

INQUINAMENTO E PROTEZIONE AMBIENTALE

5° gruppo di lezioni

Metalli pesanti

Stefano Dumontet/Vincenzo Pasquale

stefano.dumontet@uniparthenope.it

Avvertenza

I materiali presenti in queste diapositive sono frutto sia di lavoro personale che di ricerche effettuate sul web, su libri e su articoli scientifici e divulgativi.

Ove possibile, sono state riportate le fonti da cui si è desunto il materiale.

METALLI

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



Metalli Essenziali

(necessari per funzioni dell'organismo)

- Rame (Cu), Ferro¹(Fe), Manganese (Mn), Nichel (Ni), Zinco² (Zn), Selenio (Se), Cromo (Cr), Cobalto (Co), Vanadio (V), Molibdeno (Mo).

¹ emoglobina del sangue

² fertilità maschile

Δ fabbisogno minore (circa 1000 volte)



Metalli pesanti

In generale si definiscono metalli pesanti quei metalli con numero atomico superiore di quello del ferro (55) con una densità molto elevata e che sono causa comune di inquinamento e tossicità negli organismi biologici. Tale definizione generica è stata considerata recentemente da un rapporto IUPAC poco scientifica e non coerente, quindi ci si riferisce ai metalli pesanti quando si possono riscontrare le seguenti caratteristiche:

- densità superiore ai 5,0 g/cm³
- si comportano in genere come cationi
- bassa solubilità dei loro idrati
- spiccata attitudine a formare complessi
- affinità verso i solfuri

Nella letteratura scientifica vengono normalmente considerati metalli pesanti i seguenti elementi: alluminio, ferro, argento, bario, berillio, cadmio, cobalto, cromo, manganese, mercurio, molibdeno, nichel, piombo, rame, stagno, titanio, tallio, vanadio, zinco, ed alcuni metalloidi con proprietà simili a quelle dei metalli pesanti, quali l'arsenico, il bismuto ed il selenio. All'interno dei metalli pesanti si distinguono i metalli indispensabili per gli organismi viventi, con potenziale tossicità, vale a dire: ferro, cobalto, cromo, rame, manganese, molibdeno, selenio, zinco; dai metalli e metalloidi ritenuti prevalentemente tossici: alluminio, arsenico, berillio, cadmio, mercurio, nichel e piombo. Quando si parla di inquinamento da metalli pesanti, ci si riferisce normalmente solo ad alcuni di questi elementi, i maggiori responsabili dei danni ambientali, ossia: il mercurio, il cadmio, il cromo e il piombo.

Fonti naturali metalli pesanti

Le sorgenti d'inquinamento da metalli pesanti possono essere:

- l'erosione naturale;
- gli impianti di combustione;
- l'estrazione mineraria.

Concentrazione massime ammesse per i metalli nelle acque naturali raccomandata dall'EPA (agenzia per la protezione ambientale)

<i>Metal</i>	<i>Chemical Symbol</i>	<i>mg m⁻³</i>
Mercurio	Hg	0,1
Piombo	Pb	5
Cadmio	Cd	10
Selenio	Se	10
Tallio	Tl	13
Nickel	Ni	13.04
Argento	Ag	50
Manganese	Mn	50
Cromo	Cr	50
Ferro	Fe	300
Bario	Ba	1000

Fonti antropogeniche

Impianti elettrici (Hg, As, **Ti**)

Autoveicoli (Cd)

Motori diesel (Ni)

Industrie metallurgiche/fonderie

(Pb, As, Cu, Al, Co, Zn, Fe)

Agricoltura (Cu, As, Al, Zn,...)

Sistemi smaltimento

rifiuti/inceneritori

(Hg, Cd, Pb, As,...)

Vernici (Pb, Hg, Cd)

Insetticidi/rodenticidi/fungicidi

(MeHg, As, Cd, Ti)

Utensili da cucina (Al, Cu)

Prodotti di protezione del legno
(As, Cu)

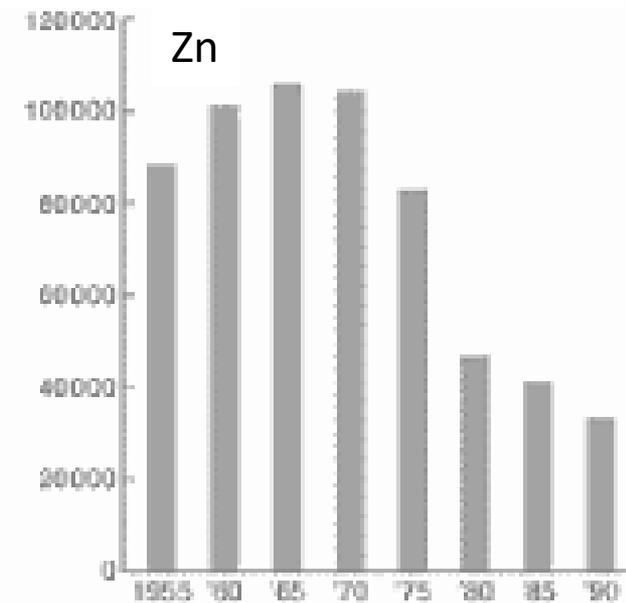
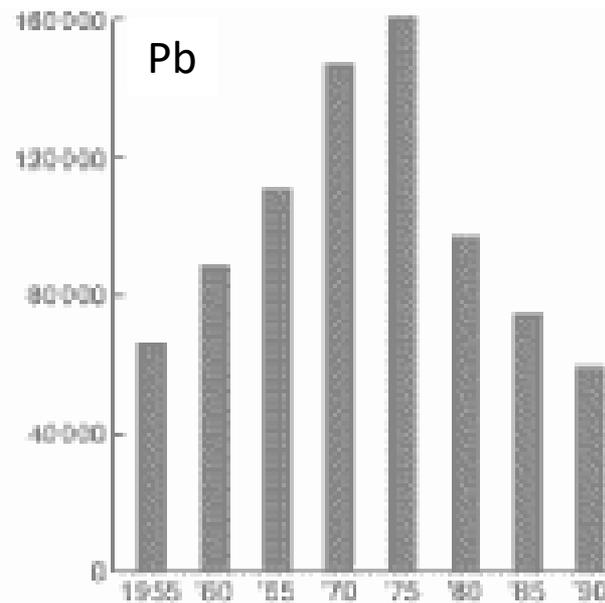
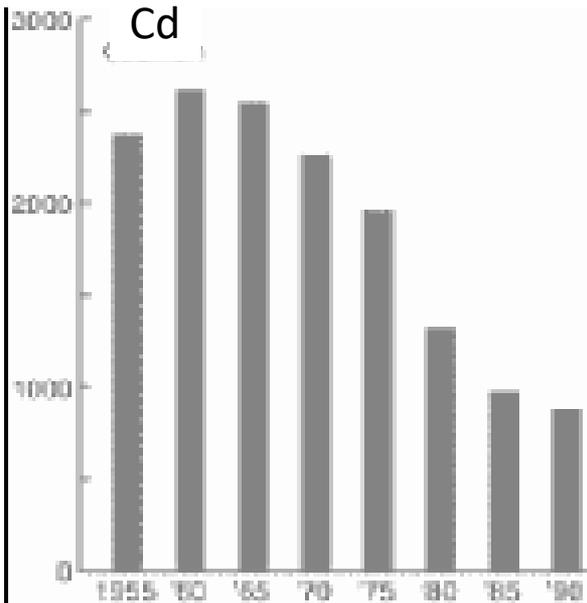
Disinfettanti (Cu, Hg, Ag)

Vaccini (Hg, Al)

Materiale odontoiatrico (Hg, Au,
Ag, Ni)

Presenza nell'ambiente

Yearly European emissions (tonnes)



Fonti antropogeniche

Impianti elettrici (Hg, As, Tl)

Autoveicoli (Cd)

Motori diesel (Ni)

Industrie metallurgiche/fonderie

(Pb, As, Cu, Al, Co, Zn, Fe)

Agricoltura (Cu, As, Al, Zn, ...)

Sistemi smaltimento

rifiuti/inceneritori

(Hg, Cd, Pb, As, ...)

Vernici (Pb, Hg, Cd)

Insetticidi/rodenticidi/fungicidi

(MeHg, As, Cd, Tl)

Utensili da cucina (Al, Cu)

Prodotti di protezione del legno

(As, Cu)

Disinfettanti (Cu, Hg, Ag)

Vaccini (Hg, Al)

Materiale odontoiatrico (Hg, Au,

Ag, Ni)

Metalli non essenziali (dannosi per quantità e dose assorbita)

- Piombo (Pb) **Cromo (Cr)**
- Mercurio (Hg)
- Cadmio (Cd)
- Arsenico (As)

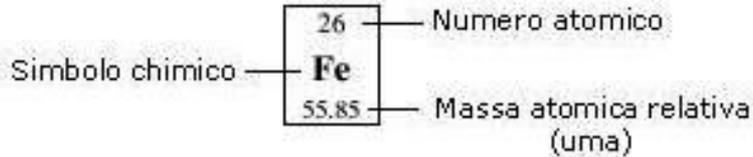


in relazione al loro uso massivo, alla loro tossicità ed alla loro ampia distribuzione in natura

Tutti questi metalli interagiscono con dei sistemi enzimatici essenziali causando una perdita o una riduzione delle funzionalità metaboliche. Bioaccumulano

GRUPPO

	IA																0	
1	1 H 1.0079	IIA															2 He 4.0026	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.179
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.30	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	IIB	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.938	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.4	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.91	54 Xe 131.29
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	*57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra 226.02	†89 Ac 227.03	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 § (269)	111 § (272)	112 § (277)						

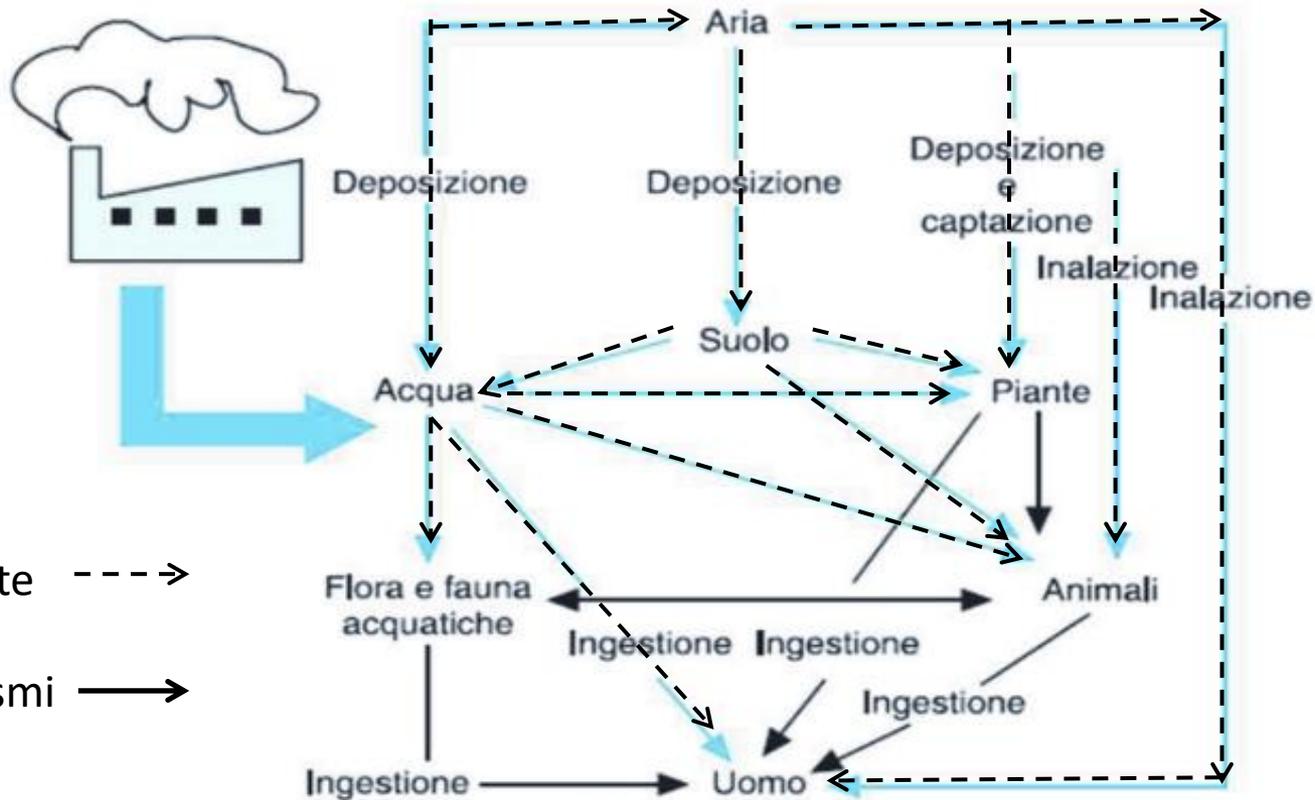


*Lanthanide Series

58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

†Actinide Series

METALLI e AMBIENTE



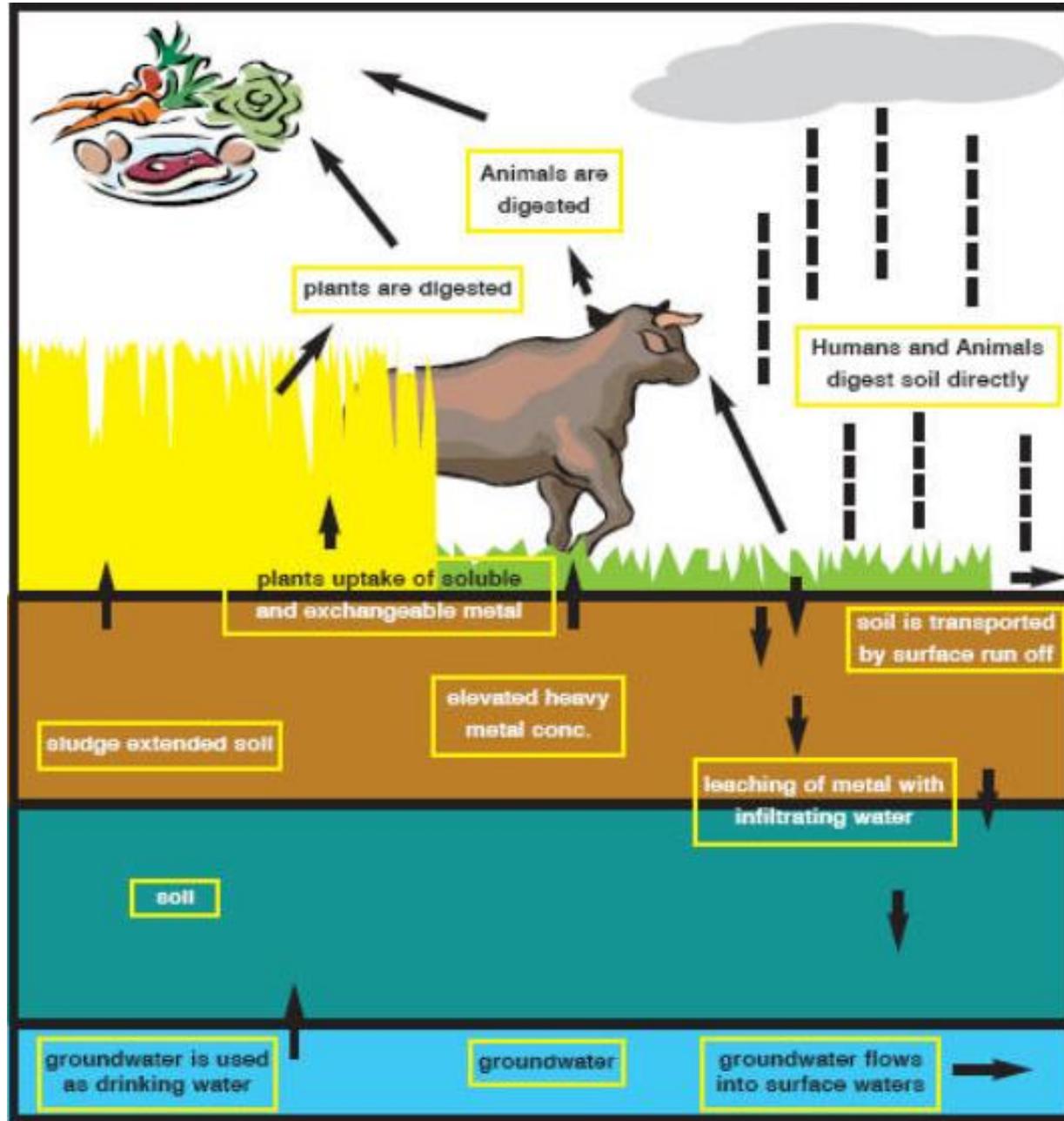


Figure 1: The heavy metal cycle, with heavy metals moving from the environment (pollution) to the human body through the food chain.

Heavy metals in the food chain

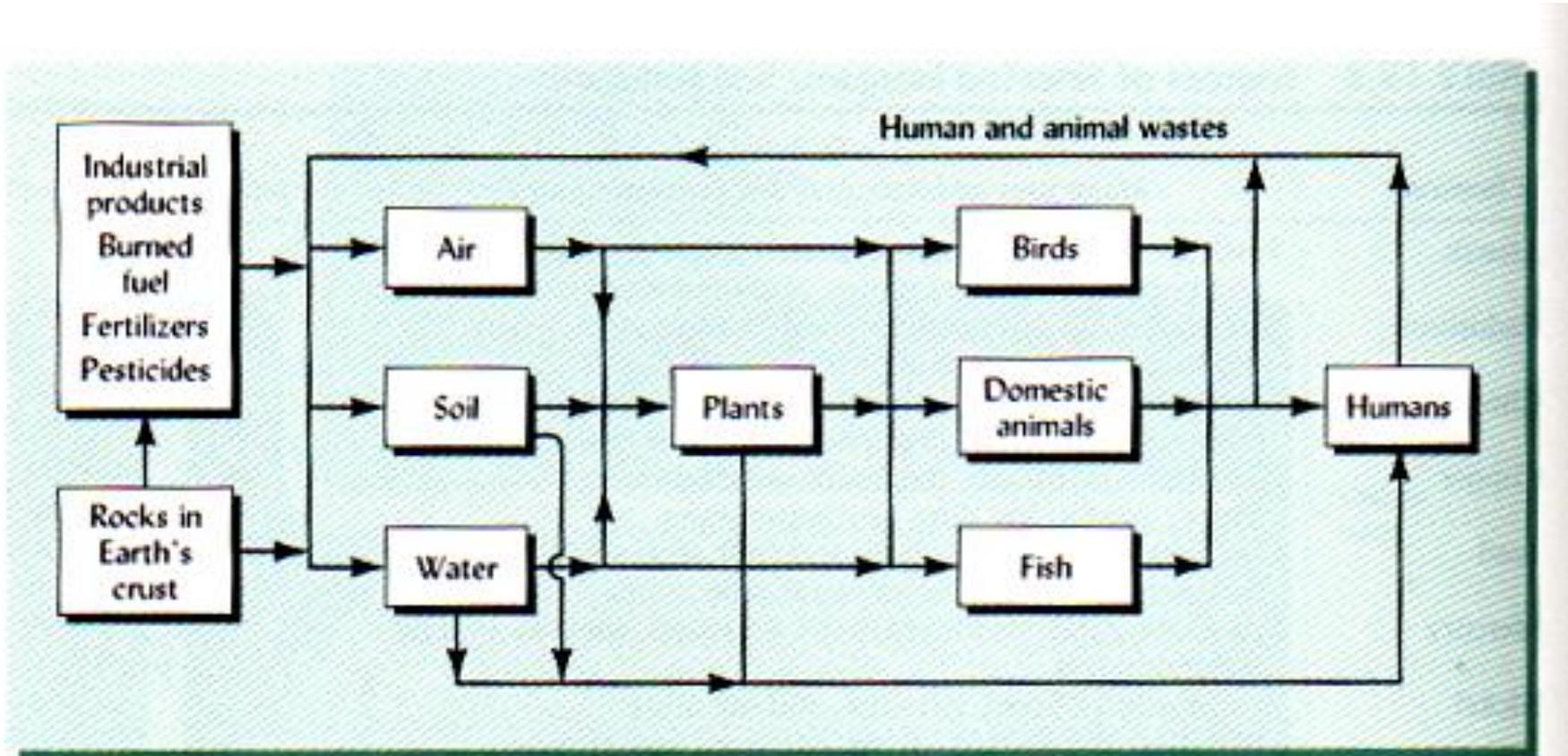


FIGURE 18.12 Sources of heavy metals and their cycling in the soil-water-air-organism ecosystem. It should be noted that the content of metals in tissue generally builds up from left to right, indicating the vulnerability of humans to heavy metal toxicity.

Stabilità ambientale dei metalli pesanti

A prescindere dalla forma chimica in cui sono presenti in natura i metalli pesanti non sono degradabili, non partecipano ai cicli biogeochimici e si accumulano nell'ambiente in cui vengono immessi.

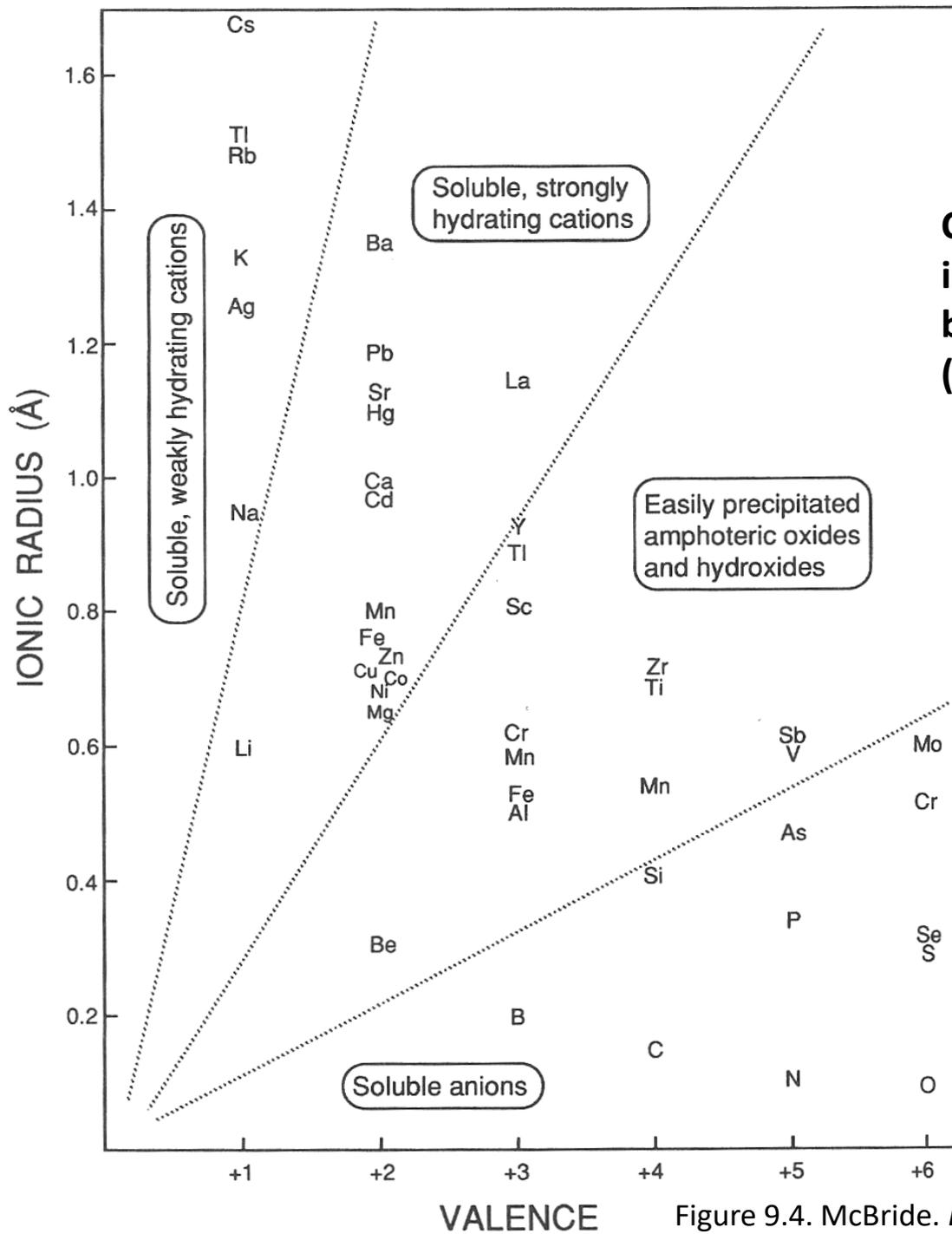
Trasporto da e nelle matrici ambientali:

- a) Veicolati dal materiale particolato sospeso nell'aria sul quale sono adsorbiti
- b) Disciolti o veicolati dalla sostanza organica particolata nell'acqua
- c) Veicolati dalle particelle di suolo sulle quali sono adsorbiti

Metals:

- exist in ionic form (dissolved)
- exist in ligands
 - 1. Organic (Organic with attached metal)
 - 2. Hydroxo complexes, i.e. $\text{Al}(\text{OH})_2$
- exist as aerosols i.e. Pb from coal fired power plants
- Volatile Compounds i.e. Methyl Mercury (becomes quite mobile)
 - Range and mobility are dependent on a number of factors.

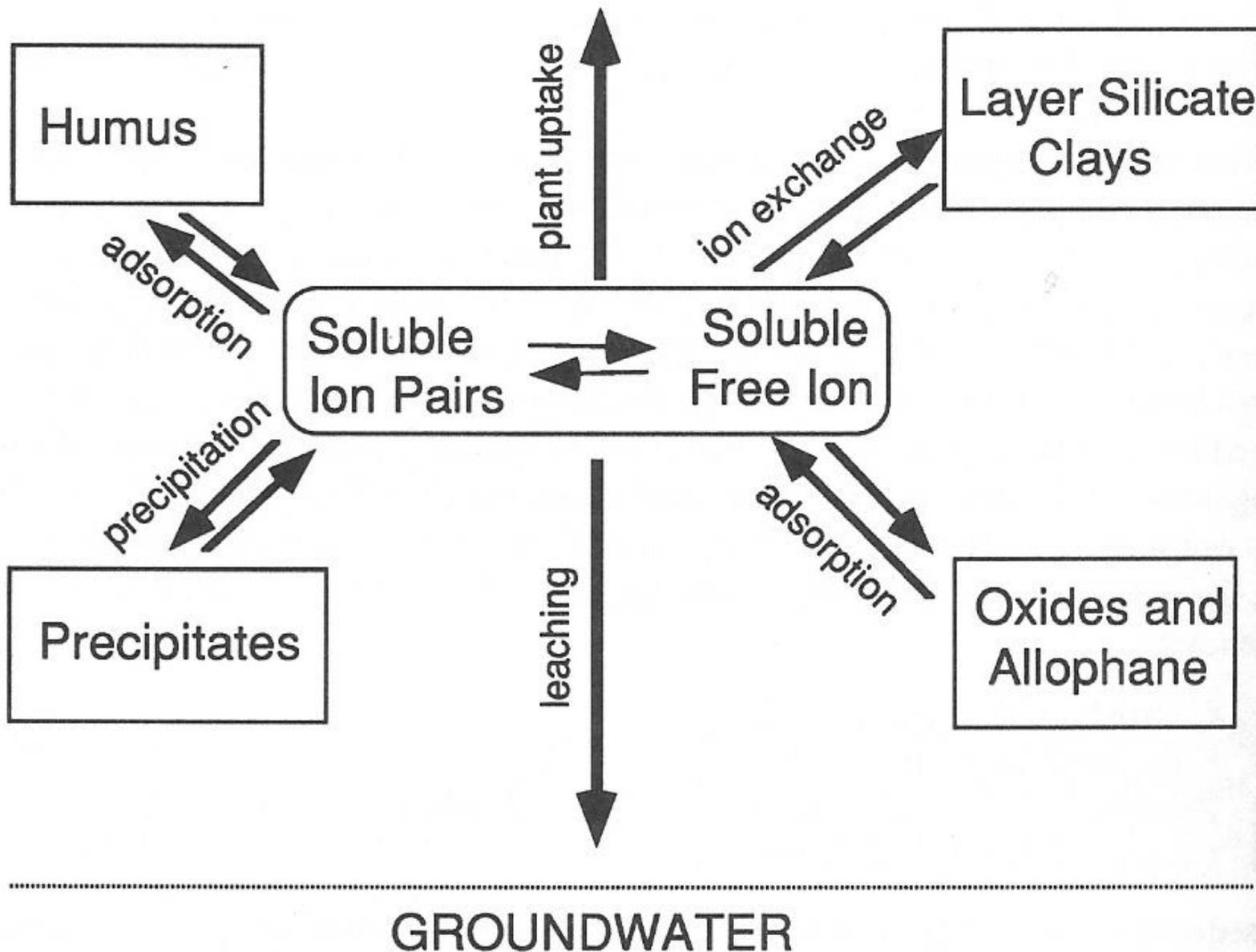
* Solubility is a function of pH → it controls dissolution, H^+ exchange



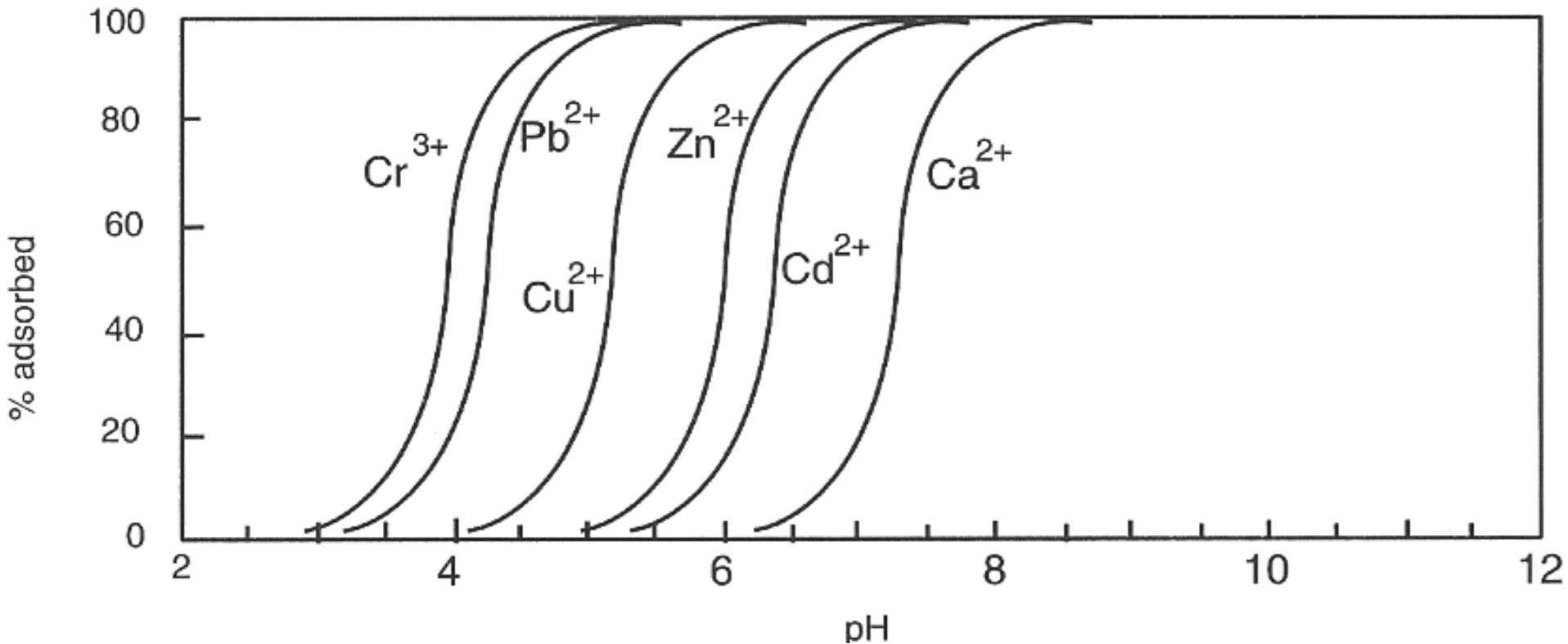
Classification of elements into four groups on the basis of ionic charge (valence) and radius.

Figure 9.4. McBride. *Environmental Chemistry of Soils*

Dynamic interactive processes governing solubility, availability, and mobility of elements in soils



Adsorption of metal cations on hydrous ferric oxide as a function of pH



<http://www.sas.rochester.edu/ees/ees217/EES217-Lecture%2018-19-Metals.ppt>

Figure 5-8. Drever, *The Geochemistry of Natural Waters 3rd Edition*

Adsorption - don't always behave as we think it should

- In the presence of organic matter : Hg, Fe, Al > Cr > Cd > Ni, Zn > Co, moving from the most to least stable.
- Under oxidizing conditions, these are relatively immobile.

Table 2. Bioaccumulation Risks

Metal	Bioaccumulation risk	Special considerations
Arsenic	Generally not absorbed or limited to roots. Fish and shellfish can accumulate arsenic. Fish consumption advisories: http://www.epa.gov/waterscience/fish/	<ul style="list-style-type: none"> • Toxic to plants at levels not harmful to humans and animals. • Be primarily concerned with roots or contamination from soil on lower portion of plant.
Barium	Rarely accumulated in plants, but accumulates in certain plants, seaweed, and fish.	Readily accumulated in brazil nuts
Cadmium	Fish, plants and animals bio-accumulate. Examples: liver, kidney, meat, mushrooms, shellfish, mussels, cocoa powder and dried seaweed. Fish consumption advisories: http://www.epa.gov/waterscience/fish/	<ul style="list-style-type: none"> • Be primarily concerned with roots or contamination from soil on lower portion of plant (dust). • Under certain conditions (high soil levels plus plant stress) can accumulate to levels harmful to humans. • Rice plants are particularly vulnerable.
Chromium	High potential for uptake by aquatic life, especially bottom-feeders. Fish consumption advisories: http://www.epa.gov/waterscience/fish/ Possible uptake by plants.	Be primarily concerned with roots.
Lead	Generally not absorbed or limited to roots.	<ul style="list-style-type: none"> • Be primarily concerned with roots and contaminated soil adhering to lower portion of plant. • Without phosphates, lead can move from roots to plant tissues.
Mercury	Plants tie up mercury in a form that is not readily bioavailable to animals and humans. Mercury bioaccumulates in fish, shellfish and animals eating fish. Fish consumption advisories: http://www.epa.gov/waterscience/fish/	<ul style="list-style-type: none"> • Greatest risks are from contaminated soil particles on plants or from using contaminated plants in sweat lodges where metals may volatilize into the air. • The older and larger the fish are, the more methylmercury they may contain.
Selenium	Bioaccumulates readily; Indicator plants for high selenium concentrations in soils are: milkvetch or locoweed (<i>Astragalus</i>), prince's plume (<i>Stanleya</i>), woody aster (<i>Xylorhiza</i> , sp.) and false goldenweed (<i>Oenopsis</i> , sp.) These plants require high selenium levels to thrive. High concentrations are found in kidney, tuna, crab and lobster. Fish consumption advisories: http://www.epa.gov/waterscience/fish/	Plants under certain conditions (for example high soil concentrations of selenium plus drought) can accumulate higher levels, potentially harmful to humans.
Silver	May be absorbed at low concentrations, but usually does not enter the shoots of plants at levels that would be harmful to people.	

<http://dorsogna.blogspot.it/2015/11/le-dighe-crollate-in-brasile.html>



HM in earthworms after application of sewage sludge

TABLE 18.11 The Effect of Sewage Sludge Treatment on the Content of Heavy Metals in Soil and in Earthworms Living in the Soil

Note the high concentration of cadmium and zinc in the earthworms.

Metal	Concentration of metal, mg/kg			
	Soil		Earthworms	
	Control	Sludge-treated	Control	Sludge-treated
Cd	0.1	2.7	4.8	57
Zn	56	132	228	452
Cu	12	39	13	31
Ni	14	19	14	14
Pb	22	31	17	20

From Beyer, et al. (1982).

