



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dip. di Agronomia Animali Alimenti Risorse Naturali e Ambiente
Dip. di Medicina Animale Produzioni e Salute

Corso di laurea in Scienze e tecnologie alimentari

**ASPETTI TOSSICOLOGICI LEGATI
ALL'ASSUNZIONE DI CADMIO NELLA DIETA
VEGETARIANA**

Relatore:
Prof. Paolo Catellani
Correlatore:
Prof. Valerio Giaccone

Laureanda
Ester Tramonte
Matricola n. 1012606

ANNO ACCADEMICO 2013-2014

ABSTRACT

Cadmium is a heavy metal, toxic to humans, which is released into the environment through agricultural and non-agricultural sources, man-made or natural causes. Italy is among the largest issuers of cadmium in the environment: only in 2011 emissions were equal to 1,84 tons. The uptake of cadmium takes place mainly through the vegetarian diet, the plant are in fact the first accumulator and the first link in the food chain, even if they don't absorb it all in the same manner and amount. Generally, the poisoning is chronic and occurs mainly with diseases in the bones, kidneys, heart, reaching even cancers. There are various methods of chemical and biological agents capable of limiting cadmium in agricultural soils, but is primarily a policy of environmental protection, dictated by Directive 2000/60/CE, to represent the true goal for a future in respect of environment, and then the man himself.

RIASSUNTO

Il cadmio è un metallo pesante, tossico per l'uomo, che viene immesso nell'ambiente attraverso fonti agricole ed extra-agricole, per cause naturali o antropiche. L'Italia è tra i maggiori emittenti di cadmio nell'ambiente: nel solo 2011 le emissioni furono pari a 1,84 tonnellate. L'assorbimento di cadmio nell'uomo avviene soprattutto attraverso la dieta vegetariana, le piante sono infatti i primi accumulatori e primo anello della catena trofica, anche se non tutte lo assorbono nella stessa modalità e quantità. Generalmente l'intossicazione è di tipo cronico e si manifesta soprattutto con patologie a livello delle ossa, reni, cuore, fino a giungere anche a forme tumorali. Vi sono vari metodi chimici e biologici in grado di limitare il cadmio nei terreni agricoli, ma è soprattutto una politica di salvaguardia ambientale, dettata dalla direttiva 2000/60/CE, a rappresentare il vero traguardo per un futuro all'insegna del rispetto dell'ambiente e quindi dell'uomo stesso.

Indice generale

1. SCOPO DELL'ELABORATO BIBLIOGRAFICO.....	7
2. INTRODUZIONE	8
3. IL CADMIO	9
4. IL CADMIO NELL'AMBIENTE: CAUSE.....	10
4.1 INDAGINI AMBIENTALI.....	14
5. IL CADMIO NEI TERRENI ITALIANI	16
5.1 STUDIO IN SARDEGNA.....	19
6. IL CADMIO NEI VEGETALI, NON TUTTI LO ASSORBONO ALLO STESSO MODO	21
7. ASSORBIMENTO NELL'UOMO.....	24
7.1 DIFFERENZE NELLE QUANTITA' DI CADMIO TRA DIETA ONNIVORA E DIETA VEGETARIANA.....	25
8. QUALI PROBLEMI CAUSA IL CADMIO NELL'UOMO	27
8.1 ITAI-ITAI DISEASE.....	29
9. CI SONO ALIMENTI IN GRADO DI RIDURRE L'ASSORBIMENTO DI CADMIO?...	32
10. SOLUZIONI E RIMEDI.....	35
10.1 METODI FISICO-CHIMICI.....	36
10.2 TRATTAMENTI BIOLOGICI.....	39
10.3 MIGLIORAMENTO IMPIANTI INDUSTRIALI.....	42
10.4 IDENTIFICAZIONE DEI TERRENI E DELLE LORO PROPRIETA' PER RIDURRE IN MODO SIGNIFICATIVO IL CADMIO NELLA CATENA ALIMENTARE	43
11. CONSIDERAZIONI FINALI	45

1. SCOPO DELL'ELABORATO BIBLIOGRAFICO

L'intento del presente elaborato bibliografico è quello di indagare sui rischi a cui l'uomo potrebbe incorrere inseguito all'assunzione di cadmio attraverso la dieta, cercando di evidenziare come il rischio di tale apporto sia maggiore nelle persone che seguono una dieta vegetariana rispetto a coloro che seguono invece una dieta onnivora. Questo aspetto è da non sottovalutare in particolare nel nostro Paese che da recenti studi è tra i maggiori, se non il maggiore, per emissione di metalli pesanti nelle acque tra cui appunto il cadmio. Nell'ultimo dossier di Legambiente si parla infatti di 140 tonnellate di metalli pesanti emesse nel solo 2011 in Italia ([Http1](#)). Lo scopo è quello di cercare dunque di proporre una soluzione, non solo attraverso la difesa da questo problema indicando per esempio dei limiti di assunzione, ma che diminuisca il problema alla fonte.

2. INTRODUZIONE

Il maggior apporto di metalli pesanti nel nostro organismo è dovuto all'alimentazione, problema che ha assunto un'importanza maggiore negli ultimi anni in seguito all'urbanizzazione e soprattutto all'industrializzazione. In passato raramente si sono riscontrati gravi problemi nel consumatore, ma con il progredire dell'industrializzazione i problemi sono andati aumentando con conseguente presa di coscienza da parte delle Autorità sanitarie dei vari Paesi giungendo dunque a emanazioni di leggi a tutela dell'ambiente.

La fonte primaria di contaminazione degli alimenti è rappresentata dal terreno e dalle acque, la cui concentrazione condiziona necessariamente la quantità di tali metalli pesanti nei vegetali e di conseguenza negli animali. Questo significa che ne siamo tutti più o meno esposti, l'intenzione dell'elaborato bibliografico è quella però di evidenziare come una dieta esclusivamente vegetariana possa aumentare questo apporto, nello specifico verrà trattato il problema del cadmio: infatti, a differenza di una dieta diversificata in cui seppur sia possibile mangiare carni contaminate da metalli pesanti, i quali sono in parte persi attraverso feci, urine e sudore, nei vegetali vengono invece mantenuti in quantità maggiori. Vi è inoltre l'intento di cercare di dare una soluzione per ovviare a questo problema (Tiecco, 2001).

3. IL CADMIO

Il cadmio (Cd) è un metallo pesante, non essenziale per gli animali, di color argento, dai riflessi che puntano all'azzurro e caratterizzato da brillantezza, duttilità e malleabilità. È solubile in acidi ma non in alcali e presenta numero di ossidazione +2 (H₂). Come gli altri metalli pesanti, anche il cadmio ha una elevata attitudine a formare complessi, in particolare ha un'alta affinità per i solfuri nei quali tende a concentrarsi (Andini, 2009). La sua estrazione avviene in quanto sottoprodotto dei composti dello zinco, la sferlite (ZnS), della quale il cadmio è un'impurità significativa costituente il 3%. Per questo motivo la sua estrazione è per forza collegata a quella dello zinco. La produzione annua è di circa 14000 tonnellate i cui maggiori produttori sono Canada e Stati Uniti, seguiti da Australia, Messico e Giappone.

Per quanto concerne il suo impiego, il 75% riguarda la produzione di batterie di nichel/cadmio, come fonti di energia ricaricabile o di energia secondaria con le caratteristiche di avere un'elevata uscita, lunga durata, bassa manutenzione ed elevata resistenza a stress fisico ed elettrico. Il 25% viene utilizzato nei rivestimenti per la sua elevata resistenza alla corrosione, in particolare nel campo marino ed aerospaziale. Il restante cadmio viene rilasciato nell'ambiente per fenomeni naturali (eruzioni vulcaniche, incendi boschivi) o antropiche come appunto l'estrazione dello zinco o la combustione di rifiuti e di combustibili fossili, o ancora l'utilizzo di fertilizzanti, in particolare dei concimi minerali fosfatici.

4. IL CADMIO NELL'AMBIENTE: CAUSE

Per la rilevazione dell'inquinamento ambientale da cadmio si utilizzano dei bioindicatori, ossia il monitoraggio di organismi o sistemi biologici particolarmente sensibili alle variazioni della qualità dell'ambiente. Per valutare, ad esempio, lo stato di salute delle acque si fa riferimento ad una particolare alga marina, la *poseidonia oceanica spiaggiata*, il cui contenuto di cadmio è proporzionale alla quantità di cadmio presente nell'ambiente marino, oppure ai molluschi bivalvi come il *Mytilus galloprovincialis* e ostriche (Tolu, 2008). È facilmente pensabile, essendo le alghe il primo livello della catena trofica marina, che i pesci contengano una certa quantità di cadmio il quale si accumula nel muscolo in quantità pari allo 0,4 -1,2 µg/l, riuscendo a raggiungere nel tempo valori tossici (bioaccumulazione) che, attraverso l'alimentazione, si ripercuotono inevitabilmente anche sull'uomo. Altri bioindicatori sono ad esempio i vermi di terra ed altri organismi essenziali per il terreno, che possono morire per avvelenamento da cadmio al quale sono molto sensibili anche a basse concentrazioni, la loro morte causa un'alterazione della struttura del terreno, minacciando di conseguenza l'intero ecosistema del suolo.

Quando si parla di inquinamento del suolo, ci si riferisce a quello biologico e chimico che possono portare a perdita di fertilità, accelerata erosione e ingresso di sostanze estranee nella catena alimentare. Il cadmio si trova nel suolo (0,15-0,20 ppm) (Tiecco, 2001) sia per derivazione da fonti agricole che extra-agricole. Nel lungo periodo l'accumulo di metalli pesanti, generalmente ben trattenuti dai terreni, può arrivare a condizionare negativamente la fertilità dei suoli, peggiorare la qualità dei prodotti agricoli oppure contaminare le acque superficiali e sotterranee (Mantovi *et al.*, 2002).

Per quanto riguarda le fonti agricole, le immissioni di cadmio derivano da:

- concimi minerali, organo minerali e organici. Un'alta concentrazione di metalli pesanti, soprattutto cadmio, si trova nei fosfati minerali grezzi (fosforiti e apatiti) i quali vanno a costituire i concimi minerali, appunto, fosfatici. In base alla loro provenienza, la concentrazione di cadmio può variare dai 0,3 ai 100 mg/kg, generalmente le più alte concentrazioni si riscontrano nei fosfati minerali dell'Africa del Nord e le minori in quelli dell'ex Unione Sovietica.

Anche il carbonato di calcio utilizzato per correggere il pH dei terreni può contenere cadmio, in relazione alla sua provenienza, mentre per quanto riguarda i concimi potassici e azotati il problema non si pone. L'Istituto per il controllo della qualità dei fertilizzanti (Icqf) ha effettuato delle campagne di monitoraggio prelevando dei campioni di concimi da tutta Italia, determinandone anche il contenuto in cadmio, riuscendo a stimare dunque la dispersione di metalli pesanti dovuti al consumo di fertilizzanti per il 2012: sui 118 campioni di concimi minerali analizzati, il 6% superava il limite di 60 mg Cd/Kg di P₂O₅ e due campioni superavano abbondantemente i 100 mg Cd/Kg di P₂O₅. Secondo il Comitato scientifico sulla tossicità, l'ecotossicità e l'ambiente (SCTEE), valori di cadmio nei fertilizzanti pari o superiori a 60 mg Cd/kg di P₂O₅ provocano sicuramente un accumulo di cadmio nei suoli, mentre valori pari o inferiori a 20 mg Cd/kg di P₂O₅ non dovrebbero comportare l'accumulo di cadmio nel lungo periodo (100 anni);

- fitofarmaci usati soprattutto in viticoltura, orticoltura e frutticoltura per il loro effetto fungicida, contribuiscono all'apporto di metalli pesanti come zinco, rame, manganese e stagno, mentre l'apporto di cadmio è irrilevante quindi questo caso non verrà discusso;
- il compost, anche se l'apporto di cadmio all'agricoltura tramite questa via è diminuito in quanto per la produzione è stata migliorata la selezione degli scarti organici ed è stato abbandonato l'uso di rifiuti indifferenziati, e in questo senso l'apporto di cadmio è davvero trascurabile, si parla di una quantità realmente utilizzata in agricoltura pari allo 0,005 g/ha (elaborazione dati di Centemero, 1999);
- i fanghi di depurazione, nei quali si concentrano i metalli pesanti che vengono rimossi dalle acque sottoposte al trattamento depurativo e che derivano dalle più disparate fonti domestiche e industriali, apportano una quantità di cadmio all'agricoltura realmente utilizzati pari a 0,022 g/ha annui;
- i reflui zootecnici, alcuni metalli pesanti venivano immessi nella dieta degli animali per favorirne la crescita, ma si parla soprattutto di rame e zinco per quanto riguarda l'impatto ambientale.

