

INQUINAMENTO AMBIENTALE DA SOSTANZE CHIMICHE



Prof.ssa Maria Maddalena

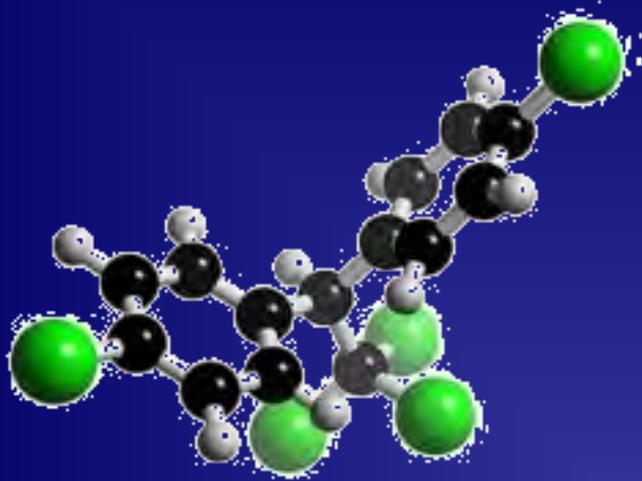
CLASSIFICAZIONE INQUINANTI CHIMICI:

1. Inorganici
2. Organici



COMPOSTI ORGANOCCLORURATI (PCBs, PCDDs, PCDFs E DDTs)

p,p'-DDT (diclorodifeniltricloroetano)



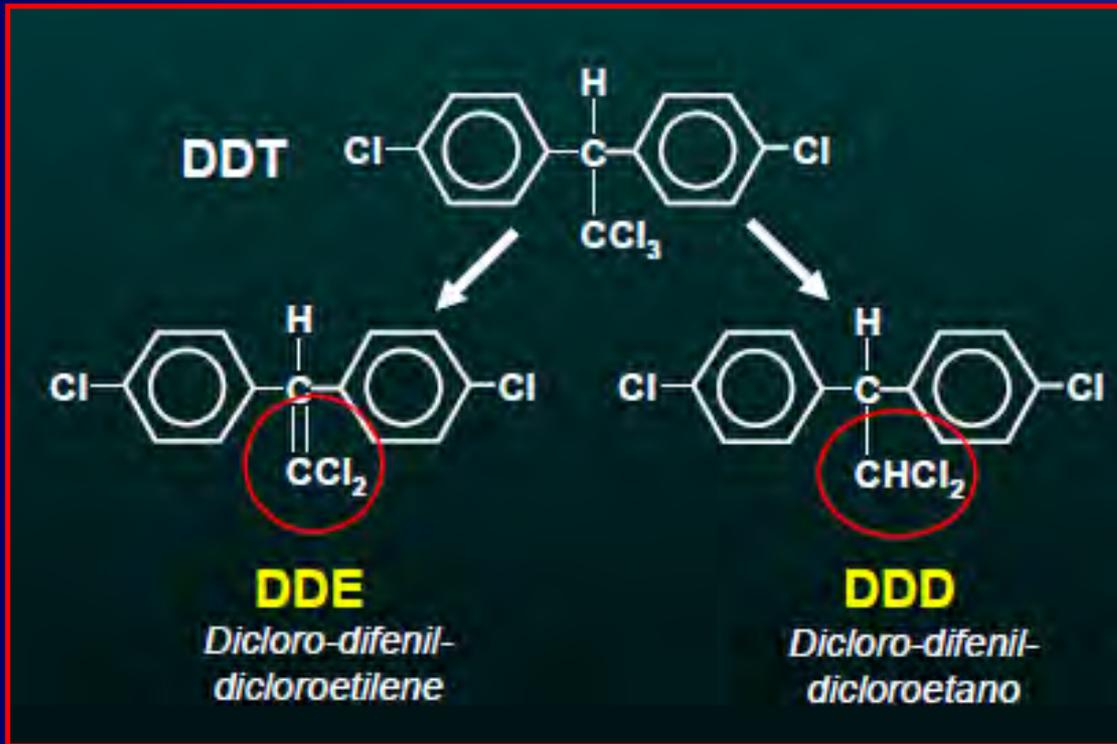


(Photograph by UPI/Bettmann, National Geographic, 1945)
Testo nella fotografia: "DDT, potente insetticida non tossico per l'uomo distribuito da TODD..."



USATO INTENSIVAMENTE CONTRO ZANZARE, PIDOCCHI, PULCI

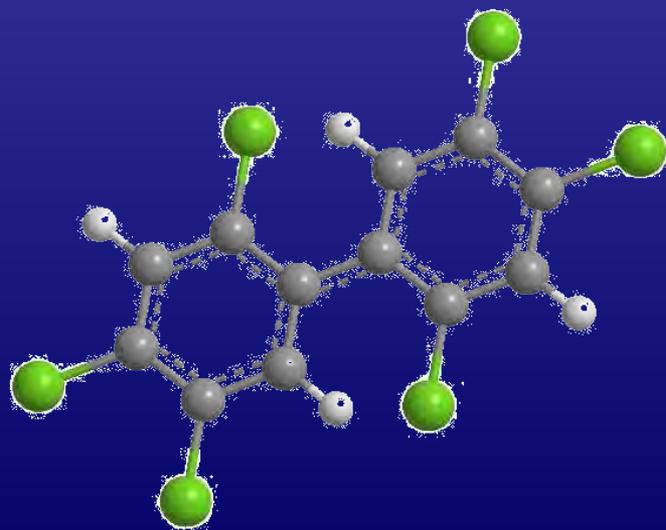
Prodotti di degradazione del *p,p'*-DDT

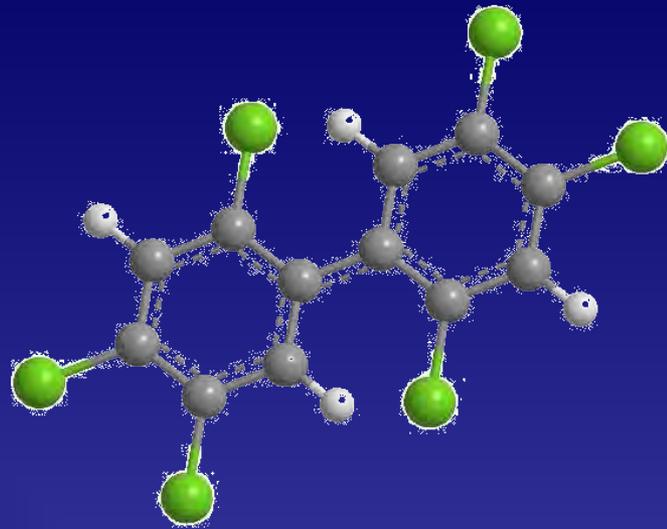


p,p'-DDE
nessuna azione
insetticida

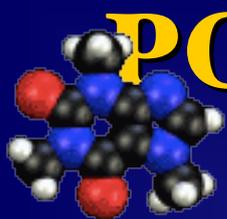
p,p'-DDD
potente
insetticida

I **PCBs** sono una famiglia di composti organici aromatici clorurati di sintesi (xenobioti) derivanti dal difenile, formato da due anelli aromatici legati da un singolo legame carbonio-carbonio, per sostituzione di atomi di idrogeno (da 1 a 10) con altrettanti atomi di cloro.





Le possibili sostituzioni degli atomi di idrogeno con quelli di cloro nelle diverse posizioni, danno origine a **209 composti**. Tra questi congeneri, 12 hanno rilevanza tossicologica poiché simili alle diossine e vengono chiamati “**dioxin-like PCBs**” o coplanari.



POLICLOROBIFENILI (PCB_s)



$$1 \leq n \leq 10$$

Omologo	Cl sostituiti	Numero di isomeri
Monoclorobifenile	1	3
Diclorobifenile	2	12
Triclorobifenile	3	24
Tetraclorobifenile	4	42
Pentaclorobifenile	5	46
Esaclorobifenile	6	42
Eptaclorobifenile	7	24
Octaclorobifenile	8	12
Nonaclorobifenile	9	3
Decaclorobifenile	10	1
Totale		209

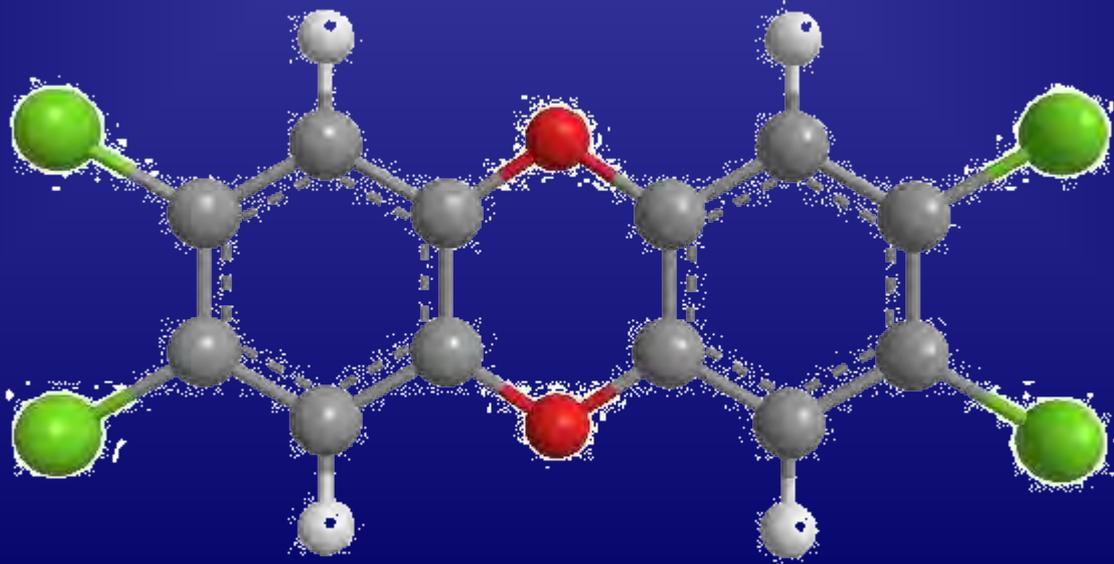
Ciascun composto chimico della famiglia dei PCBs è chiamato "Congenere". Il nome di ciascun congenere specifica il numero totale di cloro sostituiti e la loro posizione nell'anello del difenile.

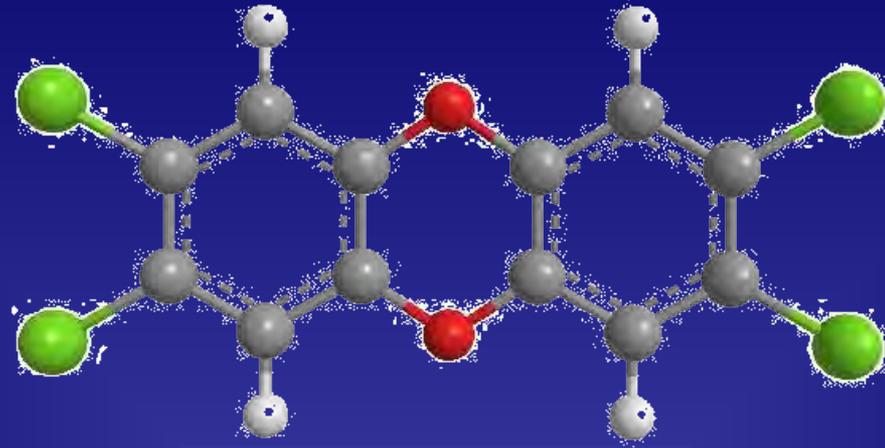
Numerazione sistematica dei congeneri stabilita da Ballschmitter and Zell (1980) e successivamente adottata dalla Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Table 1. IUPAC numbers and chlorine atom positions of all PCB congeners (1) *

No.	Structure	No.	Structure	No.	Structure	No.	Structure
1	2	56	2,3,3',4'	111	2,3,3',5,5'	166	2,3,4,4',5,6
2	3	57	2,3,3',5	112	2,3,3',5,6	167**	2,3',4,4',5,5',6
3	4	58	2,3,3',5'	113	2,3,3',5',6	168	2,3',4,4',5',6
4	2,2'	59	2,3,3',6	114**	2,3,4,4',5	169*	3,3',4,4',5,5'
5	2,3	60	2,3,4,4'	115	2,3,4,4',6	170***	2,2',3,3',4,4',5
6	2,3'	61	2,3,4,5	116	2,3,4,5,6	171	2,2',3,3',4,4',6
7	2,4	62	2,3,4,6	117	2,3,4',5,6	172	2,2',3,3',4,4',5,5',6
8	2,4'	63	2,3,4',5	118**	2,3',4,4',5	173	2,2',3,3',4,4',5,6
9	2,5	64	2,3,4',6	119	2,3',4,4',6	174	2,2',3,3',4,4',5,6'
10	2,6	65	2,3,5,6	120	2,3',4,5,5'	175	2,2',3,3',4,4',5,6'
11	3,3'	66	2,3',4,4'	121	2,3',4,5',6	176	2,2',3,3',4,4',6,6'
12	3,4	67	2,3',4,5	122	2',3,3',4,5	177	2,2',3,3',4',5,6
13	3,4'	68	2,3',4,5'	123**	2',3,4,4',5	178	2,2',3,3',5,5',6
14	3,5	69	2,3',4,6	124	2',3,4,5,5'	179	2,2',3,3',5,6,6'
15	4,4'	70	2,3',4',5	125	2',3,4,5,6'	180***	2,2',3,4,4',5,5'
16	2,2',3	71	2,3',4',6	126*	3,3',4,4',5	181	2,2',3,4,4',5,6
17	2,2',4	72	2,3',5,5'	127	3,3',4,5,5'	182	2,2',3,4,4',5,6'
18	2,2',5	73	2,3',5',6	128	2,2',3,3',4,4'	183	2,2',3,4,4',5',6
19	2,2',6	74	2,4,4',5	129	2,2',3,3',4,5	184	2,2',3,4,4',6,6'
20	2,3,3'	75	2,4,4',6	130	2,2',3,3',4,5'	185	2,2',3,4,5,5',6
21	2,3,4	76	2',3,4,5	131	2,2',3,3',4,6	186	2,2',3,4,5,6,6'
22	2,3,4'	77*	3,3',4,4'	132	2,2',3,3',4,6'	187	2,2',3,4',5,5',6
23	2,3,5	78	3,3',4,5	133	2,2',3,3',5,5'	188	2,2',3,4',5,6,6'
24	2,3,6	79	3,3',4,5'	134	2,2',3,3',5,6	189**	2,3,3',4,4',5,5'
25	2,3',4	80	3,3',5,5'	135	2,2',3,3',5,6'	190	2,3,3',4,4',5,6
26	2,3',5	81	3,4,4',5	136	2,2',3,3',6,6'	191	2,3,3',4,4',5',6
27	2,3',6	82	2,2',3,3',4	137	2,2',3,4,4',5	192	2,3,3',4,5,5',6
28	2,4,4'	83	2,2',3,3',5	138	2,2',3,4,4',5'	193	2,3,3',4',5,5',6
29	2,4,5	84	2,2',3,3',6	139	2,2',3,4,4',6	194	2,2',3,3',4,4',5,5',6
30	2,4,6	85	2,2',3,4,4'	140	2,2',3,4,4',6'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
31	2,4',5	86	2,2',3,4,5	141	2,2',3,4,5,5'	196	2,2',3,3',4,4',5,6'
32	2,4',6	87	2,2',3,4,5'	142	2,2',3,4,5,6	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
33	2',3,4	88	2,2',3,4,6	143	2,2',3,4,5,6'	198	2,2',3,3',4,4',5,5',6
34	2',3,5	89	2,2',3,4,6'	144	2,2',3,4,5',6	199	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
35	3,3',4	90	2,2',3,4,5	145	2,2',3,4,6,6'	200	2,2',3,3',4,5',6,6'
36	3,3',5	91	2,2',3,4',6	146	2,2',3,4',5,5'	201	2,2',3,3',4',5,5',6
37	3,4,4'	92	2,2',3,5,5'	147	2,2',3,4',5,6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
38	3,4,5	93	2,2',3,5,6	148	2,2',3,4',5,6'	203	2,2',3,4,4',5,5',6
39	3,4',5	94	2,2',3,5,6'	149	2,2',3,4',5',6	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
40	2,2',3,3'	95	2,2',3,5',6	150	2,2',3,4',6,6'	205	2,3,3',4,4',5,5',6
41	2,2',3,4	96	2,2',3,6,6'	151	2,2',3,5,5',6	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
42	2,2',3,4'	97	2,2',3',4,5	152	2,2',3,5,6,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
43	2,2',3,5	98	2,2',3',4,6	153	2,2',4,4',5,5'	208	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
44	2,2',3,5'	99	2,2',4,4',5	154	2,2',4,4',5,6'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
45	2,2',3,6	100	2,2',4,4',6	155	2,2',4,4',6,6'		
46	2,2',3,6'	101	2,2',4,5,5'	156**	2,3,3',4,4',5		
47	2,2',4,4'	102	2,2',4,5,6'	157**	2,3,3',4,4',5'		
48	2,2',4,5	103	2,2',4,5',6	158	2,3,3',4,4',6		
49	2,2',4,5'	104	2,2',4,6,6'	159	2,3,3',4,5,5'		
50	2,2',4,6	105**	2,3,3',4,4'	160	2,3,3',4,5,6		
51	2,2',4,6'	106	2,3,3',4,5	161	2,3,3',4,5',6		
52	2,2',5,5'	107	2,3,3',4',5	162	2,3,3',4',5,5'		
53	2,2',5,6'	108	2,3,3',4,5'	163	2,3,3',4',5,6		
54	2,2',6,6'	109	2,3,3',4,6	164	2,3,3',4',5',6		
55	2,3,3',4	110	2,3,3',4',6	165	2,3,3',5,5',6		

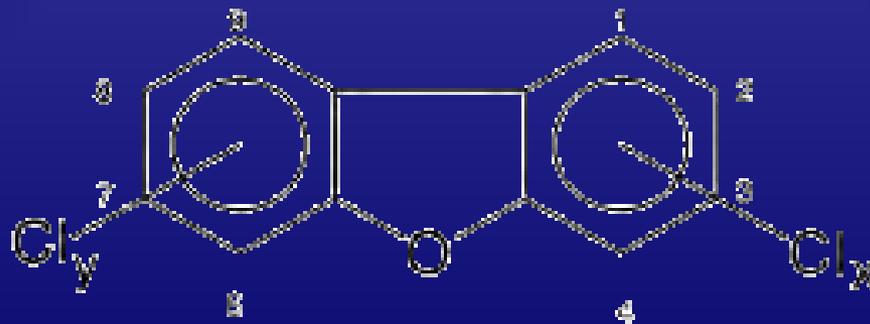
Le **diossine** sono una classe di composti organici aromatici la cui struttura consiste di due anelli benzenici clorurati legati da atomi di ossigeno. Le possibili sostituzioni degli atomi di idrogeno con quelli di cloro nelle diverse posizioni, danno origine a 75 congeneri costituenti i policlorodibenzodiossine (**PCDDs**).

