

CONTAMINAZIONE AMBIENTALE DA IDROCARBURI IN *RICOTTA* E *MOZZARELLA DI BUFALA*

ENVIROMENTAL HYDROCARBON CONTAMINATION IN RICOTTA AND MOZZARELLA DI BUFALA CHEESE

Mercogliano R., De Felice A., Chirollo C., Marrone R., Panzardi M., Vollano L., Cortesi M.L.
Dipartimento di Scienze Zootecniche e Ispezione degli alimenti – Università di Napoli

SUMMARY

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), mainly formed by anthropogenic activities, are ubiquitous environmental contaminants. Due to environmental contamination and their chemical properties they migrate through the human food chain. Aim of this study was the evaluation of PAHs in *ricotta* and *mozzarella di bufala cheese*, produced by milk of buffalo collected in three farms, located in a high contaminated area in Campania because of a waste treatment plant and illegal waste incineration. 11 PAHs were identified both in milk and dairy products. Carcinogenic hydrocarbon benzo(a)pyrene were found in a range including 0.42- 12.96 µg/kg and dibenzo(ah)anthracene 0.21-10.08 µg/kg. Anthracene showed higher concentrations than the other PAHs (45.23-436.85 µg/kg).

Key words

Polycyclic aromatic hydrocarbons , buffalo milk, buffalo dairy products

INTRODUZIONE

Il latte, considerato nell'immaginario del consumatore come un alimento puro e naturale, rappresenta uno specchio fedele dell'ecosistema e dell'ambiente che lo circonda e delle pratiche di produzione di alimenti per animali (1). Micotossine, metalli pesanti, pesticidi, policlorobifenili (PCB), diossine, idrocarburi policiclici aromatici (PAH) rappresentano possibili inquinanti, i cui residui possono essere escreti attraverso la secrezione latte e manifestare effetti sulla salute animale e sulla sicurezza alimentare. Anche i derivati del latte contaminato possono veicolare tali residui nell'alimentazione umana. Tra i contaminanti destano preoccupazione i PAH, composti caratterizzati dalla presenza di due o più anelli aromatici condensati in un'unica struttura piana. Quelli con più di quattro anelli benzenici ad alto peso molecolare sono più stabili, tossici

e persistenti rispetto a quelli volatili con meno di 4 anelli e a basso peso molecolare. Essendo genotossici e mutageni, comprendono idrocarburi classificati dalla IARC come oncogeni per l'uomo benzo(a)pyrene (BaP) (*gruppo 1*), possibili oncogeni dibenzo(a)antracene (DBahA) (*gruppo 2A*) e probabili oncogeni (*gruppo 2B*) chrisene (Chr), benzo(a)antracene (BaA), benzo(b)fluorene (BbF) e benzo(k)fluorene (BkF), indeno(cd)pyrene (IcdPy), e non oncogeni come anthracene (A), acenaphtene (Ap), phenanthrene (Phen), Fluorene (F), Fluoranthene (F), Pyrene (Py) e benzo(ghi)perilene (BghiP) (*gruppo 3*). Questi microinquinanti organici, presenti nell'atmosfera, nell'acqua e nel suolo, sono divenuti ubiquitari nell'ambiente a causa delle attività antropiche (produzione di energia industriale, scarichi di autoveicoli, emissioni provenienti da inceneritori di rifiuti, ecc.). Le fonti di contaminazione sono due: a) naturale, derivante da incendi di bio-

masse vegetali o da ricadute degli idrocarburi presenti in atmosfera e b) antropogenetica, presente a livelli elevati nelle aree maggiormente industrializzate, responsabile di bioaccumulo dei residui lungo la catena trofica, che può determinare livelli non trascurabili in alimenti come carne, prodotti ittici, latte e derivati.

Negli ultimi anni l'emergenza rifiuti in Campania ha determinato elevati livelli di contaminazione ambientale in diverse aree a vocazione produttiva alimentare. Nella regione 2.400.000 t/anno di rifiuto solido indifferenziato sono conferite in 7 impianti di selezione e trattamento (c.d. CDR combustibile derivato dai rifiuti) dislocati sul territorio. I CDR inducono una limitata contaminazione ambientale, essendo finalizzati alla produzione di ecoballe da destinare ai termovalorizzatori. Tuttavia l'attività del CDR di S. Maria di Capua Vetere (CE) è stata prima sospesa, a causa della non conformità delle ecoballe prodotte e stoccate, e poi ripresa a partire dal 5 maggio 2008. In un raggio di 6-7 Km dal CDR sono ubicate aziende bufaline che forniscono latte destinato alla produzione di ricotta e mozzarella di bufala campana DOP. È segnalata, inoltre, una discarica a cielo aperto (località S.Maria la Fossa), ufficialmente chiusa da molti mesi. Il territorio ed alcuni allevamenti sono attualmente sottoposti a indagini

ufficiali per il monitoraggio della diossina. Parallelamente a tali indagini, sono stati ricercati anche i livelli di contaminazione da PAH nel latte proveniente da tre aziende bufaline e in prodotti lattiero caseari ottenuti dalla trasformazione sperimentale.

