

Relazione annuale 2022 relativa a dati chimici di rilevanza ambientale

Glifosate e pesticidi polari nel miele

Il Reparto Chimica degli Alimenti e Mangimi nel 2022 ha analizzato complessivamente 75 campioni di miele prelevati dalle AACC del territorio di competenza dell'I.Z.S.L.E.R. Il 25 % dei campioni analizzati ha rilevato la presenza di residui di Glyphosate in concentrazioni comprese tra 0,011 e 0,049 mg/kg. Di questi nessun campione di miele ha superato l'LMR (0,050 mg/kg). Inoltre in 6 campioni di miele, corrispondenti al 8 % del totale, è stata rilevata la presenza di residui di Fosetyl Aluminium. Le concentrazioni rilevate erano ricomprese tra 0,17 e 0,78 mg/kg. Uno di questi campioni presentava una concentrazione superiore all'LMR previsto dal Regolamento (CE) 396/2005 che è fissato in 0,5 mg/kg; nello specifico il livello di contaminazione era di 0,78 mg/kg.

Fitofarmaci nel miele

Complessivamente nel 2022 sono stati analizzati 95 campioni di miele per la ricerca dei fitofarmaci sempre prelevati dalle AACC del territorio di competenza. In 13 di questi campioni, corrispondenti al 14% del totale, è stata rilevata la presenza di residui di fitofarmaci. Va tuttavia precisato che in 9 di questi è stata determinata presenza di metaboliti di Amitraz. Questo pesticida in realtà è normato anche dal Reg 37/2010 quale farmaco veterinario per la lotta alla varroa delle api. Nessuno di questi campioni con residui di Amitraz ha manifestato concentrazioni superiori all'LMR fissato da questo regolamento in 200 µg/kg. Gli altri residui di fitofarmaci riscontrati nei campioni di miele erano: Acetamiprid, Ethirimol, Etofenprox, Fludioxonil, Fluopicolide, Pendimethalin, Terbutylazine. Uno di questi campioni per Acetamiprid presentava una concentrazione superiore all'LMR previsto dal Regolamento (CE) 396/2005 che è fissato in 0,05 mg/kg; nello specifico il livello di contaminazione era di 0,20 mg/kg.

Fitofarmaci nelle api

Nel 2022 sono stati analizzati 31 campioni di api prelevati dalle AACC a seguito di morie, spopolamenti o sospetti avvelenamenti, tutti oggetto di segnalazione da parte degli apicoltori alle USL/ATS di competenza.

Le molecole rinvenute erano soprattutto Amitraz con i suoi metaboliti N-(2,4 Dimethylphenyl)-Formamidine e N-(2,4 Dimethylphenyl)-Formamide, 2-Phenylphenol, Cypermethrin, Fludioxonil, Pendimethalin, Permethrin, Tau-fluvalinate, Tetramethrin, Acetamiprid, Bupirimate, Carbendazim, Chlorpyrifos methyl, Clothianidin, Cyprodinil, Difenconazole, Dimethomorph, Fluopicolide, Imidacloprid, Mandipropamid, Pyrimethanil, Terbutylazine, Thiamethoxam

Chiaramente il rilievo dell'agente tossico, associato a manifestazioni cliniche sulle api fa ritenere come non conformi tutti i campioni in cui si è registrata la presenza.

Pesticidi clorurati negli alimenti

Nel 2022 sono stati analizzati 9 campioni di uova e muscolo provenienti dal territorio di competenza dell'IZSLER; nessun campione ha dato riscontro di contaminazione di pesticidi clorurati. Le molecole

ricercate erano: Aldrin, Alpha-endosulfan, Alpha-HCH, Beta-endosulfan, Beta-HCH, Cis-Chlordane, cis-Heptachlor epoxide, Dieldrin, Endosulfan-sulfate, Endrin, Gamma-HCH (Lindano), Heptachlor, Hexachlorobenzene (HCB), Methoxychlor, Orto-Para DDD, Orto-Para DDE, Orto-Para DDT, Oxy-Chlordane, Para-Para DDD, Para-Para DDE, Para-Para DDT, Trans-Chlordane, Trans-Heptachlor epoxide.

