

Lavoro di tesi di Laurea svolto presso  
**L'ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE**  
Reparto chimico degli alimenti di Bologna

# **APPLICAZIONE DELL'ANALISI ISOTOPICA DEL PIOMBO PER L'INDIVIDUAZIONE DELLA FONTE DI CONTAMINAZIONE IN RAPACI NECROFAGI**

Presentata da

**MARTINA BETTI**

Relatore

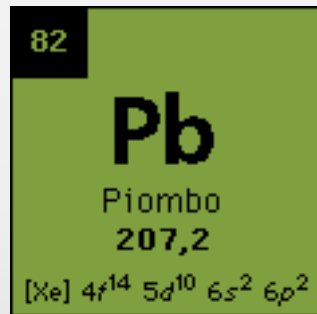
Dott.ssa SIMONETTA MENOTTA

Correlatori

FABIANA CAPPI

Prof.ssa SABRINA ANGELINI

# IL PIOMBO (Pb)



Metallo pesante  
**molto** usato fin  
dall'antichità

PERCHÉ

- Proprietà
- Abbondanza
- Basso costo

- Alta densità
- Basso punto di fusione
- Tenerezza e malleabilità
- Resistenza agli acidi

COME

- Additivi per benzine
- Batterie
- Leghe
- Vernici
- Composti antiruggine
- Composti anticorrosione
- Lamine e saldature
- Tubazioni
- Caratteri di stampa
- Fertilizzanti
- **MUNIZIONAMENTI**

Ogni matrice ha una  
**IMPRONTA ISOTOPICA**  
propria

4 ISOTOPI  
stabili:

**204Pb**

**206Pb**

**207Pb**

**208Pb**

# IL PIOMBO NEI MUNIZIONAMENTI

Dispersione nell'ambiente



In Europa **ogni anno** sono state accumulate da **2400 a 3000 tonnellate** di piombo.

↓  
148 tonnellate in Italia

Assunzione da parte della fauna

PRIMARIA

SECONDARIA



Ingestione DIRETTA



Ingestione INDIRETTA

# ASSUNZIONE SECONDARIA : rapaci in pericolo

- Visceri abbandonati da cacciatori
- Animali abbattuti e non recuperati
- Prede debilitate
  - ↳ colpo da fuoco
  - ↳ con saturnismo

Ingestione di ↑ [Pb]

Debolezza muscolare

Perdita equilibrio e coordinazione

✘ Sintesi eme

Effetti gastro-intestinali

Inclusioni renali

**MORTE**



## PROBLEMA :

Proiettile nel corpo



FRAMMENTAZIONE



CONTAMINAZIONE



# Analisi isotopica del piombo

Quantificazione del RAPPORTO tra 2 ISOTOPI

Confronto

Valore R.I. misurato in  
MUNIZIONAMENTI

Valore R.I. misurato in  
CAMPIONE RAPACE

SE trovo sovrapposizione  
nella distribuzione dei valori



**Il campione biologico è stato contaminato dal  
munizionamento**

4 ISOTOPI  
stabili:

**$^{204}\text{Pb}$**

**$^{206}\text{Pb}$**

**$^{207}\text{Pb}$**

**$^{208}\text{Pb}$**

# Reperimento campioni : rapaci

2013 - 2017 : **81 rapaci** provenienti da Italia, Francia, Austria e Svizzera



**Griffone**  
n = 49



**Gipeto**  
n = 5



**Avvoltoio monaco**  
n = 6



**Aquila reale**  
n = 20



**Pellegrino**  
n = 1

Dati : - Parco Nazionale dello Stelvio  
- Provincia di Sondrio

Dalle carcasse sono stati prelevati campioni di  
**fegato**      **rene**      **cervello**      **matrici ossee**

**176** campioni totali

# Reperimento campioni : munizioni

Munizionamenti al piombo più utilizzati in  
**Trentino e Lombardia.**

Munizione	Marca e nome	Calibro	Gr.
cartuccia	Rottweil, N°5	12	36
cartuccia	Fiocchi Caccia, N°3	12	36
cartuccia	Maionchi, M-speed Extra	12	37
cartuccia	Baschieri&Pellagri, N°4	12	36
cartuccia	Tanaser	12	36
cartuccia	Baby Magnum, BPS	12	42
a ogiva	Sierra, Spitzer Boat Tail	.284	160
a ogiva	Norma, Soft Point	.284	150
a ogiva	Hornady, A.Max	.308	178
a ogiva	Hornady, Interlock	.308	180
a ogiva	RWS	.284	145
a ogiva	Hornady, A.Max	.284	162
a ogiva	Hornady, Interlock	.256	140
a ogiva	Nosler, Accubond	.308	180
a ogiva	Hornady, SST	.284	154
a ogiva	Sierra	.284	140
a ogiva	Nosler, Ballistic Tip	.30	180

