

Elementi in traccia nelle acque minerali naturali dell'Appennino toscano

FRANCESCO MANTELLI¹, SANDRO SPEZIA², ANNA RONCHI², ANNA GATTI², MAURIZIO BETTINELLI², E CLAUDIO MINOIA²

¹ ARPAT - Dipartimento provinciale di Firenze - Firenze.

² Laboratorio di Misure Ambientali e Tossicologiche, IRCCS, Fondazione "S. Maugeri" - Pavia

Riassunto - Si riporta una ricerca sugli elementi in traccia delle acque minerali naturali localizzate nel settore appenninico toscano. Per la determinazione degli elementi previsti dalla legislazione vigente per valutare lo stato di qualità di queste acque è stata impiegata la spettrometria a plasma induttivo con rivelazione in massa (ICP-MS). Le acque minerali studiate mostrano bassi livelli degli elementi inseriti fra le sostanze indesiderabili o contaminanti indicati nell'articolo 6 del DM 542/92. Anche le singole captazioni utilizzate per produrre le miscele finali destinate all'imbottigliamento mostrano, nella maggior parte dei casi, gli stessi profili di composizione per quanto riguarda gli elementi in traccia.

Sono riportati anche dati relativi alle piogge che interessano le aree di ricarica dei bacini idrogeologici delle acque minerali della fascia appenninica toscana. Si osserva che queste apportano un basso contenuto di elementi in traccia; è comunque ancora presente il piombo, prevalentemente diffuso nell'ambiente per attività umana.

Dai dati ricavati è possibile individuare i "valori di riferimento" delle acque localizzate in aree con bassa influenza antropica della Toscana.

Trace elements in natural mineral waters of Tuscany Apennine

Summary - A characterisation of natural mineral waters located in the Tuscany Apennine area is presented. The analysis was performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), determining those elements that are controlled by Italian regulations.

All the samples studied showed very low level of all the elements that are included in the article 6 of DM 542/92, and classified as contaminants or undesirable substances.

Even the different captations concurring to form the final mixtures for the bottling show the similar composition patterns for the trace elements.

In the paper the data of the rain from the same areas are also reported. In these samples a similar low content of trace elements was generally observed.

Interesting to note the persistence of relatively high concentration of lead in the rain, linked to anthropic activities. From these data, it is possible to build a reference data base for the trace elements for the waters coming from this area.

Parole chiave: acque minerali, elementi in traccia, ICP-MS

INTRODUZIONE

Il presente lavoro propone lo studio delle acque minerali naturali volto non solo al loro utilizzo come acque ad uso umano, quanto al loro significato ecologico - ambientale, in linea con il percorso che sta svolgendo la relativa legislazione. Questa sta evolvendo verso modifiche di legge che prevedono livelli estremamente bassi per le sostanze contaminanti di natura organica (1, 2, 3) e una diminuzione delle concentrazioni di metalli ed altri elementi, anche se presenti per cause naturali.

E' indubbio considerare con sempre maggiore attenzione il valore dell'acqua di buona qualità come risorsa da tenere sotto controllo per un corretto uso nei tempi attuali e per una migliore disponibilità per le generazioni future. Dibattiti e convegni a livello nazionale e internazionale si sono susseguiti negli ultimi anni sul tema delle acque indicando interventi e strategie. Talvolta il tema "acque minerali" è stato trattato in modo preconcepito, spesso accompagnato da carenze informative che non hanno disegnato un quadro reale del significato e del valore di queste acque.

Il lavoro proposto, pur limitato alla tipologia delle acque di un piccolo territorio e circoscritto alla valutazione degli elementi in traccia, costituisce un contributo al dibattito scientifico, evidenziando l'importanza delle acque minerali come indicatori dello stato di un dato ambiente, in considerazione anche della particolare localizzazione dei relativi acquiferi in aree a basso impatto antropico. In questa ricerca si è infatti provveduto ad effettuare l'analisi estesa a molti metalli ed elementi in traccia nelle acque minerali provenienti dall'area dell'Appennino toscano, in modo da fornire non solamente indicazioni circa la qualità delle acque stesse, ma orientandoci verso la possibile realizzazione di un data - base aggiornato, in grado di monitorare eventuali variazioni nel tempo dei parametri considerati.

L'adozione di una tecnica analitica multielementare e ad elevata sensibilità, quale la spettrometria di massa con sorgente a plasma induttivo (ICP-MS), consente infatti la definizione del profilo di molti elementi, presenti in queste matrici comunemente in basse concentrazioni (*trace elements*) (4 - 7).

L'ICP-MS inoltre, dati i suoi limiti di rivelabilità estremamente bassi, permette di stabilire in tempi rapidi la rispondenza delle acque minerali ai limiti sia dell'articolo 6 del Decreto 12 novembre 1992, n° 542 (*Regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali*, in vigore durante la ricerca), modificato con decreto 31 maggio 2001, sia dell'ultimo decreto del 29/12/2003.

Nella tabella 1¹ è riportata una comparazione fra i valori degli elementi riportati nei decreti citati. Nonostante l'introduzione di recenti modifiche, si osserva il permanere di unità di misura inadeguate a rappresentare i bassi livelli di concentrazione indicati.

¹ In questo lavoro, dato il tema in oggetto, è indispensabile fare riferimento al decreto 29 dicembre 2003 che è entrato in vigore nei tempi successivi allo svolgimento del Convegno "Acque minerali naturali: aspetti normativi e analitici" del 3 novembre 2003 a cui questa comunicazione si riferisce.

Valori limite Sostanze contaminanti	Unità di misura	D.M. 542/92 con modifiche del decreto 31 maggio 2001	Decreto 29/12/2003
Antimonio	mg/L Sb	<i>non riportato</i>	0,0050
Arsenico (As totale)	mg/L As	0,05	0,010
Bario	mg/L Ba	1	1,0
Boro	mg/L B	5	5,0
Cadmio	mg/L Cd	0,003	0,003
Cromo (Cr totale)	mg/L Cr	0,05	0,050
Manganese	mg/L Mn	2	0,50
Mercurio	mg/L Hg	0,001	0,0010
Nichel	mg/L Ni	<i>non riportato</i>	0,020
Piombo	mg/L Pb	0,01	0,010
Rame	mg/L Cu	1	1,0
Selenio	mg/L Se	0,01	0,010

Tabella 1 – Sostanze contaminanti e indesiderabili e relativi limiti massimi ammissibili, indicate nell'articolo 6 del D. M. della Sanità del 12/11/1992 n° 542/92 (e successive modifiche).