Pesticidi negli alimenti (tessuto adiposo/grassi)

Nel 2022, con il metodo multiresiduale per la determinazione di Pesticidi negli alimenti di origine animale mediante gas cromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC-MS/MS), sono stati analizzati 184 campioni; tra questi 5 hanno fatto registrare una contaminazione delle seguenti molecole: Deltamethrin (0,012 mg/kg), Lambda-Cyhalothrin (0,019 mg/kg), pp-DDE (0,014 mg/kg), Tau-fluvalinate (0,02 mg/kg) e Permethrin (0,019 mg/kg). Per tutti questi campioni non è stato superato il rispettivo LMR previsto dal Regolamento (CE) 396/2005.

Sorveglianza sulla presenza di microinquinanti (Diossine e PCB): Monitoraggio della contaminazione da PCDD/F e PCB nelle anguille (*Anguilla anguilla*, Linnaeus, 1758) del lago di Garda”

Nel 2022 è stato effettuato il monitoraggio della contaminazione da PCDD/L e PCB nelle anguille del Lago di Garda. In allegato si riporta la relazione.

**Monitoraggio della contaminazione da PCDD/F e PCB nelle anguille (*Anguilla anguilla*,
Linnaeus, 1758) del lago di Garda”**

Piano di Monitoraggio anno 2022

Premessa

L’attività di monitoraggio è stata condotta nel periodo aprile - ottobre 2022 in attuazione della “Strategia per il monitoraggio della contaminazione da PCDD/F e PCB nelle anguille (*Anguilla anguilla*, Linnaeus, 1758) del lago di Garda”, emanata dal Ministero della Salute con nota prot. DGISAN n. 7298 del 03/03/2022 ed elaborata dall’IZS dell’Abruzzo e Molise, in qualità di LNR per inquinanti organici persistenti alogenati negli alimenti e nei mangimi. Il monitoraggio è stato preventivamente condiviso con il Ministero della Salute Ufficio 6 – Igiene delle Tecnologie alimentari e le Regioni Lombardia e Veneto e la Provincia Autonoma di Trento. L’obiettivo del monitoraggio era quello di verificare eventuali ed apprezzabili modifiche delle contaminazioni a distanza di 5 anni dal precedente piano di monitoraggio (2016) e valutare, quindi, la possibilità di utilizzo alimentare delle anguille.

Il primo monitoraggio in realtà è stato condotto nel 2011 e aveva proprio l’obiettivo di valutare la contaminazione da diossine (PCDD/F) e policlorobifenili (PCB) nei pesci del lago di Garda. In quell’ambito sono stati esaminati campioni di varie specie ittiche di acqua dolce (anguilla, agone, coregone, luccio, persico reale e tinca). I risultati analitici hanno evidenziato una diffusa contaminazione da diossine e PCB delle anguille, con una percentuale rilevante di campioni non conformi rispetto al limite massimo previsto dal regolamento (CE) n. 1881/2006 per la somma di PCDD/F e PCB diossina-simili (DL-PCB). Considerati i risultati del monitoraggio, è stata emessa un’ordinanza ministeriale che prevedeva il divieto di pesca dell’anguilla sul lago di Garda.

Nel 2016 stato attuato un secondo piano di monitoraggio con l’obiettivo rivalutare i livelli di contaminazione da PCDD/F e PCB delle anguille per valutare la possibilità di utilizzo alimentare di esemplari dell’intera popolazione o eventualmente di specifiche sottopopolazioni di anguille. Visti i risultati del monitoraggio che hanno comunque evidenziato livelli elevati di diossine e PCB superiori agli LMR in 18 campioni di anguille su 90, il Ministero della Salute ha ritenuto opportuno mantenere in vigore le misure di gestione del rischio per la salute umana connesso al consumo di anguille contaminate provenienti dal lago di Garda

Attività di pesca e campionamento anguille

La strategia di monitoraggio proposta per l’anno 2022, condivisa con la Regione Lombardia, la Regione del Veneto e la Provincia autonoma di Trento, prevedeva il prelievo di 90 campioni di anguille nell’area di campionamento denominata “Mandracchio”, ossia dall’imbocco del fiume Mincio fino al ponte

pag. 1

della ferrovia MI-VE; infatti in questa zona si concentrano nel periodo invernale le anguille adulte in fase di sviluppo dette “argentine”, per iniziare poi la migrazione verso le zone di riproduzione dell’Atlantico. Il protocollo prevedeva il campionamento di anguille di lunghezza superiore a 50 cm, in quanto è il limite minimo consentito per il prelievo degli animali a scopo commerciale. Le anguille di dimensioni inferiori ai 50 cm e le anguille in fase di sviluppo cosiddette “gialle” anche se di lunghezza superiore ai 50 cm, dovevano comunque essere reimmesse nel lago.

