

VANADIO NELLE ACQUE POTABILI

INQUINAMENTO DA VANADIO



VANADIO NELLE ACQUE POTABILI

- L'ELEMENTO VANADIO E' STATO SCOPERTO DA NILS SEFSTROM NEL 1830



VANADIO NELLE ACQUE POTABILI

- IL NOME DERIVA DA VANADIO UNA DIVINITA' SCANDINAVA

VANADIO NELLE ACQUE POTABILI

- IL VANADIO E' UN METALLO
- LEGGERO
- DUTTILE
- DI COLORE ARGENTEO
- MOLTO RESISTENTE ALLA CORROSIONE ACIDA E BASICA

VANADIO NELLE ACQUE POTABILI

- HA UN NUMERO ATOMICO 23
- SI TROVA SOTTO FORMA DI DUE ISOTOPI NATURALI ^{50}V E ^{51}V
- E' SOLIDO A TEMPERATURA AMBIENTE
- LA SUA TEMPERATURA DI FUSIONE E' DI 1890 GRADI CENTIGRADI
- LA SUA TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE E' DI 3407 GRADI CENTIGRADI

VANADIO NELLE ACQUE POTABILI

- LA SUA DENSITA' E' DI 5,8 GRAMMI PER CENTIMETRO CUBO
- SAREBBE DUNQUE UN METALLO PESANTE!
- IN REALTA' E' COMUNEMENTE DEFINITO UN ELEMENTO IN TRACCIA ED ANCHE IN ULTRATRACCIA

VANADIO NELLE ACQUE POTABILI

- IL SUO STATO DI OSSIDAZIONE VARIA DA +1 A - 5
- E' CARICATO NEGATIVAMENTE COME OSSIANIONE POLIMERICO
- TENDE A COMPLESSARE LEGAMI POLARIZZABILI SOLFUREI E FOSFORICI
- E' ALLO STATO PENTAVALENTE IN SOLUZIONE ACQUOSA ED E' STABILE AD UN AMPIO INTERVALLO DI PH

VANADIO NELLE ACQUE POTABILI

- LA TENDENZA DEI COMPOSTI DEL VANADIO A FORMARE LEGAMI V-O-V-O E' DOVUTA ALL'ELETTRONEGATIVITA' DELL'ELEMENTO ED ALLA SUA IBRIDAZIONE ELETTRONICA
- LA FORMA COMMERCIALE PIU' COMUNE E' IL PENTOSSIDO DI VANADIO V_2O_5 CHE SI DISSOLVE IN ACQUA PER DARE UNA SOLUZIONE ACIDA GIALLO PALLIDO CONTENENTE SPECIE DI VANADIO CHE FUNGONO DA AGENTI OSSIDANTI

VANADIO NELLE ACQUE POTABILI

- IL CONTENUTO DI VANADIO NEI SUOLI VARIA CONSIDERevolMENTE DA 3 A 310 mg/kg
- Cio' in relazione al tipo di roccia madre che lo origina
- Le piu' alte concentrazioni sono state trovate nelle argille e negli scisti
- Nelle rocce fosfatiche sono stati trovati livelli di vanadio fino a 6000 mg/kg
- I livelli di vanadio nell'acqua dolce possono arrivare fino a 220 mg/l

Vanadio nelle acque potabili

- Nelle acque potabili i livelli dell'elemento sono generalmente inferiori a 10 microgrammi/litro, con un range da uno a 30 microgrammi/litro
- Nell'acqua il vanadio puo' esistere sia in forma solubile che come precipitato
- Dati di monitoraggio mostrano concentrazioni 100 volte piu' alte nel sedimento rispetto a quelle della soluzione acquosa, indicano che l'elemento puo' precipitare ed accumularsi nei sedimenti

Vanadio nelle acque potabili

- Il pentossido di vanadio e' sufficientemente
- Solubile nell'acqua da indicare possibilita' di mobilita' dal suolo per lisciviazione
- E' possibile che il fenomeno venga impedito tramite la formazione di complessi chimici tra il vanadio ed i componenti del suolo