Some heavy metals and their environmental and physiological effects

TABLE 18.8 Sources of Selected Inorganic Soil Pollutants

<i>Chemical</i>	<i>Major uses and sources of soil contamination</i>	<i>Organisms principally harmed*</i>	<i>Human health effects</i>
Arsenic *	Pesticides, plant desiccants, animal feed additives, coal and petroleum, mine tailings, and detergents	H, A, F, B	Cumulative poison, possibly cancer
Cadmium *	Electroplating, pigments for plastics and paints, plastic stabilizers, batteries, and phosphate fertilizers	H, A, F, B, P	Heart and kidney disease, bone embrittlement
Chromium	Stainless steel, chrome-plated metals, pigments, refractory brick manufacture, and leather tanning	H, A, F, B	Mutagenic; also essential nutrient
Copper	Mine tailings, fly ash, fertilizers, windblown copper-containing dust, and water pipes	F, P	Rare; essential nutrient
Lead *	Combustion of oil, gasoline, and coal; iron and steel production; and solder on water-pipe joints	H, A, F, B	Brain damage, convulsions
Mercury *	Pesticides, catalysts for synthetic polymers, metallurgy, and thermometers	H, A, F, B	Nerve damage
Nickel	Combustion of coal, gasoline, and oil; alloy manufacture; electroplating; batteries; and mining	F, P	Lung cancer
Selenium	High Se geological formations and irrigation wastewater in which Se is concentrated	H, A, F, B	Rare; loss of hair and nail deformities; essential nutrient
Zinc	Galvanized iron and steel, alloys, batteries, brass, rubber manufacture, mining, and old tires	F, P	Rare; essential nutrient

*H = humans, A = animals, F = fish, B = birds, P = plants.
Data selected from Moore and Ramamoorthy (1984) and numerous other sources.

Brady and Weil, 1999

Monitoraggio ambientale

The International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops.

Countries participating in the ICP Vegetation

Austria	Lithuania
Belarus	Netherlands
Belgium	Norway
Bosnia and Herzegovina	Poland
Bulgaria	Portugal
Czech Republic	Romania
Denmark	Russian Federation
Estonia	Serbia and Montenegro
Finland	Slovakia
France	Slovenia
FYR of Macedonia	Spain
Germany	Sweden
Greece	Switzerland
Hungary	Turkey
Iceland	United Kingdom
Ireland	Ukraine
Italy	USA
Latvia	

Sito web del Programma
ICP:

icpvegetation.ceh.ac.uk

Air Pollution and Vegetation

ICP Vegetation*

Atmospheric deposition of heavy metals can cause accumulation of trace elements in the topsoil up to toxic levels for different components of the terrestrial ecosystem. Some of these elements can be taken up and accumulated by crops, resulting in elevated concentrations in specific plant parts. Depositions of trace elements can also accumulate on the surface of crops and as such contaminate the crops directly. Effects of rain and cleaning before consumption of the crops can reduce the concentration of heavy metals, but it won't entirely remove the accumulated particulates. It was demonstrated that atmospheric concentrations of mercury and dust depositions contaminate above-ground plant parts and contribute to the ingestion of mercury through vegetables, but it is not yet known whether this is a threat for consumers. Other transfer ways are probably more important.

Air Pollution and Vegetation

Whereas the soil borne accumulation of trace elements such as cadmium, copper and zinc is extensively studied, this not the case for the airborne accumulation. However, it was demonstrated that even at low atmospheric deposition rates ($< 1 \mu\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$), airborne cadmium contributes to 20-60% of the total plant cadmium content. Root uptake and accumulation is low to very low for elements such as arsenic, lead and mercury. The origin of the elements in above ground plant parts - primarily in the leaves - is largely atmospheric. Atmospheric deposition contributed considerably (73-95%) to the lead concentration in leafy material of grass, spinach and carrot. Most of the pollutants reach the plant as particulates, although mercury is mainly occurring in gaseous form. This has consequences for leafy vegetables as they are usually thoroughly washed prior to consumption. This procedure is removing an important part of the accumulated dust, but not all. On the contrary, gaseous mercury is taken up by the plant and consequently less can be removed by washing the vegetables. For cadmium, there is surely a contribution of atmospheric deposition on the contamination status of above-ground plant parts, but that is normally much lower than the soil borne cadmium concentration in the plant. Fodder crops are not washed prior to consumption and they are important for the transfer pathway to animal products. Fortunately, the transfer in the animal to milk, meat, and eggs is rather low. Animal organs, however, can cause a substantial risk to human health through the accumulation of heavy metals.

Air Pollution and Vegetation

Crops at risk

Atmospheric deposition of particulate and gaseous pollutants has primarily an effect on the above-ground plant parts. The accumulation of dust is a function of the specific area of the plant part that is exposed to atmospheric deposition. Primarily the leaf blades accumulate particulates as they have the largest specific area compared to the petioles, stems, fruits or seeds. Crops at risk from atmospheric deposition of trace elements and gaseous mercury are leafy vegetables (spinach, lettuce, endive, celery, lamb's lettuce, etc.) and leafy fodder crops (grass, clover, maize, etc.). The use of leafy vegetables for biomonitoring, in combination with atmospheric deposition measurements, allowed to establish a relationship between the concentration of cadmium and lead in the vegetables and the average deposition rates during their exposure.

Clover is a very good model as a fodder crop and the results of the European monitoring network with clover contribute to the fodder crop pathway

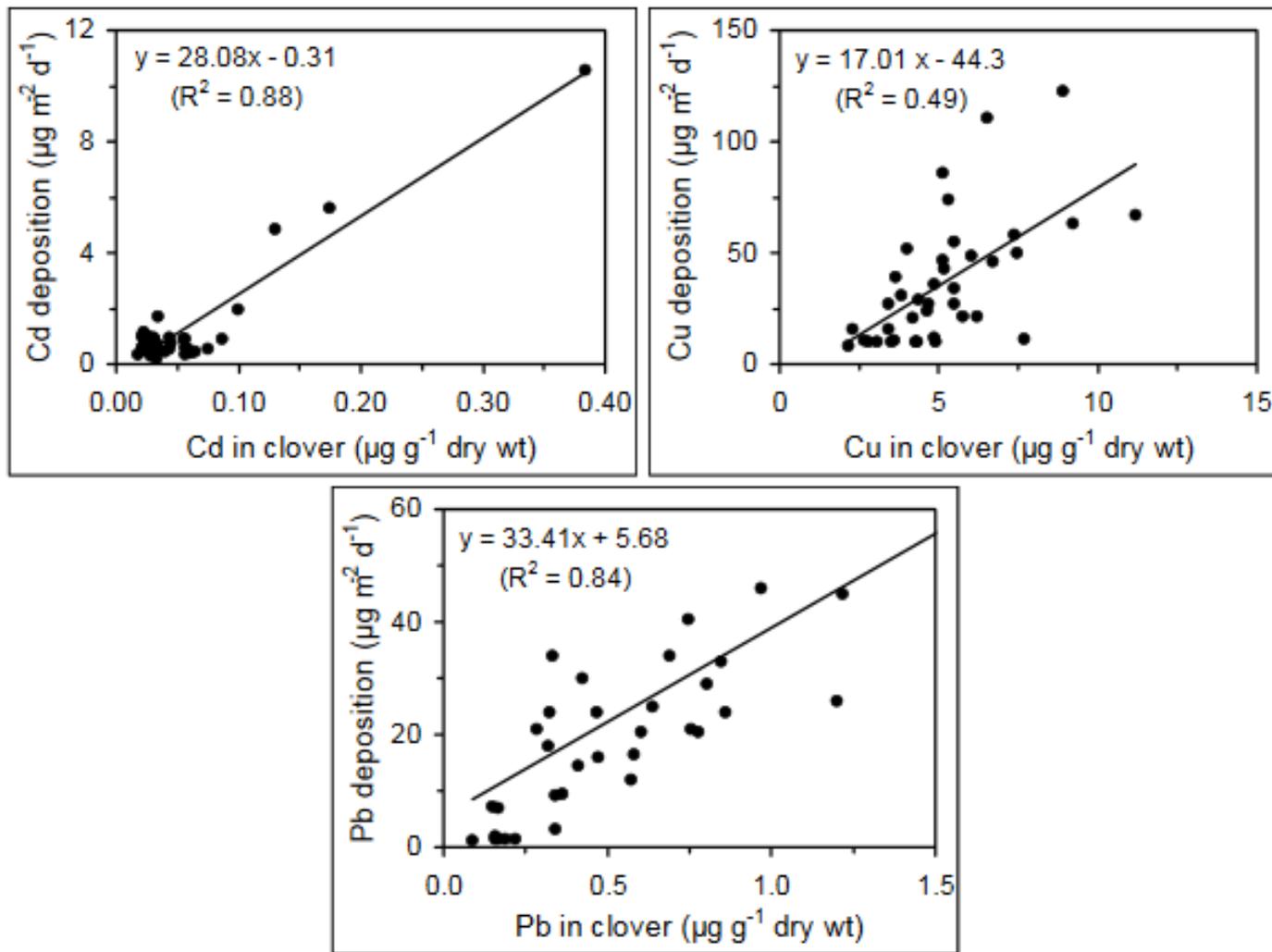


Figure 2.6 Heavy metal bulk deposition rates plotted against heavy metal concentrations in white clover for the metals cadmium (Cd), copper (Cu) and lead (Pb).

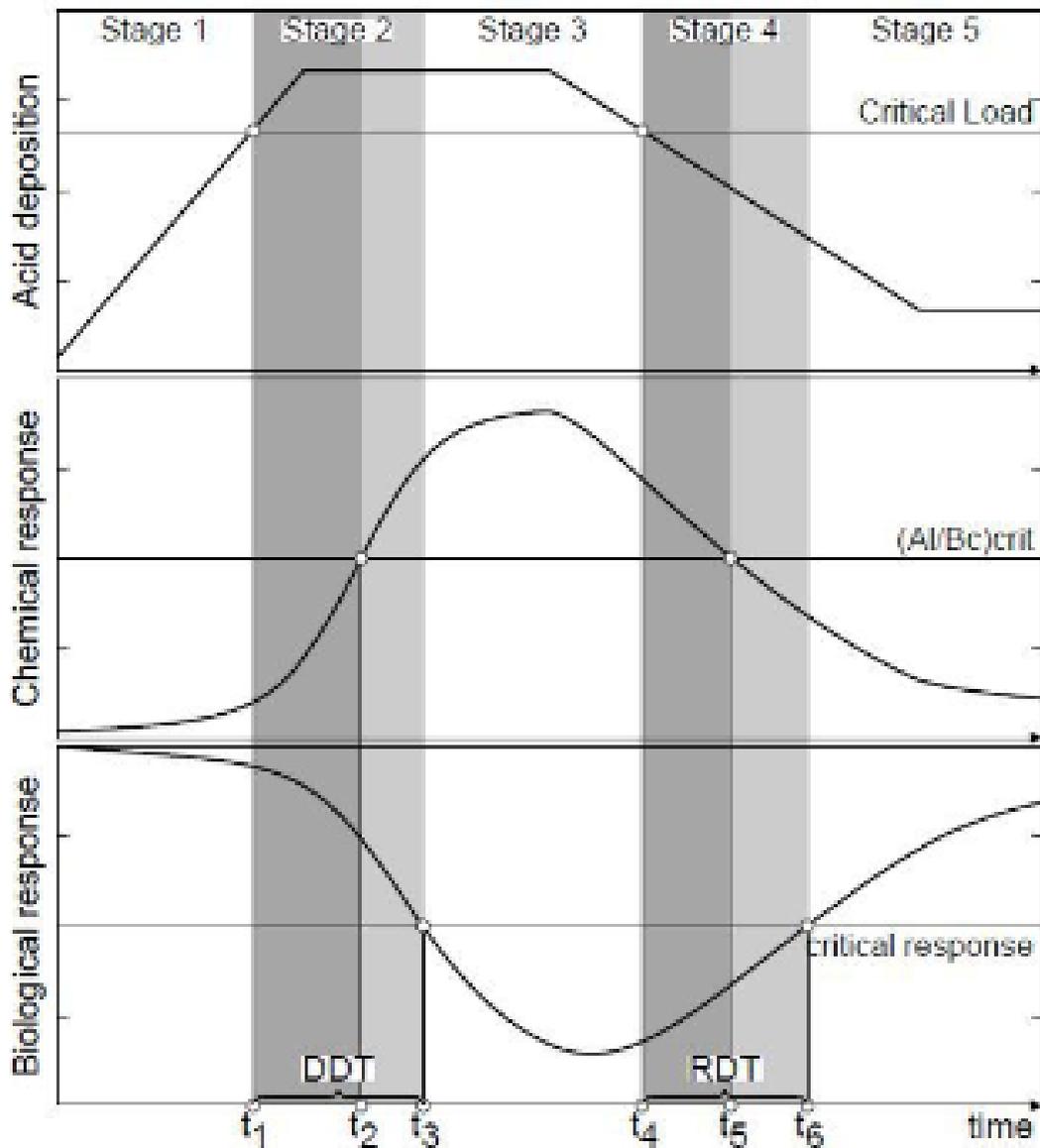
Il concetto di carico critico

Descrizione

Il carico critico di metalli pesanti è un indicatore di stato ed esprime la sensibilità dei recettori ambientali alle deposizioni atmosferiche di piombo e cadmio. Gli elementi recettori considerati sono le foreste presenti sul territorio nazionale. Il carico critico (CC) viene calcolato, in base agli ecosistemi presenti, all'interno di ogni maglia del grigliato EMEP 50x50 km. Dal confronto dei valori di carico critico con il reale contenuto di metallo nelle deposizioni si ottengono i valori di eccedenza. Le aree caratterizzate da un'eccedenza positiva indicano zone dove gli attuali livelli di deposizione possono indurre alterazioni negli ecosistemi e, quindi, rappresentano quelle aree per la cui salvaguardia è indispensabile intervenire riducendo le deposizioni, di una quantità pari all'eccedenza stessa. Le metodologie di stima del CC per l'Italia sono coerenti con quelle adottate nell'ambito della Convenzione di Ginevra sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza (1979).

Scopo

Nell'ambito dei protocolli attuativi della Convenzione di Ginevra sull'inquinamento transfrontaliero, al fine di proteggere il territorio e gli ecosistemi dagli effetti causati dalla deposizione di sostanze inquinanti, il carico critico è stato introdotto per stabilire, nei Protocolli comunitari le quote di riduzione delle emissioni da attribuire a ciascun Paese, sulla base della sensibilità del singolo territorio.



DDT = Damage Delay time
 RDT = Recovery Delay Time

Stima quantitativa dell'esposizione ad uno o più inquinanti al di sotto della quale, allo stato attuale delle conoscenze, non si registrano significativi effetti dannosi (a breve o a lungo termine) su specifici elementi sensibili

Recettore	CC riferito a	Elemento considerato	Copertura del suolo	Indicatore a cui è riferito il limite critico
Terrestre	Effetti sulla salute umana	Cadmio & Piombo	Aree agricole	Contenuto nel cibo/foraggio
			Prati e pascoli	Contenuto in un metallo M (Cd,Pb) nell'erba e nei prodotti di origine animale
			Aree agricole, prati e pascoli, foreste ed ecosistemi semi-naturali Prati e pascoli	Concentrazione totale di un metallo M (Cd,Pb) nell'acqua di falda
	Processi negli ecosistemi		Foreste, ecosistemi semi-naturali, prati e pascoli, aree agricole	Concentrazioni in ioni di un metallo M (Cd,Pb) liberi al di sotto della zona radicale al fine della protezione dei microrganismi, delle piante e degli invertebrati
Acquatico	Processi negli ecosistemi		Acque superficiali	Concentrazione di un metallo M (Cd,Pb) totale nelle acque superficiali in funzione della protezione delle alghe, dei crostacei, dei vermi e delle specie predatrici superiori

Tabella 1: Rapporti tra recettore ed effetto nella determinazione del carico critico.[UBA,2004]

Codice EUNIS	Descrizione	Habitat prevalenti	Estensione in Km ² , valore %
I1	Terreni agricoli, orti e serre		152.312 [55%]
G1	Boschi e foreste di latifoglie decidue	Tutti i boschi a prevalenza di latifoglie decidue	71.912 [22%]
G3	Boschi e foreste di conifere	Tutti i boschi a prevalenza di conifere	13.514 [5%]
E1	Prati aridi		11.640 [4%]
G2	Boschi e foreste di latifoglie sempreverdi	Boschi e foreste mediterranee di <i>Quercus</i> sp. Sempreverdi Boschi e foreste eurasiatiche continentali di <i>Laurus</i> sp. ed altre sclerofille Boschi di <i>Olea europaea</i> e <i>Ceratonia siliqua</i> Piantagioni forestali altamente artificializzate di latifoglie sempreverdi	11.342 [4%]
E4	Praterie alpine e sub-alpine	Praterie nivali Comunità di muschi e licheni, in habitat montani rocciosi (vette e pendii brulli) Praterie acidofile alpine e sub-alpine Praterie calcicole alpine e sub-alpine Praterie alpine e sub-alpine su terreno concimato	9.958 [4%]
G4	Boschi e foreste misti	Boschi misti di conifere e latifoglie	5.561 [2%]
E2	Praterie mesofile	Pascoli mesofili permanenti e prati brucati dal bestiame Prati da sfalcio a bassa e media altitudine Prati da sfalcio montani Prati seminati e fertilizzati artificialmente, Prati mesofili naturali	1.478 [1%]
B1	Dune costiere ed altri habitat sabbiosi marittimi	Comunità di Angiosperme delle spiagge sabbiose, sui materiali di deposito delle maree Comunità delle spiagge sabbiose, al di sopra del limite di marea Dune costiere mobili Comunità erbacee delle dune costiere stabili Cespuglietti delle dune costiere	206
B3	Scogliere, spiagge ed isolette rocciose, compresi gli habitat supralitorali	Habitat rocciosi supralitorali influenzati dagli spruzzi marini Habitat rocciosi (scogliere, spiagge ed isolette) con vegetazione alofila	168
C3	Sponde periodicamente inondate dei corpi idrici e vegetazione di contorno	Vegetazione delle sponde dei corpi idrici	54
C1	Habitat degli - Specchi d'acqua permanenti	Vegetazione degli specchi d'acqua permanenti non correnti	6
E3	Praterie perennemente o stagionalmente umide	Prati igrofili mediterranei Praterie umide mediterranee con erbe di modeste dimensioni Prati umidi sub-mediterranei Praterie da eutrofiche a mesotrofiche, asciutte o umide Praterie oligotrofiche, asciutte o umide	4

Tabella 2: APAT, 2004 mod. Gli habitat secondo la nomenclatura EUNIS: manuale di classificazione per la realtà italiana Rapporti

Tossicità dei metalli pesanti

Tossicità dei metalli pesanti

Allo stato elementare condensato, gli elementi Hg, Pb, Cd, Cr e As non risultano particolarmente tossici;

Risultano fortemente tossici i vapori di mercurio i metalli pesanti allo stato ossidato, in special modo se legati a composti organici a catena corta.

Tossicità dei metalli pesanti

l'attività tossica è da attribuire alla loro forte affinità biochimica per lo zolfo solfidrilico (-SH) presente negli enzimi che controllano le reazioni metaboliche fondamentali nell'organismo umano.

L'interazione del gruppo -SH, che si comporta da legante monodentato, con i cationi metallici porta alla formazione di complessi metallo-zolfo, con conseguente disattivazione dell'enzima.

La reazione può essere schematizzata come segue:



R-S-H = unità solfidrilica dell'enzima

$M^{++} = Hg^{++}, Pb^{++} \text{ o } Cd^{++}$

Tossicità dei metalli pesanti

Il potere tossico esercitato dai metalli pesanti dipende soprattutto dalla forma chimica in cui il metallo stesso si presenta.

Notevole differenza di tossicità può essere messa in evidenza per il piombo se si tratta di:

- * piombo metallico,
- ** ione piombo libero ($\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{n++}$) in soluzione,
- ** ione piombo legato a qualche base di Lewis a formare composti covalenti del tipo ($\text{Pb}(\text{L})_{n++}$) dove L sta per un legante qualsiasi.

Le forme insolubili transitano nel corpo umano praticamente senza causare danni significativi;

le forme più tossiche sono quelle che risultano solubili nei tessuti animali e che, quindi, sono capaci di attraversare facilmente le membrane biologiche.

Per il mercurio, ad esempio, la forma più tossica è quella che presenta gruppi metilici o etilici

Cadmio

Il cadmio è un metallo brillante, color bianco-argenteo, duttile e molto malleabile. E' solubile in acidi ma non in alcali e presenta numero di ossidazione +2. Appartiene allo stesso gruppo del mercurio e dello zinco.

Il cadmio è estratto come sottoprodotto della fusione dello zinco dal relativo minerale, la sfalerite (ZnS), nel quale il cadmio è un'impurità significativa, costituendone fino al 3%. La produzione mondiale è intorno alle 14.000 tonnellate all'anno. Il paese produttore principale è il Canada, insieme a Stati Uniti, Australia, Messico e Giappone.

Circa il 75% del cadmio prodotto è usato nelle batterie al nichel/cadmio. La maggior parte del 25% restante viene usata per rivestire metalli, fornendo una buona resistenza alla corrosione, come pigmento nelle vernici, come stabilizzatore nell'industria di materie plastiche (PVC), come contaminante nei concimi fosfati, nei pesticidi, nei fungicidi, nel tabacco, protesi dentarie, ceramiche, materiale elettrico, sostanze antiruggine, prodotti di scarto delle gomme, combustibili di olio.

Come il piombo, il cadmio è presente nel fumo di sigaretta, nell'aria atmosferica degli agglomerati urbani (la concentrazione nelle città americane oscilla tra 0,001 e 0,083 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; in Europa è dell'ordine di 0,001 - 0,350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e soprattutto, in vicinanza di stabilimenti che producono cadmio (0,1- 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Circa 25.000 tonnellate di cadmio sono disperse nell'ambiente ogni anno. Circa la metà di questo cadmio è veicolato dai fiumi attraverso l'erosione delle rocce e un po' di cadmio raggiunge l'aria attraverso incendi boschivi e vulcani. Il resto del cadmio è liberato attraverso le attività umane. L'origine dell'inquinamento da Cd è da ricercare nella produzione di zinco e nell'utilizzazione dei concimi fosfatici in cui il Cd è presente come contaminante. Il Cd può contaminare l'aria attraverso la combustione (domestica) dei rifiuti e la combustione dei combustibili fossili.

FONTI DI INQUINAMENTO:

Metallurgia

Accumulatori Ni-Cd

Saldo-brasatura

Galvanica

Industria orafa

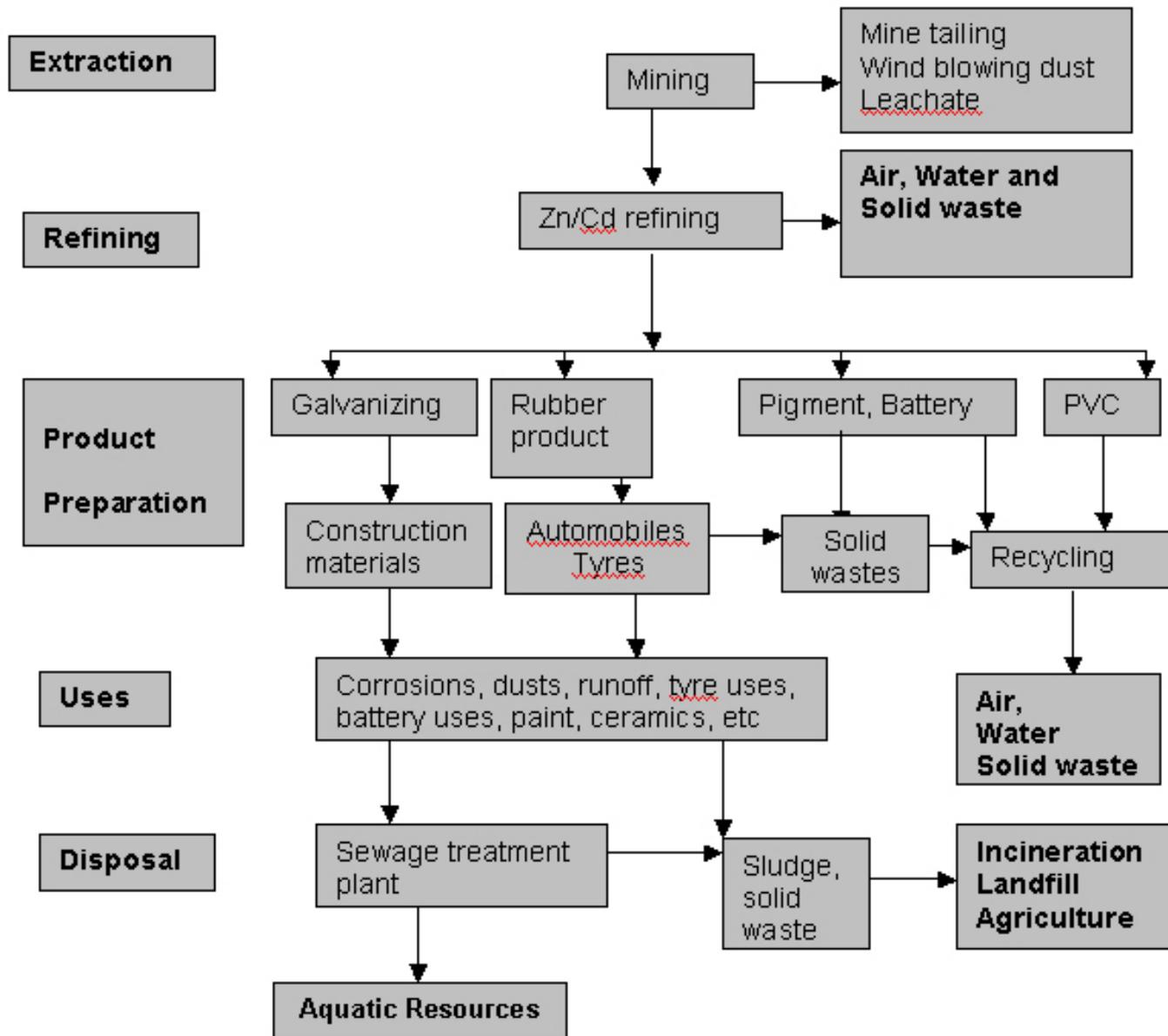
Vetriere

Vernici

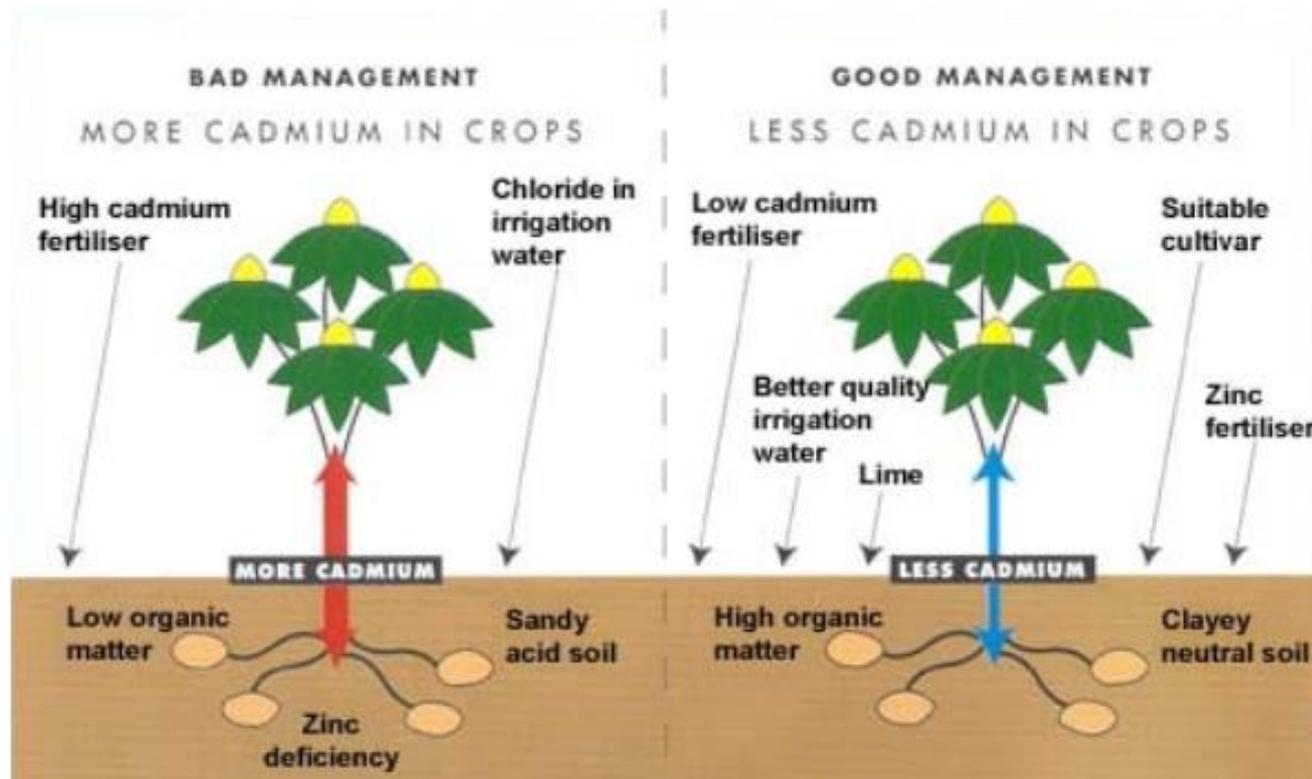
Aria (inceneritori)

Alimenti raffinati (cereali
crostacei)

Fumo sigaretta



Un'altra fonte importante di cadmio è la produzione di fertilizzanti fosfatici, in cui il cadmio è presente come impurezza. Una volta applicato il fertilizzante al suolo agricolo, una parte del cadmio in esso contenuto rimane nel terreno ed una parte viene veicolata sino alle falde o, per ruscellamento, raggiunge le acque superficiali. Il cadmio è fortemente assorbito dalla sostanza organica nel terreno. Nei terreni acidi l'assorbimento del cadmio da parte delle piante è più rilevante a causa della sua aumentata mobilità. I lombrichi, ed altri organismi dell'edafon, sono estremamente suscettibili alla contaminazione del suolo da cadmio.



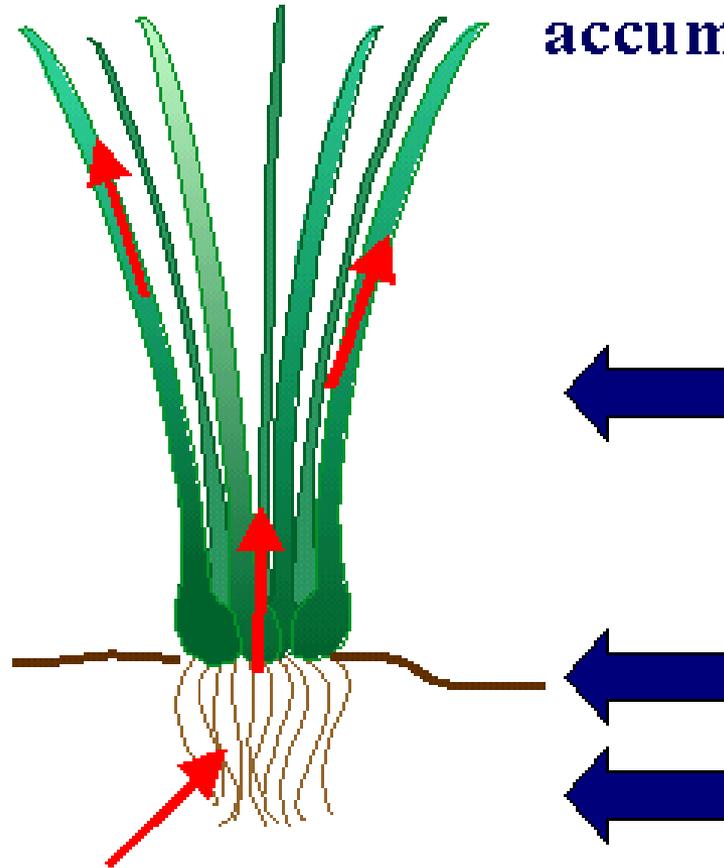
Passage of metals from soil to plant

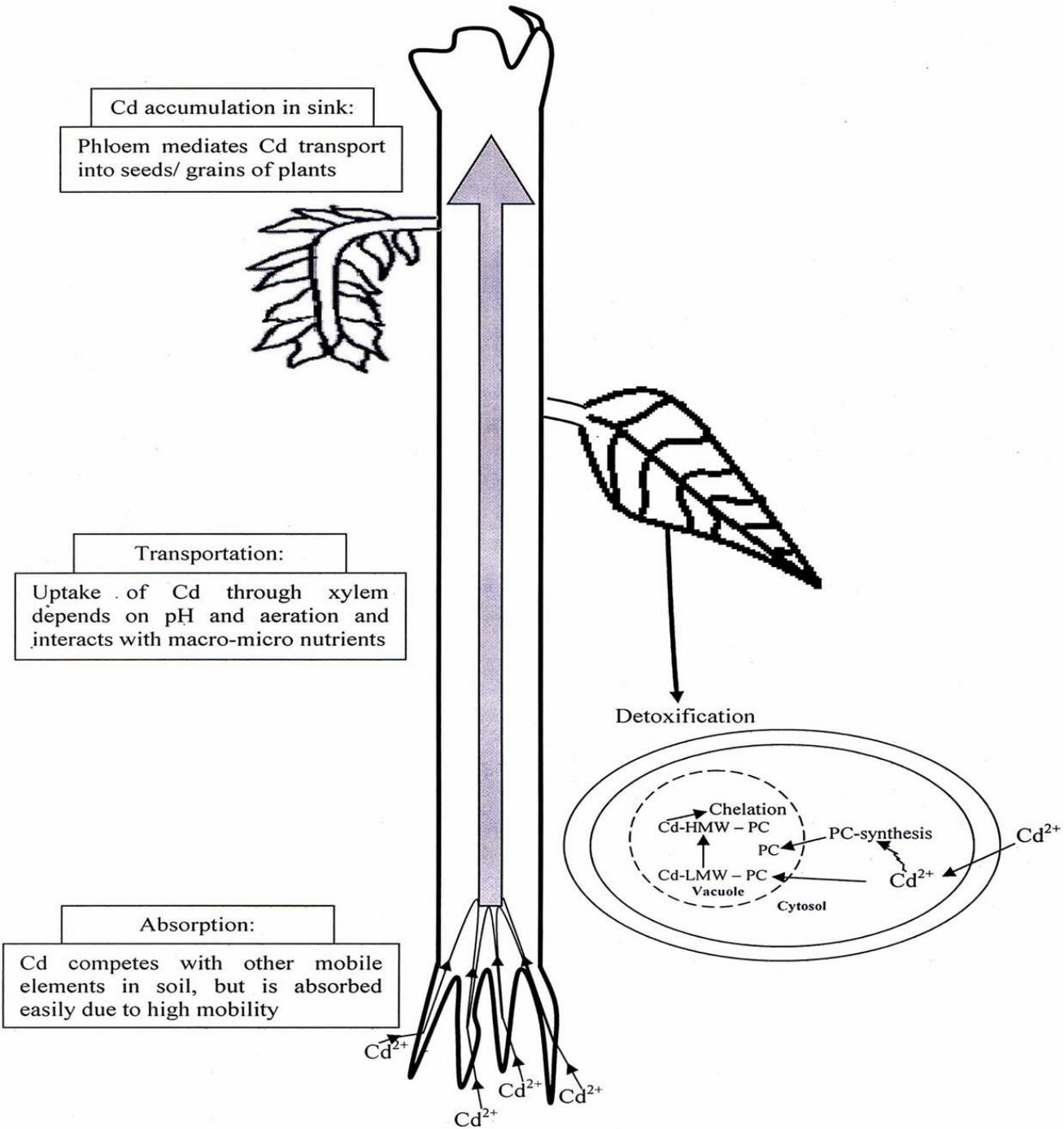
Mechanisms of tolerance and accumulation