Per questo scopo la Regione Veneto con specifico decreto (n. 287 del 29/3/2022), ha autorizzato un pescatore professionale al prelievo di esemplari di anguilla ai fini del monitoraggio della contaminazione da PCDD/F e PCB in deroga al divieto di pesca della specie previsto dal decreto del Presidente della Regione del Veneto n. 120 del 17 agosto 2021 in recepimento all’Ordinanza del Ministero della Salute 8 giugno 2021. La pesca prevedeva l’impiego di reti da posta coniche.

Nel periodo aprile–giugno 2022 sono stati effettuati i prelievi delle 90 anguille (categoria “argentine”), così suddivise:

- nr.30 di lunghezza superiore a 80 cm.
- nr.30 di lunghezza compresa tra 65 cm e 80 cm.
- nr.30 di lunghezza compresa tra 50 e 65 cm.

La pesca di anguille di taglia compresa tra i 50 e i 65 cm è stata particolarmente complessa in quanto gli esemplari prelevati erano in buona parte di taglie superiori. Per questa difficoltà tre anguille di 73, 77 e 80 cm sono state inserite comunque nel gruppo con taglia tra 50 e 65 cm. Come reti da pesca sono stati utilizzati dei bertavelli del tipo “aeroplano”. Le anguille pescate sono state temporaneamente stoccate in appositi contenitori a rete posti nel porticciolo “Lido dei Cappuccini” a Peschiera. Da qui sono state prelevate da personale dell’IZS delle Venezie nelle date: 13 aprile; 21 aprile ; 28 aprile; 10 giugno e 5 luglio. Presso la sede centrale dell’IZSve a Legnaro (PD), le anguille, previa annocatura, sono state pesate e misurate, successivamente congelate per poi essere trasferite all’IZSLER di Brescia per le analisi chimiche previste.

Analisi delle PCDD/F e dei PCB

I 90 campioni di anguille sono stati recapitati all’IZSLER di Brescia in gruppi da 30 esemplari in tre conferimenti: maggio, luglio e agosto. In fase di accettazione, ciascun esemplare è stato catalogato singolarmente. Durante tutte le fasi, dal pre-trattamento all’analisi, i campioni sono stati manipolati separatamente ed in maniera indipendente per evitare cross-contaminazioni.

La determinazione quantitativa di 17 congeneri di policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani (PCDD/F), 12 congeneri di policlorobifenili-diossina simili (PCB-DL) e 6 policlorobifenili indicatori (PCB-NDL) è stata effettuata con prova accreditata (nr. accreditamento: L148 sede A). Il metodo di analisi utilizzato per la determinazione di diossine, furani e PCB è conforme ai metodi normati US EPA 1613/B (1994) e US EPA 1668/C (2010).

Prima dell’analisi le anguille sono state scongelate ed eviscerate; il muscolo di ciascuna singola anguilla è stato interamente tritato ed omogeneizzato. Una porzione di ciascun campione omogeneizzato è stata inviata al laboratorio per la determinazione della percentuale lipidica; la restante parte è stata sottoposta al processo di liofilizzazione. Al termine del processo di liofilizzazione, i campioni sono stati nuovamente omogeneizzati. I campioni così ottenuti sono stati pesati e mescolati con materiale inerte, impaccati in