Piccola selvaggina

BABY MAGNUM BPS  
Ptarmigan  
42gr



Cartucce a pallini

Grande selvaggina

HORNADY A.MAX  
7mm 162gr



Proiettili ogivali

17 tipi ≠ di munizionamenti



# Determinazione quantitativa del piombo

**Pesate dei campioni**

Ossa e organi pesati  
esattamente circa 3 g

**Mineralizzazione**

Con  $\text{HNO}_3$  concentrato  
per 750 minuti a  $75^\circ\text{C}$

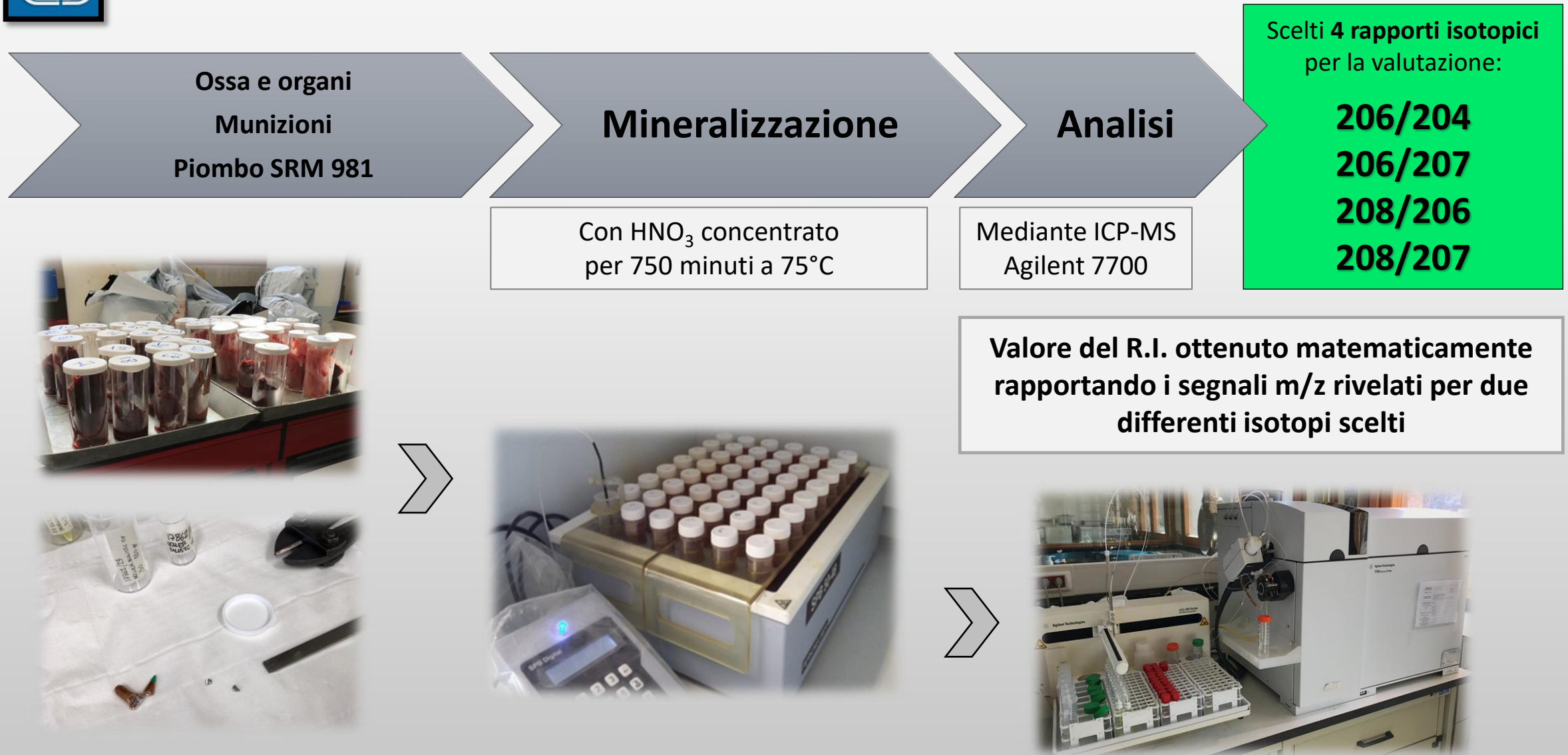
**Analisi**

Mediante ICP-MS  
Agilent 7700

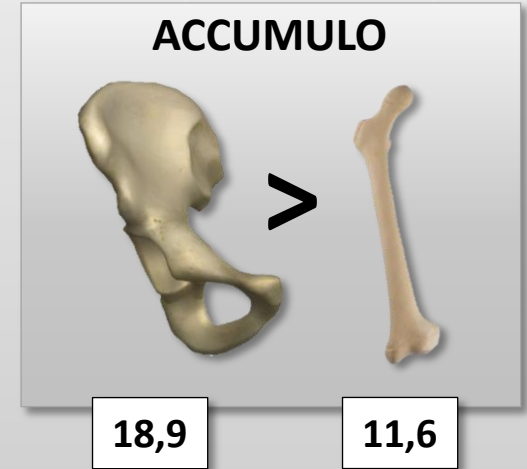
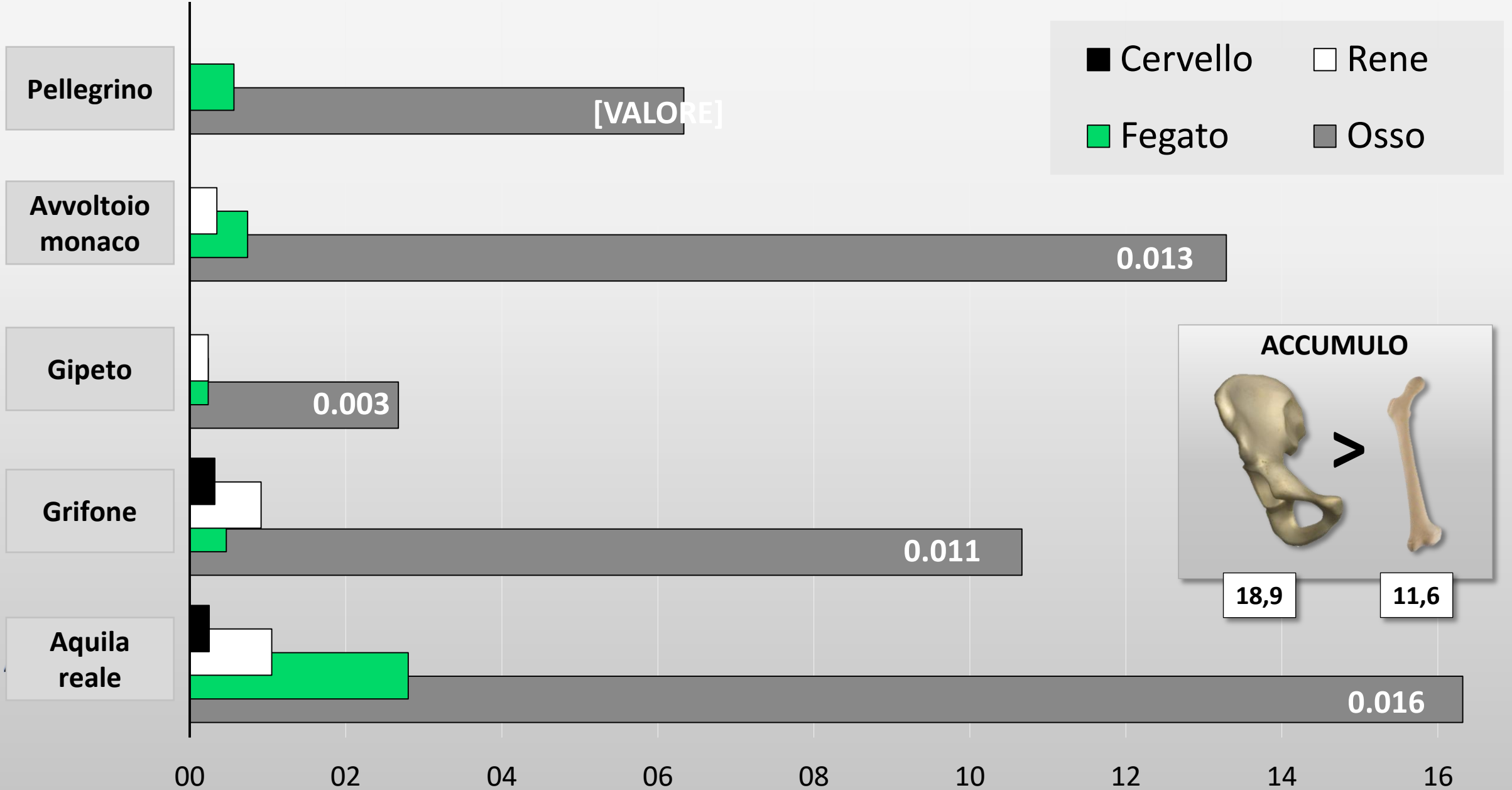




