



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MESSINA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE BIOMEDICHE, ODONTOIATRICHE E
DELLE IMMAGINI MORFOLOGICHE E FUNZIONALI
Corso di Laurea Triennale in Tecniche della Prevenzione negli Ambienti e nei
Luoghi di Lavoro
Coordinatore del corso: Chiar.mo Prof. C. Fenga
Corso integrato “Scienze dell’alimentazione”

I METALLI PESANTI NEGLI ALIMENTI DI ORIGINE VEGETALE

Tesi di Laurea di:
Antonio Lo Surdo

Relatore:
Chiar.mo prof. Nicola Cicero

Anno accademico 2015 / 2016

INDICE

PREMESSA	3
1. INTRODUZIONE	4
1.1 La contaminazione dei suoli	
1.2 In Italia	
1.3 In Sicilia	
2. I METALLI PESANTI	7
2.1 Definizione	
2.2 Caratteristiche chimiche, fisiche e tossicologiche	
2.3 Metalli essenziali	
3. CONTAMINAZIONE DELL'AMBIENTE E DEGLI ALIMENTI	11
3.1 Modalità di emissione	
3.2 Modalità di assorbimento	
3.3 Effetti tossici nell'uomo	
3.4 Rimedi naturali di bonifica dell'ambiente	
3.5 Rimedi naturali di depurazione dell'organismo	
4. ENTI E RIFERIMENTI NORMATIVI	22
4.1 Enti internazionali di ricerca	
4.2 Riferimenti normativi e limiti di concentrazione	
5. METODI DI TRACCIABILITA'	26
5.1 Tipologie di analisi	
5.2 Preparazione del campione: digestione acida	
6. CONCLUSIONI	29
BIBLIOGRAFIA	31

PREMESSA

Lo sviluppo industriale, lo smaltimento dei rifiuti, l'impiego eccessivo di fertilizzanti, l'uso di acque irrigue di pessima qualità e tante altre fonti di inquinamento hanno determinato la dispersione e l'accumulo nell'ambiente, soprattutto nel suolo, di metalli pesanti e di altri contaminanti determinando un serio problema per la vita delle piante e dell'uomo.

Basti pensare che è dal suolo che i vegetali e le piante traggono le sostanze nutritive necessarie alla loro crescita e al loro sostentamento, e questi non rappresentano forse la base della catena alimentare dell'intero ecosistema?

Tutti si nutrono di vegetali! Chi direttamente cibandosi di quello che gli offre la terra (erbivori), chi indirettamente predando animali che si sono precedentemente nutriti di vegetali (contaminati).

Poi c'è l'uomo, che nella sua alimentazione giornaliera introduce sia prodotti della terra sia carne facendo di questi gli elementi basilari della sua alimentazione. Sono questi i motivi che mi hanno spinto, in un corso di laurea che contempla e analizza numerosi scenari di esposizione al rischio, a scegliere proprio questo tema. Se non tutti lavorano a diretta esposizione ai contaminanti, se non tutti sono suscettibili a rischio lavorativo (chimico, fisico, biologico, meccanico che sia), tutti hanno bisogno di ingerire cibo e acqua, e se questi non contengono le sostanze nutritive di cui sono naturalmente composte, di cui abbiamo bisogno, ma contengono invece sostanze venefiche per il nostro organismo in quantità superiori al normale possono costituire un grave pericolo sia per la salute umana che quella dell'intero ecosistema, considerato il fatto che quella al cibo sia un'esposizione giornaliera che si prolunga per tutto il corso della vita.

La scelta poi di analizzare nello specifico gli alimenti di origine vegetale deriva dal fatto che, nella catena alimentare dell'intero ecosistema, questi stiano nel gradino più basso, quindi con vari passaggi possono essere a loro volta fonte di contaminazione secondaria di altri alimenti che finiscono sulle nostre tavole.

Scopo della tesi dunque è cercare di sensibilizzare la popolazione non solo ad accrescere la propria consapevolezza in quanto a educazione alimentare, cercando di far conoscere, almeno in parte, i pericoli in cui si può incorrere in una scorretta alimentazione, ma anche istruire la gente circa i danni che si causano immettendo in

ambiente sostanze che, non solo avvelenano la natura, ma rischiano di avvelenare anche noi stessi.

1. INTRODUZIONE

1.1 La contaminazione dei suoli

Il XX secolo è stato caratterizzato da un netto sviluppo economico e aumento dei consumi che hanno portato benessere e ricchezze a buona parte della popolazione occidentale. In realtà, se da una parte il tenore di vita è nettamente migliorato, dall'altro, problemi quali produzione di rifiuti, perdita della biodiversità, inquinamento prodotto dall'uso dei combustibili fossili hanno generato delle forti pressioni sull'ambiente. Ad oggi la situazione ambientale è divenuta di dimensioni planetarie e non si può più non intervenire in merito.

La nascita dell'industria moderna ha avviato attività produttive radicalmente nuove ma spesso troppo invasive e il processo di trasformazione del pianeta Terra ha subito una accelerata troppo repentina. Inoltre se si considera che si è avuto un incremento della popolazione globale associata inevitabilmente ad un maggiore consumo delle risorse, risulta facile pensare che ciò ha determinato profondi squilibri all'interno degli ecosistemi e quello dell'inquinamento, è la conseguenza più lampante. Espresso in parole più scientifiche, tutto ciò significa che tra la Terra, le sue specie viventi e la sua atmosfera sussiste un delicato equilibrio dinamico.

La contaminazione ambientale può essere definita come *“la conseguenza di un'azione umana capace di modificare le proprietà delle condizioni o la disponibilità o qualità delle risorse in un determinato intervallo di spazio e di tempo”* (Vighi e Bacci, 1998). La contaminazione diviene inquinamento *“quando raggiunge un livello tale da provocare effetti negativi sugli organismi, le popolazioni, gli ecosistemi”* (Vighi e Bacci, 1998).

La questione dell'inquinamento del suolo, nella fattispecie, costituisce un serio problema ancora accompagnato da diversi dubbi e perplessità. Il suolo costituisce la parte della biosfera dove l'uomo vive e che egli trasforma a suo piacimento attraverso le varie forme di insediamento e le sue attività. Esso rappresenta la parte più superficiale della crosta terrestre ed è il risultato della trasformazione litologica da parte di agenti chimici, fisici e biologici (Bargellini, 1998).

Il terreno rappresenta quindi, per sua natura, un corpo estremamente eterogeneo, in cui sussiste un equilibrio tra le specie micro e macroscopiche che lo abitano. Con l'introduzione nel suolo di sostanze sconosciute o comunque presenti ma con concentrazioni differenti, si può rompere questa sottile armonia determinando condizioni di vita diverse (Radaelli e Calamai, 2001).

Oltre ad assolvere a funzioni vitali dal punto di vista ambientale, economico, sociale e culturale il suolo garantisce le produzioni alimentari, agricole e selvicolturali. Quando del suolo se ne fa un uso del tutto estraneo alle sue normali attitudini è allora che iniziano i veri problemi. Infatti se esso diviene principalmente fonte di materie prime o usato esclusivamente come supporto per le attività umane, la capacità del suolo di assicurare le sue naturali funzioni è estremamente ridotta o modificata, incidendo negativamente sulle catene alimentari e provocando squilibri agli ecosistemi (Commissione Comunità Europea, 2002). Poi si evidenzia il fatto che la sua capacità tampone e di accumulo nei confronti delle sostanze inquinanti cambia e ciò può determinare un improvviso rilascio degli inquinanti stessi una volta raggiunto il limite di ritenzione (Stigliani, 1992). Per questo motivo si è recentemente riconosciuta al problema dell'inquinamento del suolo l'importanza che merita, argomento per il quale si dispone però di poche informazioni e di una legislazione ancora giovane e carente per molti aspetti (Zaccheo e Crippa, 2004).

I rifiuti, non solo industriali, che sono all'origine di contaminazioni (scorie di fonderia, sali da rifusione dell'alluminio, fanghi, morchie oleose, oli esausti, melme acide, ceneri leggere da incenerimento, polveri dell'abbattimento dei fumi della siderurgia, pesticidi, solo per citarne alcuni) possono avere origine locale (puntiforme) o diffusa (Ciafani *et al.*, 2005). Sono soprattutto le deposizioni atmosferiche, dovute alle emissioni dell'industria, del traffico e dell'agricoltura, a rilasciare nel suolo contaminanti acidificanti (ad esempio SO₂, NO_x), metalli pesanti e diversi altri composti organici (ad esempio diossine, bifenili policlorurati, idrocarburi policiclici aromatici) i quali riducono progressivamente il potere tampone del suolo determinando i problemi di cui prima. Inoltre l'acidificazione favorisce la lisciviazione di sostanze nutritive con conseguente perdita di fertilità del terreno e possibili problemi di eutrofizzazione delle acque (Radaelli e Calamai, 2001).

Anche diverse pratiche agricole se svolte con approssimazione e senza cognizione di causa possono essere considerate fonte di contaminazione diffusa del suolo come la concimazione e la difesa fitosanitaria, a causa anche della presenza di metalli pesanti, su

tutti cadmio e rame, composti organici scarsamente biodegradabili ed elementi potenzialmente patogeni (Commissione Comunità Europea, 2002).

