

Cromo esavalente nelle acque destinate al consumo umano



Sara Coluccia

ASL VCO - Omegna 18 dicembre 2017

Il paradosso del Cromo

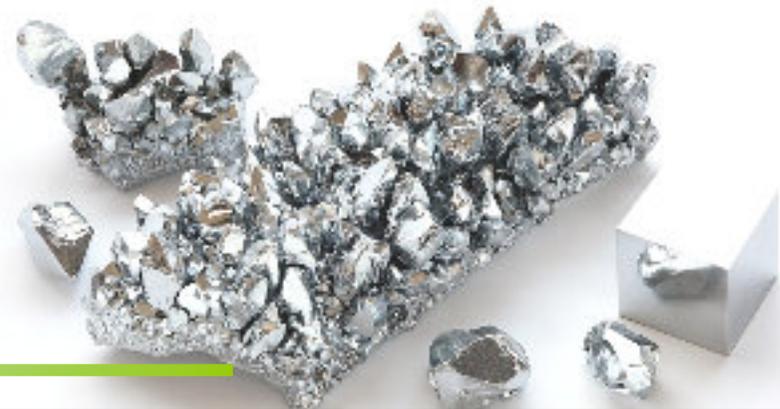
Il Cromo rappresenta un caso affascinante all'interno del gruppo dei metalli, poiché i suoi due stati di ossidazione prevalenti, di **Cr(III)** e di **Cr(VI)**, hanno caratteristiche completamente antitetiche in termini di tossicità, di comportamento nel suolo e nella pianta, di essenzialità nell'alimentazione umana e animale.

A periodic table of elements with a magnifying glass focused on Chromium (Cr). The magnifying glass shows the element's symbol 'Cr', atomic number '24', name 'Chromium', and atomic weight '51.996'. It also displays common oxidation states: +2, +3, +4, +5, +6. The table is color-coded by groups: Alkali Metals (orange), Alkaline Earth Metals (yellow), Transition Metals (blue), and Other Metals (pink).

Atomic Number	Symbol	Name	Group
2	He	Helium	Other Metals
4	Be	Beryllium	Alkaline Earth Metals
12	Mg	Magnesium	Alkaline Earth Metals
20	Ca	Calcium	Alkaline Earth Metals
24	Cr	Chromium	Transition Metals
25	Mn	Manganese	Transition Metals
26	Fe	Iron	Transition Metals
27	Co	Cobalt	Transition Metals
28	Ni	Nickel	Transition Metals
39	K	Potassium	Alkali Metals
40	Ca	Calcium	Alkaline Earth Metals
42	Hf	Hafnium	Transition Metals
44	Ru	Ruthenium	Transition Metals
45	Rh	Rhodium	Transition Metals
46	Pd	Palladium	Transition Metals
47	Ag	Silver	Other Metals
78	Pt	Platinum	Other Metals

Il paradosso del Cromo

Nel corso degli anni l'opinione pubblica è stata portata a considerare il Cromo, nella sua totalità, un elemento estremamente pericoloso, complici purtroppo seri casi di contaminazione ambientale, di tumori, malformazioni neonatali e di morti legati al Cr esavalente: eclatante il caso della Pacific Gas & Electric, nei primo anni '90 (reso famoso dal film Erin Brokovich), che contaminò con Cr esavalente le falde acquifere di una cittadina californiana o, rimanendo in territorio nazionale, il caso Stoppani iniziato a fine degli anni '70 e che ha determinato un grave inquinamento dell'aria, del suolo, del sottosuolo e dell'acqua nella riviera ligure, dove era attivo lo stabilimento



Il paradosso del Cromo: Cr (III)

Il **Cr(III)** è un micronutriente per i mammiferi e per l'uomo, essendo un costituente essenziale di un fattore di tolleranza del glucosio (GTF). Tale fattore sembra modulare la velocità di rimozione del glucosio dal sangue con un meccanismo di potenziamento dell'insulina.

Ne segue che carenze di cromo possono portare a patologie connesse con l'intolleranza glucidica e a perdita di peso. Inoltre, sembra che il Cr(III) partecipi al mantenimento dell'integrità strutturale degli acidi nucleici.

La dose giornaliera necessaria di Cr(III) è 10-40µg per bambini fino a sei mesi, e di 50-200 µg per le altre età.

Ovviamente, livelli eccessivi di Cr(III) possono determinare stati patologici.

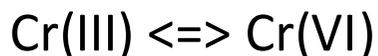


Il paradosso del Cromo: Cr (VI)

Le informazioni sul molo del Cr(VI) sono invece drasticamente differenti. Esso non ha ruoli biologici noti, ed è caratterizzato da una tossicità da dieci a cento volte superiore. Sono disponibili dati di tossicità orale acuta e cronica, per inalazione, dermica e sistemica, di citotossicità, genotossicità e, infine, di carcinogenicità.

Il Cr(VI) è un cancerogeno certo (K polmonare, nasale) per inalazione. Si pone il problema della cancerogenicità per via orale.

E' stato dimostrato che, in condizioni opportune di temperatura, umidità, pH e composizione chimica della matrice, l'equilibrio:



può spostarsi verso destra.



Il **Cr VI⁺**, ingerito per via orale, è convertito in buona parte a **Cr III⁺** dal pH acido dello stomaco.

Una minima parte della dose totale assunta passa infine attraverso l'assorbimento intestinale nella via ematica, legandosi alla membrana dei globuli rossi.

Per questo motivo si è ritenuto che potesse essere molto meno pericoloso per la via orale di assunzione.

Sia nel cavo orale sia a livello gastrico può tuttavia determinare lesioni a causa del suo forte potere ossidante.



Sulla base delle più recenti evidenze scientifiche va considerato che il Cr VI+ è già considerato cancerogeno anche per la via orale di somministrazione da prestigiose Agenzie internazionali, determinando rischi a livello delle mucose orali, esofagee e gastriche.

Dato l'assioma dell'inesistenza di una dose soglia per i cancerogeni, le concentrazioni di Cr VI+ nelle acque potabili dovranno essere quindi le più basse possibili.



Il paradosso del Cromo: **legislazione sanitaria**

Fino al 2016

Limiti massimi per il **Cromo Totale** nelle acque potabili (D.Lgs 31/2001) e minerali (DM 10/2/2015):

50 µg/ litro

senza distinzione tra Cromo III e Cromo VI

Nella acque potabili il controllo del cromo non è obbligatorio nel controllo di routine.



Il decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante: “Norme in materia ambientale”, prevede i seguenti limiti:

Cromo nelle **acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile: 50 µg/l** (valore limite)

Cromo totale nelle **acque sotterranee: 50 µg/l** (concentrazione soglia di contaminazione)

Cromo VI nelle **acque sotterranee: 5 µg/l** (concentrazione soglia di contaminazione). Al di sopra di questo valore occorre la caratterizzazione del sito e l’analisi del rischio.





RAPPORTI ISTISAN 14|21

ISSN: 1123-3117 (cartaceo) • 2384-8936 (online)

**Linee guida per la valutazione
e gestione del rischio nella filiera
delle acque destinate al consumo umano
secondo il modello dei *Water Safety Plan***



RAPPORTI ISTISAN 14|21

Ad oggi il valore guida di 0,050 mg/Litro, indicato dalla WHO per la concentrazione totale di cromo, recepito nell'ordinamento europeo e nazionale (DL.vo 31/2001 e s.m.i.), rappresenta il riferimento a protezione della salute; tuttavia, la definizione di un valore di parametro per il Cr(VI) nelle acque potabili potrebbe essere considerata necessaria come misura di gestione del rischio rispetto all'esposizione in specifiche circostanze territoriali, soprattutto per fasce sensibili, nelle more di disporre di dati scientifici adeguati ad una analisi di rischio esaustiva. Nei casi in cui si ravvisino concentrazioni relativamente elevate di cromo totale, è raccomandata un'attività di monitoraggio specifica sulle diverse specie di cromo presenti nelle risorse idriche captate.



