

OSSERVATORIO ACQUA BENE COMUNE RISPOSTE ALLE FAQ

Glossario e simbologia

Cromo: elemento metallico espresso in questo documento come Cr

Cromo III: cromo trivalente (espresso in questo documento come Cr(III))

Cromo VI: cromo esavalente (espresso in questo documento come Cr(VI))

Cromo totale: somma di tutte le specie di cromo.

La concentrazione di cromo nelle acque può essere espressa in $\mu\text{g/l}$ (microgrammi/litro) o mg/l (milligrammi/litro), dove:

$\text{mg} = \text{g}/1000$

$\mu\text{g/l} = \text{g}/1.000.000$

Bonifica: la bonifica di un sito inquinato è finalizzata ad eliminare l'inquinamento delle matrici ambientali o a ricondurre le concentrazioni delle sostanze inquinanti in suolo, sottosuolo, acque sotterranee e superficiali, entro i valori di concentrazione soglia di contaminazione (CSC) stabiliti per la destinazione d'uso prevista o ai valori di concentrazione soglia di rischio (CSR) definiti in base ad una metodologia di Analisi di Rischio (come definita nel decreto 152/2006).

1. GENERALITA' SUL CROMO

Il cromo è un elemento metallico; in particolare l'elemento chimico di numero atomico 24, e dunque appartenente ai metalli di transizione. Il suo simbolo è Cr. Il nome deriva dal greco (*chroma* = colore) ed è dovuto al fatto che il Cr presenta nei suoi composti molte colorazioni. Il Cr non esiste in natura allo stato puro ma in composti, in cui è presente in differenti specie chimiche stabili quali, in particolare, la forma bivalente, indicata col simbolo Cr(II), quella trivalente, indicata col simbolo Cr(III), e quella esavalente, indicata col simbolo Cr(VI). Cr(II), Cr(III) e Cr(VI) corrispondono agli stati di ossidazione più comuni del Cr (che si indicano anche coi numeri +2, +3 e +6, oppure coi simboli Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+}). Il Cr(III) è la specie più stabile e meno solubile in acqua mentre il Cr(VI) presenta elevata solubilità in acqua. I composti del Cr(VI) sono potenti ossidanti, e quindi fortemente aggressivi nei confronti dei sistemi biologici.

Il Cr puro – che si ottiene per estrazione dai suoi composti minerali, principalmente la cromite ($\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$) – si presenta come un metallo duro, lucido, di colore grigio acciaio; può essere facilmente lucidato, fonde con difficoltà ed è molto resistente alla corrosione.

Nel territorio bresciano il Cr è impiegato principalmente nel settore metallurgico e nei trattamenti di finitura superficiale dei metalli per le seguenti specifiche applicazioni: come costituente per leghe resistenti al calore (grazie alla funzione protettiva dell'ossido Cr_2O_3), nelle leghe per resistenze elettriche al Ni-Cr (80% Ni - 20% Cr) o Fe-Ni-Cr (con tenori massimi del 30%), nell'acciaio inox, nella cromatura, nell'alluminio anodizzato.

2. CROMO NELLE ACQUE

Che relazione esiste solitamente tra Cr totale e Cr(VI)

Il "Cr totale" è definito come la somma delle varie specie di Cr presenti in un campione di acqua. La quantità delle varie specie di Cr, ed in particolare di Cr(III) e Cr(VI), dipende e varia secondo il prevalere dei meccanismi di ossidazione o di riduzione. I meccanismi di ossidazione promuovono la

trasformazione di Cr(III) in Cr(VI); viceversa i meccanismi di riduzione promuovono la trasformazione di Cr(VI) in Cr(III). La prevalenza di uno di questi meccanismi e di conseguenza la quantità di una specie rispetto all'altra varia a seconda che si tratti di aria, suolo, acqua e alimenti.

La concentrazione media di Cr naturale nelle acque varia da 0.04 a 0.5 µg/l nelle acque di mare, da 0.02 a 0.5 µg/l nelle acque di superficie ed è generalmente molto bassa (< 1 µg/l) nelle acque di falda (WHO, 2003).¹ In genere, in condizioni naturali non si raggiungono significative concentrazioni di Cr(VI) essendo la forma trivalente (Cr(III)) quella maggiormente associata alle rocce.