1.2 In Italia

L'articolo 2 del D.M. 471/99 definisce come sito inquinato quel *“sito che presenta livelli di contaminazione o alterazioni chimiche, fisiche o biologiche del suolo o del sottosuolo o delle acque superficiali o delle acque sotterranee tali da determinare un pericolo per la salute pubblica o per l'ambiente naturale o costruito [...] nel quale anche uno solo dei valori di concentrazione delle sostanze inquinanti [...] risulta superiore ai valori di concentrazione limite accettabili stabiliti dal presente regolamento”*.

A questo proposito sono stati definiti i Siti di Interesse Nazionale, ovvero aree, generalmente di vaste dimensioni, nelle quali la quantità e/o la tipologia degli inquinanti presenti, oltre a costituire un rischio per l'ambiente e per la salute umana, possono altresì compromettere lo sviluppo di aree di importanza strategica per le loro prerogative storico-paesaggistiche, ovvero per le opportunità di sviluppo del territorio che conseguirebbero al loro risanamento (ARPAC, 2005).

1.3 In Sicilia

Il numero complessivo di siti sull'intero territorio regionale, individuati in seguito all'attività ispettiva di ARPA Sicilia, è di 312 (ad eccezione del dato relativo alla Provincia di Palermo, oggi Libero Consorzio). Il quadro che emerge è indicativo delle attività svolte sul territorio siciliano soprattutto dagli Enti preposti alla gestione del territorio. Le province maggiormente interessate sono quelle di Caltanissetta, Enna, Siracusa e Messina. Gli eventi principali causa della contaminazione sono gli eventi contaminanti all'interno dei Siti di Interesse Nazionale (36,5 %), quelli dovuti alla cattiva gestione d'impianti e strutture, per esempio la cattiva gestione dei serbatoi interrati presenti nei punti vendita di idrocarburi (19 %), nonché quelli derivanti dalla scorretta gestione delle discariche (14 %). In particolare per i punti vendita di idrocarburi, sebbene ogni singola situazione di contaminazione sia generalmente piuttosto limitata, il fenomeno è in senso generale molto critico sia per l'estrema distribuzione sul territorio, sia per la frequente ubicazione all'interno di aree residenziali (Strutture Territoriali Arpa Sicilia. Elaborazione ARPA Sicilia 2014).

2. I METALLI PESANTI

2.1 Definizione

Non esiste una definizione universalmente accettata di metallo pesante basata sulle proprietà chimico-fisiche. Sono state proposte delle definizioni in base alla densità (un metallo pesante sarebbe un elemento chimico la cui densità sia maggiore di 5 grammi per centimetro cubo) o in base al peso atomico (un elemento il cui peso atomico sia maggiore di 20).

D'altra parte le principali caratteristiche chimiche dei metalli pesanti, ossia il carattere cationico con diversi stati di ossidazione e l'elevata attitudine a formare complessi molecolari nel citoplasma cellulare, fa includere nell'elenco dei metalli pesanti anche elementi, come il selenio e l'arsenico, che non sono metalli, sebbene siano dotati di proprietà fisiche e chimiche simili a quelle dei metalli in senso stretto.

Per questi motivi è stato talora proposto di abbandonare la classificazione in base alla densità o al peso atomico in favore di una nuova classificazione tripartita degli elementi chimici a seconda che esibiscano una prevalente affinità per gli atomi di ossigeno, per quelli di azoto e zolfo, o infine un comportamento intermedio tra le due precedenti categorie (John H. Duffus "Heavy metals" a meaningless term (IUPAC Technical Report)" Pure and Applied Chemistry, 2002, Vol. 74, pp. 793-807). I metalli pesanti non sono elementi che vanno considerati imprescindibilmente dannosi per l'uomo. Seppur a bassissime concentrazioni i metalli pesanti sono ottimi catalizzatori di reazioni bisognose di un' elevatissima energia di attivazione che, senza essi, sarebbero impraticabili. E' dunque doveroso effettuare una distinzione tra i metalli pesanti essenziali (Ferro, Zinco, Rame, Manganese e Selenio) che assolvono a quest'azione catalitica e non essenziali (Arsenico, Cadmio, Cromo, Nickel, Piombo e Mercurio) che hanno invece quasi esclusivamente un effetto tossico per il nostro organismo.

Il maggior problema con questi elementi è dato dalla loro durevole resistenza nell'ambiente essendo per caratteristica quasi indistruttibili. Per questo motivo la loro dispersione provoca un largo accumulo nei substrati ambientali che conduce alla presenza di alte concentrazioni di metalloidi nei prodotti vegetali in primis, poiché traggono sostentamento da tutte e tre le matrici ambientali bersaglio dell'inquinamento (suolo, aria e acqua).

2.2 Caratteristiche chimiche, fisiche e tossicologiche

2.2.1 Arsenico (As)

Il nome deriva dal greco *Arsenikon* (orpimento giallo), ha peso atomico 74,9 e numero atomico 33. Le concentrazioni di arsenico in un suolo non contaminato si aggirano generalmente tra 0,2 e 40 mg/kg. L'arsenico è rilasciato in atmosfera da fonti naturali e antropogeniche. La principale fonte naturale è l'attività vulcanica con contributi minori da parte di essudati dalla vegetazione e polveri trasportate dal vento. Le emissioni in atmosfera e nel suolo derivano soprattutto dalla fusione dei metalli e dall'uso di pesticidi. La presenza di arsenico in suoli e corsi d'acqua fa sì che l'elemento tossico si rinvenga nei tessuti di diverse specie vegetali. È ormai generalmente accettato che il trasferimento di As dal suolo alla pianta rappresenta una delle principali vie di esposizione dell'uomo al metalloide. L'assorbimento del metalloide è basso per molte specie, questo probabilmente perché vi è: limitato assorbimento delle radici; limitata traslocazione di arsenico dalle radici ai germogli; fitotossicità nei tessuti già a basse concentrazioni; bassa biodisponibilità di arsenico nel suolo (Wang et al., 2002). Le principali fonti di assunzione dell'arsenico inorganico sono i cereali e i prodotti a base di cereali, gli alimenti per usi dietetici speciali (ad esempio le alghe), l'acqua in bottiglia, il caffè e la birra, il riso e i prodotti a base di riso e le verdure. Nel caso dell'accumulo di As nelle piante a rappresentare maggior rischio alimentare sono le radici e soprattutto le foglie, in cui il metallo è fortemente concentrato, in minor parte invece i frutti dove l'arsenico viene difficilmente traslocato. Le patologie a più forte incidenza per bioaccumulo di arsenico sono cancro al sistema linfatico, al fegato e della pelle.

2.2.2 Cadmio (Cd)

È stato scoperto in Germania nel 1817 e veniva utilizzato principalmente per la vernice di colore giallo. Ha peso atomico 112,4 e numero atomico 48, densità 8,6. Le sue normali concentrazioni nel suolo si aggirano intorno a 0,2 mg/Kg. Poche sono le fonti naturali di Cd, quindi la sua dispersione in ambiente è dovuta quasi esclusivamente da attività industriale di estrazione e lavorazione dei metalli.

La sua pericolosità per la salute umana è dovuta alla collaborazione tra alto grado di assorbimento del metallo da parte delle piante e ridotta fitotossicità. Questo si traduce nella possibilità di ritrovare alte concentrazioni di cadmio nei prodotti vegetali senza

che quest'ultimi ne risentano. Le maggiori specie alimentari di origine vegetale che possono rappresentare un rischio per la salute umana sono dunque i cereali, le patate e le verdure a foglia, che sono a stretto contatto col terreno. L'accumulo di Cd per via intestinale provoca tumori alla prostata e gravi difficoltà di assorbimento del calcio, da cui derivano dolorose deformazioni allo scheletro note come "malattia di Itai-Itai".

2.2.3 Cromo (Cr)

E' un metallo di colore grigio acciaio dal peso atomico di 52, numero atomico 24 e una densità di 7,2. Il Cromo in natura è un elemento ubiquitario che presenta, di norma, una concentrazione nel suolo di circa 125 mg/Kg.

Dato il suo scarso grado di adsorbimento nel suolo e alla sua notevole idrosolubilità in questo caso rappresentano un rilevante fattore di rischio le acque di irrigazione che vengono usate per le colture alimentari, anche se raramente queste assorbono cromo in quantità che possono risultare pericolose.

Gli alimenti infatti rappresentano la maggiore fonte di assunzione del cromo, che viene assorbito velocemente nel tratto gastrointestinale e legato ai tessuti biologici. Da qui a livello cronico verranno a formarsi ulcere e irritazioni emorragiche.

2.2.4 Piombo (Pb)

Il Piombo è uno dei metalli più diffusi ed utilizzati, sia in natura che dall'uomo. Ha un peso atomico di 207,2, un numero atomico di 82 e una densità di 11,34. Nella litosfera è presente a concentrazioni assai eterogenee che rientrano nel range compreso tra 2 e 200 mg/Kg.

I vegetali non risultano essere dei reali accumulatori di questo elemento, e le maggiori concentrazioni nella pianta si riscontrano nelle radici, nelle foglie e in minor parte nei germogli. Ancor più ridotta riesce a raggiungere il bestiame attraverso il foraggio. Il gruppo di esperti dell'EFSA ha ritenuto che i cereali, gli ortaggi e l'acqua potabile sono gli alimenti che contribuiscono in maggior misura all'esposizione alimentare al piombo.