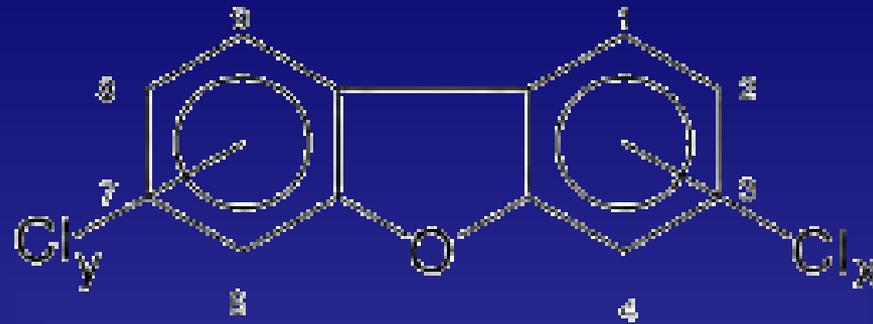




Tra i **75 congeneri** dei PCDDs, 7 sono di rilevanza tossicologica (2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD).

I **policlorodibenzofurani** (PCDFs) sono una classe di composti organici aromatici la cui struttura consiste di due anelli benzenici clorurati legati da un composto pentatomico contenente ossigeno. Le possibili sostituzioni degli atomi di idrogeno con quelli di cloro nelle diverse posizioni, danno origine a 135 congeneri costituenti i policlorodibenzofurani (**PCDFs**).

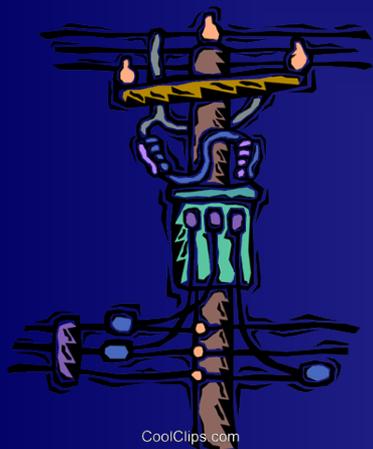




Tra i **135 congeneri** dei PCDFs, 10 sono di rilevanza tossicologica

(2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF).

COME VENGONO UTILIZZATI I PCBs



CoolClips.com

- ✓ Trasformatori
- ✓ Materiali da costruzione
- ✓ Oli lubrificanti
- ✓ Preservanti del legno
- ✓ Impregnanti
- ✓ Inchiostri

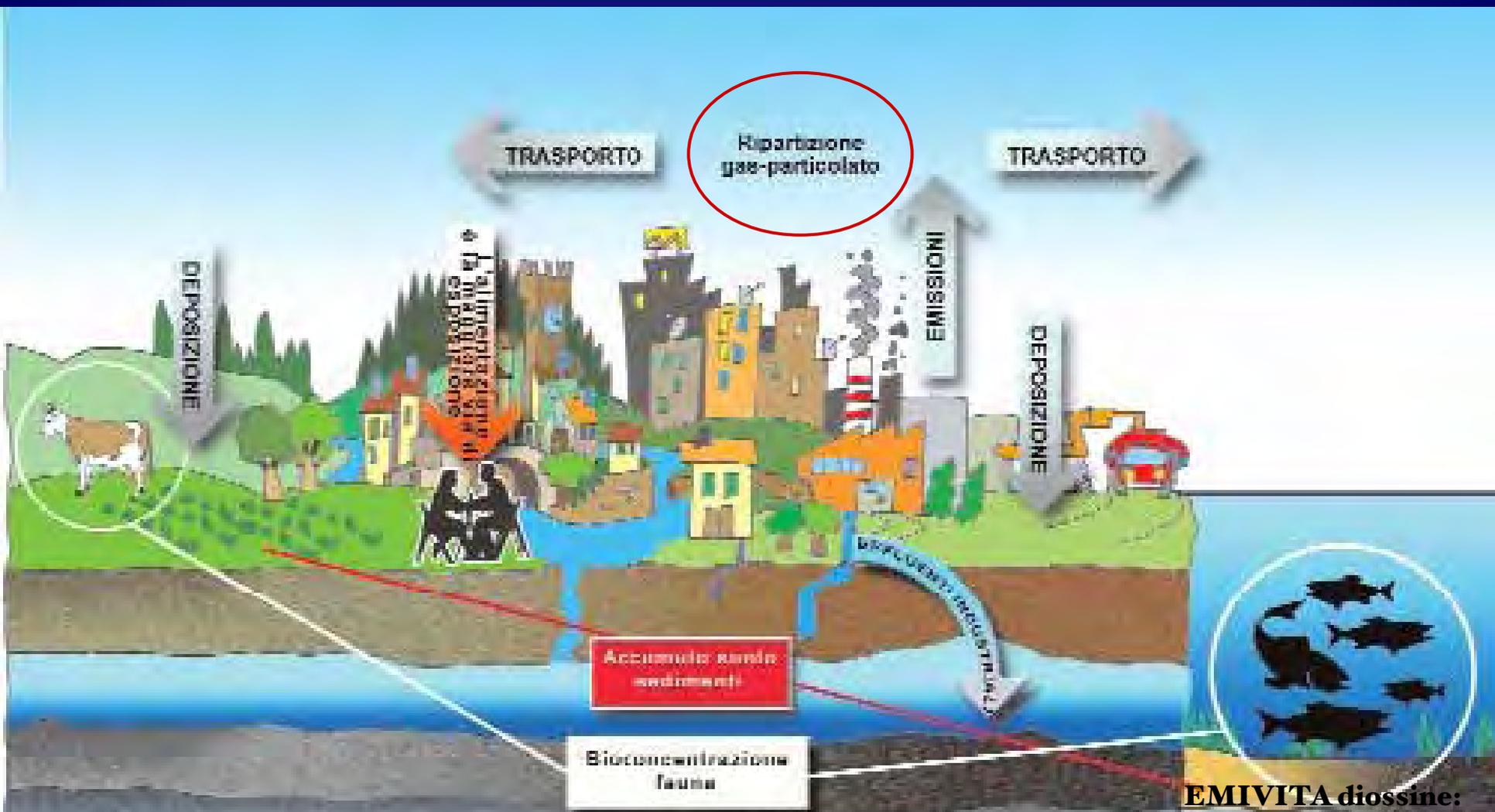


L'uso dei PCBs è andato declinando dagli anni settanta, a causa dell'allarme ambientale sorto attorno ad essi che ha portato al bando della loro produzione in numerose nazioni (Italia 1985).

* Matrix, Dimension	PCBs
Air, ng/m ³	0.014
Snow, ng/L	0.086
Seawater (surf.), ng/L	0.007
Seawater (deep), ng/L	< 0.014
Zooplankton, µg/g lipid	0.11
Amphipods, µg/g lipid	<0.44
Cod, µg/g lipid	0.23
Beluga, µg/g lipid	3.79
Ringed seal, µg/g lipid	0.55
Polar bear, µg/g lipid	5.4
Human milk, µg/g lipid	1.05

* Aree polari

DESTINO E TRASPORTO AMBIENTALE



EMIVITA
pesticidi:

Strato superficiale 9-15 anni

Strato profondo 25-100 anni

Nell'ambiente la composizione dei PCBs differisce da quella delle miscele commerciali poiché dopo il rilascio nell'ambiente essa è soggetta ad una serie di trasformazioni che si attuano mediante:

- ✓ processi di *partizione*
- ✓ processi di *trasformazione chimica*

PARTIZIONE

Processi mediante i quali i differenti componenti le miscele dei PCBs si separano nei diversi comparti ambientali: aria, acqua, sedimenti e suolo.

- ✓ **Aria:** basso clorurati.
- ✓ **Acqua:** basso clorurati (il grado di clorurazione diminuisce la solubilità).
- ✓ **Sedimenti e suolo:** alto clorurati (l'assorbimento tende ad aumentare con il contenuto di cloro dei PCBs).

TRASFORMAZIONE CHIMICA

La biodegradazione è mediata da microorganismi



batteri aerobi

batteri anaerobi

(*Acetobacter*, *Alcaligenes* e *Pseudomonas*)



I batteri aerobi generalmente agiscono su quei congeneri con basso contenuto di atomi di cloro (1-4 cloro).

I batteri anaerobi nei sedimenti rimuovono gli atomi di cloro dalle posizioni *meta* e *para*.

COME VENGONO PRODOTTI I PCDDs E I PCDFs

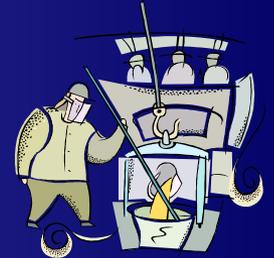
I PCDDs e i PCDFs non esistono puri in natura ma vengono generati come sottoprodotti non voluti di numerosi processi di produzione, utilizzazione e smaltimento del cloro e dei suoi derivati.

Tra i precursori troviamo i pentaclorofenoli, i PCBs, le cloroparaffine negli olii usati, il cloro inorganico e le termoplastiche (cloruro di vinile monomero, polistirene e dicloroetilene).

Le maggiori fonti industriali in Europa, in grado di coprire il 62% delle diossine immesse in atmosfera, sono:



- ✓ Inceneritori per rifiuti urbani (26%)
- ✓ Fonderie (18%)
- ✓ Inceneritori rifiuti ospedalieri (14%)
- ✓ Attività metallurgiche diverse dal ferro (4%)



Il restante 38% è attribuito a:

- ✓ Impianti riscaldamento domestico a legna (legna trattata)
- ✓ Incendi
- ✓ Traffico



PRINCIPALI CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE:

Non-Infiammabili

Semivolatili

Bassa conduttività elettrica

Conduttività termica molto elevata

Resistenza termica e chimica estremamente elevata

Bassa solubilità in acqua

Elevata solubilità in oli, in solventi organici

particolarmente nei lipidi



PCBs

PCBs

PCBs

LIPIDI

Trigliceridi
(grassi neutri)

Colesterolo

Fosfolipidi

Tipi
di
Lipidi

Hanno principalmente la funzione di trasportatori di energia e di sostanze di deposito. È un componente di tutte le membrane cellulari ed è la sostanza base per le sintesi degli ormoni steroidei e degli acidi biliari. Sono componenti della membrana cellulare e sono necessari per la formazione di strutture subcellulari (mitocondri).



Resistenti alla degradazione
Alto grado di liposolubilità



BIOACCUMULO

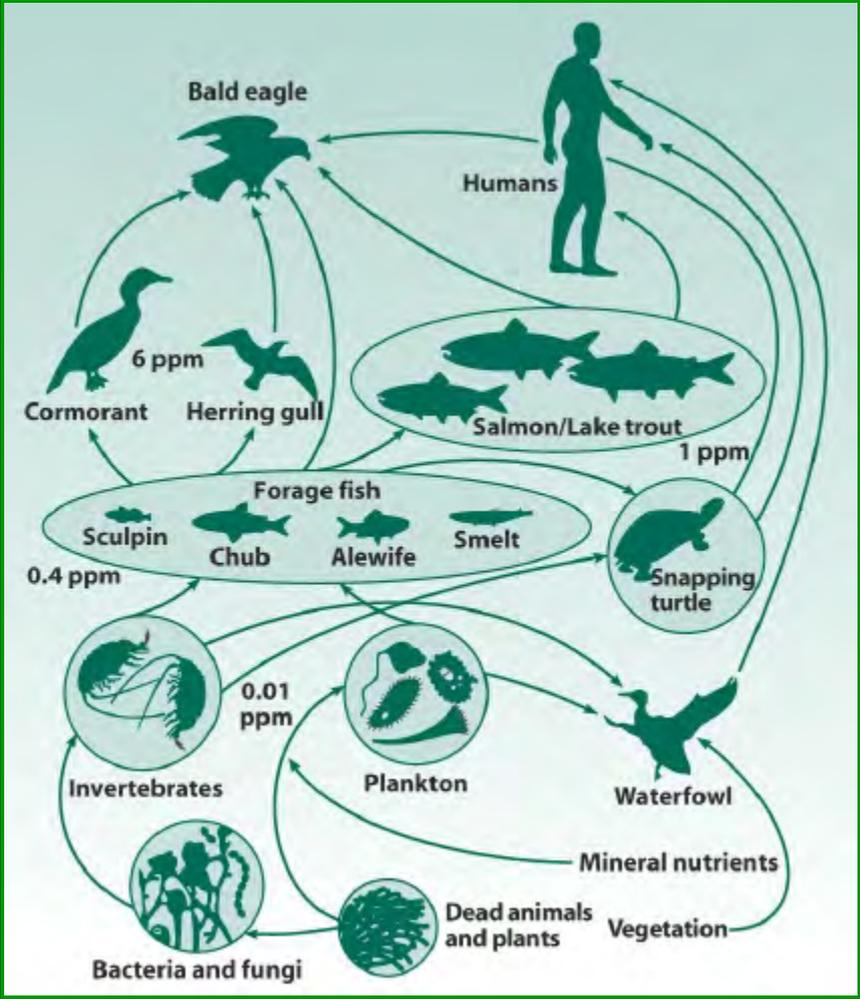


Arricchimento di una sostanza negli organismi viventi per qualunque via (respirazione, ingestione di cibo, contatto).

BIOMAGNIFICAZIONE



Accumulo di sostanza tossica nell'organismo dove la via alimentare è predominante.

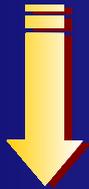


Environmental Chemistry, Third Edition
2005 W.H. Freeman and Company

PCBs



ndl-PCBs



**PCBs
indicatori**



PCBs:

28, 52, 101, 138, 153, 180

**PCBs di rilevanza
tossicologica (dl-
PCBs)**



Non-ortho

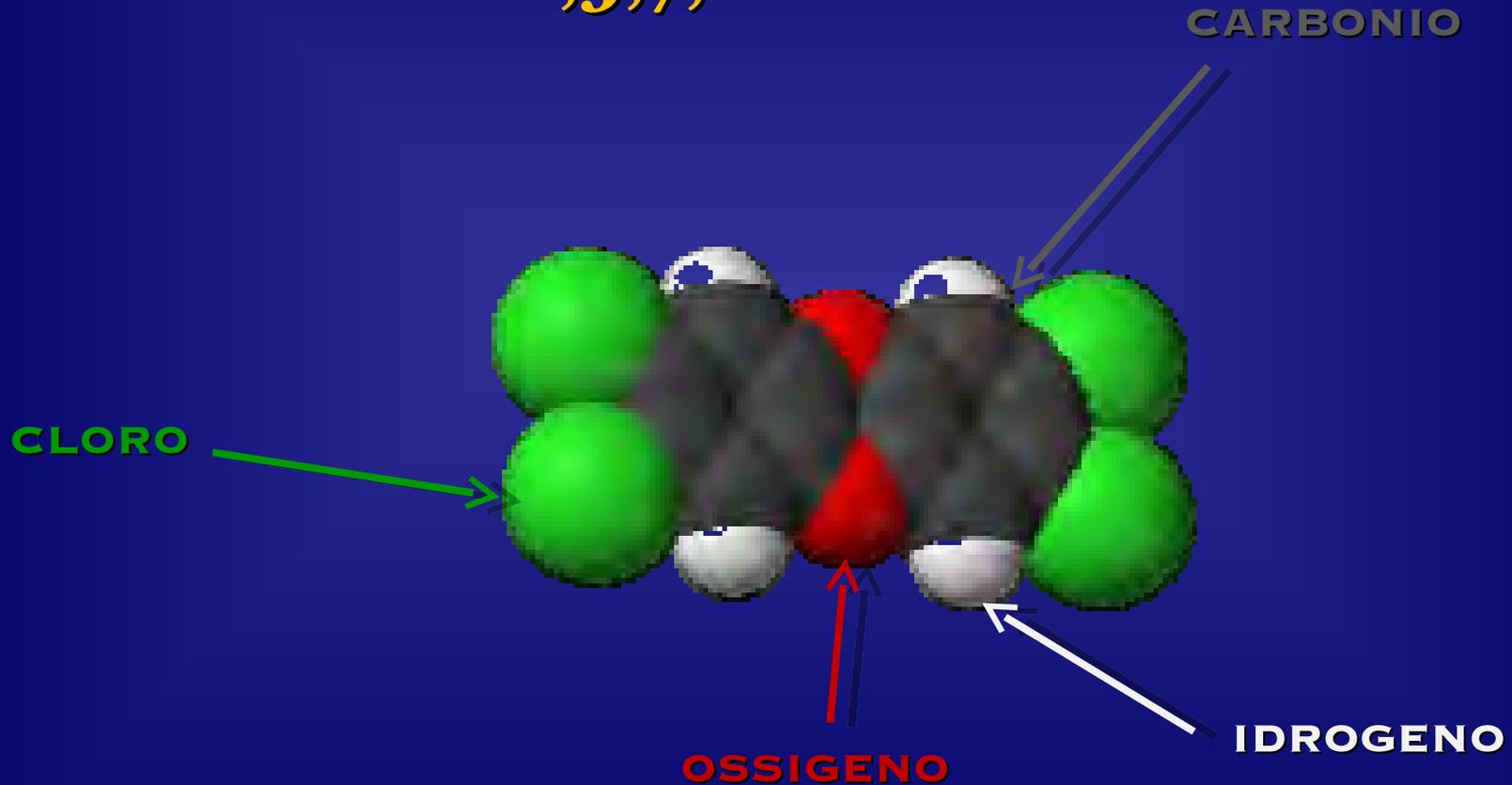
**PCB 77, PCB 81, PCB
126, PCB 169**

Mono-ortho

**PCB 105, PCB 114, PCB
118, PCB 123, PCB 156,
PCB 157, PCB 167, PCB**

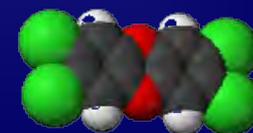
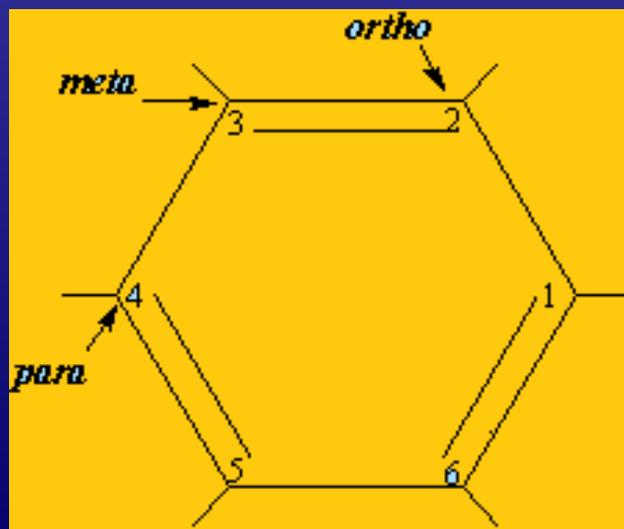
Congeneri di rilevanza tossicologica

