



APAT

Agenzia per la protezione
dell'ambiente e per i servizi tecnici

Sito di Interesse Nazionale di Porto Marghera

Studio sui valori di concentrazione dell'arsenico nei suoli ad uso residenziale

Novembre 2006

Elaborato da:

Ing. Laura D'Aprile* , Dott.ssa Nicoletta Calace, Dott. Geol. Gianluca Pirani
APAT, Dipartimento Difesa del Suolo, Servizio Tecnologie del Sito e Siti Contaminati

Condiviso da:

Dott. Carlo Moretto
ARPA Veneto

Dott.ssa Loredana Musmeci, Dott.ssa Eleonora Beccaloni
ISS

* Per maggiori informazioni sul presente documento contattare laura.daprile@apat.it

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	4
2. GEOLOGIA DELL' ARSENICO	4
3. PRESENZA DI ARSENICO NATURALE NELLA REGIONE VENETO	5
4. DATI TOSSICOLOGICI	7
5. VALUTAZIONE DELL' ESPOSIZIONE E BIODISPONIBILITA'	7
6. VALUTAZIONI DI ORGANISMI INTERNAZIONALI E LIMITI DI RIFERIMENTO PROPOSTI	11
7. STUDI EFFETTUATI PER L' ENTROTERRA VENEZIANO E LA LAGUNA.....	13
7.1 L'arsenico nella laguna di Venezia	13
7.2 Studio della distribuzione delle specie di arsenico in molluschi bivalvi della laguna di Venezia	13
7.3 Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell' entroterra veneziano	14
7.4 Prove di estrazione sequenziale effettuate da VESTA	15
8. PROPOSTA DI INTEGRAZIONE DEGLI STUDI EFFETTUATI.....	17
9. POSSIBILI ALTERNATIVE DI INTERVENTO PER LE AREE RESIDENZIALI INTERNE AL SIN DI PORTO MARGHERA.....	17
10. BIBLIOGRAFIA	18

1. INTRODUZIONE

Il presente studio è stato eseguito su richiesta della Conferenza di Servizi per il Sito di Interesse Nazionale di Porto Marghera del 20 ottobre 2006 e prende le mosse dalla richiesta di parere inviata ad APAT, ARPAV ed ISS circa l'applicabilità dei valori di fondo naturale per arsenico e stagno definiti da ARPAV al caso dell'area residenziale del Villaggio San Marco (Nota Prot. MATTM 19548/QdV/DI/VII/VIII del 4 ottobre 2006).

Nella risposta a tale nota APAT con lettera del 9 ottobre 2006 (Prot. APAT 27939) osservava come i valori di riferimento per arsenico e Stagno che risultino accettabili in termini di rischio sanitario-ambientale per la zona residenziale del Villaggio San Marco possono essere proposti solo a seguito delle risultanze di un apposito studio che tenga conto dell'origine dei suoli ad oggi presenti nell'area, delle loro caratteristiche geologiche e della forma mineralogica dei metalli in esso presenti.

Il presente documento riporta le informazioni bibliografiche raccolte circa le caratteristiche geologiche e mineralogiche dei suoli presenti nell'area oggetto di studio, le caratteristiche tossicologiche dell'arsenico e dei suoi composti. Inoltre sulla base delle informazioni disponibili viene proposta una metodologia di indagine per stabilire quali sono i livelli di concentrazione dell'arsenico nei suoli compatibili con l'attuale uso residenziale delle aree e vengono suggerite possibili alternative di intervento.

2. GEOLOGIA DELL'ARSENICO

L'arsenico può essere principalmente trovato nella crosta terrestre in quantità anche indipendenti dalla composizione delle rocce madri, in virtù del fatto che è un componente estremamente difficile da convertire in prodotti solubili in acqua o volatili. Nelle acque è un componente abbastanza mobile e tranne che nei giacimenti minerali, è improbabile che grandi concentrazioni compaiano su un luogo specifico, di conseguenza può essere rinvenuto in aree distanti dalla sorgente naturale qualunque essa sia.

L'arsenico non è estratto come tale perché è ricavato come sottoprodotto della raffinazione dei minerali di altri metalli, come rame e piombo possiede circa 250 specie mineralogiche e in quelle più importanti e diffuse si presenta combinato allo zolfo in diversi minerali (vedi tabella).

PRINCIPALI MINERALI DELL'ARSENICO			
<i>nome minerale</i>	<i>formula</i>	<i>nome minerale</i>	<i>formula</i>
arsenopirite	AsFeS	tennantite	Cu ₃ AsS ₃
realgar	As ₄ S ₄	proustite	Ag ₃ AsS ₃
orpimento	As ₂ S ₃	nickelina	NiAs
enargite	Cu ₃ AsS ₄	skutteridite	(Co,Fe,Ni)As ₂₋₃
cobaltite	CoAsS	glaucodoto	(Co,Fe)AsS

Si riscontra la presenza di arsenico sia nelle rocce vulcaniche, metamorfiche e in quelle sedimentarie.

Molte formazioni contenenti arsenico sono quelle caratterizzate da un estensiva **mineralizzazione idrotermale**, la quale rappresenta la fase terminale di un'eruzione vulcanica, in cui la temperatura del bacino magmatico ormai cristallizzato, scende sotto i 400 °C e il vapore d'acqua passa allo stato liquido. L'acqua che ha in soluzione molti elementi minerali, li deposita nelle fessure e nelle fratture formando i "filoni" ove minerali, (anche preziosi), impregnano le rocce o sostituiscono in parte i minerali presenti dando origine ad associazioni mineralogiche tipiche in cui cristallizzano molti solfuri tra cui l'Arsenopirite (AsFeS), sfalerite (ZnS), pirite (FeS₂), galena (PbS), antimonite (stibnite, Sb₂S₃) e cinabro (HgS) associate ad altri minerali come fluorite (CaF₂), siderite (FeCO₃), baritina (BaSO₄), quarzo (SiO₂).

Nelle fasi finali dell'orogenesi, masse magmatiche piccole e grandi, provenienti dal mantello, si intrudono all'interno della catena già formata, squarciando le falde di ricoprimento le quali vengono trascinate a varie profondità, dove subiscono complesse trasformazioni mineralogiche e strutturali, per effetto dell'aumento di temperatura e pressione. Tale fenomeno conosciuto come **metamorfismo di contatto** avviene a basse pressioni e temperature, è connesso ai vari ambienti di formazione, e i giacimenti minerali più interessanti risultano distribuiti proprio all'interno di particolari tipi di rocce caratterizzate da particolari assetti geostutturali. Le mineralizzazioni interessano le rocce dolomitiche, il marmo, gli gneiss e i filoni quarziferi a cui sono associati vari minerali tra cui la galena, la cerussite, la wulfenite, minerali di manganese e vari minerali di arsenico tra cui l'arsenopirite, l'arsenolite, il realgar, l'orpimento ed altri arseniati idrati di ferro rari. Precipitazione di solfuri associate ad arsenico ed altri metalli sono caratteristici anche delle rocce sedimentarie e rappresentano dei marker caratteristici di un ambiente deposizionale anossico, in scarsa presenza o totale mancanza di ossigeno, dove in associazione ai solfuri possono essere presenti diatomiti, marne fetide e scisti bituminosi. La risalita in superficie di acque che lisciviano queste formazioni danno origine a numerose **sorgenti idrotermali**, le quali rivestono anche interessi economici e scientifici, infatti in alcune località sono utilizzate per le loro proprietà curative.