Per quanto riguarda le fonti extra-agricole di metalli pesanti potremmo considerare le deposizioni atmosferiche dovute a cause naturali come ad esempio gli incendi boschivi, le eruzioni vulcaniche, il processo di alterazione delle rocce, nel quale il reticolo cristallino dei minerali primari è distrutto dai processi pedogenetici e di conseguenza i metalli pesanti sono trasferiti nella soluzione circolante del suolo dalla quale possono essere lisciviati verso la falda idrica oppure essere occlusi nei reticoli cristallini dei minerali pedogenetici (Andini, 2009); oppure di origine antropica attraverso l'utilizzo di combustibili fossili, la combustione dei rifiuti, durante lo smaltimento delle batterie le quali ne contengono 5 g che verranno quindi a ritrovarsi nell'ambiente, rilasci dovuti alle attività industriali, nello specifico viene utilizzato nell'industria metallurgica per la sua particolare resistenza alla corrosione e per la sua capacità di combinarsi con altri metalli abbassandone il punto di fusione, viene usato come stabilizzante nell'industria delle materie plastiche, dei coloranti, industria elettrica per la produzione di accumulatori e automobilistica e addirittura è presente nel fumo di sigarette (1,0-1,4 ppm). L'inquinamento diretto nelle zone urbane si verifica in seguito allo smaltimento diretto di rifiuti industriali scarsamente depurati, o al deposito di materiali di scarto contenenti il pericolo chimico, oppure a causa di discariche che non rispettano le direttive della legislatura: sono proprio queste da considerare tra le maggiori cause dell'immissione di cadmio nell'ambiente, che infatti attraverso i terreni contaminati può raggiungere le acque di profondità. I rifiuti industriali e urbani sono tra i maggiori responsabili dell'inquinamento delle acque, il cadmio infatti è un metallo idrosolubile ma precipita in parte per la presenza degli ioni solfuro, per cui generalmente la quantità che l'uomo assume con l'acqua potabile è bassa. Nelle zone molto inquinate a ridosso di inceneritori o di grosse aree industriali, la concentrazione di cadmio può raggiungere i 60/70 mg/l, mentre nelle aree rurali si parla di 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di concentrazione media annuale, mentre nelle aree industriali 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ alla settimana (Tolu, 2008). Raggiunta l'atmosfera i metalli pesanti si associano alle particelle e vengono trasportati al suolo anche a lunghe distanze dalla fonte, con deposizioni secche o umide. L'acqua piovana inoltre dilava le deposizioni presenti sulla vegetazione, portandole al suolo. È possibile raccogliere le ricadute al suolo di metalli pesanti attraverso strumenti appositi di campionamento che consentono di rilevare la totalità delle deposizioni (raccoltori automatici *dry and*

wet). Negli ultimi anni si è osservato una diminuzione di metalli pesanti nelle immissioni in atmosfera, imputabile probabilmente all'ammodernamento degli impianti e all'utilizzo di tecnologie più innovative che immettono meno quantità di rifiuti nell'ambiente.

- Infine, anche se meno rilevante delle precedenti, le contaminazioni possono avvenire anche in seguito a cessione di metalli, tra cui il cadmio, da parte di attrezzature, utensili, contenitori utilizzati durante la trasformazione e conservazione degli alimenti, anche se non dovrebbero destare grosse preoccupazioni in quanto ci sono le legislazioni che ne tutelano la concentrazione. Queste cessioni, oltre che un problema sanitario, rappresentano anche un problema per quanto riguarda la *shelf-life* perché i metalli possono agire da catalizzatori di reazioni di ossidazione e quindi influenzare negativamente le caratteristiche organolettiche di colore, aroma e irrancidimento dei grassi, cioè catalizzano la reazione di ossidazione dei doppi legami degli acidi grassi insaturi (Tiecco, 2001).

Non è possibile avere un vero e proprio bilancio di apporto dei metalli pesanti in ambito agricolo nel nostro Paese, possiamo però valutare l'importanza di ognuno di essi, in particolare per quanto riguarda il cadmio vediamo che è immesso soprattutto attraverso le deposizioni atmosferiche, per lo più di origine antropica, e dai concimi minerali fosfatici. È da tenere in considerazione il fatto che i concimi vengono spesso utilizzati non in tutta la parte concimabile e per di più in concentrazioni eccedenti il bisogno, per cui possono verificarsi degli accumuli locali nei suoli che ne ricevono ripetutamente. In Italia il monitoraggio e la caratterizzazione delle diverse fonti di metalli pesanti sono ancora carenti anche se negli ultimi anni sembra ci si stia muovendo nel dare dati e risposte più precise e affidabili con iniziative di monitoraggio e raccolta dati.

4.1 INDAGINI AMBIENTALI

Come già accennato, il monitoraggio dell'ambiente può avvenire attraverso l'indagine su particolari esseri viventi che possono fungere da bioindicatori o anche da bioaccumulatori (Mazzei, 2011).

I bioindicatori subiscono delle modificazioni a livello di morfologia, di vitalità, della funzionalità, nelle eventuali capacità di accumulare sostanze inquinanti, in base al grado di inquinamento dell'ambiente in cui vive. Un bioindicatore per essere ottimale deve fornire anche caratteristiche quantitative oltre che qualitative circa l'inquinamento dell'ambiente, fornendo cioè la possibilità di creare una correlazione precisa tra modificazioni e inquinamento.

I bioaccumulatori sono invece organismi in grado di sopravvivere in presenza di inquinanti, e analizzando il quantitativo di queste sostanze nei suoi tessuti e organi espresso in $\mu\text{g}(\text{di metallo})/\text{g}(\text{di animale, peso secco})$, è possibile risalire alla quantità di inquinanti nel terreno. Un bioaccumulatore, per esempio la categoria di crostacei terrestri degli isopodi oniscidei, per essere tale deve avere queste caratteristiche:

- essere in grado di accumulare le sostanze inquinanti ad alte concentrazioni;
- tolleranza riguardo la sostanza in esame;
- possibilità di definirne l'età (è infatti fondamentale che la quantità di sostanza rilevata sia associata al tempo di esposizione).

A queste indagini è stato recentemente affiancato un altro metodo basato sulle risposte che un organismo può dare se sottoposto a stress chimico ambientale. Questi esseri viventi sono definiti biomarcatori o indici di stress (*biomarkers*) definiti dalla National Academy of Science come "l'alterazione, indotta da un contaminante, a livello delle componenti biochimiche o cellulari, che può essere evidenziata e quantificata in un sistema biologico". Mediante lo studio delle risposte del biomarker è possibile prevedere gli effetti nocivi che quell'inquinante avrà sull'insorgenza di cancerogenesi, alterazioni patologiche, diminuzione delle capacità riproduttive e mortalità. Queste previsioni sono basate sul fatto che gli organismi sottoposti a stress tossico, attivano dei meccanismi adattativi atti a neutralizzare l'azione nociva e riequilibrare l'omeostasi dell'organismo, come ad esempio l'attivazione di sistemi

multienzimatici, come le metallotioneine, il cui livello nei tessuti, in caso di inquinamento da metalli pesanti, aumenta. I biomarcatori possono essere suddivisi in tre classi:

- biomarkers d'esposizione, è la risposta di un organismo all'esposizione di inquinanti ma non da indicazioni riguardo alla tossicità loro legata;
- biomarkers d'effetto, è una modificazione chimica o fisiologica che si riscontra a livello dei tessuti o dei fluidi di un organismo, ed è considerato un possibile indice di malattia;
- biomarkers di suscettibilità, si riferisce alla capacità di un organismo a rispondere ad una specifica sostanza xenobiotica.

In base alla loro specificità di risposta agli inquinanti ambientali, i *biomarkers* possono anche essere classificati in:

- specifici, ossia l'insieme di risposte dell'organismo in seguito ad una esposizione di una particolare classe di inquinanti (induzione delle metallotioneine da parte dei metalli), permette di risalire al responsabile della contaminazione o addirittura allo specifico contaminante;
- generali, le risposte di un organismo non possono essere ricondotte ad uno specifico inquinante, ma rappresentano un generale stato di stress dell'organismo (es. danni al DNA).

5. IL CADMIO NEI TERRENI ITALIANI

Il nostro Paese, facendo parte dell'Unione Europea, deve rispettare le sue normative. A questo proposito entro il 2015 (e per i corpi idrici addirittura nel 2027 o oltre) è necessario che raggiunga l'intento della direttiva 2000/60/CE, detta anche *Water Framework Directive* (WFD), che persegue diversi obiettivi per quanto riguarda le acque, come la prevenzione e la riduzione dell'inquinamento, la promozione di un utilizzo sostenibile dell'acqua, la protezione dell'ambiente, il miglioramento delle condizioni degli ecosistemi acquatici, e la mitigazione degli effetti delle inondazioni e della siccità, in poche parole di raggiungere un buono stato ecologico e chimico di tutte le acque (Http3). Secondo quanto riportato dalla relazione consegnata nel 2012 dagli stati membri al Parlamento Europeo e al Consiglio sull'attuazione della direttiva 2000/60, aggiornato solamente al 2009, in Italia non si riconosce lo stato ecologico per il 56% e lo stato chimico per il 78% dei corpi idrici superficiali, senza considerare il fatto che per molti bacini non è noto lo stato ecologico, basti pensare che il 96% delle acque superficiali del distretto dell'Appennino meridionale e la totalità dei corpi idrici della Sicilia e della Sardegna non sono stati valutati. Sempre secondo tale documento il 25% dei corpi idrici superficiali valutati risulta in buono ed elevato stato ecologico e il 18% in buono stato, per lo stato chimico il 18% sono stati valutati in buono stato, e solo l'8,3% dei corpi idrici superficiali italiani ha soddisfatto i requisiti di buono stato sia ecologico che chimico.

Per quanto riguarda i corpi idrici sotterranei, ne sono stati valutati circa un terzo e mancano completamente dati relativi ai distretti idrografici siculo e sardo. Secondo i dati comunicati, solo la metà dei corpi idrici sotterranei monitorati sono valutati in buono stato.

Oltre al buono stato dei corpi idrici, vengono monitorate anche le emissioni di sostanze inquinanti nei corsi d'acqua, laghi o delle falde che causano gravi problemi ai fiumi e che quindi potrebbero causare un grave problema sanitario per quanto riguarda le acque potabili ma anche quelle ad uso agricolo (Http3).

Gli stessi impianti italiani, tramite il registro E-PRTR (*European Pollutant Release and Transfer Register*) il quale informa il pubblico riguardo le emissioni di inquinanti in acqua, aria, suolo e del trasferimento dei rifiuti, ci hanno informato circa le

emissioni dell'anno 2011, da cui è emerso che sono state emesse circa 140 tonnellate di metalli pesanti direttamente nei corpi idrici, che oltre ad essere un evidente problema ambientale, dato il mancato raggiungimento degli obiettivi preposti dall'UE comporterebbero il pagamento di sanzioni per il nostro Paese.

