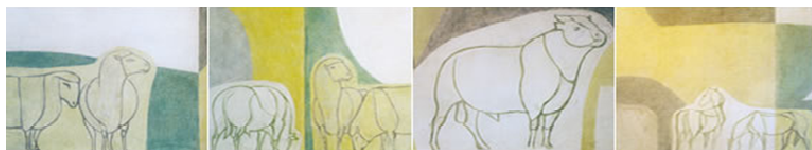
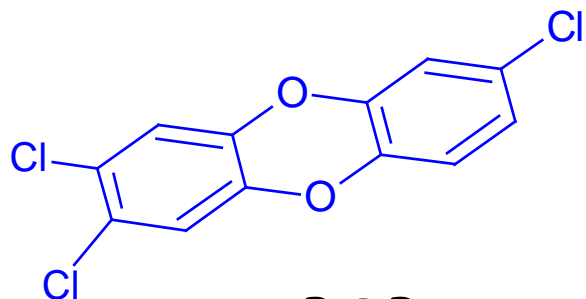


VIAGGIO AL CENTRO DELLA DIREZIONE OPERATIVA CHIMICA

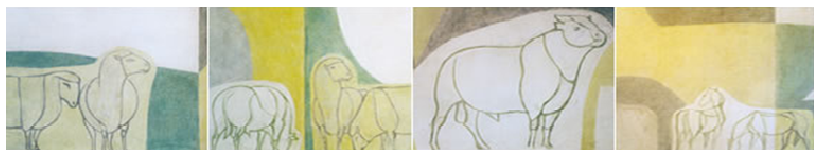
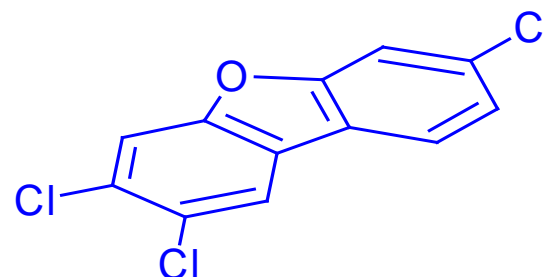


Contaminazione ambientale e diffusione dei POPs (Persistent Organic Pollutants)





POPs sono sostanze altamente tossiche per gli esseri viventi, in grado di permanere intatte nell'ambiente per generazioni, accumulandosi nei tessuti grassi degli organismi.



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.

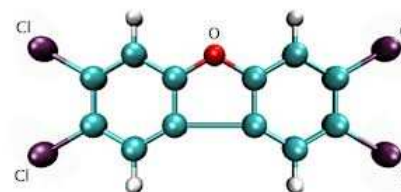


Tra le dodici sostanze chimiche prioritarie sono comprese 3 intere classi di composti:

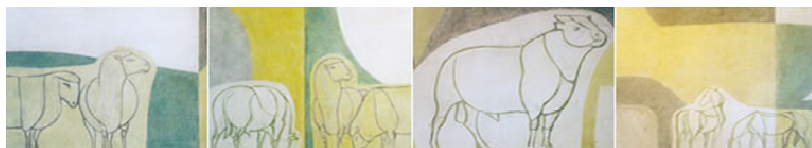
policlorodibenzodiossine- PCDD



policlorodibenzofurani-PCDF

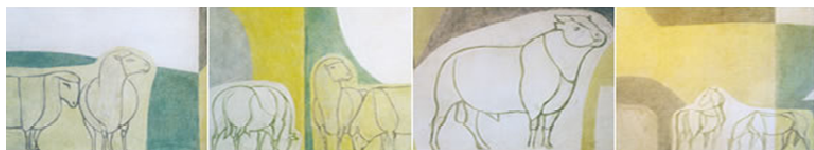


policlorobifenili-PCB



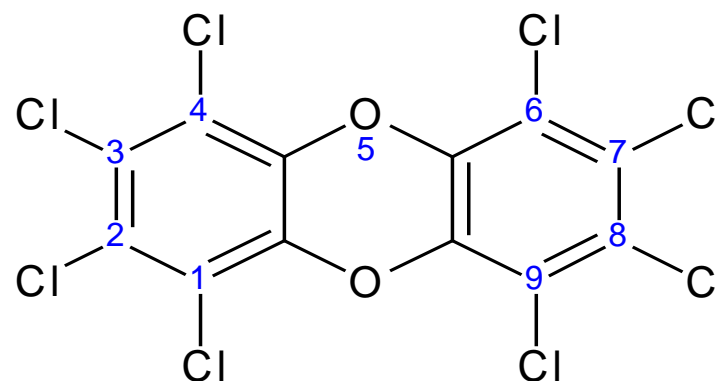


Il termine **diossine** si riferisce ad un gruppo di
210 composti chimici aromatici policlorurati
divisi in **2** famiglie: diossine PCDD e furani PCDF

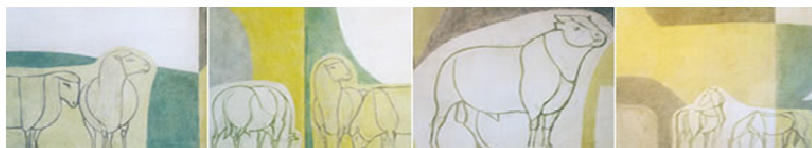


75 congeneri hanno struttura chimica simile a quella della policlorobibenzo-diossina (**P.C.D.D.**)

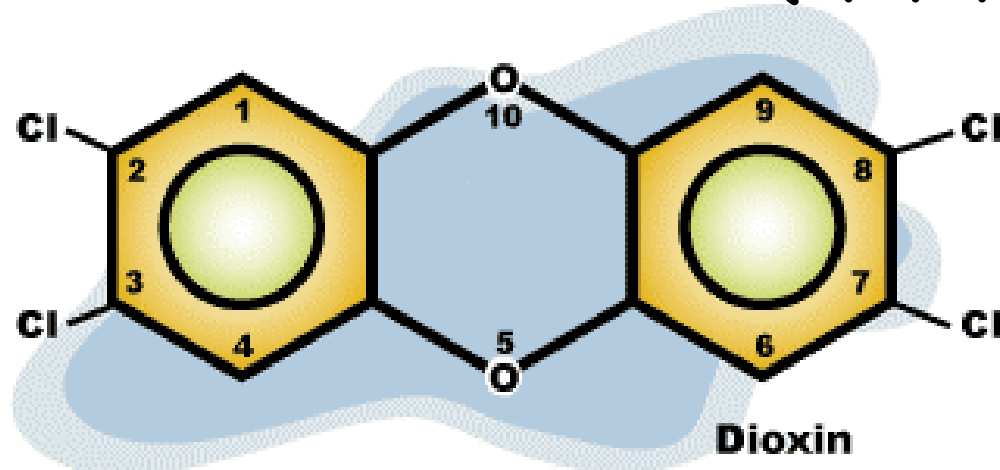
PCDD
2,3,7,8-T4CDD
1,2,3,7,8-P5CDD
1,2,3,4,7,8-H6CDD
1,2,3,6,7,8-H6CDD
1,2,3,7,8,9-H6CDD
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD
O8CDD



Si ricercano **7** diossine

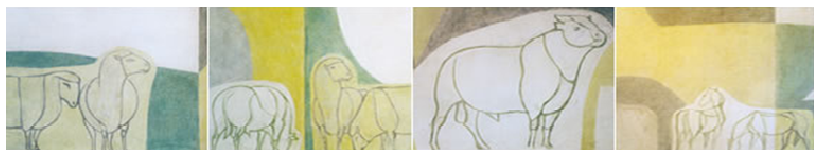


2,3,7,8 Tetraclorodibenzodiossina (2,3,7,8 TCDD)



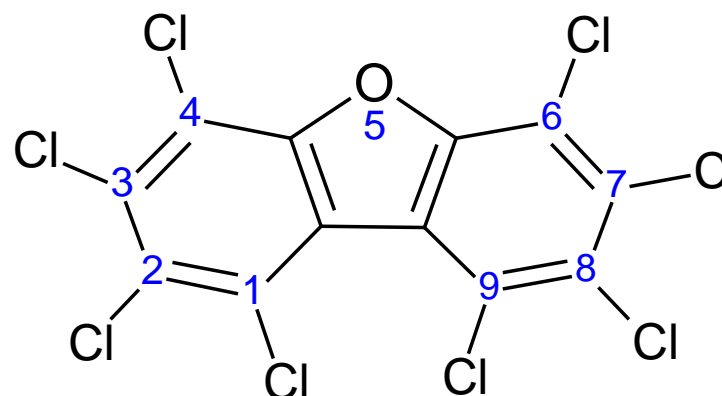
Nel 1997 è stata classificata come cancerogena per l'uomo, dall'agenzia internazionale per la ricerca sul cancro AIRC. L'esposizione a questo composto aumenta il rischio di particolari tumori quali i sarcomi dei tessuti molli e le leucemie.

In Italia il caso più grave di inquinamento da TCDD è stato sicuramente il disastro di Seveso (MI), provocato dall'I.C.M.E.S.A di Meda il 10 luglio 1976 quando per un guasto ad un reattore si propagò nell'aria una nube di TCDD (quantità stimata poche centinaia di grammi).

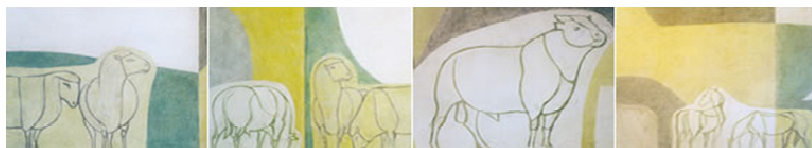


135 hanno struttura simile al policlorodibenzo-furano
(**P.C.D.F.**)

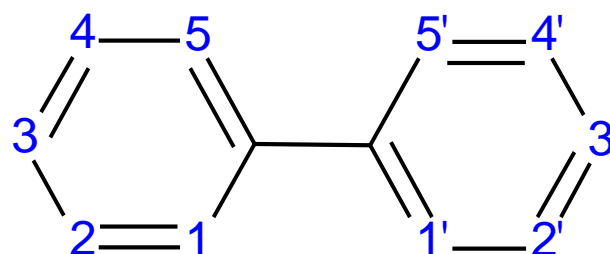
PCDF
2,3,7,8-T4CDF
1,2,3,7,8-P5CDF
2,3,4,7,8-P5CDF
1,2,3,4,7,8-H6CDF
1,2,3,6,7,8-H6CDF
1,2,3,7,8,9-H6CDF
2,3,4,6,7,8-H6CDF
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF
O8CDF



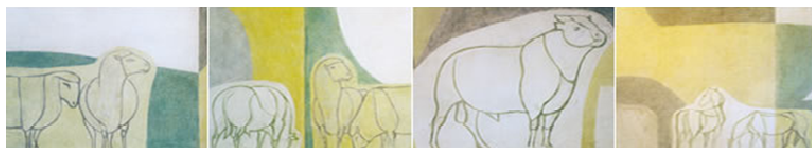
Si ricercano **10** furani



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

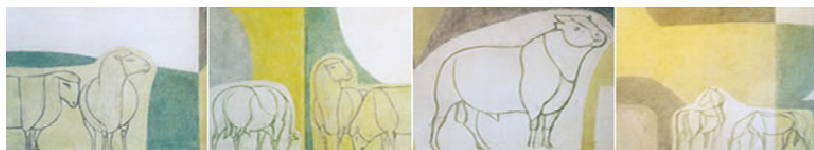


Si formano **209** congeneri



12 di questi
congeneri, sono
considerati
tossicologicamente
rilevanti (PCB-di)

1)	pcb	77
2)	pcb	81
3)	pcb	105
4)	pcb	118
5)	pcb	126
6)	pcb	156
7)	pcb	167
8)	pcb	169
9)	pcb	189
10)	pcb	114
11)	pcb	123
12)	pcb	157

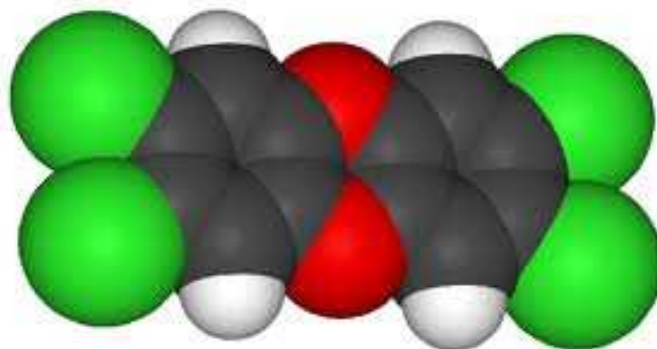


Semivolatili

Termostabili

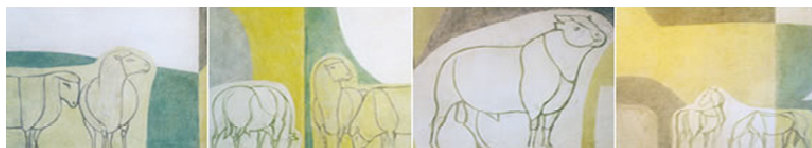
Elevato peso molecolare

Altamente liposolubili



Insolubili in acqua

Resistenti alla
degradazione
chimica e biologica



PCB PRODOTTI DAL 1929

> di 1.000.000 di tonnellate

PROPRIETA'

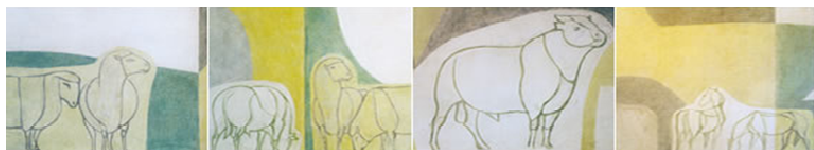
Stabilità chimica, resistenza alla combustione, capacità dielettrica, proprietà plastificanti, etc...

USO

Condensatori e trasformatori come fluido dielettrico
Fluido idraulico o per trasferimento di calore
Additivo: PVC, inchiostro, adesivi, lubrificanti etc
Scoperti in matrici ambientali nel 1966 (id. 1969)

PERCHE' NELL'AMBIENTE

Spandimenti accidentali o volontari
Incidenti negli impianti
Stabilità rispetto al materiale in cui erano impiegati
Messa a dimore in discariche
Incenerimento non appropriato mescolati a combustibili



COME SI FORMANO LE DIOSSINE

Come sottoprodotti indesiderati di **processi industriali**:

1) Processi di sintesi chimiche

Produzione delle plastiche per l'utilizzo come il cloruro di vinile monomero (CVM), il polivinilcloruro (PVC), il polistirene (polistirolo).

Pesticidi: come il Pentaclorofenolo

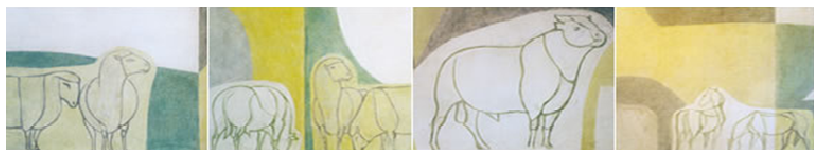
Diserbanti: come acido triclorofenossiacetico o l'acido diclorofenossiacetico che in rapporto 1:1 costituiscono l'Agente Orange tristemente famoso.

Disinfettanti: come esaclorofene

2) Produzione della carta

3) Raffinazione e fusione dei metalli

4) Produzione di cemento, ceramiche, vetro



PROCESSI TERMICI

combustioni a basse temperature, tra i 200-500°C, di sostanza organica, in presenza di cloro

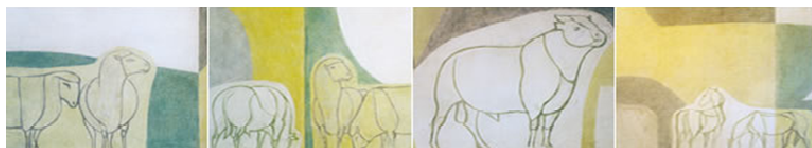
Combustioni **INCONTROLLATE**:

- incendi accidentali
- eruzioni vulcaniche



Combustioni **CONTROLLATE** (volontarie) di:

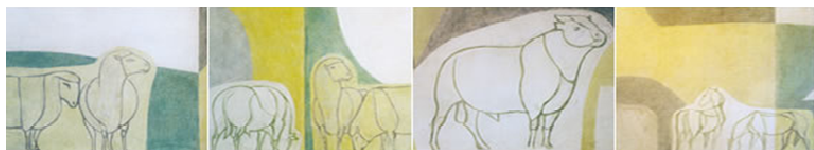
- rifiuti solidi urbani (incenerimento)
- fanghi (incenerimento)
- tipologia di combustibili bruciati nei vari processi industriali (metalli , cemento e ceramiche)
- trasporti
- riscaldamento
- combustione di legno trattato
- combustione di oli combustibili



COME DIFFONDONO



Le diossine per lo più vengono emesse in atmosfera, e possono essere trasportate per grandi distanze e successivamente depositarsi, ed essere ritrovate, nei suoli, sulla vegetazione, nell'acqua e nei sedimenti rendendosi disponibili per l'ingestione da parte degli animali!!



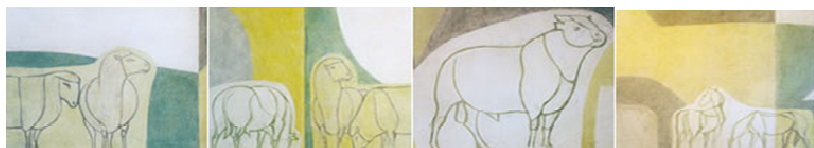
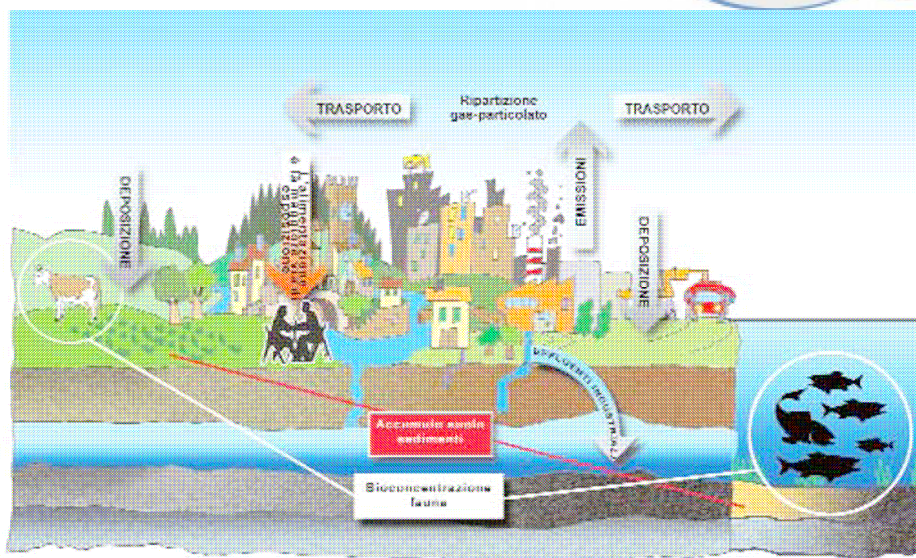
AMBIENTE ATMOSFERICO

Le diossine sono composti definibili "semivolatili" e, nell'atmosfera, sono presenti sia in fase vapore che come particolato, e da questa vengono rimosse per:

deposizione umida:
precipitazioni

**deposizione secca della fase
vapore:**
assorbimento dalla vegetazione

**deposizione secca di
particolato:**
caduta gravitazionale
delle particelle

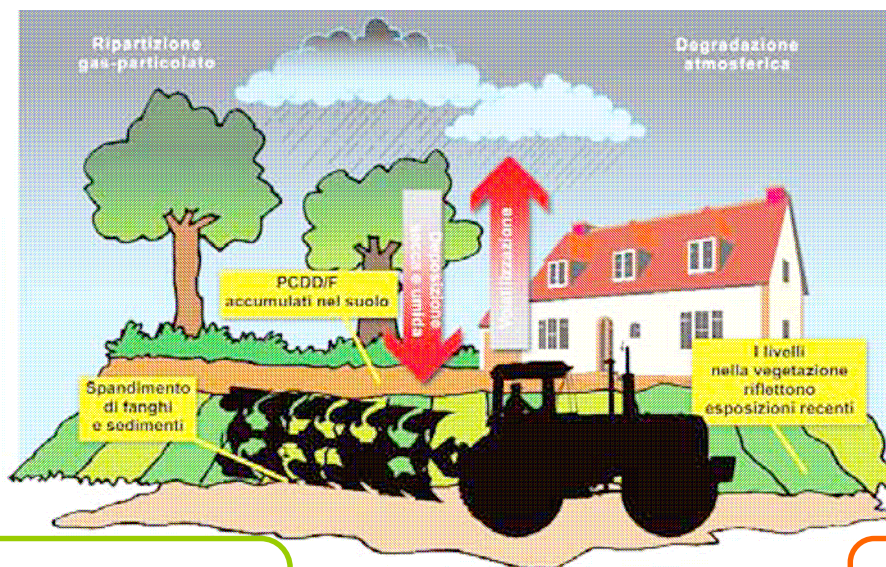


AMBIENTE TERRESTRE

L'ambiente terrestre può ricevere gli inquinanti ambientali attraverso le seguenti vie;

**Deposizione
atmosferica**

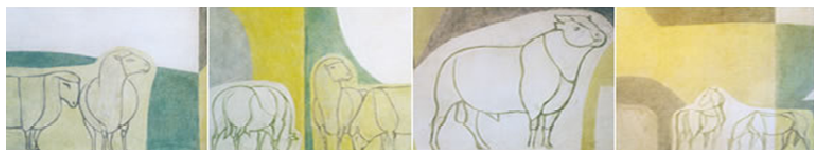
**Erosione da aree
contaminate
nelle vicinanze**



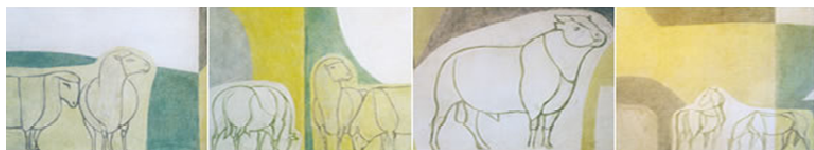
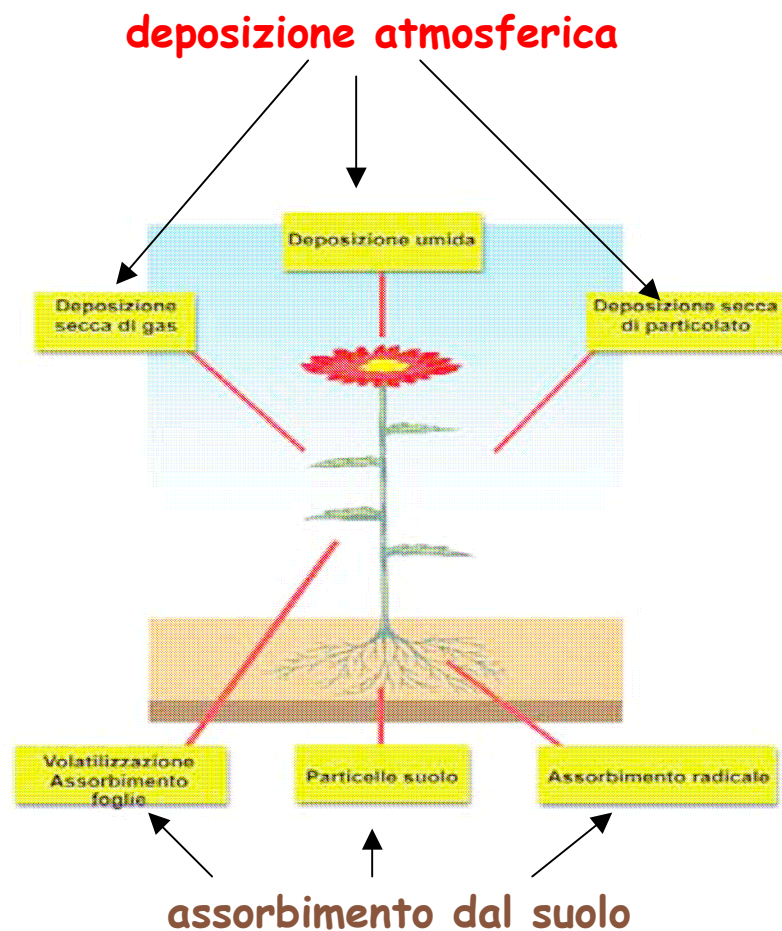
**Spandimento di
diserbanti e pesticidi**

**Spandimento di sedimenti
provenienti da esondazioni**

**Spandimento di
fanghi e compost**



I **vegetali** possono essere contaminati attraverso i seguenti meccanismi:

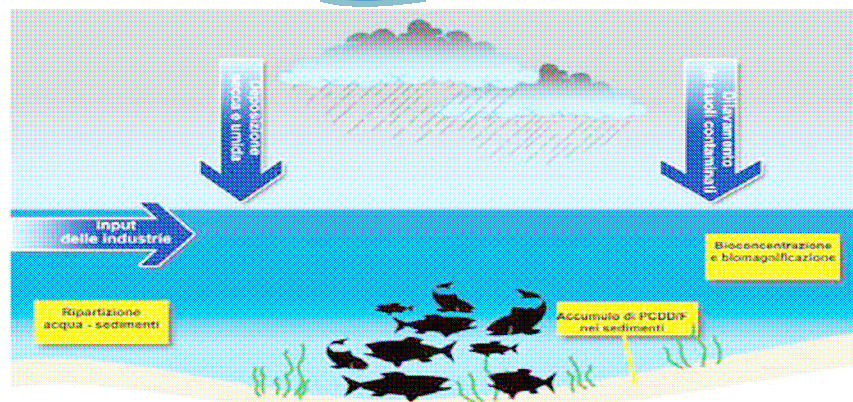


AMBIENTE ACQUATICO

L'ambiente acquatico può ricevere le diossine attraverso:

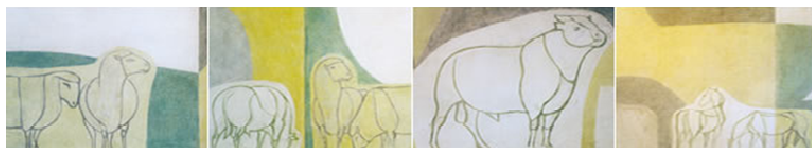
immissione di
reflui industriali,

deposizione
atmosferica

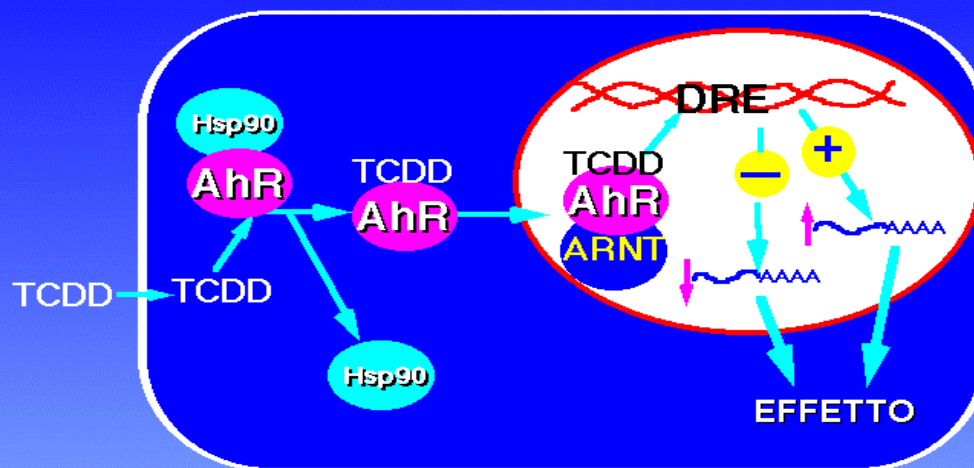


dilavamento,
erosione
di
suoli
contaminati

Nell' acqua le diossine possono volatilizzare e quindi rientrare in atmosfera, o adsorbirsi ai sedimenti o bioaccumularsi negli organismi. Le diossine trovano nell'acqua un'ottima via di diffusione una volta adsorbite sulle particelle minerali ed organiche che vi si trovano in sospensione.

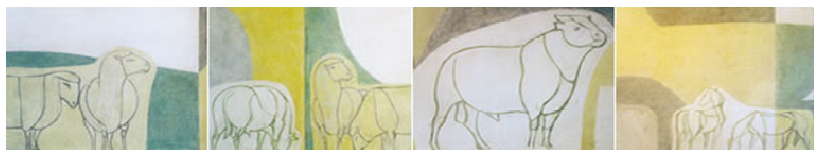


MECCANISMO D'AZIONE DELLA TCDD



L'azione tossica della diossina nei tessuti delle varie specie animali è mediata dall'azione del recettore cellulare AHR (Aryl Hydrocarbon Receptor).

Una proteina intracellulare solubile, in grado di legarsi a numerose sostanze aromatiche, alogenate e non.

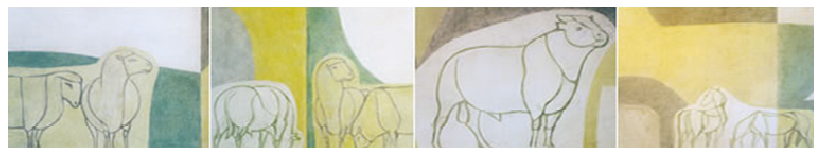
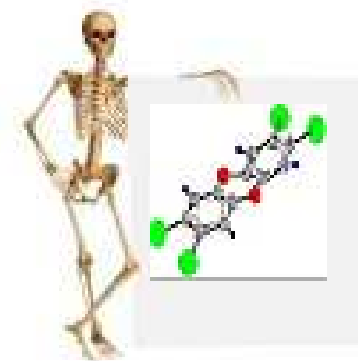




EFFETTI

Interagisce con l'espressione del patrimonio genetico delle cellule determinando l'attivazione o la repressione di particolari geni, che interferiscono:

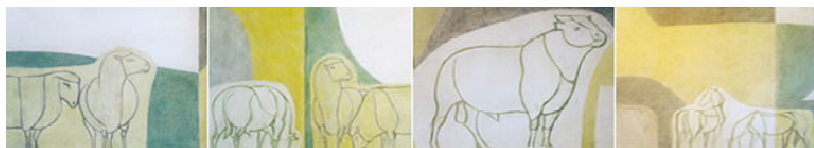
- nei meccanismi di differenziazione e divisione cellulare
- sul sistema endocrino alterando i delicati meccanismi degli ormoni responsabili del mantenimento dell'omeostasi, della regolazione dei processi riproduttivi e di sviluppo, a dosi estremamente basse anche a seguito di esposizione prenatale



- Inoltre provoca:
- Alterazioni del sistema immunitario
 - Effetti, anche in tempi ritardati rispetto all'esposizione, sul sistema cardiovascolare, sul tratto gastrointestinale, sul fegato, sul sistema nervoso

Altri studi suggeriscono possibili correlazioni tra esposizione a diossine ed insorgenza di diabete ed endometriosi

La TCDD è irritante per gli occhi, la cute (cloracne) e il tratto respiratorio.

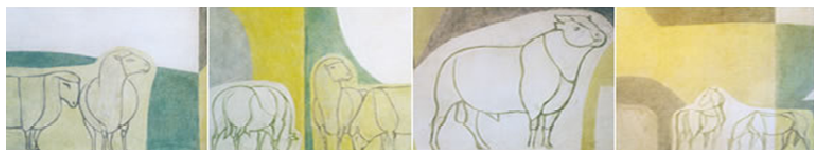


Fattore di tossicità equivalente e Tossicità equivalente

Ogni diossina ha una propria tossicità, anche molto diversa da composto a composto.

Spesso questi inquinanti sono presenti come miscele, la cui composizione varia a seconda della fonte che le ha emesse e delle reazioni chimico-fisiche che possono avvenire nel lungo tragitto che le porta dalla fonte di produzione alla nostra tavola.

Pertanto, per poterne confrontare correttamente la tossicità è stato introdotto il concetto di **Fattore di Tossicità Equivalente (TEF)** e di **Tossicità Equivalente (TEQ)**.



TEF Fattore di Tossicità Equivalente

Permette di confrontare il livello di tossicità dei diversi congeneri, mettendoli in relazione alla 2,3,7,8 TCDD, alla quale viene dato il valore unitario di riferimento

Compound WHO 2005 TEF

chlorinated dibenzo-p-dioxins

2,3,7,8-TCDD

1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.0003

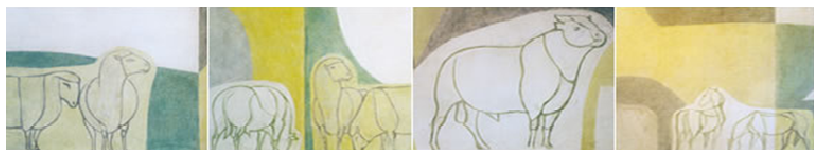
chlorinated dibenzo-p-furans

2,3,7,8-TCDF

1,2,3,7,8-PeCDF	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.0003

PCBs dioxin-like

PCB 77	0.0001
PCB 81	0.0003
PCB 126	0.1
PCB 169	0.03
PCB 105	0.00003
PCB 114	0.00003
PCB 118	0.00003
PCB 123	0.00003
PCB 156	0.00003
PCB 157	0.00003
PCB 167	0.00003
PCB 189	0.00003

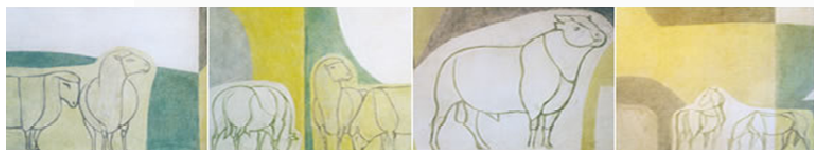


TEQ Tossicità Equivalente

Ci permette di esprimere la tossicità complessiva di diossine nelle diverse matrici.

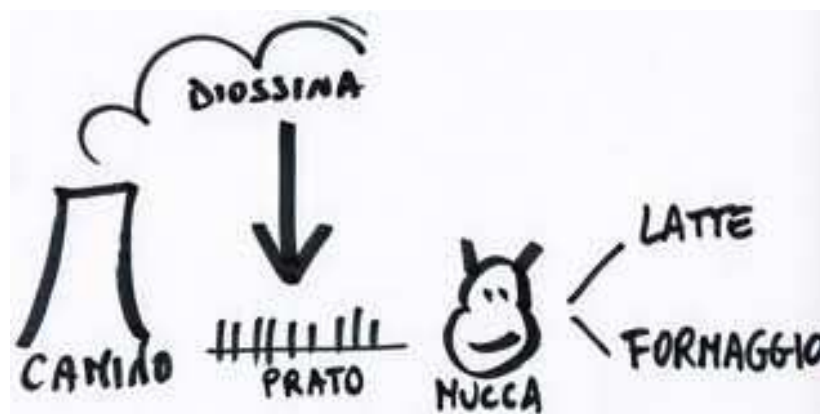
Moltiplicando la concentrazione di un congenere per il suo fattore di tossicità equivalente (TEF) si ottiene la corrispondente tossicità equivalente nella miscela (TEQ). La formula utilizzata è la seguente:


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

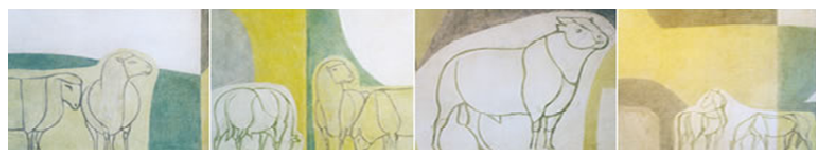


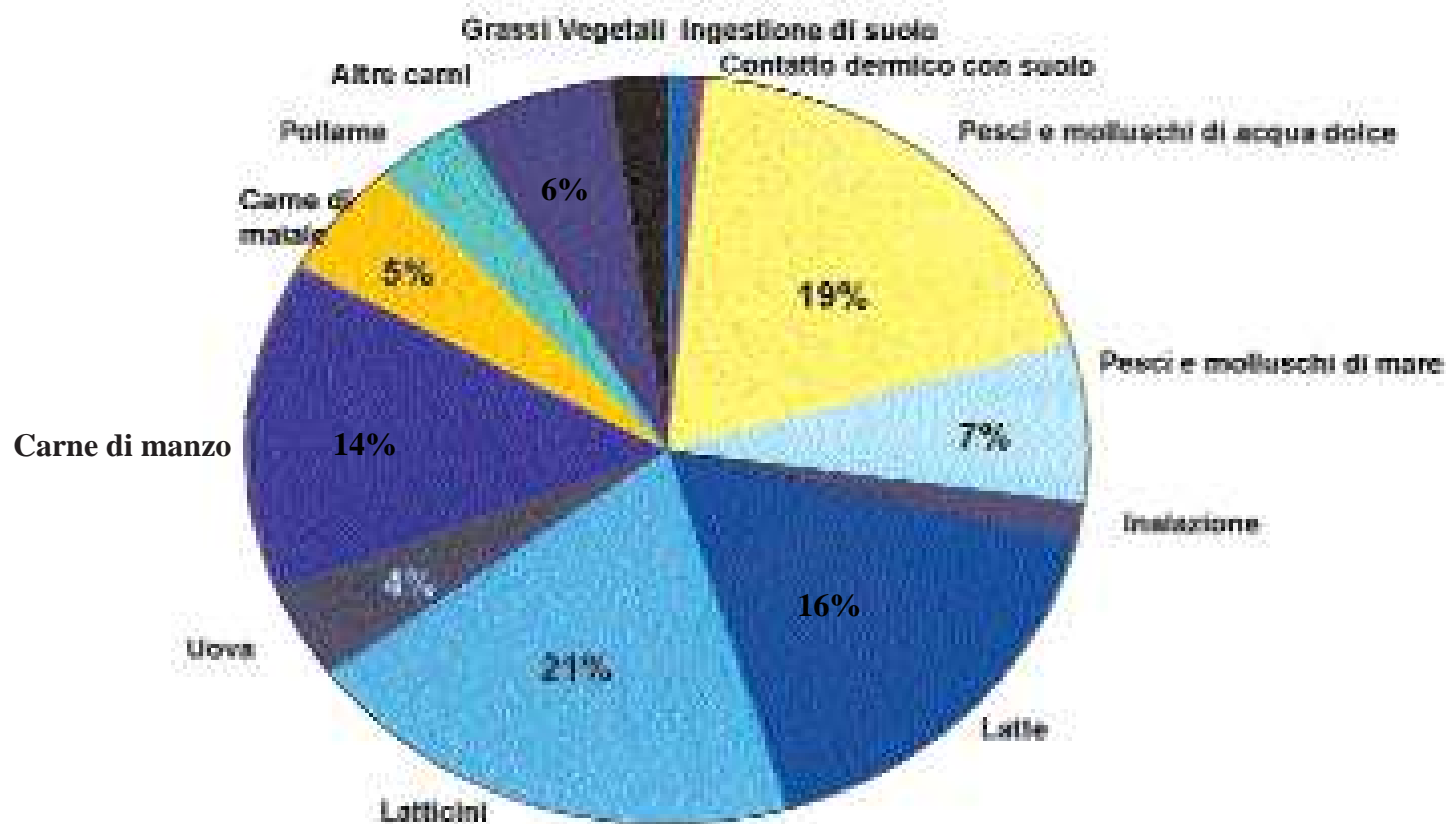
Modalità di ingresso di questi contaminanti nella catena alimentare

Le diossine si accumulano nei tessuti grassi degli organismi.

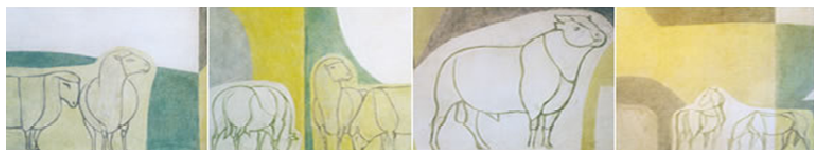


Principalmente la contaminazione per l'uomo avviene attraverso gli alimenti, in particolare quelli più ricchi in grassi: burro, formaggi, latte, pesce e carne.





Esposizione a PCDD, PCDF e PCBdl attraverso il cibo (adattato da dati EPA 2004)



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)*

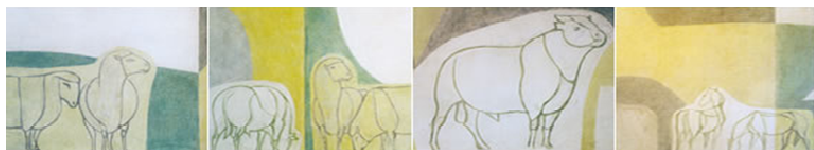
TDI = 10 pg/kg-bw/day

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

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

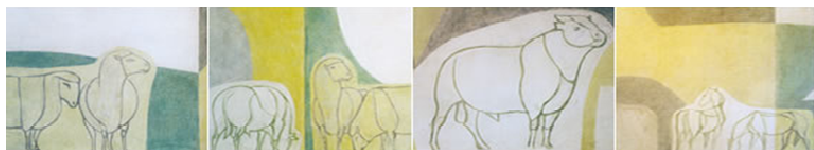
(Effetti tossici ad elevata sensibilità considerati:
effetti sullo sviluppo, effetti ormonali, effetti
neurocomportamentali)

TDI attuale = 2 pg WHO-TEQ/Kg



Regolamentazione

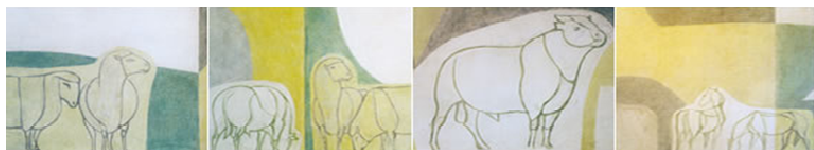
- Reg. (CE) n. 252/2012, che stabilisce i metodi di campionamento e d'analisi per il controllo ufficiale dei livelli di *diossine e di PCB diossina-simili* in alcuni prodotti alimentari.
- Reg. (CE) N. 1259/2011 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari (e successive modifiche e integrazioni).



TENORI MASSIMI Reg. CE 1259/2011

Prodotti alimentari	Tenori massimi	
	Somma di diossine (OMS-PCCD/F-TEQ)	Somme di diossine e PCB _{dl} (OMS-PCCD/F-PCB-TEQ)
Carni e prodotti a base di carne (escluse le frattaglie commestibili) dei seguenti animali: -bovino -pollame -suino	2.5 pg/g grasso 1.75 pg/g grasso 1.0 pg/g grasso	4.0 pg/g grasso 3.0 pg/g grasso 1.25 pg/g grasso
Muscolo di pesce e prodotti della pesca e loro derivati, esclusa l'anguilla	3.5 pg/g peso fresco	6.5 pg/g peso fresco
Latte crudo e prodotti lattiero-caseari compreso il grasso del burro	2.5 pg/g grasso	5.5 pg/g grasso
Uova di gallina e ovoprodotti	2.5 pg/g grasso	5.0 pg/g grasso

OMS-TEQ basati sui TEF - WHO del 2005.



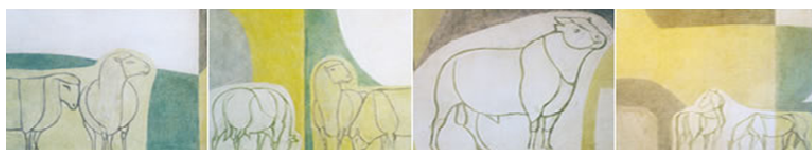
TENORI MASSIMI negli alimenti per animali

Reg. CE 277/2012

**in attuazione della direttiva 2002/32/CE, relativamente
alle sostanze indesiderabili negli alimenti per animali**

Prodotti alimentari	Tenori massimi	
	Somma di Diossine (OMS-PCCD/F-TEQ)	Somme di Diossine e PCB _{dl} (OMS-PCCD/F-PCB-TEQ)
Componenti di mangimi di origine vegetale	0.75 ng/Kg	1.25 ng/Kg

OMS-TEQ basati sui TEF - WHO del 2005.



Emergenze in cui siamo stati coinvolti

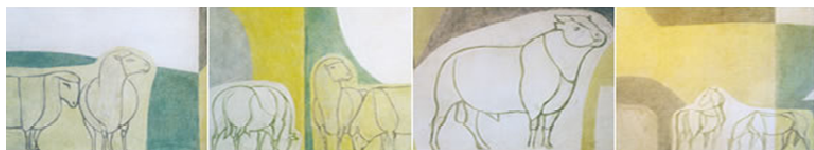
Addensanti in yogurt e altri alimenti 2007

L'addensante alimentare Gomma di guar è stato all'origine di un iniziale blocco della distribuzione di yogurt, avvenuta ad agosto 2007 a cura della Danone rumena. I livelli di contaminazione raggiungevano i 156 pg di diossina/g di prodotto contro i 6 pg tollerati. Si sono rilevati congiuntamente alti livelli di pentaclorofenolo e di furani.



Campania 2007

In seguito all'emergenza rifiuti in Campania dovuta alla loro cattiva gestione, sia quelli urbani che industriali, sono state rilevate alte dosi di Diossine e Policlorobifenili sia nei terreni che nell'uomo e negli animali.



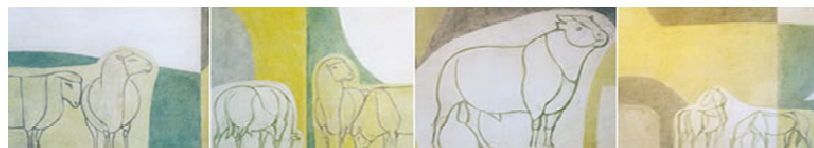
Irlanda 2008



Allarme diossina proveniente dalle carni suine e bovine, ma non solo, in primo accertamento di origine irlandese. All'origine della contaminazione sembrano esserci mangimi extraeuropei contaminati. Tra le diverse ipotesi al vaglio si esaminano il processo di asciugatura degli stessi mangimi con l'uso di oli combustibili industriali, e l'asciugatura a caldo di residui di pane alimentare umano ancora avvolto negli originali sacchetti di plastica.

Le autorità sanitarie nella Germania settentrionale sono state avvisate della contaminazione da diossina dal 28 dicembre 2010 in quanto è stato scoperto che circa 527 tonnellate di mangime contaminato da diossina, prodotto dalla società Harles & Jentzsch, erano state distribuite in almeno mille allevamenti di polli e maiali. La magistratura tedesca aveva poi aperto un'inchiesta e ha individuato le aziende che hanno utilizzato i prodotti della Harles & Jentzsch addizionati in modo fraudolento con residui di olio biodiesel.

Germania 2011



Un particolare monitoraggio del 2010

7 **Carne**
avicola
4 **galline**

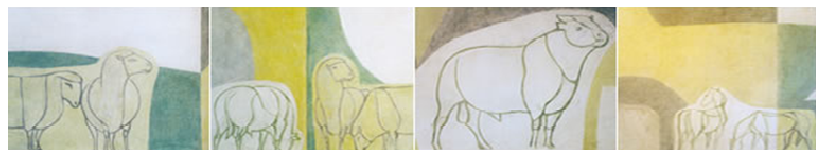
27 campioni
inceneritore Pistoia

2 **uova**
1 **anatra**

35 incendio
Umbria
car-fluff

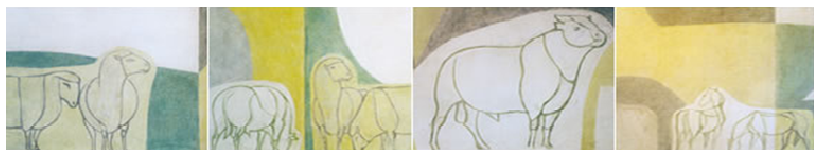
1 **pesce**

15 **campioni**



Progetti di monitoraggio

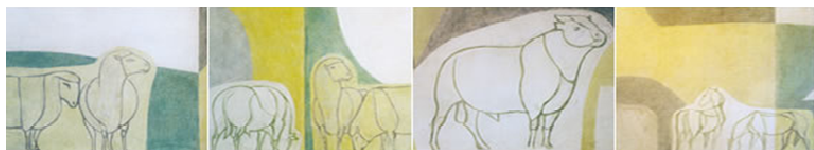
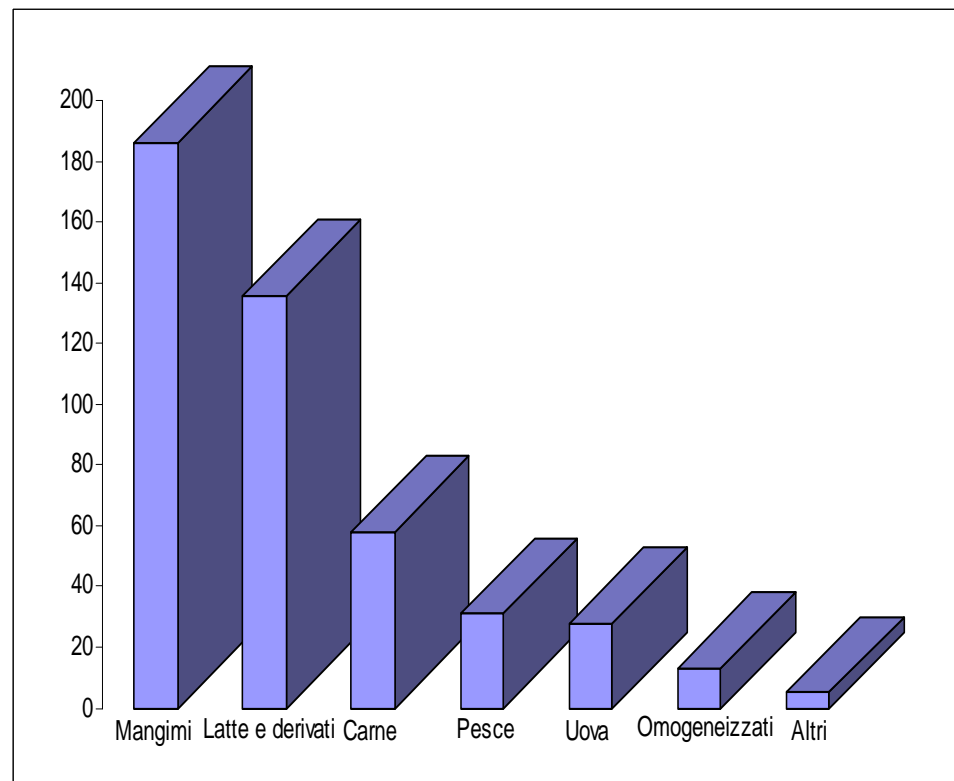
- Progetto Ministero della Salute sui contaminanti emergenti nel 50% delle regioni su latte ovino e miele in zone a rischio e non.
- Progetto per il monitoraggio per la contaminazione da PCDD/F e PCB diossina simili e metalli pesanti nella zona circostante la discarica di Borgo Montello(Lt) e zone limitrofe.
- Classificazione zone di produzione e stabulazione: controlli sui molluschi bivalvi per PCDD/F e PCBdl
- Collaborazione scientifica per la ricerca di PCDD nel latte materno con il Bambino Gesù di Roma
- Piano di monitoraggio PCDD/F e PCB dl regione Campania
- Controllo delle produzioni di latte nelle zone all'interno e nelle zone limitrofe ai SIN (siti interesse nazionale). In particolare la zona della valle del fiume Sacco.



Campioni 2012

n°campioni dal 01.01.2012 a tutt'oggi

Tipologia campioni	n°campioni
Mangimi	186
Latte e derivati	136
carne	58
pesce	31
uova	28
omogeneizzati	13
altri	5
totale	426



Principi del metodo di determinazione delle diossine e dei PCBs diossina simili



liofilizzazione

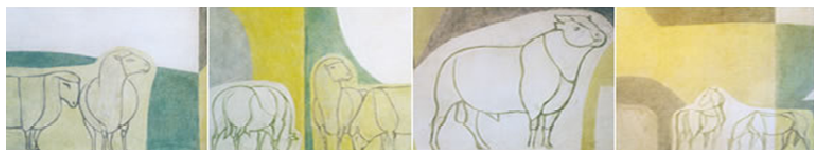


estrazione

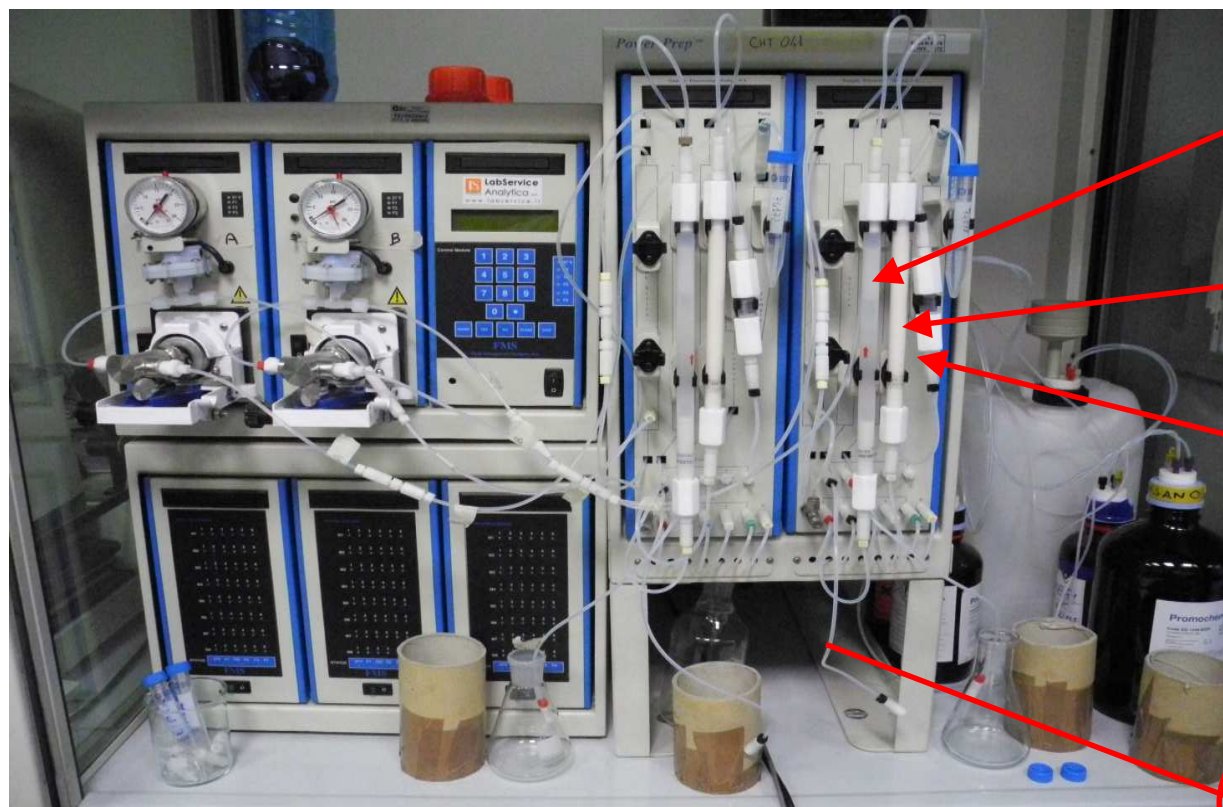
Prima
Purificazione



colonna di silice- H_2SO_4



Una seconda purificazione viene effettuata con POWER PREP

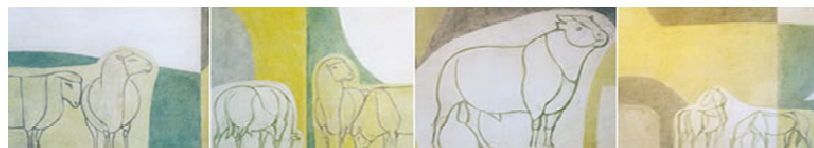


silice multistrato
(acida e basica) +
nitrato d'argento

allumina

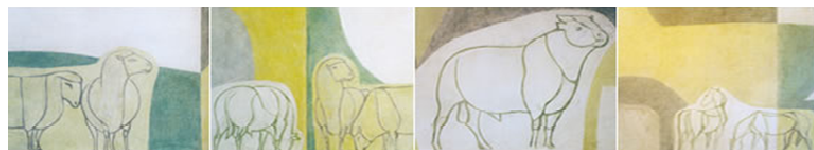
carbone

Si ottengono le due
frazioni separate delle
Diossine e dei PCB

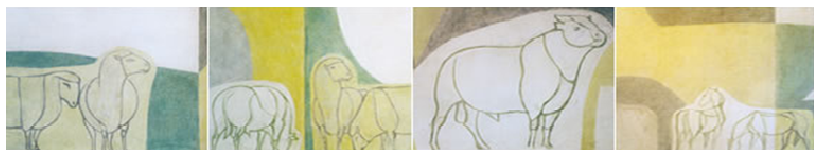


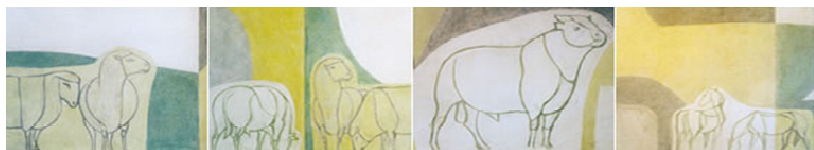
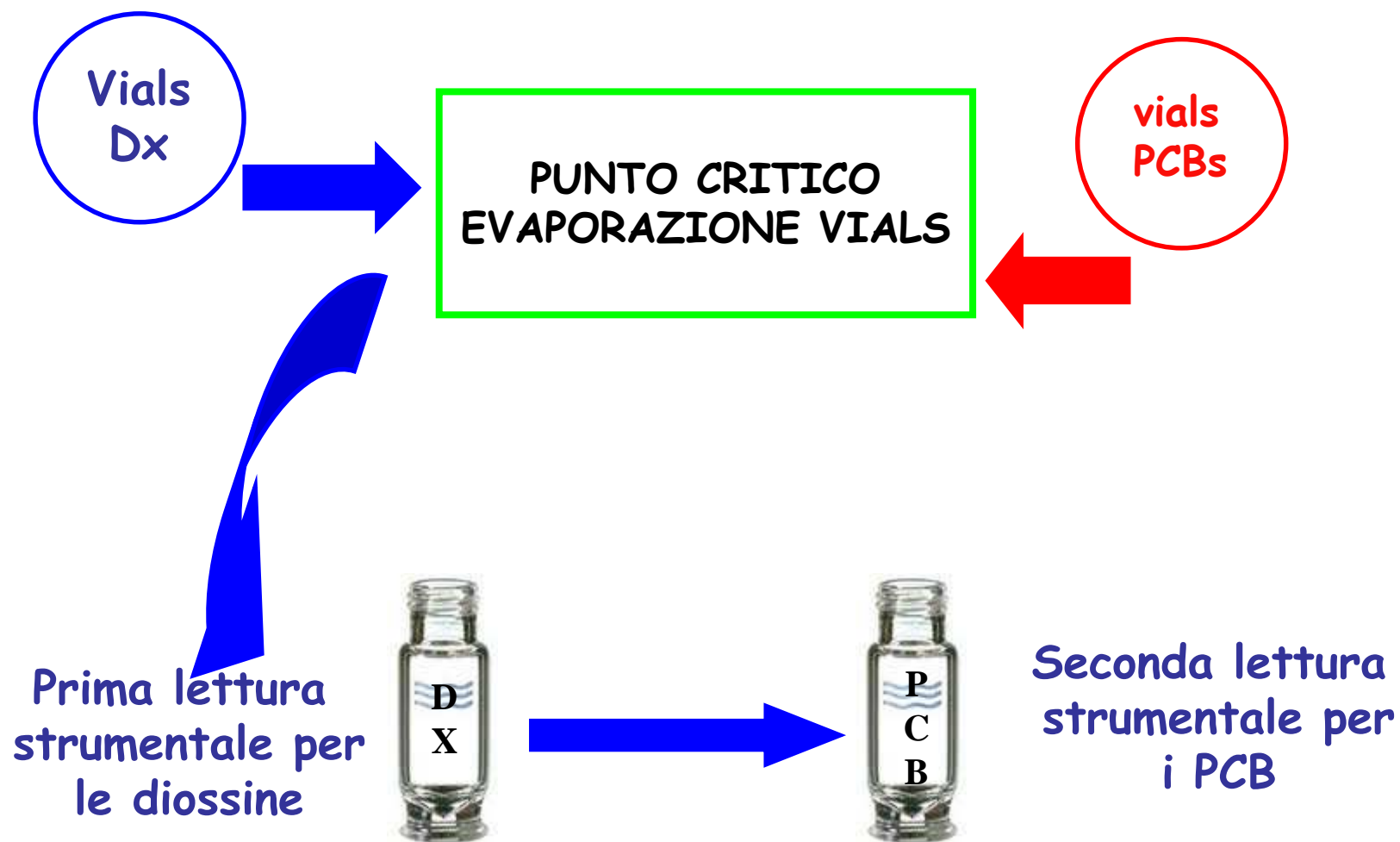


La frazione dei PCBs necessita di
un'ulteriore purificazione su
colonnina di carbone
(terza purificazione)
per separare i PCBs like
dagli altri congeneri.

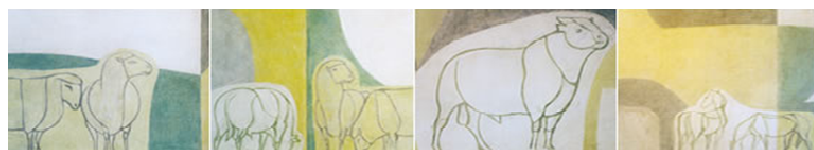


Durante i vari passaggi e' essenziale l'evaporazione
a temperature $< 50^{\circ}\text{C}$



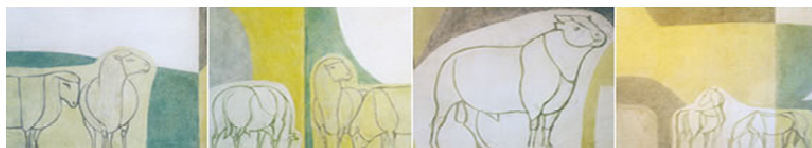
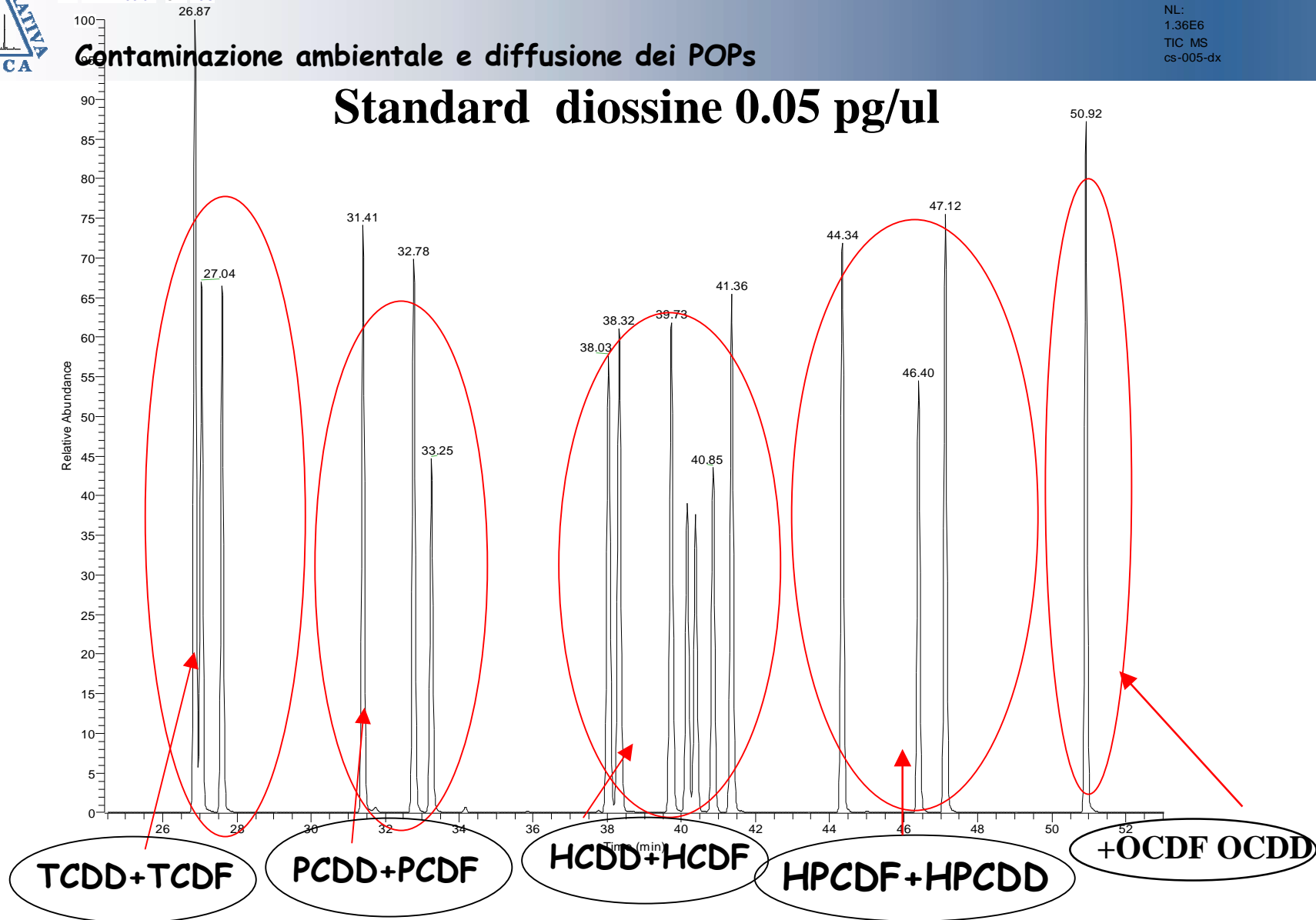


Si procede alla lettura strumentale mediante un sistema gascromatografico con spettrometro di massa ad alta risoluzione H.R.G.C.-M.S



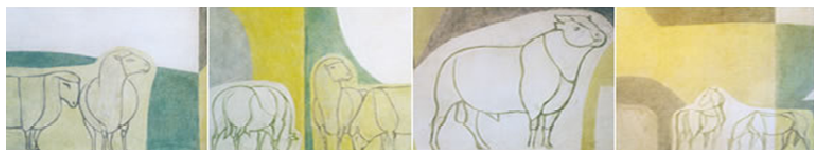
Contaminazione ambientale e diffusione dei POPs

Standard diossine 0.05 pg/ul





Da ciò che è stato detto si deduce che tutti noi
abbiamo accumulato una quantità di diossine più o meno significativa che
varia in funzione delle abitudini alimentari, delle caratteristiche
dell'ambiente che ci circonda e delle caratteristiche fisiche.



"Quando l'ultima fiamma sarà spenta.

L'ultimo fiume avvelenato.

L'ultimo pesce catturato.

Allora capirete che non si può mangiare il denaro."

Toro Seduto

Grazie per l'attenzione
e

*in Bocca
al Lupo!*