Acque potabili - Parametri

Cromo

2016

La valutazione sull'adozione di un valore limite specifico per il Cr(VI) nelle acque potabili, ancorché non esistano indicazioni in merito da parte degli organismi internazionali di riferimento ed in sede di CE, è all'attenzione dell'Autorità sanitaria italiana come possibile misura di prevenzione del rischio rispetto all'esposizione in specifiche circostanze territoriali e per fasce sensibili di popolazione.

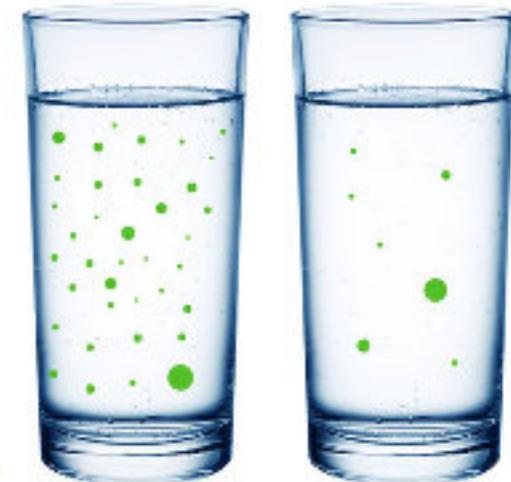


Il 16 gennaio 2017 è stato pubblicato, sulla Gazzetta Ufficiale Serie Generale n. 12, il Decreto Ministeriale 14 novembre 2016, emanato dal Ministero della Salute di concerto con il Ministero dell' Ambiente e della tutela del territorio e del mare.

Tale provvedimento stabilisce, per le acque destinate al consumo umano, il nuovo **limite precauzionale** per il parametro chimico **cromo esavalente**, pari a

10 µg/l

~~in vigore il 15 luglio 2017~~



63 parts-per-billion

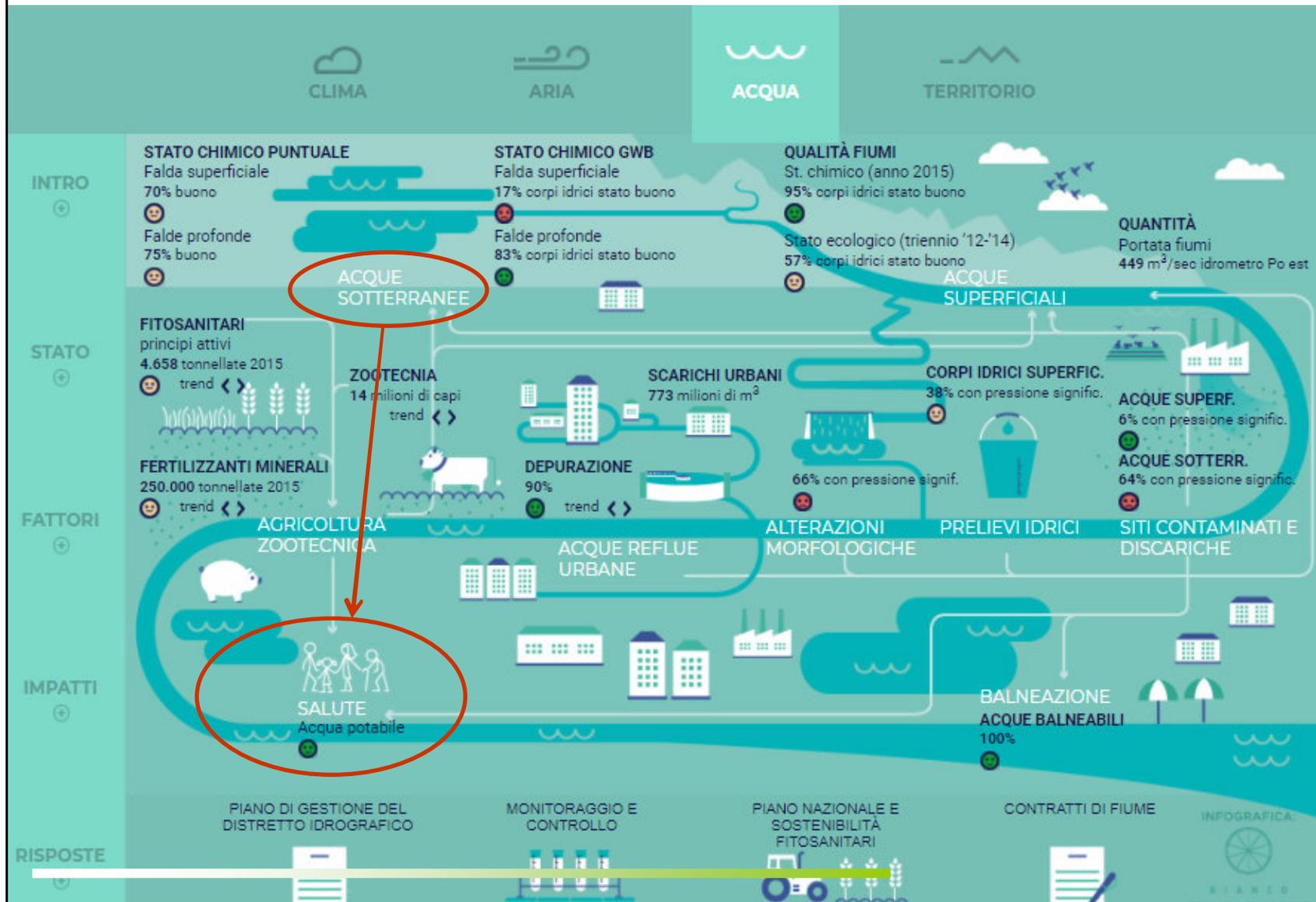
10 parts-per-billion

Decreto Ministeriale 15 luglio 2017

...Vista la nota del 29 maggio 2017 con la quale Utilitalia (Federazione delle imprese energetiche idriche ambientali), alla luce delle criticità connesse all'entrata in vigore del sopra citato decreto, ha richiesto formalmente al Ministero della salute di valutare la possibilità di una proroga del termine di entrata in vigore del decreto stesso e, al riguardo, ha comunicato gli esiti di un'indagine avviata tra i propri consociati al fine di stimare l'impatto dell'entrata in vigore del decreto medesimo;...

Proroga entrata in vigore al 31 gennaio 2018

Da dove arriva il rischio del cromo?