Distribution

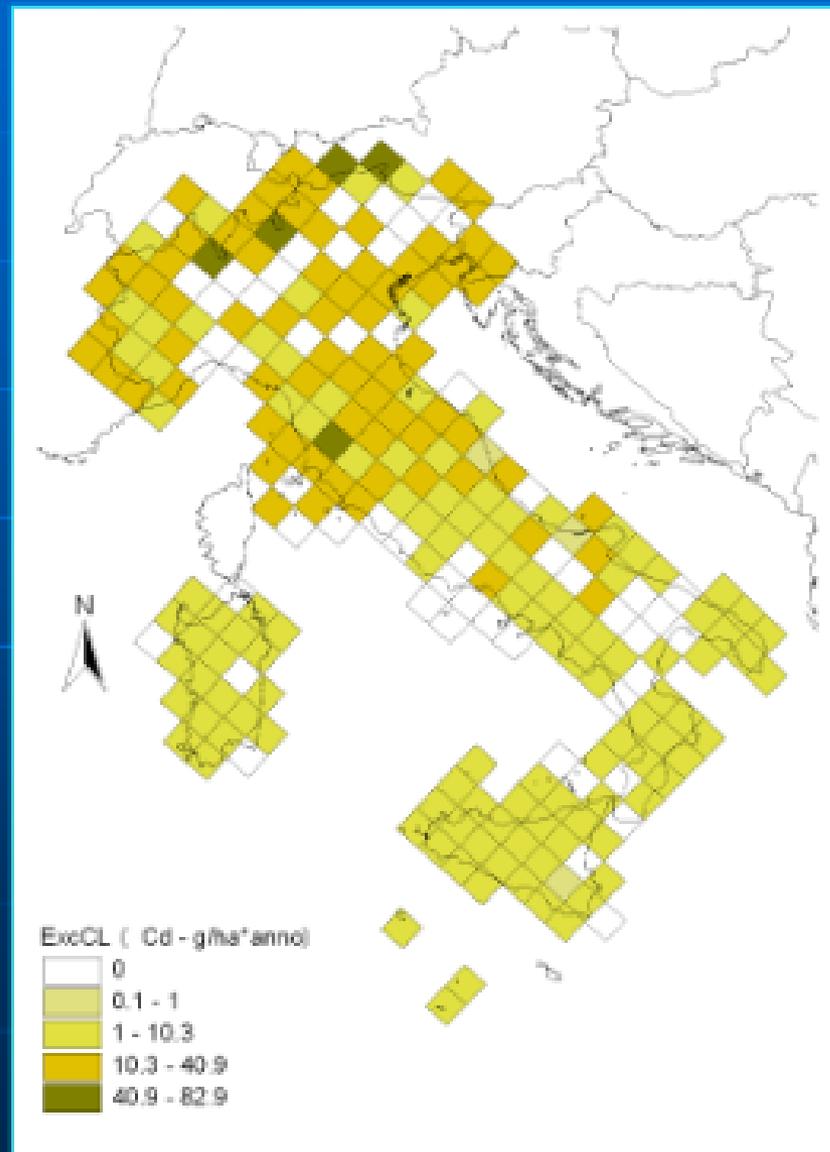
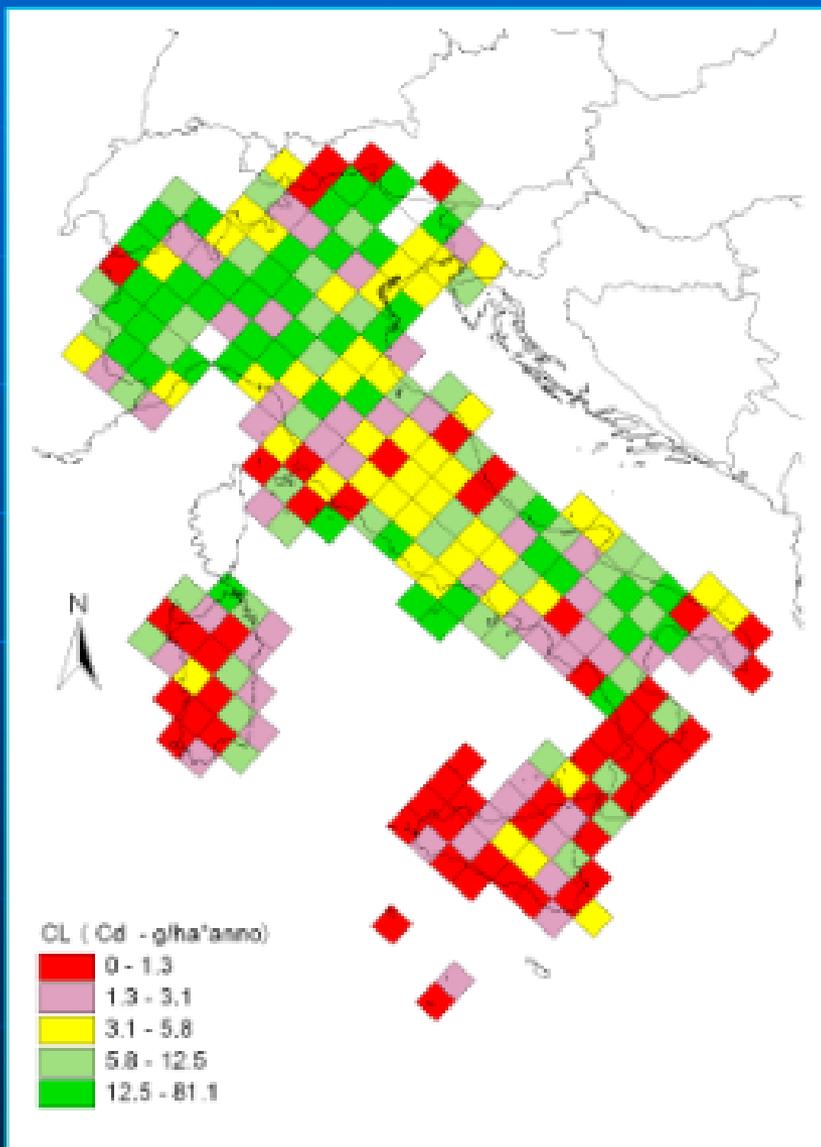
Translocation

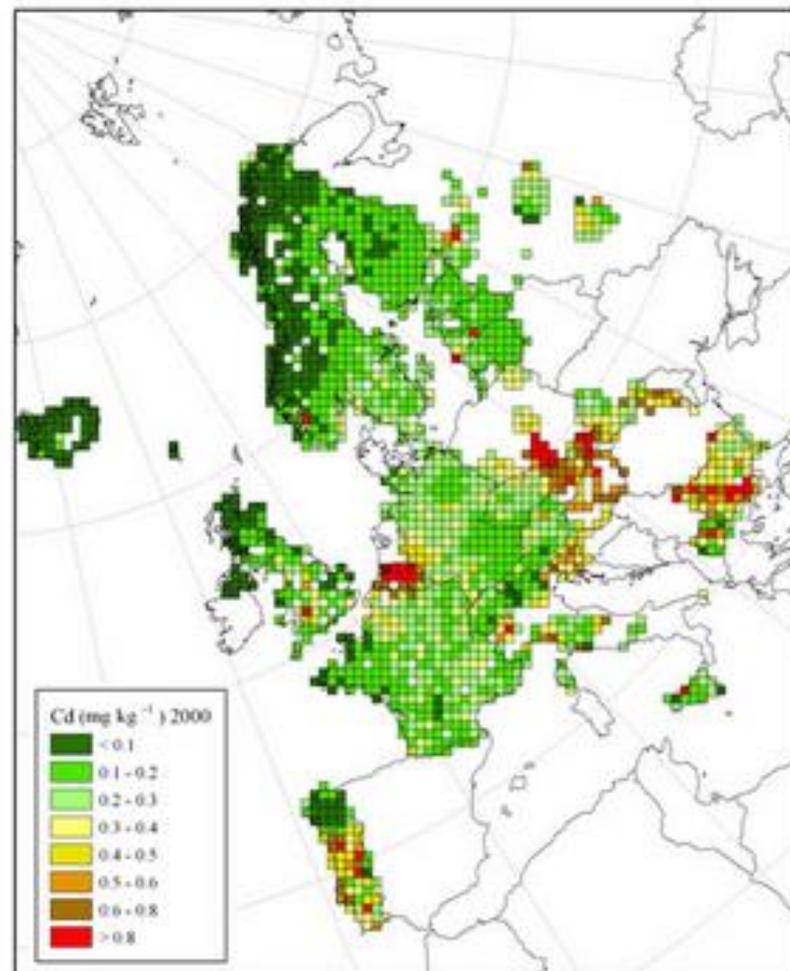
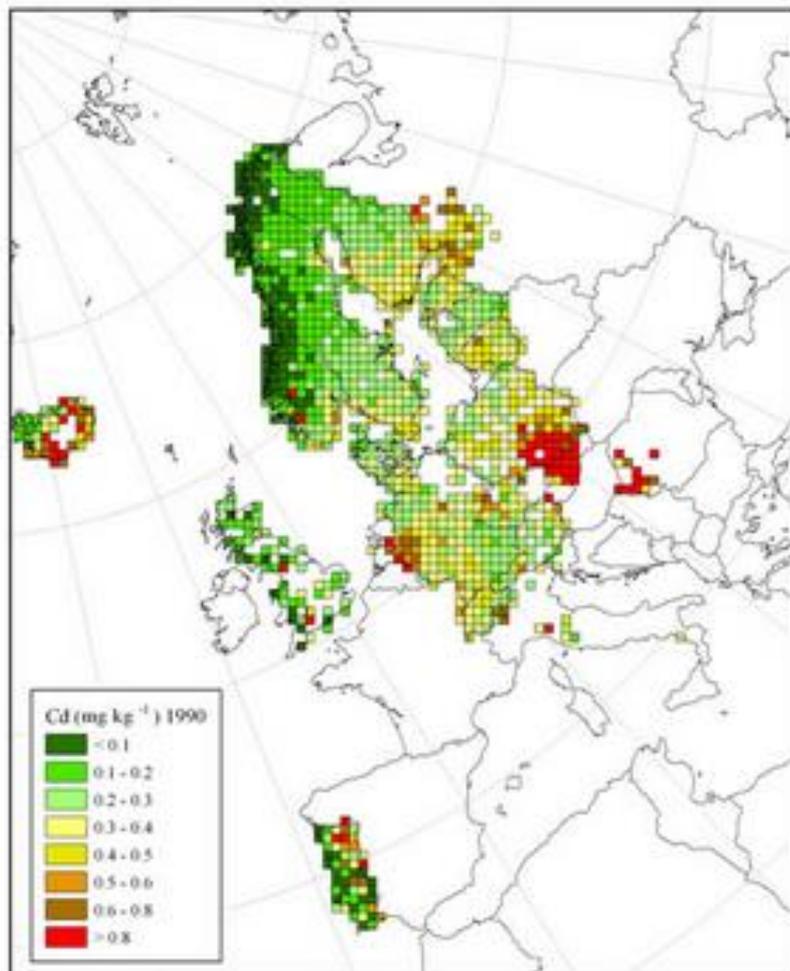
Absorption





Mappa di carico critico di Cadmio- SMB (5° perc.) e relative eccedenze

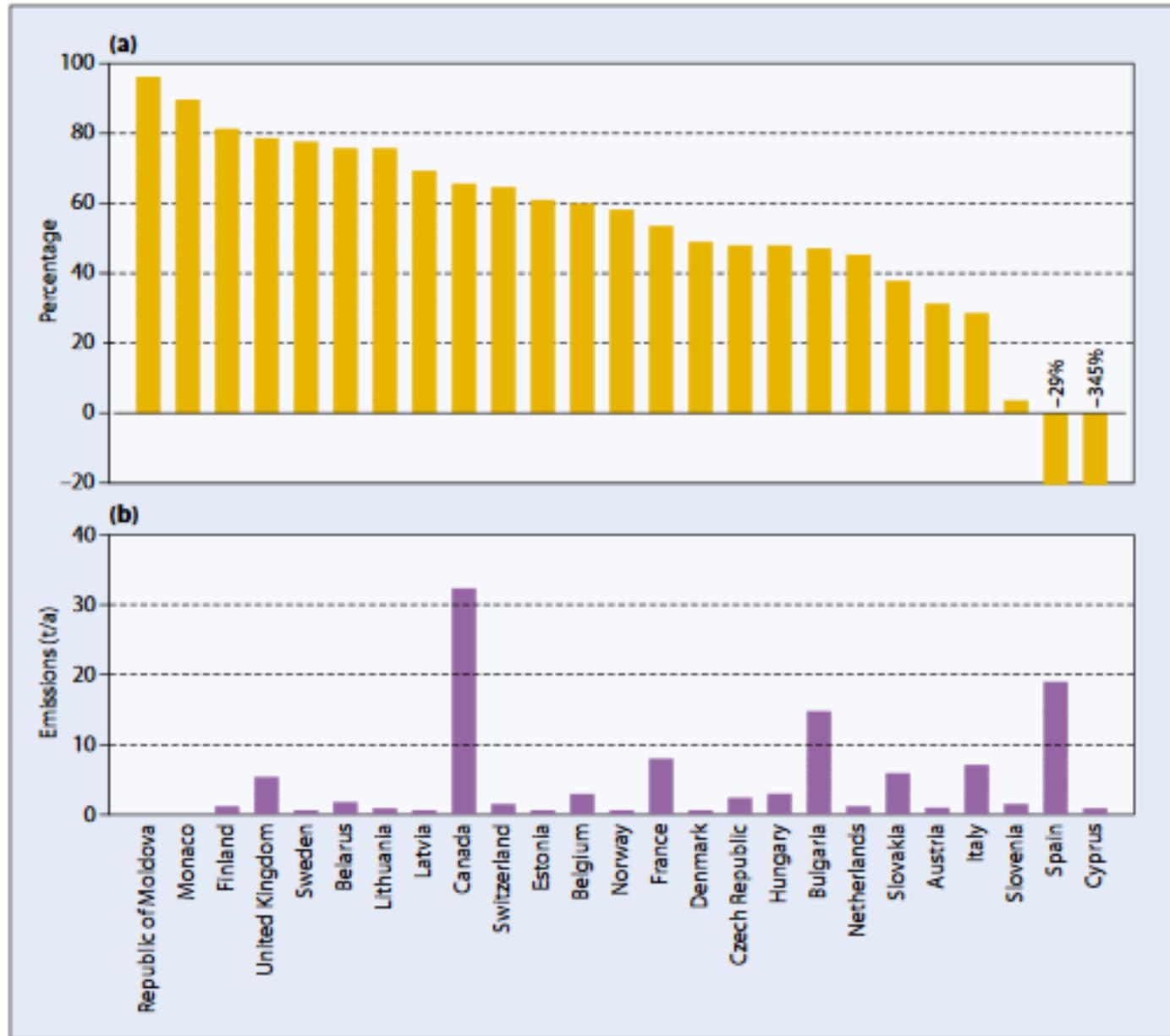




http://icpvegetation.ceh.ac.uk/research/heavy_metals.html#Heavy_Metal_dep_and_pot_contam_of_crops

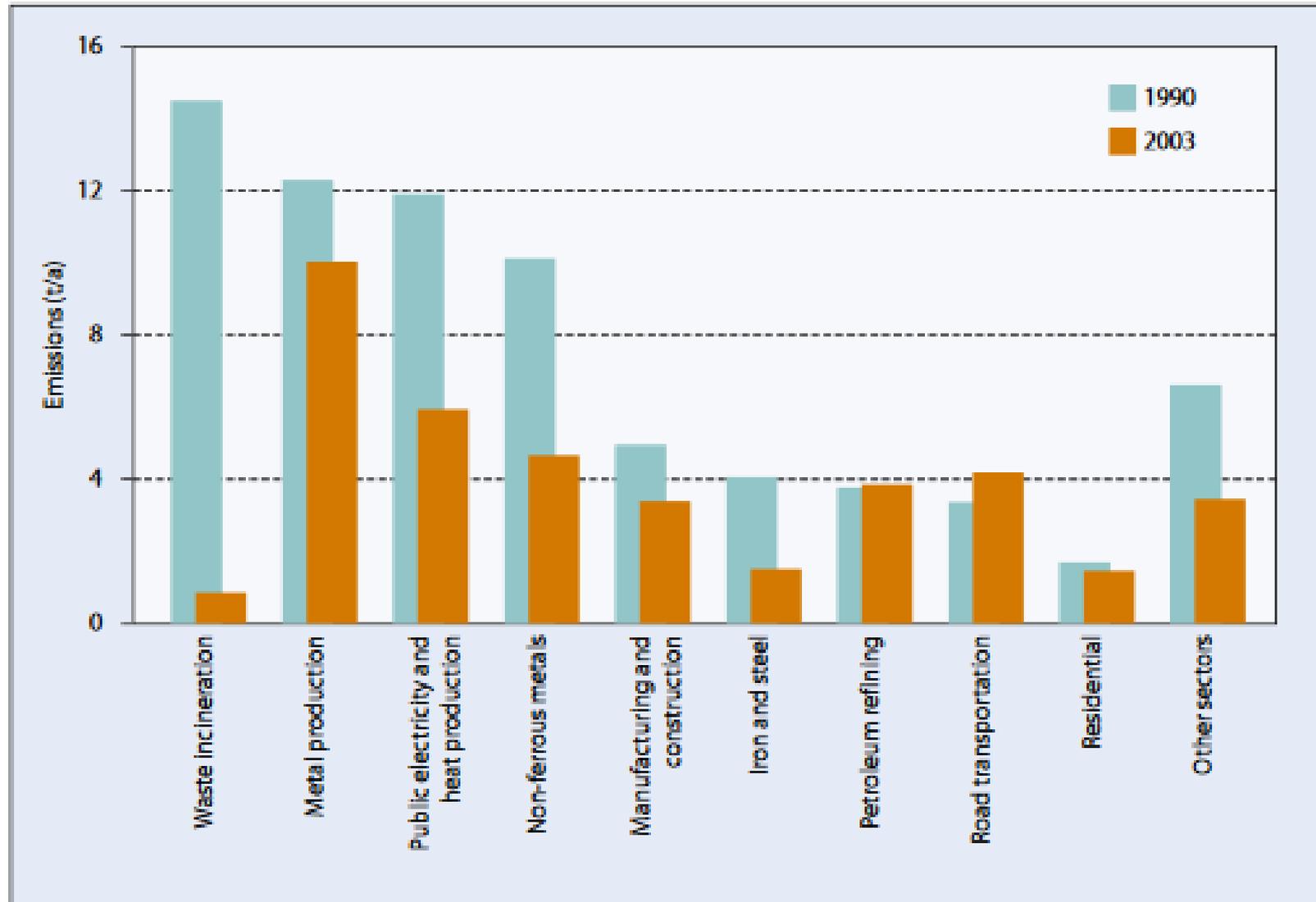
Mean cadmium concentration in mosses per 50 x 50 km² grid in 1990 and 2005 respectively

Fig. 2.2. (a) Relative reductions in cadmium emissions in the 24 countries of the EMEP region and Canada for the period 1990–2003, based on official data. Negative values are shown for growths in emissions. (b) Official emissions, by country, in 2003.



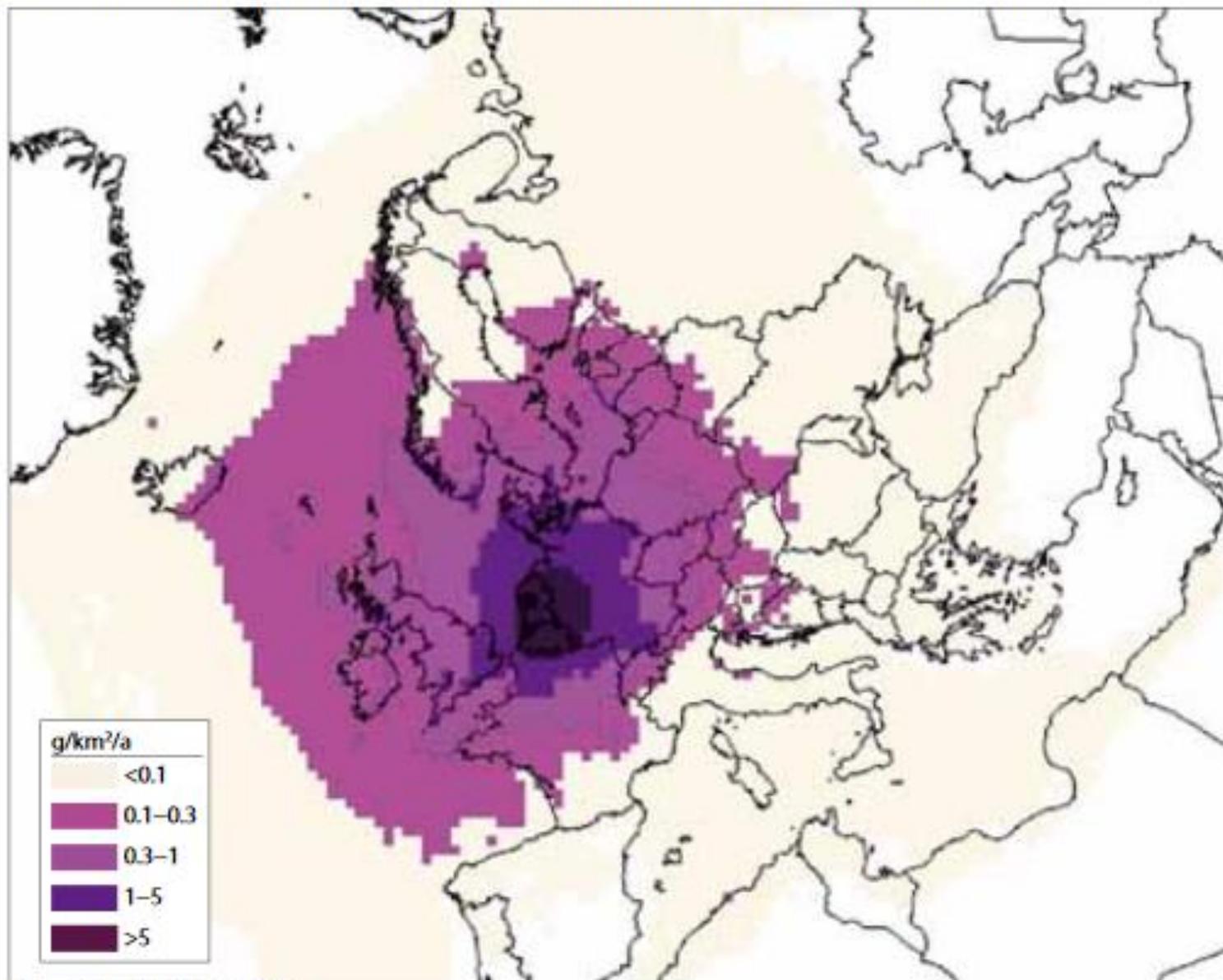
Source: UNECE (2006a).

Fig. 2.3. Changes in cadmium emissions from anthropogenic sources (various sectors) between 1990 and 2003 in eight countries.



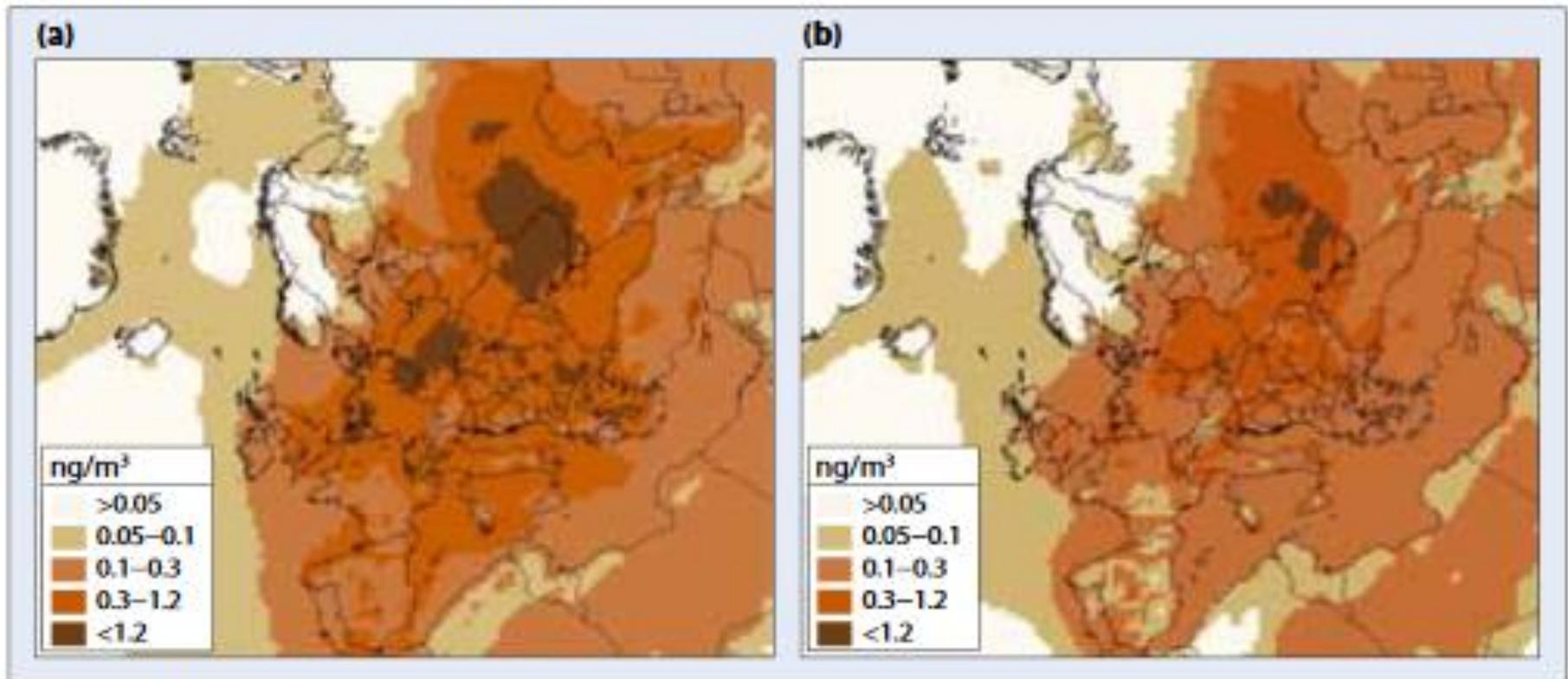
Source: Vestreng et al. (2005).

Fig. 2.4. Modelled depositions of cadmium from Belgian sources In 2003.



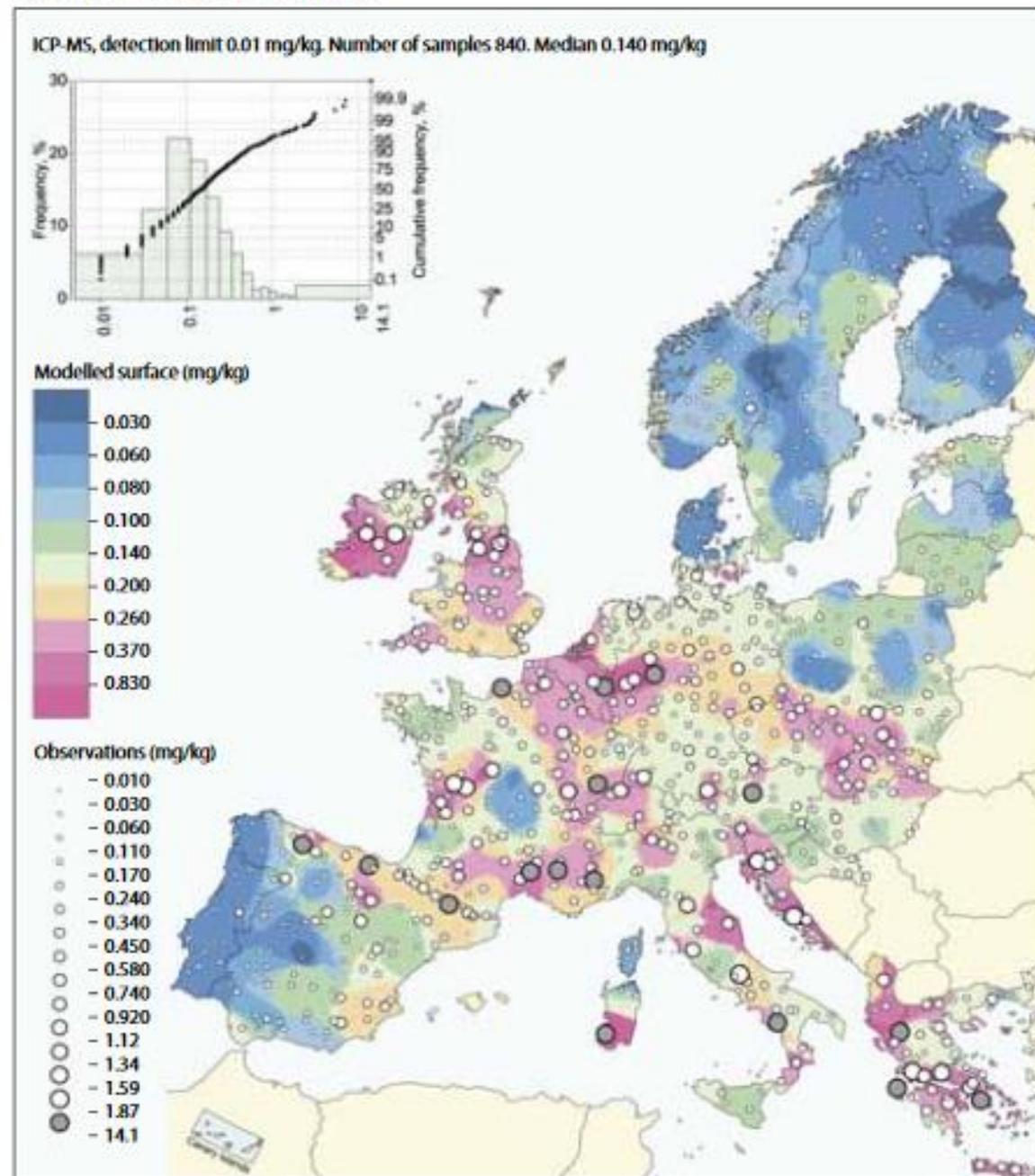
Source of the data: EMEP/MSC-E.

Fig. 2.7. Spatial distribution of modelled air concentrations of cadmium over the EMEP region in 1990 (a) and 2003 (b).



Source: UNECE (2006b).

Fig. 2.13. Concentrations of cadmium in topsoils; observations from field measurements and modelling.



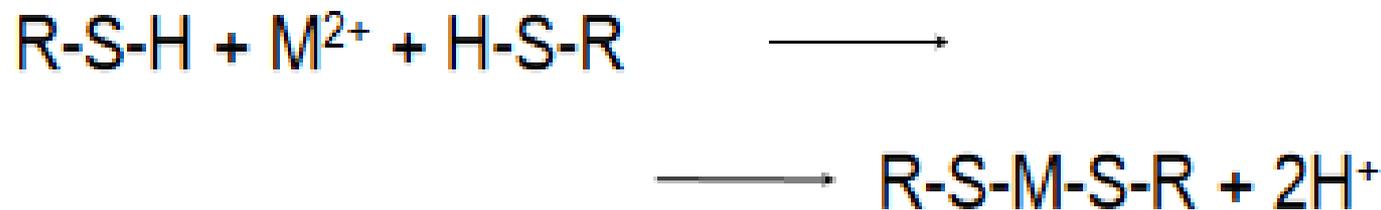
Tossicità Cd

Effetti sulla salute

L'avvelenamento da cadmio è un processo estremamente impercettibile, che può andare avanti per tutta la vita. Il cadmio si deposita nei reni, causando problemi renali, e si stabilisce poi nelle arterie, aumentando la pressione arteriosa e causando l'arteriosclerosi. **Il fumo delle sigarette contiene quantità notevoli di cadmio.** Un pacchetto di sigarette deposita da 2 a 4 milligrammi di cadmio nei polmoni di un fumatore. Una parte del fumo rimane nell'aria e viene inalata nello stesso modo da fumatori e non fumatori. Il cadmio contenuto nel fumo delle sigarette e l'esposizione a composti di rame e cadmio, può causare enfisema polmonare. L'intossicazione da cadmio può essere combattuta col selenio. Gli alginati (contenuti nelle alghe) si combinano col cadmio e lo eliminano dal corpo, un procedimento che può prevenire l'avvelenamento.

Meccanismo tossicità

C'è analogia tra la reazione del Cd con l'idrogeno solforato (H_2S) e la sua reazione con i gruppi sulfidrilici degli enzimi.



Perossidazione lipidica

Inibizione enzimi antiossidanti (SOD)

Deplezione glutatione

Alterazione metabolismo proteico



Inibizione enzimatica

Presente in tracce si comporta come Zn

Blocco dei gruppi sulfidrilici di enzimi conseguente blocco della sintesi dell'eme e dei processi di respirazione cellulare

Inibizione enzimatica

Fosfatasi alcalina, ATPasi della miosina

Enzimi del CP450

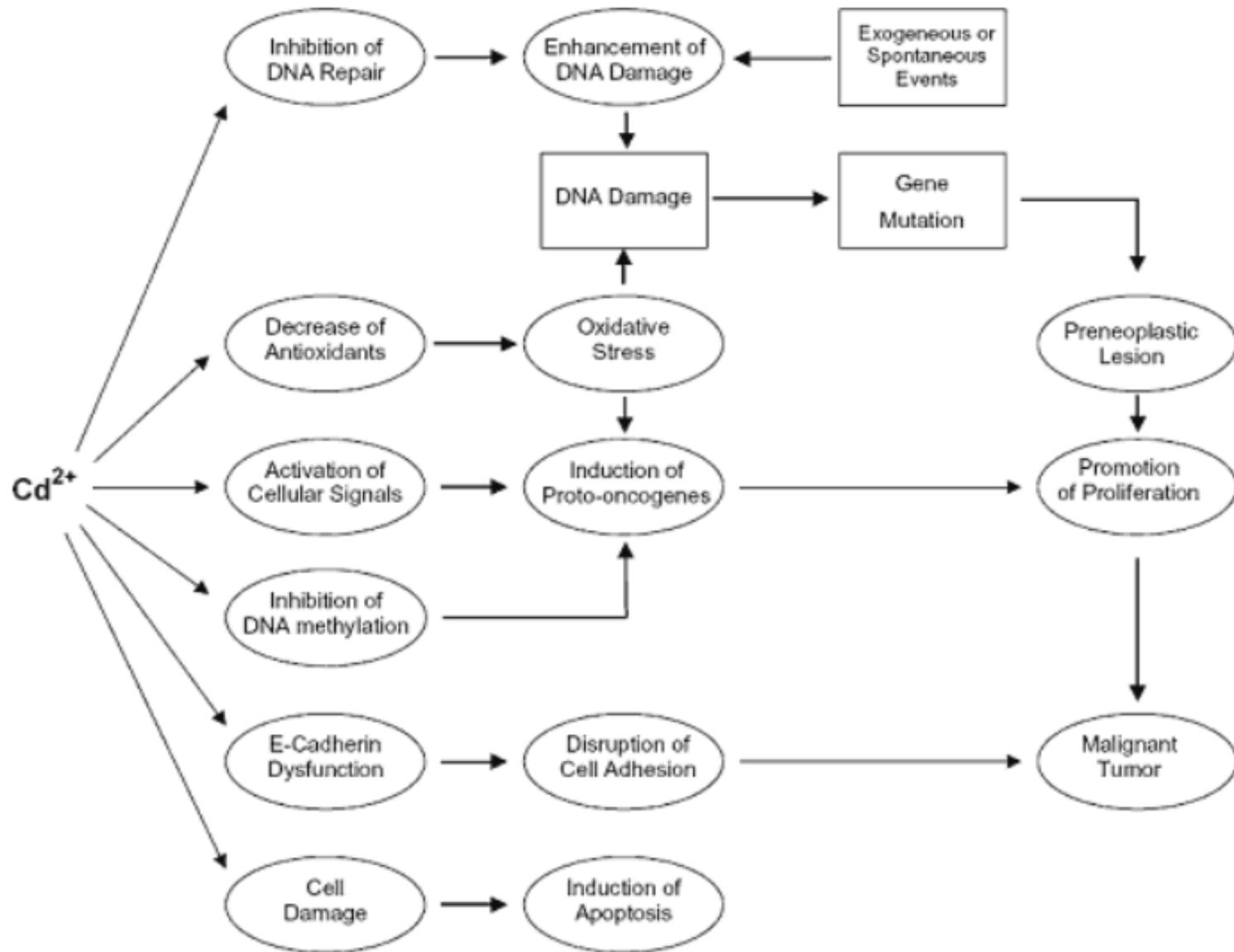
Inibizione della sintesi proteica

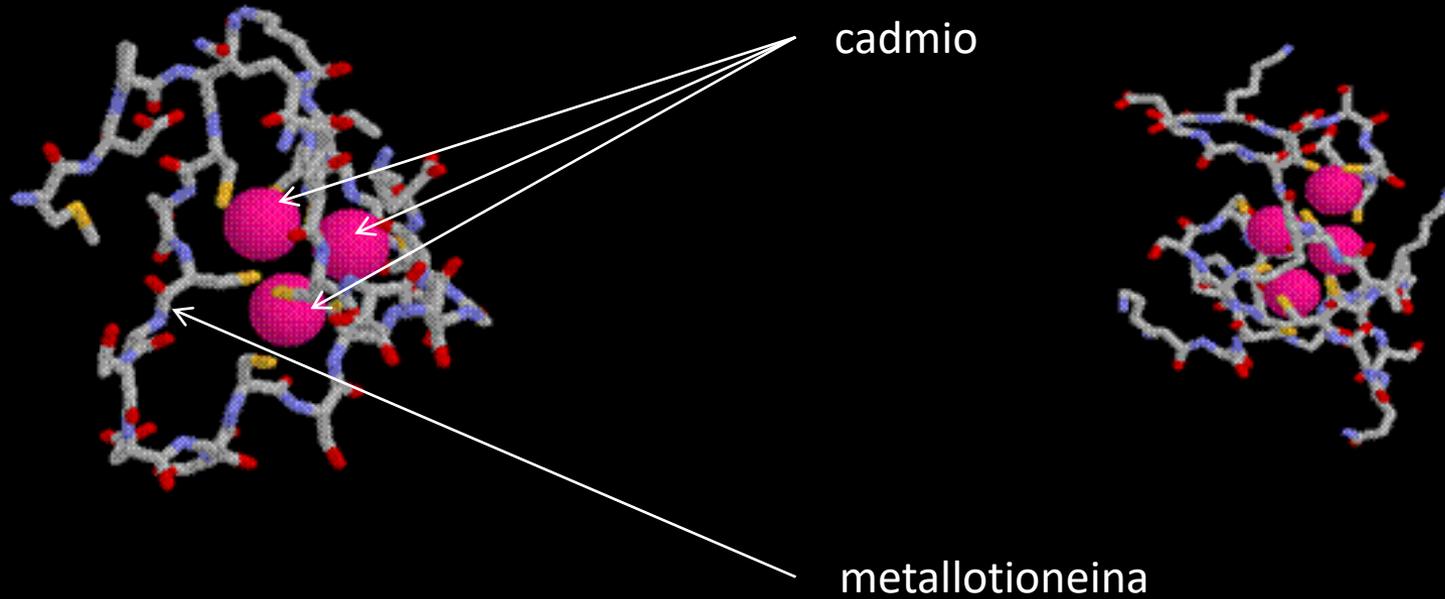
Ad eccezione dei fumatori, la fonte principale di esposizione al cadmio è rappresentata dall'alimentazione. Sebbene nell'uomo l'assorbimento di cadmio in seguito ad esposizione alimentare sia relativamente basso (3-5%), nell'organismo umano il cadmio si accumula in modo efficiente nel rene e nel fegato, ed ha un tempo di emivita che varia da 10 a 30 anni. Il cadmio è principalmente tossico per il rene, specialmente per le cellule del tubulo prossimale, ove progressivamente si accumula portando eventualmente ad alterazioni della funzionalità renale, il cadmio può inoltre causare demineralizzazione ossea . L'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) ha classificato il cadmio come cancerogeno per l'uomo (gruppo I) sulla base di studi occupazionali .