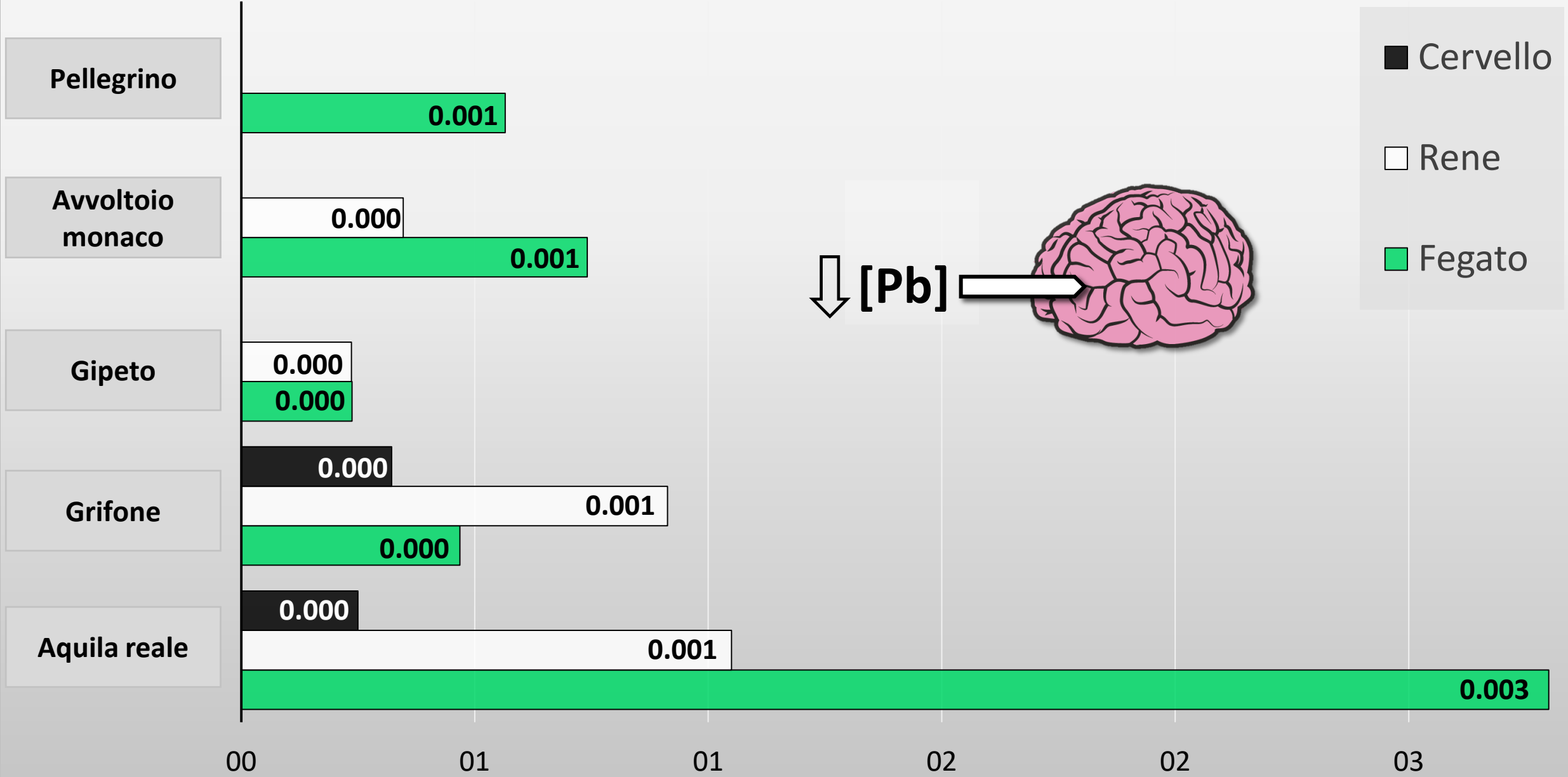
# Determinazione del rapporto isotopico: NUOVO METODO



