazioni eseguite.....	» 186
4.5.1.5. Costi della tecnologia	» 188
4.5.2. Resine selettive funzionalizzate con FeOOH.....	» 188
4.5.2.1. Descrizione della tecnologia	» 188
4.5.2.2. Caratteristiche chimiche e fisiche.....	» 189
4.5.2.3. Rese di rimozione.....	» 191
4.5.2.4. Applicazione reale: impianto della Val d'Era (PI).....	» 192
4.5.2.4.1. Linea acque.....	» 193
4.5.2.4.2. Linea rigenerazione resine.....	» 194
4.5.2.4.3. Aspetti gestionali	» 195
4.5.2.4.4. Controlli di processo	» 195
4.5.2.5. Sperimentazioni eseguite.....	» 195
4.5.2.6. Costi della tecnologia	» 197
4.6. Esperienza dell'Azienda 5: trattamento di rimozione dell'arsenico mediante adsorbimento su ossidi di titanio	
<i>Jacopo Parolin</i>	» 197
4.6.1. Descrizione della tecnologia	» 197
4.6.2. Caratteristiche tecniche del materiale adsorbente	» 198
4.6.3. Rese di rimozione.....	» 198
4.6.4. Applicazioni reali	» 198
4.6.4.1. Applicazione 1: acqua potabile di elevata purezza.....	» 199
4.6.4.2. Applicazione 2: acqua non potabile di falda	» 200
4.6.5. Aspetti gestionali.....	» 203
4.6.6. Gestione dei materiali esausti.....	» 205
4.6.7. Costi della tecnologia	» 205

5 Tecnologie per la rimozione dell'arsenico applicate negli impianti di potabilizzazione: esperienza dei gestori

5.1. Generalità	
<i>Francesca Gialdini</i>	» 207

5.2. Esperienza del Gestore 1: trattamento di precipitazione con sali di ferro presso l'impianto di potabilizzazione di Revere (MN)	
<i>Rita Soldani, Manuela Baraldi</i>	» 209
5.2.1. Descrizione dell'impianto prima degli interventi di modifica....	» 209
5.2.1.1. Linea acque.....	» 210
5.2.1.2. Linea residui	» 211
5.2.2. Descrizione dell'impianto dopo gli interventi di modifica.....	» 211
5.2.2.1. Linea acque.....	» 212
5.2.2.2. Linea residui	» 215
5.2.3. Aspetti gestionali.....	» 216
5.2.3.1. Trattamento di precipitazione chimica	» 216
5.2.3.2. Controlavaggio dei mezzi filtranti.....	» 216
5.2.3.3. Rigenerazione dei carboni	» 216
5.2.3.4. Controlli di processo	» 217
5.2.4. Sperimentazioni eseguite.....	» 217
5.2.5. Costi gestionali	» 218
5.2.6. Considerazioni finali.....	» 219
5.3. Esperienza del Gestore 2: trattamento biologico presso alcuni impianti di potabilizzazione della provincia di Brescia	
<i>Emilio Pafumi, Giovanni Brignoli, Tullio Montagnoli</i>	» 219
5.3.1. Caratteristiche generali degli impianti per la rimozione dell'arsenico »	219
5.3.1.1. Linea acque.....	» 220
5.3.1.2. Rese di rimozione	» 221
5.3.1.3. Linea residui	» 222
5.3.1.4. Aspetti gestionali	» 222
5.3.1.5. Sperimentazioni eseguite.....	» 223
5.3.1.6. Costi gestionali	» 223
5.3.2. Caratteristiche dell'impianto di trattamento "Tipologia 1"	» 224
5.3.2.1. Linea acque.....	» 224
5.3.2.2. Aspetti gestionali	» 225
5.3.2.3. Linea residui	» 226
5.3.2.4. Interventi di <i>upgrading</i>	» 227
5.3.2.5. Controlli di processo	» 227
5.3.2.6. Principali problematiche gestionali e interventi risolutivi »	228
5.3.3. Caratteristiche dell'impianto di trattamento "Tipologia 2"	» 228
5.3.3.1. Linea acque.....	» 228
5.3.3.2. Aspetti gestionali	» 229
5.3.3.3. Linea residui	» 230
5.3.3.4. Interventi di <i>upgrading</i>	» 230
5.3.3.5. Controlli di processo	» 231
5.3.4. Caratteristiche dell'impianto di trattamento "Tipologia 3"	» 231
5.3.4.1. Linea acque.....	» 231

<i>Indice</i>		XV
5.3.4.2. Aspetti gestionali	»	232
5.3.4.3. Linea residui	»	233
5.3.4.4. Interventi di <i>upgrading</i>	»	233
5.3.4.5. Controlli di processo	»	233
5.4. Esperienza del Gestore 3: trattamento biologico e di precipitazione con sali di ferro negli impianti di Cremona		
<i>Sara Fertonani</i>	»	234
5.4.1. Impianti Cremona Est e Cremona Ovest.....	»	235
5.4.1.1. Tipologia di acqua prelevata.....	»	235
5.4.1.2. Linea acque.....	»	235
5.4.1.3. Linea residui	»	239
5.4.1.4. Aspetti gestionali legati ai reagenti	»	240
5.4.1.5. Aspetti gestionali legati al controlavaggio dei mezzi filtranti	»	240
5.4.1.6. Controlli di processo	»	242
5.4.1.7. Sperimentazioni eseguite.....	»	243
5.4.1.8. Costi gestionali	»	244
5.5. Esperienza del Gestore 4: trattamento di precipitazione con sali di ferro presso l'impianto di potabilizzazione di Isola Dovarese (CR)		
<i>Amilcare Piazza, Giuseppina Cavagnoli, Sergio Vicari</i>	»	245
5.5.1. Descrizione dell'impianto di potabilizzazione	»	248
5.5.1.1. Linea acque.....	»	249
5.5.1.2. Linea residui	»	253
5.5.1.3. Aspetti gestionali legati ai reagenti	»	253
5.5.1.4. Aspetti gestionali legati al controlavaggio dei mezzi filtranti	»	253
5.5.1.5. Controlli di processo	»	254
5.5.1.6. Sperimentazioni eseguite.....	»	254
5.5.1.7. Costi gestionali	»	255
5.6. Esperienza del Gestore 5: trattamenti di precipitazione con sali di ferro e di adsorbimento presso alcuni impianti della provincia di Mantova		
<i>Gianluigi Cigolini, Vera Ruzzenenti</i>	»	255
5.6.1. Impianto di trattamento di Canneto sull'Oglio (MN)	»	256
5.6.1.1. Linea acque.....	»	256
5.6.1.2. Aspetti gestionali	»	261
5.6.1.3. Linea residui	»	262
5.6.1.4. Controlli di processo	»	263
5.6.1.5. Costi gestionali e di investimento	»	263
5.6.2. Impianto di trattamento di Redondesco-Mariana (MN).....	»	263
5.6.2.1. Linea acque.....	»	264
5.6.2.2. Aspetti gestionali	»	268
5.6.2.3. Linea residui	»	270
5.6.2.4. Controlli di processo	»	270

5.6.2.5. Costi gestionali e di investimento	»	270
5.7. Esperienza del Gestore 6: trattamento di adsorbimento su idrossido di ferro granulare presso alcuni impianti della provincia di Grosseto		
<i>Massimo Bellatalla</i>	»	271
5.7.1. Descrizione dell'impianto di Gavorrano (GR).....	»	271
5.7.1.1. Linea acque.....	»	272
5.7.1.2. Aspetti gestionali legati al controlavaggio dei mezzi filtranti	»	274
5.7.1.3. Linea residui	»	274
5.7.1.4. Controlli di processo	»	274
5.7.1.5. Costi.....	»	275
5.7.2. Descrizione dell'impianto di Follonica (GR).....	»	275
5.8. Esperienza del Gestore 7: trattamenti di precipitazione e di scambio ionico presso alcuni impianti della provincia di Pisa		
<i>Marco Finco, Francesca Gialdini</i>	»	276
5.8.1. Descrizione dell'impianto di S. Pierino (PI).....	»	276
5.8.1.1. Linea acque.....	»	276
5.8.1.2. Aspetti gestionali legati al controlavaggio dei mezzi filtranti	»	277
5.8.1.3. Linea residui	»	278
5.8.1.4. Costi.....	»	278
5.8.2. Descrizione dell'impianto della Val d'Era (PI).....	»	278
5.8.2.1. Linea acque.....	»	278
5.8.2.2. Aspetti gestionali legati al controlavaggio dei mezzi filtranti	»	279
5.8.2.3. Linea residui	»	281
5.8.2.4. Costi.....	»	281
5.9. Bibliografia	»	281

6 Residui provenienti dalla linea acque

6.1. Normativa riguardante i residui generati dai processi di rimozione dell'arsenico		
<i>Fausta Prandini, Vincenzo Riganti</i>	»	283
6.1.1. Classificazione dei residui.....	»	283
6.1.2. Normativa sul recupero dei residui	»	286
6.1.3. Normativa sullo smaltimento dei residui.....	»	287
6.2. Residui prodotti e modalità di smaltimento		
<i>Fausta Prandini</i>	»	288
6.2.1. Tipologia di residui prodotti	»	290
6.2.1.1. Processi di precipitazione chimica	»	290
6.2.1.2. Processi a scambio ionico.....	»	293
6.2.1.3. Processi di adsorbimento.....	»	294

6.2.1.4. Processi a membrana	»	296
6.2.2. Gestione e smaltimento dei residui	»	296
6.2.2.1. Recupero del metallo coagulante	»	297
6.2.2.2. Impiego dei fanghi da potabilizzazione nella produzione di laterizi.....	»	298
6.2.2.3. Conferimento in discarica controllata	»	298
6.2.2.4. Smaltimento in impianti di depurazione di reflui civili.	»	299
6.2.3. Alcuni studi riguardanti il destino ultimo dei residui.....	»	299
6.3. Indagine sulle modalità di gestione dei residui derivanti dagli impianti di potabilizzazione con rimozione dell'arsenico.....	»	303
6.3.1. Criteri di indagine <i>Francesca Gialdini</i>	»	303
6.3.2. Soggetti contattati e impianti visitati <i>Francesca Gialdini</i>	»	304
6.3.3. Impianti di Cremona Est e Ovest (Gestore 3) <i>Sara Fertonani</i>	»	305
6.3.3.1. Linea acque.....	»	305
6.3.3.2. Linea residui	»	305
6.3.3.3. Residui prodotti	»	308
6.3.3.4. Aspetti gestionali	»	311
6.3.3.5. Costi.....	»	312
6.3.4. Impianto di Revere (MN) (Gestore 1) <i>Rita Soldani, Manuela Baraldi</i>	»	312
6.3.4.1. Linea acque.....	»	312
6.3.4.2. Linea residui	»	313
6.3.4.3. Aspetti gestionali	»	314
6.3.5. Impianti nella provincia di Brescia (Gestore 2) <i>Emilio Pafumi, Giovanni Brignoli, Tullio Montagnoli</i>	»	315
6.3.5.1. Descrizione dell'impianto tipo: linea acque e linea residui	»	315
6.3.5.2. Descrizione dell'impianto "Tipologia 1": linea acque e linea residui	»	316
6.3.5.3. Descrizione dell'impianto "Tipologia 2": linea acque e linea residui	»	318
6.3.5.4. Descrizione dell'impianto "Tipologia 3": linea acque e linea residui	»	321
6.3.6. Impianto di Isola Dovarese (CR) (Gestore 4) <i>Amilcare Piazza, Giuseppina Cavagnoli, Sergio Vicari</i>	»	323
6.3.6.1. Linea acque.....	»	323
6.3.6.2. Linea residui	»	323
6.3.7. Impianto di S. Pierino (PI) (Gestore 7) <i>Francesca Gialdini</i>	»	324
6.3.7.1. Linea acque.....	»	324
6.3.7.2. Linea residui	»	324

6.3.8.	Impianto di Redondesco-Mariana (MN) (Gestore 5)	
	<i>Gianluigi Cigolini, Vera Ruzzenenti</i>	» 324
6.3.8.1.	Linea acque.....	» 324
6.3.8.2.	Linea residui	» 325
6.3.8.3.	Residui prodotti	» 326
6.3.9.	Impianto di Canneto sull'Oglio (MN) (Gestore 5)	
	<i>Gianluigi Cigolini, Vera Ruzzenenti</i>	» 327
6.3.9.1.	Linea acque.....	» 327
6.3.9.2.	Linea residui	» 328
6.3.10.	Impianto di Gavorrano (GR) (Gestore 6)	
	<i>Massimo Bellatalla</i>	» 328
6.3.10.1.	Linea acque.....	» 328
6.3.10.2.	Linea residui	» 329
6.3.10.3.	Residui prodotti	» 329
6.3.11.	Impianto nella provincia basso veronese (Azienda 4)	
	<i>Marco Finco</i>	» 329
6.3.11.1.	Linea acque.....	» 329
6.3.11.2.	Linea residui	» 330
6.3.11.3.	Residui prodotti	» 333
6.3.12.	Impianto della Val d'Era (PI) (Gestore 7)	
	<i>Marco Finco</i>	» 334
6.3.12.1.	Linea acque.....	» 334
6.3.12.2.	Linea residui	» 334
6.3.12.3.	Residui prodotti	» 336
6.4.	Bibliografia	» 336

7 Criteri di scelta del processo di trattamento

7.1.	Confronto tra le esperienze degli impianti reali	
	<i>Sabrina Sorlini, Francesca Gialdini, Fausta Prandini</i>	» 339
7.1.1.	Processi di rimozione dell'arsenico dalle acque.....	» 339
7.1.1.1.	Precipitazione	» 340
7.1.1.2.	Adsorbimento	» 347
7.1.1.3.	Scambio ionico	» 352
7.1.1.4.	Membrane.....	» 355
7.1.2.	Gestione dei residui provenienti dal trattamento dell'acqua.....	» 357
7.1.2.1.	Precipitazione chimica	» 360
7.1.2.2.	Adsorbimento	» 362
7.1.2.3.	Scambio ionico	» 364
7.1.2.4.	Membrane.....	» 365
7.1.2.5.	Considerazioni finali.....	» 366
7.2.	Costi della tecnologia	
	<i>Francesco Montemagno, Amilcare Piazza, Giuseppina Cavagnoli, Sergio Vicari</i>	» 368

<i>Indice</i>	XIX
7.3. Criteri per la scelta della tecnologia	
<i>Sabrina Sorlini</i>	» 368
7.3.1. Potenzialità dell’impianto e tipologia di esercizio	
<i>Sabrina Sorlini</i>	» 374
7.3.2. Caratteristiche dell’acqua da trattare	
<i>Sabrina Sorlini</i>	» 374
7.3.3. Requisiti dell’acqua trattata ed efficienza del trattamento	
<i>Sabrina Sorlini</i>	» 376
7.3.4. Complessità gestionale del trattamento	
<i>Emilio Pafumi</i>	» 377
7.3.5. Complessità di gestione dei residui	
<i>Francesca Gialdini, Fausta Prandini</i>	» 379
7.3.6. Impatto ambientale	
<i>Sabrina Sorlini</i>	» 381
7.3.7. Caratteristiche del sistema di distribuzione	
<i>Sabrina Sorlini</i>	» 381
7.3.8. Costi della tecnologia	
<i>Amilcare Piazza, Giuseppina Cavagnoli, Sergio Vicari</i>	» 383
7.3.9. Criteri per l’ <i>upgrading</i> impiantistico di impianti esistenti	
<i>Emilio Pafumi, Sabrina Sorlini</i>	» 384
7.4. Criteri per l’ottimizzazione della gestione del processo	
<i>Emilio Pafumi</i>	» 385
7.4.1. Ottimizzazione della gestione dei singoli processi.....	» 385
7.4.2. Criteri per il monitoraggio del processo	
<i>Emilio Pafumi</i>	» 388
Allegato I	
Questionario sulle tecnologie di rimozione dell’arsenico dalle acque per il consumo umano	» 389
Allegato II	
Questionario sulle modalità di smaltimento dei residui derivanti dagli impianti di potabilizzazione con rimozione dell’arsenico.....	» 395
Allegato III	
Conclusioni della 33 ^a Giornata di Studio “L’arsenico nelle acque destinate al consumo umano. Nuove tecnologie di rimozione: esperienze ed applicazioni” ..	» 415
Allegato IV	
Conclusioni della 38 ^a Giornata di Studio “L’arsenico nelle acque destinate al consumo umano: tecnologie di rimozione e aspetti gestionali”.....	» 419

Ringraziamenti

Si desidera ringraziare i revisori scientifici del volume, il dott. Francesco Mantelli di ARPA Toscana e il prof. Vincenzo Riganti dell'Università degli Studi di Pavia e dell'Università degli Studi di Brescia, il prof. Paolo Berbenni del Politecnico di Milano (per la revisione del capitolo 3) e il dott. Emilio Pafumi (per la revisione dei capitoli 3 e 5) che hanno collaborato in modo estremamente qualificato, serio e puntuale alla revisione del lavoro, fornendo utili consigli al fine di aumentare la chiarezza e la validità dei contenuti del volume.

Si ringraziano:

- le aziende di gestione di impianti di potabilizzazione che hanno attivamente collaborato nella stesura del lavoro, fornendo utili indicazioni tecniche e gestionali in merito ai loro impianti: A2A S.p.A. (Brescia), AIMAG S.p.A. (Mirandola, MO), AEM Gestioni S.r.l. (Cremona), Padania Acque Gestione S.p.A. (Cremona), SISAM S.p.A. (Castelgoffredo, MN), Acquedotto del Fiora S.p.A. (Grosseto). Si ringraziano anche le aziende di gestione che, pur non avendo collaborato alla stesura del lavoro, hanno fornito informazioni utili ai fini del volume: Trivelpozzì Appia S.r.l. (Velletri, Roma) e Acque S.p.A. (Ospedaletto, PI);
- le aziende produttrici di tecnologie per il trattamento delle acque che hanno partecipato alla stesura del lavoro: Culligan Italiana S.p.A., Elettrochimica Vallestaffora S.p.A. (EVS), Gruppo Zilio S.p.A., TECAM S.r.l., Tecnoimpianti Water Treatment S.r.l. (TWT).

Si ringraziano inoltre il prof. Sergio Rusi dell'Università degli Studi di Chieti, l'ing. Sara Sanviti, libero professionista, la dott.ssa Elena Mauro di Federutility, l'azienda Siciliacque S.p.A. e l'azienda ACEA S.p.A. (Roma) per aver fornito dati utili riguardo alla distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee.

Un ringraziamento va anche ai tesisti che, in questo ambito, hanno condotto le loro tesi di laurea: Anna Morandi, Marco Di Prima, Anna Deorsi.

Per non dimenticare nessuno, si ringraziano tutti coloro che, a vario titolo, hanno dato consigli, informazioni e indicazioni utili alla stesura di questo lavoro, rivolgendo un ringraziamento anticipato a chi vorrà segnalarci osservazioni utili per migliorarlo nel futuro.

Premessa

Nel maggio 1998, presso la facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Brescia, si è costituito il Gruppo di Lavoro *Gestione degli impianti di depurazione*¹ (che, di fatto, ha avuto origine dal III seminario di studio in Ingegneria Sanitaria-Ambientale *La gestione e l'upgrading degli impianti a fanghi attivi*, Brescia, Facoltà di Ingegneria, 4 e 5 dicembre 1997), coinvolgendo sia ricercatori universitari sia numerosi tecnici gestori di impianti, con l'obiettivo di studiare le tematiche più importanti sulla gestione degli impianti di depurazione, attraverso un'iniziativa avente carattere di continuità.

Durante i primi due anni di attività, il gruppo di lavoro si è occupato di diverse problematiche inerenti la gestione degli impianti di depurazione municipali. Il lavoro svolto è stato sottoposto al vaglio della discussione pubblica nel corso di sei giornate di studio (tenutesi, in ordine di tempo, a Brescia, Varese, Genova, Piacenza, Voghera e, di nuovo, a Brescia) presso sedi universitarie e aziende di gestione. La rielaborazione di tutto il materiale raccolto si è concretizzata nella pubblicazione del volume *La gestione degli impianti di depurazione delle acque di scarico*, edito da Il Sole 24 Ore (ottobre 2000).

L'attività del gruppo di lavoro, che nel frattempo ha visto l'adesione di numerosi altri tecnici e ricercatori (oggi i partecipanti sono circa 200) si è poi rivolta verso l'approfondimento di altre tematiche, ritenute di attualità ed interesse, che hanno portato a diverse pubblicazioni:

- La gestione delle acque di scarico industriali, edito da Il Sole 24 Ore (2003);
- Ottimizzazione del trattamento e smaltimento dei fanghi da depurazione delle acque reflue urbane, edito da CIPA Editore (2004);
- La gestione degli impianti di trattamento di rifiuti liquidi, edito da CIPA Editore (2005);
- Acque ad uso umano: dalle acque di rete a quelle confezionate, edito da CIPA Editore (2005);
- La gestione delle acque meteoriche di dilavamento, edito da CIPA Editore (2006);
- Ecogestione nel servizio idrico integrato: elementi per l'applicazione della norma ISO 14001:04, edito da Aracne Editrice (2007);
- Influenza dei sistemi di distribuzione sulla qualità dell'acqua potabile, edito da Aracne Editrice (2007);
- Riutilizzo delle acque reflue industriali per uso interno, edito da CIPA Editore (2009).