L'assorbimento del cadmio e dei suoi composti può avvenire sia per inalazione, sia per ingestione; è limitato invece per contatto cutaneo.

Dal 10 al 40% della quantità inalata viene assorbita dal polmone; a seconda dello stato fisico, della forma chimica e della specie animale, l'intestino assorbe dallo 0.5% ad un massimo del 12% della quantità ingerita.

Il cadmio assorbito si distribuisce in tutto l'organismo con forte tendenza preferenziale all'accumulo nel fegato e nel rene, che vengono a contenere il 50% del carico tossico totale. **Negli stati tossici, nei tessuti di questi organi compare una proteina a basso peso molecolare e ad alto contenuto in cisteina la metallotioneina, la cui sintesi sembra sia indotta dalla presenza di cadmio a cui si fissa selettivamente.** Nel sangue il cadmio è per lo più (90-95%) intraeritrocitario, fissato all'emoglobina e alla metallotioneina. Quest'ultima ha una alta affinità per diversi metalli, in particolare per il cadmio, lo zinco, il mercurio, l'argento e lo stagno, dovuta ai gruppi -SH della cisteina. La metallotioneina è una piccola proteina, ricca di zolfo, che serve a chelare il cadmio, rendendolo così più solubile.





Il trasporto del cadmio dal fegato agli altri organi si attuerebbe sotto forma di complesso Cd-metallotioneina, che sarebbe peraltro più tossico per i reni di quanto non lo siano i sali di cadmio.

L'escrezione del cadmio nell'uomo sembra avvenire prevalentemente con le urine; negli animali da esperimento l'escrezione fecale prevale su quella urinaria; non precisata l'importanza di altre vie, come i capelli o l'esfoliazione epiteliale cutanea.

L'emivita è lunghissima: 16 anni per il totale contenuto corporeo.

L'effetto tossico acuto principale del cadmio è di tipo irritativo diretto sugli epiteli. L'inalazione di fumi, vapori o polveri porta a danni polmonari la cui gravità dipende dal composto chimico, dalla dimensione delle particelle inalate e dalla durata dell'esposizione:

- un aerosol di cloruro di cadmio è lesivo a concentrazioni di $1-3 \text{ mg/m}^3$ se inalato per otto ore e viene assorbito rapidamente perché molto idrosolubile.
- I fumi di ossido di cadmio, insolubile, hanno tossicità locale meno elevata: 2600 mg/m^3 sono letali in un minuto, 26 mg/m^3 lo sono in 100 minuti. L'inalazione dei composti insolubili porta ad assorbimento indiretto, via macrofagi alveolari o per estrusione ad opera dell'epitelio ciliato delle vie aeree e successiva deglutizione.
- Meno tossiche sia localmente, che per assorbimento sistemico, le polveri di ossido di cadmio. La dose letale acuta per ingestione varia da 100 mg/kg per i sali solubili a $8-9000 \text{ mg/kg}$ per la polvere di cadmio metallico e per i sali insolubili, fra i quali il giallo cadmio. La dose tossica minima (sali solubili) è probabilmente inferiore a **10 mg/kg** .

Una volta assorbito, sia per inalazione sia per ingestione, il cadmio è gravemente lesivo per il rene, ove provoca una necrosi tubulare simile a quella da mercurio, salvo che per la localizzazione. Nel rene e nel fegato si deposita in notevole quantità (almeno 1/3 di quella presente normalmente nell'organismo) permanendovi per 15-20 anni.

La metallotioneina sembra avere un effetto paradossale sulla tossicità del cadmio, mentre infatti il complesso metallo-proteico protegge dai danni tossici alcuni organi come il testicolo, esso sembra aggravare il danno renale in rapporto ad un aumento di concentrazione locale del metallo.

Il cadmio può essere assorbito per le vie respiratorie e digestive. L'assorbimento per la via gastro-intestinale è tuttavia limitato, poiché il cadmio provoca vomito violento. Una dieta mista normale giornaliera contiene da 30 a 60 mg di cadmio, di cui è assorbito il 5%. Nel mondo industriale quindi la principale via di assunzione è quella respiratoria.

Il cadmio si accumula soprattutto nei polmoni, nei reni, nel fegato, nel pancreas, nella tiroide nei testicoli e nelle ghiandole salivari. Il fegato è il principale organo di deposito iniziale. L'eliminazione dal fegato è tuttavia più rapida di quella dal pancreas e dai reni, per cui dopo un certo tempo la concentrazione del cadmio in questi organi supera quella del fegato. La quantità totale di cadmio dell'organismo adulto non esposto professionalmente si aggira tra 10 e 50 mg.

Il cadmio assorbito si elimina in parte per le vie urinarie e intestinale e con gli annessi cutanei. Il cadmio escreto per via biliare ed eventualmente dal pancreas è riassorbito nel tubo digerente. **Il cadmio è dunque un tossico cumulativo**, che si elimina molto lentamente dall'organismo.

Il cadmio e i suoi sali sono irritanti e al contempo tossici generali. L'azione irritante sulla mucosa nasale, l'albero respiratorio e il tubo digerente sono responsabili degli accidenti acuti; **una atmosfera contenente 25 mg/m³ di cadmio porta a morte in meno di 2 ore**. L'azione generale si manifesta soprattutto sulla funzione renale e sul metabolismo osseo. La sua azione tossica potrebbe in parte risultare da una interferenza con il metabolismo di certi metalli (rame, cobalto, zinco) presenti in tracce nell'organismo.

Come il piombo, il cadmio è presente nel fumo di sigaretta, nell'aria atmosferica degli agglomerati urbani (la concentrazione nelle città americane oscilla tra 0,001 e 0,083 mg/m³; in Europa è dell'ordine di 0,001 - 0,350 mg/m³) e soprattutto, in vicinanza di stabilimenti che producono cadmio (0,1- 0,5 mg/m³). I licheni e i muschi sono vegetali che accumulano i metalli pesanti tra cui il cadmio. La loro concentrazione in cadmio permette di valutare l'entità della polluzione atmosferica locale. Il loro tasso in cadmio è generalmente inferiore a 1 ppm, ma intorno agli stabilimenti produttori di cadmio questa concentrazione può raggiungere le 100 ppm .

2.3.3. Cancer

In its latest evaluation of the carcinogenic risk from cadmium exposure, IARC (1993) concluded that there was sufficient evidence to classify cadmium and cadmium compounds as human carcinogens (Group I). This assessment was, to a great extent, dependent on the significant relationship between the risk of lung cancer and estimated cumulative exposure to cadmium reported by Thun et al. (1985) and Stayner et al. (1992) in their analyses of mortality in a cohort of workers from a single cadmium recovery plant in the United States. On the basis of this analysis, the lifetime excess of lung cancer at $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ of cadmium fume would be approximately 50–111 lung cancer deaths per 1000 workers.

Cadmio e alimenti

Le concentrazioni di cadmio più elevate sono rilevabili nelle alghe marine, nel pesce e frutti di mare, nel cioccolato e negli alimenti per diete specifiche. Alcuni alimenti evidenziano livelli di cadmio anche molto elevati (carne di cavallo, organi interni, molluschi bivalvi e cefalopodi).

In aree altamente contaminate, gli alimenti prodotti/trasformati in loco possono presentare livelli più elevati di cadmio e l'uso agricolo di fertilizzanti contenenti questo metallo può determinarne l'aumento nei raccolti e nei prodotti derivati. Ai fini della tutela della salute pubblica, la Commissione Europea ha emanato il Regolamento 1881/2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti, tra i quali il cadmio nelle differenti matrici alimentari.

A Gennaio 2009 il gruppo di esperti scientifici sui contaminanti nella catena alimentare (CONTAM EFSA) ha stabilito una dose settimanale tollerabile (TWI) per il cadmio corrispondente a $2,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ di peso corporeo riducendo il precedente limite precauzionale di $7 \mu\text{g kg}^{-1}$ di peso corporeo settimana definito dal Comitato congiunto FAO-WHO di esperti sugli additivi alimentari (JECFA). Si stima che in Europa l'esposizione media degli adulti attraverso la dieta sia prossima al TWI e che sottogruppi specifici della popolazione, quali i vegetariani, i bambini, i fumatori e i soggetti che vivono in aree altamente contaminate, possano superare tale limite anche del doppio.

Categoria	Alimento	Numero di campioni	Livello Cd (mgKg ⁻¹)
Cereali	Pane e pizza	20	0,031 (31%)
	Pasta	10	0,017 (17%)
	Riso	5	0,016 (16%)
Frutta e Vegetali	Pomodori	5	0,031 (62%)
	Vegetali freschi surgelati	15	0,021 (11%)
	Legumi	5	0,018 (36%)
	Patate	5 *	0,022 (22%)
	Frutta	20	0,010 (20%)
Carne	Bovina	10	0,004 (8%)
	Suina	5	0,006 (12%)
	Avicola	5	0,005 (10%)
	Prosciutto, salame	10	0,017 (34%)
	Organi	5	0,155 (16%)
Pesce	Fresco e surgelato	20	0,011 (22%)
	Molluschi	30	0,116 (12%)
	Conservato	5	0,025 (50%)
Uova	Uova	3	<0,001
Latte e derivati	Latte	15	<0,001
	Yogurt	3	<0,001
	Formaggio	5	0,021
Oli e grassi	Olio di Oliva	3	<0,001
	Burro	2	0,002
Dolci	Dolci da forno	5	0,017
Bevande	Acqua potabile	5	<0,001
	Acqua minerali	5	<0,001
	Soft drink	3	<0,001
	Vino	5	0,002
	Birra	5	<0,001

Valutazione dei livelli di presenza di cadmio in matrici alimentari: studio pilota a livello nazionale

Pastorelli A.A., Morelli S., Baldini M., Stacchini P., Sagratella E., Zaza S.

Dipartimento di Sanità Pubblica, Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma, Italia

http://www.fosan.it/system/files/Anno_40_3_4.pdf

PTWI = provisional tolerable weekly intake

A PTWI of $7 \mu\text{g kg}^{-1}$ body weight was decided for cadmium (WHO-FAO, 1993). This is equal to $490 \mu\text{g week}^{-1}$ for a person weighing 70 kg. The average weekly intake by the mean adult population of the EU is 27% of the PTWI and the most important sources of cadmium in food are cereals, fruits, vegetables, meat and fish, due to their relatively large proportion in the average food basket (SCOOP, 2004). Important foodstuffs are fruit and vegetables, and cereals and bakery wares, together 15.8% of the PTWI for adults. Meat, fish and fish products represent 5% of the PTWI, offal can be contaminated but it reaches only 0.25% of the PTWI (SCOOP, 2004). However, averages are not the best way to compare with the PTWI and 95 or 99 percentiles would be better to estimate the potential risk.

The large majority of cadmium present in food is soilborne. Airborne cadmium can be a surplus but it will not be the major source, except in specific heavily polluted areas which often have a historical soil contamination too. The minimum atmospheric deposition to cause a significant increase in the concentration in unwashed leafy vegetables is at least $5 \mu\text{g Cd m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ in spring and summer and $2.5 \mu\text{g Cd m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ at the end of the growing season (18 and 9 $\text{g ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ respectively; De Temmerman and Hoenig, 2004). There is an EU guideline (EU, 2001) for tolerable concentrations in leafy vegetables, fruits and cereals:

Brassica and leafy vegetables: $300 \mu\text{g kg}^{-1}$ fresh weight;

berries and small fruits: $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ fresh weight;

other fruits: $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ fresh weight;

cereals and pulses: $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ fresh weight.

Table 3.2 Tolerable bulk deposition rates of cadmium (Cd) in order to meet the maximum tolerable cadmium concentration in vegetables grown on soils with low cadmium (i.e. low concentration and/or low availability).

Vegetable crop	Tolerable deposition ($\mu\text{g Cd m}^{-2} \text{d}^{-1}$) for unwashed crops	Tolerable deposition ($\mu\text{g Cd m}^{-2} \text{d}^{-1}$) for washed crops
Spinach	45	58
Lettuce	75	122
Endive	30	67
Lamb's lettuce	25	33

Animal feed

Animals appear to be a very efficient filter for cadmium, avoiding accumulation of cadmium in muscles (meat), fat and animal products such as milk and eggs. The maximum tolerable concentration in meat is 0.05 mg kg^{-1} fresh weight. Exceptions are, however, offal such as kidney and liver. In kidney cadmium is accumulated in the renal cortex. As these foodstuffs are less important in the average food consumption by humans, rather high concentrations are tolerated (0.5 and 1 mg kg^{-1} fresh weight in liver and kidney respectively) (EU, 2001). It must be stressed that cadmium accumulation in animals is a function of time and therefore the concentrations are higher in older animals. That is probably the reason why the tolerable cadmium concentration in horsemeat is 0.2 mg kg^{-1} fresh weight, much higher than for other animals. Indeed meat production is not the principal reason for raising horses and as such they are older when they enter the food chain. The tolerable concentrations of cadmium in animal feed are safe towards accumulation in meat as far as young animals are concerned and when offal is not taken into account.

Table 3.3 Corresponding bulk deposition rates of cadmium (Cd) to clover and grass at different cadmium concentrations in green fodder. The soilborne part was estimated at $0.02 \mu\text{g g}^{-1}$ DM for clover and $0.10 \mu\text{g g}^{-1}$ DM for grass and was taken into account when calculating the tolerable deposition rate (see chapter 2; Vandermeiren *et al.*, 1986).

Maximum [Cd] in green fodder ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)	Maximum tolerable atmospheric deposition rate of Cd	
	For clover $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ($\text{g ha}^{-1} \text{y}^{-1}$)	For grass $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ($\text{g ha}^{-1} \text{y}^{-1}$)
0.57	15 (55)	9 (32)
1.14	31 (113)	29 (105)
4.55	127 (464)	148 (540)

Piombo

82	18
Pb	32
Piombo	18
207.2	4

- ✓ Le concentrazioni medie di piombo presenti nella crosta terrestre sono piuttosto **basse**, pari a 15-16 mg/kg. Si rinviene in numerosi minerali, come la **Galena** (PbS), che rappresenta la fonte primaria di piombo allo stato naturale, l'**Angelesite** (PbSO₄) e la **Cerussite** (PbCO₃) (EPA, 1980).
- ✓ Ha aspetto lucido e colore bluastrò, piuttosto morbido, molto malleabile e duttile
- ✓ E' un mediocre conduttore di elettricità.
- ✓ E' molto resistente alla corrosione
- ✓ Al contatto con l'aria si ossida e annerisce.



PIOMBO

FONTI DI INQUINAMENTO PROFESSIONALE

- Estrazione da minerali
- Processi galvanici
- Accumulatori
- Materie plastiche
- Saldatura
- Stampa (in passato)
- Ceramica
- Vernici

FONTI DI INQUINAMENTO EXTRA PROFESSIONALE

- Picacismo
- Proiettili e pallini da caccia (dispersi nell'ambiente)
- Conservazione alimenti/bevande
- Ceramiche
- Manufatti con saldature al piombo
- Sigarette (tabacco trattato con insetticidi a base di piombo)

Aria

- Fonderie, raffinerie, impianti elettrici
- Autoveicoli (in passato)

Acqua

- Per contaminazione (dall'aria o dal suolo)
- Tubature (di piombo negli edifici costruiti prima degli anni '30/ saldatura a piombo per tubazioni di rame usata sino al 1986)

Alimenti

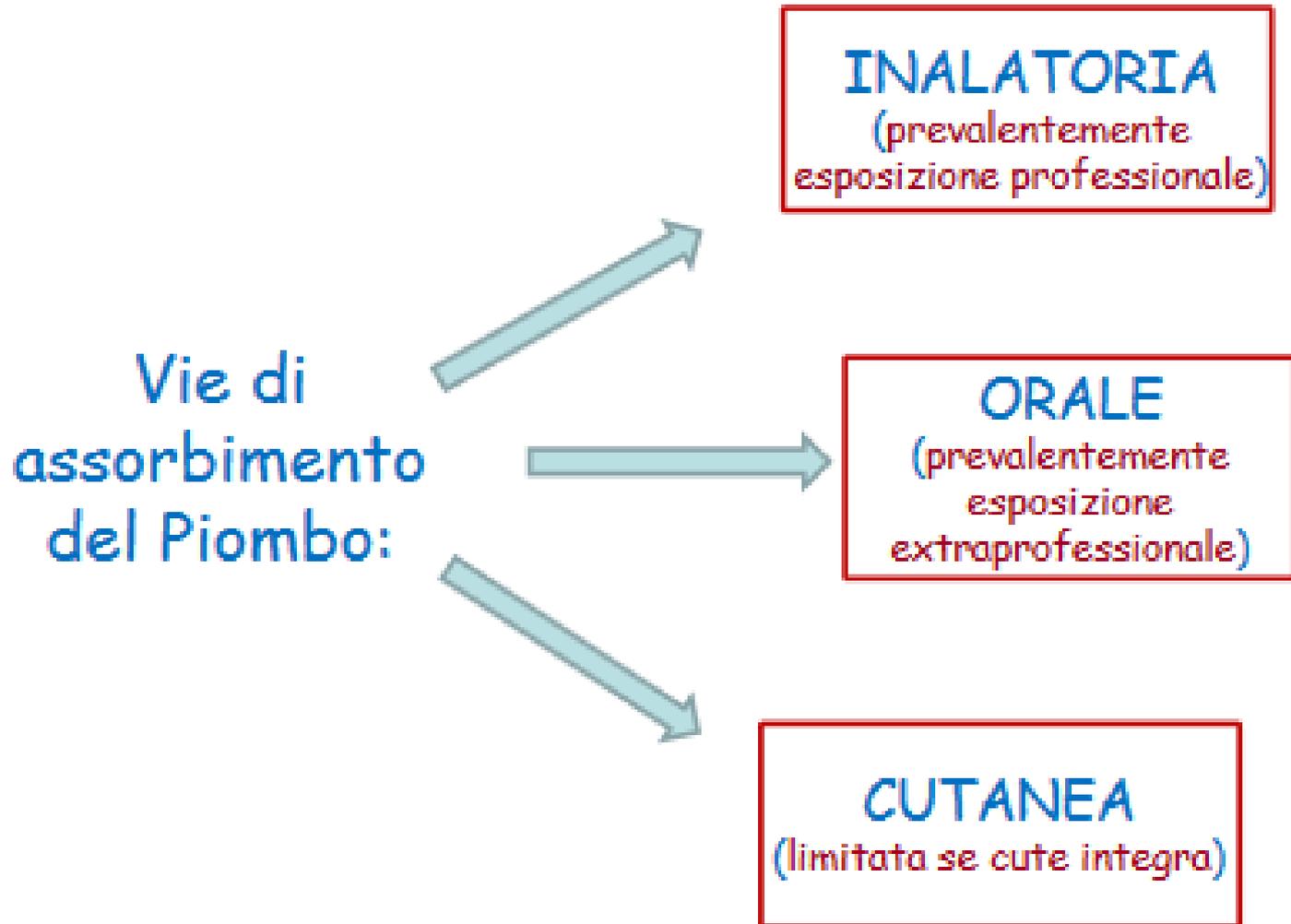
- Fonte principale per l'uomo

Altre fonti

- Ceramiche smaltate, vernici
- Prodotti omeopatici

Scaricato da www.sunhope.it

ASSORBIMENTO



ATTIVITA' PRODUTTIVA IN ITALIA

Gli interventi di prevenzione e le innovazioni tecnologiche hanno drasticamente ridotto i rischi correlati all'eccessivo assorbimento in ambito lavorativo del piombo. Esistono però, ancora situazioni a rischio in alcuni settori lavorativi, soprattutto in realtà produttive (piccole-piccolissime aziende) che nel nostro Paese presentano una distribuzione geografica abbastanza definita.

- 1. Estrazione:** Sardegna - Toscana (pochissime miniere).
- 2. Metallurgia, fonderie anche di altri metalli (es. Alluminio), cuproleghe:** Lombardia.
- 3. Produzione da minerale:** Taranto, Piombino.
- 4. Acciaierie elettriche:** isolate seppur importanti realtà in Friuli, Veneto e Basilicata.
- 5. Trattamenti galvanici:** sparsi in quasi tutte le regioni del nord e centro Italia.
- 6. Batterie:** Veneto, Lombardia, Emilia.

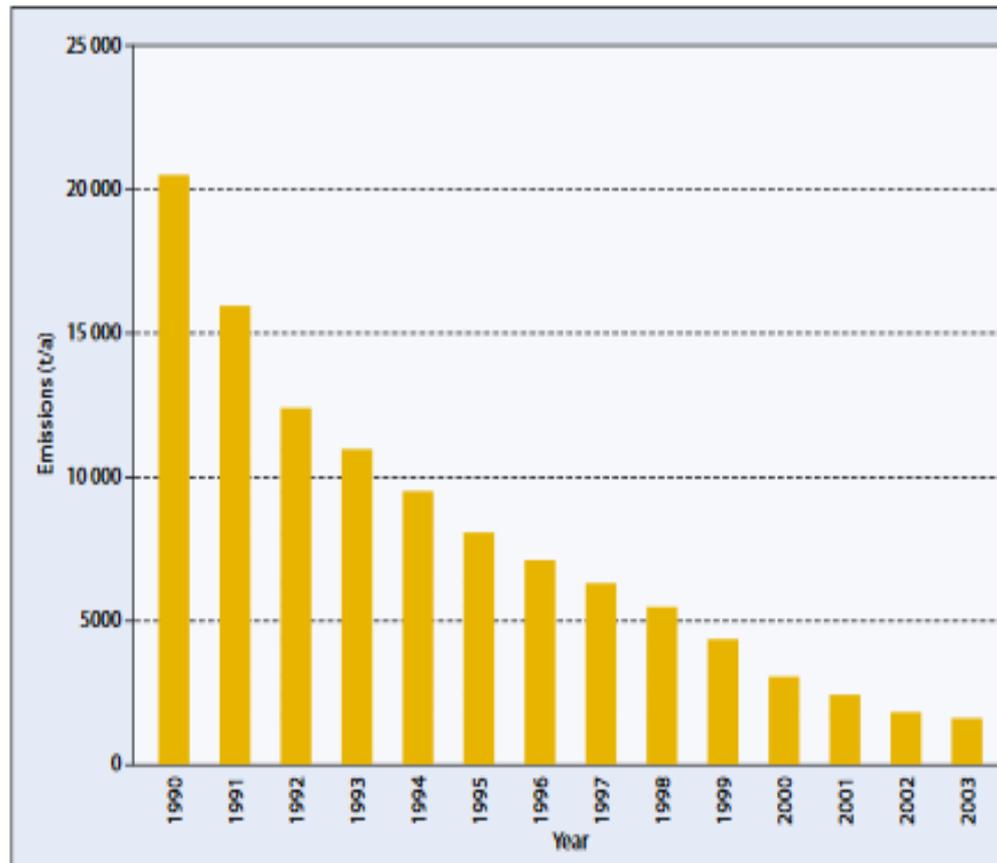


Scaricato da www.sunhope.it

3.1.1. Emissions

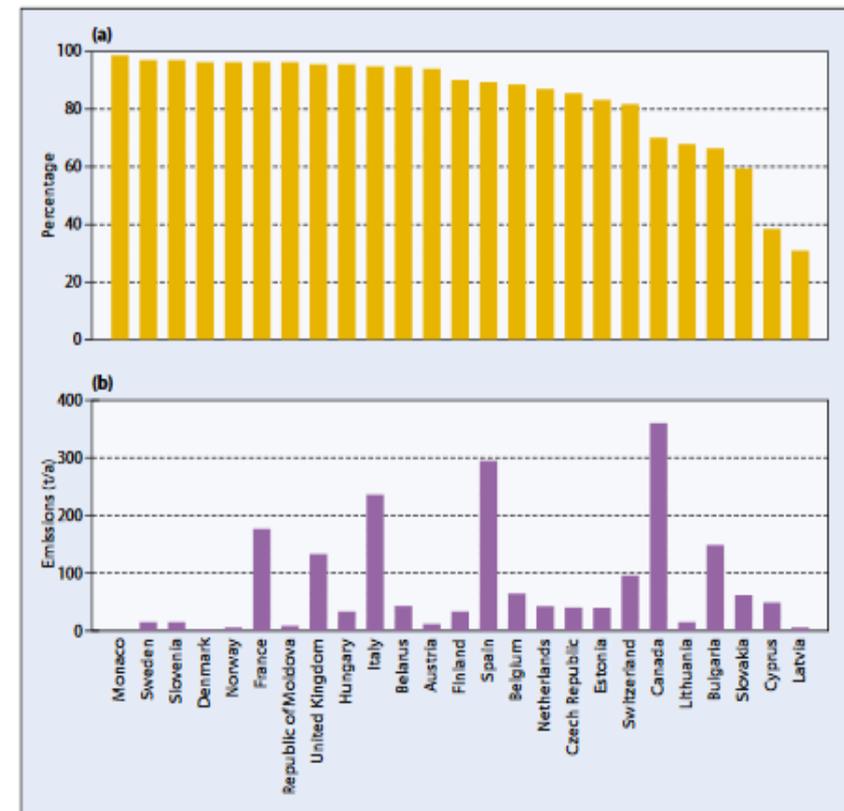
Lead is released into the atmosphere from natural and anthropogenic sources. Natural emissions are from wind resuspension and from sea salt, volcanoes, forest fires and biogenic sources (Nriagu, 1989). According to Nriagu (1989), these emissions are not entirely natural but contain some contributions from historical depositions of anthropogenic lead. Major anthropogenic emission sources of lead on a global scale include the combustion of fossil fuels from, for example, traffic, non-ferrous metal production and iron and steel production. Some contributions are also made by cement production and waste disposal (Pacyna & Pacyna, 2001).

Fig. 3.1. Reported emissions of lead in the EMEP region (24 countries).



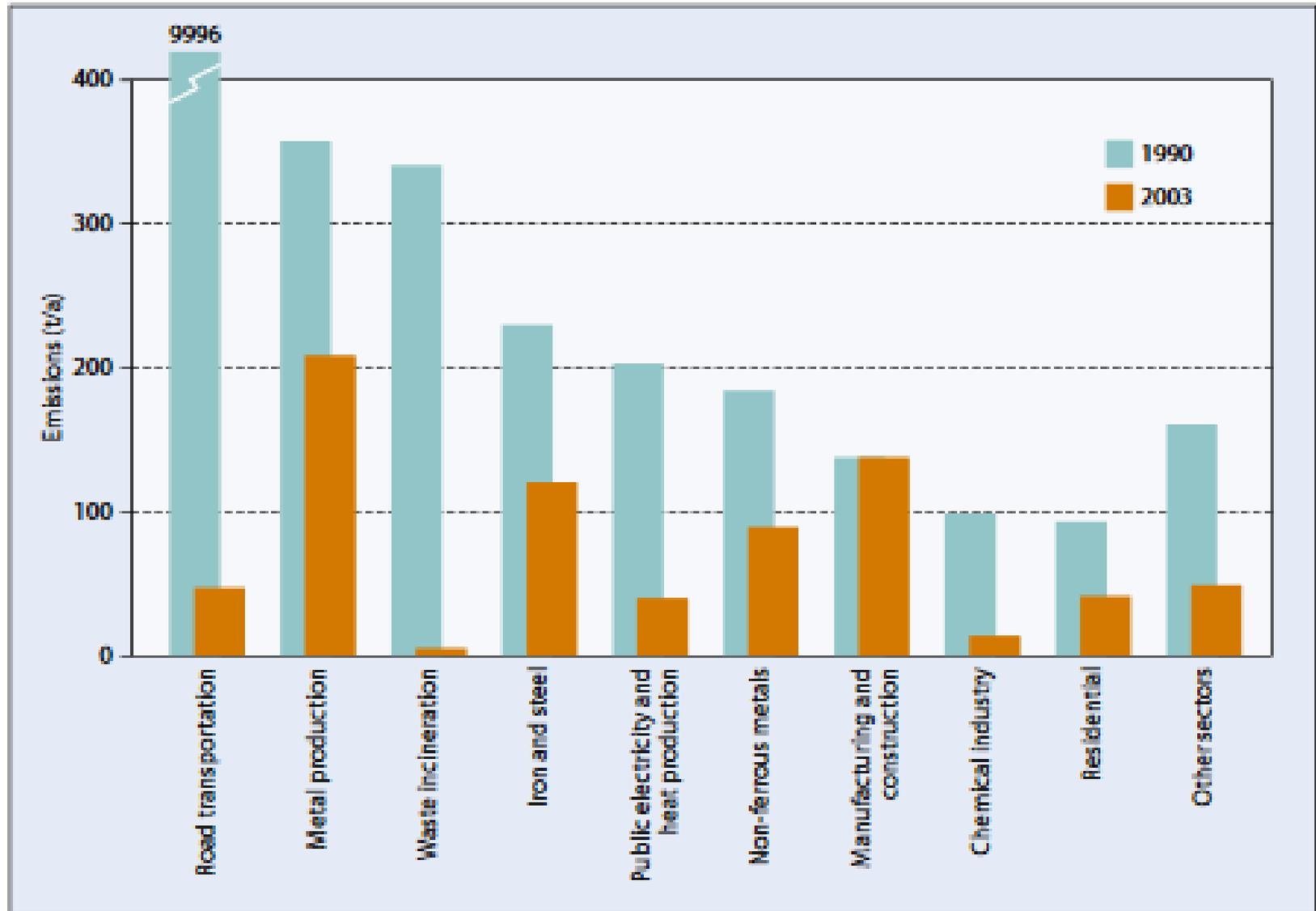
Source: UNECE (2006a).

Fig. 3.2. (a) Relative reductions in lead emissions in 24 countries of the EMEP region and Canada for the period 1990–2003, based on official data. (b) Official emission values in 2003.



Source: UNECE (2006a).

Fig. 3.3. Anthropogenic lead emission sources in eight countries of the EMEP region in 1990 and 2003.

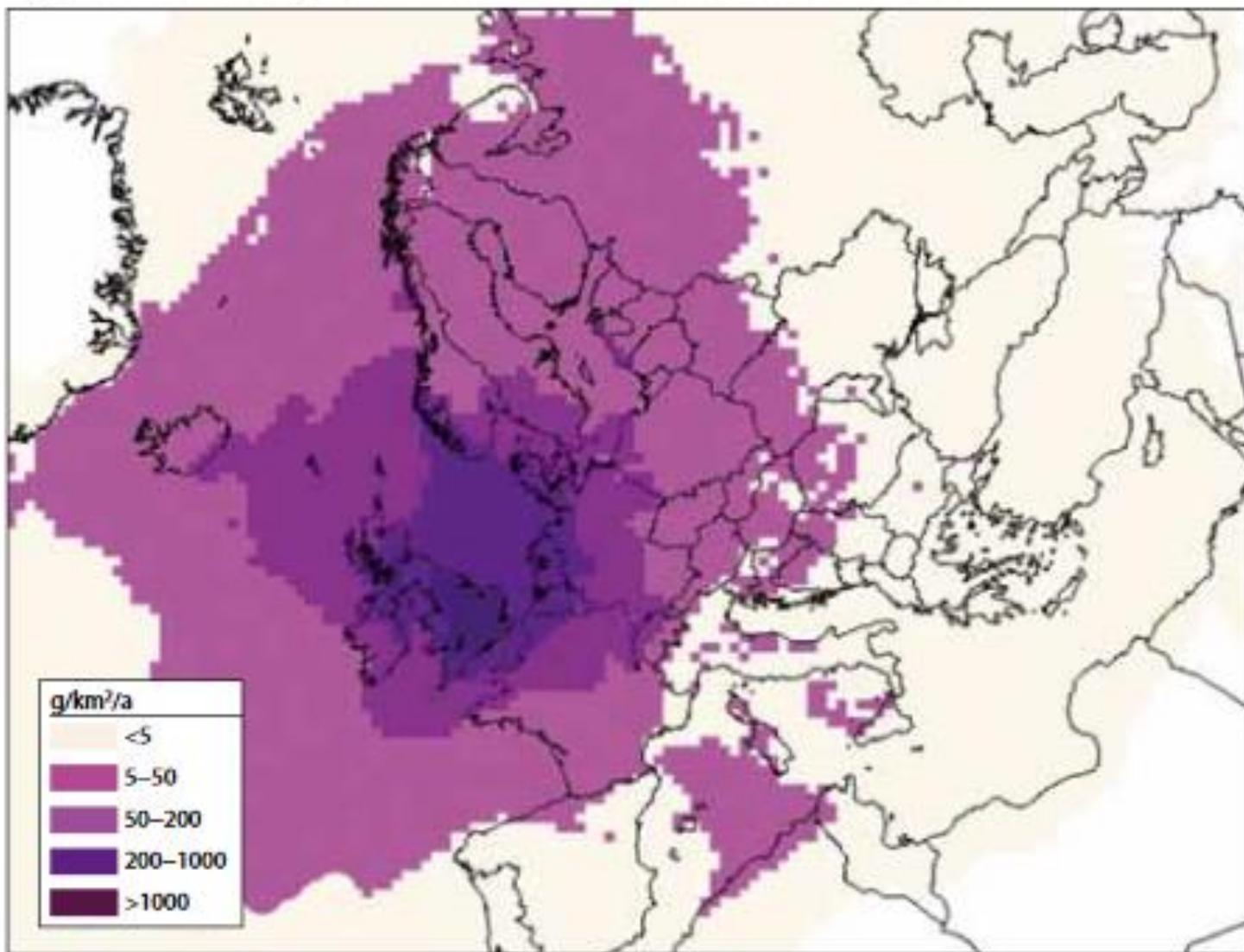


Source: Vestreng et al. (2005).