opportuni supporti per essere sottoposti al processo di estrazione. I campioni sono stati sottoposti a due cicli di estrazione a 135°C e 1500 PSI con toluene mediante estrazione accelerata in solvente. L'estratto, contenente la frazione lipidica e le sostanze di interesse, è stato filtrato su sodio solfato anidro e sottoposto ad evaporazione su evaporatore rotante a 50°C, per allontanare il solvente di estrazione. Il residuo estratto è stato solubilizzato con esano:diclorometano. Successivamente sono stati eseguiti due step di purificazione. La prima purificazione mediante il passaggio attraverso una colonna di vetro impaccata manualmente contenente una fase stazionaria inerte saturata con acido solforico al 96% che ha consentito l'eliminazione del materiale organico, co-estratto con le sostanze di interesse. La seconda purificazione, automatica, mediante un sistema Power Prep, equipaggiato con tre colonne in tandem (silica, alumina, carbone), ha consentito l'isolamento degli analiti di interesse da eventuali interferenti e l'ottenimento di due frazioni distinte: una contenente le diossine e i furani e l'altra i PCB. Durante i vari passaggi del procedimento analitico descritto, ai campioni processati sono stati aggiunti differenti standard marcati al 13C di diossine, furani e PCB per valutare le performance del metodo e per una quantificazione efficace dei congeneri di interesse.

L'analisi strumentale è stata condotta utilizzando uno spettrometro di massa ad alta risoluzione equipaggiato con due gas-cromatografi dedicati uno all'analisi di diossine e l'altro per la determinazione di PCB. L'analisi cromatografica di diossine e PCB viene condotta su due colonne cromatografiche dedicate e specifiche per la separazione univoca dei congeneri di interesse. Lo spettrometro di massa, in modalità selected ion monitoring (SIM), opera ad una risoluzione di 10000 durante l'intero processo di acquisizione. Per tutti i congeneri in analisi, due masse caratteristiche vengono monitorate e quantificate utilizzando la diluizione isotopica.

Precisione ed accuratezza del metodo analitico descritto, vengono periodicamente testati prendendo parte a studi interlaboratorio; campioni "bianchi" vengono processati ad ogni batch analitico per escludere processi di cross-contaminazione.

Risultati

Le concentrazioni rilevate in policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani (PCDD/F), policlorobifenili-diossina simili (PCB-DL) e policlorobifenili indicatori (PCB-NDL) nei 90 campioni di anguille sono riportate nei rispettivi rapporti di prova inoltrati all'IZS Ve che ha gestito il campionamento. I risultati analitici sono riassunti in Tabella 1. Le concentrazioni sono espresse in conformità al Regolamento 1881/2006, ossia sul peso fresco. In Tabella 1 per ciascun esemplare sono riportati anche il peso, la lunghezza e il tenore in grassi oltre ai singoli congeneri determinati. Nessuno dei 90 campioni di anguille supera i Limiti Massimi di Residuo (3,5 pg/g di peso fresco) definiti dal Regolamento 1881/2006 per la somma di diossine (PCDD/F), tuttavia 28 campioni di anguille su 90 presentano concentrazioni di policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani (PCDD/F), policlorobifenili-diossina simili (PCB-DL) superiori ai limiti massimi di residuo (10,0 pg/g di peso fresco) e 16 anguille, pur superando il limite massimo, rientrano applicando l'incertezza di misura. 5 campioni superano i limiti massimi di residuo (300 ng/g di peso fresco) definiti per i PCB-NDL; questi campioni sono comunque giudicati non conformi avendo superato l'LMR per la somma di PCDD/F e PCB-DL. La concentrazione massima di PCDD/F+PCB-DL rilevata nelle 90 anguille è stata di 77,1 pg TEQ/g che corrisponde a 7 volte il limite massimo di residuo definito dal Regolamento 1881/2006 per il muscolo di anguilla selvatica. La concentrazione massima rilevata di PCB-NDL è di 1620 ng/g che corrispondono ad oltre 5 volte il valore ammesso come LMR (300 ng/g peso fresco) per questa categoria di composti organo clorurati.

Rispetto al monitoraggio del 2016, dove erano risultati non conformi 18 campioni di anguille su 90, in questo del 2022 si registra un incremento con ben 28 anguille non conformi su 90.

Sottoponendo i risultati ad un'analisi statistica esplorativa, comparando quindi la concentrazione rilevata come sommatoria di diossine e PCB DL espressa in pg TEQ/g calcolata come upper bound, si evidenzia una debole correlazione negativa con la lunghezza delle anguille (Grafico 1) e una debole correlazione positiva con la concentrazione lipidica (Grafico 3). Per questi due parametri le correlazioni sono significative (IC95% non comprende lo zero). Il peso pure presenta una debole correlazione negativa (come la lunghezza), ma in questo caso non è significativa (Grafico 2).

Nel Grafico 4 si riporta il giudizio di conformità dei singoli campioni di anguille (regolare =<LMR; regolare considerando l'incertezza di misura; irregolare= >LMR) in relazione alla percentuale di grasso, lunghezza e peso delle anguille stesse.

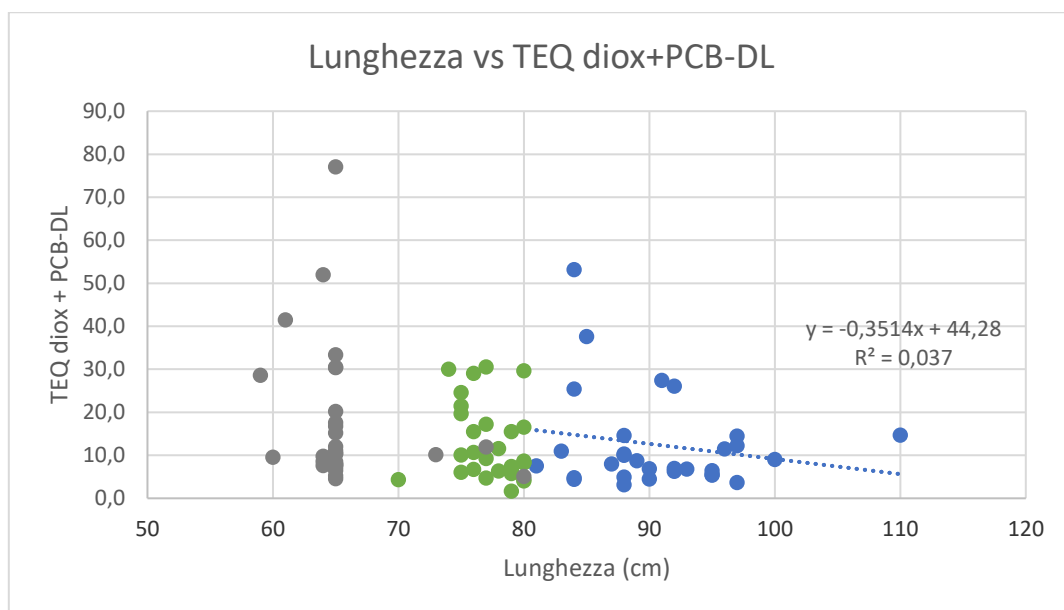


Grafico 1: valutazione della correlazione tra lunghezza delle anguille e la concentrazione di PCDD/F+PCB-DL espressa in pg TEQ/g upper bound.

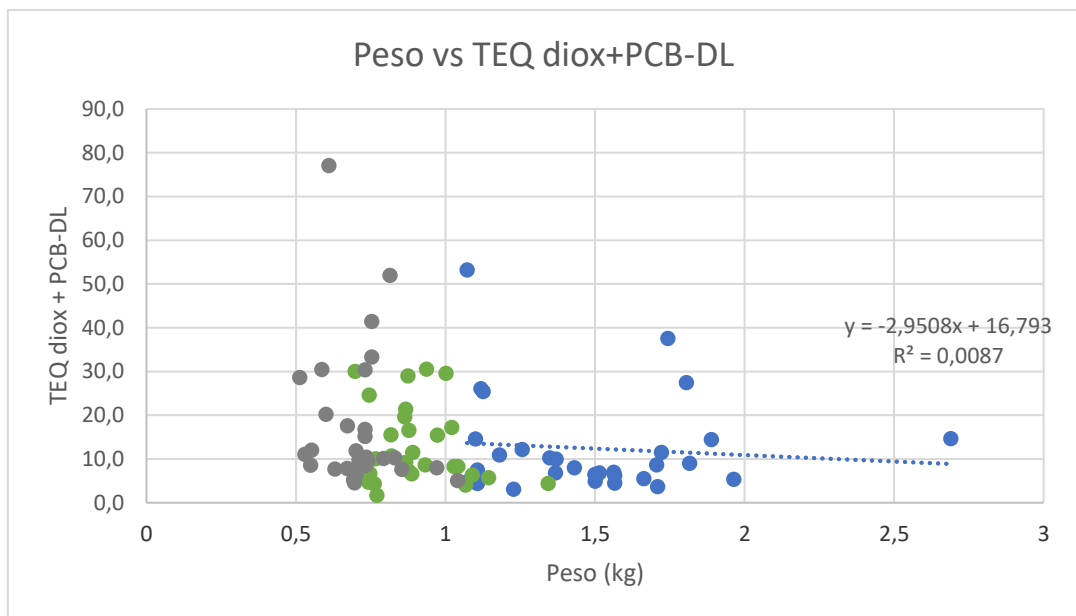


Grafico 2: valutazione della correlazione tra peso delle anguille e la concentrazione di PCDD/F+PCB-DL espressa in pg TEQ/g upper bound.

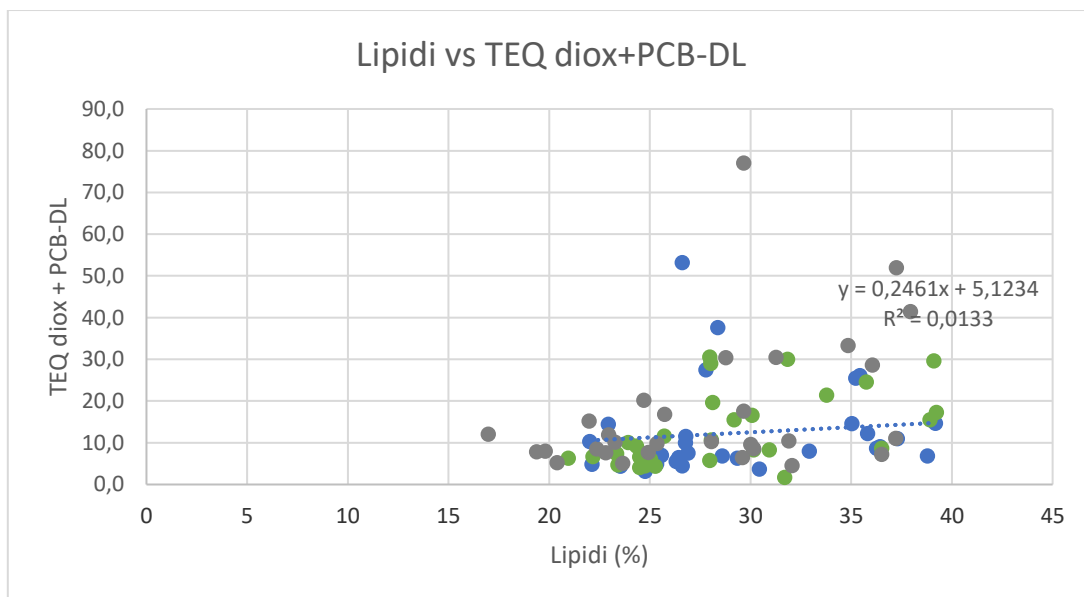


Grafico 3: valutazione della correlazione tra la percentuale di grasso delle anguille e la concentrazione di PCDD/F+PCB-DL espressa in pg TEQ/g upper bound.

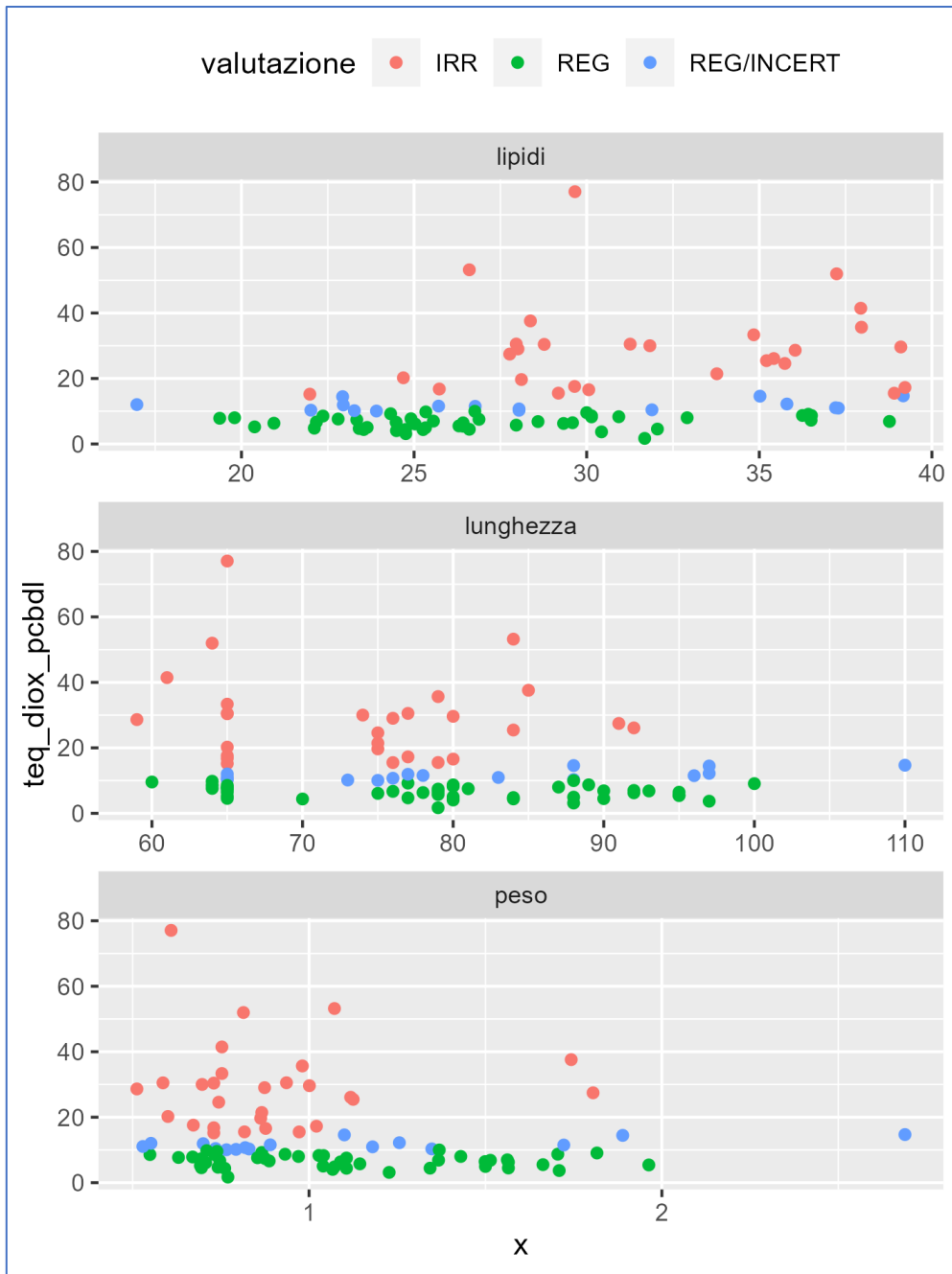


Grafico 4: rappresentazione grafica del giudizio (regolare =<LMR; regolare considerando l'incertezza di misura; irregolare=>LMR) in relazione alla percentuale di grasso, lunghezza e peso delle anguille.

ID campione I2SLER	Lunghezza [cm]	Peso [kg]	Lipidi [%]	Concentrazione pg/g																			Totale TEQ _{2,3,7,8} upper DIOX	Valutazione	Concentrazione pg/g										Totale pg TEQ _{2,3,7,8} PCB DL upper	Totale pg TEQ _{2,3,7,8} DIOSSINE+PCB DL upper	Valutazione	Concentrazione ng/g						Totale ng/ PCB NDL upper	Valutazione	VALUTAZIONE COMPLESSIVA				
				2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8,9-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-HxCDF	2,3,4,6,7,8,9-OCDF	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	PCB 81	PCB 77	PCB 123			PCB 118	PCB 114	PCB 105	PCB 126	PCB 167	PCB 156	PCB 157	PCB 169	PCB 189	PCB 28				PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180								
169153	85	1.743	28,37	3,52	0,55	2,46	0,21	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,4	0,22	0,18	<0,2	0,29	<0,2	<0,2	<0,4	1,66	REG	<10	10,6	92,2	666,2	35480,3	834,4	14311,0	332,9	2652,1	6208,9	1284,9	25,6	441,8	35,9	37,6	IRR	<2	2,23	6,41	17,37	92,85	59,06	24,04	202	REG	IRR

Tabella 1: risultati analitici della determinazione di PCDD/F e PCB DL e NDL dei 90 campioni di anguille. Si riporta anche il peso, la lunghezza e la % di grasso di ciascun esemplare analizzato.