Il reale problema nell'ingestione di questo metallo sta nella tossico cinetica. Basti pensare che il nostro organismo assorbe fino al 10% del Piombo ingerito. A livello gastrico viene trasformato in un composto solubile che va a finire nel sangue causando a lungo andare saturnismo e effetti cronici a livello nervoso, renale ed emopoietico.

2.2.5 Mercurio (Hg)

La caratteristica che risalta di più in questo elemento è il fatto che, pur essendo un metallo, si trovi allo stato liquido a temperatura ambiente. Questa caratteristica lo rende estremamente volatile e solubile facendo sì che possa fungere molto facilmente da fonte di contaminazione per tutte le matrici ambientali. Il compartimento ambientale maggiormente inquinato da questo metallo è sicuramente l'acqua. Soltanto nel mare adriatico vengono sversate ogni anno 41 tonnellate di mercurio. Capiamo bene che è proprio dall'acqua che il mercurio si insinua all'interno degli alimenti vegetali, oltre che dalla deposizione atmosferica.

Il mercurio dal canto suo, anche se viene assorbito in quantità limitate, è comunque un prodotto fortemente fitotossico.

Nell'uomo l'accumulo di Hg nell'organismo provoca danni cronici soprattutto al SNC (Sistema Nervoso Centrale)

2.3 Metalli Essenziali

Come abbiamo già accennato in tutti i sistemi biologici alcuni metalli hanno un ruolo "essenziale" per la vita. L'essenzialità di questi elementi è data dal fatto che sono componenti integranti degli enzimi che regolano le complesse azioni biochimiche sulle quali si regge il metabolismo. Essi hanno la capacità di catalizzare tutte le reazioni chimiche all'interno del nostro corpo, prendono parte alla costruzione di ossa e denti, regolano molte funzioni cellulari e corporee come la frequenza cardiaca e la contrazione muscolare.

Fondamentale, affinché questi elementi assolvano al meglio le loro funzioni, risulta la loro biodisponibilità nel nostro organismo, laddove per biodisponibilità si intende la quantità di metallo che il nostro organismo effettivamente assorbe e utilizza. La concentrazione di questi elementi nel nostro organismo deve quindi essere mantenuta a livelli standard, né troppo alti né troppo bassi.

Vediamo le caratteristiche principali di alcuni di loro:

Ferro: è un elemento essenziale praticamente per tutti gli organismi viventi, nell'uomo è un componente importante del sangue e assolve funzioni quali il trasporto di ossigeno, respirazione cellulare, sintesi di adrenalina e noradrenalina, metabolismo delle vitamine. Gli alimenti vegetali più ricchi di ferro sono i legumi, la frutta secca e gli

spinaci. Se in eccesso il ferro viene ceduto al parenchima di alcuni organi che ne risulteranno danneggiati;

Zinco: dopo il ferro è l'elemento di transizione più abbondante nel nostro organismo e riesce a toccare quantità di 2g in un adulto. Lo Zinco, oltre a essere un importantissimo elemento antiossidante, partecipa attivamente a molte funzioni vitali come nella digestione dei carboidrati e nella sintesi di DNA e favorisce la crescita e lo sviluppo fisiologico. La verdura, la frutta e i cereali per il loro alto contenuto di fibre ne riducono l'assorbimento rappresentando quindi una fonte modesta di questo elemento;

Rame: la facilità con cui questo elemento può essere convertito tra i suoi due diversi stati di ossidazione lo rende estremamente versatile in reazioni di trasferimento elettronico e di produzione di energia. Al contempo il rame è un metallo per natura molto tossico onde per cui non devono mai essere superate le concentrazioni fisiologiche nell'organismo. Gli alimenti a maggior contenuto di rame sono i frutti secchi oleosi come semi di girasole, nocciole e mandorle;

Manganese: è un metallo essenziale doppiogiochista in quanto se da un lato svolge importantissime funzioni vitali antiossidanti, metaboliche, di sviluppo e riparazione ossea, dall'altro è uno dei metalli potenzialmente più tossici. La sua penuria nell'organismo è fra le prime cause di osteoporosi e diabete. Alimenti vegetali quali grano, nocciole, verdure a foglia verde e tè ne sono particolarmente ricchi, mentre spinaci, cavoli e patate dolci ne inibiscono l'assorbimento;

Selenio: riferendosi alla data di scoperta è un metallo relativamente giovane (1957). Dai recenti studi sono venute fuori le vantaggiose proprietà antiossidanti del selenio nella difesa delle cellule dal danno provocato dai radicali liberi. Un'altra importante qualità del selenio è la sua funzione oncologica in quanto rinforza le difese immunitarie, inibisce l'angiogenesi delle cellule tumorali e ne induce l'apoptosi. Le piante hanno un discreto grado di assorbimento del selenio, ma lo zolfo contenuto nei fertilizzanti e nelle piogge acide lo annulla. Gli alimenti particolarmente ricchi sono i frutti secchi oleosi (soprattutto mandorle e arachidi) e i derivati del grano (pasta e pane).

3.CONTAMINAZIONE DELL'AMBIENTE E DEGLI ALIMENTI

Le piante fanno parte di quel gruppo di esseri viventi che sono a stretto contatto sia col suolo, da cui trae nutrimento, sia con l'acqua, con cui vengono irrigate, sia l'aria, a cui

sono perennemente esposte collaborando con essa in un intenso scambio di gas. Dopo aver analizzato le qualità tossicologiche, oltre che benefiche, dei metalli pesanti, andrò a descrivere in che modo questi, dapprima raggiungano le matrici ambientali e successivamente attraverso quali passaggi chimico-fisici le piante riescano ad assorbirli e a bioaccumularli al loro interno.

3.1 Modalità di emissione dei metalli pesanti in natura

Come già accennato i metalli che si rilevano in ambiente possono avere due differenti origini: naturale ed antropica.

Le fonti naturali di metalli nell'ambiente sono le acque superficiali, il suolo, la vegetazione e la loro combustione, le attività vulcaniche; nelle acque arrivano tramite la disgregazione rocciosa e dalla deposizione atmosferica. La distribuzione dei metalli in ambiente dipende dall'azione di due diversi cicli naturali: il ciclo geologico, espletato dall'erosione del terreno da parte degli agenti atmosferici, seguita dalla sedimentazione nei comparti acquatici; il ciclo biologico, che vede i metalli pesanti accumularsi in quella parte di biosfera che trae nutrimento dai substrati ambientali contaminati. La dispersione ambientale non dipende soltanto da fattori estrinseci come le condizioni meteorologiche, le modalità di emissione e la dimensione delle particelle, ma bisogna tenere conto di tutte quelle caratteristiche intrinseche dei metalli che abbiamo precedentemente analizzato, che conferiscono a essi diversi gradi di adsorbirsi al terreno e di accumularsi negli organismi viventi.

Le attività umane però, con la massiccia emissione di questi metalli, hanno completamente sconvolto questi sottilissimi equilibri incrementando notevolmente la loro presenza in natura.

Le più considerevoli fonti antropogeniche di metalli pesanti provengono dagli scarichi industriali e urbani, dalle industrie estrattive e dalla combustione di alcuni prodotti. Un'altra fonte antropica di metalli pesanti, che può avere un impatto alimentare ancor più rilevante di quello industriale, è legata all'attività agricola a causa dell'impiego e dello scorretto smaltimento di prodotti fitosanitari, antiparassitari e fertilizzanti. La sostanziale differenza tra la provenienza naturale e quella antropica di questi metalli sta nella dimensione del particolato che, se nei metalloidi di provenienza geologica è più grossolano, in quelli emessi dall'uomo le particelle assumono una dimensione più fine con la maggiore probabilità che raggiungano zone distanti anche chilometri dal punto di

emissione.

Tra l'altro gli elementi atmofili, proprio per questo motivo, risiedono in atmosfera per molto più tempo rispetto agli elementi litofili.

3.1.1 L' acqua e i metalli

A destare maggiore preoccupazione riguardo la salute umana è la contaminazione delle acque. Un inquinante può essere trasportato dalle acque superficiali, raggiungere per lisciviazione (processo per cui gli elementi solubili del suolo, per effetto dello scorrimento e della percolazione delle acque, vengono trasportati o migrano negli strati più profondi) le falde acquifere oppure essere assorbito dalle piante tramite l'acqua di traspirazione (Geankoplis, Christie (2004). *Transport Process and Separation Principles*. NJ: Prentice Hall. pp. 802–817. ISBN 978-0-13-101367-4). Il flusso dell'acqua tra l'altro favorisce lo spargimento nel suolo di questi elementi. Le sostanze chimiche di provenienza umana vengono a contatto con l'ambiente acquatico tramite fonti puntiformi come gli scarichi industriali o diffuse come la deriva aerea durante l'erogazione di pesticidi spray.