Oltre agli elementi previsti dalla legislazione vigente, nel presente lavoro si è estesa l'analisi anche ad altri elementi che comunemente non vengono ricercati, sia per difficoltà analitiche quando si adottano tecniche tradizionali, sia perché ritenuti, talvolta impropriamente, poco comuni e di scarso significato igienico-sanitario. La determinazione di tali elementi, invece può essere di particolare interesse per definire “un' impronta” della tipologia delle acque e seguirne l'evoluzione nel tempo, evidenziando elementi poco comuni il cui studio può essere utilizzato in futuro quando saranno chiarite le loro caratteristiche tossicologiche e la loro distribuzione ambientale.

PARTE SPERIMENTALE

Tipologia delle acque analizzate

Le acque minerali riportate in questo lavoro sono caratterizzate da una mineralizzazione bassa, quindi classificate come *oligominerali* secondo la definizione riportata nell' art. 11 del Decreto Legislativo del 25 gennaio 1992, n° 105 (8). Queste acque provengono da zone a basso impatto antropico: le aree di ricarica dei bacini idrogeologici sono infatti localizzate nelle zone fra le più isolate della Toscana, territori dove è inesistente qualsiasi tipo di attività industriale e ridottissime sono quelle di tipo agricolo trattandosi quasi sempre di ampie superfici boscate.

La maggior parte delle acque della fascia altitudinale medio-alta dell' Appennino toscano proviene da sorgenti o da pozzi perforati nella serie Marnoso-Arenacea appenninica. Questa è costituita da sequenze turbiditiche marnoso-arenacee, con alternanze di arenarie e siltiti, prevalentemente quarzoso-feldspatiche, micacee e dolomitiche. Essa è spesso caratterizzata da intensa fratturazione e quindi costituisce generalmente una buona “roccia serbatoio”. La geolitologia degli acquiferi presenta una notevole similitudine fra i vari bacini: le differenti rocce presenti, comunque prevalentemente arenacee, determinano la circolazione di acque con bassa mineralizzazione (da 100 a 300 mg/L) con composizione bicarbonato-calcica. Una modesta differenza si osserva fra tutto il sistema montuoso appenninico principale e la piccola dorsale del Chianti dove è localizzata la sorgente Cintoia; la diversa litologia di quell'area, per una maggiore componente carbonatica, determina un arricchimento in solidi disciolti che comunque conserva la sua impronta bicarbonato-calcica.

Il controllo delle acque citate in questo lavoro, per la maggior parte di competenza territoriale del Dipartimento ARPAT di Firenze, è stato effettuato in seguito a richieste per analisi di nuove captazione o di rinnovo di etichetta o nel corso degli ordinari controlli di legge.

In tabella 2 è riportata la composizione di queste acque.

		Silva	Monteverde	San Felice	Lentula	Panna	SorgentePalina	Cintoia
Localizzazione		Pracchia (Pistoia)	Pracchia (Pistoia)	(San Felice, Pistoia)	Rifinile di Fossato (Prato)	Scarperia (Firenze)	Marcoiano - Scarperia (Firenze)	Greve in Chianti (Firenze)
Numerazione		1	2	3	4	5	6	7
Data prelievo	Unità di misura	18/05/1999	01/03/2002	30/05/2000	06/05/2003	04/03/2003	23/04/2002	20/12/2000
Anidride carbonica	mg/L	3,1	5,9	18,5	10,9	8,0	2,1	35,0
Temperatura acqua	°C	10,5	11,0	13,4	10,4	9,0	11,0	13,0
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	261	288	389	420	211	292	572
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	149	162	220	243	157	172	307
Torbidità	N.T.U.	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
pH	pH	8,1	7,9	7,4	7,8	8,0	7,7	7,4
Ammonio mg/L	NH ₄	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Fluoruro	mg/L F	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cloruro	mg/L Cl	3,8	7,5	9,9	5,2	8,5	9,4	15,1
Nitrato	mg/L NO ₃	1,0	3,4	14,5	1,0	4,8	1,0	1,9
Solfato	mg/L SO ₄	37,4	24,6	17,1	37,5	22,2	18,0	11,9
Idrogenocarbonato	mg/L HCO ₃	104	135	194	231	106	142	332
Sodio	mg/L Na	4,7	18,9	8,9	4,5	6,7	7,7	9,4
Potassio	mg/L K	0,7	1,8	1,1	1,1	0,9	1,0	0,8
Calcio	mg/L Ca	27,5	27,7	58,3	61,5	32,9	43,0	105
Magnesio	mg/L Mg	12,2	9,0	9,1	17,0	7,2	6,0	6,0
Durezza totale	° F	11,9	10,6	18,3	23,4	11,2	13,2	28,7
Silice	mg/L SiO ₂	9,4	9,1	9,0	7,2	7,8	8,9	10,1

Tabella 2 – Composizione delle acque minerali oggetto di studio.