# Concentrazioni medie (mg/Kg) di piombo: ossa e organi

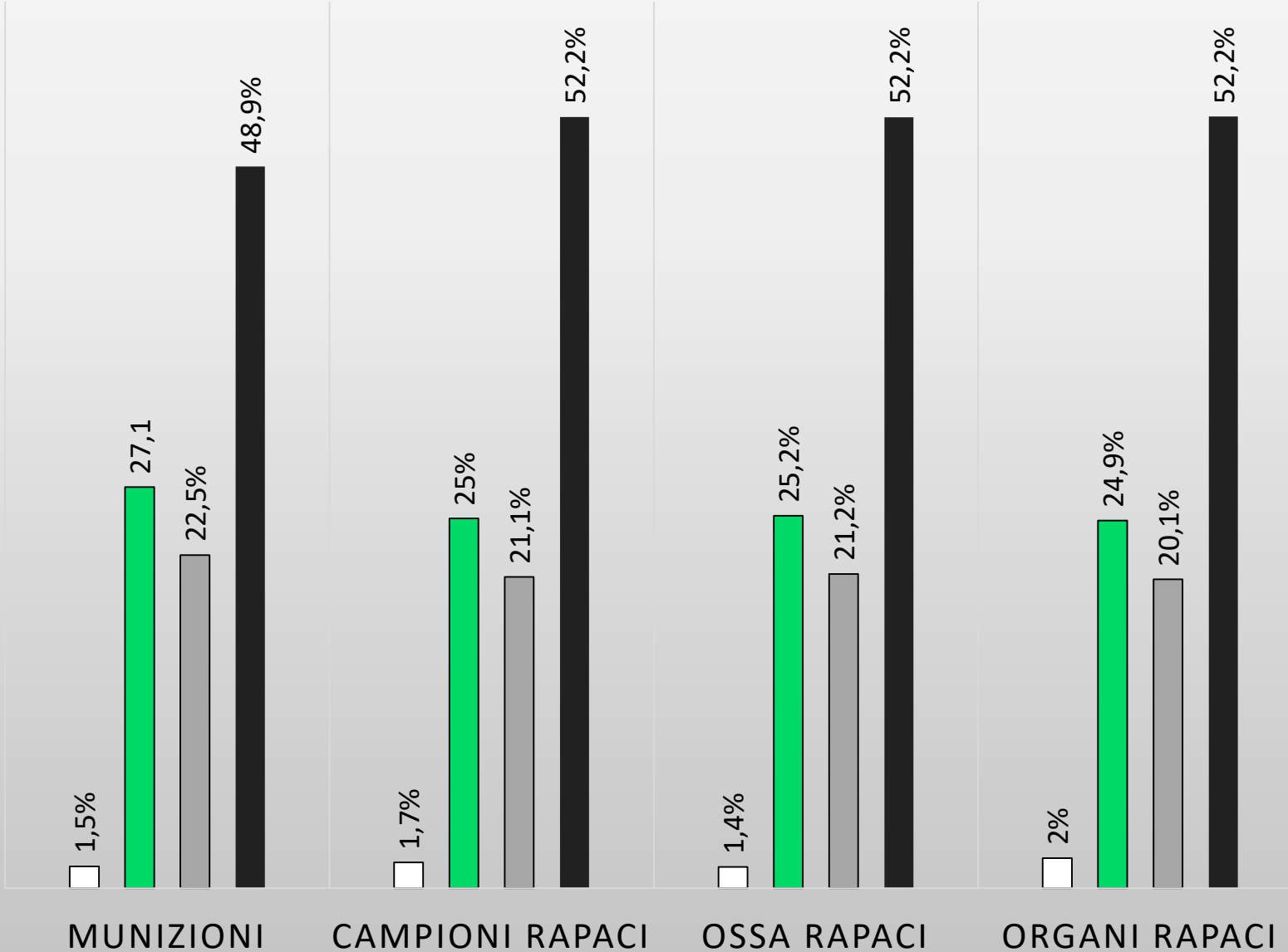


# Concentrazioni medie (mg/Kg) di piombo: organi

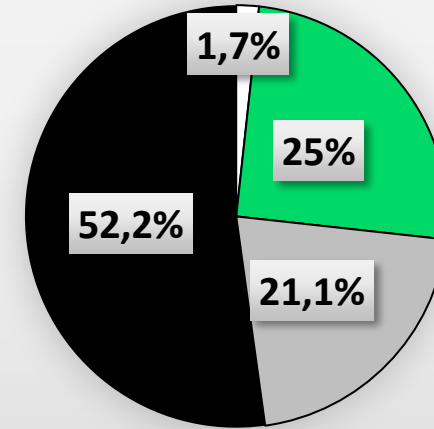


# Abbondanza isotopica

□ Pb204    ■ Pb206    ▒ Pb207    ■ Pb208

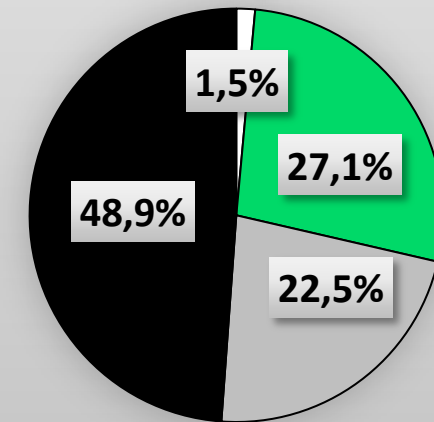


### Campioni rapaci



□ Pb204  
■ Pb206  
▒ Pb207  
■ Pb208

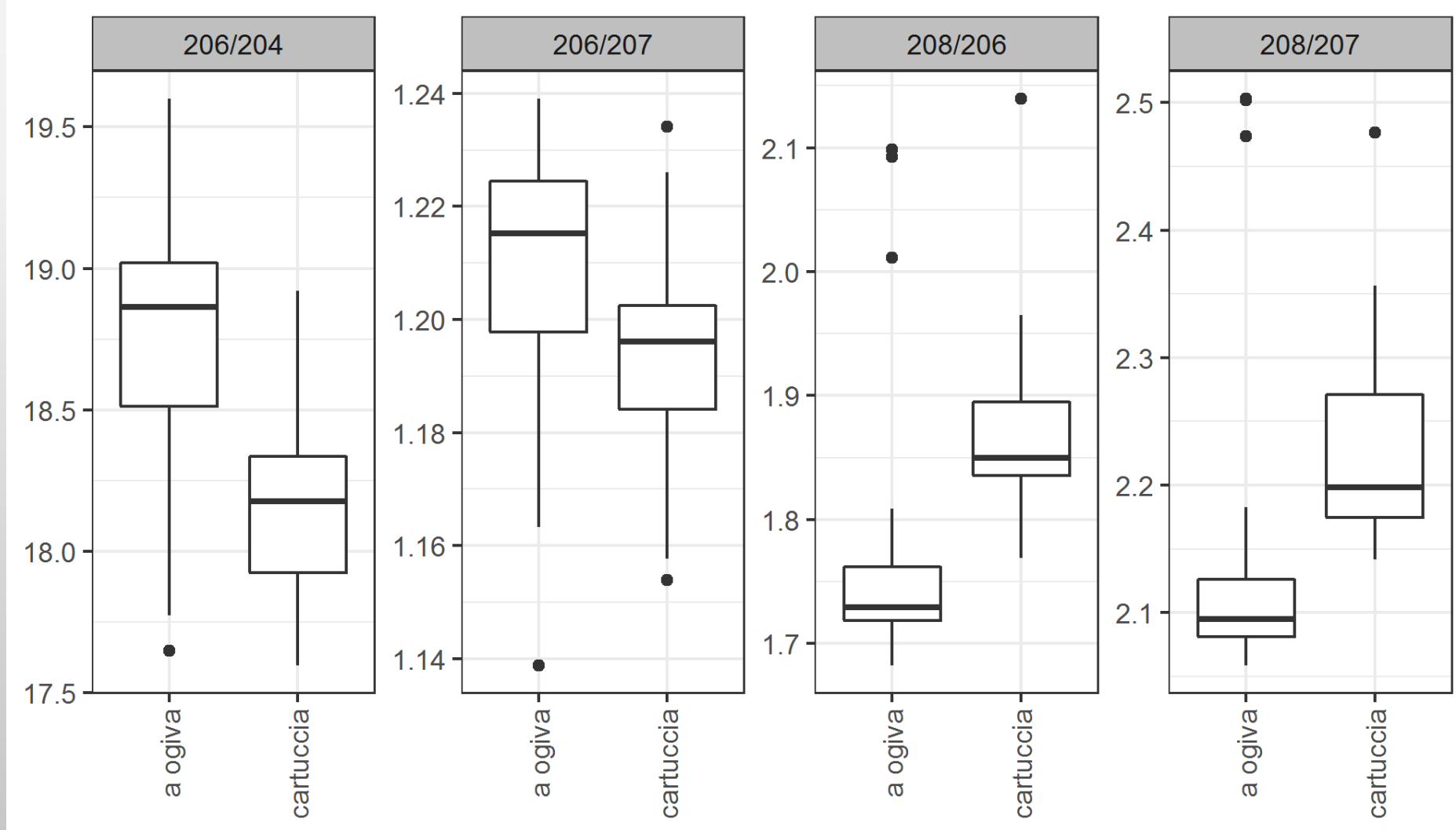
### Munizioni



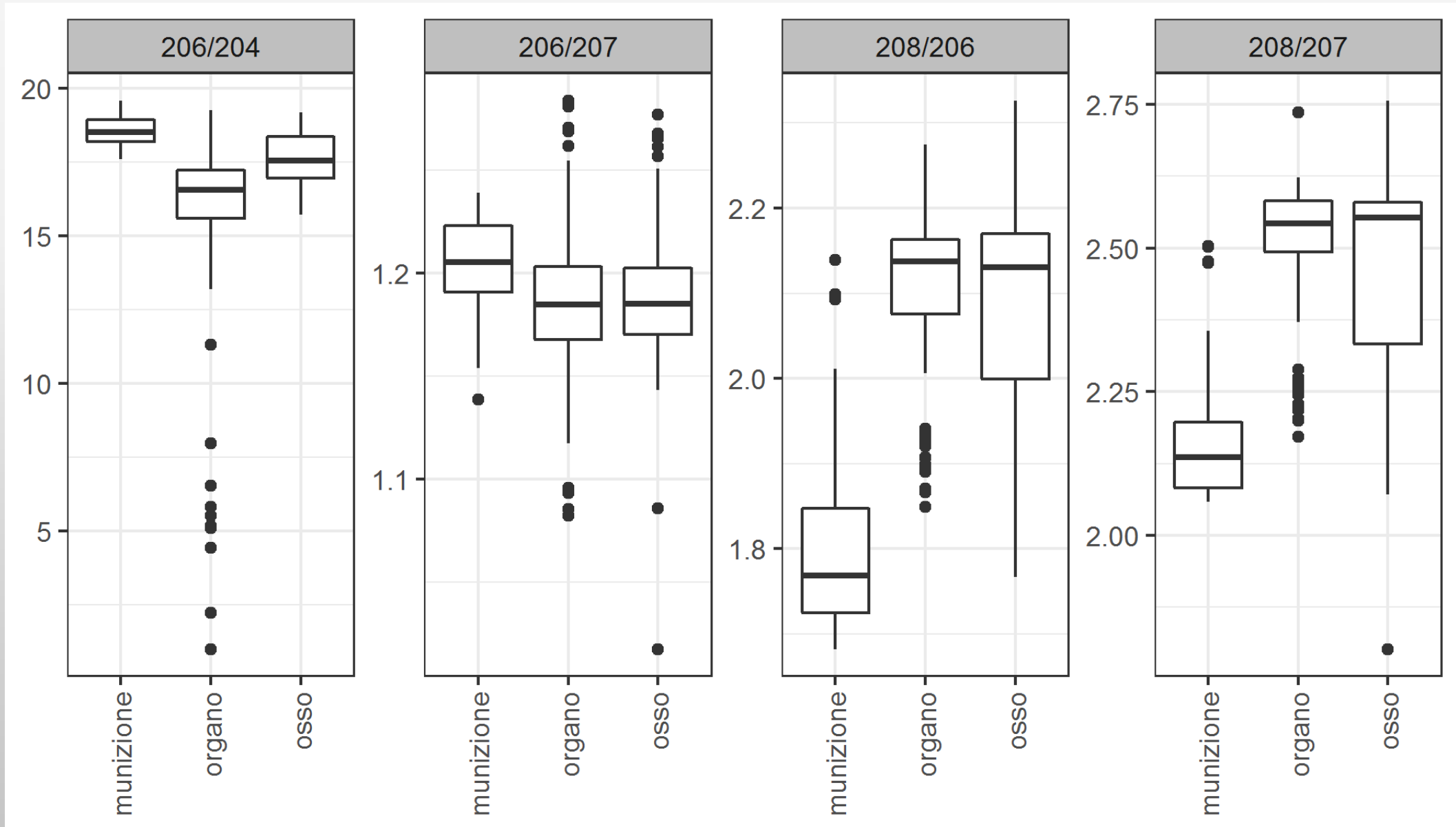
□ Pb204  
■ Pb206  
▒ Pb207  
■ Pb208

# Munizionamenti: box-plots

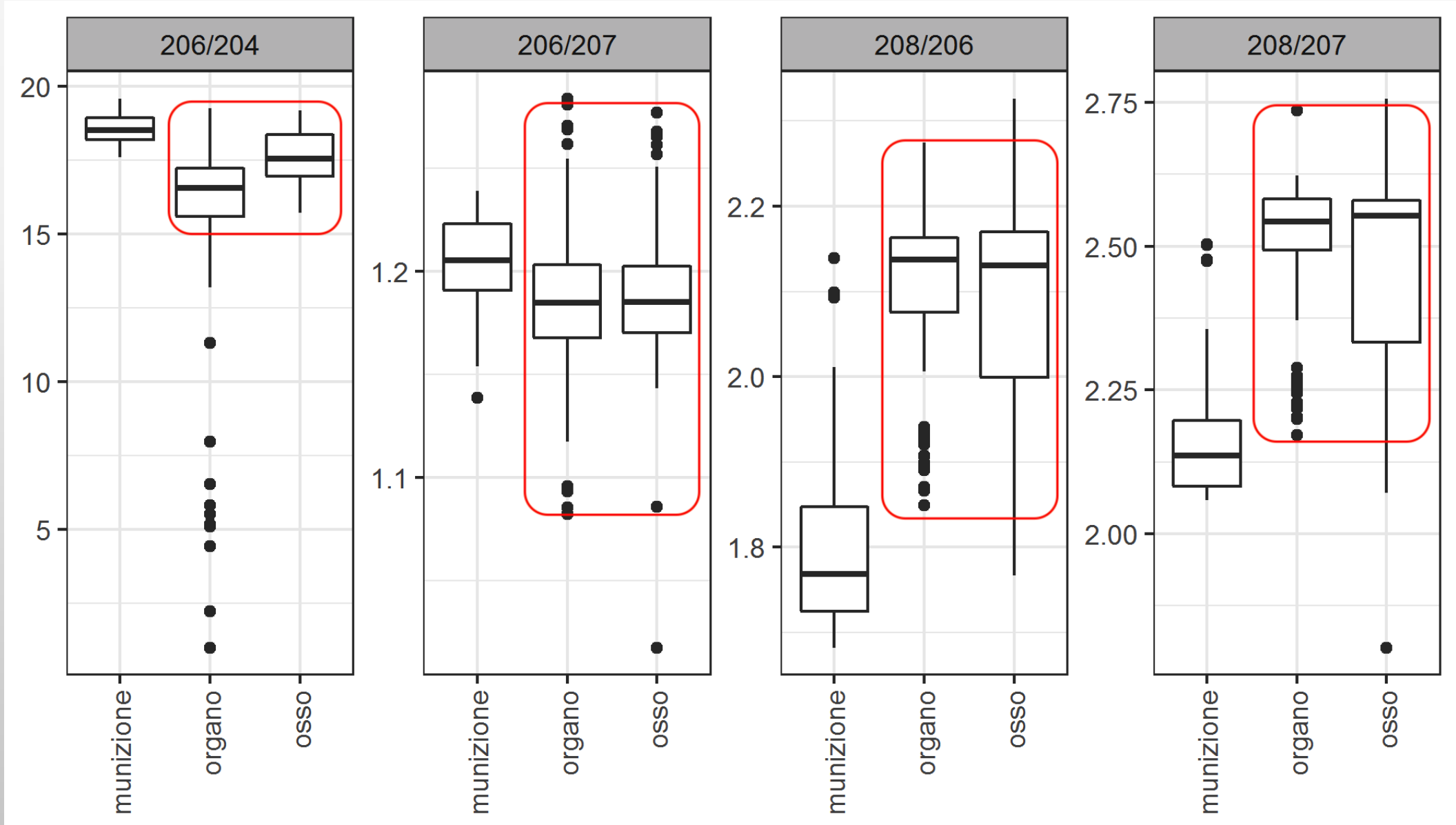
munizionamento a **ogiva** vs munizionamento a **cartuccia**



# Munizionamenti vs Ossa e organi: box-plots

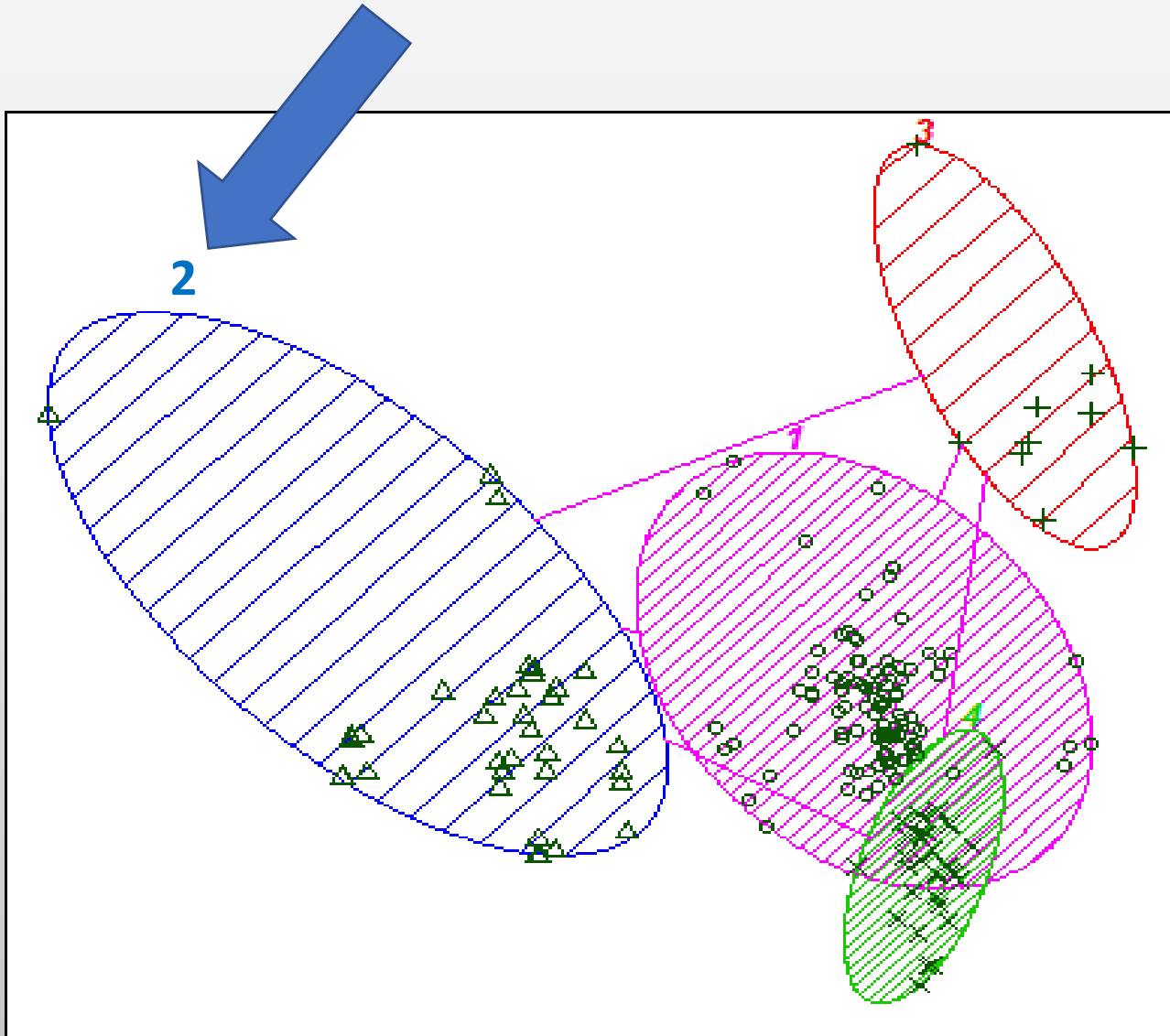


# Munizionamenti vs **Ossa e organi**: box-plots





# Cluster Analysis



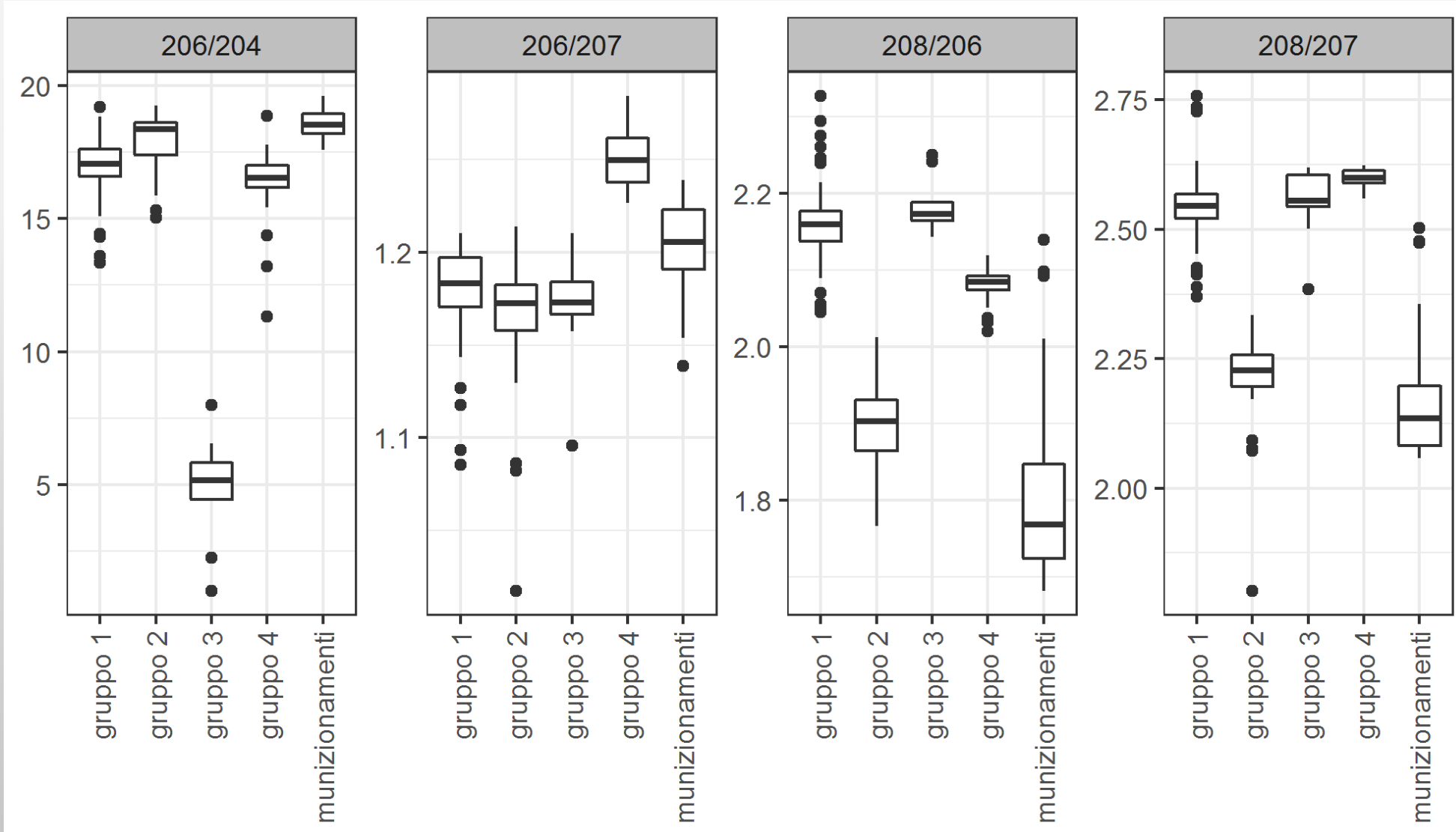
## Gruppo 1, 3 e 4 :

tra di loro condividono  
campioni prelevati dallo  
stesso rapace

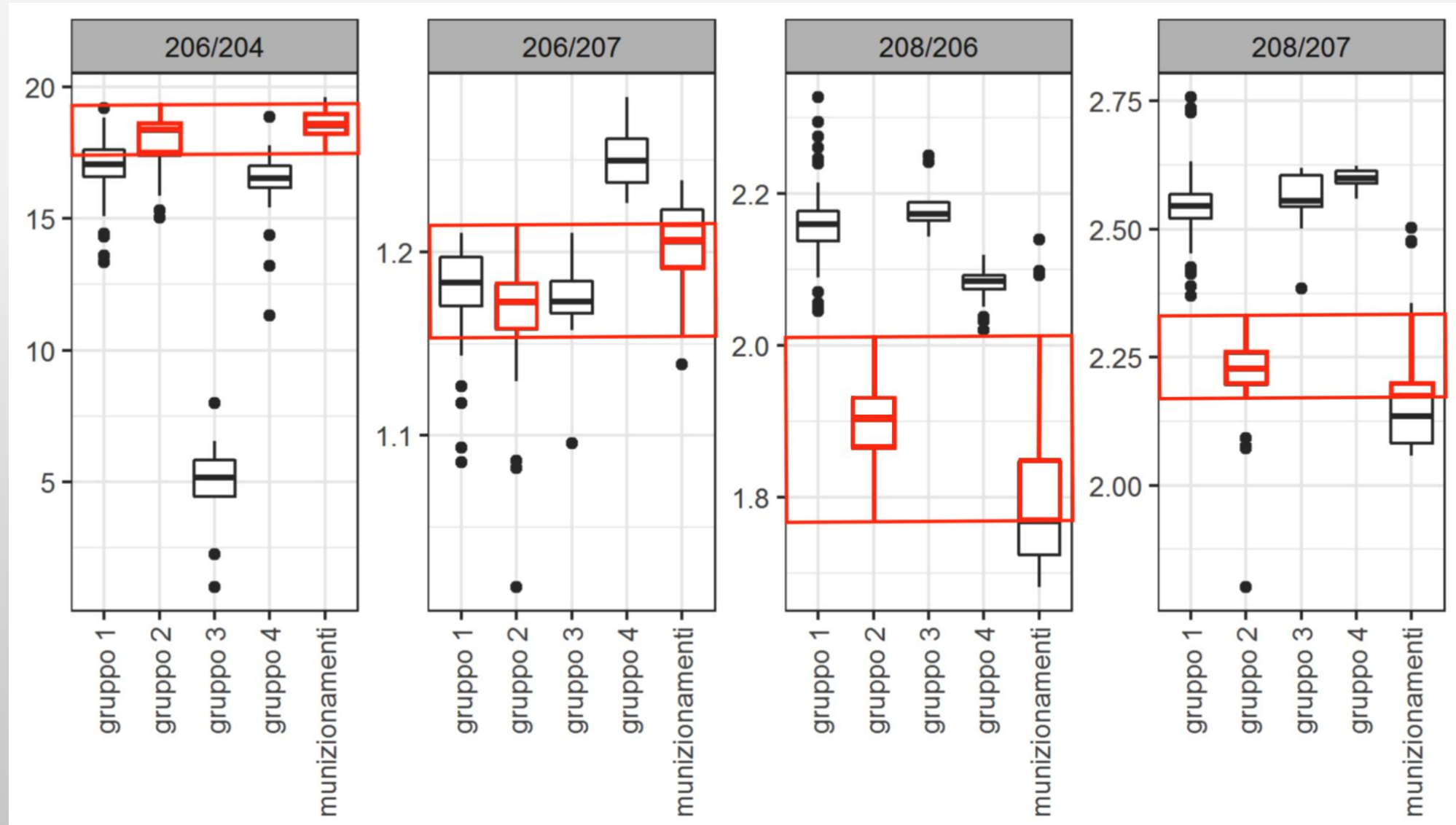
## Gruppo 2 :

19 animali che non  
condividono campioni con  
altri gruppi

# Munizionamenti vs 4 gruppi: box-plots

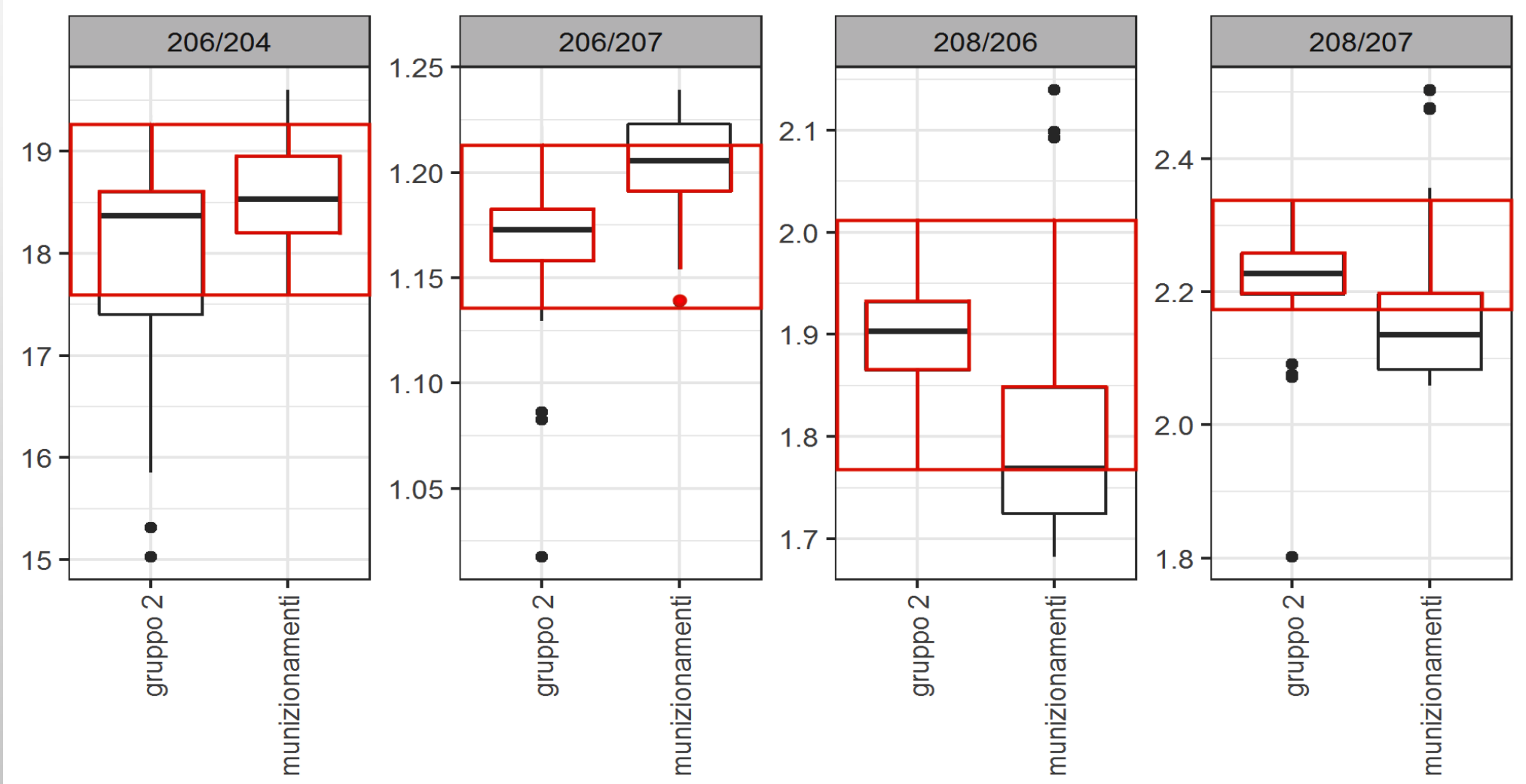


# Munizionamenti vs 4 gruppi: box-plots



# Gruppo 2 vs Munizionamenti

Sovrapposizione nella distribuzione dei valori di tutti e quattro i R.I.



# Gruppo 2

6



Aquile Reali

10



Grifoni

2

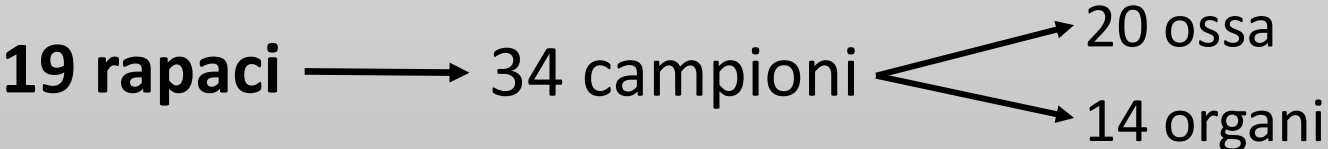


Gipeti

1



Avvoltoio Monaco



# Esposizione e piombemia

Background vs subcronica o cronica

mg/kg Osso	Esposizione
< 6,75	background
> 6,75 < 10	subcronica - potenzialmente tossica
> 10 < 20	cronica
> 20	cronica - elevati livelli di esposizione

mg/kg Fegato/Rene	Esposizione
< 2	background
> 2 < 6	subletale ("subcronico")
> 6	avvelenamento acuto ("cronica")

## Gruppo 2

Avvelenamento	Ossa	Fegato	Reni	%C ossa	%C fegato	%C reni	%C / Ctot
<b>Cronico - Subcronico</b>	9	3	1	45,0%	37,5%	20,0%	<b>38,2%</b>
<b>Background</b>	11	5	5	55,0%	62,5%	80,0%	61,8%
<b>totale</b>	20	8	6				42

# Esposizione e piombemia

Background vs subcronica o cronica

15 animali su  
45 facenti parte  
del gruppo

Gruppo 1

Avvelenamento	Ossa	Fegato	Reni	%C ossa	%C fegato	%C reni	%C / Ctot
Cronico - Subcronico	21	3	2	42,8%	12,5%	11,8%	28,8%
Background	28	21	15	57,2%	87,5%	88,2%	71,2%
totale	49	24	17				90

Gruppo 3

Avvelenamento	Ossa	Fegato	Reni	%C ossa	%C fegato	%C reni	%C / Ctot
Cronico - Subcronico	/	/	/	/	/	/	/
Background	/	5	3	/	100%	100%	100%
totale	/	5	3				8

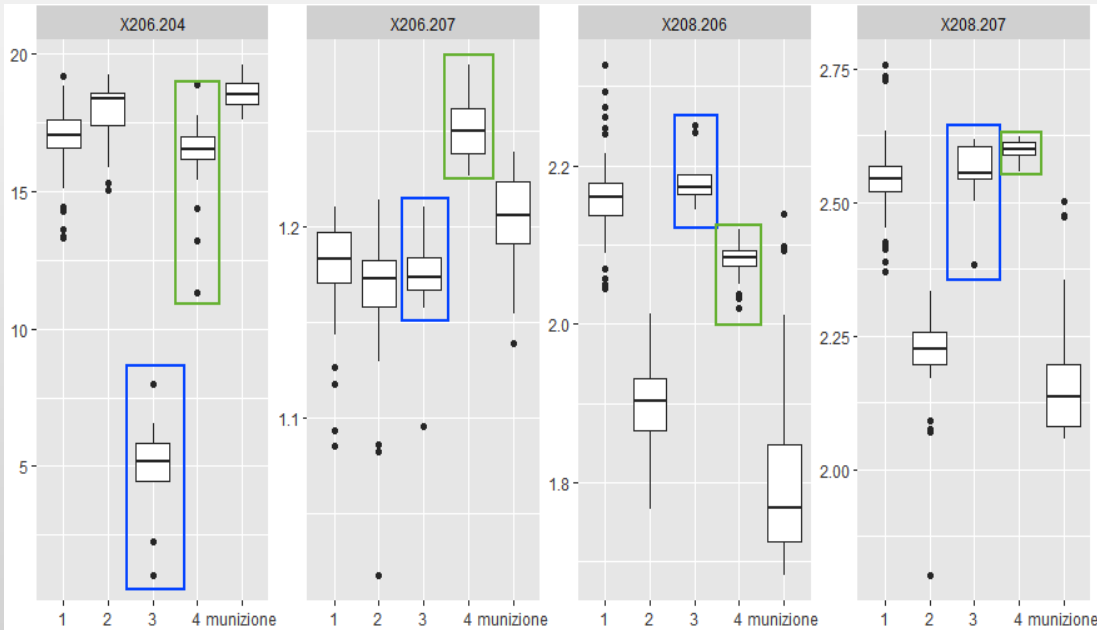
Gruppo 4

Avvelenamento	Ossa	Fegato	Reni	%C ossa	%C fegato	%C reni	%C / Ctot
Cronico - Subcronico	4	/	1	30,8%	/	16,7%	17,8%
Background	9	9	5	69,2%	100,0%	83,3%	82,2%
totale	13	9	6				28

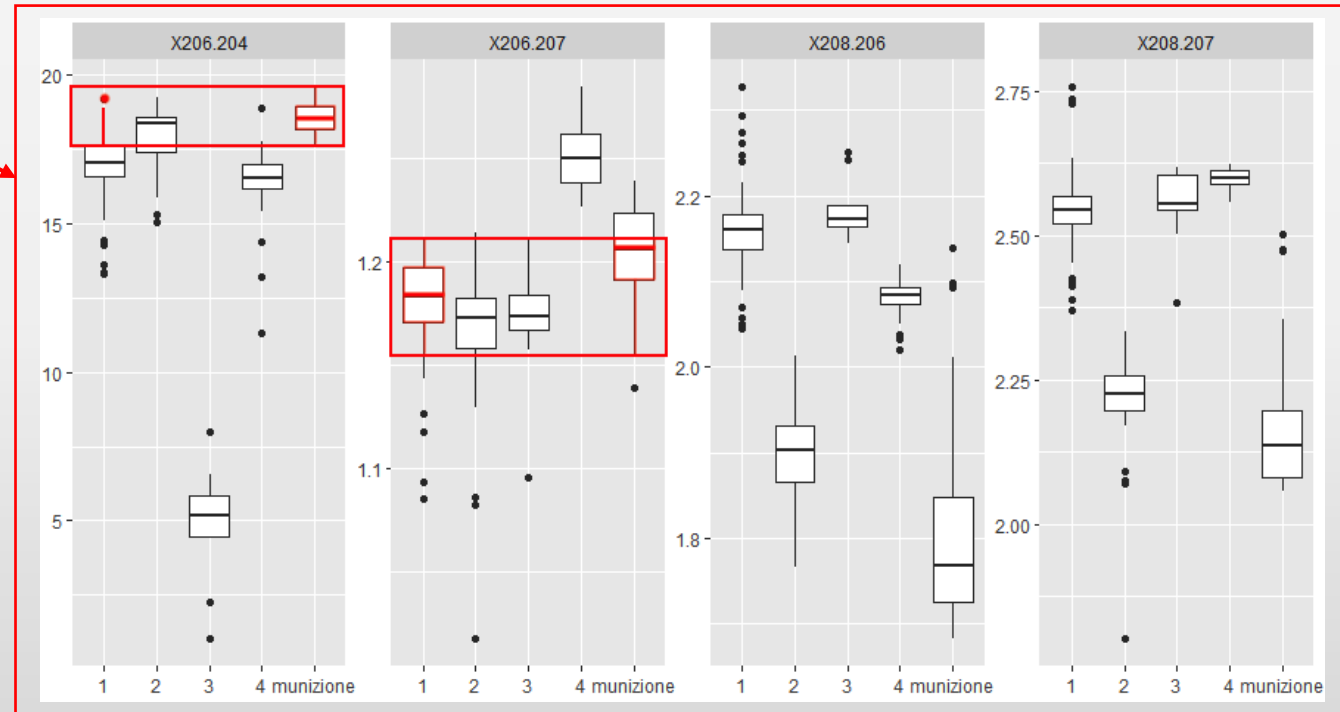
# Munizionamenti vs 4 gruppi: box-plots

**Gruppo 1**

**Gruppi 3 e 4**



Importante discostamento tra i profili isotopici  
(per l'andamento dei valori di almeno tre R.I.)  
dei gruppi con il profilo isotopico dei munizionamenti.



Per alcuni rapaci di questo gruppo  
non si può escludere totalmente  
l'intossicazione da piombo di  
munizionamento.



**GRAZIE PER  
L'ATTENZIONE**

**PARCO  
NAZIONALE  
DELLO  
STELVIO**



**IZSLER**