



CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE-  
Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici-  
ICCOM - UOS di PISA  
Area della Ricerca CNR  
Via G. Moruzzi, 1- 56124 PISA

ICCOM - CNR - ICCOM		
it:	Cl:	F:
N. 0001380		29/05/2015

Pisa, 29 maggio 2015

Al Dr Maurizio Peruzzini  
Direttore ICCOM CNR  
Sede

**Oggetto:** Relazione sui risultati della contaminazione da tallio derivanti dall'analisi dei capelli e urine di 300 soggetti provenienti dalla zona di Valdicastello-Pietrasanta (LU).

#### *Premessa*

Recenti studi (in parte non ancora pubblicati) condotto da alcuni ricercatori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa hanno evidenziato la presenza di tallio (Tl) ad elevate concentrazioni (fino a 9000 microgrammi/L) nelle acque dei drenaggi acidi dalle aree minerarie dismesse che alimentano il torrente Baccatoio e come contaminante nelle acque destinate al consumo umano distribuite nell'abitato di Valdicastello Carducci (Comune di Pietrasanta, LU). In particolare i campionamenti eseguiti in data 1 e 9 settembre 2014 in alcune fontanelle pubbliche dell'abitato di Valdicastello hanno rilevato concentrazioni di tallio, misurate tramite ICP-MS, variabili tra 1.77 fino a 10.1 microgrammi/L, come da segnalazione effettuata dagli stessi ricercatori dell'Università di Pisa in data 11/09/2014 all'ASL 12, Comune di Pietrasanta, Istituto Superiore di Sanità e Ministero della Salute (Prot. 1514-2014).

Nei campionamenti eseguiti nelle settimane successive i livelli di concentrazione di tallio nell'acqua potabile non sono diminuiti, ma anzi hanno raggiunto valori fino a 79.5 µg/L nei giorni immediatamente precedenti l'emanazione dell'ordinanza Comunale di non potabilità dell'acqua (3/10/2014). Sebbene in Italia ed in Europa sia per il Tallio che per il Berillio (altro metallo estremamente tossico) non sia prevista la determinazione nelle acque destinate al consumo umano, tali valori superano di gran lunga il livello massimo di concentrazione che, secondo la normativa EPA, è pari a 2 µg/L (USEPA, 1996) con l'obiettivo di portarlo a 0.5 µg/L. Per informazione il livello massimo di concentrazione in Cina è pari a 0.1 µg/L (CNS, 2006).

Nella prima settimana di novembre l'ordinanza di non potabilità si è estesa anche ad una parte di Pietrasanta a causa del rilevamento di tallio nell'acqua potabile di alcune zone del centro cittadino.

I cittadini di Valdicastello Carducci e Pietrasanta - sotto la coordinazione di Comitati civici di cittadini costituitisi spontaneamente- hanno ritenuto opportuno sottoporsi ad un campionamento volontario di capelli, urine e saliva secondo le modalità (riportate nell'Allegato 1 di questa lettera) note dalla letteratura scientifica e suggerite dal personale del Laboratorio di Chimica Analitica Strumentale di ICCOM-CNR U.O.S. Pisa. Ciò allo scopo di valutare i livelli di contaminazione da Tallio nella popolazione.

Data l'emergenza, l'eccezionalità della situazione e l'assenza nella letteratura scientifica di studi di così vaste dimensioni sulla intossicazione cronica da tallio, il personale del Laboratorio di Chimica Analitica di ICCOM U.O.S. Pisa ha ritenuto opportuno dedicare prontamente, fin dalla prima settimana di ottobre 2014, una linea di ricerca allo studio di tale argomento nell'ambito della Commessa PM.P07.015 Metodologie sperimentali e teoriche per la diagnostica non invasiva -



Modulo PM.P07.015.006 Metodologie analitiche per la diagnostica non invasiva (responsabile Emilia Bramanti).

A tale scopo i cittadini hanno volontariamente conferito campioni di capelli, urine e saliva alla responsabile della Commessa, **acconsentendo ai suddetti prelievi mediante sottoscrizione del modulo di consenso informato** (ai sensi della normativa sulla privacy -D. Lvo n. 196 del 30 Giugno 2003, deliberazione n. 52 del 24 Luglio 2008 del garante della privacy) ed acconsentendo anche alla conservazione ed uso dei propri dati personali ai soli fini dello svolgimento della ricerca.

La ricerca, tutt'ora in corso, riguarda:

- Correlazione del tallio urinario con la zona di residenza
- Correlazione del tallio urinario con le abitudini dei soggetti (uso dell'acqua della rete pubblica per bere o solo per cucinare).
- Studio della cinetica di decadimento del tallio nelle urine.
  
- stima dei valori di accumulo di tallio nei capelli
- Correlazione del tallio urinario con la concentrazione di tallio nei capelli
  
- messa a punto di metodi analitici per la determinazione del tallio nella saliva, come nuova matrice biologica non invasiva, facilmente campionabile.
- Correlazione del tallio urinario con il tallio determinato nella saliva simultaneamente campionata.
- 

La parte statistica viene sviluppata in collaborazione con il Dr Giuseppe Rossi e la Dr Dr Olivia Curzio di IFC-CNR. Lo studio scientifico in corso si inserisce nell'ambito di un progetto più generale che include:

- i) lo studio *in vitro* dell'interazione del tallio con componenti molecolari solforati (tioli a basso peso molecolare, cisteina, glutatione) e proteine;
- ii) la sperimentazione *in vitro* sull'effetto del tallio (I), tallio (III) sia disciolto che nanoparticellato su colture cellulari (ricerca svolta in collaborazione con la Dr Laura Colombaioni dell'Istituto di Neuroscienze del CNR di Pisa);
- iii) la messa a punto di metodologie analitiche per lo studio della speciazione del Tallio(I)/Tallio (III) *in vitro* in campioni biologici, nelle acque ed in campioni vegetali (in collaborazione con l'Università di Pisa e con l'Università di Bologna).

a) Per quello che riguarda le urine questo studio è in corso e prevede l'elaborazione dei dati di tallio riscontrati nelle urine di soggetti che hanno fatto analizzare i propri campioni di urina all'Istituto di Medicina Legale e Tossicologia Forense dell'Università di Milano, da ICCOM-CNR e/o che hanno ottenuto il loro valore di tallio urinario da altri laboratori, e che vogliono liberamente condividere tali dati per lo studio scientifico, dietro autorizzazione al trattamento dei dati a scopo di ricerca. La determinazione della concentrazione di tallio in ognuno dei campioni biologici analizzati è stata eseguita mediante metodologia ICP-MS.

b) L'analisi sui campioni di capelli è avvenuta previa digestione con acido ed acqua ossigenata in forno a microonde presso il laboratorio ICCOM CNR.



c) Per quello che riguarda l'analisi dei campioni di saliva come fluido diagnostico è relativamente recente, non invasivo e ben accettato. La saliva può essere auto-campionata in ogni luogo ed in tempo reale. In particolare, la saliva riflette in tempo reale i livelli di biomarcatori (in questo caso del tallio) perché, a differenza dell'urina non è "immagazzinata" per 2-3 ore in organi come la vescica prima del campionamento. La correlazione di questi valori con quelli rilevati nelle urine, raccolte simultaneamente al campionamento della saliva, dovrebbe permettere di stabilire un'eventuale correlazione con il valore di tallio nelle urine stesse. Quest'ultima metodica è innovativa e, qualora venga dimostrata l'attendibilità del campione saliva nell'analisi del tallio, permetterebbe di utilizzare la matrice saliva anche in futuri casi di contaminazione in quanto il contenuto di metalli nella saliva rispecchierebbe quello a livello plasmatico. Tale studio è in corso.