3. PRESENZA DI ARSENICO NATURALE NELLA REGIONE VENETO

In Veneto l'arsenico naturale è presente in gran parte del territorio, la sua disponibilità nell'ambiente è riconducibile principalmente ai processi di alterazione naturale delle rocce madri, ubicate nelle aree collinari e montane, poste nel settore più settentrionale della regione. Nel bellunese è stata riscontrata la presenza di arsenico nei giacimenti di piombo, ferro e zinco di origine idrotermale, i quali in passato erano stati sottoposti a sfruttamento minerario; altre rocce madri contenenti arsenico sono i plutoni metamorfici, i quali affiorano in alcune aree delle prealpi venete. Inoltre in Trentino si segnala la presenza di due delle più importanti masse intrusive alpine, il plutone di Val Màsino-Bregaglia e il plutone dell'Adamello e di numerose aree caratterizzate da mineralizzazioni a solfuri, le quali sono attraversate da alcuni corsi d'acqua della regione, e potrebbero rappresentare fonti di apporto naturale dell'elemento. Attraverso l'erosione e la degradazione dei suoli e dei minerali contenenti arsenico, avviene una prima diffusione dell'elemento nelle fasce pedemontane della regione, caratterizzate dalla presenza di acquiferi indifferenziati dalle elevate caratteristiche di permeabilità, che al di sotto della linea delle risorgive alimentano una serie di falde in pressione. A seguito del trasporto meccanico operato dai principali corsi d'acqua, Piave, Brenta e Adige, avviene il trasferimento della sostanza nella matrice acque e nei sedimenti da monte verso valle. Le situazioni di inquinamento più critiche oltre a quella riscontrata nella Laguna Veneta, sono state evidenziate lungo le piane alluvionali dei corsi d'acqua menzionati, ove sono stati riscontrati elevati tenori di arsenico, unitamente ad elevate concentrazioni di ferro, ammoniaca, manganese. Un'altra fonte di distribuzione dell'elemento in regione è tipica di aree caratterizzate da fenomeni idrotermali, in cui il sovrasfruttamento degli acquiferi profondi induce la risalita di acque salate attualmente confinate in profondità all'interno di

sedimenti marini e la rimobilizzazione di alcuni elementi, tra i quali l'arsenico. Le fonti naturali di arsenico e le sue principali linee di distribuzione sono rappresentate in Figura 1.

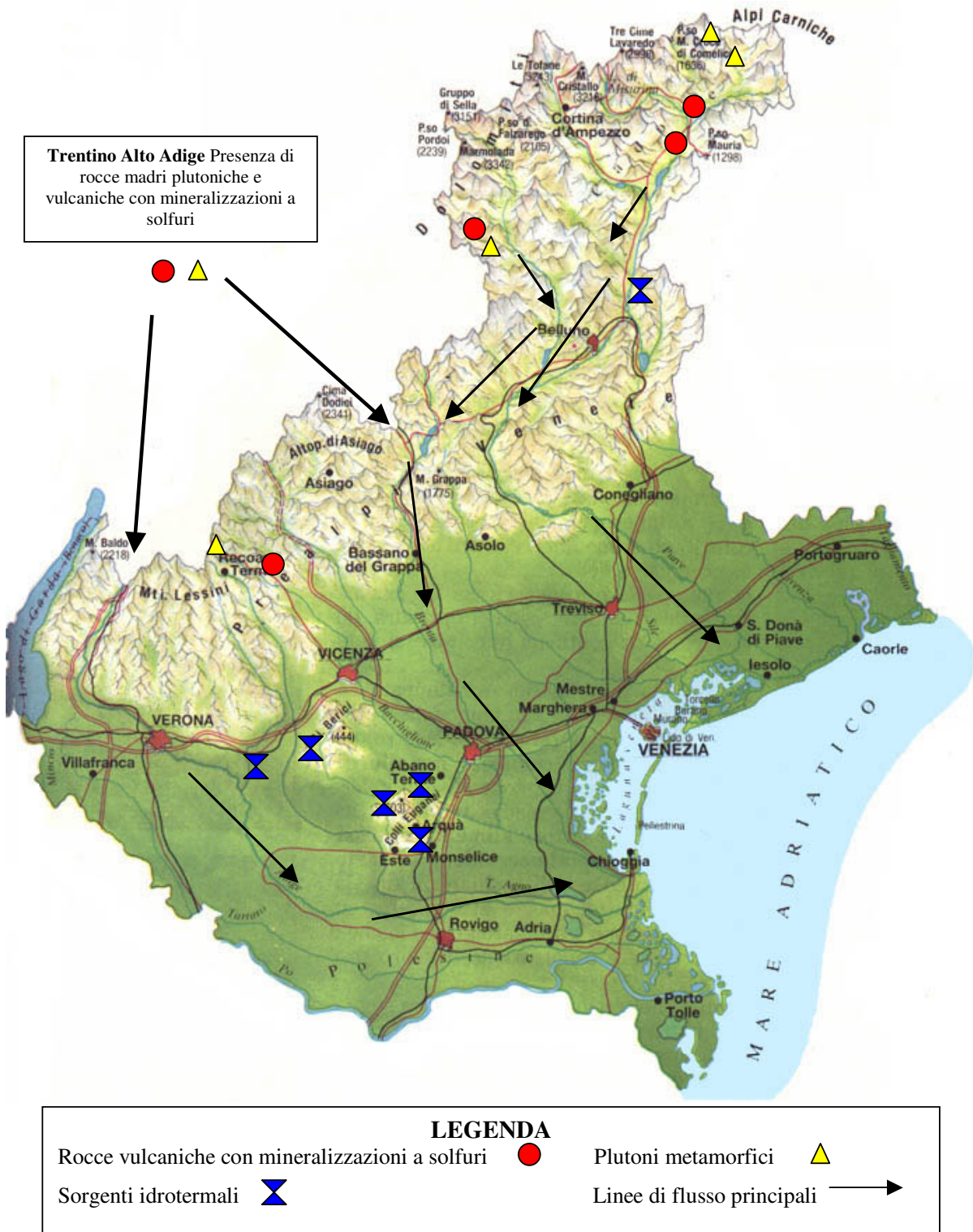


Figura 1: Fonti naturali di arsenico e principali linee di distribuzione in Veneto

4. DATI TOSSICOLOGICI

Sia gli studi eseguiti sull'uomo che quelli eseguiti sugli animali dimostrano che il tasso di assorbimento per assunzione orale di composti inorganici dell'arsenico può arrivare al 95%. L'assorbimento gastrointestinale dei sali insolubili dell'arsenico (ad es: triselenide, arseniato di Piombo) è più basso (circa 25%). Studi effettuati sull'assorbimento per via orale dell'arsenico contenuto in polveri, suoli contaminati e residui minerali mostrano una percentuale di assorbimento gastrointestinale del 10% al massimo. L'assorbimento di composti inorganici dell'arsenico attraverso l'inalazione di fumo di sigaretta, polveri e fumi è stato stimato tra il 75% e il 90% nell'uomo. Anche la velocità di assorbimento è maggiore per le forme più solubili. Sono disponibili i risultati di studi effettuati sull'uomo e sulle scimmie dai quali è possibile concludere che l'assorbimento dermico dell'arsenico contenuto in suoli contaminati è inferiore all'1%.

La distribuzione dell'arsenico nell'organismo umano non dipende dal percorso di esposizione. L'arsenico può essere riscontrato in tutti i tessuti del corpo.

Le forme inorganiche dell'arsenico, una volta entrate nell'organismo, vengono trasformate, attraverso reazioni di ossidazione e riduzione, in forme trivalenti o pentavalenti che vengono escrete attraverso le urine. Un simile processo di detossificazione avviene nel fegato dove l'arsenico trivalente viene trasformato in acido monometilarsonico (MMA) e acido dimetilarsinico (DMA). L'MMA viene per la maggior parte escreto per via urinaria. L'arsenico assunto per via orale ha una vita media nell'organismo umano di 40-60 ore.

L'arsenico si accumula nei tessuti ricchi di cheratina quali i capelli e le unghie che possono essere utilizzati come indicatori di un'esposizione cronica. Al contrario, dal momento che l'arsenico viene rapidamente eliminato, i livelli di concentrazione nel sangue non costituiscono un buon indicatore.

L'avvelenamento da arsenico può portare alla morte in 30-60 minuti. I livelli di dose letale più bassi riportati sono di circa 1 mg/kg di triossido di As. Gli effetti più ricorrenti di un avvelenamento da As sono riconducibili a sindromi gastrointestinali (vomito, emorragie intestinali, diarrea) seguiti dal danneggiamento degli organi interni.

Dai dati disponibili in letteratura si può concludere che i composti inorganici dell'arsenico sono inattivi o poco attivi. Tuttavia possono produrre effetti cromosomici nei sistemi in vivo e in vitro, possono quindi avere proprietà clastogeniche. Inoltre i composti dell'As possono danneggiare il DNA. Pertanto i limiti di esposizione per l'arsenico devono essere derivati dal NOAEL.

I composti trivalenti dell'arsenico inorganico risultano potenzialmente cancerogeni per inalazione, aumentando il rischio di cancro del polmone. L'IARC e l'EPA hanno pertanto considerato l'arsenico cancerogeno di gruppo 1 e classe A rispettivamente.

Alcuni studi epidemiologici mostrano che l'esposizione per via orale all'As aumenta il rischio di cancro della pelle e degli organi interni. Si rileva comunque un generale consenso sull'azione cancerogena dei composti inorganici dell'arsenico.

5. VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE E BIODISPONIBILITA'

L'esposizione umana a bassi livelli di arsenico avviene attraverso l'acqua, l'aria, il cibo e il suolo (Valberg et al., 1997, ATSDR 1993). I percorsi di esposizione ambientale all'arsenico e gli organi target sono rappresentati in Figura 2 (da Vahter, 1994).

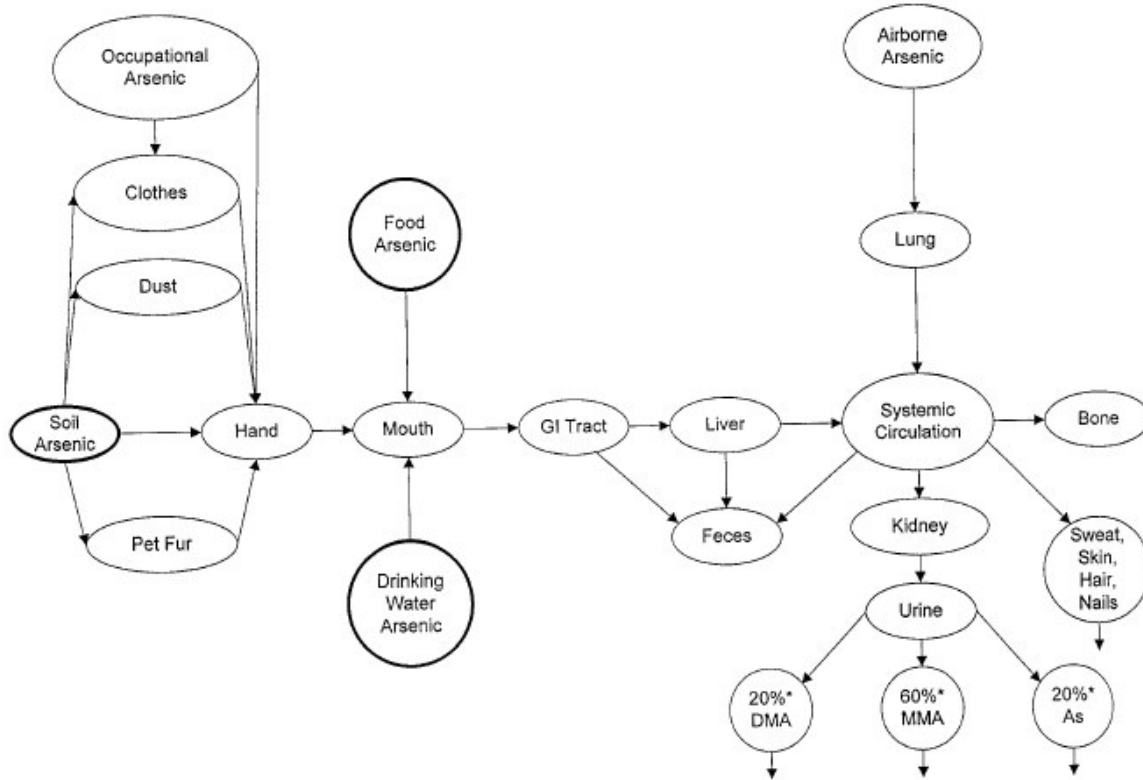


Figura 2: Esposizione ambientale all'arsenico

L'EPA stima che per la popolazione degli Stati Uniti una quantità approssimativa di 18 µg di As inorganico viene ingerito con il cibo. Dati di letteratura riportano come circa il 70% dell'As assunto accidentalmente su base giornaliera sia associabile alla dieta individuale, mentre solo una quantità inferiore all' 1% provenga dall'ingestione di suolo (Valberg et al., 1997). Occorre comunque rilevare che l'esposizione dei bambini attraverso l'ingestione di suolo contaminato da arsenico può assumere importanza rilevante nelle aree ad uso residenziale.

Gli studi di tossicità effettuati per l'arsenico, sono basati sull'esposizione a composti dell'arsenico presenti in matrici diverse dal suolo, quali acque potabili e aria indoor in luoghi di lavoro. Gli studi effettuati su individui esposti all'arsenico presente nel suolo, non hanno dato alcuna indicazione di tossicità (Binder et al., 1987; Wong et al., 1992).

Pertanto i valori di RfD e SF disponibili in letteratura per l'As, essendo stati ricavati da dati di esposizione all'As presente nelle acque potabili, potrebbero non essere rappresentativi di una situazione di esposizione a un suolo contaminato da As (vedi Figura 3).

Soil arsenic	Water arsenic
Usually small component of overall arsenic intake	Can account for about 25% of dietary arsenic body burden
Low bioavailability to intravenous compartment	High bioavailability to intravenous compartment
Target organ bioavailability may be zero	Moderate target organ bioavailability
Poor correlation between soil-arsenic concentrations and urinary-arsenic concentrations	Good correlation between water-arsenic concentrations and urinary-arsenic concentrations
No soil-specific toxicity factors have been developed	RfD = 0.3 µg/kg-day (USEPA, 1997) CSF = 1.5 per mg/kg-day (USEPA, 1997)

Figura 3: Caratteristiche dell'arsenico contenuto nei suoli e dell'arsenico solubile

La biodisponibilità dell'arsenico nel suolo dipende da due fattori principali:

- solubilizzazione nei fluidi gastrointestinali;
- assorbimento attraverso l'epitelio gastrointestinale nel sangue.

D'altra parte nel suolo il metallo può essere prontamente biodisponibile, se presente in forma disciolta ovvero solubile nell'acqua interstiziale, oppure potenzialmente biodisponibile in funzione della forma chimica in cui si trova; ad esempio, la dissoluzione dell'As adsorbito al suolo può essere influenzata da variazioni di pH, di potenziale redox oppure dalla diversa dimensione delle particelle di suolo coinvolte nell'assorbimento. La quantità di frazione biodisponibile presente nel suolo è quindi influenzata dalle caratteristiche chimico-fisiche e dalla granulometria del suolo oltre che dalla natura chimica dell'elemento. L'assorbimento gastrointestinale può a sua volta dipendere dalle caratteristiche di speciazione dell'As, dalle modalità di ingestione del suolo contaminato e da caratteristiche fisiche dell'individuo bersaglio, quale, ad esempio, il pH del tratto gastrointestinale e il tempo di transito gastrointestinale. Ad esempio, la solubilità dei minerali di As nel tratto gastrointestinale è variabile dal momento che le condizioni di pH variano da basso pH nello stomaco, a pH più elevato nell'intestino. Di conseguenza, i composti dell'As ad elevata solubilità (ad es. arsenite (AsO_2^-), arsenato (AsO_4^{3-})) sono più biodisponibili dei composti scarsamente solubili come il triossido di arsenico. L'assunzione di As disciolto attraverso il tratto gastrointestinale è influenzato dal tempo di transito, dallo stato nutrizionale. Studi sperimentali su animali di laboratorio, mostrano che l'assorbimento dell'As si attesta intorno al 40-90% della quantità assunta e che l'As legato al suolo non è così biodisponibile come quello in soluzione. In merito a tali dati occorre tuttavia osservare che non sono stati presentati test di significatività statistica degli stessi.