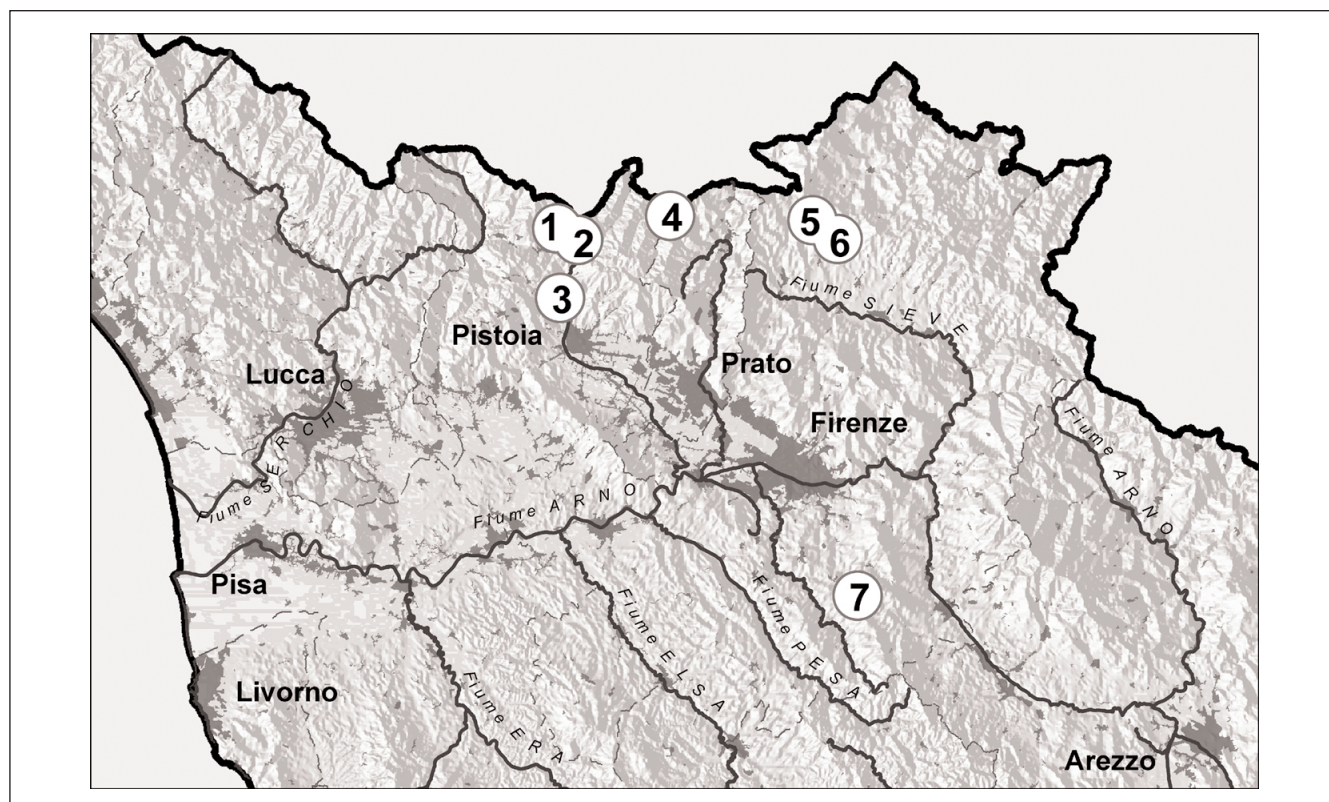


Figura 1 - Localizzazione in Toscana delle acque minerali naturali oggetto di studio: 1) Silva; – 2) Monteverde – 3) San Felice – 4) Lentula – 5) Panna – 6) Sorgente Palina – 7) Cintoia (Denominazioni derivanti dai rispettivi riconoscimenti ministeriali).

Nella figura 1 è riportata la localizzazione in Toscana delle acque minerali oggetto di studio. Le denominazioni riportate sono quelle derivanti dai rispettivi riconoscimenti ministeriali.

Campionamento

I prelievi sono stati effettuati direttamente alle sorgenti.

In sede di prelievo si è provveduto a stabilizzare con acido nitrico a pH <2 le aliquote destinate alle analisi degli elementi in traccia in flaconi da 125 mL in polietilene, precedentemente lasciati qualche giorno a temperatura ambiente a contatto con una soluzione di acido nitrico 0,1 % in acqua ad elevata purezza.

Materiali

- Soluzioni standard dei seguenti elementi: Li, Be, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Br, Rb, Sr, Mo, Ag,

Cd, Sn, Sb, I, Ba, W, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi, U al titolo di 1 mg/mL (BDH);

- H₂O ad elevata purezza, purificata su sistema Milli-Q (Millipore), conducibilità elettrica specifica < 0,1 µS/cm.
- HNO₃ 67 % (p/v) ad elevata purezza

Apparecchiature

Le analisi sono state effettuate con spettrometro di massa con sorgente a plasma induttivo Perkin-Elmer SCIEX mod. Elan 5000, equipaggiato con nebulizzatore tipo cross-flow, PC IBM mod. 70-386, autocampionatore Perkin-Elmer mod. AS-90.

Le analisi di cromo e ferro sono state effettuate con Spettrometro di Assorbimento Atomico con atomizzazione elettrotermica in fornello di grafite (GF-AAS) e sistema di correzione del fondo Zeeman mod. Varian AA 800.

Le condizioni operative sono indicate nelle Tabelle 3 e 4.

Nebulizzatore	Pneumatico – Cross Flow
Flusso Ar plasma	15 L/min
Flusso Ar ausiliario	0,8 L/min
Flusso Ar nebulizzatore	0,9 L/min
Flusso campione	1 mL/min
Risoluzione	Normale
Trattamento dati	Peak hop transient
Tipo di taratura	Esterna
Tipo di regressione	Lineare
Dwell Time	50 ms
N° replicati	10
Isotopi	⁷ Li ⁹ Be ¹⁰ B ²⁷ Al ⁴⁹ Ti ⁵¹ V ⁵⁵ Mn ⁵⁹ Co ⁶⁰ Ni ⁶³ Cu ⁷⁵ As ⁷⁹ Br ⁸⁵ Rb ⁸⁸ Sr ⁹⁵ Mo ¹⁰⁷ Ag ¹¹⁴ Cd ¹²⁰ Sn ¹²¹ Sb ¹²⁷ I ¹³⁸ Ba ⁸⁴ W ¹⁹⁵ Pt ²⁰² Hg ²⁰⁵ Tl ²⁰⁸ Pb ²⁰⁹ Bi ²³⁸ U

Tabella 3 – Condizioni operative ICP-MS ELAN 5000

Elemento	Fe	Cr
Lunghezza d'onda	248,3 nm	357,9 nm
Modificatore di matrice:	MgNO ₃ 2%	Pd 1 g/L
Volume Modificatore	5 µL	5 µL
Volume campione	5 µL	5 µL
Temp. Incenerimento	1000 °C	1100 °C
Temp. Atomizzazione	2200 °C	2400 °C
Campo di lavoro	10 – 50 µg/L	5 – 25 µg/L
Correzione del fondo	SI'	SI'

Tabella 4 – Condizioni operative Varian AA 800

RISULTATI E DISCUSSIONI

Confronto tra diverse sorgenti che costituiscono una stessa acqua minerale

Una prima valutazione è stata quella di determinare se tra le diverse sorgenti concorrenti a formare un'unica acqua minerale tramite miscelazione (es. Panna, Sorgente Palina ecc.) ci fossero differenze significative e se nel tempo si fossero manifestate sensibili modificazioni nel contenuto degli elementi in traccia. Dalle analisi effettuate abbiamo potuto escludere, in linea generale, entrambe le ipotesi.