Una volta immessi nel corpo idrico, il trasporto, la distribuzione e la sedimentazione dipendono da parametri fisico-chimici quali lo stato di aggregazione e i legami con altri composti, oltre che dalle variabili del sistema acqua/sedimento ricevente. I contaminanti in forma disciolta si diluiranno nel corpo idrico e ne causeranno la diffusione in acque non contaminate, la frazione adsorbita sul particolato sarà causa di legami coi solidi sospesi con cui verrà a contatto dando luogo a dei sedimenti tossici. Nel caso di elementi persistenti come i metalli pesanti, l'accumulo di questi nelle acque farà di quest'ultime una fonte continua di sostanze tossiche. In ambiente acquatico i metalli si possono trovare sia con ligandi organici (in maggior percentuale), sia con ligandi inorganici, sia come precipitati incorporati in particelle organiche (plancton, krill). La solubilità dei composti metallici nell'acqua e nei lipidi rappresenta il parametro che influenza di più il suo accumulo in natura e la biodisponibilità per gli organismi viventi. L'idrosolubilità favorisce la persistenza nei bacini idrici e la contaminazione di altri comparti abiotici; la liposolubilità incrementa invece l'affinità tissutale coi comparti biotici favorendo la contaminazione a catena delle varie macro forme di vita. Solitamente la solubilità in acqua decresce in uno stesso gruppo con l'aumentare del numero atomico, quindi in teoria i metalli pesanti non dovrebbero essere affini a

disciogliersi nell'idrosfera. In realtà sono i legami con altri elementi, organici o inorganici, che amplificano questa capacità rendendoli più pericolosi.

3.1.2 Il suolo e i metalli

L'altro comparto ambientale, principale fonte di redistribuzione degli elementi nutritivi, è proprio il suolo che se contaminato assume il ruolo di sorgente secondaria di rilascio inquinanti. La presenza di metalli nel terreno, sia essa dovuta a cause endogene o esogene, può rappresentare un serio rischio per l'uomo in funzione del potenziale di trasferimento di questi nelle produzioni agricole e, di conseguenza, nella catena alimentare.

Le contaminazioni diffuse del suolo sono dovute principalmente alla deposizione delle particelle aeree disperse provenienti dall'atmosfera; la maggior parte delle contaminazioni puntuali sono legate alla presenza di discariche (spesso abusive) e allo sversamento industriale. L'accumulo nel terreno di elementi metalloidi è altresì dovuto alla presenza e alla velocità dei flussi d'acqua che lo attraversano oltre che alla permeabilità del suolo stesso e alla sua composizione granulometrica. I principali metalli che si riscontrano solitamente nei terreni agricoli sono Cadmio, Rame, Nickel, Zinco e Piombo. Questo spesso è conseguenza dell'uso di concimi fosfatici, della scorretta irrigazione dei suoli agricoli e della vicinanza a discariche o scarichi industriali.

3.2 Modalità di assorbimento dei metalli negli organismi vegetali

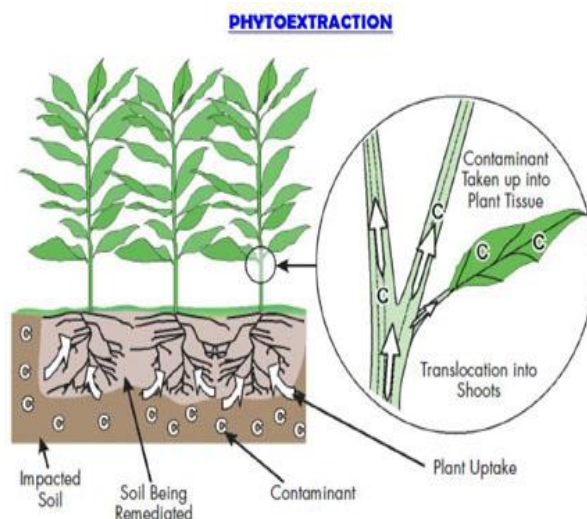
Nel valutare la dinamica dei metalli nel sistema suolo-pianta è da considerare che le specie vegetali mostrano una diversa capacità di assorbire i metalli pesanti dal terreno e traslocarli all'interno della pianta, in funzione sia del tipo di metallo sia della specie stessa. In presenza di concentrazioni elevate di metalli pesanti nel suolo, inoltre, la maggior parte delle piante mette in atto dei meccanismi di barriera radicale, limitandone la tossicità sull'organismo vegetale. Nello specifico sono state effettuate numerose analisi chimiche in alcune specie vegetali che hanno dimostrato come, a parità di concentrazione di metalli nel terreno, alcune di esse trattengono i contaminanti metallici nelle radici, mentre in altre la frazione che riusciva a raggiungere gli altri organi della pianta fossero rilevabilmente maggiori. Sono state introdotte quindi alcune grandezze che facilitano la comprensione di queste reazioni. Per valutare la capacità di

assorbimento di metalli dal substrato di una specie vegetale viene utilizzato il fattore di bioaccumulo (BAF), vale a dire il rapporto tra concentrazione di metallo nella pianta e concentrazione di metallo nel suolo, in parole povere quanto metallo la pianta riesce a prelevare dal terreno.

Ulteriori studi hanno illustrato però che le specie vegetali hanno una diversa capacità di traslocare i metalli pesanti dalle radici alle foglie, ai semi e ai frutti. Si introduce quindi un secondo valore detto fattore di traslocazione (TF) determinato dal rapporto tra la concentrazione di metalli sulle foglie e la concentrazione di metalli nelle radici. Esprime dunque il grado di mobilità dei metalli pesanti nelle varie specie vegetali dividendole in due tipologie che si comportano in maniera antitetica: se da un lato abbiamo organismi vegetali che mostrano una spiccata capacità di trattenere i metalli “immobilizzandoli” nelle radici, dall’altra esistono specie metallo-accumulatrici che trasferiscono gran parte dei contaminanti prelevato dall’apparato radicale al resto della pianta. In linea generale una specie vegetale si può considerare traslocatrice se ha un $TF > 1$, mentre con un fattore di traslocazione minore la pianta è un’ottima candidata per le tecniche di fitostabilizzazione.

Il TF però non è un dato intrinseco della pianta, ma viene influenzato da alcuni fattori esterni, in primis dalla solubilità dei metalli disciolti nel terreno. Si è notato che i metalli acquistano una maggiore solubilità a pH più acidi, quindi le colture più suscettibili all’accumulo di metalli sono quelle situate in terreni con un pH basso. In secondo luogo a parità di pH un altro parametro che influenza il TF è lo stato di drenaggio del suolo. Nello specifico minore è la sua permeabilità maggiore sarà la quantità di metalli accumulati nella pianta e viceversa.

I metalli pesanti comunque, a prescindere da tutti questi fattori, per essere traslocati dalle radici alla pianta superficiale devono essere trasportate all’interno delle cellule, dove verranno immagazzinate. Il trasporto di questi elementi dall’esterno all’interno della cellula vengono solitamente mediati da alcune proteine “carrier” che consentono loro il passaggio di membrana.



3.3 Effetti tossici nell'uomo

Allo stesso modo in cui i metalli pesanti riescono ad accumularsi negli organismi vegetali, anche l'organismo umano, se sottoposto a esposizione a questi tossico-elementi, può presentarne un'elevata dose al suo interno. Anche nel caso del corpo umano si devono fare delle distinzioni sulle diverse tipologie di dosi con le quali viene a contatto.

L'esposizione umana al contaminante viene definita come il contatto tra l'individuo e il contaminante stesso, attraverso le sue barriere biologiche (bocca, naso, pelle), nonché potenziali punti di ingresso. Tale definizione rappresenta la cosiddetta “*esposizione esterna*” o “*dose potenziale*”, vale a dire la quantità totale di metalli pesanti a cui un individuo viene esposto. Come nel caso delle piante, anche i diversi organismi umani hanno diverse capacità di assorbimento e traslocazione dei metalli, per cui anche in questo caso è doveroso andare a parlare di:

dose interna: è la quantità reale di un dato elemento che penetra attraverso le barriere del corpo umano al suo interno, costituendo la dose che effettivamente l'organismo può utilizzare attivando i suoi principi attivi;

dose biodisponibile: è la frazione di dose interna che viene prelevata dal sito di entrata e trasportata agli organi adibiti al loro metabolismo (organi bersaglio);

dose biologica effettiva: è quella piccola parte di dose biodisponibile che viene realmente attivata e che riesce a raggiungere le cellule, i siti e le membrane in cui espletterà il suo effetto tossico.

Ed è proprio quest'ultimo valore a destare maggiore interesse per i ricercatori, poiché è la dose biologica effettiva a essere direttamente correlata alla quantità di danno che i metalli pesanti possono causare nel corpo umano. Nonostante ciò, essendo questo parametro dipendente da numerosi fattori, correlati sia alle caratteristiche del metallo al momento in cui viene "assunto", sia alle caratteristiche metaboliche dell'organismo ricevente, rappresenta la misurazione più difficile da effettuare. Attualmente è possibile solo effettuare una stima della dose biologica effettiva utilizzando dei principi farmacocinetici adattati ai metalli pesanti (Valerie Zartarian, Bahadori Tina Mckone Tom, Adoption of an official ISEA glossary' (PDF), in Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, vol. 15, 2005, pp. 1-5, DOI:10.1038/sj.jea.7500411). Il principale problema, legato agli effetti tossici sull'uomo, è rappresentato dall'incapacità del nostro organismo a metabolizzare i metalli pesanti onde per cui, nel passare dagli alimenti al corpo umano, se la velocità di immissione è superiore a quella di smaltimento, abbiamo come risultato il bioaccumulo di metalli negli organi target. Tenendo presente che il nostro organismo ha bisogno di lunghissimi tempi di sospensione per espellere i metalli all'esterno (proprio per la scarsa affinità che ha con essi), il problema legato all'assunzione di alimenti contaminati si concretizza in un reale rischio per la salute, in quanto si ingeriscono cibi potenzialmente contaminati più volte al giorno, senza poterne fare a meno.