2,3,7,8-TCDD



Congeneri di rilevanza tossicologica dei PCBs (dl-PCBs)

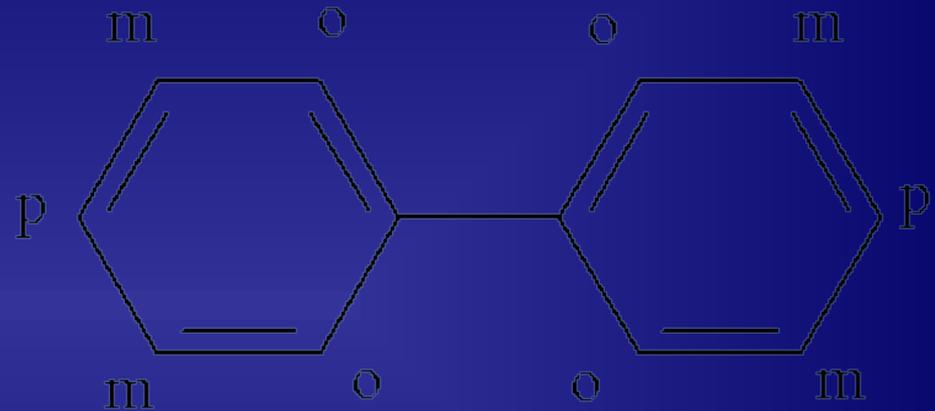
Alcuni congeneri dei PCBs possono essere altamente tossici; la tossicità dipende dalla sostituzione di atomi di cloro nella molecola del difenile. In questa molecola sono note le posizioni



La posizione *ortho* è particolarmente importante per quanto riguarda la tossicità. La presenza o l'assenza di atomi di cloro in questa posizione dà origine ai congeneri più tossici, denominati:

non-ortho

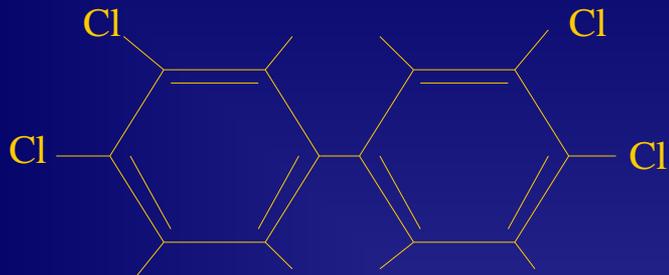
mono-ortho



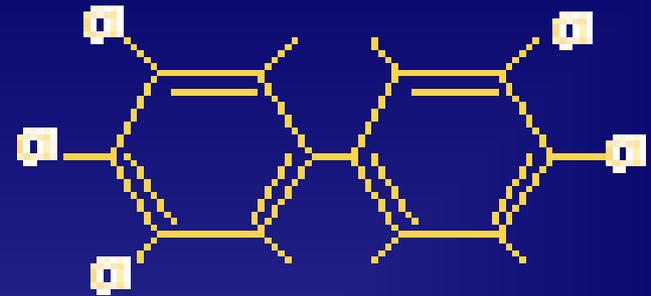
o anche PCBs simili alla diossina (“dioxin-like” PCBs), composto organoclorurato più tossico nell’ambito delle sostanze clorurate



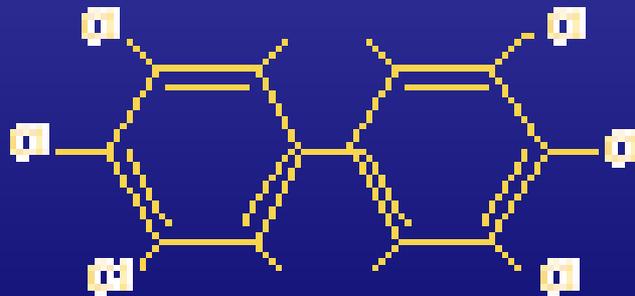
Non-ortho PCBs



3,3',4,4'-TetraCB (77)



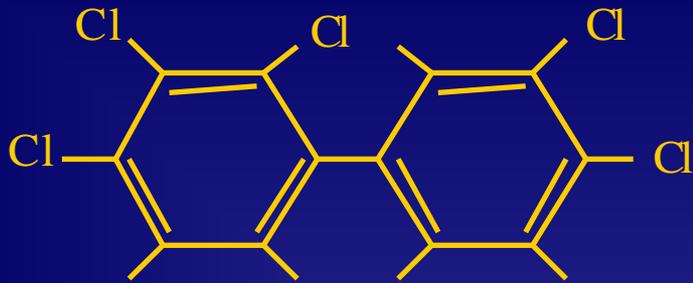
3,3',4,4',5-PentaCB (126)



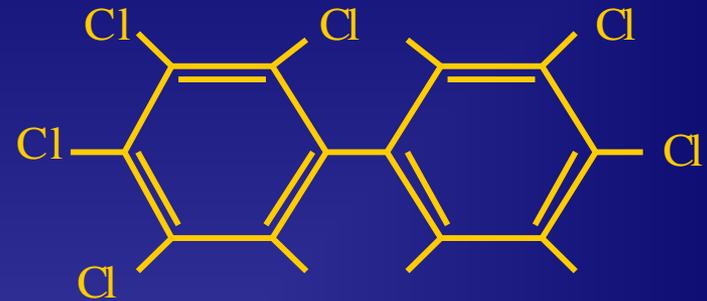
3,3',4,4',5,5'-HexaCB (169)



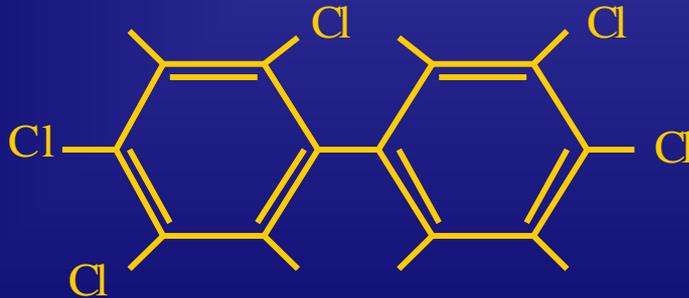
Mono-ortho PCBs



2,3,3',4,4'-PentaCB (105)

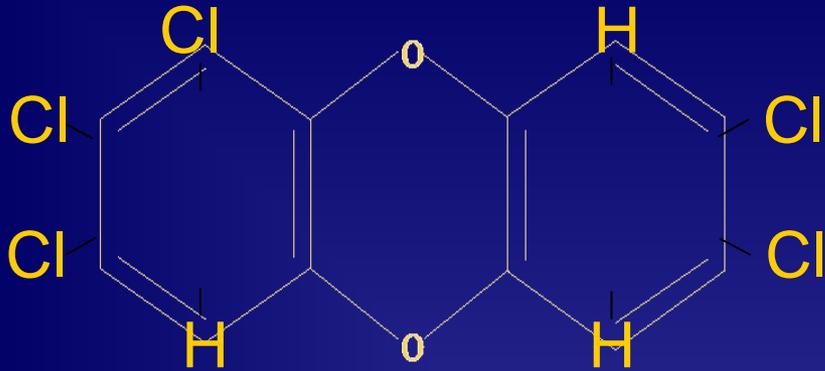


2,3,3',4,4',5-HexaCB (156)

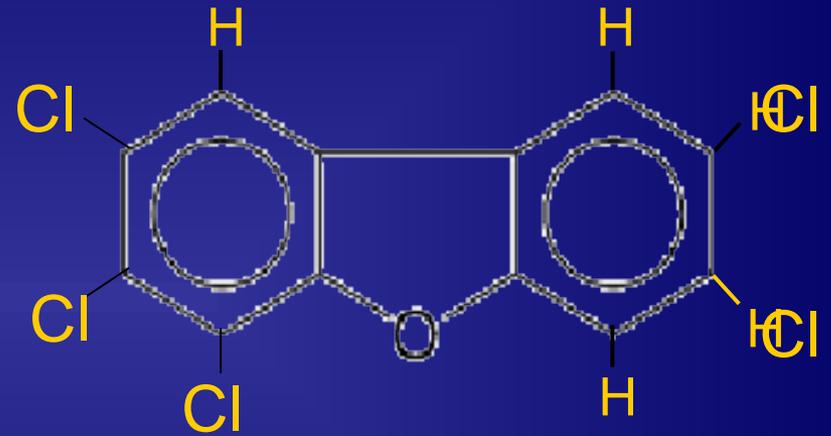


2,3',4,4',5-PentaCB (118)

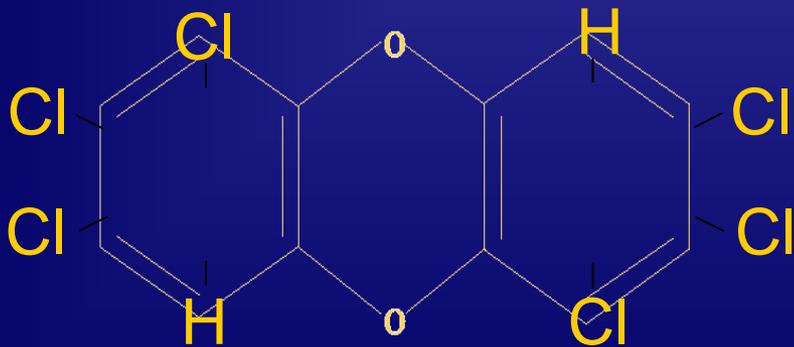




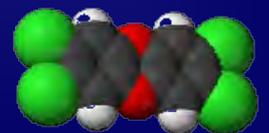
1,2,3,7,8-PeCDD



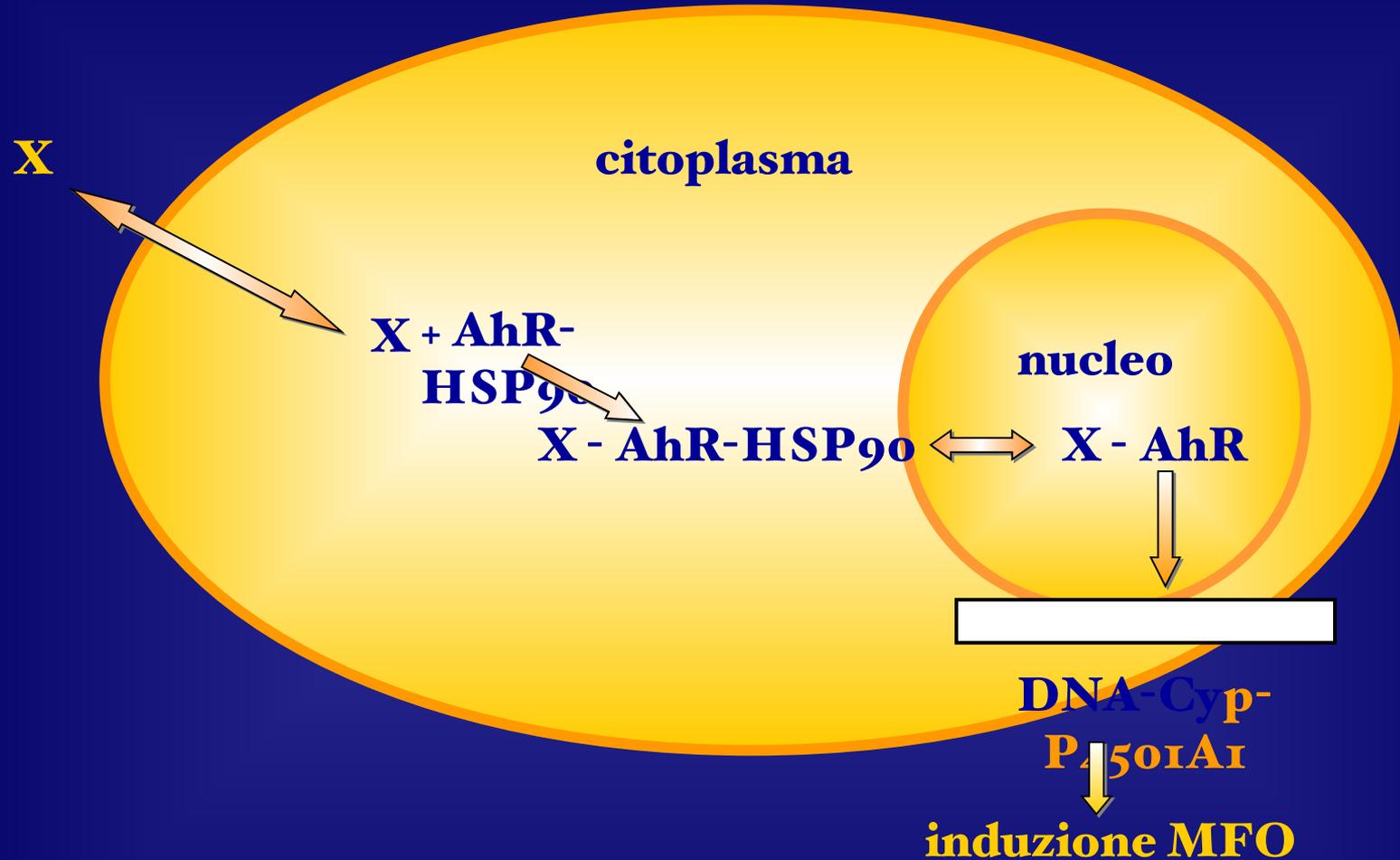
2,3,4,7,8-PeCDF



1,2,3,6,7,8-HxCDD



Meccanismo di azione



X = Diossine e “Dioxin-like PCBs”

AhR = *Aryl hydrocarbon Receptor*

MFO = Monoossigenasi a funzione

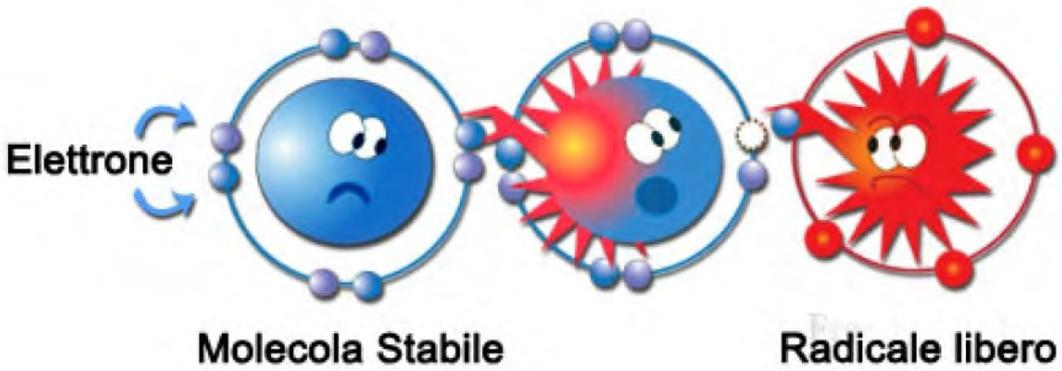
Le **MFO** rappresentano un sistema multienzimatico presente nei microsomi epatici aventi un ruolo fondamentale nei processi di detossificazione. L'attività del sistema delle MFO mista si svolge in due fasi:

Fase 1 Reazioni di ossido-riduzione o d'idrolisi in cui il substrato è attivato con l'inserimento di gruppi polari: -OH, -SH, -COOH, NH_2 .

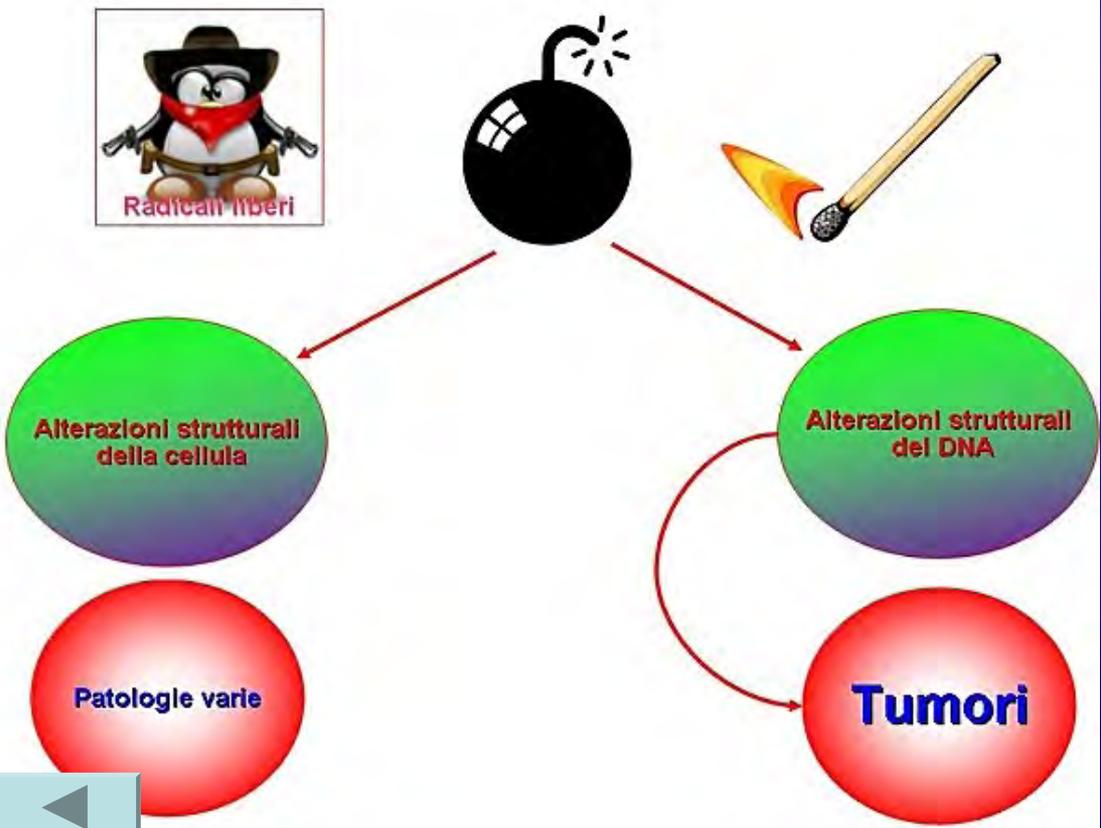
Fase 2 Ciò rende possibile l'attacco del composto xenobiotico da parte di enzimi detossificanti, durante il quale una serie di substrati endogeni (glutathione, acido glucuronico, glicina), viene coniugata con il composto xenobiotico ossidato.