L'analisi dei capelli è stata sospesa nel periodo dal 22 novembre 2014 -16 aprile 2015 in quanto, a seguito della istituzione del Gruppo di Lavoro Sanitario coordinato dal Comune di Pietrasanta era previsto che l'analisi dei capelli, già a disposizione di ICCOM CNR U.O.S. Pisa, venisse completata nel contesto del Protocollo di Intesa con la Regione Toscana (DELIBERA 22 dicembre 2014, n. 1259 Accordo tra Regione Toscana, Provincia di Lucca, Comune di Pietrasanta, ASL ,ARS, Autorità Idrica Toscana, GAIA Spa, CNR - Istituto di Chimica dei composti organo metallici UOS Pisa Università di Pisa - Dipartimento di Scienza della Terra per il superamento della contaminazione da Tallio dell'acqua pubblica nel Comune di Pietrasanta e per la realizzazione della bonifica delle aree minerarie "Buca della Vena" e "Monte Arsiccio") firmato in data 02/02/2015 nella sede della Regione a Firenze.

Nell'Accordo era previsto che

*" l'Università di Pisa – Dipartimento di scienze della terra - ed il CNR-ICCOM di Pisa operassero, rispettivamente, in rapporto di collaborazione scientifica con il Comune di Pietrasanta, il primo, e dell'ASL 12, il secondo, sulla base di atti convenzionali ( o accordi) in corso di stipula contenenti anche impegni di carattere finanziario."*

Nell'Allegato tecnico a tale Accordo era previsto che CNR-ICCOM fosse coinvolto *"nell'analisi dei capelli già campionati (300 campioni) (prove interlaboratorio)"* nel periodo di 1-3 mesi dalla data di firma dell'Accordo (entro quindi il 2 maggio 2015) con un assegnamento di € 35.000,00 (assegnamento richiesto: euro 45.000).

Successivamente, con lettera inviata dai Comitati in data 15 aprile 2015 a tutti i componenti del gruppo di lavoro, ICCOM CNR incluso, si comunicava la decisione dei Comitati dei cittadini di non voler prestarsi all'analisi dei campioni di capelli gestita da ASL12 di Viareggio.

In conseguenza di ciò, essendo ICCOM CNR esclusivamente coinvolto nelle prove interlaboratorio dell'analisi dei 300 campioni di capelli già campionati ed in suo possesso (ovvero dei capelli campionati subito dopo le ordinanze di non potabilità-si veda l'Allegato 1), la Dr Emilia Bramanti, responsabile scientifica del progetto, ha ritenuto opportuno dimettersi immediatamente dal gruppo di lavoro (prot. ICCOM 971 del 16/04/2015). A seguito della decisione dei Comitati civici erano, infatti, venute meno le motivazioni scientifiche per il coinvolgimento di ICCOM CNR in tale accordo. Per inciso, alla data delle dimissioni di ICCOM CNR dal progetto non risultava né proposto né firmato alcun accordo con ASL12 per il conferimento di euro 35.000 previsti a compenso delle prestazioni analitiche di ICCOM.

Le motivazioni della decisione dei Comitati civici di cittadini sono riportate nella lettera degli stessi inviata al gruppo di Lavoro e quindi anche ad ICCOM CNR in data 27 maggio 2015 (protocollo ICCOM n. 2015/0001353).



CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE-  
Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici-  
ICCOM - UOS di PISA  
Area della Ricerca CNR  
Via G. Moruzzi, 1- 56124 PISA

Dal 16/04/2015 il progetto di ricerca sulla contaminazione da tallio è comunque proseguito indipendentemente per interesse strettamente scientifico nei laboratori ICCOM-CNR e nella prospettiva di richiedere quanto prima un finanziamento europeo su questo tema. Tra il 16 aprile e il 27 maggio 2015 si è, così, completata l'analisi dei 300 campioni di capelli in possesso di ICCOM CNR e l'elaborazione dei dati, utilizzando fondi di ricerca residui del gruppo di ricerca della Dr Bramanti.

Nell'Allegato 2 a questa lettera sono riportati i risultati della ricerca presentati in forma anonima ed aggregata nel rispetto della legge sulla privacy.

**Dati gli elevati valori di contaminazione riscontrati, di gran lunga superiori al valore riportato in letteratura per i soggetti non esposti (0,001 – 0,002 microgrammi/g, Tabella 1 dell'Allegato 2), si ritiene indifferibile l'obbligo di portare a conoscenza questi risultati al rappresentante legale dell' Istituto.**

Tali risultati dovranno essere comunicati alle Autorità competenti.

Cordiali saluti,  
Dr Emilia Bramanti



**ALLEGATI:**

**ALLEGATO 1: Modalità di campionamento di capelli, urine e saliva**

**ALLEGATO 2. Risultati dell'analisi dei capelli e alcuni risultati preliminari su campioni di urine.**



## **ALLEGATO 1. Modalità di campionamento di capelli, urine e saliva.**

### ***1. Tossicità del tallio***

Dalla letteratura scientifica internazionale [1] è noto che il tallio 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 tallio si accumula nelle cellule e nei tessuti degli esseri viventi (piante ed animali) interferendo con meccanismi fondamentali del metabolismo cellulare. Essendo simile al potassio per dimensioni e carica tende a sostituirsi ad esso alterando attività enzimatiche di vitale importanza.

Sono ben noti gli effetti sulla salute umana e su animali (cani, cavie e piccoli animali) provocati dall'intossicazione acuta da tallio [2-26]. Sono riportati un numero significativo di studi sugli effetti provocati dall'intossicazione cronica su piante, animali e piccoli animali [3-7, 9, 13, 18-20, 22, 23, 25-46], dove, con intossicazione cronica, si intende l'esposizione dei soggetti a basse concentrazioni di tallio per lungo tempo. Sono, invece, pochi gli studi condotti sull'intossicazione cronica da tallio negli esseri umani [47, 48]. Questo è dovuto alla rarità del tallio in concentrazioni di rilievo, essendo presente come contaminante solo in particolari zone minerarie o vicino a cementifici e lavorazioni particolari (elettronica, superconduttori).

I sintomi dell'eccesso di tallio includono: disturbi del sonno, depressione, disfunzioni cardiache, patologie del nervo ottico e della visione, polineuropatie periferiche, problemi dermatologici, epatici, gastrointestinali e renali. Albuminuria ed alopecia sono sintomi caratteristici di un eccesso di tallio accumulato nell'organismo. La tossicità da tallio può avere un lungo periodo di latenza prima della comparsa dei sintomi clinici.

### ***2. Il campionamento volontario di urine, capelli e saliva, conferimento dei campioni e acquisizione dei consensi informati.***

Al momento della consegna dei campioni e nel corso di assemblee pubbliche convocate dai costituenti Comitati a seguito dell' "emergenza tallio" nell'acqua potabile, i cittadini sono stati informati sulle finalità dello studio scientifico. *In primis*, la valutazione dello stato di contaminazione del singolo; secondo, uno studio ad oggi unico al mondo per numerosità della popolazione esposta e dei campioni analizzati. Le informazioni sono state fornite nella **scheda di consenso** semplificata, espresse in termini accessibili e riguardano gli obiettivi dello studio.

Le informazioni richieste nella scheda semplificata per il cittadino potenzialmente esposto alla contaminazione da tallio riguardano: condizioni generali di salute, assunzione o meno di farmaci, abitudine di bere l'acqua della rete pubblica e/o utilizzarla solo per cucinare, uso di verdure dell'orto annaffiate con acqua della rete pubblica, ecc.

**Per ciascun campione conferito ad ICCOM CNR sono già stati acquisiti i consensi.**

**I dati per le pubblicazioni scientifiche saranno trattati in forma anonima e collettiva nel totale rispetto della normativa sul trattamento dei dati personali.**

#### ***2.1. Descrizione delle modalità di autocampionamento dei campioni di urina.***



I campioni di urina sono stati raccolti dai cittadini di Valdicastello e Pietrasanta nei giorni successivi all'ordinanza di non potabilità dell'acqua della rete acquedottifera (3/10/2014 e 7/11/2014, rispettivamente). Il campionamento è stato effettuato come di seguito riportato.

