

Il cromo nell'acqua di Brescia: dati, valutazioni e criticità.

Ambiente Parco (BS), 26 marzo 2011

Tossicologia del cromo VI: assorbimento e danni

Enrico Veschetti



Istituto Superiore di Sanità

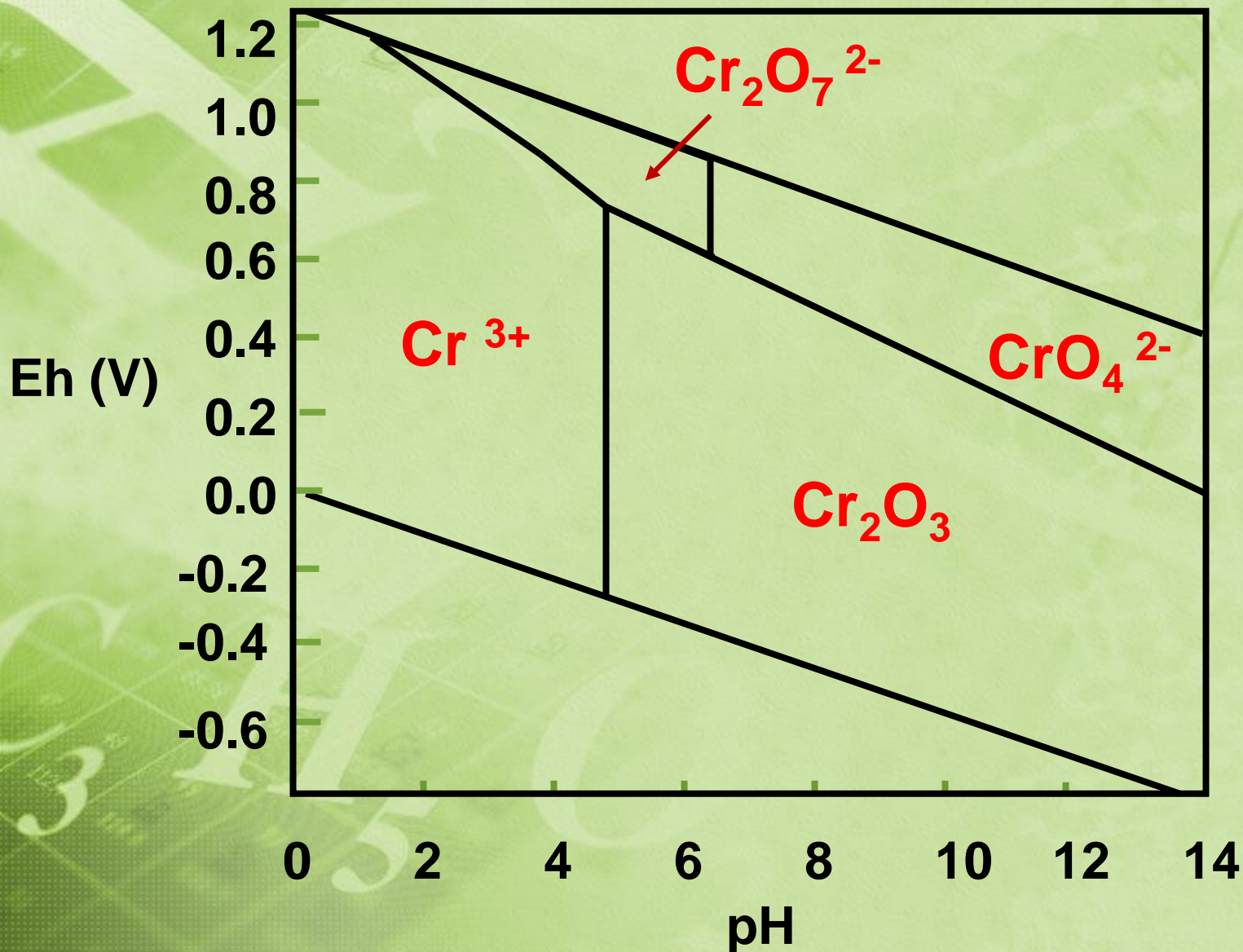
Dipartimento Ambiente e connessa prevenzione primaria

Informazioni generali



- Il cromo è un metallo presente in natura in diversi stati di ossidazione (0, +2, +3, +6)
- Lo stato di ossidazione più stabile è il +3
- In acqua sono possibili gli stati +3 e +6 in funzione delle condizioni redox e del pH

Diagramma potenziale redox - pH del Cr



Principali fonti di esposizione

- Il Cr(III) è presente in natura in alcuni minerali (es. cromite FeCr_2O_4)
- Il Cr(VI) è scarsamente presente in natura (la presenza di idrossidi/ossidi di manganese determina l'ossidazione di Cr(III) a Cr(VI))
- L'immissione di Cr(VI) nell'ambiente è prevalentemente di tipo antropico (numerose applicazioni industriali per le sue proprietà anticorrosive)