MATERIALI E METODI

Nel periodo settembre–novembre 2008 in tre aziende (A,B,C) si è proceduto al prelievo del latte di massa, che è stato successivamente trasportato in un caseificio dove, dopo l'abituale lavorazione e a scopo sperimentale, si è proceduto alla trasformazione in mozzarella. Inoltre, dal siero della lavorazione corrispondente di due aziende, è stata ottenuta la ricotta. I campioni, costituiti da n° 3 aliquote di latte bufalino, n° 3 di siero bufalino, n° 3 mozzarelle e n° 2 ricotte sono stati etichettati, posti in contenitori di vetro scuro e trasportati in condizioni di refrigerazione presso i laboratori della Sezione di Ispezione degli Alimenti, dove sono stati sottoposti alla determinazione dei seguenti idrocarburi policiclici aromatici: Ap, Fl, Phen, A, Chr, BaA, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP, IcdPy. Le analisi sono state eseguite mediante estrazione in cicloesano e lettura cromatografica in HPLC/Fp (2).

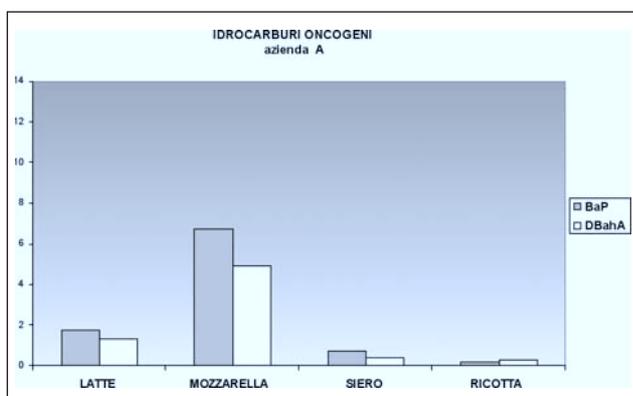


Fig. 1 - PAH oncogeni azienda A

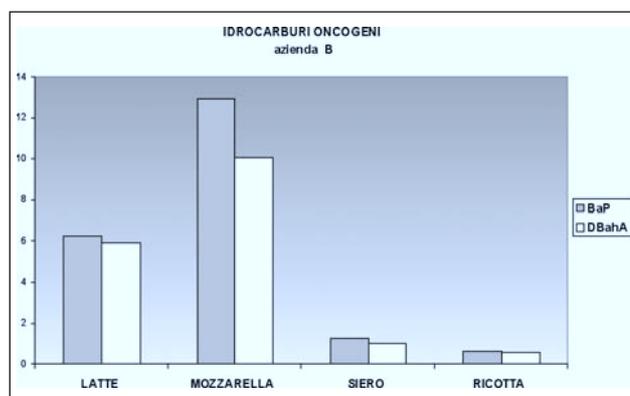


Fig. 2 - PAH oncogeni azienda B

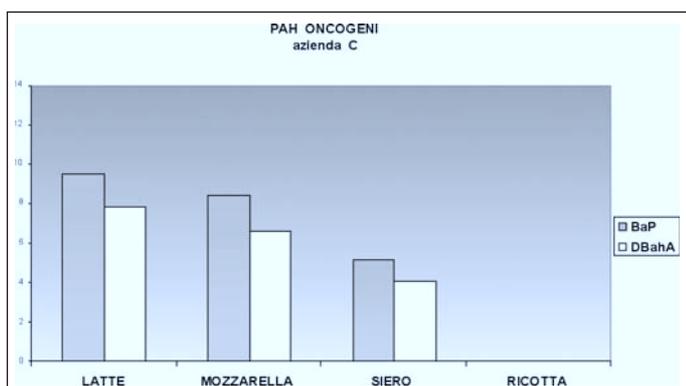


Fig. 3 - PAH oncogeni azienda C

RISULTATI

I risultati relativi ai campioni di latte, siero, ricotta e mozzarella indicano la presenza dei PAH ricercati. In particolare i livelli del marker oncogeno BaP hanno oscillato tra 0.42 e 12.96 µg/kg, quelli di DBahA da 0.21 a 10.08 µg/kg (figg.1,2,3). BaA, Chr, BkF, IcdPy, possibili oncogeni, sono risultati presenti a concentrazioni di 0.03-12.44 µg/kg. L'A, idrocarburo non oncogeno, ha raggiunto i livelli più elevati (45.23-436.85 µg/kg).