La presenza di Cr(VI) nelle acque naturali è generalmente associata a fonti di contaminazione industriale che possono portare a concentrazioni rilevanti, soprattutto nelle acque di falda, fino a 700 µg/l (WRF, 2012).²

Nell'acqua fornita dagli acquedotti l'impiego di cloro per garantire l'abbattimento dei possibili inquinanti microbiologici crea un ambiente fortemente e rapidamente ossidante. Di conseguenza si assume che il Cr totale presente nell'acqua degli acquedotti sia tutto costituito dalla specie Cr(VI). Infatti, nell'acqua degli acquedotti la concentrazione di Cr totale è normalmente uguale o di poco superiore alla concentrazione di Cr (VI).

3. QUALI SONO GLI EFFETTI DEL CROMO SULLA SALUTE?

Il Cr(III), la specie trivalente, è considerata un nutriente essenziale per l'uomo e, come il Cr(II), la specie bivalente, è associata ad una tossicità ridotta. Invece il Cr(VI), la specie esavalente, diffuso nei composti di origine industriale, è caratterizzato da elevata tossicità e cancerogenicità. Gli studi scientifici attualmente pubblicati indicano l'apparato respiratorio come principale organo bersaglio del Cr(VI).

L'esposizione acuta e cronica al Cr(VI), generalmente di tipo professionale ed associata ad inalazione durante le fasi di lavorazione del Cr, è riconosciuta come possibile causa di tumore al polmone. L'esposizione per ingestione a Cr(VI) è associata ad un minor grado di rischio in considerazione dell'effetto riducente che caratterizza il tratto gastro-intestinale, che è in grado di trasformare (tecnicamente ridurre) il Cr(VI) in Cr(III).

Il Cr(VI) è più solubile in acqua e quindi più facilmente assorbito. La via digerente del corpo umano rappresenta la via fisiologica di assorbimento del Cr come elemento essenziale. L'entità dell'assorbimento dipende da numerose variabili quali lo stato di ossidazione, l'idrosolubilità, l'acidità gastrica, il tempo di transito gastroduodenale. L'entità di assorbimento varia dallo 0,1% al 4,5% ed è maggiore per i composti di Cr(VI). Occorre rilevare che, nelle quantità presenti nella normale dieta, lo stomaco riduce il Cr(VI) a Cr(III) e ciò si traduce in una scarsa biodisponibilità del Cr(VI) nell'intestino. Tuttavia non si può escludere che anche a bassi livelli di esposizione, una piccola percentuale possa eludere la riduzione a Cr(III). Il Cr(VI) è facilmente assorbito dalle cellule e la sua riduzione intracellulare a Cr(III) determina i potenziali effetti tossici e/o cancerogeni.

4. LEGISLAZIONE

Quali sono i limiti di legge per l'acqua potabile in Italia, in Europa, nel mondo per il cromo?

A livello nazionale, al fine di proteggere la salute, i requisiti di idoneità di un'acqua per il consumo umano, incluso l'utilizzo potabile ed altri impieghi domestici, sono stabiliti dal D. Lgs. 31/2001 e s.m.i., recepimento della Dir. 98/83/CE, in base al quale l'acqua, nei punti in cui è attinta per il consumo, deve essere conforme ad una serie di parametri chimici indicati nell'allegato I dello stesso Decreto. I parametri ed i valori di riferimento della dir 98/83/CE, così come il recepimento nazionale di questi, sono basati sulle conoscenze scientifiche disponibili, al fine di garantire che le acque possano essere

utilizzate e consumate in condizioni di sicurezza nell'intero arco della vita. I valori di riferimento individuati sono fondati sugli orientamenti stabiliti dall'organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) attraverso i valori guida contenuti nel WHO Guidelines for drinking-water quality (2011).

Per la valutazione della qualità delle acque potabili è stato stabilito un valore guida per il cromo totale, ottenuto come somma del Cr(III) e del Cr(VI), pari a 50 µg/l (ovvero 0,050 mg/l).

Negli Stati Uniti vige un MCL (Maximum Contaminant Level) per il cromo totale pari a 100 µg/l, mentre per la California è pari a 50 µg/l.

Esistono limiti specifici del Cr(VI) per le acque potabili ?

A livello nazionale, al fine di proteggere la salute, per la valutazione della qualità delle acque potabili è stato stabilito un valore guida per il cromo totale, ottenuto come somma del Cr(III) e del Cr(VI), pari a 50 µg/l, valore riportato nelle linee guida dell'Organizzazione Mondiale della Sanità e nella Direttiva Europea 98/83/CE e recepito nel D.Lgs. 31/2001 e s.m.i.. Non esiste quindi un limite specifico per il Cr(VI) in quanto ricompreso nel valore del cromo totale.

Dal 1 luglio 2014 nel solo stato della California (USA), vige un MCL (Maximum Contaminant Level) per il Cr (VI) pari a 10 µg/l.

Esistono limiti del Cr(VI) per le acque sotterranee?

A livello nazionale, le misure ambientali di protezione delle risorse idriche dalla contaminazione chimica sono contenute nel Decreto Legislativo 152/2006.

Il decreto definisce gli elementi necessari per la redazione dell'analisi di rischio sanitario ambientale da utilizzarsi per la definizione degli obiettivi di bonifica. L'articolato normativo fa riferimento a due criteri-soglia di intervento: il primo (CSC) da considerarsi valore di attenzione, superato il quale occorre avviare una caratterizzazione, ed il secondo (CSR) che identifica i livelli di contaminazione residua accettabili, calcolati mediante analisi di rischio, sui quali impostare gli interventi di messa in sicurezza e/o di bonifica.

Ai sensi di tale norma, nei corpi idrici sotterranei sono previsti i seguenti valori soglia (CSC): per Cr(VI) 5 µg/l e cromo totale 50 µg/l.

Detti limiti, se superati, determinano una situazione di inquinamento della falda ed il soggetto che ha determinato l'inquinamento deve avviare le procedure di bonifica.

Esistono limiti per le acque in bottiglia per il cromo?

Il limite che vige in Europa per le acque minerali è di 50 µg/l ai sensi della direttiva 2003/40/EC (per il cromo totale).

5. ANALISI

Quali sono le difficoltà di eseguire le analisi del Cr(VI)? Tutte le analisi sono attendibili?

L'analisi del Cr nell'acqua è caratterizzata da una intrinseca difficoltà e variabilità che deve essere conosciuta in modo da poterne correttamente interpretare il significato e evitare di affidarsi ad entità non adeguatamente qualificate, patendone così non solo un danno economico, ma traendone anche infondate conclusioni.

L'analisi si compone di diverse fasi che devono essere tutte conosciute per l'influenza che possono esercitare sul risultato finale

- Prelievo e conservazione del campione di acqua da esaminare.

Le modalità di prelievo devono essere rigorosamente standardizzate e finalizzate a far sì che all'analisi arrivino campioni di acqua rappresentativi e non alterati da scorrette modalità di prelievo

e conservazione. Il prelievo dovrebbe essere affidato a personale qualificato, con l'utilizzo di adeguati contenitori per raccolta conservazione e trasporto (ad esempio che non cedano o adsorbano elementi metallici) in adeguata quantità ed eventuale frazionamento per controllo. Il contenitore deve essere ermeticamente chiuso, devono essere definiti e standardizzati i tempi e le modalità di invio al laboratorio per evitare fenomeni chimico-fisico-microbiologici in grado di alterarne la composizione in elementi metallici (tempo massimo di conservazione, temperatura di sistemi di trasporto-conservazione, esposizione radiazioni UV ect)

- Fasi preanalitiche e di preparazione del campione.

Il laboratorio deve garantire attraverso procedure verificabili che il campione conferito non subisca alterazioni significative prima dell'analisi (ad esempio contaminazione o perdita del metallo)

- Misura dell'elemento metallico e sue specie

Esistono diverse metodi di analisi (ETA- AAS, ICP Ottico, ICP MS) che devono essere conosciuti, compresi quelli per il dosaggio delle eventuali specie di interesse come il cromo esavalente (metodo UV, cromatografia ionica, ifenato HPLC ICPMS). I metodi hanno diversa complessità e costi. In ogni caso devono essere noti specie se poi si deve procedere al confronto di dati prodotti in tempi diversi da diversi laboratorio . Così come deve essere nota la qualificazione del laboratorio che effettua le analisi (possesso e tipo di accreditamento o certificazione di qualità). Le caratteristiche analitiche su cui maggiormente va posta l'attenzione sono

- sensibilità (più bassa quantità di metallo che si riesce a misurare) si assume che essa deve essere almeno 10 volte inferiore ai valori guida che si utilizzano poi per interpretare il dato
- specificità (capacità di eliminare interferenze e misurare solo il metallo che interessa)
- accuratezza (capacità di avvicinarsi il più possibile al valore "vero" del metallo ad esempio usando materiali a concentrazione certificata
- variabilità analitica.

Per variabilità analitica si assume il coefficiente di variazione che si ha esaminando più volte ad esempio il campione a concentrazione certificata. Si assume che sia accettabile una variazione dell'ordine del 5-10%.

Bibliografia citata

1) WHO (2003): Chromium in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/SDE/WSH/03.04/04

http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf

2) (WRF, 2012): State of the Science of Hexavalent Chromium in Drinking Water, Updated May 2012

http://www.waterrf.org/resources/lists/publicprojectpapers/attachments/2/4404_projectpaper.pdf