Atmospheric levels of lead

Atmospheric lead is bound to particulate matter. It tends to be associated with particles 0.2-1.0 μm in size. The main species upon emission are chlorides, oxides and sulfates. In particular, oil combustion releases lead as lead oxide (PbO), whereas non-ferrous metal production releases lead sulfate (PbSO_4) and PbO . Lead dichloride (PbCl_2) is emitted during coal combustion and refuse incineration. Removal of lead from the atmosphere occurs via wet scavenging and dry deposition. Similarly to cadmium, atmospheric lead has the potential for long-range transportation (over hundreds, or even thousands, of kilometres). This is most convincingly demonstrated by the presence of lead in the polar regions, which have obviously been dominated by anthropogenic mobilization for many centuries. The ability of lead to participate in long-range transport at a regional level is shown by the predicted deposition of lead over the central part of the United Kingdom, that exceeds $1.0 \text{ kg/km}^2/\text{a}$, and by the depositions in rather remote regions (e.g. Denmark, northern Germany and south-western Norway) that are quite comparable with those in the United Kingdom, and range from 0.2 to $1.0 \text{ kg/km}^2/\text{a}$.

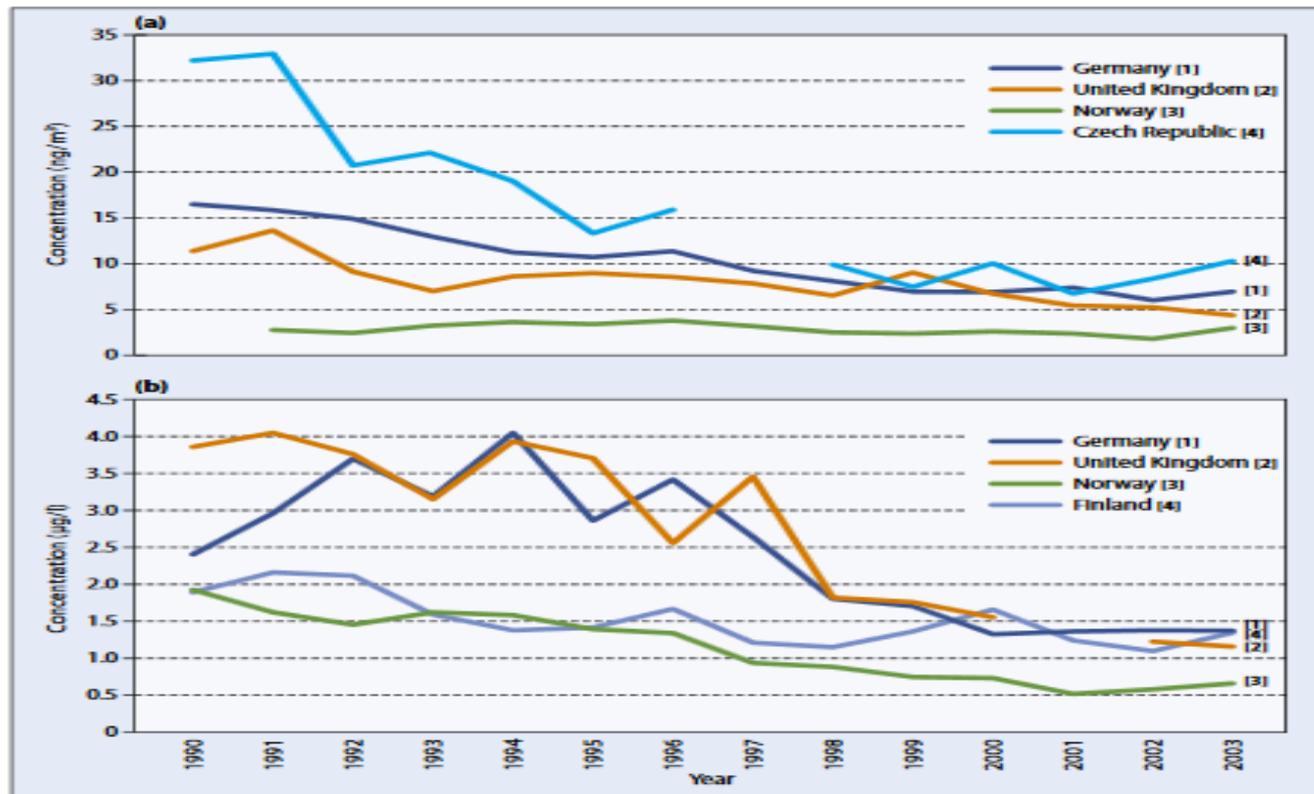
Fig. 3.4. Modelled depositions of lead from British sources in 2003.



Source of the data: EMEP/MSC-E.

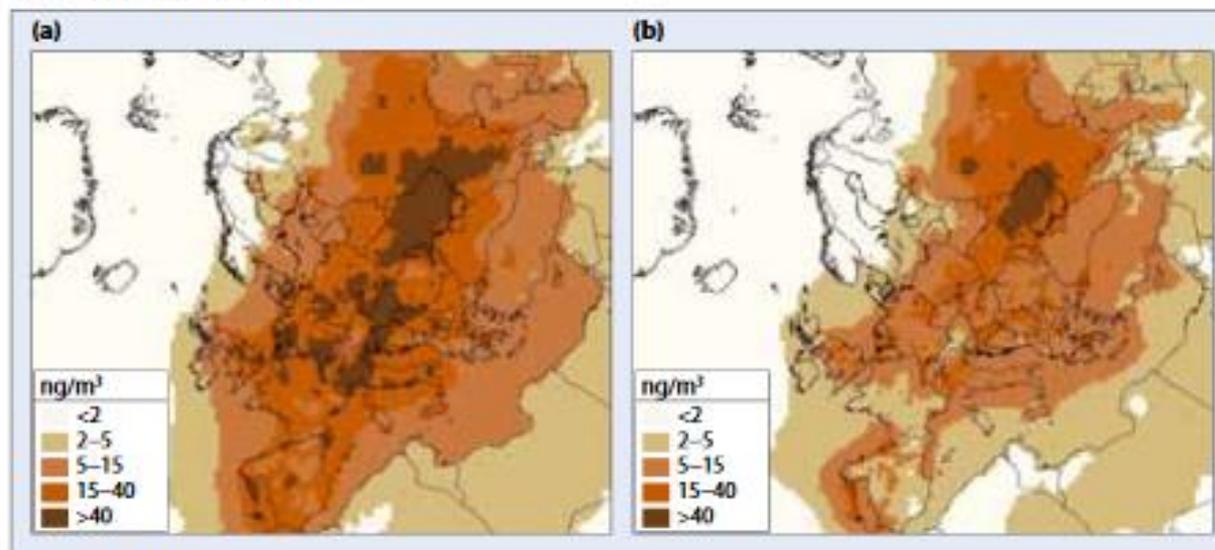
In Europe in 1990, the background concentrations of lead in air were mainly within the 10-30 ng/m³ range. In 2003, the concentrations mainly ranged between 5 and 15 ng/m³. In Minsk, Belarus, the average annual concentration of lead in 2004 was 83 ng/m³. In cities and in the vicinities of industrial sources (i.e. at a distance of 1-10 km), higher concentrations prevail (up to an order of magnitude higher). The background concentrations in precipitation in central Europe in 1990 were around 2-5 µg/l. In 2003, these concentrations were typically in the range 1-3 µg/l.

Fig. 3.6. Long-term variations in concentrations of lead in air (a) and in precipitation (b) in different parts of Europe.



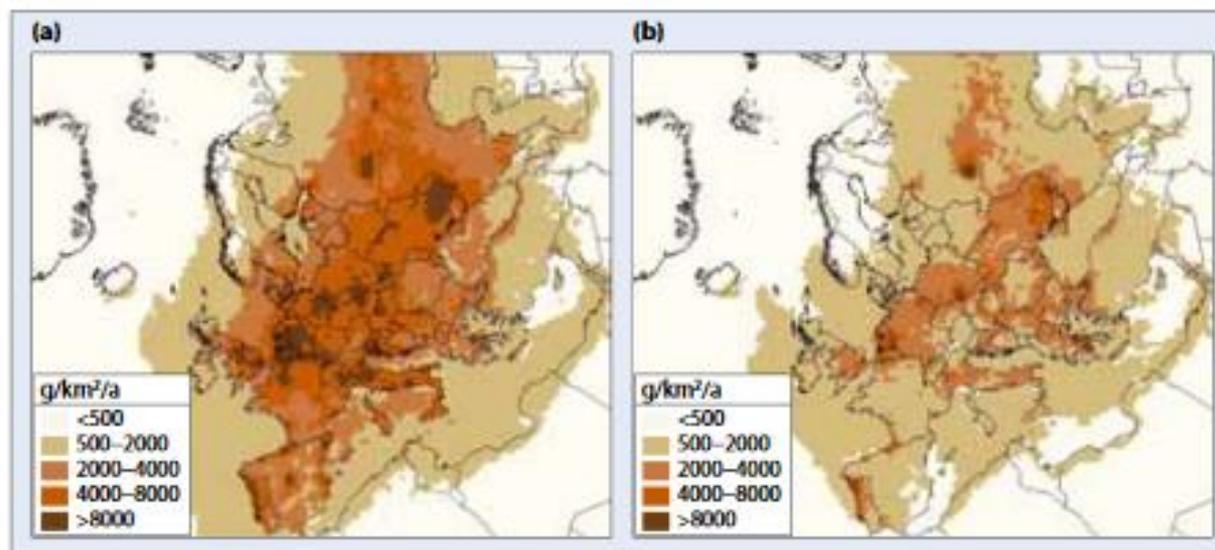
Source: UNECE (2006b).

Fig. 3.8. Spatial distribution of modelled air concentrations of lead in the EMEP region in 1990 (a) and 2003 (b).



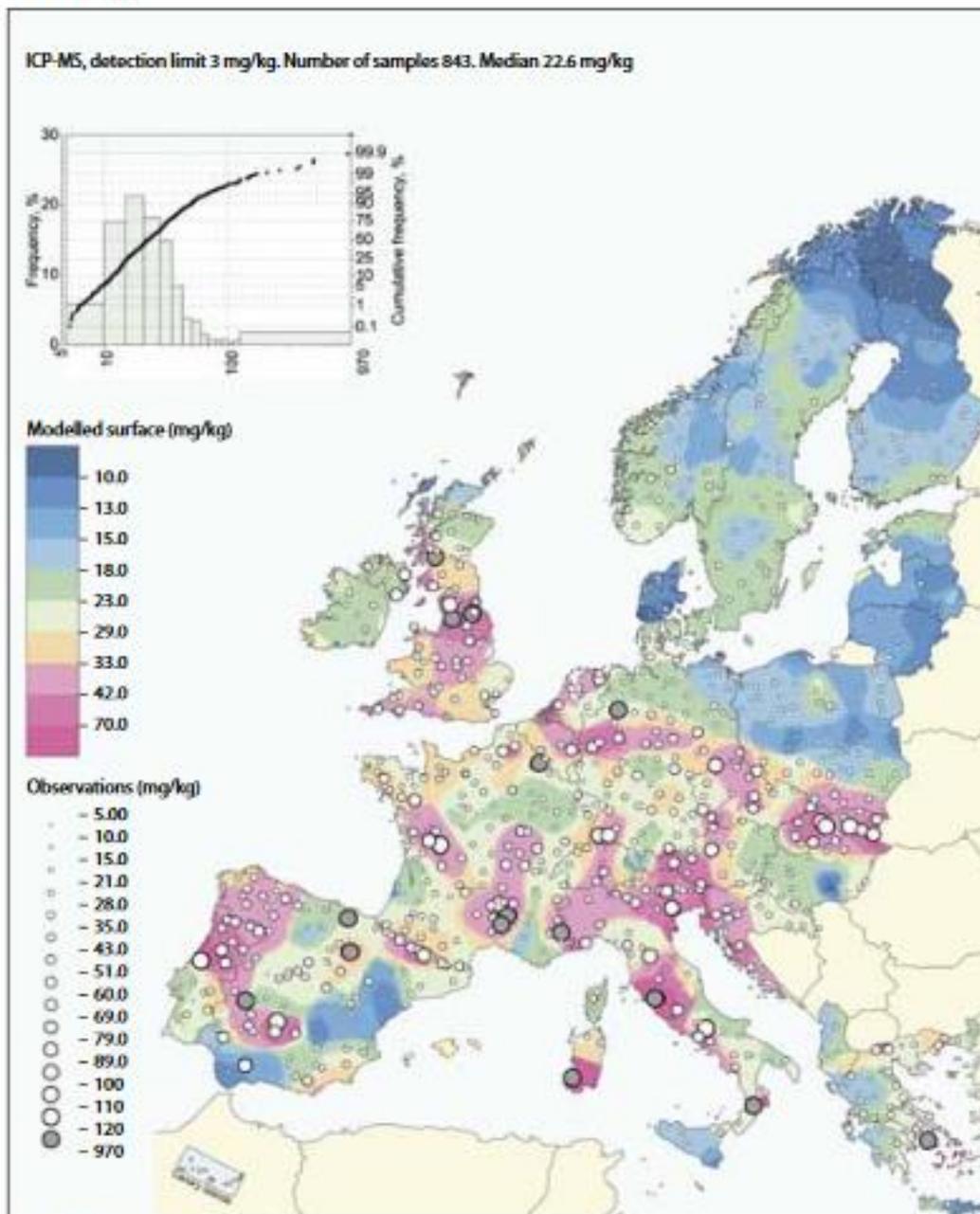
Source: UNECE (2006b).

Fig. 3.9. Spatial distribution of modelled total depositions of lead in the EMEP region in 1990 (a) and 2003 (b).

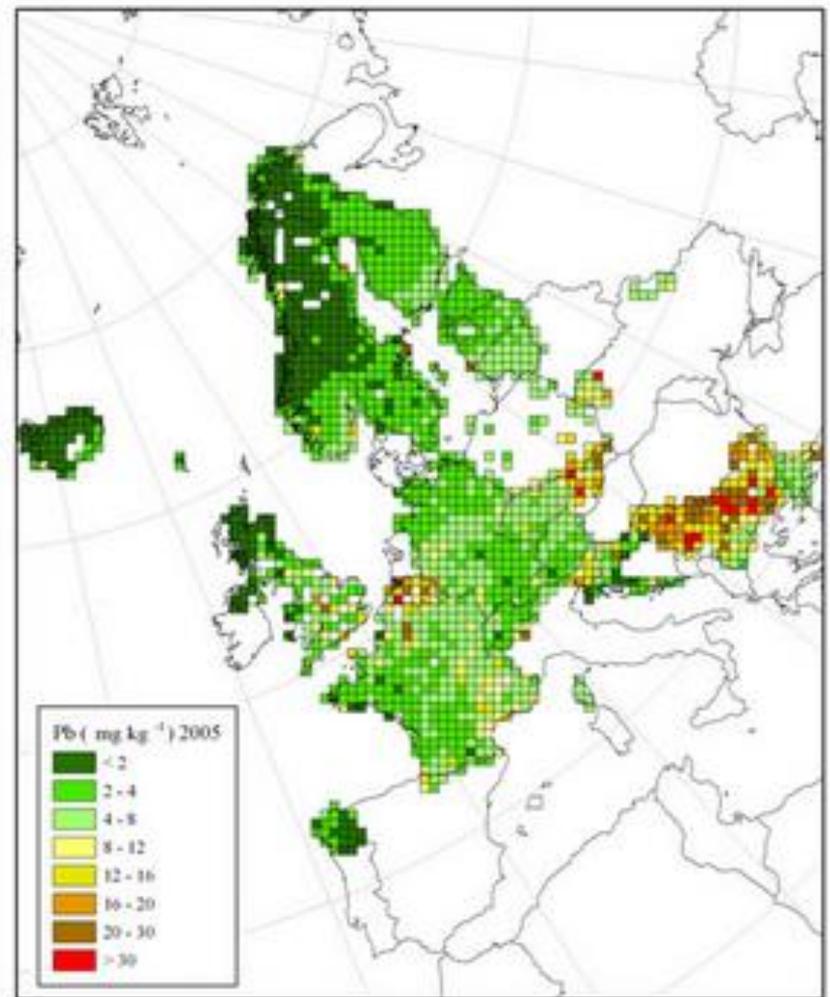
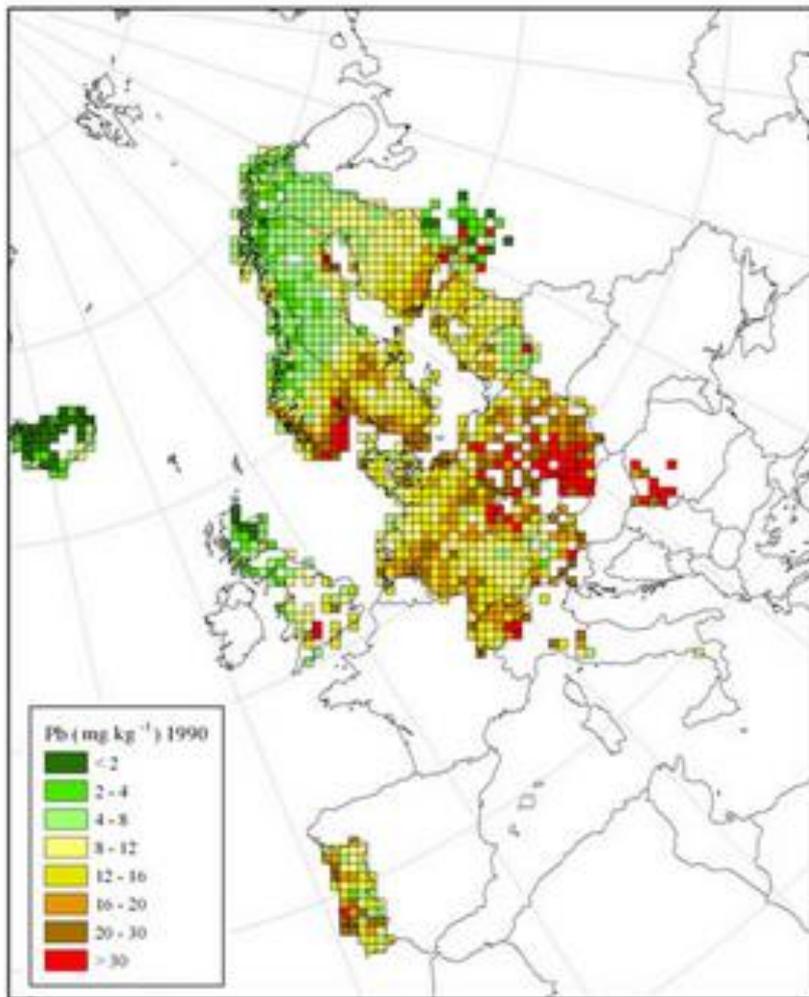


Source: UNECE (2006b).

Fig. 3.14. Concentrations of lead in topsoil; observations from field measurements and modelling.



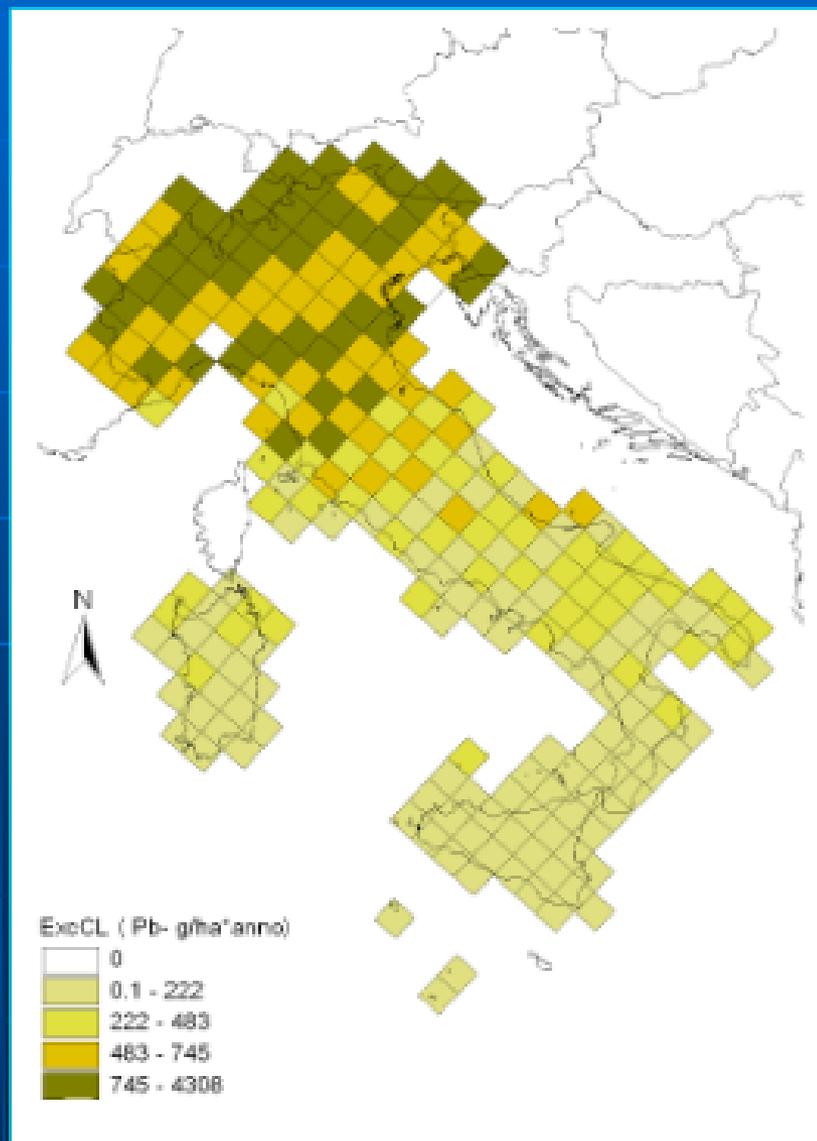
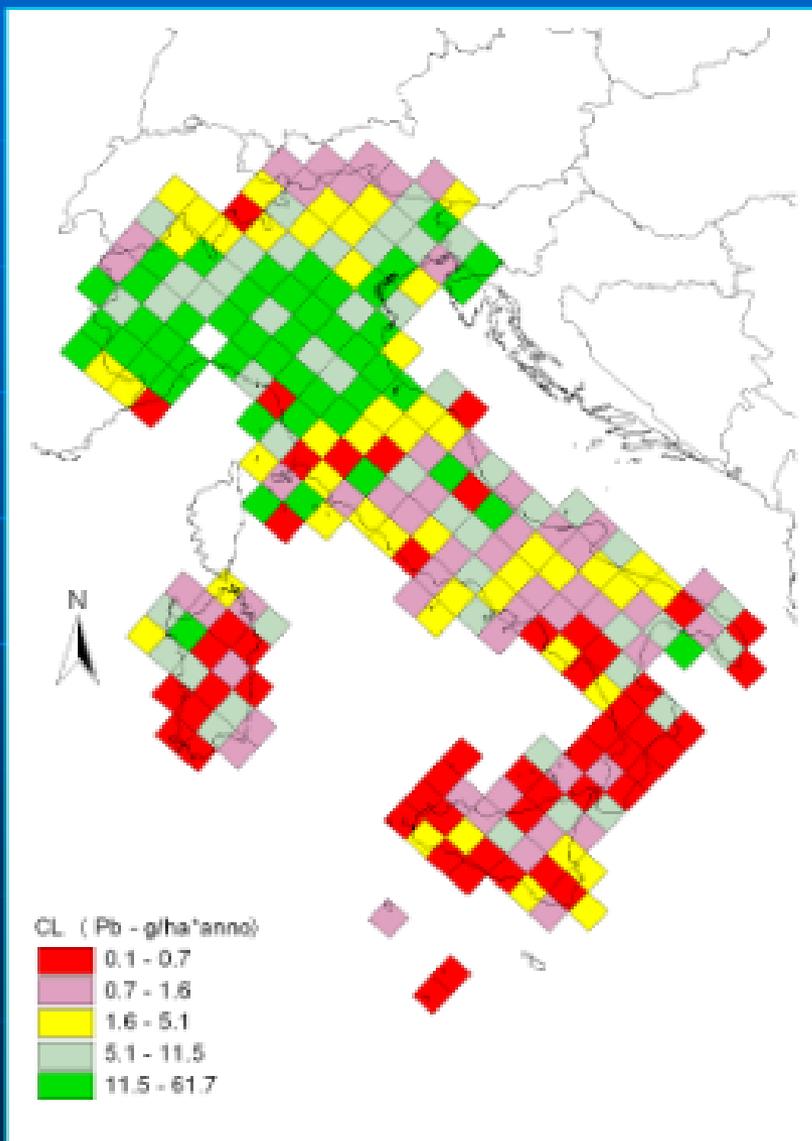
Source: Salminen et al. (2005).



http://icpvegetation.ceh.ac.uk/research/heavy_metals.html#Heavy_Metal_dep_and_pot_contam_of_crops

Mean lead concentration in mosses per 50 x 50 km² grid in 1990 and 2005 respectively.

Mappa di carico critico di PIOMBO e relativa eccedenza (5° Perc.)

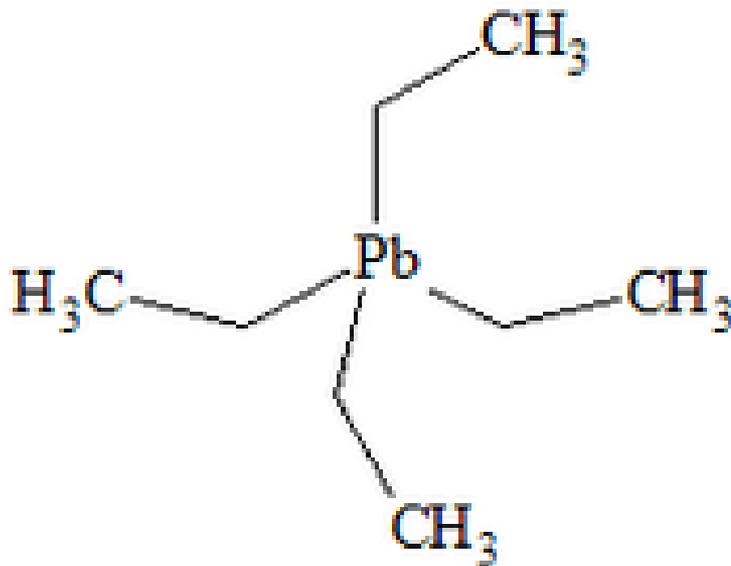


Il Pb tetraetile

L'uso di benzine contenenti piombo ha caratterizzato tutto il secolo scorso ed ha portato l'inquinamento da piombo a livelli senza precedenti nella storia. Nel 1924 tre compagnie statunitensi, la General Motors Corporation, la Du Pont Chemical e la Standard Oil fondarono una compagnia separata, la Ethyl Corporation, con il preciso scopo di produrre e vendere piombo tetraetile, un additivo che durante la combustione funziona da antidetonante.

In un motore a scoppio l'additivo antidetonante serve ad evitare che, se la pressione della camera di combustione è troppo elevata, la miscela si accenda spontaneamente prima che la candela scocchi la scintilla (battito in testa). Nel motore delle automobili si formano così ossidi di Pb solidi che tenderebbero ad incrostare le parti meccaniche. Per evitare questo inconveniente il piombo tetraetile è stato utilizzato in miscela con il bromuro di etile, con il quale forma composti volatili quali il bromuro di piombo e il cloruro di piombo che vengono emessi nell'ambiente attraverso il particolato emesso con i gas di scarico. Le particelle più grandi finiscono immediatamente sul terreno o nell'acqua superficiale inquinandola, mentre le particelle più piccole possono percorrere lunghe distanze rimanendo a lungo nell'atmosfera. Una parte di questo piombo ricadrà sotto forma di deposizioni umide e secche. Questo ciclo artificiale del piombo causato dalla produzione umana è quantitativamente molto più importante del ciclo naturale del piombo. Ciò ha reso l'inquinamento da piombo un problema mondiale.

Piombo tetraetile



Simboli di rischio chimico

Tossicità acuta

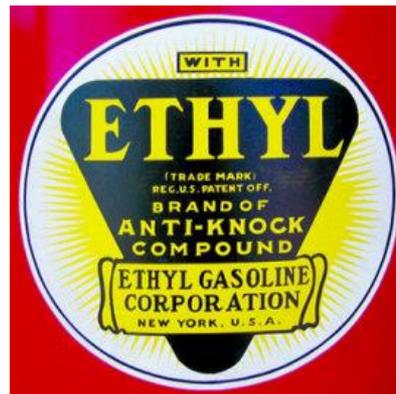


Tossico a lungo termine

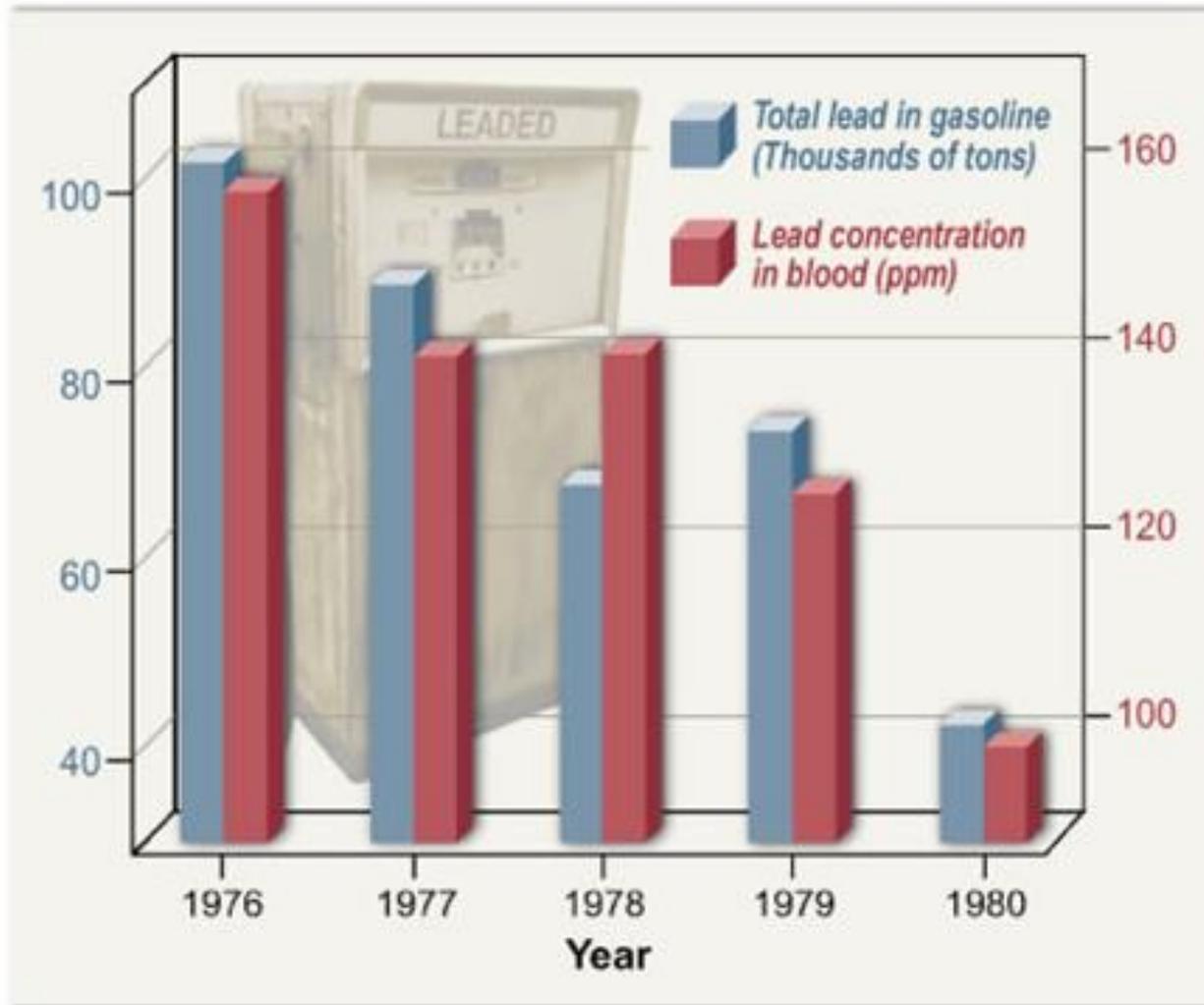
Pericoloso per l'ambiente

La Ethyl Corporation vide nel piombo tetraetile un ottimo prodotto industriale, perché il composto era suscettibile di brevetto, contrariamente all'etanolo. Fu così che la benzina addizionata con il piombo divenne lo standard mondiale per decenni. Fra il 1926 e il 1977 la produzione americana di piombo tetraetile passò da 1000 a 266.000 tonnellate annue, e la contaminazione globale crebbe di pari passo. In Giappone, fra il 1949 e il 1970, le emissioni atmosferiche di piombo sono aumentate di un migliaio di volte e attualmente nei paesi in via di sviluppo il piombo tetraetile è responsabile del 90% delle emissioni di piombo nell'aria.

L'eredità della Ethyl Corporation e delle altre compagnie produttrici di piombo ha letteralmente lasciato la sua impronta nel sangue umano: mediamente oggi abbiamo livelli plasmatici di piombo che superano di 500-1000 volte quelli dei nostri trisavoli preindustriali. Il piombo ormai si trova in tutte le creature viventi e in ogni nicchia ambientale



Blood Lead Measurements and Total Lead in Gasoline from National Health and Nutrition Examination Survey



Data from National Research Council. *Measuring Lead Exposure in Infants, Children, and Other Sensitive Populations*, Washington DC: National Academies Press, 1993.

Con la transizione verso la benzina verde, molti paesi hanno anche ottimizzato i trattamenti di incenerimento dei rifiuti e le tecnologie di depurazione delle acque, riducendo l'uso del piombo in vernici, batterie ecc. Dunque, tra gli anni '80 e '90 le emissioni globali sono scese di due terzi. Ma resta ancora da affrontare il problema degli enormi e diffusi quantitativi di piombo prodotti in passato. Ci sono otto ampie categorie di uso: batterie, additivi per la benzina (non più permessi nell'EU), prodotti estrusi, leghe, pigmenti e composti, guaine di cavi e munizioni.

[an error occurred while processing this directive]

ESTERI



Erano stati prodotti in Cina. Tra i giochi incriminati anche bambole Barbie e della serie Cars
E' la seconda decisione del genere in due settimane. L'azienda: "Nessun infortunio, solo prudenza"

Piombo nella vernice e magneti pericolosi La Mattel ritira 18 milioni di giocattoli

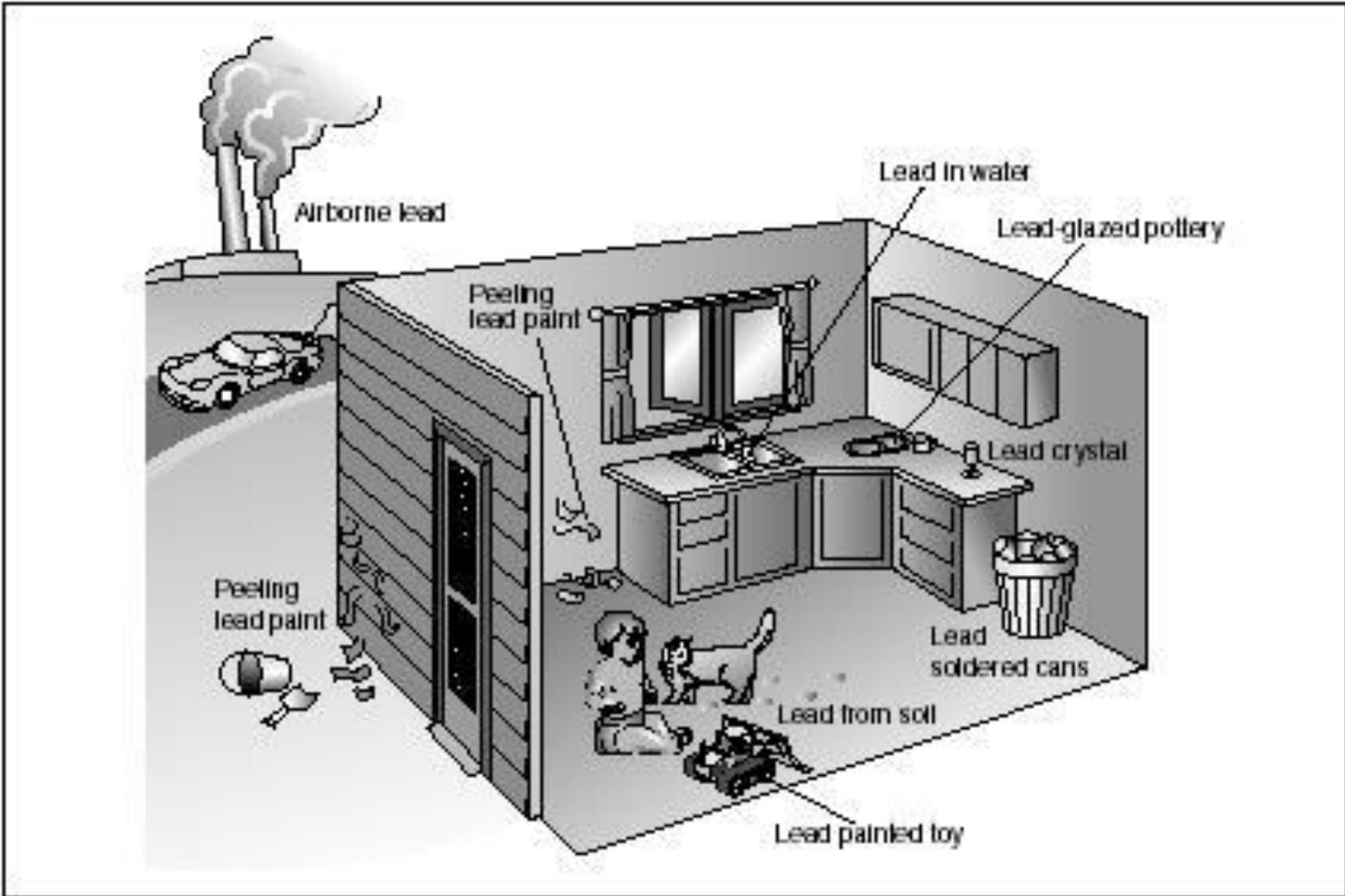
Ministero Sviluppo Economico: "Già avviati da alcuni giorni controlli su prodotti made in China della Mattel"



"Sarge", uno dei giocattoli ritirati

ROMA – La Mattel, il primo produttore mondiale di giocattoli, ha deciso di ritirare volontariamente dal mercato una seconda grande partita dei suoi giochi prodotti in Cina. A causare la decisione è stata la scoperta che nella fabbricazione erano stati utilizzati vernici contenenti alti livelli di piombo e piccoli magneti pericolosi se ingoiati. Tra gli oltre 18 milioni di pezzi ritirati, ci sono anche 436mila riproduzioni di un personaggio del cartone animato Cars e 683mila Barbie. L'azienda americana non ha escluso che altri giochi possano essere tolti dagli scaffali nei prossimi giorni. Mattel Italy ha attivato il numero verde 800 11 37 11, a cui i consumatori si possono rivolgere per avere informazioni sul ritiro

dei prodotti interessati.