La biodisponibilità di un contaminante viene generalmente stimata attraverso l'esecuzione di prove *in vivo*. Roberts et al. (2002) riportano i risultati di uno studio nel quale suoli contaminati da arsenico di diversa origine (stazioni elettriche, industrie per il trattamento del legno, industrie di pesticidi, discariche) sono stati somministrati per via orale a 5 esemplari di scimmie del genere *Cebus apella*. La biodisponibilità relativa dell'arsenico è stata valutata sulla base dell'escrezione per via urinaria. Sono state osservate consistenti differenze nei valori percentuali di biodisponibili per i diversi campioni di suolo contaminato con valori compresi nel range da $10.7 \pm 4.9\%$ (media \pm deviazione standard) fino a $24.7 \pm 3.2\%$ (media \pm deviazione standard). Tali dati evidenziano una limitata biodisponibilità dell'arsenico assunto per via orale e portano a sottolineare l'importanza di valutazioni quantitative della biodisponibilità dell'arsenico nei suoli, finalizzate ad una corretta applicazione dell'analisi di rischio sanitario-ambientale.

Alcuni autori (Rodriguez et al., 2003) hanno comparato i risultati derivanti da test di estrazione sequenziale a quelli di prove *in vivo* eseguite su suini (*Sus scrofa*). Sono state studiate 15 tipologie di suolo contaminato da arsenico con concentrazione variabile tra 233 e 17500 mg/kg.

Le soluzioni estraenti sono state selezionate in modo da portare in soluzione l'arsenico adsorbito superficialmente e/o facilmente solubile (acqua, soluzione di acetato di sodio 1M, 0.1 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/0.1\text{M NaH}_2\text{PO}_4$) e l'arsenico legato agli ossidi di Fe e Mn (cloridrato di idrossilammina, ossalato di ammonio). Dall'analisi delle varie soluzioni estraenti, gli autori hanno evidenziato un'ottima correlazione tra i risultati dei test *in vivo* per la determinazione della frazione biodisponibile e la frazione di arsenico estratta con cloridrato di idrossilammina. In effetti la quantità di arsenico disciolta nello stomaco dei suini assume valori intermedi tra quella estratta in fosfato o acetato (adsorbita superficialmente) e quella estratta in cloridrato di idrossilammina o ossalato di ammonio, ovvero corrispondente alla somma della frazione adsorbita superficialmente e quella legata agli ossidi di Fe e Mn. Pertanto l'utilizzo di un metodo di estrazione basato sulla dissoluzione della frazione di contaminante legata agli ossidi può fornire una stima conservativa della quantità di arsenico biodisponibile.

Allo scopo quindi, di accertare in modo più corretto, dal punto di vista scientifico, il rischio sanitario-ambientale associato alla presenza di arsenico nel suolo, si ritiene necessario eseguire

ulteriori indagini di carattere geochimico e mineralogico volte all'individuazione delle specie chimiche dell'As presenti nel suolo in esame e alla solubilità delle stesse.

L'estrazione sequenziale dell'arsenico presente in un suolo (Wenzel et al., 2001, Cave et al. 2001) costituisce quindi uno strumento utile per valutare, in modo indiretto, la biodisponibilità dell'As in un suolo ed utilizzare i dati ottenuti nell'implementazione dell'analisi di rischio sito-specifica.

Per completezza di informazione si riporta di seguito anche l'approccio descritto in Wenzel et al. (2001).

A partire da un campione di suolo, preparato in conformità a quanto stabilito dal DM 471/99 (frazione < 2 mm), misurare i seguenti parametri:

- pH
- frazione di carbonio organico
- As, Fe, Al, Ca, Mg, Mn e altri inorganici caratteristici;

Porre 1 g di suolo in una provetta per centrifuga da 50 ml ed estrarre, per step successivi, mediante l'introduzione nella provetta di 25 ml di reagente e successiva centrifugazione per 15 minuti. Lo schema dei reagenti da utilizzare è riportato in Figura 2. Le prove dovranno essere eseguite almeno in doppio.

La soluzione estratta dovrà essere analizzata dopo filtrazione con membrana da 0.45 µm.

Final sequential extraction procedure for As

Fraction	Extractant	Extraction conditions	SSR ^a	Wash step
1	(NH ₄) ₂ SO ₄ (0.05 M) ^b	4h shaking, 20°C	1:25	
2	(NH ₄)H ₂ PO ₄ (0.05 M) ^b	16 h shaking, 20°C	1:25	
3	NH ₄ -oxalate buffer (0.2 M); pH 3.25 ^c	4h shaking in the dark, 20°C	1:25	NH ₄ -oxalate (0.2 M); pH 3.25 SSR 1:12.5; 10 min shaking in the dark
4	NH ₄ -oxalate buffer (0.2 M); + ascorbic acid (0.1 M) ^c pH 3.25	30 min in a water basin at 96 ± 3°C in the light	1:25	NH ₄ -oxalate (0.2 M); pH 3.25 SSR 1:12.5; 10 min shaking in the dark
5	HNO ₃ /H ₂ O ₂	Microwave digestion	1:50 ^d	

^a SSR: soil solution ratio.

^b Modified according to Saeki and Matsumoto [21].

^c Zeien and Brittmmer [5].

^d After the digestion.

Figura 4: Schema dei reagenti da utilizzare (da Wenzel et al. 2001)

Le frazioni individuate possono, con un buon grado di approssimazione, rappresentare la quantità di As del suolo immediatamente biodisponibile (frazione 1) e le frazioni potenzialmente biodisponibili (frazioni 2-3).

A partire dai risultati ottenuti da test di estrazione sequenziale, potrebbe essere quindi possibile ricavare, mediante una semplice proporzione, un valore indicativo della biodisponibilità dell'arsenico nel sito in esame. Tale valore potrà essere utilizzato come input nell'analisi di rischio sanitario-ambientale per il parametro "biodisponibilità" (espressa generalmente come valore da 0 a 1, oppure come percentuale). Nel presente documento si propone di utilizzare l'approccio di Rodriguez et al. (2003), ovvero l'utilizzo del cloridrato di idrossilammina come estraente a pH acido, oppure quello di Wenzel et al. (2001) fino allo step 3 (ossalato di ammonio a pH 3.25).

Occorre evidenziare che tale approccio sperimentale ha come obiettivo la determinazione di un valore indicativo di biodisponibilità nel caso di esposizione diretta (ingestione, contatto dermico) all'arsenico presente nel suolo anche come "fondo naturale".

6. VALUTAZIONI DI ORGANISMI INTERNAZIONALI E LIMITI DI RIFERIMENTO PROPOSTI

L'US EPA indica in $0.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo/giorno il valore da assumere per la Reference Dose orale. Tale valore è basato su un NOAEL di $0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo/giorno con un fattore di incertezza pari a 3 per tenere conto delle variazioni specifiche nell'uomo. Il valore di NOAEL è stato derivato da dati epidemiologici relativi all'ingestione di acque potabili contaminate da composti inorganici dell'As (IRIS, 1993). Lo Slope Factor orale indicato dall'US EPA è $1.5 [\text{mg}/\text{kg}/\text{giorno}]^{-1}$. Il valore di Unit Risk inalatorio proposto dall'IRIS è di 0.0043 (IRIS, 1998).