<http://relazione.ambiente.piemonte.gov.it/2017/it>

Cromo VI nelle acque sotterranee in Piemonte



Rete di monitoraggio 593 punti:
383 acquifero superficiale,
202 acquifero superficiale
8 sorgenti

17 corpi idrici sotterranei (GWB)
attinenti al sistema idrico
sotterraneo superficiale di pianura e
fondovalle,

6 relativi a quello profondo

5 riguardanti il sistema idrico
montano e collinare

116 piezometri strumentati



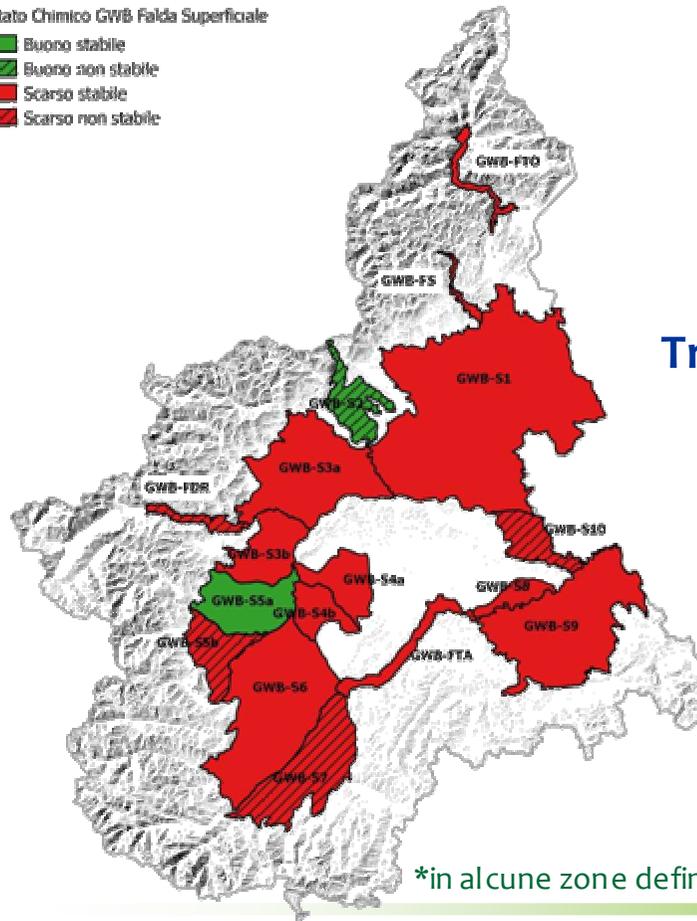
Principali inquinanti che determinano lo stato Scarso

- Cromo esavalente*
- Nichel*
- Nitrati
- Pesticidi
- VOC (Composti Organici Volatili)

Legenda

Stato Chimico GWB Falda Superficiale

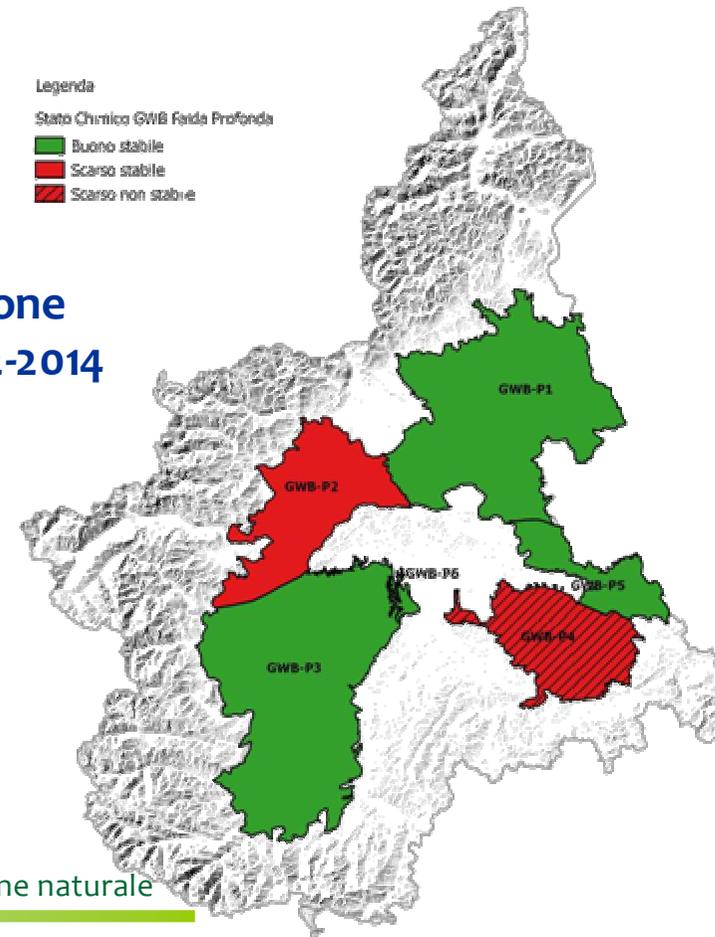
- Buono stabile
- Buono non stabile
- Scarso stabile
- Scarso non stabile



Legenda

Stato Chimico GWB Falda Profonda

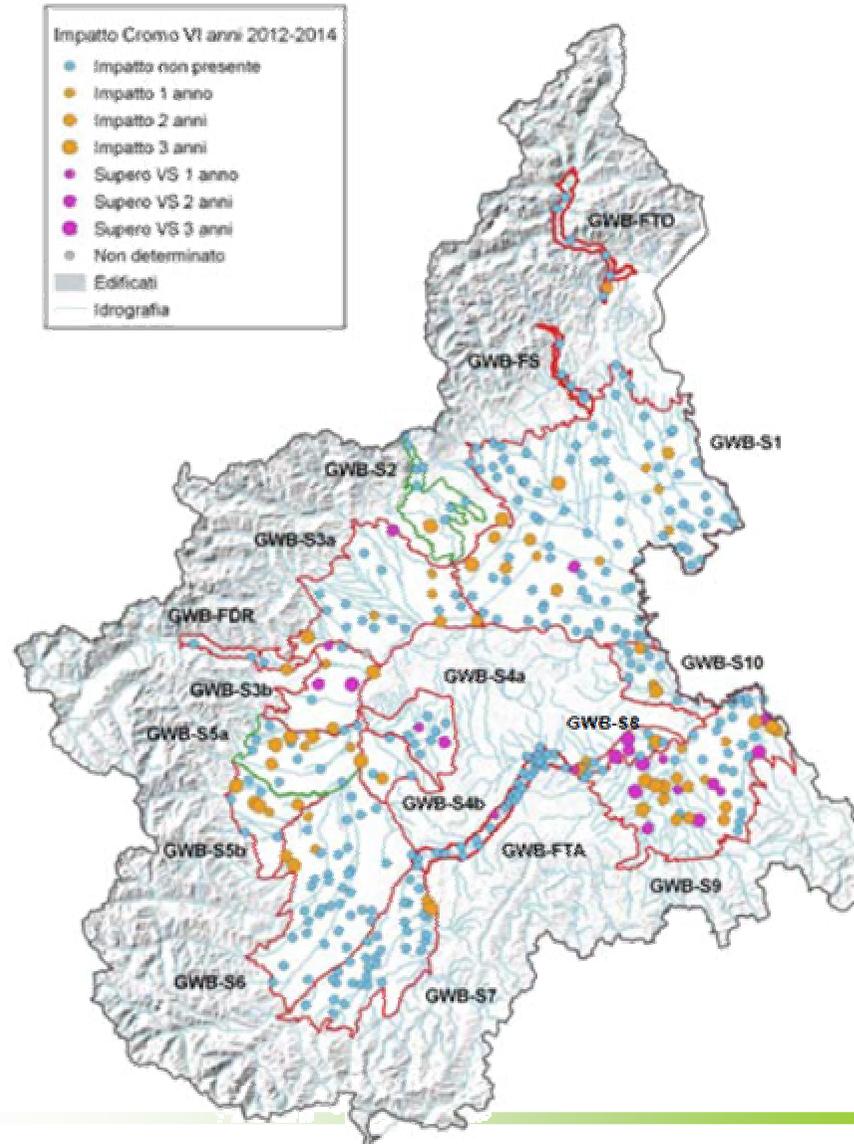
- Buono stabile
- Scarso stabile
- Scarso non stabile