Nella tabella 5 è possibile osservare un confronto fra varie captazioni dell'acqua minerale Panna: i dati riportati indicano una similitudine di composizione delle varie acque per gli elementi determinati. Si osservano inoltre bassi livelli degli elementi inseriti fra le sostanze indesiderabili o contaminanti indicati nell'articolo 2 del Decreto 29 dicembre 2003 (che modifica l'articolo 6 del DM 542/92)

(non rivelabili analiticamente o in concentrazioni molto basse), mentre sono misurabili altri elementi (stronzio, bario, boro, bromuri e ioduri), riscontrati con livelli che sono quelli normalmente connessi al ciclo delle acque in acquiferi costituiti da rocce marnose - arenacee e in un ambiente con bassa influenza antropica.

Valori più bassi di alcuni elementi in traccia possono osservarsi nella miscela Panna rispetto ad alcune singole captazioni: tutte le acque che costituiscono la miscela finale non sono rappresentate e pertanto alcune potrebbero contribuire a tali valori più bassi. Si tenga conto dell'incertezza associata ai dati analitici² e alle possibili variazioni delle concentrazioni legate ai processi naturali, al momento non valutabili.

Nella tabella 6 è riportato un confronto fra le concentrazioni degli elementi in traccia nelle varie sorgenti dell'acqua minerale Sorgente Palina. Questa acqua minerale dispone di tre captazioni: Palina, Ramatino e Vivola; esse appartengono alla stessa formazione geologica. Tali dati indicano una similitudine di composizione fra le acque uti-

Isotopo selezionato	Panna miscela	Pozzo Praterino	Pozzo al Salice	Pozzo Prataprugnoli	Pozzo 12	Pozzo 12
	2003	2003	2003	1993	aprile-93	luglio-93
⁷ Li	3,5	4,8	5,5	5,3	4,9	4,9
¹⁰ B	9,7	10,8	16,8	-	-	-
⁴⁹ Ti	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
⁵¹ V	0,34	0,49	0,50	0,37	0,43	0,50
⁵⁵ Mn	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
⁵⁹ Co	0,02	0,02	0,03	0,05	0,06	0,05
⁶³ Cu	0,18	0,08	0,12	-	-	-
⁷⁵ As	0,45	0,47	0,26	0,42	0,36	0,34
⁷⁹ Br	16,2	16,7	14,7	-	34,7	36,1
⁸⁵ Rb	0,68	0,59	0,70	0,37	0,28	0,29
⁸⁸ Sr	300	150	230	260	290	300
⁹⁵ Mo	0,91	1,25	0,80	0,66	0,86	0,90
¹⁰⁷ Ag	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
¹¹⁴ Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
¹²¹ Sb	0,26	0,41	0,23	0,06	0,20	0,19
¹²⁷ I	2,1	2,2	2,5	2,5	8,5	5,6
¹³⁸ Ba	69	58	84	68	50	56
²⁰² Hg	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
²⁰⁵ Tl	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
²⁰⁸ Pb	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
²³⁸ U	0,41	0,80	0,65	0,41	0,66	0,66

Tabella 5 - Elementi in traccia nell'acqua minerale naturale Sorgente Panna (miscela destinata all'imbottigliamento) e nei campioni di acqua provenienti da differenti captazioni che costituiscono la miscela finale. Concentrazioni in µg/L.

² Per calcolare l'incertezza di misura per gli elementi in traccia, quando non si dispone di circuiti interlaboratorio, è possibile utilizzare la relazione di Thompson. Per concentrazioni < 120 µg/L Thompson propone di considerare lo scarto tipo di riproducibilità secondo la seguente relazione: $\sigma_R = 0,22 \cdot C$ dove C rappresenta la concentrazione. Dal valore di σ_R è possibile calcolare l'incertezza estesa (Michael Thompson - Analyst, 125, 385-386, 2000).

Isotopo selezionato	Palina	Palina	Ramatino	Vivola
	2003	1994	1993	1994
⁷ Li	3,3	4,0	2,7	2,2
⁹ Be	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
¹⁰ B	13,9	9,6	6,8	6,7
⁴⁹ Ti	0,06	0,36	0,30	0,31
⁵¹ V	0,93	0,63	0,48	0,52
⁵⁵ Mn	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
⁵⁹ Co	0,02	0,06	0,08	0,07
⁶³ Cu	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
⁷⁵ As	0,26	<0,10	<0,10	<0,10
⁷⁹ Br	14,9	30,0 3	0,6	21,9
⁸⁵ Rb	0,36	0,30	0,20	0,20
⁸⁸ Sr	200	200	170	130
⁹⁵ Mo	1,71	0,40	0,20	0,20
¹⁰⁷ Ag	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
¹¹⁴ Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
¹²¹ Sb	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
¹²⁷ I	1,4	2,2	2,2	2,2
¹³⁸ Ba	70	76	42	44
¹⁹⁵ Pt	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
²⁰² Hg	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
²⁰⁵ Tl	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
²⁰⁸ Pb	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
²³⁸ U	1,09	1,17	0,34	0,30

Tabella 6 - Confronto fra le concentrazioni degli elementi in traccia nelle varie sorgenti dell'acqua minerale Sorgente Palina. Si osserva una buona coerenza di composizione fra i due campioni di acqua minerale Sorgente Palina prelevati a quasi dieci anni di distanza. Concentrazioni in µg/L.

lizzate; anche in questo caso si riscontrano bassi livelli degli elementi inseriti fra le sostanze indesiderabili o contaminanti indicati nell'articolo 6 del DM 542/92 e successive modifiche (non rivelabili analiticamente o in concentrazioni molto basse). In particolare, si osserva una buona coerenza di composizione fra i due campioni di acqua minerale Palina prelevati a quasi dieci anni di distanza temporale.

Confronto tra diverse acque minerali

Un secondo obiettivo di questo lavoro è stato quello di verificare se tra le diverse sorgenti dell'area appenninica toscana si riscontrassero o meno differenze significative in relazione alla presenza di elementi in traccia.

Nelle tabelle 7 e 8 è riportata una sintesi dei dati relativi agli elementi in traccia determinati mediante ICP-MS in queste acque minerali.