Per quanto riguarda i corpi idrici di superficie, il monitoraggio avviene controllando la qualità biologica, elementi chimico-fisici come l'ossigeno disciolto e nutrienti per quanto riguarda i fiumi, mentre per quanto riguarda i corpi lacustri, trasparenza, fosforo totale e ossigeno ipolimnico e infine elementi chimici. Per quanto riguarda queste acque, i valori devono rispettare le indicazioni fornite nel DM 260/2010.

Per quanto riguarda i valori delle acque sotterranee, devono far riferimento al D.lgs. 30 del 16 marzo 2009, secondo cui lo stato chimico viene valutato secondo la classe di qualità buona oppure di qualità scarsa. Nel primo caso rientrano tutte quelle acque che non superano i limiti prestabiliti nel decreto, non presentano fenomeni d'ingressione salina, e le concentrazioni di inquinanti non compromettono il deterioramento del corpo idrico e degli ecosistemi ad esso collegati. Al contrario, nella classe di scarsa qualità delle acque rientrano tutte quelle che non rispettano i valori limite e che presentano un'evidente inquinamento antropico sia per quanto riguarda la concentrazione, sia per quanto riguarda la persistenza nel tempo di questi inquinanti.

Quindi, effettivamente, i dati relativi allo stato ecologico e chimico delle acque superficiali e sotterranee più complete risalgono solamente fino al 2009. E' interessante notare che da quanto emerge dal rapporto riferito all'anno 2011 dell'ente sorvegliato dal Ministero dell'ambiente, l'ISPRA, la quale riporta annualmente i dati ambientali (Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale), la selezione dei corpi idrici che presentano un elevato inquinamento non è ancora completa, mentre è completa quella che rappresenta i corpi idrici in buono od ottimo stato, quindi questi dati non sono molto vicini alla realtà, ma sono quindi caratterizzati da una stima ottimistica. Per questo motivo Legambiente si è mossa per raccogliere maggiori informazioni ad un anno dalla scadenza della direttiva europea, e ne è emerso che alcune regioni fanno riferimento al D. Lgs 152/1999, altre al 152/2006 o addirittura altre che fanno riferimento ad entrambe, quindi c'è una incongruenza tra i

dati raccolti dato che i due decreti fanno riferimento a valori limite diversi, senza considerare che alcune informazioni sono incomplete, cioè non vengono indicati tutti gli indici dei decreti, ma solo alcune voci; il monitoraggio inoltre solo per poche regioni è completo, mentre per altre arrivano al 50%.

Ancora oggi stiamo pagando il danno causato dallo sviluppo delle attività industriali del passato, in cui certo non c'era l'attenzione alla salvaguardia dell'ambiente come negli ultimi anni e quindi tutti i rifiuti tossici e nocivi venivano immessi nelle acque senza controllo, provocando gravi danni sia all'ambiente che all'uomo, in quanto l'inquinamento distribuitosi a macchia d'olio è andato ad intaccare anche terreni dedicati all'agricoltura e all'allevamento. Possiamo pensare, solo per citarne alcuni, ai grossi poli industriali di Porto Marghera in Veneto, di Trieste, di Gela e Priolo in Sicilia, di Porto Torres in Sardegna e quello di Taranto; anche le industrie medio-piccole non sono da sottovalutare per quanto riguarda il contributo all'inquinamento ambientale. Dagli anni '80 a livello comunitario si è iniziato a pensare ad un disciplinare per la tutela e la salvaguardia delle acque, fino a quando dopo diversi anni, il problema è stato preso a carico della direttiva 2000/60 CE che ha come priorità la graduale riduzione degli scarichi, di emissioni e delle perdite di sostanze pericolose prioritarie, tenendo in considerazione, oltre che i parametri biologici e fisici anche quelli chimici, la cui alterazione comporta un inquinamento che viene definito come “una minaccia per l'ambiente acquatico, con effetti quali la tossicità acuta o cronica negli organismi acquatici, l'accumulo di inquinanti negli ecosistemi e la perdita di habitat e biodiversità, e rappresenta una minaccia anche per la salute umana”. In questa direttiva vengono individuate 45 sostanze prioritarie per quanto riguarda un rischio significativo per l'ambiente acquatico e 22 pericolose prioritarie. Tra queste fa parte anche il cadmio le cui emissioni nelle acque italiane nel solo 2011 è pari a 1,84 tonnellate, di cui possiamo individuare, secondo l'elaborazione Legambiente su dati E-PRTR-2011, che 1,16 t sono dovute al settore energetico, 0,27 t alla produzione e trasformazione dei metalli, 0,217 t l'industria chimica, 0,065 t per produzione e lavorazione della carta e del legno e 0,13 t riferito ad altre attività. Questo valore ci pone al primo posto rispetto agli altri Paesi europei maggiormente industrializzati, come Francia con una emissione pari a 0,81 t, il Regno Unito con 0,43 t e la Germania con 0,23 t.

5.1 STUDIO IN SARDEGNA

Attraverso uno studio (Beccaloni *et al.*, 2013), pubblicato dal *Microchemical Journal*, avvenuto in un piccolo paese industrializzato ubicato in Sardegna, è stata stimata l'assunzione di metalli pesanti, tra cui il cadmio, le cui maggiori concentrazioni sono state ritrovate nelle verdure a foglia (0,147 mg/Kg), valutando quindi il possibile rischio per la popolazione totale, per i neonati e per i bambini.

Il cadmio si accumula nei vegetali soprattutto nelle foglie e meno nei semi e radici, He e Singh hanno quindi rilevato che, coltivando diversi vegetali nello stesso terreno, è possibile stabilire chi accumula più cadmio e chi meno, rispettivamente in questo ordine: vegetali a foglia, ortaggi a radice e coltivazioni di grano. Anche il pH abbiamo detto essere molto influente, in particolare i terreni acidificati aumentano le possibilità per la pianta di accumulare cadmio, così come questo metallo è più solubile e quindi più disponibile in terreno sabbioso rispetto all'argilloso, e ancora di più in quelli non calcarei che quelli calcarei.

Lo studio è stato effettuato a Portoscuso, confrontando l'assunzione di cadmio con la dose giornaliera e settimanale tollerabile provvisoria (PTWI), in particolare su frutta e ortaggi. Questo paese, che si trova a Nord-Est della Sardegna in una zona industriale in cui anche in passato veniva effettuata l'estrazione di metalli causando l'inquinamento di tutta l'area, è dunque stato identificato come sito nazionale di bonifica, *Sulcis-Inglesiente-Guspinese*.

Nei periodi di luglio 2009 e marzo 2010 sono stati raccolti e analizzati, in seguito ad un accurato risciacquo dai residui di terra, le sole parti commestibili di 255 campioni di cui 35 diversi per tipologia di frutta, verdura, legumi ed erbe, in rappresentanza del raccolto di orti domestici e di piccole e medio imprese.

Per quanto riguarda i risultati, la concentrazione di cadmio è risultata compresa tra 0,001 e 16 mg/kg. In generale spezie ed erbe presentano il più alto livello di metalli pesanti, nello specifico caso del cadmio, lo troviamo soprattutto nei vegetali a foglia (0,147 mg/Kg) e in radici e cipolle (0,123 mg/Kg).

Per la valutazione del rischio per la popolazione sono state valutate le tre categorie: popolazione totale (di tutte le età e sesso), neonati (0-3 anni) e bambini (3-10 anni)

ed è stato riscontrato che l'assorbimento di cadmio è maggiore in neonati e bambini. Nella popolazione totale l'assunzione media è di 266 µg/pro capite/settimana ossia il 54% del PTWI, per i neonati 82% e per i bambini 77%, per cui per queste categoria è preferibile differenziare le fonti di cibo in quanto più sensibili rispetto al resto della popolazione. L'esposizione media alimentare dei Paesi Europei è invece stata stimata, settimanalmente, in 2,3 µg/Kg di peso corporeo, mentre questo limite si alza a 5,4 µg/Kg di peso corporeo per i vegetariani in quanto effettuano un maggiore consumo di cereali, noci, legumi e semi oleosi.

Lo studio fa riferimento al Reg. CE 1881/2006, in cui il PTWI è stimato a 7 µg/Kg di peso corporeo a settimana, ad oggi questo regolamento è stato aggiornato nel Reg. UE 488/2014 in cui la dose settimanale tollerabile è stata abbassata a 2,5 µg/Kg di peso corporeo a settimana, quindi per nessuna delle categorie è stata superata la soglia settimanale se si fa riferimento al vecchio regolamento, ma con i nuovi limiti l'assunzione media per la popolazione in studio è molto più vicina alla soglia di riferimento. Questo studio può rappresentare un valido strumento per la gestione del rischio fornendo misure di prevenzione appropriate e dare raccomandazioni utili a tutelare la salute della popolazione dell'area interessata, oltre a fornire, attraverso i dati ottenuti, un supporto scientifico alle opinioni dell'EFSA e alle attuazioni delle politiche Europee.

6. IL CADMIO NEI VEGETALI, NON TUTTI LO ASSORBONO ALLO STESSO MODO

È indubbio che la principale fonte di contaminazione degli alimenti sia rappresentato dall'ambiente, quindi tanto maggiore è la quantità di metalli nell'ambiente tanto maggiore sarà la loro presenza nei vegetali e negli animali che utilizzano questi vegetali per la loro alimentazione (Tiecco, 2001). L'inquinamento causato dai metalli pesanti colpisce soprattutto il suolo, in particolare il cadmio che a differenza degli altri metalli pesanti è costantemente immesso, per questo motivo i vegetali lo assumono normalmente tramite il loro apparato radicale, con il conseguente passaggio del metallo anche nelle parti commestibili. L'accumulo di cadmio può avvenire anche attraverso il deposito sulle foglie, sui frutti e sui semi, in seguito al trasporto tramite le correnti atmosferiche: questo è uno dei motivi per cui è utile lavare frutta e verdura prima del consumo, diminuendo di molto la sua concentrazione. La quantità di metalli pesanti presenti nei vegetali, primo anello della catena alimentare, dipende da numerosi fattori, quindi alcuni saranno più predisposti al loro assorbimento ed altri meno:

- composizione chimica del terreno: vi sono differenze di quantità per quanto riguarda l'immissione antropica nei terreni di coltivazione di concimi minerali fosfatici che contengono cadmio, l'inquinamento causato da rifiuti industriali e tutti quei fattori già citati nel capitolo riguardante la contaminazione di cadmio nei terreni, vi sono poi terreni che sono per loro natura ricchi in minerali per cui certi metalli possono essere presenti nei vegetali a concentrazioni elevate tanto da essere pericoloso per gli animali che se ne cibano, al contrario possono esserci terreni carenti per quanto riguarda alcuni metalli tanto da portare a malattie carenziali anche nell'uomo, a questo proposito è da citare il caso verificatosi nel 1970 in Finlandia dove i terreni presentavano carenza di selenio e di conseguenza questa carenza si è riscontrata anche nella dieta, il problema è stato risolto con importazione di derrate da Paesi in cui non vi era tale carenza (Tiecco, 2001).

Un'altra categoria di terreni per quanto riguarda la composizione chimica è rappresentata dai terreni delle regioni vulcaniche, ricchi in metalli ma allo

stesso tempo molto fertili per cui generalmente vengono coltivati in modo intenso.

Quindi in base all'area geografica possiamo distinguere i vegetali, magari dello stesso tipo ma con concentrazioni di metalli pesanti diverse;

- tipo di vegetale: ci sono cioè vegetali in grado di accumulare metalli pesanti in quantità decisamente superiore rispetto ad altri, pur vivendo nello stesso ambiente, i bioaccumulatori; li riprenderemo in seguito perché potrebbero svolgere un importante ruolo nell'assorbire l'inquinamento industriale e nel raccogliere il metallo dal suolo (Http4);
- forma in cui si trova il metallo (Andini, 2009) la maggior parte dei metalli non sono tossici quando si trovano nel loro stato elementare, mentre le forme cationiche sono potenzialmente più pericolose sia per la loro maggior capacità di diffusione nell'ambiente sia per la loro maggior possibilità di assorbimento dagli organismi viventi, nei tessuti animali, ad esempio, si trova legato alle proteine (metallotioneine), la tossicità del cadmio è infatti legata al fatto che limita alcune delle funzioni vitali legandosi ad alcune strutture cellulari in cui si depositano;
- distribuzione del metallo nei vari tessuti del vegetale: i metalli non si distribuiscono tutti allo stesso modo nel vegetale, dipende molto dal tessuto, dal tipo di pianta, dall'età e dall'attività delle radici, quindi ci sono parti di esso con una maggior concentrazione e parti che possono essere utilizzate senza nessun tipo di problema alla salute; il cadmio a differenza ad esempio del piombo è molto solubile e viene quindi facilmente assimilato a livello radicale, per cui i vegetali anche nelle zone non particolarmente contaminate lo contengono costantemente in quantità variabili da 5 a 100 ppm, limiti facilmente superabili in quelle aree geografiche in cui è presente una contaminazione ambientale (Tiecco, 2001). E' indubbio che gli animali che si cibano di questi vegetali possono contenere una certa quantità di cadmio ma è sempre una concentrazione abbastanza modesta (0,002 e 0,70 µg/Kg) a livello di rene e fegato, il cui consumo comporta quindi un rischio sanitario. Nei prodotti ittici le concentrazioni sono lievemente superiori, negli USA in genere

le concentrazioni variano dai 0,05 ai 3,66 µg/Kg, mentre in Giappone i prodotti ittici contribuiscono per 1/3 del cadmio che l'uomo introduce con la propria dieta, comunque sia l'apporto di cadmio nella dieta è influenzato maggiormente dall'assunzione di vegetali (Tiecco, 2001). E' da precisare il fatto che gli animali da carne, oltre a subire visite ispettive al macello, per cui nei casi dove la dose ingerita abbia prodotto lesioni ai vari organi, questi verrebbero scartati, non tutta la quantità di cadmio ingerita è assorbita a livello intestinale oltre che venire in parte eliminata con feci, urine, la bile e sudore, e solo in piccola parte accumulata. Quando i vegetali vengono coltivati in zone con una concentrazione elevata di cadmio ed altri metalli pesanti, la qualità e la resa della produzione può venire compromessa, oltre che presentare un rischio per la salute di animali, uomini e piante, le quali appunto svolgono un importante ruolo nell'apporto di cadmio attraverso le loro parti commestibili nella dieta umana e animale (Bešter et al., 2013). Le modalità di assorbimento dei metalli pesanti da parte delle radici delle piante sono molto complesse, come abbiamo detto dipende dal suolo e dal tipo di pianta. Per esempio l'assorbimento di cadmio è maggiore quando la concentrazione e disponibilità di questo metallo nel suolo è alta, la salinità è alta, la temperatura è alta oppure quando il pH è basso, per cui le piogge acide influiscono nell'incremento della concentrazione del metallo nei terreni, e ancora, l'argilla, la sostanza organica, la capacità di scambiare cationi, il ferro e lo zinco sono bassi.

Molti studi riportano un ordine secondo cui le piante assimilerebbero il cadmio. He e Singh (1994) stabilirono questo ordine: ortaggi a foglia, ortaggi a radice e infine colture di grano. Invece, Alexander e coll. (2006) hanno stabilito quest'altro ordine: lattuga, spinaci, cipolle, carote, piselli e fagiolini. Infine Yang e coll. (2010) dimostrano il seguente ordine di accumulo del cadmio nei vegetali: ortaggi a foglia, solanacee, cavoli, vegetali a radice, vegetali del genere *Allium*, meloni, legumi (Bešter et al., 2013).

7. ASSORBIMENTO NELL'UOMO

La tossicità del cadmio, e dei metalli pesanti in generale, è legata non solo alla loro pericolosità per gli esseri viventi che vivono nell'ambiente inquinato, ma anche allo stato chimico in cui si trova. La maggior parte dei metalli infatti non è tossica quando si trova nel suo stato elementare, mentre le forme cationiche sono potenzialmente più pericolose sia per la loro maggiore possibilità di diffusione nell'ambiente, sia per la loro maggior possibilità di essere assimilati dagli esseri viventi.

L'uomo può assorbire il cadmio attraverso l'inalazione (10-40%) in seguito a lavorazioni industriali, ma noi tratteremo l'altra modalità, ossia per ingestione che riguarda la maggior parte delle persone che non incontrano il cadmio nella loro esperienza lavorativa.

Nell'uomo il cadmio è presente nella quantità di circa 30-40 mg di cui 1/3 è localizzato nel rene e i rimanenti nel fegato, polmone, pancreas ed ossa; nei bambini invece è presente solo 1 µg, ma si ritiene che la metà del contenuto in cadmio presente nell'adulto si accumuli entro i primi 5 anni di vita (Tiecco G. 2001), infatti nei soggetti giovani l'assorbimento intestinale avviene in percentuali maggiori rispetto all'adulto (Http2).

L'intestino adulto può assorbire dal 5 al 10%, ed è ormai noto che la quantità ingerita giornalmente attraverso la dieta corrisponda a 10-80 µg.

L'assorbimento è influenzato dal fumo, dalla dimensione delle particelle ingerite, dal pH, la velocità di transito gastroenterico, dall'ingestione simultanea di altri cibi, dalla solubilità del composto metallico, dall'interferenza con altri metalli e infine dalla composizione della dieta, come ad esempio la carenza di calcio nella dieta aumenta notevolmente la possibilità di assimilazione del cadmio, in quanto c'è un aumento di sintesi della proteina legante il calcio, molto affine anche con il cadmio, favorendone quindi l'assorbimento; anche in una dieta povera di vitamina D, ferro e proteine l'assorbimento di cadmio è favorito, mentre è sfavorito in diete ricche di zinco, in quanto la sua mancanza comporterebbe invece un accumulo di cadmio al suo posto, se l'assunzione di zinco è elevata questo verrà accumulato ed il cadmio invece espulso, nel grano intero il rapporto Cd/Zn è pari a 1/20, mentre si ritrova in alte concentrazioni in alimenti raffinati quali farina, riso e zucchero.

La sua tossicità sembra proprio essere collegata alla sua somiglianza chimica con lo zinco, essenziale per uomini e animali, mentre il cadmio non riveste nessun ruolo biologico nel corpo umano. Una volta assorbito, il cadmio viene accumulato per il 50% nel rene e nel fegato: i composti inorganici si depositano soprattutto nel fegato, mentre gli organici direttamente nel rene. Superato il potenziale di legame, il cadmio passa nel sangue, raggiungendo quindi i siti d'azione, dove si lega per il 90% all'emoglobina e alla metallothioneina, una proteina a basso peso molecolare con un alto contenuto di cisteina e di conseguenza di gruppi -SH, i quali hanno una grande affinità con il metallo, la cui sintesi sembra indotta proprio dalla presenza di cadmio. Questa proteina infatti svolge un'importante funzione nel rendere meno tossico questo metallo. Il cadmio viene così veicolato al fegato e da qui passa agli altri organi sotto forma di Cd-metallothioneina, e sembrerebbe che nel rene, dove si accumula in maniera quasi definitiva a livello della corteccia, sia più tossico dei soli sali di cadmio. Il tempo di dimezzamento in questo organo infatti è stato valutato in 18-33 anni. Il legame a livello dei tessuti è importante in quanto, per la loro affinità mantengono il metallo "occupato" rendendolo inerte, ma solo se entro certi limiti, infatti quando il contenuto di cadmio nella corteccia renale supera i 200 ppm, viene espulso per via urinaria, dando origine a danni a livello dei tubuli renali, con conseguente nefropatia e proteinuria, con perdita di proteine a basso peso molecolare. Se per ipotesi un uomo ingerisse 250-300 µg al giorno di cadmio con gli alimenti, a 55 anni d'età la soglia di 200 ppm nel rene sarebbe superata.

7.1 DIFFERENZE NELLE QUANTITA' DI CADMIO TRA DIETA ONNIVORA E DIETA VEGETARIANA

Il gruppo di esperti scientifici sui contaminanti nella catena alimentare (CONTAM) ha il compito, su assegnazione della commissione europea, di valutare i rischi per la salute umana connessi alla presenza di cadmio negli alimenti. Il gruppo ha valutato circa 140000 dati provenienti da 20 Stati membri relativi alla presenza di cadmio nei diversi prodotti alimentari nel periodo 2003-2007 (Http5). L'esposizione è stata valutata attraverso la banca dati dell'EFSA sul consumo di alimenti in Europa sia in termini di consumo che di frequenza. Le categorie alimentari che sono state valutate le più responsabili per quanto riguarda l'apporto di cadmio sono risultate quelle di

cereali e derivati, verdure, noci e legumi, radici amilacee o patate, e infine carne e prodotti carnei. Nei Paesi europei il valore medio dell'esposizione a cadmio attraverso l'alimentazione è risultato pari a 2,3 µg/kg di peso corporeo per settimana, nel caso di una esposizione elevata, il valore medio è stato stimato in 3 µg/kg di peso corporeo. A causa di un più elevato consumo di cereali, noci, semi, legumi, i vegetariani hanno una esposizione al cadmio pari a 5,4 µg/kg di peso corporeo per settimana. In Europa l'esposizione media degli adulti attraverso una dieta diversificata si avvicina, o al limite supera di poco, la dose settimanale tollerabile (TWI) pari a 2,5 µg/kg di peso corporeo, mentre sottogruppi specifici quali bambini, fumatori, persone che vivono in zone contaminate e infine i vegetariani possono superare il TWI di circa il doppio.

8. QUALI PROBLEMI CAUSA IL CADMIO NELL'UOMO

Come già citato, attraverso la catena alimentare contaminata, si possono innescare nell'uomo meccanismi di patogenicità estremamente pericolosi. Per questo motivo, si è manifestato già da tempo l'interesse di applicare le tecniche "voltammetriche di stripping", un'analisi quantitativa circa la presenza di specie ioniche presenti in tracce, in questo caso all'interno di matrici alimentari.

Il cadmio ha la capacità di legarsi a molte molecole proteiche enzimatiche provocandone una alterazione della struttura e quindi della funzionalità con diverse conseguenze a livello cellulare come, ad esempio, l'inibizione delle ossidasi, l'alterazione di alcune attività del calcio e del suo trasporto transmembrana, il blocco della fosforilazione ossidativa dei mitocondri, e la variazione della funzionalità di diversi enzimi come l'alcool deidrogenasi, carbosipeptidasi, delta-ALA deidrati, superossido-dismutasi. In più il cadmio può sostituirsi al calcio nel legame alla calmodulina, con una azione calcio agonista da parte del metallo, con conseguente attivazione o inibizione degli enzimi calmodulina sensibili, infatti trattamenti con calmodulina inibitori diminuiscono gli effetti tossici (Mazzei, 2011).

L'intossicazione da cadmio può essere di tipo acuto o cronico. Il primo caso riguarda l'esposizione diretta nel breve periodo a fumi contenenti alte concentrazioni di cadmio, che portano ad una polmonite chimica che si manifesta dopo poche ore dall'esposizione e nel 20% dei casi, dopo qualche giorno, si verifica la morte. Questo tipo di intossicazione però è molto rara in seguito all'aumento di controlli più accurati negli ambienti di lavoro. Gli effetti da intossicazione acuta possono avvenire anche in seguito all'ingestione tramite l'alimentazione, di dosaggi elevati di cadmio, in genere 15 µg/l, e sono caratterizzati da nausea, vomito, crampi addominali, cefalea, diarrea, mialgie, lesioni epatorenali e coronariche, dei gangli sensoriali, dei testicoli, del pancreas e varie alterazioni teratogene (Tolu, 2008). Poiché il cadmio ha effetto emetico, questo tipo di intossicazione sembrerebbe non portare alla morte, anche se nella storia si è verificato un caso di suicidio di un individuo di 23 anni che ingerì 5 g di ioduro di cadmio (CdI_2), il decesso avvenne dopo sette giorni nei quali si presentarono anemia, diuresi, aritmie cardiache, danni epatici e renali, ipoproteinemia con ipoalbuminemia ed acidosi metabolica; alla necropsia il livello di cadmio nei tessuti è pari a 80 ppm nel fegato e nella corteccia renale, 8,5-10 ppm

nella parte midollare del rene, nel cuore e nei testicoli, 1,9 nella bile, 1,1 nel sangue e 0,5 ppm nel cervello.

