



***II PT EURL-HM-21:
l'esperienza del Laboratorio
Nazionale di Riferimento
per i Metalli Pesanti nei Mangimi***

Marco Rizzi

Laboratori Nazionali di Riferimento per Metalli Pesanti negli Alimenti e nei Mangimi e Additivi nei Mangimi

V Workshop - Roma, 19-20 Novembre 2015



PT EURL-HM-21



- ➔ Matrice: Argilla caolinitica
- ➔ Determinazione di As, Cd, Hg, Pb estraibile
- ➔ Organizzato a supporto della Direttiva 2002/32/CE sulle sostanze indesiderabili nei mangimi

L'Argilla caolinitica



Argilla: sedimento estremamente fine costituito principalmente da allumino-silicati idrati appartenenti alla classe dei fillosilicati.

Caolinite: prodotto di una lenta e complessa alterazione idrotermale dei feldspati e di altri silicati alluminiferi presenti in numerose rocce. Questi minerali, si trasformano in silicati idrati di alluminio.

I **minerali argillosi** hanno caratteristiche fisico-chimiche peculiari, quali la dimensione micrometrica dei cristalli che comportano notevoli capacità di assorbimento d'acqua, scambio ionico e fissazione di cationi.

Impieghi della Caolinite

- Industria della ceramica e della porcellana.
- Preparazione di gomme, mastici, e detersivi.
- Industria farmaceutica come eccipiente per la formulazione delle compresse.
- Produzione di coloranti per alimenti e di dentifrici (E559).
- Additivo nel mangimi per prevenire infezioni gastrointestinali.



Pb: Un po' di legislazione...



DIRETTIVA 2002/32/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO (maggio 2002) Sostanze indesiderabili nell'alimentazione degli animali



EUR-Lex

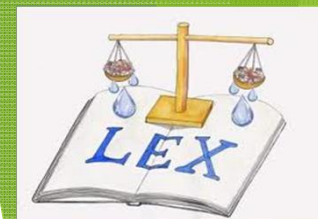
L'accesso al diritto dell'Unione europea

- Modifica:
[31999L0029](#) abrogazione
[51999PC0654](#) approvazione
- Modificato da:
 modificato da [32003L0057](#) modifica allegato 1 dal: 2004-03-01
 modificato da [32003L0100](#) modifica allegato 1 dal: 2003-11-21
 modificato da [32005L0008](#) modifica allegato dal: 2005-02-16
 modificato da [32005L0086](#) modifica allegato 1 dal: 2005-12-26
 modificato da [32005L0087](#) modifica allegato 1 dal: 2005-12-26
 modificato da [32006L0013](#) modifica allegato 1 dal: 2006-02-24
 modificato da [32006L0013](#) sostituzione allegato 2 dal: 2006-02-24
 modificato da [32006L0077](#) modifica allegato 1 dal: 2006-10-20
 modificato da [32008L0076](#) modifica allegato 1 dal: 2008-08-15
 modificato da [32009L0008](#) modifica allegato 1 dal: 2009-03-03
 modificato da [32009L0141](#) modifica allegato 1 dal: 2009-12-14
 modificato da [32009R0219](#) sostituzione articolo 11 dal: 2009-04-20
 modificato da [32009R0219](#) sostituzione articolo 7.2L1 dal: 2009-04-20
 modificato da [32009R0219](#) sostituzione articolo 8.2 dal: 2009-04-20
 modificato da [32009R0219](#) cancellazione articolo 12 dal: 2009-04-20
 modificato da [32009R0219](#) sostituzione articolo 8.1 dal: 2009-04-20
 modificato da [32010L0006](#) modifica allegato 1 dal: 2010-03-02
 modificato da [32011R0574](#) sostituzione allegato I dal: 2011-07-01
 modificato da [32011R0574](#) sostituzione allegato II dal: 2011-07-01
 modificato da [32011R0574](#) sostituzione allegato II dal: 2011-07-01
 modificato da [32011R0574](#) sostituzione allegato I dal: 2011-07-01
 sostituito da [32012R0277](#) allegato II dal: 2012/04/18
 sostituito da [32012R0277](#) allegato I P. V dal: 2012/04/18
 sostituito da [32012R0277](#) allegato II dal: 2012/04/18
 sostituito da [32012R0277](#) allegato I P. V dal: 2012/04/18
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.I.1 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.I.5 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.V.1 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.I.1 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.I.5 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.V.1 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.VI.11 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.I.4 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato II P.1 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.VII.2 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.VII.4 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.I.1 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.IV.6 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.I.3 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.VII.2 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.VI.11 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.I.4 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.IV.6 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.I.5 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.VII.4 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.V.1 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato I P.I.3 dal: 2012/09/06
 sostituito da [32012R0744](#) TXT allegato II P.1 dal: 2012/09/06
 modificato da [32013R0107](#) modifica allegato I dal: 2013/02/26
 modificato da [32013R1275](#) sostituzione allegato I SECTION III PT 5 dal: 2013-12-27
 modificato da [32013R1275](#) sostituzione allegato I SECTION I PT 1 dal: 2013-12-27
 modificato da [32013R1275](#) sostituzione allegato I SECTION VI dal: 2013-12-27
 modificato da [32013R1275](#) sostituzione allegato I SECTION I PT 6 dal: 2013-12-27
 modificato da [32013R1275](#) sostituzione allegato I SECTION I PT 2 dal: 2013-12-27
 modificato da [32013R1275](#) sostituzione allegato I SECTION I PT 4 dal: 2013-12-27
 modificato da [32015R0186](#) modifica allegato I SECTION IV dal: 2015/02/27
 modificato da [32015R0186](#) modifica allegato I SECTION I dal: 2015/02/27
 modificato da [32015R0186](#) modifica allegato I SECTION VI dal: 2015/02/27

Pb: Un po' di legislazione...