Il pentossido di vanadio puo' venir depositato nel suolo dalla pioggia

Vanadio nelle acque potabili

- Se il vanadio può venir depositato nel suolo dalla pioggia esistono sorgenti naturali di emissione aerea di vanadio
- Esse sono gli aerosol marini, le polveri continentali, le emissioni vulcaniche (hanno un contributo modesto)
- Nelle aree rurali le emissioni sono sotto ad 1 nanogrammo per metro cubo
- Ma si può arrivare a concentrazioni di 75 nanogrammi per metro cubo nelle aree dove vengono bruciati combustibili fossili

Sorgenti di VANADIO

- In questi prodotti il vanadio è il principale elemento in traccia e di conseguenza i livelli ambientali di vanadio sono aumentati proprio in relazione al rilascio nell'atmosfera da sorgenti antropogeniche, in particolare impianti di riscaldamento
- Il metallo viene immesso in grandi quantità nell'ambiente aereo con la combustione di petrolio grezzo, gasolio, benzina, oli, carbone, lignite
- Assumendo una concentrazione media di vanadio di 50 nanogrammi per metro cubo di aria, circa 1000 nanogrammi di vanadio possono entrare giornalmente nel tratto respiratorio

SORGENTI ANTROPOGENICHE DI VANADIO

- Sotto il profilo chimico l'inquinamento aereo da vanadio e' principalmente dovuto al pentossido di vanadio
- E' stato dimostrato negli ultimi decenni l'incremento della presenza del metallo nei ghiacciai europei
- Sebbene la maggior parte degli alimenti contenga basse concentrazioni di vanadio ,il cibo e l'acqua rappresentano le principali sorgenti di esposizione per la popolazione umana

IL VANADIO NELLACATENA ALIMENTARE

- Si possono rilevare alcune interessanti differenze tra alimenti specifici
- Tra i vegetali i livelli piu' bassi si trovano nella frutta e negli ortaggi con valori intorno ad 1 microgrammo/kg
- Livelli piu' alti si riscontrano nei cereali:in particolare la farina ed il pane che possono superare i 10 microgrammi/kg

IL VANADIO NELLA CATENA ALIMENTARE

- Tra i grassi ed olii sono rilevate nella margarina 4 microgrammi/kg
- Le carni di pesce e quelle di pollo hanno concentrazioni di vanadio di qualche decina di microgrammi/kg piu' alte rispetto alle carni bovine e suine
- Le uova ed il latte hanno livelli modesti ,mentre certi funghi, crostacei e la birra sono ricchi in vanadio

TECNOLOGIA ALIMENTARE E VANADIO

- I processi tecnologici possono incrementare le concentrazioni di vanadio negli alimenti (succhi di frutta ,insaccati)
- Si stima che la popolazione umana su base giornaliera sia esposta ad una concentrazione di vanadio ricompresa mediamente tra 10 e 60 microgrammi, con la dieta che contribuisce per 10-20 microgrammi/die.

STATI CARENZIALI DI VANADIO

- La carenza di vanadio per gli esseri umani non è stata accertata ed ancora è dibattuto se il vanadio sia un nutriente essenziale per la salute umana
- In Italia è presente un elenco che comprende i nutrienti che il comitato scientifico dell'alimentazione umana ha considerato essenziali dove il vanadio non è presente: di conseguenza nel nostro paese non sono previsti livelli di assunzione raccomandati con la dieta L.A.R.N.

NELL'ESPOSIZIONE UMANA AL VANADIO

- Una rivisitazione tossicologica del vanadio basata su un riesame degli studi tossicologici effettuati sugli animali, compresi quelli riguardanti lo sviluppo ha stimato un limite superiore di 200 microgrammi/die di vanadio inteso come livello di sicurezza tossicologica nell'esposizione umana
- Di conseguenza il range espositivo ricompreso tra 100 e 200 microgrammi/die è considerato protettivo per i feti in sviluppo, i neonati e le altre fasce sensibili della popolazione

DOSE SOGLIA TOSSICOLOGICA

VANADIO

- Ricerche espositive di adulti umani indicano la tolleranza tossicologica di 0,3 mg/kg di peso corporeo al giorno di vanadio quale dose soglia senza effetto avverso sulla salute umana
- In U.S.A. il FOOD and NUTRITION BOARD della NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES ha fissato una E.S.A.D.D.I. (Estimate Safe and Adequate Daily Dietary Intake) per il Vanadio di 100 microgrammi/die ed alcuni nutrizionisti ritengono utile aggiungere alla lista degli oligoelementi anche il Vanadio.
- Negli Stati Uniti il Vanadil-Solfato e' integratore comune per aumentare il peso e le prestazioni degli atleti con ipotizzate azioni benefiche sull'uomo per estrapolazioni di studi animali potrebbe essere fuorviante utilizzare termini come sicuro-adeguato ma sarebbe piu' corretto parlare di apparent beneficial intake.