L'ATDSR ha proposto un MRL (Minimum Risk Level) di $0.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo/giorno per l'assunzione cronica per via orale. Il valore è basato su un NOAEL di $0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo/giorno derivato da una curva dose-risposta di lesioni della pelle ricavata da due studi di esposizione ad elevati livelli di As in acque di pozzo a Taiwan, con l'utilizzo di un fattore di incertezza pari a 3.

Il WHO indica in $10 \mu\text{g}/\text{L}$ il valore di qualità da assumere per le acque potabili. Questo valore è basato su un valore di PMTWI (Provisional Maximum Tolerable Weekly Intake) di $15 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo/settimana proposto da Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Il valore incrementale di rischio cancerogeno per la pelle stimato sulla base del valore proposto dal WHO è di 6×10^{-4} (WHO, 1996).

Hassauer et al. (1993) hanno suggerito nel 1993 all'UBA l'assunzione un valore orientativo di $0.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo/giorno per l'esposizione a lungo termine ai composti dell'As, basata sugli effetti sulla pelle per l'uomo. Questo valore è basato su un NOAEL di $0.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo/giorno, senza l'applicazione di fattori di incertezza e con un fattore di assorbimento del 100%. Il valore di rischio cancerogeno incrementale associato al valore proposto varia tra 0.7×10^{-3} a 1.4×10^{-3} . Nella proposta è stato inserito anche un valore orientativo per inalazione di $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ corrispondente a un rischio cancerogeno incrementale di $10^{-3} - 10^{-4}$.

I risultati di alcuni studi condotti da Vermeire et al. (1991) sulla popolazione olandese portano a concludere che l'assunzione giornaliera di arsenico dal cibo e dall'acqua potabile è di circa $50 \mu\text{g}/\text{giorno}$. Tale valore corrisponde a circa $0.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo/giorno.

Studi eseguiti in UK, USA, Canada e Australia indicano in $50-75 \mu\text{g}/\text{giorno}$ la quantità di arsenico assunta giornalmente attraverso cibo e acqua da un uomo adulto. I dati relativi al Giappone indicano un valore più elevato pari a circa $180 \mu\text{g}/\text{giorno}$, attribuibile al maggior consumo di pesce, cibo che risulta avere la maggior capacità di bioaccumulo dell'arsenico (IPCS, 1999). L'esposizione per via inalatoria, attraverso il fumo delle sigarette, varia da 1 a $6 \mu\text{g}/\text{giorno}$ ed è quindi trascurabile in confronto all'esposizione attraverso la dieta. In Olanda il RIVM ha proposto per l'arsenico inorganico un valore di TDI (Tolerable Daily Intake) pari a $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo/giorno mentre per il TCA (Tolerable Concentration in Air) è stato proposto il valore di $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La quantità di arsenico da composti inorganici assunta giornalmente in Olanda attraverso la dieta è di circa $0.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo/giorno. I dati disponibili indicano che la percentuale di assorbimento gastrointestinale dell'arsenico inorganico presente nel suolo non supera il 10%.

In riferimento ai limiti proposti a livello internazionale, particolarmente interessante è uno studio condotto dalla AEHS (Association for the Environmental Health of Soils, 1998) per i vari stati USA per i quali sono stati riportati i valori di background naturale misurati per l'arsenico nei suoli, i livelli di intervento utilizzati e gli obiettivi di bonifica applicati.

Alcuni risultati del suddetto studio, riferiti all'uso residenziale, sono sintetizzati nella Tabella seguente.

Occorre sottolineare che, nella maggior parte dei casi gli obiettivi di bonifica sono definiti su base sito-specifica, in particolare per l'uso residenziale del suolo, mediante l'applicazione dell'analisi di rischio. Nell'applicazione degli standard per il calcolo degli obiettivi di bonifica sito-specifici la

maggior parte degli Stati adottano un valore di rischio cancerogeno incrementale tollerabile per l'arsenico pari a 10^{-6} , mentre per il rischio derivante dalla presenza di più sostanze cancerogene è applicato il valore 10^{-5} (AEHS, 1998).

Stato	Background	Livello di Intervento (Usò Residenziale)	Obiettivo di bonifica (Usò Residenziale)
AK	17.3 mg/kg	0.1 mg/kg (migrazione acque di falda)	0.1 mg/kg (protezione delle acque sotterranee) 4-8 mg/kg (ingestione)
AL	0.1-10 mg/kg	Non disponibile	Non disponibile
AZ	1.4-97 mg/kg	Non disponibile	10 mg/kg
AR	1.1 –16.7 ppm	0.38 (effetti cancerogeni)	Non disponibile
CA	5-40 ppm (Baia di S.Francisco) 5-20 ppm (California meridionale) migliaia ppm (regione miniere d'oro)	Non disponibile	Non disponibile
CO	4-40 ppm	0.4 ppm (rischio cancerogeno)	40-250 ppm
CT	Fino a 10 ppm	Non disponibile	10 ppm
DE	0.4 mg/kg	Non disponibile	Non disponibile
FL	0-3 mg/kg	0.8 ppm (rischio cancerogeno)	0.8 mg/kg
HI	0.93 – 5 mg/kg	22 mg/kg (effetti non cancerogeni)	Non disponibile
IL	0.35-24.0 mg/kg	0.4 ppm (rischio cancerogeno)	0.4 ppm
IA	5-10 mg/kg	Non disponibile	Non disponibile
KS	n.d - <100 mg/kg	Background o 11 mg/kg	11 mg/kg
KY	0.1-10 mg/kg	0.14 mg/kg (basato su analisi di rischio)	0.14 mg/kg
ME	1-28 mg/kg	Non disponibile	10 mg/kg
MD	Non disponibile	0.43 mg/kg (USEPA Region III)	Non disponibile
MI	0.1-11.0 mg/kg	6,600 ppb (rischio per ingestione)	Non disponibile
MS	0-26 ppm (media 4-10 ppm)	Non disponibile	Non disponibile
MO	Non disponibile	11 ppm	11 ppm
MT	n.d. – 100 ppm	250 ppm (rischio cancerogeno, EPA)	Non disponibile
NH	0 – 12 mg/kg	Non disponibile	12 ppm
NM	0.015 – 17.00 mg/kg	Non disponibile	Non disponibile
NJ	0.02 – 350 ppm	20 ppm (95° percentile dei valori di background)	20 ppm
NY	3 – 12 ppm	Non disponibile	7.5 ppm
ND	<0.1 – 34 mg/kg	Non disponibile	Non disponibile
OH	n.d. – 30 ppm	4.0 mg/kg (basato su analisi di rischio)	Non disponibile
OK	0 – 32 mg/kg	0.4 mg/kg (USEPA SSL)	Non disponibile
OR	1 – 10 ppm	0.4 mg/kg (basato su analisi di rischio)	Sito specifico
SC	2 – 11 mg/kg	0.43 mg/kg (USEPA Region III)	Non disponibile
TN	0.1 – 120 ppm	Non disponibile	16 ppm
TX	1 – 18 ppm	20 ppm (normativa a tutela della salute)	20 ppm
VA	Sito-specifico	Non disponibile	Non disponibile
WA	0.5 – 28.6 mg/kg	Non disponibile	20 ppm
WY	Non disponibile	Non disponibile	Non disponibile

Tabella 1: Risultati dello studio AEHS per vari stati USA (1998)

La normativa sui siti contaminati vigente in Italia fissa in 20 mg/kg il valore limite per l'arsenico nei suoli ad uso residenziale.