Sono stati talvolta riportati i dati di serie temporali per favorire confronti sulla possibile evoluzione della stessa acqua; quando i dati erano numerosi, si è proceduto a riportare il valore mediano. Ad esempio, per la Sorgente Panna si è riportato il valore mediano ricavato da 5 analisi della miscela imbottigliata nel corso di 10 anni. Nel caso di questa acqua, questa operazione è di particolare interesse perché permette di evidenziare eventuali variazioni che possono essersi verificate nel corso di tale periodo, quando alla miscela delle varie sorgenti che confluiscono nell'acqua minerale naturale Sorgente Panna si sono aggiunte acque provenienti da nuove captazioni.

Valutazioni

Da un confronto delle tabelle 7 e 8 con la tabella 1, si osserva che fra gli elementi determinati, quelli tossici o indesiderabili riportati nell'art. 6 del D.M. 542/92 (modificato con decreto 29 dicembre 2003), sono in concentrazioni molto inferiori a quelle riportate come limite.

I seguenti elementi: Li, B, Al, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Br, Rb, Sr, Mo, Sb, I, Ba, Pb, U sono presenti in con-

centrazioni molto basse, tipiche di quelle che si riscontrano nelle acque con bassa e media mineralizzazione in zone dove non sono presenti arricchimenti provenienti da influenze legate a particolari ambienti geochimici. E' noto come in certi bacini sedimentari, in depositi vulcanici, in sistemi geotermali e nei giacimenti minerali si riscontrino, frequentemente, circolazione di acque con alcuni elementi in concentrazioni particolarmente elevate. Fra questi, sono comuni arsenico, boro e vanadio; mentre è nota la tossicità dell'arsenico, meno informazioni si hanno su vanadio e boro, tanto che il vanadio al momento non è inserito nell'elenco delle sostanze contaminanti o indesiderabili del DM 542 (mentre nel decreto 2 febbraio 2001, n. 31 (9) relativo alle acque destinate al consumo umano il valore limite è 50 µg/L) e per il boro la direttiva europea 40/2003/CE (10) non ha ancora fissato un limite per le acque minerali naturali.

Le concentrazioni di questi elementi riscontrati nelle varie acque minerali dell'area appenninica possono essere considerati come valori del *fondo naturale* per aree a basso impatto antropico e con scarse influenze di natura geochimica (Figura 2): nella serie Marnoso-Arenacea dell'Appennino toscano (e per estensione, tosco-emiliano) sono localizzati acquiferi con scarsa cessione di elementi in traccia, oltre che con bassa solubilità dei macrocostituenti. Questi aspetti caratterizzano le acque con concentrazioni prossime o inferiori ai vari livelli di rivelabilità analitica di metalli in traccia ed altri elementi, alcuni dei quali tossici. Le acque, provenienti per la maggior parte da acquiferi con simile litologia, pur notevolmente distanti fra loro, mostrano una similitudine di composizione per quanto riguarda il contenuto di elementi in traccia.

Fra gli elementi in traccia ricercati, i seguenti elementi non sono presenti in concentrazioni superiori ai rispettivi limiti di rivelabilità: Be, Ag, Cd, Sn, W, Pt, Hg, Tl, Bi.

Nella figura 3 è riportato il profilo di composizione



Figura 2 – I sistemi appenninici toscani (e toscano-emiliani) sono caratterizzati, oltre che da basse influenze antropiche, da una litologia che determina la circolazione di acque con basso contenuto di elementi in traccia. Nell'immagine: i monti del Mugello, in provincia di Firenze, sede di importanti giacimenti di acque minerali.

per gli elementi in traccia nelle acque delle diverse sorgenti della fascia appenninica toscana. Per evidenziare la presenza di elementi in concentrazioni minori, stronzio e bario sono stati espressi in mg/L.

Un profilo non diverso da quanto riportato in figura 3 si osserva per la distribuzione degli elementi in traccia nelle acque delle diverse captazioni che compongono la miscela finale dell'acqua minerale naturale Panna destina-

ta all'imbottigliamento (figura 4). Questo grafico indica soprattutto la similitudine di composizione per gli elementi in traccia delle singole captazioni che compongono quella miscela. Nei dati utilizzati per la composizione del grafico, stronzio e bario sono riportati in mg/L per porre in evidenza le concentrazioni degli altri elementi in traccia. La maggior parte di questi mostra concentrazioni alcuni ordini di grandezza inferiori.

Isotopo selezionato	Sorgente Palina		Panna (miscela) valori mediani (*)	Panna (miscela)	Cintoia	
	2001	2003			2000	2003
⁷ Li	9,3	2,5	3,5	3,5	6,7	1,1
⁹ Be	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
¹⁰ B	13,2	12,5	8,8	9,7	16,6	26,4
²⁷ Al	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
⁴⁹ Ti	<0,05	0,05	0,37	<0,05	<0,05	<0,05
⁵¹ V	0,36	0,91	0,43	0,34	0,20	0,16
Cr	<0,5	0,80	<0,5	0,84	<0,5	<0,5
⁵⁵ Mn	<0,10	<0,10	0,80	<0,10	<0,10	<0,10
Fe	<5	<5	<5	<5	<5	<5
⁵⁹ Co	<0,02	0,02	0,03	0,02	0,08	0,07
⁶⁰ Ni	0,9	0,3 -	0,2	2,2	1,6	
⁶³ Cu	<0,10	<0,10	0,34	0,18	0,22	0,25
⁷⁵ As	0,60	0,29	0,37	0,45	<0,10	0,16
⁷⁹ Br	98,0	14,0	34,0	16,2	121	20,6
⁸⁵ Rb	0,72	0,30	0,40	0,68	0,64	0,51
⁸⁸ Sr	395	197	245	304	542	356
⁹⁵ Mo	1,60	0,83	0,80	0,91	0,90	0,70
¹⁰⁷ Ag	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
¹¹⁴ Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
¹²⁰ Sn	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	<0,05
¹²¹ Sb	0,24	0,18	0,09	0,26	<0,05	0,15
¹²⁷ I	10,3	1,8	2,4	2,1	-	2,8
¹³⁸ Ba	92,0	70,0	78,6	68,6	434	316
¹⁸⁴ W	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
¹⁹⁵ Pt	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
²⁰² Hg	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
²⁰⁵ Tl	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
²⁰⁸ Pb	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
²⁰⁹ Bi	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
²³⁸ U	0,46	1,05	0,46	0,41	0,19	<0,05

Tabella 7 – Elementi in traccia determinati nelle acque minerali dell'area appenninica toscana mediante ICP- MS. Cromo e ferro sono stati determinati mediante spettrometria di assorbimento atomico (GF-AAS). Concentrazioni in µg/L. (*)Dati ricavati da 5 analisi nel corso di 10 anni.

