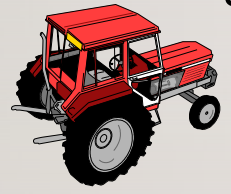


DOVE SORGONO I RISCHI NELL'APPROVVIGIONAMENTO DI ALIMENTI

Emissioni delle auto

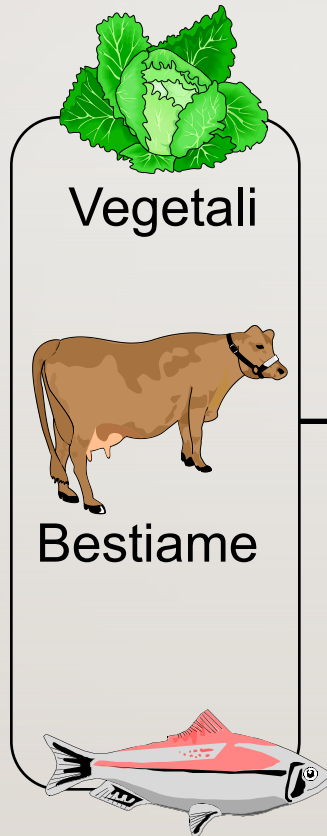
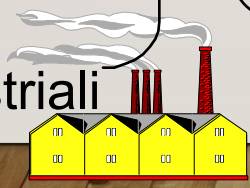


Pratiche agricole

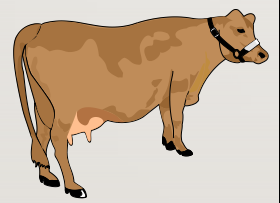


Terreni contaminati

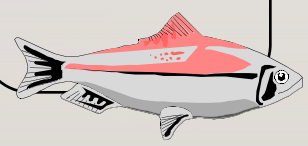
Emissioni ed effluenti industriali



Vegetali

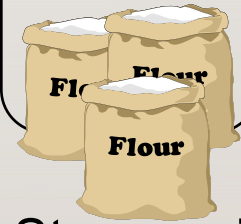
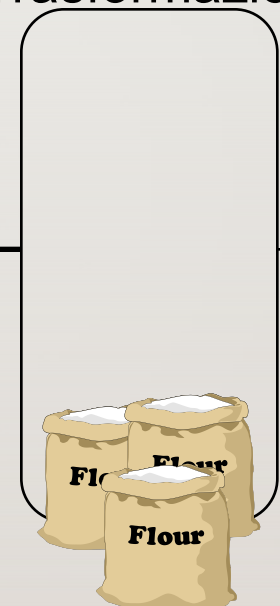


Bestiame



Prodotti della pesca

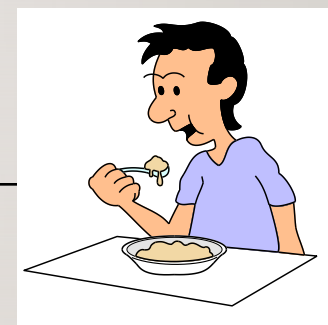
Trasformazione



Stoccaggio



Cottura



CONTAMINANTI DI ORIGINE INDUSTRIALE ED AMBIENTALE: I METALLI PESANTI

| <i>Prodotto</i> | <i>Fonte</i> | <i>Alimento associato</i> |
|-----------------|--|--|
| Mercurio | Cloro-alcali | Pesce |
| Piombo | Munizioni, vernici, pitture, fanghi, saldature | Vegetali, conserve, alimenti acidificati |
| Cadmio | Fanghi, fusioni, acque di rifiuto | Cereali, vegetali, carne, molluschi |
| Stagno | Biocidi, industrie tessili e vetrarie | Conserve e semiconserve |

TOSSICOLOGIA DEI METALLI PESANTI

MERCURIO



MERCURIO

- Il mercurio è presente in natura sottoforma di **solfuro**, in un materiale chiamato **cinabro**
- E' il solo metallo che si presenta liquido a temperatura ambiente
- **Ampio** utilizzo del mercurio nell'industria chimica ed elettrica, in quella farmaceutica ed in agro-zootecnia
- Negli scarichi industriali il mercurio è presente nella sua forma **elementare (Hg)**, ma a contatto con l'ambiente si trasforma in **derivati organici o inorganici**



TOSSICOLOGIA DEI METALLI PESANTI

| Composti inorganici | Caratteristiche chimiche |
|--|--|
| Hg° | Elevata pressione di vapore a T° norm |
| Hg^{2+} | Poco solubili, molto instabili |
| Hg^{2+} | Composti solubili |
| Composti organici | Composti |
| RHg^{+} (alchili) | Metil-Hg, etil-Hg |
| ArHg^{+} (arilici) | Fenil-Hg, p-Tolil-Hg |
| $\text{ROR}'\text{Hg}^{+}$ (alcossialchili) | Metossietil-Hg, Etossietil-Hg |