*2.1.1. Primo campionamento.* I cittadini di **Valdicastello** hanno raccolto il campione di urina tra il 10 ed il 20 ottobre 2014, ovvero entro circa 2 settimane dall'emanazione dell'ordinanza di non potabilità. Ciascun soggetto ha raccolto tutta la prima urina della mattina direttamente in una bottiglia vuota da acqua minerale di polietilene da 1,5 L tagliata oppure in contenitore sterile. Subito dopo hanno trasferito una parte di questa in contenitori di polietilene da 50 mL e hanno congelato il campione, ciascuno nel proprio congelatore di casa. Fu data indicazione di scrivere in maniera indelebile su ciascun contenitore il nome, cognome, data di nascita, data del campionamento e indirizzo, in modo da distinguere bene i campioni di ciascun componente familiare. Nel mese di novembre fu data indicazione dal costituendo Comitato di suddividere ciascun campione da 50 mL in 5 provette di polietilene da 10 mL ciascuna, previo scongelamento e omogenizzazione del campione mediante capovolgimento ripetuto del contenitore chiuso. L'aliquotizzazione del campione si prospettò necessaria per poter mantenere delle aliquote per analisi replicate.

I cittadini provvidero, pertanto, i) ad effettuare questa operazione per ciascun campione da 50 mL, ii) a marcare in maniera indelebile ciascuna delle 5 provette, iii) a porre le 5 provette provenienti da ciascun campione da 50 mL in un sacchetto da congelatore marcando il sacchetto con nome, cognome, data di campionamento e indirizzo, iv) a chiudere il sacchetto, v) a conservare i sacchetti nel congelatore, ciascuno nel proprio congelatore di casa.

La determinazione del tallio totale non risente in maniera significativa di questa operazione di scongelamento e ricongelamento. Nel caso della determinazione dei metalli pesanti in generale e del tallio in particolare, la conservazione a basse temperature è necessaria per evitare la degradazione del materiale biologico piuttosto l'alterazione nel contenuto dell'analita. E' probabile che vi possa essere una lieve, non significativa sottostima del valore di tallio trovato a causa di fenomeni di adsorbimento sul primo e sui secondi contenitori. È stato verificato che non vi è rilascio del metallo da parte dei contenitori.

I cittadini di **Pietrasanta** hanno raccolto il campione di urina tra il giorno 8 e 17 novembre 2014, ovvero entro circa 1 settimana dall'emanazione dell'ordinanza di non potabilità. Ciascun soggetto ha raccolto tutta la prima urina della mattina direttamente in una bottiglia vuota da acqua minerale di polietilene da 1,5 L tagliata oppure in contenitore sterile. Subito dopo hanno trasferito una parte di questa direttamente in 5 provette di polietilene da 10 mL ciascuna. La suddivisione in aliquote del campione si prospettò necessaria per poter disporre aliquote per analisi replicate. Le 5 provette preparate per ciascun campione furono i) marcate in maniera indelebile, ii) poste in un sacchetto da congelatore marcando anche il sacchetto con nome, cognome, data di campionamento e indirizzo, iii) chiuse nel sacchetto, iv) conservate nel congelatore, ciascuno nel proprio congelatore di casa.

*2.1.2. Secondo campionamento e successivi campionamenti.* I cittadini di Valdicastello e Pietrasanta eseguirono, inoltre, un secondo campionamento tra 30 e 60 giorni dopo l'ordinanza di non potabilità (entro dicembre per i cittadini di Valdicastello; entro gennaio per i cittadini di Pietrasanta). Il secondo campionamento ha lo scopo di valutare il livello di contaminazione a distanza di 1-2 mesi dopo l'emanazione dell'ordinanza di non potabilità.



Anche in questo caso si trattò di un campionamento volontario e fu effettuato nel mese di dicembre. Nel caso dei cittadini di Valdicastello questo avveniva dopo circa 2 mesi dall'ordinanza di non potabilità; nel caso dei cittadini di Pietrasanta fu realizzato dopo circa 1 mese dall'ordinanza di non potabilità.

Le modalità di autocampionamento sono state analoghe a quelle descritte sopra: i) raccolta di tutta la prima urina della mattina direttamente in una bottiglia vuota da acqua minerale di polietilene da 1,5 L tagliata oppure in contenitore sterile, ii) trasferimento di una parte di questa in 2-3 provette di polietilene da 10 mL ciascuna, iii) marcatura delle provette in maniera indelebile con nome, cognome e data di campionamento, iv) raggruppamento delle 2-3 provette in sacchetto da congelatore marcando anche il sacchetto con nome, cognome, data di campionamento e indirizzo, v) chiusura nel sacchetto, vi) conservazione nel congelatore, ciascuno nel proprio congelatore di casa.

Alcuni cittadini di Valdicastello e Pietrasanta residenti nelle zone verosimilmente più contaminate (sulla base dei valori trovati dai geologi nell'acqua potabile nel periodo pre-ordinanza e sulla base della vicinanza delle loro abitazioni a depositi di acqua potabile, loc Parigi a Valdicastello e Loc. Monte Regoli a Pietrasanta) hanno continuato a campionare anche nei mesi successivi (dicembre, gennaio, febbraio, marzo) le urine ed a conferirle ad ICCOM-CNR per l'analisi. Tali campioni sono stati congelati e conservati a -20°C fino all'analisi.

## *2.2. Campionamento volontario dei capelli.*

Il campionamento dei capelli (225 campioni) per la valutazione del contenuto di tallio è stato effettuato nella frazione di **Valdicastello** tra il 18 ed il 31 ottobre 2014 per tutti coloro che spontaneamente ne hanno fatto richiesta. I prelievi di capelli sono stati effettuati da volontari del costituendo Comitato Tallio di Valdicastello nella zona occipitale del cranio rasando la ciocca a filo del cuoio capelluto seguendo le indicazioni della letteratura scientifica internazionale. Il prelievo consisteva in 3 ciocche, entrambe del diametro di una matita. Le ciocche sono state quindi frammentate in segmenti della lunghezza di circa 1-2 cm. Sono stati campionati esclusivamente capelli non trattati con colorazioni e con una lunghezza non inferiore ai 3 cm. Ciascun campione è stato posto in bustina di polietilene con chiusura tipo zip lock e sulla bustina è stato scritto in modo indelebile nome, cognome e un numero progressivo corrispondente al questionario che ciascun soggetto ha volontariamente riempito e firmato e che è stato utile per costruire una lista di campioni. La quantità di capelli mediamente campionata è stata di 800 mg (range 300-1300 mg). I campioni sono stati conferiti ad ICCOM-CNR per l'analisi ICP-MS.

Il campionamento dei capelli nell'area del centro storico di **Pietrasanta**, interessata in un secondo momento dal divieto di utilizzo di acqua, è stato effettuato nella seconda metà di novembre e sono stati raccolti 83 campioni seguendo le stesse modalità con l'aiuto di volontari del Comitato Tallio di Pietrasanta. Tuttavia la suddivisione in due aliquote è stata effettuata contestualmente al campionamento. Anche in questo caso il quantitativo di capelli raccolto per ciascun campione è stato di circa 800-1100 mg e suddiviso in due parti circa uguali, poste in due bustine di polietilene tipo zip lock, etichettate in maniera indelebile con nome, cognome, numero progressivo. Delle due bustine, una è stata consegnata al CNR ICCOM, ordinata, catalogata e conservata in busta di plastica A4 in classificatore di cartone ad anelli. L'altra bustina viene attualmente conservata da ciascun cittadino che ha partecipato al campionamento volontario.



CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE-  
Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici-  
ICCOM - UOS di PISA  
Area della Ricerca CNR  
Via G. Moruzzi, 1- 56124 PISA

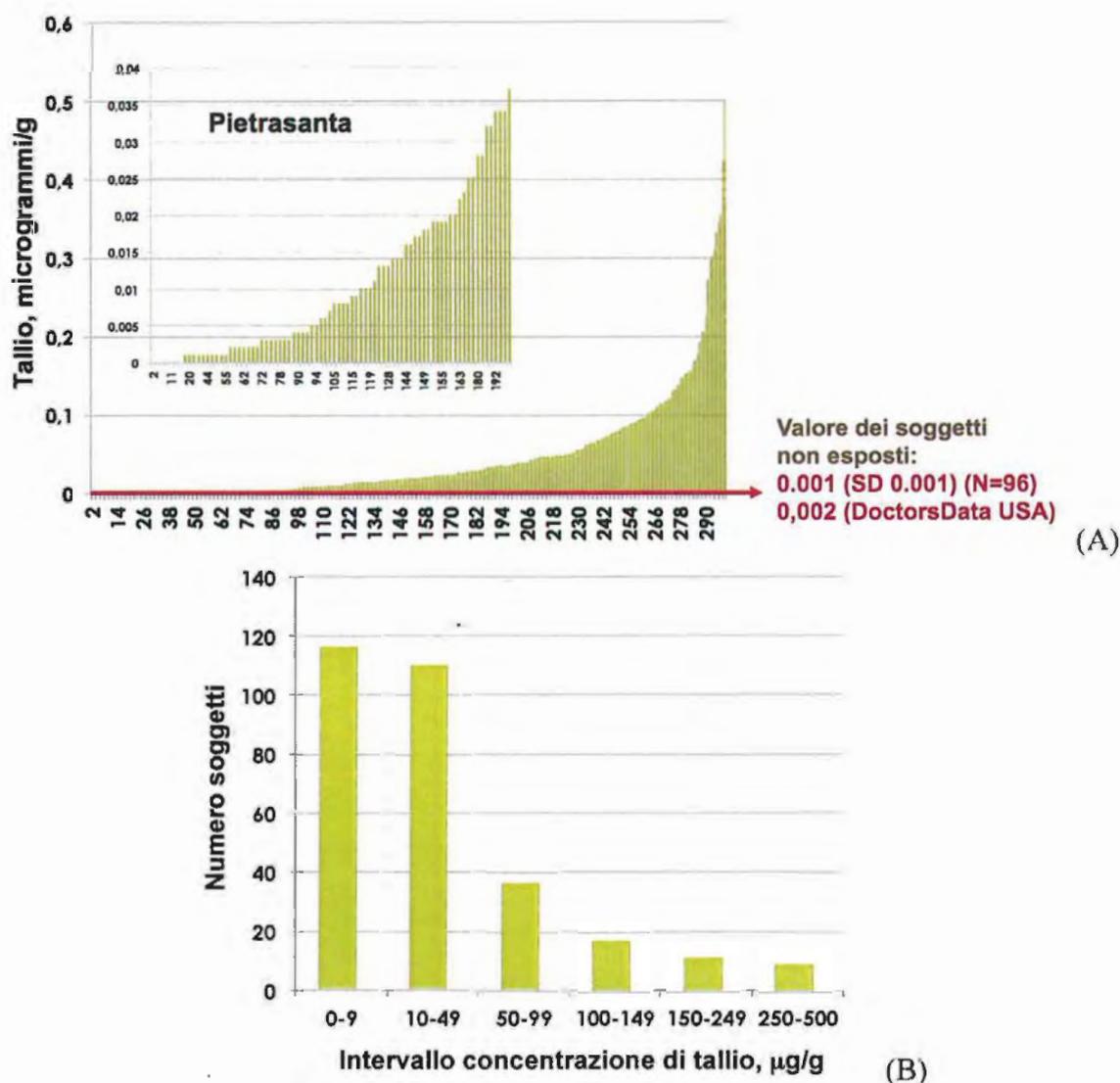
### *2.3. Campionamento volontario della saliva.*

Alcuni cittadini di Valdicastello residenti nelle zone verosimilmente più contaminate hanno campionato nei mesi ottobre 2014 - marzo 2015 anche la saliva con dispositivo sterile Salivette® Sarstedt. Tali campioni sono stati conferiti ad ICCOM CNR e conservati in congelatore fino all'analisi.

## ALLEGATO 2. Risultati dell'analisi dei capelli e alcuni risultati preliminari su campioni di urine.

### 1. Analisi del Tallio nei capelli.

La Figura 1 (A) mostra i valori di tallio in microgrammi/g trovati mediante metodologia ICP-MS nei 300 campioni di capelli della popolazione di Valdicastello-Pietrasanta. Nel riquadro sono riportati i valori dei campioni provenienti da Pietrasanta. La Figura 1 (B) mostra gli stessi dati con un grafico di distribuzione di frequenza (numero di soggetti che presentano valori compresi nell'intervallo indicato).



**Figura 1.** (A) Distribuzione dei valori di tallio in microgrammi/g trovati mediante metodologia ICP-MS nei campioni di capelli della popolazione di Valdicastello-Pietrasanta. Nel riquadro sono riportati i valori dei soggetti di Pietrasanta. (B) Grafico di distribuzione di frequenza.

La Tabella 1 e la linea rossa nel grafico riportano i valori noti dalla letteratura scientifica della concentrazione di tallio nei capelli nella popolazione NON esposta.

Dalle misure effettuate risulta che il 61% della popolazione (183 su 300) è contaminata con livelli di tallio nei capelli che vanno da 5-10 volte a 240-480 volte il valore di tallio nei capelli di soggetti NON esposti (a seconda che si prenda come valore dei non esposti 0,001 o 0,002 microgrammi/g). I livelli di contaminazione maggiori sono a carico della popolazione di Valdicastello.

**Tabella 1.** Valori noti dalla letteratura scientifica della concentrazione di tallio nei capelli nella popolazione NON esposta.

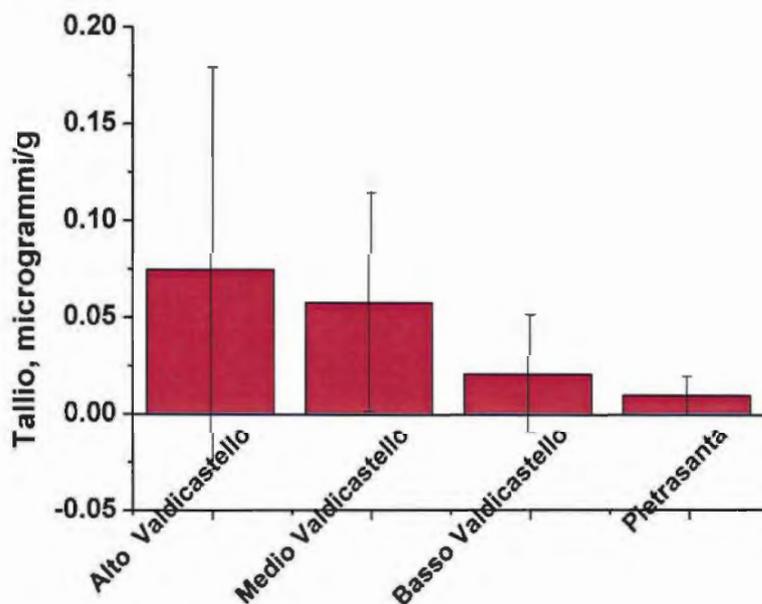
	Media geometrica ± SD	Riferimento bibliografico
Bambini (9-10 anni)	0.001 ± 0,001 (N=92)	Violante et al., 2000 [49]
Adulti	0,002 µg/g	DoctorsData ( <a href="https://www.doctorsdata.com/analyte/Tl/Hair%20Head/Thallium%2C%20hair">https://www.doctorsdata.com/analyte/Tl/Hair%20Head/Thallium%2C%20hair</a> ) USA

La Figura 2 riporta i valori trovati nei soggetti minori di 18 anni (126 su 300 campioni). In tali soggetti il 44% (55 su 126) risulta contaminato con valori che vanno da 5-10 a 75-150 volte il valore dei soggetti NON esposti.