Pb e alimenti

Table 3.4 Tolerable bulk deposition rates of lead (Pb) in order to meet the maximum tolerable concentration of lead in vegetables.

Vegetable crop	Tolerable deposition ($\mu\text{g Pb m}^{-2} \text{d}^{-1}$) for unwashed crops	Tolerable deposition ($\mu\text{g Pb m}^{-2} \text{d}^{-1}$) for washed crops
Spinach	130	485
Lettuce	140	670
Endive	105	280
Lamb's lettuce September	70	130
Lamb's lettuce October	40	75

Animal feed

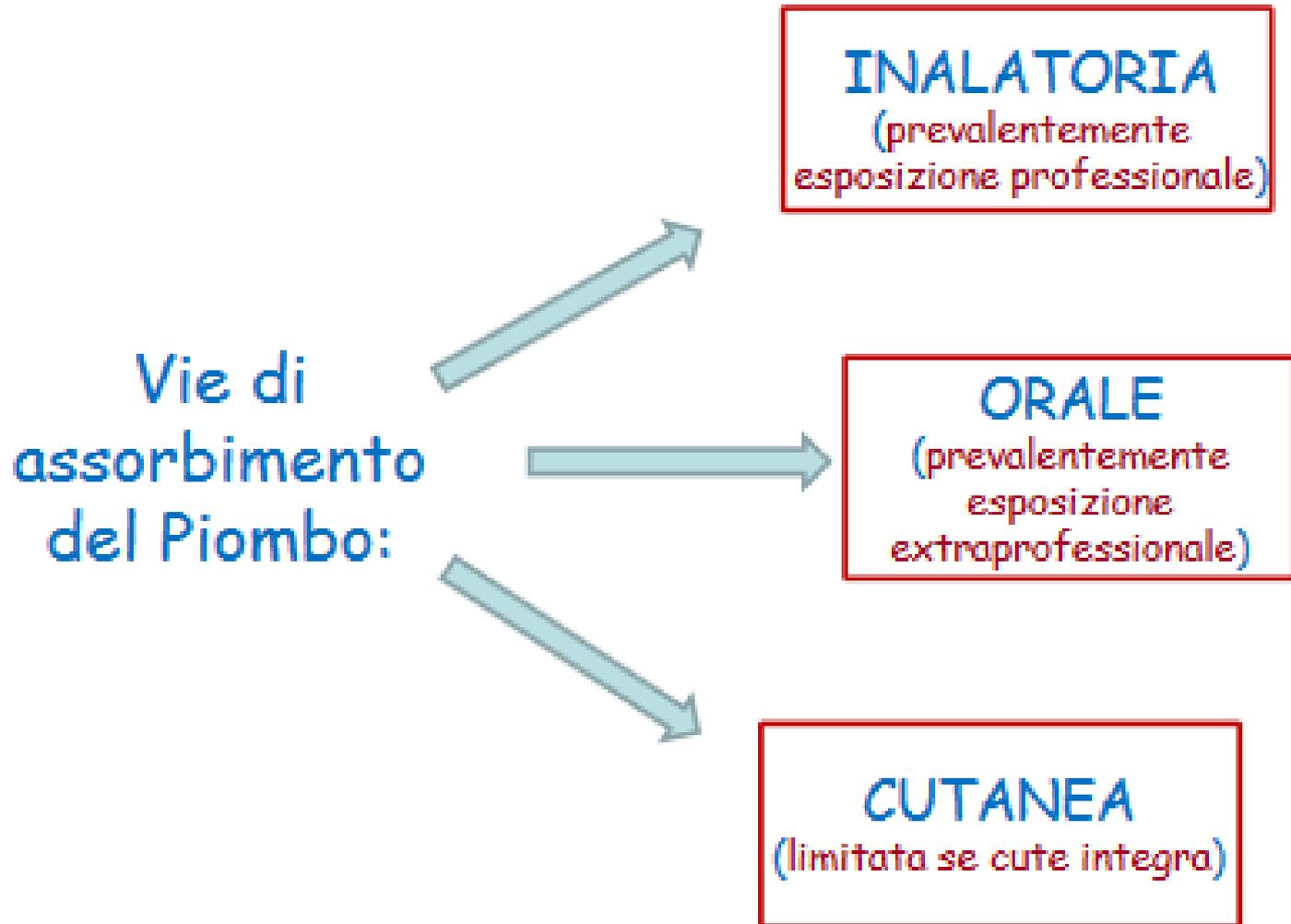
Lead in feed is important for animal health, as some species are rather sensitive to lead poisoning. As for cadmium the transfer to meat, fat and animal products such as milk and eggs is rather low. The maximum tolerable lead concentration in meat is 0.1 mg kg⁻¹ fresh weight. Higher concentrations can be found in offal and the maximum acceptable concentration is 0.5 mg kg⁻¹ fresh weight (EU, 2001). Green fodder is the most important source of lead in feed for cattle, sheep, and horses. Most of the European countries have their own legislation and the tolerable concentrations are rather high. A tolerable concentration of 40 µg g⁻¹ in green fodder at 12% moisture is rather common. This high level is taking into account the risk of contamination with soil as the (natural) lead concentrations are generally high in soils. Evidently, the corresponding tolerable atmospheric depositions are also rather high and the highest tolerable lead concentration is even ca. 4 kg Pb ha⁻¹ year⁻¹ (table 3.5). However, in reality a much lower level of atmospheric deposition can be tolerated, due to the inevitable contamination with soil during harvest or during grazing in bad weather conditions.

Table 3.5 Corresponding bulk deposition rates of lead (Pb) to clover and grass at different lead concentrations in green fodder. The soilborne part was estimated at $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ DM for clover and grass and was taken into account when calculating the tolerable deposition rate (Vandermeiren *et al.*, 1986; Buse *et al.*, 2003a).

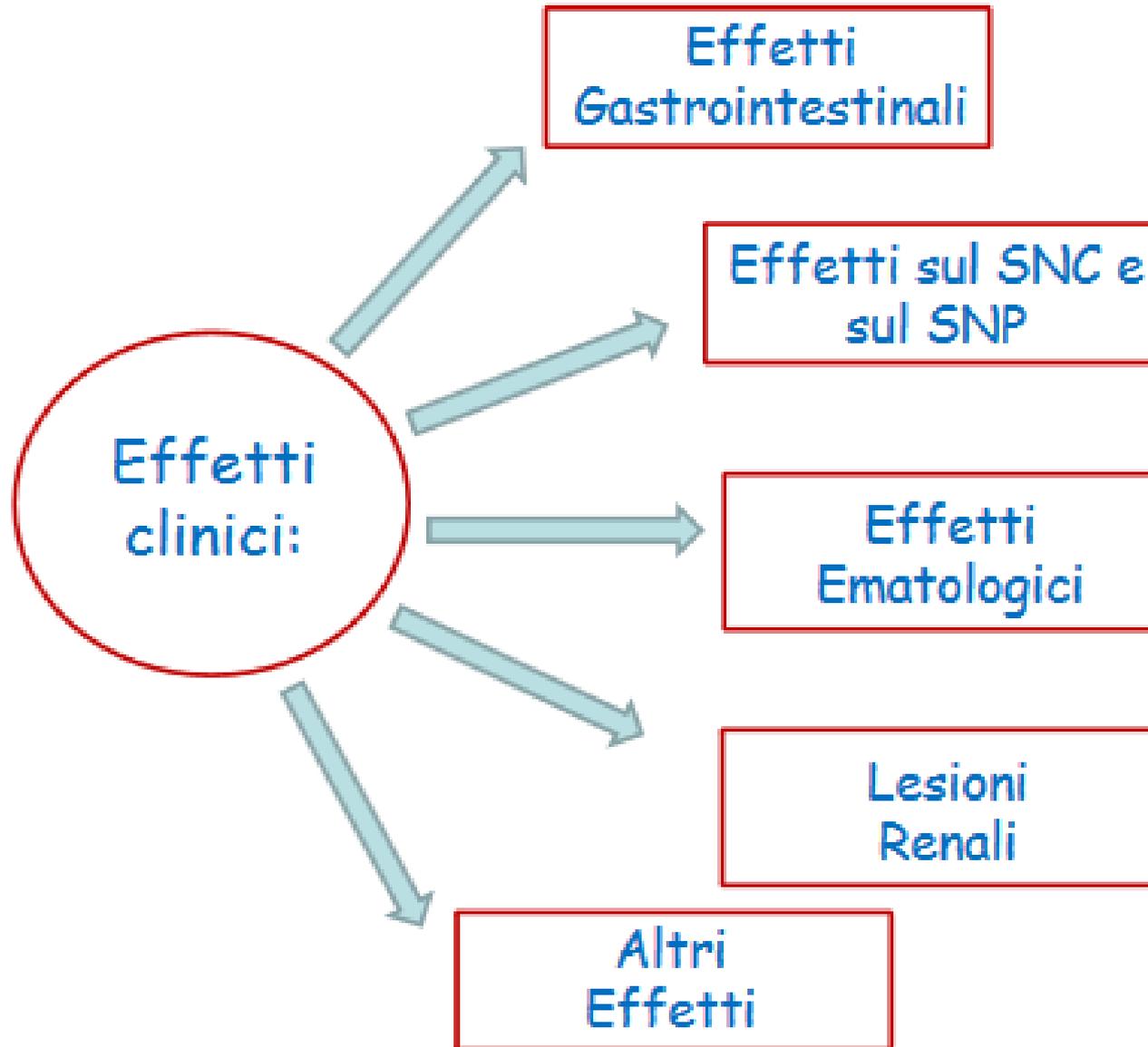
Maximum [Pb] in green fodder ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)	Maximum tolerable atmospheric deposition rate of Pb	
	For clover $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ($\text{g ha}^{-1}\text{y}^{-1}$)	For grass $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ($\text{g ha}^{-1}\text{y}^{-1}$)
11.4	170 (625)	180 (660)
22.7	540 (1859)	470 (1730)
45.5	1270 (4350)	1070 (3890)

Tossicità Pb

ASSORBIMENTO



EFFETTI CLINICI



ALTRI EFFETTI

Effetti endocrini e sulla riproduzione:

- Sono stati segnalati casi di ridotta fertilità, pur senza un'alterazione della produzione di ormoni, in particolare del testosterone.
- Riduzione della funzionalità tiroidea.
- Danni al feto poiché il piombo passa la barriera emato - placentare.

Effetti mutageni/cancerogeni:

- Il Pb aumenta le aberrazioni cromosomiche
- La IARC classifica il Pb nel gruppo 2B (sostanza probabilmente cancerogena per l'uomo)
- Alterazioni a carico dell'attività del citocromo P450
- Alterazioni a carico del metabolismo della Vitamina D e dei Lipidi.

CATEGORIE IARC

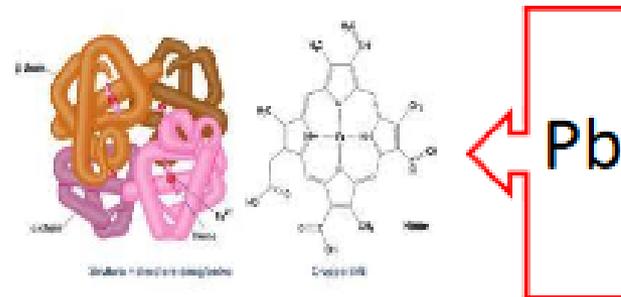
Categoria 1	cancerogena per l'uomo.
Categoria 2 A	cancerogena probabile per l'uomo.
Categoria 2 B	cancerogena possibile per l'uomo.
Categoria 3	classificazione impossibile riguardo all'azione cancerogena per l'uomo.
Categoria 4	probabilmente non cancerogena per l'uomo.

Scaricato da www.sunhope.it

DISTRIBUZIONE

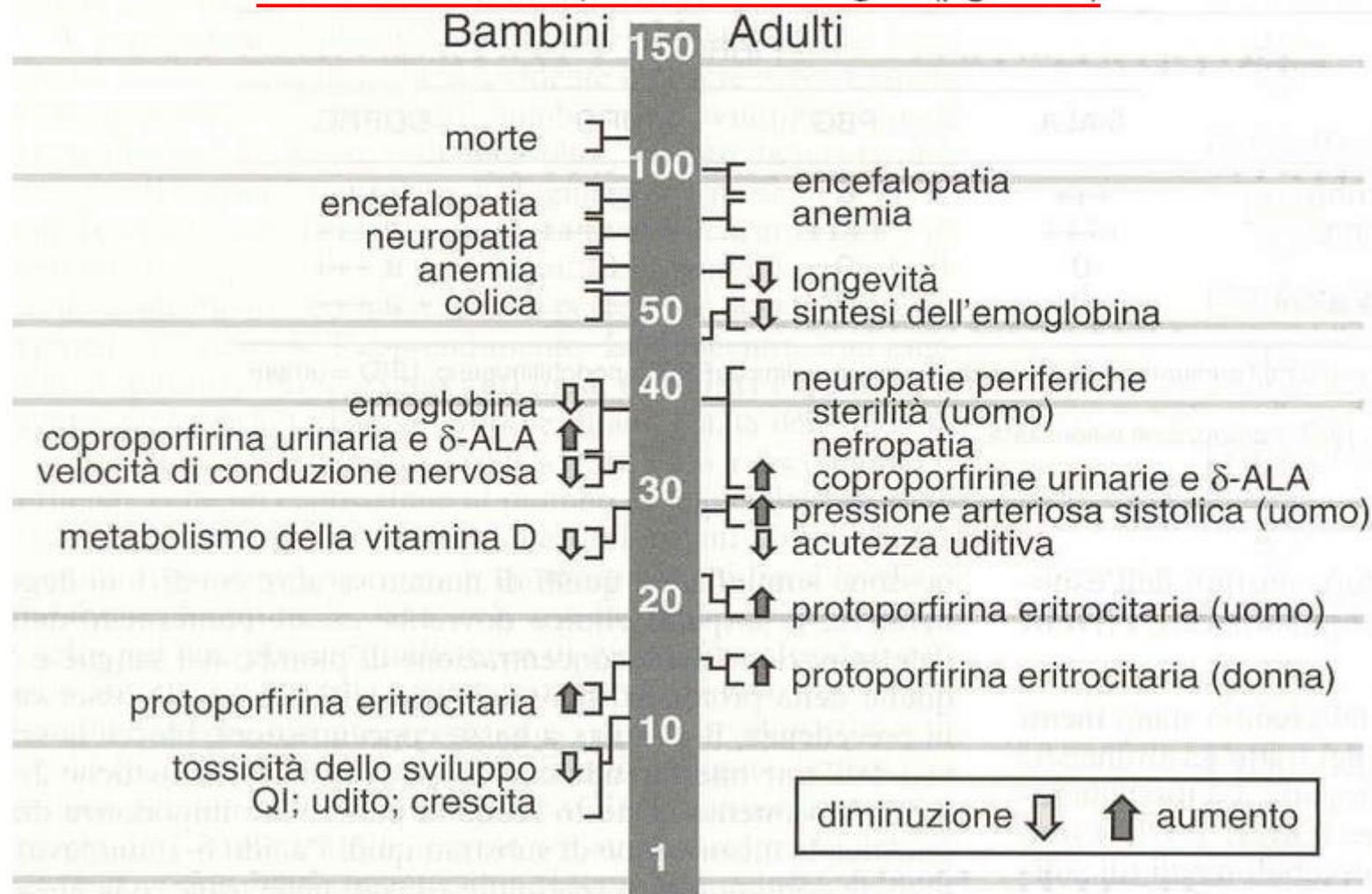
- circa il 99% legato agli eritrociti
- circa l'1-3% in forma libera (diffusibile).

- La forma libera si distribuisce subito nell'encefalo, nel fegato e nei reni (in quanto organi molto irrorati) ed in seguito nelle ossa e nei denti.
- Una volta assorbito, il Pb, si equilibra tra liquidi extra-cellulari e plasma. In parte si lega alle proteine (soprattutto l'albumina), in parte rimane diffusibile.
- In poco tempo viene trasferito ai globuli rossi ove si lega alla membrana o all'emoglobina.
- Piccole quantità di piombo passano nella saliva, nel latte e possono attraversare la placenta.



Scaricato da www.sunhope.it

Concentrazione di piombo nel sangue ($\mu\text{g Pb/dl}$)



Potete ottenere con una buona approssimazione la quantità del sangue presente nel vostro corpo, calcolando il 7,7% del vostro peso corporeo. Ad esempio un individuo che pesi 65 chili possiede circa 5 litri di sangue.

Mercurio

Caratteristiche

Il mercurio è un elemento chimico (Hg) - numero atomico 80 - relativamente abbondante in tutta la crosta terrestre e naturalmente presente in alcuni minerali, il più diffuso dei quali è il cinabro (HgS, di colore rosso).

Le particolari proprietà chimico fisiche del Mercurio (stato liquido a temperatura ambiente, elevata densità e tensione superficiale, conducibilità ed espansione uniforme al calore) rendono il mercurio utile in numerose lavorazioni industriali ed è insostituibile in diverse apparecchiature.

E' stabile a temperatura ordinaria e non reagisce con aria, ossigeno, anidride carbonica o biossido di azoto, mentre si combina con alogeni e viene attaccato da acido solforico concentrato a caldo, ma non dall'acido cloridrico. Inoltre il Mercurio reagisce violentemente con bromo, biossido di cloro ed ammoniaca.

Molti dei composti del mercurio sono stati usati nei secoli scorsi a scopo terapeutico e profilattico ma. Oggi sono molto meno diffusi, data la maggiore consapevolezza dei loro effetti tossici. Il cloruro mercurioso (noto anche come "calomelano") è stato usato tradizionalmente come diuretico, disinfettante locale e lassativo. Il cloruro mercurico (o "sublimato corrosivo") era usato anch'esso come disinfettante, nonché nel trattamento della sifilide, anche se presentava effetti collaterali tali da confondersi con i sintomi della malattia stessa. Disinfettanti locali per uso esterno a base di sali di mercurio (es. il "Mercurocromo") trovano ancora impiego in numerose nazioni, benché in altre siano stati messi al bando.

Secondo alcune stime circa **l'80% del mercurio immesso nell'ambiente deriva da fonti naturali** (erosione delle rocce da parte degli agenti atmosferici e dei fiumi, vaporizzazione dalla crosta terrestre), **il rimanente 20%**, di origine antropica, **deriva dalla combustione di petrolio e carbone e da perdite relative all'utilizzo del mercurio nell'industria delle vernici e della carta** (come antimuffa), nell'industria **della plastica** (catalizzatore nella sintesi di poliuretani e del cloruro di vinile), **negli impianti cloro-soda** (ove è utilizzato come catodo nell'elettrolisi del cloruro di sodio), **nella fabbricazione di dispositivi elettrici** (lampade a vapori di mercurio, batterie, interruttori a mercurio), nella fabbricazione di **termometri e barometri**.

Si possono considerare obsoleti gli impieghi del mercurio in agricoltura (antimuffa, antifungino) e nelle amalgame odontoiatriche oggetto di controversia per la loro tossicità sin dall'introduzione delle stesse e concausa della Sindrome Chimica Multipla.

Il rilascio globale di mercurio nell'atmosfera dovuto alle attività umane è di circa 2000-3000 tonnellate all'anno. Si calcola che il consumo mondiale annuo di mercurio, pari al 22%, sia per le apparecchiature elettriche ed elettroniche. Il mercurio è usato principalmente in termostati, sensori, *relais* e interruttori (ad esempio in circuiti stampati e apparecchiature di misura e nelle lampade a scarica). Il mercurio è anche usato in apparecchiature mediche, per la trasmissione dati, le telecomunicazioni e i telefoni mobili. Nell'UE, 300 tonnellate di mercurio sono usate nei sensori di posizione.

Secondo studi recenti, le emissioni dell'incenerimento dei rifiuti rappresentano 36 tonnellate all'anno di mercurio e 16 tonnellate all'anno di cadmio nella (Europa).à

Emissions of mercury to the air from both anthropogenic and natural sources are in inorganic forms that can be converted biologically to methylmercury in soil and water. Methylmercury bioaccumulates and enters the human body readily via the dietary route. Airborne concentrations of mercury in Europe, and also globally, are generally well below those known to cause adverse health effects from inhalation exposure. Concentrations of inorganic mercury species in surface water and groundwater are generally well below those known to cause adverse health effects from drinking water.

Methylmercury is a potent neurotoxic chemical. Unborn children (i.e. fetuses) are the most susceptible population group, the exposure being mainly from fish in the diet of the mother. Methylmercury is also excreted in mothers' milk. Human biomonitoring and diet-modelling data indicate that tolerable dietary intakes of methylmercury are exceeded among subpopulations that consume large amounts of fish, e.g. in Scandinavia, North America and France. For several species of (mainly large predatory) freshwater and marine fish and mammals, a mercury level of 0.5 mg/kg, the value used as a guideline in many countries, is often exceeded.

Historical data, e.g. from lake sediments in Scandinavia, show a two- to five-fold increase in mercury concentrations with respect to the pre-industrial era, reflecting anthropogenic emissions and long-range transport. Methylmercury in freshwater fish originates from inorganic mercury in the soil and direct atmospheric deposition. Anthropogenic emissions of mercury in Europe decreased by approximately 50% after 1990, and a similar decrease is predicted by modelling and limited monitoring data on the deposition of mercury in the region. However, a concomitant decrease in the concentration of methylmercury in freshwater fish has not been observed.

Little information is available on the provenance of methylmercury in marine fish and on the contribution of long-range transport to the process. Evidence exists showing increasing levels of mercury in marine fish and mammals in the Arctic, indicating the impact of long-range transport. In general, fish consumption has important beneficial effects on health. However, in some populations consuming large amounts of fish, or consuming contaminated fish, the intake of methylmercury may reach hazardous levels. Thus, reducing the concentrations in fish should be given a high priority. Reducing emissions to the atmosphere and long-range transport of pollution represents a means of achieving this aim.

Il metilmercurio ambientale proviene in gran parte, anche se non esclusivamente, dalla metilazione di mercurio inorganico. Il mercurio inorganico sversato nell'acqua si trasforma in mercurio metilato, **sua forma solubile**, nei sedimenti del fondo. I composti di metilmercurio sono liposolubili e **si accumulano quindi facilmente negli organismi viventi e si concentrano lungo la catena alimentare.**

La popolazione generale è esposta, infatti, al metilmercurio principalmente attraverso l'alimentazione e, segnatamente, **i pesci ed i prodotti ittici sono la fonte dominante di metilmercurio nell'alimentazione.**

Il tenore di mercurio metilato nei pesci varia con la posizione delle specie nella catena alimentare e la contaminazione da mercurio dell'habitat di ciascun pesce.

L'aria, oltre all'acqua e all'ingestione, in funzione del livello di contaminazione, può contribuire all'assorbimento giornaliero di mercurio totale.

Il livello della concentrazione di mercurio nelle acque potabili è compreso tra 50 e 500 ng/l (nanogrammi/litro), negli alimenti non ittici la concentrazione del mercurio è normalmente inferiore a 20 mg/kg (microgrammi/chilo), mentre il pesce rimane sicuramente la fonte più importante di introduzione del mercurio nell'organismo umano.

La concentrazione del mercurio **nel pesce di mare può raggiungere i 5 mg/kg, con una media di 0.2-0.5mg/kg.** Si è visto che **in aree contaminate il pesce può accumulare fino a 40mg/kg di mercurio di cui fino all'80% nella forma di metilmercurio (CH₃)₂Hg, che rappresenta uno dei composti più tossici.**

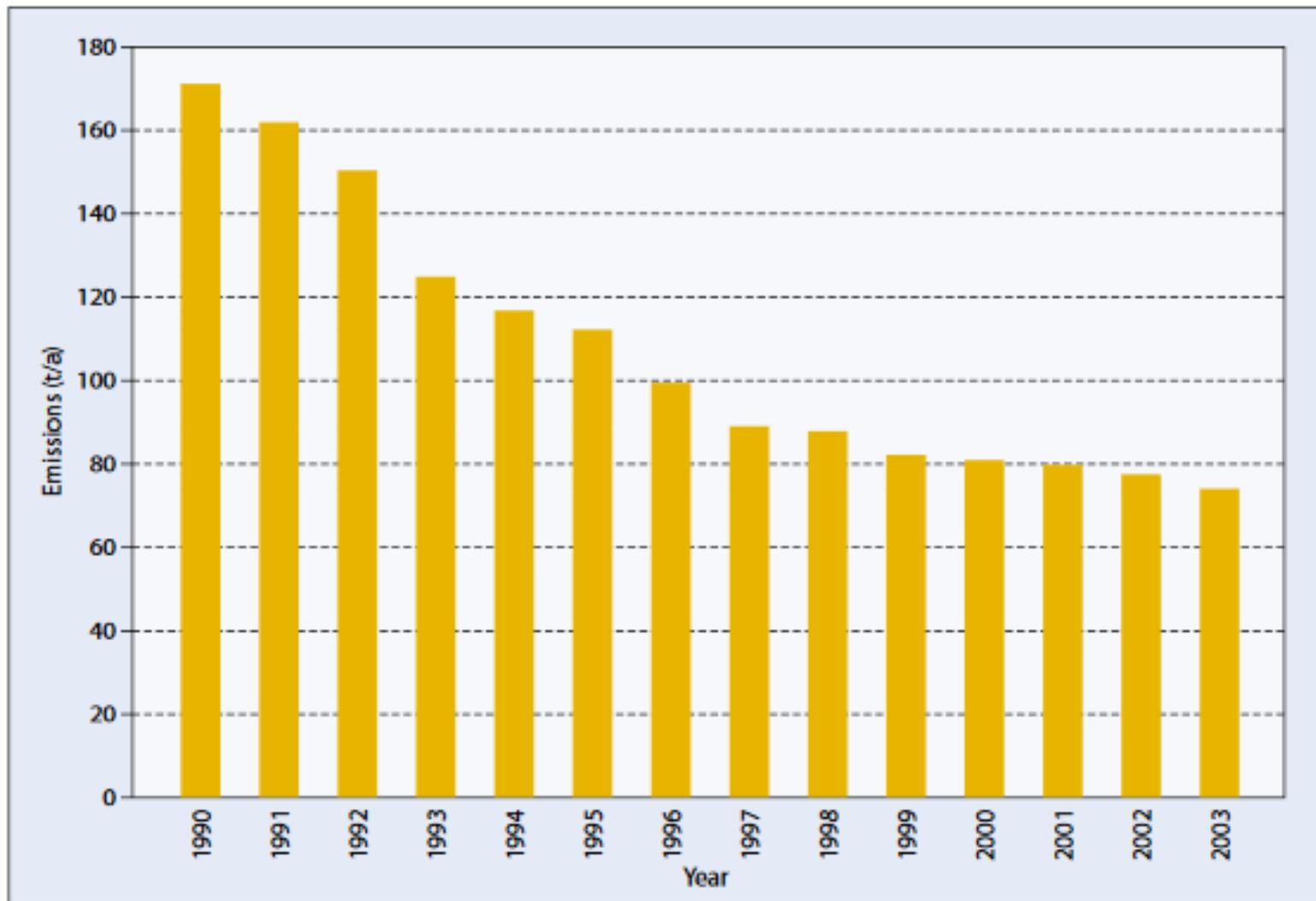
Tracce di mercurio sono state trovate nei fondali adiacenti ai grossi impianti petrolchimici. La contaminazione è dovuta alle acque di scarico derivanti dalle vecchie celle a mercurio del processo cloro-soda.

Il mercurio presente nell'acqua viene ingerito dal plancton e risale via via la catena alimentare diventando sempre più concentrato. I **pesci** che sono al vertice della piramide alimentare arrivano ad avere una concentrazione da 3000 a 27000 volte maggiore di quella dell'acqua nella quale vivono. Il mercurio che ingeriamo proviene in massima parte dal pesce, soprattutto dai predatori di grossa taglia come il tonno, il pesce spada, il palombo, l'anguilla, il luccio, ecc. Solitamente i **pesci più contaminati contengono una quantità di mercurio pari a 0.1-0.3 ppm (parti per milione)**, ma quelli che vivono in acque molto contaminate (per esempio quelle del Reno in Germania) possono arrivare a 2 ppm.

Nell'uomo avviene un'ulteriore concentrazione e quando il mercurio nel cervello supera certi valori, sopraggiungono i problemi neurologici a causa del **fenomeno del bioaccumulo**.

Gli animali **che si cibano in ambienti acquatici** sono particolarmente a rischio di avvelenamento da mercurio. Gli animali **che si cibano in ambienti acquatici** possono essere esposti in modo particolare all'avvelenamento da mercurio a causa della capacità del mercurio di accumularsi negli organismi attraverso la catena alimentare. Questo rischio è particolarmente elevato per gli **uccelli**. L'avvelenamento da mercurio è considerato il motivo per cui diverse specie di uccelli erano prossime all'estinzione. Gli uccelli **che si cibano in ambienti acquatici** saranno probabilmente esposti a carichi critici di mercurio.

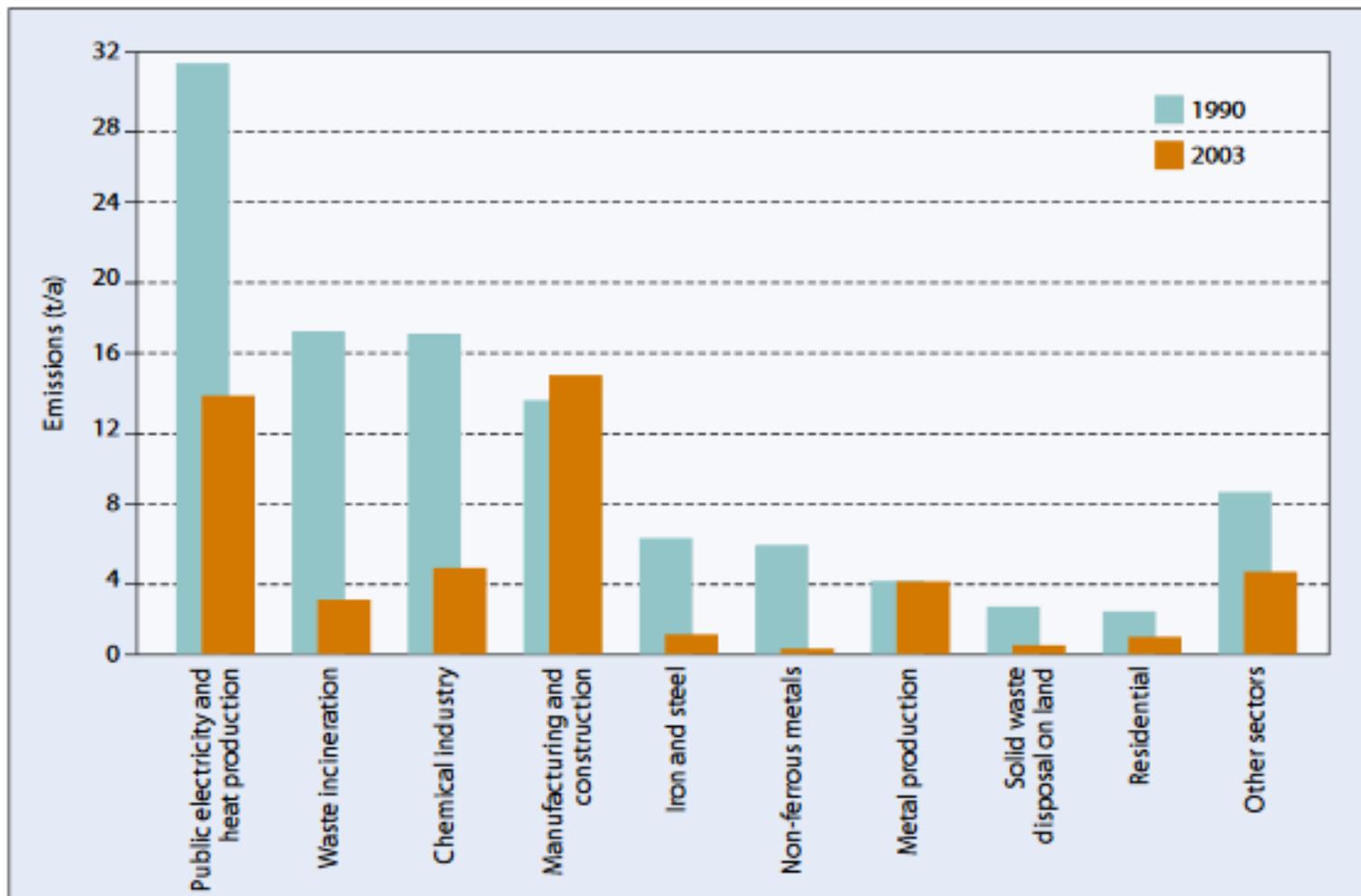
Fig. 4.1. Reported emissions of mercury in the EMEP region (24 countries).