Esposizione professionale al Cr(VI)

- Metallurgia del cromo e leghe contenenti cromo (fusione del metallo)
- Saldatura dell'acciaio e di superfici cromate
- Taglio ad alta temperatura dell'acciaio



Esposizione professionale al Cr(VI)

- Produzione ed impiego di pigmenti a base di Cr(VI): coloranti, vernici, inchiostri e plastiche
- Cromati aggiunti come agenti anticorrosivi, vernici, *primer* per alluminio, altri rivestimenti superficiali
- Cromatura elettrolitica di parti metalliche a fini decorativi o protettivi



Esposizione professionale al Cr(VI)

- Edilizia (cemento Portland, mattoni refrattari)
- Azione pesticida per il legno
- Concia delle pelli
- Tintoria
- Litografia
- Industria fotografica
- Industria del vetro
- Produzione di reagenti (bicromato di potassio) e catalizzatori

Effetti sulla salute umana del Cr(III)

- Il Cr(III) è un nutriente essenziale al mantenimento del livello ematico di glucosio (potenzia la funzione dell'insulina attraverso la sua attività tirosina chinasi)
- I composti del Cr(III) sono scarsamente tossici, poco assorbibili e poco solubili a pH neutro o debolmente alcalino
- Il Cr (III) entra nella cellula attraverso meccanismi micropinocitici selettivi per questa forma



Effetti sulla salute umana del Cr(VI)

- Il Cr(VI) è molto più solubile, mobile e tossico del Cr(III)
- Il Cr (VI) entra nella cellula attraverso la via del solfato e del fosfato, i recettori di trasferimento e altre proteine leganti dei metalli
- I composti del Cr(VI) hanno capacità ossidante, attività tossica sul citoplasma e proprietà mutagene: vengono ridotti a Cr(III) producendo by-products tossici e specie ossigenate reattive; il Cr(III) prodotto inibisce le reazioni enzimatiche
- Il Cr(VI) è stato dichiarato dallo IARC cancerogeno per l'uomo (Gruppo 1) quando è inalato



Tossicocinetica del Cr(VI)

Assorbimento:

- Via respiratoria
- Via transcutanea
- Via alimentare

Metabolizzazione:

- Prevalentemente come Cr(III)

Escrezione:

- Via urinaria nell'esposizione per via respiratoria
- Via intestinale nelle intossicazioni alimentari

Effetti tossici del Cr(VI) nell'esposizione professionale

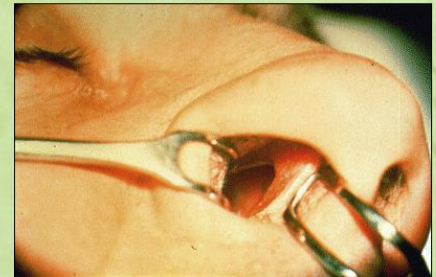
Irritativi e necrotici:

- Dermatite ulcerativa
- Ulcere del setto nasale fino a perforazione
- Faringo-laringo-tracheo-bronchiti irritative
- Gastroduodeniti, ileiti, coliti



Sensibilizzante:

- Eczema da cemento o dei conciatori
- Asma (induce una sensibilizzazione delle vie aeree e scatena una risposta immunitaria)



Effetti tossici del Cr(VI) nell'esposizione professionale

Nefrotossico:

- Attività precipitante le proteine
- Particolare affinità tossica per il tubulo più che per i glomeruli

Oncogeno:

- Prevalente a livello polmonare e a livello dei seni paranasali



Esposizione orale al Cr(VI) da acqua potabile

- Normalmente il Cr(VI) rappresenta una piccola percentuale del cromo totale ($\leq 5-7\%$)
- In aree fortemente inquinate (California, Messico, Grecia, Cina) può raggiungere il 75% del totale
- E' ancora diffusa la convinzione che tutto il Cr(VI) presente in acqua potabile si riduca a Cr(III) nell'ambiente acido dello stomaco

Valori guida internazionali

WHO:

- 1958: 50 $\mu\text{g/L}$ per $\text{Cr}_{\text{totale}}$ (si assume che sia tutto Cr(VI) in quanto la speciazione presenta difficoltà analitiche; il valore si basa sull'assenza di effetti cancerogeni)
- 1983: confermato il valore guida nonostante sia stato messo in dubbio a seguito di alcune evidenze sperimentali
- 1993-2008: nuova conferma (come valore guida provvisorio), in quanto i dati tossicologici disponibili non supportano la revisione del valore

Valori guida internazionali

USEPA:

- 1992-oggi: 100 $\mu\text{g/L}$ per $\text{Cr}_{\text{totale}}$

Agenzia della California (USA):

