

OSSERVAZIONI PRELIMINARI SULLA PRESENZA DI PCDD/F E PCB-dl NEL LATTE BOVINO

Bertocchi L., Varisco G., Bolzoni G., Fedrizzi G., Rumi S.

Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Lombardia e dell'Emilia Romagna B. Umbertini-Brescia
Reparto Produzioni Zootecniche
Servizio di sorveglianza Epidemiologica degli Allevamenti

Riassunto

Il lavoro riporta alcune osservazioni in merito al livello e al tipo di contaminazione da alcuni composti organoclorurati PCDD (policlorodibenzodiossine) PCDF (policlorodibenzofurani) e PCB-dl (policlorobifenili diossina simili), riscontrata nel latte bovino prelevato da autocisterne che lo raccolgono in allevamenti siti nel comune di Brescia e nei comuni della cintura urbana. Quest'area è stata la sede di una industria produttrice di PCB dal 1958 al 1983 (1) e ancora oggi vede la presenza di numerose ferriere ed acciaierie. Per questo il problema dell'inquinamento da PCB è conosciuto e monitorato da tempo ma, l'applicazione delle nuove normative (Regolamento CE n°1881/2006 e Regolamento CE n°1883/2006) (2), (3) che rivedono i limiti e la composizione dei contaminanti considerati, impone nuovi studi epidemiologici in grado di fornire dati ed indicazioni per una corretta analisi del rischio sanitario. I risultati delle analisi del latte di autocisterna hanno evidenziato valori di PCDD/F e PCB-dl WHO-TEQ fra 2,589 e 3,03 pg/gr/grasso mostrando un livello di contaminazione inferiore ai limiti di legge pari a 6,00 pg/gr/grasso, ma superiore ai limiti di azione (2,00 pg/gr/grasso) per il contenuto dei singoli gruppi di sostanze PCDD/F o PCB-dl (raccomandazione CE 144/06) (4). I risultati mettono in evidenza come i policlorobifenili (PCB) siano i principali responsabili di tale situazione rappresentando oltre il 65 % delle sostanze inquinanti mentre le diossine (PCDD + PCDF), risultano decisamente inferiori (tab 1.)

Parole chiave: latte, diossine, policlorobifenili diossina simili

Summary

Preliminary observations on presence of PCDD/F and dl in cow's milk

Purpose of this work is to highlight the level and type of contamination by organochlorine compounds; PCDD (polychlorinated dibenzo-p-dioxin), PCDF (polychlorinated dibenzofurans) and dl-PCB (polychlorinated dioxin like) of milk tanker composed by dairies bulk milk of Brescia and hinterland. In this area, in the past industries had produced PCBs (1) and still today it's site of many ironworks and steelworks; pollution problem is known and it was monitored, but, the application of new regulations (Reg. CE n° 1881/2006 and Reg. CE n° 1883/2006) on the limits and the composition of contaminants had imposed new epidemiological studies to provide data and tools for risk evaluation and analysis. Milk tanker analysis showed WHO-PCDD/F PCB-TEQ values between 2,589 and 3,03 pg/gr of fat, lower than legal limit (6,00 pg/gr. of fat) but higher than action limit 2,00 pg/gr. of fat (raccomandazione CE 144/06).

The results indicate PCB as primarily contamination compounds, representing more than 65% of pollutants, lower than dioxins (PCDD/F). Food for human consumption environmental contamination is certainly widespread, given the huge dispersion of these substances into environment, but there are a few epidemiological studies that describe the magnitude and type of risk.

Key words: milk, dioxins, polychlorinated biphenils dioxin like

Introduzione

Il regolamento CE n 446/2001, che definisce i tenori massimi di taluni contaminanti presenti nelle derrate alimentari è stato, alla luce delle nuove informazioni contenute nel Codex Alimentarius, più volte modificato. Così anche per le sostanze organoclorurate, con l'introduzione del recente regolamento n 1881/2006, vengono definiti i nuovi limiti relativi alla sommatoria di 17 molecole di "diossine" PDD/F (policlorodibenzo-p-diossine e policlorodibenzofurani) con 12 molecole di PCB-dl (policlorobifenili diossina simili).

Diossine e PCB, sono chimicamente idrocarburi clorurati. Più precisamente il termine "diossine" indica un gruppo di 75 congeneri di policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e 135 congeneri di policlorodibenzofurani (PCDF), 17 dei quali (7 PCDD e 10 PCDF) suscitano preoccupazione sotto il profilo tossicologico. PCDD e PCDF si possono formare in un gran numero di differenti reazioni sia di chimica sintetica che termica, fotochimica e biochimica ma a differenza dei PCB, non sono state prodotte industrialmente e si sono formate come impurità nella sintesi dei bifenili, dei pentaclorofenoli e nei processi inefficienti di combustione. Per questo sono state trovate miscele di PCB (Bowers et al 1974), in diversi erbicidi e fungicidi come i clorofenoli, l'esaclorobenzene ed i clorodifenileteri (Yamagishi et al, 1981 Rappe et al., 1978/1985) nelle vernici (Williams et al 1992) vicino ad inceneritori (Olie et al, 1977) e a industrie di lavorazione dei metalli (Rappe et al 1987).

I policlorinati bifenili (PCB) appartengono a un gruppo di 209 congeneri di idrocarburi clorurati non polari con nucleo bifenilico dove l'atomo di idrogeno è sostituito da 1 a 10 atomi di cloro. Data la loro resistenza al calore, stabilità chimica ed elevata costante dielettrica, tali sostanze sono state prodotte industrialmente per numerose applicazioni sottoforma di fluidi in accumulatori e trasformatori elettrici, in sistemi idraulici, radiatori, lubrificanti, oli, additivi a pesticidi, carta copiatrice, composti plastici e vernici(5). La produzione dei PCB si è protratta dagli anni 30 agli anni 90 fino a quando il loro impiego è stato vietato dal 1972 in sistemi aperti e dal 1996 (direttiva 96/59 CE) anche nei sistemi chiusi. Il principale motivo di tale decisione è da collegarsi alla pericolosità dovuta alla persistenza ambientale di queste sostanze e alla loro spiccata liposolubilità, motivi che sono alla base di un progressivo accumulo negli animali e nell'uomo. Gli studi negli ultimi 10 anni hanno inoltre evidenziato che 12 congeneri di PCB presentano proprietà tossicologiche analoghe a quelle delle diossine e sono pertanto stati denominati "diossina simili" (PCB-dl).

Pur non escludendo altre vie accidentali di contaminazione, il consumo di alimenti rappresenta da sempre la principale via di assunzione delle diossine e

PCB per la popolazione. Negli organismi viventi queste sostanze non seguono una adeguata via metabolica e quindi risultano in costante incremento nei tessuti causando, a lungo termine, danni sul sistema endocrino, immunitario e nervoso nelle diverse specie animali e nell'uomo. Per tale motivo sono oggi considerati fra i maggiori componenti dei POPs (persistent organic pollutants).

Obiettivi della ricerca

Obiettivo della ricerca è lo studio dei dati per la definizione dei livelli e delle tipologie di contaminazione da composti organoclorurati PCDD (policlorodibenzodiossine) PCDF (policlorodibenzofurani) e PCB-dl (policlorobifenili diossina simili) nel latte bovino raccolto in alcuni allevamenti siti nel comune di Brescia e nei comuni della cintura urbana. Sono stati considerati i dati delle analisi effettuate in autocontrollo dalle aziende lattiero-casearie locali sul latte delle autocisterne di raccolta, così come previsto dal regolamento CE 1881/2006. Il livello di contaminazione viene inoltre confrontato con i livelli di contaminazione di tre specie di pesci del mare Baltico, zona da tempo sottoposta a controlli per questo tipo di inquinamento.

Materiali e metodi

Alla fine degli anni novanta, il territorio del comune di Brescia è stato sottoposto da parte delle autorità competenti a studi e controlli sulla contaminazione da PCB nel terreno (6). Le analisi hanno rilevato la presenza di PCB nel suolo 3000-6000 (1) volte più alta del limite di 0,001 mg/kg, valore previsto come limite dalla legge italiana (GU 1999). La sorgente dell'inquinamento è probabilmente un impianto industriale dislocato nell'area urbana che ha prodotto, dal 1958 al 1983, circa 31.000 ton di PCB (1). Conseguentemente a tale situazione anche i foraggi prodotti nell'area sono stati prelevati e sottoposti ad analisi di controllo evidenziando contaminazioni basse e molto variabili (6). In relazione a questa situazione, i programmi di autocontrollo delle cooperative di produzione e commercializzazione del latte site nell'area hanno previsto analisi sul latte delle autocisterne di raccolta per la ricerca di PCDD/F e PCB-dl secondo le nuove normative. Queste cooperative ritirano il latte da 45 soci produttori che allevano le bovine nelle zone periferiche del comune di Brescia e nelle campagne dei comuni limitrofi. Tutti gli allevamenti sono racchiusi in un'area che dista non più di 20 Km dalla città.

In totale sono stati prelevati 4 campioni di latte, da altrettanti giri di consegna, ciascuno dei quali composto da circa 200 qli di prodotto. Le analisi sono state eseguite dal laboratorio del Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente" secondo le metodiche (metodo EPA 1613B/99 e EPA 1668⁹/94) previste dal reg CE 1883 del 19-12-2006.

I risultati delle analisi effettuate per ognuna delle 29 molecole sono stati espressi in equivalenti di tossicità come previsto dall'Organizzazione Mondiale della Sanità OMS-TEQ (TEQ pg/g di grasso). Il livello di contaminazione nel

latte delle tre classi di sostanze organoclorurate è stato valutato e posto a confronto con i livelli di contaminazione presenti in tre specie di pesci del mar baltico (7).

Risultati

La tabella n 1 riporta le analisi del latte contenuto nei 4 giri di raccolta. I valori totali di PCDD/F e PCB-dl non superano mai i 3 TEQ pg/gr/grasso e quindi risultano decisamente sotto la soglia limite di 6,00 TEQ pg/gr/grasso dettata nel Reg 1881/06. Tuttavia, nei giri 1 e 2, il solo contenuto di PCB-dl, pari a 2,015 e 2,035, supera di poco i limiti di 2,00 TEQ pg/gr/grasso definiti come livello di azione che impone agli stati membri di avviare ulteriori indagini (raccomandazione CE 144/06).

Dai risultati della tabella si può vedere come le sole dibenzodiossine (PCDD) incidono in modo marginale sulla contaminazione totale del latte; il loro livello risulta molto costante (fra un minimo dell'8,9 e un massimo del 10,2 %) a testimoniare probabilmente una presenza diffusa e totalmente compatibile con le contaminazioni del territorio di aree industriali. Maggiore e più diversificata (fra un minimo di 19,6 e un massimo di 26,1 %) risulta la presenza di dibenzofurani (PCDF). Nell'insieme comunque le diossine (PCDD e PCDF) risultano concorrere alla contaminazione del latte per una quota molto bassa mai superiore al 35 % (giro 4) e comunque sempre inferiore ai limiti di azione. Il peso maggiore nella determinazione del valore finale di tossicità è invece dovuto ai contenuti di PCB-dl che incidono con percentuali variabili fra il 65 ed il 71,4% del valore totale di TEQ. Le poche indagini ad ora pubblicate sul livello di contaminazione delle derrate alimentari, così come previsto dal reg 1881/96, ci hanno indotto a riportare anche i dati (tab 2) di analisi sul contenuto di PCDD/F e PCB-dl in 3 specie di pesce pescato nel mar baltico(7) e a confrontarle con i dati del latte. Nel grasso delle tre specie ittiche il livello di contaminazione si presentava (tab 2) più elevato rispetto alla contaminazione del latte e anche in questa matrice l'incidenza delle molecole di PCB-dl risultava preponderante. Se si confrontano i dati percentuali relativi al contenuto di policlorobifenili (PCB-dl) del giro di raccolta n 4 con quelli del salmone si può osservare come risultino (giro 4 = 65,00 % salmone = 62,95 %) molto simili.

Conclusioni

Mentre negli ultimi 30 anni esistono molte indagini e pubblicazioni sulla presenza di diossine e policlorobifenili nell'ambiente e negli alimenti, pochi sono i lavori che illustrano la contaminazione relativa agli specifici congeneri tossici per la salute umana e quindi fondamentali per la valutazione del rischio (così come da regolamento 1881/06). Considerato che per la loro natura i PCDD/F e PCB sono diffusamente presenti nell'ambiente e nell'aria è logico, in relazione alla loro lipofilità, aspettarsi una massiccia presenza di queste sostanze nei grassi degli alimenti di origine animale. Invece, dalle analisi del

Raccolta latte	Giro 1		Giro 2		Giro 3		Giro 4		media	
	TEQ Pg/g/gr	%	TEQ Pg/g/gr	%						
PCDD	0,253	9,0	0,303	10,2	0,231	8,9	0,269	8,9	0,264	9,3
PCDF	0,553	19,6	0,635	21,4	0,516	19,9	0,793	26,1	0,624	21,8
PCDD/F	0,806	28,6	0,938	31,6	0,747	28,8	1,061	35,00	0,888	31,1
PCB-dl	2,015	71,4	2,035	68,4	1,841	71,2	1,971	65,0	1,966	68,9
Tot PCDD/F + PCB-dl	2,822		2,974		2,589		3,033		2,854	

Tab 1. Contenuto in policlorodibenzodiossine (PCDD) policlorodibenzofurani (PCDF) e policlorobifenili (PCB) WHO-TEQ pg/g di grasso e % sul totale nel latte di autocisterna

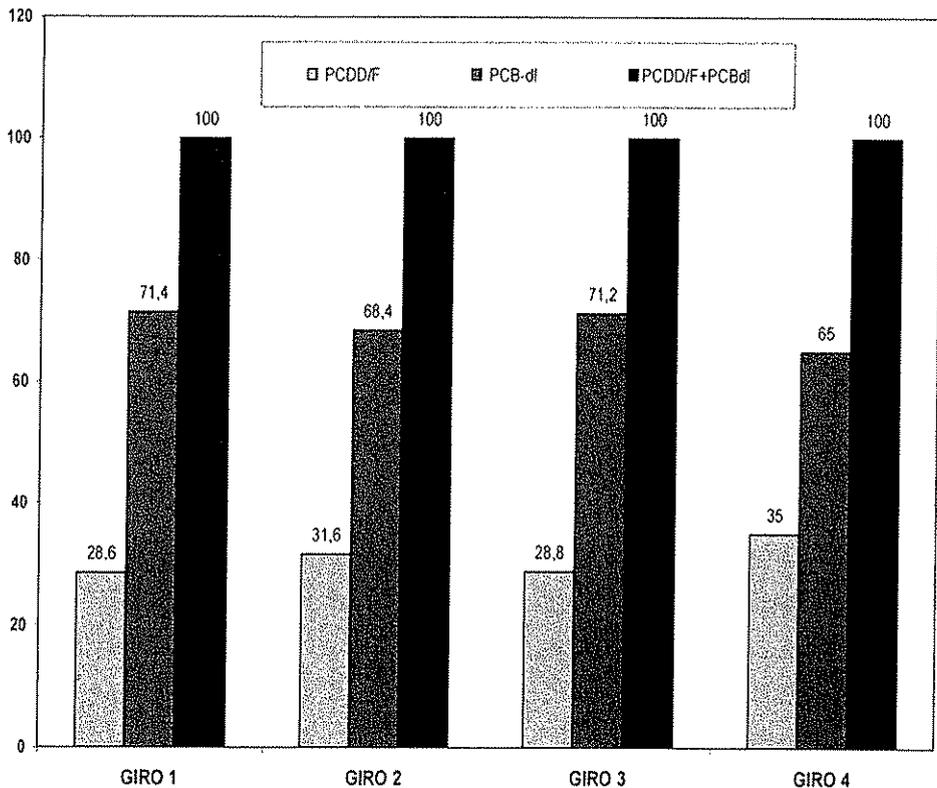


Fig. 1: Rapporto fra contenuto (WHO-TEQ pg/g di grasso) in diossine e Policlorobifenili nei giri di raccolta del latte

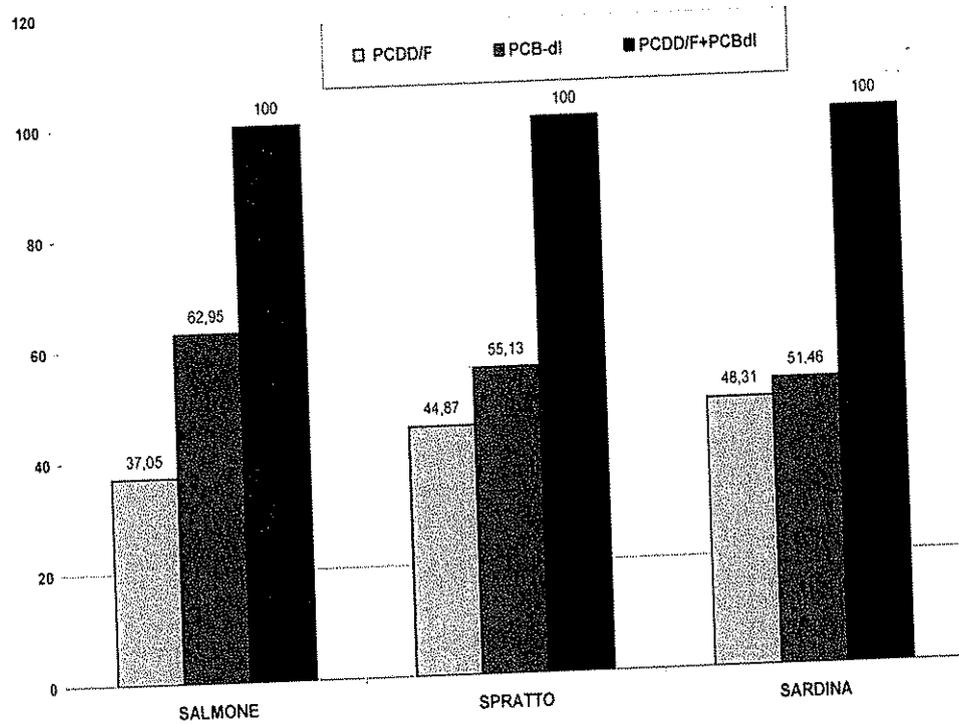


Fig. 2: Rapporto fra contenuto (WHO-TEQ pg/g di grasso) in diossine e Policlorobifenili in 3 diverse specie di pesci pescati del mar baltico

latte del comune di Brescia, che sappiamo essere zona a rischio, sono stati messi in evidenza valori inferiori alla metà rispetto ai limiti di legge. Non risulta pertanto così scontato il trasferimento totale di queste molecole dall'ambiente ai mangimi e al tessuto animale e serviranno in tal senso ricerche che chiariscano non solo il livello di inquinamento ambientale delle acque e dei mangimi ma anche le modalità e la velocità di accumulo e deplezione delle diossine negli organismi viventi. A conferma della ubiquità di queste molecole nell'ambiente è

	SALMONE		SPRATTO		SARDINA		media	
	TEQ Pg/g/gr	%	TEQ Pg/g/gr	%	TEQ Pg/g/gr	%	TEQ Pg/g/gr	%
PCDD/F	3,42	37,05%	2,71	44,87	2,15	48,31	2,76	42,01
PCB-dl	5,81	62,95%	3,33	55,13	2,29	51,46	3,81	57,99
tot WHO	9,23		6,04		4,45		6,57	

Tab 2. Contenuto in policlorodibenzodiossine (PCDD) policlorodibenzofurani (PCDF) e policlorobifenili (PCB) WHO-TEQ pg/g di grasso e % sul totale nel latte di autocisternain tre specie di pesci pescati nel mar baltico.

stato interessante confrontare i livelli di contaminazione dei pesci del Mar Baltico con il latte esaminato e constatare come le differenze in termini quantitativi e di percentuale delle componenti diossiniche e di quella dei policlorobifenili presenti nei due alimenti prodotti agli antipodi del continente, siano in realtà assai ridotte. A nostro parere, vista l'enorme produzione e diffusione di PCB da parte dell'industria mondiale (1) (2) e la loro stabilità nell'ambiente, è possibile che una vasta gamma di alimenti potrà in futuro, a vari livelli e per vaste aree territoriali, mostrare problematiche analoghe. Solamente la pubblicazione di nuove indagini e ricerche aiuteranno a capire e a valutare il rischio relativo alla presenza di queste sostanze negli alimenti e di conseguenza quello per la salute dei consumatori.

BIBLIOGRAFIA

- 1) CTS, (2003) Relazione finale del comitato tecnico scientifico per la valutazione del rischio per la salute umana, correlate alla presenza nel terreno di sostanze tossiche PCB e mercurio, nell'area Caffaro del comune di Brescia. <http://www.aslbrescia.it/mc/relfinale%20cts.htm>
- 2) Regolamento (CE) n. 1881/2006 della commissione del 19 dicembre 2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari
- 3) Regolamento (CE) n. 1883/2006 della commissione del 19 dicembre 2006 che stabilisce i metodi di campionamento e d'analisi per il controllo ufficiale dei livelli di diossine e di PCB diossina-simile in alcuni prodotti alimentari
- 4) Raccomandazione della commissione del 16 novembre 2006 sul monitoraggio dei livelli di base di diossine, PCB diossina simili e PCB non diossina simili nelle derrate alimentari
- 5) BRIEVIK, K., SWEETMAN, A., PACYNA, J.M., JONES, K.C., (2002). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners- a mass balance approach. *The Science of the Total Environment* 290:181-198
- 6) - TURRIO-BALDASSARRI, L., V. ABATE, S. ALIVERNINI, C.L. BATTISTELLI, S. CARASI, M. CASELLA, N. IACOVELLA, A.L. IAMICELI, A. INDELICATO, C. SCARCELLA and C. LA ROCCA (2007). A study on PCB, PCDD/PCDF industrial contamination in a mixed urban-agricultural area significantly affecting the foodchain and the human exposure. Part I: Soil and feed
- 7) - LIZAK, R., J. PIKORSKA-PLISZCZYNSKA, B. KOWALSKI, J. RACHUBIK, M. WARENIK and T. WIJASZKA. (2007). PCDD, PCDF, and dl-PCB in baltic herring, salmon and sprat from Western Gotland basin of the Baltic sea. *Bull. Vet. Inst. Pllawy* 51: 661-666