VANADIO NELLE ACQUE POTABILI

- Dal punto di vista legislativo non ci sono limiti massimi di vanadio negli alimenti, ad eccezione dell'acqua
- Nel 1997 l'Environmental Protection Agency ha proposto per l'acqua potabile un livello massimo raccomandato di 50 microgrammi/litro
- In Italia per motivi precauzionali già il D.P.R. 236/88 E IL d.LVO 31/01 NONCHE ' IL SUCCESSIVO 27/02 hanno fissato per il vanadio un valore massimo ammissibile nell'acqua erogata al consumo umano equipollente a 50 microgrammi/l
- Un ente degli U.S.A. Lo E.H.H.A (Office of Environmental-Health-Hazard-ASSESTMENT) NON CONCORDA CON QUESTO LIVELLO ED HA DETERMINATO UN VALORE MASSIMO AMMISSIBILE DI 15 Microgrammi/litro

Ruolo Biologico e Metabolismo del Vanadio

- E' essenziale per la muffa *Aspergillus Niger*
- E' essenziale per l'alga verde *Scenedesmus Obliguus* nella quale svolge un ruolo per la fotosintesi
- Il metallo e' essenziale per la crescita di alcuni batteri azotofissatori
- Tra gli effetti biologici descritti per il vanadio il piu' importante e' quello INSULINO SIMILE

RUOLO BIOLOGICO DEL VANADIO

- Negli anni settanta il vanadio è stato prospettato quale essenziale per polli e ratti e questo ha portato a speculazioni circa la sua essenzialità per l'uomo
- Studi più recenti hanno dato come inattendibile l'essenzialità per l'uomo ed al vanadio è stato attribuito un contesto farmaco-tossicologico.
- Attualmente si considera l'essenzialità del vanadio una questione ancora irrisolta



RUOLO BIOLOGICO DEL VANADIO

- Il vanadio e' un elemento in traccia anche se la sindrome da carenza deve ancora essere evidenziata con certezza
- Gli studi in vitro e sugli animali indicano che il vanadio e gli altri composti del vanadio fanno incrementare l'attivita' di trasporto del glucosio



RUOLO BIOLOGICO DEL VANADIO

- Il vanadio regola l'azione dell'insulina ,responsabile del trasporto di aminoacidi e glucosio all'interno delle cellule muscolari
- Evidenze epidemiologiche e di laboratorio hanno suggerito che il vanadio puo' avere un ruolo nella prevenzione dell'infarto miocardico ed e' stato accertato che le morti per questa patologia sono piu' basse nei paesi in cui c'e' piu' vanadio nell'ambiente

METABOLISMO DEL VANADIO

- I polmoni assorbono bene i composti solubili del vanadio (pentossido di vanadio), mentre l'assorbimento dei sali di vanadio dal tratto gastro-intestinale è basso, E INVECE l'assorbimento percutaneo è estremamente limitato.
- Il vanadio assorbito viene trasportato nel sangue legato principalmente alle transferrine del siero
- La forma pentavalente, il vanadato predomina nei fluidi corporei extracellulari, mentre la forma tetravalente il vanadil è la più comune forma intracellulare

METABOLISMO DEL VANADIO

- Le specie chimiche di vanadio che entrano nelle cellule sono in relazione a quelle presenti nell'ambiente
- Il vanadato che entra nelle cellule viene ridotto a vanadio tramite il glutathione e stabilizzato da numerosi leganti come proteine, aminoacidi, acidi nucleici, fosfati, fosfolipidi, ossalato, lattato, ascorbato
- Sia le forme vanadiliche che quelle vanadiche hanno dimostrato di avere effetti insulino simili in varie cellule