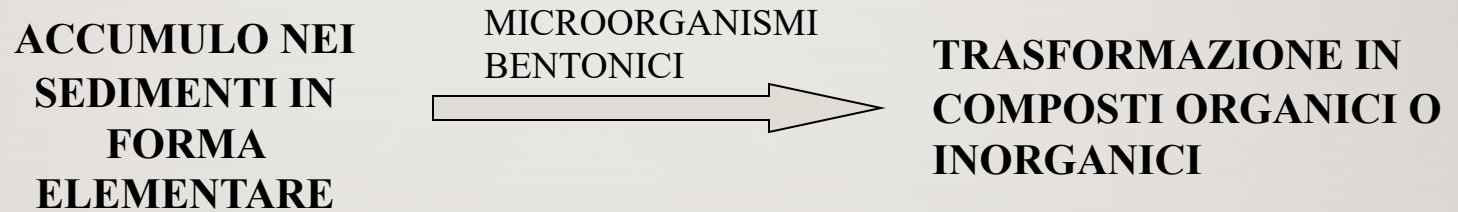


MERCURIO IN MEDICINA



- In forma metallica per il trattamento contro la sifilide, in miscela con lanolina e paraffina “olio grigio”.
- Usato come sapone sbiancante della pelle, come disinfettante o lassativo.
- Hg metallico, amalgamato con Ag, per le otturazioni dentarie.
- (Studio condotto su pecore curate con amalgami dentari contenenti 203 Hg ha dimostrato che Hg si disperde nel cervello, nei reni, fegato, milza).
- Composti organici di Hg erano usati nella medicina moderna. Ad es. il **mercurocromo** (merbromina) dal 1998 è vietato negli USA.
- Il **thimerosal** (l'etilmercuriotiosalicilato), fino dal 1930, viene aggiunto ai vaccini come fungicida e battericida ora in Europa è proibita la vendita.

CICLO DEL MERCURIO IN AMBIENTE ACQUATICO



Il **dimetilmercurio**, composto organico del mercurio, è **volatile** e passa facilmente dall'acqua nell'atmosfera, diffondendo la contaminazione anche in aree geografiche lontane

Al contrario, il **metil-mercurio**, altro composto organico, **rimane** nell'idrosfera e da qui passa nella catena alimentare

TOSSICITA'

- **IL MERCURIO E' 5000 VOLTE PIU' TOSSICO DEL PIOMBO**
- Un grammo di mercurio contamina, per la normativa europea, 20.000 kg di alimenti
- Un grammo di mercurio contamina un lago largo 300 metri in misura tale da renderlo non più pescabile a norma di legge.
- La dose letale di mercurio per pesci marini è di 0.29 ppm/ 48 ore.

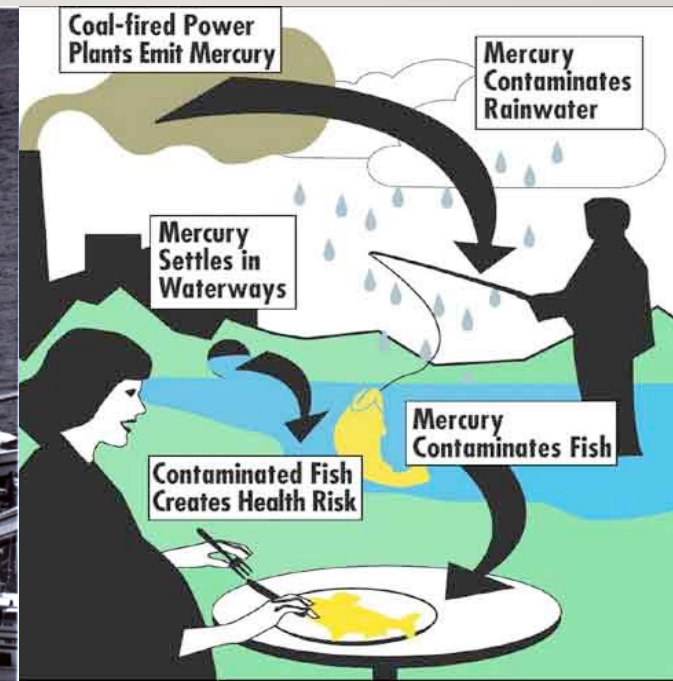
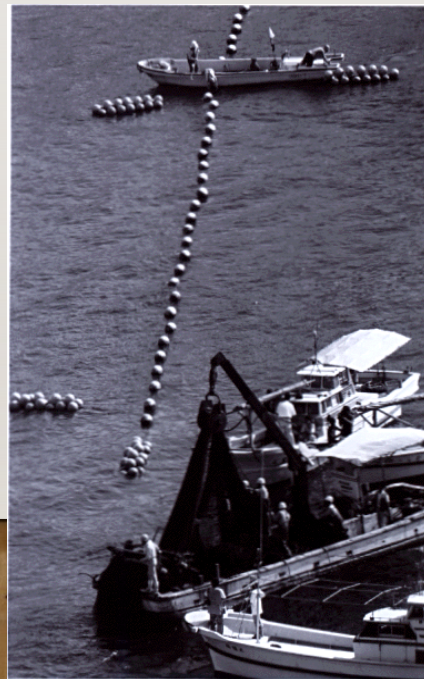
ASPETTI TOSSICOLOGICI