classificazione Triennio 2012-2014

*in alcune zone definite sono di origine naturale

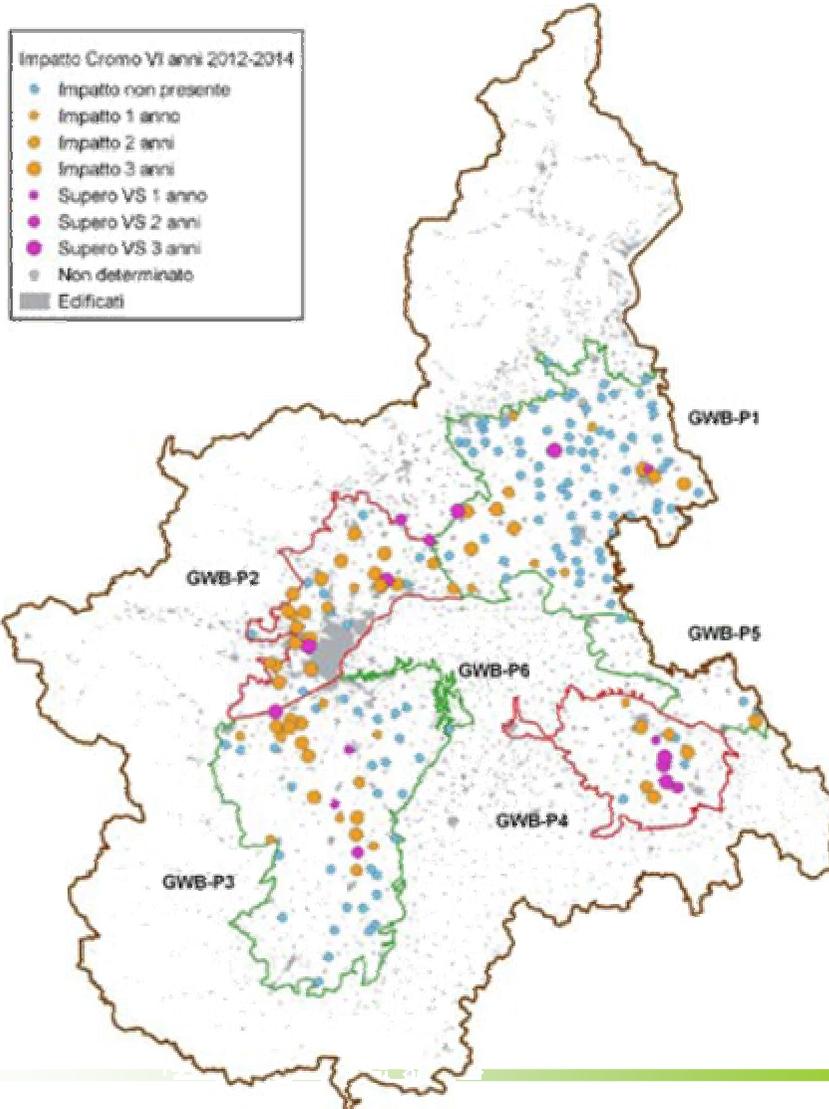
Stato delle falde superficiali in Piemonte



**Impatto puntuale
Cromo VI
triennio 2012-2014
acquifero superficiale**



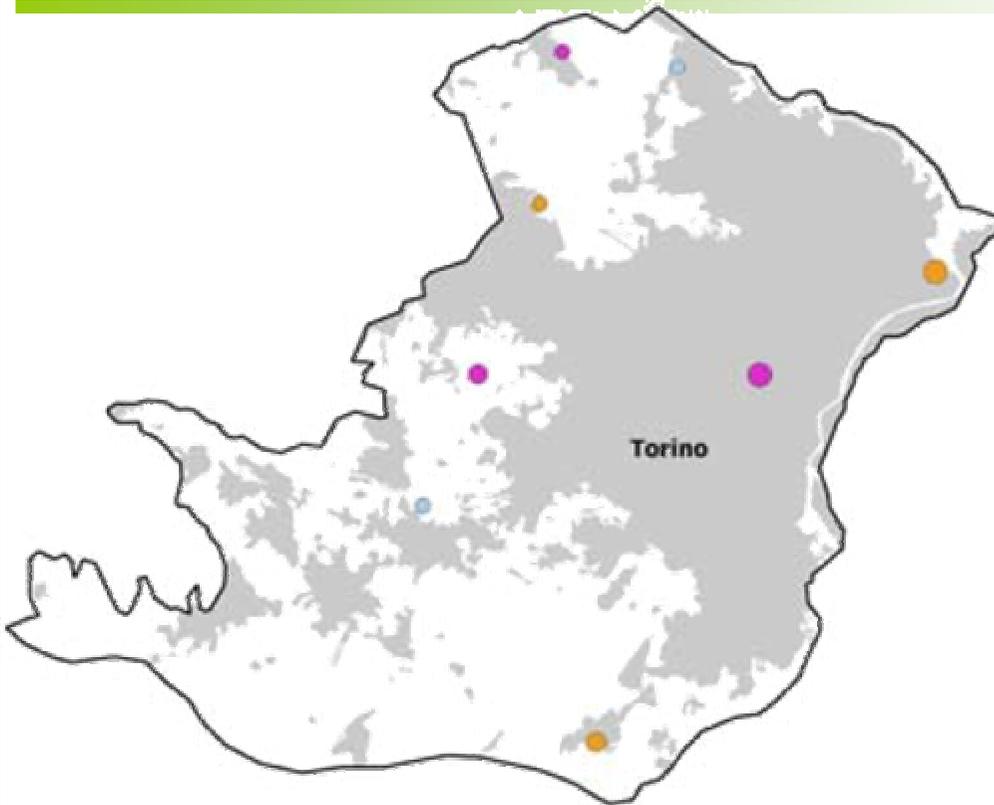
Stato delle falde profonde in Piemonte



**Impatto puntuale
Cromo VI
triennio 2012-2014
acquifero profondo**



Stato della falda superficiale GWB-S3b



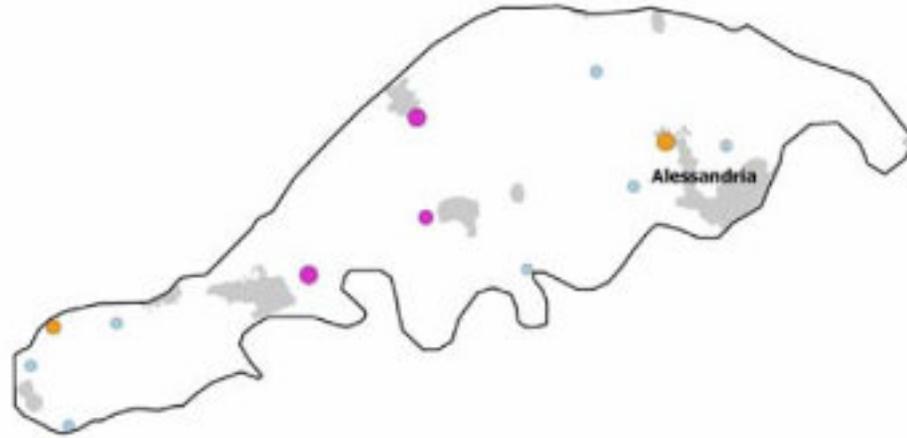
Impatto puntuale del Cromo VI negli anni 2012-2014 in GWB-S3b

Riscontri Cromo esavalente sporadici ma la percentuale di aree interessate dal superamento del VS, può declassare lo SC del GWB-S3b a Scarso.

La sua distribuzione in tutta l'area metropolitana, in analogia con i VOC, sembra legata più a fattori antropici che naturali, anche considerando le pressioni significative; rimane in ogni caso difficile discriminare con esattezza l'origine del metallo in presenza di contributi misti e presumibilmente sovrapposti.



