

Evoluzione delle conoscenze sulle caratteristiche chimiche e microbiologiche dell'acqua *Salsa di Pillo* (Gambassi Terme, Firenze)

INTRODUZIONE

L'acqua *Salsa di Pillo* sgorga naturalmente sul fondo di una piccola valle alla quota di circa 83 metri in località Pillo nel comune di Gambassi Terme in Provincia di Firenze (fig. 1). Con una condotta di 3,8 km l'acqua viene convogliata allo stabilimento termale a quota 334 m nell'abitato di Gambassi Terme. Questa acqua, usata prevalentemente come bibita, ha azione sull'apparato digerente con effetto anticatarrale, antiflogistico, antispastico e colagogo; a dosi più elevate manifesta azione purgativa (1).

Conosciuta da secoli per le sue qualità, ha attratto in varie epoche l'attenzione di molti studiosi. Le prime osservazioni, come riporta Targioni Tozzetti (2), risalirebbero al 1745 ad opera del Prof. Nicola Branchi della Torre, docente di Chimica all'Università degli Studi di Pisa. Sono inoltre pervenuti documenti comprovanti studi chimici condotti dal Prof. Luigi Guerri datati 1861; ciò ha fornito l'opportunità di svolgere una comparazione tra dati analitici derivanti da metodi in uso in epoche diverse.

In questo studio viene anche verificata la qualità microbiologica dell'acqua *Salsa di Pillo* come risulta

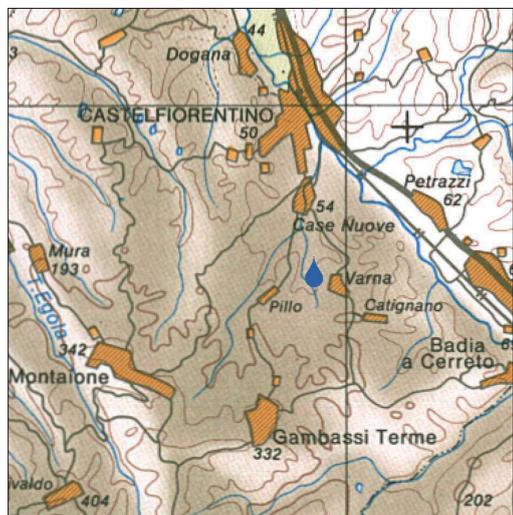


Figura 1 - Cartografia dell'area ove è localizzata la sorgente dell'acqua *Salsa di Pillo*. La captazione si trova sul fondo di una piccola valle in località Pillo nel comune di Gambassi Terme (Provincia di Firenze)

FRANCESCO MANTELLI*, PIETRO G. FIORENTINO*, PAOLO BUCCI*, PAOLA ORSINI*, ANNA RONCHI**, CLAUDIO MINOIA**

*Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana, ARPAT - Dipartimento di Firenze

**Laboratorio di Igiene Ambientale e Tossicologia Industriale, Fondazione "S. Maugeri", Pavia

Riassunto - Numerosi studi sono stati condotti in passato sull'acqua Salsa di Pillo, un'acqua ipotermale ad elevata mineralizzazione che sgorga da una sorgente nel territorio comunale di Gambassi Terme in provincia di Firenze. In questo lavoro vengono riportati i dati relativi alle caratteristiche chimiche e chimico-fisiche che risalgono ad oltre un secolo fa e viene illustrato il percorso delle conoscenze in seguito all'attuale evoluzione delle tecniche analitiche. Parallelamente viene fatto un rapido excursus dei vari metodi analitici che nel tempo sono stati alla base dell'esame microbiologico dell'acqua minerale a garanzia della sua qualità igienica. In particolare viene rimarcata la stabilità microbiologica di questa acqua come risulta dai controlli periodici degli ultimi dieci anni, a riprova della sua origine profonda e della validità delle opere di protezione e di captazione della sorgente.

Evolution of the knowledge of the chemical and microbiological characteristics of the Salsa Pillo water

Summary - Several studies have been made of the Salsa Pillo water, a hypothermic water of elevated mineralization that comes from a spring in Gambassi Terme (Province of Florence). In this study, the chemical and physico-chemical characteristics that date back to more than a century ago are reported. Moreover, the new information following the present evolution of analytical techniques are illustrated. At the same time, the study provides a short excursus of the various analytical methods that have been the basis for the microbiological analysis of the mineral water and have guaranteed its hygienic quality. In particular, the microbiological stability of this water is stressed, as stated by the periodic controls in the last 10 years that confirm its deep origin and the validity of the protection and catchment work of the spring.

Parole chiave: acque termali, ICP-MS, microbiologia

(*) Via Ponte alle Mosse, 211 - 50144 Firenze

dai periodici controlli che vengono eseguiti alla sorgente ed ai vari punti d'utilizzo secondo quanto disposto dalla normativa vigente in fatto di acque minerali e termali (3, 4).

Il contesto geologico

L'acqua sgorga spontaneamente da alcune fratture nell'arenaria torbiditica quarzoso-calcareo (Pietraforte, Cretacico superiore); tale litologia costituisce un piccolo lembo roccioso che affiora in mezzo ad un esteso sistema collinare dove i litotipi prevalenti sono sabbie e argille del Pliocene superiore. L'acqua viene captata dal pavimento roccioso mediante una vasca di raccolta in acciaio inossidabile posta all'interno di una capannetta in muratura, circondata da un adeguato sistema di allontanamento delle acque meteoriche. Al momento della fuoriuscita, l'acqua libera anidride carbonica e deposita ingenti quantità di idrossido ferrico, in quanto il ferro disciolto, presente in concentrazione di circa 2 mg/L, ha una solubilità incompatibile con l'ambiente ossigenato della vasca di raccolta; pertanto in questa vasca, della capacità di alcuni metri cubi, si osserva un'acqua con torbidità elevata. In una successiva vasca avviene la decantazione del materiale sospeso prima dell'invio mediante tubazione all'utilizzo nello stabilimento. Solo in casi particolari, come nel gennaio 2004, quando l'ente gestore ha provveduto ad un'opera di pulizia generale del sistema di captazione, è stato possibile osservare e documentare le fratture da cui l'acqua fuoriesce (fig. 2) ed effettuare un campione direttamente alla scaturigine. Il campionamento ai fini del controllo ordinario avviene direttamente dal grande volume di acqua presente nella vasca di raccolta su un'acqua che ha già subito alcune modifiche (perdita di parte dell'anidride carbonica e ossidazione di gran parte del ferro disciolto).