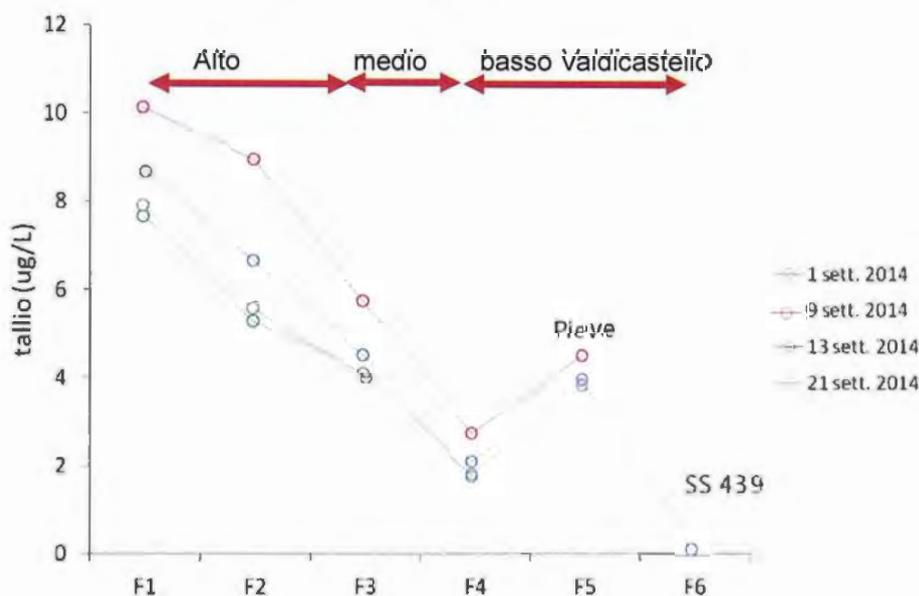


**Figura 2.** Distribuzione dei valori di tallio in microgrammi/g trovati mediante metodologia ICP-MS nei campioni di capelli dei soggetti con meno di 18 anni nella popolazione di Valdicastello-Pietrasanta.

Procedendo con l'analisi dei dati risulta che i soggetti più contaminati risiedono nella zona alta del paese di Valdicastello. La Figura 3 (A) mostra nel grafico a barre i valori medi e la deviazione standard dei valori di tallio nei capelli dei soggetti suddivisi in base alla loro zona di residenza. La Figura 3 (B) mostra la concentrazione di tallio rilevata nell'acqua potabile in 4 campionamenti effettuati durante il mese di settembre 2014 in alcune fontanelle pubbliche del paese. Tali misure furono effettuate mediante ICP-MS dai ricercatori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa e furono comunicate tempestivamente agli organi competenti.



(A)



(B)

**Figura 3.** (A) Valori medi (microgrammi/g) e deviazione standard dei valori di tallio nei capelli dei soggetti suddivisi in base alla loro zona di residenza. Basso Valdicastello: dalla zona della Pieve di S. Giovanni al pub “La Carducciana” compreso; medio Valdicastello: dal pub alla Chiesa di San Giuseppe, includendo le zone Angelini, Piagge, Regnalla e Montepreti; alto Valdicastello: zona dalla Chiesa di San Giuseppe fino alla località S. Maria. (B) Concentrazione di tallio (microgrammi/L)

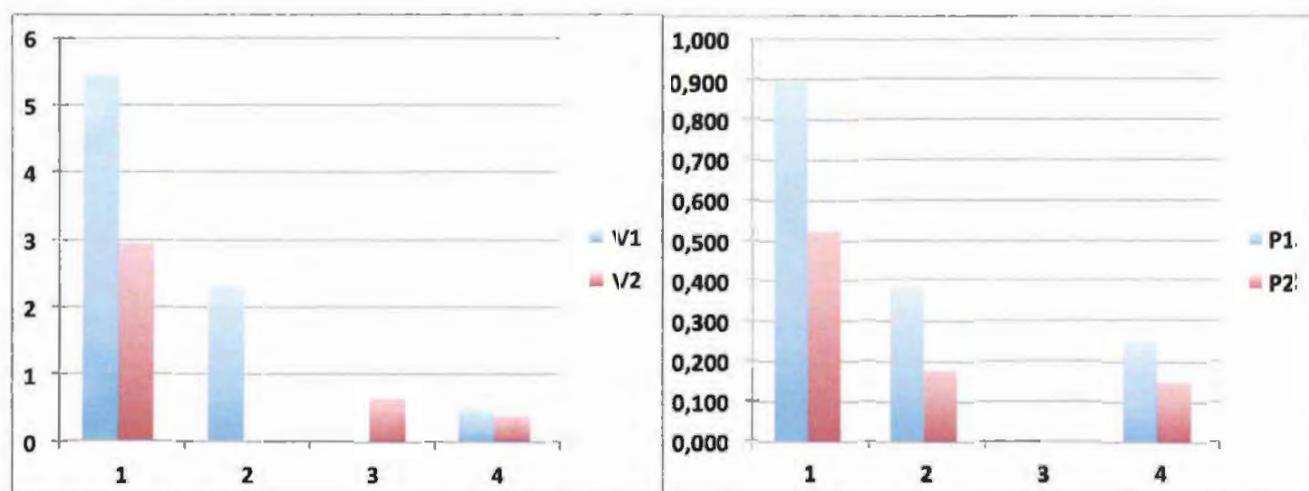
rilevata nell'acqua potabile in 4 campionamenti effettuati durante il mese di settembre 2014 (misure ICP-MS gentilmente fornite dai ricercatori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa).

L'analogia tra i due andamenti suggerisce una correlazione tra il tallio accumulato nei capelli e i valori di tallio presenti nell'acqua potabile.

È ben noto che l'analisi dei capelli ha applicazioni in molti settori quali la tossicologia forense, la patologia clinica e nel biomonitoraggio dell'esposizione professionale ed ambientale ai metalli pesanti<sup>[49-54]</sup>. È interessante sottolineare che la matrice capello è stata selezionata dall'Organizzazione Mondiale della Sanità e dall'Environment Protection Agency (EPA) per la valutazione dell'influenza dei metalli tossici sull'organismo umano<sup>[50]</sup> e che è un bioaccumulatore dei metalli e può, pertanto, essere utilizzato come marker di esposizione e per stabilire intossicazione a lungo termine<sup>[55]</sup>.

## 2. Risultati preliminari sulla cinetica di decadimento del tallio urinario in 4 soggetti.

La Figura 4 mostra l'andamento del tallio urinario di 4 soggetti (due della zona più contaminata di Valdicastello, V1 e V2 e due della zona contaminata di Pietrasanta P1 e P2) nei mesi successivi alle ordinanze di non potabilità.



**Figura 4.** Andamento del tallio urinario (microgrammi/L) in 4 soggetti (due della zona più contaminata di Valdicastello, V1 e V2 e due della zona contaminata di Pietrasanta P1 e P2) nei mesi successivi alle ordinanze di non potabilità.

Nei casi esaminati il tallio urinario diminuisce in maniera esponenziale, suggerendo un rilascio "veloce" nei primi 1-2 mesi successivi alla rimozione della sorgente di contaminazione e più "lento" nei mesi successivi. I risultati di Figura 4 sono in accordo con i dati riportati in letteratura secondo i quali il tallio urinario nell'uomo ha un'emivita di 10-30 giorni [56]. Altri autori riportano un'emivita di 3-8 giorni [57].

Si può ragionevolmente ipotizzare che il rilascio “veloce” del tallio sia dovuto al rilascio dai tessuti molli di accumulo (muscoli, rene, fegato) e che venga rilasciato più lentamente dalle ossa [58]. In unghie e capelli viene legato irreversibilmente [58].

La tabella 2 riporta i valori di riferimento noti del tallio nelle urine nella popolazione NON esposta ed esposta cronicamente al tallio [47, 48].

**Tabella 2.** Valori di riferimento noti del tallio nelle urine nella popolazione NON esposta ed esposta cronicamente al tallio

<i>Campione di urine</i>	<i>Valori (microgrammo/L)</i>	<i>Riferimento</i>
Non esposta	<0.4 µg/L	WHO(1996)
Esposta con possibili effetti sulla salute	> 4.5-6 µg/L	
Popolazione ad alto rischio	> 500 µg/L	
Bambini (3-14 anni)	0.6 µg/L	[59]
Adulti	0,07-0,7 (n=496 0,42±0,09 AAS 1990)	
Adulti	0,01-0,19 0,02-0,17(n= 123 0,07±0,03 ICP-MS 1994)	[60]
	N=110 0,07±0,04 ICP-MS 2005	[61]
<i>Campione di capelli</i>	0.001 ± 0,001 µg/g (N=92 bambini 9-10 anni )	[49]

La determinazione di tallio urinario nella popolazione **adulta** statunitense (età maggiore di 20 anni) monitorata negli anni 2009-2010 mostra valori di media geometrica e 95° percentile rispettivamente di **0.142 µg/l** e **0.410 µg/l** con dati leggermente superiori per i **maschi** (media geometrica **0,152 µg/l**) rispetto alle **femmine** (media geometrica **0,137 µg/l**). I livelli riscontrati nei **bambini** e negli adolescenti risultano lievemente superiori (**6-11 anni**, media geometrica **0,161 µg/l**; **12-19 anni**, media geometrica **0,150 µg/l**).