Stato della falda superficiale GWB-S8

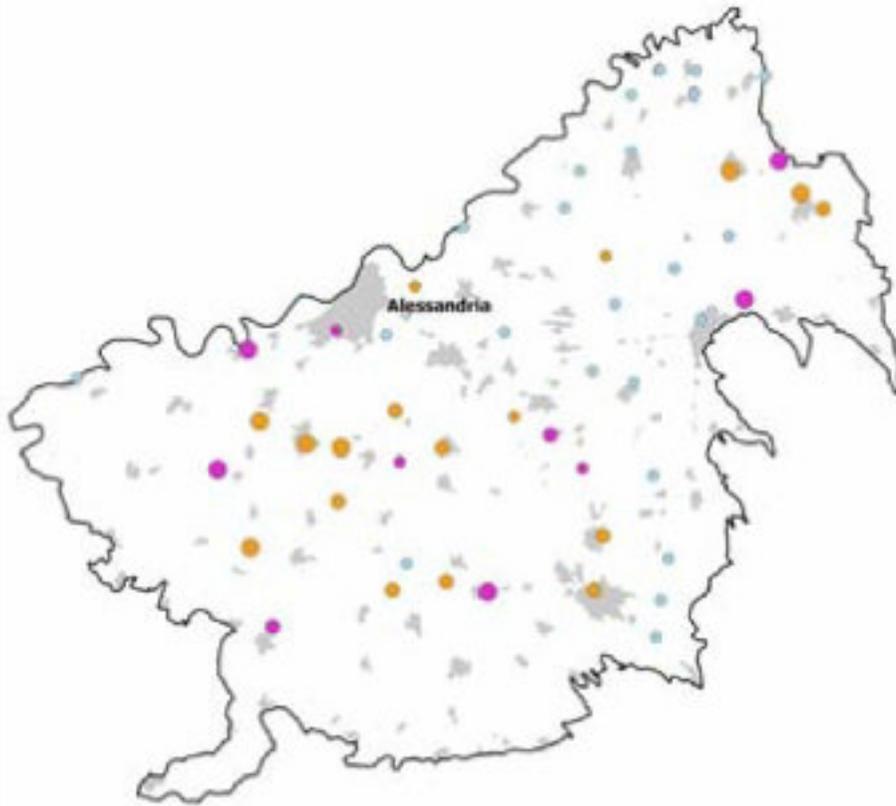


Impatto puntuale del Cromo VI negli anni 2012-2014 in GWB-S8

Per Cromo esavalente riscontri in tutto il GWB-S8, con tre superamenti del VS nella parte centrale, in particolare nei pozzi di Quargnento, Solero e Felizzano che possono comportare da soli al declassamento del GWB



Stato della falda superficiale GWB-S9

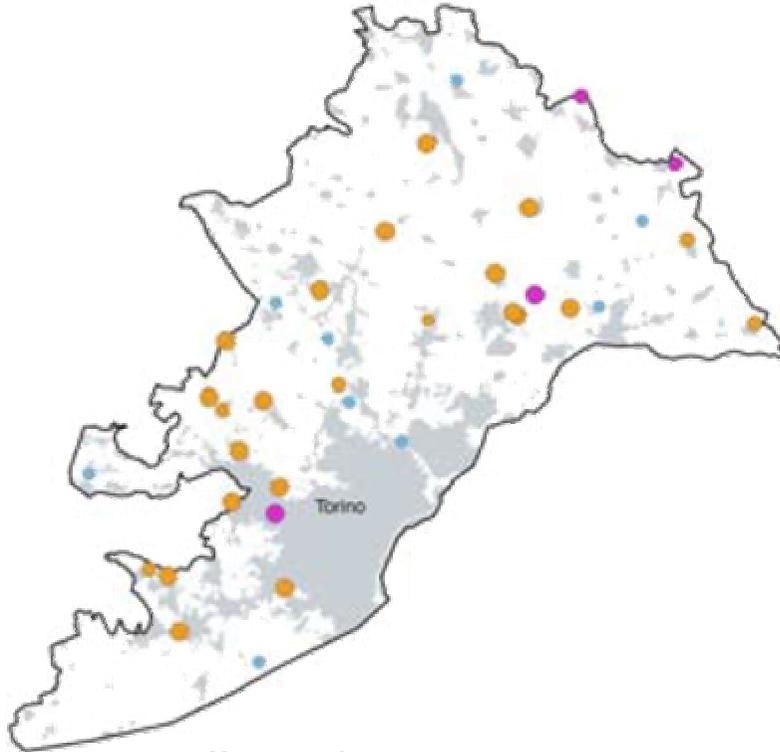


Impatto puntuale del Cromo VI negli anni 2012-2014 in GWB-S9

Cromo esavalente è molto diffuso, con percentuali di aree in cui vi è un superamento del VS tali da causare, anche da sole, un declassamento del GWB-S9.

Compresenza fonti naturali e antropiche





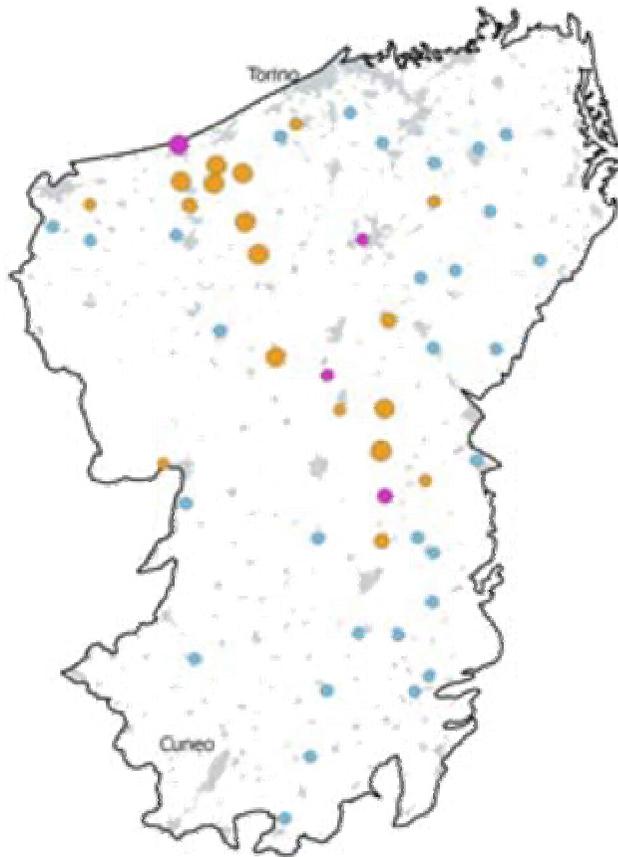
Impatto puntuale del Cromo VI negli anni 2012-2014 in GWB-P2

presenza molto diffusa all'interno di GWB-P2, con quattro punti in cui si verificano superamenti del VS

distribuzione spaziale come impatto (specialmente nei settori centrale e sud), paragonabile a quella dei VOC, farebbe propendere per una sua provenienza essenzialmente antropica, ma i superamenti del VS, che interessano principalmente la parte nord-est del GWB, cioè l'unico settore dove l'influenza delle pressioni appare meno incisiva, potrebbe altresì denotare un'anomalia da prevalente origine naturale.