Tutte queste reazioni fanno sì che il composto tossico diventi meno liposolubile, più idrosolubile e quindi facilmente eliminabile attraverso i normali processi fisiologici dell'organismo (ur





I radicali liberi sono molecole (gruppi d'atomi legati tra loro) instabili, in pratica, molecole a cui "manca qualcosa" (possiedono un solo elettrone anziché due), pronte a reagire con qualsiasi altra molecola con cui vengono a contatto, per appropriarsi di un loro elettrone; così queste molecole diventano instabili a loro volta e ricercano un elettrone, innescando in questo modo un meccanismo d'instabilità a "catena".



Principali funzioni del citocromo P₄₅₀ delle Monoossigenasi a Funzione Mista (MFO)

- **Metabolizzazione degli inquinanti**
- **Metabolizzazione degli ormoni steroidei**
- **Metabolizzazione delle vitamine solubili nei lipidi (A, D, E, K)**

TCDD	Gruppo 1 IARC (International Agency for Research on Cancer) (IARC, 2012) <u>cancerogeno</u>
PCDDs	Gruppo 1 IARC (IARC, 2009) <u>cancerogeno</u>
PCDFs	Gruppo 3 IARC (IARC, 1997) <u>non classificabili rispetto alla loro cancerogenicità per l'uomo</u>
PCBs (126)	Gruppo 2A (1) IARC (IARC, 2016) <u>probabilmente cancerogeno (cancerogeno)</u>
DDTs	Gruppo 2A IARC (International Agency for Research on Cancer) (IARC, 2017) <u>probabilmente cancerogeno</u>

Principali azioni patologiche dei congeneri dl-PCBs, PCCDs e PCDFs

Danni al sistema immunitario (linfociti)

Danni alla funzionalità degli ormoni steroidei

Danni alla cute

Danni al fegato

Principali azioni patologiche dei congeneri ndl-PCBs

Degenerazioni spinali e artriti

Depressione e disordine emozionale

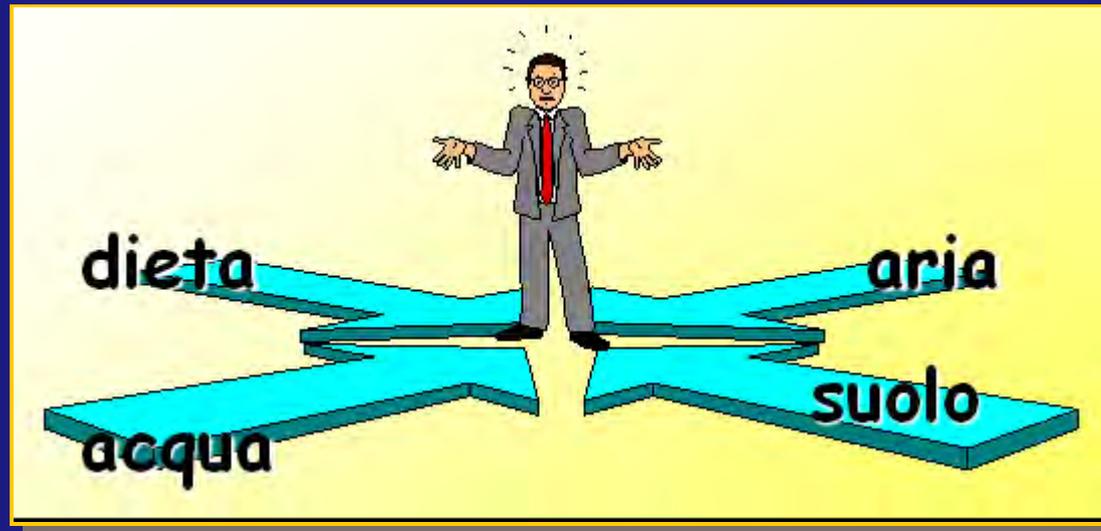
Neuropatie periferiche

Morbo di Parkinson



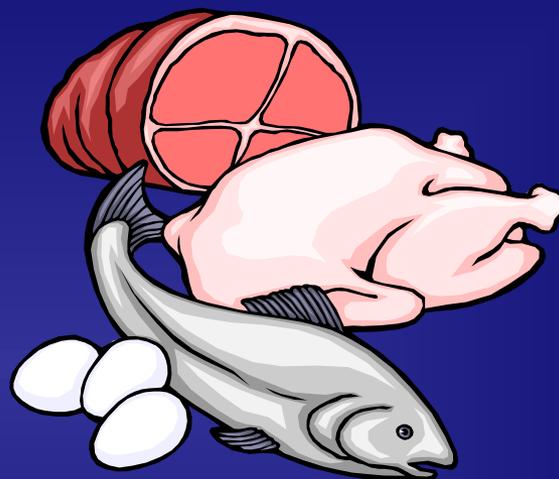
CONTAMINAZIONE DEGLI ALIMENTI E RISCHIO PER IL CONSUMATORE

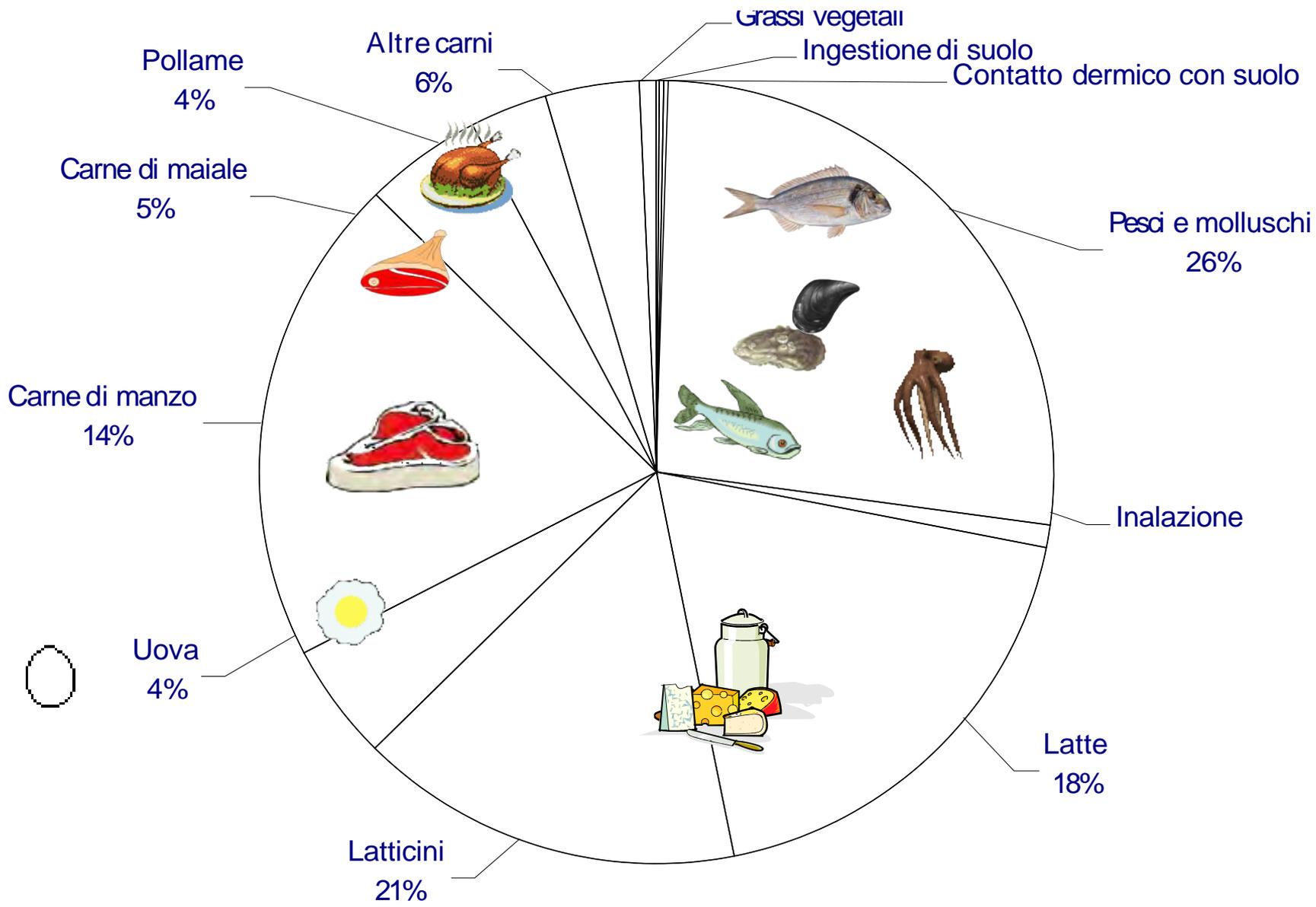
L'assunzione dei composti organoclorurati può avvenire per ingestione, inalazione e attraverso la pelle, ma più del 95% avviene per via alimentare.



Gli alimenti di origine animale sono una fonte predominante di esposizione per il consumatore a queste sostanze tossiche

QUALI ALIMENTI SONO A MAGGIOR RISCHIO DIOSSINE E PCBs?





Esposizione a PCDDs, PCDFs e PCBs attraverso il cibo

UNITA' DI MISURA

pg/g \longrightarrow ng/kg \longrightarrow ppt

ng/g \longrightarrow $\mu\text{g/kg}$ \longrightarrow ppb

$\mu\text{g/g}$ \longrightarrow mg/kg \longrightarrow ppm



Levels and congener profiles of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sheep milk from an industrialised area of Sardinia, Italy

M.M. Storelli^{a,*}, C. Scarano^b, C. Spanu^b, E.P.L. De Santis^b, V.P. Busco^a, A. Storelli^a, G.O. Marcotriggiano^a



The present study provides, for the first time, information on the concentrations of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) including non- and mono-*ortho* PCBs in sheep milk samples from an industrialized area of Sardinia, Italy. The concentrations in the majority of the milk investigated are within the limits set by European Community regulations, except in the case of dl-PCBs showing concentrations higher than action level. Overall the data reveal a situation of global moderate contamination. However, the lack of information on environmental background contamination levels for examined area does not allow to evaluate in a proper way whether, and to what extent, the industrial activities contributed to an increase in the levels of these contaminants in the surrounding area. There is, thus, a need for more information on the levels of these contaminants, especially on sheep milk from farms located in areas of Sardinia without industrial activities, not close to the contaminant-emitting industries.

Levels of PCDDs, PCDFs (pgg⁻¹ fat), dl-PCBs, ndl-PCBs (ngg⁻¹ fat) and WHO-TEQ PCDD/Fs + dl-PCBs (pg TEQ g⁻¹ fat) in sheep milk.

	Min	Max	Mean	St. dev.
2,3,7,8-TCDD	0.11	1.05	0.44	0.26
1,2,3,7,8-PeCDD	0.10	0.22	0.11	0.04
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.17	1.88	0.16	0.36
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.11	3.31	0.41	0.77
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.19	1.57	0.15	0.38
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.12	2.35	0.39	0.51
OCDD	0.30	1.91	0.78	0.41
ΣPCDDs	0.41	7.13	2.45	1.45
2,3,7,8-TCDF	0.11	0.59	0.13	0.08
1,2,3,7,8-PeCDF	0.14	2.17	0.36	0.55
2,3,4,7,8-PeCDF	0.21	2.92	0.91	0.82
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.20	0.58	0.32	0.17
1,2,3,6,7,8-HxCDF ^a	0.20	0.20	0.20	–
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.20	1.78	0.28	0.42
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.12	1.19	0.13	0.27
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.16	1.69	0.32	0.49
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.10	1.95	0.42	0.53
OCDF	0.20	1.99	0.62	0.52
ΣPCDFs	0.71	7.98	3.69	1.75
PCB 118	0.30	4.42	0.88	0.86
Σother dl-PCBs ^a	1.13	1.13	1.13	–
Σdl-PCBs	1.43	5.55	2.01	0.86
Σndl-PCBs	1.02	20.42	4.92	5.12
WHO-TEQ PCDD (WHO 1998 TEF ^b)	0.11	1.46	0.61	0.34
WHO-TEQ PCDD (WHO 2005 TEF ^c)	0.11	1.46	0.61	0.34
WHO-TEQ PCDF (WHO 1998 TEF ^b)	0.05	1.41	0.44	0.39
WHO-TEQ PCDF (WHO 2005 TEF ^c)	0.05	0.91	0.31	0.24
WHO-TEQ PCDD/Fs (WHO 1998 TEF ^b)	0.18	2.32	1.05	0.54
WHO-TEQ PCDD/Fs (WHO 2005 TEF ^c)	0.18	1.79	0.92	0.44
WHO-TEQ dl-PCBs (WHO 1998 TEF ^b)	2.45	2.87	2.51	0.09
WHO-TEQ dl-PCBs (WHO 2005 TEF ^c)	2.66	2.79	2.68	0.03
Total WHO-TEQ (WHO 1998 TEF ^b)	2.70	4.80	3.56	0.54
Total WHO-TEQ (WHO 2005 TEF ^c)	2.88	4.46	3.60	0.43

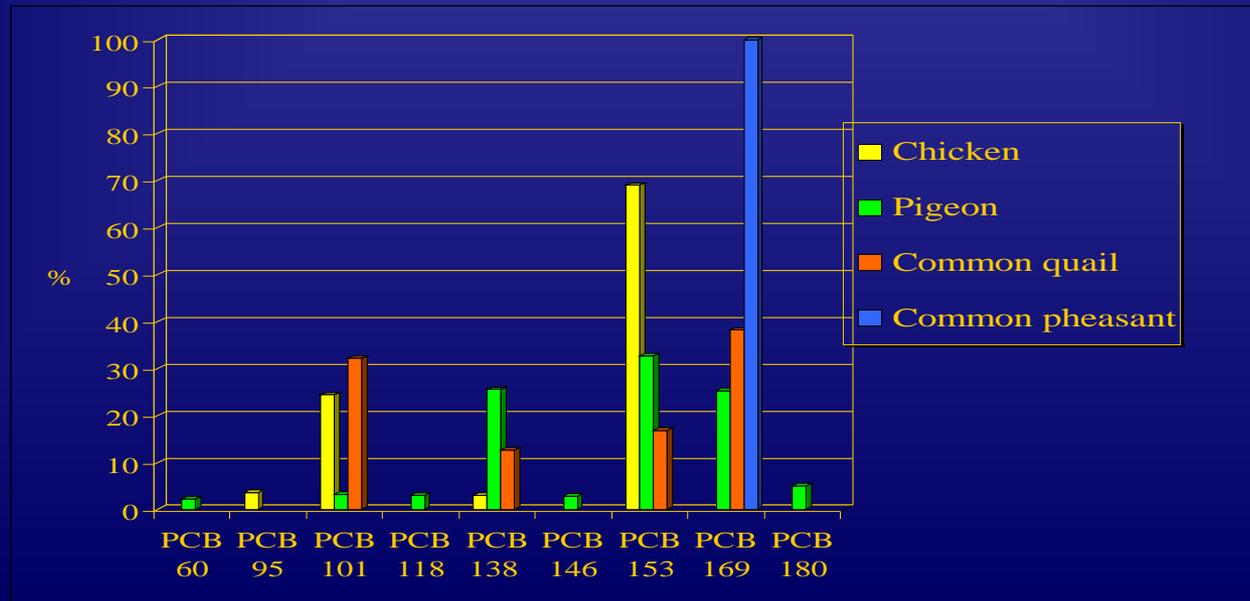
^a LOQs.

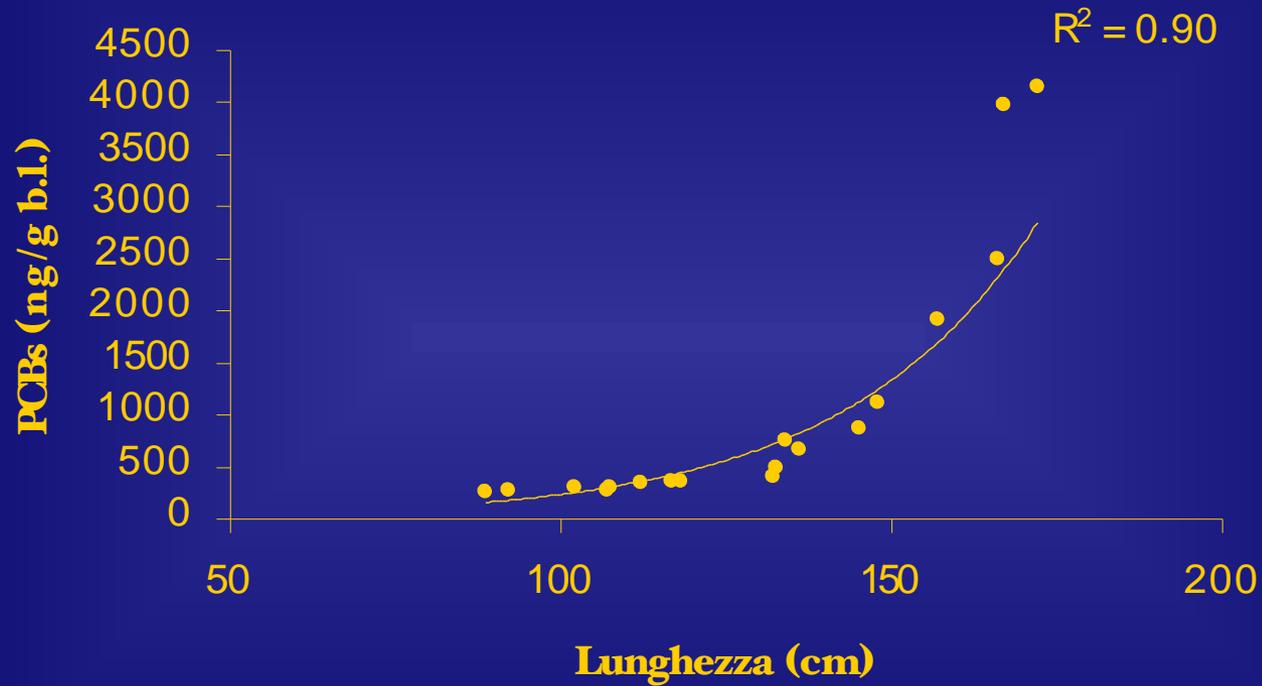
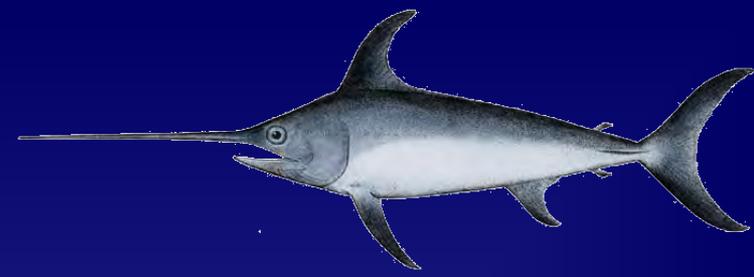
^b Van den Berg et al. (1998).