Il danno dovuto all'accumulo di metalli pesanti si realizza quando essi raggiungono concentrazioni cellulari sufficientemente alte a interferire con il processo biologico che presiede la produzione di proteine e conducono alla sintesi di enzimi denaturati che non possono più svolgere le loro funzioni di catalizzatori. In realtà il corpo umano, come le piante, ha la capacità, fino a un certo grado, di chelare i metalli non combinati e di eliminarli; dove per chelazione si intende una reazione chimica in cui solitamente un atomo metallico viene legato da un reagente detto chelante tramite più di un legame coordinativo. La struttura del composto risultante costituisce un particolare complesso molto stabile che vede l'atomo centrale essere circondato a tenaglia dal chelante, come se fosse stretto tra le chele di un granchio, da cui il termine chelazione (IUPAC Gold Book, "chelation", goldbook.iupac.org).

Se questa reazione non avviene la presenza di metalli pesanti interferirà con molte funzioni vitali come il ciclo di Krebs o la mobilità degli spermatozoi inducendo spesso a sterilità o a patologie genetiche ereditarie. Ancora, il nostro organismo è sottoposto a

una diminuzione di elementi antiossidanti e al conseguenziale aumento dei radicali liberi, causando l'insorgenza di tumori e patologie immunodepressive.

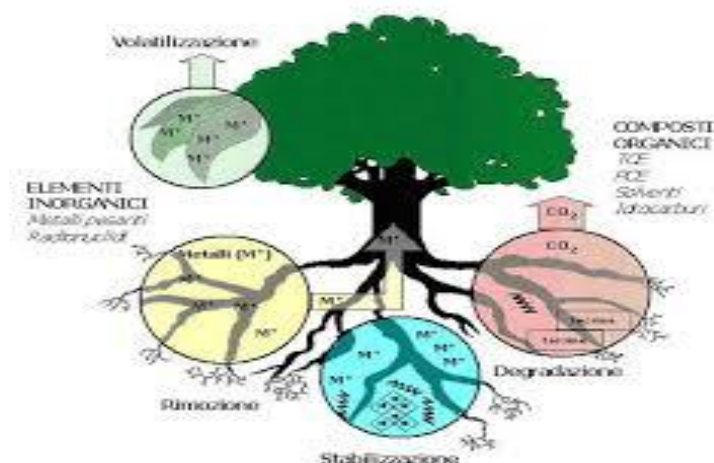
3.4 Meccanismi naturali di risanamento e bonifica dei suoli contaminati

Notiamo come sia di fondamentale importanza, innanzitutto, prevenire ed evitare l'immissione in ambiente dei metalli pesanti. Dove questo non è più possibile a causa del massiccio inquinamento, è bene trovare soluzioni di risanamento e bonifica dei terreni ormai contaminati, al fine di prevenire l'assorbimento di metalli pesanti da parte degli organismi vegetali che finiscono sulle nostre tavole o di cui si nutrono altri animali.

Come accennato al paragrafo 3.2 le piante hanno capacità diverse di assorbire e traslocare i metalli. Alcune di esse riescono a "immobilizzarli" nelle radici, altre ne assorbono in quantità tali da ridurre la disponibilità nel suolo, altre ancora li utilizzano per alcune reazioni convertendoli in prodotti non tossici. Tutte queste caratteristiche vengono impiegate come metodi naturali di risanamento dei suoli contaminati prendendo parte a un insieme di metodologie di bonifica conosciuto come *Phytoremediation*.

Il termine anglosassone *phytoremediation* deriva dalla composizione delle parole *phytos* (pianta) e *remedium* (cura) riferendolo ai metodi di risanamento dei suoli utilizzando le qualità di alcuni tipi di piante.

Bisogna però tenere conto che queste tecniche sono assolutamente inefficaci se non sono accompagnate dalla cessazione o graduale diminuzione degli sversamenti di sostanze tossiche nell'ambiente circostante.



3.4.1 Rizofiltrazione

Nel caso della rizofiltrazione gioca un ruolo fondamentale l'apparato radicale della pianta. Infatti grazie a quest'ultimo vengono rimossi gli inquinanti da una fase acquosa e concentrati negli organi ipogei (sotterranei), così proteggendo le falde dalla lisciviazione degli inquinanti. Il bioassorbimento dei metalli è favorito da fenomeni quali complessazione, scambio ionico, condensazione in idrossidi sulla bio-superficie e precipitazione. Quanto a quest'ultima, è fortemente favorita dall'abbassamento del pH e dall'azione degli essudati radicali. Si preferisce utilizzare piante terrestri anziché acquatiche per due motivi: le prime presentano un apparato radicale più esteso e più fibroso; inoltre le piante acquatiche, data l'elevata quantità di acqua in esse contenuta, comportano ulteriori problemi per l'essiccamento e l'incenerimento. Una volta accumulati i metalli si può procedere alla raccolta. Si può prelevare o solo l'apparato radicale o direttamente l'intera pianta. Attualmente le piante ritenute più adatte alla rizofiltrazione sono *Brassica juncea* (senape indiana) ed *Heliantus annuus* (girasole): si è visto che la prima esprime le migliori performance soprattutto nell'accumulo di metalli come Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nelle radici (Dushenkov *et al.*, 1995) mentre è stato osservato che il girasole è più adatto a rimuovere Pb (Dushenkov *et al.*, 1995).

3.4.2 Fitostabilizzazione

Già dal nome si capisce che il fine della fitostabilizzazione è quello di ridurre la biodisponibilità e la movimentazione delle sostanze pericolose immagazzinandole nell'apparato radicale e riducendo nel contempo il possibile percolamento di tali sostanze nella falda o lo spostamento per correnti d'aria. È stato dimostrato che la fitostabilizzazione è più efficace su suoli con tessitura fine e con una buona concentrazione di sostanza organica, ma si adatta bene anche a tutte le altre tipologie di suoli con contaminazione prevalentemente superficiale (Cunningham *et al.*, 1997; Berti e Cunningham, 2000).

Questa tecnica è consigliabile per ridurre i rischi di spostamento del contaminante, in attesa di trovare una soluzione adeguata (Berti e Cunningham, 2000) o quando le altre strategie di bonifica sono impraticabili a causa dell'estensione del sito. Per bloccare i contaminanti nel suolo si possono utilizzare ammendanti facilmente reperibili in commercio e anche piuttosto economici derivanti da minerali naturali (zeolite o apatite)

o scarti di lavorazione contenenti ferro (Chlopeka e Adriano, 1996,1997). Inoltre per un ottimale processo di fitostabilizzazione è necessario, oltre ad una oculata scelta della specie vegetale, anche apportare al suolo fosforo e sostanza organica. Il primo migliora l'assorbimento dei metalli; la sostanza organica favorisce il ritorno alla vegetazione (Padmavathiamma *et al.*, 2007).

3.4.3 Fitochelazione

Questa tecnica sfrutta la capacità di alcune specie vegetali di formare complessi di coordinazione in grado di “sequestrare” e accumulare in particolari strutture cellulari i metalli tossici dal substrato rendendoli inoffensivi. Il meccanismo biochimico che permette questa forma di difesa è la chelazione (Par. 3.3), che espletata dalle piante prende il nome di fitochelazione. Questa funzione è espletata da un complesso di proteine, le fitochelatine, in grado di formare complessi molecolari con i metalli sottraendoli al terreno e alla libera circolazione nel citoplasma e confinandoli in dei vacuoli.

Alcune specie, vista la loro capacità di estrarre i metalli pesanti dal suolo vengono chiamate iperaccumulatrici. Il grado di assorbimento e di chelazione di queste piante è così elevato da rispecchiare quasi del tutto la presenza di metalli pesanti nel suolo in cui crescono, in quanto contengono la stessa concentrazione di metalli che si evidenzia nel suolo sottostante. Sta di fatto che questo tipo di piante non fornisca solo un beneficio al resto della coltivazione grazie alla sua capacità chelante, ma funga anche da buon indicatore di contaminazione del terreno.

3.5 Rimedi naturali di depurazione dell'organismo dai metalli pesanti

Abbiamo visto come le piante, oltre a essere potenzialmente una fonte pericolosa di metalli pesanti, possono essere anche un rimedio contro la contaminazione dei suoli. Questo ha indotto a pensare che alcune specie vegetali potessero essere utilizzate come integratori alimentari al fine di depurare anche l'organismo umano dai metalli pesanti, così da non risentire dei loro effetti tossici. In effetti sono stati scoperti alcuni rimedi naturali, che grazie alle loro capacità chelanti e alle loro proprietà intrinseche, facilitano l'eliminazione dei metalli pesanti dall'organismo e ne riducono notevolmente gli effetti tossici.

3.5.1 Zeolite

La zeolite è un minerale di origine vulcanica considerato un vero e proprio spazzino dell'organismo. La sua struttura microporosa permette l'assorbimento dei metalli pesanti e di altre sostanze dannose che circolano nel nostro corpo. Viene anche utilizzata negli impianti casalinghi come depuratore naturale dell'acqua.