Stato della falda profonda GWB-P3

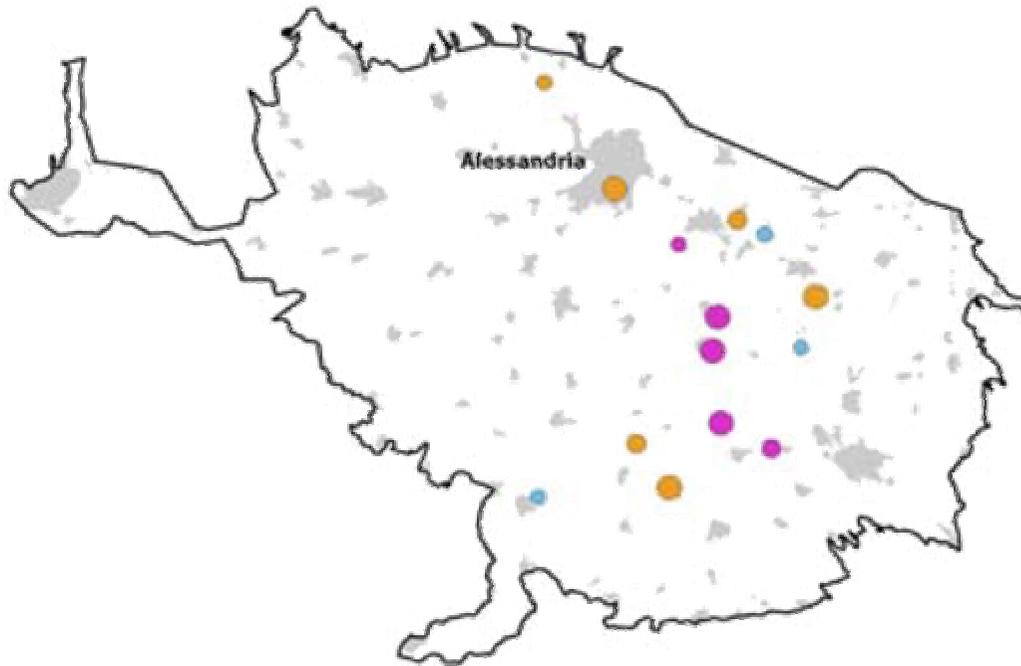


Impatto puntuale del Cromo VI negli anni 2012-2014 in GWB-P3

Non esistendo correlazione tra la presenza di Cromo e VOC (come osservato in GWB-P2), appare più complicato attribuirne la provenienza antropica, pur non sussistendo elementi certi per escluderla completamente



Stato della falda profonda GWB-P4



Impatto puntuale del Cromo VI negli anni 2012-2014 in GWB-P4

E' più probabile un'origine naturale del fenomeno



2015

27 superamenti valori soglia per Cromo esavalente

1 superamento valori soglia per Cromo Totale

Valore medio (medium bound) 1,7 µg/L

2016

64 superamenti valori soglia per Cromo esavalente

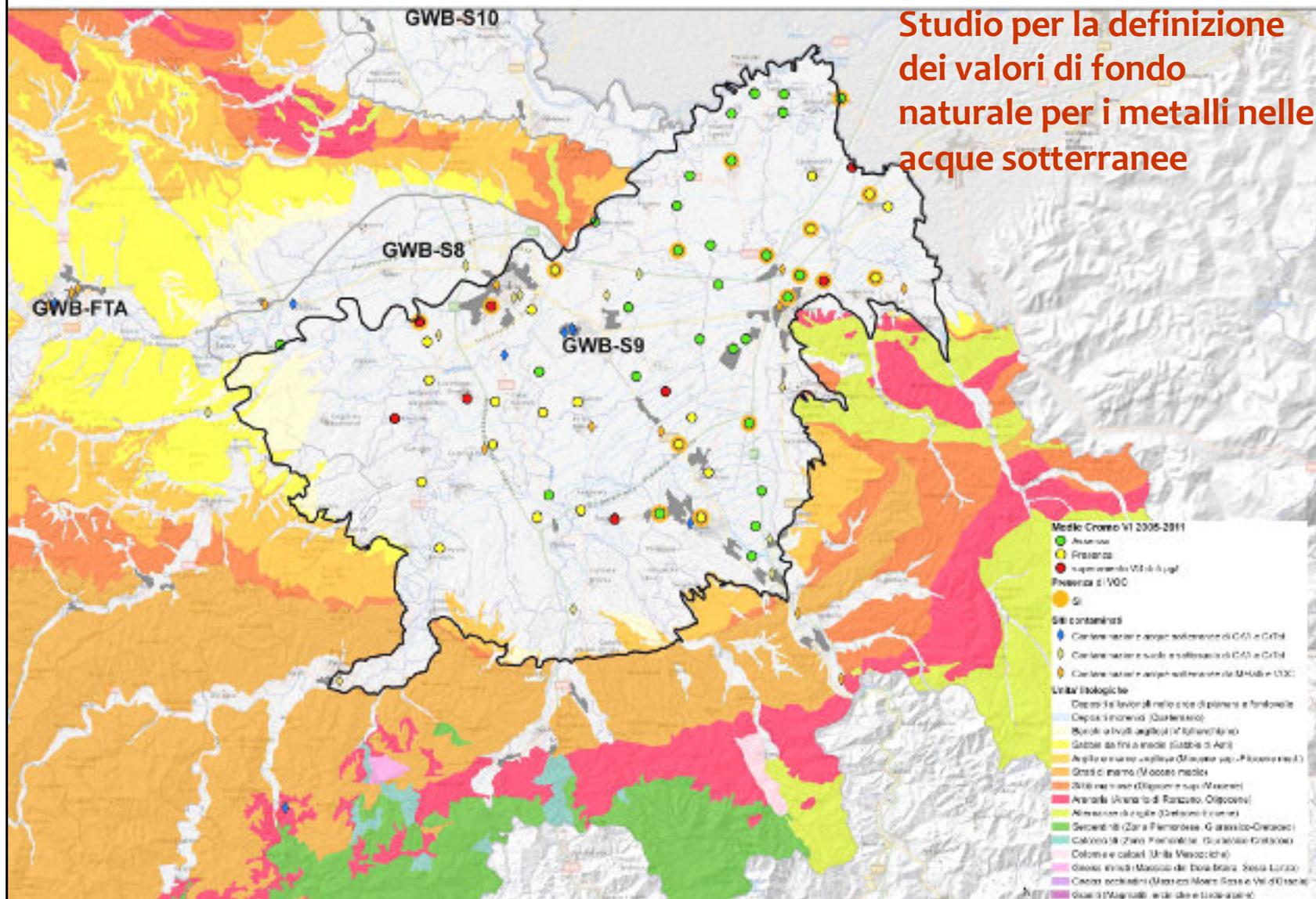
1 superamento valori soglia per Cromo Totale

Valore medio (medium bound) 2.0 µg/L



Origine antropico o naturale?

Studio per la definizione dei valori di fondo naturale per i metalli nelle acque sotterranee



Controlli acque potabili e da potabilizzare



Oltre 20.000 campioni anno

Oltre 250.000 analisi
(chimiche – microbiologiche – fisiche)



Cromo Totale: acque potabili e da potabilizzare

2015

4930 Analisi per Cromo Totale

2230 riscontri - risultati superiori a limite di quantificazione (tra 2 e 5 µg/L)

Nessun superamento valore parametro per Cromo Totale (50 µg/L)

352 campioni con Cromo Totale superiore a valore parametro per Cromo VI (10 µg/L)

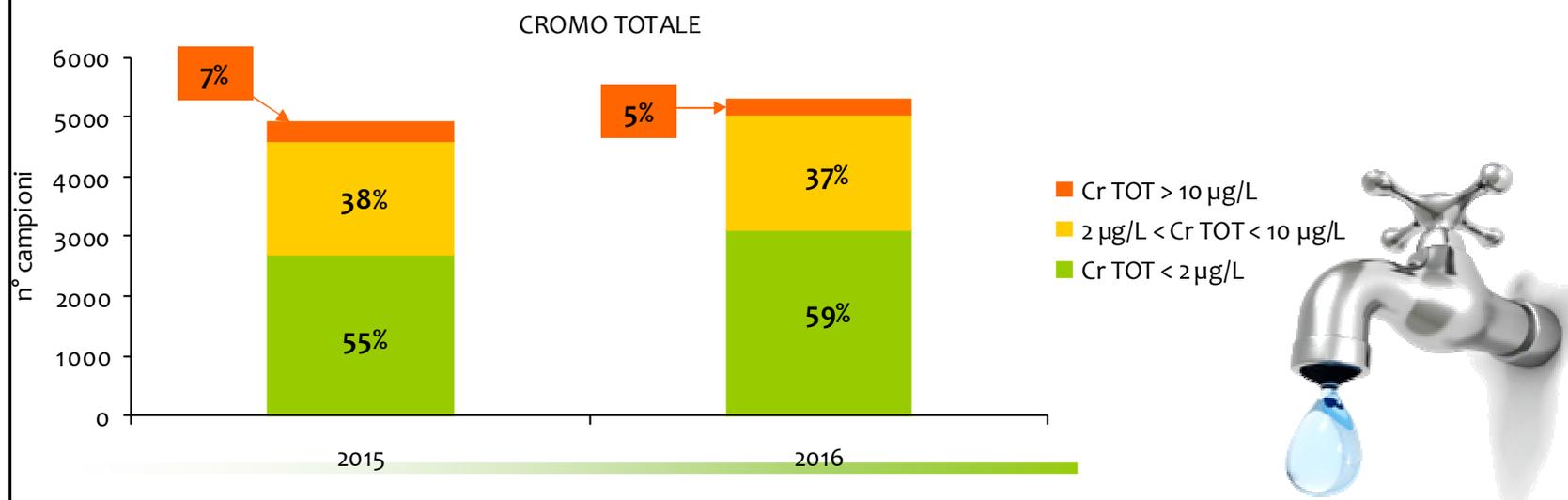
2016

5300 Analisi per Cromo Totale

2188 riscontri - risultati superiori a limite di quantificazione (tra 2 e 5 µg/L)

Nessun superamento valore parametro per Cromo Totale (50 µg/L)

249 campioni con Cromo Totale superiore a valore parametro per Cromo VI (10 µg/L)



Cromo VI: acque potabili e da potabilizzare

2015

474 Analisi per **Cromo VI**

259 riscontri - risultati superiori a limite di quantificazione (tra 2 e 5 µg/L)

80 campioni con **Cromo VI** superiore al limite DM 14/11/16 (**10 µg/L**)

2016

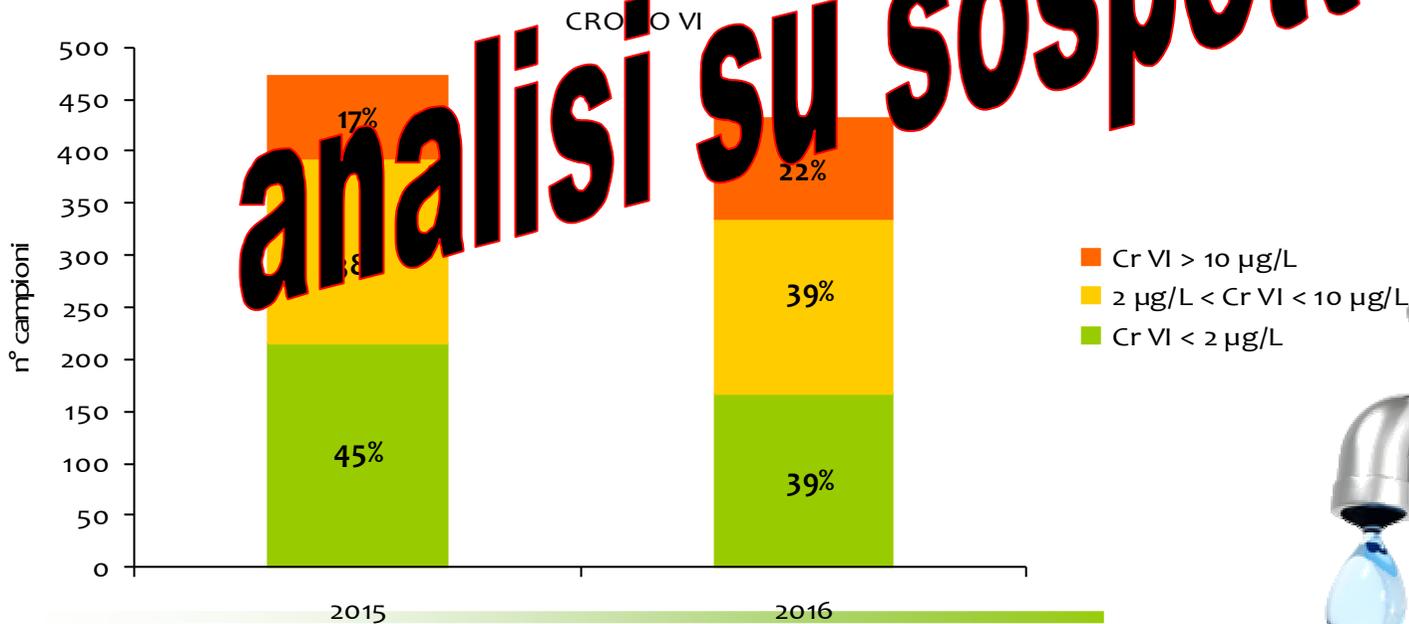
432 Analisi per **Cromo VI**

265 riscontri - risultati superiori a limite di quantificazione (tra 2 e 5 µg/L)

97 campioni con **Cromo VI** superiore al limite DM 14/11/16 (**10 µg/L**)



analisi su sospetto



Cromo VI: acque potabili e da potabilizzare

2015

ASL	campioni analizzati	Cr VI < 2 µg/L	2 µg/L < Cr VI < 10 µg/L	Cr VI > 10 µg/L
AL	200	23 (11%)	120 (60%)	57 (29%)
AT	10	0	7 (70%)	3 (30%)
BI	27	15 (56%)	11 (41%)	1 (4%)
CN1 e 2	5	0	4 (80%)	1 (20%)
TO5	148	108 (73%)	22 (15%)	18 (12%)
VC	84	69 (82%)	15 (18%)	0
TOT	474	215	179	80

2016

ASL	campioni analizzati	Cr VI < 2 µg/L	2 µg/L < Cr VI < 10 µg/L	Cr VI > 10 µg/L
AL	176	7 (4%)	99 (56%)	70 (40%)
AT	13	1 (8%)	8 (62%)	4 (31%)
BI	33	19 (58%)	13 (39%)	1 (3%)
NO	8	1 (13%)	7 (87%)	0
TO5	176	125 (71%)	29 (16%)	22 (13%)
VC	26	14 (54%)	12 (46%)	0
TOT	432	215	179	80



Art. 1.

1. Al decreto legislativo 2 febbraio 2001, n. 31, e successive modificazioni, all'Allegato I «Parametri e valori di parametro», Parte B, alla tabella «Parametri chimici» sono apportate le seguenti modifiche:

a) è, infine, aggiunta la seguente riga:

Parametro	Valore di parametro	Unità di misura	Note
Cromo esavalente	10	µg/l	Nota 12

b) è, infine, aggiunta la seguente nota:

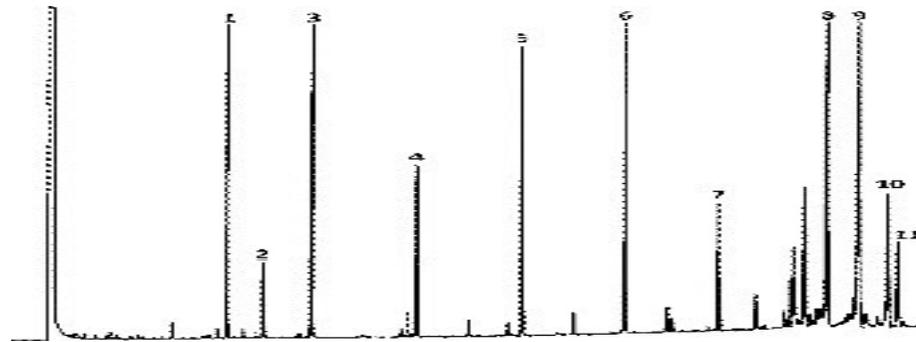
Nota 12	La ricerca del parametro deve essere effettuata quando il valore del parametro Cromo supera il valore di 10 µg/l.
---------	---



Cromo Totale

Determinato con analisi multi-elemento di tutti i metalli

Dopo stabilizzazione analisi entro 30 giorni - risultati in media entro 10-15 giorni



Cromo VI

Determinato con analisi specifica mono-elementare

Inizio analisi entro 24 ore



PRELIEVO + ANALISI

attività integrata



- Regole per il campionamento
- Regole per prestazioni metodi di analisi (obbligo accreditamento prove)
- Regole per valutazione conformità



ASL	Arpa
sul verbale di campionamento è richiesta la determinazione del Cromo VI	Il laboratorio Arpa esegue l'analisi
sul verbale di campionamento è richiesto un set analitico che comprende il Cromo Totale e il prelievo è stato eseguito in uno dei punti risultati a rischio (vedi allegato punti di prelievo a rischio per Cromo)	il laboratorio esegue anche l'analisi del Cromo VI anche se non richiesta esplicitamente
sul verbale di campionamento è richiesto un set analitico che comprende il Cromo Totale e il prelievo non è stato eseguito in uno dei punti risultati a rischio	il laboratorio non esegue l'analisi del Cromo VI; se in quella sessione analitica il Cromo Totale dovesse risultare superiore a 10µg/L il laboratorio segnalerà al committente il dato e la disponibilità del laboratorio ad analizzare un campione aggiuntivo per la misura del Cromo esavalente con la tempistica stabilita dall'ASL interessata

il superamento del limite previsto dal decreto 14 novembre 2016 di Cromo VI non darà origine a pareri tecnici di NON CONFORMITA' dei campioni ma verrà segnalato



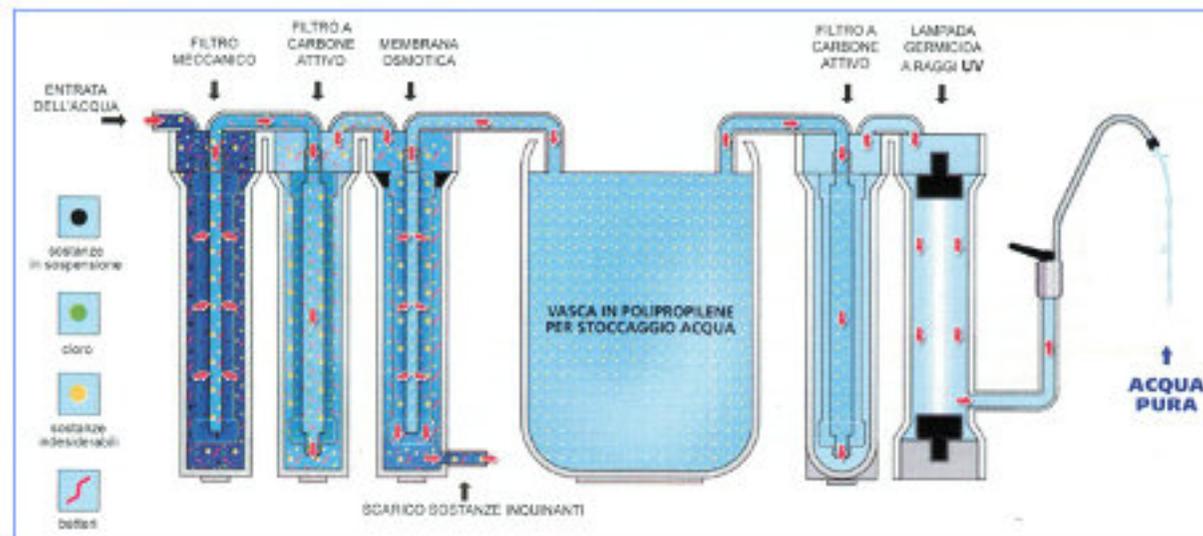
Cromo Totale e Cromo VI: criticità

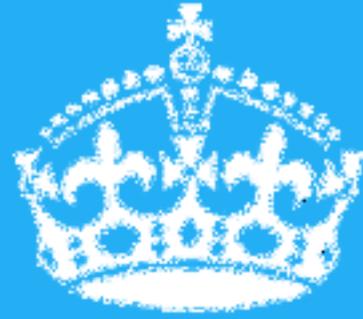
	ASL BI Servizio Igiene Alimenti e Nutrizione Via Don Sturzo 20 13900 BIELLA BI Tel. 015 15158255		Numero 27849 / BC
			Temperatura rilevata 4,8 °C
PRELIEVO DI ACQUA POTABILE ai sensi del D.L.vo 2.2.01 n.31 e s.m.i. V2			
NUMERO PRELIEVO : 385		DATA : 29/05/2017	ORA : 9,30
FUNZIONARI PRELEVATORI : ARZONE CANDIDA; VALSESIA EMANUELE;			
PUNTO DI PRELIEVO			
Codice ASL - ARPA : 1248U0467		Comune : CALLABIANA - Fraz. Nelva	
Cons. Nelva - RUBINETTO LAVATOIO (Punto utenza)			
Acquedotto : CONSORTILE NELVA			
Rete distribuzione :			
Gestore : GIBELLO SERGIO - Soggetto operativo :			
Trattamenti : Ultravioletti;		<input type="checkbox"/> Prelievo effettuato prima del trattamento	
DETERM. PARAMETRI :		Cloro residuo (mg/l) :	Temperatura acqua (°C) : 15
TIPOLOGIA CONTROLLI ai sensi del D.L.vo 2.2.01 n.31 e s.m.i.			
<input type="checkbox"/> Routine Batteriologica	<input checked="" type="checkbox"/> Ver. Batt. (no carica batterica)	<input type="checkbox"/> Carica batterica a 22°C	
<input type="checkbox"/> Clostridium perfringens	<input type="checkbox"/> Pseudomonas aeruginosa	<input type="checkbox"/> Staphylococcus aureus	
<input type="checkbox"/> Salmonella	Altri controlli :		
Num. Contenitori per ANALISI BATTERIOLOGICA : 1			
<input type="checkbox"/> Routine Chimica	<input checked="" type="checkbox"/> Verifica Chimica di base	<input type="checkbox"/> Verifica Chimica completa	
<input checked="" type="checkbox"/> Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Cu	<input type="checkbox"/> Antiparassitari	<input type="checkbox"/> Solventi alogenati	
<input type="checkbox"/> Triometani	<input type="checkbox"/> IPA	<input type="checkbox"/> Benzene	
Altri controlli o METALLE Cromo VI			
Num. Contenitori per ANALISI CHIMICA : 1			
<input type="checkbox"/> Alfa totali	<input type="checkbox"/> Beta totali	Altri controlli :	
Num. Contenitori per ANALISI FISICA : 0			
Altri contenitori :			
NOTE			

2017 fino al 30/11/17

2330 Analisi per Cromo Totale 1091 pos 169 >10

1330 Analisi per Cromo VI 443 pos 95 >10 (63 AL, 5 AT, 1 BI, 2CN, 5 TO3, 19 TO5)





KEEP
CALM
AND
DRINK MORE
WATER

e!!!

2017