- La tossicologia del mercurio è legata alle tre forme chimiche sotto le quali il metallo si presenta:
- Stato **elementare** del mercurio
- Composti **inorganici**
- Composti **organici**



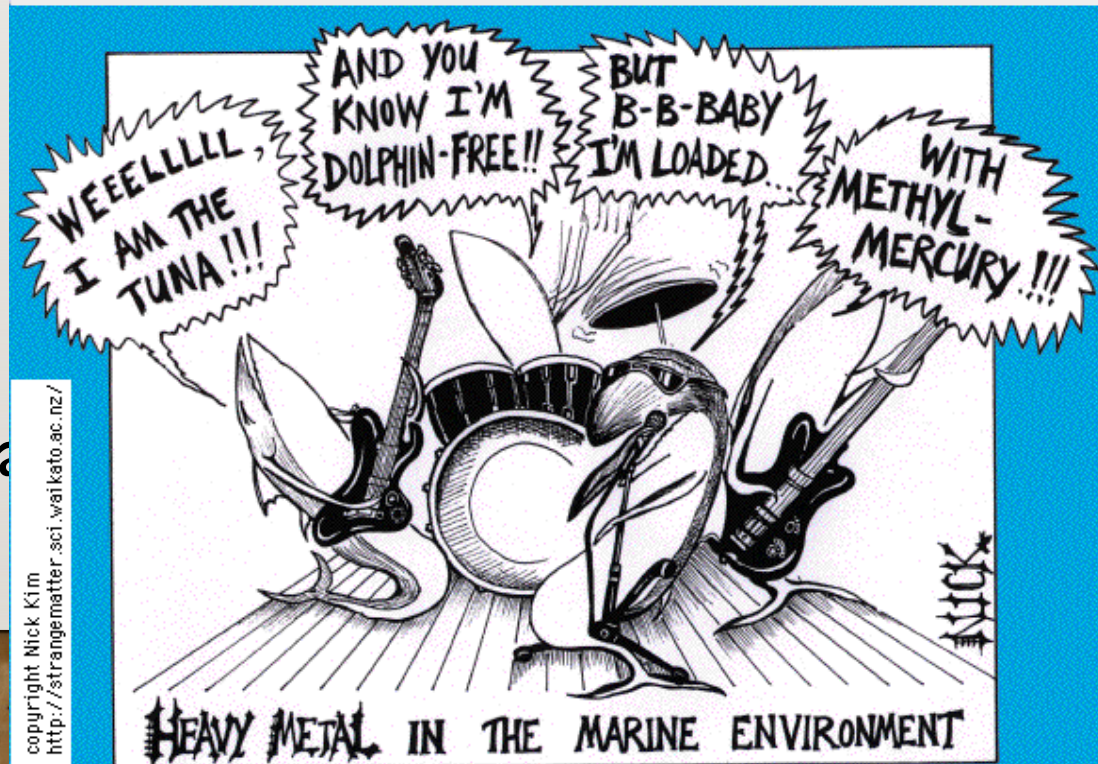
FONTI

- ❖ Consumo di **sementi trattate** con mercuriali organici (Iraq 1972)
- ❖ Inalazioni di **vapori di mercurio** (Hg inorganico)
- ❖ Intossicazioni **iatrogene** (rare, es ingestione di Hg metallico presente nei termometri)
- ❖ Metilmercurio negli alimenti, spt i pesci (Minamata, 1950)



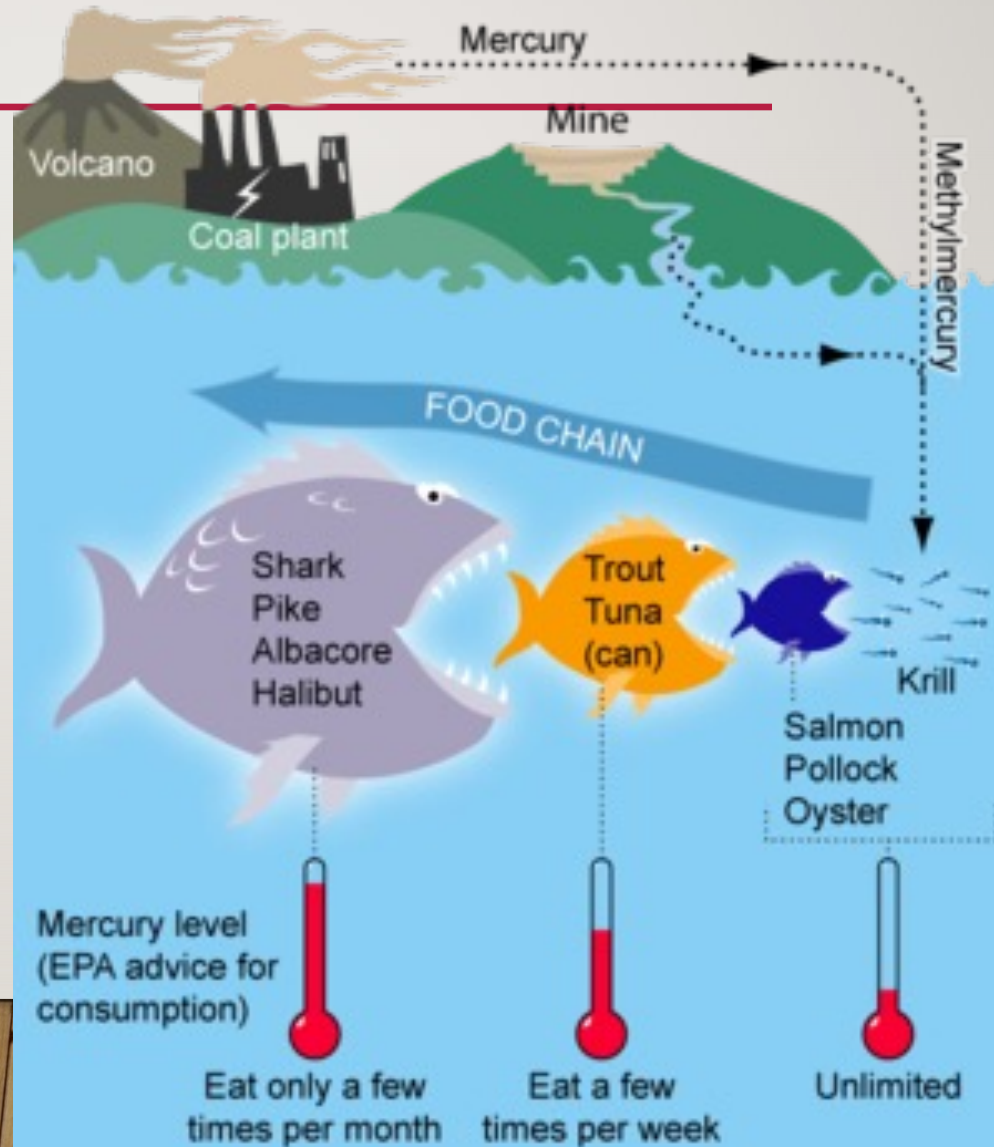
IL MERCURIO NEI CIBI

- La fonte principale di Hg nella dieta umana è il pesce, che contiene metilmercurio. La sua concentrazione è ingrandita dalla catena alimentare: pesci più in alto nella catena trofica hanno un contenuto più elevato di Hg (tonni, squali).

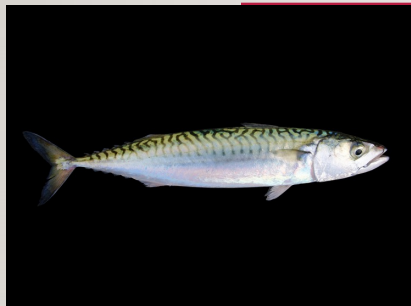


IL MERCURIO NEI PESCI

- Pesci che hanno bassi contenuti di Hg sono i salmoni e le razze, e in generale, il pesce allevato ha un contenuto inferiore di Hg rispetto a quello non allevato, della stessa specie.
- Nel Marzo 2004 la FDA e la EPA hanno consigliato di non mangiare pesce più di due volte alla settimana!



Se i pesci dell'Unione rispettassero i valori soglia, potremmo tranquillamente mangiare fino a 35 chili di pesci grandi l'anno. La Fda americana avvisa però donne incinte e bambini affinché si astengano dal consumare pescespada, squalo e tonno. Per gli altri pesci considera sicura un'assunzione settimanale fino a 350 grammi.



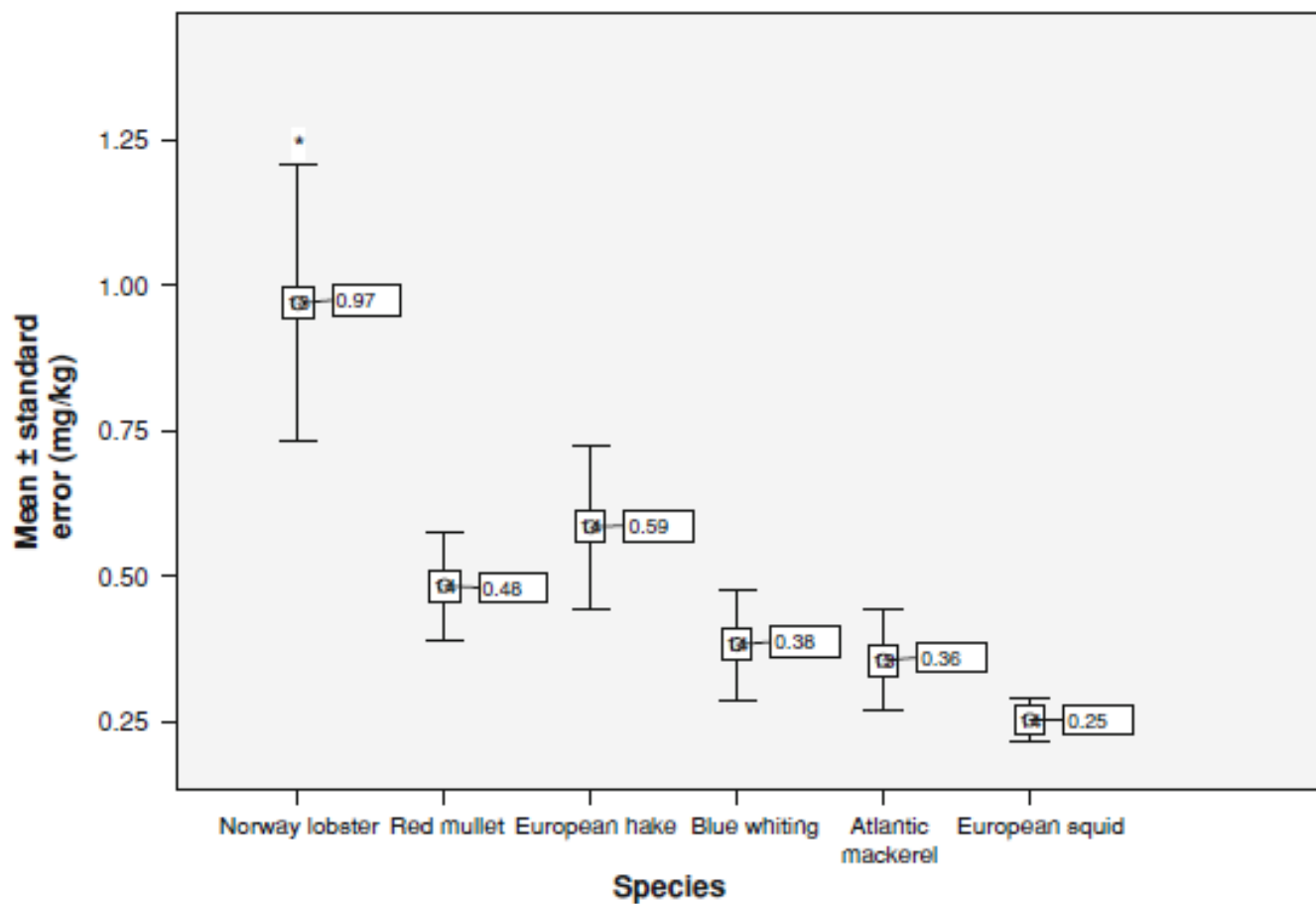
MERCURIO (MG/KG)

- Spada = 0,976
- Sgombro = 0,730
- Marlin = 0,485
- Cernia = 0,465
- Tonno fresco = 0,383
- Tonno in scatola = 0,353
- Rana pescatrice = 0,180
- Razza = 0,137
- Calamari = 0,070
- Alice = 0,043
- Nasello e salmone fresco = 0,014
- Gambero = assente

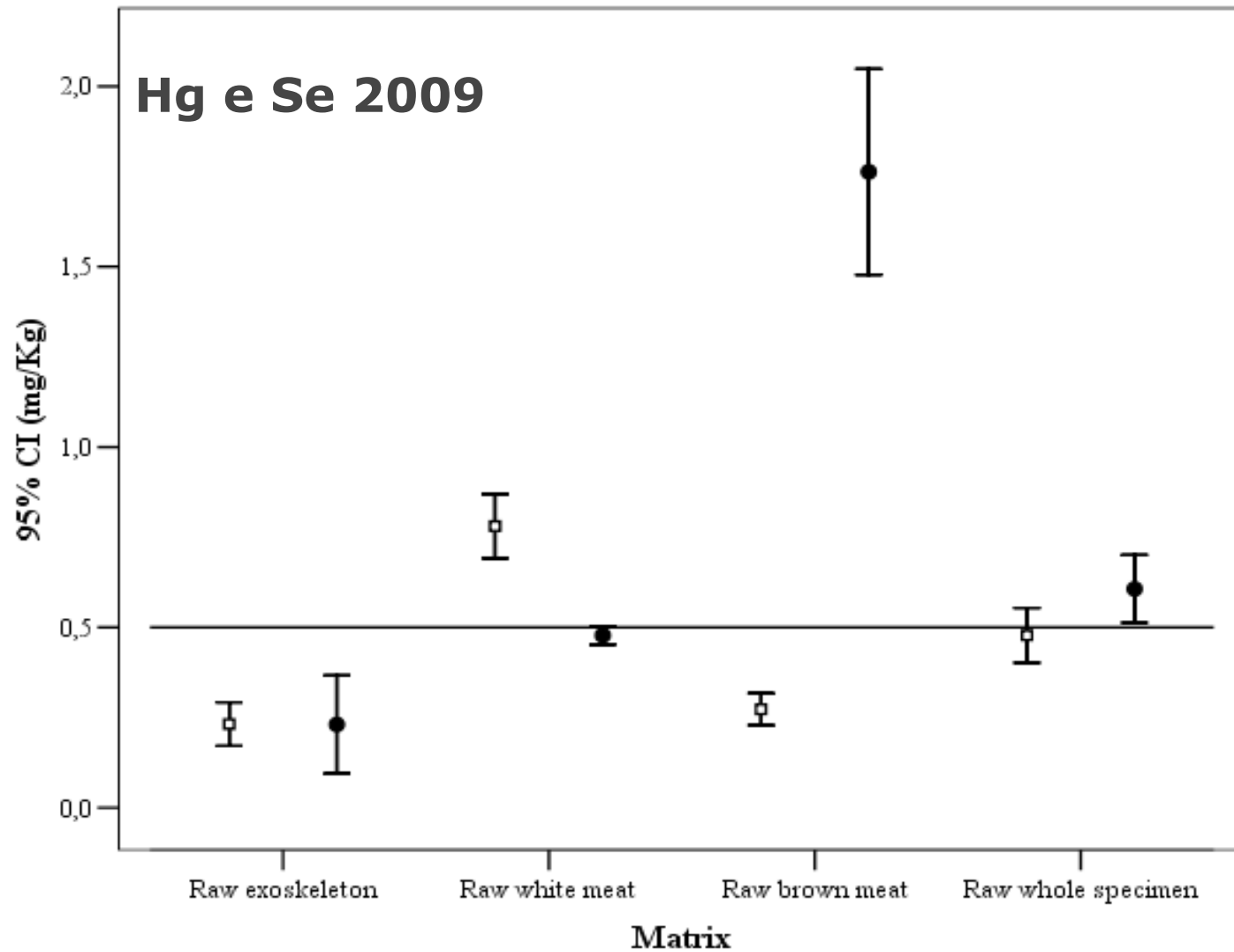
Levels of Total Mercury in Marine Organisms from Adriatic Sea, Italy

Monia Perugini · Pierina Visciano ·
Maurizio Manera · Annalisa Zaccaroni ·
Vincenzo Olivieri · Michele Amorena

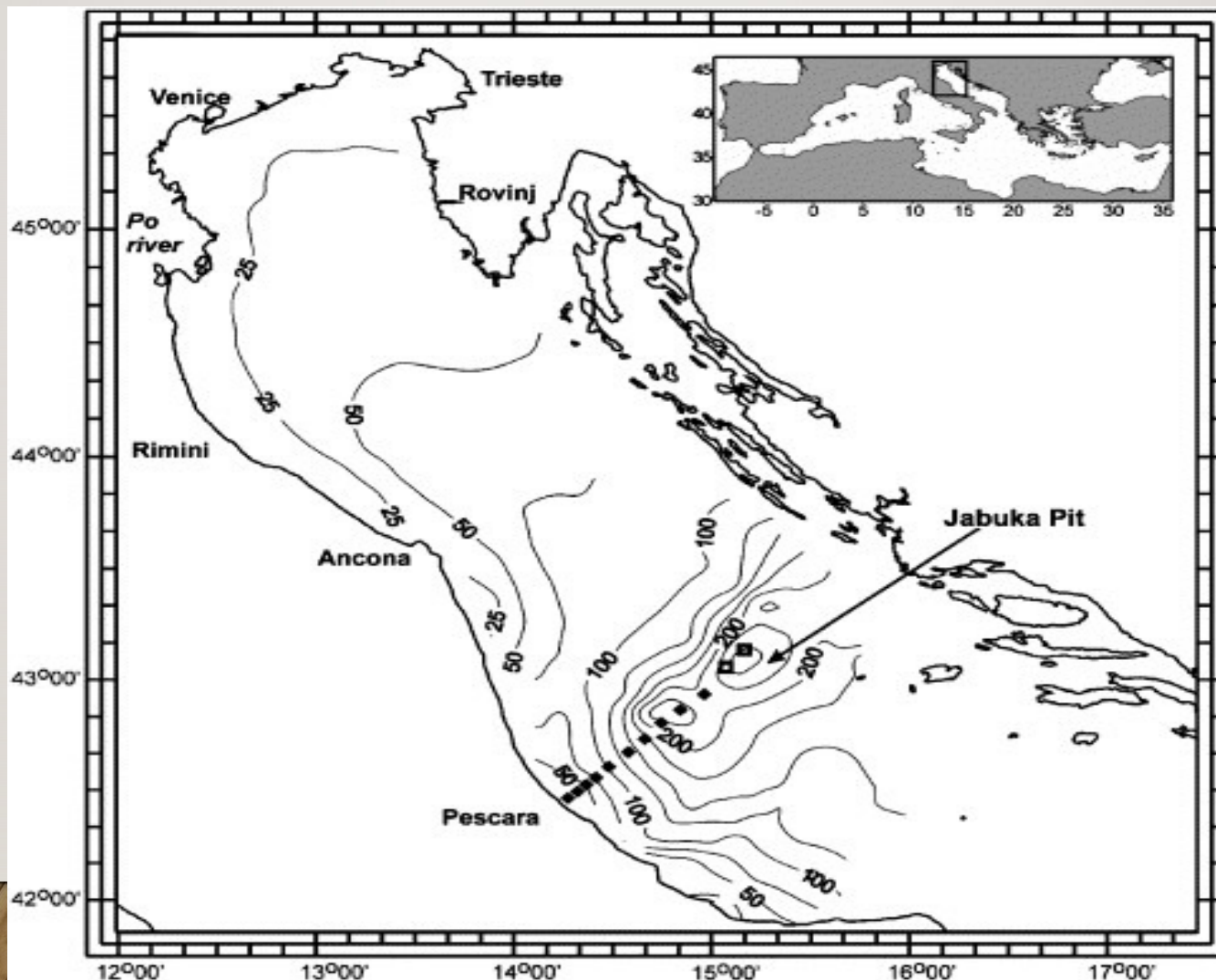
Hg 2004



HG(□) AND SE(●) CONCENTRATIONS (MEAN \pm CI). THE HORIZONTAL LINE REPRESENT THE MAXIMUM LEVELS ESTABLISHED FOR HG BY REGULATION EC/1881/2006. DATA WERE EXPRESSED AS MG/KG WET WEIGHT.



AREE PARTICOLARMENTE CONTAMINATE DA HG?



TOSSICOCINETICA: HG ELEMENTARE

- **Effetti dopo ingestione**

Tipicamente nessuno

- – Scarsamente assorbito
- – Rischio di assorbimento in caso di IBD (malattie infiammatorie croniche intestinali)

- **Effetti dopo inalazione**

Assorbito bene attraverso le membrane alveolari

- – Può presentarsi un aumento della funzione di un organo: aumento dell'eccitabilità del SNC
- – Possono manifestarsi danni permanenti al SNC
- Accumulo nella corteccia cerebrale

TOSSICOCINETICA: Hg elementare

Distribuzione

- Nel circolo sanguigno il mercurio allo stato elementare viene ossidato a ioni mercurici bivalenti (Hg^{2+}) ad opera di catalasi
- Lo ione **Hg^{2+}** reagisce con le proteine
- Il mercurio che non viene ossidato **passa la barriera encefalica** e si va a **legare** con le **proteine cerebrali**
- Nel **tessuto cerebrale** il mercurio va incontro a **fenomeni di accumulo**

Escrezione urinaria

TOSSICOCINETICA: HG INORGANICO

- – **Assorbito attraverso il tratto GI**

Effetti dopo ingestione

- – Severa irritazione della bocca, esofago, stomaco e intestino
- – È osservabile acrodinia (dolori alle estremità, anomalia comportamentale)
- – Accumulo renale
- – **Assorbito per inalazione**
- – **L'assorbimento transepidermico è molto limitato**

TOSSICOCINETICA: HG INORGANICO

Distribuzione

- Dopo l'assorbimento, la distribuzione dei composti inorganici non risulta uniforme
- Le concentrazioni più elevate sono reperibili nel rene
- Non passano agevolmente la barriera encefalica ed il filtro placentare.

Escrezione

- L'escrezione dei composti inorganici avviene attraverso l'emuntorio renale ed attraverso le ghiandole parietali del colon (la parte che non entra in circolo viene **eliminata** per via fecale)

TOSSICOCINETICA: HG ORGANICO

- – **Assorbito per via orale, transepidermica e inalatoria**
- **Metilmercurio: biodisponibilità del 90-95%**

Distribuzione

- **Nel torrente circolatorio una quota significativa si lega ai globuli rossi**
- **Attraversa la barriera emato-encefalica ed il filtro placentare**
- **Danni a carico del SNC**

TOSSICOCINETICA: Hg organico

Escrezione

L'escrezione avviene per via renale

Attenzione! Il **metilmercurio** viene eliminato molto lentamente in quanto sottoposto a ricircolazione enteroepatica e a metabolizzazione molto lenta a mercurio inorganico

Il **dimetilmercurio** (composto volatile) viene eliminato rapidamente dall'apparato respiratorio. Solo una piccola parte viene trasformata a metilmercurio

MECCANISMO D'AZIONE

I composti del mercurio esercitano la loro azione tossica:

1. Bloccando l'attività di vari **sistemi enzimatici**
2. Determinando la **precipitazione delle proteine**
3. Agendo come **corrosivi diretti**

Elevata affinità per i gruppi sulfidrilici

MECCANISMO D'AZIONE

Lo **ione mercurio** reagisce con le proteine ed in particolar modo con quelle contenenti gruppi $-SH$, sostituendosi all'atomo di idrogeno, danno luogo alla formazione di mercaptidi



Dove X è un radicale elettronegativo ed R una proteina capaci di inattivare gli enzimi

IL MERCURIO REAGISCE ANCHE CON ALTRI GRUPPI COME AD

ESEMPIO:

Fosforici

Carbossilici

Aminici

amidici

SINTOMATOLOGIA MERCURIO ELEMENTARE: VAPORI DI Hg

Se inalati in concentrazioni elevate i vapori di mercurio possono causare infiammazione delle vie aeree → **POLMONITE**

→ **EVOLUZIONE INFAUSTA** → **MORTE IN 24 ORE**

SINTOMATOLOGIA MERCURIALI INORGANICI

Ingenti danni all'endotelio vasale e ai distretti interessati all'escrezione

- ❖ Rene
- ❖ Colon
- ❖ bocca

SINTOMATOLOGIA COMPOSTI INORGANICI

- ❖ Stomatite, scialorrea, dolore al cavo oro-faringeo ed allo stomaco, vomito, diarrea sanguinolenta
- ❖ Anuria con uremia
- ❖ Stato di shock e morte

L'AVVELENAMENTO CRONICO DAI COMPOSTI INORGANICI E' CARATTERIZZATO DA:

Evoluzione in maniera subdola ed insidiosa

(tremori, anoressia, diarrea frequente, leggera proteinuria, riduzione della capacità visiva)

SINTOMATOLOGIA COMPOSTI ORGANICI

- Sintomatologia di **natura nervosa**

Può presentarsi:

- Anoressia, astenia, stato letargico o irrequietezza, perdita della vista, masticazione a vuoto, scialorrea, diarrea e vomito
- L'avvelenamento **cronico** evolve in maniera **meno evidente**
- **Azione teratogena**

DIAGNOSI

❖ Anamnesi

❖ Sintomatologia

❖ Reperti anatomo-patologici

❖ **Esami tossicologici: livelli tossici di Hg nei tessuti (sangue e urine)**

ANALISI DI LABORATORIO

- – **Urine delle 24 ore**
- **Livelli di 10 mg/L sono normali**
- **Livelli di 100 mg/L sono indicativi di un'esposizione significativa**
- **Livelli di 300 mg/L sono usualmente associati con i sintomi**
- **La severità dei sintomi non correla bene con i livelli urinari di mercurio**

REPERTI ANATOMO-PATOLOGICI

- ❖ Gastroenterite
- ❖ Nefrite parenchimatosa acuta
- ❖ Bronchite catarrale, polmonite, edema polmonare
- ❖ Emorragie a carattere petecchiale
- ❖ Processi necrotici a carico del cieco, della valvola ileo-cecale e del colon
- ❖ Epatosi generalizzata
- ❖ Necrosi della corteccia renale

TERAPIA

Intervenire tempestivamente nelle intossicazioni acute:

- Fibre o carbone attivato
- Qualora il contatto sia per via transcutanea, lavare accuratamente la cute
- Terapia dello shock e antibiotici contro le infezioni
- L'antidoto da somministrare è il **DMSA**, meno tossico del BAL (3mg/kg IM ogni 4h x 2gg, ogni 6h dal 3gg e ogni 12h x10gg) che risulta tuttavia inefficace nelle intossicazioni da metilmercurio(croniche xchè nn arriva a livello centrale)

- Se e vitamina E