I valori di concentrazione di riferimento per l'arsenico calcolati mediante l'applicazione dell'analisi di rischio per un generico sito ad uso residenziale (CSRg) riportati nell'Appendice Q del manuale "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi di rischio ai siti contaminati", revisione 1 (Agosto 2006), in relazione ad un'esposizione diretta (ingestione e contatto dermico) ad un suolo superficiale contaminato sono:

- contatto dermico con suolo superficiale: 1,07E-02 mg/kg
- ingestione di suolo superficiale contaminato: 4,26E-01 mg/kg

7. STUDI EFFETTUATI PER L'ENTROTERRA VENEZIANO E LA LAGUNA

7.1 L'arsenico nella laguna di Venezia

Degetto et al., nel lavoro dal titolo "L'arsenico nella Laguna di Venezia" del 2000-2001, riportano come sussista una continuità tra la concentrazione di arsenico riscontrata nei sedimenti e quella riscontrata nei terreni circumlagunari. Da campioni raccolti in modo casuale in vari settori circumlagunari, si riscontra una concentrazione media di arsenico variabile tra 7,8 mg/kg a 29,6 mg/kg riscontrata in un settore limitrofo all'area di interesse della presente relazione. La massima concentrazione misurata durante la campagna di indagine è di 50,7 mg/kg (Degetto et al.) L'analisi delle correlazioni tra l'arsenico e gli altri elementi chimici, mostra come tale contaminante sia correlato unicamente con gli elementi della matrice minerale mentre per lo Zn si osserva anche un'importante correlazione con il Pb, microinquinante ambientale di origine antropica. Le anomalie osservate per l'arsenico nell'area di studio possono quindi essere dovute alle caratteristiche geochimiche dell'area investigata piuttosto che ad interventi antropici. La stessa conclusione può essere tratta in merito alla presenza di arsenico nei sedimenti.

Le analisi effettuate sui mitili (*Mytilus Galloprovincialis*) dal 1978 al 1998 evidenziano un netto aumento nella concentrazione media di arsenico nei mitili (da circa 0,6 ppm a 3 ppm). Tale incremento corrisponde ad un aumento della concentrazione di arsenico nella fase acquosa, correlabile all'aumento degli apporti provenienti dal bacino scolante.

Pertanto dall'analisi dei dati contenuti in Degetto et al., possono essere tratte le seguenti considerazioni:

- valori di arsenico compresi tra 7,8 e 30 mg/kg possono essere riconducibili a valori tipici dell'area della laguna di Venezia, associabili alle caratteristiche geochimiche dei terreni e dei sedimenti;
- l'aumento delle concentrazioni di arsenico nei mitili potrebbe essere indicativo di un preoccupante fenomeno di aumento di biodisponibilità dell'elemento.

7.2 Studio della distribuzione delle specie di arsenico in molluschi bivalvi della laguna di Venezia

Argese et al., hanno presentato nel 2002 i risultati di uno studio sulla distribuzione delle specie di arsenico nei molluschi bivalvi della laguna di Venezia. Il lavoro rientra nell'ambito di uno studio riguardante la caratterizzazione dell'inquinamento da As nella laguna di Venezia, in relazione ai processi metabolici che hanno luogo nella laguna stessa. Gli effetti tossicologici ed il comportamento ambientale dell'arsenico sono strettamente connessi con la forma chimica in cui questo elemento si presenta. Le specie inorganiche sono più tossiche delle forme metilate semplici, mentre i composti più complessi, come arsenobetaina, arsenocolina, ione tetrametilarsonio e arsenoribosidi sono invece considerati non tossici per gli organismi viventi.

Nell'ambiente marino l'arsenico si presenta in forme diverse a seconda del comparto ambientale considerato; il ciclo di questo elemento risulta piuttosto complesso e molti aspetti relativi ai processi

di accumulo e biotrasformazione non sono ancora del tutto noti. I risultati presentati in questo lavoro riguardano lo sviluppo di una procedura di speciazione dell'arsenico in matrici biologiche e la sua applicazione a campioni di molluschi bivalvi (*Mytilus galloprovincialis*) raccolti nella laguna di Venezia. L'approccio analitico utilizzato è stato l'accoppiamento HPLC-ICP-MS. Le concentrazioni totali e quelle delle singole specie di As sono state misurate sia nei mitili interi che nelle ghiandole digestive, al fine di evidenziare eventuali processi di accumulo preferenziali in quest'organo. In generale, nei campioni di mitili si sono riscontrate quantità molto basse di As inorganico o addirittura tracce. La quasi totalità delle specie rilevate sembrano essere composti organici di As, con prevalenza di arsenobetaina e di una specie non identificata, che si ipotizza essere un arsenoriboside. Si è inoltre osservato un maggiore accumulo di As nelle ghiandole digestive.

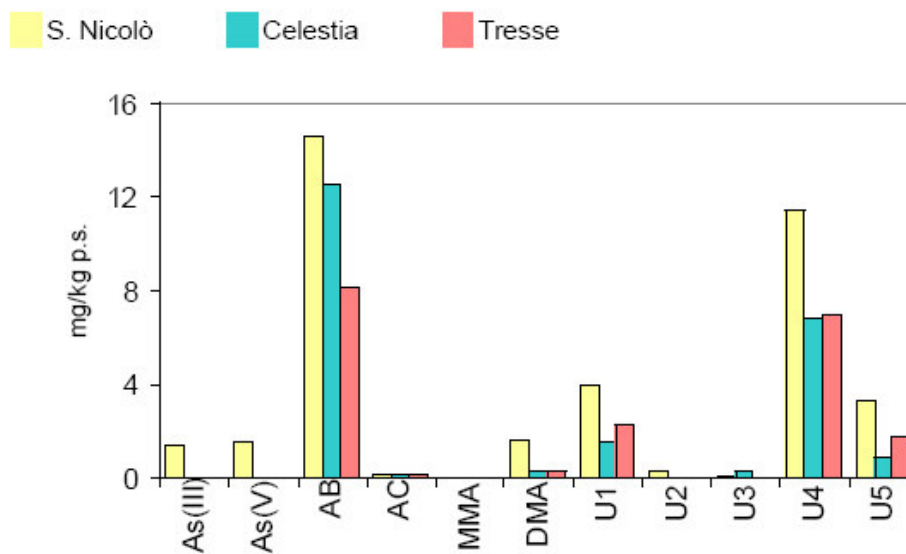


Figura 5: Distribuzione di arsenico nei campioni prelevati presso S. Nicolò, Celestia e Tresse nel 2002 (da Argese et al., 2002)

7.3 Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra veneziano

Il lavoro "Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra veneziano" è stato realizzato da ARPAV, Provincia di Venezia e Comune di Venezia nel 2003. L'opportunità di intraprendere un progetto di ricerca mirato alla definizione dei valori di fondo naturale, per l'area del entroterra veneziano, si è concretizzata a partire da alcune evidenze sperimentali. In particolare per l'arsenico si riportano:

- Giandon et al. (2000) hanno evidenziato che il 42% dei suoli del Bacino scolante della Laguna di Venezia (pianure originate dalle alluvioni del Brenta) presentano livelli di As superiori a 20 mg/kg (limite D.M. 471/99). In particolare quest'area se confrontata con l'area del Bacino Vela (alluvioni del Piave) presenta concentrazioni medie significativamente più alte (21.5 ± 11.4 mg/Kg a fronte di 8.2 ± 7.1 mg/Kg)
- Nella bonifica per asporto dell'area delle Corti Femminili (Mestre) analisi di fondo scavo, eseguite da ARPAV su livelli impermeabili in posto non contaminati, hanno riscontrato diversi superamenti per l'As dei limiti per suoli residenziali

Allo scopo di definire i valori di fondo naturale sono stati prelevati campioni di suolo da 49 sondaggi realizzati in 27 siti. Al fine di evitare la raccolta di campioni non significativi, per gli scopi del progetto, si è seguita una precisa strategia di campionamento con:

- prelievo in aree sopravvento alla zona industriale di Porto Marghera rispetto ai venti prevalenti, al fine di limitare, per quanto possibile, gli effetti diretti di ricaduta e accumulo nel suolo;
- rilievo caratteri pedologici dei suoli campionati (presenza orizzonte superficiale organico-minerale di tipo A1 e di figure pedogenetiche tipiche, assenza di materiali di riporto ecc.) al fine di confermare l'assenza di manomissioni antropiche recenti;
- scelta di siti interessati da limitate influenze antropiche (verificato con testimonianze dirette), quali giardini di ville storiche, parchi, terreni incolti o gestiti a prato stabile e, comunque, ubicati lontano da strade di grande comunicazione, da zone recentemente imbonite, da discariche e siti inquinati;
- scarto del topsoil (0-15 cm dal piano campagna), nella formazione del campione, al fine di ridurre gli effetti derivanti da deposizioni atmosferiche.