Isotopo selezionato	Silva	Monteverde	Lentula			San Felice	
	2003	2003	1993	1998	2003	Sorgente	Pozzo
⁷ Li	5,6	26,0	5,0	4,2	4,4	3,1	0,4
⁹ Be	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
¹⁰ B	6,5	13,8	-	7,1	11,1	-	-
²⁷ Al	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	-
⁴⁹ Ti	0,05	<0,05	0,72	0,30	0,07	<0,05	0,06
⁵¹ V	0,05	0,23	0,04	0,08	0,06	0,26	0,14
Cr	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,70	<0,5	<0,5
⁵⁵ Mn	0,08	<0,10	-	0,82	0,41	0,12	0,25
Fe	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
⁵⁹ Co	0,05	0,05	0,11	<0,02	0,06	0,08	0,09
⁶⁰ Ni	0,4	0,3	-	0,6	1,3	-	-
⁶³ Cu	0,25	0,18	<0,10	1,34	2,12	5,20	0,45
⁷⁵ As	0,84	0,57	<0,10	<0,10	0,37	0,32	0,18
⁷⁹ Br	10,5	17,4	4,0	15,5	16,0	20,0	10,6
⁸⁵ Rb	0,35	0,88	0,33	0,50	0,41	0,56	0,23
⁸⁸ Sr	328	727	235	308	246	295	288
⁹⁵ Mo	1,80	2,43	0,45	0,65	1,26	0,36	0,15
¹⁰⁷ Ag	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
¹¹⁴ Cd	<0,05	<0,05	0,08	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
¹²⁰ Sn	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
¹²¹ Sb	0,59	0,58	-	0,32	0,19	0,36	0,38
¹²⁷ I	0,7	0,7	2,1	5,8	1,3	5,4	1,7
¹³⁸ Ba	42,6	238	50,2	62,4	58,9	109	116
¹⁸⁴ W	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
¹⁹⁵ Pt	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
²⁰² Hg	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
²⁰⁵ Tl	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
²⁰⁸ Pb	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,08	0,73	0,09
²⁰⁹ Bi	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
²³⁸ U	0,37	0,42	0,50	0,84	0,33	1,26	0,93

Tabella 8 – Elementi in traccia determinati nelle acque minerali della fascia appenninica toscana mediante ICP- MS. Cromo e ferro sono stati determinati mediante spettrometria di assorbimento atomico (GF-AAS). Concentrazioni in µg/L.

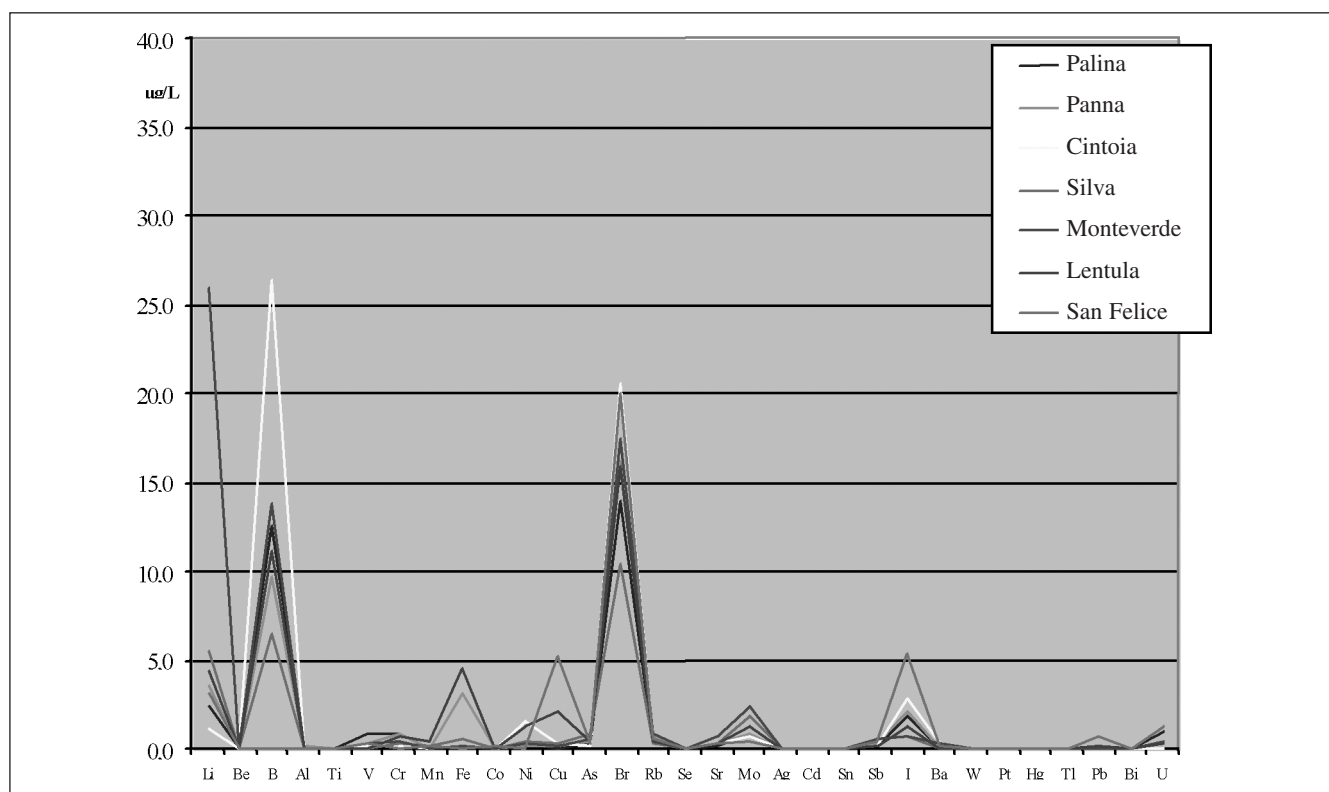


Figura 3 – Profilo di composizione per gli elementi in traccia nelle acque delle diverse sorgenti della fascia appenninica toscana.

