

Università degli Studi di Trieste

Corsi di Studio

SAMAC (fondamentale)

ECG (a scelta dello studente)

Interazione con il biota:

- Effetti ecotossicologici
- Fattori che determinano gli effetti ecotossicologici
- Processi di assorbimento cellulare, meccanismi attivi e passivi
- Meccanismi di distribuzione all'interno degli organismi
- Metabolismo ed escrezione
- I sistemi di detossificazione
- Metaboliti e cataboliti: rilevanza ambientale
- Bioconcentrazione
- Bioaccumulo
- Biomagnificazione
- Interferenti endocrini: modulatori e distruttori endocrini, meccanismi d'azione, finestre di sensibilità, effetti transgenerazionali
- Rischi per la salute umana

ECOTOSSICOLOGIA

Prof. Monia Renzi (BIO/07) mrenzi@units.it

III anno – I Semestre







Rischi per la salute umana

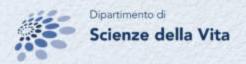




Rischio di esposizione per l'uomo

- L'esposizione alle sostanze chimiche attraverso gli alimenti è un problema che affligge la società moderna.
- Secondo l'EFSA (European Food Safety Authority), infatti, oltre il 50% della popolazione europea eccede i livelli soglia di sicurezza settimanali consigliati.
- Il cancro, il diabete di tipo II, l'obesità infantile, l'endometriosi, l'infertilità, rappresentano malattie non trasmissibili associate ad esposizione a sostanze chimiche, in particolare, alla categoria nota come *endocrine disruptors* molecole in grado di destabilizzare il sistema endocrino quali, ad esempio, perfluorurati, bisfenolo, diossine, furani, alla cui esposizione l'uomo è principalmente soggetto attraverso l'alimentazione.





Contenuto di DDTs e PCBs nel latte



DDTs 1000 ng/g p.f.

PCBs 2000 ng/g p.f.



DDTs 100 ng/g p.f.

PCBs 200 ng/g p.f.



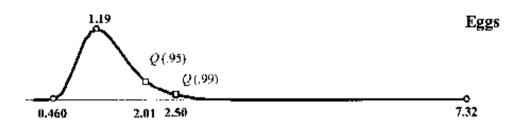
DDTs 10 ng/g p.f.

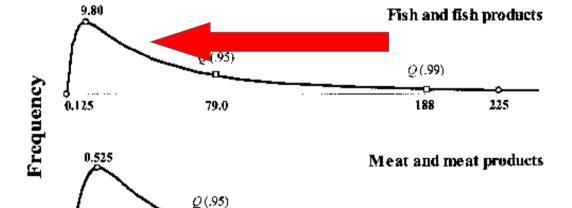
PCBs 20 ng/g p.f.

Focardi et al., 1984; Franchi e Focardi, 19914



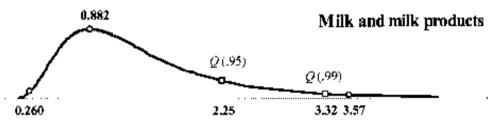






Q(.99)

3.75 3.80



pg I-TEQ/g, lipid basis, for dioxins

Contenuto di diossine negli alimenti

Pesce selvatico e pesce allevato mostrano valori medi di diossine nell'ordine di 10 pg I-TEQ/g, su base lipidica

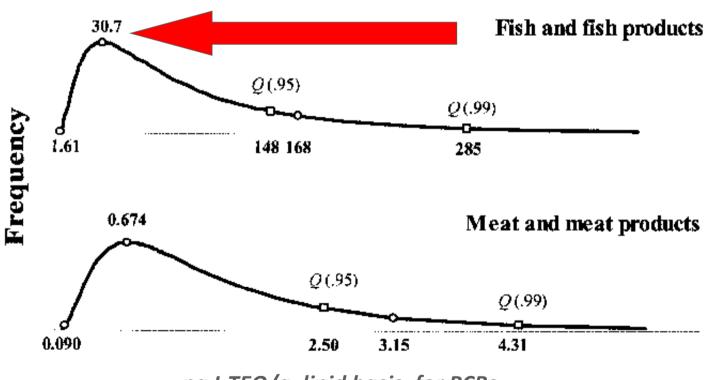
2.11

0.130





Pesce selvatico e pesce allevato mostrano valori medi di diossine nell'ordine di 10 pg I-TEQ/g I.b. per le diossine e 30 pg I-TEQ/g I.b. per PCB dioxin-like



pg I-TEQ/g, lipid basis, for PCBs





- Per ogni sostanza chimica, il rischio associato alla sua assunzione è determinato dalla dose complessiva ingerita durante la giornata, in proporzione inversa al peso corporeo.
- Tale rischio non è uguale per tutti.
- Ad esempio, sebbene 50 g di patate fritte, secondo i dati EFSA, possano portare all'assunzione di 16,1 µg di acrilamide, il rischio associato al loro consumo è diverso per un adulto o per un bambino.
- A parità di razione di alimento, infatti, un bambino del peso di 10 kg avrà assunto dosi per kg di peso corporeo (b.w.) sette volte maggiori rispetto a quelle assunte da un adulto di 70 kg (1,61 μg/kg b.w. contro 0,23 μg/kg b.w.).
- La dose di una sostanza chimica assunta durante il giorno deriva dalla somma della concentrazione (tutte sotto soglia di legge nel caso in cui la sostanza sia normata) presente nei diversi alimenti ingeriti.

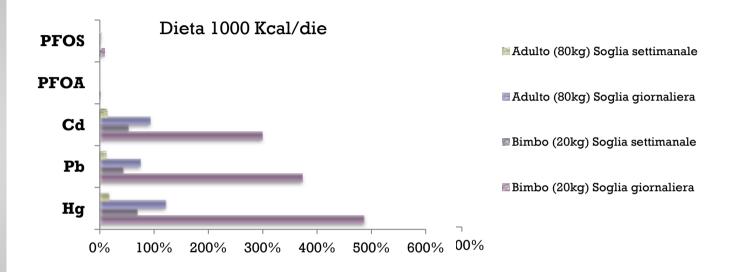
Dieta (fonte sito web) 1000 kcal/die

Giorno tipo 1:

Latte parzialmente scremato (200 g) Marmellata di prugne 20 g Fette biscottate integrali 20 g Yogurt parzialmente scremato 130 g Albicocche 100 g

Tortelli di zucca 100 g Olio oliva 5 g Parmigiano 100 g Trancio di tonno 50 g Spinaci 200 g Mela 200g Pane di grano duro 50 g Pomodoro conserva 100 g Fagioli in scatola 100 g Olio oliva 5

In particolare, donne in stato interessante, neonati e bambini entro i tre anni di vita rappresentano le fasce di popolazione maggiormente esposte ai possibili rischi derivanti da un'alimentazione poco attenta.



	Soglia	Hg	Pb	Cd	PFOA	PFOS	
Bimbo (20kg)	Giornaliera	486%	373%	299%	1%	8%	
	Settimanale	69%	43%	53%	0%	1%	
Adulto (80kg)	Giornaliera	121%	75%	93%	0%	2%	
	Settimanale	17%	11%	13%	0%	0%	

Tonno

Spinaci

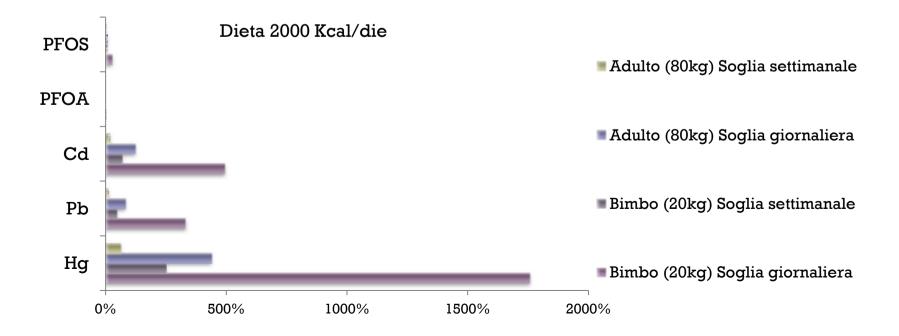
Dieta (fonte sito web) 2000 kcal/die

Giorno tipo 1:

Spremuta pompelmo 300g Zucchero 10 g Biscotti secchi colazione 30 g Mandorle dolci 15 g Yogurt magro alla frutta 130 g Crackers integrali 35 g Spaghetti 80 g Ragù di carne 50 g Parmigiano 40g Carote 200 g Olio oliva 20 g Kiwi 100 g Riso paraboiled 80 g Trancio pesce spada 150 g Trancio di tonno grigliato 120 g Mela 100 g

Tonno/ Pesce Pompel Carota spada

	Soglia	Hg	Pb	Cd	PFOA	PFOS
Bimbo (20kg)	Giornaliera	1757%	330%	493%	1%	26%
	Settimanale	251%	47%	70%	0%	4%
Adulto	Giornaliera	439%	82%	123%	0%	6%
(80kg)	Settimanale	63%	12%	18%	0%	1%







- L'assunzione complessiva di sostanze chimiche dipende, in estrema sintesi, non solo dalla qualità dell'alimento di partenza ma anche dalle abitudini alimentari dell'individuo.
- Questo tipo di percezione manca nella maggior parte di noi. Siamo, infatti, focalizzati solo sulla qualità di ogni singolo alimento dimenticando che è la dose complessiva settimanale a determinare il rischio a cui siamo esposti.
- In quest'ottica, **non esistono cibi da "indicizzare"** ma, piuttosto, dosi da non eccedere ed **abitudini alimentari da ottimizzare** per avere effetti benefici sulla salute.
- Piccole correzioni possono essere fondamentali e sufficienti per non privarsi di nulla e restare in sicurezza.
- La soluzione per la salute è il compromesso, questi alimenti non sono da eliminare completamente dalla dieta bensì possono essere consumati tranquillamente avendo cura di rimanere entro le dosi individuali di sicurezza consigliate e di evitare l'associazione nella stessa giornata con altri alimenti che contengono mercurio seppure in dosi minori.





Principali tipi di contaminazione chimica degli alimenti ad uso umano:

- Da processo o lavorazione
- Da pratiche veterinarie
- Da pratiche agricole
- Cessione/migrazione da contenitori
- Ambientale

Da processo o lavorazione



Acrilamide

Nell'aprile 2002, l'autorità sanitaria svedese ha denunciato la presenza di elevate concentrazioni di amido acrilico, o acrilamide, nei prodotti alimentari fritti, tostati o cotti al forno, richiamando l'attenzione sulla pericolosità di tale sostanza.

L'acrilammide, ammide dell'acido acrilico, $H_2C=CH(CONH_2)$, è in classe 2A (tra i potenziali cancerogeni per l'uomo) secondo la IARC (International Agency for Research on Cancer).

È neurotossica e probabilmente cancerogena negli esseri umani, cancerogena nei ratti, tanto che l'OMS limita livelli nell'acqua a 0,5 µg/L.

Nella direttiva europea sulle acque potabili l'acrilammide è ammessa nella quantità di 0,1 μg/L.

La quantità di acrilammide riscontrata dai ricercatori dell'Università di Stoccolma sui prodotti alimentari svedesi è stata di 1200 ng/g nelle patatine, 450 ng/g nei fritti, 410 ng/g nei biscotti; seguono i cereali per la colazione del mattino e altri prodotti tipo i popcorn.



Nessuna traccia di acrilammide è stata trovata nei prodotti crudi o bolliti.



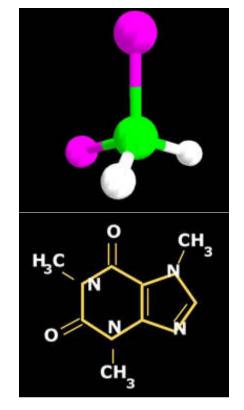




II Bundesinstitut für Risikobewertung (Istituto federale tedesco per la valutazione dei rischi) su un campione di oltre 1.000 studenti (età media 16 anni, Berlino) riporta che «oltre il 20% dell'acrilamide assunta quotidianamente attraverso il cibo è contenuta nelle patate fritte o arrostite (7%) e nel pane tostato (15%)».

L'acrilamide si forma negli alimenti come patata e farina durante il processo di cottura a temperature elevate, nel processo sembrano essere fondamentali la temperatura e la durata di cottura, il grado di umidità dell'alimento, qualità e condizioni di conservazione dell'alimento, presenza di amido e di aminoacido asparagina.

È presente in patatine fritte, biscotti e cornflakes



Diclorometano (Cloruro di metilene) CH₂Cl₂

Il diclorometano e l'acetato di etile vengono utilizzati per estrarre chimicamente la caffeina da te e caffè.

I semi verdi sono trattati con vapore ad alta pressione per gonfiare la superficie, aumentando l'esposizione al solvente di estrazione.

Il solvente estrae selettivamente la caffeina senza alterare la composizione del chicco. Il solvente che rimane in tracce nel caffè decaffeinato deve essere sicuro e non arrecare danno alla salute della persona.

Il cloruro di metilene ha il vantaggio del punto di ebollizione relativamente basso (40 °C).

Dopo rigorose ricerche, la FDA (Food and Drug Administration) degli USA, riconfermò la sua approvazione dell'uso di cloruro di metilene per la decaffeinazione.

La IARC (International Agency for Research on Cancer) ha classificato il DCM come possibile cancerogeno. Altri effetti tossici sono: depressione del SNC, anossia, irritazione degli occhi, della pelle e della cute.







Negli Stati Uniti esiste un massimo legale di 5 ppm nei fondi di tea ed il bando alle importazioni di prodotti contenenti questa sostanza.

Decreto ministeriale (D.M.) 20/7/1987, n° 390:

Modificazione dei decreti ministeriali 20 maggio 1976 e 12 dicembre 1979, riguardanti, rispettivamente, la disciplina della produzione e del commercio del caffè decaffeinato e del tea deteinato.

Art. 1: il residuo massimo di diclorometano tollerabile nel caffè decaffeinato di cui all'art. 1 del D.M. 20/5/1976 è fissato pari a 10 ppm.

Art. 2: il residuo massimo di diclorometano tollerabile nel tea deteinato di cui all'art. 1 del D.M. 12/12/1979 è fissato pari a 5 ppm.



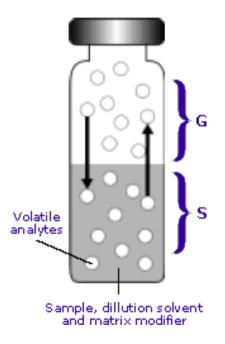


METODO D'ANALISI:

Gas Cromatografia con detector ECD o MS

(spazio di testa).









• Da pratiche veterinarie

Sostanze (farmaci) impiegate per assicurare continuità nella produzione di carne, latte o uova, al di fuori degli stati di vera malattia.

- Antibiotici e disinfettanti
- Ormoni

Ampicillina, eritromicina, gentamicina, streptomicina, cloramfenicolo Antibiotici e stimolatori della crescita (ormoni) L'impiego di antibiotici e ormoni della crescita nel bestiame è una questione controversa da molti anni. I primi sono indispensabili in allevamento per impedire gli effetti diffusi e devastanti delle malattie. È stato dimostrato che piccoli residui di farmaci si possono accumulare nei tessuti adiposi, nei reni e nel fegato degli animali.

Si sospetta che l'uso di antibiotici nel bestiame sia una delle cause della diffusione di alcune specie di batteri antibiotico-resistenti. Nel marzo 2002, l'UE ha proposto la graduale eliminazione dell'impiego di antibiotici come stimolatori della crescita che verranno definitivamente banditi entro il 2006.

Gli ormoni sono stati somministrati al bestiame per accelerarne la crescita ed incrementare la produzione di latte. L'UE ha vietato l'uso di queste sostanze nel bestiame nel 1988, anche se la pratica continua negli USA, in Canada e in Australia. La questione è oggetto di controversie soprattutto per quanto riguarda il commercio internazionale di carne trattata con ormoni.





Proibito in Europa nel 1994 quando si ha evidenza che è cancerogeno per l'intestino, induce leuco ed eritropenia.

Continua ad essere usato in Cina e Vietnam da allevatori ed esportatori di crostacei.

CLORAMFENICOLO

Scoperto nel 1947, molto potente veniva usato per l'uomo solo in caso
di infezioni molto gravi - ha
dimostrato di poter indurre oltre a
pericolose allergie anche mutazioni
genetiche e tumori.

Chloramphenicol

Dalla Cina proviene anche miele contaminato da cloramfenicolo.

La Commissione UE era già intervenuta nel 2002 bloccando le importazioni dalla Cina sia del miele sia dei gamberetti, ma per ritorsione la Cina aveva sospeso le forniture di carbon coke per l'acciaieria europea e la UE ha dovuto piegare la testa riammettendo le importazioni.

Con il cloramfenicolo i gamberetti crescono più in fretta e senza malattie, mentre alle api viene somministrato mischiato allo zucchero, affinché non abbiano malattie e producano più miele, nel quale poi rimangono i residui.

Va ricordato che la Cina è il più grande produttore mondiale di miele e pappa reale, pure contaminata dall'antibiotico.

Ormoni:

17-β-estradiolo, progesterone, testosterone, ormoni sintetici

17-β-estradiolo

Sostanze ad attività oligodinamica, prodotti dalle ghiandole endocrine e da alcuni tessuti, che vengono immessi nel torrente circolatorio ed agiscono sui tessuti ed organi bersaglio anche molto lontani inibendo o accelerando le reazioni metaboliche delle cellule.

Gli ormoni hanno un ruolo estremamente importante nella regolazione dei processi fisiologici e nella stessa morfogenesi.

Estrogeni: un tipo particolare di ormoni, che determinano ipertrofia muscolare e quindi una crescita accelerata dei tessuti che rappresentano la parte edibile di un'animale.

Severamente vietati, la loro ingestione può provocare l'insorgere di gravi patologie, anche di tipo cancerogeno.



L'Unione Europea il 30 aprile 1999
ha diffuso un parere del proprio
comitato scientifico con cui si
confermano i rischi reali derivanti
dall'ingestione di carni agli ormoni
anche in piccole dosi, dal
momento che per gli ormoni della
crescita non esistono neppure
soglie critiche.

I rischi sono: conseguenze sullo sviluppo, sul sistema endocrino con effetti immunologici e cancerogeni. L'importazione di carne agli ormoni è perciò vietata dall'Unione Europea.





Sei ormoni di crescita utilizzati per la produzione di carne (17-8-estradiolo, progesterone, testosterone, zeranolo e acetato di trenbolone e di melengesterolo) possono avere effetti sul sistema endocrino e sullo sviluppo, nonché effetti immunologici, neurobiologici, immunotossici, genotossici e cancerogeni.

Le prove esistenti sono sufficienti a dimostrarlo, anche se riguardano livelli diversi e se i dati disponibili non consentono una valutazione quantitativa dei rischi, che sono comunque reali anche in caso di impiego di piccole dosi. Infatti, per nessuno di questi ormoni è possibile stabilire una soglia critica.

Il 17-8-estradiolo, in particolare, è stato identificato come sostanza cancerogena. Il gruppo più a rischio è costituito dai bambini e dai ragazzi fino alla pubertà.

Sono queste le principali conclusioni del parere del comitato scientifico per le misure veterinarie connesse alla sanità pubblica, formulato in seguito ad un'analisi approfondita di un'ampia gamma dei dati scientifici più recenti.

In America i trattamenti con ormoni sono non solamente ammessi, ma incoraggiati, e continuano ad essere sperimentati: zeranolo, estradiolo, testosterone, progesterone, trenbolone acetato sono in continua sperimentazione e inoculati in vitelli, mucche e tori.

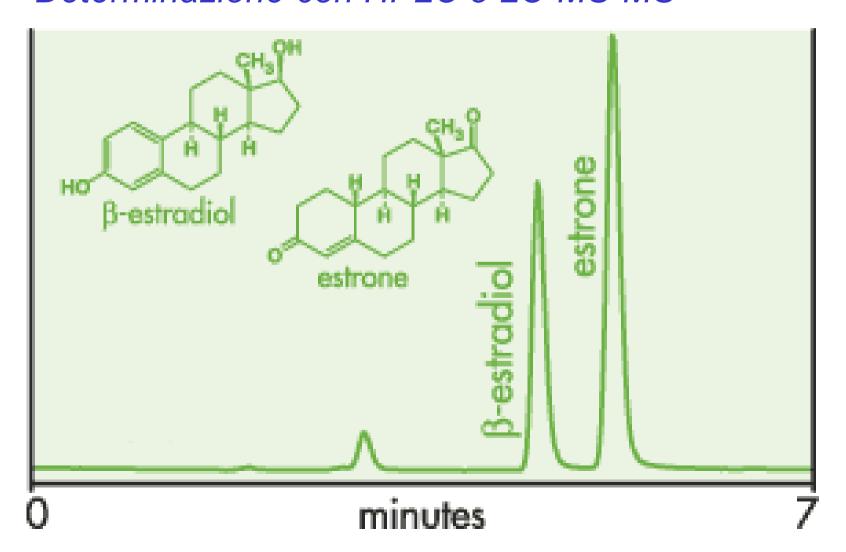
Riescono a farli crescere più velocemente del 50%. In Europa l'importazione di carne americana è vietata.





Analisi strumentale:

Determinazione con HPLC o LC-MS-MS



•Da pratiche agricole

Erbicidi
Fungicidi
Acaricidi
Insetticidi......

I pesticidi organofosforici sono ancora ampiamente utilizzati per l'agricoltura ed il giardinaggio.

Poiché essi si degradano piuttosto rapidamente nell'ambiente, solo pochi di essi (come il demeton e il demeton metile) sono traslocati dal suolo ai tessuti vegetali arrivando a contaminare i prodotti alimentari.

Il consumo di prodotti contaminati con queste sostanze può provocare fenomeni di avvelenamento riscontrati soprattutto nelle aree rurali e nei Paesi in via di sviluppo.



Secondo un rapporto sui programmi di monitoraggio condotto nei Paesi dell'Unione Europea nel 2001, molti dei prodotti che mangiamo (frutta e verdura, cereali e alimenti di originale animale e vegetale) che sono stati trattati con pesticidi, non presentano residui a livelli nocivi.

Il 96% dei campioni testati dalle autorità nazionali e dall'Ufficio Alimentare e Veterinario dell'UE, infatti, non presentavano alcun residuo rilevabile o contenevano quantità talmente minime da non comportare rischi per la salute.





La commissione Europea nel 2003 ha pubblicato un report sul monitoraggio di residui di pesticidi nelle coltivazioni derivanti da agricoltura convenzionale (European Commission, 2003).

L'ampia indagine è stata condotta su 46.000 campioni di frutta, ortaggi e cereali.

I livelli di residui rilevati ricadevano in un range che non dovrebbe essere pericoloso per la salute: il 59 % dei campioni conteneva livelli non rilevabili, mentre nel 37% era rilevato un contenuto al di sotto del massimo consentito (MRL, Maximum Residue Level). In media, il 3,9 % dei campioni eccedeva il MRL.

Nella prospettiva di indicare la qualità dell'alimento rispetto alla presenza di fitofarmaci residui, si può utilizzare un "Indice di qualità per i Residui" (IqR) pesando ogni residuo rispetto al proprio valore di LMR e sommando i diversi termini.

$$IqR = \frac{R_1}{LMR_1} + \frac{R_2}{LMR_2} + \frac{R_3}{LMR_3} + \dots$$

IqR = Indice di qualità dei Residui

R = Residuo rilevato

LMR = Limite Massimo dei Residui

	Residui (mg/kg)	LMR (mg/kg)
Fitofarmaco A	1	5
Fitofarmaco B	0.5	5
Fitofarmaco C	0.3	0.5

$$IqR = \frac{1}{5} + \frac{0.5}{5} + \frac{0.3}{0.5} = 0.2 + 0.1 + 0.6 = 0.9$$

CLASSE	INTERVALLO DEI VALORI
Ottima	IqR = 0
Buona	IqR = 0 - 0.6
Sufficiente	IqR = 0.6 - 1.0
Insufficiente	IqR = sup. 1.0

Cessione/migrazione da contenitori

Al termine della lavorazione, l'imballaggio garantisce che il prodotto alimentare arrivi al consumatore in condizioni ottimali.

L'imballaggio mantiene l'integrità, la sicurezza e la qualità dei cibi durante il trasporto, nei magazzini dei grossisti, nei punti vendita al dettaglio e in casa.

La confezione permette di massimizzare la conservazione del prodotto, fornendo al tempo stesso informazioni importanti grazie all'etichetta.

Inoltre, i codici a barre riportati sulle confezioni, che indicano la data e il luogo di fabbricazione, garantiscono ad aziende alimentari, trasportatori e dettaglianti la tracciabilità dei prodotti per il controllo delle scorte e l'identificazione dei potenziali rischi.

La normativa italiana relativa ai materiali destinati al contatto con gli alimenti è dettagliata e particolarmente severa (L. 283/62, DM 21/3/73, DPR 23/8/82, D.Lgs 108/92).

Ogni materiale destinato a contenere alimenti deve essere autorizzato dal Ministero della Salute, che verifica l'assenza di interazioni tra imballaggio e contenuto.

Per legge, i materiali d'imballaggio idonei a contenere prodotti alimentari devono riportare, bene evidente, l'indicazione "per alimenti" oppure il simbolo equivalente che raffigura un bicchiere e una forchetta.







Dai materiali con i quali i cibi vengono in contatto possono migrare alcuni composti che si sono rivelati dannosi per la salute.



Alcuni esempi:

- •Ftalati
- Di-ottil-adipato
- Alchilfenoli
- •Bisfenolo A
- Perfluorottani sulfonati





Sono utilizzati, in funzione delle loro caratteristiche chimiche, in una vasta gamma di applicazioni, anche se l'uso di gran lunga più diffuso è come plastificanti (ammorbidenti) nelle plastiche flessibili, in particolare nel PVC.

Anche se subiscono un certo grado di degradazione, gli ftalati sono considerati relativamente persistenti, in particolare nel suolo e nei sedimenti. Hanno inoltre la capacità di accumularsi nei tessuti biologici. La fonte di esposizione principale è attraverso l'assunzione di cibi contaminati.

Gli ftalati sono esteri derivati dell'acido ftalico utilizzati in una varietà d'applicazioni industriali e nei prodotti di consumo.

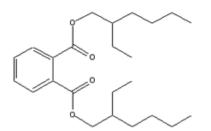
Alcuni di questi sono commercializzati come prodotti chimici discreti (es. il noto ftalato di bis(2-etilesile) o DEHP), mentre altri sono miscele isomeriche complesse che consistono di vari singoli composti di struttura chimica simile.

Questi additivi sono solubili nei grassi e possono quindi migrare negli alimenti ricchi di lipidi o che espongono parti grasse in superficie (come il burro, i formaggi, i salumi). Una volta ingeriti, gli ftalati si accumulano nei grassi corporei, con rischi, nel lungo periodo, per il sistema endocrino e riproduttivo, per i reni e per il fegato. In Inghilterra, già dal 1996, gli ftalati sono stati banditi dalla produzione delle pellicole estensibili e il consumo si è rivolto verso film di polietilene.

Le pellicole in PVC

In Italia si vendono oltre 20 milioni di rotoli di pellicole estensibile all'anno e più del 90% di questa quantità era, fino al 2000, composta da PVC (policloruro di vinile). L'utilizzo di questi film trasparenti per avvolgere i cibi è stato per anni causa di discussioni per il loro contenuto di ftalati aggiunti al PVC per rendere elastiche ed estensibili le pellicole. Dal 20 febbraio 2001 in tutta Italia è vietato vendere ed usare pellicole alimentari contenenti PVC.

Il 4 febbraio 2000 fu pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale il decreto del Ministero della Sanita' con il quale si vietava l'uso del PVC nelle pellicole alimentari e si dava un anno di tempo per smaltire le scorte.



DEHP

 $C_{24}H_{38}O_4$

Il DEHP, che rimane tuttora lo ftalato più utilizzato in Europa, è una nota tossina per il sistema riproduttivo, interferendo con lo sviluppo dei testicoli nei mammiferi ed è, infatti, classificato come un composto "tossico per la riproduzione" nell'Unione Europea.

Altri rischi concernono principalmente gli effetti tossici sul fegato e sui reni.

DI (2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE (DEHP)



May impair fertility

May cause harm to the unborn child

Restricted to professional users. Attention - Avoid exposure -

Obtain special instructions before use

In case of accident or if you feel unwell seek medical advice

immediately (show the label where possible)

Bloggs Chemicals Ltd, Widget Road, London, United Kingdom

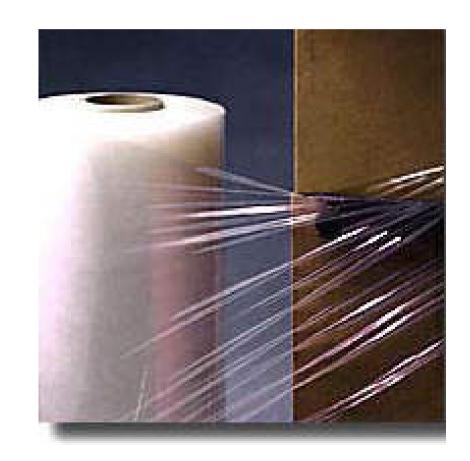
Telephone 0000 111 2222 Fax 0000 111 2223





Pellicole per alimenti: ricerca di ftalati

Nel 1999 è stata svolta una campagna di indagine a livello nazionale sulle pellicole plastiche, utilizzate per confezionare gli alimenti, al fine di stabilire la cessione degli ftalati e permettere al Ministero della Sanità di emettere un decreto (D.M. del 17/12/99) che regolamenta questi materiali. Anche se, a Bologna, è stato campionato un numero esiguo di pellicole (11), esso rappresenta il 100% delle tipologie disponibili in commercio nel periodo agosto - settembre 1999; il 27,3% dei campioni analizzati risultava cedere ftalati.



Tra i plastificanti sospetti vi è anche il di-ottil-adipato (DEHA), una sostanza potenzialmente tossica che molte pellicole cedono ai cibi in quantità superiore a quella che ogni giorno si può assumere senza rischi (0,3 microgrammi per chilo corporeo).

Studi svolti dal CSI (Certification Safety Institute) di Bollate e dal DISTAM dell'Università di Milano, hanno dimostrato che questi livelli sono abbondantemente superati conservando, per pochi giorni in frigorifero, alimenti avvolti con pellicole di PVC.

$$\mathsf{R} - - \mathsf{O}\text{-}(\mathsf{CH}_{2}\mathsf{CH}_{2}\mathsf{O})\mathsf{n}\text{-}\mathsf{CH}_{2}\text{-}\mathsf{CH}_{2}\mathsf{O}\mathsf{H}$$

Alkylphenol polyethoxylate

Gli alchilfenoli e loro derivati

Gli alchilfenoli (AP) sono usati quasi esclusivamente per produrre gli alchilfenoli etossilati (APE), un gruppo di tensioattivi non ionici. Gli APE più comunemente impiegati sono i nonilfenoli etossilati (NPE) e, in misura minore, gli ottilfenoli etossilati (OPE).

Una volta rilasciati nell'ambiente, gli alchilfenoli etossilati possono essere nuovamente degradati in alchilfenoli, che sono persistenti, bioaccumulabili e tossici per gli organismi acquatici.

Gli AP, essendo caratterizzati da buone proprietà antiossidanti, vengono impiegati anche nella produzione delle plastiche trasparenti utilizzate nell'industria alimentare, al fine di ritardarne l'ingiallimento o l'opacizzazione; pertanto, le bevande e gli alimenti che ne vengono a contatto possono risultare contaminati.

Il rischio più generale associato agli alchilfenoli (sia NP che OP) risiede senz'altro nella loro attività estrogenica, vale a dire la loro capacità di imitare gli ormoni estrogeni naturali.





Bisfenolo A

I contenitori metallici per alimenti sono rivestiti al loro interno da una resina epossidica che spesso è sintetizzata per condensazione fra il bisfenolo A e l'epicloridrina.

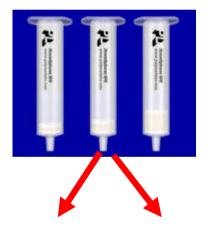
Il bisfenolo A che non condensa con quest'ultima ma rimane libero fa sorgere ovviamente dei problemi di cessione all'alimento.

I limiti di migrazione all'alimento attualmente stabiliti dall'Unione Europea sono di 3 ppm per il cibo o per i simulanti.

Analisi ftalati, bisfenolo A ed alchilfenoli:

- •Estrazione
- Purificazione mediante SPE
- Determinazione con LC-MS-MS GC-MS-MS

SPE





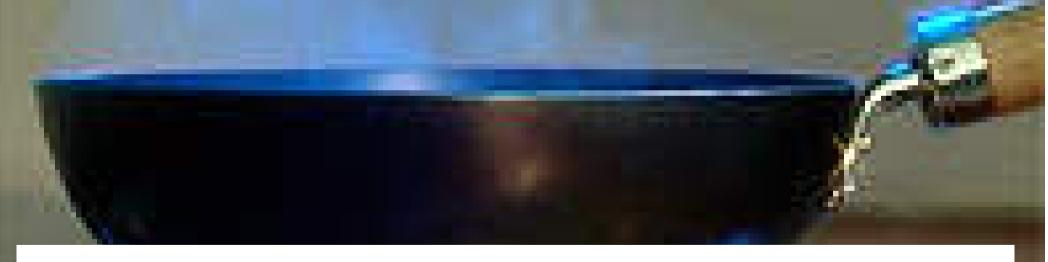


LC-MS

GC-MS

I composti <u>perfluoroalchilat</u>i, tra cui l'acido perfluoroctanico (PFOA), il solfato di perfluoroctano (PFOS), sono presenti in una vasta gamma di prodotti come quelli per l'igiene della persona, biocidi, pellicole fotografiche, ritardanti di fiamma, materiali per incartare gli alimenti o rivestimenti antiaderenti come il Teflon.

Sono classificati tra gli endocrine disruptor.



Materiale	Non adatto per	Adatto per
Polietilene	Cibi caldi	Cibi freddi e surgelati Frutta e verdura Salumi e formaggi
PVC	Cibi caldi Cibi grassi (burro, lardo, salumi, formaggi, margarina, pane all'olio, cibi conditi con olio) Carni con grasso esterno	Cibi senza grasso o alcol Frutta e verdura cruda Pane e biscotti
Alluminio	Cibi salati Pancetta Salumi salati Cibi acidi Sottaceti Salsa di pomodoro cruda o cotta Cibi con succo di limone	Cibi grassi Formaggi Carni Cibi caldi





Contaminazione Ambientale







Polli alla diossina in Belgio



Belgio 1998: qui, nella produzione dei mangimi per i quali si impiegano oli vegetali esausti da friggitoria, questi ultimi vennero erroneamente scambiati con oli dielettrici (PCB per l'appunto nell'ordine di 50 kg) destinati allo smaltimento.

Da lì il passaggio nella catena alimentare che proprio i PCB prediligono per la caratteristica che hanno di bioaccumularsi nei tessuti grassi.

Probabilmente venivano aggiunte ai mangimi anche farine animali o resti di animali morti: in questo modo si allunga innaturalmente la catena alimentare accentuando il fenomeno della biomagnificazione.







La malattia di Yusho

Un altro episodio si verificò nel 1968 in Giappone con un avvelenamento da PCB ("Yusho disease, la malattia dell'olio) dovuto al consumo di olio di riso contaminato da Kanechlor 400 durante il processo di produzione.

Nei soggetti contaminati furono riscontrati, oltre ad alti livelli di PCB nel sangue (da 39 a 101 ng/g), perdite di peso corporeo, cloracne, altre lesioni cutanee ed oculari, alterazioni biochimiche, epatotossicità, porfiria, alterazioni del sistema nervoso centrale, del sistema immunitario e delle funzioni riproduttive.

Il caso del grano all'HCB in Turchia

In Turchia, negli anni '50, in seguito al consumo di alimenti preparati con grano trattato con HCB. Questo causò nelle persone coinvolte, circa cinquecento, una forma di porfiria, ovvero una perturbazione della via metabolica della sintesi dell'eme che porta all'aumento di produzione dell'eme stesso e dei suoi prodotti intermedi con manifestazioni cliniche quali vesciche, pigmentazione anormale ed artrite.

Altri effetti dovuti all'intossicazione furono malattie epatiche e fragilità della pelle ed i più colpiti, con conseguenze mortali, risultarono i bambini. Venti anni dopo, la metà delle persone esposte soffriva ancora di porfiria, iperpigmentazione, ipertricosi, ingrossamento tiroideo ed artriti.





Contaminazioni accidentali

Le contaminazioni accidentali e l'inquinamento industriale possono incrementare i livelli di arsenico negli alimenti e nelle bevande ed in alcuni casi hanno portato a gravi avvelenamenti.

Nel 1900 in Gran Bretagna la birra avvelenò 6000 persone di cui 70 in modo letale: la Royal Commission in seguito all'indagine constatò che il disastro era dovuto all'impiego di pirite arsenicale per produrre l'acido solforico usato per idrolizzare l'amido nel processo di produzione della bevanda.

Un altro incidente avvenne in Giappone nel 1955 quando rimasero avvelenati 12000 bambini, di cui 120 in modo fatale, a causa della somministrazione di alimenti per l'infanzia contaminati da arsenico.

Il tossico venne ritrovato nel sodio fosfato utilizzato per stabilizzare l'alimento; il sale proveniva, come sottoprodotto, dall'industria di produzione dell'alluminio, a sua volta ricavato per raffinazione di bauxite contenente elevati livelli di As.





