

Tecniche e metodi per le analisi chimiche delle acque minerali naturali in seguito all'entrata in vigore del decreto 31 maggio 2001

Francesco Mantelli¹, Giorgio Croce¹, Andrea D'Elia¹, Fabio Cioni¹, Patrizia Bolletti², Fabrizio Mannelli², Rodolfo Pacenti³, e Rovena Giannettoni²

¹ ARPAT - Dipartimento provinciale di Firenze

² ARPAT - Dipartimento provinciale di Arezzo

³ ARPAT - Dipartimento provinciale di Siena

Riassunto - Sono riportate le tecniche analitiche e le linee generali dei metodi per il controllo di tipo chimico delle acque minerali naturali impiegate nei dipartimenti dell'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana (ARPAT). Tecniche e metodi sono simili a quelli utilizzati in altri laboratori pubblici di controllo delle Agenzie ambientali nel nostro Paese. Nonostante l'entrata in vigore del decreto 31 maggio 2001 che imponeva l'impiego dei metodi pubblicati nella più recente edizione degli *Standard methods for the examination of water and wastewater* dell'*American Public Health Association*, i metodi impiegati dai vari laboratori pubblici di controllo sono adeguati per la valutazione dei requisiti di qualità delle acque minerali naturali.

Summary - *The analytical techniques and a general introduction to methods currently used in ARPAT departments in Tuscany for the chemical analysis of mineral water are reported. These methods are similar to those used in other public Environmental Agencies laboratories in our country. Although it has come into force the 31st May 2001 decree, which imposed the use of methods published in the recent edition of Standard methods for the examination of water and wastewater dell' American Public Health Association, the methods used by several public laboratories are adequate for the evaluation of the quality of mineral water.*

Parole chiave: acque minerali naturali, metodi di analisi

Nota introduttiva. La recente entrata in vigore del decreto 29 dicembre 2003 (1) modifica ancora una volta, in modo sostanziale, i valori limite e in parte la tipologia delle sostanze definite contaminanti o indesiderabili nell'articolo 6 del DM 542/92 per il controllo delle acque minerali naturali. Dopo il decreto 31 maggio 2001 (2), questo nuovo provvedimento legislativo interviene decisamente sul quadro analitico. Tuttavia, si è ritenuto di non apportare modifiche al testo di questo lavoro e di presentarlo così come è stato illustrato nel convegno del 3 novembre 2003. Il lavoro in oggetto costituisce la testimonianza di un recente passato caratterizzato da notevoli difficoltà nell'attuazione di quanto previsto dal decreto 31 maggio 2001, ora in larga parte superate dal nuovo atto legislativo che costituisce un riconoscimento implicito delle incongruenze del precedente decreto.

Il decreto 29 dicembre 2003, ad di là delle modifiche sostanziali sui metodi di riferimento, risente comunque di una mancata concertazione con gli organi a cui è delegato il controllo delle acque minerali, le Regioni, quindi di un approccio che ancora una volta non ha tenuto conto delle esperienze tecniche maturate in questi anni ed evi-

denzia una generale assenza di confronto con le strutture tecniche tanto che alcuni valori limite stabiliti sono eccessivamente bassi (pur in assenza di qualsiasi motivazione sanitaria) rispetto a quanto stabilito dalla Direttiva europea 2003/40/CE (3), di cui il decreto in oggetto costituisce l'atto attuativo.

INTRODUZIONE

I parametri di analisi per la valutazione della composizione e dei requisiti di qualità delle acque minerali naturali sono indicati dal D.M. 12 novembre 1992, n. 542 (4). Successivamente nel D.M. 13 gennaio 1993 (5) sono indicati i metodi di analisi per la valutazione delle caratteristiche microbiologiche e di composizione delle acque minerali naturali.

Con l'entrata in vigore del decreto 31 maggio 2001, relativo a modifiche sulle sostanze indesiderabili o contaminanti indicate nell'articolo 6 del D.M. 542/92, viene prevista la diminuzione dei valori limite per alcuni elementi (arsenico, bario, boro, cadmio, piombo, nitriti) e la determinazione per i parametri elencati dal punto 2 al punto 7 facendo riferimento ai metodi pubblicati nell'ultima edizione degli *Standard methods for the examination of water and wastewater* dell'*American Public Health Association* (6). La sostanziale novità del suddetto decreto è costituita dalla scomparsa di valori numerici come limiti per i contaminanti elencati dal punto 2 al punto 7 e dall'introduzione della frase "assenti al limite di rilevanza del metodo", quindi di un riferimento fonte di equivoci, come successivamente i fatti hanno dimostrato. Nella parte finale del Decreto 31 maggio 2001 è riportato: "L'assenza dei parametri elencati dal punto 2 al punto 7 deve essere stabilita facendo riferimento ai metodi pubblicati nell'ultima edizione degli *Standard methods for the examination of water and wastewater* dell'*American Public Health Association*". Ad una lettura attenta di tale frase si intende non l'impiego dei citati *Standard methods*, quanto l'utilizzo di metodi che presentano le stesse prestazioni analitiche. Questa idea viene confermata anche dalla Direttiva 2003/40/CE del 16 maggio 2003 dove non si stabiliscono metodi specifici per i vari parametri e viene espressa chiaramente la possibilità di usare differenti metodi.

La Direttiva 2003/40/CE non porta, tuttavia, alcun contributo al tema controverso della possibile presenza nelle acque minerali di varie sostanze organiche che costituiscono i contaminanti legati all'attività umana, e che quindi devono essere in concentrazioni estremamente basse o non rivelabili considerando le acque minerali caratterizzate da "purezza originaria" (NOTA 1). Occorre infatti ricordare che con le modifiche introdotte dal Decreto 339/99 (7) al Decreto legislativo 25 gennaio 1992, n. 105 (8), nell'articolo 1 (*Definizione e caratteristiche di un'acqua minerale*) di tale decreto modificato si legge:

I - Sono considerate acque minerali naturali le acque che, avendo origine da una falda o giacimento sotterraneo, provengono da una o più sorgenti naturali o perforate e che hanno caratteristiche igieniche particolari e, eventualmente, proprietà favorevoli alla salute.

2 - *Le acque minerali naturali si distinguono dalle ordinarie acque potabili per la purezza originaria e sua conservazione, per il tenore in minerali, oligoelementi e/o altri costituenti ed eventualmente per taluni loro effetti, esse vanno tenute al riparo da ogni rischio di inquinamento.*

Se con le modifiche introdotte dal D. lgs. 339/99 per le acque minerali naturali le proprietà favorevoli alla salute vengono messe in secondo piano (si noti l'introduzione dell'avverbio "eventualmente"), le tecniche e i relativi metodi devono essere volti a valutare il più possibile la "purezza originaria" e quindi capaci di escludere la presenza dei possibili inquinanti.

Non c'è dubbio che in questo senso il Decreto 542/92 appaia oggi in alcuni punti inadeguato. Per certi parametri forse lo era anche nel 1992, anno di entrata in vigore. Basti pensare all'impiego delle unità di misura non coerenti con i livelli di concentrazione di alcuni contaminanti: in quel decreto si utilizzano spesso i milligrammi per litro anche per quegli elementi dove l'impiego dei microgrammi per litro sarebbe più coerente. Altri aspetti che mostrano inadeguatezze sono l'utilizzo di termini non più attuali per i parametri di composizione (grado solfidrometrico per indicare idrogeno solforato, adeguato per le acque minerali di uso termale, ma poco pratico per le acque minerali come sono intese dal Decreto 105/92) o termini non corretti come fluoro e iodio al posto di fluoruri e ioduri; è infine evidente la confusione del termine pH con concentrazione di ioni idrogeno alla sorgente come riportato nell'articolo 5 del citato 542/92.

Le recenti modifiche apportate dal decreto 31 maggio 2001 hanno solo complicato il quadro analitico senza prevedere né l'evoluzione delle relative tecniche che si sono sviluppate in tempi recenti, né quello delle conoscenze per quanto riguarda la possibile presenza di contaminanti. E' sufficiente riferirsi al parametro *oli minerali - idrocarburi disciolti o emulsionati, abolito nel decreto 2 febbraio 2001, n. 31 (Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano)* (9) perché troppo generico e fonte di problemi analitici non indifferenti (impiego di sostanze tossiche e con forte impatto ambientale come tetracloruro di carbonio o freon). Infine fra i vari contaminanti, la normativa attuale non ha considerato sostanze che sono sempre più diffuse nell'ambiente, come gli additivi delle benzine (ad esempio MBTE, metil-tert-butiletere).

Metodi e tecniche per l'analisi dei parametri di composizione

Nel controllo di tipo chimico delle acque minerali, per una nuova captazione o per rinnovo di etichetta e per il controllo ordinario di acque già in commercio, l'attenzione è fortemente spostata verso le sostanze contaminanti per una serie di motivi, fa cui, principalmente, la necessità di garantire un prodotto salubre ai consumatori. In un ambiente dove possono verificarsi pressioni che possono influenzare anche aree, generalmente protette, dove sono localizzati i giacimenti delle acque minerali, è indispensabile affrontare ricerche (anche impegnative) di molti possibili contaminanti. Se da una parte per una nuova captazione può apparire inutile effettuare 4 analisi nel corso di un anno per ricercare sostanze che non hanno alcuna probabilità di essere presenti (ad esempio, prodotti fitosanitari in estese aree boschive dove non sono mai stati impiegati), dall'altra i parametri di composizione sono quelli che de-

vono essere obbligatoriamente determinati nelle 4 stagioni (e a volte anche di più) perché forniscono un'idea importante dello stato della risorsa. Mentre il significato di purezza originaria è interamente delegato alla ricerca delle sostanze indesiderabili e contaminanti così indicate nell'articolo 6 del Decreto 542/92, il controllo dei parametri di composizione è spesso relegato, impropriamente, alle analisi considerate "minori". La stabilità di composizione di un'acqua sotterranea è il primo indice di qualità di questa risorsa (Figura 1). E assieme a quella rivestono particolare importanza il contenuto dei nitrati e il valore della torbidità, parametro questo non previsto nell'articolo 5 del Decreto 542/92. Valori di nitrati superiori a 10 mg/L possono indicare già una possibile situazione di "sofferenza" della risorsa; i valori dei nitrati del fondo naturale delle acque sotterranee sono da collocarsi nell'intervallo 0,1 - 5 mg/L.

Per la torbidità i valori accettabili per le acque minerali si collocano nell'intervallo 0,05 - 0,2 NTU; acque con torbidità intorno ad 1 NTU sono inaccettabili da parte dell'utilizzatore e certamente indicano una situazione di criticità, probabilmente a livello della captazione o dello stesso acquifero. Appare pertanto importante proporre i parametri di composizione fra gli importanti indicatori dello stato di qualità di "base" di un'acqua minerale, soprattutto nella fase di indagine per la messa in produzione di una nuova captazione. E' nella fase successiva, soprattutto in quella distributiva, che i parametri indesiderabili o contaminanti possono rivestire il ruolo principale che loro compete.

Fra i parametri correlati alla composizione, oltre ai classici componenti principali, sono previsti temperatura, pH e conducibilità elettrica.

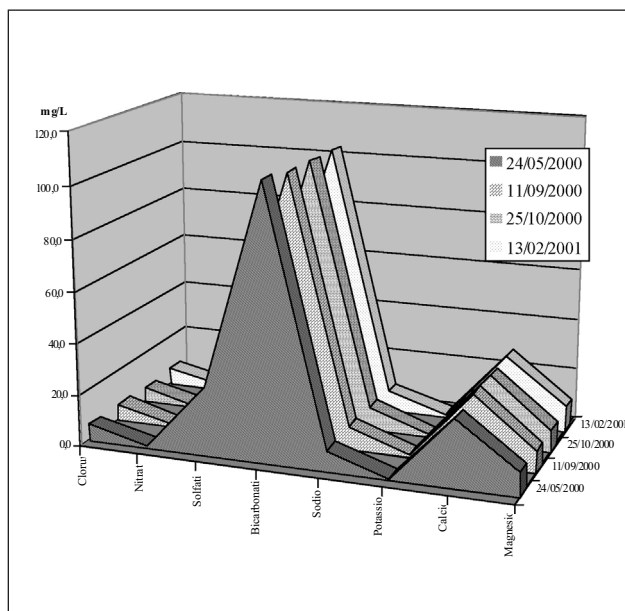


Figura 1 - Stabilità di composizione in una nuova captazione di acqua minerale naturale (Campionamenti effettuati nelle quattro stagioni; dati ricavati da un campione reale)

Nella tabella 1 sono riportati i parametri di composizione delle acque minerali naturali indicati nell'articolo 5 del Decreto 542/92.

Se per la temperatura è inevitabile la misura in sede di prelievo, per la conducibilità, data la sua riferibilità ad una temperatura fissa (20 o 25 °C), è opportuno portare

1) Temperatura alla sorgente
2) Concentrazione degli ioni idrogeno alla sorgente
3) Conduttività
4) Residuo fisso
5) Ossidabilità
6) Anidride carbonica libera alla sorgente
7) Silice
8) Bicarbonati
9) Cloruri
10) Solfati
11) Sodio
12) Potassio
13) Calcio
14) Magnesio
15) Ferro disciolto
16) Fluoro
17) Azoto ammoniacale
18) Fosforo totale
19) Grado solfidrometrico
20) Stronzio
21) Litio
22) Alluminio
23) Bromo
24) Iodio

Tabella 1 – Parametri di composizione delle acque minerali naturali indicati nell'articolo 5 del Decreto 542/92

progressivamente il campione vicino a tali valori e poi eseguire le misure. Non è facile, infatti, stabilire quanto i vari programmi di compensazione della temperatura, che ogni strumento possiede, siano efficaci quando si effettua una misura su un campione con temperatura intorno a 7-10 °C, valori abbastanza comuni per molte acque minerali con captazioni in aree montane. Si veda a tale proposito anche quanto riportato nel metodo APAT-IRSA CNR Met. 2030 Man. 29/03:2003 (10).

Da esperienze condotte in vari anni di campionamento, per il pH si preferisce effettuare la misura anche in laboratorio: le situazioni di prelievo talvolta non facili quando vengono studiate nuove captazioni, non sempre consentono la misura accurata di questo parametro, che, tra l'altro, non subisce una significativa variazione quando il campione è trasportato in laboratorio in bottiglia sigillata e piena fino all'orlo. Solo in alcune acque particolarmente ricche in anidride carbonica, a causa dei processi di degassazione, è indispensabile la misura del pH sul posto. Nell'articolo 5 del Decreto 542/92 è richiesta la misura del pH alla sorgente.

