

Dalla sanità e benessere degli animali alla sicurezza alimentare: linee strategiche e risultati della ricerca condotta dall'Istituto G. Caporale



Cinetica di eliminazione delle diossine, PCB e PBDE nel latte di bufala

*Ricerca finanziata dal Ministero della Salute,
Dipartimento della Sanità Pubblica Veterinaria,
della Sicurezza Alimentare e degli Organi Collegiali per la
Tutela della Salute
Progetto IZS AM 07/08 RC*

Gianfranco Diletti
LNR Diossine e PCB nei mangimi e alimenti
Teramo, 09 Luglio 2012



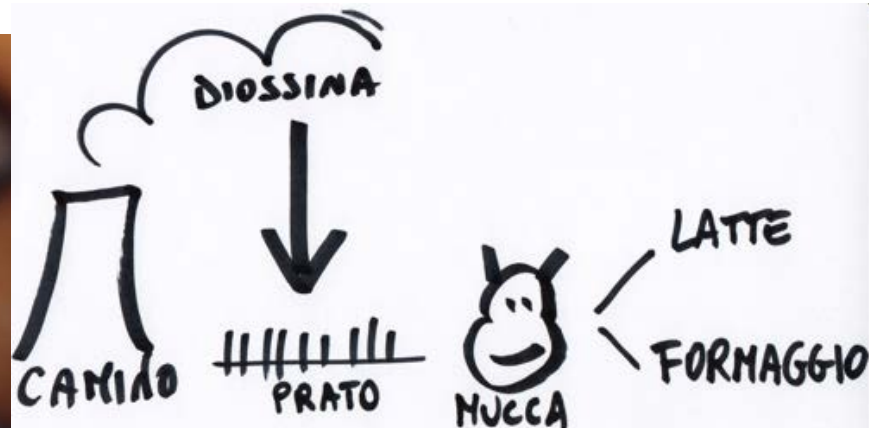


Introduzione

RASFF Annual Report 2011



- In totale 30 notifiche per diossine e PCB
 - 24 hanno riguardato alimenti zootecnici
 - 6 hanno riguardato alimenti per l'uomo



Introduzione

I casi di contaminazione alimentare più importanti



1998 Polpa di agrumi in pellet importati dal **Brasile**

1999 Contaminazione con PCB dei grassi utilizzati per la produzione di mangimi in **Belgio**

2000 Cloruro di colina importato dalla **Spagna**

2007 Gomma di guar importata dall'**India**

2008 Carne suina prodotta in **Irlanda** contaminata con PCB e commercializzata in numerosi Paesi

2010 Carne avicola e suina prodotta in **Germania**



IL CASO. Vietata la vendita dopo la scoperta di tracce di inquinanti in alcuni esemplari

Garda e le anguille alla diossina Roma è per lo stop alla pesca

Il provvedimento è già stato preso dalla Provincia di Verona, ora il ministero della salute interverrà sulla Provincia di Brescia



Le tracce di diossina trovate in alcune anguille pescate sul lago di Garda nei mesi scorsi continua a tener banco e se da un lato un provvedimento vietato in via cautelativa la commercializzazione degli esemplari pescati sul Benaco. Non tutti

consumatori, erano stati invitati a valutare l'opportunità di promuovere specifici divieti di pesca, limitati alle anguille. Un invito ministeriale che è stato interpretato in maniera diversa dal Veneto e dalla Lombardia.

gli organi come provvedimento ad alcune del problema. è il ministero del cui si spiega lo stero della Salute ha to, con Ordinanza le 17 maggio 2011, per vietare l'imm mercato e come ne delle anguille dal Garda.

Gli Assessorati competenti per le lago, però, per q guarda l'autocons possibilità di pesci tire la massima s

del 03 Marzo 2010

Il Messaggero

estratto da pag. 31, 40

Diossina e disastri vari, addio verde Umbria

Data 05-02-2010
Pagina 45
Foglio 1 / 2

Il Messaggero
UMBRIA

IL ROGO DI VASCIGLIANO

La Procura ha già indagato il presidente della Ecorecuperi ed il direttore dell'Arpa: l'accusa è quella di disastro ambientale

Diossina senza controllo, ora sono in molti a tremare Diossina, stretta sugli alimenti

Spunta a Stroncone dopo l'incendio alla Ecorecuperi. Scattano le ordinanze

Taranto - Sabato, 22 marzo 2008

CORRIERE DEL GIORNO Taranto

11

Diossina: niente allarmismi, ma i controlli continuano

AMBIENTE | Prosegue l'attività di monitoraggio dopo le pressanti denunce degli ambientalisti ionici

Diossina, la ricerca si allarga

Già prelevati campioni di frutti di mare, pesce e ortaggi: il responso atteso a giorni

Introduzione

Casi di contaminazione italiani





ISTITUTO G. CAPORALE
TERAMO

Introduzione

Il caso della mozzarella campana

IL SALVAGENTE

08-MAG-2008

da pag. 20

Diffusione: n.d.

Lettori: n.d.

INDIVIDUATA DALLE ANALISI L'AREA CONTAMINATA

Diossina e bufale, il cerchio si stringe

LE TRACCE TROVATE NEL TERRITORIO DELLA ASL CASERTA E. SI STUDIA PER CAPIRNE L'ORIGINE.

Latte alla diossina, sequestri nei caseifici

Mozzarella di bufala a rischio: in azione 400 carabinieri del Nas e del Noe, al setaccio anche gli allevamenti

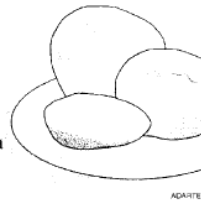
IL BUSINESS DELLA MOZZARELLA



Allevamenti in provincia di Caserta **1.068**

▼

Bufale **260.000** di cui in provincia di Caserta **180.000**



Il Sole **24 ORE** .com

Allarme diossina: Seul blocca l'import di mozzarella di bufala

IL MATTINO

20-MAR-2008

Quotidiano Napoli

Diffusione: 86.480

Lettori: 718.000

Direttore: Mario Orfeo

da pag. 39

L'esperto: tolleranza zero. Consumi crollati del 45% per brucellosi e crisi dell'immondizia

Allarme diossina, blitz nei caseifici

Controlli a raffica dei carabinieri su latte e mozzarella. Più di cento indagati

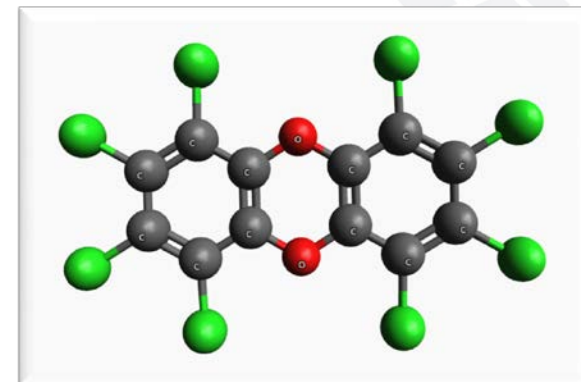
Introduzione

Diossine (PCDD-PCDF)

POLICLORODIBENZO-*p*-DIOSSINE (PCDD)

Due anelli benzenici clorurati
legati da due ponti a ossigeno

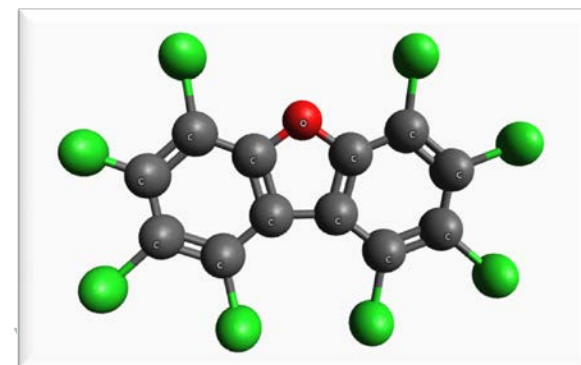
Isomeri ottenibili 75



POLICLORODIBENZOFURANI (PCDF)

Due anelli benzenici clorurati
legati da un ponte a ossigeno

Isomeri ottenibili 135





ISTITUTO G. CAPORALE
TERAMO

Introduzione

Policlorobifenili (PCB)

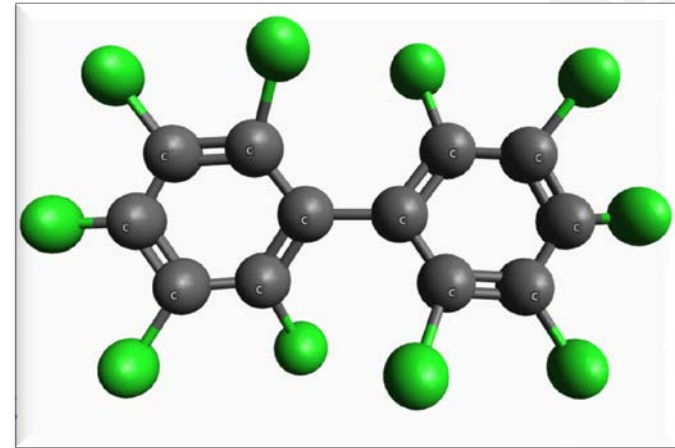
POLICLOROBIFENILI

Struttura bifenilica policlorurata

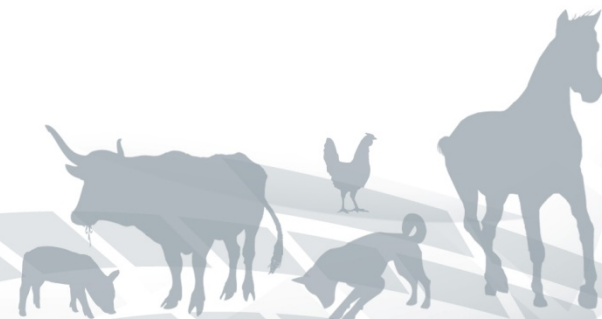
209 possibili isomeri

PCB diossina simili (DL-PCB): 12 congeneri con proprietà tossicologiche analoghe a quelle delle diossine

PCB non diossina simili: congeneri con proprietà tossicologiche differenti dai precedenti, 6 di questi, chiamati “PCB indicatori”, costituiscono il 50% della contaminazione alimentare



● = H or Cl ● = C





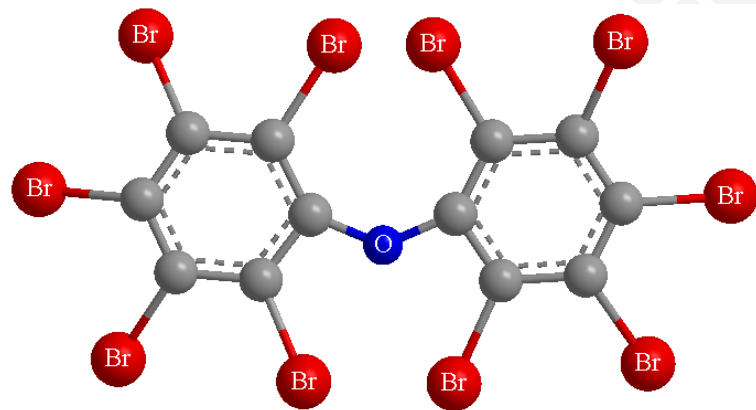
Introduzione

Polibromodifenileteri (PBDE)

POLIBROMODIFENILETERI

Idrocarburi aromatici bromurati con scheletro di difenilietere sostituito da 1 a 10 atomi di bromo

209 possibili isomeri

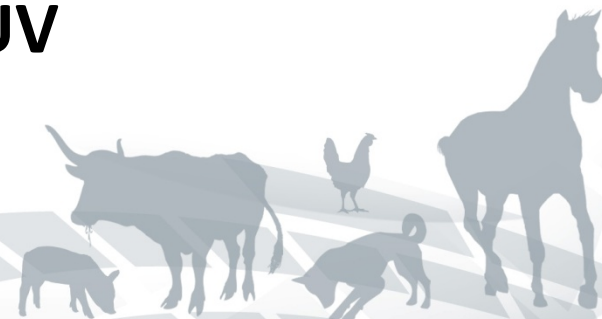




Introduzione

Caratteristiche chimico-fisiche

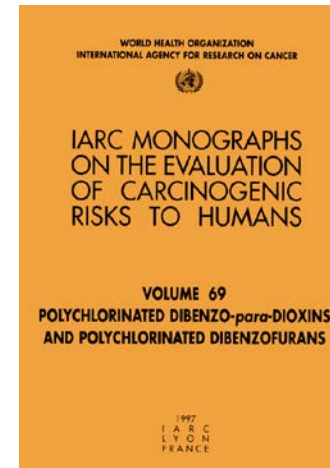
- Elevata stabilità chimica
- Elevata stabilità termica
- Bassa idrosolubilità
- Elevata solubilità in oli e grassi
- Resistenza ad acidi e basi
- Elevata degradabilità ai raggi UV
- Fenomeni di bioaccumulo



Introduzione

Effetti sulla salute umana

- ❑ **Patologie endocrino-metaboliche** (es. diabete)
- ❑ **Patologie riproduttive** (es. endometriosi, riduzione dei livelli di testosterone e del numero di spermatozoi)
- ❑ **Effetti sullo sviluppo del sistema nervoso**
- ❑ **Alterazione della funzione immunitaria**
- ❑ **Cancerogeni** (L'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) nel 1997 ha classificato **2,3,7,8 TCDD** come cancerogeno di classe 1; nel 2010 ha confermato la valutazione per TCDD e ha assegnato la cancerogenità al **PCB 126** e al **2,3,4,7,8 PeCDF**).



- ❑ **Cloracne**



Victor Yushenko prima dell'avvelenamento con **2,3,7,8-TCDD** e dopo 3 mesi

Incendi industriali



Cinetica di eliminazione delle diossine, PCB e PBDE nel latte di bufala 09 luglio 2012 – Diletti

Introduzione Diossine: come si producono

Industrie siderurgiche



Inceneritori



Cementifici



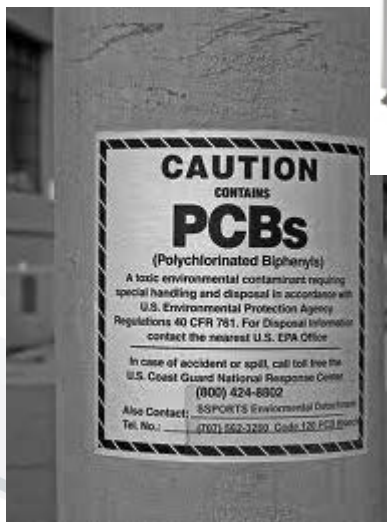
Incendio di rifiuti

Introduzione

PCB e PBDE: perchè si producono

Sintetizzati dall'uomo per usi industriali

- Fluidi dielettrici per trasformatori/condensatori
- Lubrificanti
- Plasticizzanti
- Ritardanti di fiamma

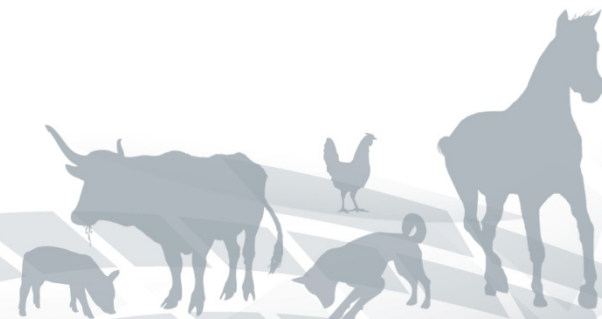




Introduzione

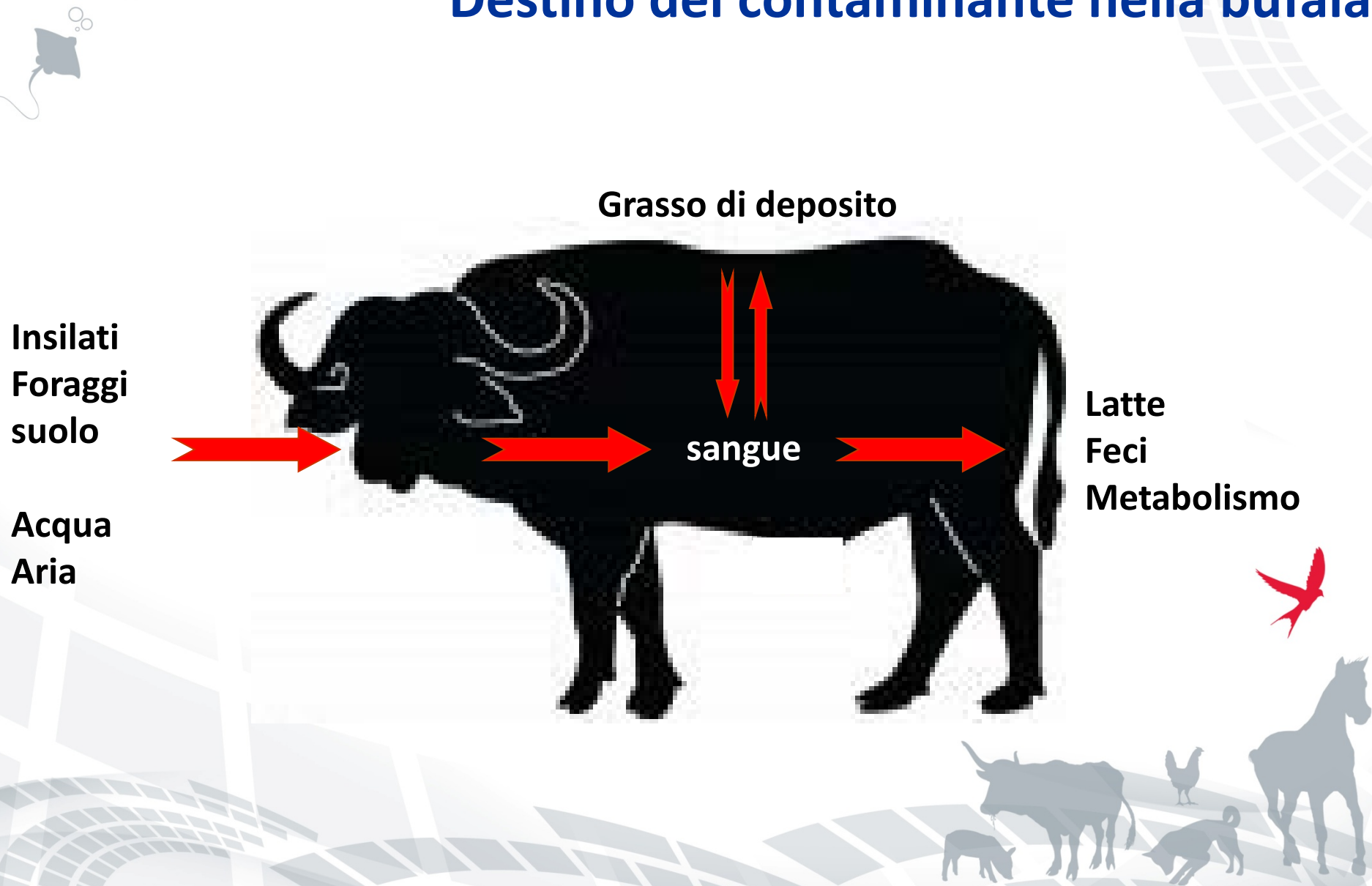
Scopo dello studio

Studiare le cinetiche di trasferimento dei contaminanti presi in esame dall'alimento zootecnico al latte prodotto dalla specie bufalina (*Bubalus bubalus*) in condizioni sperimentali controllate



Materiali e metodi

Destino del contaminante nella bufala



Materiali e metodi

Sperimentazione: fase di uptake

Tre bufale in lattazione sono state alimentate per circa 100 giorni con mangimi contaminati a livelli inferiori ai limiti legislativi.

	Limite massimo	Concentrazione del mangime somministrato
WHO-PCDD/F-PCB-TEQ (ng/kg 12% umidità)	1,25*	≈ 0,9
WHO-PCDD/F-TEQ (ng/kg 12% umidità)	0,75*	≈ 0,5
WHO-PCB-TEQ (ng/kg 12% umidità)	-----	≈ 0,4
PCB somma 6 indicatori (ng/g 12% umidità)	10**	≈ 3
PBDE-47 (ng/kg 12% umidità)	-----	≈ 50



*Limiti fissati dal Regolamento (UE) 574/2011 in vigore fino ad aprile 2012

**Limiti fissati dal Regolamento (UE) 277/2012 in vigore da aprile 2012

Materiali e metodi

Sperimentazione: fase di eliminazione

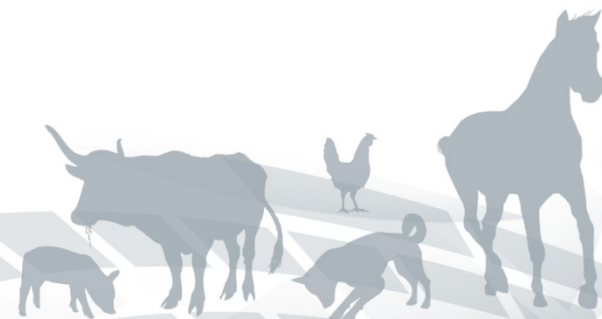
Raggiunto lo stato stazionario (quantità di contaminante assorbito pari a quella escreta), le bufale sono state alimentate con mangimi non contaminati.



Materiali e metodi

Sperimentazione

Per ogni bufala il quantitativo di latte prodotto giornalmente è stato registrato e un'aliquota è stata conservata per le analisi chimiche.

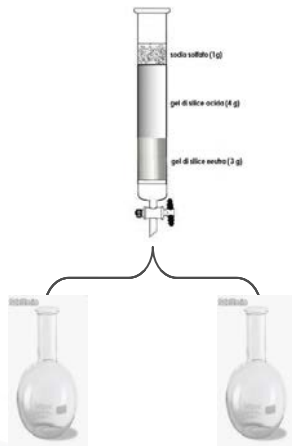
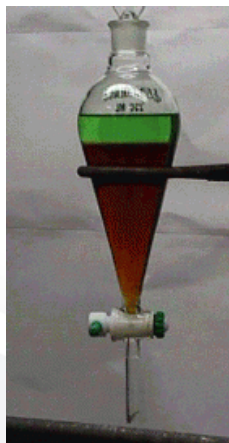


Materiali e metodi

Sperimentazione: analisi chimica

Le determinazioni analitiche sul latte prelevato ad intervalli regolari (mediamente ogni 4 giorni), sono state eseguite con metodi validati e accreditati in diluizione isotopica e spettrometria di massa ad alta risoluzione

Estrazione



Purificazione

Analisi strumentale



Sperimentazione: espressione dei risultati

I risultati analitici dei singoli congeneri di PCDD/F, PCB e PBDE-47, sono stati espressi in pg/g di grasso. Sono stati calcolati i valori di tossicità equivalente WHO-TEQ₁₉₉₈ relativi ai PCDD/F, DL-PCB e alla loro somma

Congenero	TEF _{WHO98}	TEF _{WHO05}		TEF _{WHO98}	TEF _{WHO05}
Dibenzo-p-diossine			Non-orto PCB-DL		
2,3,7,8-TCDD	1	1	PCB-77	0.0001	0.0001
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	PCB-81	0.0001	0.0003
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	PCB-126	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	PCB-169	0.01	0.03
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01			
OCDD	0.0001	0.0003			
Dibenzofurani			Mono-orto PCB-DL		
2,3,7,8-TCDF	0.01	0.01	PCB-105	0.0001	0.0003
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.03	PCB-114	0.0005	0.0003
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.3	PCB-118	0.0001	0.0003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	PCB-123	0.0001	0.0003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	PCB-156	0.0005	0.0003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	PCB-157	0.0005	0.0003
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	PCB-167	0.00001	0.0003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	PCB-189	0.0001	0.0003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01			
OCDF	0.0001	0.0003			



Risultati e discussione

Concentrazione nel latte Vs Tempo

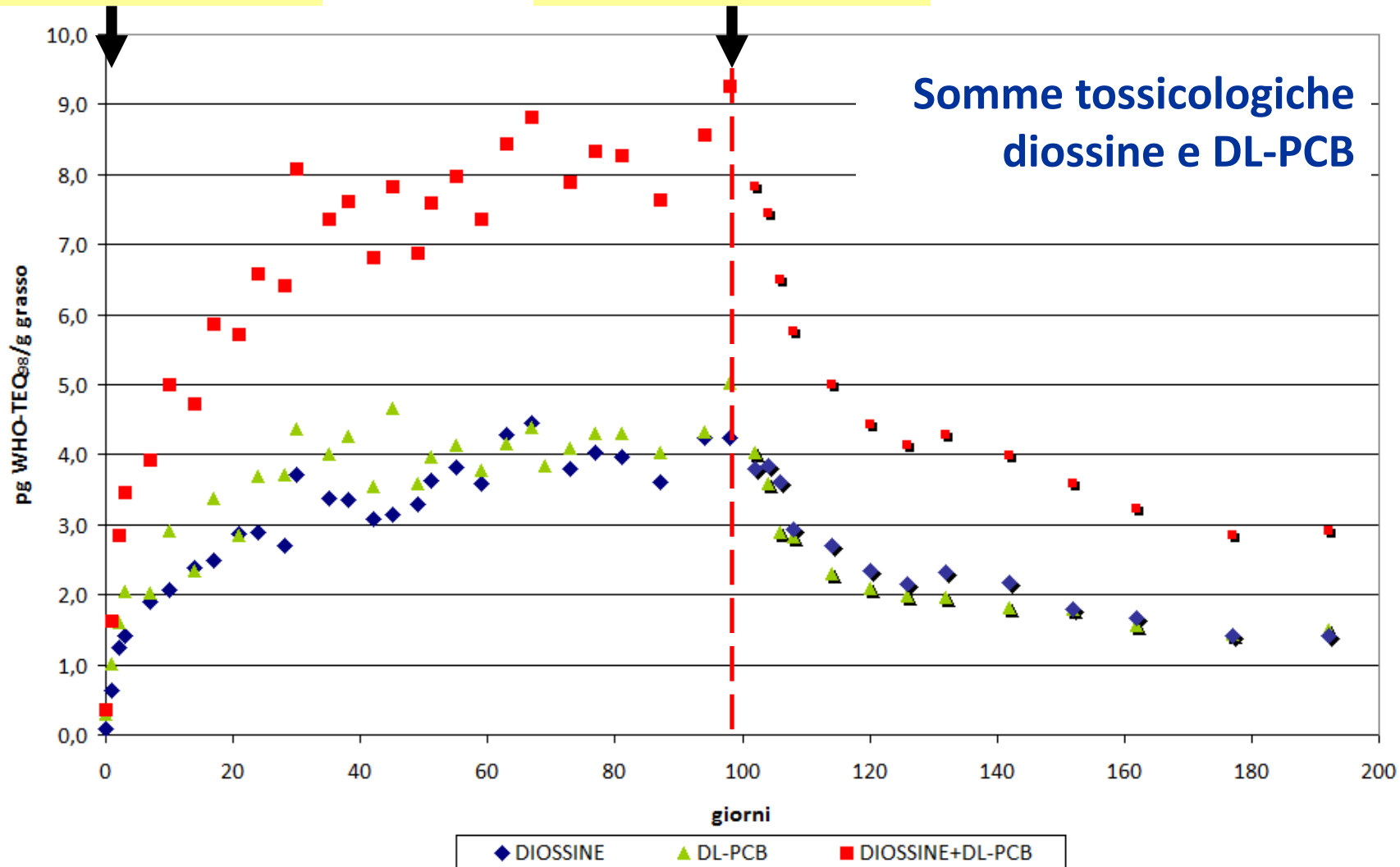
Media delle tre bufale

Inizio somministrazione

Fine somministrazione

Diossine e DL-PCB
Concentrazione nel latte

Somme tossicologiche
diossine e DL-PCB





ISTITUTO G. CAPORALE
TERAMO

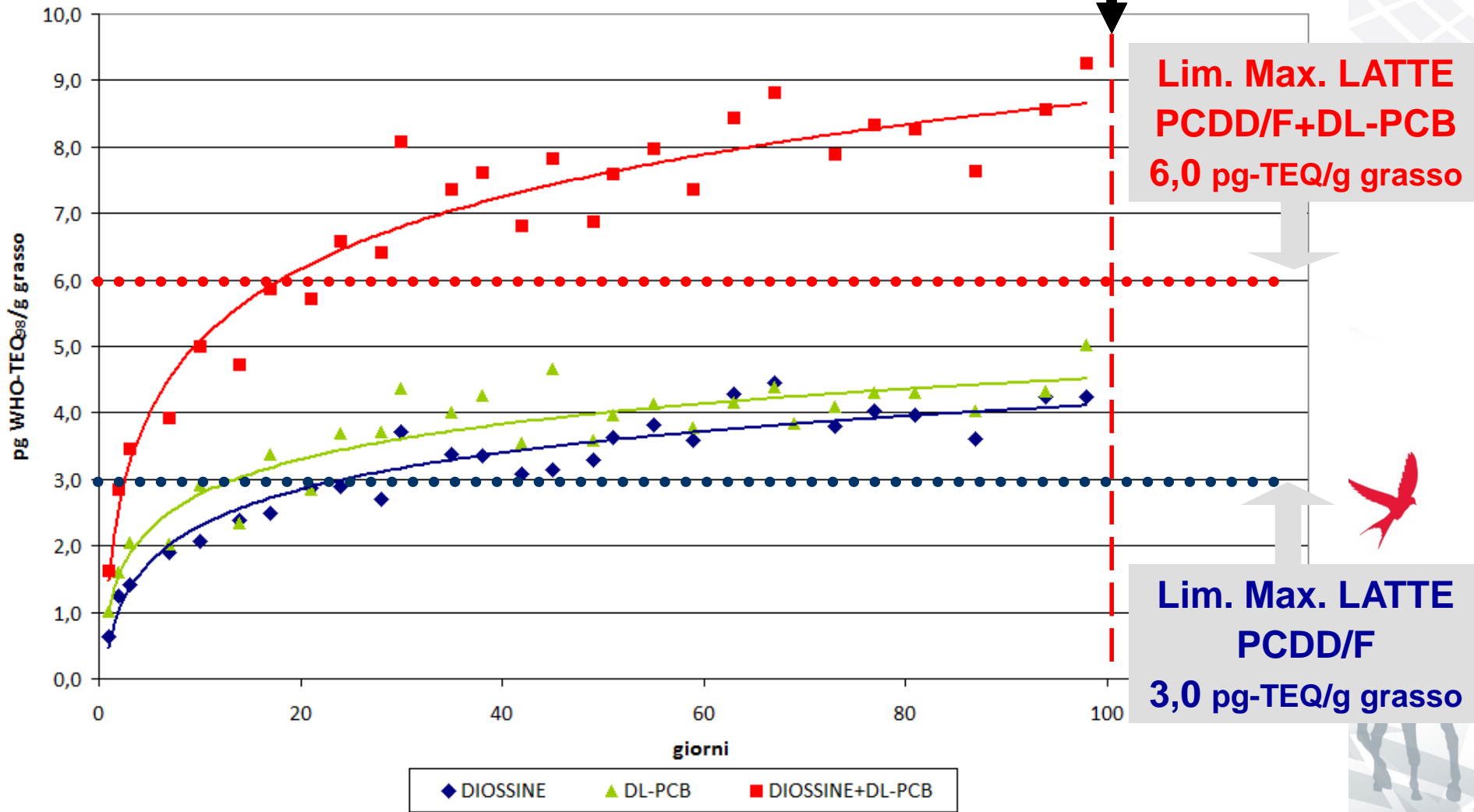


Risultati e discussione

Concentrazione nel latte Vs Tempo

Media delle tre bufale

Fine somministrazione





ISTITUTO G. CAPORALE
TERAMO

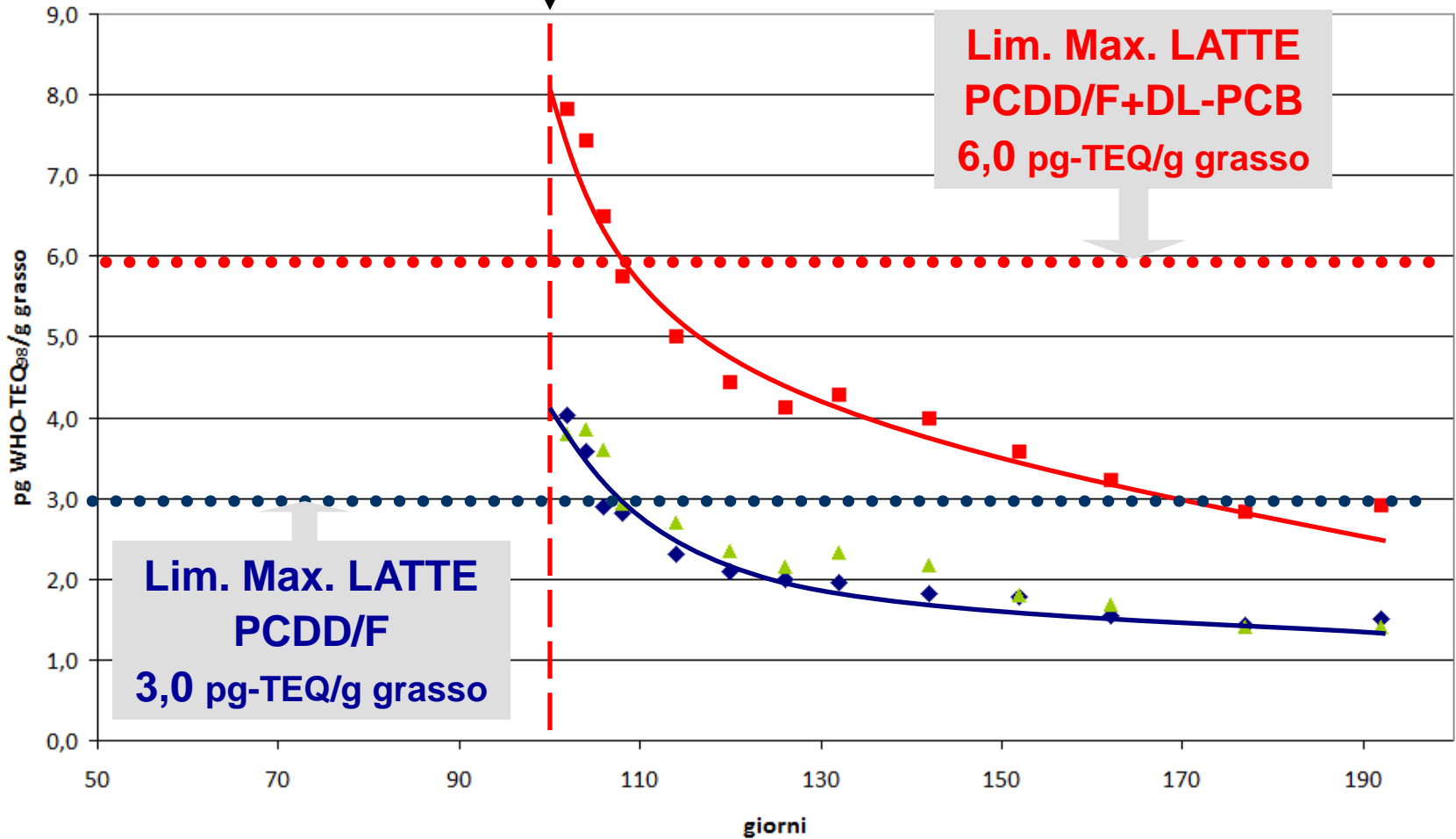
Risultati e discussione

Concentrazione nel latte Vs Tempo

Media delle tre bufale

Fine somministrazione

Diossine e DL-PCB
Concentrazione nel latte



**Lim. Max. LATTE
PCDD/F+DL-PCB
6,0 pg-TEQ/g grasso**

**Lim. Max. LATTE
PCDD/F
3,0 pg-TEQ/g grasso**

◆ DIOSINE ▲ DL-PCB ■ DIOSINE+DL-CB



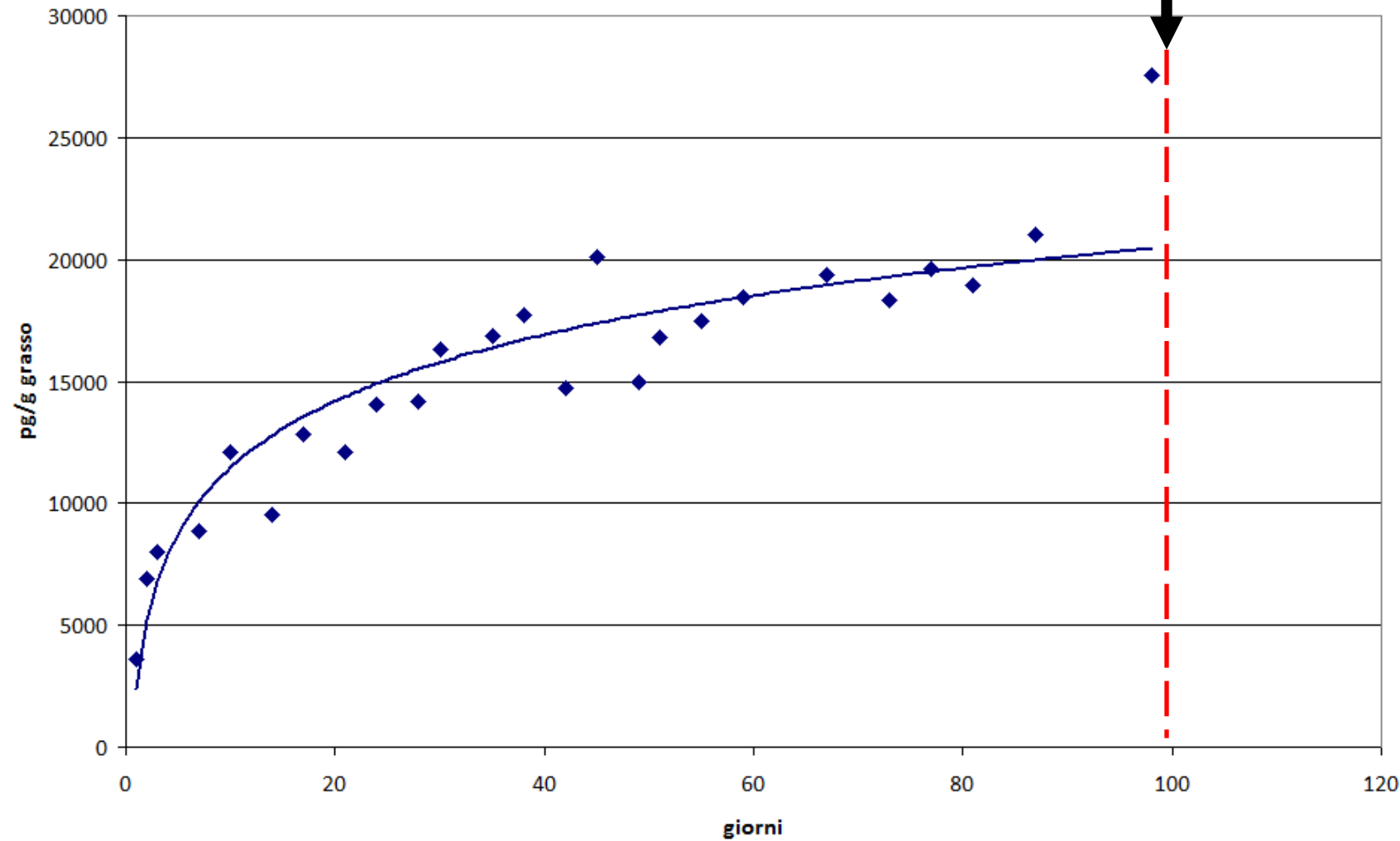
Risultati e discussione

Concentrazione nel latte Vs Tempo

Media delle tre bufale

Somma PCB indicatori
Concentrazione nel latte

Fine somministrazione





ISTITUTO G. CAPORALE
TERAMO



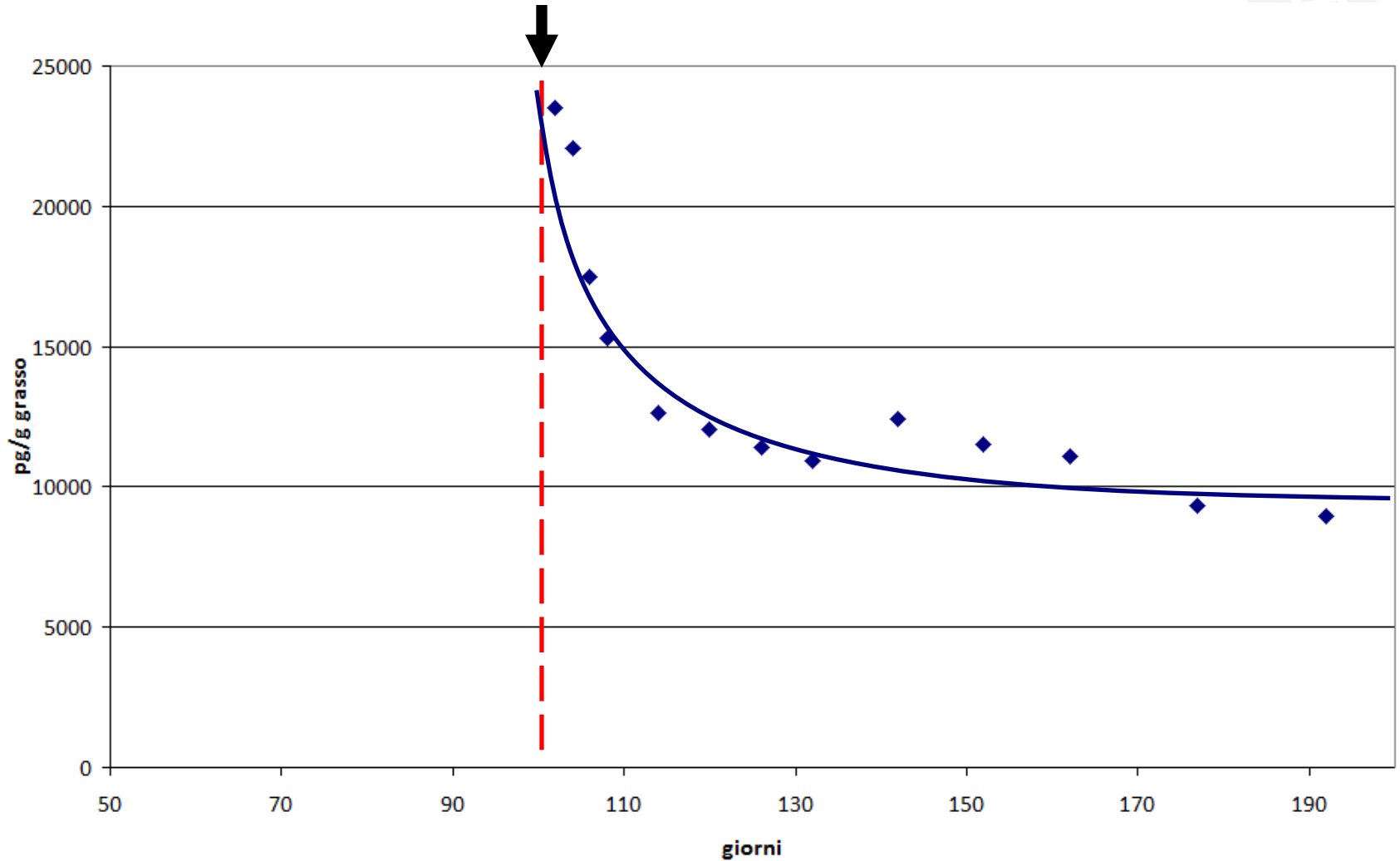
Risultati e discussione

Concentrazione nel latte Vs Tempo

Media delle tre bufale

Fine somministrazione

Somma PCB indicatori
Concentrazione nel latte





ISTITUTO G. CAPORALE
TERAMO



Risultati e discussione

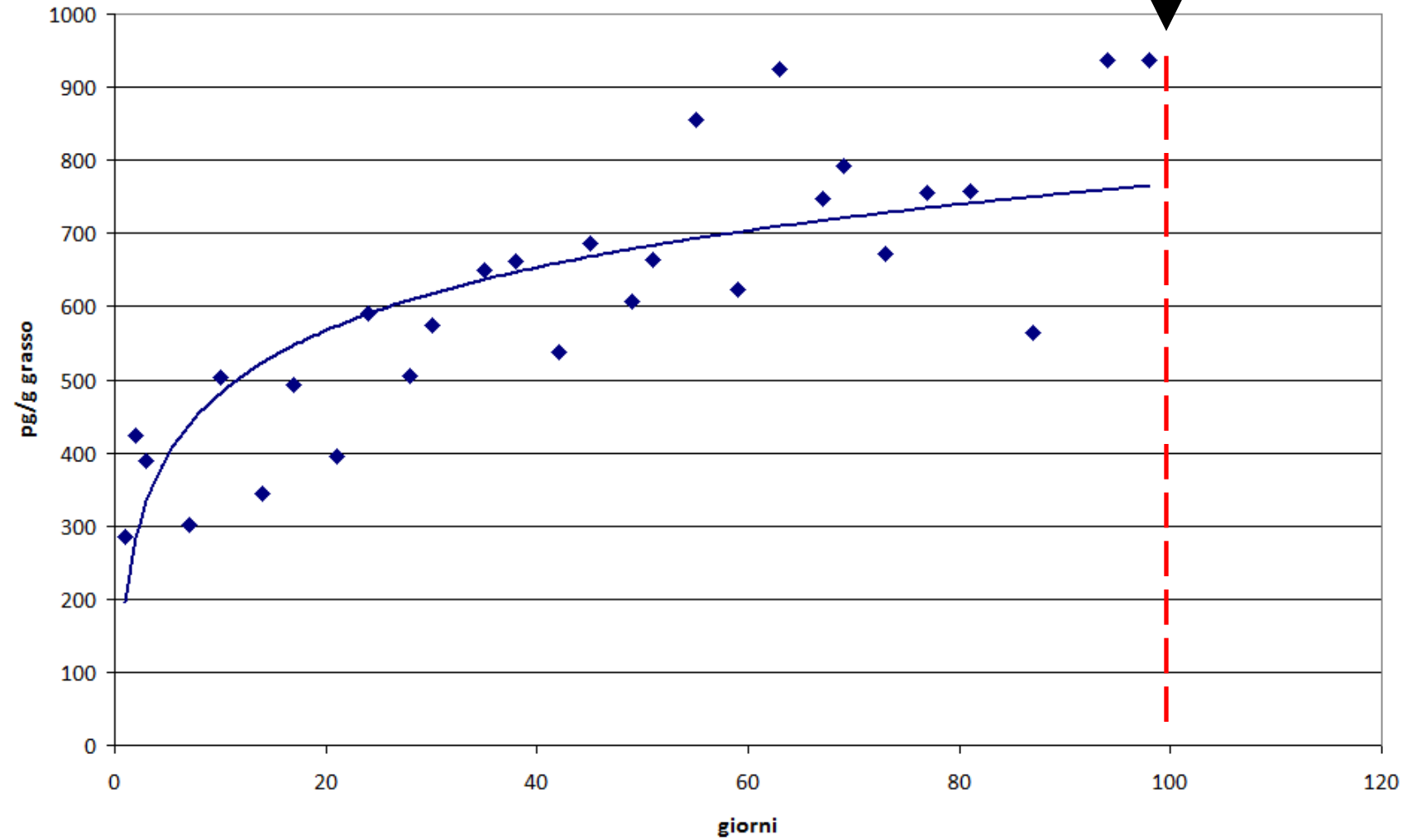
Concentrazione nel latte Vs Tempo

Media delle tre bufale

PBDE - 47

Concentrazione nel latte

Fine somministrazione





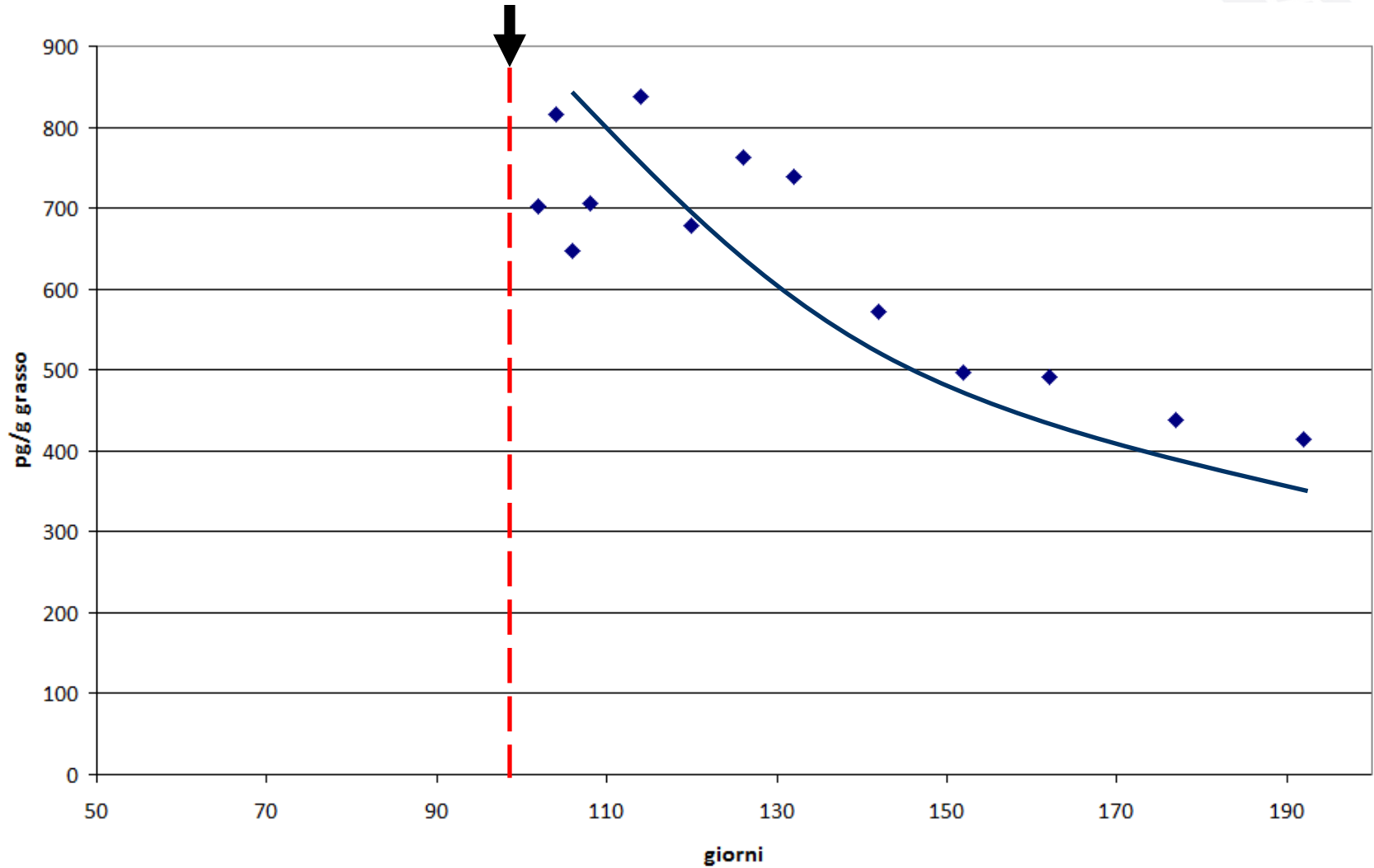
ISTITUTO G. CAPORALE
TERAMO

Risultati e discussione

Concentrazione nel latte Vs Tempo

Media delle tre bufale

Fine somministrazione



PBDE - 47

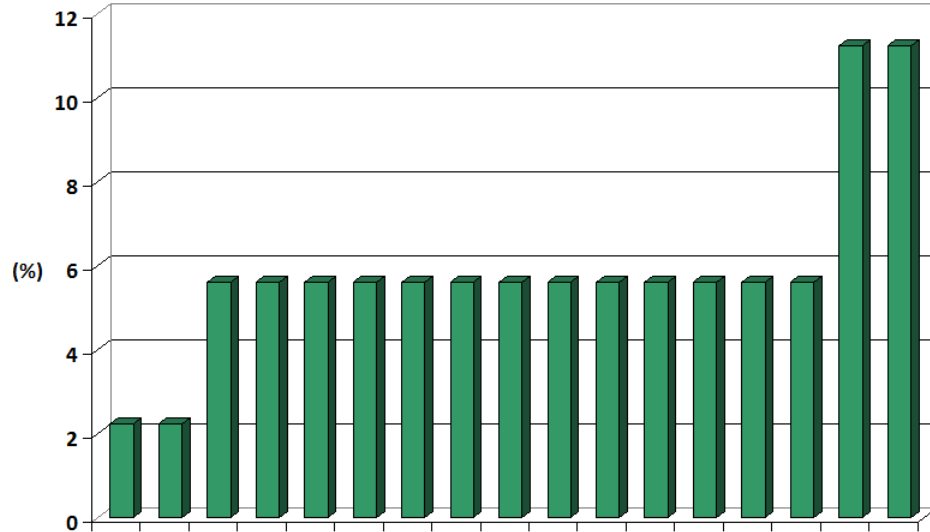
Concentrazione nel latte

Risultati e discussione

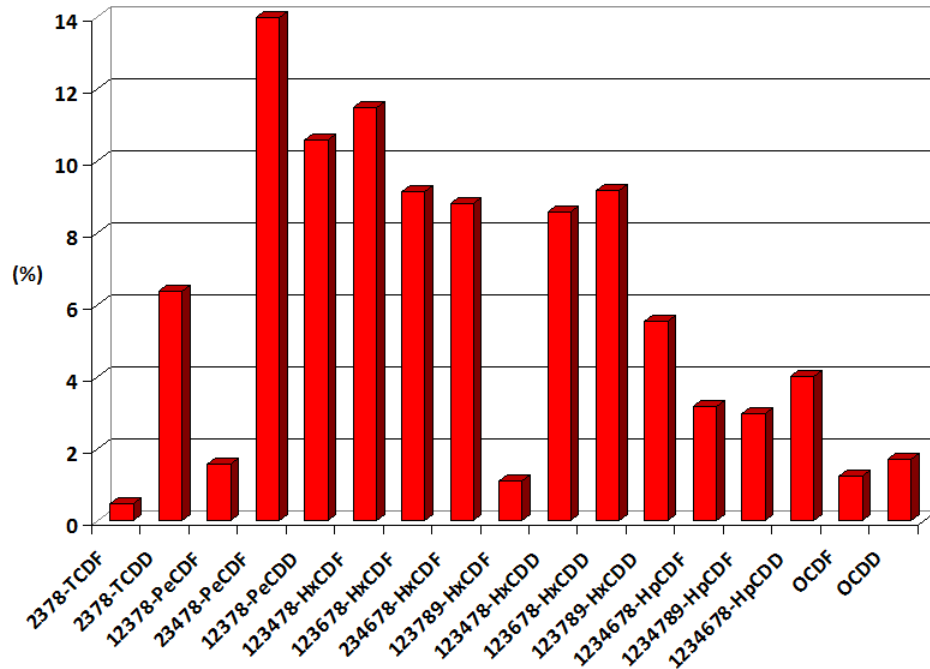
Profili di contaminazione

Mangime e latte

Concentrazioni normalizzate alla somma de 17 congeneri



Profilo di contaminazione da PCDD/F nel mangime somministrato




Profilo di contaminazione da PCDD/F nel latte dopo circa 100 giorni di somministrazione del mangime



Conclusioni


- **In generale l'esposizione degli animali al mangime contaminato, ha determinato un rapido incremento dei livelli di diossine e PCB nel latte, tale aumento sembra meno marcato per il PBDE-47;**
- **Dopo 3-4 settimane dalla prima somministrazione, il limite massimo fissato dalla normativa per somma tossicologica di diossine e DL-PCB è stato superato;**
- **Cessata la somministrazione del mangime contaminato, il dimezzamento del livello di contaminazione nel latte è stato raggiunto dopo 3-4 settimane;**
- **La rapidità di incremento/eliminazione del contaminante dipende dalle proprietà del singolo congenere.**

Conclusioni



Lo studio ha permesso di raccogliere dati sulle cinetiche di trasferimento congenere-specifica dal mangime al latte.

Tali informazioni, potrebbero essere utilizzate per individuare possibili strategie di recupero dei bufalini alle produzioni alimentari da adottare nel caso in cui dovessero essere superati i livelli massimi tollerabili nei prodotti lattiero-caseari.





Ringraziamenti

Roberta Ceci
Alfonso De Benedictis
Luigi Piritto
Giampiero Scortichini
Giacomo Migliorati



Ringraziamenti



Massimiliano Caporale
Berardo De Dominicis
Doriano Ferrari
Giampaolo Foschini
Massimo Gentile
Enrico Marchi
Michele Podaliri
Nicola Ferri



Grazie anche

**.... a loro che si
sono prestate alla
sperimentazione**

**.... a voi che con
pazienza mi
avete ascoltato**