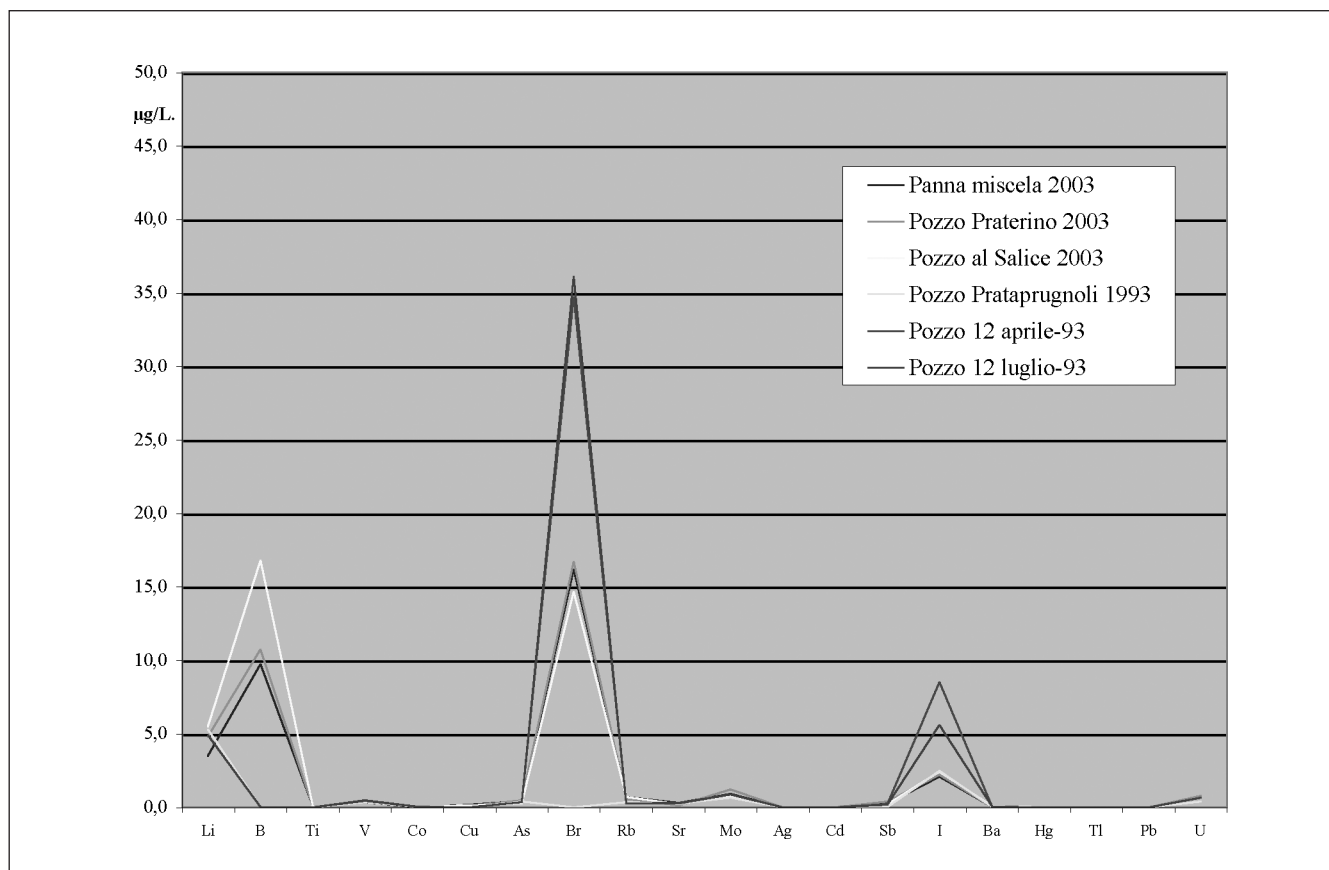


Figura 4 – Profilo di composizione per gli elementi in traccia nelle acque delle diverse captazioni che compongono la miscela finale dell'acqua minerale Sorgente Panna destinata all'imbottigliamento.

Gli elementi in traccia nelle piogge

Nel periodo 1996 - 2002 sono stati raccolti campioni di acqua delle piogge che interessano alcune aree di ricarica dei bacini idrogeologici delle acque minerali della fascia appenninica toscana per valutare il possibile apporto di microcontaminanti inorganici.

I campioni sono stati raccolti nelle seguenti aree montuose:

- sperone S-E del monte Rondinaio (m 1964), a m 1880, Appennino toso - emiliano, sul confine delle provincie di Lucca e di Modena (Figura 5);
- versante nord-ovest del monte Gennaio (m. 1814) a m 1745 nel gruppo dell'Uccelliera, Appennino pistoiese
- località Cannucceto, a m 920, nel territorio di concessione mineraria della Panna s.p.a., Appennino dell'alto Mugello (Firenze).

Le tecniche di campionamento delle piogge sono quelle riportate in un precedente lavoro (11).

Nella tabella 9 è riportata la distribuzione degli elementi in traccia riscontrati nelle piogge campionate. Sono riportati i valori ricavati da 14 campioni. In grassetto sono riportati gli elementi che mostrano concentrazioni elevate rispetto alle corrispondenti acque sotterranee impiegate come acque minerali naturali.

Questi dati evidenziano bassi livelli di apporti di molti elementi. Quelli che possono talvolta arrivare al suolo in concentrazioni significative (cfr. valori massimi) sono alluminio, manganese, ferro e piombo, con valori che non si riscontrano nelle corrispondenti acque sotterranee. Mentre



Figura 5 – Postazione di campionamento delle piogge sul sperone S-E del monte Rondinaio (m 1964), a m 1880, Appennino toso emiliano, confine delle provincie di Lucca e Modena

per alluminio e ferro l'apporto può essere ricondotto all'erosione crostale (anche a quote elevate circolano particelle ricche in questi metalli), per l'origine del piombo occorre fare riferimento a processi legati all'attività antropica che immettono questo metallo nell'atmosfera.

Le piogge che si infiltrano, e che quindi alimentano i giacimenti di acque minerali, subiscono un processo di interazione con il suolo; questo processo è tanto più attivo quanto più è profondo lo strato di suolo attraversato e quanto più sostanza organica è presente. Questa è capace

di legare alcuni metalli pesanti (ad esempio il piombo): nonostante l'input di questo metallo non sia trascurabile, il piombo è un elemento che nelle acque minerali della fascia appenninica toscana non è rivelabile ai livelli del limite di rivelabilità del metodo impiegato (0,05 µg/L).