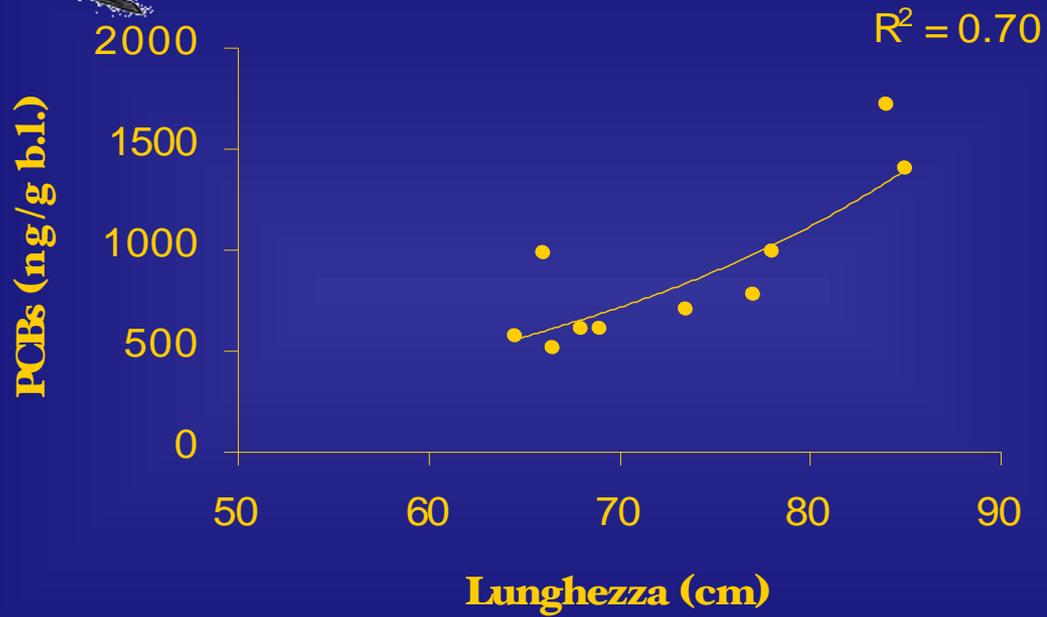
^c Van den Berg et al. (2006).

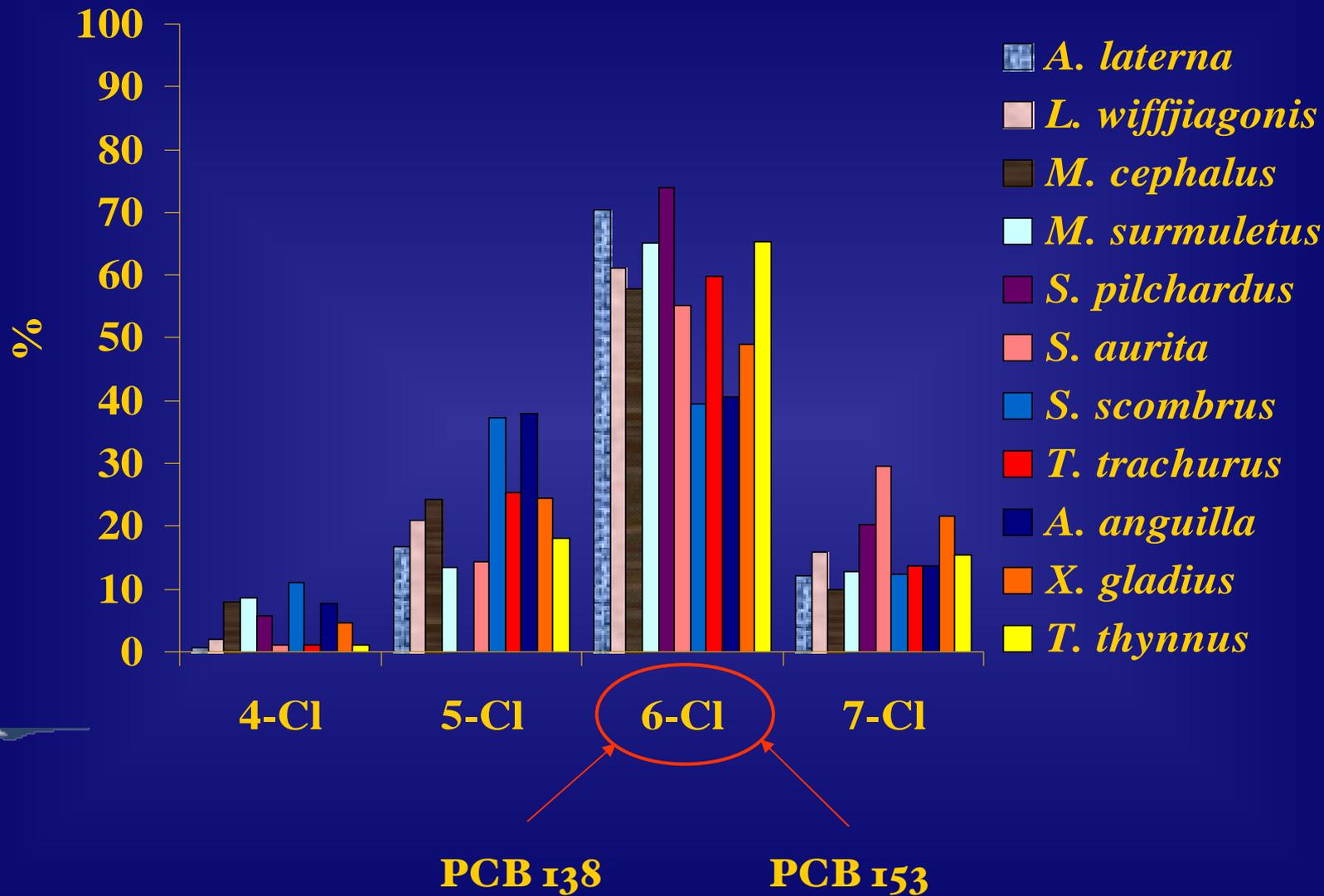
Concentrations (mg/kg lipid weight basis) of individual PCB congeners in the eggs of different avian species.

	Chicken	Pigeon	Common quail	Common pheasant
% lipid	23.1	5.8	23.1	23.4
<i>p,p'</i> -DDE	ND	968.50	ND	9.87
PCB 60	ND	1.13	ND	ND
PCB 95	0.32	ND	ND	ND
PCB 101	2.18	1.55	6.67	ND
PCB 118	ND	1.48	ND	ND
PCB 138	0.27	12.35	2.62	ND
PCB 146	ND	1.34	ND	ND
PCB 153	6.16	15.81	3.50	ND
PCB 169	ND	6.27	0.91	3.77
PCB 180	ND	2.40	ND	ND
ΣPCB	8.93	48.30	20.70	3.77









SPECIE A RISCHIO DEL MEDITERRANEO

Thunnus thynnus

ΣPCBs 325-812

526 ng/g base lipidica

ΣDDTs 289-702

435 ng/g base lipidica



Storelli et al., 2008. *Environ. Int.* 34, 509-513.

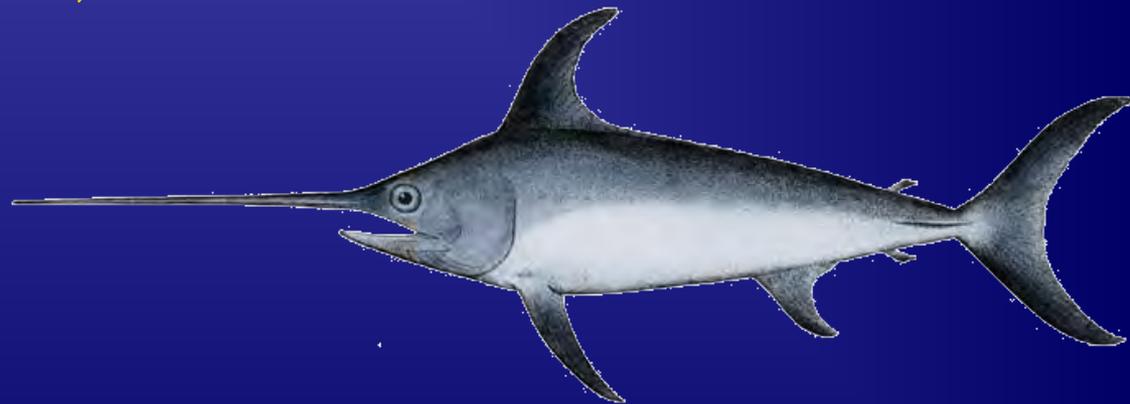
Xiphias gladius

ΣPCBs 255-4151

966 ng/g base lipidica

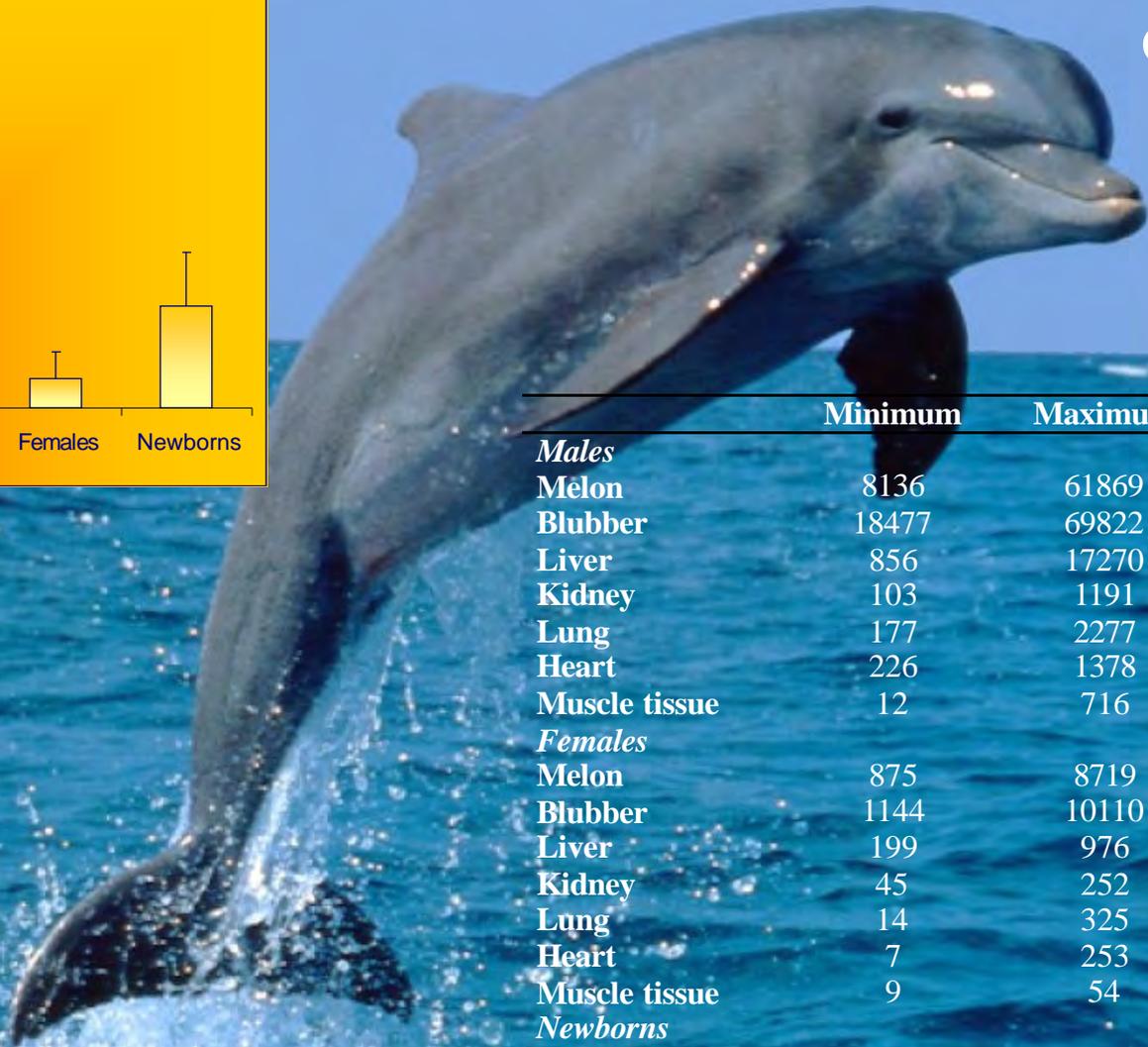
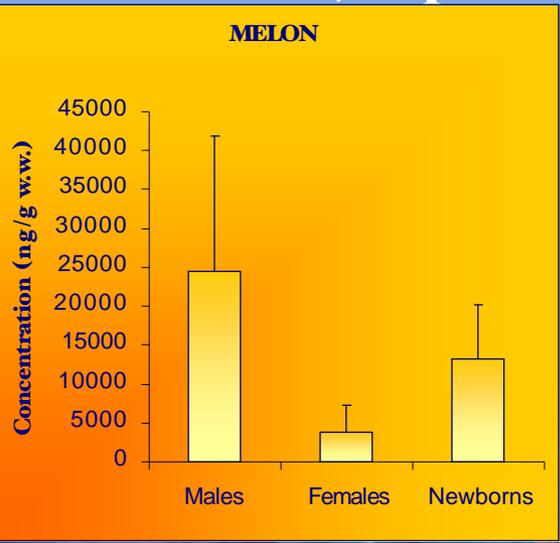
ΣDDTs 401-3463

1027 ng/g base lipidica



Storelli e Marcotrigiano, 2006. *Chemosphere* 62, 375-380.

concentrations
(ng g⁻¹ w.w.) in the
different tissues
and organs of
males, females
and newborns
striped dolphins



	Minimum	Maximum	Mean	St. Deviation
<i>Males</i>				
Melon	8136	61869	24518	17389
Blubber	18477	69822	39374	16989
Liver	856	17270	5413	5047
Kidney	103	1191	661	426
Lung	177	2277	854	635
Heart	226	1378	562	380
Muscle tissue	12	716	156	218
<i>Females</i>				
Melon	875	8719	3763	3448
Blubber	1144	10110	5269	3781
Liver	199	976	583	261
Kidney	45	252	157	98
Lung	14	325	152	122
Heart	7	253	121	91
Muscle tissue	9	54	31	20
<i>Newborns</i>				
Melon	8327	18168	13248	6959
Blubber	8135	15265	11700	5042
Liver	822	8678	4750	5555
Kidney			1749	
Lung	364	486	425	86
Heart	313	2011	1162	1201
Muscle tissue	46	2104	1075	1455



COSA IMPONE LA LEGISLAZIONE VIGENTE RELATIVAMENTE AI PCBs E ALLE DIOSSINE NEGLI ALIMENTI?

Per la commercializzazione, la Commissione delle Comunità Europee, nel 2011 (**Regolamento 1259/UE**), ha stabilito tenori massimi per 6 PCBs indicatori (PCB 28, 52, 101, 138, 153 e 180), PCDD/Fs e PCBs diossina-simili che possono essere presenti nelle derrate alimentari destinate all'alimentazione umana.

Regolamento UE 1259/2011

Prodotti alimentari	Tenori massimi		
	Somma di 6 indicatori	Somma di diossine (OMS-PCDD/F-TEQ)	Somma di diossine e di PCBs diossina simili (OMS-PCDD/F-PCB-TEQ)
Carni di bovini, ovicaprini	40 ng/g di grasso	2.5 pg/g di grasso	4.0 pg/g di grasso
Carni di pollame	40 ng/g di grasso	1.75 pg/g di grasso	3.0 pg/g di grasso
Carni di suini	40 ng/g di grasso	1.0 pg/g di grasso	1.25 pg/g di grasso
Fegato	40 ng/g di grasso	4.5 pg/g di grasso	10.0 pg/g di grasso
Muscolo di pesce e prodotti della pesca e loro derivati, esclusa l'anguilla. Il tenore massimo nei crostacei si applica al muscolo delle appendici e dell'addome. Nel caso dei granchi e dei crostacei analoghi si applica al muscolo delle appendici.	75 ng/g di fresco	3.5 pg/g di fresco	6.5 pg/g di fresco
Anguille e derivati	300 ng/g di fresco	3.5 pg/g di fresco	10.0 pg/g di fresco
Latte e prodotti lattiero caseari	40 ng/g di grasso	2.5 pg/g di grasso	5.5 pg/g di grasso
Uova di galline e derivati	40 ng/g di grasso	2.5 pg/g di grasso	5.0 pg/g di grasso
Grasso di bovini e ovini	40 ng/g di grasso	2.5 pg/g di grasso	4.0 pg/g di grasso

FATTORI DI EQUIVALENZA TOSSICA (TEFs) E CONCENTRAZIONE DI EQUIVALENZA TOSSICA (TEQs)

Congeneri dei PCBs, PCDDs e PCDFs di rilevanza tossicologica:

PCBs

Non-ortho

PCB 77

PCB 81

PCB 126

PCB 169

Mono-ortho

PCB 105

PCB 114

PCB 118

PCB 123

PCB 156

PCB 157

PCB 167

PCB 189

PCDDs

2,3,7,8-TCDD

1,2,3,7,8-PeCDD

1,2,3,4,7,8-HxCDD

1,2,3,6,7,8-HxCDD

1,2,3,7,8,9-HxCDD

1,2,3,4,6,7,8-HpCDD

OCDD

PCDFs

2,3,7,8-TCDF

1,2,3,7,8-PeCDF

2,3,4,7,8-PeCDF

1,2,3,4,7,8-HxCDF

1,2,3,6,7,8-HxCDF

1,2,3,7,8,9-HxCDF

2,3,4,6,7,8-HxCDF

1,2,3,4,6,7,8-HpCDF

1,2,3,4,6,7,8-HpCDF

OCDF

DEFINIZIONE DI TEFs

I fattori di equivalenza tossica (TEFs) sono uno schema numerico basato sulla considerazione che i PCBs, PCDDs e i PCDFs sono composti strutturalmente simili che presentano il medesimo meccanismo strutturale di azione (attivazione del recettore Ah*) e producono effetti tossici simili.