¹ <http://dicata.ing.unibs.it/sanitaria/GdL/>
e-mail: ingsan@ing.unibs.it

Nel 2005 è nato il Sottogruppo denominato *Arsenico nelle acque destinate al consumo umano*, coordinato dall'ing. S. Sorlini e dal prof. V. Riganti, che si è occupato dello studio del problema dell'arsenico in collaborazione con diversi esperti in materia nonché con gestori di impianti di potabilizzazione e aziende produttrici di tecnologie per il trattamento dell'acqua.

L'attività del Sottogruppo si è concretizzata nello sviluppo di due indagini, coordinate dall'ing. Sabrina Sorlini e dall'ing. Francesca Gialdini, presso numerose aziende di gestione di impianti di potabilizzazione delle acque contenenti arsenico e aziende produttrici di tecnologie per la rimozione dell'arsenico dalle acque al fine di mettere in luce le principali tecnologie per la rimozione dell'arsenico esistenti e le modalità di gestione dei residui generati da tali trattamenti.

I risultati dell'attività del Sottogruppo sono stati oggetto di tre giornate di studio:

- 33^a giornata di studio di ingegneria sanitaria-ambientale *L'arsenico nelle acque destinate al consumo umano: nuove tecnologie di rimozione – esperienze e applicazioni*, Brescia, 6 luglio 2007;
- 38^a giornata di studio di ingegneria sanitaria-ambientale *L'arsenico nelle acque destinate al consumo umano: tecnologie di rimozione e aspetti gestionali*, Brescia, 10 luglio 2009;
- 39^a giornata di studio di ingegneria sanitaria-ambientale *L'arsenico nelle acque per il consumo umano: aspetti sanitari, tecnologici e gestionali*, Viterbo, 10 dicembre 2009.

Da quanto scaturito in occasione delle suddette giornate di studio e da quanto ricavato dalle indagini condotte, è nato il presente volume.

Attualmente, il Sottogruppo che si occupa delle tematiche riguardanti le acque destinate al consumo umano sta collaborando con il Sottogruppo che si occupa della stesura di un *Manuale sulle verifiche di funzionalità di impianti e infrastrutture del ciclo idrico integrato* per gli aspetti che riguardano la potabilizzazione delle acque.

Introduzione

L'arsenico (As) è un elemento ubiquitario, si trova infatti nelle rocce, nell'acqua, nell'aria e negli organismi animali e vegetali. Pur essendo percentualmente meno abbondante di altri elementi considerati rari, è uno dei più diffusi e il suo contenuto medio nelle rocce della crosta terrestre è stato stimato in 1,5 grammi per tonnellata di roccia. Numerosi sono i territori dove nelle acque si rileva arsenico in concentrazioni elevate; fra questi si ricorda la regione del Bengala occidentale (India); i dintorni di Fairbanks (Alaska); alcune zone di Taiwan e della Mongolia; la regione Laguna (Messico); la provincia di Antofagasta (Cile); la regione di Obuasi (Ghana); le province di Cordoba e Catamarca (Argentina). La presenza delle rocce favorisce la contaminazione delle acque, sotterranee e in misura minore superficiali, che spesso vengono utilizzate per il consumo umano. Una volta disciolto in acqua, l'arsenico può condurre alla formazione di composti sia organici che inorganici; tuttavia, le forme più comuni in cui l'inquinante si presenta in natura sono di gran lunga quelle inorganiche, mentre le quantità relative ai composti organici, in genere poco rilevanti, possono assumere livelli significativi in concomitanza con fenomeni di contaminazione antropica. Per quanto riguarda l'entità della contaminazione delle acque, particolarmente grave è la situazione nel West Bengala (India), dove una popolazione di 1,5 milioni di persone è interessata dall'uso di acque contaminate da arsenico, con concentrazioni medie intorno a 200 µg/l; la presenza di arsenico in quelle acque è imputabile principalmente a rilasci di origine naturale.

Una fascia molto ampia della popolazione a livello mondiale è esposta cronicamente ad arsenico attraverso le acque destinate al consumo umano. Gli effetti che possono derivare dall'assunzione di arsenico da parte dell'uomo sono di diversa tipologia:

- tossici;
- cancerogeni;
- non cancerogeni.

Le prime manifestazioni della tossicità dell'arsenico sono visibili a livello cutaneo, dove appaiono aree di iperpigmentazione e cheratosi, e alle estremità dove la compromissione della vascolarizzazione periferica determina la cosiddetta *malattia del piede nero* (*blackfoot disease*). Gli effetti che destano maggiori preoccupazioni sono legati all'insorgenza di tumori, specie a carico di vescica, polmone, cute e reni. Peraltro, vi sono anche conseguenze diverse dal cancro, di tipo endocrino, cardiovascolare e neurologico. Occorre peraltro precisare che la tossicità dell'arsenico differisce quantitativamente tra la forma As (III) e quella As (V), essendo la prima in grado di dare effetti tossici a dosi molto più basse rispetto alla seconda.

Il contenimento degli effetti negativi derivanti per l'uomo in seguito all'assunzione di arsenico dalle acque ad uso umano è stato conseguito attraverso l'introduzione di limiti di legge. Nella legislazione italiana la ricerca dell'arsenico nelle acque inizia con la Circolare n. 33 del 27 aprile 1977 del Ministero della sanità, avente per oggetto *Controllo e sorveglianza delle caratteristiche di qualità dell'acqua potabile*, che per la valutazioni della potabilità di un'acqua si ispira alle indicazioni guida date dall'Organizzazione mondiale della sanità, adottando un valore limite non superabile di 50 µgAs/l. Un razionale sistema di controllo trova la sua attuazione con l'entrata in vigore del DPR 236/88 che per questo parametro riporta ancora il limite preesistente. Un significativo cambiamento si è verificato nel 2003 con l'entrata in vigore del D.Lgs. 31/2001 che ha recepito in Italia la Dir. 98/83/UE, portando alla conseguente introduzione del nuovo limite di 10 µgAs/l, più restrittivo rispetto a quello preesistente di 50 µgAs/l. L'introduzione di questo nuovo limite, sia nella Direttiva Europea sia nella normativa nazionale, è stata conseguenza dell'introduzione del valore guida di 10 µgAs/l nelle Linee guida del 1993 elaborate dall'OMS per le acque destinate al consumo umano.

L'introduzione di questo nuovo limite ha portato a numerose conseguenze che, sul piano tecnico-gestionale, si sono configurate essenzialmente in:

- richiesta di deroga al limite imposto dal D.Lgs. 31/2001;
- abbandono delle fonti contaminate da arsenico;
- chiusura di impianti non idonei al conseguimento del nuovo limite;
- potenziamento impiantistico e gestionale di impianti di potabilizzazione esistenti al fine di consentire il conseguimento del nuovo limite;
- realizzazione di nuovi impianti di potabilizzazione.

Esistono diverse tecnologie per la rimozione dell'arsenico e i processi applicati sono quelli di precipitazione, adsorbimento, scambio ionico e sistemi a membrane. Alcuni di questi processi (adsorbimento e processi a membrana) offrono buoni rendimenti di rimozione sia sull'As (III) che sull'As (V), mentre altri – quali la precipitazione chimica e lo scambio ionico – offrono rendimenti significativi solo sull'As (V). Questo, pertanto, rende necessario in alcuni casi l'impiego di un pre-trattamento di ossidazione, qualora l'arsenico fosse presente nelle acque in forma ridotta. L'ossidazione può essere conseguita con processi chimici (basati sull'impiego di cloro, permanganato di potassio, biossido di cloro) o con processi biologici.

Il presente volume, come si è accennato, è nato come risultato dell'attività del gruppo di lavoro *Arsenico nelle acque destinate al consumo umano*, che ha operato nell'ambito dei gruppi di lavoro *Gestione impianti di depurazione*. Il volume è stato il frutto di diversi contributi elaborati complessivamente da 28 autori che hanno affrontato il problema con competenze diverse e strettamente complementari tra di loro. In particolare, le figure che hanno partecipato a questa attività hanno competenza in materia di geologia, chimica, tossicologia, ingegneria sanitaria-ambientale, normazione. A queste si sono aggiunte le preziose esperienze e la qualificata competenza dei gestori degli impianti di trattamento delle acque e delle aziende produttrici di tecnologie.

La finalità di questo volume è quella di proporsi come uno strumento utile nella scelta delle tecnologie di rimozione dell'arsenico nelle acque ad uso potabile e nell'ottimizzazione della loro gestione. Il volume è rivolto a diverse figure di operatori del settore della potabilizzazione: progettisti, gestori di impianti di trattamento, consulenti di aziende produttrici di tecnologie, enti di controllo, ecc.

I contenuti di questo lavoro prevedono una parte di inquadramento generale sul problema dell'arsenico e sulla sua presenza nell'ambiente nonché sugli aspetti tossicologici dell'arsenico e i requisiti imposti dalla normativa per il controllo delle acque destinate al consumo umano (capitolo 1). Segue una trattazione sui metodi analitici disponibili per la determinazione dell'arsenico e la relativa speciazione, con un'analisi dei limiti di applicabilità (capitolo 2). Le tecnologie per la rimozione dell'arsenico vengono approfonditamente trattate nel capitolo 3, che contiene una descrizione dei processi di rimozione, delle tecnologie applicabili e delle implicazioni impiantistiche e gestionali dedotte da un'ampia analisi della letteratura fino alla documentazione più recentemente pubblicata in materia. Nel volume viene dedicato ampio spazio alla presentazione di esperienze relative alla realizzazione e all'applicazione di tecnologie per la rimozione dell'arsenico negli impianti di potabilizzazione. Il capitolo 4, infatti, presenta le esperienze relative all'applicazione di sei diverse tecnologie per il trattamento dell'arsenico (ossidazione con permanganato di potassio, precipitazione chimica, osmosi inversa, adsorbimento con idrossido ferrico granulare e con diossido di titanio, scambio ionico) in diversi impianti di potabilizzazione. I contributi presentati sono frutto dell'esperienza maturata da parte di 5 aziende produttrici di tecnologie che trovano diffusa applicazione nel settore del trattamento delle acque.