Parametri come torbidità, conducibilità elettrica, temperatura e nitrati (ma anche gli stessi componenti principali) dovrebbero essere considerati come indicatori dello stato delle acque per la loro rapida risposta ad eventuali modifiche del sistema (non necessariamente correlate con fenomeni di contaminazione).

Si ricorda che fra le proprietà di un indicatore vi sono: *rappresentatività* (correlabile ad un certo fenomeno, indipendenza dall'influenza di altri fattori), *accessibilità* (facilità di campionamento, accessibile soglia di rivelabilità), *operatività* (facilità di applicazione). In alcuni casi i parametri di composizione sono stati efficienti indicatori che hanno evidenziato lo stato di criticità di una nuova captazione di un'acqua minerale. La variazione di composizione, indice di un sistema compromesso (mescolanza di diverse falde, infiltrazioni o altri fenomeni) o la comparsa di valori anomali di torbidità, non modificati nel tempo,

hanno indotto, seppur in casi molto rari, l'abbandono della captazione.

L'analisi dei gas disciolti

L'anidride carbonica è il principale gas disciolto nelle acque minerali di comune impiego come acque da tavola. Le acque cosiddette piatte presentano concentrazioni molto basse di questo gas (5-50 mg/L), tali da essere irrilevanti per una tipizzazione dell'acqua. Le acque naturalmente gassate arrivano a concentrazioni di 500 - 2000 mg/L: in queste condizioni è avvertibile la caratteristica *frizzante* dell'acqua. L'analisi di acque con basso tenore di CO₂ viene effettuata stabilizzando un'aliquota di campione in sede di prelievo con un volume noto di una soluzione di sodio idrossido 0,025 N; successivamente, in laboratorio, l'eccesso di sodio idrossido viene titolato con acido cloridrico in presenza di fenolfaleina (Metodo Unichim 1347, *determinazione dell'anidride carbonica libera*) (11). E' possibile impiegare anche il metodo 4010 APAT-IRSA CNR Metodi analitici per le acque (12) che prevede la titolazione con carbonato di sodio per formare bicarbonato utilizzando fenolfaleina come indicatore; questo metodo consente di raggiungere un limite di rivelabilità più basso rispetto al metodo Unichim.

Per acque fortemente gassate viene impiegato il Metodo Unichim 1348 (*Determinazione dell'anidride carbonica libera in acque carboniche sovrassature alla sorgente*) (13). Il metodo si basa sul prelievo del campione in un pallone contenente un volume noto di una soluzione di calcio cloruro saturo ammoniacale, successiva filtrazione del calcio carbonato precipitato e sua dissoluzione in un eccesso di acido cloridrico a titolo noto; titolazione infine dell'eccesso di acido con sodio idrossido in presenza di indicatore metilarancio.

La presenza di idrogeno solforato è per lo più connessa alle acque minerali di impiego termale: la presenza di questo gas che costituisce l'elemento attivo ne consente l'uso terapeutico. La tecnica analitica per il dosaggio dell'idrogeno solforato è, frequentemente, la titolazione iodometrica effettuata direttamente sul posto.

Tecniche analitiche per i parametri di composizione

Nella tabella 2 è riportato un elenco delle tecniche analitiche, fra le più comuni, per i parametri di composizione indicati nell'articolo 5 del Decreto 542/92. I limiti di rivelabilità riportati sono quelli comunemente riscontrati nei laboratori di controllo e riportati nei metodi di riferimento. In ARPAT sono impiegati i limiti di rivelabilità calcolati secondo quanto indicato nella PG 99 - 004 (Nota 2)(14). In qualunque caso i valori riportati sono indicativi; ad esempio, i limiti di rivelabilità in cromatografia ionica possono variare in modo significativo in funzione delle specifiche dei componenti e dell'apparecchiatura, della scelta della curva di taratura e principalmente del volume di campione iniettato. Le tecniche tradizionali volumetriche presentano invece dei limiti di rivelabilità meno flessibili. Nel caso della termometria il limite di rivelabilità deve essere più correttamente inteso come risoluzione. Per approfondimenti sulla tematica inerente i parametri di validazione dei metodi analitici è possibile fare riferimento anche a quanto citato in bibliografia (15-23).

Alcuni parametri di composizione delle acque sono oggi determinati con tecniche tradizionali (gravimetria per il residuo fisso, titolazione con acidi per lo ione idrogenocarbonato, colorimetria, tra l'altro con l'impiego di reattivi tossici, per i nitriti e ammonio). Grande importanza sta rivestendo la cromatografia ionica, una tecnica da ritenere

Parametro	Tecnica analitica	Limite di rivelabilità o risoluzione
Temperatura	Termometria	0,01 - 0,1 °C
Conducibilità elettrica	Conduttometria	0,1 - 0,01 µS/cm
pH	Potenzimetria	0,1
Torbidità	Turbidimetria	0,05 NTU
Residuo fisso	Gravimetria	<i>In funzione del volume impiegato</i>
Ossidabilità	Titrimetria	0,25 mg/L O ₂
Anidride carbonica	Titrimetria	0,2 mg/L CO ₂
Azoto ammoniacale	Cromatografia ionica - Colorimetria	0,05 mg/L NH ₄
Fluoruro ⁽¹⁾	Cromatografia ionica	0,1 mg/L F
Cloruro	Cromatografia ionica	0,2 mg/L Cl
Nitrato	Cromatografia ionica	0,1 mg/L NO ₃
Bromuro ⁽¹⁾	Cromatografia ionica	0,1 mg/L Br
Ioduro ⁽¹⁾	Cromatografia ionica	0,5 mg/L I
Solfato	Cromatografia ionica	0,5 mg/L SO ₄
Idrogenocarbonato	Volumetria	1 mg/L HCO ₃
Litio	Cromatografia ionica	0,1 mg/L Li
	Spettrometria Ass. Atomico - Atomizzazione in fiamma	0,05 mg/L Li
Sodio	Cromatografia ionica	0,1 mg/L Na
	Spettrometria Ass. Atomico - Atomizzazione in fiamma	0,01 mg/L Na
Potassio	Cromatografia ionica	0,1 mg/L K
	Spettrometria Ass. Atomico - Atomizzazione in fiamma	0,01 mg/L K
Calcio	Cromatografia ionica	0,1 mg/L Ca
Magnesio	Cromatografia ionica	0,1 mg/L Mg
Stronzio	Spettrometria Ass. Atomico - Atomizzazione elettrotermica	10 µg/L Sr
Alluminio	Spettrometria Ass. Atomico - Atomizzazione elettrotermica	5 µg/L Al
Ferro	Spettrometria Ass. Atomico - Atomizzazione elettrotermica	2 µg/L Fe
Fosforo totale	Colorimetria	0,05 mg/L P
Idrogeno solforato ⁽²⁾	Titrimetria	0,05 mg/L H ₂ S
Silice	Colorimetria	0,5 mg/L SiO ₂

Tabella 2 - Elenco delle tecniche analitiche per i parametri di composizione indicati nell'articolo 5 del Decreto 542/92 per le analisi di acque minerali naturali. I limiti di rivelabilità sono indicativi (Nota 2)

fra quelle avanzate data la continua e rapida evoluzione delle possibilità applicative. La cromatografia ionica, oltre a velocizzare notevolmente le analisi, ha permesso di raggiungere livelli di sensibilità impensabili qualche decennio fa e, in alcuni casi, di eliminare i reattivi tossici. I vantaggi di questa tecnica sono:

- rapidi tempi di analisi
- ad eccezione dello ione bicarbonato, determinazione di tutti i principali anioni e cationi, compresi ammonio e nitriti. Comunque, per l'ammonio le prestazioni strumentali adottate comunemente non permettono di raggiungere un valore sufficientemente basso di limite di rivelabilità; per i nitriti non si arriva a soddisfare il valore limite di 0,02 mg/L previsto dal decreto 31 maggio 2003. Anche se con l'impiego di sistemi di iniezione di volume adeguato (ad esempio, loop da 250 µL) si può raggiungere una sensibilità anche 100 - 500 volte più elevata, si avrebbero difficoltà nella determinazione contemporanea degli altri parametri ricercati nelle acque comunemente sottoposte ad analisi di controllo. Volumi elevati di iniezione trovano principalmente impiego in alcuni ambiti della ricerca.

- Elevate prestazioni in termini di rivelabilità rispetto alle tecniche tradizionali (es. analisi dei cloruri, solfati, ecc.)

- ampio intervallo di concentrazioni.

Linee generali delle analisi dell'azoto ammoniacale, nitriti, fosforo totale, silice, tensioattivi MBAS

L'analisi di queste sostanze, in parte appartenenti ai

parametri di composizione e in parte alle sostanze indesiderabili o contaminanti indicate nell'articolo 6 del Decreto 542/92, viene condotta con classiche tecniche colorimetriche.

E' auspicabile che in un futuro non troppo lontano i relativi metodi che ancora oggi prevedono un'elevata manualità e una possibile esposizione dell'operatore a varie sostanze chimiche, siano sostituiti da sistemi automatizzati. Sono disponibili sul mercato strumenti a flusso (Flow injection analysis system) che oltre ad automatizzare le analisi, a ridurre il contatto con i reattivi, consentono soprattutto di raggiungere limiti di rivelabilità molto più bassi di quelli ottenibili con metodi tradizionali e di migliorare la ripetibilità.

Analisi delle sostanze indesiderabili o contaminanti indicate nell'articolo 6 del Decreto 542/92

In questo lavoro particolare attenzione viene dedicata alle analisi delle sostanze indesiderabili o contaminanti indicate nell'articolo 6 del decreto 542/92, principalmente per l'oggettiva complessità che la loro determinazione richiede e perché in alcuni casi le concentrazioni di queste sostanze possono costituire i riferimenti per definire le caratteristiche di purezza originaria di un'acqua minerale.

Nella tabella 3 (divisa in sezione A e B per facilitare la lettura) è riportato il confronto fra i valori limite nelle acque minerali per le sostanze indesiderabili e contaminanti di natura inorganica e organica (Art. 6 Decreto 542/92 con le modifiche introdotte dal decreto 31 maggio

⁽¹⁾ Al posto dei termini fluoro, bromo e iodio indicati dal decreto 542/92, sono stati riportati, più correttamente, fluoruro, bromuro e ioduro.

⁽²⁾ Al posto del termine grado solfidrometrico si è riportato idrogeno solforato.

<i>Sostanze contaminanti e indesiderabili</i>	Unità di misura	Valori limite D.M. 542/92	Valori limite D.M. 542/92 <i>Modifiche introdotte dal decreto 31 maggio 2001¹</i>
Arsenico	mg/L	0,20 in totale	0,05 come As totale
Borati	mg/L	30 come H ₃ BO ₃	5 come B
Bario	mg/L	10	1
Cadmio	mg/L	0,01	0,003
Cianuro	mg/L	0,01	0,01
Cromo	mg/L	-	0,05 come Cr totale
Cromo (Cr ^{VI})	mg/L	0,05	-
Piombo	mg/L	0,05	0,01
Mercurio	mg/L	0,001	0,001
Manganese	mg/L	2	2
Rame	mg/L	1	1
Selenio	mg/L	0,01	0,01
Nitrati	mg/L NO ₃	45 - 10*	45 - 10*
Nitriti	mg/L NO ₂	0,03	0,02

Tabella 3, sez. A - Confronto fra i valori limite nelle acque minerali per le sostanze indesiderabili e contaminanti di natura inorganica (Art. 6 Decreto 542/92 e modifiche Decreto 31 maggio 2001). I numeri in grassetto evidenziano la modifica dei parametri. *Valore applicabile alle acque destinate alla prima infanzia

<i>Sostanze contaminanti e indesiderabili</i>	Unità di misura	Numero parametro art. 6 D.M. 542	Valori limite art. 6 D.M. 542/1992	Valori limite D.M. 542 - Modificato dal D. 31 maggio 2001
Fenoli	µg/L	2	0,5	Assenti al limite di rivelabilità del metodo
Agenti tensioattivi (MBAS anionici)	µg/L	3	200	Assenti al limite di rivelabilità del metodo
Oli minerali - Idrocarburi disciolti o emulsionati	µg/L	4	10	Assenti al limite di rivelabilità del metodo
Idrocarburi policiclici aromatici	µg/L	5	0,2	Assenti al limite di rivelabilità del metodo
Pesticidi e bifenili policlorurati	µg/L	6	0,5 in totale - 0,1 comp. separato	Assenti al limite di rivelabilità del metodo
Composti organoalogenati che non rientrano nella voce n. 6	µg/L	7	1	Assenti al limite di rivelabilità

Tabella 3, sez. B - Confronto fra i valori limite nelle acque minerali per le sostanze indesiderabili e contaminanti di natura organica (Art. 6 Decreto 542/92 e modifiche Decreto 31 maggio 2001)

2001). I numeri in grassetto evidenziano la modifica dei parametri.

Per quanto riguarda la componente inorganica delle sostanze indicate nell'articolo 6, costituita prevalentemente da metalli e da altri elementi di natura non metallica (arsenico, selenio), si ricorre alle classiche analisi con l'impiego, a seconda dei casi, della spettrometria di assorbimento atomico, della spettrometria ottica di emissione (ICP-OES), della spettrometria di massa con sorgente al plasma induttivo (ICP-MS). Per l'analisi del boro e cianuro si ricorre a note tecniche colorimetriche.

Analisi del boro

Il boro è un elemento inserito fra le sostanze contaminanti o indesiderabili riportate nell'articolo 6 del DM 542/92; sulla base dei dati ricavati da un centinaio di acque minerali di differenti marche non si riscontrano valori superiori al limite di 5 mg/L. Questo limite è stato inoltre messo in discussione dalla direttiva 2003/40/CE (Nota 7 direttiva 2003/40/CE - *Il comitato scientifico per l'alimentazione umana ha indicato un valore guida per il boro nelle acque minerali naturali sulla base delle raccomandazioni dell'OMS del 1996. Da allora, tuttavia, l'OMS e altre organizzazioni scientifiche riconosciute a livello in-*

ternazionale hanno proceduto a nuove valutazioni dell'effetto del boro sulla salute pubblica e hanno raccomandato valori superiori. È pertanto opportuno consultare l'Autorità europea per la sicurezza alimentare in merito al boro contenuto nelle acque minerali naturali per tenere conto delle nuove valutazioni scientifiche disponibili e non prevedere, in questa fase, un limite massimo per il boro).

Fra i vari metodi per la determinazione del boro nelle acque, assumono una connotazione storica quelli alla Curcumina e all'acido Carminico che non presentano limiti di rivelabilità adeguati, mentre un metodo alternativo, la spettrometria di assorbimento molecolare all'Azometina - H, ha dato soddisfacenti risultati e costituisce un interessante metodo colorimetrico quando non sono disponibili apparecchiature che consentono l'impiego di quelle tecniche che sono ritenute di elezione per questo elemento (spettrometria di emissione al plasma con rivelatore ottico e spettrometria di massa con sorgente al plasma induttivo).

Resta il problema legato all'impiego dell'Azometina-H, [sale sodico 8-N-(2 idrossibenzilidene)-ammino-1-naftolo-3,6 - disolfonico] una sostanza classificata come irritante degli occhi, dell'apparato respiratorio e della cute, nociva se inalata, ingerita o assorbita attraverso la cute. Comunque, l'uso di soluzioni diluite del reattivo, le precau-

¹ Al momento in cui sono redatti gli atti del Convegno del 3 novembre 2003, sono in vigore le modifiche ai valori dei parametri introdotte dal decreto 29 dicembre 2003 (Tabella 3 sezioni A e B).

zioni previste dalla scheda di sicurezza, l'utilizzo dei dispositivi di protezione individuali (guanti e occhiali protettivi di sicurezza) e infine alcune modifiche al metodo, limitano sufficientemente i rischi legati all'impiego dell'Azometina - H. Il metodo utilizzato ricalca le linee generali del metodo n. 982 UNICHIM (11); alcune modifiche si sono rese necessarie principalmente per diminuire l'esposizione dell'operatore al reattivo Azometina - H. Fra gli interventi che sono stati introdotti, si è provveduto a sostituire i matraci in polietilene con provette in polistirene del volume di 10 mL. Questa procedura consente soprattutto di lavorare con quantitativi più bassi di reattivi, l'eliminazione dei lavaggi e un più facile smaltimento dei prodotti delle reazioni riducendo al minimo le possibilità di contatto con quelle sostanze.

Il limite di rivelabilità può essere collocato intorno a 0,05 mg/L come B in relazione alle dimensioni della cella.

Analisi del cianuro

L'analisi del cianuro prevede l'impiego di un metodo colorimetro basato sulla reazione dello ione CN^- con la cloramina-T con formazione di cloruro di cianogeno; questo composto viene fatto reagire con piridina con formazione di glutacondialdeide. Viene quindi effettuata la condensazione con acido barbiturico formando un composto colorato in rosso-violetto. L'assorbanza della soluzione è misurata a 578 nm. Questo metodo, complicato perché prevede l'impiego di un'apparecchiatura dedicata per la liberazione dell' HCN , è in pratica sostituito dall'impiego di kit analitici che consentono il raggiungimento di limiti di rivelabilità fino a 5 $\mu g/L$ e la riduzione della manipolazione di reattivi molto pericolosi (cianuro di potassio). Sicuramente la tecnica analitica di elezione è quella che utilizza la *flow injection* con eventuale trattamento del campione con sistemi adeguati per analisi del cianuro totale.

Analisi dei metalli

Nelle acque minerali, per l'assenza di materiale sospeso e per i bassi livelli di sostanza organica, è prevedibile unicamente la presenza di forme che possono essere mantenute in soluzione con acidificazione a $pH < 2$.

Non si riscontrano pertanto i fenomeni che distribuiscono il metallo nelle diverse forme come avviene prevalentemente nelle acque superficiali: ione metallico libero, metallo legato a sostanze organiche, complessi organici chelati, metallo sottoforma di colloidali molto dispersi o legato a materiale sospeso. Non è pertanto necessario procedere alla filtrazione del campione prima dell'analisi.

Spettrometria di assorbimento atomico

Pur essendo in uso da vari decenni, la spettrometria di assorbimento atomico (24, 25, 26), resta ancora di interesse rispetto ad altre tecniche analitiche per i metalli. La versione con atomizzazione elettrotermica in fornello di grafite, costituisce la tecnica di elezione per la determinazione dei metalli in traccia nelle acque. Alluminio, bario, ferro, manganese, cadmio, cromo, piombo, rame, stronzio, elementi previsti nel controllo delle acque minerali, sono comunemente determinati con questa tecnica. L'arsenico, altro elemento di interesse nelle acque minerali, può venire determinato mediante la spettrometria di atomizzazione

elettrotermica in fornello di grafite. Quando per questo elemento si desiderano raggiungere limiti di rivelabilità $< 1 \mu g/L$, si ricorre alla tecnica degli idruri. I limiti di rivelabilità per gli elementi comunemente analizzati nelle acque minerali mediante spettrometria di assorbimento atomico sono riportati nella tabella 4. Questi sono sufficienti per determinare i differenti livelli di concentrazione che si riscontrano in acque minerali; tuttavia, per studi di natura geochimica volti ad evidenziare la presenza di livelli di concentrazioni molto basse di elementi in traccia nelle acque, può essere necessario ricorrere a tecniche analitiche ancora più sensibili (ICP-MS), in particolare per mercurio, cadmio, piombo. Nichel e antimonio non sono previsti dal

Elemento	simbolo	Limite di rivelabilità in $\mu g/L$
Alluminio	Al	5
Arsenico	As	1 (Fornello)
Arsenico	As	0,5 (Idruri)
Bario	Ba	5
Cadmio	Cd	0,1
Cromo	Cr	1
Rame	Cu	2
Ferro	Fe	1
Mercurio	Hg	0,5
Manganese	Mn	1
Nichel	Ni	2
Piombo	Pb	1
Antimonio	Sb	1
Selenio	Se	2 (Fornello)
Selenio	Se	0,5 (Idruri)

Tabella 4 - Elenco di elementi (e relativi limiti di rivelabilità) comunemente analizzati mediante spettrometria di Assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica e con metodo degli idruri

DM 542/92²; essi sono stati da tempo inseriti nel controllo ordinario delle acque minerali presso il dipartimento ARPAT di Firenze, inoltre sono stati recentemente previsti dalla Direttiva 2003/40/CE del 16 maggio 2003. I limiti di rivelabilità riportati in tabella 4 sono indicativi.

Analisi di elementi con spettrometria di emissione con sorgente al plasma induttivo (ICP-OES)

La spettrometria di emissione con sorgente al plasma induttivo (ICP-OES) si basa sulla generazione di uno spettro di emissione composto dalle righe caratteristiche degli elementi presenti nel plasma che si è formato in seguito al riscaldamento a temperature molto elevate di una soluzione introdotta nella camera di nebulizzazione. Le righe di emissione vengono rivelate simultaneamente o sequenzialmente da un fotomoltiplicatore (o da un altro sistema di rivelazione) che produce un segnale elettrico di intensità proporzionale all'intensità delle righe di emissione. Le concentrazioni degli elementi presenti nel campione vengono determinate per confronto con una soluzione di riferimento a concentrazione nota.

Rispetto all'altra tecnica multielementare per eccellenza, la spettrometria di massa con sorgente al plasma induttivo (ICP-MS), la spettrometria ICP-OES presenta minori costi e interessanti impieghi quando non è necessario

² Al momento in cui sono redatti gli atti del Convegno del 3 novembre 2003, è entrato in vigore il decreto 29 dicembre 2003 che stabilisce valori limite per antimonio (0,005 mg/L) e nichel (0,020 mg/L). Le unità di misura, poco appropriate, sono quelle indicate nel citato decreto.

raggiungere limiti di rivelabilità molto bassi. Per le analisi delle acque minerali la spettrometria di emissione con sorgente al plasma induttivo è adatta alla determinazione di alluminio, boro, ferro, manganese, rame, stronzio, mentre non raggiunge prestazioni sufficienti (se non in modelli dell'ultima generazione) per piombo, cadmio, cromo.

Analisi di elementi in traccia con spettrometria di massa con sorgente al plasma

La spettrometria di massa con sorgente al plasma induttivo (ICP-MS) è una tecnica multielementare ad elevata capacità di rivelazione che consente la definizione del contenuto di molti elementi, presenti comunemente in basse concentrazioni (*trace elements*), in matrici sia alimentari che ambientali. Per quanto riguarda le acque minerali, l'utilizzo di questa tecnica permette di analizzare in tempi rapidi un'ampia gamma di elementi in traccia. Fra questi, consente di determinare quegli elementi che comunemente non vengono ricercati, sia per difficoltà analitiche quando si adottano tecniche tradizionali, sia perché ritenuti attualmente poco comuni e di non definito significato igienico-sanitario. Fra questi vi sono elementi per i quali sono scarse le conoscenze sulla distribuzione delle concentrazioni e sul loro significato ecobiotossicologico nelle acque (ad es. bismuto, molibdeno, tallio, uranio, ecc.).

Le possibilità che vengono offerte sono:

1. grande sensibilità e ampio intervallo dinamico di lavoro (concentrazioni dai ng/L ai mg/L);
2. contemporanea determinazione fino a decine di analiti;
3. elevato grado di automazione;
4. possibilità di determinare la distribuzione isotopica degli elementi.

Depone ancora negativamente l'alto costo di acquisto (comunque con un trend in diminuzione che renderà queste macchine competitive con la spettrometria di assorbimento atomico), di gestione dell'apparecchiatura e l'alta specializzazione richiesta al personale tecnico.

In tabella 5 è riportato l'elenco degli elementi e dei relativi limiti di rivelabilità che possono essere determinati mediante ICP-MS. Se alcuni di questi, possono al momen-

<i>Elemento</i>	<i>µg/L</i>	<i>Elemento</i>	<i>µg/L</i>
Litio	0,01	Argento	0,02
Berillio	0,03	Cadmio	0,001
Boro	0,03	Stagno	0,005
Titanio	0,03	Antimonio	0,01
Vanadio	0,005	Iodio	0,002
Manganese	0,001	Tellurio	0,008
Cobalto	0,01	Cesio	0,003
Nichel	0,004	Bario	0,002
Rame	0,002	Cerio	0,002
Zinco	0,003	Wolframio	0,05
Arsenico	0,01	Platino	0,02
Bromo	0,2	Oro	0,01
Rubidio	0,004	Mercurio	0,02
Stronzio	0,002	Tallio	0,03
Zirconio	0,003	Piombo	0,005
Molibdeno	0,01	Bismuto	0,006
Rodio	0,002	Torio	0,04
Palladio	0,005	Uranio	0,001

Tabella 5 - Elenco degli elementi determinabili mediante spettrometria di massa con sorgente al plasma induttivo (ICP-MS). I limiti di rivelabilità sono indicativi

to apparire di scarso interesse, altri possono costituire motivo di ricerca in seguito alla loro immissione nell'ambiente per l'impiego di nuovi materiali (ad esempio, platino e rodio dalle marmite catalitiche). I limiti di rivelabilità sono puramente indicativi: recenti innovazioni tecnologiche applicate alla spettrometria di emissione al plasma induttivo consentono di aumentare ulteriormente la sensibilità.

Fenoli

Fra le varie sostanze riportate nell'articolo 6 del DM 542/92 compaiono i fenoli. La dizione è alquanto generica, mentre le tecniche di riferimento indicate nel D. M. 13 gennaio 1993 sono le seguenti: spettrometria molecolare con 4-aminoantipirina o p-nitroanilina, GC e HPLC.

Le comuni tecniche colorimetriche, a meno che non si proceda con un arricchimento su colonne SPE, non consentono di soddisfare il limite di 0,5 µg/L, indicato nell'articolo 6 del DM 542/92 e ritenuto un soddisfacente target anche con la modifica che prevede "l'assenza" secondo quanto indicato dal decreto 31 maggio 2001.

Si riportano le linee generali del metodo in HPLC messo a punto presso il Dipartimento ARPAT di Siena, comunemente impiegato nel controllo delle acque minerali per questo parametro.

Determinazione dei fenoli nelle acque

Apparecchiature:

HPLC Perkin-elmer 1020 LC Plus – Colonna Altima C 18 5 micron
 Eluente: A-Tampone fosfato/B-acetonitrile (A 78% - B 22 %).
 Vacuometro
 Pompa a vuoto
 Stufa
 Colonne di estrazione: Bakerbond SDB da 3 mL

Reattivi:

Tampone fosfato (1,36 g di KH_2PO_4 in un litro di acqua distillata. Si pone in ultrasuoni e si aggiusta il pH tra 3 e 3,5 con H_3PO_4 . Si filtra con pompa a vuoto su filtro di 0,45 µm.)
 Acetonitrile
 Metanolo
 Tetraidrofurano
 Acido Cloridrico conc
 Mix Analiti: Fenolo, 4-Nitrofenolo, 2-Clorofenolo, 2-Nitrofenolo, 2,4-Diclorofenolo, 2,4,6-Triclorofenolo, Pentaclorofenolo.
 S.I.: 4-Cloro-3-Metil Fenolo

Metodo

Condizionamento colonnine di estrazione:

Lavare la colonna con 2 mL di acqua distillata a caduta libera, senza portare a secco la colonna.
 Collegare al vacuometro la pompa a vuoto e condizionare la colonna per due volte con 2 mL di tetraidrofurano, quindi con due aliquote da 2 mL di Metanolo ed infine con 2 mL di acqua distillata.

Prova di recupero:

Soluzione 1 (bianco): ad 1 litro di acqua si aggiungono 100 µL di Standard Interno e si acidifica con 1,2 mL di HCl concentrato.
 Soluzione 2 (mix di analiti) ad 1 litro di acqua si aggiunge 100 µL di S.I., 100 µL di soluzione mix e si acidifica con 1,2 mL di HCl concentrato.
 Soluzione campione: ad 1 litro di acqua da analizzare (se sono presenti solidi sospesi è opportuno filtrare con filtri da 0,45 µm) si aggiungono 100 µL di S.I. e si acidifica con 1,2 mL di HCl concentrato.
 Tramite adattatori si aspirano le soluzioni nelle colonne condizionate. Al termine si lavano con 2 mL di acqua distillata per tre volte e si porta a secco.

Per completare l'eliminazione dell'acqua le colonne vengono poste in stufa a 40 °C su un dispositivo collegato ad una pompa a vuoto in modo

da continuare il processo di essiccamento in corrente di aria fino a che il colore della fase solida passa da rosso scuro a rosso chiaro.

Le colonnine asciutte vengono eluite con 1 mL di tetraidrofuran per tre volte.

L'eluente raccolto in provetta viene fatto evaporare a bagno maria a circa 40 °C sotto flusso di azoto.

Il residuo viene recuperato con 0,5 mL di Acetonitrile, filtrato su filtro 0,45 µm in vial che verrà chiusa con cura.

Il limite di rivelabilità dei fenoli, partendo da 1 litro di campione, è compreso fra 0,5 e 1 µg/L in funzione della natura chimica dei differenti fenoli.

Da quanto riportato nel paragrafo che segue, si osserva che questo metodo si colloca come prestazioni ai livelli dei metodi riportati negli Standard methods

Riferimento agli Standard methods

I metodi riportati negli Standard methods sono indicati nelle tabelle 6 e 7. Si riscontrano differenti metodi e diversi limiti di rivelabilità che determinano evidenti difficoltà per una loro scelta.

Metodo	Principio	Method detection level
5530 C	Fotometria alla 4 – amminoantipirina e estrazione con cloroformio	0,5 µg/L
5530 D	Fotometria alla 4 – amminoantipirina – lettura diretta	10 µg/L

Tabella 6 - Metodi fotometrici riportati negli Standard methods per la determinazione dei fenoli nelle acque

Metodo	Estrazione con metilene cloruro e gascromatografia con rivelazione in FID	Method detection limit µg/L
6420B	2-Clorofenolo	0,31
	2-Nitrofenolo	0,45
	Fenolo	0,14
	2,4-Dimetilfenolo	0,32
	2,4-Diclorofenolo	0,39
	2,4, 6 Triclorofenolo	0,64
	4-Cloro-3-metilfenolo	0,36
	2,4-Dinitrofenolo	13
	2-Metl-4,6-dinitrofenolo	16
	Pentaclorofenolo	7,4
	4-Nitrofenolo	2,8

Tabella 7 – Metodo gascromatografico riportato negli Standard methods per la determinazione dei fenoli nelle acque

Agenti tensioattivi (MBAS anionici)

Il metodo si basa sull'estrazione con cloroformio di un complesso formato dal tensioattivo anionico con blu di metilene. L'intensità del colore è proporzionale alla concentrazione del tensioattivo anionico; la misura viene effettuata determinando l'assorbanza a 650 nm della fase cloroformica utilizzando celle con cammino ottico da 1 o 5 cm. Il metodo determina globalmente i tensioattivi anionici solfati e solfonati ed è un metodo classico impiegato per la determinazione di queste sostanze nelle acque potabili, minerali, superficiali e reflue. Il metodo è applicabile nell'intervallo di concentrazione da 0,025 mg/L a 100 mg/L; il risultato è espresso come MBAS (sostanze attive al blu di metilene). Nelle analisi delle acque minerali non costituiscono interferenze quelle sostanze che possono essere presenti in altre tipologie di acque (solfonati e car-

bossilati organici o sostanze inorganiche che possono reagire con blu di metilene come cianati, fluoruri, tiocianati, nitrati).

Riferimento agli Standard methods

Il metodo riportato negli Standard methods è il 5540 C e si basa, come sopra descritto, sull'estrazione con cloroformio di un complesso formato dal tensioattivo anionico con blu di metilene. Il limite di rivelabilità è 0,025 mg/L.

Oli minerali – Idrocarburi disciolti o emulsionati

Parametro generico, poco chiaro nel suo significato, fonte di notevoli difficoltà analitiche e di controversie legali. Eliminato nel decreto 2 febbraio 2001, n. 31 relativo alle acque destinate al consumo umano, una normativa che non si applica alle acque minerali, ma certamente con contenuti culturali avanzati rispetto al Decreto 542/92.

Questo parametro è relativo a due distinte classi di sostanze: con oli minerali si intendono gli idrocarburi ad elevato numero di carbonio, con idrocarburi disciolti o emulsionati non possono che intendersi quelli più leggeri, alifatici lineari e ramificati e soprattutto aromatici, in quanto alcuni dei quali molto solubili. Sono da escludere gli idrocarburi policiclici aromatici perché appartenenti ad una classe chimica ben definita e perché riportati come parametro specifico (n. 5). Il parametro oli minerali - idrocarburi disciolti o emulsionati è stato certamente "mutuato" dal DPR 236/88 (27) e trasferito acriticamente nell'ambito delle acque minerali. La tecnica analitica di riferimento indicata nel D.M. 13 gennaio 1993 è l' "estrazione e determinazione con spettrofotometria infrarossa". Per il raggiungimento del limite indicato del Decreto 542/92 (non modificato) di 10 µg/L, i vari laboratori hanno lavorato con differenti estraenti. Il raggiungimento del limite dei 10 µg/L di idrocarburi utilizzando la spettrofotometria IR presenta varie difficoltà operative; queste possono essere riassunte nel modo seguente:

- necessità di estrema pulizia del materiale con cui è effettuato sia il campionamento che tutte le fasi di preparazione dell'analisi (estrazione, concentrazione, lettura);
- necessità di operatori esperti nella fase di estrazione, sia con il metodo SPE che con l'estrazione liquido-liquido.

Essendo gli idrocarburi sempre presenti come miscela di composti e esistendo più metodi che utilizzano rette di tarature con miscele di calibrante differenti, per spettri che hanno gli stessi valori di assorbanza possono essere ottenuti risultati in concentrazione differenti.

Fra i metodi normati alcuni sfruttano il valore medio della somma delle assorbanze considerate per risalire alla concentrazione incognita, altri utilizzano fattori medi di risposta calcolati su molti prodotti commerciali, fra questi ultimi si ricorda il metodo ISO 11046/A/94 (28) e il metodo 5160 B1 APAT-IRSA CNR Man. 29/03: 2003 (29). Come riportato in questo metodo, la quantificazione è eseguita mediante la misura "dell'integrale dell'area sottesa dai picchi compresi nella regione 3015-2800 cm⁻¹". Ciò implica che anche MTBE (metil-tert-butiletere) sarà quantificato come idrocarburo in quanto gli stretching del CH₃ cadono intorno ai 2950 cm⁻¹. Questo composto, che è a tutti gli effetti un etere, non ha ancora un limite imposto dalla legislazione.

Come estraenti per la tecnica analitica in IR sono generalmente utilizzati l'1,1,2 triclorotrifluoroetano (freon 113) o tetracloruro di carbonio. Entrambe le sostanze sono riconosciute dal protocollo di Montreal come distruttrici

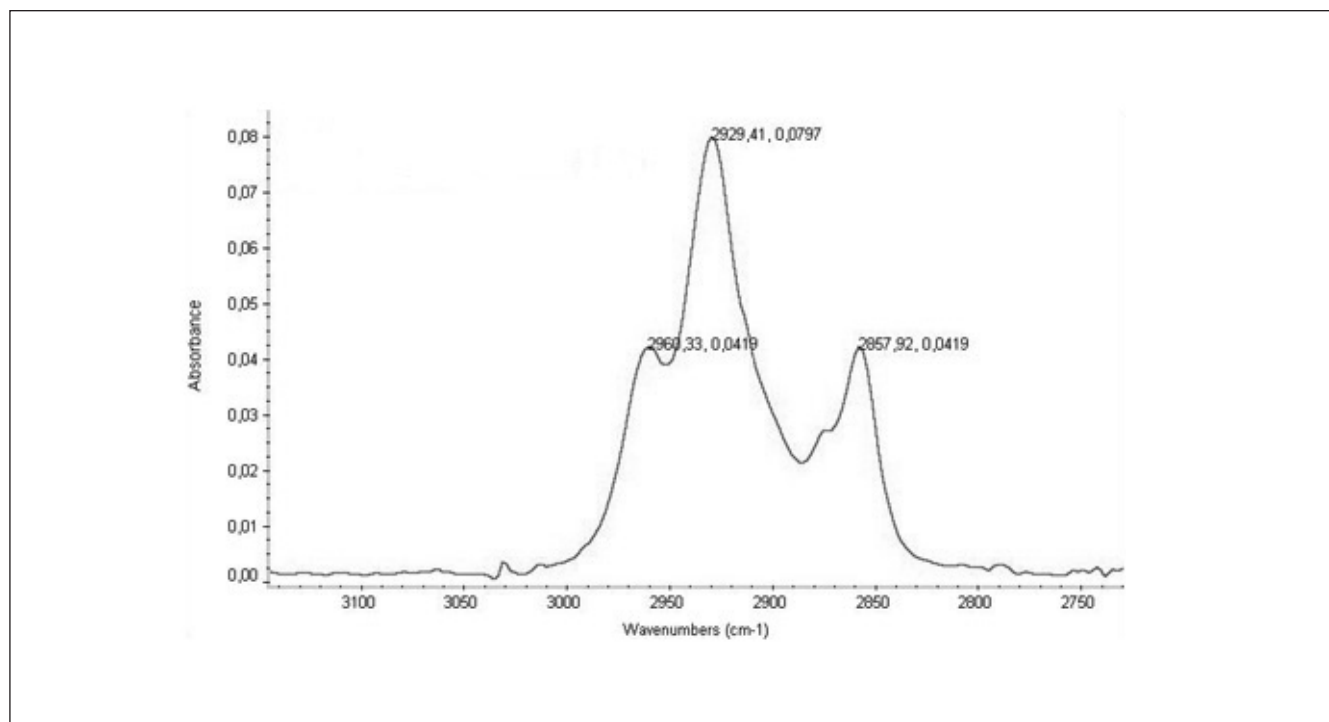


Figura 2 - Spettro IR di idrocarburi in acqua

della fascia di ozono. Il protocollo di Montreal è aggiornato dal Segretariato per l'ozono, organismo ONU, che avvalendosi delle decisioni dei meeting delle parti (MOP) a cui partecipano le nazioni firmatarie del trattato, aggiorna l'elenco delle sostanze dannose, ne delimita l'impiego definendo gli usi essenziali e prescrive i tempi di messa al bando. In un primo momento, l'uso del freon 113 e del tetracloruro di carbonio era stato riconosciuto come essenziale per l'estrazione degli idrocarburi nelle acque ma, con la decisione XI/15 del MOP tale riconoscimento è decaduto.

La Comunità Europea ha emanato alcuni regolamenti riguardanti le sostanze che distruggono lo strato di ozono, l'ultimo dei quali è il 2037/2000 (30). Tale regolamento limita l'uso di molte sostanze e vieta anche la produzione per quelle che non sono riconosciute essenziali in certi impieghi.

Da quanto sopra riportato appare evidente come la tecnica FTIR per la determinazione degli idrocarburi possa avere ormai un destino segnato a favore di tecniche gascromatografiche, più specifiche, che utilizzano sostanze non dannose per l'ambiente. La gascromatografia resta indispensabile per le analisi volte ad evidenziare la possibile contaminazione da idrocarburi delle acque minerali, quelle che possono verificarsi nelle fasi finali di distribuzione, talvolta per contatto accidentale con benzine e altri combustibili di origine petrolifera. Il limite di rivelabilità dovrà ben spingersi sotto il valore di 10 µg/L comunemente (e impropriamente) utilizzato per stabilire il limite della presenza degli idrocarburi nelle acque potabili³, in quanto la concentrazione del benzene (sostanza molto diffusa nell'ambiente assieme ad altri aromatici come toluene e xilene) che può rendere un'acqua non idonea al consumo

umano è 1 µg/L, valore che può essere in questo caso correttamente "traslato" alle acque minerali⁴.

Per le problematiche analitiche del metodo IR nell'analisi del parametro "*Oli minerali - Idrocarburi disciolti o emulsionati*" (difficoltà di reperire solventi adeguati, bianchi non sempre soddisfacenti, aspecificità della risposta), è quindi preferibile l'impiego della gascromatografia con rivelatore FID. Gli idrocarburi leggeri, spesso quegli aromatici, devono essere quelli maggiormente ricercati nei casi di contaminazione delle acque da sostanze di origine petrolifera; in qualunque caso l'impiego della gascromatografia consente l'individuazione dei singoli composti e una loro quantificazione, dati indispensabili per valutazioni del rischio igienico-sanitario (Figura 3).

Nel Dipartimento provinciale ARPAT di Arezzo è stato messo a punto un metodo interno per la determinazione degli idrocarburi totali in acqua che consente, mediante estrazione liquido-liquido con tetracloruro di carbonio, di raggiungere un limite di rivelabilità intorno a 5 µg/L. Questo presenta i seguenti vantaggi:

1. recuperi superiori o uguali al 95% con unica estrazione;
2. minima esposizione dell'operatore ai vapori del CCl₄ grazie all'utilizzo dei contenitori appositamente predisposti per la estrazione diretta del campione;
3. possibilità di poter eseguire l'estrazione su volumi diversi di campione; questo permette di migliorare il limite di determinazione. Gli aspetti negativi restano comunque l'aspecificità della risposta e l'impiego del tetracloruro di carbonio.

Riferimento agli Standard methods

Un parametro che può essere assimilato a Oli mine-

mo umano.

4 Il decreto 29 dicembre 2003 introduce un valore limite per il benzene di 0,5 µg/L.

3 Con l'entrata in vigore del decreto legislativo 2 febbraio 2001, n. 31 (25 dicembre 2003), non è prevista la determinazione del parametro Oli minerali - Idrocarburi disciolti o emulsionati nelle acque destinate al consumo.

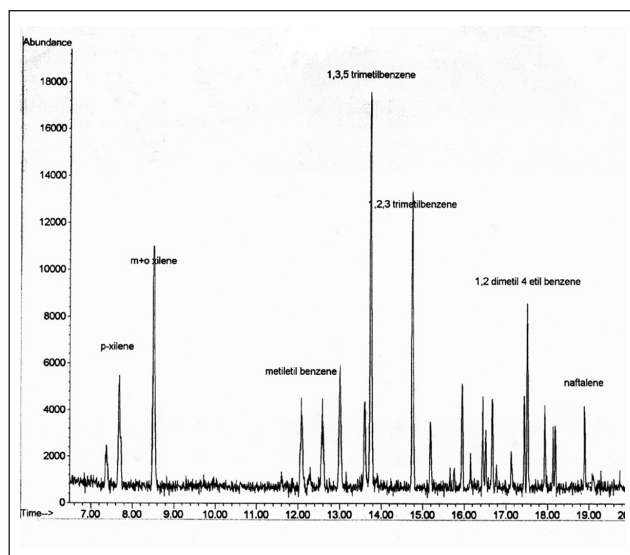


Figura 3 – Analisi in gascromatografia di idrocarburi riscontrati in un campione di acqua minerale inquinato da benzina (o comunque da un solvente organico ad alto contenuto di aromatici) durante la fase di distribuzione.

rali – Idrocarburi disciolti o emulsionati è quello riportato dal metodo 5520 Oil and Grease. I relativi metodi (5520 B: metodo gravimetrico; 5520 C metodo all'infrarosso; 5520 D metodo con estrazione in Soxhlet) non raggiungono livelli di sensibilità da ritenersi soddisfacenti nell'ambito delle acque minerali. Ad esempio il metodo 5520 C riporta un limite (indicativo) di 0,2 mg/L. E' evidente in questo caso la non applicabilità degli Standard methods.

Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) costituiscono un insieme di numerose sostanze, in parte originate dai processi di combustione in cui l'uomo è parte molto attiva, ma anche da fenomeni naturali. Gli IPA sono diffusi in molte matrici ambientali per cause di natura antropica (combustione di legna, carbone fossile e derivati del petrolio, incenerimento dei rifiuti), ma anche per cause naturali (possibile sintesi biochimica da parte di vegetali, combustione delle foreste). Più di 100 differenti IPA sono stati identificati nel particolato atmosferico. Le principali sorgenti sono costituite dalle centrali termiche e dal traffico autoveicolare; in particolare, la combustione di legna e di carbone produce i maggiori quantitativi di IPA e fra questi, di benzo(a)pirene, ritenuto un cancerogeno per l'uomo (31). Gli idrocarburi policiclici aromatici sono sostanze che sono parte, pur a livello di concentrazioni molto basse, di ogni ecosistema; sono stati rilevati anche in sedimenti vecchi di molti milioni di anni. Questi composti sono ubiquitari in quanto si formano durante i processi di combustione incompleta, di solito a temperature fra 650 e 900 °C e per pirolisi di materiale organico (32). Gli idrocarburi policiclici aromatici possono contaminare le acque minerali prevalentemente nel caso in cui queste vengano a contatto con tubazioni o silos di stoccaggio che contengono al loro interno sostanze bituminose, materiali usati in un lontano passato, sostituiti ovunque dall'acciaio inossidabile.

La normativa vigente per le acque minerali non specifica quali IPA ricercare, ma riporta la generale indicazione *Idrocarburi aromatici policiclici*. Inoltre per le acque minerali il limite di legge di 0,2 µg/L per gli IPA, stabilito dall'articolo 6 del D.M. 542/92, è stato modificato dal de-

creto 31 maggio 2001. Il nuovo valore non è esattamente definito in quanto viene fatto riferimento ai limiti di rivelabilità degli Standard methods che presentano differenti metodi e differenti limiti di rivelabilità. Dato l'evidente margine discrezionale nella scelta dei composti da ricercare, si è essenzialmente tenuto conto delle caratteristiche tossicologiche fornite dallo IARC. Fra i vari IPA, vengono presi spesso in considerazione i seguenti composti in quanto possibili cancerogeni: benzo(a)pirene, benzo(a)antrace, dibenzo(a,h)antrace, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene. Su molti altri composti, sono scarse sia le informazioni tossicologiche, sia la loro distribuzione e concentrazione nelle varie matrici. Mentre sono numerosi gli studi sul benzo(a)pirene, sia dal punto di vista chimico e tossicologico, restano ancora scarse le ricerche su molti altri IPA. Nella serie degli IPA scelti dal dipartimento ARPAT di Firenze per il controllo delle acque minerali, sono compresi anche gli IPA previsti per le acque destinate al consumo umano (D. lgs. 31/2001): benzo(a)pirene, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(ghi)perilene, indeno (1,2,3-cd) pirene.

In tabella 8 è riportato l'elenco degli idrocarburi policiclici aromatici ricercati nelle acque minerali naturali campionate nella provincia di Firenze e in altre province della Toscana.

1. Fluorantene [FA]
2. Benzo(a)antrace [BaA]
3. Benzo(b)fluorantene [B(b)FA]
4. Benzo(k)fluorantene [B(k)FA]
5. Benzo(j)fluorantene [B(j)FA]
6. Benzo(a)pirene [BaP]
7. Indeno(1,2,3-cd)pirene [IP]
8. Dibenzo(a,h)Antrace [DbahA]
9. Benzo(ghi)Perilene [BghiPE]
10. Dibenzo(a,e)Pirene [DbaeP]
11. Dibenzo(a,i)Pirene [DbaiP]
12. Dibenzo(a,h)Pirene [DbahP]
13. Dibenzo(a,l)Pirene [DbalP]

Tabella 8 - Idrocarburi policiclici aromatici ricercati nelle acque minerali naturali campionate nella provincia di Firenze e in altre province della Toscana

Da uno studio condotto sulle piogge in zone montane toscane, quindi in ambienti che presentano un certo isolamento e comunque limitrofi ad aree di sfruttamento di giacimenti delle acque minerali, tali da prevedere che quelle piogge costituiscano la ricarica dei depositi sotterranei, si è sempre rivelata presenza di idrocarburi policiclici aromatici, pur a livello di concentrazioni molto basse. Nella tabella 9 sono riportati i dati di composizione ricavati da campionamenti di piogge in due differenti aree toscane (due campionatori, posti fra loro vicini, sul versante N-O del monte Gennaio a m 1734, Appennino pistoiese; un campionario posto sullo sperone delle Volte, a m 1074, sul monte Corchia, Alpi Apuane). Nella tabella si osservano differenti limiti di rivelabilità per lo stesso parametro, ciò è dovuto al metodo di calcolo che determina un differente rapporto segnale/rumore per ciascun campione (nota [2]).

Queste aree montuose non sono distanti da zone dove sono captate acque minerali naturali. Appare comprensibile che i livelli di concentrazione che si riscontrano nelle corrispondenti acque sotterranee siano più bassi per l'effetto fil-

Data prelievo	Campione n. 1 monte Gennaio 01.6.2002	Campione 2 monte Gennaio 01.6.2002	Campione n. 3 monte Corchia 15.5.2001
Unità di misura	ng/L	ng/L	ng/L
Pirene	8,8	5,6	3,7
Fluorantene	10,1	6,4	6,5
Crisene	3,6	2,8	4,2
Benzo(a)antracene	0,7	0,4	-
Benzo(b)fluorantene	1,6	1,2	1,0
Benzo(k)fluorantene	1,6	1,2	1,0
Benzo(j)fluorantene	1,6	1,2	1,0
Benzo(a)pirene	0,9	0,7	0,70
Perilene	0,2	1,5	<0,2
Indeno(1,2,3- cd)pirene	1,6	1,2	1,0
Dibenzo(a, h)antracene	0,2	0,1	<0,3
Dibenzo(a, e)pirene	0,7	0,7	<0,3
Dibenzo(a, l)pirene	0,8	0,9	<0,3
Dibenzo(a, i)pirene	<0,02	<0,02	<0,3
Dibenzo(a, h)pirene	<0,02	<0,02	<0,3

Tabella 9 - Idrocarburi policiclici aromatici determinati nelle piogge di due aree montane in Toscana - Due campionatori, posti fra loro vicini, sul versante N-O del m. Gennaio a quota m. 1734, Appennino pistoiese; un campionario posto sullo sperone delle Volte, a quota m 1074, sul monte Corchia, Alpi Apuane. Per semplicità non sono riportati i dati di incertezza

tro operato dallo strato di suolo e per la notevole profondità delle captazioni (spesso in pozzi profondi oltre 100 metri). In conclusione, la serie dei vari idrocarburi policiclici aromatici scelti per il controllo delle acque minerali, comprende oltre quelli indicati per le acque destinate al consumo umano, anche altri che circolano in ambienti che possono avere relazioni con giacimenti di acque minerali naturali.

Linee generali del metodo di analisi

Il metodo di analisi prevede l'aggiunta di uno standard marcato ($^{13}\text{C}_{12}$) di IPA ad un volume noto di campione, quindi l'aggiunta di alcool n-propilico fino al 10 % del volume del campione.

Si effettua l'estrazione in fase solida (colonnina SPE – C8 / ENV+), si essicca sotto flusso di azoto, si eluisce con 5 mL di acetone e successivamente con 20 mL di diclorometano. Si porta a secco con evaporatore ruotante, si riprende a piccolo volume con isoottano e si esegue l'analisi

si gascromatografica (Gascromatografia con rivelazione in massa).

Riferimento agli Standard methods

Le numerose analisi effettuate sulle acque minerali per la ricerca degli IPA non hanno fornito, nella quasi totalità dei casi, livelli di concentrazione al di sopra dei limiti di rivelabilità.

La capacità di rivelazione del metodo adottato appare migliore nella verifica dei livelli di una possibile contaminazione, così come si osserva nella tabella 10 dove sono riportati i confronti con i metodi indicati negli Standard methods (si osservino 2 metodi diversi e i differenti limiti di rivelabilità).

Pesticidi e bifenili policlorurati



Figura 4 – Recupero di un campionario per le piogge posto sul versante N-O del monte Gennaio a m 1734 (Appennino pistoiese) per la ricerca degli idrocarburi policiclici aromatici e policlorobifenili in un'area montana in Toscana

Idrocarburi policiclici aromatici	Metodo 6410 I	Metodo 6440 B	Metodo interno Dip. ARPAT di Firenze
	Liquid-liquid extraction GC-MS	Liquid-liquid extraction HPLC	Estrazione in fase solida e GC-MS
	Method detection level (µg/L)	Method detection level (µg/L)	Limite di rivelabilità (µg/L)
Antracene	1,9	0,66	0,0001
Fluorantene	2,2	0,21	0,0001
Fenantrene	5,4	0,64	0,0001
Pirene	1,9	0,27	0,0001
Benzo(a)antracene	7,8	0,013	0,0001
Crisene	2,5	0,15	0,0001
Benzo(b)fluorantene	4,8	0,018	0,0001
Benzo(k)fluorantene	2,5	0,017	0,0001
Benzo(a)pirene	2,5	0,023	0,0001
Indeno(1,2,3 - cd)pirene	3,7	0,043	0,0001
Benzo(ghi)perilene	4,1	0,076	0,0001
Dibenzo(a,h)antracene	2,5	0,03	0,0001
Fluorene	1,9	0,21	0,0001

Tabella 10 - Metodi e relativi limiti di rivelabilità riportati negli Standard methods e metodo impiegato dal laboratorio ARPAT del dipartimento di Firenze per il controllo degli idrocarburi policiclici aromatici

Il D.M. 542/92 definisce queste sostanze come un unico parametro: *pesticidi e bifenili policlorurati*.

Per quanto riguarda il controllo del parametro *Pesticidi* (chiamati anche prodotti fitosanitari) dovrebbe essere indispensabile fare riferimento alle specifiche realtà territoriali in quanto il modello di controllo delle acque minerali prodotte nel relativo territorio deve avere strette relazioni con la tipologia dei principi attivi impiegati in quell'ambiente⁵.

Nel territorio italiano sono utilizzate circa 400 differenti sostanze che costituiscono i principi attivi dei prodotti fitosanitari. Appare comprensibile che la ricerca nelle acque (destinate a vari usi) non può essere estesa a tutte le numerose sostanze presenti sul mercato; si impone quindi una scelta basata su criteri razionali che permettano di indirizzarla verso quelle sostanze che comportano maggiori rischi per il comparto ambientale acqua. Queste scelte sono obbligate anche dal conseguente sforzo economico in termini di strumentazione e qualificazione del personale.

E' auspicabile che nelle altre regioni, il controllo di questo parametro nelle acque minerali sia sempre legato a forti connotazioni locali in modo che si sia a conoscenza, di fronte all'immensa mole di sostanze immesse nell'ambiente, di cosa ricercare per orientarsi verso quelle a maggiore probabilità di essere presenti. In questo modo il controllo all'origine delle acque minerali costituirà la maggiore garanzia per il consumatore: la ricerca dei prodotti fitosanitari nei laboratori di controllo su prodotti confezionati prodotti in regioni diverse è poco efficace; per questo motivo nel controllo ordinario delle acque minerali su prodotti campionati sul mercato (a meno che non vi siano situazioni particolari) in Toscana il parametro antiparassitari non viene controllato.

Su tutto il territorio regionale toscano vengono ricercati numerosi principi attivi nelle acque. La scelta dei principi attivi (sostanze "prioritarie") viene fatta sulla base dei seguenti criteri:

1. sostanze indicate dalla normativa (D. lgs. 152/99, Decreto 471/99, D. lgs. 31/2001 e quanto altro previsto in relazione alle acque) (33, 34);
2. consumi sul territorio di interesse ovvero il carico sullo specifico territorio;
3. stima dell'esposizione (caratteristiche chimico-fisiche);
4. pericolosità (tossicità per l'uomo ed ecotossicità);

per ulteriori approfondimenti fare riferimento alla nota [3].

La normativa relativa alle varie tipologie di acqua generalmente dà indicazioni generiche su quali parametri ricercare (ad es. antiparassitari o pesticidi organoclorurati, fosforati, azotati ecc.), ad eccezione dei composti organoclorurati che vengono dettagliati singolarmente (D. lgs. 152/99). Le sostanze che vengono più frequentemente ricercate, oltre ai criteri sopra esposti, sono quelle selezionate spesso sulla base della strumentazione disponibile che generalmente è la GC con rivelatori selettivi ECD, NPD, FPD o MS; pertanto molte sostanze non analizzabili per GC non vengono ricercate come ad es. gli erbicidi appar-

SOSTANZA ATTIVA	N° casi	MIN	MEDIA	MAX
Terbutilazina	41	0,05	0,12	0,4
Terbutilazina desetil	34	0,05	0,08	0,3
Metolacolor	21	0,05	0,1	0,49
Atrazina	13	0,05	0,15	0,85
Metalaxil	11	0,08	0,18	0,4
Oxadixil	9	0,05	0,27	0,56
Oxadiazon	5	0,07	0,27	0,35
Pirimetanil	4	0,05	0,21	0,4
Simazina	3	0,08	0,18	0,39
Atrazina desetil	2	0,1	0,1	0,1
Alaclor	1		0,05	
Benalaxil	1		0,06	
Bromopropilato	1		0,1	
Esazinone	1		0,3	
Fipronil	1		0,18	
Fludioxonil	1		0,05	
Iprodione	1		1,1	
Metribuzin	1		0,1	

Tabella 11 - Residui di Fitofarmaci in acque superficiali riscontrati nel corso del monitoraggio in Toscana (anno 2002). Concentrazioni in µg/L.

SOSTANZA ATTIVA	N° casi	MIN	MEDIA	MAX
Atrazina	4	0,05	0,06	0,07
Atrazina desetil	10	0,10	0,12	0,20
Metolacolor	2	0,05	0,06	0,07
Oxadixil	2	0,10	0,12	0,14
Simazina	1		0,04	
Terbumeton	2	0,05	0,08	0,11
Terbutilazina	16	0,03	0,05	0,07
Terbutilazina desetil	11	0,02	0,05	0,06

Tabella 12 - Residui di Fitofarmaci in acque sotterranee riscontrati nel corso del monitoraggio in Toscana (anno 2002). Concentrazioni in µg/L.

tenenti alle famiglie dei fenossiacidi, delle feniluree e solfoniluree e fungicidi e insetticidi introdotti recentemente sul mercato, a meno di ricorrere, ove possibile, a lunghe o laboriose reazioni di derivatizzazione per rendere più volatili tali sostanze.

In sintesi, per le analisi delle acque minerali prodotte in Toscana si è scelto di ricercare i principi attivi che hanno maggiore probabilità di essere presenti sul relativo territorio. Vari dati sono forniti dal monitoraggio dei corpi idrici superficiali e sotterranei della Toscana.

Nelle tabelle 11 e 12 si osservano i principi attivi che sono stati riscontrati nel corso del monitoraggio delle acque superficiali e sotterranee in Toscana. Questi dati sono di notevole interesse per orientare le ricerche su principi attivi che possono essere presenti nei vari ecosistemi.

Nell'ambito del controllo delle acque minerali prodotte in Toscana, i prodotti che vengono ricercati sono quelli riportati nelle tabelle 13 e 14. Attraverso questa ricerca, attuata come routine sui campioni di acqua minerale (quando è prevista l'analisi di questo parametro), oltre all'indagine su molti prodotti che potrebbero essere presenti nell'ambiente, viene soprattutto esclusa la contaminazione da quei composti che costituiscono le criticità delle acque superficiali e sotterranee del territorio toscano.

Molti giacimenti di acque minerali in Toscana sono localizzati nell'estesa area appenninica, in aree boscate, dove, solitamente, non è viene fatto nessun trattamento con prodotti fitosanitari. Le analisi effettuate in questi anni non

⁵ Il decreto 29 dicembre 2003 riporta infatti nell'allegato II: "Tra le classi di composti elencate si devono ricercare quegli antiparassitari che hanno maggiore probabilità di trovarsi nel territorio influente sulla risorsa interessata. L'elenco di tali composti va richiesto alle locali autorità sanitarie competenti".

Organo-Fosforati					
Acefate	0,02	Etoprofos	0,02	Mevinfos	0,01
Azinfos-etile	0,01	Etrimfos	0,02	Monocrotofos	0,02
Azinfos-metile	0,01	Fenamifos	0,01	Nuarimol	0,02
Bromofos-etile	0,01	Fenclorfos o Ronnel	0,01	Omatoato	0,05
Bromofos-metile	0,01	Fenitroton	0,01	Paration	0,01
Carbofenotion	0,01	Fenoxicarb	0,25	Paraaxon	0,02
Cianofos	0,02	Fention	0,01	Paration-metile	0,01
Clorfevinfos	0,02	Fentoato	0,01	Paraaxon-metile	0,02
Clormefos	0,02	Fonofos	0,01	Pirazofos	0,02
Clorpirifos	0,01	Forate	0,01	Piridafention	0,02
Clorpirifos-metile	0,01	Formotion	0,01	Pirimifos-metile	0,01
Coumafos	0,02	Fosalone	0,01	Pirimifos	0,01
Demeton-S-metile	0,01	Fosfamidone	0,02	Profenofos	0,01
Demeton-S-metilsolfone	0,02	Iodofenfos	0,02	Protoato	0,01
Diazinone	0,01	Isofenfos	0,02	Quinalfos	0,01
Diclorvos	0,01	Malation	0,01	Sulfotep	0,02
Dimetoato	0,01	Malaoxon	0,02	Triclorfon	0,02
Disulfoton	0,02	Metacrifos	0,02	Tetraclorvinfos	0,02
Eptenofos	0,02	Metamidofos	0,01	Tolclofos-metile	0,01
Etion	0,02	Metidation	0,01	Triazofos	0,01
Organo-Clorurati					
Aldrin	0,01	Esaclorobenzene	0,01	2,4'-DDT	0,01
Dieldrin	0,01	Alfa-HCH	0,01	2,4'-DDD	0,01
Endosulfan	0,01	Beta-HCH	0,01	2,4'-DDE	0,01
Endosulfan solfato	0,01	Delta-HCH	0,01	4,4'-DDT	0,01
Endrin	0,01	Gamma-HCH	0,01	4,4'-DDD	0,01
Eptacloro	0,01	Dicofol	0,02	4,4'-DDE	0,01
Eptacloro epossido	0,01	Metossicloro	0,02		0,01
Composti vari					
Bifentrin	0,02	Cipermetrina	0,02	Folpet	0,02
Bioalletrina	0,05	Clorfenoson	0,02	Mecarbam	0,02
Bromopropilato	0,02	Clorprofam	0,10	Metiocarb	0,05
Buprofenzin	0,05	Deltametrina	0,02	Permetrina	0,02
Captafol	0,02	Eptam	0,05	Pirimicarb	0,02
Captano	0,02	Fenson	0,02	Profam	0,02
Carbaril	0,10	Fenvalerate	0,02	Teflutrina	0,02
Carbofuran	0,05	Flucitrinate	0,10	Tetradifon	0,02
Cialotrina-Lambda	0,02	Fluvalinate	0,02	Tetrametrina	0,05
Ciflutrina	0,02	Binapacril	0,02		

Tabella 13 - Elenco dei principi attivi (Insetticidi) ricercati presso il Dipartimento ARPAT di Firenze e relativi limiti di determinazione analitica (LDA), estraendo 500 ml di campione acquoso (fattore concentrazione 2000). Valori espressi in µg/L.

Fungicidi					
Benalaxil	0,01	Fenbuconazolo	0,05	Procimidone	0,02
Bitertanolo	0,05	Fluodioxonil	0,10	Propiconazolo	0,02
Clozolate	0,02	Flusilazolo	0,05	Terbuconazolo	0,05
Ciproconazolo	0,02	Imazalil	0,05	Tetraconazolo	0,05
Clorotalonil	0,02	Iprodione	0,02	Tiabendazolo	0,05
Diclobutrazolo	0,05	Miclobutanil	0,02	Tolifluanide	0,02
Diclofluanide	0,01	Nuarimol	0,02	Triadimefon	0,02
Metalaxil	0,02	Oxadixil	0,05	Triadimenol	0,02
Esaconazolo	0,01	Penconazolo	0,02	Vinclozolin	0,01
Fenarimol	0,02	Pirimetanil	0,05	Etridiazolo	0,02
Erbicidi					
Alaclor	0,02	Diuron	0,01	Propazina	0,02
Ametrina	0,02	Esazinone	0,02	Propizamide	0,02
Atrazina	0,02	Metazaclor	0,02	Simazina	0,02
Atrazina Deisopropil	0,05	Metolaclor	0,02	Terbumeton	0,02
Atrazina Desetil	0,05	Metoprotolina	0,02	Terbutilazina	0,02
Benfluralin	0,02	Metribuzin	0,02	Terbutilazina desetil	0,02
Cianazina	0,02	Pendimetalin	0,02	Trifluralin	0,02
Diclobenil	0,02	Prometrina	0,02	Terbutrina	0,02
Bromoxinil	0,02	Propaclor	0,02		
Cloridazon	0,10	Propanil	0,05		

Tabella 14 - Elenco Principi Attivi (Fungicidi e erbicidi) ricercati presso il Dipartimento ARPAT di Firenze e relativi limiti di determinazione analitica (LDA), estraendo 500 ml di campione acquoso (fattore concentrazione 2000). Valori espressi in µg/L.

hanno mai evidenziato presenza di queste sostanze. In altre regioni, ma anche nella stessa Toscana, vi sono comunque acque minerali localizzate in aree di pianura e collinari dove il controllo dei prodotti fitosanitari può assumere un maggiore significato.

Linee generali del metodo di analisi

Il metodo di analisi prevede l'estrazione in fase solida (SPE) di un volume noto (0,5-1 litro) di campione, previa aggiunta di una quantità nota di standard interno di processo, su colonnine Oasis HLB (Waters) da 6 ml (200 mg). Si procede con una successiva eluizione del campione con un volume di 5-6 ml (volume colonna) di acetato di etile. L'eluato viene evaporato a secco e ripreso con un volume noto (0,25 mL) di cicloesano contenente lo standard interno finale (fattore concentrazione 2000-4000). La soluzione così ottenuta viene analizzata mediante gascromatografia con rivelazione in massa per la determinazione qualitativa.

Riferimento agli Standard methods

	Liquid-liquid extraction GC - method
	Method detection limit
<i>Standard Methods</i>	6630:III
- BHC	0,003
Heptachlor	0,003
- BHC	0,009
Eptacloreoossido	0,083
4,4' - DDE	0,004
Aldrin	0,004
Dieldrin	0,002
Endrin	0,006
4,4' - DDD	0,011
Endosulfan II	0,004
4,4' - DDT	0,012
Endrin aldeide	0,023
Chlordane	0,014
Toxaphene	0,24

Tabella 15 - Metodi e relativi limiti di rivelabilità riportati negli Standard methods per il controllo dei prodotti fitosanitari nelle acque (Concentrazioni in µg/L).

Pesticidi (carbammati)	
Estimated detection limit µg/L	
Standard Methods	HPLC 6610 B
Aldicarb	1,0
Aldicarb sulfoxide	2,0
Aldicarb sulfone	2,0
Baygon (Propoxur)	1,0
Carbaryl	2,0
Carbofuran	1,5
3 Hydroxycarbofuran	2,0
Methiocarb	4,0
Methomil	0,50
Oxamyl	2,0

Tabella 16 - Metodo riportato negli Standard methods per il controllo dei prodotti fitosanitari nelle acque.

I metodi riportati negli Standard methods sono il 6630 C, 6630 A, 6610. I principi attivi riportati sono indicati nelle tabelle 15 e 16.

I principi attivi indicati non possono rappresentare le realtà di una possibile contaminazione delle acque nelle varie regioni del nostro Paese dove si è fatto e si fa uso di un numero molto elevato di prodotti fitosanitari. Vari principi attivi riportati negli Standard methods non sono commercializzati in Italia da molti anni (Dieldrin, Endrin, Endosulfan II, 4,4' DDT, Chlordane, Eptacloreoossido ed altri).

Bifenili policlorurati

I bifenili policlorurati (PCB) costituiscono una famiglia di 209 composti chimici detti congeneri. I due anelli aromatici, uniti da un legame singolo carbonio-carbonio, hanno dieci posizioni nelle quali l'atomo di idrogeno può essere sostituito da un atomo di cloro. In base al numero di sostituzioni si parla di mono, di, tri, tetra, penta, esa, epta, octa, nona e decaclorobifenili. I congeneri con uguale numero di sostituzioni sono detti omologhi. A differenza degli idrocarburi policiclici aromatici, i bifenili policlorurati sono diffusi nell'ambiente esclusivamente per attività umane: non esistono fonti naturali di questi prodotti. La loro produzione è iniziata nel 1930 ed è cessata nel 1993, con un quantitativo di circa di 1.300.000 tonnellate. Si stima che 230.000 tonnellate siano disperse negli oceani, mentre 700.000 in discariche. Il principale uso dei PCB è stato nei sistemi chiusi come fluidi dielettrici in apparecchiature elettriche; le cause maggiori di contaminazione sono dovute a incidenti, smaltimenti inadeguati, scarichi non corretti. Questi prodotti sono stati usati anche in sistemi aperti quali ritardanti di fiamma, fluidificanti, vernici e additivi di antiparassitari. In ultimo ricordiamo quelle fonti dove i PCB possono essere prodotti indirettamente come tutti gli impianti emissivi ed in particolare gli impianti di incenerimento dei rifiuti, il traffico urbano.

Questi prodotti, caratterizzati da stabilità chimica e persistenza nell'ambiente, hanno contaminato inizialmente il suolo, ma, una volta nel terreno, per infiltrazione o per dilavamento, hanno raggiunto le falde acquifere e i fiumi e quindi i mari. L'evaporazione ha contribuito in maniera più estesa a diffondere l'inquinamento nei più remoti angoli della terra. In ogni caso, per immissione diretta o per apporto meteorico, la matrice acqua è quella che, nel corso degli anni, si è sempre più arricchita in PCB. Quindi risulta che attraverso l'acqua si è avuto il più consistente transito di PCB dalla matrice ambientale a quella alimentare. Infatti, nei pesci, uno dei più importanti anelli della catena alimentare, sono state riscontrate spesso concentrazioni di inquinante che raggiungono livelli anche di molte migliaia di volte superiori a quelli che possono essere presenti nell'acqua.

Il DM 542/92 non fornisce indicazione su quali congeneri ricercare, né quali strategie adottare per la ricerca dei PCB nelle acque minerali. Dalle varie esperienze di ricerca di PCB in matrici ambientali e alimentari e su indicazioni di vari organi istituzionali si sono individuati i congeneri di interesse (35).

La contaminazione di campioni ambientali ed alimentari, a meno di una precisa contaminazione diretta, è dovuta solo ad un gruppo di congeneri, pertanto nel corso degli ultimi anni sono state preparate delle miscele ad hoc, capaci di rappresentare i campioni ambientali. Nel corso del 1999, durante l'emergenza "pollo alla diossina", per carni provenienti dal Belgio, la comunità scientifica euro-

pea, indicò una rosa di sette congeneri di PCB come responsabili della contaminazione, designati con numero IUPAC: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180. Successivamente l'Istituto Superiore di Sanità, sulla spinta di un circuito di intercalibrazione su matrici alimentari, portò il numero a 18 congeneri, perché tali erano quelli che rappresentavano meglio i campioni reali (numero IUPAC dei congeneri: 28-52-95-101-99-110-118-105-151-149-146-153-138-187-183-177-180-170). Inoltre negli ultimi anni, l'Organizzazione Mondiale della Sanità (36), ha definito un gruppo di 12 congeneri: PCB "diossina-simili" a causa della loro tossicità e, come avviene per le diossine ed i dibenzofurani, ad essi è stato assegnato un coefficiente di tossicità equivalente che permette di sommare congruamente la tossicità dei PCB a quella delle diossine nei vari campioni. Sulla base di queste esperienze, è stata preparata una miscela di 28 congeneri (Tabella 17)

Per quanto riguarda le acque minerali si è cercato di verificare quali PCB potessero essere di interesse anche attraverso ricerche nelle precipitazioni che interessano aree a basso impatto antropico. Una recente ricerca di PCB nelle piogge campionate in aree montane indica la persistenza ambientale e la diffusione ubiquitaria di queste sostanze. I livelli di concentrazione sono molto bassi, ma indicano comunque una presenza di PCB in quelle aree. Nella tabella 18 sono riportati i policlorobifenili ricercati e determinati nelle piogge di 2 aree montane in Toscana (Due campionatori, posti fra loro vicini, sul versante N-O

T₃CB-28	2,4,4' Triclorobifenile ¹² C ₁₂
T₄CB-52	2,2',5,5' Tetraclorobifenile ¹² C ₁₂
T₄CB-81	3,4,4',5 Tetraclorobifenile ¹² C ₁₂
T₄CB-77	3,3',4,4' Tetraclorobifenile ¹² C ₁₂
P₅CB-95	2,2',3,5',6 Pentaclorobifenile ¹² C ₁₂
P₅CB-101	2,2',4,5,5' Pentaclorobifenile ¹² C ₁₂
P₅CB-99	2,2',4,4',5 Pentaclorobifenile ¹² C ₁₂
P₅CB-110	2,3,3',4',6 Pentaclorobifenile ¹² C ₁₂
P₅CB-123	2',3,4,4',5 Pentaclorobifenile ¹² C ₁₂
P₅CB-118	2,3',4,4',5 Pentaclorobifenile ¹² C ₁₂
P₅CB-114	2,3,4,4',5 Pentaclorobifenile ¹² C ₁₂
P₅CB-105	2,3,3',4,4' Pentaclorobifenile ¹² C ₁₂
P₅CB-126	3,3',4,4',5 Pentaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₆CB-151	2,2',3,5,5',6 Esaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₆CB-149	2,2',3,4',5',6 Esaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₆CB-146	2,2',3,4',5,5' Esaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₆CB-153	2,2',4,4',5,5' Esaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₆CB-138	2,2',3,4,4',5' Esaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₆CB-167	2,3',4,4',5,5' Esaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₆CB-156	2,3,3',4,4',5 Esaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₆CB-157	2,3,3',4,4',5' Esaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₆CB-169	3,3',4,4',5,5' Esaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₇CB-187	2,2',3,4',5,5',6 Eptaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₇CB-183	2,2',3,4,4',5',6 Eptaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₇CB-177	2,2',3,3',4',5,6 Eptaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₇CB-180	2,2',3,4,4',5,5' Eptaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₇CB-170	2,2',3,3',4,4',5 Eptaclorobifenile ¹² C ₁₂
H₇CB-189	2,3,3',4,4',5,5' Eptaclorobifenile ¹² C ₁₂

Tabella 17 - Congeneri di policlorobifenili analizzati nelle acque in Toscana

Congeneri	camp. 5696 monte Gennaio	camp. 5697 monte Gennaio	camp. 2904 monte Corchia
Data prelievo	1.6.2002	1.6.2002	15.5.2001
T₃CB-28	4,0	5,6	0,3
T₄CB-52	1,2	1,2	0,3
T₄CB-81	<0,1	<0,08	<0,02
T₄CB-77	<0,1	<0,08	<0,02
P₅CB-95	1,0	1,8	0,3
P₅CB-101	1,0	1,7	0,3
P₅CB-99	<0,07	<0,05	-
P₅CB-110	3,9	1,4	-
P₅CB-123	<0,07	<0,05	-
P₅CB-118	<0,07	<0,05	0,2
P₅CB-114	<0,07	<0,05	<0,04
P₅CB-105	<0,07	<0,05	<0,04
P₅CB-126	<0,08	<0,05	<0,04
H₆CB-151	<0,1	<0,06	-
H₆CB-149	1,2	1,7	-
H₆CB-146	<0,1	<0,06	-
H₆CB-153	2,0	2,6	0,4
H₆CB-138	1,7	2,3	0,3
H₆CB-167	<0,1	<0,06	<0,03
H₆CB-156	<0,1	<0,07	<0,03
H₆CB-157	<0,1	<0,07	<0,03
H₆CB-169	<0,1	<0,09	<0,03
H₇CB-187	<0,2	<0,1	-
H₇CB-183	<0,2	<0,1	-
H₇CB-177	<0,2	<0,1	-
H₇CB-180	2,1	0,9	<0,05
H₇CB-170	1,1	<0,1	<0,05
H₇CB-189	<0,2	<0,1	<0,05

Tabella 18 - Policlorobifenili determinati nelle piogge di due aree montane in Toscana - Due campionatori, posti fra loro vicini, sul versante N-O del m. Gennaio a quota m. 1734, Appennino pistoiese; un campionatore posto sullo sperone delle Volte, a quota m 1074, sul monte Corchia, Alpi Apuane). Concentrazioni in ng/L. Per semplicità non sono riportati i dati di incertezza

del monte Gennaio a quota m. 1734, Appennino pistoiese. Un campionatore posto sullo sperone delle Volte, a quota m 1074, sul monte Corchia, Alpi Apuane); si osservino le concentrazioni in ng/L. Nella tabella si osservano differenti limiti di rivelabilità per lo stesso parametro, ciò è dovuto al metodo di calcolo che determina un differente rapporto segnale/rumore per ciascun campione (nota [2]).

Le acque minerali, localizzate in aree sufficientemente isolate, possono ricevere una contaminazione da PCB attraverso le ricadute meteoriche; comunque per l'effetto filtro del suolo e per la localizzate in falde profonde, esse sono poco esposte a contaminazioni.

Le numerose analisi effettuate sulle acque minerali per la ricerca dei PCB non hanno fornito, nella quasi totalità dei casi, livelli di concentrazione al di sopra dei limiti di rivelabilità, che comunque si collocano a livelli molto più bassi dei quelli riportati nei metodi degli Standard methods.

Linee generali del metodo di analisi

Il metodo di analisi ricalca la stessa procedura dell'analisi degli IPA; viene impiegata la stessa colonna, ma viene variato il programma gascromatografico.

Il metodo di analisi prevede l'aggiunta di standard marcati di PCB ¹³C₁₂ (12 congeneri - Standard di estrazione), ad un volume noto di campione, quindi l'aggiunta di alcool n-propilico fino al 10 % del volume del campione.

Si effettua l'estrazione in fase solida (colonnina SPE – C8 / ENV+), si essicca sotto flusso di azoto, si eluisce con 5 mL di acetone e successivamente con 20 mL di diclorometano. Si porta a secco con evaporatore rotante, si riprende a piccolo volume con standard marcati di PCB $^{13}\text{C}_{12}$ (4 congeneri - Standard di siringa) e si passa all'analisi gascromatografica (Gascromatografia con rivelazione in massa).

Riferimento agli Standard methods

Il metodo 6410 B indicato negli Standard methods riporta un limitato numero di policlorobifenili; i limiti di rivelabilità, quando indicati, sono di vari ordini di grandezza superiori a quelli del laboratorio di Firenze (Tabella 19).

Composti organoalogenati

	Liquid-liquid extraction GC-MS Method detection limit (µg/L)
Standard Methods	6410 B
PCB 1016	-
PCB 1221	30
PCB 1232	-
PCB 1242	-
PCB 1248	-
PCB 1254	36

Tabella 19 - Metodo riportato negli Standard methods per i policlorobifenili e relativi limiti di rivelabilità

La possibile e più frequente contaminazione delle acque minerali da composti organoalogenati alla produzione è legata soprattutto ai processi di sanificazione di parti impiantistiche degli stabilimenti di produzione con l'impiego di prodotti a base di cloro. La clorazione delle acque, anche con bassi livelli di derivati del cloro, lascia una "traccia" ben precisa in cui si riconoscono i seguenti composti: cloroformio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromoformio. Evidenze di questi composti possono riscontrarsi in acque minerali quando non si è provveduto correttamente ad operazioni di risciacquo dopo i necessari trattamenti. Generalmente le concentrazioni che si evidenziano in questi casi sono molto basse, non hanno alcuna rilevanza sanitaria⁶, ma indicano comunque un'alterazione della purezza originaria prevista per le acque minerali.

Scarsamente probabile è la contaminazione da composti organoalogenati dei giacimenti delle acque minerali; nella maggior parte dei casi sorgenti e pozzi per l'estrazione di queste acque sono in zone isolate; comunque in rari casi (in particolare, le acque minerali di uso termale) possono essere contigue a zone dove la pressione antropica trascorsa o attuale può essere significativa.

La dispersione di prodotti alogenati, per la loro persistenza e per gli elevati quantitativi immessi nell'ambiente, ha reso quasi ubiquitaria la loro presenza nelle acque. Si pensi all'impiego che è stato fatto del tricloroetilene e del tetracloroetilene come prodotti detergenti, al loro smaltimento in modo non adeguato, all'uso attuale di prodotti per

la casa.

Nella tabella 20 è riportata la serie dei composti organoalogenati e dei relativi limiti di rivelabilità stabiliti per il controllo delle acque minerali. I primi quattro composti sono prevalentemente imputabili alla clorazione, mentre l'eventuale presenza degli altri (tricloroetilene, tetracloroetilene e altri) è connessa a contaminazioni di origine ambientale.

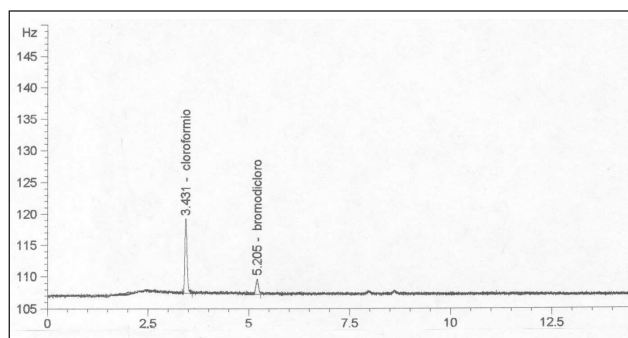


Figura 5 - Tracciato gascromatografico di un'acqua minerale che presenta tracce evidenti di composti organoalogenati (Cloroformio e bromodiodoro) imputabili a contatto con composti a base di cloro, presumibilmente impiegati nella fase di sanificazione. La concentrazione del cloroformio è intorno a 0,1 µg/L.

Composti organoalogenati	µg/L
Cloroformio	0,1
Bromoformio	0,2
Diclorobromometano	0,1
Dibromoclorometano	0,1
Tricloroetilene	0,1
Tetracloroetilene	0,1
Tetracloruro di carbonio	0,05
1,1,1 - tricloroetano	0,1
1,2 - dicloropropano	0,5

Tabella 20 - Composti organoalogenati e relativi limiti di rivelabilità determinati nel controllo delle acque minerali

Linee generali del metodo di analisi

Il metodo di analisi si basa sulla determinazione dei composti organoalogenati mediante gascromatografia con procedimento basato sull'estrazione dello spazio di testa statico con rivelazione in ECD (37).

Per raggiungere sensibilità analitiche più elevate è opportuno orientarsi su tecniche più avanzate; fra queste il sistema Purge & Trap/GC/MSD con criofocalizzatore.

Riferimento agli Standard methods

I metodi riportati negli Standard methods e i relativi confronti sono riportati in tabella 21; L'inapplicabilità dei metodi riportati si commenta da sola: 3 metodi diversi e differenti limiti di rivelabilità; alcuni raggiungibili con comuni tecniche analitiche, altri eccessivamente bassi.

CONCLUSIONI

Con l'entrata in vigore del decreto 31 maggio 2001, relativo a modifiche sulle sostanze indesiderabili o contaminanti indicate nell'articolo 6 del Decreto 542/92, si sono create gravi difficoltà ai laboratori pubblici di controllo che operano per la valutazione dei requisiti di qualità e di composizione delle acque minerali. A questi laboratori viene imposto l'utilizzo dei metodi pubblicati nella più recente

6 Nelle acque destinate al consumo umano il limite di legge è 30 µg/L (D. lgs. 31/2001); la direttiva 98/83/CE, riporta un valore di 100 µg/L. Le concentrazioni che talvolta si sono riscontrate in acque minerali quando vengono condotte operazioni di sanificazione non corrette sono inferiori o intorno a 1 µg/L.

	Purge & trap	Purge & trap	GC/MS
	GC Electrolytic conductivity detector	Photo - ionization detector	
	*MDL	*MDL	*MDL
Standard Methods	6200C	6200C	6200 B
	µg/L	µg/L	µg/L
cloroformio	0,017	-	0,126
metilene cloruro	0,068	-	0,099
1,1,1, tricloroetano	0,014	-	0,043
tetracloruro di carbonio	0,022	-	0,042
1,2 dicloroetano	0,074	-	0,055
1,2 dicloropropano	0,021	-	0,055
tetracloroetilene	0,013	0,014	-
bromoformio	0,023	-	-
1,1 dicloroetano	0,015	-	0,130
bromoclorometano	0,025	-	0,032
bromodichlorometano	0,04	-	0,112
tricloroetilene	0,013	0,014	0,047
dibromoclorometano	0,039	-	0,133
triclorofluorometano	0,042	-	0,059

Tabella 21 – Metodi per l'analisi dei composti organoalogenati e relativi limiti di rivelabilità riportati negli Standard methods. Valori espressi in µg/L. *MDL: Method detection level

edizione degli *Standard methods for the examination of water and wastewater dell'American Public Health Association*. Questa decisione è in contraddizione con i vari Sistemi Qualità adottati dai laboratori di controllo: la messa a punto di un metodo, specialmente per l'analisi di particolari composti organici, presenta costi ed impegni molto elevati. Non è possibile che ogni modifica della legislazione, specialmente su matrici su cui si opera da decenni, possa trascinarsi dietro l'indicazione di differenti metodi, talvolta anche superati dall'evoluzione tecnologica.

L'imposizione degli Standard methods è in contraddizione con la recente Direttiva 2003/40/CE del 16 maggio 2003 dove non si stabiliscono metodi specifici per i vari parametri e viene espressa chiaramente la possibilità di usare differenti metodi.

Tecniche e metodi di analisi presentati in questo lavoro, per la maggior parte utilizzati dai vari laboratori pubblici di controllo, sono adeguati per la valutazione dei requisiti di qualità e di composizione delle acque minerali. In alcuni casi (ad esempio microinquinanti organici) i metodi impiegati rappresentano quanto di più avanzato oggi la tecnica analitica è in grado di fornire per evidenziare la presenza di sostanze contaminanti divenute ubiquitarie, seppure a livello di ultra traccia, in ogni matrice.

E' auspicabile che i più alti organi istituzionali in materia provvedano in tempi brevi a correggere le contraddizioni determinate dall'entrata in vigore del decreto 31 maggio 2001.⁷

Il controllo delle acque minerali alle sorgenti, spesso in ambienti studiati e conosciuti, produce risultati analitici con molti dati che presentano valori inferiori ai limiti di rivelabilità: l'obbligatorietà del controllo di alcuni parametri, seppure contaminanti, in acque dove conoscenze desunte da analisi pregresse e contesto ambientale portano ad escluderne la presenza, quindi l'espletamento di analisi probabilmente inutili, hanno come diretta conseguenza la sottrazione di energie che sarebbero utili per indirizzare ricerche verso parametri e tematiche più pertinenti.

NOTA [1]

Il concetto di "assenza" è di impossibile applicazione nell'ambito della chimica analitica. La presenza di alcune sostanze organiche in matrici ambientali e alimentari è imputabile a contaminazione di natura antropica,

ma anche legata ai naturali processi biogeochimici o ad altri fenomeni ricorrenti in natura; fra questi, ad esempio, la combustione delle foreste che da milioni di anni produce idrocarburi policiclici aromatici che si disperdono nell'atmosfera e diventano parte integrante del suolo e delle acque. Pertanto, la decisione di esprimere i risultati con la dizione "assenti al limite di rivelabilità del metodo" non sembra tenere conto di quelli che sono i livelli "naturali" di certe sostanze contaminanti: la circolazione globale degli inquinanti ha determinato la distribuzione di queste sostanze in ogni ecosistema in concentrazioni di differenti ordini di grandezza. Con il progressivo aumento delle prestazioni delle tecniche analitiche, per molte sostanze che possono essere presenti nelle acque si arriverà sempre più a rivelare valori superiori al limite di rivelabilità, pur a livello di bassissime concentrazioni, e non un'assenza.

Ricerche effettuate dall'ARPAT in acque localizzate in aree a basso impatto antropico, assieme a dati di letteratura, ci consentono di acquisire conoscenze sui contaminanti di fondo, a dimostrazione che il sistema acqua, anche quando appartiene ad un ambiente con bassissima contaminazione (aree remote o particolari aree montane), è comunque influenzato dalla diffusione generale degli inquinanti. Tutto ciò spinge verso la necessità di stabilire anche per le acque minerali naturali (come viene comunemente fatto per altre matrici) limiti di accettabilità che devono basarsi su presupposti che solo in parte possono avere relazione con i limiti di rivelabilità analitici.

NOTA [2]

Dalla PG 99-004 – Modalità di validazione e approvazione dei metodi di prova. Procedura Gestionale Direzione Generale ARPAT. Rev. 1 del 05/11/2002.

6.3 Determinazione del limite di rivelabilità del metodo di prova

La determinazione del limite di rivelabilità rappresenta spesso un requisito importante, soprattutto nel caso di analisi in tracce.

- Il limite di rivelabilità può essere calcolato, per via empirica, analizzando campioni preparati per aggiunta del misurando alla matrice in quantità via via decrescenti, fino ad identificare il valore del misurando in grado di dare un rapporto segnale / rumore (S/N) = 3;

il limite di rivelabilità può essere statisticamente definito (considerando un livello di fiducia del 95%) come il valore del misurando che produce un segnale Y equivalente al segnale prodotto da un bianco (ottenuto dal trattamento della matrice priva del misurando) Y_B più il triplo dello scarto tipo determinato sul segnale del bianco S_B (Da un punto di vista statistico la relazione corretta, ad un livello di fiducia del 95%, è: $Y = Y_B + 3,28 S_B$).

$$Y = Y_B + 3 S_B$$

⁷ La correzione è avvenuta con l'emanazione del decreto 29 dicembre 2003.

- il limite di rivelabilità può essere stimato dai dati della retta di taratura, assumendo che lo scarto tipo del bianco coincida con lo scarto tipo dei residui:

$$s_{\frac{x}{y}} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

con y_i = valori sperimentali ed \hat{y}_i = valori stimati dalla retta di regressione ed n = numero complessivo delle determinazioni eseguite per costruire la retta di regressione.

Nel caso in cui il metodo preveda la costruzione di una retta di taratura, il limite di rivelabilità può essere agevolmente stimato, utilizzando opportuni programmi statistici. Deve essere considerato che, essendo la retta di taratura costruita, in genere, utilizzando solventi puri ed analiti puri, il limite di rivelabilità stimato non considera l'effetto matrice e risulterà presumibilmente significativamente più basso di quello stimato dallo scarto tipo del bianco matrice. Se tuttavia, la retta di regressione fosse stata costruita utilizzando materiali fortificati od addirittura materiali di riferimento certificati a diverse concentrazioni del misurando, il problema sarebbe risolto. (Nel caso di determinazioni dei pesticidi, le disposizioni europee richiedono di costruire la retta di taratura utilizzando come solvente l'eluato dal trattamento di un bianco matrice).

Dalle considerazioni precedenti si desume l'importanza di conoscere le modalità di stima del limite di ripetibilità. Il metodo progettato dal laboratorio deve quindi dare evidenza a questa informazione.

6.4 Determinazione del limite di determinazione del metodo di prova

- Il limite di determinazione può essere calcolato, per via empirica, analizzando campioni preparati per aggiunta del misurando alla matrice in quantità, via via, decrescenti, fino ad identificare il valore del misurando in grado di dare un rapporto segnale / rumore (S/N) = 10 (in alcuni lavori, questo rapporto è indicato pari a 5);
- il limite di determinazione può essere statisticamente definito come il valore del misurando che produce un segnale Y equivalente al segnale prodotto da un bianco (ottenuto dal trattamento della matrice priva del misurando) YB più 10 volte lo scarto tipo determinato sul segnale del bianco sB

$$Y = Y_B + 10 s_B$$

- il limite di determinazione può essere opportunamente definito anche come il livello di concentrazione dell'analita, al di sotto della quale la dispersione di valori sulla y è superiore ad un determinato valore (si considera in genere il 10%).

NOTA [3]

Fra i vari modi per indirizzare la ricerca va ricordato l'Indice di priorità proposto dal gruppo ANPA-ARPA-FITOFARMACI: IP=(E)(U)(D)(P) dove:

(E)= Emissione - Quantità Utilizzata
(U)=Utilizzo - Modalità d'Impiego
(D)=Distribuzione Ambientale
(P)=Persistenza - Velocità di Degradazione

Descriviamo sinteticamente come vengono ottenuti i vari fattori:

- la quantità impiegata viene ottenuta dai dati di vendita dei formulati forniti dal Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (dati SIAN).
- si valuta l'impiego autorizzato ovvero se i trattamenti sono consentiti sul terreno, sulla coltura oppure entrambi
- per valutare la distribuzione ambientale si impiega il modello Mackay I livello utilizzando le caratteristiche chimico-fisico-ambientali delle varie sostanze (peso molecolare, solubilità in acqua, pressione di vapore e coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua) mentre altri parametri sono fissati dal modello; la distribuzione viene considerata per i comparti ambientali aria, acqua, terreno, sedimenti,

sedimenti in sospensione e pesci.

- Per la degradazione ambientale si utilizzano i dati del DT₅₀.

A ciascuno dei fattori viene assegnato un punteggio ed alla fine della elaborazione combinata dei vari fattori otteniamo una graduatoria delle sostanze attive che può essere utilizzata come guida, anche se approssimata, per indirizzare la ricerca. Ovviamente queste indicazioni devono essere poi corrette sulla base dei risultati delle analisi condotte e devono essere considerate a parte le sostanze di cui non sono disponibili alcuni dei fattori sopra riportati (IP), ad esempio quelle di nuova introduzione.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano i colleghi del Dipartimento ARPAT di Firenze: Baldassini Michele, Bertini Gabriele, Bucci Palo, Cecconi Emanuele, Cresti Mauro, Donati Paolo, Guerranti Giulia, Lolini Meri, Masini Marzia, Orsini Paola.

BIBLIOGRAFIA

1. Decreto 29 dicembre 2003 - *Attuazione della direttiva n. 2003/40/CE della Commissione nella parte relativa ai criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali di cui al decreto ministeriale 12 novembre 1992, n. 542, e successive modificazioni, nonché alle condizioni di utilizzazione dei trattamenti delle acque minerali naturali e delle acque di sorgente* - (G.U. n. 302 del 31/12/2003).
2. Decreto 31 maggio 2001 - *Modificazioni al D.M. 12 novembre 1992 n. 542, concernente il regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali*. (G. U. 27 giugno 2001, n. 147).
3. Direttiva 2003/40/CE DELLA COMMISSIONE DEL 16 MAGGIO 2003 *che determina l'elenco, i limiti di concentrazione e le indicazioni di etichettatura per i componenti delle acque minerali naturali, nonché le condizioni di utilizzazione dell'aria arricchita di ozono per il trattamento delle acque minerali naturali e delle acque sorgive*.
4. Decreto Ministero della Sanità 12 novembre 1992, n° 542 - *Regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali* (G.U. n° 8 del 12/01/1993).
5. Decreto del Ministero della Sanità del 13 gennaio 1993 - *Metodi di analisi per la valutazione delle caratteristiche microbiologiche e di composizione delle acque minerali naturali e modalità per i relativi prelievi dei campioni* (G.U. n° 14 del 19/01/1993).
6. APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - American Public Health Association, American Water Works Association, 20th Ed., Washington, D. C., 2000.
7. Decreto Lgs. 4 agosto 1999, n° 339 - *Disciplina delle acque di sorgente e modificazioni al D. lgs. 25 gennaio 1992, n° 105, concernente le acque minerali naturali, in attuazione della direttiva 96/70/CE* (G.U. n° 231 del 01/10/1999).
8. Decreto Lgs. 25 gennaio 1992, n° 105 - *Attuazione della direttiva 80/777/CEE relativa alla utilizzazione e alla commercializzazione delle acque minerali naturali* (G.U. n° 39 del 17/02/1992).
9. Decreto Lgs. 2 febbraio 2001, n° 31 - *Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano* (G.U. n° 52 del 03/03/2001).

10. APAT-IRSA CNR Metodi analitici per le acque Met. 2030 Man. 29/03:2003.
11. Manuale UNICHIM n. 189 – *Acque destinate al consumo umano - Metodi chimici e fisici*, parte II. Milano, 1995.
12. APAT-IRSA CNR Metodi analitici per le acque Met. 4010 Man. 29/03:2003.
13. Manuale UNICHIM n. 188 – *Acque minerali naturali - Metodi di analisi*, parte I. Milano, 1998.
14. ARPAT – Modalità di validazione e approvazione dei metodi di prova - Procedura Gestionale PG 99-003, 2002.
15. UNI 9225:1988 *è Precisione di metodi di prova. Determinazione della ripetibilità e riproducibilità di un metodo di prova normalizzato mediante esperimenti interlaboratorio*
16. ISO 5725:1994 Part 1-6 *è Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*
17. UNI CEI 9 (1997) “Guida all’espressione dell’incertezza di misura”
18. UNI EN ISO 4259:1997 *è Determinazione e applicazione dei dati di precisione in relazione ai metodi di prova*
19. Manuale UNICHIM 179/0 (Edizione 1999) “Linee Guida per la validazione di metodi analitici nei laboratori chimici. Criteri generali.”
20. UNI CEI ENV 13005:2000. “Guida all’espressione dell’incertezza di misura”
21. Miller J. N. & J.C. Miller “Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry”. Ed. Pearson Education Limited 4^o ed. 2000. Punto 5.7 “Limits of detection”.
22. UNI CEI EN ISO/IEC 17025 :2000 Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura
23. Manuale UNICHIM 179/1 (edizione 2001) Linee Guida per la validazione di metodi analitici nei laboratori chimici. Valutazione della precisione (ripetibilità stretta) di un metodo analitico eseguito in un unico laboratorio da un solo operatore su un unico strumento in un breve intervallo di tempo”.
24. Elwell W. T., & Gidley J. A. F. – *Atomic Absorption Spectrometry*, 2^a ed., Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Toronto/Sidney/Paris/Braunschweig., 1966.
25. L’vov B. V. – *Atomic Absorption Spectrochemical Analysis*. Adam Hilger, London, 1970.
26. Price W. J. - *Analytical Atomic Absorption Spectrometry*, Hyden & Son Ltd., London/New York/Rheine, 1972.
27. Decreto del Presidente della Repubblica del 24 maggio 1988 n° 236 - *Attuazione della Direttiva CEE n° 80/778 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano, ai sensi dell’articolo 15 della legge 16.4.1987, n° 183* (G.U. n° 152 del 30.6.1988).
28. ISO TR 11046: 1994 – Soil quality – Determination of mineral oil content – Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method.
29. APAT-IRSA CNR Metodi analitici per le acque Met. 5160 Man. 29/02:2003.
30. Regolamento (CE) 2037/2000 del parlamento europeo e del consiglio del 29 giugno 2000 sulle sostanze che riducono lo strato di ozono (GUCE L244/1).
31. IARC. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1972-PRESENT. (Multivolume work).p. S7 58, 1987.
32. Istituto Superiore di Sanità - Idrocarburi Policiclici Aromatici: basi scientifiche per la proposta di linee guida. E. Menichini e L. Rossi (Ed) Set 91, 174 p. Rapporto ISTISAN 91/27.
33. Decreto legislativo dell’11 maggio 1999 n.152 “Disposizioni sulla tutela delle acque dall’inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall’inquinamento provocato da nitrati provenienti da fonti agricole” G.U. n. 177 del 30 luglio 1999.
34. Decreto Ministeriale 5 ottobre 1999, n. 471. Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell’articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modifiche e integrazioni (G.U. n. 293 del 15 dicembre 1999).
35. Berlincioni M., G. Croce et al. – A General Purpose Methodology to detect Priority organic Micropollutants in the environment. 10 th International meeting Dioxin 1990, vol. 2, pp. 107- 110, Bayreuth, F. R. G.
36. CE - Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento europeo e al Comitato economico e sociale 17 novembre 2001 - Strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati. - G.U.C.E. 17 novembre 2001
37. Istituto Superiore di Sanità – Metodi analitici per le acque destinate al consumo umano, volume 2, II, Pt 1. Metodi chimici. 2000, xi, p. 1-223 Rapporti ISTISAN 00/14 Pt.