I TEF vengono calcolati confrontando l'affinità di legame dei vari composti organoclorurati con il recettore Ah, rispetto a quella della 2,3,7,8-TCDD, considerando l'affinità di questa molecola come valore unitario di riferimento.

Recentemente sono stati formulati diversi schemi di TEFs, ciascuno relativo alle differenti classi animali (Mammiferi, Uccelli, Pesci), poiché ciascuno di essi presenta nei confronti di queste sostanze una differente sensibilità.

TEFs delle diossine, dei furani e di alcuni congeneri non- e mono-*ortho* relativi ai Mammiferi (Van den Berg *et al.*, 2006).

Diossine 2,3,7,8-TCDD		TEFs 1
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0.1
Dibenzofurani 2,3,7,8-TCDF		0.1
1,2,3,7,8-PeCDF		0.03
Non-ortho PCBs		
3,3',4,4'-TetraCB (77)		0.0001
3,3',4,4',5-PentaCB (126)		0.1
3,3'.4.4'.5.5'-EsaCB (169)		0.03
Mono-ortho PCBs		
2,3,3',4,4'-PentaCB (105)		0.00003
2,3',4,4',5-PentaCB (118)		0.00003
2,3,3',4,4',5-EsaCB (156)		0.00003

VALUTAZIONE DELLO STATO DI CONTAMINAZIONE DEGLI ALIMENTI PER LA COMMERCIALIZZAZIONE

Per esprimere il potenziale tossico dei mono- e non-*ortho* PCBs, PCDDs e PCDFs nelle diverse matrici si è introdotto il concetto di *tossicità equivalente* (TEQ) che si ottiene sommando i prodotti ottenuti moltiplicando i valori dei TEF dei singoli congeneri per le rispettive concentrazioni.

$$[\text{Congenere}] \times \text{TEF} = \text{TEQ}$$

Rischio tossicologico per il consumatore

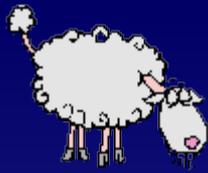
Per valutare il rischio tossicologico per il consumatore si calcola il TEQ per ciascun congenere di rilevanza tossicologica ed in seguito il TEQ totale, sulla base dell'assunzione settimanale di un determinato alimento e rapportando il tutto al peso corporeo medio di una popolazione.

Regolamento CE 1881/2006

Limiti per il consumatore

Per quanto concerne le diossine e i PCBs diossina-simili è stata stabilita una dose settimanale tollerabile (TWI) pari a 14 pg di equivalenti di tossicità dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS-TEQ/kg di peso corporeo).

Latte di pecora:



3.60 pg/TEQs/peso corporeo/settimanale

Arnoglossus laterna:

0.77 pg/TEQs/peso corporeo/settimanale

Lepidorhombus whiffiagonis: **7.42** pg/TEQs/peso corporeo/settimanale

Mugil cephalus:

0.63 pg/TEQs/peso corporeo/settimanale

Mullus barbatus:

2.03 pg/TEQs/peso corporeo/settimanale

Sardina pilchardus:

0.07 pg/TEQs/peso corporeo/settimanale

Sardinella aurita:

1.19 pg/TEQs/peso corporeo/settimanale

Scomber scombrus:

12.88 pg/TEQs/peso corporeo/settimanale

Trachurus trachurus:

1.26 pg/TEQs/peso corporeo/settimanale

Anguilla anguilla:

4.42 pg/TEQs/peso corporeo/settimanale

Xiphias gladius:

0.14 pg/TEQs/peso corporeo/settimanale

Thunnus thynnus:

4.95 pg/TEQs/peso corporeo/settimanale



14 pg/TEQs/kg

**MEDITERRANEO
TOSSICO? L'ITALIA
TRIONFA
NELL'INQUINAMENTO
MARINO DA METALLI
PESANTI**



Tavola Periodica degli Elementi

Nuovo Originale																		16 VIA									
1 1 H Idrogeno 1.00794																	2 2 He Elio 4.002602										
3 3 Li Litio 6.941	4 4 Be Berillio 9.012182																	5 5 B Boro 10.811	6 6 C Carbonio 12.0107	7 7 N Azoto 14.00674	8 8 O Ossigeno 15.9994	9 9 F Fluoro 18.9984032	10 10 Ne Neon 20.1797				
11 3 Na Sodio 22.989770	12 4 Mg Magnesio 24.3050																	13 5 Al Alluminio 26.981538	14 6 Si Silicio 28.0855	15 7 P Fosforo 30.973761	16 8 S Zolfo 32.066	17 9 Cl Cloro 35.453	18 10 Ar Argon 39.948				
19 4 K Potassio 39.0983	20 4 Ca Calcio 40.078	21 5 Sc Scandio 44.955910	22 6 Ti Titanio 47.867	23 7 V Vanadio 50.9415	24 8 Cr Cromo 51.9961	25 9 Mn Manganese 54.938049	26 10 Fe Ferro 55.8457	27 10 Co Cobalto 58.933200	28 10 Ni Nichel 58.6934	29 11 Cu Rame 63.546	30 11 Zn Zinco 65.409	31 12 Ga Gallio 69.723	32 12 Ge Germanio 72.64	33 13 As Arsenico 74.92160	34 14 Se Selenio 78.96	35 14 Br Bromo 79.904	36 18 Kr Krypton 83.798										
37 5 Rb Rubidio 85.4678	38 5 Sr Stronzio 87.62	39 6 Y Ittrio 88.90585	40 6 Zr Zirconio 91.224	41 7 Nb Niobio 92.90638	42 7 Mo Molibdeno 95.94	43 7 Tc Tecnecio (98)	44 8 Ru Rutenio 101.07	45 8 Rh Rodio 102.90550	46 8 Pd Palladio 106.42	47 9 Ag Argento 107.8682	48 9 Cd Cadmio 112.411	49 10 In Indio 114.818	50 10 Sn Stagno 118.710	51 11 Sb Antimonio 121.760	52 12 Te Tellurio 127.60	53 12 I Iodio 126.90447	54 18 Xe Xeno 131.293										
55 6 Cs Cesio 132.90545	56 6 Ba Bario 137.327	57 to 71																81 12 Tl Tallio 204.3833	82 12 Pb Piombo 207.2	83 13 Bi Bismuto 208.98038	84 14 Po Polonio (209)	85 14 At Astatio (210)	86 18 Rn Radon (222)				
87 7 Fr Francio (223)	88 7 Ra Radio (226)	89 to 103																111 12 Rg Roentgenio (272)	112 12 Uub Ununbio (285)	113 13 Uut Ununtrio (284)	114 14 Uuq Ununquadio (289)	115 15 Uup Ununpentio (288)	116 16 Uuh Ununhexio (292)	117 17 Uus Ununseptio (289)	118 18 Uuo Ununoctio (289)		

Le masse atomiche fra sono quelle degli isotopi più stabili o più comuni.

Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com) <http://www.dayah.com/periodic/>

57 7 La Lantanio 138.9055	58 7 Ce Cerio 140.116	59 7 Pr Praseodimio 140.90765	60 7 Nd Neodimio 144.24	61 7 Pm Promezio (145)	62 7 Sm Samario 150.36	63 7 Eu Europio 151.964	64 7 Gd Gadolinio 157.25	65 7 Tb Terbio 158.92534	66 7 Dy Disprosio 162.500	67 7 Ho Olmio 164.93032	68 7 Er Erbio 167.259	69 7 Tm Tullio 168.93421	70 7 Yb Itterbio 173.04	71 7 Lu Lutezio 174.967
89 7 Ac Attinio (227)	90 8 Th Torio 232.0381	91 8 Pa Protoattinio 231.03588	92 8 U Uranio 238.02891	93 8 Np Nettunio (237)	94 8 Pu Plutonio (244)	95 8 Am Americio (243)	96 8 Cm Curio (247)	97 8 Bk Berkelio (247)	98 8 Cf Californio (251)	99 8 Es Einsteinio (252)	100 8 Fm Fermio (257)	101 8 Md Mendelevio (258)	102 8 No Nobelio (259)	103 8 Lr Laurenzio (262)

I metalli pesanti sono collocati nella parte intermedia della Tavola Periodica e la loro densità risulta superiore a 5 g/cm^3 .

Principali fonti di emissione dei metalli pesanti in atmosfera

• *Naturali:*

- eruzioni vulcaniche, emissioni geotermiche, decadimento radioattivo.



• *Antropiche:*

- processi di combustione (centrali termoelettriche, inceneritori, impianti metallurgici, traffico veicolare, riscaldamento)
- abrasione dei materiali (vernici, pneumatici, usura dei metalli, ecc.).



Metalli pesanti

Metalli non essenziali:

Hg, Cd, Pb non presentano alcuna funzione biologica.

Metalli essenziali: **Fe, Cu, Zn, Cr, Mn, Co**

Se superano determinate concentrazioni, possono risultare **tossici**.

Si legano al gruppo prostetico nei pigmenti respiratori

Costituente di enzimi

Elemento essenziale nel metabolismo dei lipidi e dei glucidi

Essenziale per la fotosintesi clorofilliana e nella fosforilazione ossidativa nei mitocondri

Utilizzato nella sintesi della vitamina B12

MERCURIO

80

2
8
18
32
18
2

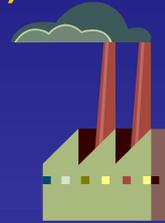
Hg

Mercurio

200.59

Sorgenti naturali:

- ✓ vulcanesimo
- ✓ dilavamento (cinabro, HgS)



Sorgenti antropiche



La forma chimica sotto la quale l'elemento è presente nell'ecosistema marino condiziona il processo di assunzione dei metalli e il loro accumulo negli organismi acquatici.

BIODISPONIBILITA'

Forma chimica presente nell'ambiente rispetto al totale che si rende biodisponibile ad essere assorbita da determinati organismi.

SPECIAZIONE DELL'ELEMENTO

Nell'ecosistema marino il mercurio

può esistere in diverse forme chimiche:

Hg⁰ **mercurio allo stato elementare** (mercurio metallico),

non tossico, può trasformarsi in

Hg₂⁺⁺ **ione mercurioso**, poco tossico, che in mare ha vita

breve in quanto per effetto dell'ossigeno atmosferico

e di altri ossidanti si trasforma facilmente in

Hg⁺⁺ **ione mercurico**, molto tossico

Composti metallorganici

Sia il mercurio metallico che i suoi ioni possono essere convertiti in:

Composti alchilici

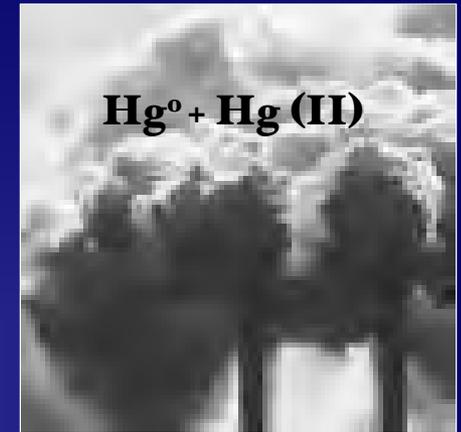
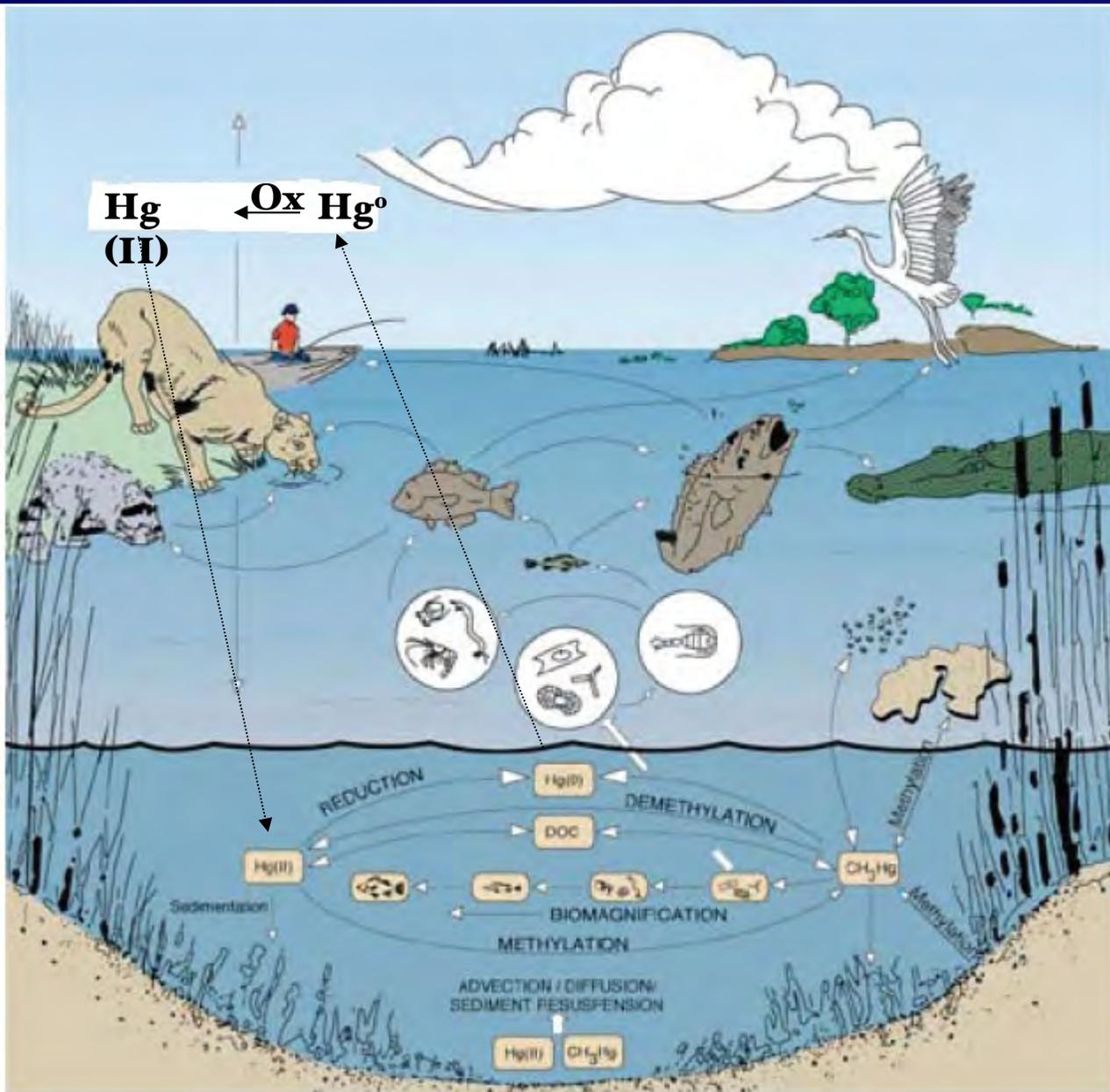


Composti arilici



Allo stato elementare nessun metallo è in grado di penetrare nelle cellule, mentre la forma chimica generalmente più diffusibile è quella ionica o di composti organometallici. Tra i composti metallorganici del mercurio il **metilmercurio** è il principio biologico più attivo; grazie alla sua elevata lipofilità, attraversa facilmente le membrane cellulari e, una volta penetrato all'interno delle cellule, si lega in maniera piuttosto stabile ai complessi organici, in particolare a gruppi tiolici di amminoacidi e proteine risultando, difficilmente eliminabile.

Ciclo biogeoquímico del mercurio



Detossificazione

Il **Selenio** svolge un ruolo antagonista nei confronti della tossicità del mercurio attraverso un meccanismo che porta alla formazione di un composto insolubile, quale HgSe (Tiemmanite). Infatti nel 1972 Ganther dimostrò come la tossicità del mercurio nei tonni poteva essere ridotta dall'aggiunta di opportune quantità di selenio.

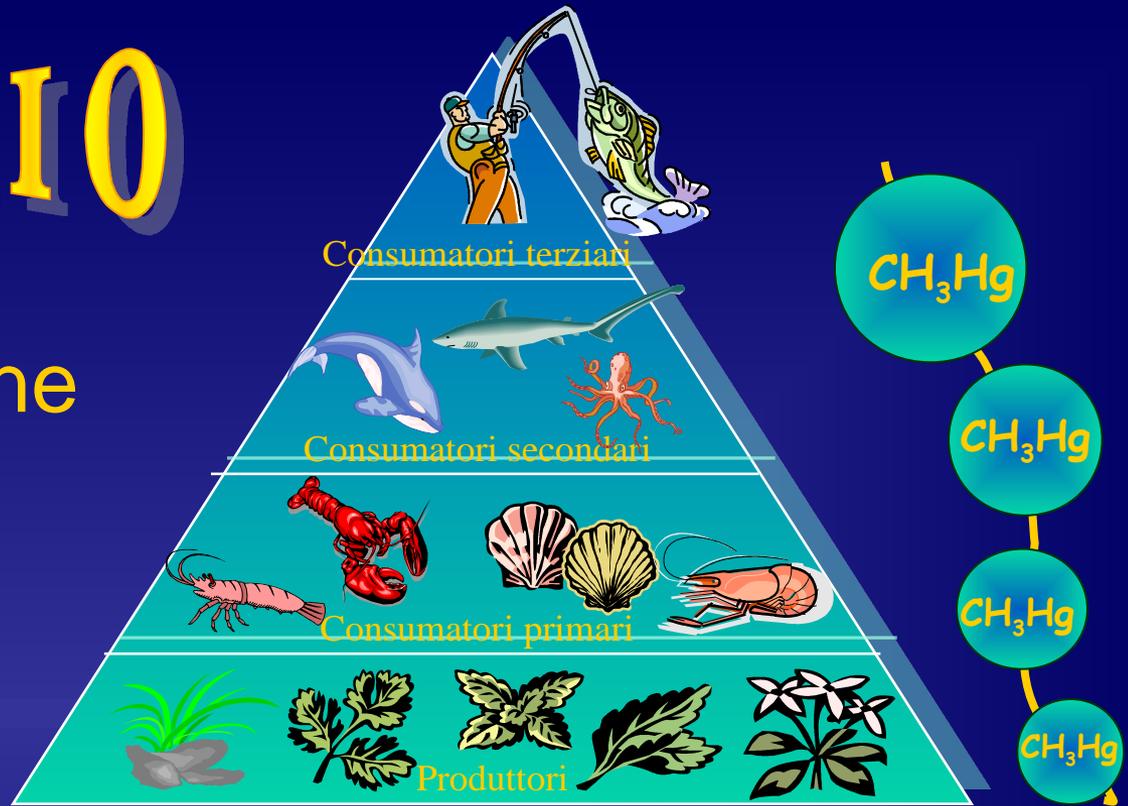
Total Hg, MeHg, Hg*, Se concentrations (mg/kg w.w.), % MeHg and Se/Hg* in *S. coeruleoalba* liver (Storelli et al, 1998. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 61: 541-547).

	Total Hg	MeHg	Hg*	% MeHg	Se	Se/Hg*
1	0.58	0.58	-	100.00	0.89	-
2	1.36	1.03	0.33	75.74	1.94	14.93
3	1.40	1.13	0.27	80.71	2.31	21.73
4	3.00	2.40	0.60	80.00	2.57	10.88
5	23.88	18.50	5.38	77.47	46.61	22.01
6	25.37	18.00	7.37	70.95	50.84	17.52
7	46.81	27.71	19.10	59.20	74.28	9.88
8	49.26	28.18	21.11	57.15	178.03	21.42
9	110.00	30.44	18.44	27.67	104.92	14.52
10	154.81	14.17	140.64	9.15	91.18	1.65
11	182.21	8.62	173.59	4.73	101.79	1.49
12	183.68	10.45	173.23	5.69	108.13	1.59
13	185.58	11.90	173.68	6.41	118.62	1.73
14	219.39	10.45	208.94	4.76	132.51	1.61
15	250.00	26.29	223.71	10.52	181.82	2.06
16	257.43	19.15	238.28	7.44	204.86	2.18
17	285.18	9.14	276.04	3.20	179.09	1.65
18	300.92	11.24	289.68	3.74	157.73	1.38
19	344.74	15.23	329.51	4.42	6.83	0.05
20	358.18	12.01	346.17	3.35	214.74	1.58
21	366.81	29.69	337.12	8.09	147.66	1.11
22	367.76	13.95	353.81	3.79	212.31	1.52
23	371.38	11.04	360.34	2.97	165.80	1.17
24	371.79	17.74	354.05	4.77	166.67	1.20
25	428.55	14.62	413.93	3.41	229.36	1.41
26	455.78	8.03	447.75	1.76	153.78	0.87
27	495.92	15.71	480.21	3.17	276.95	1.46
28	579.78	10.08	569.70	1.74	117.23	0.52
29	934.06	17.38	916.68	1.86	396.29	1.10
30	966.31	29.69	652.60	3.07	423.98	1.13
Min-Max	0.58-966.31	0.58-29.69	0.00-952.60	1.74-100.00	0.89-423.98	0.05-22.01
Mean±S.D.	277.40±246	14.82±8.70	261.10±247	24.23±32.26	141.65±104	5.38±7.30

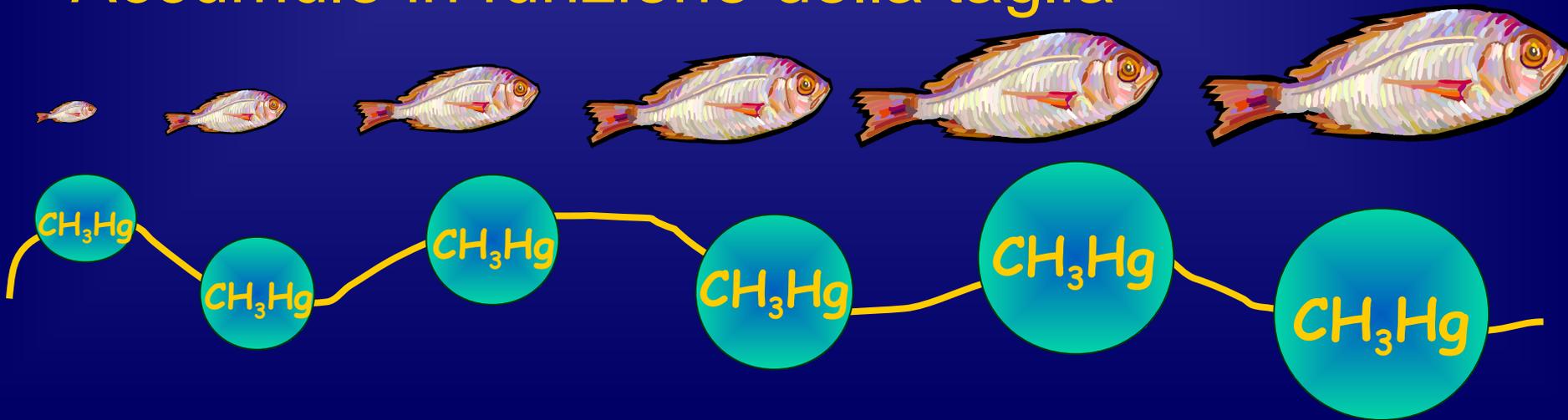


MERCURIO

- Biomagnificazione



- Accumulo in funzione della taglia



CADMIO

Sorgenti naturali:

✓ crosta terrestre (insieme allo zinco)

✓ vulcanesimo

✓ incendi boschivi



Sorgenti antropiche:

✓ attività industriali

✓ batterie (soprattutto batterie Ni-Cd)

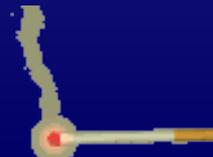
✓ concimi e pesticidi

✓ pigmenti

✓ rivestimenti e placcatura

✓ stabilizzatori per plastica

✓ sigarette



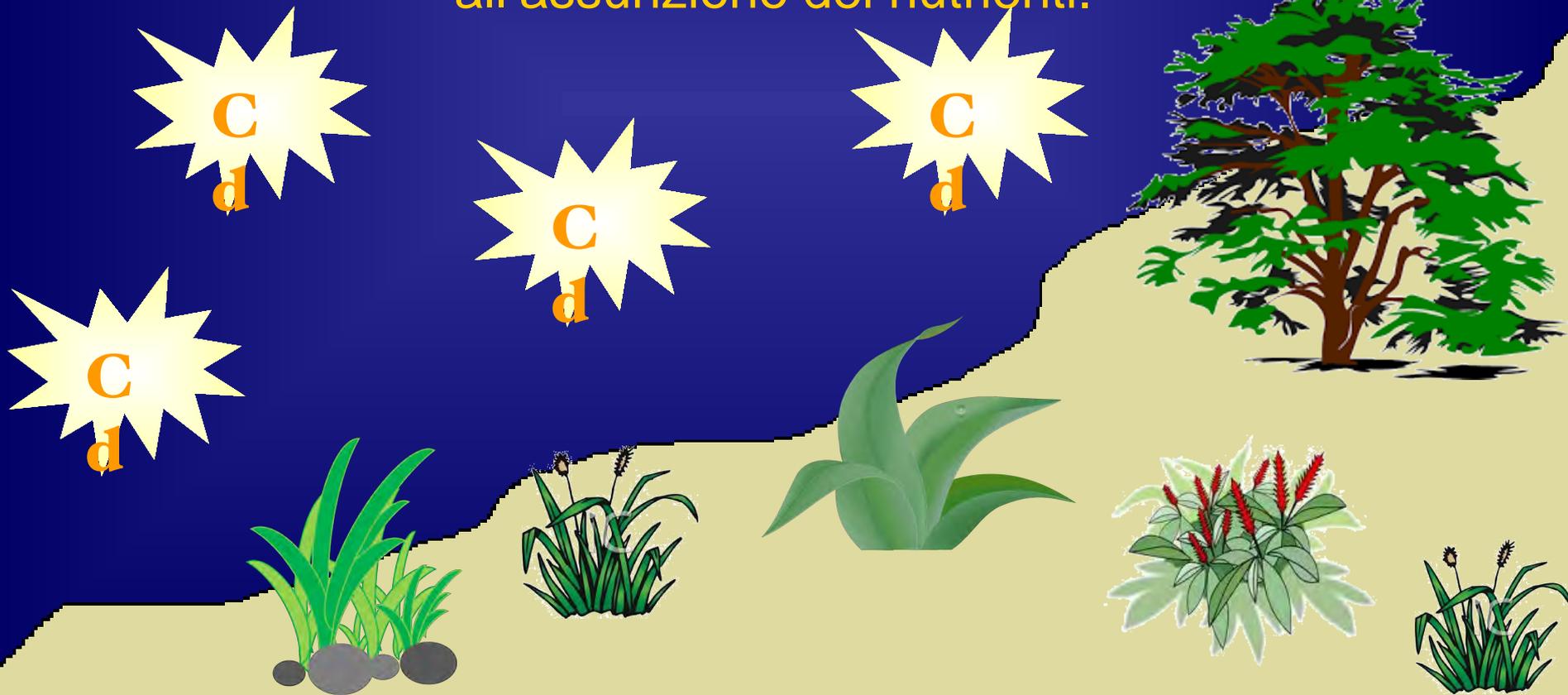
48	2
	8
	18
Cd	18
	2

Cadmio

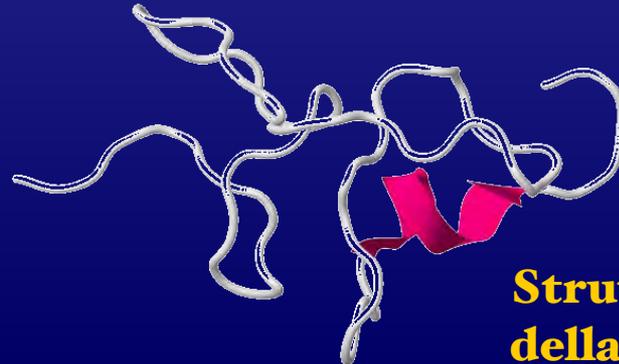
112.411

CADMIIO

Una volta contaminato l'ecosistema, il cadmio può entrare nella catena trofica. La sequenza parte con i vegetali, i quali prendono facilmente il cadmio dal mezzo circostante attraverso sistemi trans-membrana, normalmente dedicati all'assunzione dei nutrienti.

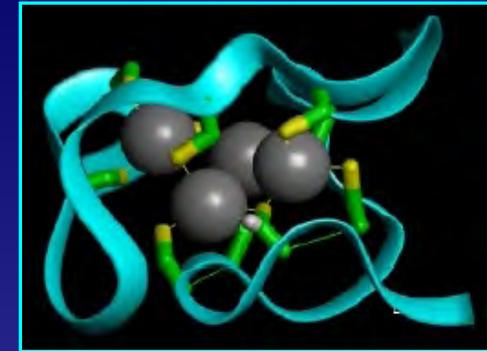


Metallotioneine

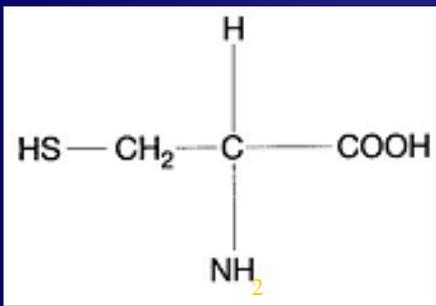


**Struttura tridimensionale
della metallotioneina del**

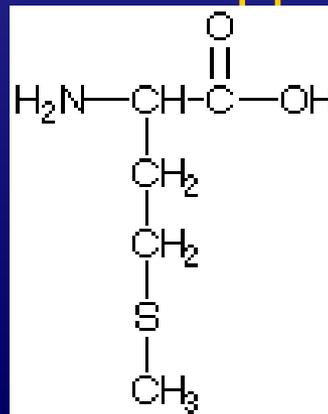
Detossificazione



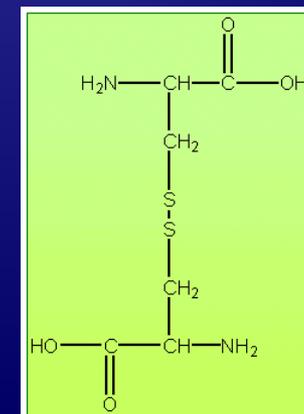
Le **Metallotioneine** sono proteine a basso peso molecolare costituite da ~60 AA. che hanno come caratteristica chimica principale, la presenza di un elevato numero di residui cisteinici (-SH, ~33%). Sono localizzate nell'apparato del Golgi. L'affinità del Cd per lo ione solfuro fa sì che questo metallo si leghi a queste proteine rimanendo intrappolato.



cisteina



metionina



cistina

PIOMBO

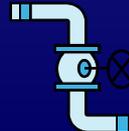
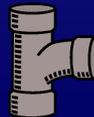
Sorgenti naturali (raro in natura):

- ✓ nei minerali insieme a zinco, argento e rame ed è estratto insieme a questi metalli
- ✓ galena (PbS)

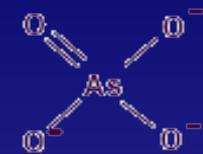
Sorgenti antropiche



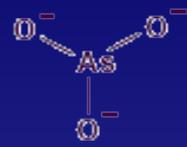
82	2
Pb	8
Piombo	18
207.2	32
	18
	4



PRINCIPALI FORME DELL'ARSENICO



Arsenito



Arsenato



Ione tetrametilarsenico (TMA)



Acido dimetilarsinico (DMA)



Acido monometilarsinico (MMA)



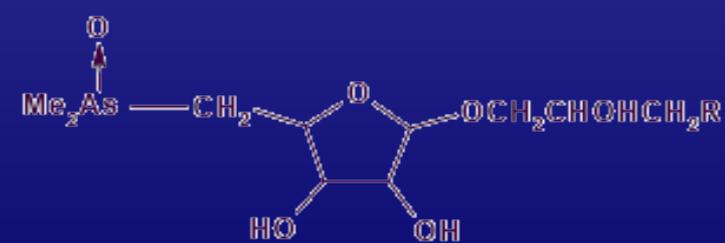
Trimetilarsina ossido



Arsenocolina (AC)



Arsenobetaina (AB)



Arsenomucchei

- AR1 R = OH
- AR2 R = $\text{OPO}_3\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$
- AR3 R = SO_3H
- AR4 R = OSO_3H

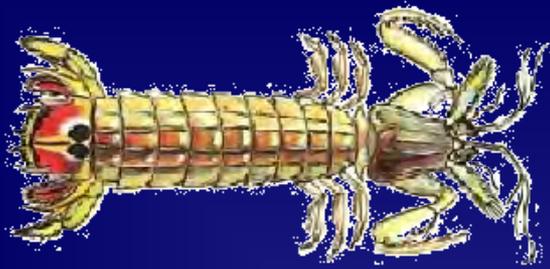
33

2
8
18
5

As

Arsenico

74.9



As

Mean values of total, organic and inorganic arsenic expressed in mg/kg w.w. and % of organic and inorganic arsenic in relation to the sum in the flesh of *Squilla mantis*.

	Total As	Organic As	Inorganic As	Sum of org. + inorg. As	% Org. As	% Inorg. As
1	17.9	18.5	0.5	19.0	97.5	2.5
2	19.2	19.2	0.2	19.4	98.9	1.1
3	18.2	18.9	0.2	19.1	99.0	1.0
4	19.3	19.9	0.2	20.0	99.2	0.8
5	20.5	19.6	0.2	19.8	99.1	0.9
Mean	19.0	19.2	0.2	19.5	98.7	1.3

Storelli e Marcotrigiano, 2000. *Ital. J. Food Sci.* 3: 365-370.

SPECIAZIONE ARSENICO



Storelli e Marcotrigiano, 2000. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 65: 732-739.

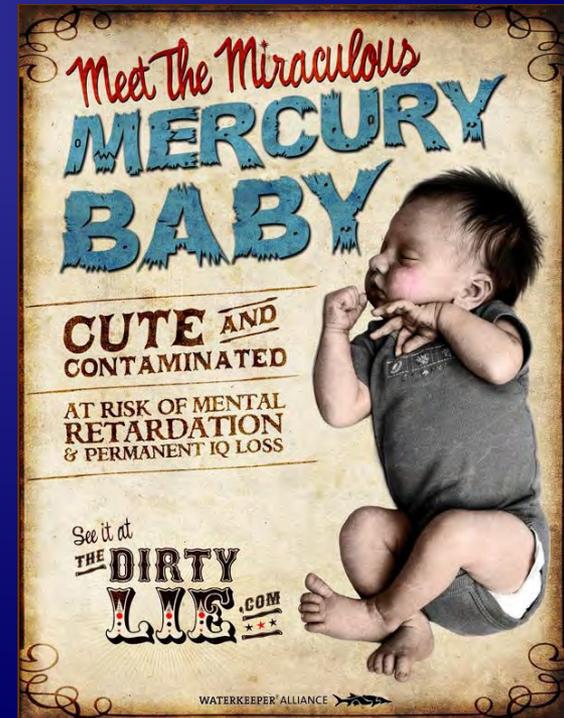
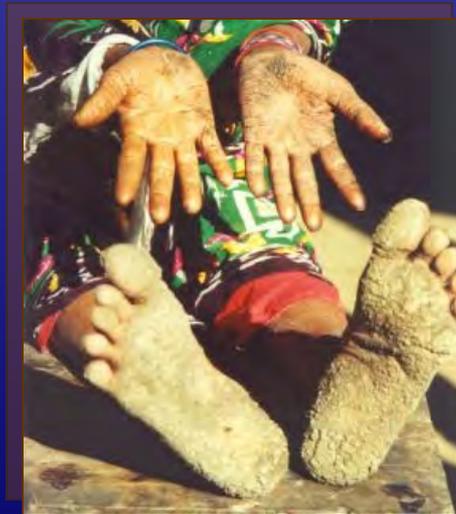
	As totale	As organico	As inorganico	% As organico	% As inorganico
<i>Caretta caretta</i> 1Muscolo	4.83±0.18	4.51±0.20	0.32±0.03	93.4	6.6
<i>Caretta caretta</i> 2Muscolo	2.64±0.23	2.38±0.31	0.26±0.15	90.2	9.8
<i>Caretta caretta</i> 3Muscolo	12.25±0.38	12.10±0.12	0.15±0.02	98.8	1.2
<i>Caretta caretta</i> 4Muscolo	11.31±0.30	11.05±0.22	0.26±0.13	97.7	2.3
<i>Caretta caretta</i> 5Muscolo	14.21±0.42	14.13±0.42	0.08±0.05	99.4	0.6
<i>Caretta caretta</i> 6Muscolo	31.19±0.45	31.11±0.20	0.08±0.06	99.7	0.3
<i>Caretta caretta</i> 7Muscolo	31.21±0.35	31.10±0.65	0.11±0.10	99.6	0.4
<i>Caretta caretta</i> 1Fegato	2.53±0.40	2.17±0.12	0.36±0.06	85.8	14.2
<i>Caretta caretta</i> 2Fegato	3.12±0.35	2.54±0.06	0.58±0.13	81.4	18.6
<i>Caretta caretta</i> 3Fegato	6.86±0.40	6.39±0.48	0.47±0.04	93.1	6.9
<i>Caretta caretta</i> 4Fegato	13.40±0.14	12.18±0.19	1.22±0.40	90.9	9.1
<i>Caretta caretta</i> 5Fegato	2.54±0.14	2.24±0.12	0.30±0.07	88.2	11.8
<i>Caretta caretta</i> 6Fegato	6.04±0.17	5.69±0.29	0.35±0.03	94.2	5.8
<i>Caretta caretta</i> 7Fegato	13.76±0.18	12.66±0.18	1.10±0.46	92.0	8.0
Media±Dev.St.Muscolo	15.38±11.56	15.20±11.64	0.18±0.10	97.0±3.7	3.0±3.7
Media±Dev.St. Fegato	6.89±4.87	6.27±4.53	0.63±0.38	89.4±4.5	10.5±4.5

[As] = $\mu\text{g g}^{-1}$ p.u.

Effetti dei metalli pesanti sulla salute umana



Alcuni metalli (Cd, Cr e Ni) sono ufficialmente considerati dalla IARC (*International Agency for Research on Cancer*) cancerogeni di classe 1, mentre il Pb e il Hg figurano tra i possibili cancerogeni (classe 2B) solo per alcune forme chimiche.



LIMITI DI Hg NEI PRODOTTI DELLA PESCA

(REGOLAMENTO CE N. 420/2011)
MERCURIO

Prodotto	Tenore massimo (mg/kg di peso fresco)
Prodotti della pesca e muscolo di pesce, escluse le specie elencate al punto successivo. Il tenore massimo nei crostacei si applica al muscolo delle appendici e dell'addome. Nel caso dei granchi e dei crostacei analoghi si applica al muscolo delle appendici.	0.50
Muscolo dei seguenti pesci: rana pescatrice, palamita, anguilla, rombo, triglia, luccio, razze, scorfano, pesce sciabola, pagello, squali, storione, pesce spada, tonno e tonnetto.	1.00



Hg

Concentrazione di mercurio, metilmercurio ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.u.) e percentuale di metilmercurio nel tessuto muscolare di *M. barbatus* (Mar Adriatico - Albania).



Hg

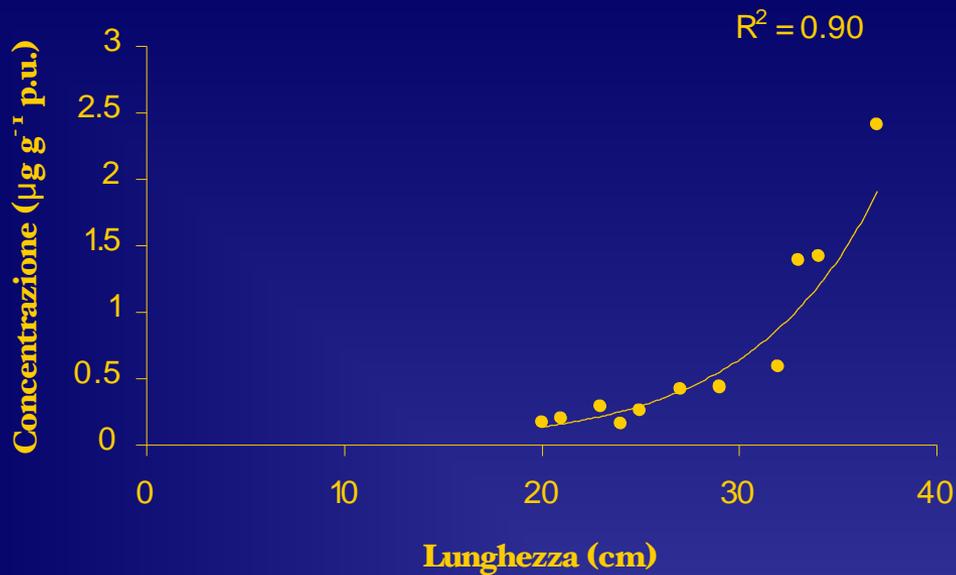
Concentrazione di mercurio, metilmercurio ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.u.) e percentuale di metilmercurio nel tessuto muscolare di

M. merluccius (Mar Adriatico - Albania).



Specie	Provenienza	Lunghezza (cm)	Peso (g)	Hg	MeHg	%MeHg
<i>M. merluccius</i>	Albania	27.8	1.2	0.06	0.06	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	9.8	4.2	0.04	0.04	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	11.0	6.9	0.05	0.05	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	11.5	7.0	0.05	0.05	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	11.9	9.1	0.03	0.03	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	12.5	10.1	0.01	0.01	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	14.1	10.8	0.06	0.06	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	17.1	22.4	0.08	0.08	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	17.7	23.2	0.05	0.05	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	16.5	23.6	0.06	0.06	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	15.9	27.9	0.08	0.08	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	17.6	29.0	0.09	0.05	56
<i>M. merluccius</i>	Albania	17.5	30.4	0.05	0.05	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	17.6	31.5	0.14	0.10	71
<i>M. merluccius</i>	Albania	18.0	35.3	0.13	0.12	92
<i>M. merluccius</i>	Albania	18.8	38.7	0.17	0.10	59
<i>M. merluccius</i>	Albania	19.0	47.8	0.10	0.06	60
<i>M. merluccius</i>	Albania	21.9	67.7	0.16	0.14	88
<i>M. merluccius</i>	Albania	24.5	89.4	0.07	0.07	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	23.7	93.4	0.23	0.23	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	22.9	102.4	0.15	0.15	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	27.5	126.6	0.22	0.22	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	26.9	130.5	0.16	0.11	69
<i>M. merluccius</i>	Albania	28.8	148.5	0.23	0.16	70
<i>M. merluccius</i>	Albania	30.5	206.6	0.27	0.27	100
<i>M. merluccius</i>	Albania	35.9	265.7	0.38	0.37	97
Minimo		9.8	1.2	0.01	0.01	56
Massimo		35.9	265.7	0.38	0.37	100
Media		19.9	61.1	0.12	0.11	90.8
Deviazione standard		6.7	67.4	0.09	0.08	15.5

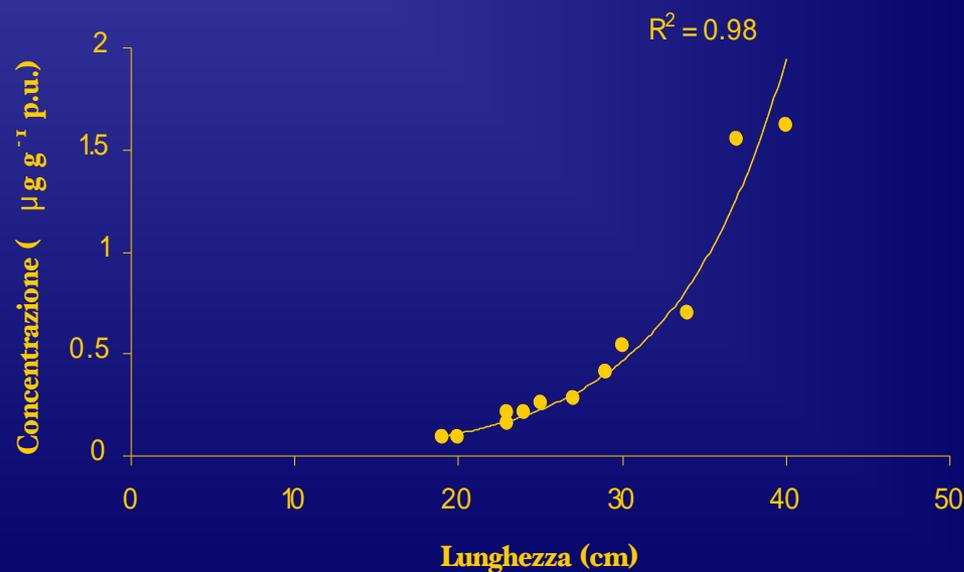
Hg



Trachurus trachurus



Trachurus mediterraneus



LIMITI DI Cd NEI PRODOTTI

ALIMENTARI (REGOLAMENTO CE N. 488/2014)

Prodotto	Tenore massimo (mg/kg di peso fresco)
Chicchi di frumento, grani di riso, semi di soia	0.20
Carni (escluse quelle di cavallo e le frattaglie)	0.05
Carne di cavallo, escluse le frattaglie	0.20
Muscolo di pesce, escluse le specie elencate al punto successivo.	0.05
Muscolo dei seguenti pesci: sgombro, tonno spp.	0.10 0.15
Tonno del genere <i>Auxis</i>	
Muscolo di pesce spada, acciuga e sardina.	0.25
Crostacei: muscolo delle appendici e dell'addome. Nel caso dei granchi e dei crostacei analoghi si applica al muscolo delle appendici.	0.50
Molluschi bivalvi	1.00

LIMITI DI Pb NEI PRODOTTI ALIMENTARI

(REGOLAMENTO CE N. 1005/2015)

Prodotto	Tenore massimo (mg/kg di peso fresco)
Carni (bovino, ovino, suino, pollo)	0.10
Latte	0.02
Muscolo di pesce	0.30
Crostacei: muscolo delle appendici e dell'addome. Nel caso dei granchi e dei crostacei analoghi si applica al muscolo delle appendici.	0.50
Molluschi bivalvi	1.50
Cefalopodi	0.30

LIMITI DI As NEI PRODOTTI ALIMENTARI



Legislazione Comunitaria

LIMITATA



LIMITI DI As (inorganico) NEI PRODOTTI ALIMENTARI

(REGOLAMENTO CE N. 1006/2015)

Prodotto	Tenore massimo (mg/kg di peso fresco)
Riso brillato o bianco	0.20
Riso parboiled e riso semigreggio	0.25
Cialde di riso, cialdine di riso, cracker di riso e dolci di riso	0.30
Riso destinato alla produzione di alimenti per i lattanti e i bambini	0.10

PROVISIONAL TOLERABLE WEEKLY INTAKE (PTWI) DI Hg, Cd, Pb e As

METALLO	PTWI
Mercurio totale	4 $\mu\text{g}/\text{kg p.c.}$ di cui 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg p.c.}$ per il metilmercurio (EFSA, 2012)
Cadmio	2.5 $\mu\text{g}/\text{kg p.c.}$ (EFSA, 2009)
Piombo	25 $\mu\text{g}/\text{kg p.c.}$ (JECFA, 2000)
Arsenico inorganico	0.015 $\mu\text{g}/\text{kg p.c.}$ (JECFA, 1988)



Original research article

Traditional Italian cheeses: Trace element levels and estimation of dietary intake



Grazia Barone^a, Angela Dambrosio^b, Arianna Storelli^a, Antonio Busco^a, Federica Ioanna^c, Nicoletta Cristiana Quaglia^a, Roberto Giacomini-Stuffler^d, Maria Maddalena Storelli^{a,*}



The obtained set of data represents a first survey of essential and toxic elements in different traditional cheese varieties (TAP) from Southern Italy. Among the three toxic metals studied, Pb concentrations were, generally, the highest and Cd concentrations were always the lowest. Among essential element the most abundant was Fe, while Cr displayed the lowest levels. With some exceptions, trace element concentrations analysed were within the normal ranges for cheese described in literature. In terms of food safety, the toxic metal concentrations in the majority of the samples investigated were below the

maximum permitted levels set by several non-European countries, except for Pb. Also the estimated intakes of toxic metals remained far below the provisional tolerable intakes and consequently no health risk is expected from the consumption of these cheeses. For essential metals the large discrepancies between regarding regulatory limits making problematic to comment the obtained results, however the contribution of cheese to intakes of Fe, Zn and Cu were within acceptable RDA ranges, except for Cr which consistently exceeded the safe limit relatively to consumption of hard cheese. Concluding, the Italian cheese quality with respect to trace metal content is satisfactory. Nevertheless, for greater food safety, besides to a continuous surveillance it would be advisable to establish maximum limits for metals either in milk or products made of milk.

Samples	Pb	Cd	Hg
<i>Hard cheese</i>			
1	0.37 ± 0.09	0.004 ± 0.004	0.08 ± 0.04
2	0.10 ± 0.08	0.006 ± 0.004	0.08 ± 0.04
3	0.27 ± 0.09	0.003 ± 0.002	0.06 ± 0.03
4	0.14 ± 0.08	0.003 ± 0.002	0.10 ± 0.06
5	0.06 ± 0.04	0.003 ± 0.002	0.13 ± 0.06
6	0.14 ± 0.08	0.004 ± 0.004	0.11 ± 0.04
7	0.07 ± 0.05	0.01 ± 0.004	0.12 ± 0.07
8	0.08 ± 0.05	0.002 ± 0.001	0.04 ± 0.03
9	0.05 ± 0.03	0.002 ± 0.001	0.07 ± 0.04
10	0.10 ± 0.06	0.003 ± 0.002	0.09 ± 0.06
11	0.08 ± 0.07	0.003 ± 0.002	0.11 ± 0.08
12	0.22 ± 0.15	0.004 ± 0.002	0.06 ± 0.03
13	0.03 ± 0.01	0.005 ± 0.001	0.04 ± 0.03
Range	0.03–0.37	0.002–0.01	0.04–0.13
Mean ± SD	0.13 ± 0.10	0.004 ± 0.001	0.08 ± 0.03
Standard Error	0.03	0.0003	0.01
Median	0.10	0.003	0.08
<i>Fresh cheese</i>			
14	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.03
15	0.05 ± 0.02	0.001 ± 0.001	0.03 ± 0.01
16	0.07 ± 0.03	ND	0.04 ± 0.03
17	0.08 ± 0.03	0.004 ± 0.004	0.02 ± 0.01
18	0.03 ± 0.01	0.003 ± 0.002	0.02 ± 0.01
19	0.07 ± 0.03	ND	0.02 ± 0.01
20	0.05 ± 0.02	0.001 ± 0.001	0.07 ± 0.04
21	0.17 ± 0.06	0.002 ± 0.001	0.03 ± 0.02
22	0.09 ± 0.04	ND	0.04 ± 0.03
Range	0.03–0.17	ND–0.01	0.02–0.07
Mean ± SD	0.07 ± 0.04	0.002 ± 0.002	0.04 ± 0.02
Standard Error	0.02	0.001	0.01
Median	0.07	0.001	0.03
PTWI ^a or RDA ^b	25 ^a	25 ^c	5.0 ^a
<i>Hard cheese</i>			
Estimated intake	0.85	0.10 ^c	0.55
% PTWI and RDA	3.40	0.40	11.00
<i>Fresh cheese</i>			
Estimated intake	0.46	0.05 ^c	0.23
% PTWI and RDA	1.84	0.20	4.60

ND: Not Detected (LOD for Cd = 0.0001 µg g⁻¹ wet weight).

M: Men.

W: Women.

^a PTWI: Provisional Tolerable Weekly Intake (µg g⁻¹ body weight) (FAO/WHO, 2006).

^b RDA: Recommended Daily Allowance (DRI, 2006).

^c PTMI: Provisional Tolerable Monthly Intake (µg g⁻¹ body weight) (FAO/WHO, 2004).

^d µg day⁻¹.

RESEARCH ARTICLE



Evaluation of toxic metal (Hg, Cd, Pb), polychlorinated biphenyl (PCBs), and pesticide (DDTs) levels in aromatic herbs collected in selected areas of Southern Italy

Maria Maddalena Storelli



Table 1 Mean, standard deviation, and range values for heavy metals (microgram per gram of dry weight) and organochlorine compounds (nanogram per gram of dry weight) measured in aromatic herbs

Aromatic herbs	Hg	Cd	Pb	PCBs	DDTs
<i>Rosmarinus officinalis</i>	0.03–0.07	0.23–1.06	0.76–2.38	0.08–7.09	0.01–1.23
Rosemary	0.05±0.02	0.46±0.34	1.66±0.63	2.75±2.68	0.56±0.52
<i>Salvia officinalis</i>	0.03–0.07	0.41–1.45	0.44–2.01	0.57–2.82	<LOQ–1.26
Sage	0.05±0.01	0.75±0.43	1.41±0.60	1.52±0.92	0.60±0.45
<i>Laurus nobilis</i>	<LOQ–0.06	0.15–0.80	0.41–0.76	0.65–2.16	0.06–1.73
Laurel	0.03±0.02	0.37±0.26	0.55±0.14	1.64±0.66	0.61±0.66
<i>Origanum vulgare</i>	<LOQ–0.08	0.22–0.54	0.35–1.21	0.74–4.96	0.17–1.07
Oregano	0.02±0.03	0.35±0.13	0.68±0.34	2.39±1.81	0.60±0.40
<i>Mentha viridis</i>	<LOQ–0.07	0.19–0.39	0.27–0.66	0.73–2.17	<LOQ–0.87
Spearmint	0.03±0.03	0.28±0.08	0.48±0.16	1.50±0.60	0.59±0.24

LOQ limit of quantification