DIRETTIVA 2005/87/CE del 5 dicembre 2005

I livelli massimi si riferiscono a una determinazione analitica del piombo, in cui l'estrazione è effettuata con acido nitrico (5% p/p) per 30 minuti a temperatura di ebollizione. **Possono essere applicate procedure di estrazione equivalenti per le quali può essere dimostrato che il procedimento di estrazione utilizzato ha un'efficacia d'estrazione equivalente.**



...Intanto all'EURL...



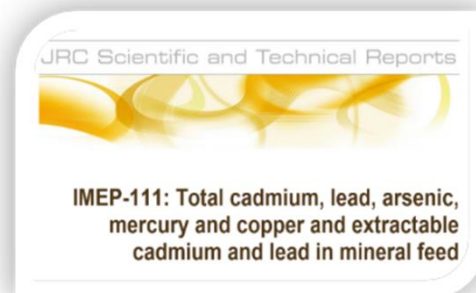
IMEP 103 (2007): Mangime per pesci
 $t\text{-Pb} = \text{ext-Pb}$ (problema di omogeneità)

IMEP 105 (2009): Mangime minerale
 $t\text{-Pb} > \text{ext-Pb}$ (80%)



IMEP 108 (2010): Mangime vegetale
 $t\text{-Pb} = \text{ext-Pb}$

IMEP 111 (2011): Mangime minerale
 $t\text{-Pb} = \text{ext-Pb}$



Pb: Ancora un po' di legislazione...



REGOLAMENTO (UE) N. 1275/2013 del 6 dicembre 2013

Recentemente il laboratorio di riferimento dell'Unione europea per i metalli pesanti nei mangimi e alimenti (EURL-HM) ha individuato una **differenza notevole tra i risultati analitici ottenuti dall'applicazione dei diversi metodi di estrazione attualmente in uso per la determinazione del piombo nell'argilla caolinica** e nei mangimi che la contengono. In precedenza non erano state osservate differenze rilevanti tra i livelli dei metalli pesanti contenuti nei mangimi minerali a fronte dell'applicazione di metodi di estrazione diversi. I livelli massimi dei metalli pesanti contenuti nei mangimi si riferiscono «a una determinazione analitica del piombo, in cui l'estrazione è effettuata in acido nitrico (5 % p/p) per 30 minuti a temperatura di ebollizione». **Occorre pertanto impiegare tale metodo di estrazione per la determinazione del piombo nell'argilla caolinica.**

Determinazione del Pb estraibile

- ~ 2 g di campione
- 85 mL HNO₃ 5% p/p
- Estrazione per 30 minuti a T di ebollizione
- Volume finale 100 mL
- Filtrazione
- Analisi mediante Z-ETA-AAS



Determinazione del Pb totale



- 0,5 – 0,8 g di campione
- 7 mL HNO₃ conc. + 1,5 mL di H₂O₂ + 0,7 mL HF
- Mineralizzazione in forno a microonde ad alta pressione
- Volume finale 50 mL



- Analisi mediante Z-ETA-AAS



Risultati



- ➔ Corretti per il recupero
- ➔ Riportati al 12% di umidità

Pb estraibile

4,9 +/- 0,6 mg/kg



Pb totale

68,0 +/- 9,5 mg/kg



Conclusioni

- ➔ Report con risultati definitivi ancora non disponibile
- ➔ Notevole differenza tra il Pb estraibile e il Pb totale per la caolinite
- ➔ Metodo di estrazione fortemente influenzato dal tipo di matrice
- ➔ Struttura lamellare della caolinite non permette l'estrazione totale del Pb

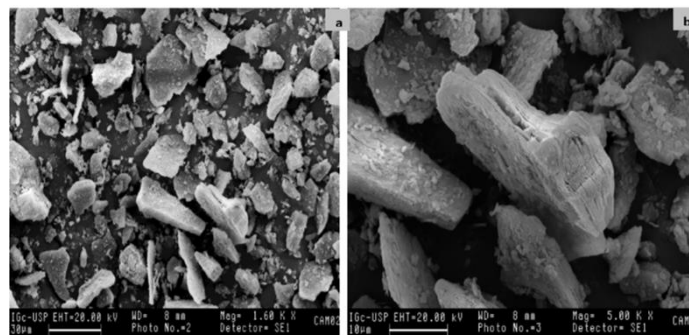


Figure 2. Images of kaolin clay by SEM showing lamellar structure, with different increases: a) 1600X; b) 5000X.

- ➔ Estrazione della frazione di Pb biodisponibile



Grazie per l'attenzione