L'intossicazione cronica da cadmio, si manifesta con proteinuria, conseguente a lesioni a livello glomerulare e tubulare, osteomalacia, osteoporosi, fratture ossee spontanee, danni al testicolo, neurotossicità ed intolleranza al glucosio. È ancora da verificarsi, in particolare per quanto riguarda lo sviluppo di manifestazioni cliniche rilevanti, la tossicità a livello renale a bassi livelli di esposizione, mentre ad alti livelli, è ormai evidente e irreversibile, soprattutto per quanto riguarda le disfunzioni a livello tubulare (Thomas et al, 2014). Studi epidemiologici hanno suggerito che il cadmio possa essere un potenziale rischio nell'insorgenza delle malattie cardiovascolari, la principale causa di morte nel mondo. In studi trasversali, ossia in cui l'esposizione e la malattia vengono valutate nello stesso momento e la cui unica misura possibilmente utilizzabile è la prevalenza (n°malati/popolazione) in quanto sia il tasso che il rischio vengono stabiliti in seguito a varie informazioni nel tempo, i quali utilizzavano dati dal *National Health and Nutrition Examination Survey*, l'esposizione di cadmio misurata attraverso le urine e/o il sangue, è stato associato all'insorgenza di malattie cardiovascolari. Un altro studio trasversale basato sulla popolazione coreana, ha registrato una correlazione tra cadmio nel sangue e ipertensione. Tuttavia alcuni studi non hanno riscontrato associazioni, oppure quelle presenti differivano per sesso ed esposizione al fumo. Sarebbero quindi necessari altri studi per confermare questi dati (Lee et al, 2011). A livello gastroenterico, la cronicità si manifesta con una moderata anemia per interferenza con il trasporto del ferro negli enterociti e danno epatico modesto con lieve riduzione della capacità metabolica epatica. Entro due anni dall'esposizione cronica al metallo, un segno precoce che mostra l'intossicazione da cadmio, è rappresentato da una colorazione giallastra dello smalto dei denti.

Può inoltre portare a problemi del sistema immunitario, infertilità e a livello del sistema nervoso può portare a disordini psicologici. Una vittima dell'inalazione da metalli pesanti fu Vincent Van Gogh (1853-1890), le cui manifestazioni della malattia si sono verificate prima dei 30 anni, e sembra siano dovute all'ingestione ed inalazione di notevoli quantità di cadmio, inumidendo ripetutamente la punta dei pennelli con la saliva e inalando quotidianamente le micropolveri nei laboratori dove

trascorrevano gran parte del tempo. La sua passione nell'usare il colore giallo nelle sue tele è stato messo in relazione con la malattia, il pittore infatti affermava che l'uso dei colori caldi gli venivano suggeriti dalle allucinazioni visive, in grado di alterare il senso cromatico e la percezione delle forme e dimensioni.

Il cadmio è inoltre stato classificato dallo IARC (International Agency for Research on Cancer), "cancerogeno di categoria 1", ossia sicuramente cancerogeno multi-tissutale per l'uomo, è responsabile infatti del carcinoma polmonare, tumori prostatici e renali, tumori del fegato, del sistema emopoietico, della vescica, dello stomaco e della mammella. Infatti si accumula nell'uomo per periodi molto lunghi comportando ad una serie di effetti collaterali tra cui i tumori, anche se è pur vero che l'uomo è esposto a molte altre sostanze pericolose, quindi certamente il Cd fa parte di una serie di concause che portano al tumore nell'uomo.

L'intossicazione da cadmio è fortemente influenzata dal fumo, dalla familiarità, dall'età e dalla dieta. In questo senso l'EFSA ha determinato che le categorie di alimenti che hanno maggiormente contribuito all'esposizione da cadmio sono state cereali, noci, legumi, verdure, radici amilacee e carne. E appunto proprio a causa di un maggior consumo di cereali, i vegetariani hanno un'esposizione alimentare da cadmio pari a 5,4 µg/Kg di peso corporeo per settimana. Le categorie quali bambini, vegetariani, fumatori e persone che vivono a ridosso delle aree contaminate possono facilmente superare del doppio la dose giornaliera raccomandata pari a 2,5 µg/Kg di peso corporeo (Http6).

8.1 ITAI-ITAI DISEASE

Per quanto riguarda le lesioni ossee, è doveroso citare il caso di una particolare forma morbosa, dovuta all'ingestione di cadmio soprattutto in seguito all'ingestione di riso contaminato, presente in Giappone già dagli anni '20 ma che si manifestò essere più frequente nell'insorgenza negli anni '60, denominata *itai-itai* (ahi-ahi), particolarmente grave per le donne in gravidanza. Questa malattia è stata evidenziata però solamente in Giappone, pur essendoci comunque altre zone in cui l'assunzione di cadmio non era da meno, quindi si è pensato che all'insorgere dell'osteoporosi, affiancati a fenomeni di tetragenesi e di aberrazioni cromosomiche, dovessero intervenire anche altri fattori.

La malattia, che colpì diverse generazioni di popolazione che vivevano nel bacino del fiume Jinzu, il quale scorre nella parte centrale del Toyama Prefecture e sfocia infine nel Mar del Giappone, venne riconosciuta dal Dr. Noboru Hagimo, il quale constatò che la maggior parte dei casi riguardava la popolazione femminile di età media o avanzata. Attorno al 1955, anno in cui il nome della malattia è stato reso noto pubblicamente, vennero somministrate grandi dosi di vitamina D, che mostrò un'evidente efficacia nell'attenuare i dolori acuti. Solo successivamente è stato imputato al cadmio un importante ruolo nella manifestazione della patologia, che dopo numerosi dibattiti durati fino ai giorni nostri, tale causa è stata ormai saldamente affermata. Nel 1968, il Ministero della Salute e del Welfare ha constatato che questo tipo di avvelenamento cronico, che causa prima insufficienza renale e poi osteomalacia, poteva essere causato solo dalle acque reflue di Kamioka Mine ad opera di Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. In questa miniera, collocata a 50 km a monte del fiume Jinzu, era estratto e raffinato lo zinco, le cui acque reflue contenevano una grande quantità di cadmio comportando un inevitabile inquinamento delle risaie, irrigate proprio con queste acque; nelle 34 risaie in cui è stata misurata la concentrazione di Cd, in quelle all'ingresso dell'acqua le concentrazioni medie erano di 4,04 ppm, 2,42 ppm al centro, 2,24 ppm allo sbocco del sistema di irrigazione, mentre il dato più alto che è stato misurato corrispose a 8 ppm, mentre nelle risaie irrigate con altre fonti d'acqua avevano concentrazioni inferiori a 1 ppm. Anche se coltivato in zone non inquinate, circa il 50% dell'apporto totale di cadmio per la popolazione giapponese è comunque derivante dal consumo di riso. La prima misurazione della quantità di cadmio presente nel riso in un'area endemica avvenne nel 1959, e ne risultò che il valore medio si aggirava a 0,65 ppm, in contrasto con 0,066 ppm nel riso irrigato con altre acque.

Nel 1967 e 1968 è stato effettuato uno studio epidemiologico circa questa malattia, grazie alla quale è stata definita l'area geografica interessata, che coinvolge esclusivamente l'area adiacente al fiume Jinzu e i valori delle analisi urinarie dei soggetti sospetti. Individuò inoltre 50 pazienti affetti, 48 con sospetta malattia e 136 di cui occorreva un'ulteriore valutazione.

La malattia si manifesta inizialmente con lombalgia e forti dolori alle ossa del femore che peggiorano rapidamente e in seguito si verificano rotture ossee causate anche

da minimi sforzi, i pazienti sono noti a lamentarsi continuamente, da cui deriva il nome della malattia che significa appunto *ahi-ahi*. Le radiografie evidenziavano la presenza di osteomalacia e decalcificazione delle ossa, oltre ad osteoporosi, deformità della struttura dell'osso iliaco, delle costole, del torace, lombare e anche deformità nella colonna vertebrale, queste deformità erano dovute alla sostituzione del Ca^{2+} da parte del Cd^{2+} , con appunto alterazione della normale struttura ossea.

Oltre alla zona del bacino idrografico di Jinzu, gli effetti negativi causati dal cadmio sono stati riscontrati anche nelle popolazioni che vivevano la città di Kosaka, la zona di Akita, il bacino idrografico di Kakehashi, la zona di Ishikawa, il bacino idrografico di Ichi, la zona di Hyogo, Tsushima e Nagasaki. Queste persone presentavano disfunzioni al tubulo renale e problemi alle ossa come a coloro che erano affetti dalla malattia della zona del fiume Jinzu, infatti nei vari organi le concentrazioni di Cd erano simili. Nel 1972, i pazienti affetti da Itai-Itai disease sono stati ufficialmente riconosciuti dalle autorità Giapponesi, le quali stabilirono dei criteri per la classificazione all'interno della malattia: i malati dovevano essere residenti in una zona in cui era presente la malattia endemica e che abbia una storia di esposizione al cadmio, in condizioni non congenite e che le manifestazioni avvenissero dopo il periodo di crescita, presenza di disfunzione ai tubuli renali, osteomalacia e osteoporosi. Solo nella presenza di questi quattro criteri la malattia viene riconosciuta come tale, altrimenti vengono indicati solo come sospettati (Nogawa et al., 2011). Questa malattia è stata riscontrata anche ai giorni nostri, nel luglio 2009 infatti è stata diagnosticata a 195 persone (di cui 192 donne), anche se molti di questi non presentavano osteomalacia ai raggi X, importante fattore di riconoscimento, che quindi è stato loro rifiutato. Questo problema è dovuto al fatto che nel momento in cui viene somministrata vitamina D per alleviare i dolori, l'osteomalacia scompare e quindi non viene diagnosticata.

In conclusione possiamo dire che questi fatti ci portano di fronte alla più grave espressione di avvelenamento da cadmio, che dovrebbero portare ad adottare misure razionali per ridurre l'impatto dei rifiuti industriali sull'ambiente, non solo in Giappone ma anche nel nostro Paese, maggior emittente europeo di cadmio.

9. CI SONO ALIMENTI IN GRADO DI RIDURRE L'ASSORBIMENTO DI CADMIO?

L'azione nociva e la dose in grado di provocare un fenomeno morboso, dipendono da numerosi fattori che intervengono a livello dell'assimilazione del metallo, del metabolismo e della sensibilità individuale. Ma è da precisare che la tossicità è condizionata dalle interazioni che possono verificarsi nell'organismo tra i vari metalli (Choong et al., 2014). In particolare, come già menzionato, il calcio ha un importante ruolo nell'assorbimento del cadmio. Nei sistemi biologici il cadmio esiste come ione Cd^{2+} che, assomigliando strutturalmente al calcio (Ca^{2+}) ne determina delle variazioni a livello delle vie di segnalazione e di conseguenza comporta degli effetti tossici. La loro somiglianza chimico-fisica comporta l'interscambio di questi due metalli nelle proteine leganti il calcio, in più è stato dimostrato che il cadmio ha la capacità di spostare il calcio dai suoi siti di legame per quanto riguarda la calmodulina, importante nei processi di segnalazione intracellulare, la sarcolemma, membrana che ricopre le fibre di tessuto muscolare e che ha il compito di ricevere e condurre stimoli, e la troponina C, che svolge un ruolo nella contrazione dei muscoli, con la capacità di influenzare altre proteine leganti il calcio.

Sono state ipotizzate diverse vie di assorbimento del cadmio nell'uomo, attraverso diffusione facilitata o trasporto attivo. Dei trasportatori specifici per forme libere o legate di Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} o Cu^{2+} , possono fungere anche da mediatori per il Cd^{2+} , quindi l'inibizione di questi canali, in particolare quelli del calcio possono essere decisivi contro la tossicità dovuta al cadmio. Un inibitore è ad esempio la nimodipina, la quale blocca l'afflusso transmembrana del catione all'interno della cellula, con selettività di azione a livello del distretto celebrale; tuttavia si è notato che la nimodipina non proteggeva le cellule a livello del tubulo renale prossimale, e solo parzialmente le cellule ovariche, secondo esperimenti effettuati su topi. Nelle cellule epatiche umane, gli inibitori delle vie del calcio, nifedipina e nitrendipina, hanno inibito l'assorbimento del cadmio solo per il 35%, dimostrando come solo un terzo del cadmio entra in queste cellule attraverso la via del calcio. Nelle cellule elettricamente non eccitabili, l'assorbimento del calcio può avvenire attraverso una serie di processi

distinti dalla via principale che coinvolgono dei canali della membrana plasmatica (SOC, store-operated channels) che si attivano in risposta di ad un esaurimento delle fonti non mitocondriali di calcio. L'inibizione della SOC non ha influenzato l'assorbimento di cadmio nell'uomo nelle cellule di Madin-Darby del rene o di quelle mesangiali glomerulari. Il cadmio provoca un aumento transitorio della concentrazione di calcio attraverso vari meccanismi, ciò può avvenire per la produzione, stimolata appunto dal cadmio, di inositolo trifosfato (IP3), secondo messaggero implicato nella trasduzione del segnale cellulare, oppure dal rilascio del calcio sequestrato dai depositi intracellulari, anche se questo rilascio è cellula specifico.

Insomma questa somiglianza fisico-chimica tra calcio e cadmio permette a quest'ultimo di spostare l'altro in alcune proteine leganti il Ca^{2+} e di interrompere le vie di segnalazione mediate dal calcio. Questo ha un ruolo fondamentale nell'insorgere della tossicità da cadmio, eventualmente attraverso cambiamenti nell'attivazione di CaM e CaMK (proteine di adesione che costituiscono dei recettori transmembrana), cioè quando abbiamo una carenza di calcio nella dieta è molto facile che il cadmio intraprenda le vie del calcio al suo posto.

Il cadmio è in grado inoltre di sostituire lo zinco con conseguente azione sui metalloenzimi, infatti un aggravamento degli effetti tossici da cadmio è alimentato da carenze di zinco nella dieta: se l'assunzione giornaliera di zinco è elevata, questo verrà immagazzinato, mentre il cadmio verrà espulso. Quindi ad esempio l'assunzione di grano integrale il cui rapporto cadmio/zinco è pari a 1/20 è consigliabile.

L'intossicazione da cadmio può anche essere combattuta con il selenio, il quale si lega al metallo tossico rendendolo innocuo. Comunque la società italiana di nutrizione umana (SINU) raccomanda di non superare la dose giornaliera di selenio tollerabile (450 microgrammi/giorno), in quanto anche questo può portare ad intossicazioni acute, consigliando una assunzione minima di 20 microgrammi e ottimale di 50 (Http7). Un esempio di cibi ricchi in selenio sono pesci, crostacei, mitili e fragole, mentre ne sono carenti i vegetali, e quindi soprattutto le persone che seguono una dieta vegetariana. Negli ultimi anni il selenio può entrare a far parte

della dieta anche attraverso integratori alimentari o ad esempio ortaggi come le patate, che sono stati arricchiti in selenio aggiungendolo ai fertilizzanti.

Anche gli alginati, dei sali ottenuti dalle pareti cellulari delle alghe, hanno un ruolo positivo nel contrastare l'azione del cadmio, infatti combinandosi ad esso aiuta la sua eliminazione dal corpo, grazie alla presenza di gruppo carbossilici lungo l'intera struttura che conferisce alla molecola le caratteristiche di un polielettrolita policarbossilico, molto simile alle resine chelanti, in particolare la sua affinità a combinarsi con il cadmio è direttamente proporzionale al contenuto di acido guluronico presente nell'alga (Http8).

Il cadmio ha forti interazioni con leganti contenenti gruppi S^{2-} e HS^- , che portano a composti altamente stabili, utili per la detossificazione, come ad esempio le interazioni tra Cd^{2+} e glutazione o fitochelatine, che appunto concorrono nel controllo del fenomeno del bioaccumulo del cadmio nei sistemi animali e vegetali (Cataldo, 2009). Tra gli alimenti ricchi di glutazione ricordiamo: arance, avocado, carote, cocomero, fragole, patate, pesche, spinaci, anche se con la cottura i livelli di glutazione diminuiscono, in questo caso possiamo eventualmente integrare nella dieta lo zolfo: importante ruolo di questo elemento riguarda infatti l'aumento della produzione di glutazione nel nostro organismo (Http9).

10. SOLUZIONI E RIMEDI

Per quanto riguarda la prevenzione, l'autorità europea per la sicurezza alimentare, l'EFSA, ha abbassato la dose settimanale ammissibile (TWI) per quanto riguarda il cadmio a 2,5 microgrammi per kg di peso corporeo, per cui non sono previste ripercussioni negative sulla salute, anche se come detto per alcuni sottogruppi come bambini, vegetariani, persone che vivono in zone altamente contaminate e fumatori, queste dosi sono facilmente superabili anche del doppio (Http10).

Per quanto riguarda invece una possibilità contro l'intossicazione da cadmio, vi è la terapia chelante che viene ad essere utilizzata nel caso in cui, attraverso un mineralogramma, si evidenzia nel paziente un accumulo di metalli pesanti, permettendo quindi di allontanarli dall'organismo. Si tratta di un processo che utilizza sostanze chimiche, come l'EDTA (acido etilendiaminotetracetico), le quali non vengono assimilate dal nostro organismo e quindi vengono completamente espulse (Http11). Queste hanno la capacità di legarsi ai metalli pesanti portandoli quindi fuori dall'organismo, disintossicandolo. L'immissione di queste sostanze avviene via intravenosa, così da raggiungere tutti i vasi sanguigni e ottenendo benefici generalizzati, da 1 a 3 volte alla settimana in base alla gravità della malattia e in base alla funzione renale del paziente in quanto il chelato (EDTA+Cd) viene espulso per il 90-95% nell'arco delle 24 ore tramite le urine, comportando quindi un'elevata attività renale. I rischi legati a questo tipo di trattamento sono molto bassi, solo 1 su 10000 pazienti trattati rischia effetti collaterali seri, anche se seguendo il protocollo medico proposto dall'ACAM (American College for the Advancement of Medicine) non è stato rilevato nessun caso problematico. Prima del trattamento è necessario effettuare degli accertamenti riguardo lo stile di vita del paziente, riguardo la modalità e dosi di assunzione di medicinali che eventualmente il paziente prende o ha preso in precedenza, riguardo l'alimentazione, l'uso di integratori, esercizio fisico svolto e in particolar modo riguardo alla sua funzionalità renale, infatti questa terapia è sconsigliata nei casi di grave insufficienza renale, epatica e in generale di forte debolezza del paziente. Per ottenere risultati permanenti da questo tipo di terapia è necessario che il paziente modifichi il suo stile di vita migliorando la dieta in generale, assumi degli integratori e antiossidanti come le vitamine E, C, B1, B2, B3, B6, B12,

acido pantotenico, PABA, beta caroteni, coenzima Q10, magnesio, zinco, selenio, manganese, cromo, e corregga lo stile di vita attraverso un aumento dell'attività fisica ed eliminazione di fumo e alcool (Http12).

Nonostante i limiti introdotti dall'EFSA e nonostante esista la terapia chelante che in caso di intossicazione potrebbe rappresentare un valido rimedio, il problema del cadmio non può dirsi risolto, soprattutto perché, per quanto riguarda i limiti consentiti, i consumatori non possiedono gli strumenti per controllare tutto ciò che ingeriscono. Per questo motivo il presente elaborato si propone di cercare delle soluzioni che diminuiscano il problema cadmio dalla fonte, ossia ricercare dei rimedi preventivi e non consuntivi. In questo senso molto interessante sono l'impiego di metodi fisico-chimici oppure metodi biologici.

10.1 METODI FISICO-CHIMICI

Lo ione cadmio fa parte della categoria dei “metalli soft” (classe B), quindi reagisce preferibilmente con leganti contenenti elementi successivi al primo gruppo della tavola periodica (es. Cl, S, P), forma complessi stabili con ioni Cl^- e con HS^- e solfuri molto stabili e poco solubili, può interagire inoltre con leganti contenenti gruppi funzionali -O, ma il comportamento primario è quello dei metalli di classe B.

I metodi tradizionali di rimozione di ioni metallici dalle acque di scarico e dai terreni contaminati comprendono: precipitazioni, reazioni redox trasformandolo in una specie meno pericolosa oppure più facilmente eliminabile attraverso trattamenti successi come la precipitazione, reazioni di scambio ionico, filtrazioni, processi elettrochimici, separazione con membrana, concentrazione per evaporazione del solvente o tramite aggiunta di soluzioni alcaline (precipitazione degli ioni sotto forma di idrossidi) o di idrogeno solforato in soluzioni a pH neutro-alcalino (precipitazione sotto forma di solfuri) e successiva precipitazione (Cataldo, 2009).

Un suolo contaminato può essere trattato attraverso l'escavazione e il conferimento in discarica, con lavaggi costituiti da acqua e solubilizzanti, con vetrificazione ad alta temperatura, con solidificazione di agenti stabilizzanti, con elettromigrazione (separazione elettrochimica).

I trattamenti sopra citati di tipo tradizionale sebbene assicurino la riuscita del

risultato, comportano elevati consumi energetici, e quindi vi è la ricerca di trattamenti alternativi. Per questo motivo negli ultimi anni è cresciuto l'interesse nell'utilizzare materiali estratti da matrice naturale con capacità adsorbente nei confronti di ioni metallici dalle acque di scarico e suoli contaminati, generalmente chiamati biopolimeri che svolgono quindi un ruolo chiave nei processi naturali di degradazione e formazione della sostanza organica (bioassorbimento); è noto infatti che ioni metallici possano penetrare all'interno di tessuti animali e vegetali per effetto di una forte interazione con i gruppi leganti presenti nella struttura chimica delle molecole che costituiscono questi tessuti.

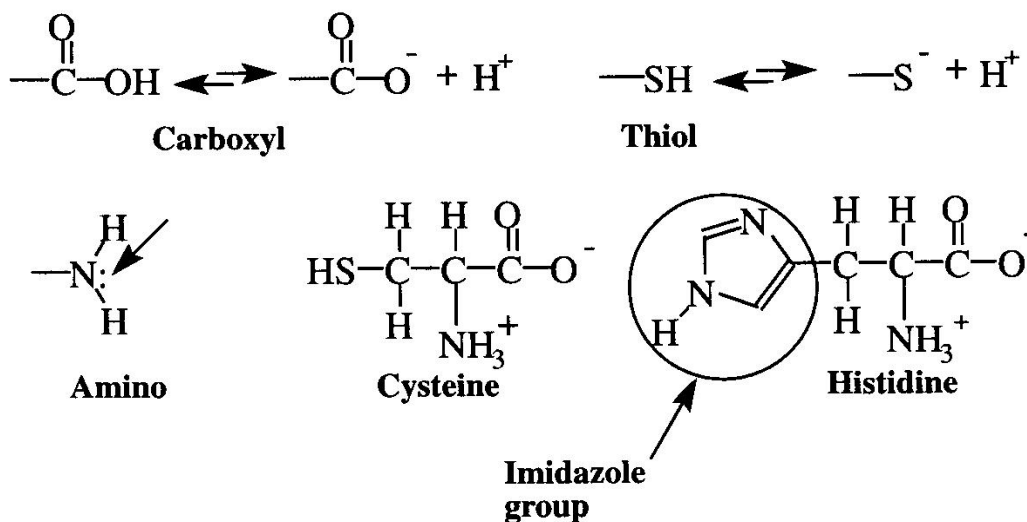


Fig. 10.1 esempi di gruppi leganti presenti in molecole biologicamente attive.

I risultati di questo processo possono essere positivi (metalli essenziali nelle strutture enzimatiche) o negativi (accumulo di ioni metallici non essenziali o tossici), ma in tutti i casi si tratta di uno ione metallico che viene legato fortemente dai gruppi leganti delle molecole biologicamente attive (ad es. gruppi carbossilici, tiolici, amminici).

In questo senso negli ultimi 20 anni si è cercato di studiare la capacità sequestrante di questi biopolimeri nei confronti di ioni metallici tossici. Questi materiali organici da cui sono ricavati i biopolimeri devono presentare caratteristiche come la facile reperibilità, bassi costi, elevate capacità leganti, impatto ambientale aggiuntivo nullo (facile degradabilità) e possibilità di riutilizzo, che possiamo trovare in molti materiali di scarto provenienti dalle lavorazioni industriali:

- scarti industriali come sottoprodotti della fermentazione o altri processi industriali;
- scarti di lavorazione nell'industria del legno e delle cortecce;
- scarti della lavorazione di prodotti agricoli (foglie di tè, residui di caffè);
- scarti della lavorazione della frutta come buccia o polpa (residui di mele, gusci di cocco);
- scarti dell'industria tessile (polpa di cotone);
- scarti nell'industria del pescato (carapaci di crostacei quali gamberi, granchi, aragoste, astici).

Oltre a questi materiali di scarto possono essere utilizzati anche altri materiali di facile reperibilità come le alghe, il cui costo è relativo al prelievo e al pre-trattamento delle alghe prima del loro uso.

Trattandosi di materiali organici con capacità assorbenti nei confronti degli ioni metallici vengono chiamati “bioadsorbenti”, e il trattamento con cui vengono utilizzati “bioadsorbimento”.

Oltre a questi biomateriali, anche altri di origine inorganica possono essere impiegati per ottenere la rimozione di ioni metallici dalle acque e dalle acque di scarico, possiamo citare ad esempio le zeoliti, le argille e gli ossidi misti.

Il bioadsorbimento non è un processo regolato metabolicamente per questo è da diversificare dal bioaccumulo nel corso del quale gli organismi viventi riescono a controllare metabolicamente l'ingresso degli ioni metallici all'interno dei loro tessuti attraverso dei mediatori come le metallotioneine per gli animali e le fitochelatine negli organismi vegetali.

Ogni tipo di biomassa che può essere impiegata nel bioadsorbimento, ha diversa composizione chimica e diversa capacità di sequestrare gli ioni metallici in base all'origine della biomassa, la composizione della miscela da sottoporre a trattamento di rimozione, il tipo di preparazione della biomassa, i processi fisico-chimici che avvengono. I risultati di questo metodo possono essere facilmente comparate con quelli dei metodi tradizionali, se si scelgono le condizioni migliori che dipendono da:

- tempo di contatto della soluzione con il materiale assorbente;
- le dimensioni del materiale assorbente;
- da fattori fisico-chimici come il pH, temperatura, forza ionica, composizione del mezzo ionico ossia la presenza di altri ioni metallici e altri leganti in soluzione in grado di competere con il materiale assorbente.

I bioadsorbenti sono in grado di assorbire concentrazioni di metalli nell'ordine di $\mu\text{g/L}$ presenti nelle acque di scarico a prezzi molto inferiori rispetto alle normali resine, per questo motivo questi materiali risultano molto interessanti: alta efficienza a un prezzo molto ridotto.

10.2 TRATTAMENTI BIOLOGICI

Le alternative ai trattamenti fisico chimici sono i rimedi biologici quali la *bioremediation*, ossia l'utilizzo di microrganismi che agiscono sui contaminanti organici, e la *phytoremediation*, ossia l'impiego di specie vegetali per la bonifica di suoli contaminati da metalli pesanti. Quest'ultima si distingue a sua volta in diversi processi:

- la fitodegradazione è un termine generale per indicare la degradazione dei contaminanti da parte della pianta attraverso il suo metabolismo e attività enzimatiche, è adatta al trattamento delle acque sotterranee, superficiali e dei terreni, soprattutto per contaminanti organici e pesticidi;
- la fitostabilizzazione si tratta della stabilizzazione dei contaminanti attraverso la loro immobilizzazione tramite adsorbimento sulle superfici radicali o nelle radici stesse oppure nella rizosfera (quel terreno adiacente alle radici le quali influenzano quest'area attraverso le loro attività biologiche) grazie anche ai prodotti essudati dalla pianta come ad esempio zuccheri ed amminoacidi;
- la fitovolatilizzazione consiste nella rimozione di sostanze contaminanti del suolo da parte delle piante le quali le espellono in aria attraverso la traspirazione delle foglie, ma fattibile solo per contaminanti volatili organici ed inorganici;
- la fitoestrazione,

- la rizodegradazione è la degradazione di contaminanti da parte dell'attività di microrganismi che vivono nella rizosfera grazie ai composti essudati dalle piante ed alle condizioni di pH che si vengono a creare, viene utilizzata per la rimozione di contaminanti organici;
- la rizofiltrazione è la captazione da parte delle piante di contaminanti presenti in forma disciolta nelle acque sotterranee, avviene nelle radici attraverso processi di adsorbimento, concentrazione e precipitazione.

Ovviamente prima di procedere con queste tecniche bisogna valutare una serie di parametri quali:

- ✓ scelta della pianta;
- ✓ fattibilità dell'intervento valutata con esperimenti di laboratorio sul destino degli inquinanti;
- ✓ disposizione e densità delle piante;
- ✓ irrigazione, fertilizzazione e mantenimento delle piantagioni;
- ✓ velocità di cattura del contaminante e tempo di risanamento, per valutare quindi l'efficienza di una pianta si effettuano delle prove di laboratorio (POT EXPERIMENTS) anche se bisogna prestare una particolare attenzione ai risultati in quanto si sono riscontrate delle discrepanze tra quelli ottenuti in laboratorio e quelli invece ottenuti in campo
- ✓ analisi dei casi di fallimento.

La *phytoremediation* si è sviluppata soprattutto nel campo della bonifica dei territori contaminati da metalli pesanti, i quali non si degradano e persistono nell'ambiente per tempi indefiniti. In questo caso la *phytoremediation* sfrutta la nutrizione inorganica con la quale la pianta assume sia le sostanze inorganiche essenziali per la sua crescita, sviluppo e riproduzione, sia quelle non essenziali, come il cadmio, che superate certe concentrazioni possono risultare tossiche per la pianta stessa. Per quanto riguarda i metalli pesanti, la loro decontaminazione non è basata sulla degradazione, ma sulla loro estrazione e accumulo nei tessuti della pianta o sulla immobilizzazione nella rizosfera. Per questo motivo è doveroso porre particolare attenzione sul destino di queste piante, oltre a mostrare nel progetto di bonifica i

tempi e le modalità di raccolta delle parti da recidere delle piante, nonché del loro eventuale smaltimento (Andini, 2009).

Esistono delle specie vegetali molto interessanti per attuare questa metodologia, gli iperaccumulatori, che hanno la capacità di accumulare i metalli pesanti in quantità maggiori rispetto a quelli mediamente accumulati dalle piante in generale. Queste piante crescono normalmente in suoli metalliferi e possono non mostrare alcun sintomo di tossicità per tutto il loro ciclo di vita. I criteri per definire una pianta "iperaccumulatore", dipendono dal metallo, per quanto riguarda il cadmio devono essere in grado di accumulare più di 100 mg/Kg_{DM} di cadmio, come ad esempio la *Brassica juncea*, *Thlaspi caerulescens* e *Arabidopsis halleri* (Andini, 2009).

Per la cattura dei metalli sono preferibili bassi pH, basso contenuto di argilla e materia organica, inoltre un altro requisito importante della pianta per l'efficienza del trattamento è l'elevata produzione di biomassa, che spesso gli iperaccumulatori non possiedono, per questo motivo vengono impiegate anche tipiche specie agrarie, come sorgo, girasole, mais, medica, che sopperiscono allo scarso accumulo con l'elevata biomassa. Qualora la fitoestrazione fosse insufficiente, è possibile utilizzare dei chelanti i quali solubilizzando i metalli, ne aumentano la biodisponibilità nel terreno (EDTA).

La scelta di utilizzare la *phytoremediation*, dipende da quattro parametri quali, il costo della bonifica, i tempi di bonifica in quanto il terreno non può essere utilizzato per altri scopi e quindi può comportare una perdita economica, la valutazione del terreno trattato post bonifica e la possibilità di smaltimento delle piante utilizzate.

La diffusa presenza di aree contaminate genera l'interesse di trovare tecniche di bonifica che diano una risposta positiva per quanto riguarda l'aspetto economico e quello di interesse ambientale a cui le classiche tecniche come l'escavazione e il conferimento in discarica o l'incapsulamento, non rispondono.

La *phytoremediation* è una tecnica ancora in fase di studio ma che pone buone prospettive nella bonifica di grandi aree con contaminazioni limitate sia in profondità (le radici arrivano infatti ad un massimo di 3 metri) che in entità, infatti la pianta ha una efficienza limitata e può subire effetti tossici.

10.3 MIGLIORAMENTO IMPIANTI INDUSTRIALI

Una delle principali cause dell'immissione di cadmio nell'ambiente sono le lavorazioni industriali, ecco perché occorre migliorare in qualità e quantità l'impiantistica esistente specifica nel trattamento delle acque industriali, aumentare i controlli sul territorio e non permettere il mescolamento delle acque reflue industriali con quelle civili per evitare che le prime vadano a finire in impianti non idonei al trattamento specifico di inquinanti chimici (Http1).

In questo senso la direttiva europea 2008/1/CE (nota anche con il nome di “direttiva IPPC”, *integrated pollution prevention and control*) definisce gli obblighi che le attività agricole e industriali ad elevato potenziale inquinante devono rispettare, cercando di evitare o ridurre al minimo il rilascio di emissioni inquinanti nell'atmosfera, nelle acque e nel suolo, oltre ai rifiuti degli impianti industriali e delle imprese agricole per raggiungere un livello adeguato di tutela dell'ambiente. A tutte queste aziende verrà rilasciata un'autorizzazione, senza la quale non sarà possibile operare, solo se verranno rispettate alcune condizioni ambientali, cosicché le aziende stesse si facciano carico della prevenzione e riduzione dell'inquinamento che possono causare (Http13). Tra gli obblighi fondamentali vi è:

- utilizzo di tutte le misure utili per combattere l'inquinamento (BAT, best available techniques)

(Http14), riportate nei cosiddetti BRefs (BAT reference documents), ossia rapporti che propongono un quadro dettagliato dei migliori processi industriali da adottare suddivisi per tipologia industriale (Http14, Http15). In particolare incentiva al ricorso alle migliori tecniche disponibili che comprendono quelle che producono minori quantitativi di rifiuti, che utilizzano le sostanze meno pericolose e che consentano il massimo recupero e riciclaggio delle sostanze emesse con le tecniche meno inquinanti;

- bonifica dei siti al termine delle attività;
- prevenzione dagli incidenti e limitazioni delle eventuali conseguenze.

La direttiva quindi fornisce delle misure concrete da rispettare in riferimento a questi requisiti, definendo quindi il valore limite di emissione delle sostanze inquinanti,

eventuali misure per la tutela del suolo, misure per la gestione dei rifiuti, misure in caso di circostanze eccezionali (es. guasti), riduzione al minimo dell'inquinamento a lunga distanza o transfrontaliero e monitoraggio delle emissioni e degli scarichi.

Questa direttiva si occupa però solo della parte nota di inquinamento, mentre esiste anche un quantitativo di rifiuti tossici tra cui il cadmio che non è regolarizzato, e che viene smaltito in discariche abusive, in campi agricoli o trasferiti in Paesi poveri direttamente dal produttore o da intermediari, ricavandone un profitto, quindi sarebbe opportuno affiancare al monitoraggio e alla normalizzazione dei rifiuti "regolarizzati", maggiori controlli sul territorio per quanto riguarda questo tipo di inquinamento che scorre parallelamente.

10.4 IDENTIFICAZIONE DEI TERRENI E DELLE LORO PROPRIETA' PER RIDURRE IN MODO SIGNIFICATIVO IL CADMIO NELLA CATENA ALIMENTARE

Dal 1999, in Italia, è presente l'Osservatorio Nazionale permanente per i fertilizzanti, che si occupa della raccolta, la diffusione e la catalogazione delle informazioni scientifiche, al fine di sviluppare gli aspetti tecnici, produttivi e legislativi relativi ai fertilizzanti. L'Osservatorio è suddiviso in 12 gruppi di lavoro tra cui è bene menzionare quello relativo alle "Sostanze ed elementi indesiderati" con il compito di valutare il contenuto in metalli pesanti nei concimi, ricavando indicazioni rispetto ai loro limiti.

In questo senso la banca dati "Ammendanti e substrati", archivio sulle caratteristiche dei compost e fertilizzanti organici tradizionali mantenuta aggiornata dalla Scuola agraria del Parco di Monza, dal Dipartimento di produzione vegetale dell'Università di Milano e dal Consorzio italiano compostatori, dà molta importanza alle informazioni sul contenuto in metalli pesanti dei materiali considerati, al fine di ottenere una banca dati in futuro sufficiente ad aiutare i legislatori nei loro compiti decisionali.

Sarebbe inoltre opportuno completare le informazioni riguardo le caratteristiche chimico-fisiche dei suoli italiani interessati all'agricoltura così da redarre una cartografia completa a una scala adeguata con lo scopo di dare carattere di validità generale a livello nazionale ai fenomeni fin ora riscontrati. Infatti per stabilire la

concentrazione naturale di metalli pesanti risulta fondamentale possedere informazioni precise e dettagliate sulle caratteristiche chimico-fisiche, mineralogiche e tassonomiche dei suoli, senza le quali non è possibile giungere ad una valutazione rigorosa del rischio ambientale derivante dall'accumulo di metalli pesanti in essi (Bešter et al., 2013). Questa idea è confermata anche da uno studio condotto nel comune di Celje in Slovenia intitolato *Risk assessment of Cd intake from home grown vegetables on the local population of the Municipality of Celje*, il cui obiettivo principale era quello di progettare modelli statistici che includano le proprietà del suolo come variabili esplicative per predire la concentrazione di cadmio in varie specie vegetali. Quindi in un futuro basterà la conoscenza delle proprietà del suolo per risalire alla concentrazione di cadmio nei vegetali qui coltivati e quindi i livelli di assunzione di cadmio nella catena alimentare.

Questo studio è utile in particolare per valutare il potenziale pericolo per la salute dei consumatori di vegetali coltivati in aree contaminate da metalli pesanti derivanti dalle fonderie o altre fonti, problema ambientale su scala globale.

In questo senso, l'Italia fa parte del progetto europeo AROMIS (*Assessment and reduction of heavy metal input into agro-ecosystems*), i cui obiettivi sono:

- ✓ identificare il contributo delle attività agricole nell'arricchimento dei suoli con metalli pesanti;
- ✓ realizzare un database europeo sui metalli pesanti in agricoltura;
- ✓ calcolare bilanci dei metalli pesanti per diverse tipologie di aziende agrarie;
- ✓ identificare i futuri bisogni di ricerca a favorire l'avvio di nuovi progetti;
- ✓ identificare bisogni normativi e fornire raccomandazioni per iniziative legislative;
- ✓ sviluppare strategie per la riduzione degli apporti di metalli pesanti agli ecosistemi agrari, valutando le loro conseguenze ecologiche ed economiche.

11. CONSIDERAZIONI FINALI

Alla luce di tutto ciò, possiamo affermare con certezza che le persone che seguono una dieta esclusivamente vegetariana, il cui apporto di cereali e legumi è decisamente maggiore rispetto ad una dieta diversificata, sono più esposti al cadmio, il quale si accumula maggiormente nei vegetali.

La naturale presenza di cadmio nel suolo non ha mai comportato danni rilevanti a uomini e animali. Il problema si pone invece nel momento in cui l'apporto di cadmio nei suolo e nelle acque avviene in maniera eccessiva, in particolare a causa della sua immissione da parte dell'uomo attraverso rifiuti industriali e urbani apportati senza previa e/o adeguata depurazione, non considerando poi gli smaltimenti non dichiarati gestiti da organizzazioni criminali, la cosiddetta "ecomafia", che soprattutto in Italia è ben radicata.

Il cadmio assunto attraverso la dieta generalmente non scatena fenomeni morbosi, è noto però che un'assunzione prolungata nel tempo comporti patologie di tipo cronico in particolare ad ossa e reni e in associazione con altri fattori è una delle concause che portano anche a forse tumorali; casi storici come quello dell'*itai-itai disease*, dimostrano come l'assunzione di grandi quantitativi di cadmio nel breve periodo causino problemi acuti, e in questo senso un medico svizzero vissuto nella prima metà del 1500, chiamato Paracelso, ebbe un'ottima intuizione:

"Omnia venenum sunt: nec sine veneno quicquam existit. Dosis sola facit, ut venenum non fit".

"Tutto è veleno, e nulla esiste senza veleno. Solo la dose fa in modo che il veleno non faccia effetto".

In conclusione, è da promuovere l'idea che l'unica profilassi da perseguire e da tenere davvero in considerazione sia la rigida applicazione delle normative già esistenti sulla salvaguardia ambientale affiancata quindi da monitoraggi e controlli da parte delle Autorità competenti.

BIBLIOGRAFIA

1. Andini S.,(2009). *La Phytoremediation: Impiego di specie vegetali per la bonifica di suoli contaminati da metalli pesanti*. Corso di laurea in geologia e geologia applicata. Università degli Studi, Napoli.
2. Beccaloni E., Vanni F., Beccaloni M., Carere M. (2013). *Concentrations of arsenic, cadmium, lead and zinc in homegrown vegetables and fruits: estimated intake by population in an industrialized area of Sardinia, Italy*. *Microchemical journal*, vol. 107, pag. 190-195.
3. Bešter P.K., Lobnik F., Eržen I., Kastelec D., Zupan M. (2013). *Prediction of cadmium concentration in selected home-produced vegetables*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 96, pag.182-190.
4. Cataldo S., 2009. *Studi sulla capacità sequestrante di polimeri e biopolimeri nei confronti di ioni metallici*. Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche. Università degli Studi, Palermo.
5. Choong G., Liu Y., Douglas M. Templeton (2014). *Interplay of calcium and cadmium in mediating cadmium toxicity*. *Chemico-Biological Interaction*, vol. 211, pag. 54-65.
6. Kumar V., Abbas A.K., Fausto N., Aster J.C. *Le basi patologiche delle malattie*, Elsevier, 2010.
7. Lee M-S., Park S.K., Hu H., Lee S. (2010). *Cadmium exposure and cardiovascular disease in the 2005 Korea National Health and Nutrition Examination Survey*. *Environmental Research*, vol. 111, pag. 171-176.
8. Longo D.L., Fauci A.S., Kasper D.L., Hauser S.L., Jameson L.J., Loscalzo J. *Principi di medicina interna*. Casa Editrice Ambrosiana, 2012.
9. Mantovi P., Piccinini S. (2002). *Le fonti di apporto di metalli pesanti ai terreni*. *L'informatore agrario*, vol. 20, pag. 29-33.
10. Mazzei V., 2011. *Bioaccumulo di cadmio e piombo e biomarkers di esposizione e di effetto in alcune specie di isopodi oniscidei (Crustacea)*. Tesi di laurea del dipartimento di scienze biologiche, geologiche e ambientali.

Università degli Studi, Catania.

11. Nogawa K., Suwazono Y. (2011). *Itai-Itai Disease*. Encyclopedia of Environmental Health, pag. 308-314.
12. Thomas L.D.K., Elinder C-G., Wolk A., Akesson A. (2014). *Dietary cadmium exposure and chronic kidney disease: A population-based prospective cohort study of men and women*. International Journal of Hygiene and Environmental Health.
13. Tiecco G., *Igiene e tecnologia alimentare*, calderini edagricole, 2001.
14. Tolu P., 2008. *Effetti del cadmio sull'uomo*. Dottorato di ricerca in Fisiologia, Morfologia, Farmacologia e Fisiopatologia del sistema nervoso. Università degli Studi, Sassari.

SITOGRAFIA

◆ Http1.

<http://www.legambiente.it/contenuti/comunicati/22-marzo-giornata-mondiale-dell-acqua>

◆ Http2.

<http://www.ing.unitn.it/~colombo/Cadmio/CdAmbOm.htm>

◆ Http3.

<http://www.legambiente.it/contenuti/dossier/dossier-su-qualita-acque>

◆ Http4.

http://www.lescienze.it/news/2003/08/08/news/piante_che_assorbono_metalli_pesanti-587737/

◆ Http5.

<http://www.europass.parma.it/page.asp?IDCategoria=584&IDSezione=3366&ID=313082>

◆ Http6.

http://www.efsa.europa.eu/it/scdocs/doc/contam_ej980_cadmium_it_summary.pdf

◆ Http7.

<http://www.sicurezzaalimentare.it/index.php/il-miracoloso-selenio/>

◆ Http8.

http://www.omeonet.info/it/articoli/metalli_pesanti.htm

◆ Http9.

<http://www.movimentosereano.it/la-molecola-piu-disintossicante-che-ci-autoproduciamo-glutazione-l-glutationen/>

◆ Http10.

<http://www.efsa.europa.eu/it/press/news/contam090320.htm?wtrl=01>

◆ Http11.

<http://www.biologonutrizionista.org/inquinamento-da-metalli-pesanti/>

◆ Http12.

<http://www.centrodimedicinabiologica.it/che-cose-la-terapia-chelante-monzamedicina-preventiva-monza/>

◆ Http13.

http://europa.eu/legislation_summaries/environment/waste_management/l28045_it.htm

◆ Http14.

http://www.fire-italia.it/caricapagine.asp?target=normativa/IPPC_BAT/IPPC_BAT.asp

◆ Http15.

<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>

NORMATIVE

1. D.lgs, 1999. Decreto legislativo n.152 del 11 maggio 2009 *“Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole”*. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana.
2. Dir., 2000. Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio n.60 del 23 ottobre 2000 *“Direttiva quadro sulle acque”*. Gazzetta ufficiale delle Comunità europee.
3. D.lgs., 2006. Decreto legislativo n.152 del 3 aprile 2006 *“Norme in materia ambientale”*. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana.
4. Reg., 2006. Regolamento (CE) n.1881 del 19 dicembre 2006 *“Tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari”*. Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea.
5. Dir., 2008. Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio n.1 del 15 gennaio 2008 *“Direttiva sulla prevenzione e la riduzione integrate dell'inquinamento”*. Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea.
6. D.lgs., 2009. Decreto legislativo n.30 del 16 marzo 2009 *“Attuazione della direttiva 2006/118/CE, relativa alla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento”*. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana.
7. DM, 2010. Decreto Ministeriale n.260 del 8 novembre 2010 *“Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici”*.

superficiali per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152, recante norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del medesimo decreto legislativo". Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana.

8. Reg., 2014. Regolamento (CE) n. 488 del 12 maggio 2014 *"Regolamento che modifica il regolamento (CE) n.1881/2006 per quanto concerne i tenori massimi di cadmio nei prodotti alimentari"*. Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea.