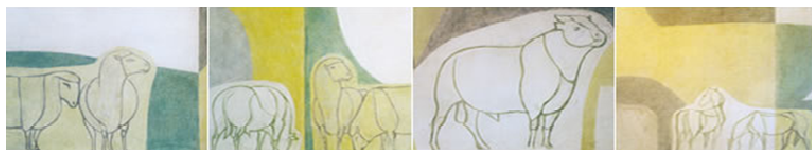


# VIAGGIO AL DELLA DIREZIONE OPERATIVA CHIMICA

## METALLI PESANTI

-  Fonti di contaminazione
-  Aspetti tossicologici
-  Analitica applicata

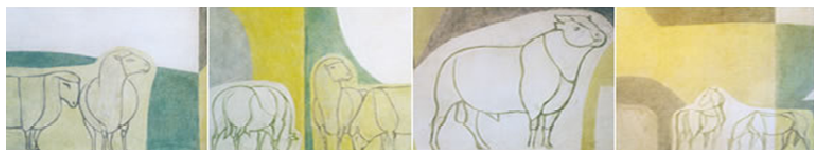


**METALLI PESANTI**

Roma 04/12/12 Luca Alessandroni

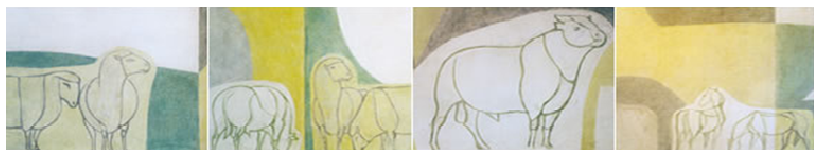
# METALLI

- Elementi chimici
- 79 su 103 nella tabella periodica
- Considerati pesanti dal peso atomico  $>63$
- Accumulano nel suolo in forma cristallina
- Stati di ossidazione condizionati dal pH
- Affinità per i solfuri



# SORGENTI D'INQUINAMENTO

- **Erosione naturale** (presenti nella crosta terrestre quindi nell'aria, nell'acqua e di conseguenza anche negli alimenti)
- **Eruzioni vulcaniche** (progresiva dispersione nell'ambiente)
- **Fonti antropogeniche**