3.5.2 Clorella

La clorella è una microalga unicellulare di acqua dolce. La sua assunzione sotto forma di integratore alimentare favorisce l'eliminazione dei metalli pesanti. Inoltre è in grado di ridurre le reazioni allergiche e ipersensibilizzanti, oltre che gli stati infiammatori indotti dall'accumulo di metalli.

3.5.3 Coriandolo

Il coriandolo, noto anche come prezzemolo orientale, svolge un'interessante azione chelante nei confronti dei metalli pesanti. È particolarmente utile nella rimozione del mercurio che si accumula negli spazi tra una cellula e l'altra e nel nucleo. Particolarmente efficace anche contro piombo, cadmio e alluminio residuati nelle ossa o nel sistema nervoso. Preferibilmente viene assunto in combinazione della clorella per evitare il riassorbimento delle tossine formatesi durante questi processi.

3.5.4 Curcuma

La curcuma è una spezia di origine orientale molto costosa e ricca di proprietà benefiche. Tra queste troviamo la capacità di depurare l'organismo dai metalli pesanti, dalle tossine e dagli agenti inquinanti in genere. Infatti essa assolve a queste funzioni facilitando la digestione e la purificazione e purifica il sangue da eventuali sostanze intossicanti. Il massimo del suo potere curativo lo espleta in abbinamento al pepe nero o allo zenzero.

3.5.5 Aglio

L'aglio non è un semplice alimento, ma un vero e proprio medicinale naturale. È conosciuto e utilizzato sin dall'antichità come sostanza purificatrice del sangue e che favorisce la circolazione. Nell'ambito della detossificazione dai metalli pesanti è importante conoscere che l'alto contenuto di selenio bioattivo (non tossico) ci difende contro le intossicazioni dovute al mercurio. Inoltre l'alto contenuto di zolfo favorisce

l'ossidazione di altri metalli come cadmio e piombo, rendendoli solubili in acqua e favorendone l'eliminazione.

3.5.6 Frutta e verdura bio

La frutta e la verdura coltivate industrialmente e con l'utilizzo di pesticidi e fertilizzanti chimici possono rappresentare una fonte di metalli pesanti proveniente dalla nostra alimentazione. Scegliere frutta e verdura biologiche, o comunque, coltivate naturalmente, riduce sicuramente l'apporto di metalli pesanti provenienti dai cibi che ingeriamo. Inoltre l'alto contenuto di acqua in questa tipologia di prodotti vegetali facilita l'espulsione dei metalli e di altre tossine. Per ottimizzare i benefici dei vegetali coltivati biologicamente si consiglia di consumarli freschi e crudi.

4. ENTI E RIFERIMENTI NORMATIVI SUI LIMITI CONSENTITI NEGLI ALIMENTI

Dal momento in cui le ricerche sui metalli pesanti hanno portato alla conclusione che il loro riversamento nell'ambiente influiva sulla sicurezza della popolazione, sono stati creati negli anni riferimenti normativi per quanto riguarda limiti di sicurezza di emissione ed esposizione.

Ovviamente sono stati contemplati tutti gli scenari di esposizione, incluso quello per ingestione di cibi ad alto contenuto di metalli pesanti.

4.1 Enti internazionali di ricerca

Gli enti di ricerca sui contaminanti alimentari sono:

l'EFSA (European Food Safety Authority), organo di consulenza specialistica per consentire alla Commissione europea, al Parlamento europeo e agli Stati membri dell'UE di prendere decisioni efficaci e puntuali in materia di gestione del rischio, grazie alle quali viene assicurata la protezione della salute dei consumatori europei e la sicurezza del cibo e della catena alimentare. L'Autorità comunica con il pubblico in modo aperto e trasparente su tutte le materie che rientrano nel suo ambito di competenza. Le sue attività scientifiche vengono utilizzate dalle autorità responsabili delle decisioni politiche per adottare o revisionare la legislazione europea in materia di sicurezza dei cibi e dei mangimi, per decidere in merito all'approvazione di sostanze

regolate, come fitofarmaci e additivi alimentari, oppure per introdurre nuovi quadri normativi e formulare nuove politiche, ad esempio nel settore della nutrizione (La nuova disciplina alimentare europea, in S. Cassese (a cura di) Per un'Autorità nazionale della sicurezza alimentare", Milano, Il Sole 24 Ore, 2002, pp. 11-22);

la FAO (Food and Agriculture Organization), agenzia specializzata delle Nazioni Unite con lo scopo di contribuire ad accrescere i livelli di nutrizione, aumentare la produttività agricola, migliorare la vita delle popolazioni rurali e contribuire alla crescita economica mondiale. La FAO lavora al servizio dei suoi paesi membri per ridurre la fame cronica e sviluppare in tutto il mondo i settori dell'alimentazione e dell'agricoltura. Assieme all'OMS la FAO ha redatto una relazione congiunta riguardante la sicurezza circa l'utilizzo degli additivi alimentari;

l'OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità), in inglese WHO, è l'agenzia speciale dell'ONU per la salute, è stata fondata il 22 luglio 1946 ed entrata in vigore il 7 aprile 1948 con sede a Ginevra. Il suo obiettivo, così come precisato nella relativa costituzione, è il raggiungimento da parte di tutte le popolazioni del livello più alto possibile di salute, definita nella medesima costituzione come condizione di completo benessere fisico, mentale e sociale, e non soltanto come assenza di malattia o di infermità.

4.2 Riferimenti normativi e limiti di concentrazione

Grazie a queste organizzazioni l'Unione Europea ha a disposizione dati scientifici sufficienti per poter legiferare sull'argomento in questione. Nello specifico sono stati emanati diversi regolamenti che ogni stato membro dell'UE ha dovuto recepire adattandole alle caratteristiche dei propri prodotti.

4.2.1 Riferimenti normativi

Legge 283/62: stabilisce i criteri standard circa i controlli e il campionamento delle derrate alimentari sul contenuto di metalli pesanti, accompagnandoli con un elenco delle buone pratiche igieniche che devono essere adottate affinché gli alimenti non siano soggetti a contaminazione durante la lavorazione;

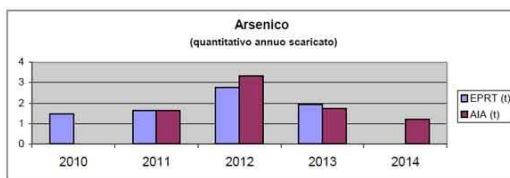
Regolamento 852/04 Pacchetto igiene: Questo regolamento, assieme ad altri, sono parte integrante del pacchetto igiene, che è il frutto del recepimento dei vari regolamenti comunitari. Questa nello specifico è la norma generica di igiene alimentare che contiene

le prassi igieniche obbligatorie in tutte le aziende a produzione alimentare (principi HACCP) , in più sancisce i requisiti di sicurezza relativi ai locali, alle prestazioni e al trasporto delle merci;

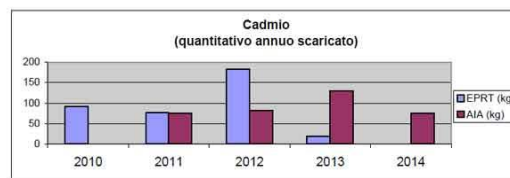
Regolamento 882/04 Pacchetto igiene: contiene le modalità di esecuzione dei controlli ufficiali nelle aziende a produzione alimentare, oltre che i metodi riconosciuti di campionamento e le eventuali sanzioni nel momento in cui vengono registrate delle non conformità;

Regolamento (CE)19/12/2006 N°1881: sostituisce il precedente Reg. 466/01 sulla questione delle concentrazioni massime tollerabili di contaminanti presenti in tracce nelle derrate alimentari. Il presente regolamento contiene, tra l'altro, le tabelle aggiornate sui limiti di sicurezza dei diversi tipi di contaminanti negli alimenti. La tabella sottostante ci mostra i limiti specifici di alcuni metalli pesanti per alimenti di origine vegetale suscettibili al loro assorbimento.

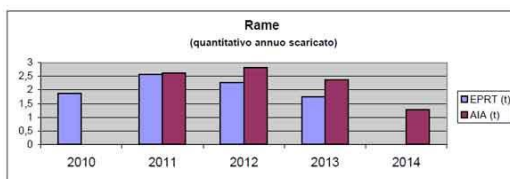
D.M. 471/99: ormai sostituito dal D.Lgs, 152/06 conteneva, oltre alle varie definizioni di sito inquinato, bonifica, ecc. anche i limiti prestabiliti di concentrazione di contaminanti nel suolo e i criteri di intervento di bonifica e risanamento del sito stesso.



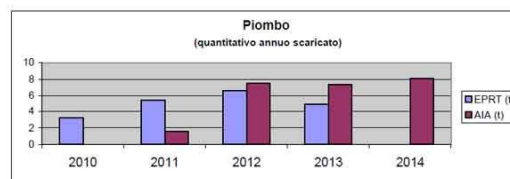
	2010	2011	2012	2013	2014
EPRT (t)	1,45	1,62	2,77	1,93	-
AIA (t)	-	1,62	3,34	1,73	1,21



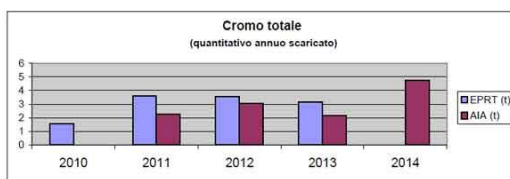
	2010	2011	2012	2013	2014
EPRT (kg)	91	76	183	19	-
AIA (kg)	-	75	81	130	74



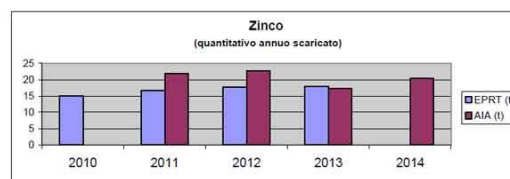
	2010	2011	2012	2013	2014
EPRT (t)	1,87	2,58	2,28	1,74	-
AIA (t)	-	2,62	2,83	2,37	1,27



	2010	2011	2012	2013	2014
EPRT (t)	3,22	5,44	6,54	4,96	-
AIA (t)	-	1,59	7,48	7,34	8,06



	2010	2011	2012	2013	2014
EPRT (t)	1,54	3,62	3,56	3,17	-
AIA (t)	-	2,24	3,03	2,16	4,77



	2010	2011	2012	2013	2014
EPRT (t)	15	16,8	17,8	17,9	-
AIA (t)	-	21,9	22,8	17,2	20,5

4.2.2 Limiti di concentrazione negli alimenti vegetali secondo il Reg.(CE) 1881/06

Piombo

PRODOTTI ALIMENTARI	TENORI MASSIMI (mg/Kg di peso fresco)
Cereali, legumi e leguminose	0,20
Ortaggi, esclusi quelli del genere Brassica, ortaggi a foglia, erbe aromatiche e funghi. Nel caso delle patate, il tenore massimo si applica alle patate sbucciate.	0,10
Ortaggi del genere Brassica, ortaggi a foglia e funghi coltivati	0,10
Frutta, escluse le bacche e la piccola frutta	0,10
Bacche e piccola frutta	0,20
Succhi di frutta, succhi di frutta concentrati e riconosciuti e nettari di frutta	0,0050
Oli e grassi	0,10

Cadmio

PRODOTTI ALIMENTARI	TENORI MASSIMI (mg/Kg di peso fresco)
Cereali, esclusi crusca, germe, grano e riso	0,10
Crusca, germe, grano e riso	0,20
Semi di soia	0,20
Ortaggi e frutta, esclusi ortaggi a foglia, erbe aromatiche, funghi, ortaggi a stelo, pinoli, ortaggi a radice e patate	0,050
Ortaggi a foglia, erbe aromatiche, funghi coltivati e sedano rapa	0,20
Ortaggi a stelo, ortaggi a radice e patate, escluso il sedano rapa. Nel caso delle patate, il tenore massimo si applica alle patate sbucciate	0,10

Il regolamento sopracitato, che contiene queste tabelle di valori, contempla i limiti solo per il piombo e il cadmio nei prodotti di origine vegetale, perché sono quelli maggiormente riscontrati in questo tipo di alimenti. Esistono valori limite anche per il mercurio, ma solamente riferito a quello contenuto nei prodotti ittici, che non ho riportato perché non di pertinenza nell'ambito degli alimenti vegetali. Per quanto riguarda gli altri metalli pesanti, essendo che il rischio di contaminazione degli alimenti è considerato irrilevante, non esistono dei limiti di concentrazione ad essi riferiti. La JEFCA (Joint FAO/WHO Committee on Food Additives), che è la sigla che indica il rapporto congiunto tra la FAO e l'OMS, ha anche analizzato, per ogni metallo pesante, qual è la presunta dose settimanale tollerabile (PTWI), cioè in che quantità (espressa in $\mu\text{g}/\text{Kg}$ di massa corporea in una settimana) un uomo adulto può assorbire metalli pesanti per tutta la vita, senza che essi siano una fonte di danno dell'organismo. Ovviamente non vengono prese in considerazione le diverse capacità metaboliche di ogni individuo, quindi questi valori sono da considerarsi solo valori di riferimento e non certamente sicuri.

METALLI PESANTI	PTWI ($\mu\text{g}/\text{Kg}$ di massa corporea)
Arsenico	15 $\mu\text{g}/\text{Kg}$
Cadmio	7 $\mu\text{g}/\text{Kg}$
Cromo	350 $\mu\text{g}/\text{Kg}$
Nickel	0,20 $\mu\text{g}/\text{Kg}$
Piombo	25 $\mu\text{g}/\text{Kg}$
Mercurio	5 $\mu\text{g}/\text{Kg}$

5. METODI DI TRACCIABILITA' DEI METALLI PESANTI NEGLI ALIMENTI VEGETALI

Dal momento in cui si va a parlare di quantità, riferita ai metalli pesanti o a qualsiasi altro contaminante, devono esistere dei processi e delle tecnologie idonee a poterla andare a calcolare in un qualsiasi campione di origine vegetale. Da alcuni anni l'orientamento comunitario in materia di metodi di analisi destinati al controllo dei prodotti alimentari è quello di definire solo i criteri generali di prestazione e rendimento, senza andare a vincolare i laboratori imponendo l'utilizzo di un solo

metodo ufficiale di riferimento. Dunque i laboratori sono lasciati liberi nella scelta della tecnica di analisi, che deve comunque essere convalidata, purchè essa rispetti gli standard di prestazione indicati nelle Tabelle del Reg. (CE) 1881/06. La determinazione dei metalli pesanti nei prodotti alimentari in genere è effettuata attraverso l'impiego di tecniche di spettroscopia in assorbimento o a emissione atomica. Queste tecniche sono caratterizzate da prestazioni analitiche diverse, ma il parametro che in primis viene preso in considerazione nella scelta del metodo giusto è la sensibilità. I limiti massimi di metalli nelle derrate alimentari sono, infatti, definiti alla luce della massima cautela e risultano molto bassi. Onde per cui è indispensabile il ricorso alle tecniche più sensibili, effettuate da personale preparato, autorizzato e continuamente aggiornato e in condizioni ambientali e strutturali tali da impedire qualsiasi forma di contaminazione del campione e falsamento dei risultati.

5.1 Tipologie di analisi

Attualmente in campo alimentare la composizione minerale viene rilevata utilizzando 7 tecniche analitiche, di cui ne analizzeremo solo due:

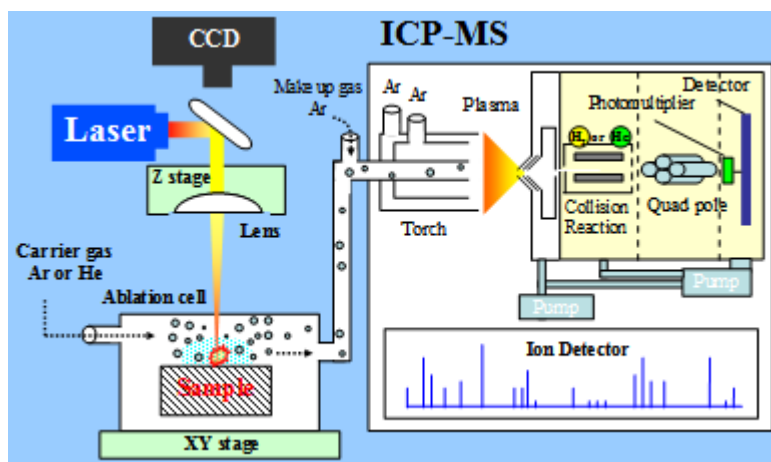
la spettrometria di massa con sorgente al plasma accoppiata induttivamente (ICP-MS);
la spettrometria di emissione atomica con sorgente al plasma accoppiata induttivamente (ICP-AES).

5.1.1 Spettrometro di massa (ICP-MS)

La spettrometria di massa è una tecnica di analisi altamente sensibile, in grado di determinare diverse sostanze inorganiche, metalliche e non metalliche, con limiti di rilevabilità dell'ordine dei ppt (ng/l).

Nasce negli anni '80 per lo studio delle terre rare, ad oggi il suo campo di applicazione si è esteso alle analisi di numerosi componenti chimici in differenti tipologie di matrici. Questa comprovata versatilità ha permesso di estendere il suo utilizzo in numerose discipline scientifiche, l'esigenza di possedere uno strumento capace di fornire dati precisi circa le concentrazioni di elementi in tracce e ultra-tracce in diverse matrici. L'ICP-MS utilizza una torcia al plasma, un quadrupolo come filtro ed un rivelatore che ha la funzione del conteggio finale, che può avvenire per via sia analogica che digitale. Per quanto questo tipo di strumentazione sia altamente preciso, esistono comunque delle problematiche di interferenza che, se non vengono subito rilevate ed eliminate,

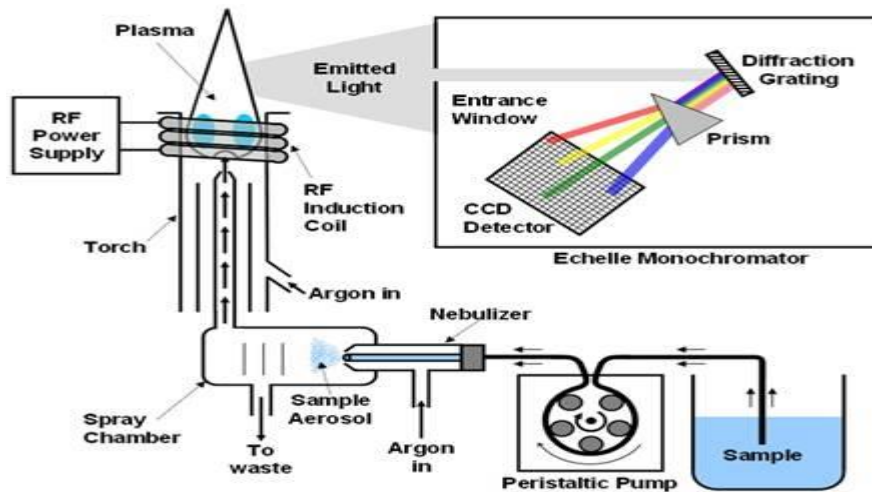
potrebbero compromettere la veridicità dell'analisi. Il maggiore problema di interferenza è legato agli isotopi di elementi diversi che hanno uno stesso numero atomico, e che quindi potrebbero essere rilevati come un unico elemento.



5.1.2. Spettrometro ottico(ICP-AES)

Il sistema di spettroscopia a emissione atomica è uno strumento che utilizza, come anche la spettrometria di massa, una torcia al plasma, con la differenza che essa è posizionata in posizione radiale, piuttosto che in posizione assiale. Questo garantisce una maggiore bontà del risultato dovuta ai migliori limiti di rilevabilità, al minore effetto matrice e alle minori interferenze. In più quest'ultimo è dotato di un sistema ottico monocromatore che riesce a captare i diversi spettri di luce formati dagli elementi che si intendeva analizzare, differendoli l'uno dall'altro. Infatti la luce emessa dagli atomi eccitati viene separata dal monocromatore nelle varie lunghezze d'onda che la compongono. Infine il fascio di luce ottenuto giunge a un rivelatore che trasforma la luce in un segnale elettrico. Da qui si libereranno un discreto numero di elettroni che, una volta captati, corrisponderanno alla concentrazione della specie metallica che si voleva ricercare.

In sintesi i due spettrometri sono molto simili e utilizzano la stessa torcia al plasma, la differenza sostanziale sta nel principio di rilevabilità. Mentre lo spettrometro di massa distingue e conta le particelle delle specie metalliche rilevando la loro massa atomica, lo spettrometro ottico le distingue rilevando la loro lunghezza d'onda e la quantità di elettroni liberati.



5.2 Preparazione del campione per l'analisi: digestione acida

L'ICP-MS e l'ICP-AES come abbiamo visto sono due tra i migliori metodi di rilevamento dei metalli pesanti nelle matrici vegetali. Ma la formazione del campione da inserire all'interno delle macchine per la rilevazione, non è immediata come si può pensare. Non si possono inserire direttamente le radici, le foglie o i frutti di una specie vegetale per analizzarne il contenuto in metalli pesanti. Ovviamente il campione va prima preparato per essere affine al tipo di analisi che andrà a subire. Il metodo più utilizzato nel campo delle analisi degli alimenti vegetali è la mineralizzazione acida con sistema a microonde. Il metodo consiste in una "digestione" con acido concentrato a caldo e si possono utilizzare forni chiusi a microonde diffuse o forni aperti a microonde focalizzate. La digestione che avviene è proprio quella della matrice vegetale. L'acido infatti, sotto azione del calore, simula una vera e propria digestione gastrica dei vegetali, lasciando intatta invece la parte minerale (da qui anche il nome di mineralizzazione) che deve essere analizzata.

6.CONCLUSIONI

Con la seguente tesi si è voluto dimostrare come il rischio di avvelenamento e di insorgenza di tossicopatie, dovuto all'ingestione di alimenti di origine vegetale, sia reale e strettamente correlato alle incontrollate attività umane.

Si è comunque evidenziato che non è stato ancora raggiunto un effettivo punto di non ritorno in cui gli inquinanti, e i metalli pesanti nello specifico, immessi in ambiente non siano più degradabili e riducibili in forme non tossiche. Per quanto l'uomo continui a sfruttarla malamente per scopi personali, la natura offre sempre delle opportunità di

risanamento e l'occasione di vivere sano e al meglio usufruendo del 100% delle nostre funzioni vitali. Basterebbe soltanto accontentarsi di quello che la natura ci offre senza andarla a trasformare e/o plasmare a nostro piacimento modificando irreversibilmente la sua struttura e gli intrinseci equilibri da cui è caratterizzata.

Infine un piccolo pensiero va ai grandi magnati delle industrie, siderurgiche o agricole che siano, che continuano a rigettare i loro rifiuti in ambiente senza preoccuparsi delle conseguenze o che ripongono la loro certezza produttiva su prodotti chimici di fertilizzazione delle piante senza rispettarne le dosi.

Anche voi fate parte delle biosfera terrestre, anche voi rientrate nella sfera di equilibri che compongono il pianeta, anche voi dovrete usufruire dei prodotti che la terra vi offre per sopravvivere, e quando questi verranno meno, perché voi avrete contribuito al loro avvelenamento e alla loro distruzione, mancheranno per tutti, anche per voi. Quindi con questa tesi mi rivolgo anche a voi, sperando che riusciate a comprendere le reali conseguenze a cui saremo tutti sottoposti per colpa vostra.

Grazie.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GERD P. BIENERT, MANUELA D. SCHUSSLER, THOMAS P. JAHN.
Methalloids: essential, beneficial or toxic? Major intrinsic proteins sort it out.
TRENDS in Biochemical Science Vol.33 No.1, 2007
- (2) FAVRETTO L, FAVRETTO LG, REISENHOFER E. Multivariate data
analysis of seawaters and mussels in relation to pollution sources of traces
elements. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1998; 187(1), p.8-14
- (3) MARTIN I, BARDOS P. A review of full-scale treatment technologies for the
remediation of contaminated land. Richmond, Surrey: EPP Publications; 1996
- (4) BERTHELSEN B.O, STEINNES E., SOLBERG W.JINGSEN L. Heavy metals
concentrations in plants relation to atmospheric heavy metals deposition, J.
Environ. 24, 1018, 1995
- (5) FARAGO M. E., Plants as indicator of mineralization and pollution, in: Plants
and the Chemicals Elements, VCH, Wienheim, 221, 1994
- (6) BARBAFIERI M. Phytoremediation. Bonifica siti contaminate, 2005. p. 409-
424, McGraw-Hill, Milano
- (7) BARRON, M. G. "Bioconcentration", Environ. Sci. Technol. 24, 1612-1618,
1990
- (8) SOGGIU M.E., VOLLONO C., BASTONE A. Valutazione dell'esposizione
umana a contaminazione ambientale: scenari di esposizione Rapporti ISTISAN
10/19 p.1-56, 2010
- (9) DUDKA S, MILLER WP. Accumulation of potentially toxic elements in plants
and their transfer to human food chain. Journal of Environmental Science and
Health, part B: Pesticides, Food Contaminant and Agricultural Waste
1999;B34(4): p.681-708
- (10) CABRAS P., MARTELLI A. Chimica degli alimenti. 2004,ed. Piccin,
Padova
- (11) WHO. Toxicological evaluation of certain food additives and
contaminants, Cambridge University Press. Food Additives Series 24. World
Health Organization, 1989, Geneva
- (12) GREENFIELD, S., Inductively Coupled Plasma in analytical atomic
spectrometry. D. W., VCH Publisher, New York, 1987

- (13) STUEWER,D.,JAKUBOWSKI, N. Journal of mass spectrometry,1998, p.579-590
- (14) VIGHI M., BACCI E. Ecotossicologia: Trattato di farmacologia e terapia
- (15) Strutture Territoriali Arpa Sicilia. Elaborazione ARPA Sicilia 2014
- (16) John H. Duffus ""Heavy metals" a meaningless term (IUPAC Technical Report)" Pure and Applied Chemistry, 2002, Vol. 74, pp. 793-807
- (17) Geankoplis, Christie (2004). Transport Process and Separation Principles. NJ: Prentice Hall. pp. 802–817. ISBN 978-0-13-101367-4
- (18) Valerie Zartarian, Bahadori Tina Mckone Tom, Adoption of an official ISEA glossary' (PDF), in Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, vol. 15, 2005, pp. 1-5,DOI:10.1038/sj.jea.7500411
- (19) IUPAC Gold Book, "chelation", goldbook.iupac.org
- (20) Dushenkov *et al.*, 1995
- (21) Berti e Cunningham, 2000
- (22) Chlopeka e Adriano, 1996,1997
- (23) La nuova disciplina alimentare europea, in S. Cassese (a cura di) Per un'Autorità nazionale della sicurezza alimentare", Milano, Il Sole 24 Ore, 2002, pp. 11-22
- (24) https://it.wikipedia.org/wiki/Organizzazione_delle_Nazioni_Unite_per_l%27alimentazione_e_l%27agricoltura,06/09/16
- (25) https://it.wikipedia.org/wiki/Organizzazione_mondiale_della_sanit%C3%A0,06/09/16
- (26) http://www.arpa.fvg.it/export/sites/default/istituzionale/servizi/alimenti/filalimenti/REG_CE_1881_2006.pdf (06/09/16)
- (27) <http://www.izsto.it/images/stories/Osservatorio/Legge30aprile1962n283.pdf> (Legge 283/62) 06-09-16