Source: UNECE (2006a).

http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0007/78649/E91044.pdf

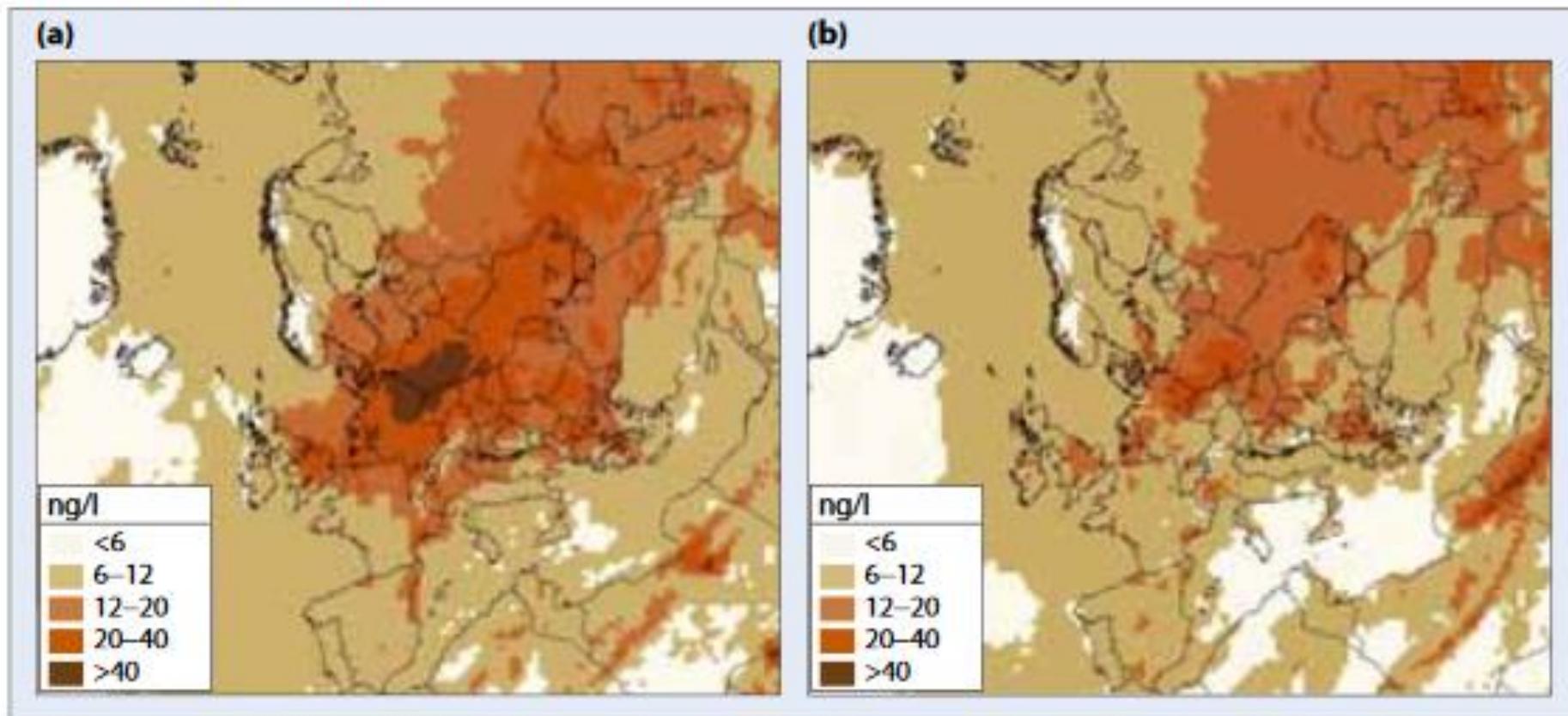
Fig. 4.3. Anthropogenic sources of mercury emission In 1990 and 2003 (for eight countries).



Source: Vestreng et al. (2005).

Atmospheric mercury is characterized by the variety of its chemical and physical forms. The most abundant mercury species is elemental mercury (Hg^0). It exists in the gaseous phase, and its contribution to the total atmospheric mercury burden is more than 90%. Gaseous inorganic mercury (or so-called reactive gaseous mercury (RGM)) exists in the atmosphere in much smaller amounts. Measurements show that the concentrations of RGM constitute about 1-5% of total mercury concentrations. Nevertheless, the RGM contribution to atmospheric deposition is considerable, especially in the vicinity of emission sources. It is believed that RGM is present in the form of mercuric chloride (HgCl_2) and mercuric hydroxide ($\text{Hg}(\text{OH})_2$). However, the composition of gaseous inorganic mercury compounds has not been adequately investigated. The speciation of mercury bound to particles is not known, but it is most likely that divalent mercury compounds are present on the particle surface or integrated into the particle. The fraction of particle-bound mercury in background atmosphere ranges from less than 1% to 6% but its contribution to deposition from the atmosphere is significant. It is worth noting that the contribution of RGM and aerosol mercury (in comparison with gaseous elemental mercury) to total atmospheric mercury can vary greatly at both regional and local level. Elemental mercury is characterized by a long atmospheric lifetime and so it can be transported globally.

Fig. 4.6. Modelled concentrations of mercury in precipitation over the EMEP region in 1990 (a) and 2003 (b).



Source: UNECE (2006b).

Only about one third of the mercury deposition in Europe originates from European emissions, whereas the remaining two thirds is transported from outside. The map of the depositions of mercury from European sources shows that the depositions within the EMEP region vary from 5 g/km²/a to 35 g/km²/a. However, even in remote regions such as North America or the Russian Arctic, depositions can range from 1.2 g/km²/a to 5 g/km²/a.

Fig. 4.10. Annual deposition field of mercury from European anthropogenic sources. The red rectangle indicates the EMEP domain.

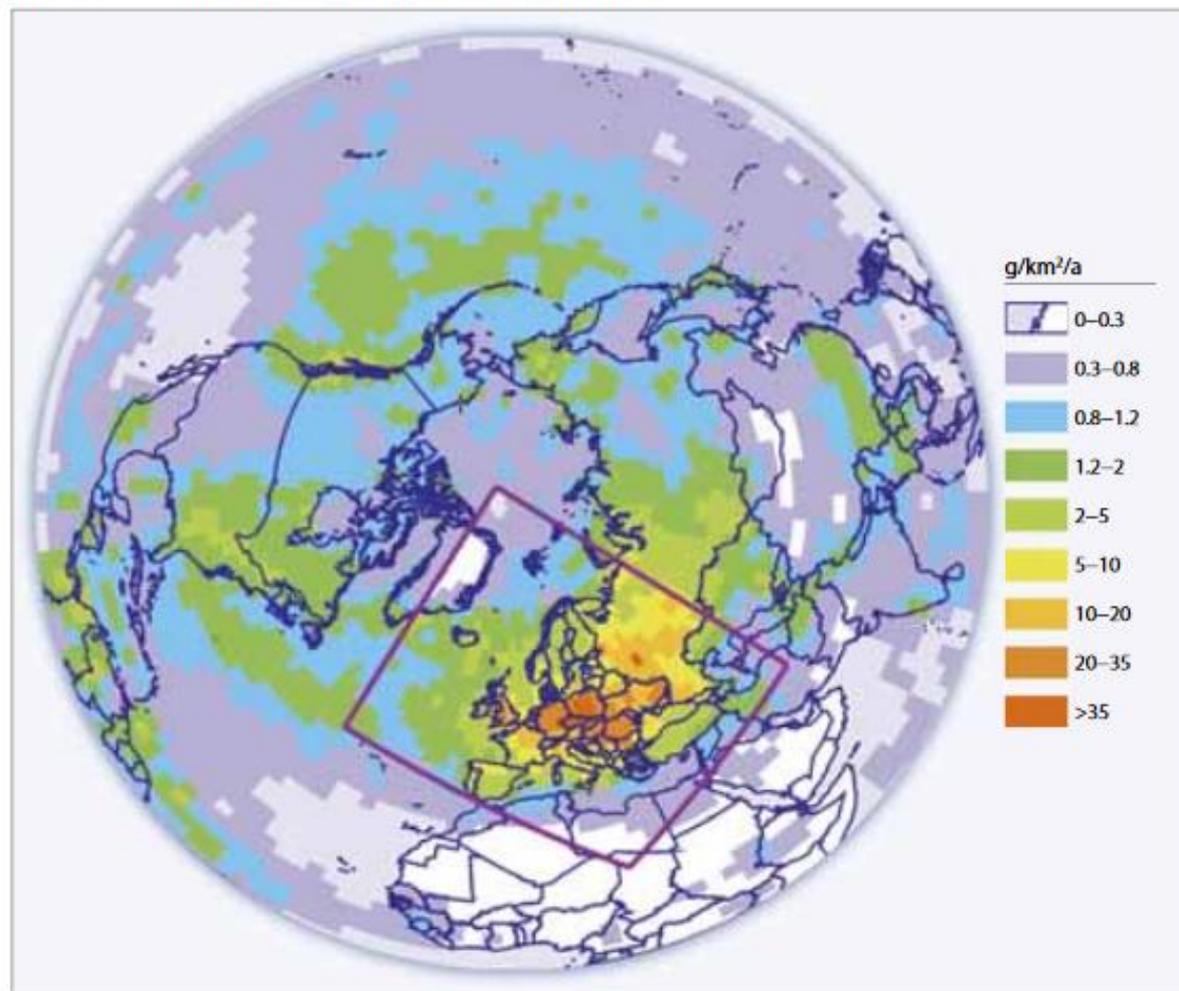
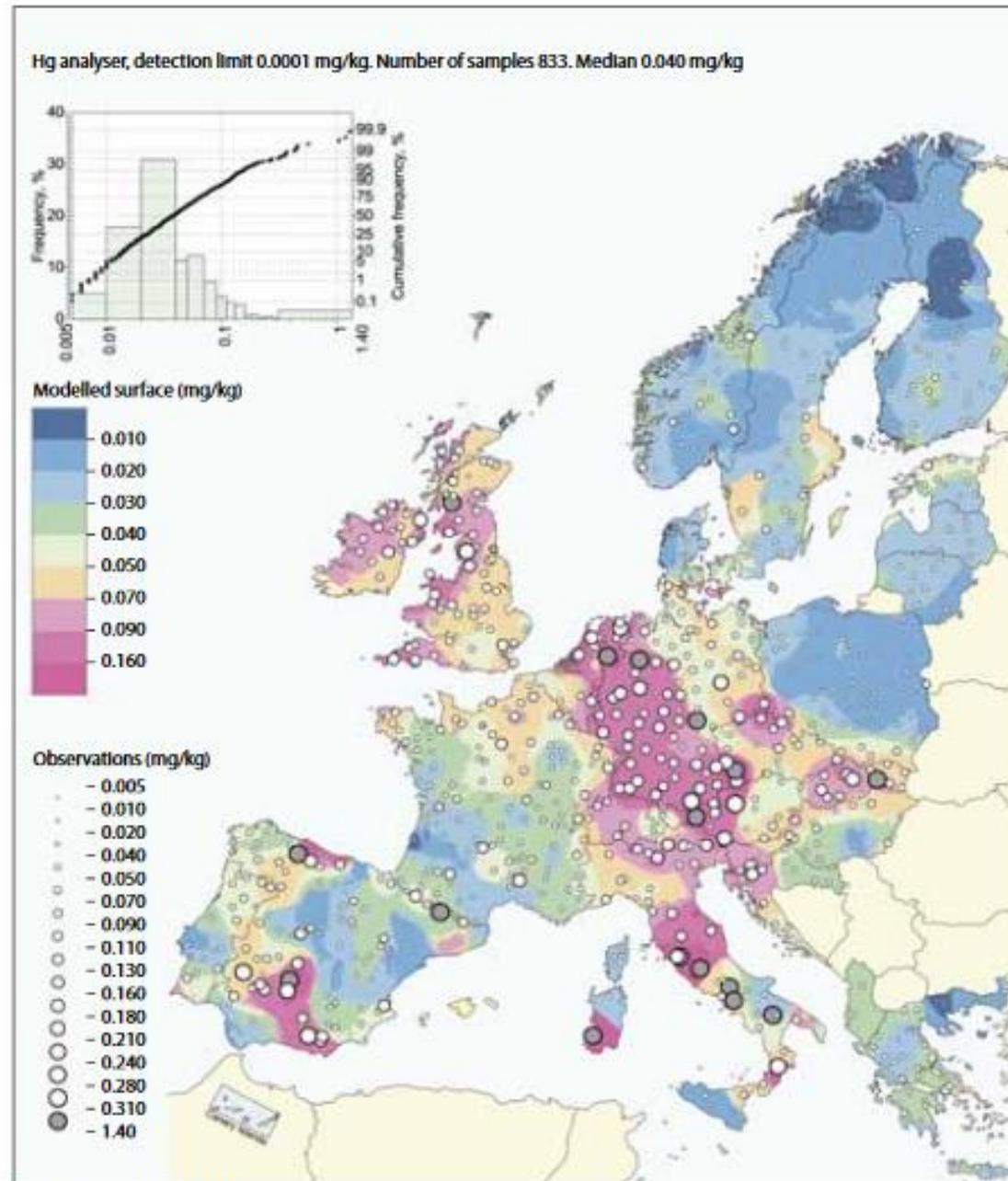


Fig. 4.15. Concentrations of mercury in topsoil; observations from field measurements and modelling.



Source: Salminen et al. (2005).

La classificazione del mercurio e dei suoi composti è la seguente ai sensi della **direttiva 67/548/CEE** del Consiglio sulla classificazione e l'etichettatura delle sostanze pericolose:

- ✦ **R23/24/25**: Tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione
- ✦ **R33**: Pericolo di effetti cumulativi I mercurio alchili e i composti inorganici del mercurio sono classificati come:
- ✦ **R26/27/28**: Altamente tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione

L'OMS ha stabilito una dose ("Provisional tolerable weekly intake"-PTWI) **a 5g/kg peso corporeo per il mercurio dove non più di 3,3g possono essere mercurio metilato.**

La Danish National Food Agency ha stimato l'assorbimento di mercurio attraverso gli alimenti a circa 55g/settimana (circa 0.8g/kg peso corporeo) per il danese medio che non sarebbero quindi a rischio. Il margine di sicurezza non è però sufficiente per le donne incinte.

NORMATIVA NAZIONALE

- A partire dal 3 aprile 2009 **i termometri a mercurio, a causa della loro tossicità, sono stati banditi dal mercato italiano**, secondo quanto previsto da una direttiva dell'Unione Europea, applicata con l'entrata in vigore del **D.M. 30 luglio 2008.**

- LEGGE 30 aprile 1962 , n. 283

Modifica degli articoli 242, 243, 247, 250 e 262 del testo unico delle leggi sanitarie, approvato con regio decreto 27 luglio 1934, n.1265: Disciplina igienica della produzione e della vendita delle sostanze alimentari e delle bevande.

- DECRETO 27 febbraio 2008 del Ministero della Salute

Attribuzione agli Istituti Zooprofilattici sperimentali di compiti di controllo ufficiale in materia di analisi chimiche, microbiologiche e radioattive su alimenti di origine vegetale non trasformati. (G.U. Serie Generale n. 197 del 23 agosto 2008)

Il problema del mercurio come inquinante fu individuato, per la prima volta, in Giappone, nella Baia di Minamata, città della Prefettura di Kumamoto in Giappone nel 1956 e da cui prese il nome la malattia di Minamata causata dal rilascio di metilmercurio nelle acque reflue dell'industria chimica Chisso Corporation, che perdurò dal 1932 al 1968.

Questo composto chimico altamente tossico si accumulò nei molluschi, nei crostacei e nei pesci della baia di Minamata e del mare di Shiranui, entrando nella catena alimentare e causando così l'avvelenamento degli abitanti del luogo dovuto all'ingestione prolungata nel tempo di pesce contaminato da mercurio. Mentre i decessi (inclusi quelli di cani, gatti e maiali) continuarono per più di 30 anni, il governo e l'industria chimica fecero ben poco per prevenire il disastro ambientale .

Al marzo 2001 circa 2.265 vittime sono state ufficialmente riconosciute (1.784 delle quali sono morte), e più di 10.000 hanno ricevuto risarcimenti dalla Chisso. Le cause e le richieste di risarcimento continuano tutt'ora.

Nel 1965, un secondo disastro ambientale nella Prefettura di Niigata provocò un riemergere della malattia (alla quale venne dato il nome di malattia di Niigata Minamata. Entrambi i casi sono considerati fra i maggiori disastri da inquinamento in Giappone.

Fenomeni simili sono avvenuti anche in altre parti del mondo. In particolare, la malattia di Minamata, a volte chiamata sindrome di Minamata o malattia di Chisso-Minamata, è una sindrome neurologica causata da intossicazione acuta da mercurio. I sintomi includono atassia, parestesie alle mani e ai piedi, generale debolezza dei muscoli, indebolimento del campo visivo, danni all'udito e difficoltà nell'articolare le parole. In casi estremi porta a disordine mentale, paralisi, coma e morte nel giro di alcune settimane dai primi sintomi.

Biological and chemical transformations of mercury in the soil

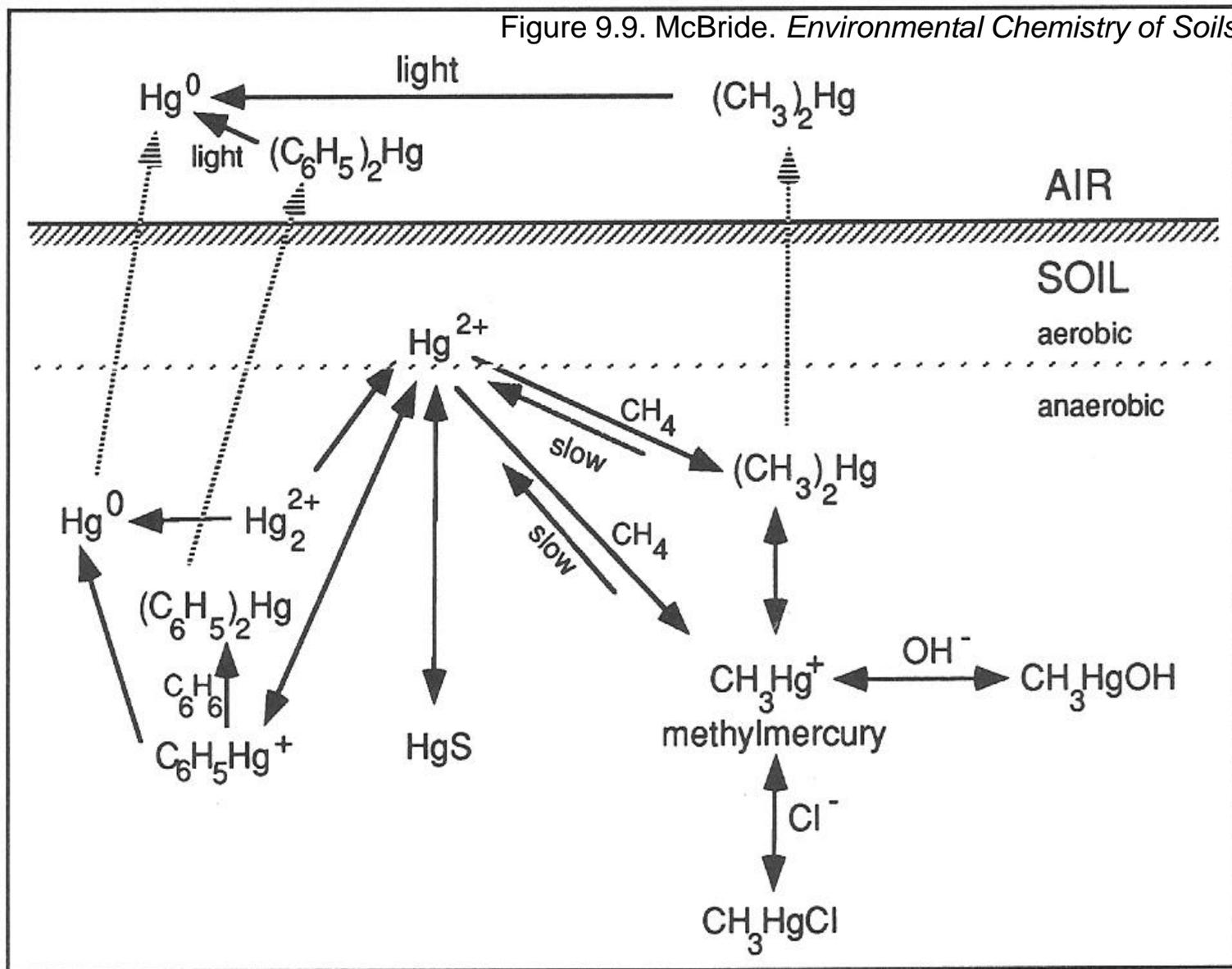
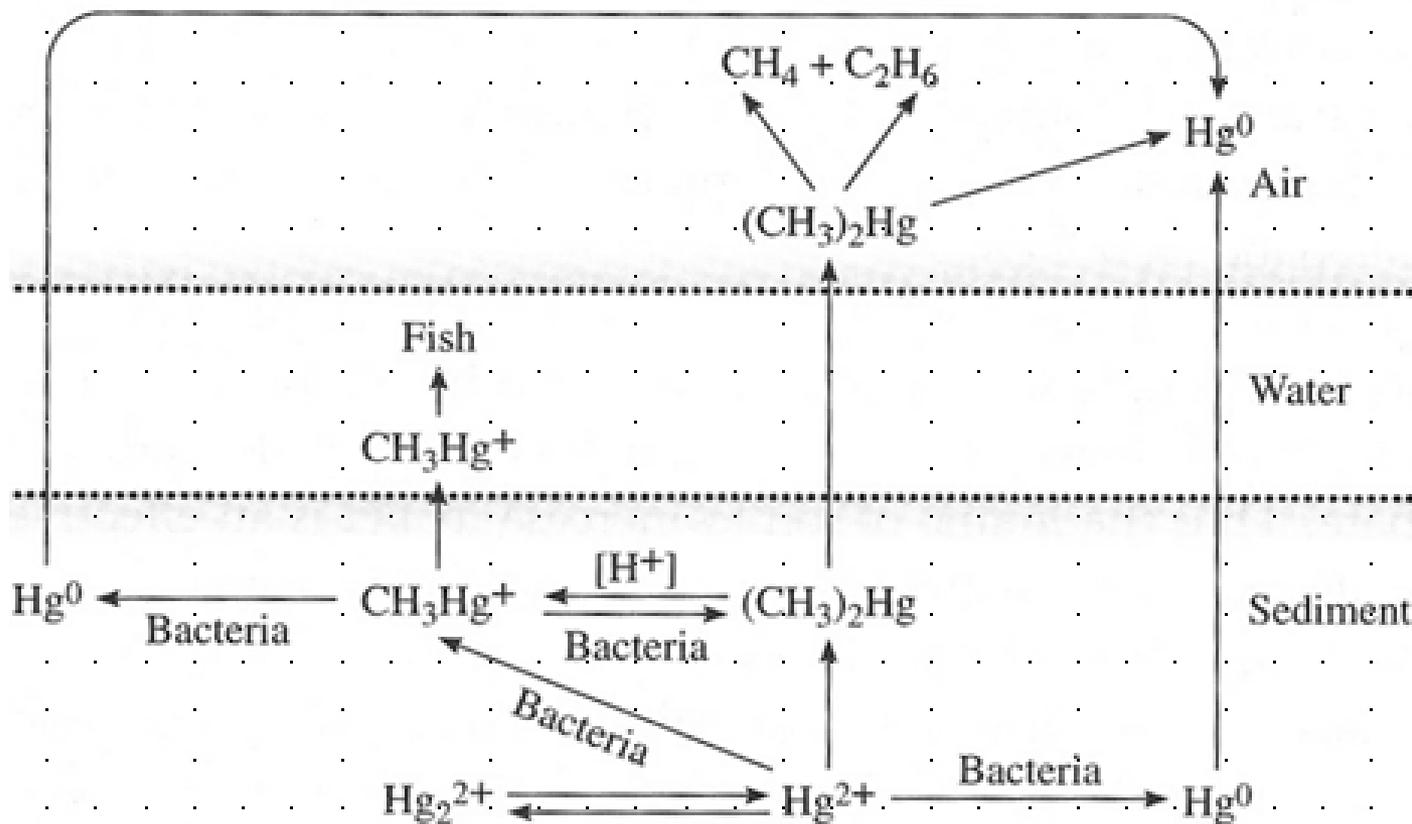


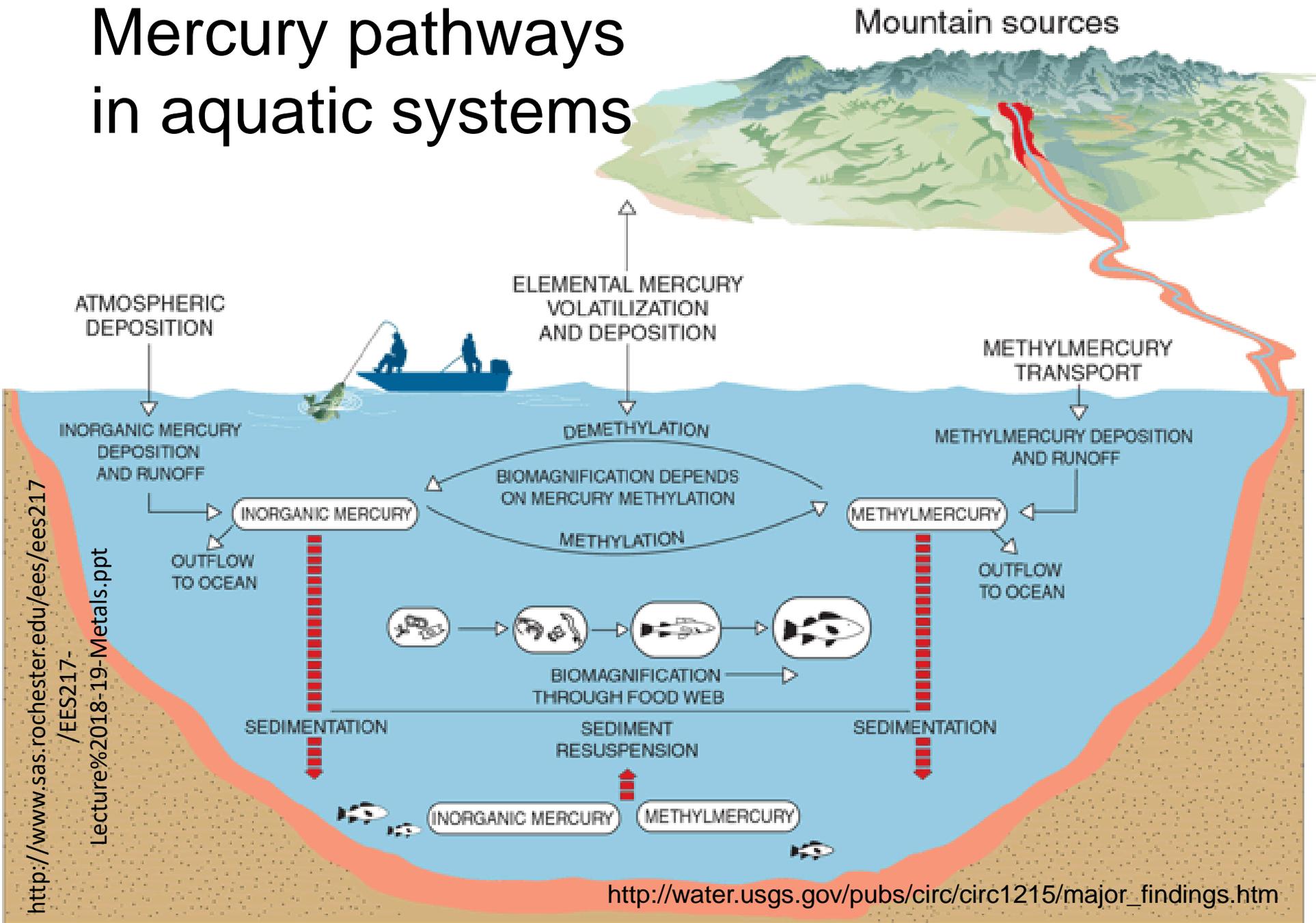
Figure 9.9. Biological and chemical transformations of mercury in the soil. Broken arrows denote the loss of volatile forms of Hg to the atmosphere or the air-filled pores of the soil. (Modified from B. E. Davies. 1980. Trace element pollution. In B. E. Davies (ed.), *Applied Soil Trace Elements*. New York: Wiley.)



The biogeochemical cycle of bacterial methylation and demethylation of mercury in sediments

•Figure 9-8, Baird, *Environmental Chemistry*, 1995

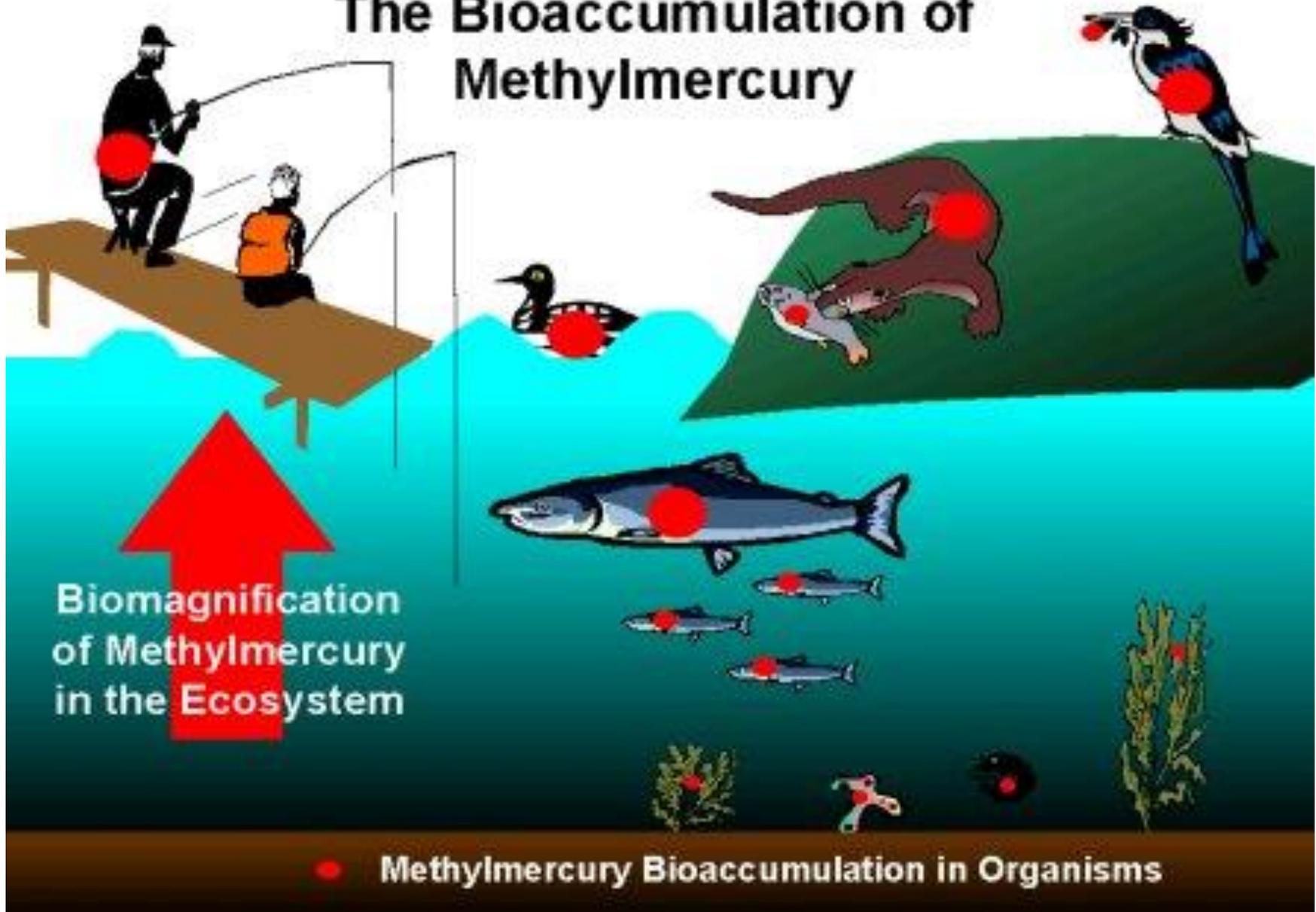
Mercury pathways in aquatic systems



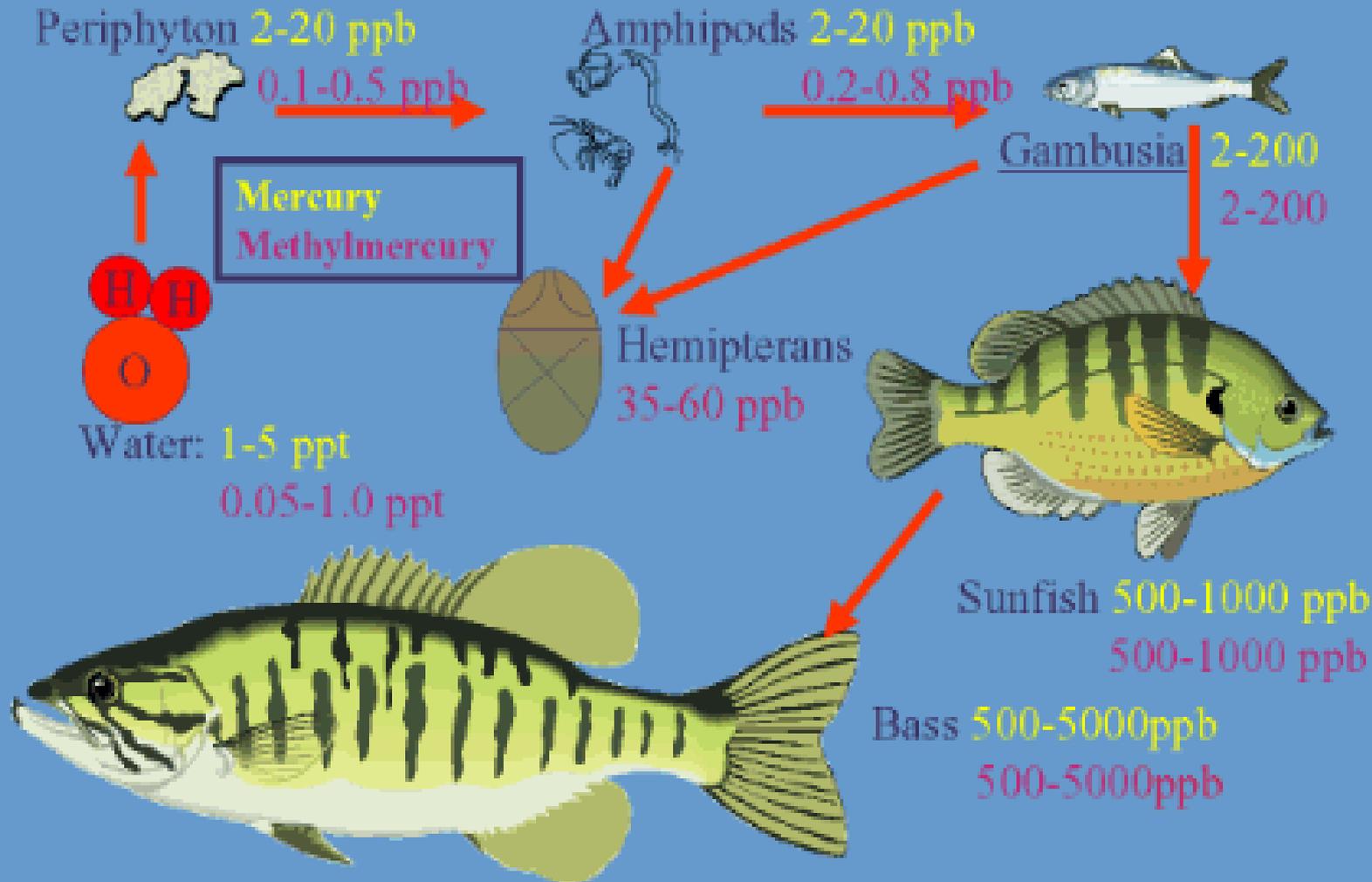
<http://www.sas.rochester.edu/ees/ees217/EES217-Lecture%2018-19-Metals.ppt>

http://water.usgs.gov/pubs/circ/circ1215/major_findings.htm

The Bioaccumulation of Methylmercury



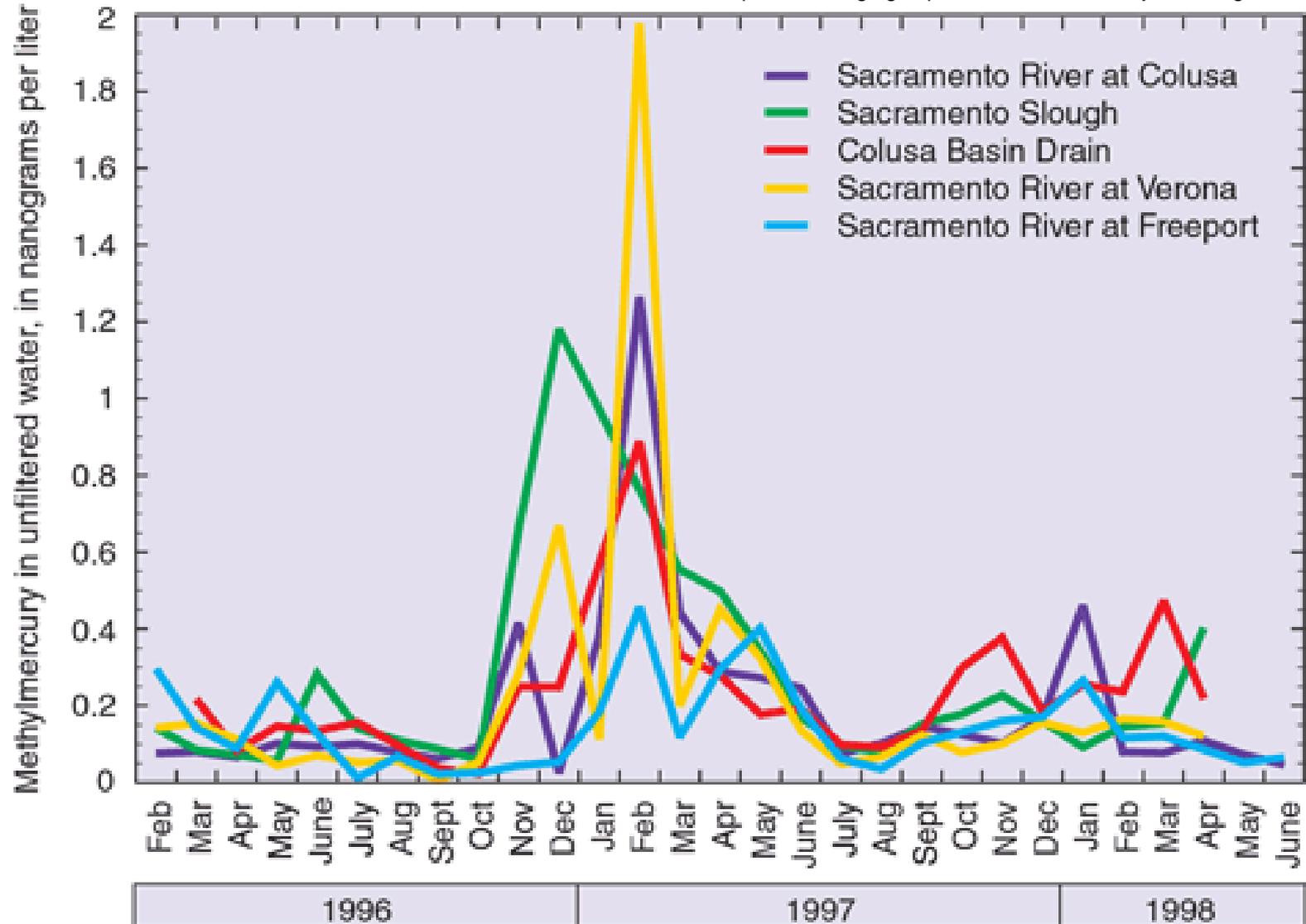
Mercury Biomagnification in the Foodweb



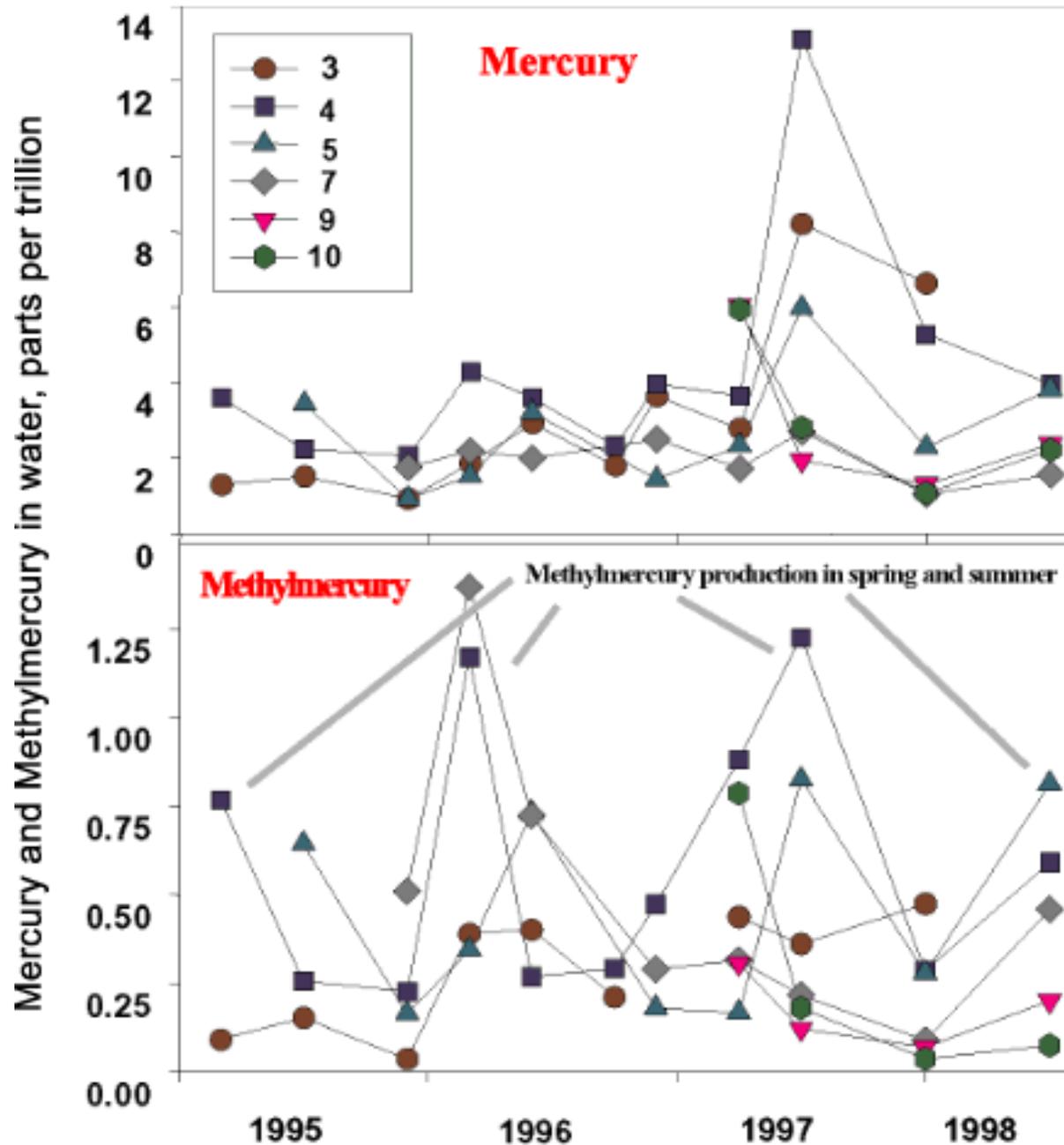
Cleckner et al 1998 Biogeochemistry 347-361

Seasonal changes of methylmercury concentrations. The highest concentrations were measured during high streamflow and following rainfall.

http://water.usgs.gov/pubs/circ/circ1215/major_findings.htm



Mercury and Methylmercury in Water



Mercury and Methylmercury in the South Florida Everglades

← Mercury and Methylmercury in Water

Water, a more rapidly changing sample media, shows distinct variations in time.

IL MERCURIO NELLE ACQUE MARINO-COSTIERE E DI TRANSIZIONE

Nonostante la contaminazione da mercurio nei sedimenti, le acque non presentano superamenti degli standard ambientali. In assenza di rischio sanitario e nell'impossibilità di bonificare, è opportuno porre attenzione al consumo di prodotti ittici da parte delle gestanti e dei bambini.

La presenza del mercurio nel bacino Nord Adriatico

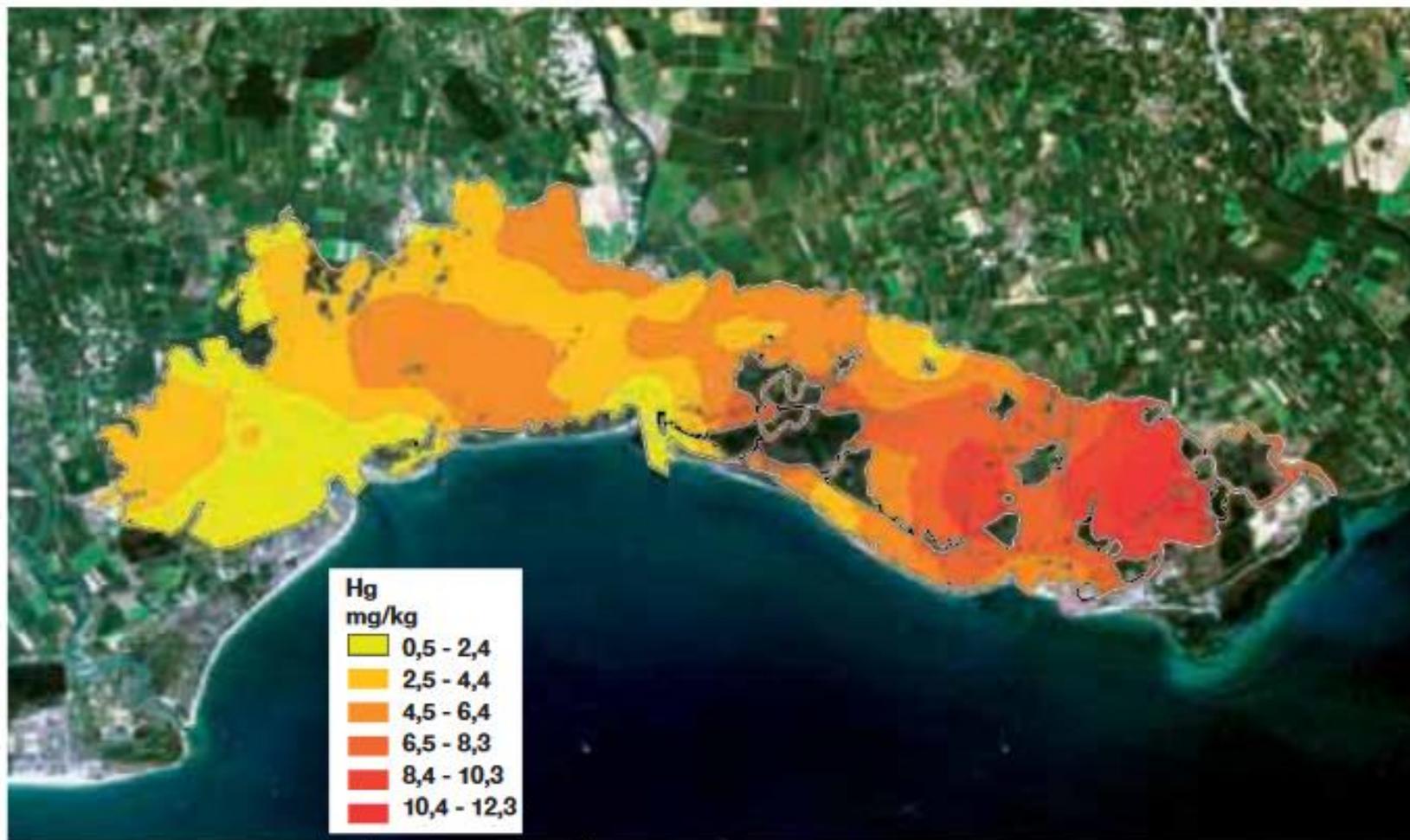
Il bacino del Nord Adriatico è caratterizzato da una diffusa contaminazione da mercurio nel golfo di Trieste e nell'adiacente sistema lagunare di Marano e Grado. Valori pari a 25-30 mg/kg (fino a 200 volte superiori al valore di fondo naturale) sono stati evidenziati già dagli anni Settanta (Kosta, Ravnik, Byrne *et al.*, 1978; Bussani, Princi, 1979) con decrementi esponenziali dalla foce del fiume Isonzo verso il mare aperto. Covelli, Faganeli, Horvat *et al.* (2001) stimano che la contaminazione da mercurio nel sedimento interessi uno spessore di circa 90 cm, e dall'analisi dei tassi di accumulo evidenziano che il picco massimo dell'apporto risale probabilmente al periodo pre-bellico (1913-1914). Negli ultimi anni gli studi condotti nel golfo di Trieste sono mirati alla comprensione dei cicli biogeochimici del metallo, al suo comportamento nel particolato in sospensione e nella colonna d'acqua (Horvat, Covelli, Faganeli *et al.*, 1999; Faganeli, Horvat, Covelli *et al.*, 2003), alla sua speciazione (Biester, Gosar, Covelli, 2000) e rimobilizzazione all'interfaccia acqua-sedimento (Covelli, Horvat, Faganeli *et al.*, 1999).

Nell'ecosistema lagunare la contaminazione è caratterizzata da un gradiente positivo Ovest-Est (0,61 mg/kg della zona Tagliamento, 14,01 mg/kg corrispondenti all'area lagunare di Grado), con le aree più contaminate in prossimità dell'Isola di Barbana e nell'Isola di Lovo (Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, 1991; fig. 1). Tale distribuzione riflette l'influenza degli apporti isontini. Tuttavia a livello della laguna la contaminazione ha una duplice origine. La foce dell'Aussa-Corno e il settore di Marano hanno subito gli apporti di mercurio proveniente da un impianto cloro-soda sito a Torviscosa: questa zona rappresenta un ulteriore punto di accumulo con una contaminazione intermedia di 5-7 mg/kg e con l'area prospiciente il fiume Stella recante valori più bassi (2-4 mg/kg). Brambati (1997) conferma i valori di mercurio a livello dei sedimenti accertando la sua presenza per uno spessore pari a 30-40 cm. Il gradiente di concentrazione è evidente anche negli organismi animali e vegetali, tuttavia la variabilità delle concentrazioni riportate è fortemente influenzata dal livello trofico dell'organismo studiato.

Uno studio condotto dall'Istituto di Igiene dell'Università degli Studi di Trieste nei primi anni '70, aveva rilevato che le aree lagunari presentavano una certa contaminazione da mercurio. È possibile rilevare anche il probabile ruolo preminente svolto dai sedimenti del fiume Isonzo nella genesi di questo fenomeno e che verosimilmente giustifica il gradiente di concentrazione che si può osservare, decrescente, da est verso ovest. Infatti principale responsabile del fenomeno di contaminazione dei sedimenti isontini, è verosimilmente l'area mercurifera di Idria. L'omonimo fiume, immissario dell'Isonzo, veicola infatti il materiale detritico derivante dal dilavamento di terreni ricchi di cinabro e, almeno fino a pochi anni fa, anche i prodotti della sua lavorazione presso il complesso minerario ed industriale della omonima cittadina slovena, nell'Isonzo stesso raggiungendo quindi l'Alto Adriatico a pochi chilometri ad est di Grado e della stessa laguna gradese e di Marano. Oltre a questi apporti, di origine naturale, l'area in questione risulta ulteriormente contaminata dagli scarichi industriali derivanti da un impianto soda-cloro ubicato nell'area industriale di Torviscosa e veicolati nell'area lagunare dalle acque dell'Aussa. Da un lavoro del Dr. Mattassi e collaboratori tale contaminazione è iniziata probabilmente nel 1949 con un apporto di circa 20 kg giornalieri, si è attenuata intorno al 1970 (circa 6-7 kg al giorno) per poi scomparire nel 1984 dopo l'adozione di sistemi di recupero del mercurio più efficienti.

Una stima quantitativa in tal senso valuta che lo sversamento (in laguna) totale complessivo ammonti a non meno di 186.000 kg di mercurio [Hg].

FIGURA 1. DISTRIBUZIONE SPAZIALE DEL MERCURIO OTTENUTA APPLICANDO UN'ANALISI DI TIPO GEOSTATISTICO (ARCGIS). I DATI SI RIFERISCONO AI MONITORAGGI EFFETTUATI PRECEDENTEMENTE ALL'APPLICAZIONE DEL PIANO REGIONALE PER LA TUTELA DELLE ACQUE (PRTA) (REGIONE AUTONOMA FRIULI VENEZIA GIULIA, 1991; MAROCCO, 1995; BRAMBATI, 1997; PIANI, COVELLI, BIESTER, 2005).



http://www.arpa.fvg.it/export/sites/default/istituzionale/consulta/Allegati/08_Il_mercurio_nelle_acque_marino-costiere_e_di_transizione.pdf

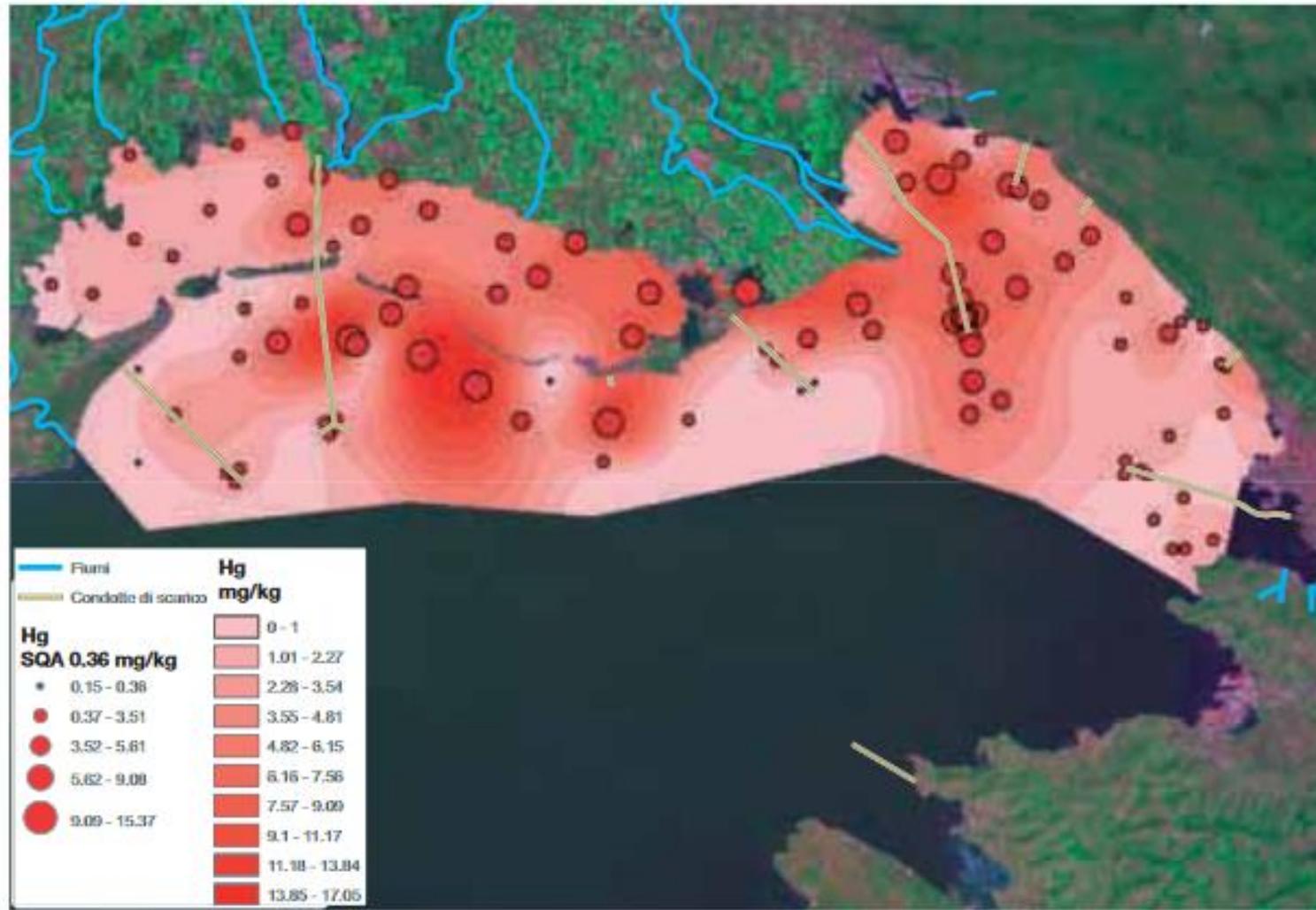
Indicatore 1: Mercurio nei sedimenti

Nell'ecosistema marino il maggior carico di contaminanti si rileva a livello dei sedimenti (figg. 1-2). Questi ultimi rappresentano gli accettori finali e accumulatori del materiale particellato che transita nella sovrastante colonna d'acqua. I contaminanti adsorbiti o incorporati nel materiale particellato ne seguono il destino e quindi sono trasferiti per sedimentazione sul fondo che, a sua volta, può rappresentare una potenziale fonte d'inquinamento della matrice acquosa sovrastante.

I valori limite di mercurio nel sedimento sono fissati dallo Standard di Qualità Ambientale (SQA) riportato nella WFD che è di 0,3 mg/kg.

Nell'ambito del PRTA la quasi totalità dei siti presi in considerazione supera lo Standard di Qualità Ambientale proposto dalla Direttiva (fig. 2). La media ottenuta nei sedimenti marini ($4,4 \pm 3,9$ mg/kg) è simile a quella dell'intero bacino lagunare ($4,3 \pm 2,7$ mg/kg). In entrambe le zone, le analisi condotte su diversi livelli di sedimento (carote), suggeriscono una leggera diminuzione dei tenori di mercurio dovuta alla progressiva diminuzione degli apporti isontini. Bisogna rilevare che non esiste una diretta correlazione tra il contenuto di mercurio totale, la sua mobilità e la potenziale trasformazione in MeHg. Le determinazioni di MeHg effettuate da ARPA riportano una concentrazione media di $2,0 \pm 0,9$ ng/g, paragonabile a quanto già riportato in letteratura (Covelli, Faganeli, De Vittor *et al.*, 2008). Il MeHg rappresenta mediamente lo 0,08% del mercurio totale e non vi è correlazione diretta tra le due specie.

FIGURA 2. DISTRIBUZIONE SPAZIALE DEL MERCURIO TOTALE OTTENUTA DALL'ANALISI DEI SEDIMENTI NELL'AMBITO DEL PRTA. TALE DISTRIBUZIONE COMPRENDE ANCHE IL GOLFO DI TRIESTE ED EVIDENZA COME IL MAGGIOR GRADO DI ACCUMULO SIA ASSOCIATO ALL'APPARATO DELTIZIO DEL FIUME ISONZO E IN PROSSIMITÀ DELLA BOCCA DI PORTO ALL'INGRESSO DELLA LAGUNA DI MARANO E GRADO.



Per quanto riguarda i molluschi bivalvi, sulla base dei dati raccolti nel 2001-2010, le concentrazioni medie di mercurio rilevate sono sempre inferiori al limite previsto dal regolamento comunitario (0,5 mg/kg di Hg su peso fresco).

Indicatore 3: Mercurio nel biota

Il bioaccumulo negli organismi eduli è una tematica sensibile d'attenzione, vista l'importanza economica e nutrizionale delle risorse alieutiche nelle regioni costiere quali il Friuli Venezia Giulia. L'Istituto Superiore di Sanità ha redatto un rapporto (Ferrara, Funari, 2004) relativo al rischio sanitario associato al consumo dei prodotti ittici dell'Adriatico che rappresentano la principale fonte di esposizione dell'uomo al mercurio. La sua forma metilata (MeHg) può costituire oltre il 90% del mercurio totale nei pesci e nei frutti di mare ed è molto più tossico della forma inorganica. Il livello tollerabile di ingestione settimanale provvisorio (Provisional Tolerable Weekly In-

take, PTWI) riportato dalla Joint FAO/WHO Expert Committee On Food Additives (JECFA) prevede per il MeHg un valore di 1,6 µg/kg peso corporeo/settimana, valore considerato sufficiente a proteggere lo sviluppo del feto. Tuttavia è stato osservato che le fasi di vita successive a quelle embrionali e fetali possono essere meno sensibili agli effetti nocivi del MeHg. Pertanto nel caso degli adulti (ad eccezione delle donne gestanti), il JECFA ha ritenuto che un'assunzione circa due volte superiore al vigente PTWI di 1,6 µg/kg peso corporeo/settimana non pone alcun rischio di neurotossicità (FAO, WHO, 2006).

Nel caso degli organismi nectonici (pesci, molluschi cefalopodi e crostacei decapodi), ARPA FVG ha raccolto e analizzato 90 campioni di 28 specie alieutiche catturate nel golfo di Trieste e nella laguna di Marano e Grado. Il valore mediano ottenuto corrisponde a quello desunto dai campioni di pesce fresco prelevati presso i mercati ittici di Grado e Marano Lagunare nel triennio 1991-1993 (0,21 mg/kg di peso fresco), sebbene siano stati rilevati dei valori molto elevati, superiori a 2 mg/kg di peso fresco, nelle orate, nei branzini e nei palombi (Daris, Piani, Mattassi *et al.*, 1993). Esaminando invece i dati di concentrazione di mercurio nelle risorse ittiche (escludendo i grandi pelagici e i molluschi bivalvi) riportati nel rapporto dell'Istituto Superiore di Sanità (Ferrara, Funari, 2004), su 115 campioni di 43 specie alieutiche prelevate tra il 1985 e il 1997, il valore medio di concentrazione di mercurio risulta pari a 0,22 mg/kg di peso fresco. Sono stati considerati inoltre i valori di concentrazione di mercurio desunti dai rapporti di prova delle analisi di controllo effettuate ai sensi del Reg. CE 1881/2006 dalla ASS regionale - Servizio di vigilanza e polizia veterinaria dal 2007 al 2011 (48 campioni per 14 specie alieutiche prelevati presso il mercato ittico all'ingrosso di Grado e Marano Lagunare).

TABELLA 2. CONCENTRAZIONE MEDIA DI MERCURIO E DELLA SUA FORMA METILATA NEI MOLLUSCHI BIVALVI E NEI PESCI.

mg/kg di peso fresco	Hg	MeHg	Fonte dati
Molluschi bivalvi	0,12		ARPA FVG 2001-2010
<i>T. philippinarum</i> allevamento		0,08	Progetto MIRACLE 2010
<i>M. galloprovincialis</i> allevamento	0,073		ARPA FVG 2001-2010
Pesci*	0,22		ARPA FVG 2010
Pesci*	0,22		ISTISAN 2004
Pesci*	0,17		ASS FVG 2007-2011
Pesce azzurro	0,15		ISTISAN 2004
Pesce azzurro	0,14		ASS FVG 2007-2011

* Nella categoria pesci vengono inclusi anche i molluschi cefalopodi e i crostacei decapodi.

TABELLA 4. CONSUMO SETTIMANALE DI PRODOTTO ITTICO CONSIGLIATO IN FUNZIONE DEI TENORI DI METIL-MERCURIO.

Grammi di prodotto ittico intero	Adulto (60 kg)	Donna in età fertile (50 kg)	Bambino 6 anni (20 kg)
Pesce di mare	1.500	650-700	250-300
Pesce azzurro	2.000	800	300-350
Molluschi bivalvi	8.000	3.500	1.500
Molluschi bivalvi allevamento	12.000	5.000	2.000

STRUTTURA DEGLI INDICATORI

INDICATORE 1

NOME	Hg nel sedimento
DPSIR	Stato
UNITÀ DI MISURA	mg/kg
FONTI	ARPA-FVG, Regione Friuli Venezia Giulia, Università di Trieste
COPERTURA SPAZIALE DATI	Areale marino-costiero
COPERTURA TEMPORALE DATI	1970-2011

INDICATORE 2

NOME	Hg nella colonna d'acqua
DPSIR	Stato
UNITÀ DI MISURA	ng/l
FONTI	ARPA FVG
COPERTURA SPAZIALE DATI	Areale marino-costiero
COPERTURA TEMPORALE DATI	2009-2010

INDICATORE 3

NOME	SQA per il biota
DPSIR	Stato
UNITÀ DI MISURA	mg/kg
FONTI	ARPA FVG
COPERTURA SPAZIALE DATI	Laguna di Marano e Grado
COPERTURA TEMPORALE DATI	2001-2010

Tossicità Hg

Il Mercurio è il secondo più tossico elemento sulla terra, secondo solo al plutonio. Il mercurio è fortemente tossico per il sistema nervoso centrale e periferico; e' una sostanza neurotossica, che agisce anche su cuore, reni e sistema immunitario, sia nel caso di avvelenamenti acuti che cronici; l'introduzione nell'organismo può avvenire sia per ingestione, sia per inalazione dei vapori, sia per semplice contatto (è in grado di attraversare la pelle). Per quanto riguarda il mercurio elementare (il metallo liquido), il rischio maggiore di intossicazione acuta è legato ai vapori, in quanto l'assorbimento cutaneo è trascurabile, così come anche quello intestinale.

La tossicità del mercurio si differenzia in funzione della forma chimica di assunzione, pur rimanendo il sistema nervoso centrale (SNC) e il rene i due principali organi bersaglio di questo tossico.

- **Il mercurio elementare** Hg^0 , se ingerito, non viene assorbito dal tratto gastrointestinale mentre, per la sua elevata tensione di vapore, viene assorbito nel tratto respiratorio per inalazione al 70-80 %, se inalato, viene trattenuto negli alveoli polmonari ed in seguito ossidato a ione bivalente, che è ritenuta la forma più tossica del mercurio inorganico. e per la sua liposolubilità e mancanza di carica elettrica può facilmente attraversare la barriera ematoencefalica e accumularsi nel SNC, inoltre può essere ossidato nell'organismo a Hg^{++} che è tossico per il rene. Il Mercurio metallico, mentre Una volta assorbito, il Mercurio si distribuisce a tutti gli organi corporei con un'emivita di 60 giorni.

L'inalazione di vapori di Mercurio nell'uomo causa intossicazione acuta, provocando un danno permanente al sistema nervoso con possibilità di morte; l'intossicazione cronica invece, detta "*mercurialismo*", colpisce il sistema nervoso in maniera insidiosa, così che gli effetti tossici non si possono osservare se non dopo mesi dall'esposizione.

- I **sali del mercurio inorganici** Hg^+ , Hg^{++} (di cui i mercurici sono più solubili e quindi più facilmente assorbibili) vengono solo parzialmente assorbiti (il 10% circa) e determinano nel tratto gastrointestinale la denaturazione delle proteine, manifestando effetti corrosivi. Una volta assorbita, questa forma del mercurio manifesta la sua tossicità in sede renale.

- Il **mercurio organico** (es. il metilmercurio) può essere assorbito in quantità che possono raggiungere fino al 90% di quello introdotto; esso presenta tossicità decrescente all'aumentare della lunghezza della catena alchilica a cui è legato. In forma organica il mercurio viene rapidamente distribuito al fegato (circa il 50%), al SNC e al rene. Per la sua lipofilità attraversa facilmente anche la placenta con conseguenze tossiche che possono portare ad alterazioni dello sviluppo del cervello nel feto.

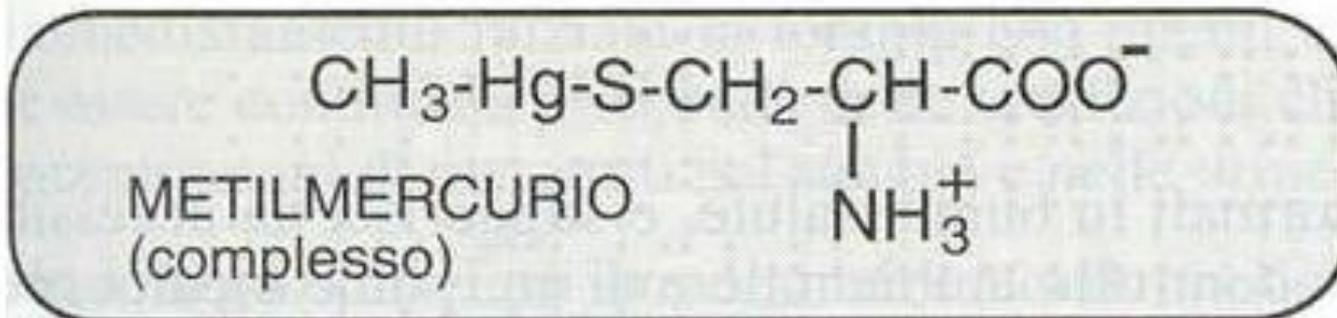
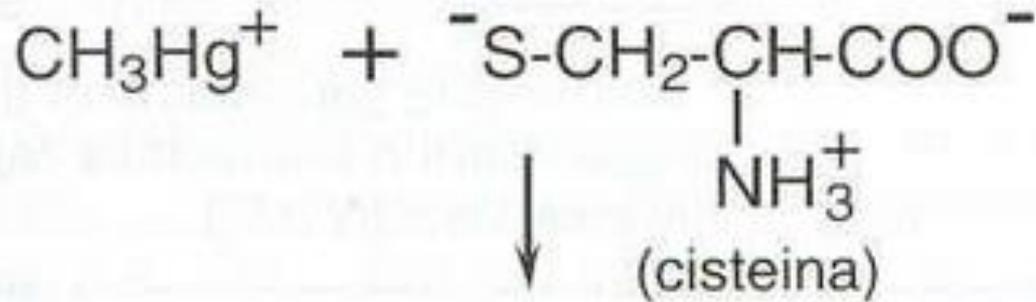
È stato più volte ipotizzato che alcuni sali di mercurio in particolare il Thimerosal, **utilizzati nella preparazione dei vaccini, possano avere un ruolo nell'insorgenza dei disturbi autistici.** Sebbene il Thimerosal faccia uso di composti organo-mercuriali (e non di metilmercurio) che l'organismo umano riesce a metabolizzare, negli Stati Uniti, nell'Unione europea e in alcuni altri paesi viene progressivamente eliminato dai vaccini ad uso pediatrico, per ridurre la potenziale sovra-esposizione al mercurio nei bambini. Il metilmercurio renderebbe l'organismo incapace di provvedere alla disintossicazione dei metalli pesanti, che si accumulerebbero così nell'organismo con grave effetto neurotossico, inoltre anche l'attività di alcuni enzimi verrebbe seriamente compromessa e si originerebbero così gravi scompensi metabolici, inoltre induce atassia, insonnia, parestesie, restringimento del campo visivo, disartria, ipoacusia.

Occorre tener presente che il mercurio è presente nelle **otturazioni dentali** in amalgama (di colore argenteo). Le stesse case farmaceutiche produttrici specificano nelle avvertenze sui rischi di avvelenamento da mercurio da amalgame.

Il Mercurio depositandosi nei tessuti e organi altera le normali funzioni soprattutto del SNC (Sistema Nervoso Centrale) provocando depressioni più o meno forti, eccitazioni con violenza, timidezza o aggressività, disturbi della concentrazione; nei Nervi Periferici, creando paralisi e distruzione della mielina (distrofie e sclerosi a placche, epilessie) nelle mucose provocando riniti allergiche, congiuntiviti ed asma; nel fegato; nel pancreas; nei reni, nelle parotidi; nelle ghiandole sudorifere.

Benché l'esposizione al mercurio e ad altri agenti inquinanti avviene anche attraverso l'aria e l'acqua, larga parte del bioaccumulo di sostanze tossiche si realizza attraverso gli alimenti. Da questo punto di vista il mercurio costituisce un ottimo esempio. Allo stato inorganico il mercurio rappresenta un elemento estremamente comune, ma difficile da assorbire. Nella sua forma organica invece (il metilmercurio), diventa particolarmente tossico e accumulabile, soprattutto da pesci, uccelli ed esseri umani. I batteri che vivono in acque degradate convertono il mercurio dalla forma inorganica a quella organica, promuovendo così l'ingresso del metallo nelle catene alimentari acquatiche. Spesso nei cosiddetti "scarichi innocui" di mercurio inorganico, il metallo viene organicato a metilmercurio e trasferito nella catena alimentare, dove la sua concentrazione può aumentare fino a migliaia di volte. Annualmente l'uomo rilascia nell'ambiente circa 2.200 tonnellate di mercurio, ma basta una dose di 0,2 mg per compromettere pesantemente la qualità ecologica di un lago di dieci ettari (per almeno un anno).

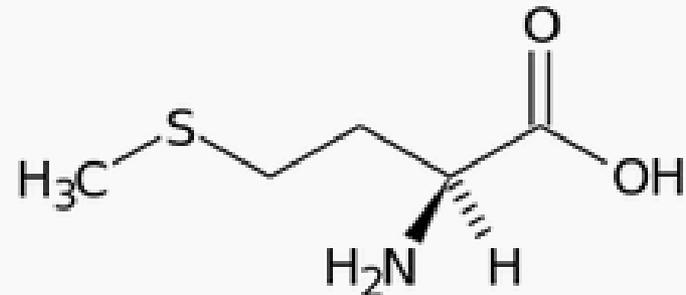
B Captazione del complesso metilmercurico da parte dei capillari



↓

Captazione nelle cellule endoteliali attraverso il trasportatore degli aminoacidi neutri a causa della similitudine strutturale con la metionina

Metionina



La metionina è uno dei 20 amminoacidi ordinari, il suo gruppo laterale reca un gruppo metil-tioetere, per cui la metionina è uno dei due amminoacidi che contengono zolfo; l'altro è la cisteina. Negli esseri umani è essenziale, cioè va assunta tramite l'alimentazione, dato che l'organismo umano non è in grado di sintetizzarla. La metionina è l'amminoacido che occupa l'estremità N di tutte le proteine degli eucarioti e degli archeobatteri

Concentrazioni di mercurio

Aria ($\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$)

Urina ($\mu\text{g Hg}/\text{litro}$)