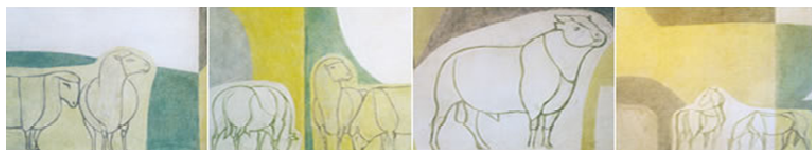


**METALLI PESANTI**

Roma 04/12/12 Luca Alessandrini

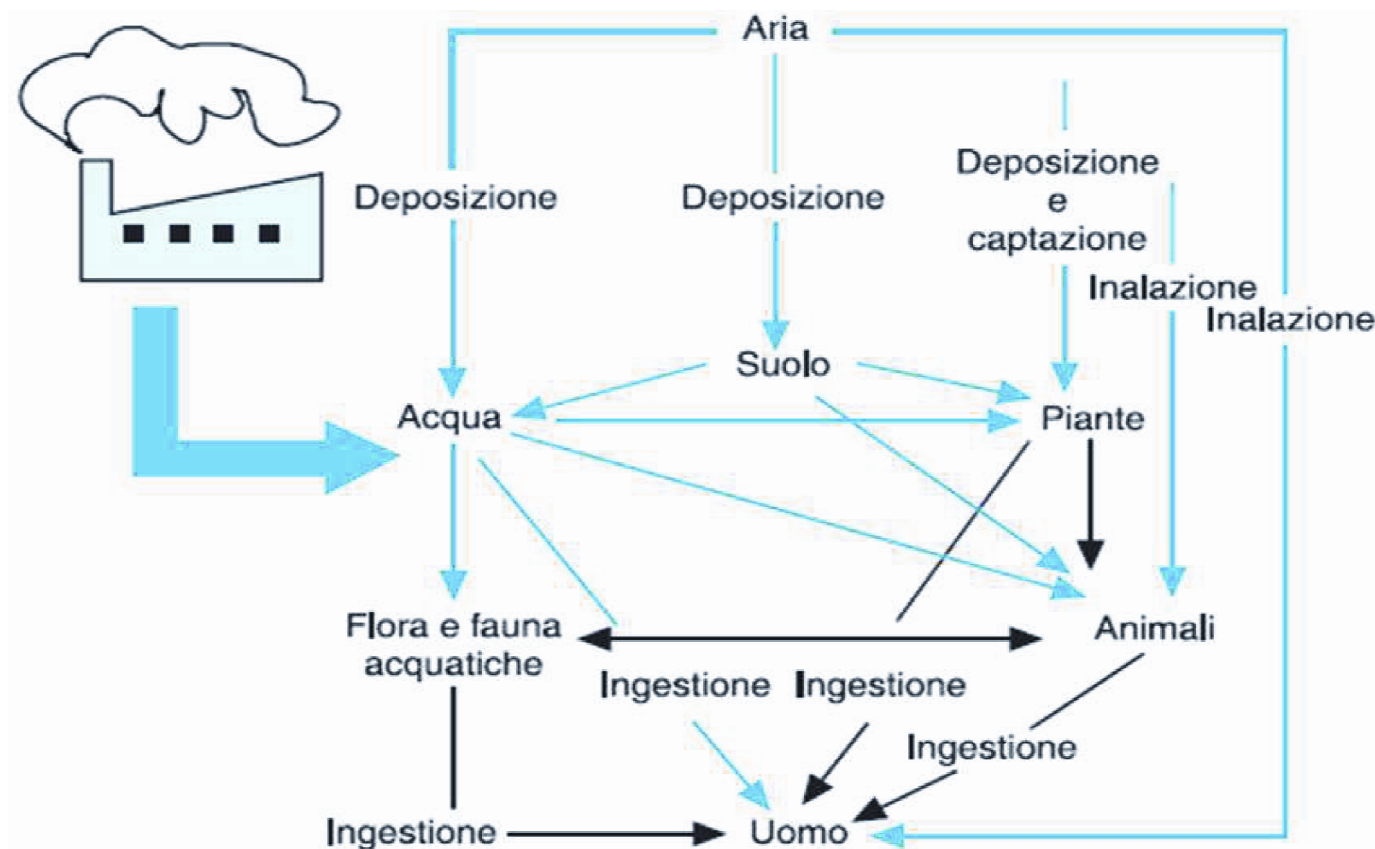
# FONTI ANTROPOGENICHE

- Vernici (Pb, Hg, Cd)
- Prodotti di protezione del legno (As, Cu)
- Impianti elettrici (Hg, As, Tl)
- Autoveicoli (Cd)
- Motori diesel (Ni)
- Industrie metallurgiche/fonderie e miniere (Pb, As, Cu, Co, Zn, Fe)
- Agricoltura (Cu, As, Al, Zn,...)
- Materiale odontoiatrico (Hg, Au, Ag, Ni)
- Sistemi smaltimento rifiuti/inceneritori (Hg, Cd, Pb, As,...)

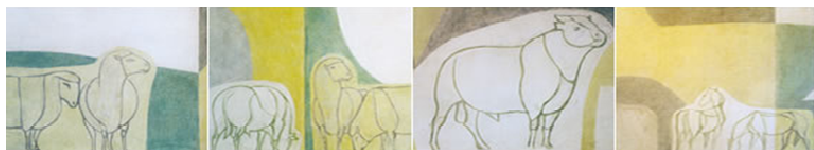




# METALLI e AMBIENTE



## Ciclo **geologico** e biologico

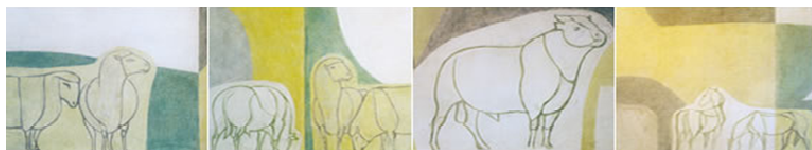


METALLI PESANTI

Roma 04/12/12 Luca Alessandroni

# TOSSICITA'

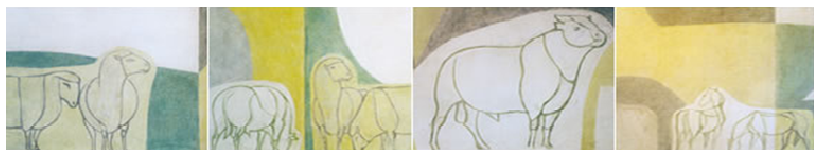
- Possono essere assorbiti per via respiratoria, come fumi o polveri, per ingestione e raramente attraverso la pelle
- Nell'organismo si legano prima alle proteine del sangue, per poi distribuirsi nei diversi distretti



# TOSSICITA'

(classificazione)

- Essenziali
- Non essenziali
- Inorganici e organici



METALLI PESANTI

Roma 04/12/12 Luca Alessandroni

# Metalli Essenziali

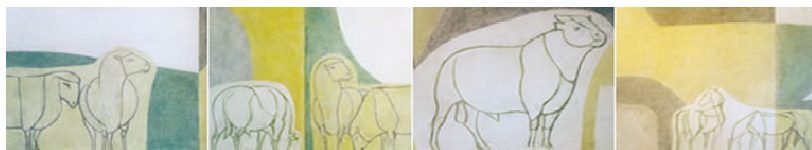
(necessari per funzioni dell'organismo)

- Rame (Cu), Ferro<sup>1</sup>(Fe), **Manganese (Mn)**, Nichel (Ni), Zinco<sup>2</sup> (Zn), **Selenio (Se)**, **Cromo (Cr)**, **Cobalto (Co)**, **Vanadio (V)**, **Molibdeno (Mo)**.

<sup>1</sup> emoglobina del sangue

<sup>2</sup> fertilità maschile

 **fabbisogno minore (circa 1000 volte)**



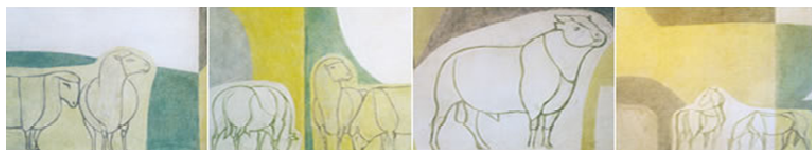
METALLI PESANTI

Roma 04/12/12 Luca Alessandroni

# Metalli non essenziali

(dannosi per quantità e dose assorbita)

- Piombo (Pb)
- Mercurio (Hg)
- Cadmio (Cd)
- Arsenico (As)



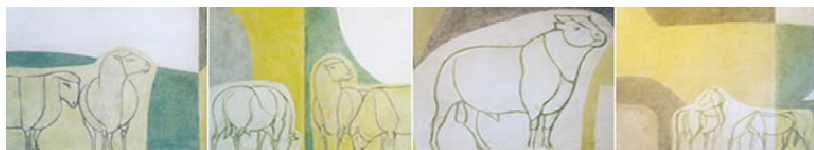
METALLI PESANTI

Roma 04/12/12 Luca Alessandroni

# Metalli Organici e inorganici

(biodisponibilità per il nostro organismo)

- Forma organica è lipofila, quindi facilmente assorbibile tramite la cute e tramite la barriera ematoencefalica(BEE)
- Forma inorganica è idrosolubile, presenta un assorbimento molto lento ma ugualmente pericoloso, perché per essere eliminati passano attraverso fegato e reni



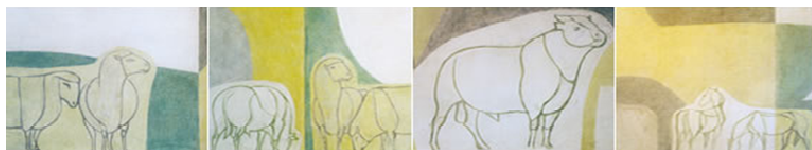
METALLI PESANTI

Roma 04/12/12 Luca Alessandroni

# Perché sono tossici

(bioaccumolo)

Interazione con i siti attivi degli enzimi, come gruppi -OH, -SH, -COOH, -NH<sub>2</sub>.  
Tutti questi gruppi interagiscono con il metallo causando una perdita o una riduzione della funzionalità enzimatica.

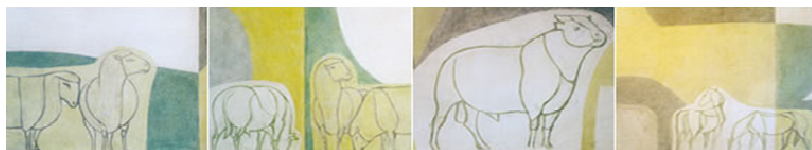


METALLI PESANTI

Roma 04/12/12 Luca Alessandroni

# Tossicità dei metalli pesanti

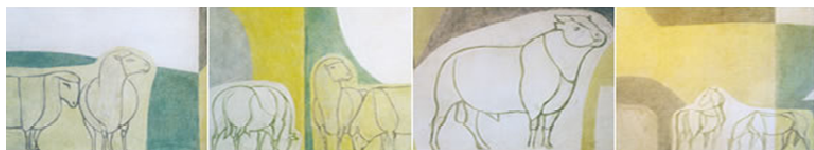
- Neurotossicità (Hg, Pb, As, Al)
- Nefrotossicità (Cd, Pb, Hg)
- Cardiotoxicità (Hg, Cd, Pb)
- Tossicità ematica (Pb)
- Tossicità gastrointestinale (Pb, Cd, Hg,...)
- Disfunzioni immunitarie (soppressione, aumento)
- Osteomalacia (Cd)
- Ipersensibilità/Allergie





## Effetti dei principali metalli sui diversi distretti dell'organismo

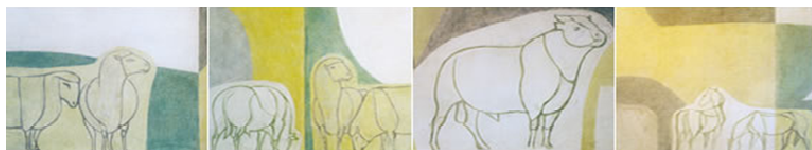
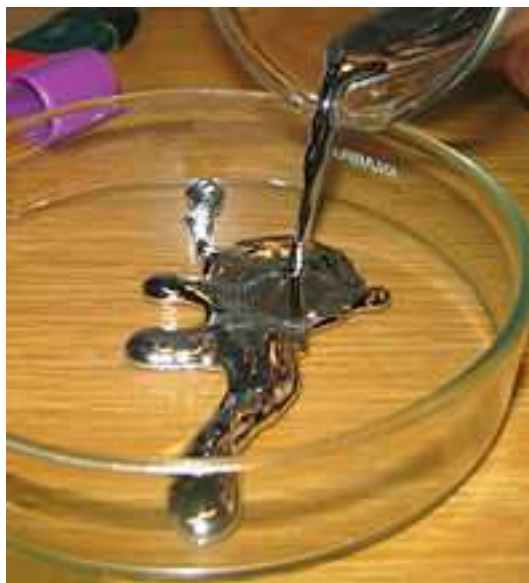
Metallo	Rene	Sistema nervoso	Fegato	Apparato gastro intestinale	Apparato respiratorio	Sangue	Osso	Sistema endocrino	Cute	Apparato Cardio vascolare	Sistema Immunitario
Alluminio		+			+		+				
Arsenico		+	+	+	+	+		+	+		
Berillio					+				+		+
Cadmio	+	+		+	+		+			+	
Cromo	+			+	+				+		+
Cobalto		+		+	+			+	+	+	+
Mercurio	+	+		+	+						
Nichel					+				+		+
Piombo	+	+		+		+		+	+	+	+
Rame		+		+		+					
Stagno		+		+							
Zinco				+		+	+				



**METALLI PESANTI**

Roma 04/12/12 Luca Alessandrone

# Mercurio (Hg)

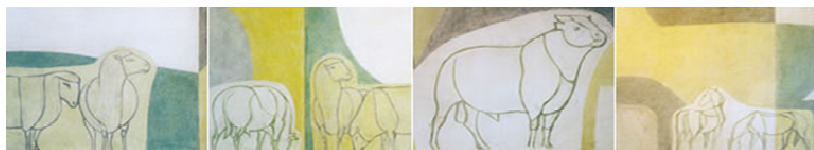


**METALLI PESANTI**

Roma 04/12/12 Luca Alessandroni

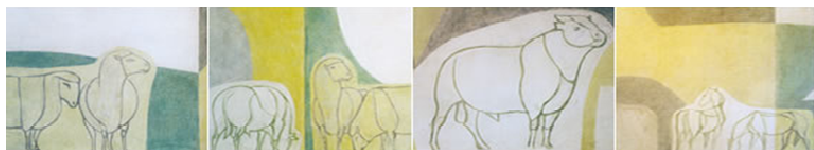
## Pb

- **Metallo di colore bluetto, grigio-verde**
- **Valenza 2 , 4**
- **Numero atomico 82**
- **Peso atomico 207,2**
- **Gravità specifica 11,34 a 20-24°C**
- **Punto di fusione 327°C**
- **Punto di ebollizione 1740°C**
- **Minerale più importante: PbS (galena), cerussite (PbCO<sub>3</sub>), anglesite (PbSO<sub>4</sub>), e crocoite (PbCrO<sub>4</sub>)**
- **Considerato ubiquitario**



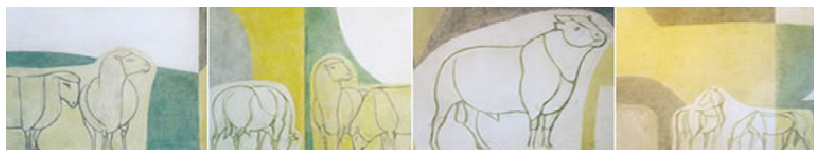
# Fonti inquinamento Pb

- Estrazione dai minerali
- Fonderie, raffinerie, impianti elettrici
- Incenerimento dei rifiuti
- Accumulatori
- Materie plastiche
- Carburante con piombo
- Saldatura
- Ceramica
- Vernici
- Pallini da caccia e proiettili

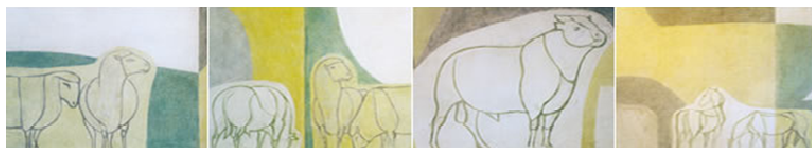
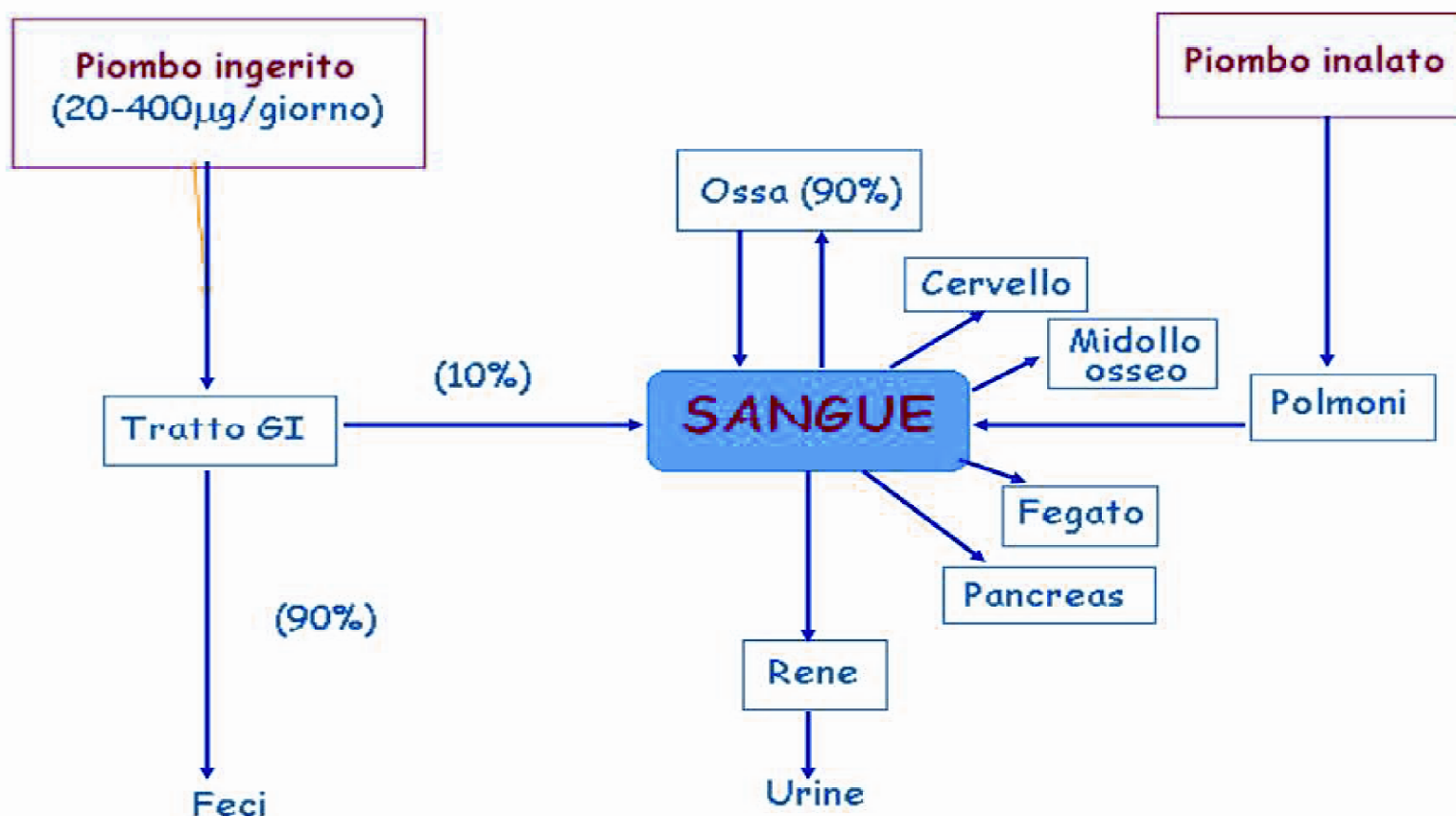


# Tossicità Pb

- Inibizione enzimi sulfidrilici:  $\text{Pb}^{2+}$  reagisce con i gruppi  $-\text{SH}$  della sintesi dell'eme
- Interferenza con ferro, calcio, zinco e rame
- $\text{PbOH}^+$  potente neurotossico
- Deposita nelle ossa, reni e denti
- Emivita: 20-30 anni nel tessuto osseo, 7 anni nel tessuto renale, 1-2 mesi nel sangue

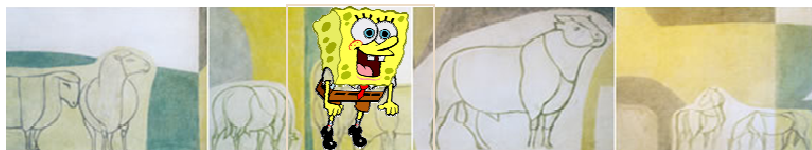


# Distribuzione Pb



# Alimenti al Piombo

Matrice	Limite (mg/kg)
• Integratori alimentari	3,0
• Latte	0,020
• Alimenti per lattanti	0,020
• Carni	0,10
• Frattaglie (bovini, ovini, suini e pollame)	0,50
• Muscolo di pesce	0,30
• Crostacei (eccezione carni scure)	0,50
• Molluschi bivalvi	1,5
• Cefalopodi (senza visceri)	1,0



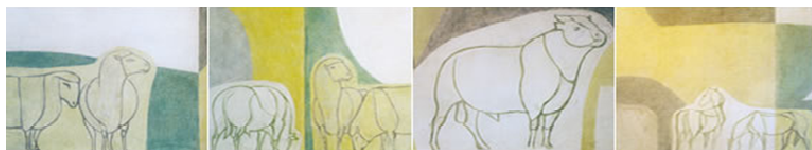
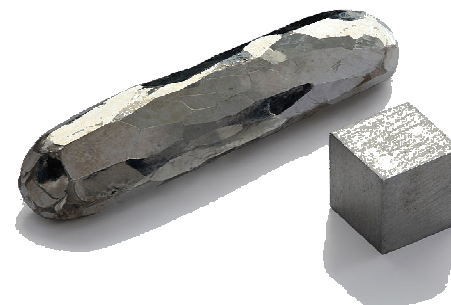
METALLI PESANTI

Roma 04/12/12 Luca Alessandroni



# Cd

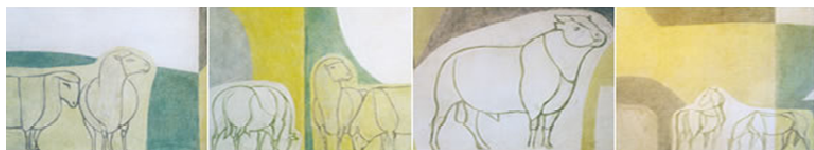
- Valenza 2
- Numero atomico 48
- Peso atomico 112,41
- Gravità specifica 8,65 a 25°C
- Punto di fusione 320,9°C
- Punto di ebollizione 767°C





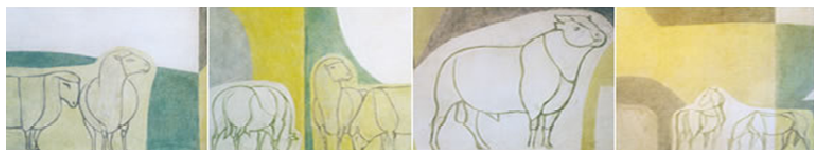
# Fonti inquinamento Cd

- Erosione
- Estrazione dai minerali (sottoprodotto dalla fusione dello Zn)
- Metallurgia
- Accumulatori Ni-Cd
- Saldo-brasatura
- Inceneritori (combustione carbone)
- Industria orafa
- Vetrerie
- Vernici
- Fumo sigaretta  
(1mg per sigaretta. 30% viene assorbito nei polmoni 70% si diffonde nell'ambiente come passivo)



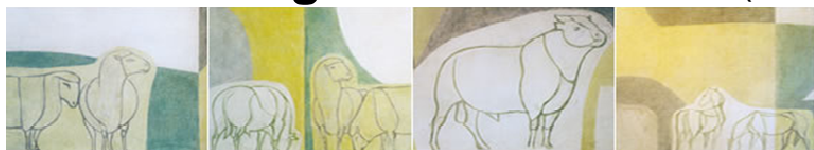
# Tossicità Cd

- Riduce la resistenza a batteri ed a virus
- Inibizione della sintesi proteica, sintesi dell'eme e dei processi di respirazione cellulare
- Trasportato nel sangue legato alle albumine, si lega anche ai globuli rossi
- Proprietà chimiche simili al Calcio, quindi si può sostituire ad esso (Lesioni ossee)
- Deposita nei reni, polmoni e fegato, aumento della pressione sanguigna
- Necrosi e cancro testicolare, cancro polmoni, prostata e rene
- Emivita: 10-30 anni



# Alimenti al Cadmio

Matrice	Limite
• <b>Carni</b>	0,050
• <b>Carne di cavallo</b>	0,20
• <b>Fegato</b> (bovini, ovini, suini, pollame e cavallo)	0,50
• <b>Reni</b> (bovini, ovini, suini, pollame e cavallo)	1,0
• <b>Muscolo di pesce</b>	0,050
• <b>Muscolo di pesce</b> (palamita, sarago, anguilla, cefalo, suro, imperatore, sgombero, sardina, tonnetto e sogliola)	0.1
• <b>Muscolo di pesce</b> tombarello	0,20
• <b>Muscolo di pesce</b> (acciuga e p.spada)	0,30
• <b>Crostacei</b> (eccezione carni scure)	0,50
• <b>Molluschi bivalvi</b>	1,0
• <b>Cefalopodi</b> (senza visceri)	1,0
• <b>Integratori alimentari</b>	1,0
• <b>Integratori alimentari</b> (composti da alghe marine essiccate)	3,0

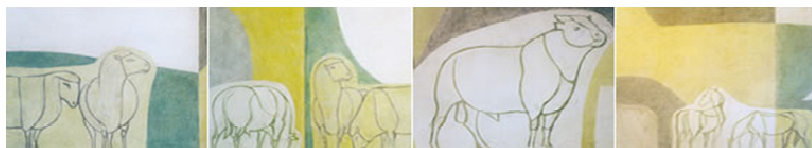


**METALLI PESANTI**

Roma 04/12/12 Luca Alessandrone

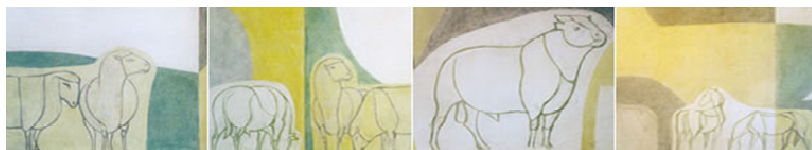
# As

- Due forme solide (gialla e grigia/metallica)
- gravità specifica 1,97 e 5,73 25°C
- valenza -3, 3 , 5
- numero atomico 33
- peso atomico 74,9
- punto di fusione 814°C
- punto di ebollizione 613°C



# Fonti inquinamento As

- Erosione
- Industria siderurgica e farmaceutica
- Industria vetro e ceramica
- Fonderie (recuperato come prodotto secondario dalla fusione di Cu, Pb, Zn)
- Pigmenti



METALLI PESANTI

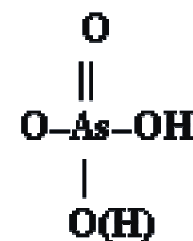
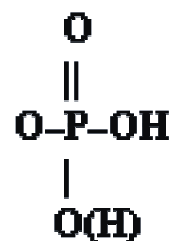
Roma 04/12/12 Luca Alessandrone

# Tossicità As

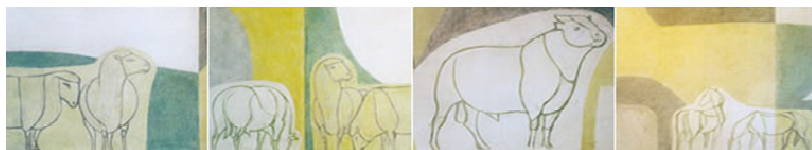
- $\text{As}^{3+}$  può essere ossidato a  $\text{As}^{5+}$ , ma anche metilato ad acido monometilarsonico (MMA), dimetilarsinico (DMA) e la trimetilarsina (TMA)
- L' avvelenamento acuto dato dal triossido di arsenico  $\text{As}_2\text{O}_3$  (70-180 mg sono fatali morte in 30-60 minuti)

- Si lega ai gruppi -SH delle proteine

- Arsenato imita il fosfato  
(quindi la collocazione nei tessuti segue strettamente quella dei fosfati)

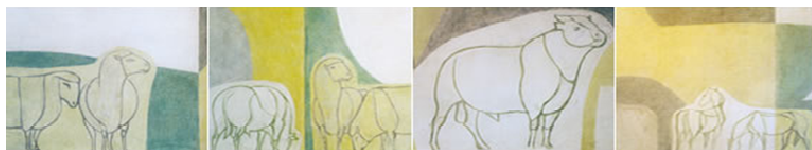


- Principale via di escrezione è quella renale
- Fenomeni di affaticamento, problemi gastro-enterici, danni alle membrane mucose, neuropatia sensoriale e motoria



# Assorbimento e metabolismo As inorganico

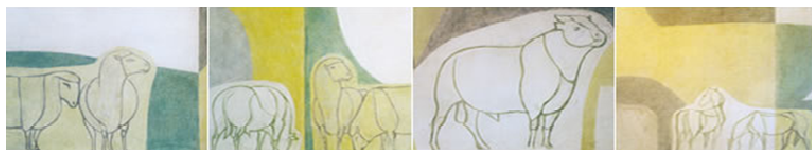
- Assorbito nel tratto gastro-intestinale in quantità che dipendono dalla forma chimica
- Trasportato a tutti gli organi ed i tessuti come complesso, probabilmente tramite  $\alpha$ -globuline
- Dopo 24h le concentrazioni negli organi decrescere per l'eliminazione tramite le urine, mentre nella pelle si assiste ad un incremento dei livelli per giorni (l'accumulo si può avere nella pelle, nelle unghie, nei capelli ed in piccola quantità nelle ossa e nei muscoli)





## Assorbimento e metabolismo As organico

- Tendono ad accumularsi nei prodotti della pesca
- Il metabolismo degli organoarsenicali all'interno dell'organismo umano non è ben conosciuto.
- Generalmente considerati assorbibili in bassa misura e rapidamente eliminati con le urine
- La biometilazione è una detossificazione perché i composti metilati dell'arsenico sono meno tossici e più facilmente escreti

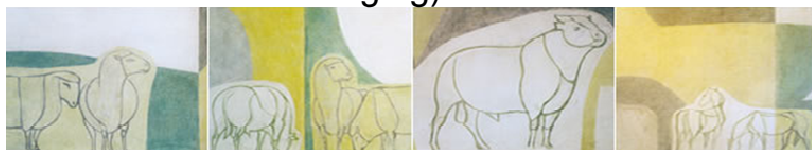




# Assorbimento e metabolismo As

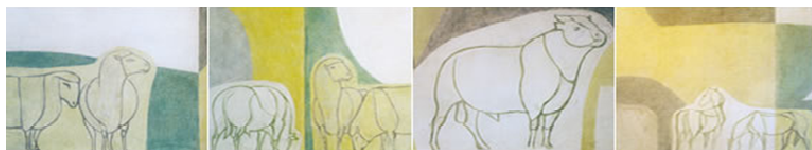
## (curiosità)

- Le quantità di arsenico totale nel corpo sono 14-20 mg/kg.
- Per esposizioni a basse dosi di As inorganico, nelle urine è misurabile nelle seguenti percentuali:  
20% come As tal quale, 20% come MMA, 60% come DMA
- Urine 5-50  $\mu\text{g/L}$ , Sangue 1-4  $\mu\text{g/L}$ , Capelli  $\mu\text{g/L} < 1$
- I livelli nel sangue e nelle urine sono stati utilizzati per misurare l'esposizione
- I capelli vengono impiegati specialmente nelle indagini medico-legali (in casi di avvelenamento acuto sono stati trovati livelli di As nei capelli da 5 a 700 mg/kg)



# Alimenti al Arsenico

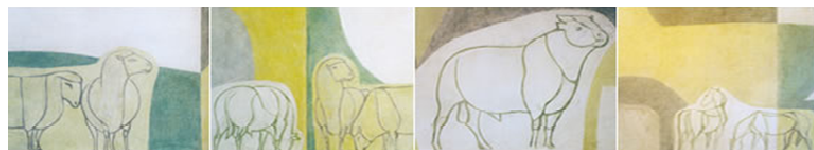
Matrice	Limite (mg/kg)
• Acqua	0,010
• Mangimi per pesci	2
• Mangimi completi	2
• Mangimi minerali	12
• Aromi	3
• Gomma di gellano	3



# Conclusione

(tossicità)

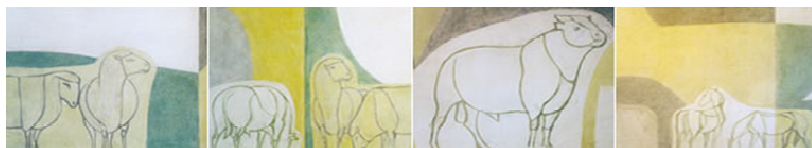
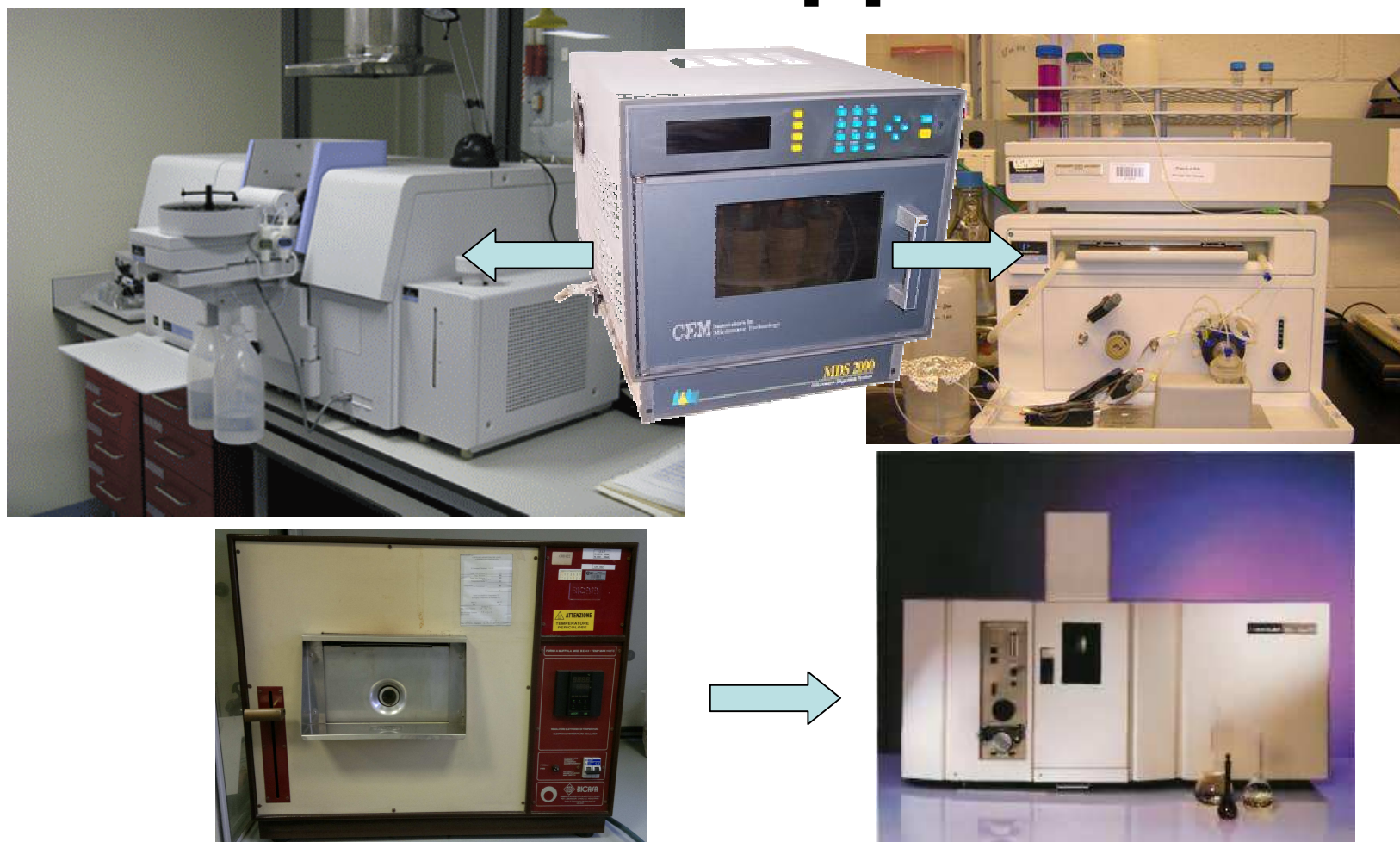
- Presenti in natura
- Le attività antropogeniche aumentano la presenza nell'ecosistema
- Le loro caratteristiche chimiche determinano la loro mobilità/disponibilità (tossicità)
- La tossicità è legata alla concentrazione (della specie tossica)
- Sono, negli alimenti, ubiquitari ma normalmente in concentrazioni non tossiche
- La presenza è normata da regolamenti comunitari (1881/06 e succ. – 1334/03 e succ.)



METALLI PESANTI

Roma 04/12/12 Luca Alessandroni

# Analitica applicata



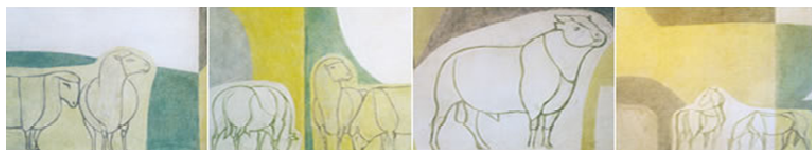
METALLI PESANTI

Roma 04/12/12 Luca Alessandroni

# Forno a muffola



- Utilizzato per la distruzione della matrice
- Sfrutta temperature elevate ( $450^{\circ}\text{C}$ ) necessarie per incenerire la matrice organica
- Dalle ceneri ottenute vengono recuperati gli elementi con acido
- Tempi 4h + raffreddamento



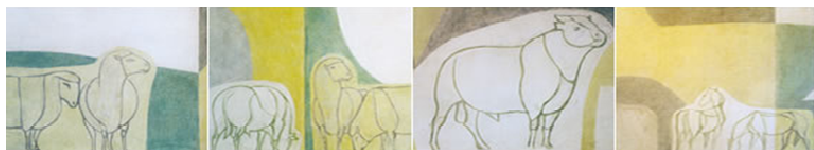


# Microonde

(Mineralizzatore)

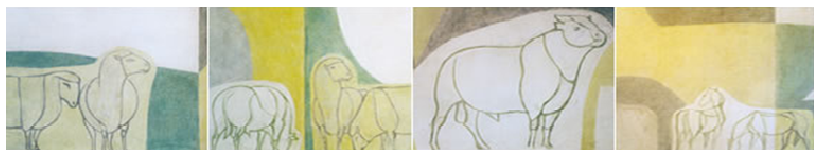


- Utilizzato per la distruzione della matrice
- Sfrutta le microonde per aumentare la velocità della reazione di digestione con acido
- Si utilizzano contenitori (vessel) chiusi che sfruttando l'incremento di pressione raggiungono 190 °C necessari
- Tempi 45 minuti + raffreddamento



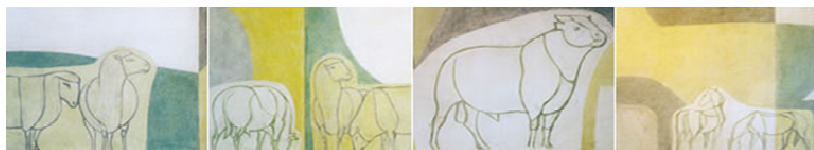
## ICP ottico

- Utilizza l'EMISSIONE ATOMICA: la capacità di un atomo allo stato fondamentale di assorbire energia ed eccitarsi per poi ritornare allo stato iniziale cedendo parte dell'energia sotto forma di luce caratteristica dell'elemento stesso
- Concentrazioni visibili 1mg/kg (sul campione)
- Lettura multielemento



## FIMS

- Lettura esclusiva Hg
- Utilizza la tecnica dei vapori freddi che si basa sulla caratteristica del Hg di esser volatile e sulla sua capacità di creare un idruro instabile a temperatura ambiente
- Concentrazioni visibili  $10\mu\text{g/kg}$  (sul campione)

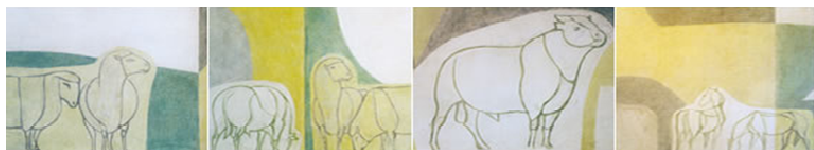





## AANALIST 600

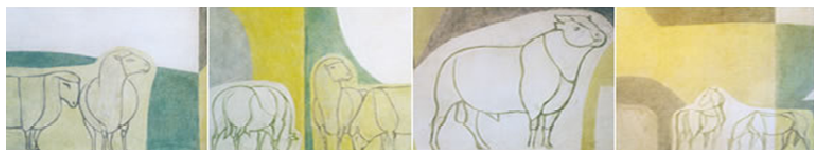


- Utilizza l'ASSORBIMENTO ATOMICO: la capacità di un atomo, allo stato fondamentale ( $M^0$ ), di assorbire una radiazione luminosa caratteristica dell'elemento stesso
- Concentrazioni visibili  $25\mu\text{g/kg}$  (sul campione)
- Lettura singolo elemento



# POS metalliche

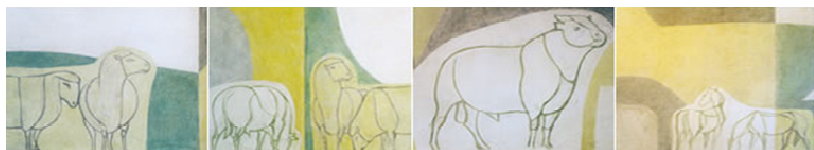
- POS CHI 041  INT rev.7 (Hg nei pesci)
- POS CHI 011 INT rev.2 (Hg nei mangimi)
- POS CHI 079 INT rev.0 (Pb e Cd nei pesci)
- POS CHI 028 INT rev.2 (Pb e Cd nei mangimi)





VIAGGIO AL  DELLA DIREZIONE OPERATIVA CHIMICA

# Grazie!!!



**METALLI PESANTI**

Roma 04/12/12 Luca Alessandroni

