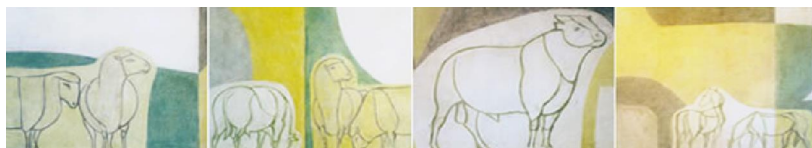


Contaminanti ambientali negli alimenti per uso umano ed animale

- Contaminanti ambientali e catena alimentare
- Analisi di contaminanti ambientali negli alimenti per l'uomo e per gli animali di origine animale e vegetale
- Stato dell'arte della qualità del laboratorio
Diossine ed inquinanti ambientali
- Pranzo
- Esercitazioni



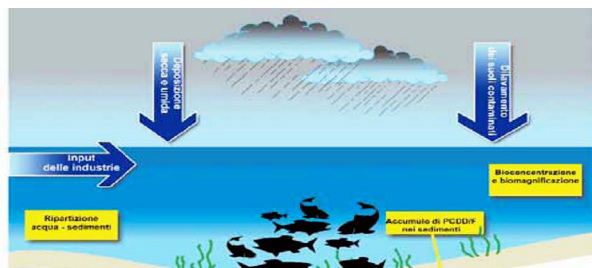
Dr.Fabio Busico
Roma . 10/12/2014



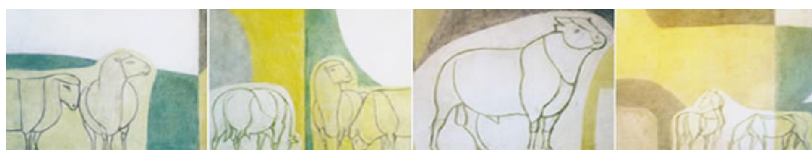
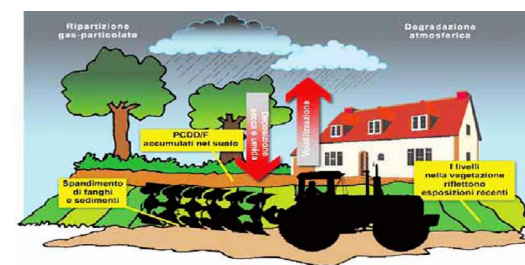
ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE
DEL LAZIO E DELLA TOSCANA
"M. ALEANDRI"



Contaminanti ambientali negli alimenti per uso umano ed animale



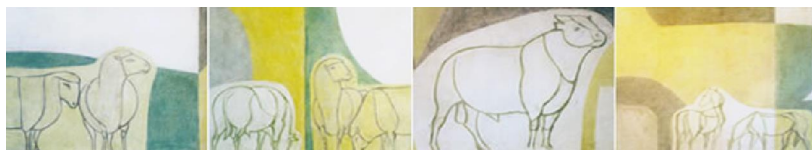
Contaminanti ambientali e catena alimentare



Fabio Busico
Roma . 10/12/2014

Cosa sono i POPs ?

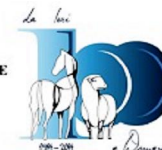
I POPs (persistent organic pollutants) sono sostanze (di varia origine) altamente tossiche per gli esseri viventi, di natura lipofila in grado di permanere intatte nell'ambiente per generazioni, accumulandosi nei tessuti grassi degli organismi.



Fabio Busico
Roma . 10/12/2014

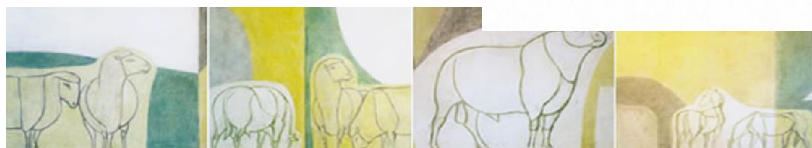
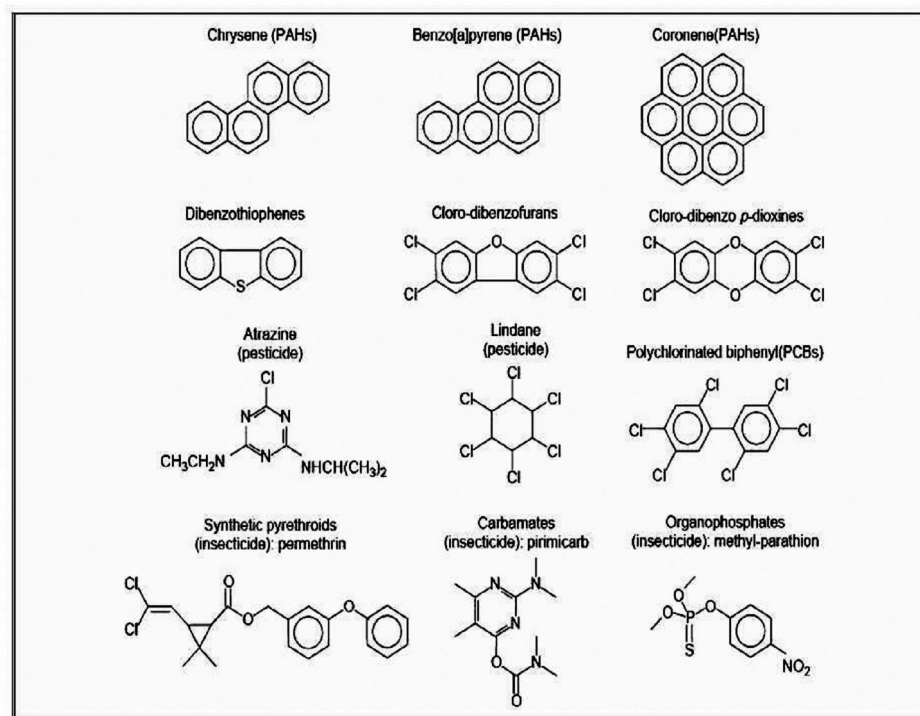


ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE
DEL LAZIO E DELLA TOSCANA
"M. ALEANDRI"



Quali sono?

Si trovano sempre come miscele e appartengono a diverse categorie di sostanze di natura antropogenica, con denominatori comuni rappresentati dall'accumulo nei substrati lipofili e dall'essere interferenti endocrini.

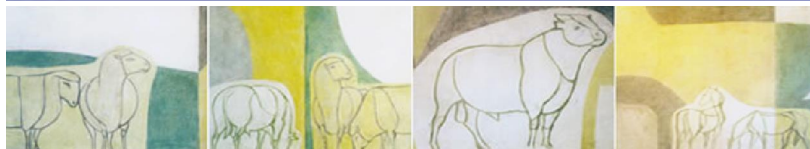


CONVENZIONE DI STOCCOLMA

Un Trattato internazionale legalmente vincolante che vieta la produzione, l'uso ed il rilascio di sostanze chimiche pericolose conosciute come inquinanti organici persistenti firmato il 23 maggio 2001 e approvato il 14 ottobre 2004.

A questo hanno aderito 150 paesi tra i quali gli stati membri dell'Unione Europea.

La Convenzione originale faceva riferimento a 12 sostanze chimiche, ma intende estendersi, in futuro, anche ad altre sostanze pericolose.



Caratteristiche chimico fisiche

elevato peso molecolare

semivolatili

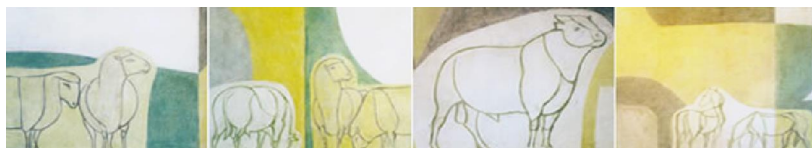
termostabili

scarsamente polari

insolubili in acqua

altamente liposolubili

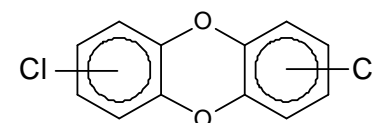
resistenti alla degradazione chimica e biologica



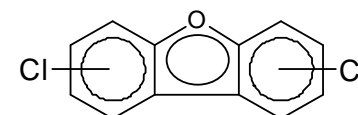
Parleremo in particolare di.....

Tra i POPs sono comprese 4 classi di sostanze :

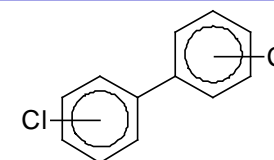
Policlorodibenzo-diossine



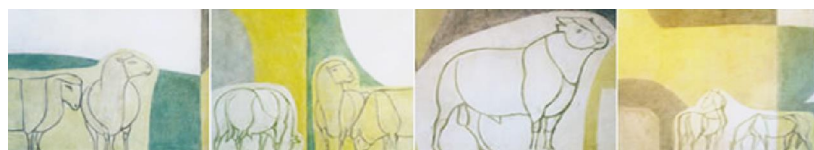
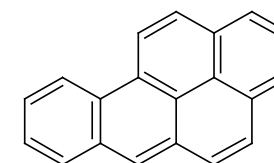
Policlorodibenzo-furani



Policloro Bifenili (Dioxin like e Non DL)



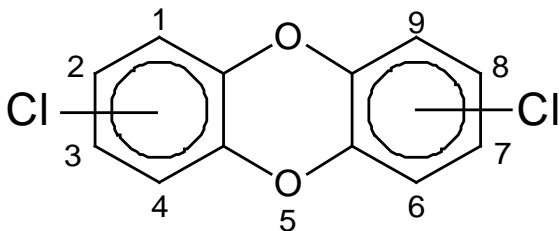
Idrocarburi policiclici aromatici



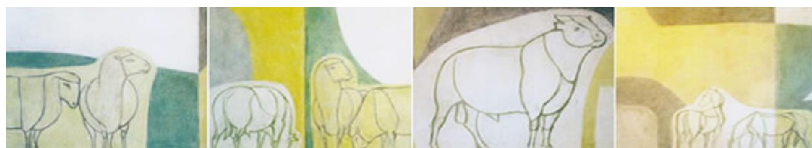
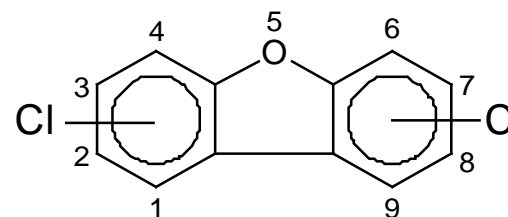
DIOSSINE

Il termine **DIOSSINE** viene usato comunemente per indicare un gruppo di **210** composti aromatici policlorurati divisi in due famiglie. Delle quali **75** sono PCDD e **135** PCDF.

Policlorodibenzodossine (PCDD)

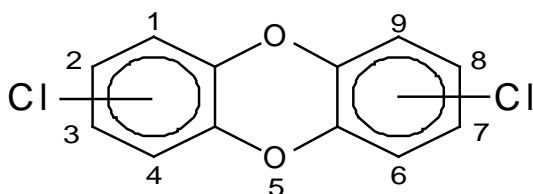


Policlorodibenzofurani (PCDF)

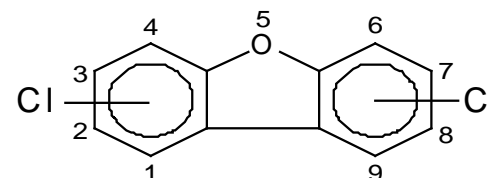


Congeneri di diossine e furani

Policlorodibenzodossine (PCDD)

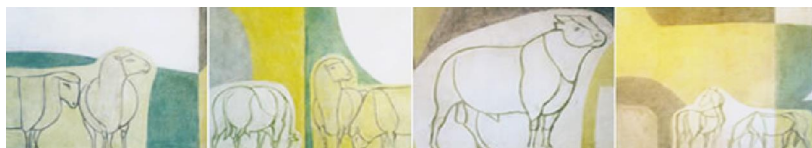


Policlorodibenzofurani (PCDF)



PCDD
2,3,7,8-T4CDD
1,2,3,7,8-P5CDD
1,2,3,4,7,8-H6CDD
1,2,3,6,7,8-H6CDD
1,2,3,7,8,9-H6CDD
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD
O8CDD

PCDF
2,3,7,8-T4CDF
1,2,3,7,8-P5CDF
2,3,4,7,8-P5CDF
1,2,3,4,7,8-H6CDF
1,2,3,6,7,8-H6CDF
1,2,3,7,8,9-H6CDF
2,3,4,6,7,8-H6CDF
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF
O8CDF

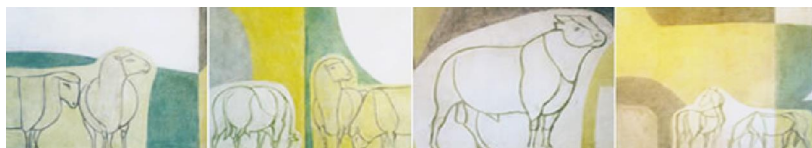
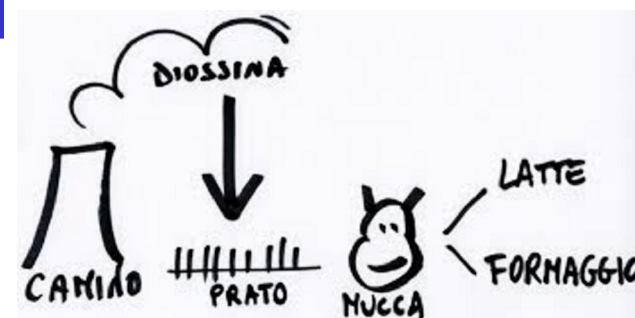


Origine e diffusione delle "DIOSSINE"

Le diossine non vengono prodotte intenzionalmente, non avendo alcun utilizzo pratico, ma sono sottoprodotti indesiderati di una serie di processi chimici e/o di combustione a basse temperature, tra i 200-500°C, di sostanza organica, in presenza di cloro.

Sorgenti primarie

Sorgenti Secondarie



Sorgenti primarie

Come si producono?

Incendi industriali



Industrie siderurgiche



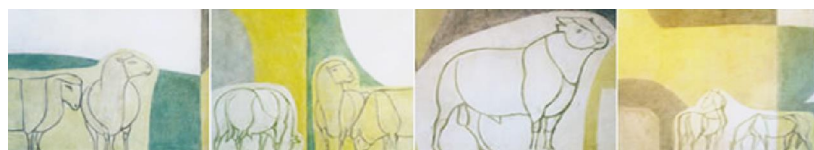
Inceneritori



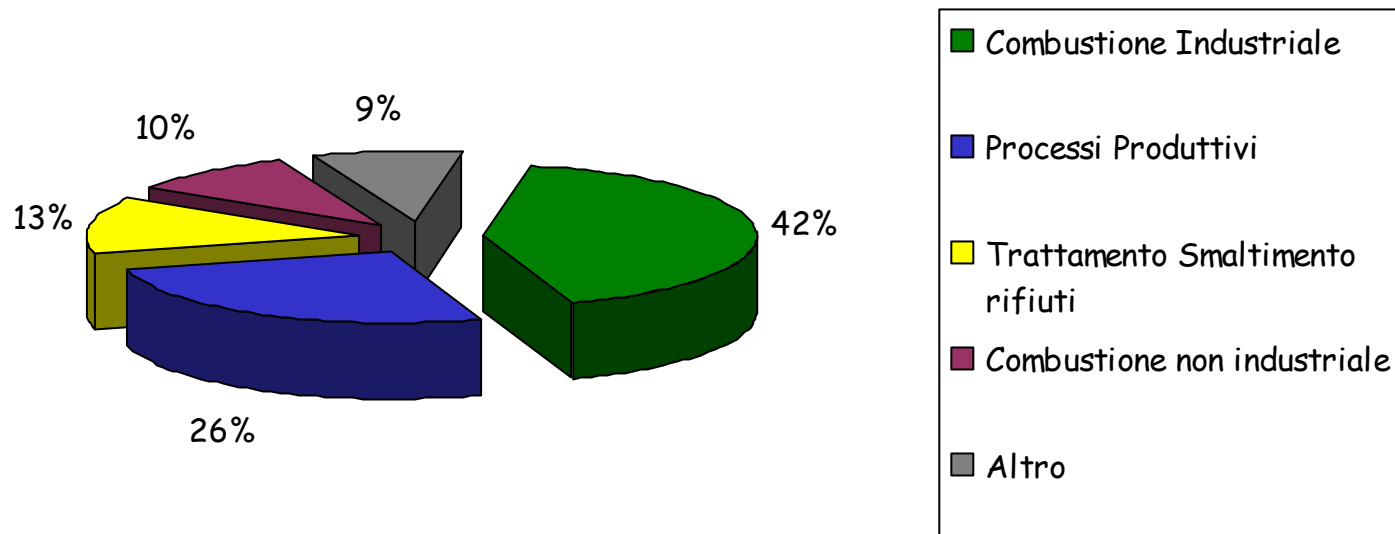
Cementifici



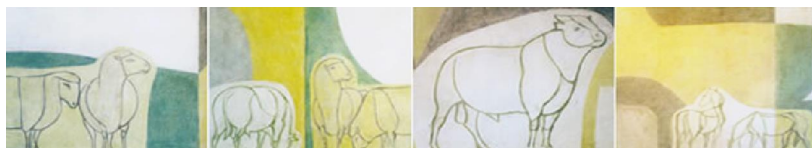
Incendio di rifiuti



Emissione nazionale di diossine e furani per macrosettori

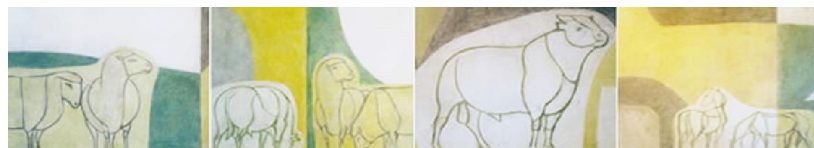
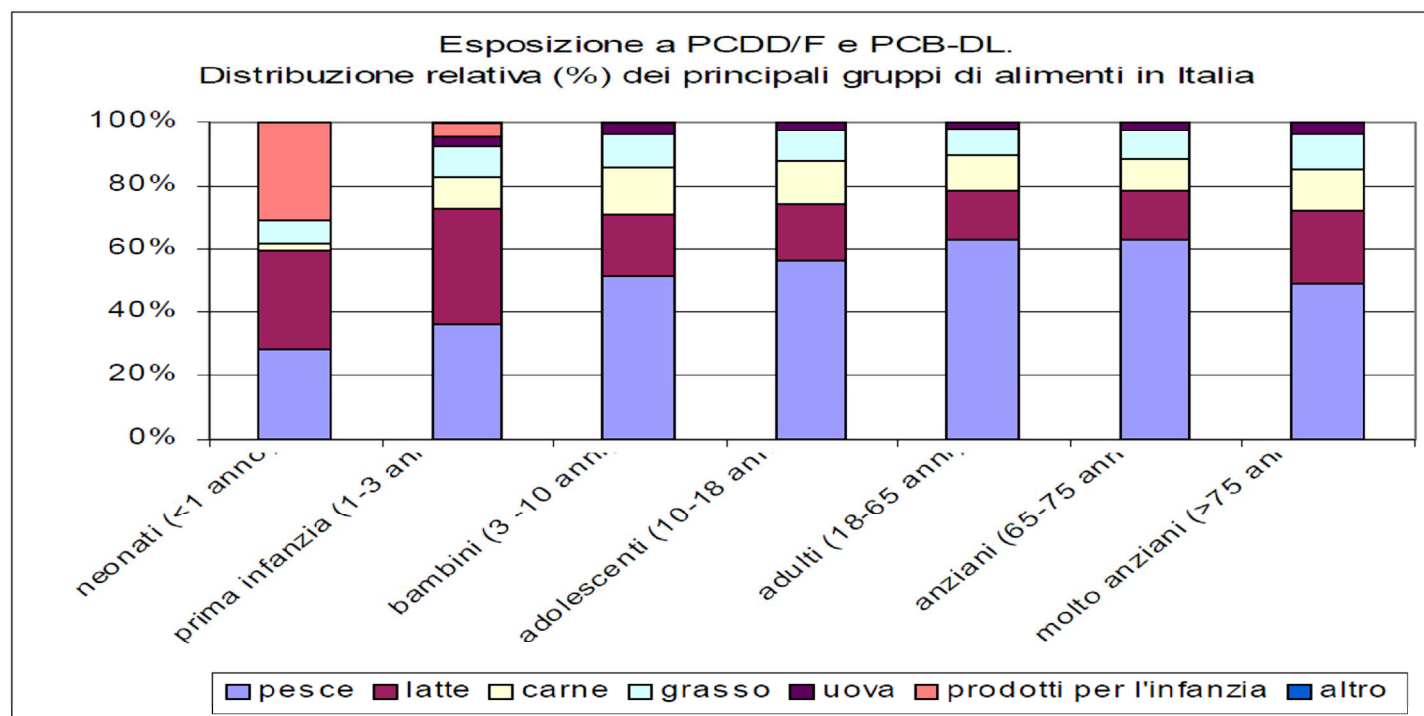


Fonte: APAT, 2005



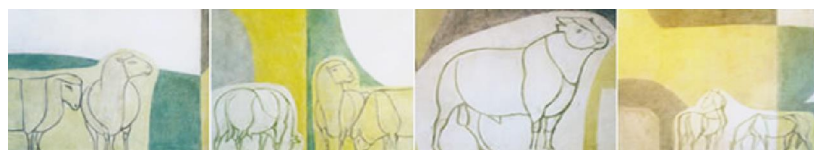
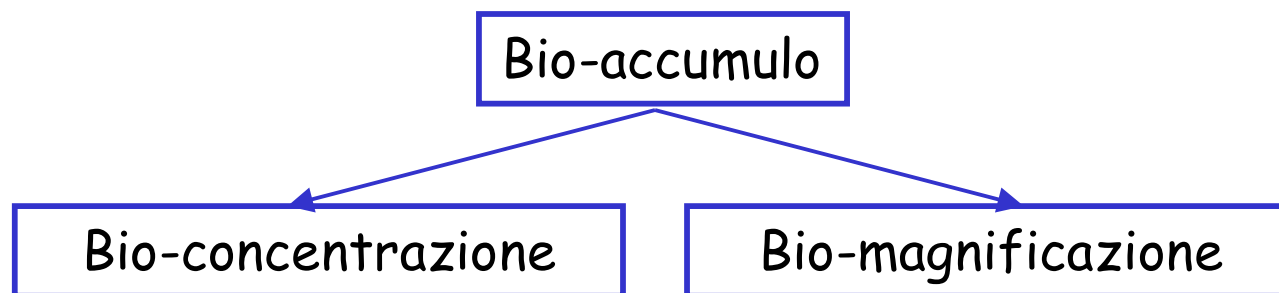
Sorgenti secondarie

Circa il 95% dell'esposizione alle "diossine" avviene attraverso cibi contaminati (grassi animali)



Bio-accumulo

La natura lipofilica (affine ai grassi) delle *diossine* e la loro bassa solubilità in acqua fa sì che queste siano adsorbite ai composti organici e bio-accumulate negli organismi terrestri e acquatici con diverse modalità di assunzione.



Fattore di bioconcentrazione

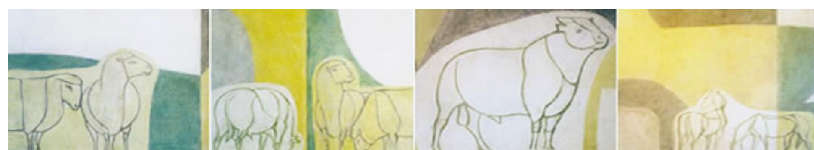
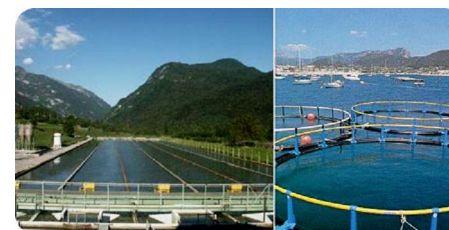
Il parametro che determina l'accumulo di una sostanza nella "fase" biotica è espresso dal fattore di bioconcentrazione (BCF biological concentration factor) dato dal seguente rapporto

$$BCF = C_f / C_w$$

C_f e C_w rappresentano le concentrazioni di una determinata sostanza nel tessuto dell'organismo e nell'ambiente in cui vive



$$BCF = \frac{C_{\text{latte}}}{C_{\text{mangime}}}$$



Pattern delle diossine

Diverso contenuto in congeneri delle diossine e furani accumulata (quindi metabolizzata).

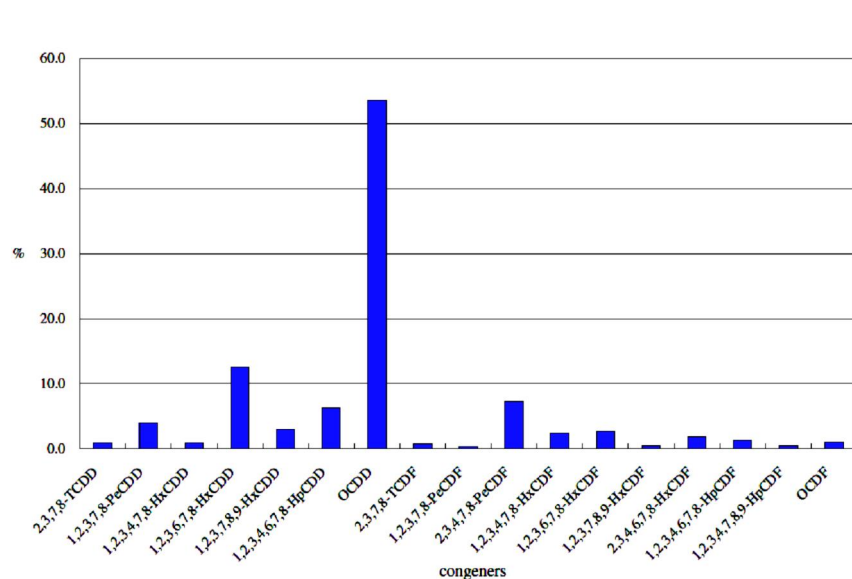
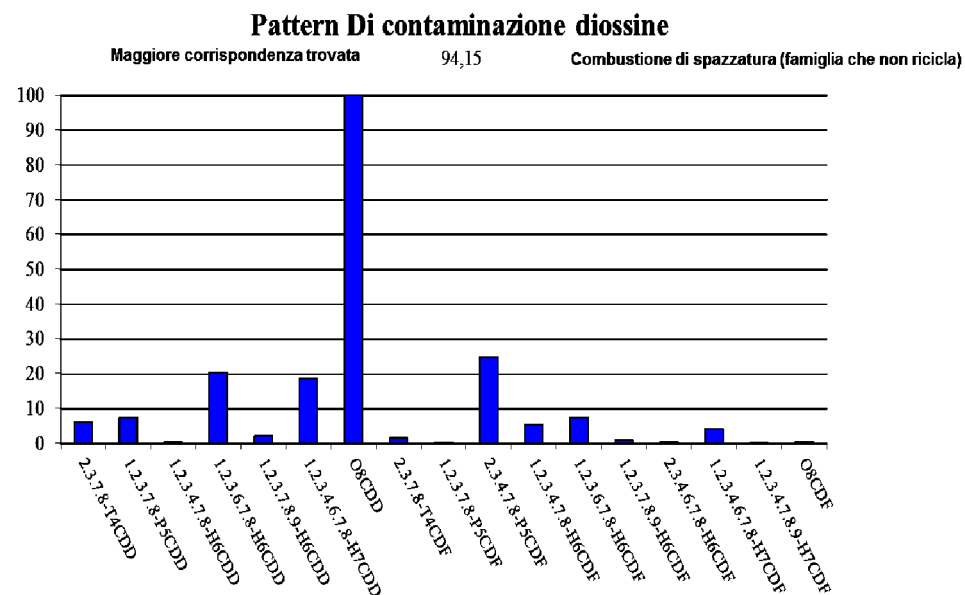
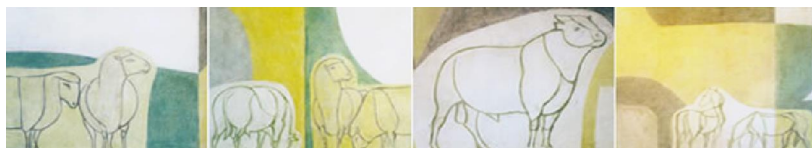


Fig. 1. Percentages of the 17 congeners.



Latte umano presso inceneritore a TOKIO
(dati non normalizzati)

?



Dr.Fabio Busico
Roma . 10/12/2014

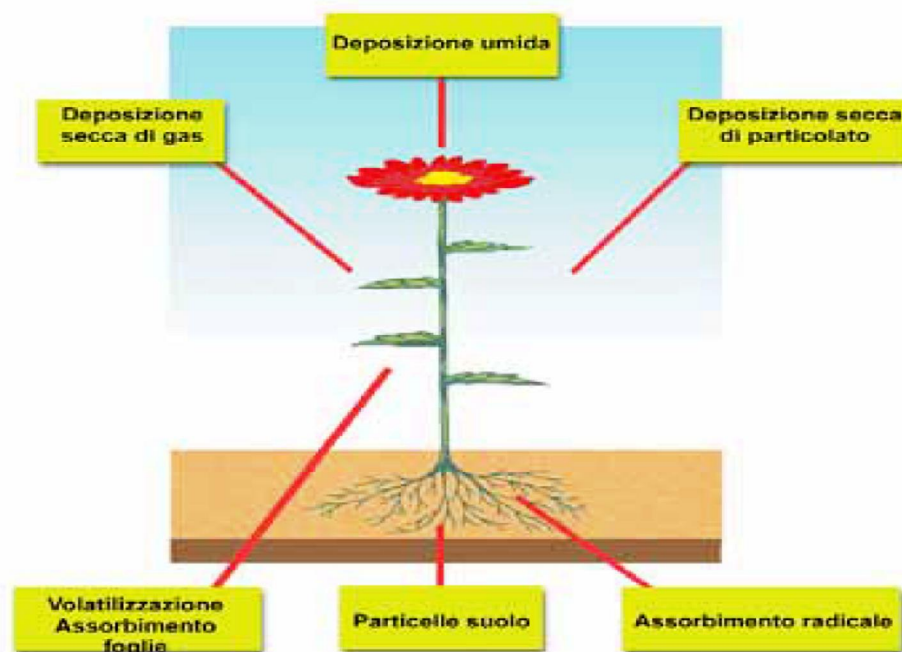


ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE
DEL LAZIO E DELLA TOSCANA
"M. ALEANDRI"



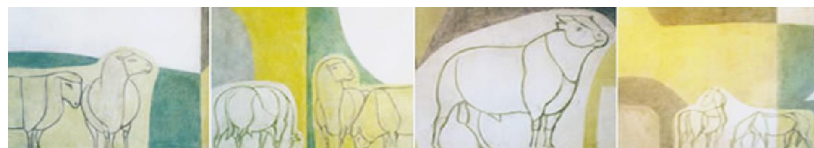
Contaminazione dei vegetali

deposizione atmosferica

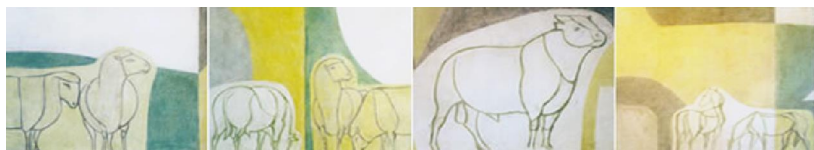
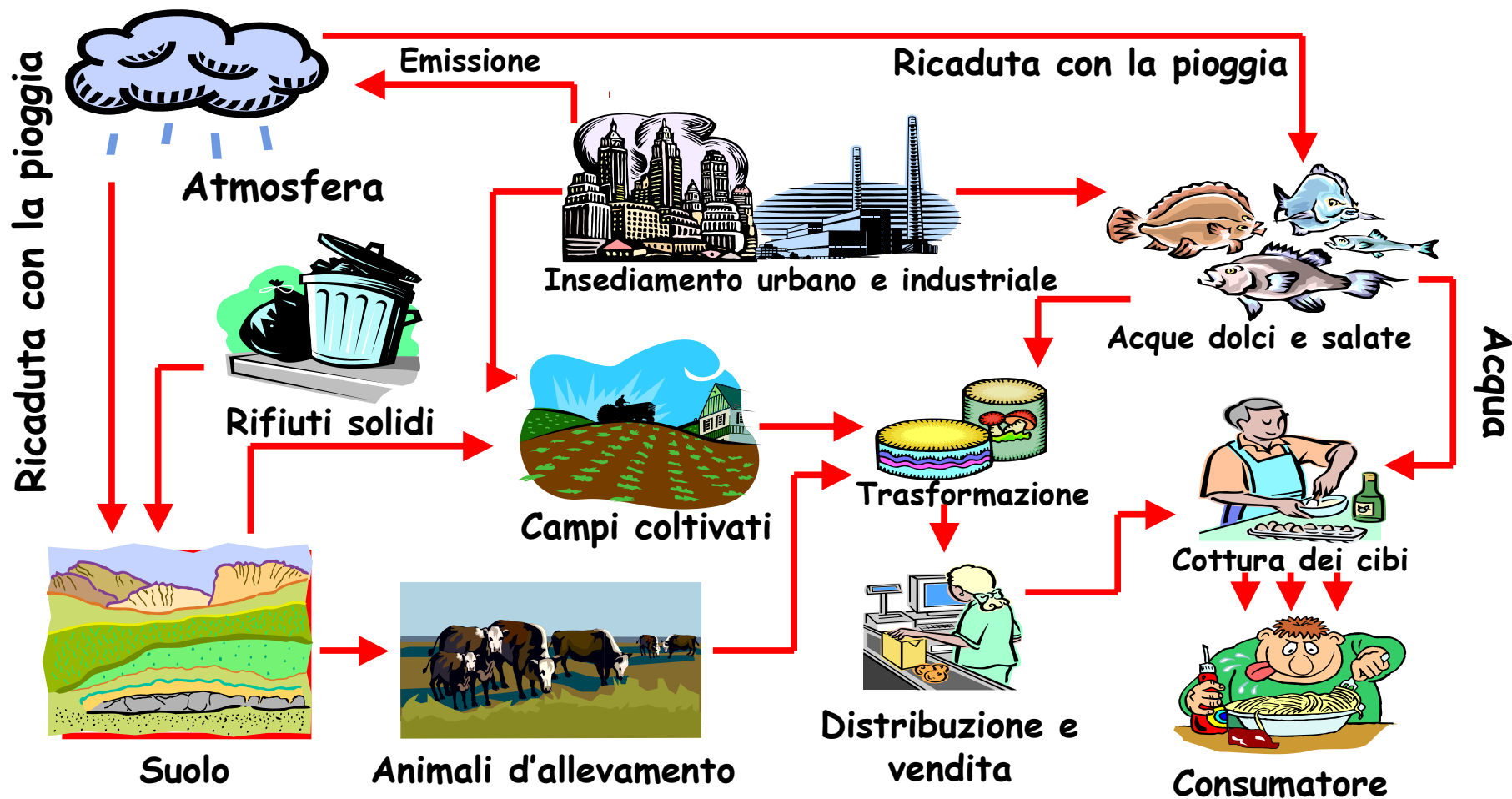


assorbimento dal suolo

La concentrazione totale è calcolata come la somma di contaminante assunto attraverso tutti questi meccanismi.



Dalla ciminiera al nostro piatto



Fabio Busico
Roma . 10/12/2014



ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE
DEL LAZIO E DELLA TOSCANA
"M. ALEANDRI"



TDI

TOLERABLE DAILY INTAKE (TDI)

Esprime la quantità di PCDD, PCDF (2,3,7,8-sostituiti) e di PCB “diossina-simili” (in unità TE) che può essere assunta giornalmente, per la durata della vita media, senza che si abbiano effetti tossici apprezzabili

*Prima valutazione (WHO, 1990)
(relativa solo alla 2,3,7,8-TCDD)*

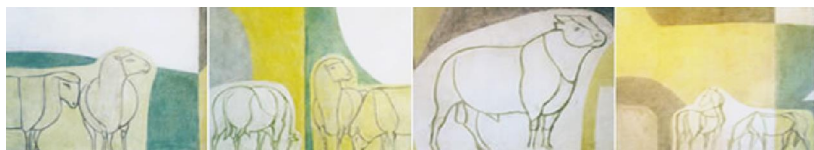
TDI = 10 pg/kg-bw/day

*Seconda valutazione (WHO, 1998)
(relativa a PCDD, PCDF, e PCB “diossina-simili”)*

TDI = 1–4 pgTE/kg-bw/day (PCDD/PCDF, PCB)

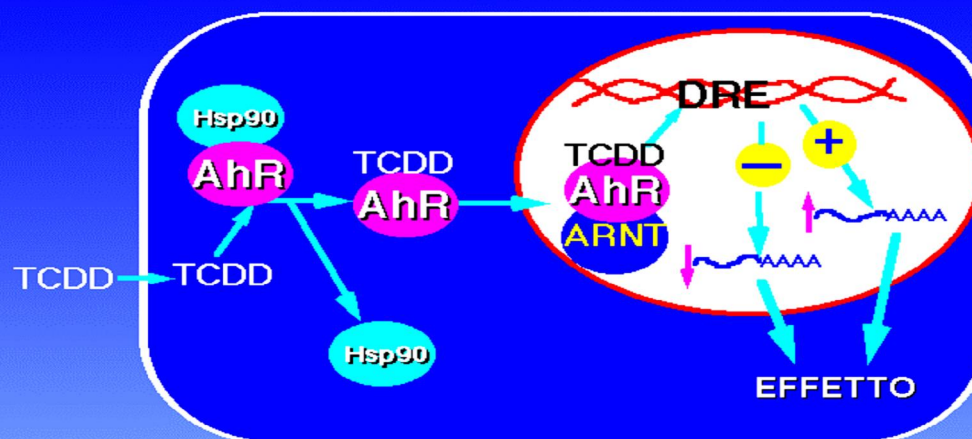
(Effetti tossici ad elevata sensibilità considerati: effetti sullo sviluppo, effetti ormonali, effetti neurocomportamentali)

TDI attuale = 2 pg WHO-TEQ/Kg

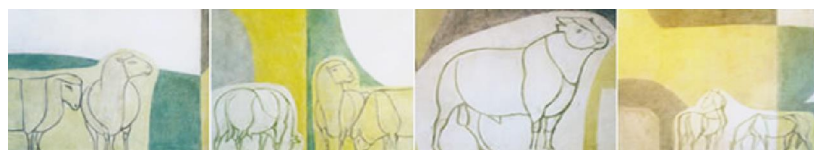


Tossicità e Meccanismo d'azione

MECCANISMO D'AZIONE DELLA TCDD



I composti caratterizzati da una struttura chimica planare, interagiscono con lo stesso recettore citoplasmatico, il **recettore arilico per gli idrocarburi AhR**. L'interazione aumenta all'aumentare della planarità e diminuisce all'aumentare grado di clorurazione.



Fabio Busico
Roma . 10/12/2014



ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE
DEL LAZIO E DELLA TOSCANA
"M. ALEANDRI"



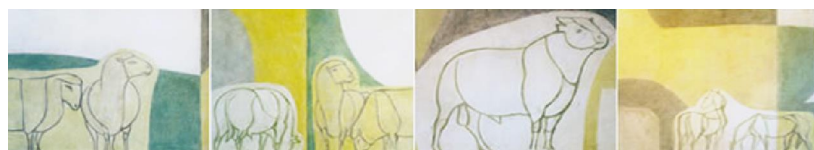
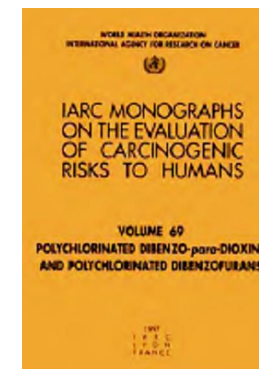
Effetti delle "diossine" sulla salute umana

- Patologie endocrino-metaboliche
- Patologie riproduttive (ad es. endometriosi, riduzione dei livelli di testosterone)
- Effetti sullo sviluppo del sistema nervoso
- Alterazione della funzione immunitaria
- Cancerogeni (l'agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC) nel 1997 ha classificato la 2,3,7,8 TCDD come cancerogeno di classe 1; nel 2010 ha confermato la valutazione per la TCDD ed ha assegnato la cancerogenicità al PCB 126 e al 2,3,4,7,8 PeCDF).

- Cloracne



Victor Yushenko prima dell'avvelenamento da 2,3,7,8 TCDD e dopo 3 mesi

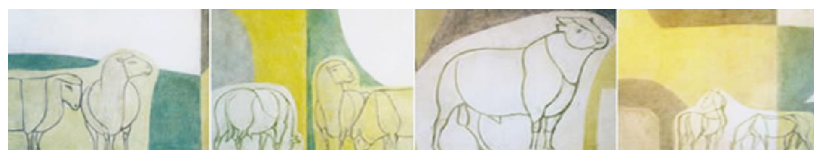


Valori ematici

Quasi 20 anni dopo il disastro dell'ICMESA misurazioni di TCDD serica sono state effettuate in soggetti di età superiore a 20 anni scelti a random tra quelli residenti nelle zone A e B e nella zona di riferimento.

I valori medi di TCDD sono stati :

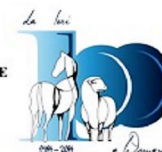
Dopo il disastro	Dopo 20 anni
zona A 177 soggetti 443 ppt	zona A (7 soggetti) 53 ppt
zona B 54 soggetti 87 ppt	zona B (51 soggetti) 11 ppt
zona R 17 soggetti 15 ppt	zona R (55 soggetti) 5 ppt



Dr.Fabio Busico
Roma . 10/12/2014



ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE
DEL LAZIO E DELLA TOSCANA
"M. ALEANDRI"



Fattore di tossicità equivalente

TEF : numero che esprime il grado di affinità di legame con il recettore AhR, quindi la tossicità.

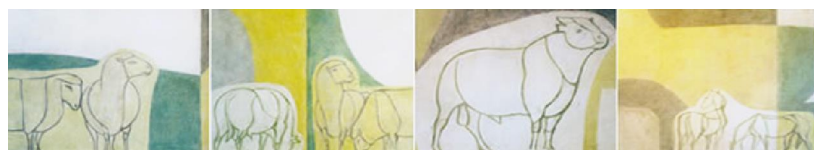
$$\text{TEF TCDD} = 1$$

Per facilitare la comparazione dei dati analitici e di esposizione

Per convertire i risultati analitici dei **17** congeneri **PCDD/F** e dei **12** congeneri **DL-PCB** in un unico valore somma

Gli effetti tossici delle diossine e dei DL-PCB sono una conseguenza della loro interazione con il **recettore intracellulare arilico (AhR)**

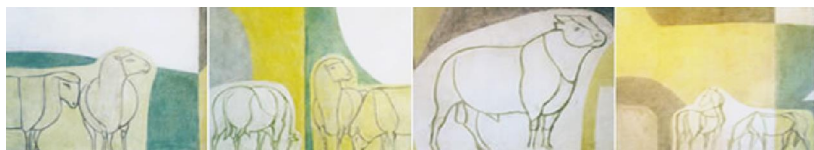
Ciascun congenere di diossina o DL-PCB presenta una **differente affinità** con il AhR e questi effetti sono **additivi**



TEQ Tossicità Equivalente

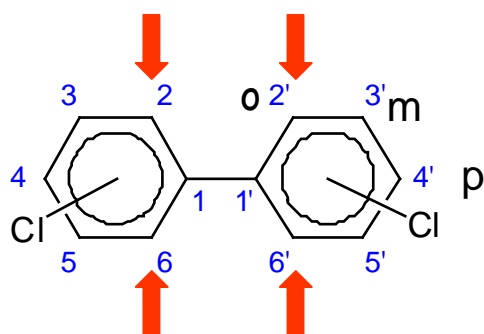
Permette di esprimere la tossicità complessiva di alcuni POPs (diossine, furani, PCBdl) nelle diverse matrici.

$$TEQ = ([PCDDi \times TEFi]_n) + ([PCDFi \times TEFi]_n) + ([PCBi \times TEFi]_n)$$



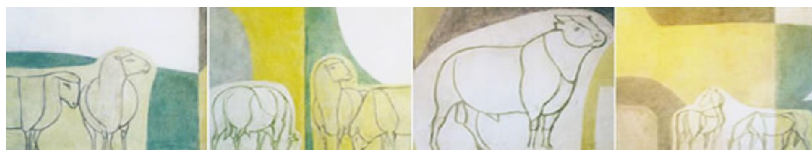
PolicloroBifenili

I **PCBs** sono composti organici, derivati dal **bifenile** per sostituzione degli atomi di idrogeno con atomi di cloro.



209 congeneri

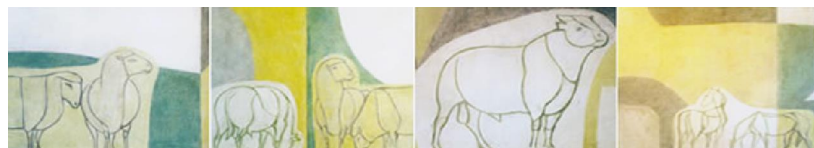
PCB _n (nome IUPAC)
3,3',4,4'-TCB (77)
3,4,4',5-TCB (81)
3,3',4,4',5-PeCB (126)
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)
2,3,3',4,4'-PeCB (105)
2,3,4,4',5-PeCB (114)
2,3',4,4',5-PeCB (118)
2',3,4,4',5-PeCB (123)
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)



Origine dei Policlorobifenili

Sono stati prodotti industrialmente dal 1929 al 1985 (divieto di commercio e uso) più di 1 milione di tonnellate di PCB.

Sistemi chiusi	Olio	Per trasformatori: centrali termoelettriche, navi, industrie, edifici, treni, metropolitane, tram, generatori, televisori, ecc.
		Per condensatori: centrali, industrie, forni elettrici, navi, motori, lampade a mercurio e fluorescenti, apparecchi telegrafici, lavatrici, frigoriferi, condizionatori d'aria, televisori, elaboratori elettronici, ecc.
	Altri usi	Cavi elettrici, trivelle, ecc.
Sistemi aperti	Conduttore di calore	Apparecchi per riscaldamento e raffreddamento
	Olio lubrificante	Apparecchiature operanti ad alta temperatura, alta pressione, sott'acqua, pompe ad olio, compressori
	Elasticizzante	Colle, vernici, grassi sintetici, asfalto, inchiostri per stampe
	Elasticizzante ed isolante	Guaine per conduttori di elettricità, nastri isolanti, altri usi in campo elettrotecnico
	Elasticizzante ed antinfiammante	Fibre sintetiche, plastiche, gomme.
	Carte	Carte autocopianti, carte carbone, carte per fotocopie
	Altri	Tinture per carte, tessuti, vernici per metalli, additivi per anticrittogamici, coloranti per vetro e ceramiche, antipolvere, antiossidanti per fusibili, additivi per petrolio, additivi per fertilizzanti



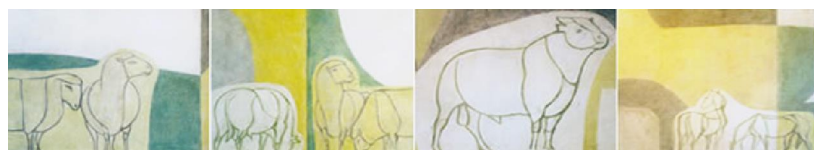
Tossicità dei PCB

12 dei 209 congeneri sono considerati tossicologicamente paragonabili alle "DIOSSINE" i cosiddetti coplanari (PCB dioxin like).

Gli elementi più importanti nel determinare lo stesso meccanismo di azione della 2,3,7,8 TCDD sono le dimensioni molecolari e la conformazione planare.

	WHO TEF 98	WHO TEF 05
<i>non-ortho substituted PCBs</i>		
PCB 77	0.0001	0.0001
PCB 81	0.0001	0.0003
PCB 126	0.1	0.1
PCB 169	0.01	0.03

	WHO TEF 98	WHO TEF 05
<i>mono-ortho substituted PCBs</i>		
105	0.0001	0.00003
114	0.0005	0.00003
118	0.0001	0.00003
123	0.0001	0.00003
156	0.0005	0.00003
157	0.0005	0.00003
167	0.00001	0.00003
189	0.0001	0.00003



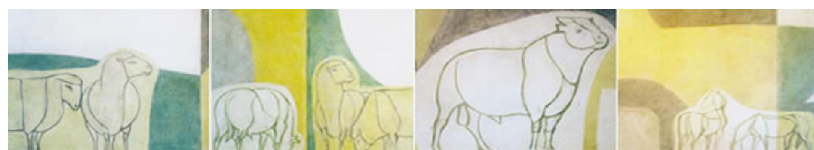
ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE
DEL LAZIO E DELLA TOSCANA
"M. ALEANDRI"



Perché nell'ambiente

- È Dispersioni accidentali o volontarie
- È Incidenti negli impianti
- È Stabilità rispetto ai materiali in cui erano impiegati
- È Messa a dimora e discariche
- È Incenerimento non appropriato, mescolati a combustibile

Matrice ambientale	PCB _{dl} (TEQ-WHO ₉₈)
Suolo urbano (ppt)	2,3
Suolo rurale (ppt)	0,59
Sedimenti (ppt)	0,53 ± 0,69
Aria urbana (pg/m ³)	0,0009
Aria rurale (pg/m ³)	0,00071
Acqua (ppq)	-



Sorgenti Primarie

Caso di contaminazione da pcb a Brescia (Caffaro)

Produceva negli anni 30
Pesticidi contenenti As
e soda caustica
Successivamente PCB

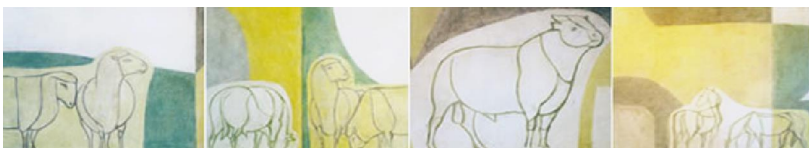
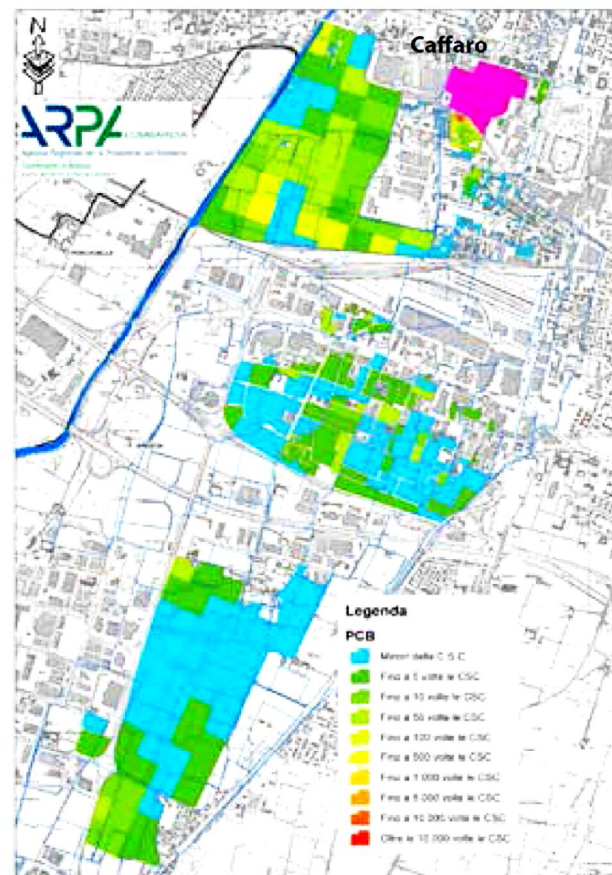
Lo scarico delle acque industriali nelle
rogge e la pratica di irrigazione per
scorrimento nella zona agricola hanno
determinato la diffusione degli inquinanti
nei suoli a sud dell'azienda

1
Contaminazione
da PCB dei suoli

Legenda

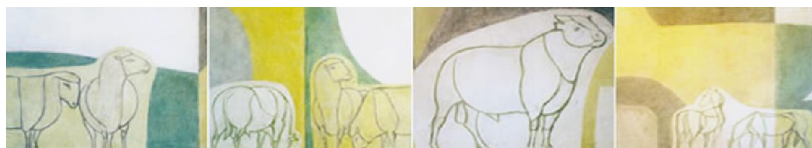
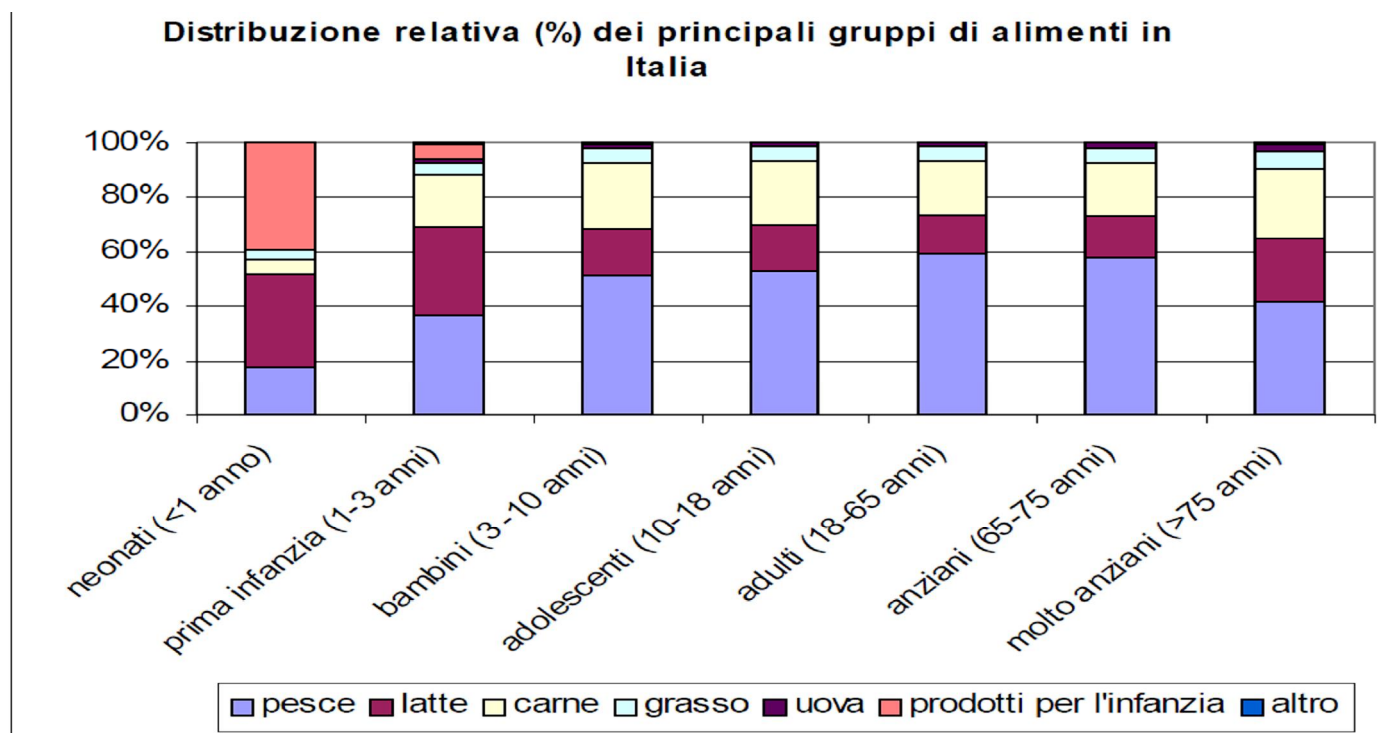
PCB

- Minori delle CSC
- Fino a 5 volte le CSC
- Fino a 10 volte le CSC
- Fino a 50 volte le CSC
- Fino a 100 volte le CSC
- Fino a 500 volte le CSC
- Fino a 1.000 volte le CSC
- Fino a 5.000 volte le CSC
- Fino a 10.000 volte le CSC
- Oltre le 10.000 volte le CSC

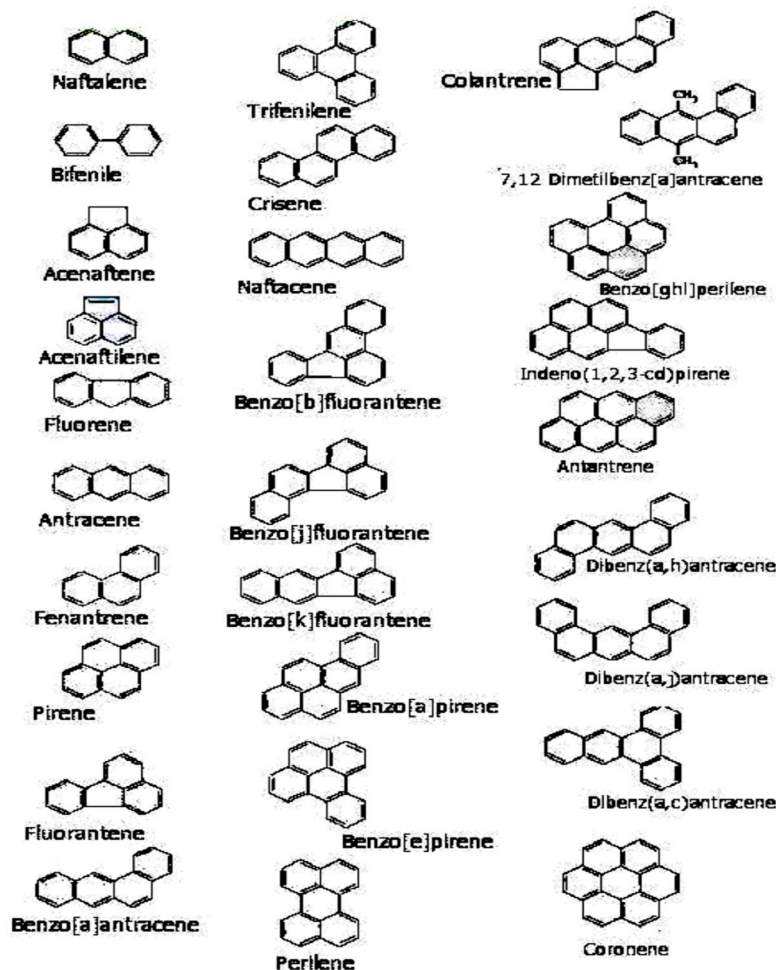


Sorgenti secondarie

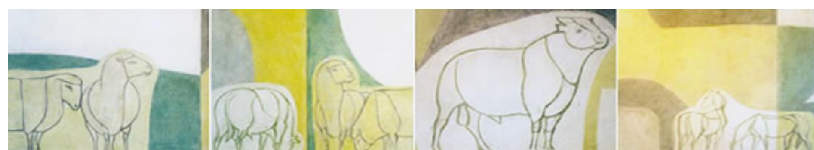
Le fonti di assorbimento per i PCB sono le medesime delle "diossine"



Idrocarburi Policiclici Aromatici



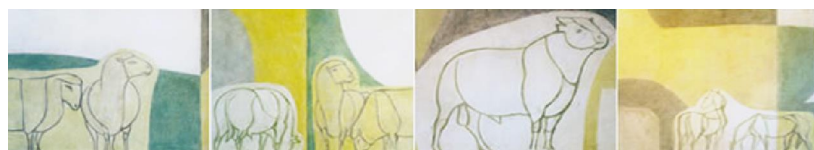
Gli idrocarburi policiclici aromatici sono idrocarburi costituiti da due o più anelli benzenici uniti fra loro, in un'unica struttura piana.



Origine degli IPA

Gli IPA si formano durante la combustione incompleta o la pirolisi di materiale organico contenente carbonio, come carbone, legno, prodotti petroliferi e rifiuti.

- É processi industriali vari;
- É lavorazioni del carbone e del petrolio;
- É impianti di generazione d'energia elettrica;
- É inceneritori;
- É riscaldamento domestico (specialmente a legna e carbone);
- É emissione veicolare;
- É incendi di foreste;
- É combustioni in agricoltura;
- É fumo di tabacco;
- É vulcani



Fabio Busico
Roma . 10/12/2014

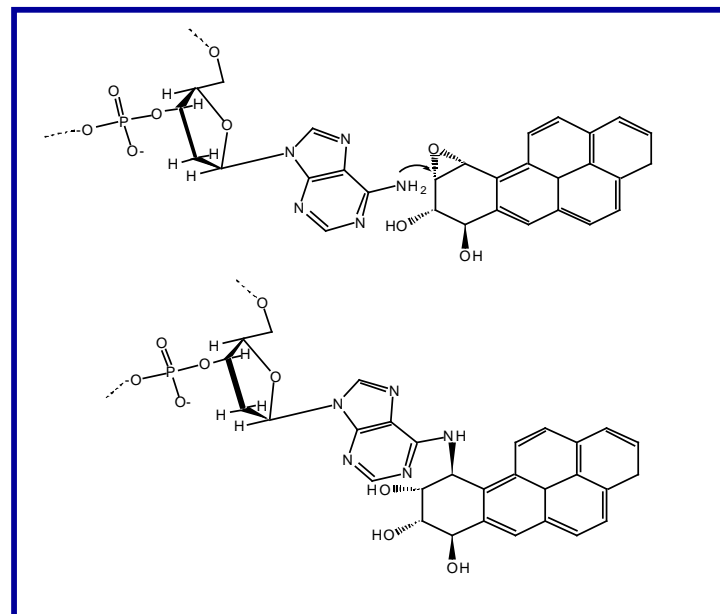
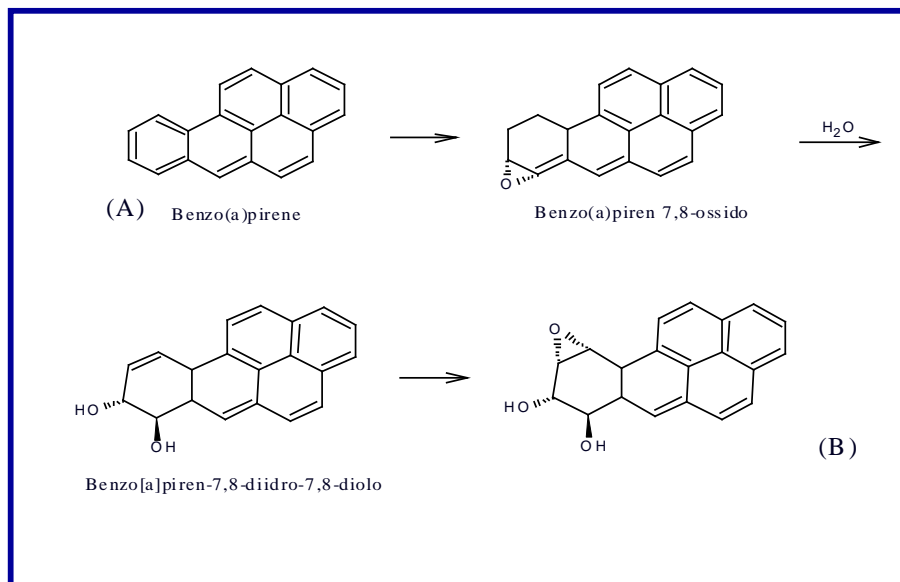


ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE
DEL LAZIO E DELLA TOSCANA
"M. ALEANDRI"

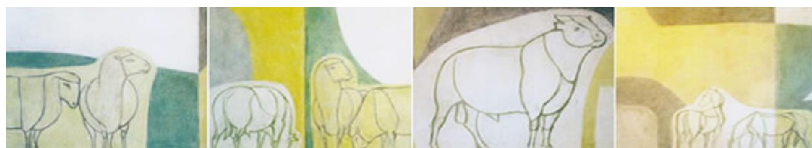
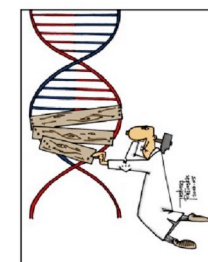


Effetti degli IPA sulla salute umana

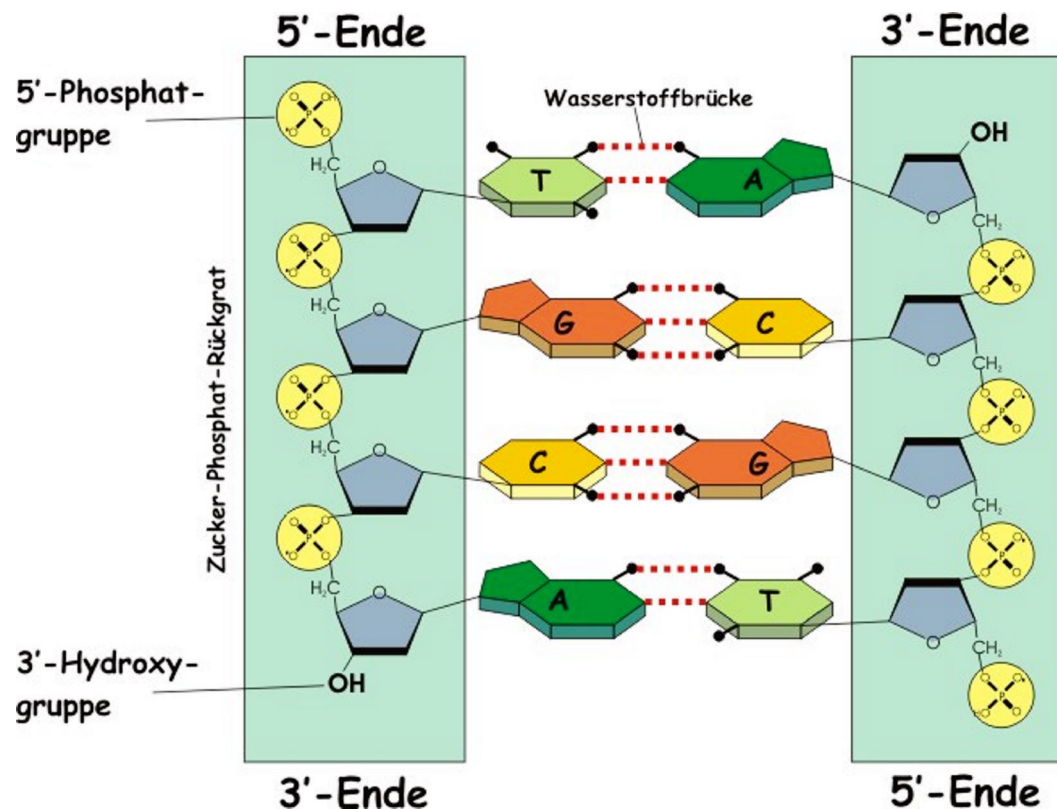
Genotossicità ed Effetti cancerogeni



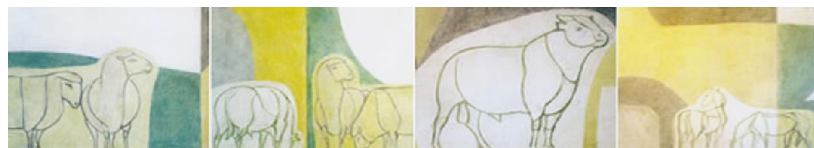
Trasformazione metabolica del benzo[a]pirene e legame al DNA. *Il diolo epossido è responsabile della formazione di addotti con il DNA.*



Effetti sul DNA



La struttura piana e l'eossido reattivo favoriscono il meccanismo di inserimento tra le coppie di basi del DNA.



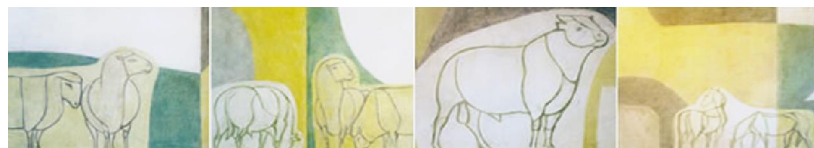
Tossicità equivalente degli IPA

Per il controllo ambientale la WHO (organizzazione mondiale della salute) ha introdotto il concetto di Toxic Equivalence Factor anche per gli IPA per il controllo ambientale.

Nel controllo degli alimenti sono previsti 4 IPA come indicatori della contaminazione.



PAH	Toxic Equivalence Factor (TEF)
Benz(a)anthracene	0.1
Benzo(a)pyrene	1
Benzo(b,k)fluoranthene	0.1
Benzo(k)fluoranthene	0.1
Benzo(g,h,i)perylene	0.01
Chrysene	0.01
Dibenz(a,h)anthracene	1
Indeno(1,2,3,cd)pyrene	0.1

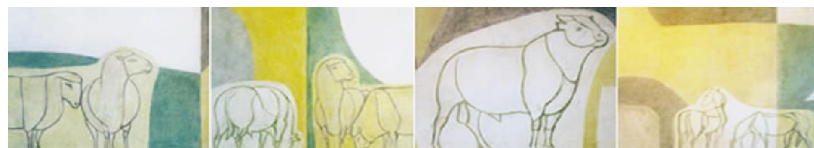


IPA nei cibi cucinati

INVESTIGATION OF THE FORMATION OF PAHS IN FOODS PREPARED IN
THE HOME AND FROM CATERING OUTLETS TO DETERMINE THE
EFFECTS OF FRYING, GRILLING, BARBECUING, TOASTING AND
ROASTING

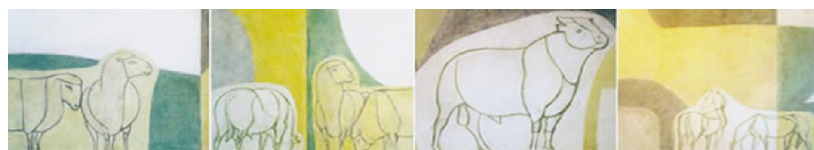
S. White, A. Fernandes and M. Rose

	benzo[a]pyrene ug/kg product		
	n	min	max
Retail			
Kebabs	15	<0.03	0.53
Rotisary	12	<0.02	<0.05
Burgers	11	<0.02	9.82
Hotdogs	4	0.04	<0.06
Hog Roast	13	<0.02	<0.06
Toasted Sandwich	3	0.02	0.1
Pizza flat breads	2	<0.04	0.08
BBQ	5	0.16	30.57
Fish	3	<0.04	0.09
Chips	3	<0.02	0.06
Fried Chicken	3	<0.04	0.06
Fried Rice	2	<0.04	<0.04



FAST FOOD

ug/kg whole weight	Flame Grilled Chicken Burger	Fried Chicken Pieces	BBQ Sausages
benz [a] anthracene	0.35	0.03	2.22
chrysene	0.44	0.09	3.67
benzo[b]fluoranthene	0.30	0.06	1.86
benzo[k]fluoranthene	0,14	0.02	0.66
benzo[a]pyrene	0,54	0.04	1.67
benzo-[g,h,i]perylene	0,48	0.07	1.36





BUON APPETITO!!!