Sono stati analizzati solo i campioni relativi a suoli non rimaneggiati.

Le conclusioni dello studio, per quanto riguarda l'arsenico, possono essere così sintetizzate:

- non è stata elaborata una precisa teoria sull'origine dell'As anche se si ritiene che questo provenga dalle alluvioni del fiume Brenta che hanno interessato l'area nel passato. Un'ulteriore evidenza sembra avvalorare l'ipotesi di una presenza di As dovuta al fondo pedo-geochimico. Infatti gli orizzonti profondi illuviali, per i quali si tende ad escludere l'impatto diretto degli apporti antropici, presentano valori medi più elevati di As degli orizzonti superficiali eluviali.
- il valore di background massimo proposto per l'arsenico corrisponde al 90° percentile dei dati analizzati ed è pari a 40 mg/kg.

Sui suoli analizzati sono stati eseguiti anche dei test di cessione sia con acqua distillata che con acqua satura di CO₂. Le prove hanno mostrato concentrazioni di arsenico nell'eluato inferiori al limite normativo per le acque sotterranee (10 µg/l) e pari a:

- 3.9 ± 1.5 µg/l - Test cessione in acqua distillata
- 2.5 ± 1.4 µg/l - Test di cessione in acqua satura di CO₂

Occorre sottolineare che l'unico campione di suolo rimaneggiato con concentrazione di arsenico in partenza pari a 103.4 mg/kg, sottoposto a test di lisciviazione in acqua distillata ha presentato un valore di 30 µg/l di arsenico nell'eluato.

7.4 Prove di estrazione sequenziale effettuate da VESTA

Sulla base dell'approccio descritto in Wenzel et al. (2001), VESTA ha eseguito (2006) prove di estrazione sequenziale su 5 campioni prelevati nel corso della campagna analitica sul lotto 4 del Villaggio S. Marco – Mestre (VE).

I risultati di tali prove sono riportati nella Tabella seguente.

Campione			Dati rilevati in laboratorio		Dati calcolati rispetto a 1g di terreno	[As] estratto / [As] sul terreno
Tr 97 -1,0 ÷ - 1,4 metri	[As] sul terreno	mg/kgss	258,9	µg/gss	258,9	100%
	[As] prima estrazione	µg/l	86,4	µg/gss	2,16	0,83%
	[As] seconda estrazione	µg/l	1094	µg/gss	27,35	10,56%
	[As] terza estrazione	µg/l	6235	µg/gss	155,875	60,2%
	[As] quarta estrazione	µg/l	2898	µg/gss	72,45	27,9%

	[As] quinta estrazione	µg/l	1452	µg/gss	72,6	28%
	[As] estratto	-	-	µg/gss	330,435	127,63%
Tr 85 -0,7 ÷ - 0,8 metri	[As] sul terreno	mg/kgss	96,6	µg/gss	96,6	100%
	[As] prima estrazione	µg/l	27,5	µg/gss	0,6875	0,71%
	[As] seconda estrazione	µg/l	454	µg/gss	11,35	11,7%
	[As] terza estrazione	µg/l	946	µg/gss	23,65	24,4%
	[As] quarta estrazione	µg/l	2452	µg/gss	61,3	63,4 %
	[As] quinta estrazione	µg/l	327	µg/gss	16,35	16,9%
	[As] estratto	-	-	µg/gss	113,3375	117,37%
Tr 83 0,0 ÷ - 1,0 metri	[As] sul terreno	mg/kgss	25,6	µg/gss	25,6	100%
	[As] prima estrazione	µg/l	<5	µg/gss	0,125	0,49%
	[As] seconda estrazione	µg/l	105	µg/gss	2,625	10%
	[As] terza estrazione	µg/l	256	µg/gss	6,4	25%
	[As] quarta estrazione	µg/l	700	µg/gss	17,5	68%
	[As] quinta estrazione	µg/l	71,6	µg/gss	3,58	13,9%
	[As] estratto	-	-	µg/gss	30,23	118,15%
Tr 68 -0,9 ÷ - 1,1 metri	[As] sul terreno	mg/kgss	29,8	µg/gss	29,8	100%
	[As] prima estrazione	µg/l	5,4	µg/gss	0,135	0,45%
	[As] seconda estrazione	µg/l	79,7	µg/gss	1,9925	6,7%
	[As] terza estrazione	µg/l	398	µg/gss	9,95	33,4%
	[As] quarta estrazione	µg/l	517	µg/gss	12,925	43,3%
	[As] quinta estrazione	µg/l	288	µg/gss	14,4	48,3%
	[As] estratto	-	-	µg/gss	39,4025	132,01%
Tr 56 0,0 ÷ - 1,0 metri	[As] sul terreno	mg/kgss	12,4	µg/gss	12,4	100%
	[As] prima estrazione	µg/l	9,1	µg/gss	0,2275	1,84%
	[As] seconda estrazione	µg/l	69,9	µg/gss	1,7475	14%
	[As] terza estrazione	µg/l	161	µg/gss	4,025	32,4%
	[As] quarta estrazione	µg/l	273	µg/gss	6,825	54,8%
	[As] quinta estrazione	µg/l	79,4	µg/gss	3,97	32%
	[As] estratto	-	-	µg/gss	16,795	135,87%

Tabella 2: Risultati prove di estrazione sequenziale (Vesta, 2006)

Utilizzando l'approccio proposto da Wenzel et al. (2001) fino allo step 3, si ottengono le seguenti percentuali di frazione biodisponibile per ciascun campione:

- Tr 97 -1,0 ÷ -1,4 metri: 82%
- Tr 85 -0,7 ÷ -0,8 metri: 37%
- Tr 83 0,0 ÷ -1,0 metri: 35,5
- Tr 68 -0,9 ÷ -1,1 metri: 40,6%
- Tr 56 0,0 ÷ -1,0 metri: 48,2%

8. PROPOSTA DI INTEGRAZIONE DEGLI STUDI EFFETTUATI

Alla luce dei risultati degli studi condotti sull'area dell'entroterra veneziano, in relazione allo specifico problema della contaminazione delle aree residenziali del Villaggio San Marco, si propone quanto segue.

- 1) esecuzione di estrazioni sequenziali basate su entrambi i protocolli analitici valutati nel presente documento (Wenzel et al., 2001; Rodriguez et al., 2003), su una popolazione statisticamente significativa di campioni di suolo, almeno 30 campioni così come riportato nel "Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale" elaborato da APAT ed ISS (APAT, 2006A), per ogni strato omogeneo, con particolare riferimento allo strato di riporto. Gli "hot-spots" di contaminazione dovranno essere considerati nell'analisi come "outlier" (APAT, 2006B) Entrambi i protocolli devono essere applicati fino agli step relativi alla valutazione della frazione potenzialmente biodisponibile (equivalente all'estrazione con cloridrato di idrossilammina); la procedura dovrà essere validata dagli Istituti Scientifici nazionali e dagli enti locali e nazionali coinvolti;
- 2) valutare la possibilità di eseguire, sotto il coordinamento dell'Istituto Superiore di Sanità, un biomonitoraggio mirato ad accertare la presenza di accumulo di arsenico nella popolazione residente nell'area oggetto di interesse.