Metabolismo del vanadio

- Il vanadio e' stabilizzato nel citoplasma, nel nucleo e nei mitocondri a livello cellulare
- Il bioaccumulo sia realizza nella milza, nel rene, nell'osso, nei denti, nel polmone, nei testicoli: la presenza di ferritina e' importante quale ligando del vanadio cosi' come la presenza di fosfati inorganici

METABOLISMO DEL VANADIO

- Al termine dell'esposizione il vanadio viene eliminato prima nelle forme diffusibili, quindi con le frazioni residue dopo riequilibrio con la transferrina: viene escreto con il rene la principale via di eliminazione della frazione assorbita
- Nell'uomo l'escrezione renale è rapida con tempo di emivita biologica di 20-40 ore per eliminazione renale (valutazione della concentrazione urinaria)
- Le concentrazioni normali dell'elemento nelle urine sono intorno a 0,5 microgrammo/litro, ma nei lavoratori esposti i livelli aumentano decine di volte.
- Il vanadio ingerito che non viene assorbito è ovviamente eliminato con le feci.

TOSSICITA' DEL VANADIO

- La tossicità dei composti del vanadio è bassa con aumento per incremento della valenza.:i composti pentavalenti sono i più tossici
- Sia i composti vanadici che vanadilici possono causare effetti tossici nei mammiferi per esposizione anche a basse dosi per lunghi periodi
- Gli ossidi di vanadio possono causare effetti pericolosi per l'uomo



TOSSICITA' DEL VANADIO

- I COMPOSTI PENTAVALENTI SONO QUELLI PIU' TOSSICI
- SIA I COMPOSTI VANADICI CHE VANADILICI POSSONO CAUSARE EFFETTI TOSSICI NEI MAMMIFERI ANCHE A BASSE DOSI E PER UN LUNGO PERIODO
- GLI EFFETTO TOSSICI SONO CONSEGUENZA DI MARCATE ATTIVITA' OSSIDATIVE DEL METALLO

TOSSICITA' DEL VANADIO

- UNA CORRELAZIONE DIRETTA E' STATA OSSERVATA PER UNA ESTESA PEROSSIDAZIONE LIPIDICA E GLI EFFETTI EPATOTOSSICI E NEUROTOSSICI
- SONO STATI RIPORTATI EFFETTI TOSSICI PER L'ERITROPOIESI ,DANNI RENALI,DANNI IMMUNOLOGICI ,MUTAGENICITA':RIDUZIONE DELLA RISPOSTA IMMUNITARIA,ANEMIA,LINFOTOSSICITA'

EFFETTI TOSSICI COMUNI

- CONGIUNTIVITI
- RINITI
- FLOGOSI DELLE VIE AEREE SUPERIORI
- TOSSE
- BRONCOSPASMO
- TUTTE LE INFORMAZIONI SUGLI EFFETTI AVVERSI DEL VANADIO DERIVANO DALL'ESPOSIZIONE UMANA OCCUPAZIONALE A CONCENTRAZIONI ESPOSITIVE MOLTO PIU' ALTE RISPETTO A QUELLE DELLA POPOLAZIONE GENERALE

EFFETTI NEUROTOSSICI DEL VANADIO

- DIFFICOLTA' MOVIMENTI LABIALI
- DISTURBI MOTORI
- CONVULSIONI
- LETARGIA GRAVE

EFFETTI SU RIPRODUZIONE GESTAZIONE- LATTAZIONE

- FORMA CHIMICA
- STATO DI OSSIDAZIONE
- QUANTITA' DI VANADIO
- VIA DI ESPOSIZIONE
- PERIODO DI DOSAGGIO
- MANCANO INFORMAZIONI SU TOSSICITA' RIPRODUTTIVA PER INALAZIONE
- TOSSICITA' RIPRODUTTIVA ED EMBRIO-FETALE PER SOMMINISTRAZIONE ORALE

OSSERVAZIONE DEGLI EFFETTI TOSSICI

- SONO STATI OSSERVATI SOLTANTO A LIVELLI NOTEVOLMENTE PIU' ELEVATI DI QUELLI CHE NORMALMENTE VENGONO INGERITI CON LA DIETA UMANA
- SEMBRA CHE IL VANADIO NON CONDUCA A RISCHI DI EFFETTI PERICOLOSI PER LA SALUTE NELLA POPOLAZIONE CHE VIVE IN CONDIZIONI NORMALI DI ESPOSIZIONE NUTRIZIONALE ED AMBIENTALE

CANCEROGENESI ?

- NESSUN INCREMENTO NEL NUMERO DI TUMORI E' STATO OSSERVATO NEGLI STUDI ANIMALI DI LUNGO TERMINE CON ESPOSIZIONE AL VANADIO CONTENUTO NELL'ACQUA POTABILE
- DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER
- ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY
 - NON HANNO CLASSIFICATO
- IL VANADIO COME CARCINOGENO UMANO

CASO DI GRAVE INTOSSICAZIONE occorso NEL SETTORE ZOOTECNICO

- OCCORSO NEL 1990 IN REGIONE DELLA SVEZIA
- ANIMALI CHE SI ERANO ALIMENTATI CON FORAGGIO PROVENIENTE DA TERRENO FERTILIZZATO IN SUPERFICIE CON SCORIE D'ALTOFORNO CONTENENTI IL 3% DI VANADIO
- Inappetenza- diarrea nera- letargia- disidratazione aborti spontanei -disturbi neurologici - scoordinamento movimenti arti- congiuntiviti- paralisi facciali- exitus .

Conclusioni

- La problematica dell'essenzialità del vanadio, associandosi a quella della tossicità fa assumere grande interesse alla conoscenza dei livelli presenti nella dieta e di quelli tissutali di questo elemento ultratraccia
- L'importanza della via di assunzione aerea pone in evidenza la necessità di monitoraggio nell'ambiente urbano
- Le città possono essere interessate da importanti ricadute degli ossidi di vanadio presenti nelle microfrazioni delle polveri sottili
- Il colombo presente nell'ambiente urbano in numerose colonie è considerato un buon marcatore biologico quanto a livelli tissutali di vanadio bioaccumulato

VANADIO E LEGISLAZIONE SANITARIA

- Il DECRETO 23 LUGLIO 2008, MODIFICA DEL DECRETO 17 FEBBRAIO 2005, RELATIVO ALL'ELENCO DEI MINERALI E DELLE FONTI VITAMINICO MINERALI AMMESSI NEGLI INTEGRATORI (DEROGA ALLE PREVISIONI ALL.1 E 2 D.LVO N.169 DEL 21/5/2004 ESCLUDE IL VANADIO DA TALE ELENCO E NE VIETA LA COMMERCIALIZZAZIONE ANCHE DA ALTRE FONTI AMMESSE IN DEROGA DAGLI STATI MEMBRI DELLA UNIONE EUROPEA

DEROGA AL V.M.A. DEL PARAMETRO VANADIO NELLE ACQUE POTABILI

- DECRETO INTERMINISTERIALE DEL 28 MARZO 2011
- DEROGA LA CONCENTRAZIONE NELLE ACQUE POTABILI DEL PARAMETRO VANADIO FINO AL V.M.A. DI 160 MICROGRAMMI/LITRO
- LA DEROGA E' CONCESSA PER UN PERIODO DI TEMPO LIMITATO E CIOE' FINO AL 31/12/2011
- IL PREDETTO VALORE MASSIMO AMMISSIBILE PUO' ESSERE OGGETTO DI REVISIONE IMMEDIATA A FRONTE DI EVIDENZE SCIENTIFICHE PIU' CONSERVATIVE

DEROGA NON APPLICABILE ALLE INDUSTRIE ALIMENTARI

- LE INDUSTRIE ALIMENTARI HANNO L'OBBLIGO DI ATTUARE I PROVVEDIMENTI NECESSARI, ANCHE NEL PIANO DI AUTOCONTROLLO, AFFINCHÉ L'ACQUA INTRODotta COME COMPONENTE NEI PRODOTTI FINALI NON PRESENTI CONCENTRAZIONI DI VANADIO SUPERIORI A QUELLA DI 50 MICROGRAMMI/LITRO STABILITA DAL D.LVO 31/01