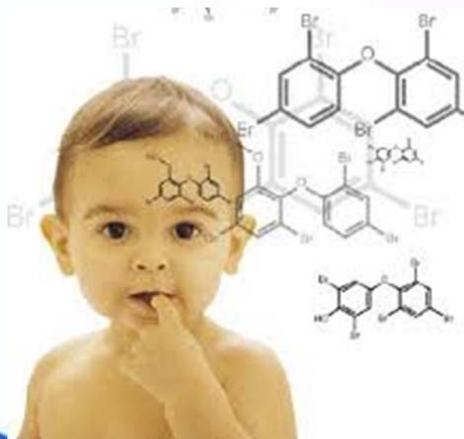


Livelli degli Inquinanti Organici Persistenti negli alimenti e valutazione dell'esposizione umana

Tamara Tavoloni

Istituto Zooprofilattico dell'Umbria e delle Marche "Togo Rosati" - Sezione di Ancona



CONTAMINANTI ORGANICI PERSISTENTI (POPs)



Cosa sono...

Sostanze chimiche di sintesi prodotte per uno specifico scopo tecnologico (pesticidi, PCB, pentaclorofenolo, composti perfluoroalchilici, polibromodifenil eteri, esabromociclododeceni...).

Sottoprodotti indesiderati di produzioni industriali o attività antropiche (policlorodibenzodiossine, policlorodibenzofurani...)

Proprietà...

- **PERSISTENZA:** tempi di degradazione estremamente lunghi
- **BIOACCUMULO e BIOMAGNIFICAZIONE:** accumulano nell'ambiente e negli organismi biologici, con concentrazioni crescenti nelle specie più alte nella catena trofica
- **TRASPORTO A LUNGO RAGGIO:** riscontrate in ambienti remoti come l'artico
- **TOSSICITA' O PROPRIETA' TOSSICOLOGICHE ANCORA NON COMPLETAMENTE NOTE O SOSPETTE**

Convenzione di Stoccolma...

Trattato internazionale stipulato per proteggere la salute umana e l'ambiente dai POPs

OBIETTIVO: ridurre al minimo e, laddove possibile, eliminare la produzione non intenzionale ed il rilascio di queste sostanze



LIST OF STOCKHOLM CONVENTION POPs



ANNEX A - ELIMINATION

- Aldrin
- Chlordane
- Chlordecone
- Decabromodiphenyl ether (decaBDE)
- Dieldrin
- Endrin
- Heptachlor
- Hexabromobiphenyl
- Hexabromocyclododecane (HBCD)
- Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether
- Hexachlorobenzene (HCB)
- Hexachlorobutadiene
- Alpha hexachlorocyclohexane
- Beta hexachlorocyclohexane
- Lindano
- Mirex
- Pentachlorobenzene (PeCB)
- Pentachlorophenol and its Salts and Ester
- Polychlorinated biphenyls (PCB)
- Polychlorinated naphthalenes
- Technical endosulfan and its related isomers
- Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether
- Toxaphene

ANNEX B - RESTRICTION

- DDT
- Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOS-F)

ANNEX C – UNINTENTIONAL PRODUCTION

- Hexachlorobenzene (HCB)
- Hexachlorobutadiene (HCBD)
- Pentachlorobenzene (PeCB)
- Polychlorinated biphenyls (PCB)
- Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD)
- Polychlorinated dibenzofurans (PCDF)
- Polychlorinated naphthalenes

NORMATIVA POPs NEGLI ALIMENTI: STATO DELL'ARTE



ANNEX A - ELIMINATION

- Aldrin
- Chlordane
- Chlordecone
- **Decabromodiphenyl ether (decaBDE)**
- Dieldrin
- Endrin
- Heptachlor
- Hexabromobiphenyl
- **Hexabromocyclododecane (HBCD)**
- **Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether**
- Hexachlorobenzene (HCB)
- Hexachlorobutadiene
- Alpha hexachlorocyclohexane
- Beta hexachlorocyclohexane
- Lindano
- Mirex
- Pentachlorobenzene (PeCB)
- Pentachlorophenol and its Salts and Ester
- Polychlorinated biphenyls (PCB)
- **Polychlorinated naphthalenes**
- **Short-chained chlorinated paraffins**
- Technical endosulfan and its related isomers
- **Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether**
- Toxaphene

CONTAMINANTI PER CUI NON SONO ANCORA STATI DEFINITI LIMITI MASSIMI

ANNEX B - RESTRICTION

- DDT
- **Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOS-F)**

ANNEX C – UNINTENTIONAL PRODUCTION

- Hexachlorobenzene (HCB)
- **Hexachlorobutadiene (HCBd)**
- Pentachlorobenzene (PeCB)
- Polychlorinated biphenyls (PCB)
- Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD)
- Polychlorinated dibenzofurans (PCDF)
- **Polychlorinated naphthalenes**

CONTAMINANTI ORGANICI PERSISTENTI:

ATTIVITÀ DELL'IZSUM



CONTROLLO UFFICIALE



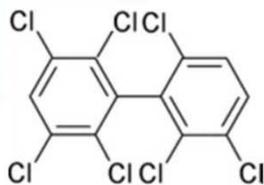
ATTIVITA' DI RICERCA

sviluppo di metodi per contaminanti emergenti





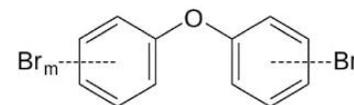
1. I PCB NON DIOSSINA SIMILI (ndl-PCB)



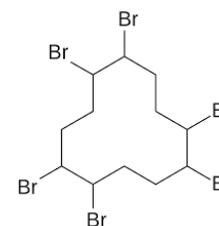
2. I RITARDANTI DI FIAMMA BROMURATI (BFRs)



- Polibromo difenileteri (PBDEs)



- Esabromo Ciclododeceni (HBCDs)



POLICLOROBIFENILI NON DIOSSINA SIMILI

(PCB-ndl)



- Miscele tecniche a differente grado di clorurazione; per decenni **ampiamente utilizzate a livello industriale** grazie alle loro proprietà chimico-fisiche
- A seguito delle loro proprietà tossicologiche sono state **bandite in Europa sin dagli anni '70**
- A causa della loro persistenza **si ritrovano tutt'ora nell'ambiente** in particolare nel **biota**
- Principale fonte di esposizione per l'uomo: **alimentazione**

Weber et al. *Environ Sci Eur* (2018) 30:42
<https://doi.org/10.1186/s12302-018-0166-9>

Environmental Sciences Europe

REVIEW

Open Access



Reviewing the relevance of dioxin and PCB sources for food from animal origin and the need for their inventory, control and management

Roland Weber^{1*}, Christine Herold¹, Henner Hollert², Josef Kamphues³, Markus Blepp⁴ and Karlheinz Ballschmiter²

Food Control 50 (2015) 670–683



Review

European developments following incidents with dioxins and PCBs in the food and feed chain



Ron Hoogenboom^{a,*}, Wim Traag^a, Alwyn Fernandes^b, Martin Rose^b

^a RIKILT Institute of Food Safety, Wageningen UR, Akkermaatsboos 2, 6708WB Wageningen, The Netherlands
^b FERA, The Food and Environment Research Agency, Sand Hutton, York YO41 1LZ, United Kingdom

- Monitoraggio dei PCB negli alimenti previsto nei **piani di sorveglianza**: Piano Nazionale Residui (**PNR**) Piano Nazionale Alimentazione Animali (**PNAA**)
- Tutt'ora elevato l'interesse da parte della **comunità scientifica**

Science of the Total Environment 491–492 (2014) 2–10



Review

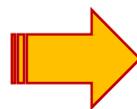
Dioxins and PCBs in feed and food – Review from European perspective[☆]

Rainer Malisch^{*}, Alexander Kotz



EU Reference Laboratory for Dioxins and PCBs in Feed and Food, State Institute for Chemical and Veterinary Analysis of Food (CVUA), Bisslerstrasse 5, D-79114 Freiburg, Germany

**Regolamento (CE) N.
1881/2006 e s.m.e.**



- **Limiti massimi per diossine e PCB-dl**

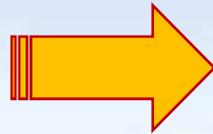
- **Limiti massimi per PCB-ndl** (Regolamento (UE) N. 277/2012)

Indicatore dell'esposizione ai PCB totali. La somma dei **6 congeneri indicatori (28, 52, 101, 138, 153 e 180)** tiene conto di circa metà di tutti i PCB-ndl presenti in mangimi e alimenti.

PCB NON DIOSSINA SIMILI: LIVELLI MISURATI NEGLI ALIMENTI



2014-2018



piani di campionamento ufficiali (PNR, Sorveglianza acque...) e interni (ricerche, attività di monitoraggio)

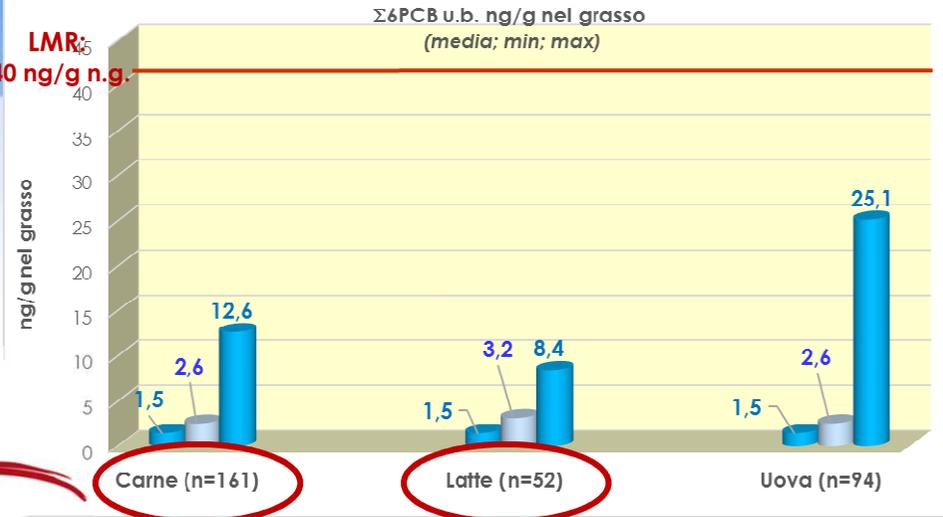


544 campioni



In tutti i campioni analizzati la $\Sigma 6\text{PCB} < \text{LMR}$ (LMR=40 ng/g nel grasso)
(Reg.1881/2006 e s.m.)

LMR:
40 ng/g n.g.



Somma upper bound (u.b.):

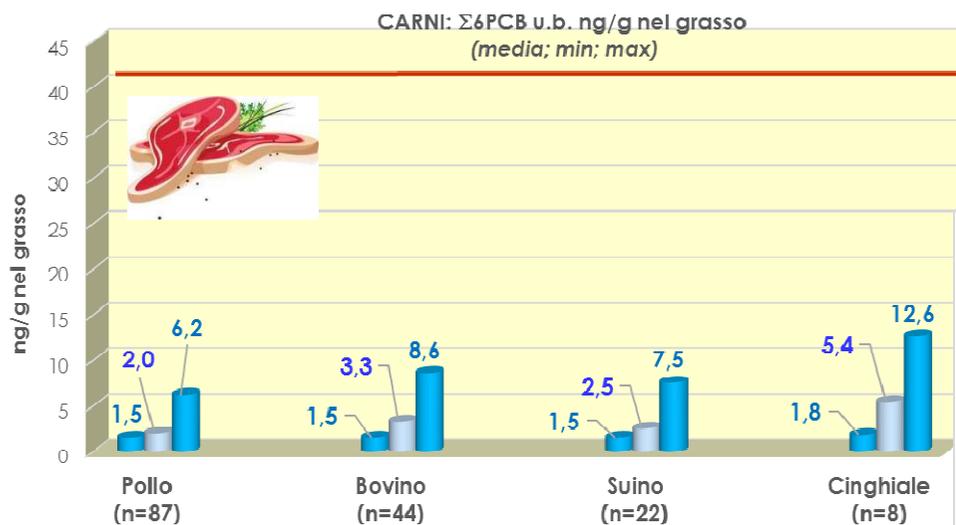
congeneri < Limite di quantifica (LOQ)

considerati =LOQ

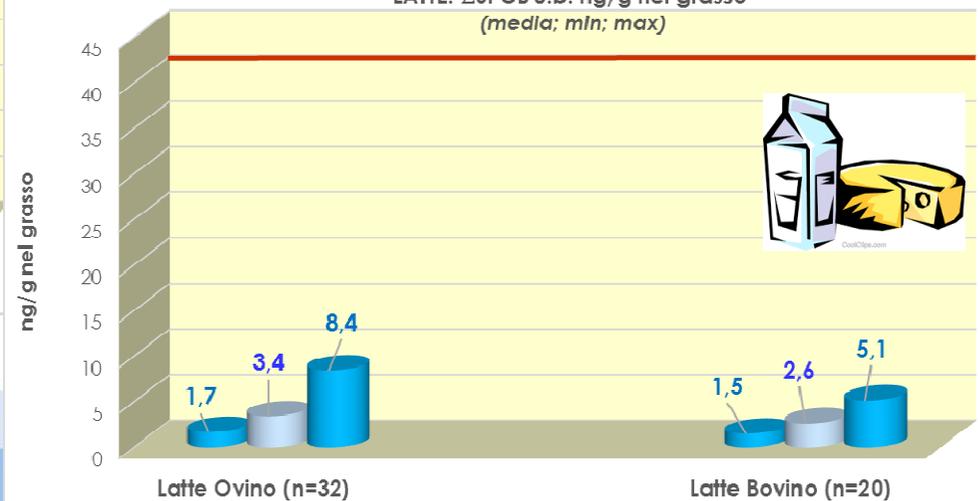
(LOQ= 0,25 ng/g nel grasso)

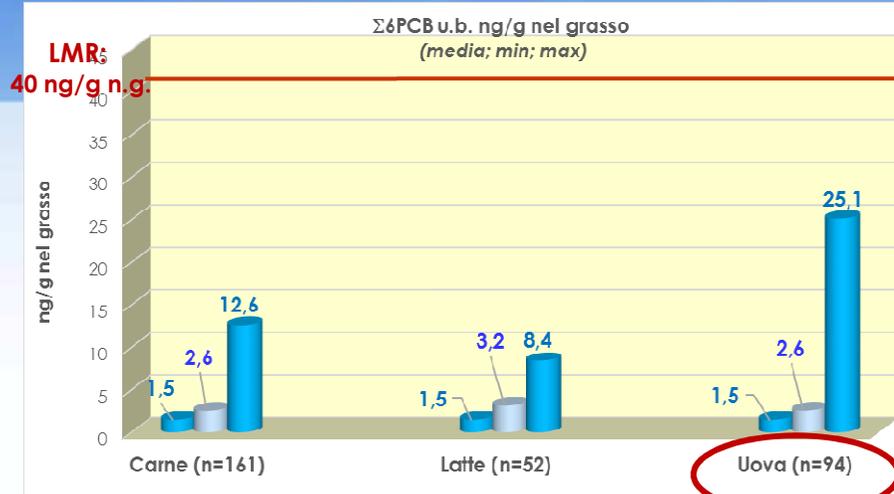
Esempio: 6 congeneri tutti Non Quantificati <LOQ:

$$\Sigma 6\text{PCB u.b.} = 6 * 0,25 = 1,5 \text{ ng/g n.g.}$$

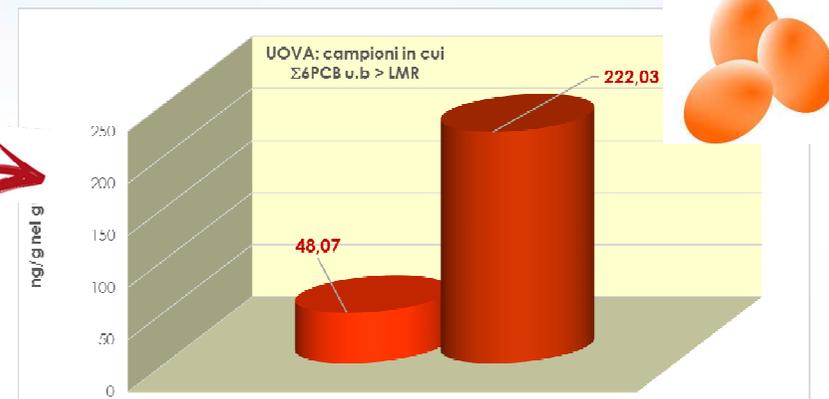


LATTE: Σ6PCB u.b. ng/g nel grasso (media; min; max)





In **2 dei 94** campioni analizzati la $\Sigma 6$ PCB > LMR (LMR=40 ng/g nel grasso) - campioni non considerati nel calcolo della media



Le uova di galline provenienti da **allevamenti rurali** e **allevate a terra** sono **potenzialmente più contaminate da POPs** rispetto a uova di galline **allevate in batteria**



Science of the Total Environment 48



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Influence of hen breeding type on PCDD/F, PCB & PBDE levels in eggs

Marek Roszko*, Krystyna Szymczyk, Renata Jędrzejczak

Department of Food Analysis, Institute of Agricultural and Food Biotechnology, Rakowiecka 35, 02-532 Warsaw, Poland

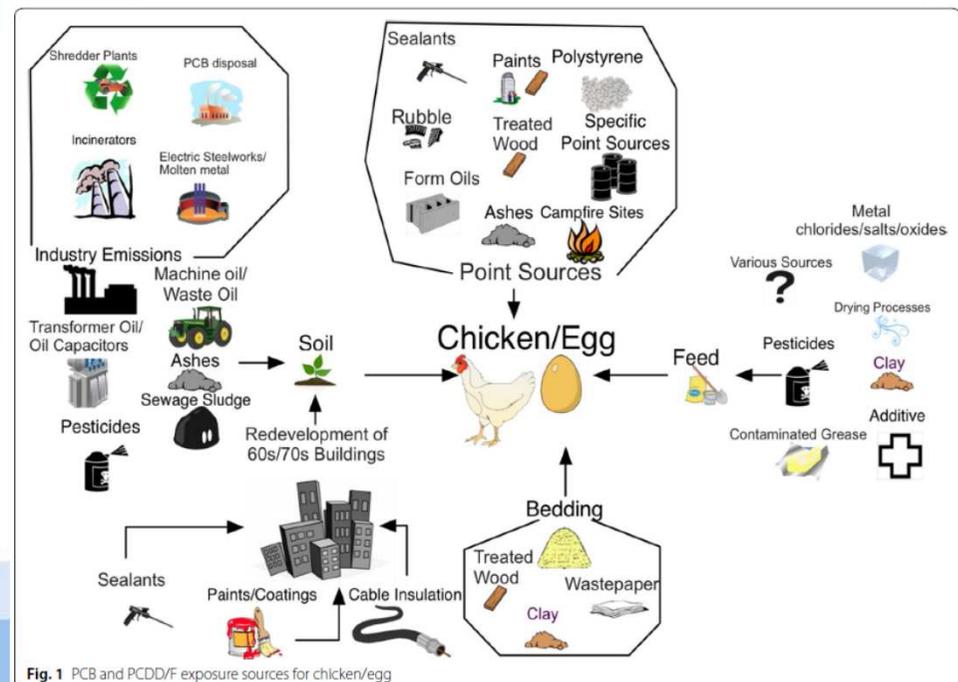
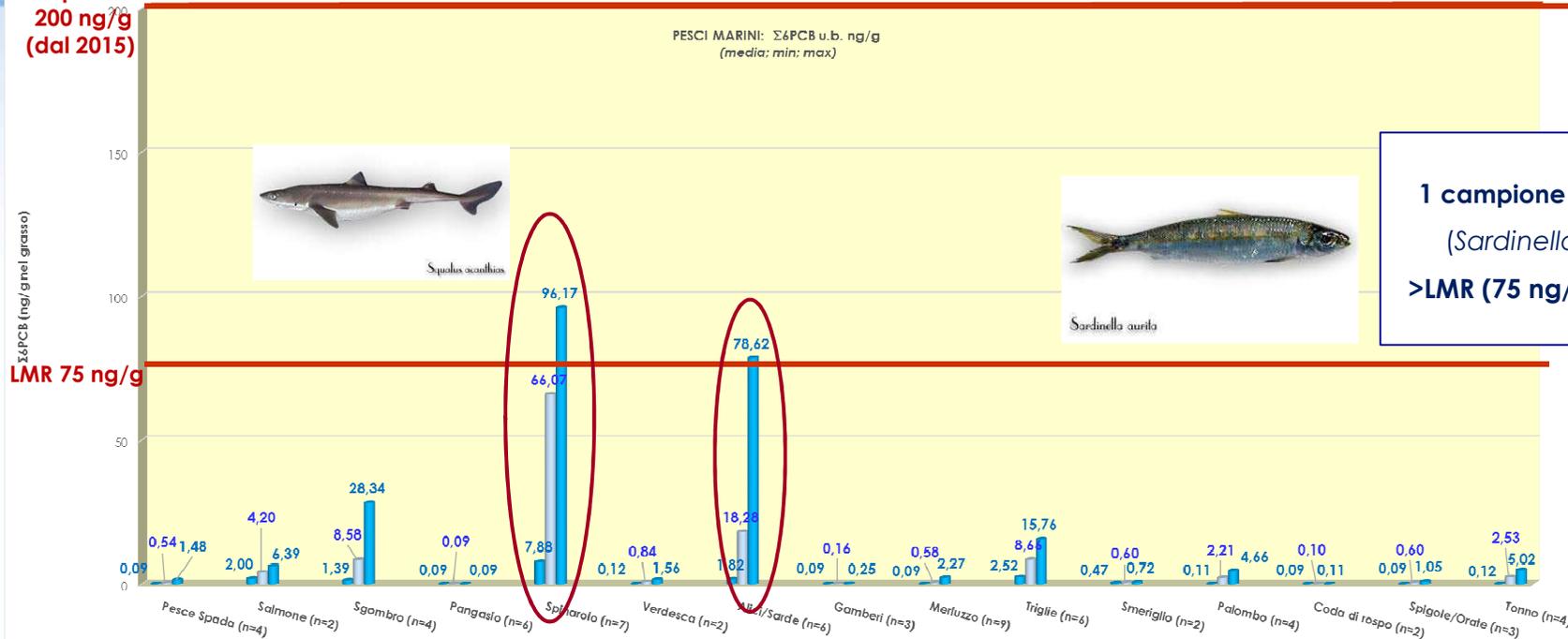


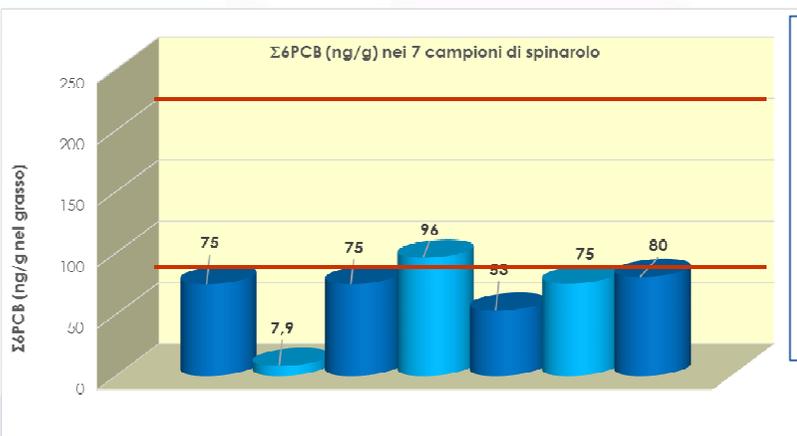
Fig. 1 PCB and PCDD/F exposure sources for chicken/egg



LMR spinarolo:
200 ng/g
(dal 2015)

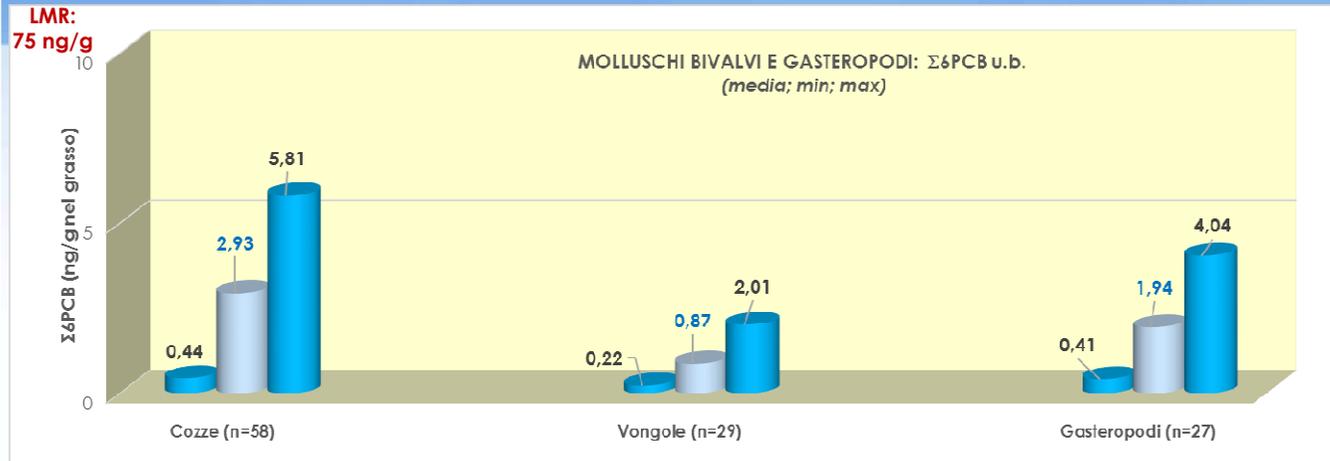


1 campione di alacce
(Sardinella aurita)
>LMR (75 ng/g) nel 2018



- **6 campioni di spinarolo** analizzati nel **2014** ed **1 nel 2017**
- **Allerta RASFF** (*Rapid Alert System for Food and Feed*) **13/08/2014** per spinarolo congelato proveniente da Atlantico nord-Occidentale (USA)
- **Reg. (UE) 2015/704** modifica il Reg. (CE) n. 1881/2006 per quanto concerne il tenore massimo di PCB-ndl nello spinarolo (*Squalus acanthias*) selvatico: **LMR da 75 a 200 ng/g**

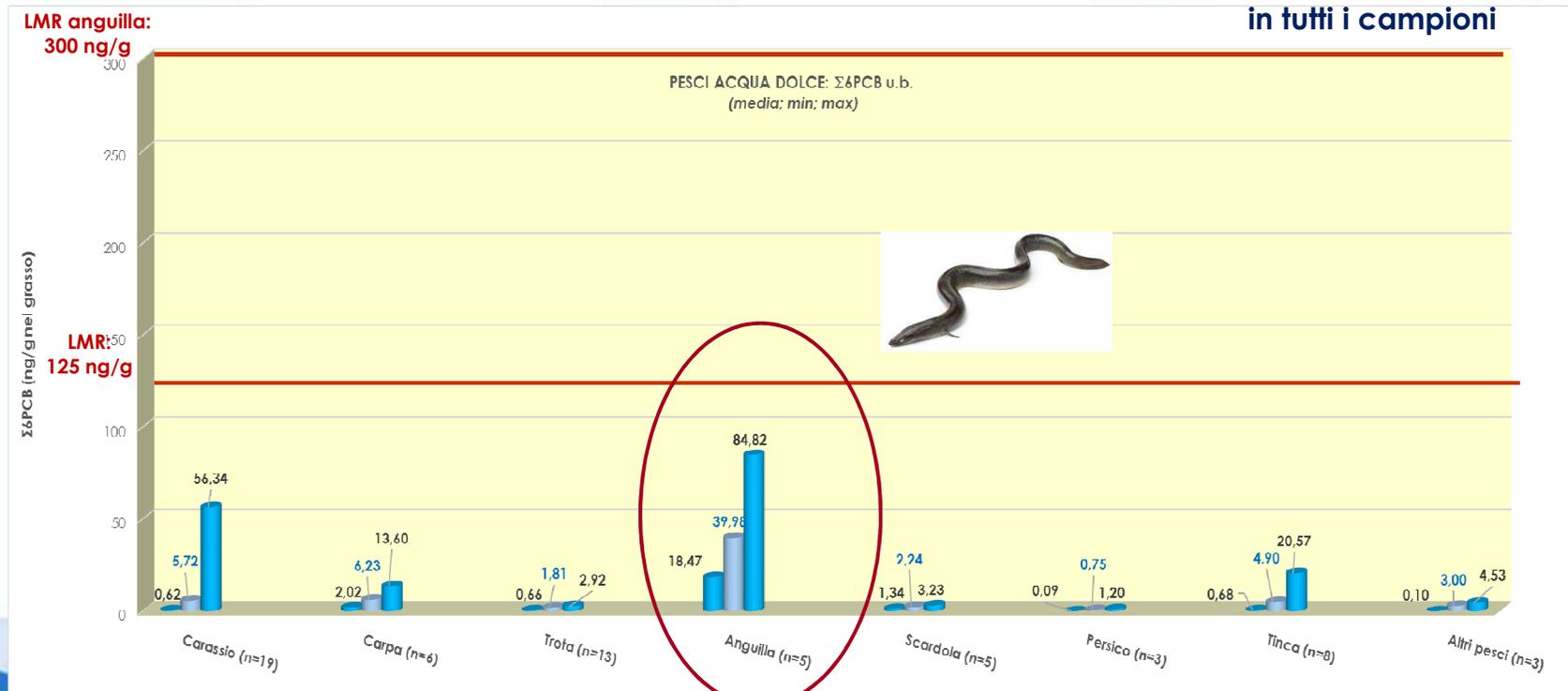




114 campioni di **molluschi bivalvi** e **gasteropodi** (piani di sorveglianza acque) e **62** di **pesce di acqua dolce** (laghi Umbri):

concentrazioni <LMR

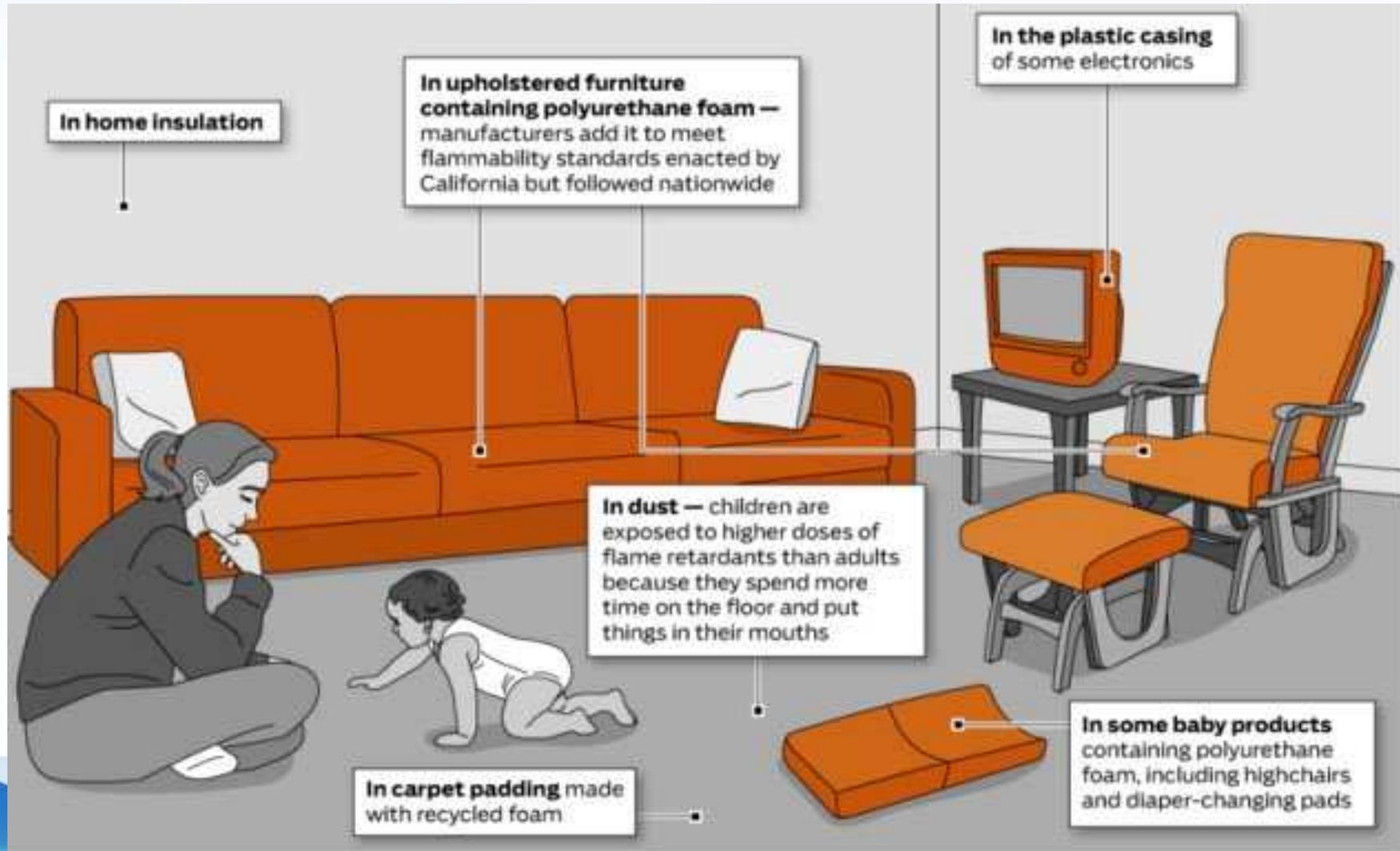
in tutti i campioni



RITARDANTI DI FIAMMA BROMURATI (BFRs)



Largamente utilizzati su una grande varietà di prodotti per aumentarne la resistenza alla combustione ed impedire che prendano facilmente fuoco. Aggiunti in qualità di additivi non chimicamente legati al polimero: facilmente rilasciati nell'ambiente sia durante la produzione che durante l'uso e lo smaltimento



NORMATIVA BFRs NEGLI ALIMENTI: STATO DELL'ARTE...



SITUAZIONE IN EUROPA...

Limiti massimi non definiti

Piani di monitoraggio ufficiali assenti

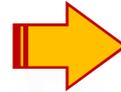
Pochi laboratori analizzano BFR

Scarsa conoscenza dei livelli di fondo

Interesse crescente nell'UE



Richiesta di dati



COMMISSION RECOMMENDATION

of 3 March 2014

on the monitoring of traces of brominated flame retardants in food

(Text with EEA relevance)

(2014/118/EU)

Richiesta da parte dell'EU di attivare un piano di monitoraggio relative alla presenza di BFRs negli alimenti (2014-2015)



Baseline

Polybrominated diphenyl ethers in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) collected from Central Adriatic Sea

Arianna Piersanti^a, Tamara Tavoloni^a, Eleonora Bastari^a, Carmela Lestingi^a, Sara Romanelli^b, Giorgio Saluti^b, Simone Moretti^b, Roberta Galarini^{b,c*}

^a Environ Monit Assess (2014) 186:7583–7692
^b Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche, Via Capa di...
^c Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche, Via G. Sabatini...

PBDE, HBCD, and novel brominated flame retardant contamination in sediments from Lake Maggiore (North Italy)

Giulia Poma · Claudio Roscioli · Licia Guzzella



Occurrence of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in foodstuffs in Italy and implications for human exposure

Tania Martellini^a, Gianfranco Diletti^b, Giampiero Scortichini^c, Meri Lolini^d, Eudes Lanciotti^e, Athanasios Katsoyiannis^f, Alessandra Cincinelli^{g,*}

^a Department of Chemistry "G. Galvani", University of Florence, Via della Lastruccia, 3-50075, Sesto Fiorentino, Florence, Italy
^b National Reference Laboratory for Dioxins and PCBs in Food and Feed, Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Abruzzo e del Molise "G. Caporale", Via Campo Boario, 64100 Teramo, Italy
^c Department of Food and Food Chemistry, Istituto Zooprofilattico Sperimentale Umbria e Marche, Via G. Galvani, 1 - 06126, Perugia, Italy
^d Arch Environ Contam Toxicol (2012) 63:29–44
 DOI 10.1007/s00244-012-9753-8

Polybrominated Diphenyl Ether Contamination in Soil, Vegetation, and Cow Milk From a High-Mountain Pasture in the Italian Alps

Marco Parolini · Nicolò Guazzoni · Andrea Binelli · Paolo Tremolada

...E IN ITALIA



La nostra attività di ricerca nel settore dei BFRs...



RICERCA FINALIZZATA

Bando Progetti di Ricerca Giovani Ricercatori - **Ricerca Finalizzata 2010** - Project Complete
Stato definitivo

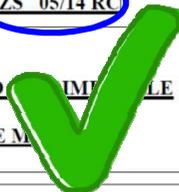
Project Title: An integrated analytical, in vivo and in vitro approach to characterize polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Italian mussels: a basis for a Toxic Equivalent Factors (TEF) proposal.
Project Code: RF-2010-2311608
Principal investigator: Roberta Galarini
Istitution: Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche



 Direzione Generale della Ricerca Sanitaria e Biomedica e della Vigilanza sugli Enti BANDO 2013 PROGETTI DI RICERCA PROGETTO COMPLETO	Project Title: Hexabromocyclodecanes (HBCDDs) and Novel Brominated Flame Retardants (NBFRs): food levels, environmental contamination and toxicological effects.
	Principal Investigator: Piersanti Arianna
	Applicant Institution: Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche
Project Code: RF-2013-02355554	
Research Type: Biomedica/biomedica	

N. identificativo progetto: **IZS 05/14 RC**

Progetto presentato da:
ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE DELL'UMBRIA E DELLE MARCHE



Area tematica: Sicurezza Alimenti

Titolo del progetto:
Futuri POPs della convenzione di Stoccolma. Esabromociclododecani (HBCDDs): sviluppo di un metodo multi-residuo ed indagini tossicologica.

PROGETTI DI RICERCA CORRENTE 2016

N. identificativo progetto: **IZS 02/16 RC**

 Direzione Generale della Ricerca Sanitaria e Biomedica e della Vigilanza sugli Enti BANDO 2016 PROGETTO COMPLETO	Project Title: Integrated approach to evaluate the impact of Hexabromocyclodecanes (HBCDDs) and Novel Brominated Flame Retardants (NBFRs) in food producing animals from central Italy and characterization of toxicological effects
	Principal Investigator: Moretti Simone
	Applicant Institution: Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche
Project Code: GR-2016-02363724	
Research Type: d1) Theory-enhancing: affrontare tematiche rilevanti per la sicurezza alimentare e il benessere animale	

Project Type: **Young Researcher (under 40 years)/Giovani Ricercatori**



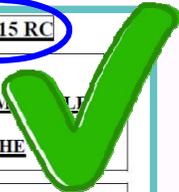
Titolo del progetto:
BIODIVERSITA' E ONE HEALTH: GLI ANIMALI SELVATICI INDICATORI DELLA SALUTE UMANA ED AMBIENTALE

Responsabile Scientifico: ELISABETTA MANFROTTO



N. identificativo progetto: **IZS 5/15 RC**

Progetto presentato da:
ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE DELL'UMBRIA E DELLE MARCHE



Area tematica: Sicurezza Alimenti

Titolo del progetto:
Sviluppo di un metodo multiclasse per la determinazione di ritardanti di fiamma bromurati (PBDEs e HBCDDs): definizione dei livelli di contaminazione nei prodotti ittici.

Responsabile Scientifico: Arianna Piersanti

BFRs NEGLI ALIMENTI: IL METODO ANALITICO



CONGENERI:
28,49,47,66,77,85,99,
100,154,153,138,183,
197,206,209

15 PBDE



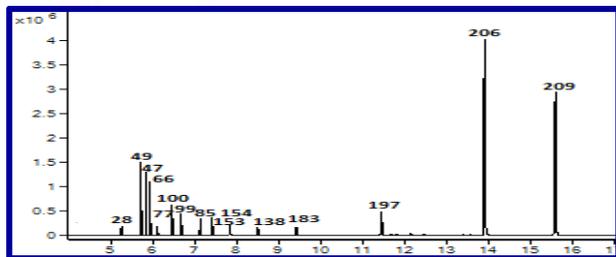
QuEChERS
(MgSO₄+NaCl+EtAc)



SPE
(Solid Phase Extraction)
Extrelut NT-3 + Silice 2g/6mL



GPC
(Gel Permeation
Chromatography)



GC-MS/MS
(Gas Cromatografia - Spettrometria di Massa tandem)

3 HBCD

ISOMERI:
 α -, β -, γ -HBCD



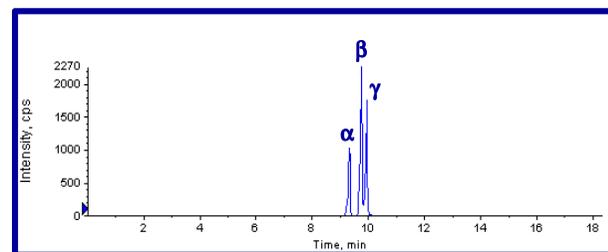
QuEChERS
(MgSO₄+NaCl+EtAc)



SPE
(Solid Phase Extraction)
Extrelut NT-3 + Silice 1g/6mL



GPC
(Gel Permeation
Chromatography)



LC-MS/MS
(Cromatografia Liquida - Spettrometria di Massa tandem)

PURIFICAZIONE ESTRAZIONE
ANALISI

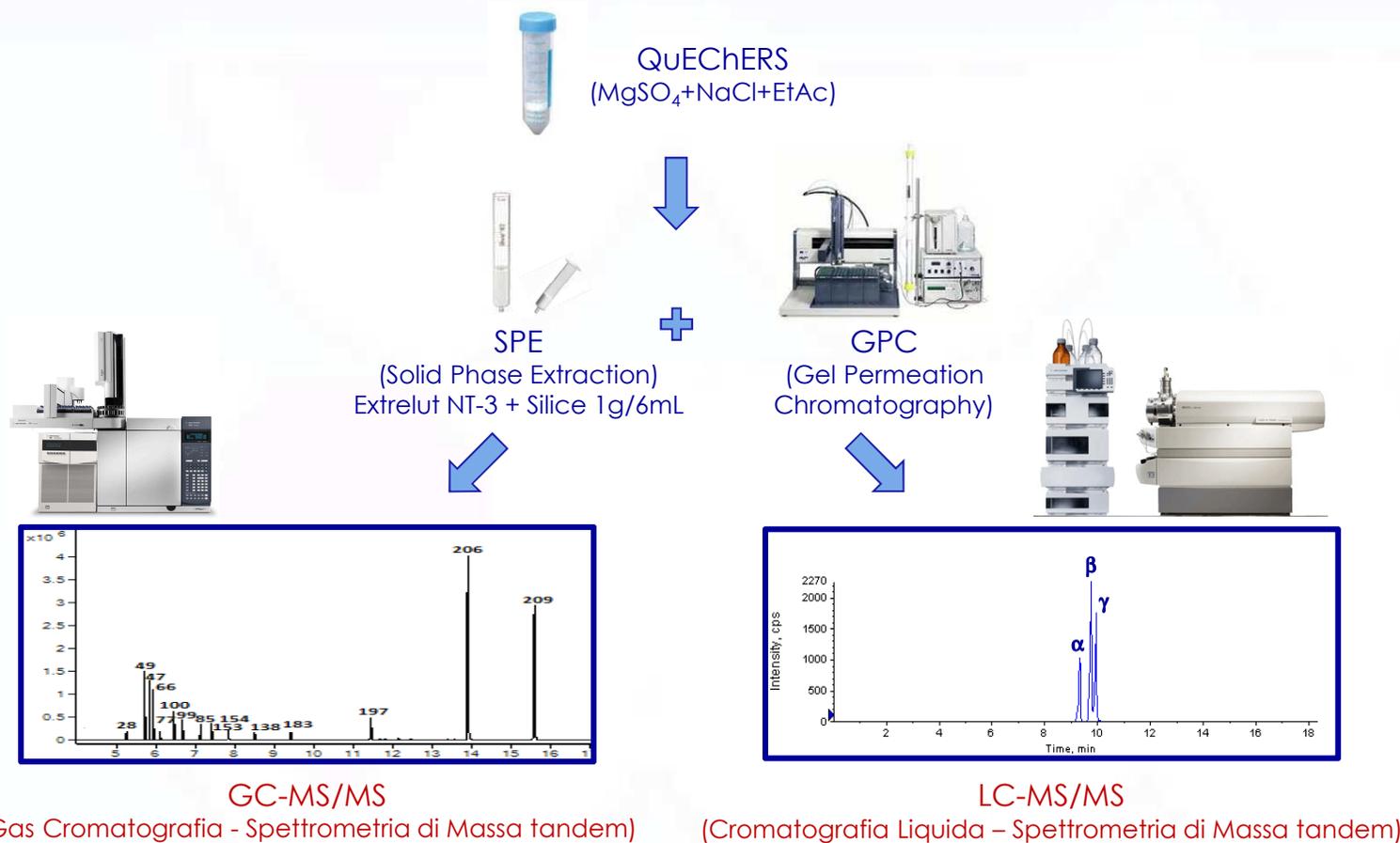
BFRs NEGLI ALIMENTI: IL METODO ANALITICO



CONGENERI:
28,49,47,66,77,85,99,
100, 154,153,138,183,
197,206,209

15 PBDE + 3 HBCD

ISOMERI:
 α -, β -, γ -HBCD





BFRs NEGLI ALIMENTI: CAMPIONI ANALIZZATI

Con l'obiettivo di raccogliere dati in merito ai livelli di contaminazione di fondo da BFRs negli alimenti, dal 2013 ad oggi il laboratorio ha analizzato **278** campioni di **diverse matrici**, campionati nell'ambito di **piani ufficiali** o di **attività di ricerca**

MATRICE	N. CAMPIONI	AMBITO DI CAMPIONAMENTO
MITILI	134	Ricerca Finalizzata 2010
UOVA	8	Piani Regionali Integrati (2015-2016)
LATTE BOVINO	9	Piani Regionali Integrati (2015-2016)
LATTE OVINO	1	Piani Regionali Integrati (2015-2016)
CARNI E PREPARAZIONI A BASE DI CARNE	5	Piani Regionali Integrati (2015-2016)
FORMAGGI A LATTE BOVINO	3	Piani Regionali Integrati (2015-2016)
FORMAGGI A LATTE BOVINO	18	Piani Regionali Integrati (2015-2016) /Progetto Regione Marche 2016
PESCI MARINI	44	Piani Regionali Integrati (2015-2016) /Progetto Regione Marche 2016 / attività di ricerca interna
PESCI ACQUA DOLCE	56	Ricerca Corrente 005/2015

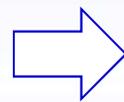


PBDEs nei mitili dell'Adriatico Centrale

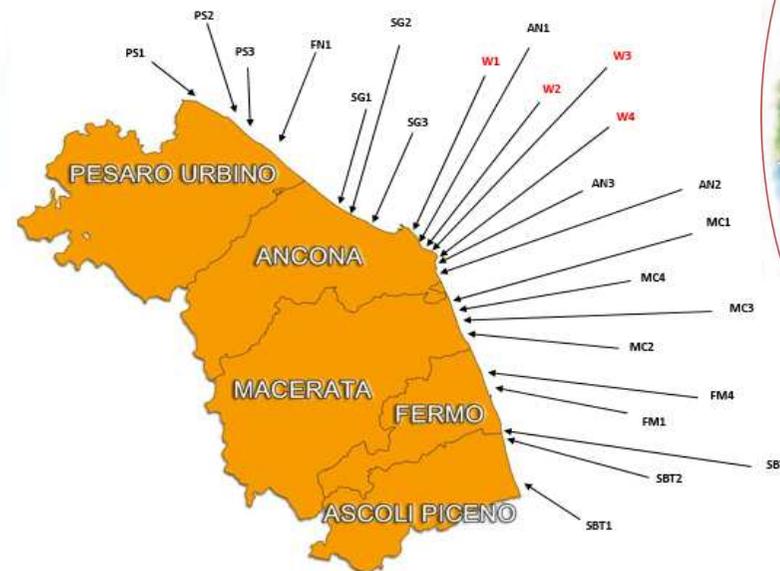
MITILI: organismi sessili filtratori, spesso utilizzati nei piani di monitoraggio dei contaminanti organici nelle acque



2013



134 campioni di mitili (*Mytilus galloprovincialis*) raccolti tra **Aprile e Novembre 2013** in **23** punti di campionamento localizzati lungo la costa della **Regione Marche**.



- = Banchi naturali
- = Allevamenti





PBDEs nei mitili dell'Adriatico Centrale

Solamente 4 (BDE-49, -47, -100 e -99) dei 15 congeneri analizzati sono stati misurati a concentrazioni > LOQ (Limite di Quantifica = 10pg/g).

Mean (pg/g fw), median, standard deviation (SD) e minimum and maximum pg/g fw)

Type	Congener	49 ^a	47	100	99
Farmed (n=106)	Mean	19	68	16	28
	Median	19	68	17	26
	SD	7	27	7	14
	Min	<10	16	<10	<10
	Max	37	146	49	91
Wild (n=28)	Mean	39	92	24	40
	Median	39	96	24	40
	SD	5	32	11	16
	Min	36	32	<10	15
	Max	42	186	68	89
Total (n=134)	Mean	19	73	18	30
	Median	20	71	17	28
	SD	8	30	8	15
	Min	<10	16	<10	<10
	Max	42	186	68	91

Pattern di
Contaminazione:
47 (54%) > 99 (22-23%)
> 100 (13%) > 49 (10-11%)

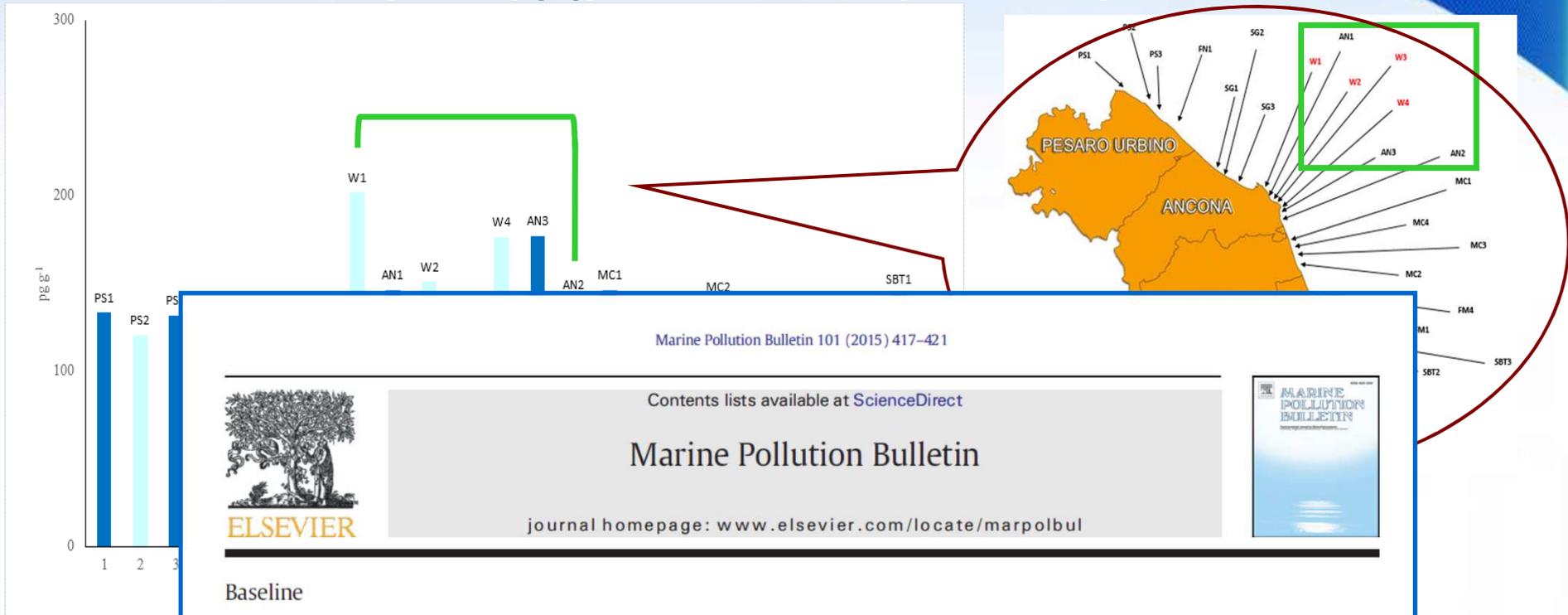
^a For PBDE-49 congener the number of considered results was 95 (93 farmed and 2 wild)

- Pattern di contaminazione dominato dai congeneri **tetra-** (BDE-47) e **penta-bromurati** (BDE-99 e -100) in quanto:
 - Congeneri maggiormente biodisponibili
 - Si formano da metabolismo e bio-trasformazione dei congeneri a più elevato peso molecolare



PBDEs nei mitili dell'Adriatico Centrale

Concentrazione media ($\Sigma 15\text{BDE}$ pg/g) nei mitili in ciascun punto di campionamento.



Marine Pollution Bulletin 101 (2015) 417–421

Contents lists available at ScienceDirect

Marine Pollution Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpolbul

Baseline

Polybrominated diphenyl ethers in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) collected from Central Adriatic Sea

Arianna Piersanti ^a, Tamara Tavoloni ^a, Eleonora Bastari ^a, Carmela Lestingi ^a, Sara Romanelli ^b, Giorgio Saluti ^b, Simone Moretti ^b, Roberta Galarini ^{b,*}



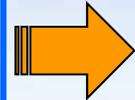
- Nessuna differenza geografica
- I mitili campionati dalla costa

• **Ancona** è la città più grande della regione caratterizzata dalla presenza di un **porto turistico-commerciale** e di una **raffineria**. Inoltre la maggior parte dei punti di prelievo situati in questa zona erano **banchi naturali**, situati più vicini alla costa (< 1 km) rispetto agli allevamenti .

posizione
tutto al resto

Piani Regionali Integrati 2015/2016

RACCOMANDAZIONE DELLA COMMISSIONE
del 3 marzo 2014
sul monitoraggio di tracce di ritardanti di fiamma bromati negli alimenti
(Testo rilevante ai fini del SEE)
(2014/118/UE)



Monitoraggio di **BFRs** in:

- **Uova e Ovoprodotti**
- **Latte e prodotti lattiero caseari**
- **Carne e prodotti a base di carne**
- **Prodotti della pesca**

Regione Umbria

Piano Regionale Integrato (P.R.I.) 2015-2018 sulla sicurezza alimentare - Regione Umbria - aggiornamento 2015 - Attuazione della DGR n. 91 del 26 gennaio 2015.

5.15 - PIANO DI MONITORAGGIO DI TRACCE DI RITARDANTI DI FIAMMA BROMURATI (BFR) NEGLI ALIMENTI.

Programma: Il Piano Regionale è in attuazione della Raccomandazione della Commissione n. 2014/118/UE sul monitoraggio di tracce di ritardanti di fiamma bromurati negli alimenti e della Nota Ministero Salute DGISAN Prot. 28559-P-14 luglio 2014 (**Allegato G al presente atto**), a cui si rimanda.
Il monitoraggio dei BFR per l'anno 2015 si effettua sulla classe a) di tali composti e cioè per gli eteri di difenile polibromurato (PBDE) su matrici di origine animale.

Matrici	Categoria alimentare	Reg.	AUSL UMBRIA 1	AUSL UMBRIA 2
Latte e derivati - Carne e prodotti a base di carne				

REGIONE MARCHE
AGENZIA REGIONALE
SANITARIA

Luogo di emissione: Ancona

Numero: 36

Data: 05 MAR 2015

Pag. 5

Allegato B

CONTROLLO TENORI MASSIMI DI ALCUNI CONTAMINANTI DEI PRODOTTI ALIMENTARI

- B.1 Metalli pesanti
- B.2 IPA
- B.3 Micotossine
- B.4 Nitrati (alimenti di origine vegetale)
- B.5 Ritardanti di fiamma bromati

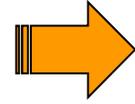


PROGRAMMA DI ATTIVITA' IZSUM – Obiettivo Regione Marche 2016

MONITORAGGIO CONTAMINANTI AMBIENTALI NEGLI ALIMENTI DI ORIGINE ANIMALE (DI TERRA E DI ACQUA MARINA) E NEI VEGETALI.
Contaminanti emergenti sul territorio marchigiano: metalli, palitossine e ritardanti di fiamma negli alimenti.

Responsabile Scientifico: Arianna Piersanti

Work package 3: Ritardanti di fiamma bromurati in prodotti ittici dell'Adriatico e formaggi di pecora marchigiani.



Pesci dell'Adriatico o commercializzati nei mercati ittici marchigiani

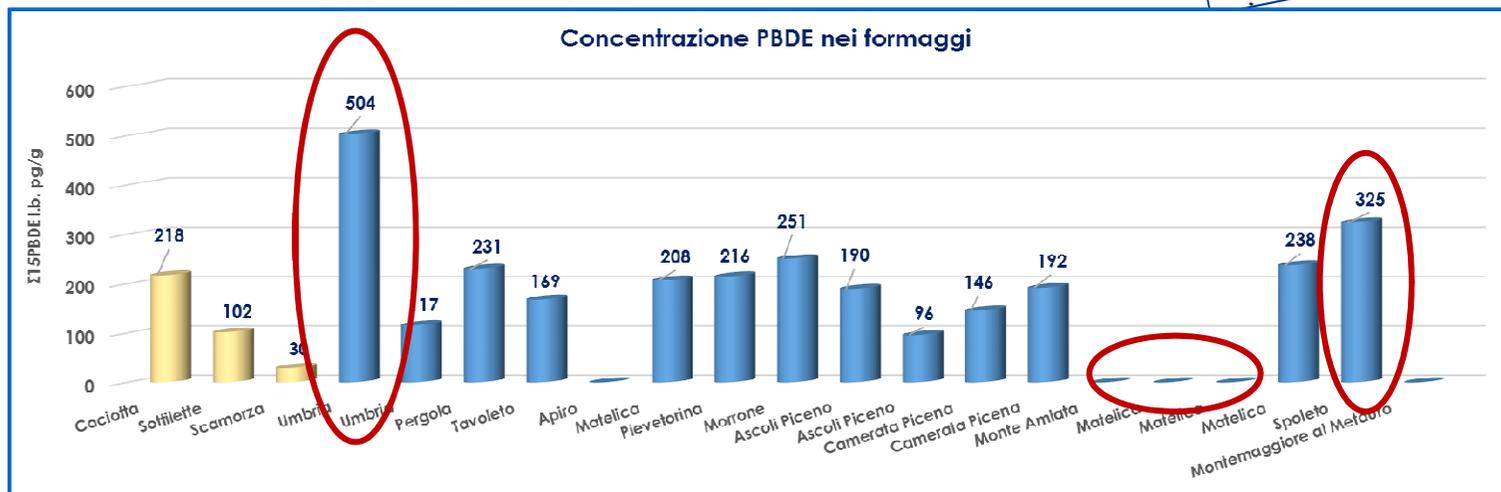


Formaggi da latte ovino (Pecorino) da produzioni locali





N. campioni		Concentrazione PBDE < LOQ (tutti i congeneri) in tutti i campioni analizzati
Carni (bovine e suine)	5	
Uova	8	
Latte bovino	10	



● Formaggi a latte bovino
● Formaggi a latte ovino

*Calcolo delle Somme in modalità **lower bound**:
concentrazioni < LOQ = 0

- **Formaggi**: matrice interessante dal punto di vista dei POPs in quanto, in seguito alla lavorazione, si **concentra la frazione lipidica del latte, insieme ai contaminanti** eventualmente presenti
- **Latte ovino** in genere **più contaminato** del latte bovino: pecore allevate prevalentemente all'aperto ingeriscono, durante il pascolo, considerevoli quantità di terreno superficiale insieme al foraggio
- **Scarsa numerosità dei campioni** : difficile rielaborazione significativa dal punto di vista statistico

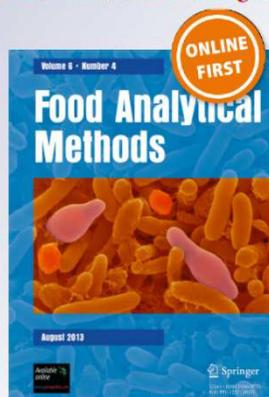
RITARDANTI DI FIAMMA BROMURATI (PBDEs e HBCDs) IN PESCI E PRODOTTI DELLA PESCA....



A GC-EI-MS/MS Method for the Determination of 15 Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Fish and Shellfish Tissues

Arianna Piersanti, Tamara Tavoloni, Eleonora Bastari, Carmela Lestingi, Sara Romanelli, Rosanna Rossi, Giorgio Saluti, et al.

Food Analytical Methods
ISSN 1936-9751
Food Anal. Methods
DOI 10.1007/s12161-017-1006-z



Springer

Publicato nel **2018**

PUBLISHED

Submitted **27 febbraio 2019**



Springer



Single sample preparation and double detection (GC-MS/MS and LC-MS/MS) for brominated flame retardants (PBDEs and HBCDs) in fish and shellfish from Italian market.

Journal:	Analytical and Bioanalytical Chemistry
Manuscript ID:	ABC-00432-2019
Type of Paper:	Research Paper
Date Submitted by the Author:	28-Feb-2019
Complete List of Authors:	Tavoloni, Tamara; Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche, Sezione Ancona Stramenga, Arianna; Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche, Sezione Ancona Stecconi, Tommaso; Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche, Sezione Ancona Bacchocchi, Simone; Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche, Sezione Ancona Siracusa, Melania; Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche, Sezione Ancona Piersanti, Arianna; Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche, Sezione Ancona



SUBMITTED FOR REVIEW

LIVELLI DI BFRs NEI PESCI DEL MEDIO ADRIATICO E/O PROVENIENTI DAI MERCATI ITTICI LOCALI (REG. MARCHE): CAMPIONI ANALIZZATI.....



	SPECIE	N campioni	Livello trofico ^a	Zona FAO	Tenore lipidico (%)
Tonno	<i>Thunnus alalunga</i>	1	4.3	37	7.8 ^b
	<i>Thunnus albacares</i>	2	4.4	27	0.5 ^d
Sogliola	<i>Solea solea</i>	2	3.2	37	1.6 ^b
Cefalo	<i>Mugil cephalus</i>	3	2.5	37	2.2 ^b
Spinarolo	<i>Squalus acanthias</i>	2	4.4	21	13.4 ^b
Palombo	<i>Mustelus mustelus</i>	4	3.8	27	1.2 ^c
Sgombro	<i>Scomber scombrus</i>	5	3.6	27	4.1 ^b
Pesce Spada	<i>Xiphias gladius</i>	2	4.5	51	12.4 ^b
Suro	<i>Trachurus trachurus</i>	3	3.7	37	9.1 ^b
Merluzzo	<i>Merluccius merluccius</i>	2	4.4	27	0.6 ^b
Alici	<i>Engraulis encrasicolus</i>	3	3.1	37	4.8 ^b
Triglie	<i>Mullus barbatus</i>	4	3.1	37	3.5 ^b
Mitili	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	10		37	2.6 ^b



^a <http://www.fishbase.se>

^b FAO/INFOODS Databases (AnFood2.0) - <http://www.fao.org/infoods/infoods/tables-and-databases/faoinfoods-databases/it/>

^c CREA food composition database - http://nut.entecra.it/646/tabelle_di_composizione_degli_alimenti.html

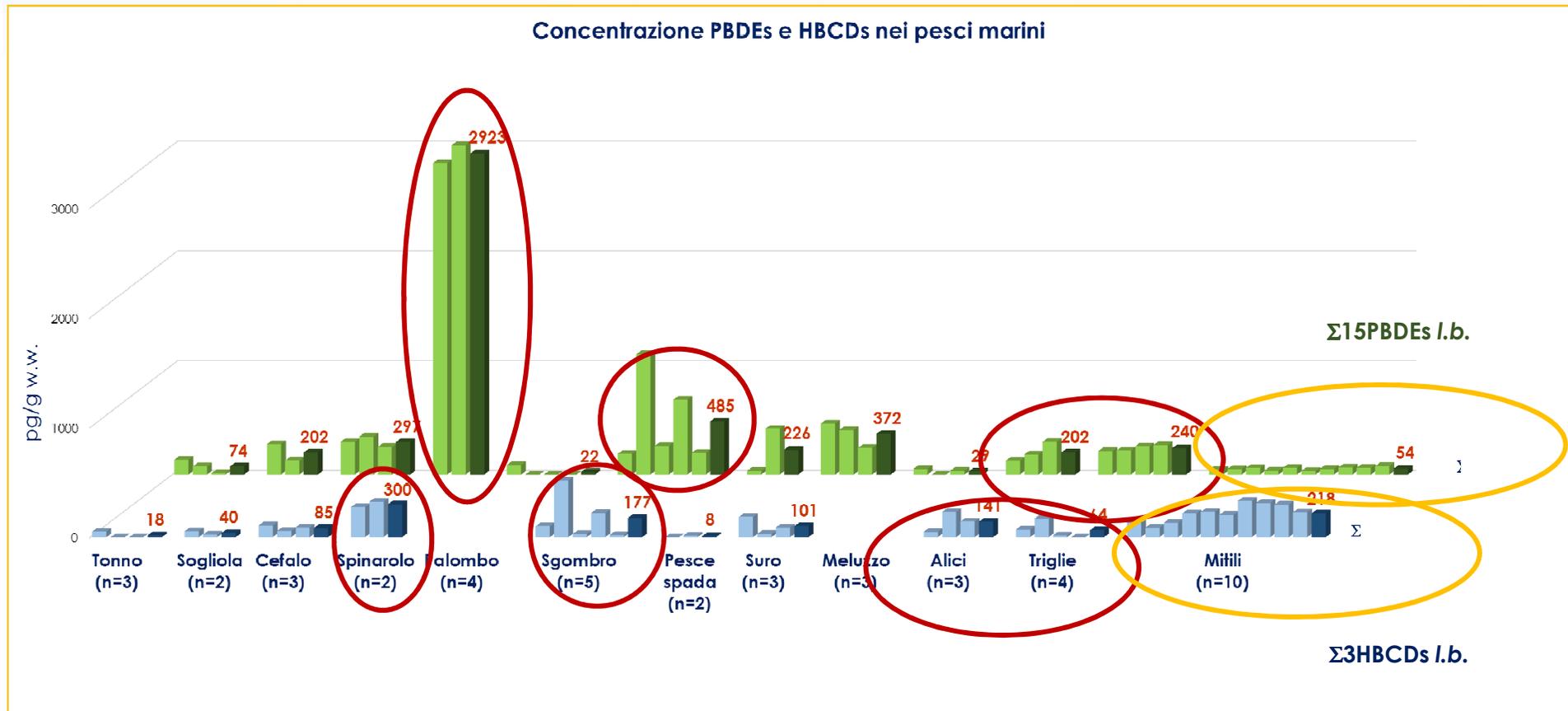
^d USDA food composition database - <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/search/list>

Determinazione di **PBDE (15 congeneri)** e **HBCD (3 isomeri: α , β , e γ)**



...CONCENTRAZIONI PBDEs e HBCDs MISURATE....

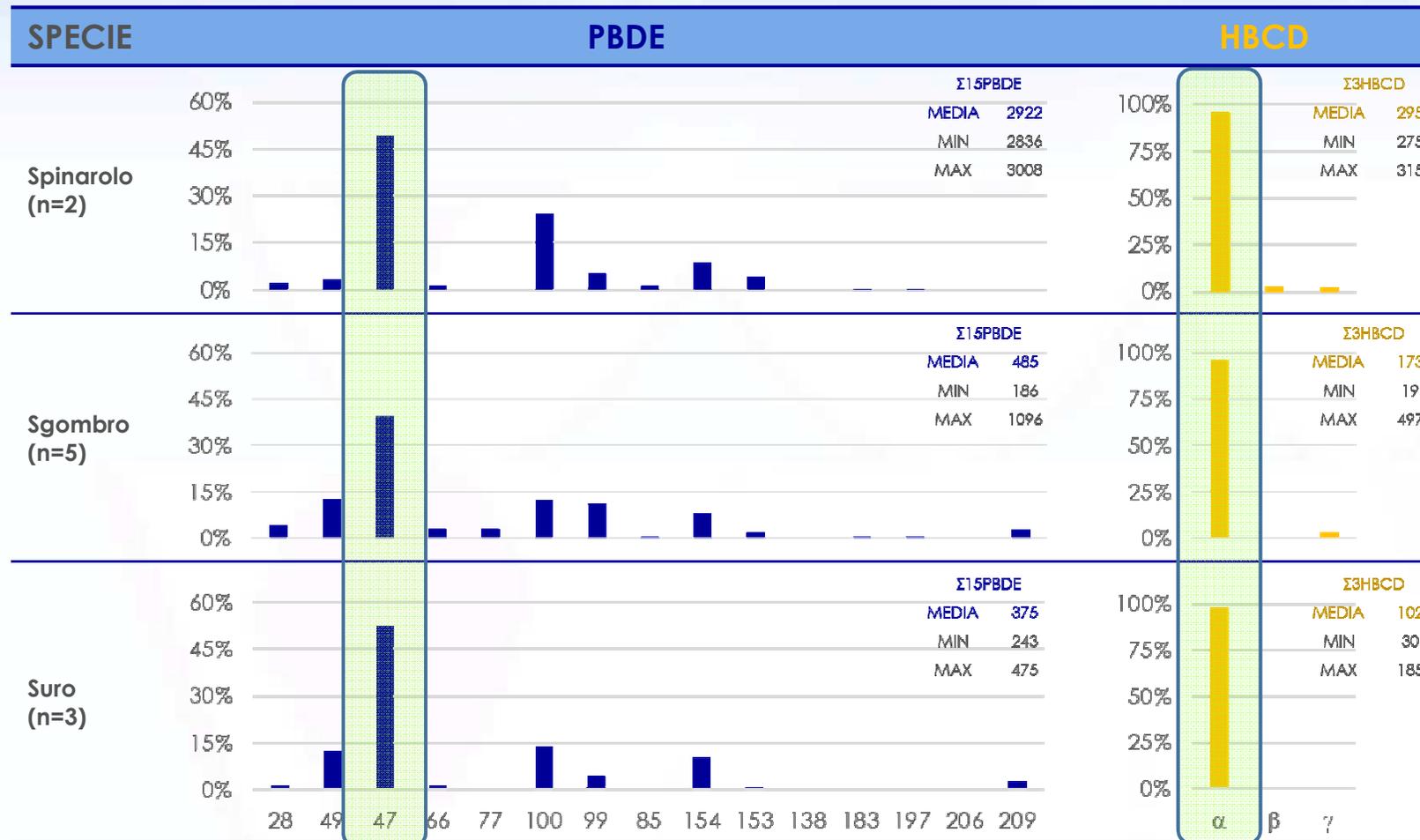
Somma **15 congeneri di PBDE** (28,49,47,66,77,85,99,100, 154,153,138,183,197,206,209) e **3 isomeri HBCD** (α , β , γ) in modalità **lower bound** (concentrazioni < LOQ = 0)



*Calcolo delle Somme in modalità **lower bound**: concentrazioni < LOQ = 0



...E PROFILI DI CONTAMINAZIONE.



PBDE Congeneri predominanti:
47 > 100 > 99 > 154-49

HBCD Isomeri predominanti:
 $\alpha > \gamma > \beta$



CONFRONTO CON DATI DI LETTERATURA

Specie	Origine	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 183	BDE 209	Σ8PBDE	Σα-β-γ-HBCD	Riferimenti
Tonno	Europa	67,5	286	n.q.	34,6	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	388	n.q.	Aznar-Alemanyet al. (2017)
	Catalogna	200	500	100	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	800		Trabalon et al. (2017)
	Catalogna	n.r.	227,3	36,8	89,0	17,8	37,1	4,2	n.r.	412		Domingo et al. (2008)
	Valencia	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.r.	n.q.		Pardo et al. (2014)
	centro-Italia	n.q.	39,8	16,2	6,6	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	62,6	17,8	Nostro studio (2019)
Sogliola	Germania	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	Van Leeuwen and de Boer (2008)
	Catalogna	300	700	100	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	1100		Trabalon et al. (2017)
	Catalogna	n.r.	108	4,3	42,3	4,5	28,3	2,2	n.r.	190		Domingo et al. (2008)
	centro-Italia	n.q.	61,7	n.q.	26,8	n.q.	23,8	n.q.	65,5	178	39,6	Nostro studio (2019)
Sgombro	Europa	67,1	1353	335	1272	1466	421	60,2	n.q.	4974	898	Aznar-Alemanyet al. (2017)
	Germania	n.q.	300	467	133	100	100	n.q.	n.q.	1100	1367	Van Leeuwen and de Boer (2008)
	Catalogna	100	500	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	600		Trabalon et al. (2017)
	Catalogna	n.r.	400	155	140	33,1	81,3	7,9	n.r.	817		Domingo et al. (2008)
	Valencia	n.q.	45,5	44,5	46,7	n.q.	n.q.	n.q.	n.r.	137		Pardo et al. (2014)
centro-Italia	19,0	202	57,6	63,5	n.q.	41,7	n.q.	n.q.	384	177	Nostro studio (2019)	
Pesce spada	Catalogna	n.r.	337	35,5	203	25,9	106	5,0	n.r.	712		Domingo et al. (2008)
	Valencia	n.q.	n.q.	15,9	2,6	n.q.	n.q.	n.q.	n.r.	18,5		Pardo et al. (2014)
	centro-Italia	n.q.	68,6	13,6	15,5	n.q.	23,1	n.q.	93,1	214	7,8	Nostro studio (2019)
Merluzzo	Europa	12,7	44,0	n.q.	12,7	n.q.	n.q.	191	n.q.	260	3,5	Aznar-Alemanyet al. (2017)
	Germania	100	200	n.q.	200	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	500	n.q.	Van Leeuwen and de Boer (2008)
	Catalogna	100	500	100	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	700		Trabalon et al. (2017)
	Valencia	n.q.	n.q.	n.q.	10,0	n.q.	n.q.	n.q.	n.r.	10,0		Pardo et al. (2014)
centro-Italia	n.q.	25,5	3,5	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	28,9	n.q.	Nostro studio (2019)	
Acciuga	Catalogna	n.r.	259	52,3	103	8,0	49,3	1,3	n.r.	472		Domingo et al. (2008)
	Valencia	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.r.	n.q.		Pardo et al. (2014)
	centro-Italia	n.q.	94,2	39,6	28,9	n.q.	9,3	n.q.	n.q.	172	141	Nostro studio (2019)
Triglia	Catalogna	n.r.	282,0	135,5	74,3	34,1	116,0	3,6	n.r.	646		Domingo et al. (2008)
	centro-Italia	n.q.	118,5	54,9	24,4	n.q.	13,6	n.q.	28,2	240	64,4	Nostro studio (2019)
Mitili	Europa	27,5	124	43,6	277	n.q.	n.q.	293	n.q.	765	156	Aznar-Alemanyet al. (2017)
	Catalogna	200	300	100	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	600		Trabalon et al. (2017)
	Catalogna	n.r.	134	63,3	54,9	4,8	5,5	4,9	n.r.	267		Domingo et al. (2008)
	Valencia	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.r.	n.q.		Pardo et al. (2014)
centro-Italia	n.q.	30,7	17,8	5,3	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	53,8	218	Nostro studio (2019)	

n.r. non riportati

n.q. non quantificati

^a valori pubblicati convertiti in pg/g^b valore medio (convertito in pg/g peso fresco) calcolato in lower bound mode dai dati pubblicati

LIVELLI DI BFRs NEI PESCI ACQUA DOLCE: CAMPIONI ANALIZZATI.....



MODULISTICA DI PRESENTAZIONE
PROGETTI DI "RICERCA CORRENTE 2015"

N. identificativo progetto: **IZSUM 05 /15 RC**

Progetto presentato da:
ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE
DELL'UMBRIA E DELLE MARCHE

Area tematica: **Sicurezza Alimenti**

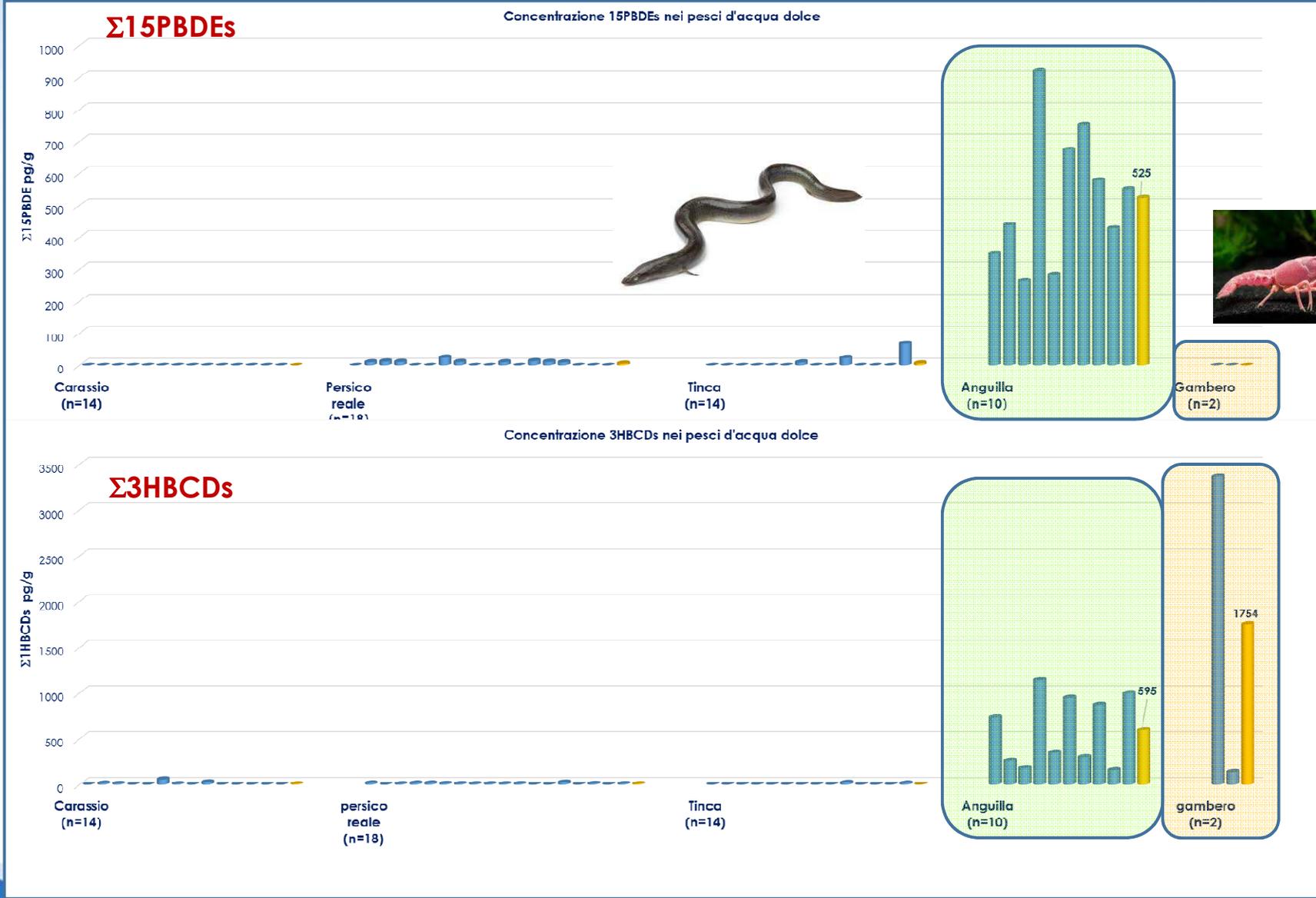
Titolo del progetto:
 Sviluppo di un metodo multiclasse per la
 determinazione di ritardanti di fiamma bromurati
 (PBDEs e HBCDDs): definizione dei livelli di
 contaminazione nei prodotti ittici.

Responsabile Scientifico: **Arianna Piersanti**

SPECIE		Provenienza	N campioni	N campioni di lab.
Carassio	<i>Carassius auratus</i>	Lago Trasimeno	14	14
Persico reale	<i>Perca fluviatilis</i>	Lago Trasimeno	18	18
Tinca	<i>Tinca tinca</i>	Lago Trasimeno	14	14
Anguilla	<i>Anguilla anguilla</i>	Lago Trasimeno	10	10
Gambero	<i>Procambarus clarki</i>	Lago Trasimeno	10	2

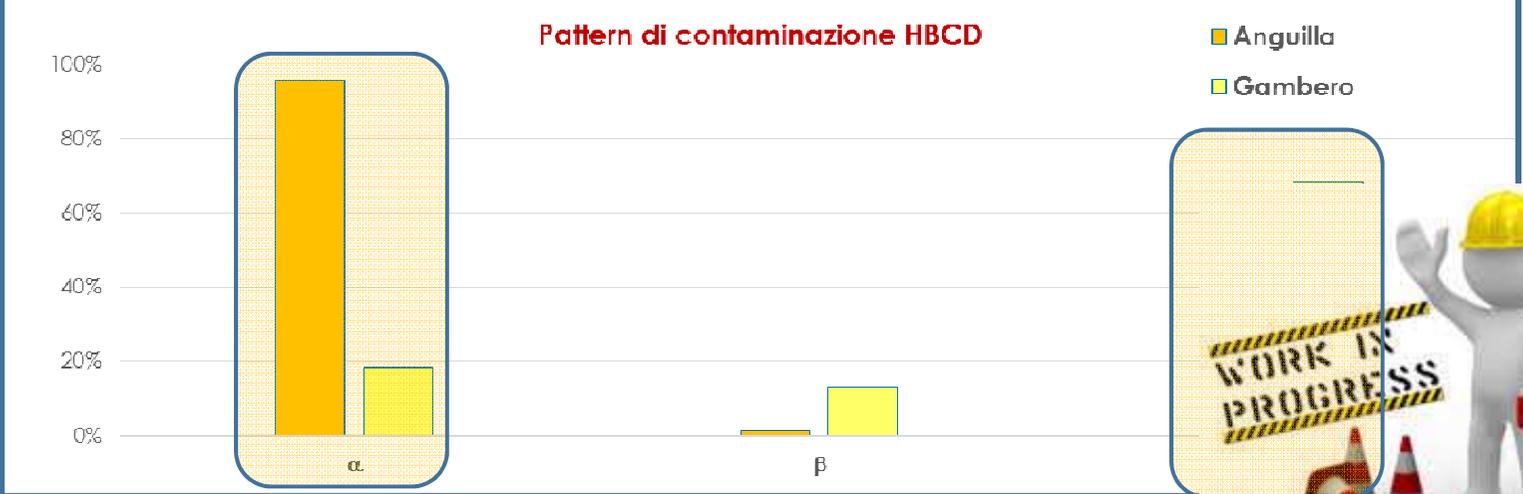
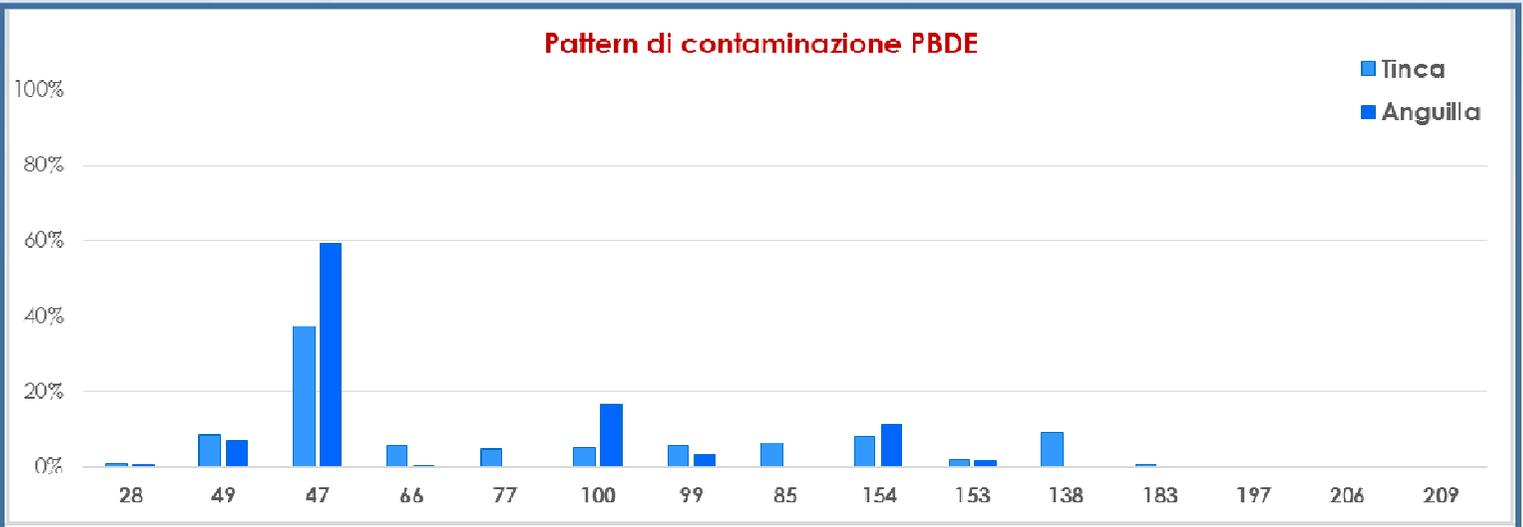


...CONCENTRAZIONI PBDEs e HBCDs MISURATE....





...E PROFILI DI CONTAMINAZIONE.





CONCLUDENDO....



- L'attività di **monitoraggio dei livelli di contaminanti organici persistenti negli alimenti** si dimostra molto importante ai fini della **sicurezza degli alimenti** e della **salvaguardia del consumatore**
- Ancora **elevati sono i livelli di PCB nell'ambiente** nonostante non vengano utilizzati in Europa da più di 30 anni
- L'IZSUM ha implementato e validato metodi analitici per **due classi di BFRs**, considerati come contaminanti emergenti: i **PBDEs** e gli **HBCDs**
- Nonostante questi contaminanti non siano ancora normati negli alimenti è importante **raccogliere dati sui livelli di contaminazione di fondo** per rispondere alle richieste **dell'Unione Europea** ed arrivare a definire dei **limiti di legge**

I NOSTRI OBIETTIVI



Continuare con le **attività di monitoraggio** e sviluppare metodi analitici per la determinazione di altre classi di contaminanti organici tra cui a breve termine:

- le **sostanze perfluoroalchiliche (PFAS)**
- Le altre classi di BFR, in particolare:
 - ✓ i **ritardanti di fiamma nuovi ed emergenti (novel ed emerging BFR)**
 - ✓ il **tetrabromobisfenolo A (TBBP-A)**



Contaminazione da Inquinanti Organici Persistenti nella Catena Alimentare:
Monitoraggio, Ricerca e Caratterizzazione del Rischio
Urbino, 22 marzo 2019

LIVELLI DEGLI INQUINANTI ORGANICI PERSISTENTI NEGLI ALIMENTI E VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE UMANA

Tamara Tavoloni

Istituto Zooprofilattico dell'Umbria e delle Marche "Togo Rosati" - Sezione di Ancona

GRAZIE



**Ai colleghi del laboratorio di chimica
dell'IZSUM-sezione di Ancona**

A voi per l'attenzione

Grazie per l'attenzione





DIRETTIVA 2013/39/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO

del 12 agosto 2013

che modifica le direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque

(Testo rilevante ai fini del SEE)

*ALLEGATO I

STANDARD DI QUALITÀ AMBIENTALE PER LE SOSTANZE PRIORITARIE E TALUNI ALTRI INQUINANTI

PARTE A: STANDARD DI QUALITÀ AMBIENTALE (SQA)

AA: media annua.

CMA: concentrazione massima ammissibile.

Unità di misura: [µg/l] per le colonne da (4) a (7)

[µg/kg di peso umido] per la colonna (8)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
N.	Denominazione della sostanza	Numero CAS ⁽¹⁾	SQA-AA ⁽²⁾ Acque superficiali interne ⁽³⁾	SQA-AA ⁽²⁾ Altre acque di superficie	SQA-CMA ⁽⁴⁾ Acque superficiali interne ⁽³⁾	SQA-CMA ⁽⁴⁾ Altre acque di superficie	SQA Biota ^(1,2)
(5)	Difenileteri bromurati ⁽²⁾	32534-81-9			0,14	0,014	0,0085
(43)	Esabromociclododecano (HBCDD)	Cfr. la nota 12 a piè di pagina dell'allegato X della direttiva 2000/60/CE	0,0016	0,0008	0,5	0,05	167

DIRETTIVA 2013/39UE: Direttiva Quadro acque interne, superficiali e costiere

- Modifica della **Direttiva 2008/105/CE**
- Riesaminato l'elenco delle **sostanze pericolose e prioritarie:** inclusi anche **PBDE** (tetra-, penta- ed epta-BDE) e **HBCD**
- Fissati **standard di qualità ambientale (SQA)** anche per il **biota**