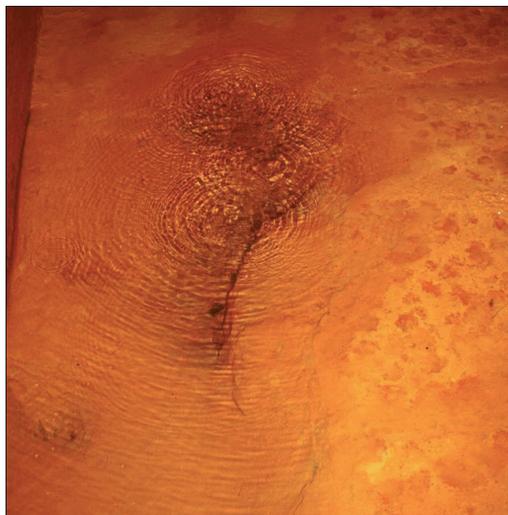


Figura 2 - Sorgente dell'acqua Salsa di Pillo. Dalla frattura nel pavimento arenaceo si osserva la fuoriuscita dell'acqua e il gorgogliamento dell'anidride carbonica; ai margini sono depositati notevoli quantità di fango rosso costituito da idrossido ferrico

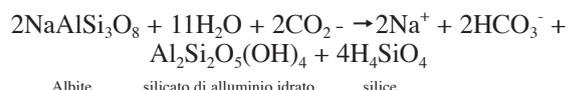
L'acqua presenta un contenuto di solidi disciolti di circa 16 g/L, in cui prevalgono, nell'ordine, ioni sodio, cloruro e idrogenocarbonato, seguiti da solfato, magnesio e calcio. Riguardo alla portata, si dispone di recenti informazioni: misure effettuate nel corso di uno studio idrogeologico nel 1996, a cura del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Siena, indicano valori compresi fra 4,48 e 5,45 litri/min.

I primi studi di tipo geologico per individuare la causa dell'elevata mineralizzazione di questa acqua sono del Trevisan (5).

Egli esclude la provenienza dell'acqua *Salsa di Pillo* da formazioni evaporitiche a cloruro di sodio per "la grande abbondanza degli ioni sodio, che non possono derivare dalla soluzione di cloruro di sodio se non in parte, essendo troppo scarso lo ione cloro"; in effetti si hanno 245 milliequivalenti di sodio in corrispondenza di 137 milliequivalenti di cloruro (analisi Prof. Porlezza, 1961). Egli ipotizza pertanto l'attacco dell'anidride carbonica, presente in concentrazione elevata nell'acqua *Salsa di Pillo*, sui silicati dell'arenaria (plagioclasti e albite), formazione attraversata dall'acqua in oggetto. La carenza di calcio che caratterizza tali rocce spiegherebbe la scarsità di questo elemento nell'acqua *Salsa di Pillo*.

Trevisan ipotizza quindi una circolazione profonda attraverso le arenarie intensamente fratturate che andrebbero a costituire l'acquifero principale.

L'alterazione dell'albite ad opera della CO₂ può avvenire secondo la reazione che segue:



Albite silicato di alluminio idrato silice

Secondo le informazioni più recenti, desunte da un lavoro di R. Neroni (6), sembra che non ci sia alcuna relazione fra le caratteristiche chimiche dell'acqua *Salsa di Pillo* e la litologia affiorante costituita da depositi alluvionali (sabbie e argille plioceniche) e arenarie (Pietraforte, cretaceo).

I fenomeni di percolazione delle acque piovane attraverso queste rocce non giustificano il chimismo dell'acqua in oggetto.

È pertanto ipotizzabile un circuito profondo in cui le acque di infiltrazione entrano in contatto con rocce evaporitiche (da cui concentrazioni elevate in cloruro, sodio, magnesio e solfati), mentre la presenza di manganese e ferro, in concentrazioni relativamente elevate, è spiegabile con il possibile contatto con rocce ofiolitifere, formazioni abbastanza diffuse nel territorio del comune di Gambassi Terme.

L'origine dello ione ammonio, presente in concentrazioni variabili nel tempo, è riconducibile a cause naturali; questa sostanza si trova anche in molte acque localizzate nei terreni pliocenici della vicina Valdelsa, accompagnata da concentrazioni elevate di ferro, magnesio e manganese.

"Il Bollettino"

Tabella 1 - Analisi eseguita da Guerri nel 1861 sull'acqua denominata "Fonte Pillo" (Gambassi); concentrazioni espresse in grammi per litro

Acido carbonico	1,6060
Azoto	0,0370
Ossigeno	0,0120
Cloruro di sodio	8,1935
Ioduro di sodio	0,0005
Allumina	0,0025
Silice	0,0062
Solfato di soda	2,6320
Bicarbonato di magnesia	1,0377
Bicarbonato di soda	5,9478
Bicarbonato di calce	1,4428
Bicarbonato di ferro	0,0575
TOTALE	20,9745

Tabella 2 - Elaborazione di C. Porlezza (1961) sui dati analitici di Guerri relativi all'acqua termale di Pillo; concentrazioni espresse in grammi per litro. Vengono mantenute le dizioni nel lavoro originale di C. Porlezza (cloro e non cloruro, solforico e non solfato)

ione sodio Na ⁺	5,6810
ione magnesio Mg ⁺⁺	0,1727
ione calcio Ca ⁺⁺	0,3567
ione ferroso Fe ⁺⁺	0,0180
ione cloro Cl ⁻	4,9380
ione solforico SO ₄ ⁻	1,7820
ione idrocarbonico HCO ₃ ⁻	6,2727

Tabella 3 - Analisi effettuate da C. Porlezza nel 1961 sull'acqua termale di Pillo. Vengono mantenute le dizioni nel lavoro originale (cloro e non cloruro, anidride e non anidride, solforico e non solfato, così come gr. e non g). Per semplicità non sono riportate le millimoli

Ioni	Formula	gr./L	milliequivalenti	
			cationi	anioni
Sodio	Na ⁺	5,6350	245,00	
Magnesio	Mg ⁺²	0,1875	15,42	
Calcio	Ca ⁺²	0,1021	5,10	
Ferroso	Fe ⁺²	0,0028	0,10	
Cloro	Cl ⁻	4,8812		137,50
Solforico	SO ₄ ⁻²	1,7210		35,82
Idrocarbonico	HCO ₃ ⁻	5,6259		92,20
Totale milliequivalenti			265,62	265,52
Anidride carbonica libera	CO ₂	0,7920		
Acido silicico (meta)	H ₂ SiO ₃	0,0248		

Presenza di piccole quantità di potassio, e in tracce, di bromo, iodio e litio.

Dalle prime analisi chimiche e chimico-fisiche alle conoscenze attuali

Le analisi e le indagini più antiche di cui si dispone di documentazione (Dr. Anton Niccola Branchi, 1745; Dr. Hoefler, farmacista della R. Corte, 1811 e Prof. Giuseppe Giuli, 1834) (2), trovano spazio in questo lavoro solo come segnalazione. I relativi documenti sono in uno stato che non li rende facilmente leggibili, inoltre alcuni di quei lavori appaiono ancora legati all'alchimia e pertanto richiederebbero particolari studi interpretativi.

Le prime analisi chimiche e chimico-fisiche in veste "moderna" e che pertanto, possono essere ancora oggi impiegate per confronti, risalgono al 1861; queste, effettuate dal Prof. Luigi Guerri, vengono citate a corredo di un lavoro del 1961 di C. Porlezza (7).

Su quelle analisi, C. Porlezza effettua un'elaborazione esprimendo la composizione in ioni: "... Ritengo opportuno riportare i risultati di indagini precedentemente compiute da altri sperimentatori; risulta che quasi un secolo fa, 1861, fu compiuta un'analisi dal Guerri (8).

I suoi dati sono espressi in sali, e quindi per facilitare il confronto con i miei, ai dati originali del Guerri aggiungerò la tabella di ioni che da essi ho dedotto..." (tab. 1 e 2).

Porlezza fa osservare che "Dal punto di vista chimico risulta bene evidente che dopo circa un secolo dall'ultima analisi del Guerri, l'acqua minerale ha conservato in modo eminente le sue qualità, e si è soltanto notata una diminuzione non molto rilevante della quantità di bicarbonato di calcio disciolto". Nella tabella 3 sono riportate le analisi effettuate da C. Porlezza nel 1961 sull'acqua *Salsa di Pillo*.

La successiva analisi di questa acqua, sulla base dei documenti che è stato possibile rintracciare, viene effettuata nel 1973 dal Prof. Roberto Biffoli, direttore del Laboratorio Provinciale di Igiene e Profilassi di Firenze (9).

La relazione relativa a questa analisi presenta importanti informazioni aggiuntive: per la maggior parte dei componenti dell'acqua sono indicati i metodi di analisi e le apparecchiature usate. Si cita l'impiego della spettrometria di assorbimento atomico per la determinazione del sodio, potassio e stronzio.

Viene impiegata la spettrometria U.V. per la misura dello ione nitrato e l'elettrodo specifico per la determinazione dei fluoruri, mentre calcio e magnesio sono determinati sia per via gravimetrica secondo T.V. Richards, sia mediante titolazione complessometrica. Vengono inoltre riportati l'abbassamento crioscopico (misurato con bagno termostattizzato) e l'ossigeno disciolto, parametri questi ultimi non previsti dalla normativa vigente sulle acque minerali naturali (le acque termali sono inserite, almeno in parte, nell'ambito della legislazione delle acque minerali naturali) (10, 11, 12). Con l'analisi del Prof. Biffoli l'acqua *Salsa di Pillo* si arricchisce di nuove informazioni (tab. 4).

Per la prima volta vengono dosati altri elementi (litio, potassio e stronzio) e viene messa in evidenza la presenza di ammonio, sostanza dichiarata assente nell'analisi del Porlezza. Sono indicati a livello di tracce gli ioni bromo e iodio (denominazione originale e non ioduro e bromuro), sicuramente per insormontabili difficoltà in quegli anni per il dosaggio di questi ioni in presenza di cloruro in concentrazione molto elevata. Viene inoltre messo in evidenza il buon accordo dei valori del residuo fisso determinato a 180 °C (g/L 15,125) con quello calcolato dalla somma dei cationi e anioni presenti in 1 litro (g/L 15, 1067).

Nei 20 anni successivi, le analisi effettuate nell'allora Laboratorio Provinciale di Igiene di Firenze (diventato in seguito Dipartimento dell'Agenzia Regione per la Protezione Ambientale della Toscana), non aggiungono niente di nuovo a quelle prodotte dal Prof. Biffoli.

Le conoscenze attuali

Occorre arrivare alla metà degli anni '90, per incrementare le conoscenze sulle caratteristiche chimiche dell'acqua *Salsa di Pillo*.

Il principale contributo proviene dall'impiego della spettrometria di massa con sorgente a plasma induttivo (ICP-MS) che consente di determinare quelli che sono definiti elementi in traccia (*trace elements*), ma che in acque di questo tipo possono raggiungere concentrazioni significative.

La procedura di campionamento prevede l'acidificazione a pH <2 con acido nitrico al momento del prelievo; il bianco è costituito da una soluzione dallo stesso acido in acqua a elevata purezza.

La tecnica analitica utilizzata consente la determinazione del contenuto totale degli elementi (elementi disciolti ed eventualmente presenti nella fase sospesa non avendo proceduto alla separazione con un trattamento di filtrazione). Al momento del prelievo l'acqua si presenta limpida; successivamente, in seguito al contatto con l'aria, inizia la precipitazione di Fe(OH)₃ sul subcampione non acidificato e destinato all'analisi dei componenti principali.

L'impiego dell'ICP-MS consente di determinare concentrazioni di elementi altrimenti non misurabili attraverso le classiche tecniche di analisi; permette pertanto di disporre di informazioni sia su quegli analiti che generalmente non costituiscono oggetto di indagine per le scarse conoscenze sul loro significato biogeochimico (ad es. Bi, In, Tl, U, W ecc.), sia su analiti difficilmente determinabili per interferenze dovute all'elevata salinità (Br, I, ecc.).

Nel caso dell'acqua in esame, l'analisi in ICP-MS ha consentito di escludere la presenza di elementi ritenuti i più noti contaminanti connessi ai processi naturali (berillio, antimonio, cadmio, mercurio, piombo) e di ricavare informazioni su numerosi altri elementi (tab. 5). Relativamente elevate appaiono le concentrazioni di arsenico, boro, stronzio e bromo, elementi la cui presenza è da prevedere nelle acque pro-

fonde, ad elevata mineralizzazione e in particolari contesti idro-geologici.

Il boro è spesso associato a rocce della serie evaporitica e la sua presenza, comune in molte acque minerali della Toscana, è dovuta a lisciviazione di tali rocce (13). L'arsenico, elemento dotato di elevata mobilità geochimica, costituisce talvolta una presenza ricorrente in acque termali in alcune aree della Toscana.

Infine, non si formula un giudizio su quegli elementi di cui non si dispone di informazioni sul significato dei livelli di concentrazione riscontrati (palladio, titanio, vanadio e zirconio).

Tabella 4 - Analisi effettuate dal Prof. Roberto Biffoli nel 1973 dell'acqua Salsa di Pillo. Sono riportate le unità di misura e le denominazioni originali dei parametri (ad es. ioni bromo e iodio e non ioduro e bromuro); sono inoltre riportati i risultati nella loro interezza di cifre anche se sono da ritenersi non significative

Colore		Incolore
Odore		Inodore
Durezza totale in gradi francesi	°F	96,4
Durezza permanente in gradi francesi	°F	27,5
Durezza temporanea in gradi francesi	°F	68,9
Residuo fisso determinato a 105° C	gr	15,172 per litro
Residuo fisso determinato a 180° C	gr	15,125 per litro
Alcalinità totale in cc di HCl N	cc	89,80
Conducibilità elettrica spec. K18		0,018 ohm ⁻¹ cm ⁻¹
Esponente attività ione idrogeno pH		6,65
Abbassamento crioscopico		Δ = 0,875
Temperatura dell'acqua alla sorgente	°C	13,8

GAS DISCIOLTI IN UN LITRO DI ACQUA a 0 °C e 760 mm

Anidride carbonica libera	cc	785,40
Ossigeno	cc	tracce
Azoto e altri gas	cc	22,60
Tracce di ioni bromo e iodio		

SOSTANZE DISCIOLTE IN UN LITRO DI ACQUA

Ioni	mg	millimoli	milliequivalenti	
			cationi	anioni
Na ⁺	5501,00	239,2675	239,2675	-
K ⁺	66,20	1,6931	1,6931	-
Li ⁺	4,42	0,6369	0,6369	-
NH ₄ ⁺	5,28	0,2927	0,2927	-
Ca ⁺²	96,00	2,3952	4,7904	-
Mg ⁺²	175,90	7,2327	14,4655	-
Sr ⁺²	5,92	0,0675	0,1351	-
Fe ⁺²	2,25	0,0403	0,0806	-
Cl ⁻	4856,10	136,9574	-	136,9574
NO ₃ ⁻	<5	-	-	-
SO ₄ ⁻²	1681,90	17,5077	-	35,0155
HCO ₃ ⁻	5480,00	89,8081	-	89,8081
NO ₃ ⁻	2,25	0,0369	-	0,0369
F ⁻	0,68	0,0358	-	0,0358
SiO ₂	14,50	-	-	-
			261,3618	261,8537

"Il Bollettino"

Per quanto riguarda la possibile presenza di contaminanti organici sono state condotte analisi per la ricerca di IPA, PCB e prodotti fitosanitari nel campione effettuato alla sorgente il 23 gennaio 2004. L'elenco degli IPA ricercati è riportato in tabella 7. I policlorobifenili, per i quali è disponibile l'elenco in un precedente lavoro (14), non sono rivelabili ai livelli della capacità di rivelazione del metodo di analisi (Valori tutti da <0,03 a <0,08 ng/L).

Anche per gli antiparassitari, non rivelabili nell'acqua in oggetto nel campo compreso fra <0,01 e <0,1 µg/L), è possibile fare riferimento allo stesso lavoro (14). Pertanto, fra le sostanze contaminanti o indesiderabili così come indicato nell'articolo 6 del decreto 542/92 modificato con decreto 29 dicembre 2003, si riscontra arsenico (38 µg/L As) e boro (14,7 mg/L) in concentrazioni degne di interesse. Questi elementi sono in concentrazioni superiori ai rispettivi valori limite indicati nell'articolo sopra citato: la loro presenza a tali livelli di concentrazione in un'acqua minerale naturale impiegata per il comune uso di acqua da bere non ne consentirebbe l'utilizzo.

Nelle acque termali questi elementi sono ricercati, ma non determinano controindicazioni (se non in casi particolari) in quanto alle acque minerali di uso termale non è applicabile l'articolo 6 del decreto 542/92.

Si ricorda che l'impiego delle acque termali è sotto controllo medico e sempre per un limitato periodo di tempo.

Per quanto riguarda la definizione delle caratteristiche chimiche e chimico fisiche dell'acqua *Salsa di Pillo*, al momento attuale, per i componenti principali si ritiene di attribuire la composizione riportata nella tabella 6. In tale tabella viene riportata la composizione dai dati ricavata dalle analisi più recenti (2005).

Per alcune sostanze, le differenti concentrazioni rilevate nel corso degli anni, oltre alla componente legata all'incertezza della misura analitica, possono essere imputabili anche a variazioni naturali di composizione, in particolare per i composti più instabili come nitrito e ammonio.

Alla maggior parte dei risultati analitici è associata l'incertezza di misura calcolata prevalentemente con il metodo olistico; quando per un determinato analita non è disponibile lo scarto tipo di riproducibilità, il calcolo è stato effettuato dallo scarto tipo di ripetibilità assumendo che il rapporto tra ripetibilità stretta del metodo σ_r e riproducibilità σ_r sia pari a 1:2. Lo scarto tipo di riproducibilità fornisce quindi la stima dell'incertezza composta che risulta: $U_c = \sigma_r = 2 \sigma_r$. Il valore dell'incertezza estesa U_e viene ottenuto moltiplicando per un fattore di copertura k pari a 2 (al livello di probabilità del 95%; gradi di libertà ≥ 9 per $n \geq 10$) l'incertezza composta: $U_e = 2 U_c$.

In tabella 8 viene riportata la percentuale in milliequivalenti dei componenti principali: viene in questo modo rappresenta in modo semplice la composizione dei principali ioni costituenti l'acqua. Da tale tabella si evidenzia per l'acqua *Salsa di Pillo* una tipologia prevalentemente clorurato-solfato bicarbonato-sodica.

Le attuali tecniche di analisi e le apparecchiature utilizzate

Il campionamento è stato effettuato secondo le indicazioni del manuale Unichim 157 (15).

Rispetto al passato, le attuali tecniche di analisi, per lo più orientate all'impiego della cromatografia ionica, gascromatografia con rivelazione in massa e spettrometria di massa con sorgente a plasma induttivo

Tabella 5 - Elementi determinati mediante ICP-MS nell'acqua *Salsa di Pillo* - Analisi effettuate presso il Laboratorio di Igiene Ambientale e Tossicologia Industriale, Fondazione "S. Maugeri", Pavia. Concentrazioni espresse in µg/L. Valori medi ricavati da analisi su 3 campioni prelevati rispettivamente nel 1993, 1994 e 1997

Elemento	Bianco 5/1997	Campione	Elemento	Bianco 5/1997	Campione
Ag	<0,04	<0,04	La	<0,05	<0,05
Al	<0,5	<0,5	Mn	<0,05	53
As	<0,1	38	Pb	<0,05	<0,05
Au	<0,05	<0,05	Pd	<0,1	2,4
B	0,1	14700	Rb	0,2	41
Be	<0,05	<0,05	Rh	<0,01	<0,01
Bi	<0,05	<0,05	Sb	<0,05	<0,05
Br	<0,5	5750	Sn	<0,05	1,0
Cd	<0,05	<0,05	Sr	<0,05	3960
Cs	<0,01	2,3	Ti	<0,2	40
Cu	0,08	30	Tl	<0,02	<0,02
Ge	<0,1	<0,1	U	<0,05	<0,05
Gd	<0,05	<0,05	V	<0,05	10,4
Hg	<0,1	<0,1	W	<0,1	<0,1
I	1,0	275	Zn	<0,1	<0,1
In	<0,01	<0,01	Zr	<0,1	1,2

"Il Bollettino"

Tabella 6 - Caratteristiche chimiche e chimico-fisiche dell'acqua Salsa di Pillo. I dati riportati sono quelli che sono ritenuti più rappresentativi della recente composizione di tale acqua. Alla maggior parte dei dati è associata l'incertezza di misura. Analisi effettuate presso il Dipartimento ARPAT di Firenze

Colore		Da incolore a giallo per precipitazione di Fe(OH) ₃
Odore		Inodore
Conducibilità elettrica specifica a 25 °C	µS/cm	23400 ± 250
pH a 20 °C	Unità pH	6,7 ± 0,2
Residuo fisso determinato a 180 °C	g/L	16,1 ± 0,2
Temperatura dell'acqua alla sorgente	°C	13,8 ± 0,5
Anidride carbonica libera disciolta	mg/L	1500
Iodrogeno solforato	µg/L	<50
Durezza totale in gradi francesi	°F	107 ± 10
ione litio	mg/L Li ⁺	3,0
ione sodio	mg/L Na ⁺	5950±350
ione potassio	mg/L K ⁺	60±10
ione calcio	mg/L Ca ⁺²	115±12
ione magnesio	mg/L Mg ⁺²	194±22
ione stronzio	mg/L Sr ⁺²	5,0
ione ammonio	mg/L NH ₄ ⁺	5,0±0,8
ione manganese	µg/L Mn ⁺²	130±18
ione ferro	µg/L Fe ⁺²	1900±440
ione alluminio	µg/L Al ⁺³	<10
ione fluoruro	mg/L F ⁻	1,1±0,2
ione bromuro	mg/L Br ⁻	5,0
ione cloruro	mg/L Cl ⁻	5400±430
ione nitrato	mg/L NO ₃ ⁻	<5
ione nitrito	mg/L NO ₂ ⁻	0,1
ione solfato	mg/L SO ₄ ⁻²	1750±140
ione idrogenocarbonato	mg/L HCO ₃ ⁻	5780±200
Silice	mg/L SiO ₂	18,0
Arsenico	µg/L As	38
Boro	mg/L B	14,7

Tabella 7 - Idrocarburi policiclici aromatici ricercati nell'acqua Salsa di Pillo. Campione effettuato alla sorgente il 23 gennaio 2004

IPA	ng/L
1. Fluoranthene [FA]	<0,05
3. Benzo(b)fluorantene [B(b)FA]	<0,05
4. Benzo(k)fluorantene [B(k)FA]	<0,05
6. Benzo(a)pirene [BaP]	<0,05
7. Indeno(1,2,3-cd)pirene [IP]	<0,06
9. Benzo(ghi)Perilene [BghiPE]	<0,06

(ICP-MS), costituiscono il vero salto di qualità in ambito analitico.

Restano di tipo tradizionale solo la volumetria per la determinazione dello ione idrogenocarbonato e la spettrometria di assorbimento molecolare per la determinazione di parametri come silice, cianuri, tensioattivi, nitrito e ammonio. Alcune di questi parametri sono recentemente determinati mediante flow injection.

La determinazione dei principali anioni e cationi è stata effettuata mediante cromatografia ionica. Fino all'inizio degli anni '90 lo ione fluoruro veniva determinato per via potenziometrica con elettrodo ionoselettivo. La ricerca degli idrocarburi e dei composti organoalogenati è stata effettuata mediante analisi gascromatografica. L'analisi per la determinazione di elementi in traccia è stata effettuata mediante spettrometria di massa con sorgente a plasma induttivo (ICP-MS). L'arsenico è stato analizzato sia in ICP-MS che mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (GF-AAS). Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e policlorobifenili (PCB) sono analizzati, dopo estrazione in fase solida (SPE), mediante gascromatografia con rivelazione in massa.

Valutazione dei dati analitici

Il confronto con dati analitici che risalgono a tempi lontani, costituisce un esercizio stimolante, tuttavia non privo di difficoltà per alcune variabili per le quali al momento non si può disporre di soddisfacenti informazioni. Fra queste il peso maggiore può essere attribuito a:

1. possibile variazione di composizione dell'acqua in seguito all'evoluzione dei processi naturali;
2. mancanza di informazioni riguardo alle incertezze che accompagnano i risultati delle analisi condotte nel passato;
3. assenza di riferimenti ai metodi di analisi impiegati.

Per quanto riguarda il primo punto, si può affermare che le acque che scaturiscono spontaneamente dal sottosuolo come quella in esame (sorgenti artesiane), sono meno esposte a variazioni naturali di composizione rispetto alle acque che vengono estratte tramite pom-

Tabella 8 - Percentuale in milliequivalenti dei componenti principali dell'acqua Salsa di Pillo. Dati ricavati dai valori medi delle analisi riportate in tabella 6

Componenti principali dell'acqua Salsa di Pillo	% meq
ione sodio Na ⁺	45,8
ione cloruro Cl ⁻	26,8
ione idrocarbonico HCO ₃ ⁻	16,7
ione solfato SO ₄ ⁻²	6,6
ione magnesio Mg ⁺²	2,8
ione calcio Ca ⁺²	1,0

"Il Bollettino"

paggio. Sulla costanza della composizione un dato interessante si ricava dall'elaborazione di Porlezza sui dati del Guerri: fatte le dovute correzioni per lo ione idrogenocarbonato, il residuo fisso calcolato è di circa 15,7 g/L, un valore molto vicino a quello che si riscontra oggi. Questo parametro pertanto, determinato con una tecnica che si ritiene non modificata nel tempo, con un errore associato non diverso da quello attuale, può costituire un termine sicuro di riferimento per valutare l'evoluzione del contenuto dei solidi disciolti in questa acqua. Prove di ripetibilità per il residuo fisso a 180 °C effettuate con 6 analisi sullo stesso campione prelevato alla sorgente hanno dato il valore medio di 15,9 g/L con uno scarto tipo di 0,1 g/L. Nella figura 3 è riportato l'andamento del residuo fisso nel tempo, ricavato da tutte le analisi fino ad oggi disponibili (da quella di Porlezza del 1961 a quelle effettuate presso l'attuale laboratorio ARPAT). Il grafico evidenzia un incremento di mineralizzazione all'inizio degli anni '90, seguito dall'attuale andamento in cui si osserva una stabilità dei valori di questo parametro.

Altre elaborazioni, come il bilancio ionico o la buona corrispondenza fra il residuo fisso determinato a 180 °C e il residuo fisso calcolato dal contributo delle specie in soluzione, in un'acqua di così elevata mineralizzazione, non si prestano a dimostrazione dell'accuratezza dei risultati. In particolare, il valore del residuo fisso, calcolato dalla somma dei vari contributi ionici e delle sostanze indissociate (silice, acido borico) non necessariamente coincide con quello ottenuto sperimentalmente; risultati in buon accordo sono comunque possibili nelle acque oligominerali, mentre in quelle ad elevata mineralizzazione, durante i processi di essicca-

mento a 180 °C sono più probabili le reazioni incomplete di decomposizione dell'idrogenocarbonato, la ritenzione di acqua di cristallizzazione in alcuni solfati, ecc. Per quanto riguarda il bilancio ionico, questo è uno strumento frequentemente impiegato per valutare l'accettabilità di un'analisi chimica di un'acqua; spesso si usa la seguente relazione per stabilire l'errore associato alla relativa analisi:

$$\text{Errore \%} = \frac{\text{meq Cationi} - \text{meq Anioni}}{\text{meq Cationi} + \text{meq Anioni}} \cdot 100$$

A seconda del tipo di acqua, l'errore accettato va dal 2 al 10 %; ad esempio in un'acqua di tipo carsico si ritiene soddisfacente un'analisi chimica con un errore inferiore al 3% (16), in altre acque viene ritenuto accettabile il 10% (17). Tuttavia si riscontra che la perfetta coincidenza dei milliequivalenti dei cationi con i milliequivalenti degli anioni può essere determinata anche da una componente casuale nella quale i vari errori analitici possono compensarsi. Infine un'acqua ad elevato contenuto di anidride carbonica come quella *Salsa di Pillo* non è una fase liquida omogenea, ma un sistema in continua evoluzione, sia all'interno dell'acquifero, sia soprattutto dopo la scaturigine (18).

Le conoscenze microbiologiche

Le prime analisi microbiologiche eseguite sull'acqua *Salsa di Pillo* di cui si dispone di documentazione sono del 1961, contemporanee, quindi, alle analisi chimiche del prof. Porlezza (19). Possiamo ritenere che solo da tale data sia stata attribuita particolare attenzio-

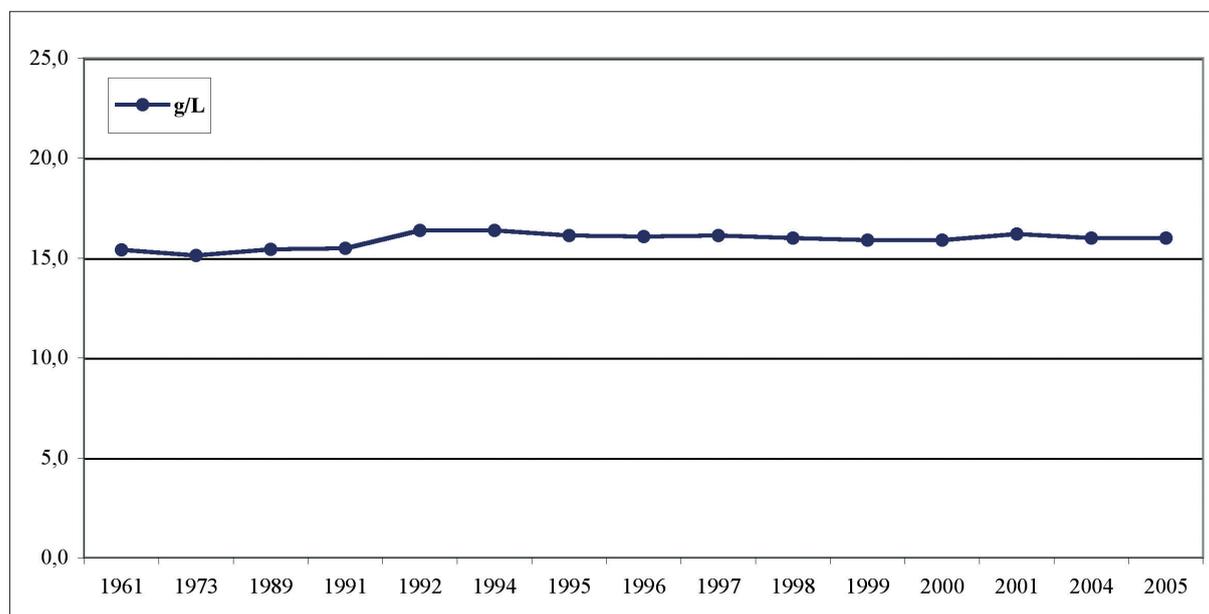


Figura 3 - Andamento dei valori del residuo fisso nel tempo dell'acqua *Salsa di Pillo* (Gambassi Terme)

ne alla qualità microbiologica di quest'acqua, forse in previsione del riconoscimento e della autorizzazione allo sfruttamento presso la stazione termale entrata poi in funzione nel 1974. Sembra quasi che prima del 1961 l'interesse scientifico per l'acqua *Salsa di Pillo* fosse limitato alle sue caratteristiche chimiche ed agli effetti curativi unanimemente riconosciuti, mentre la sicurezza batteriologica veniva empiricamente garantita dal largo uso che ne veniva fatto.

Eventuali esami batteriologici anche rudimentali fatti prima del 1961 sono sicuramente successivi e di molti anni alle prime analisi chimiche del Guerri (1861). Infatti la batteriologia muove i primi passi proprio nella seconda metà dell'Ottocento e anche se era già stato ampiamente riconosciuto il ruolo dell'acqua nella diffusione degli agenti delle malattie infettive, solo negli ultimi anni del 1800 viene sancita la necessità di adottare analisi microbiologiche per garantire la sicurezza dell'acqua per fini igienici. I primi metodi "ufficiali" d'analisi, fisici, chimici ed anche microscopici e microbiologici sono del 1905, data di pubblicazione della prima edizione degli *Standard Methods of Water Analysis*. Questi primi metodi si basavano sulla ricerca degli indicatori di superficialità e degli indicatori di contaminazione fecale. I primi, principalmente germi proteolitici, capaci di fondere la gelatina a 20° - 22 °C e presenti negli strati più superficiali del terreno dove concorrono alla degradazione dei rifiuti organici, i secondi invece, microrganismi generici provenienti dall'apparato gastro-enterico umano o di animali a sangue caldo e pertanto coltivabili a 37 °C.

Successivamente furono assunte precise specie di batteri indicatori sempre presenti nelle deiezioni e quindi espressione di rischio di presenza nell'acqua di agenti eziologici di malattie a trasmissione fecale orale (20).

Nel 1916 e poi nel 1918, dietro forti pressioni della Associazione Medica di Idroclimatologia, vennero emanate le prime norme in materia di acque minerali e stabilimenti termali (21, 22) seguite dal decreto attuativo D.M. 20.01.1927 (mai pubblicato in Gazzetta Ufficiale): *Istruzioni per la utilizzazione e consumo delle acque minerali*. Questo decreto, sulla base dei criteri sopra esposti, imponeva ricerche riguardanti il conteggio di microrganismi coltivabili in gelatina e in agar, eventuali microrganismi spia d'infiltrazione da rifiuti animali (*Bacterium coli*), una serie di colture anaerobiche e ricerche microscopiche sul sedimento per accertare la presenza di protozoi, alghe, ifomiceti etc. Rimaneva, però, abbastanza nel vago circa l'interpretazione dei risultati per il giudizio di idoneità all'uso dell'acqua esaminata e faceva nel contempo trasparire una permissività nei confronti della presenza degli indicatori fecali oggi impensabile.

Nel 1950 V. Puntoni (23) riporta nella sua trattazione alcuni metodi d'analisi abbastanza dettagliati e allargati alla ricerca degli streptococchi fecali, delle spore di *B. perfringens* etc. e, adducendo la giustificazione che un'acqua veramente contaminata da liquami

conterrà sicuramente parecchi colibacilli per millilitro oltre ai nitriti e all'ammoniaca di origine animale, arriva a tollerare fino a 50 microrganismi indicatori per litro d'acqua (colibacilli, streptococchi e *perfringens*) sollevando le critiche degli igienisti dell'epoca.

Nei primi anni settanta erano ancora in uso le procedure appena menzionate, ma le colture in gelatina erano state sostituite dalla conta totale dei microrganismi eterotrofi in agar nutritivo a 22° e 37 °C ed il giudizio di idoneità era condizionato all'assenza di *Escherichia coli* in volumi spesso discordanti.

Nel 1976 il Ministero della Sanità con la Circolare n. 61 emana la nuova metodologia analitica e i criteri di accettabilità per le acque minerali. Questa circolare è stata in parte modificata ed integrata divenendo nel 1991 la Circolare n. 17 del Ministero della Sanità (3) a corredo delle nuove norme sulle acque minerali (D.Lgs. n.105/92) attualmente in vigore (10).

Le attuali procedure analitiche e i requisiti di accettabilità per l'acqua minerale richiedono assenza di coliformi, streptococchi e di specie batteriche quali *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus* in volumi maggiori del campione in esame quasi a voler affermare "le particolari caratteristiche igieniche" che devono contraddistinguere l'acqua minerale da una "comune" acqua potabile, inoltre la stessa carica batterica nell'acqua alla sorgente deve essere di poche unità per millilitro.

Nella storia "batteriologica" recente dell'acqua *Salsa di Pillo* che ricaviamo dai nostri archivi, rileviamo nel 1988 un inquinamento occasionale della sorgente con comparsa di indicatori di contaminazione fecale. La causa di questo inconveniente fu individuata nelle possibili infiltrazioni di acque superficiali a livello di opera di presa in occasione di eventi piovosi di forte consistenza. Infatti i lavori prontamente eseguiti per allontanare dalla sorgente le acque meteoriche risolsero il problema come dimostrarono le analisi successive in cui risultarono sempre assenti quegli indicatori. Da allora anche le cariche batteriche sono sempre state molto contenute mantenendosi su valori pressoché costanti. Questi pochi batteri saprofiti costituiscono la così detta *facies microbica* tipica, al pari della composizione ionica, dell'acqua minerale alla scaturigine. Essa meriterebbe uno studio approfondito e una verifica periodica di stabilità, infatti sue piccole variazioni possono essere predittive di una più vasta contaminazione dell'acquifero; purtroppo vi sono tuttora varie difficoltà nel riconoscere queste specie batteriche e mancano metodi analitici standardizzati.

Ultimamente, in previsione dell'impiego dell'acqua *Salsa di Pillo* per le terapie inalatorie e quindi in considerazione del tipo di utenti che per le loro particolari condizioni di salute possono essere più esposti ad eventuali infezioni, si è ritenuto opportuno indagare sulla presenza nell'acqua anche di micobatteri non tubercolari e di legionelle: microrganismi opportunisti patogeni risultati assenti ma la cui ricerca non è previ-

"Il Bollettino"

sta dai protocolli analitici attualmente in uso per le acque termali.

In conclusione, l'acqua *Salsa di Pillo*, una volta ristabilite le giuste opere di protezione della sorgente, si è dimostrata stabile anche dal punto di vista microbiologico come garantisce la sua origine profonda e l'elevata salinità.

CONCLUSIONI

Le caratteristiche chimiche e chimico - fisiche attuali dell'acqua *Salsa di Pillo* non differiscono sostanzialmente da quelle evidenziate in studi precedenti. È cambiato il modo di proporre i relativi dati analitici. In particolare, i risultati analitici accompagnati dall'incertezza di misura, parametro oggi indispensabile per valutare la conformità di un risultato ad un limite di legge, rappresentano in modo migliore la reale composizione di un'acqua.

L'impiego della spettrometria di massa con sorgente a plasma induttivo (ICP-MS) ha ampliato l'orizzonte delle conoscenze verso quegli elementi definiti "in traccia", ma che in acque di questo tipo possono raggiungere concentrazioni significative. Le analisi dei microinquinanti organici non rivelano presenza di queste sostanze ai livelli della capacità di rivelabilità dei metodi analitici impiegati; tali metodi costituiscono quanto di più avanzato è presente in campo analitico. Ciò testimonia lo stato di naturalità di questa acqua, almeno sulla base delle attuali conoscenze e possibilità di rivelazione.

Analogamente a quanto verificato per le caratteristiche chimiche, anche per i parametri microbiologici, a parte un evento di contaminazione fortuito, si dimostra la stabilità nel tempo dell'acqua *Salsa di Pillo*. Questa qualità essenziale deve essere mantenuta curando in modo particolare l'ambiente nelle immediate vicinanze della sorgente, le opere di captazione e soprattutto lo stato delle condutture e delle attrezzature di utilizzo. Queste strutture, nel caso dell'acqua in esame, sono abbastanza complesse e possono richiedere anche periodici trattamenti di sanificazione onde evitare pericolose colonizzazioni batteriche che potrebbero arrecare seri danni.

Lavoro dedicato alla memoria del Prof. Roberto Biffoli, direttore del Laboratorio Provinciale di Igiene e Profilassi di Firenze durante gli anni '70. Fra i primi a dedicarsi in modo approfondito alle analisi delle acque minerali e termali, il Prof. Biffoli riuscì ad ottenere il riconoscimento ministeriale del laboratorio per le analisi delle acque minerali naturali.

RINGRAZIAMENTI

Per le analisi in cromatografia ionica si ringrazia Marzia Masini; per le analisi dei microinquinanti organici (IPA e PCB) si ringraziano Meri Lolini, Giulia Guerranti e Giorgio Croce, per l'analisi dei prodotti fitosanitari Fabio Cioni. Si ringrazia Paolo Peruzzi di Acque spa per la collaborazione offerta durante le operazioni di campionamento.

BIBLIOGRAFIA

- Niccolini P., Relazione farmacologica, Istituto di Farmacologia dell'Università di Firenze. Firenze 12 novembre 1961. Analisi dell'acqua *Salsa di Pillo* in comune di Gambassi. (Materiale giacente presso il comune di Gambassi Terme).
- Targioni Tozzetti, Relazione d'alcuni viaggi fatti in diverse parti della Toscana. Vol. VIII, pag 72 e segg., Firenze, Stamp. Imp., 1751.
- Circolare n. 17 del Ministero della Sanità del 13 settembre 1991. Analisi microbiologiche di acque minerali naturali.
- Decreto del Ministero della Sanità del 13 gennaio 1993. Metodi di analisi per la valutazione delle caratteristiche microbiologiche e di composizione delle acque minerali naturali e modalità per i relativi prelievi dei campioni. (G.U. n. 14 del 19.1.1993).
- Trevisan L., Relazione geologica Prof. Dr. Livio Trevisan, direttore Ist. Geologia Università di Pisa, 30.11.1961, Pisa. Analisi dell'acqua *Salsa di Pillo* in comune di Gambassi. (Materiale giacente presso il comune di Gambassi Terme).
- Neroni R., Indagine idrogeologica di supporto alla proposta di delimitazione della zona di rispetto e di protezione ambientale relativa alla concessione per acqua minerale "Pillo" sita nel territorio comunale di Gambassi Terme. Relazione tecnica, febbraio 1997, Firenze.
- Porlezza C., Indagini chimiche sull'acqua minerale della fonte "Pillo" di Gambassi, Firenze, Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Vol. LXVIII, 1961, serie A.
- Vinai V.G.S., Pinali R., Le acque minerali e gli stabilimenti idropinici ed idroterapici d'Italia, vol. I, pag. 332, 1861.
- Biffoli R., Esame chimico e chimico fisico dell'acqua della Sorgente Pillo nel comune di Gambassi Terme., prot. n. 621 del

- 12 aprile 1973. Documentazione giacente presso il Dipartimento ARPAT di Firenze, U. O. Tutela della Risorsa Idrica.
10. Decreto Legislativo del 25 gennaio 1992 n. 105. Attuazione della direttiva 80/777/CEE relativa alla utilizzazione e alla commercializzazione delle acque minerali naturali. (G.U. n. 39 del 17.2.1992).
 11. Decreto del Ministero della Sanità del 12 novembre 1992 n. 542. Regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali. (G.U. n. 8 del 12.01.1993)
 12. Circolare n. 19 del Ministero della Sanità del 12 maggio 1993. Analisi chimiche e chimico-fisiche di acque minerali naturali.
 13. Bencini A., Duchi V, Martini M., Geochemistry of thermal springs of Tuscan (Italy). Chem. Geol., 19: 229-252, 1977.
 14. Mantelli F., Croce G, Cioni F, D'Elia A., Mannelli F., Pacenti R., Giannettoni R, Tecniche e metodi di analisi per le acque minerali naturali. Atti del Convegno "Acque minerali naturali: aspetti normativi e analitici"; Firenze 3 novembre 2003. Boll. Chim. Igien., vol. 55, pp. 297-315, 2004.
 15. Manuale UNICHIM n. 157. Acque destinate al consumo umano - metodi di campionamento. Edizione 1997, Milano.
 16. Krawczyk W.E., Manual for karst analysis; International journal of speleology, Handbook 1, december 1996.
 17. Mosello R., Marchetto A., Tartari G. A., Guzzi L., Acidificazione ed acidificabilità delle acque lacustri italiane. Relazione n 412 Ente Nazionale per l'Energia Elettrica, luglio 1988.
 18. Defrancesco F., Aqua Appunti introduttivi alla scienza, alla tecnica e alla difesa della acque naturali. Temi editrice 1991, Trento.
 19. Mazzetti G., Relazione sulle analisi microbiologica e chimica (di controllo) eseguite sull'acqua della sorgente "Pillo" (Comune di Gambassi - Firenze) Istituto d'Igiene dell'Università di Firenze, 6 ottobre 1961.
 20. Abba F., Manuale tecnico di microscopia e batteriologia applicate alla vigilanza igienico-annonaria. Ed. S. Lattes e C., Vol. II, VII: 235 - 266, 1923.
 21. Legge 16/7/1916 n. 947 contenente disposizioni varie sulla sanità pubblica capo IV Acque minerali e stabilimenti termali e affini.
 22. R.D. n.1924 del 28 settembre 1919:Regolamento recante le disposizioni sulle acque minerali e degli stabilimenti termali idroterapici ed di cure fisiche ed affini.
 23. Puntoni V., Batteriologia delle acque minerali dal Trattato di idroclimatologia clinica di Messini M. Ed. Cappelli I, 7: 463 - 469, 1950.