9. POSSIBILI ALTERNATIVE DI INTERVENTO PER LE AREE RESIDENZIALI INTERNE AL SIN DI PORTO MARGHERA

In considerazione dei volumi interessati dalla presenza di elevate concentrazioni di arsenico, della tipologia di bersagli esposti (adulti e bambini residenti) e delle informazioni riportate nel presente documento si ritiene che debba essere valutata per le aree residenziali interne al SIN di Porto Marghera una strategia di intervento integrata che comprenda le seguenti azioni:

1. asportazione degli "hot spot" di contaminazione (indicativamente concentrazioni superiori a 40 mg/kg) ed eventuale trattamento ex-situ (ad es: mediante applicazione di soil-washing e/o estrazione con chelanti) dei terreni per un loro riutilizzo;
2. individuazione e delimitazione delle aree potenzialmente "critiche" in termini di rischio-sanitario ambientale, con particolare riferimento all'esposizione dei bambini residenti per ingestione e contatto dermico con i suoli superficiali contaminati;
3. interruzione dei percorsi di esposizione nelle aree critiche di cui al punto 2 mediante sostituzione del suolo superficiale contaminato (0-1m) con suolo non contaminato (eventualmente proveniente dalle operazioni di cui al punto 1) per le aree ad accesso non limitato; per le aree ad accesso limitato dovrebbe essere valutata la possibilità di applicare tecnologie di fitoestrazione/fitostabilizzazione con utilizzo delle biomasse prodotte a scopo energetico; per tali aree dovranno essere predisposte limitazioni d'uso;
4. predisposizione di un biomonitoraggio sanitario della popolazione residente, sotto il coordinamento dell'Istituto Superiore di Sanità.

10. BIBLIOGRAFIA

Articoli in riviste scientifiche

AEHS (1998): Study of State Soil Arsenic Regulation, Association for the Environmental Health of Soils

APAT (2006A): “Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d’interesse nazionale”, APAT-ISS, Luglio 2006

APAT (2006B): “Criteri metodologici per l’applicazione dell’analisi assoluta di rischio ai siti contaminati”, revisione 1, Agosto 2006

Argese E, Bettiol C., Rigo C., Bestini S., Gobbo L., Colombari S. (2002): Studio della distribuzione delle specie di arsenico in molluschi bivalvi della laguna di Venezia, CORILA

ATSDR (1999): Toxicological Profile for Arsenic (update); Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Public Health Service

Carta geologica del Veneto scala 1:250.000

Cave M.R., A.E. Milodowski, E.N. Friel (2004) Evaluation of a method for identification of host physico-chemical phases for trace metals and measurement of their solid-phase partitioning in soil samples by nitric acid extraction and chemometric mixture resolution, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, Vol. 4 pp 71-86

Degetto S., Cantaluppi C., Cianchi A. e Valdarnini F., 2002. L’arsenico nella Laguna di Venezia. *Atti dell’Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti Tomo CLIX (2000-2001)*

Giandon P., Fantinato L., Vinci I. Heavy metal concentration in soils of the Basin Draining in
IPCS (1999): Arsenic and arsenic compounds, april 1999, *Environmental Health Criteria* 99/14, WHO

RIVM (2001): Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible levels, RIVM Report 711701 025

Roberts S.M, William R.W, Vinson J.R.T, Munson J.W., Bergeron R.J. (2002): “Measurement of Arsenic Bioavailability in Soil Using a Primate Model”, *Toxicological Science*, 67, 303-310

Rodriguez R. R., Basta, N. T. Casteel S. W., Armstrong F. P, and Ward D. C. (2003): Chemical Extraction Methods to Assess Bioavailable Arsenic in Soil and Solid Media, *J. Environ. Qual.* 32:876–884 (2003).

the Venice Lagoon. *Bollettino Società Italiana della Scienza del Suolo*, 49 (1-2): 359-366. 2000.

US EPA (1988): Special report on ingested inorganic arsenic: skin cancer, nutritional essentiality, Washington DC, US EPA, EPA/625/3-87/013

Valberg P. A, B. D. Beck, T. S. Bowers, J. L. Keating, P. D. Bergstrom, and P. D. Boardman (1997) *Issues in Setting Health-Based Cleanup Levels for Arsenic in Soil, Regulatory Toxicology and pharmacology* 26, 219-229

Vermeire TG, Apeldoorn ME van, Fouw JC de & Janssen PJCM (1991): Voorstel voor de human-toxicologische onderbouwing van C-toetsingwaarden. National Institute for Public Health and the Environment, RIVM report n° 725201005, February 1991

Wenzel W. W., N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stingeder, E. Lombic, D. C. Adriano (2001): . Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta* 436 (2001) 309–323;

WHO (1996): Guidelines for drinking water quality, 2nd ed. Volume 2, Health criteria and other supporting information

Pagine e siti internet

<http://www.unipr.it/arpa/facvet/annali/1998/campanini/campanini.htm>

<http://it.wikipedia.org/wiki/arsenico>

<http://www.lenntech.com/italiano/tavola-periodica-elementi/As-it.htm>
<http://www.minerva.unito.it/Chimica&industria/SistemaPeriodico/arsenico.htm>
<http://www.altronovecento.quipo.it/numero4cose2.html>
<http://www.altronovecento.quipo.it/numero6/numero6cose21.htm>
<http://80.19.180.98/ambiente/index.asp?id=5637>
http://www.arpalombardia.it/7conferenza/atti/254suolo/25_4suolo_10_GIANNERINIabstr.pdf#search=%22giacimenti%20di%20arsenico%20in%20italia%22
<http://www.minerali.it/dxminerali.html>
<http://www.musei.unina.it/Mineralogia/2.2.2.1.2.htm>
<http://www.dmp.unipd.it/Nimis/GuidaMinerali/Solfuri.html>
<http://www.fi.cnr.it/r&f/n14/ottonello2.htm>
http://www.arpat.toscana.it/acqua/ac_usoumano_documenti_arsenico.pdf#search=%22arsenico%20naturale%20in%20italia%22
http://www.ricercaitaliana.it/prin/dettaglio_completo_prin-2004043358.htm
<http://www.paolov.net/geochimica.html>
<http://www.ivmminerals.org/cg/scripts/prodlistmin2.asp?idCategory=16>
<http://simp.dst.unipi.it/Congressi%20SIMP/Cagliari/abstract.htm>
http://www.ricercaitaliana.it/prin/unita_op-2004043358_004.htm
http://www.news.unina.it/dettagli_area.jsp?ID=2505
http://www.ricercaitaliana.it/prin/unita_op-2004043358_002.htm
http://it.wikipedia.org/wiki/Formazione_gessoso-solfifera
<http://www.ivmminerals.org/cg/scripts/Geologia1.asp>
http://www.giamba.org/giorgio/geologia_della_sardegna.htm
http://www.fedoa.unina.it/272/01/TESI_XVII_Del_Gaudio_Stefania.pdf#search=%22concentrazioni%20degli%20elementi%20nelle%20bauxiti%22
http://www.ricercaitaliana.it/prin/dettaglio_completo_prin-2005041831.htm
<http://www.iss.it/binary/publ/publi/0428.1109241660.pdf#search=%22%20sorgenti%20sulfuree%20contenenti%20arsenico%22>
http://www.igg.cnr.it/Geologia_e/GeologiaeSaluteText.htm
<http://www.unipr.it/arpa/facvet/annali/1998/campanini/campanini.htm>
<http://www.unipr.it/arpa/facvet/annali/2000/ghidini/ghidini.htm>
<http://www.bgs.ac.uk/barge/home.html>

Libri di testo

“I metalli pesanti di origine agricola nei suoli e nelle acque sotterranee” *Capri e Trevisan*

“I metalli nell’ambiente” *Adani, Negri, Tambone, Molaschi, Genevini, Scaglia*

“Atlante di chimica” *HOEPLI*

“Atlante di ecologia” *HOEPLI*

“Chimica ambientale” *Baird*

“Lezioni di mineralogia con elementi di petrografia e chimica” *Carobbi*