Da un confronto fra i dati relativi agli elementi in traccia nelle acque minerali naturali dell'area appenninica toscana e le relative piogge, si osserva che la presenza nelle acque minerali naturali di bromuro, stronzio, bario e uranio in concentrazioni misurabili è imputabile all'interazione con le rocce serbatoio. L'apporto di questi elementi con le piogge è irrilevante.

Isotopo selezionato	Valori minimi	Valori medi	Valori massimi
⁷ Li	<0,05	0,14	0,18
¹⁰ B	<0,5	1,1	57
²⁷ Al	<0,5	51,6	94
⁴⁹ Ti	<0,5	<0,5	2,3
⁵¹ V	0,06	0,17	1,00
Cr	<1	<1	2,5
⁵⁵ Mn	0,6	5,5	12,3
Fe	51	90	156
⁵⁹ Co	<0,05	0,13	0,17
⁶⁰ Ni	0,14	0,25	1,1
⁶³ Cu	0,46	1,20	2,30
⁷⁵ As	<0,1	0,13	0,26
⁷⁹ Br	<1,0	8,6	18,0
⁸⁵ Rb	<0,05	0,16	1,30
⁸⁸ Sr	0,7	1,7	2,9
⁹⁵ Mo	<0,1	8,5	16,2
¹¹⁴ Cd	<0,5	0,08	0,2
¹²⁰ Sn	<0,05	0,45	0,46
¹²¹ Sb	<0,05	0,10	0,52
¹²⁷ I	1,1	2,0	3,6
¹³⁸ Ba	0,23	3,2	8,9
¹⁸⁴ W	0,09	0,14	0,14
²⁰⁸ Pb	0,11	1,74	5,00

Tabella 9 – Elementi in traccia nelle acque di pioggia di alcune aree appenniniche dove sono localizzati giacimenti di acque minerali naturali (Dati da 14 campioni, dal 1996 al 2002). Inferiori ai rispettivi limiti di rivelabilità: berillio, argento, mercurio, bismuto, uranio. Cromo e ferro sono stati determinati mediante spettrometria di assorbimento atomico (GF-AAS). Concentrazioni in µg/L.

CONCLUSIONI

L'impiego della spettrometria a plasma induttivo con rivelazione in massa (ICP-MS) nelle analisi delle acque minerali è molto utile per la determinazione di elementi previsti dalla legislazione vigente per valutarne lo stato di qualità.

Le acque minerali studiate mostrano bassi livelli di concentrazione degli elementi inseriti fra le sostanze indesiderabili o contaminanti indicati nell'articolo 6 del DM 542/92 e successive modifiche: i valori delle concentrazioni non sono rivelabili ai livelli dei limiti di rivelabilità del metodo oppure sono in concentrazioni molto basse.

Le singole captazioni utilizzate per produrre le miscele finali destinate all'imbottigliamento mostrano, nella maggior parte dei casi, gli stessi profili di composizione per quanto riguarda gli elementi in traccia.

Le piogge che interessano i bacini di ricarica delle acque

minerali o quelli limitrofi della fascia appenninica toscana apportano un basso contenuto di elementi in traccia, alcuni dei quali in quantità molto bassa rispetto a quelli comunemente presenti nelle rispettive acque sotterranee (ad esempio, stronzio e bario). Ancora significativo appare il contenuto di ferro (legato almeno in parte alla sua circolazione naturale atmosferica) e di piombo, indicatore delle influenze di natura antropica anche a quote medio-alte dell'area appenninica, nonostante la sua riduzione a livello ambientale grazie alla cessazione dell'utilizzo delle benzine additivate con questo metallo. Ferro, alluminio e piombo non si ritrovano con concentrazioni dello stesso ordine nelle corrispondenti acque minerali per l'effetto barriera operato dal suolo.

I dati ricavati, eventualmente supportati da ulteriori campioni, possono costituire i valori di riferimento per elementi in traccia delle acque sotterranee delle aree a basso impatto antropico della regione Toscana. La particolare litologia degli acquiferi non determina arricchimento di elementi in traccia.

I valori riportati possono costituire un bagaglio informativo sull'attuale stato di qualità delle acque esaminate ed essere impiegati in futuro per valutare eventuali variazioni di composizione degli elementi in traccia per cause che potrebbero essere imputabili ad antropismi o a fenomeni naturali.

Ringraziamenti: per la realizzazione della cartina relativa alla localizzazione delle acque minerali naturali (Figura 1) si ringrazia il sig. Marco Guiducci - Direzione Generale delle politiche territoriali e ambientali – Servizio Geografico Regionale della Regione Toscana

BIBLIOGRAFIA

- Decreto 12 novembre 1992 n° 542 - *Regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali.* (G.U. n° 8 del 12.1.1993).
- Decreto 31 maggio 2001 - *Modificazioni al decreto 12 novembre 1992, concernente il regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali.* (G.U. n° 147 del 27.06.2001).
- 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).
- Balarm V.** – Characterization of trace elements in environmental samples by ICP-MS. At. Spectrosc. 14, 174-179, 1993.
- Bettinelli M., S. Spezia, G. Bizzarri** - Determinazione di elementi a livello di traccia e ultratraccia in campioni di acque mediante ICP-MS: confronto tra nebulizzatore pneumatico e nebulizzazione a ultrasuoni. In: Applicazioni dell'ICP-MS nel laboratorio chimico e tossicologico. - ed. Minoia C., Bettinelli M., Ronchi A., Spezia S. - Morgan Edizioni Tecniche, Milano, pag. 265-295, 2000.
- Mantelli F., A. Ronchi, A. Gatti, C. Minoia** - Impiego dell'ICP-MS nella determinazione di elementi in traccia in

acque utilizzate a scopo potabile in alcune zone del Mustang (Nepal). In: Applicazioni dell'ICP-MS nel laboratorio chimico e tossicologico.- ed. Minoia C., Bettinelli M., Ronchi A., Spezia S. - Morgan Edizioni Tecniche, Milano, pag. 205-221, 2000.

7. **Taylor HE., Garbarino JR.** - The measurement of trace metals in water resource monitoring samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim Acta*, 14: 33-43, 1991.
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. D. 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. 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.*
11. **Mantelli F., A. Ronchi, C. Minoia** – Campionamento delle piogge in aree montane *Boll. Chim. Igien.* Vol. 51, pp. 81-88, 2000: