

UN CASO DI ESPOSIZIONE UMANA AL TALLIO ATTRAVERSO L'ACQUA POTABILE*



Uno studio geologico ha evidenziato la presenza di tallio (Tl) a concentrazioni preoccupanti nelle acque sotterranee nella zona di Valdicastello (Toscana). La sorgente di Tl è principalmente associata alla presenza di pirite tallifera nelle gallerie dei siti minerari abbandonati. Nel settembre 2014 il Tl è stato trovato anche nell'acqua di rubinetto distribuita nella stessa area (2-10 µg/L). Qui riportiamo i risultati dello studio di esposizione effettuato utilizzando ICP-MS volto a quantificare i livelli Tl in 150 campioni di urina e 318 campioni di capelli nella popolazione di Valdicastello-Pietrasanta.

Dalla letteratura scientifica internazionale è noto che il tallio (Tl, numero atomico 81) è un elemento altamente tossico che, come piombo e mercurio ed altri metalli pesanti, viene assorbito rapidamente in seguito ad ingestione, inalazione e, in misura minore, contatto cutaneo. Il Tl si accumula nelle cellule e nei tessuti degli esseri viventi (piante ed animali), interferendo con i meccanismi fondamentali del metabolismo cellulare. Essendo simile al potassio per dimensioni e carica tende a sostituirsi ad esso, alterando attività enzimatiche di vitale importanza. La U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) ha incluso il Tl nella lista dei 13 inquinanti tossici prioritari.

Sebbene siano ben noti gli effetti provocati dall'intossicazione acuta da Tl sulla salute umana e su animali (cani, cavie e piccoli animali) e sia riportato un numero significativo di studi sugli effetti provocati dall'intossicazione cronica su piante, animali e piccoli animali, sono pochi gli studi condotti sull'intossicazione cronica da Tl negli esseri umani. I sintomi dell'intossicazione cronica da Tl includono: disturbi neurologici (polineuropatia, formicolii e dolori a mani e piedi, sensazioni di paralisi, debolezza, dolori muscolari e alle articolazioni, tremori, cefalea, insonnia), visivi (alterazione della visione dei colori, riduzione della vista, paralisi muscoli oculari), psichiatrici (depressione, apatia, ansia), dermatologici (perdita eccessiva di capelli, ciglia e sopracciglia, linee di Mees sulle unghie), gastro-intestinali (dolori addominali, diarrea) e fetali (nascita pretermine con basso peso). Albuminuria, alopecia, deficit neurologici e ormonali sono sintomi caratteristici di un eccesso di Tl accumulato nell'organismo. L'associazione specifica di livelli di Tl moderatamente alti con problemi di basso peso alla nascita è recente. Sebbene l'effetto mutageno del Tl sul DNA sia noto fin dagli anni Ottanta con esperimenti *in vitro* su cellule di roditori, non ci sono ad oggi evidenze sull'effetto mutageno e cancerogeno sull'uomo.

Il Tl esiste nelle acque principalmente come Tl(I), la forma termodinamicamente più stabile. Tuttavia, recentemente, è stato riportato che nei Grandi Laghi il Tl(III) rappresenta circa il 60% del Tl totale misurato. Ci sono pochi dati sulla tossicità del Tl(III) ma è ben noto che è migliaia di volte più tossico del Tl(I). È stato dimostrato che nelle alghe (*Chlorella*, *Daphnia magna* e *Ceriodaphnia dubia*) il Tl(III) è migliaia di volte più tossico del Tl(I) e che il Tl(III) è 34.000 volte più tossico degli ioni cadmio.

Il "caso" della contaminazione da Tl nella zona di Valdicastello Carducci-Pietrasanta

Uno studio geologico recente ha dimostrato la presenza di Tl a concentrazioni elevate (fino a 4.500 volte superiore al limite fissato dal D.Lgs. 152/2006 e dalla statunitense EPA) nelle acque di drenaggio che fuoriescono dalle gallerie minerarie in abbandono nei pressi di Valdicastello Carducci (Fig. 1) e Pietrasanta (Provincia di Lucca). La sorgente di Tl è principalmente associata alla presenza di pirite tallifera nelle gallerie dei siti minerari abbandonati.

I minerali di pirite contenenti Tl a livelli di concentrazione pari a 100-600 mg/kg sono sottoposti a processi di ossidazione biotici (microorganismi) e abiotici (ossigeno atmosferico) con conseguente rilascio di Tl ed altri metalli (ad esempio Fe, As, Sb, Pb, Zn, Cd etc.) in acqua. I microorganismi coinvolti sono principalmente *Acidithiobacillus ferrovarans*, *Leptospirillum ferrooxidans* e *Sulfobacillus* s.p. I drenaggi acidi che escono dalle gallerie minerarie abbandonate in genere contengono 200-1.000 µg/L di Tl, mentre alcuni ristagni di acqua molto acida (pH=1,5-2,0) all'interno dei tunnel possono raggiungere livelli di concentrazione di Tl ancora più estremi, fino a 9.000 µg/L.

*L'articolo completo è reperibile sul n. 7 (settembre) de *La Chimica e l'Industria WEB* http://www.soc.chim.it/it/riviste/chimica_industria_online/rivista/2016/7

Nel settembre 2014 fu misurata una significativa contaminazione da TI nell'acqua di rubinetto distribuita in questa zona. L'acqua contaminata da TI che alimentava l'acquedotto di Valdicastello Carducci, un paese di circa 1.000 abitanti, e parte di quello di Pietrasanta (cittadina a 3 km da Valdicastello) scaturisce da un'importante sorgente naturale di acqua (10-90 L/s), denominata Molini di S. Anna, che si trova all'interno dell'area mineraria e che risulta contaminata fino ad un massimo di concentrazione ad oggi misurato di circa 37 $\mu\text{g/L}$. Sono in corso alcuni studi per valutare l'origine di questa contaminazione da TI nella sorgente e per capire come il TI (presente nell'ordine del % in peso) venga trattenuto nelle incrostazioni presenti all'interno delle tubature e quindi ulteriormente rilasciato nell'acqua potabile.

In questo contesto abbiamo valutato l'impatto dell'esposizione al TI presente nell'acqua potabile su una popolazione di persone che, a seguito della scoperta del TI nell'acqua potabile, ha volontariamente partecipato ad un campionamento di capelli ed urine subito dopo la comunicazione dell'ordinanza di non potabilità da parte delle autorità (B. Campanella, M. Onor, A. D'Ulivo, R. Giannicchini, M. D'Orazio, R. Petrini, E. Bramanti, *The Science of the total environment*, 2016, **548-549**, 33). Le urine sono una matrice attendibile per la valutazione dell'esposizione a breve termine (settimane), i capelli per valutare l'esposizione a lungo termine (mesi). L'analisi è stata condotta mediante metodologia ICP-MS. Tutti i dettagli metodologici sono riportati nella versione on line di questo lavoro.

I valori di TI nei capelli (N=318) erano nell'intervallo 1-498 ng/g, con una media aritmetica di 41 ng/g (standard deviation 68 ng/g), media geometrica di 15 ng/g e 95° percentile 157 ng/g. I valori di TI urinario (N=150) erano nell'intervallo 0,046-5,44 $\mu\text{g/L}$, media aritmetica 0,74 $\mu\text{g/L}$ (standard deviation 0,67 $\mu\text{g/L}$), media geometrica 0,55 $\mu\text{g/L}$ e 95° percentile 1,88 $\mu\text{g/L}$. In quasi il 40% della popolazione esaminata i livelli di TI nei capelli superavano i 30 ng/g. Batista *et al.* riportano concentrazioni comprese tra 0,1 e 6 ng/g come valori di riferimento per il TI nei capelli di popolazioni non esposte. Nel loro lavoro Violante *et al.* hanno trovato nei capelli di 92 bambini (9-10 anni) che vivono nelle vicinanze di una centrale termoelettrica di Montalto di Castro valori di concentrazione media di TI pari a 1 ng/g. Il valore di riferimento di TI urinario nella popolazione europea è pari a 0,066 $\mu\text{g/L}$ e la media geometrica italiana è pari a 0,1 $\mu\text{g/L}$ (dato SIVR 2011). Tali valori sono risultati correlati con le concentrazioni di TI presenti nell'acqua di rubinetto nella zona di residenza dei soggetti studiati e con le sue abitudini (ovvero erano più elevati se l'acqua contaminata veniva usata non solo per cucinare ma veniva anche bevuta) (Fig. 2). La Fig. 2 mostra le medie aritmetica (AM) e geometrica (GM) dei livelli di TI nei capelli (ng/g) e nelle urine ($\mu\text{g/L}$) di soggetti suddivisi in gruppi in base alla loro zona di residenza. Per confronto nella medesima figura sono riportati i valori medi della concentrazione di TI trovata nelle acque delle fontane. La zona alta di Valdicastello, quella più vicina al sito minerario, è risultata essere la zona principalmente esposta. Il test di correlazione di Spearman ha indicato una correlazione tra la concentrazione media di TI nelle acque e nelle urine ($r=0,989$). Il livello di contaminazione nel medio, basso Valdicastello e Pietrasanta non è risultata essere significativamente diversa.

Considerazioni conclusive

È innegabile che il TI sia un inquinante emergente. Il TI coesiste con gli altri metalli pesanti nelle aree vicino a miniere e termovalorizzatori/inceneritori. L'uso diffuso di TI, e il suo successivo rilascio nell'ambiente, ha portato ad un aumento dei livelli TI in diversi ecosistemi e catene trofiche,

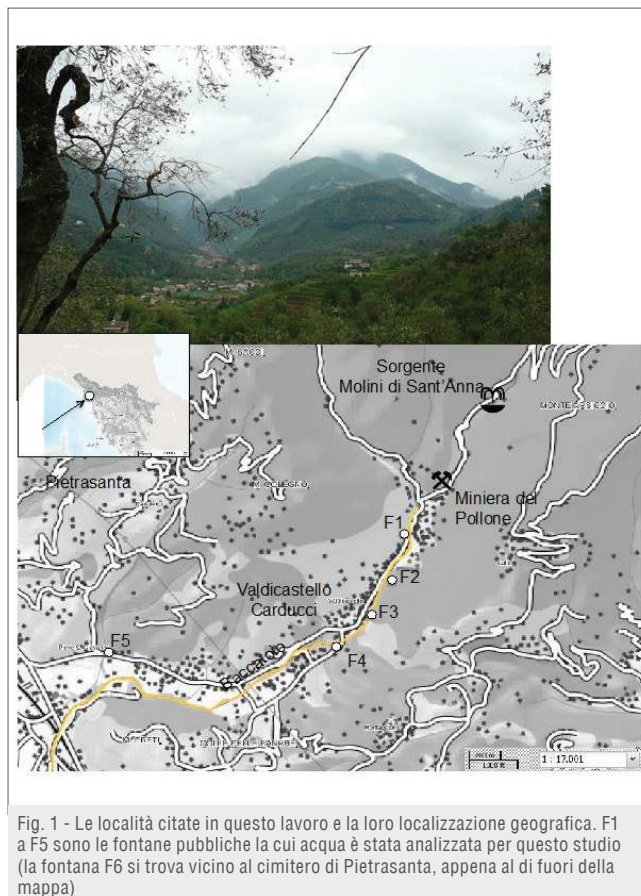


Fig. 1 - Le località citate in questo lavoro e la loro localizzazione geografica. F1 a F5 sono le fontane pubbliche la cui acqua è stata analizzata per questo studio (la fontana F6 si trova vicino al cimitero di Pietrasanta, appena al di fuori della mappa)

umentando l'esposizione degli esseri umani e di altri organismi viventi a tale elemento.

Un primo aspetto da sottolineare è che attualmente la regolamentazione del TI nelle acque non è esaustiva, ed è auspicabile che le autorità europee affrontino la questione in maniera seria e tempestiva.

Un altro punto chiave è la necessaria, tempestiva bonifica delle miniere abbandonate, delle discariche associate, degli impianti per il trattamento dei minerali e dei drenaggi acidi che attualmente escono dalle gallerie minerarie abbandonate con livelli di concentrazione di TI pari a 200-1.000 $\mu\text{g/L}$. Infine, nel caso di intossicazioni croniche è comune che ci siano lunghi periodi di latenza prima della comparsa dei sintomi clinici. Pertanto, soprattutto nel caso di inquinanti "emergenti" come nel caso del TI, si impone un'approfondita indagine epidemiologica retrospettiva e, soprattutto, prospettica condotta per un numero significativo di anni (10-20). Sul sito dell'Agenzia Regionale per la Sanità pubblica Toscana (ARS, https://www.ars.toscana.it/it/portale-dati-marsupio-dettaglio.html?codice_asl=9000) è possibile accedere al portale pubblico mARSupio dell'Agenzia Regionale di Sanità della Toscana e prendere visione degli indicatori di salute e di qualità dell'assistenza in Toscana, sviluppati dai gruppi di lavoro in cui è coinvolta l'ARS. Dall'analisi dei risultati è evidente che nella ASL12 Viareggio la mortalità generale, per tumori (in particolare di fegato e dotti biliari, pancreas, polmone, apparato digerente) e varie patologie (linfomi di Hodgkin, per malattie del sistema nervoso, malattia di Alzheimer) è maggiore rispetto a qualsiasi altra zona della Regione Toscana. Certamente questi

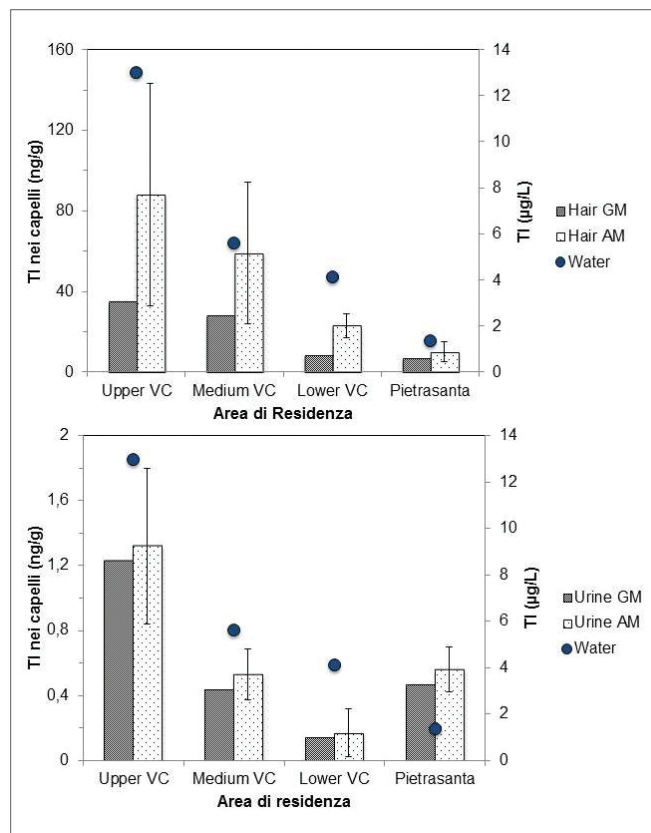


Fig. 2 - Media aritmetica (barre blu) con deviazione standard e media geometrica (barre rosa) dei livelli di TI trovati nei campioni di capelli (ng/g) e di urine (µg/L) classificati in base alla residenza dei soggetti. Per confronto è riportato il valor medio di TI (µg/L) trovato nell'acqua del rubinetto

dati hanno un valore retrospettivo, vanno aggiornati con i dati recenti e non possono essere correlati esclusivamente alla contaminazione da TI. Tuttavia, non sono da ignorare e dovrebbero essere un punto di partenza per indagini più approfondite.

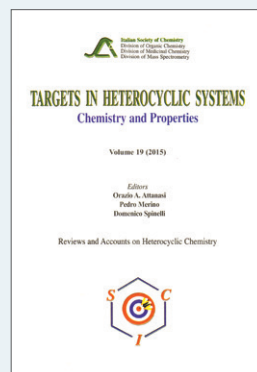
RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano i cittadini di Valdicastello e Pietrasanta che conferendo volontariamente i loro campioni di urine e capelli hanno permesso la realizzazione di questo studio e ringraziano i Comitati di Valdicastello e Pietrasanta, istituti per fronteggiare questa emergenza, per le loro azioni di coordinamento.

Human Exposure To Thallium Through Tap Water

A geological study evidenced the presence of thallium (TI) at concentrations of concern in groundwaters near Valdicastello (Tuscany) due to TI-bearing pyrite ores occurring in the abandoned mining sites of the area. In September 2014 TI contamination was also found in the tap water distributed in the same area (from 2 to 10 µg/L). Here we report the results of the exposure study carried out using ICP-MS aimed at quantifying TI levels in 150 urine and 318 hair samples from the population of Valdicastello-Pietrasanta.

LIBRI E RIVISTE SCI



Targets in Heterocyclic Systems

Vol. 19

È disponibile il 18° volume della serie

“Targets in Heterocyclic Systems”, a cura di Orazio A. Attanasi, Pedro Merino e Domenico Spinelli.

Sono disponibili anche i volumi 1-18 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano “La Storia della SCI”, Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano “Chimica un racconto dai manifesti”, Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS “La Storia della Chimica” numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. “Innovazione chimica per l'applicazione del REACH” Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre “La Chimica e l'Industria”, organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e “CnS - La Chimica nella Scuola”, organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a manuela.mostacci@soc.chim.it