La Società Italiana Valori di Riferimento (SIVR), nella lista di valori di riferimento pubblicata nel 2011, riporta per il Tallio urinario un **intervallo di riferimento (5°-95° percentile)** di **0.05-0.5 µg/l** con una **media geometrica di 0.1 µg/l**.

Considerata l'emivita del tallio nelle urine e che i 4 campioni sono stati raccolti entro circa 1 mese dall'ordinanza di non potabilità, è verosimile ipotizzare che i valori di contaminazione fossero circa il doppio durante il periodo di esposizione.

### Procedure di analisi e validazione del metodo ICP-MS per l'analisi di urine e capelli.

Tutti i campioni sono stati analizzati con ICP-MS (Agilent 7700E).

Per valutare l'accuratezza del metodo strumentale è stato analizzato il campione di acqua certificato per il tallio NIST1640A (acquistato dal National Institute of Standard Technology, USA). In tale campione la concentrazione di tallio certificata è pari a  $1.619 \pm 0.016 \mu\text{g/L}$ . La concentrazione da noi trovata è di  $1.61 \pm 0.08 \mu\text{g/L}$ .

*Urine.* L'analisi delle urine viene effettuata diluendo il campione 1:10 in acido nitrico al 2% e immessa nel plasma mediante flusso continuo.

Per la validazione del metodo è stato analizzato il campione di riferimento certificato di urine liofilizzate HIGH content NIST 2670, contenente una [TI] Certificata=  $5.417 \pm 0.064 \mu\text{g/L}$ .

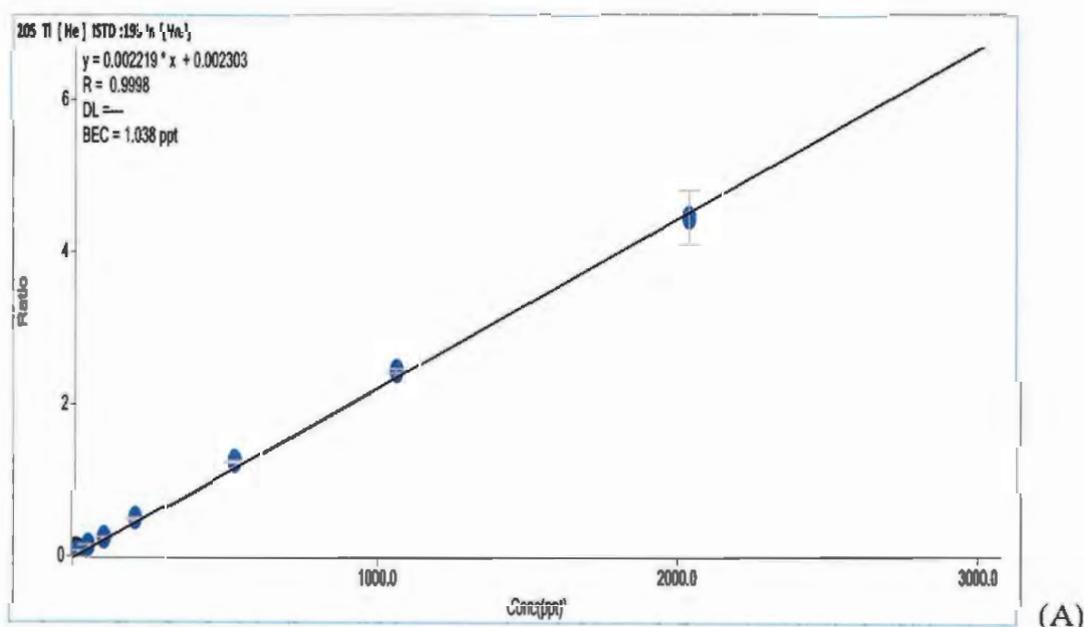
Il valore di [TI] trovato è stato di  $5.34 \pm 0.11 \mu\text{g/L}$  (n=6 repliche) (accuratezza =98.5%). La riproducibilità come CV% è di 2.06%.

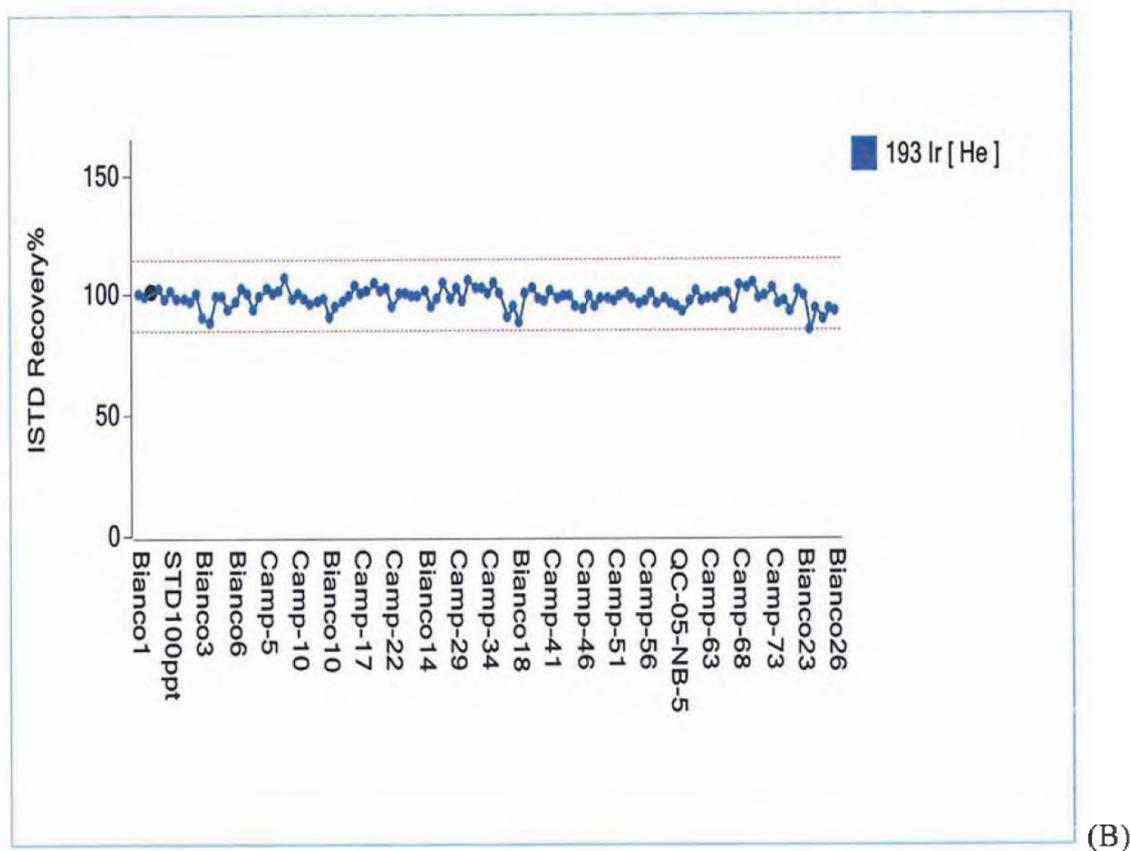
Il limite di rilevabilità (LOD) del tallio nelle urine è di  $0.003 \mu\text{g/L}$  calcolato come 3 volte il valore della deviazione standard del bianco.

*Capelli.* I campioni di capelli sono stati analizzati previo lavaggio e digestione in forno a microonde (Milestone Ethos Start D, FKV, Bergamo, Italy). I campioni sono stati pesati (200-300 mg), lavati 3 volte con una miscela acqua/acetone e trattati con 6 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato ad alta purezza e 2 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per 1 h a temperatura ambiente (fase di pre-digestione). Successivamente sono stati messi in bombe in Teflon e sottoposti a digestione MW (rampa di 10 min da temperatura ambiente a 200°C e trattamento di 20 min a 200°C; raffreddamento). Il digerito è stato diluito a 50 mL con acqua bidistillata ed analizzato.

La Figura 5 (A) mostra la retta di calibrazione interna ottenuta aggiungendo concentrazioni crescenti di soluzione standard di tallio nell'intervallo 0.010-2.0 ng/mL al digerito di capelli. Ogni punto è il risultato di N=5 repliche. La Figura 5 (B) mostra il recupero dello standard interno in una serie di soluzioni standard per i controlli di qualità e in alcuni digeriti di capelli. Tale recupero è risultato essere pari a  $100 \pm 5 \%$ . Questi dati confermano che nelle condizione operative adottate non c'è significativo effetto matrice.

Il limite di rilevabilità (LOD) del tallio nei capelli è di  $0.04 \mu\text{g/g}$  calcolato come 3 volte il valore della deviazione standard del bianco.





**Figura 5.** A) Retta di calibrazione interna ottenuta aggiungendo concentrazioni crescenti di soluzione standard di tallio nell'intervallo 0.010-2.0 ng/mL al digerito di capelli. B) recupero dello standard interno in una serie di soluzioni standard per i controlli di qualità e in alcuni digeriti di capelli. Tale recupero è risultato essere pari a  $100 \pm 5\%$ .

Per la validazione del metodo è stato analizzato il campione di riferimento di capelli certificato ERM-DB001 (European Reference Material acquistato da Sigma-Aldrich, Milano) per i metalli pesanti (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Se, Zn) ma non per il tallio perché non disponibile in commercio. Pertanto, per la validazione, 250 microlitri di una soluzione standard di tallio sono stati aggiunti al campione certificato di capelli prima della procedura di digestione, in modo da avere una concentrazione di tallio pari a  $0.0810 \mu\text{g/g}$ . Il valore di tallio trovato è stato di  $0.0796 \pm 0.11 \mu\text{g/g}$  ( $n=6$  repliche) (accuratezza =  $98.3\%$ ). La riproducibilità come CV% è  $5.5\%$ .

La Tabella 3 riporta i dati utilizzati per stimare la riproducibilità dell'intera procedura di analisi del capello (procedura di digestione+procedura di analisi ICP-MS) dai quali risulta un coefficiente di variazione percentuale massimo (CV%) pari a circa il  $10\%$ .

**Tabella 3.** CV% dell'intera procedura di analisi del capello (procedura di digestione+procedura di analisi ICP-MS).

	Media (ng/ g)	Deviazione Standard (CV%)	N repliche
Soggetto 1	356	35 (10%)	2
Soggetto 2	103	1 (1%)	3
Soggetto 3	50	2 (4%)	2
Soggetto 4	55	6 (11 %)	2
Soggetto 5	58	6 (10 %)	2
Soggetto 6	26	2 (7%)	2

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Agency, U.S.E.P., *TOXICOLOGICAL REVIEW OF THALLIUM AND COMPOUNDS (CAS No. 7440-28-0)*. EPA/635/R-08/001F <http://www.epa.gov/iris>, 2009.
2. Tyagi, R., et al., *Study of acute biochemical effects of thallium toxicity in mouse urine by NMR spectroscopy*. Journal of Applied Toxicology, 2011. **31**(7): p. 663-670.
3. Tremel, A. and M. Mench, *Thallium in plants*. Agronomie, 1997. **17**(5): p. 261-269.
4. Testoni, P., *Influence of thallium acetate on the glutathione content of the organs*. Bull E Atti R Accad Med Roma, 1933. **59**((7/9)): p. 223-225.
5. Testoni, P., *Tolerance of the organism for thallium*. Arch Internal Pharmacodyn Et Ther, 1933. **44**((3)): p. 328-351.
6. Testoni, P., *Action of thallium acetate on the blood*. Bull E Atti R Accad Med Roma, 1930. **56**((1)): p. 3-3.
7. Sreedharan, R. and D.I. Mehta, *Gastrointestinal tract*. Pediatrics, 2004. **113**(4): p. 1044-1050.
8. Sharma, R.P. and E.J. Obersteiner, *METALS AND NEURO TOXIC EFFECTS CYTO TOXICITY OF SELECTED METALLIC COMPOUNDS ON CHICK GANGLIA CULTURES*. Journal of Comparative Pathology, 1981. **91**(2): p. 235-244.
9. Roshchina, T.A., *Experimental data on the toxicity of magnesium alloys containing thallium The hygienic estimation of environmental chemical factors From: REF ZH OTD VYP FARMAKOL KHIMIOTER SREDSTVA TOKSIKOL, 1967. No. 11.54.901. (Translation)*. Moscow, 1966: p. 83-85.
10. Pickard, J., et al., *Acute and sublethal toxicity of thallium to aquatic organisms*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2001. **66**(1): p. 94-101.
11. Onikura, N., A. Nakamura, and K. Kishi, *Acute Toxicity of Thallium and Indium toward Brackish-Water and Marine Organisms*. Journal of the Faculty of Agriculture Kyushu University, 2008. **53**(2): p. 467-469.
12. Montes, S., et al., *Endogenous thiols enhance thallium toxicity*. Archives of Toxicology, 2007. **81**(10): p. 683-687.
13. Markich, S.J., et al., *A compilation of data on the toxicity of chemicals to species in Australasia. Part 3: Metals*. Australasian Journal of Ecotoxicology, 2002. **8**(1 Part 1-2): p. 1-137.
14. Lin, T.S., P. Meier, and J. Nriagu, *Acute toxicity of thallium to Daphnia magna and Ceriodaphnia dubia*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2005. **75**(2): p. 350-355.
15. Leloux, M.S., P.L. Nguyen, and J.R. Claude, *Experimental studies on thallium toxicity in rats. 1-- Localization and elimination of thallium after oral acute and sub-acute intoxication*. Journal de toxicologie clinique et experimentale, 1987. **7**(4): p. 247-57.
16. Leloux, M.S., N.P. Lich, and J.R. Claude, *EXPERIMENTAL STUDIES ON THALLIUM TOXICITY IN RATS .2. THE INFLUENCE OF SEVERAL ANTIDOTAL TREATMENTS ON THE TISSUE DISTRIBUTION AND ELIMINATION OF THALLIUM, AFTER SUBACUTE INTOXICATION*. Journal De Toxicologie Clinique Et Experimentale, 1990. **10**(3): p. 147-156.
17. Lan, C.H. and T.S. Lin, *Acute toxicity of trivalent thallium compounds to Daphnia magna*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2005. **61**(3): p. 432-435.
18. Kuhn, A., et al., *Prediction of population-level response from mysid toxicity test data using population modeling techniques*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2000. **19**(9): p. 2364-2371.
19. Jianying, Q.I., et al., *Advance on The Method Determining Thallium in Environmental Waters*. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 2008. **27**(1): p. 81-88.
20. Hsieh, C.Y., et al., *Toxicity of the 13 priority pollutant metals to Vibrio fisheri in the Micratox (R) chronic toxicity test*. Science of the Total Environment, 2004. **320**(1): p. 37-50.

21. Herman, M.M. and K.G. Bensch, *Light and electron microscopic studies of acute and chronic thallium intoxication in rats*. Toxicology and applied pharmacology, 1967. **10**(2): p. 199-222.
22. Goldmann, H., *No English Title Available*. Graefe S Arch Ophthalmol, 1929. **122**((1)): p. 146-197.
23. Gettler, A. and L. Weiss, *Thollium poisoning. I. The detection of thollium in biological material. II. The quantitative determination of thallium in biological material. III. Clinical toxicology of thollium*. Amer Jour Clin Path, 1943. **13**: p. 322-326, 368-377, 422-429.
24. Feldman, J. and D.R. Levisohn, *ACUTE ALOPECIA - CLUE TO THALLIUM TOXICITY*. Pediatric Dermatology, 1993. **10**(1): p. 29-31.
25. Egehoj, J., *A survey of some Scandinavian toxicologic observations*. Jour Amer Vet Med Assoc, 1947. **109**((843)): p. 386-389.
26. Atsmon, J., et al., *Thollium poisoning in Israel*. American Journal of the Medical Sciences, 2000. **320**(5): p. 327-330.
27. Velev, R., N. Krleska-Veleva, and V. Cupic, *POISONING OF DOMESTIC ANIMALS WITH HEAVY METALS*. Veterinarski Glasnik, 2009. **63**(5-6): p. 393-405.
28. Thyresson, N., *The influence of dietary factors, especially brewer's yeast, cystine and B vitamins on the course of chronic thallium poisoning in the rat*. Acta Dermato Venereol [Helsingfors], 1950. **30**((1)): p. 9-26.
29. Thomas, M.L. and P.J. McKeever, *CHRONIC THALLIUM TOXICOSIS IN A DOG*. Journal of the American Animal Hospital Association, 1993. **29**(3): p. 211-215.
30. Testoni, P., *The weight and water content of the organs in chronic poisoning with thallium. Contribution on the physio-pathology of the hypophysis and genital systems*. Arch Internat Pharmacodyn Et Ther, 1935. **51**((1)): p. 15-43.
31. Ouellet, J.D., M.G. Dube, and S. Niyogi, *The influence of food quantity on metal bioaccumulation and reproduction in fathead minnows (Pimephales promelas) during chronic exposures to a metal mine effluent*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013. **91**: p. 188-197.
32. Norwood, W.P., U. Borgmann, and D.G. Dixon, *An effects addition model based on bioaccumulation of metals from exposure to mixtures of metals can predict chronic mortality in the aquatic invertebrate hyalella azteca*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013. **32**(7): p. 1672-1681.
33. Miyagawa, M., S. Tanada, and K. Hamamoto, *SCINTIGRAPHIC EVALUATION OF MYOCARDIAL UPTAKE OF TL-201 AND TC-99M PYROPHOSPHATE UTILIZING A RAT MODEL OF CHRONIC DOXORUBICIN CARDIOTOXICITY*. European Journal of Nuclear Medicine, 1991. **18**(5): p. 332-338.
34. Mamoli, L., *Chronic thallium poisoning and the resulting eye changes*. Sperimentale Arch, 1926. **80**((3)): p. 229-250.
35. Ma, H., *Thallium Pollution and Its Impacts of Ecological Health*. Guangdong Weiliang Yuansu Kexue, 2005. **12**(9): p. 1-4.
36. Kielstein, J.T., et al., *One for all - A multi-use dialysis system for effective treatment of severe thallium intoxication*. Kidney & Blood Pressure Research, 2004. **27**(3): p. 197-199.
37. Hirata, M., et al., *A probable cose of chronic occupational thallium poisoning in a glass factory*. Industrial Health, 1998. **36**(3): p. 300-303.
38. Hinck, J.E., et al., *Derivation of Soil-Screening Thresholds to Protect the Chisel-Toothed Kangaroo Rat from Uranium Mine Waste in Northern Arizona*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2013. **65**(2): p. 332-344.
39. Green, D.E. and P.H. Albers, *Diagnostic criteria for selenium toxicosis in aquatic birds: Histologic lesions*. Journal of Wildlife Diseases, 1997. **33**(3): p. 385-404.
40. Formigli, L., et al., *THALLIUM-INDUCED TESTICULAR TOXICITY IN THE RAT*. Environmental Research, 1986. **40**(2): p. 531-539.
41. Dammrich, K., *Alopecia in dogs Engl. sum*. Berlin Munchen Tierarztl Wochenschr, 1967. **80**((19)): p. 373-377.

42. Couillard, Y., et al., *The amphipod Hyalella azteca as a biomonitor in field deployment studies for metal mining*. Environmental Pollution, 2008. **156**(3): p. 1314-1324.
43. Chusid, J.G. and L.M. Kopeloff, *Epileptogenic effects of pure metals implanted in motor cortex of monkeys*. Jour Appl Physiol, 1962. **17**(4): p. 697-700.
44. Cheam, V., *Thallium contamination of water in Canada*. Water Quality Research Journal of Canada, 2001. **36**(4): p. 851-878.
45. Borgmann, U., et al., *Assessing the cause of impacts on benthic organisms near Rouyn-Noranda, Quebec*. Environmental Pollution, 2004. **129**(1): p. 39-48.
46. Bachanek, T., et al., *Heavy metal poisoning in glass worker characterised by severe dental changes*. Annals of Agricultural and Environmental Medicine, 2000. **7**(1): p. 51-53.
47. Xiao, T., et al., *Potential health risk in areas of high natural concentrations of thallium and importance of urine screening*. Applied Geochemistry, 2007. **22**(5): p. 919-929.
48. Xiao, T., et al., *Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective*. Science of the Total Environment, 2012. **421**: p. 51-58.
49. Violante, N., et al., *Human hair as a marker of pollution by chemical elements emitted by a thermoelectric power plant*. Microchemical Journal, 2000. **67**: p. 397- 405.
50. Baran, A. and J. Wiczorek, *Concentrations of heavy metals in hair as indicators of environmental pollution*. E3S Web of Conferences, 2013. **1**.
51. Daniel Iii, C.R., B.M. Piraccini, and A. Tosti, *The nail and hair in forensic science*. Journal of the American Academy of Dermatology, 2004. **50**(2): p. 258-261.
52. Horsch, P., *ORTHO-Analytic AG - The analysis of trace elements and heavy metals in hair as a reliable long-term evidence*. Schweizerische Zeitschrift fur GanzheitsMedizin, 2010. **22**(3): p. 144-145.
53. Wołowiec, P., et al., *Hair analysis in health assessment*. Clinica Chimica Acta, 2013. **419**: p. 139-171.
54. Peña-Fernández, A., M.J. González-Muñoz, and M.C. Lobo-Bedmar, *"Reference values" of trace elements in the hair of a sample group of Spanish children (aged 6-9 years) - Are urban topsoils a source of contamination?* Environmental Toxicology and Pharmacology, 2014. **38**(1): p. 141-152.
55. Maurice, J.F., G. Wibetoe, and K.E. Sjøstad, *Longitudinal distribution of thallium in human scalp hair determined by isotope dilution electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002. **17**(5): p. 485-490.
56. Report, W., *Environmental health criteria 182. Thallium (available at <http://www.inchem.org>)*. IPCS (International Program on Chemical Safety), 1996.
57. Talas, A., D.P. Pretschner, and H.H. Wellhner, *Pharmacokinetic parameters for thallium(I) ions in man*. Archives Toxicology, 1983. **53**: p. 8.
58. Rodríguez-Mercado, J.J. and M.A. Altamirano-Lozano, *Genetic toxicology of thallium: a review*. Drug and Chemical Toxicology, 2013. **36**(3): p. 15.
59. Minoia, C., et al., *TRACE-ELEMENT REFERENCE VALUES IN TISSUES FROM INHABITANTS OF THE EUROPEAN COMMUNITY .1. A STUDY OF 46 ELEMENTS IN URINE, BLOOD AND SERUM OF ITALIAN SUBJECTS*. Science of the Total Environment, 1990. **95**: p. 89-105.
60. Sabbioni, E., et al., *TRACE-ELEMENT REFERENCE VALUES IN TISSUES FROM INHABITANTS OF THE EUROPEAN-UNION .7. THALLIUM IN THE ITALIAN POPULATION*. Science of the Total Environment, 1994. **158**(1-3): p. 227-236.
61. Alimonti, A., et al., *Assessment of reference values for selected elements in a healthy urban population*. Ann Ist Super Sanità, 2005. **41**(2): p. 181-187.

Ricevuta Protocollo in Uscita

Amministrazione : CNR - Consiglio Nazionale delle Ricerche

AOO : CNR - ICCOM

Data: 29/5/2015 11.35

<b>Numero Protocollo</b>	0001380
<b>Anno</b>	2015
<b>Data</b>	29/05/2015
<b>Oggetto</b>	relazione contaminazione tallio
<b>Destinatari</b>	Dr. Maurizio Peruzzini Sesto Fiorentino Via Madonna del Piano 10 protocollo.iccom@pec.cnr.it