Le problematiche della gestione delle tecnologie per la rimozione dell'arsenico vengono ampiamente trattate nel capitolo 5 la cui stesura è stata curata da 7 aziende di gestione del servizio trattamento e distribuzione delle acque per il consumo umano. Complessivamente, vengono trattate tre tecnologie (ossidazione chimica e biologica, precipitazione chimica, adsorbimento con idrossido di ferro granulare) che trovano riscontro in 13 impianti reali analizzati in questo capitolo. I processi di rimozione dell'arsenico dalle acque generano un trasferimento dell'inquinante da un comparto (l'acqua) ad un altro (i residui) e questo comporta la produzione di un residuo che necessita di un'adeguata caratterizzazione e una corretta gestione, in conformità con le normative vigenti. Il capitolo 6 affronta il tema dei residui, della normativa che inquadra la loro caratterizzazione e gestione e delle alternative e tecniche e gestionali applicabili per il loro smaltimento e recupero. Un'ampia parte di questo capitolo è dedicata all'illustrazione dei risultati ottenuti da un'indagine condotta su 16 impianti per la rimozione dell'arsenico dalle acque ad uso umano, finalizzata a valutare le caratteristiche dei residui prodotti e le relative modalità di gestione. L'ultimo capitolo viene dedicato ad un confronto tra le diverse esperienze tecniche e gestionali che sono state l'oggetto di un'indagine condotta dal gruppo di lavoro integrata con le esperienze descritte dai produttori e dai gestori, rispettivamente nei capitoli 4 e 5. L'ultima parte del lavoro viene dedicata alla trattazione dei criteri per la scelta delle

tecnologie per la rimozione dell'arsenico dalle acque e all'ottimizzazione della loro gestione. Il documento si completa con gli allegati che contengono i questionari utilizzati per lo svolgimento dell'indagine presso i gestori degli impianti di trattamento e le aziende produttrici di tecnologie. Negli allegati III e IV vengono riportate le conclusioni emerse da due delle tre giornate di studio organizzate su questo tema negli anni 2007 (a Brescia) e 2009 (a Brescia e a Viterbo).

A cura dei coordinatori del Sottogruppo
Sabrina Sorlini
Vicenzo Riganti

1 INQUADRAMENTO GENERALE SUL PROBLEMA ARSENICO NELLE ACQUE

1.1. CARATTERISTICHE GEOCHIMICHE

Alessandro Colombetti, Francesco Mantelli, Massimo Ottaviani

Per le sue caratteristiche chimiche l'arsenico è un elemento ubiquitario, si trova infatti nelle rocce, nell'acqua, nell'aria e negli organismi animali e vegetali. Pur essendo percentualmente meno abbondante di altri elementi considerati rari, è uno dei più diffusi e il suo contenuto medio nelle rocce della crosta terrestre è stato stimato in 1,5 mg/kg, che corrispondono a 1,5 grammi per tonnellata di roccia.

Per quanto concerne la sua origine, gli studi sulle rocce magmatiche precambriane più antiche hanno evidenziato che l'arsenico si trova in piccole quantità nelle fasi iniziali e principali della cristallizzazione, mentre nelle rocce delle fasi magmatiche più tarde se ne trovano quantità maggiori, laddove sono presenti depositi con solfuri di rame-zinco-piombo, derivanti da processi di mineralizzazione manifestatisi in tempi successivi.

Le mineralizzazioni di solfuri si sono deposte per processi di origine idrotermale. Nell'ultima fase di consolidazione del magma, a partire da 370 °C, l'acqua passa dallo stato di vapore a quello liquido e trasporta in soluzione elementi minerali diversificati in relazione al bacino di alimentazione profondo. Il contatto che si sviluppa fra roccia e vapori o fluidi, fa sì che si possano avere depositi di filoni nelle faglie, fratture o fessure di dimensioni decimetriche o metriche oppure arricchimenti e impregnazioni in rocce fittamente e finemente fratturate, nelle quali si può verificare anche in parte la sostituzione di altri minerali già presenti. L'azione idrotermale si può manifestare in più fasi e con fluidi e vapori di differente composizione nel corso delle ere geologiche. Questi depositi sono presenti in massicci banchi o lenti con spessori decametrici o in strati e vene fitte o molto spaziate con lunghezze da centinaia di metri a chilometri e spessori da centimetrici a decametrici. Un esempio di depositi con estensione regionale sono quelli di Cerro de Pasco in Perù, situato in corrispondenza di una grande faglia (Gualtieri, 1973).

Per avere un quadro della distribuzione dell'arsenico nelle rocce, le tabelle 1.1, 1.2 e 1.3 (Mandal e Suzuki, 2002) mostrano la sua diffusione sulla crosta terrestre.

Tabella 1.1. Concentrazione di arsenico in varie rocce ignee (fonte: Mandal e Suzuki, 2002 mod.)

Rocce ignee		Arsenico (mg/kg)
Acide	Granito	3,2-5,4
	Riolite	0,18-13,8
Intermedie	Diorite, granodiorite, sienite	0,5-5,8
	Latite, andesite, trachite	0,09-13,4
Basiche	Gabbro	0,18-113
	Basalto	0,06-28
Ultrabasiche	Peridotite, dunite, serpentinite	0,3-15,6

Osservando la tabella 1.1 si nota che nelle rocce intrusive le concentrazioni di As sono inferiori a quelle nelle estrusive, escluse quelle intermedie.

Tabella 1.2. Concentrazione di arsenico nelle rocce metamorfiche (fonte: Mandal e Suzuki, 2002 mod.; Onischi e Sandell, 1955; Boyle, 1966 a) e 1966 b))

Rocce metamorfiche	Arsenico (mg/kg)
Quarzite	2,2-15
Filladi	0,5-143
Scisti e gneiss	0,0-70

L'arsenico è raramente determinato nelle rocce metamorfiche, né il suo comportamento è mai stato analizzato nelle reazioni dei processi metamorfici.

In genere, è contenuto nelle rocce originarie che vengono metamorfosate, come in ardesie e grovacche che sono metamorfosate in scisti e gneiss (Goldschmidt, 1954).

Tabella 1.3. Concentrazione di arsenico nelle rocce sedimentarie (fonte: Mandal e Suzuki, 2002 mod.; Onischi e Sandell, 1955; Boyle, 1966a e 1966b)

Rocce sedimentarie		Arsenico (mg/kg)
Marine	Argille/argilliti (sotto costa)	4,0-25
	Argille/argilliti (mare aperto)	3,0-650
	Carbonati	0,1-20
	Fosforiti	0,4-188
	Arenarie	0,9-30
Continentali	Argilliti	3,0-12
	Argille	3,0-80
Sedimenti Recenti (marini)	Fanghi	3,2-60
	Argille	4,0-20
	Carbonati	< 1,0
	Torrenti/fiumi	5,0-4000 (aree con mineralizzazioni)
Depositi di laghi	–	2,0-300
Suoli	–	< 0,1-97

Nelle rocce sedimentarie, come i calcari organogeni, formati da carbonato di calcio fissato da organismi marini e alghe, e i calcari di origine chimica o le dolomie in genere, la quantità di As non è superiore a 1 mg/kg. Nelle arenarie, nelle argille e ar-

gilliti marine o continentali e nei depositi di alcuni laghi o fiumi le concentrazioni variano da 3,0 a 60,0 mg/kg o più. Esso si concentra preferibilmente nei sedimenti che contengono ossidi di ferro, di manganese e per adsorbimento su idrossidi di ferro. Nei sedimenti sul fondo dell'Oceano Atlantico a varie profondità mediamente si rinven- gono 4 mg/kg di As, mentre nelle rocce sedimentarie più antiche, contenenti minerali di ferro, si hanno valori da 65 a 650 mg/kg. Nelle rocce con pirite sedimentarie e in alcuni fanghi carbonatici sono stati misurati valori di 3000 mg/kg. Nei carboni e negli scisti bituminosi si hanno valori di 10-15 mg/kg. Ne è stata segnalata la presenza in meteoriti metalliche o sideriti con valori molto variabili da 4 a 30 mg/kg, nelle con- driti composte prevalentemente da silicati da 1,4 a 12 mg/kg. Nelle rocce lunari pre- levate nelle varie missioni ne è stata individuata la presenza con valori generalmente inferiori all'unità e in pochi campioni fra 1,5 e 2,5 mg/kg (Onishi e Sandell, 1955).

L'arsenico si trova come minerale separato nelle arsenopirite durante la fase pegma- tica, mentre in molti minerali si sviluppa nelle fasi del magmatismo pirometaso- matico e idrotermale. È presente in oltre 200 minerali, dei quali circa il 60% sono arsenati, 20% solfati o solfosali, 20% arseniti, ossidi, silicati e più raramente arsenico allo stato elementare (Onishi, 1969). È contenuto tra l'altro in: arsenopirite (FeAsS), lollingite (FeAs_2), smaltite (CoAs_2), rammelsbergite (NiAs_2), niccolite (NiAs), ten- nantite ($\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), enargite (Cu_3AsS_4), proustite (Ag_3AsS_3).

I più diffusi minerali di arsenico sono: arsenolite (As_2O_3), mimetite ($\text{PbClPb}_4\text{As}_3\text{O}_{12}$), olivenite ($\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8\text{Cu}(\text{OH})_2$), realgar (AsS), orpimento (As_2O_3), scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e pearceite ($[\text{Ag}_9\text{CuS}_4][(\text{Ag},\text{Cu})_6(\text{As},\text{Sb})_2\text{S}_7]$).

L'arsenico, oltre ad essere presente nella composizione di molti minerali, si trova, anche se raramente, allo stato nativo cristallizzato. I cristalli sono assai rari e di forma aciculare, è più comune rinvenirli in masse compatte granulari, reniformi, colonnari, con lucentezza metallica e colore grigio-acciaio sulla frattura fresca, all'aria la su- perficie diventa nera opaca. L'arsenico nativo si presenta spesso in filoni di origine idrotermale associato a minerali di nichelio, argento e cobalto, ma anche a barite, arsenolite, cinabro, realgar, orpimento, galena, blenda, pirite e antimonite. Talvolta, è presente come minerale accessorio in calcari dolomitici. In Italia, l'arsenico nativo si rinviene presso l'Alpe Stabiello in Valtellina, sopra Sondalo.

La produzione industriale dell'arsenico inizia nel 1926 in Svezia nelle miniere di rame di Boliden e per alcuni decenni questa costituì la fonte principale di approvvig- ionamento mondiale. Dopo l'esaurimento di tale fonte, l'arsenico è stato ricavato da vari tipi di depositi metalliferi, catalogati da Gualtieri (1973) per ordine di importan- za secondo lo schema qui di seguito riportato:

- depositi di enargite e di solfuri di zinco-rame-piombo;
- depositi di pirite arseniose e rame;
- depositi di argento nativo nickel cobalto e arsenico;
- depositi di oro arsenioso;
- solfati di arsenico e depositi di arsenosolfato e oro;
- depositi di stagno e arsenico.

DEPOSITI DI ENARGITE E DI SOLFURI DI ZINCO-RAME-PIOMBO

Sono presenti prevalentemente in catene orogeniche formate da corpi granitici o rocce vulcaniche. La roccia ospite include anche rocce metasedimentarie di origine clastica e talvolta rocce carbonatiche. I depositi si presentano in vene, in bancate massicce o in lenti. Le vene si ritrovano in corrispondenza di faglie o fratture, talora ancora attive durante la mineralizzazione. I depositi in vene sono di origine idrotermale derivati dagli apporti di fluidi e gas di plutoni granitici adiacenti. Le grandi bancate hanno origine associata alla attività vulcanica e ai prodotti di emanazioni di solfati ricchi in metalli, emessi durante le fasi dell'attività vulcanica sottomarina. Il 15% proviene dalla produzione di rame o rame-zinco-piombo, dove il rapporto con l'arsenico è di 50/1.

DEPOSITI DI PIRITI ARSENIOSE E RAME

Si tratta di depositi di età precambriana, sono contenuti in rocce metasedimentarie e metavulcaniche, nei magmi granitici e nelle catene orogeniche con rocce carbonatiche. La roccia incassante include anche rioliti, scisti tufacei, scisti a biotite, scisti cloritici o clorito-sericitici, conglomerati, brecce calcaree e calcari. I minerali metallici comprendono: pirite, calcopirite, pirrotina, arsenopirite, sfalerite, galena, pirargirite, tetraedrite ed oro nativo; i minerali di ganga contengono quarzo, tormalina, dolomite, ankerite, sericite. Di questo tipo era la miniera di Boliden in Svezia, che produceva in media per ogni tonnellata di minerale estratto il 6,91% di As, l'1,42% di Cu, 15,2 g di Au e 49 g di Ag.

DEPOSITI DI ARGENTO NATIVO NICKEL COBALTO E ARSENICO

Sono frequenti nelle aree dello scudo precambriano e nelle catene orogeniche. Nelle aree di scudo i depositi sono associati a fasce di rocce vulcaniche e intrusive con rocce sedimentarie derivate da rocce vulcaniche. I minerali principali sono argento nativo, argentite, calcopirite, galena, pirrotina, pirite, sfalerite, tetraedrite e bismuto nativo, oltre ad una serie di altri minerali in quantità subordinate. I depositi variano per dimensioni e tenore di arsenico presente, con punte massime nel minerale del 42% e un valore medio del 2-3%. Il 3% della produzione mondiale proviene da queste lavorazioni.

DEPOSITI DI ORO ARSENIOSO

Sono le regioni continentali costituite da rocce cristalline, eruttive o metamorfiche dette scudi, che dopo il precambriano non hanno subito orogenesi o sommersioni, nonché le aree minori con rocce precambriane e le catene orogeniche. Nel precambriano l'oro arsenioso è associato a rocce vulcaniche ricche in ferro, comprese daciti, andesiti e basalti o loro equivalenti alterati. Pochissimi sono i depositi associati a rocce metamorfiche, quali quarziti e scisti. Le catene orogeniche sono principalmente post-precambriane e sono formate da rocce sedimentarie vulcaniche o metamorfiche deformate strutturalmente e intruse da grandi ammassi granitici. La lavorazione dell'oro proveniente da queste zone fornisce il 5% di arsenico.

SOLFATI DI ARSENICO E DEPOSITI DI ARSENOSOLFATO E ORO

Presenti solo nelle catene orogeniche, sono associati a rocce intrusive o vulcaniche del Terziario. I giacimenti di arsenico, mercurio e antimonio sono distinti, ma su scala regionale la loro distribuzione testimonia una genesi comune. I giacimenti di arsenosolfati sono abbondanti anche in alcuni giacimenti di oro. La genesi di questi giacimenti è riconducibile a sorgenti profonde all'interno della crosta terrestre, consolidatesi vicino alla superficie a bassa temperatura. La loro ricorrente presenza nei pressi di centri vulcanici attivi lascia presumere che le soluzioni mineralizzanti si siano differenziate da un magma comune.

DEPOSITI DI STAGNO E ARSENICO

Si ritrovano soprattutto nelle catene orogeniche, ma compaiono diffusamente anche nei terreni precambriani. Sono all'interno di batoliti come inclusioni o nelle loro immediate vicinanze e sono presenti sia nelle rocce sedimentarie (sabbie, argille, calcari) sia in quelle metamorfiche (scisti, gneiss e argilloscisti) sia nelle rocce granitiche più antiche. I minerali caratteristici sono la cassiterite, il bismuto nativo, l'arsenopirite, la wolframite e altri di minore importanza. La arsenopirite è il solo minerale associato a depositi di stagno arsenioso. Lo stagno si deposita nelle fratture di raffreddamento dei plutoni granitici. Episodi di fagliazione si impostano sulle stesse fratture durante la mineralizzazione, dando origine a vene di stagno ramificate. Le dimensioni di un deposito di stagno di questo tipo variano dalle centinaia di tonnellate a centinaia di migliaia di tonnellate. I depositi sfruttati in passato avevano tenori elevati di arsenico, attualmente si ricercano depositi di maggiore estensione, anche se con minore tenore. Il contenuto in arsenico in questi depositi rappresenta una frazione trascurabile e con un valore medio non superiore allo 0,2%. Anche se presente in percentuali limitate, l'arsenico estratto da questi depositi copre il 10% dalla produzione mondiale.

Al fine di fornire un quadro generale delle risorse identificate e di quelle ipotizzate sulla litosfera in tonnellate è stata riportata la tabella 1.4, anche se con qualche approssimazione per quanto riguarda l'ex Unione Sovietica, i suoi paesi satelliti e la Cina (Gualtieri, 1973).

Tabella 1.4. Risorse di arsenico nel mondo (fonte: Gualtieri, 1973 mod.)

Risorse di As	Utilizzate (t)	Da utilizzare (t)
Stati Uniti	1.170.000	585.000
Nord America	450.000	270.000
Sud America	2.700.000	2.430.000
Eurasia	9.090.000	7.605.000
Africa	2.070.000	1.665.000
Australia	360.000	315.000
Totale	15.840.000	12.870.000

Per quanto riguarda la presenza di arsenico nei suoli, in base alle campionature fatte in varie nazioni, Mandal e Suzuki (2002) hanno redatto la tabella 1.5, nella quale si nota che il contenuto di arsenico varia da 0,01 a 626 mg/kg. Le concentrazioni più elevate sono state riscontrate nei terreni alluvionali e di origine organica, mentre quelle minori si hanno nei suoli sabbiosi, in quelli derivati da graniti e dalle rocce compatte.

Tabella 1.5. Contenuto di arsenico in diverse nazioni (fonte: Mandal e Suzuki, 2002 mod.)

Stato	Tipo suolo/sedimento	N. campioni	As max-min (mg/kg)	Media (mg/kg)
Bengala occidentale, India	Sedimento	2235	10-196	–
Bangladesh	Sedimento	10	9,0-28	22,1
Argentina	Tutti	20	0,8-22	5,0
Cina	Tutti	4095	0,01-626	11,2
Francia	Tutti	–	0,1-5	2,0
Germania	Area Berlino	2	2,5-4,6	3,5
Italia	Tutti	20	1,8-60	20,0
Giappone	Tutti	358	0,4-70	11,0
	Risaia	97	1,2-38,2	9,0
Messico	Tutti	18	2-40	14,0
Sud Africa	–	2	3,2-3,7	3,0
Svizzera	–	2	2-2,4	2,2
USA	Vari stati	52	1,0-20	7,5
	Terreno concimato	1215	1,6-72	7,5

In base alle analisi svolte, la roccia origine è preminente per questo arricchimento, anche se in molte aree non bisogna dimenticare le pratiche di concimazione e antiparassitarie che possono modificarne fortemente la presenza. Non sono poi da trascurare le condizioni climatiche, in quanto gli agenti atmosferici possono mobilizzare l'arsenico sotto forma di sali o acidi di arsenico e ridepositarli anche a grande distanza. L'arsenico è associato principalmente a forme inorganiche, ma può talvolta trovarsi con componenti di origine organica nei suoli perché, essendo l'anione AsO_4^{3-} isomorfo con l'anione PO_4^{3-} , gli arsenati sostituiscono i fosfati. Le forme organiche vegetali e animali, potendolo assorbire e fissare in sostituzione dei fosfati, sono in grado di concentrarlo nel suolo, a volte con elevati contenuti.

In condizioni ossidanti, aerobiche, l'arsenato (As (V)) è la forma stabile ed è associato alle argille, agli ossidi e idrossidi di ferro e manganese e a materiali di origine organica. L'arsenico precipita come arsenato ferrico negli orizzonti ricchi in ferro presenti nei suoli.

In condizioni riducenti gli arseniti (As (III)) rappresentano la forma di arsenico predominante.

Composti inorganici dell'arsenico possono venire metilati da microrganismi, formando, in condizioni ossidanti, monometilarsenico (MMA), dimetilarsenico (DMA) e ossido di trimetilarsene (TMAO). In condizioni anaerobiche essi possono essere ridot-

ti a metilarsine, forme volatili facilmente ossidabili. Le forme di arsenico presenti nei suoli dipendono dal tipo e dalla quantità di materiali inorganici e organici in grado di mobilizzarlo nel suolo, dal pH e dal potenziale redox. Gli arsenati di ferro e alluminio (AlAsO_4 e FeAsO_4) sono le fasi principali nei suoli acidi, meno solubili dell'arsenato di calcio ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), che è la forma principale in ogni suolo calcareo e alcalino.

L'As (III) risulta più tossico di circa 60 volte dell'As (V), così pure i composti inorganici dell'arsenico sono 100 volte più tossici di quelli organici (Jain, 2000); inoltre l'As (III) è più solubile e mobile. In condizioni ossidanti H_3AsO_3 può diventare H_3AsO_4 . L'ossidazione è tuttavia teorica e legata a moltissime variabili. Il potenziale redox non è legato direttamente al rapporto As (III)/As (V).

Le conoscenze della geochimica dell'arsenico e i meccanismi del suo rilascio nell'ambiente sono di fondamentale importanza per individuare le modalità di contaminazione delle acque e dei suoli e per lo studio dei diversi approcci metodologici per la loro bonifica.

L'elemento chimico arsenico (As) è un metalloide con numero atomico 33 e stati di ossidazione -3 , 0 , $+3$ e $+5$, consta di un solo isotopo naturale ^{75}As , che ha una abbondanza del 100%. La sua struttura cristallina è romboedrica.

Le fonti di arsenico derivanti da attività umane sono molto diffuse e comprendono: la coltivazione delle miniere e le relative discariche, le scorie di fonderia e la lavorazione dei metalli, i rifiuti industriali, l'industria chimica per la produzione di fosfati, i fertilizzanti, i pigmenti, gli insetticidi, gli erbicidi, le raffinerie di petrolio, la combustione di carburanti, carbone e olii, la produzione di cemento, le concerie e molte altre attività (Mandal e Suzuki, 2002).

I processi che coinvolgono la geochimica dell'arsenico sono complessi nel passaggio fra fase solida e fase acquosa per quanto riguarda dissoluzione e precipitazione, riduzione e ossidazione.

Le rocce serbatoio a contatto con le acque sotterranee rilasciano arsenico inorganico As (III) (arseniti) e in minor parte As (V) (arsenati).

Le concentrazioni e i rapporti tra As (III) e As (V) sono molto variabili e dipendono dalle condizioni redox, presenti nelle acque e nel contesto geologico.

Nei processi di trattamento dell'acqua potabile l'estrazione di As (V) è più semplice rispetto all'As (III).

L'arsenico è presente in tutte le acque superficiali e sotterranee con concentrazioni molto variabili che, sulla base di determinazioni di vari autori, possono essere comprese fra $0,5$ e $500 \mu\text{g/l}$. Ad esempio, sull'isola d'Ischia in località Faiano il valore determinato è di $460 \mu\text{g/l}$, in Umbria nelle acque superficiali è inferiore ad $1 \mu\text{g/l}$ (si vedano i paragrafi 1.2.9, 1.2.12).

Nelle acque vi possono essere anche concentrazioni di arsenico organico derivante dalla cessione da parte di piante, vegetali o alghe sia in ambienti con acque dolci sia in quelli con acque salmastre o salate.

Le analisi effettuate da Warren (1952) su ceneri di abeti Douglas in terreni privi di minerali di arsenico hanno riscontrato valori di 1 mg/kg , mentre in aree mineralizzate della Columbia Britannica valori da 7 a 10.000 mg/kg .

In natura, i solfuri con arsenico come l'arsenopirite FeAsS e le piriti ricche di arsenico sono i principali contaminanti delle acque del sottosuolo e la loro ossidazione, da parte di O_2 , Fe^{3+} e NO_3^- , ne costituisce la fonte principale. Va sottolineato che l'ossidazione dell'arsenopirite con Fe^{3+} è dieci volte più veloce di quella della pirite (Rimstidt et al., 1994).

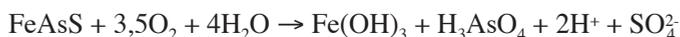
L'idrossido di Fe^{2+} svolge poi un ruolo importante nel controllo della dissoluzione e della precipitazione dell'arsenico.

La reazione



è determinante per la migrazione dell'arsenico dal momento che As (V) e As (III) sono adsorbiti dall'idrossido di ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La reazione dell'arsenopirite con O_2 è:



Nell'ossidazione alcalina l'arsenato o As (V) è presente nella forma HAsO_4^{2-} e nell'acido ossidante come H_2AsO_4^- .

In condizioni riducenti, l'arsenite H_3AsO_3 è presente per valori di pH inferiori a 9,2. La forma ionica di As (III), H_2AsO_3^- , compare solo per pH maggiori di 9,2.

Analizzando la capacità di adsorbimento dei cationi di arsenico alcuni autori (Pierce e Moore, 1982; Stollenwerk, 2003) in relazione alla variazione del pH hanno osservato che l'optimum di adsorbimento:

- per l'As (III) è rappresentato dal valore di pH intorno a 7,0;
- per l'As (V) è individuato nel valore di pH intorno a 4,0.

Quando il pH aumenta, l'arsenico viene desorbito dall'idrossido di ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La velocità di desorbimento è alta per l'As (V), inoltre, può esserci sostituzione dell'arsenico per adsorbimento da parte di altri anioni competitivi come fosfato, molibdato o silicati in genere.

In condizioni riducenti l'elettrone donatore per la riduzione degli ossidi e idrossidi di Fe^{3+} può essere fornito da una sostanza organica presente nei sedimenti, questo spiegherebbe le alte concentrazioni di arsenico disciolto nelle acque in alcune regioni (Nickson et al., 1998, 2000), come in Lombardia, nella provincia di Mantova.

Altri potenziali adsorbitori di arsenico sono gli ossidi e idrossidi di alluminio, gli ossidi di manganese e i minerali delle argille, quali alloisite e clorite, che adsorbono As (V) meglio e in maggiori quantità rispetto alla caolinite, all'illite e alla montmorillonite (Lin e Puls, 2000). Tale capacità è stata attribuita alla più grande superficie della struttura della alloisite e alla presenza di ferro nella clorite.

In alcuni acquiferi la dissoluzione dell'arsenico può essere causata dall'aumento di pH in seguito alla dissoluzione di silicati o dopo la dissoluzione di carbonati accumulatisi per scambio cationico. Questo tipo di dissoluzione può avvenire anche in condizioni ossidanti, quando gli idrossidi di ferro sono stabili.

Quando l'ambiente diventa molto riducente e la riduzione dell' SO_4^{2-} diventa predo-

minante, l'arsenico può precipitare sotto forma di solfuri secondari, come orpimento As_2S_3 o piriti arricchite in arsenico. Componenti accessori sono il metilarsenico $CH_3AsO(OH)_2$ e il dimetilarsenico $(CH_3)_2AsO(OH)$.

Le concentrazioni naturali di arsenico organico sono in genere basse, fatta eccezione in quelle aree nelle quali arsenico e rifiuti organici sono presenti associati (Davis et al., 1994). Il sottosuolo saturo, ma anche un bacino idrico, può essere schematizzato per quanto riguarda la riduzione dell'arsenico in tre zone (Nickson et al., 1998):

- zona superficiale: dove si ha ossidazione con O disciolto, in cui ossidi e idrossidi di Fe^{3+} sono stabili e l'arsenico viene adsorbito;
- zona intermedia: moderatamente riducente senza ossigeno, dove idrossidi e ossidi di Fe^{2+} provocano una dissoluzione riduttiva e l'arsenico viene rilasciato. In questa zona possono esserci concentrazioni elevate di Fe^{2+} disciolto, controllate a seguito del precipitare di siderite e vivianite;
- zona profonda: qualora l' SO_4^{2-} si riduca con la formazione di H_2S , l'arsenico può precipitare con la formazione di solfuri secondari, come la pirite ricca di arsenico. Qualora la concentrazione di SO_4^{2-} sia bassa e, di conseguenza, anche la produzione di H_2S , non si ha precipitazione di solfuri di arsenico e l'arsenico rimane *mobile*.

1.2. PANORAMICA SULLA PRESENZA DI ARSENICO NELLE ACQUE ITALIANE

Alessandro Colombetti, Francesco Mantelli, Massimo Ottaviani, Enrico Veschetti

I dati sulla presenza di arsenico nelle acque di varie regioni di seguito presentati costituiscono un insieme di informazioni in rapida evoluzione: perfino nelle stesse regioni, dove da tempo lo studio dell'arsenico nelle acque è condotto in maniera sistematica, è frequente trovare, in occasione di nuove captazioni, questo elemento in concentrazioni significative, anche in acquiferi le cui condizioni idrogeologiche porterebbero ad escluderne la presenza.

In questa breve raccolta mancano inoltre i dati relativi alla presenza dell'arsenico negli acquiferi termali, localizzati spesso in aree dove le particolari condizioni geo-chimiche sono favorevoli alla mobilizzazione di questo elemento.

Questo capitolo, se da un lato riporta una serie di dati parziali sull'arsenico nelle acque in Italia, allo stesso tempo testimonia come questo elemento costituisca una forte criticità nel sistema di utilizzo delle acque, soprattutto per quelle destinate al consumo umano.

1.2.1. Lombardia

In Lombardia i casi di maggior interesse sono presenti nella provincia di Sondrio, dove nel 98% dei casi le acque sotterranee hanno concentrazioni superiori a 10 $\mu g/l$. I valori massimi sono stati misurati in due sorgenti della zona di Teglio con 109 e 699 $\mu g/l$ e in una di Lanzada con 116 $\mu g/l$. Negli altri punti di misura i valori si

distribuiscono fra 11 e 59 $\mu\text{g/l}$. Nelle province di Varese, di Como e di Lecco la presenza di arsenico nelle acque è solo un fatto episodico, come a Sesto Calende (VA), 17 $\mu\text{g/l}$ e a Valmadrera (LC), 23 $\mu\text{g/l}$.

In provincia di Bergamo, a Comun Nuovo e a Ghisalba, nei sedimenti di un pozzo sono stati riscontrati valori di 628 mg/kg, alla profondità di circa 135 m, e di 326 mg/kg, a circa 100 m di profondità. Nelle acque di falda, su campioni prelevati con prove di strato, le analisi non rilevano valori apprezzabili così pure in tanti altri pozzi della pianura bergamasca. Nell'area montana, al confine con la Valtellina, nel comune di Carona, le acque captate hanno tenori di arsenico superiori ai limiti attualmente vigenti per le acque potabili (10 $\mu\text{g/l}$).

Nella limitrofa provincia di Brescia è stato segnalato arsenico nelle acque della bassa pianura a ridosso del fiume Oglio nei comuni di Gambara (19 $\mu\text{g/l}$) e di Verolavecchia (54 $\mu\text{g/l}$). L'arsenico interessa la fascia più meridionale del territorio bresciano confinante con quello cremonese posto più a sud, dove i valori sono fra 22 e 31 $\mu\text{g/l}$, con punte di 43 $\mu\text{g/l}$ ad Isola Dovarese e 58 $\mu\text{g/l}$ a Tornata. Nel settore occidentale della provincia di Cremona, invece, i limiti sono inferiori a 10 $\mu\text{g/l}$; in un pozzo ubicato in questo settore, a Pizzighettone, si è potuto osservare che fino a 120 metri di profondità le acque hanno scarso contenuto di arsenico, mentre la falda, fra 148 e 153 metri, ha 159 $\mu\text{g/l}$ e quella di 170 metri 120 $\mu\text{g/l}$. Nel territorio mantovano il 50% dei pozzi esaminati ha valori fra 12 e 35 $\mu\text{g/l}$ con due punti a Casalromano di 85 e 105 $\mu\text{g/l}$ e ad Ostiglia con 76 $\mu\text{g/l}$.

Tabella 1.6. Concentrazione dell'arsenico in acque sotterranee della Lombardia prima di eventuali trattamenti di rimozione

Territorio	Concentrazione As	Fonte
Area valtellinese	Fino a 200 $\mu\text{g/l}$	Castelli et al., 2005
Provincia di Varese	Presente	Castelli et al., 2005
Provincia di Como	Presente	Castelli et al., 2005
Provincia di Bergamo (Comun Nuovo e Ghisalba)	Non rivelabile	Castelli et al., 2005
Provincia di Brescia (a sud dell'Oglio)	Superiore a 50 $\mu\text{g/l}$	Castelli et al., 2005 Conio e Porro, 2004
Provincia di Cremona (ovest, prima dell'imbocco dell'Adda nel Po)	Superiore a 50 $\mu\text{g/l}$	Conio e Porro, 2004 Castelli et al., 2005
Provincia di Cremona (linea Pizzighettone-Soncino e a ridosso del Po)	Non rivelabile	Conio e Porro, 2004
Provincia di Cremona (area nord orientale dell'Oglio)	Superiore a 100 $\mu\text{g/l}$	Conio e Porro, 2004 Castelli et al., 2005
Provincia di Mantova (comuni di Casalromano, Canneto sull'Oglio, Acquanegra sul Chiese, Marcaria, Bozzolo, S. Martino all'Argine, Rivarolo Mantovano, Gazzolo)	Superiore a 50 $\mu\text{g/l}$	Conio e Porro, 2004 Castelli et al., 2005

Nelle acque del sottosuolo delle province di Milano, Lodi e Pavia i valori sono tutti al di sotto del valore limite per le acque potabili. In provincia di Pavia sono state riscontrate concentrazioni di arsenico nelle acque sotterranee superiori al limite di 10 $\mu\text{g/l}$ in due soli comuni (Alagna e Galliavola); ma concentrazioni comunque significative (cioè superiori al 50% del limite) sono state riscontrate intorno ai principali corpi

idrici che provengono da nord (Agogna, Erbognone, Terdoppio, Ticino, Lambro meridionale) e potrebbero essere interpretate come dovute al trasporto di materiale dalle aree alpine nelle quali sono presenti pirite arsenicali. Le concentrazioni nel territorio oltrepadano, minori ma comunque significative, potrebbero essere legate alla presenza di ofioliti contenenti arsenico.

Con D.M. del 29 dicembre 2008, *Disciplina concernente le deroghe alle caratteristiche di qualità delle acque destinate al consumo umano che possono essere disposte dalla regione Lombardia*, è stato stabilito il rinnovo, fino al 31 dicembre 2009, della deroga al valore di parametro fissato dal D.Lgs. 31/01 entro il valore massimo ammissibile di 50 µg/l da applicare ai comuni per i quali è stata fatta esplicita richiesta.

1.2.2. Piemonte

Nella collina di Torino-Casale l'arsenico può raggiungere concentrazioni fino a 80 µg/l. Le sorgenti del margine collinare alpino lombardo-piemontese invece hanno concentrazioni modeste di 0,3-0,5 µg/l. Le fonti termali alpine, con acque aventi temperature superiori a 35 °C, hanno contenuti di arsenico compresi fra 5 e 100 µg/l (Conio e Porro, 2004).

Con D.M. del 29 dicembre 2008, *Disciplina concernente le deroghe alle caratteristiche di qualità delle acque destinate al consumo umano che possono essere disposte dalla regione Piemonte*, è stato stabilito il rinnovo, fino al 31 dicembre 2009, della deroga al valore di parametro fissato dal D.Lgs. 31/01 entro il valore massimo ammissibile di 50 µg/l da applicare al comune di Monte Piana – frazione di Locana.

Tabella 1.7. Concentrazione dell'arsenico in acque sotterranee del Piemonte prima di eventuali trattamenti di rimozione

Territorio	Concentrazione As	Fonte
Collina di Torino-Casale	Fino a 80 µg/l	Conio e Porro, 2004
Margine collinare alpino lombardo/piemontese	0-1 µg/l	Conio e Porro, 2004
Fonti termali alpine con temperature superiori a 35 °C	5-100 µg/l	Conio e Porro, 2004

1.2.3. Veneto

Nel corso delle normali attività di monitoraggio sviluppate da anni dagli enti di controllo, è stata riscontrata la presenza di arsenico in ampie zone del territorio montano e pedemontano oltre ad aree della Media e Bassa Pianura. L'arsenico è rilevabile in quasi tutte le acque destinate al consumo umano e i livelli usuali vanno da frazioni di µg/l fino a 200 µg/l. Le situazioni più critiche sono nella laguna veneta e nelle piane alluvionali dei fiumi Piave, Brenta e Adige; l'arsenico viene ceduto dai sedimenti trasportati a valle, attraverso erosione e degradazione delle rocce madri, contenenti arsenico, provenienti dal bacino montano.

Nei comuni costieri della provincia di Venezia sono state segnalate acque con 85 µg/l

a Caorle, con 24 µg/l a S. Michele, da 30 a 92 µg/l a Venezia, 36 µg/l a S. Stino di Livenza, 110 µg/l ad Eraclea, 63 µg/l a Ceggia.

Nel periodo compreso tra il 1992 e il 1994 in 15 comuni dell'Alta Padovana è stata attivata la ricerca di ferro, manganese, ammoniaca e arsenico in acque di pozzi ad uso privato. L'indagine ha riguardato 1303 pozzi ad uso domestico (potabile, irriguo, abbeveramento bestiame) e, relativamente al solo parametro arsenico, ha prodotto su 164 pozzi i seguenti risultati:

- concentrazioni superiori a 100 µg/l su 27 pozzi (valore massimo 480 µg/l);
- concentrazioni comprese tra 50 e 100 µg/l su 23 pozzi;
- concentrazioni comprese tra 10 e 50 µg/l su 62 pozzi;
- concentrazioni comprese tra 4 e 10 µg/l su 52 pozzi.

Una fonte di arricchimento di arsenico delle acque nel sottosuolo è legata ai fenomeni idrotermali nelle province di Vicenza e Padova. Qui il sovrasfruttamento di falde profonde ha rimobilizzato l'arsenico contenuto nei suoi sedimenti e lo ha diffuso nell'acquifero più superficiale.

Tabella 1.8. Concentrazione dell'arsenico in acque sotterranee del Veneto prima di eventuali trattamenti di rimozione

Territorio	Concentrazione As	Fonte
Media e bassa pianura Veneta	Fino a 200 µg/l	Boscolo et al.,2005
Territorio del Medio Brenta	Alti livelli	Conio e Porro, 2004
Provincia di Padova (comune di Villafranca Padovana) e Curtarolo	Superiore a 10 µg/l	Conio e Porro, 2004
Alta padovana	Superiore a 100 µg/l	Boscolo et al.,2005

1.2.4. Trentino-Alto Adige

Nel Trentino in una ampia area fra la Valle dei Mocheni e la Valsugana, si ha una significativa presenza di arsenico. Nelle località di Levico e Vetriolo sono captate acque ferruginoso-arsenicali usate nelle Terme omonime ad uso curativo. Una fonte detta *Acqua Forte* contiene 11 mg/l, mentre quella detta *Acqua Debole* 1 mg/l: si tratta di acque provenienti da una vecchia miniera di pirite coltivata in età medioevale.

A nord di Vetriolo nel comune di Fierozzo una sorgente con una portata di 11 l/s ha una concentrazione di arsenico di 119 µg/l, mentre nella valle del Fiume Brenta in Valsugana la sorgente Fontealta nel comune di Roncigno di riscontra una concentrazione di 30 µg/l.

Nella provincia autonoma di Bolzano le maggiori concentrazioni di arsenico sono state rilevate in Val Venosta, nella Valle d'Isarco, nella Valle di Vila e nella Val Pusteria con valori medi che oscillano fra 50 e 100 µg/l e in aree limitate della Val Venosta con punte massime di 200-450 µg/l.

I comuni più interessati sono Stelvio e Prato allo Stelvio e le sorgenti site nei Comuni di Laion, Chiusa, Funes e Perca (<http://www.provincia.bz.it/acque-energia/acqua/arsenico.asp>).

Con D.M. del 30 aprile 2009, *Disciplina concernente le deroghe alle caratteristiche di qualità delle acque destinate al consumo umano che possono essere disposte dalla provincia autonoma di Trento*, è stato stabilito il rinnovo, fino al 31 dicembre 2009, della deroga al valore di parametro fissato dal D.Lgs. 31/01 entro il valore massimo ammissibile di 50 mg/l da applicare ai comuni per i quali è stata fatta esplicita richiesta.

1.2.5. Friuli Venezia Giulia

Un'indagine preliminare svolta dall'arpa regionale ha evidenziato la presenza di un'area nel Tarvisiano nella quale si registra presenza di arsenico.

1.2.6. Emilia Romagna

Da un'analisi della distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee dell'Emilia Romagna nel periodo 1989-1998, le maggiori concentrazioni di arsenico sono state rilevate a sud di Ravenna (fino a 100 µg/l), a nord di Bologna (fino a 100 µg/l), nelle pianure tra Modena e Reggio Emilia (fino a 50 µg/l), mentre nelle province di Parma e Piacenza i valori sono inferiori a 10 µg/l.

Partendo dai dati sulla distribuzione di cui sopra, è stata elaborata una lista di comuni in cui è stato riscontrato contenuto di arsenico nelle acque >10 µg/l. Circa 40 comuni sono interessati da valori fuori norma. Tra essi Bentivoglio (BO), Minerbio (BO), San Giorgio di Piano (BO) e Bagnolo in Piano (RE) (Farina et al., 2005).

Tabella 1.9. Concentrazione dell'arsenico in acque sotterranee dell'Emilia Romagna prima di eventuali trattamenti di rimozione

Territorio	Concentrazione As	Fonte
Provincia di Ravenna (zona sud)	Fino a 100 µg/l	Farina et al., 2005
Provincia di Bologna (zona nord)	Fino a 100 µg/l	Farina et al., 2005
Pianura tra Parma e Modena	Fino a 50 µg/l	Farina et al., 2005
Nella media pianura tra Reggio Emilia, Modena, Bologna e Ravenna	Superiori a 10 µg/l	Conio e Porro, 2004
Province di Parma e Piacenza	Inferiori a 10 µg/l	Fuganti et al., 2004

1.2.7. Liguria

Anche se le caratteristiche geologiche del territorio ligure fanno propendere nel ritenere che l'arsenico sia relativamente diffuso con forti variazioni nelle concentrazioni, al momento non sono tuttavia disponibili dati.

1.2.8. Toscana

I dati ricavati dal monitoraggio delle acque sotterranee nel 2003 mostrano zone di

particolare criticità in relazione alla presenza di arsenico con valori superiori a 10 µg/l in alcuni corpi idrici sotterranei della Toscana meridionale.

Nella provincia di Grosseto l'arsenico è presente con concentrazioni superiori a 10 µg/l nel comprensorio del Monte Amiata (Comuni di Arcidosso, Santa Fiora, Castel del Piano, Seggiano) e nelle zone di Pitigliano, aree entrambe caratterizzate dalla presenza di rocce vulcaniche e interessate da circolazioni idrotermali. L'arsenico è inoltre presente in provincia di Siena in territori con evidenti manifestazioni geotermiche (comune di Radicondoli). In questa provincia, acque contenenti arsenico si riscontrano anche nelle zone interessate da processi di mineralizzazione a solfuri misti, prevalentemente nel territorio delle Colline Metallifere. Nella zona di Scarlino (GR) non si può escludere un apporto di arsenico dovuto all'intensa lavorazione della pirite, minerale accompagnato da elevate percentuali di arsenopirite, che ha contribuito ad innalzare la concentrazione del fondo naturale dell'elemento in quell'area. Negli acquiferi localizzati nei sistemi carsici delle Alpi Apuane e in quelli dei territori pedemontani che interessano le Province di Massa e Carrara e quella di Lucca, non si segnala arsenico in concentrazioni superiori a 2-5 µg/l.

Tabella 1.10. Concentrazione dell'arsenico in acque sotterranee della Toscana prima di eventuali trattamenti di rimozione

Territorio	Concentrazione As	Fonte
Provincia di Grosseto (comuni di Arcidosso, Santa Fiora, Castel del Piano, Seggiano e Pitigliano)	Fino a 30 µg/l	Mantelli et al., 2005
Provincia di Siena (comune di Radicondoli)	Fino a 50 µg/l	Mantelli et al., 2005 Conio e Porro, 2004
Provincia di Massa e Carrara	Fino a 5 µg/l	Mantelli et al., 2005 Conio e Porro, 2004
Provincia di Arezzo (Foiano della Chiana, Marciano della Chiana)	15 µg/l	Mantelli, 2009
Provincia di Prato	< 2 µg/l	Mantelli et al., 2005 Conio e Porro, 2004
Provincia di Pistoia	< 2 µg/l	Mantelli et al., 2005 Conio e Porro, 2004
Provincia di Pisa (comuni di Castelnuovo Val di Cecina, Volterra e Pomarance)	Superiore a 50 µg/l	Conio e Porro, 2004
Provincia di Pisa (comune di Lajatico e Montopoli Valdarno)	20-60 µg/l	Mantelli, 2009
Provincia di Firenze	Fino a 20 µg/l	Mantelli, 2009
	Fino a 3 µg/l	Conio e Porro, 2004
Provincia di Livorno	Superiore a 50 µg/l	Conio e Porro, 2004
Provincia di Lucca (Altopascio e Capannori)	Fino a 45 µg/l	Mantelli, 2009
	Fino a 50 µg/l	Conio e Porro, 2004

Nelle province di Massa e Carrara, Prato e Pistoia non si riscontra presenza di arsenico nelle acque sotterranee ad uso potabile. Nella provincia di Firenze su circa 100 punti di prelievo relativi alle acque sotterranee della fascia appenninica (Mugello),

delle principali valli (Alto Valdarno e Valdelsa) e della zona del Chianti, non si è mai riscontrato arsenico in concentrazioni superiori al limite di rilevabilità del metodo di analisi (2 µg/l). Nel Valdarno inferiore, in un'area nel comune di Cerreto Guidi, provincia di Firenze, da pochi anni è stata evidenziata presenza di arsenico con valori da 11 a 18 µg/l in acque che provengono da pozzi perforati nei livelli limo-argillosi dei sedimenti del fiume Arno (Mantelli, 2009). Sempre lungo l'Arno in acquiferi simili, nel comune di Montopoli Valdarno (provincia di Pisa), si riscontrano acque sotterranee con valori di arsenico fra 4 e 80 µg/l.

Nell'area empoiese (provincia di Firenze) l'arsenico in alcune acque sotterranee è probabilmente imputabile al massiccio utilizzo che si è fatto di anidride arseniosa nella lavorazione industriale del vetro (Mantelli et al., 2005).

Con D.M. del 20 maggio 2009, *Disciplina concernente le deroghe alle caratteristiche di qualità delle acque destinate al consumo umano che possono essere disposte dalla regione Toscana*, è stato stabilito il rinnovo, fino al 31 dicembre 2009, della deroga al valore di parametro fissato dal D.Lgs. 31/01 entro i valori massimi ammissibili fra 20 e 50 µg/l da applicare ai comuni di cui alla nota del 9 maggio 2009 n. 00021368.

1.2.9. Umbria

Nell'ambito del monitoraggio delle acque sotterranee condotto dall'Agenzia regionale per la protezione ambientale – Umbria, che si svolge ormai da una decina di anni con campagne semestrali, si è evidenziato che gli acquiferi dell'Umbria presentano livelli di arsenico generalmente < 2 µg/l ad eccezione dell'acquifero Vulcanico orvietano e di qualche pozzo nella zona pianeggiante della Valle Umbra (Foligno-Assisi) in cui i livelli di tale parametro sono sensibilmente più elevati (tabella 1.11).

Tabella 1.11. Concentrazione dell'arsenico in acque sotterranee dell'Umbria prima di eventuali trattamenti di rimozione (fonte: ARPA Umbria 2005-2008, concentrazioni in µg/l)

Acquifero	Punti di prelievo	Min	Max	Media	Mediana
Alta Valle del Tevere (alluvionale)	31	< 2,0	< 2,0	–	–
Media Valle del Tevere (alluvionale)	41	< 2,0	< 2,0	–	–
Conca Eugubina (alluvionale)	18	< 2,0	< 2,0	–	–
Conca ternana (alluvionale)	31	< 2,0	< 2,0	–	–
Monte Cucco (calcareo)	11	< 2,0	< 2,0	–	–
Acquifero Valnerina (calcareo)	4	< 2,0	< 2,0	–	–
Valle Umbra (alluvionale)	88	3,4	39,0	13,8	8,4
Vulcanico Orvietano	13	2,1	64,8	11,2	9,7

L'acquifero vulcanico Orvietano insiste in parte nella regione Umbria (area di Orvieto) ed è parte del più esteso complesso vulcanico Vulsino che è caratterizzato da elevata permeabilità e notevole capacità di immagazzinamento. Si individuano due aree di drenaggio principali: una verso la valle del Paglia e l'altra verso il Lago di Bolsena. Nei limiti regionali l'acquifero vulcanico alimenta sorgenti puntuali con portate medie

complessive di 150-200 l/s e lineari per circa 100 l/s. In generale, si evidenzia un'elevata mineralizzazione delle acque, con la presenza di elementi indesiderabili tra cui arsenico, dovuti alle condizioni naturali di circolazione profonda nei depositi vulcanici. Nei controlli effettuati sui corpi idrici superficiali, invece, secondo la nuova rete di monitoraggio ai sensi della Direttiva 2000/60/CE il parametro As è misurato con frequenza mensile; le concentrazioni rilevate in alcuni dei maggiori corpi idrici dell'Umbria sono riportati nella tabella 1.12.

Tabella 1.12. Concentrazione dell'arsenico in acque superficiali dell'Umbria prima di eventuali trattamenti di rimozione (fonte: ARPA Umbria 2008-2009, concentrazioni in $\mu\text{g/l}$)

Corpo idrico	Punti di prelievo	Min	Max	Media	Mediana
Fiume Chiascio	4	0,11	0,81	0,36	0,29
Fiume Clitunno	1	0,12	0,27	0,22	0,22
Fiume Corno	1	0,12	0,17	0,15	0,14
Fiume Elmo	1	0,10	4,0	1,08	0,14
Fiume Nera	8	0,12	3,8	0,19	0,29
Fiume Nestore	2	0,45	5,1	1,8	1,3
Fiume Paglia	2	2,0	22,2	6,0	4,1
Lago Piediluco	2	0,22	0,39	–	–
Fiume Tevere	9	0,10	3,1	0,48	0,32
Fiume Topino	2	0,11	0,58	0,49	0,2
Lago Trasimeno	1	1,0	10,3	3,2	3,3
Fiume Velino	2	0,36	0,75	0,53	0,52

Dai risultati riportati in tabella 1.12, si evince che i livelli di As nelle acque superficiali dell'Umbria sono generalmente inferiori al valore di 1 $\mu\text{g/l}$, ad eccezione dei corpi idrici lago Trasimeno e fiume Paglia situato nella zona dell'orvietano, in cui si registrano valori sensibilmente più alti con valori massimi compresi fra 10 e 20 $\mu\text{g/l}$. Con D.M. del 9 febbraio 2009, *Disciplina concernente le deroghe alle caratteristiche di qualità delle acque destinate al consumo umano che possono essere disposte dalla regione Umbria*, è stato stabilito il rinnovo, fino al 31 dicembre 2009, della deroga al valore di parametro fissato dal D.Lgs. 31/01 entro il valore massimo ammissibile di 50 $\mu\text{g/l}$ da applicare ai comuni per i quali è stata fatta esplicita richiesta.

1.2.10. Lazio settentrionale

Da una ricerca antecedente il 2001, per valutare la qualità delle acque sotterranee prelevate a scopo idropotabile nel Lazio settentrionale, è stato ricavato quanto segue: di 85 campioni considerati (dei quali 76 sono punti di prelievo di acquedotti pubblici, 5 sono acque minerali, 4 sono sorgenti o fontanili non captati), ben 61 sono classificati come non potabili ai sensi del D.Lgs. 31/01, il 90% dei quali a causa della presenza di As in concentrazione superiore a 10 $\mu\text{g/l}$ da solo o associato ad altre sostanze (Giuliano et al., 2005).