- 1999: 0,2 $\mu\text{g/L}$ per $\text{Cr}_{\text{totale}}$ in base ad uno studio di Borneff che nel 1990 documentava l'incremento dell'incidenza del tumore allo stomaco nelle femmine di topo
- 2001: il limite viene abolito in quanto un gruppo di esperti universitari ha contestato l'applicabilità dei risultati pubblicati da Borneff

Valutazioni tossicologiche recenti (IARC)

- L'assorbimento del Cr(VI) nel tratto gastrointestinale è influenzato dagli stessi fattori che influiscono sull'assorbimento nel tratto respiratorio (dimensione della specie chimica, solubilità, presenza e concentrazione di riducenti)
- L'assorbimento del Cr(VI) per via orale è notevolmente inferiore a quello per via respiratoria (7 % di Cr(VI) in volontari umani)
- All'interno della cellula Cr(VI) viene ridotto a Cr(III) in fasi successive dando luogo a intermedi reattivi e attivando il processo cancerogenico

Valutazioni tossicologiche recenti (IARC)

- Solo Cr(VI) è genotossico in vivo e in vitro
- Diversi meccanismi coinvolti nella cancerogenicità del Cr(VI): induzione di danni al DNA, stress ossidativo, aneuploidismo
- Confermata la cancerogenicità polmonare del Cr(VI) nell'uomo; evidenze limitate per la cancerogenicità sinonasale; confermata la cancerogenicità negli animali da esperimento

Conclusioni

- Nella DWD il valore parametrico per il Cr totale è di 50 µg/L e si basa sulle valutazioni tossicologiche del WHO
- Allo stato attuale il WHO ritiene che le evidenze sperimentali sulla cancerogenicità del Cr(VI) per via orale siano limitate
- Esperti del settore stanno intensificando gli sforzi per acquisire nuovi dati privi di elementi confondenti

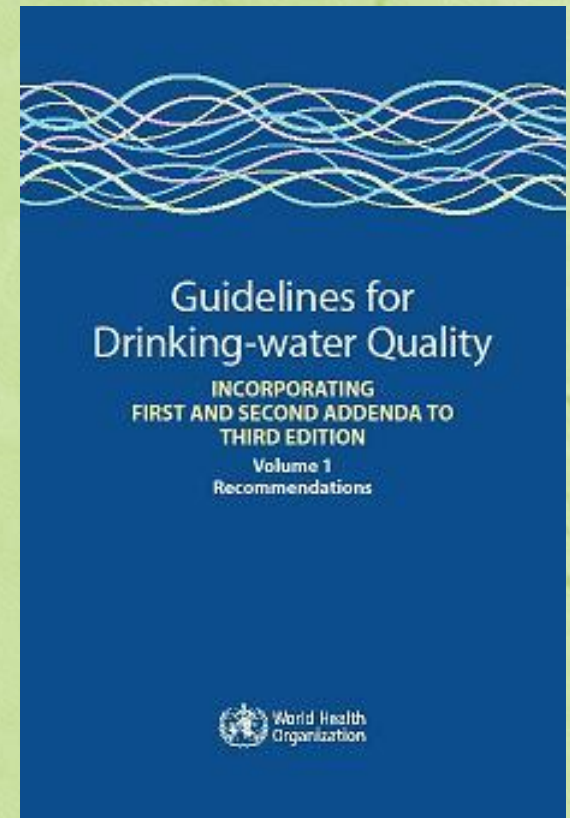
Bibliografia

WHO 2008

Guidelines for drinking-water quality

Vol. 1, third edition

http://www.who.int/entity/water_sanitation_health



Bibliografia

EPA 2010

Toxicological review of hexavalent chromium

www.epa.gov/iris

DRAFT - DO NOT CITE OR QUOTE

EPA/635/R-10/004A
www.epa.gov/iris



TOXICOLOGICAL REVIEW

OF

HEXAVALENT CHROMIUM

(CAS No. 18540-29-9)

**In Support of Summary Information on the
Integrated Risk Information System (IRIS)**

September 2010

(Note: This document is a reassessment of the noncancer and cancer health effects associated with the oral route of exposure only.)

NOTICE

This document is an *External Review draft*. This information is distributed solely for the purpose of pre-dissemination peer review under applicable information quality guidelines. It has not been formally disseminated by EPA. It does not represent and should not be construed to represent any Agency determination or policy. It is being circulated for review of its technical accuracy and science policy implications.

U.S. Environmental Protection Agency
Washington, DC

Bibliografia

Atene 15/01/2011

International experts workshop on hexavalent chromium in drinking water

MINISTRY OF ENVIRONMENT, ENERGY AND
CLIMATE CHANGE

MINISTRY OF HEALTH AND SOCIAL
SOLIDARITY

PROCEEDINGS

INTERNATIONAL EXPERTS WORKSHOP ON
HEXAVALENT CHROMIUM IN DRINKING
WATER

SATURDAY 15 JANUARY 2011