CONSIDERAZIONI E CONCLUSIONI

Nell'opinione del Food Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain, espressa nell'ambito del *Programma internazionale sulla sicurezza chimica* EFSA (2008), si riporta che 13 idrocarburi (BaA, BbF, BkF, BaP, Chr, DBahA, IcdPy, benzo[*j*]fluorantene, dibenzo[*a,e*]-, dibenzo[*a,h*]-, dibenzo[*a,i*]- e dibenzo[*a,l*]pirene ed il 5-metilcrisene) hanno fornito evidenza di mutagenicità/genotossicità e mostrato chiari effetti oncogeni in animali da esperimento e che il BaP rappresenta un valido marker dell'esposizione ai loro effetti. Pertanto tali composti costituiscono un gruppo prioritario nella valutazione del rischio di effetti avversi a lungo termine per la salute a seguito di una loro assunzione tramite l'alimentazione (3). L'Unione Europea, con il Reg. CE 1881/06, ha definito limiti di concentrazione del BaP in diversi alimenti, tra i quali non sono ancora stati presi in considerazione i derivati del latte. Tali limiti risultano compresi tra 1,0 g/kg (alimenti per l'infanzia) e 10,0 g/kg (molluschi bivalvi).

I dati relativi alla contaminazione ambientale da idrocarburi nel latte sono esigui. In campioni di latte provenienti da stalle dell'Italia settentrionale non sono state riscontrate concentrazioni di PAH superiori al limite di rilevabilità. Livelli di BaP pari a 1.5 g/kg e livelli non rilevabili di DBahA sono stati rinvenuti nel latte di animali allevati in Iraq dopo la Guerra del Golfo (5). Tra i derivati sono riportati valori di BaP di 0,02 g/kg (p.f) nel burro (4).

La tecnologia di produzione della ricotta e della mozzarella di bufala campana presenta profondi legami ambientali e culturali con le aree geografiche di produzione. Un'indagine territoriale condotta dall'ARPAC nell'area casertana, e focalizzata sulla ricerca di diossine, furani e PCB nelle matrici ambientali (suolo, vegetali, acqua), ha concluso che la distribuzione delle concentrazioni degli inquinanti risulta assimilabile a quella di aree soggette a pressioni antropiche, non evidenziando la presenza di

fonti di contaminazione identificabili con certezza. La contaminazione del latte dovrebbe, quindi, essere messa in relazione a più fattori, tra cui la valutazione della dieta degli animali, l'uso di mangimi, la stagione, la distanza da reti autostradali, l'identificazione di fonti di emissione di idrocarburi localizzate a distanza.

I dati relativi al latte e ai derivati delle tre aziende sottoposte ad analisi, anche se limitati, indicano la presenza sia di PAH volatili come A, BaA e Chr, sia di quelli pesanti e persistenti come BaP, DBahA, BkF e IcdPy. Mentre i primi possono essere trasportati da fonti di emissione poste anche a notevole distanza, la presenza dei secondi, caratterizzati da un rapido deposito dopo l'emissione, sembra essere maggiormente legata a fonti di emissione locali (6).

I prodotti analizzati hanno mostrato in qualche caso livelli di BaP superiori (12.9 g/kg in mozzarella) o, comunque, vicini (9.5 e 8.6 g/kg, rispettivamente in latte e mozzarella) al limite normativo, fissato per altre tipologie di alimenti, e la presenza di idrocarburi potenzialmente oncogeni. La distribuzione degli idrocarburi è stata caratterizzata da maggiori concentrazioni in latte e mozzarella rispetto alla ricotta, indicando una correlazione tra tenore in grasso dei prodotti e PAH. Infine la costante presenza dell'A, che presenta tossicità epatica e gastrointestinale ed effetti endocrini solo sospetti, potrebbe fornire indicazioni rispetto all'origine della fonte dell'emissione. I dati confermano la necessità di monitorare nell'area considerata, in modo mirato e con frequenza adeguata al rischio, la presenza non solo di diossina ma anche di PAH nel latte e nei derivati.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Pinelli C., Dallaturca E., Schianchi L., Venè F. (2005). Il latte: residui e contaminanti. *Scienza e Tecnica Lattierocasearia*, 56 (4), 273-293
- 2) Dafflon, O., Gobet, H., Koch H., Bosset, J.O. (1995). Le dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le poisson, les produits carnés et le fromage par chromatographie liquide à haute performance. *Trav.chim.aliment.hyg.*, (86), 534-555
- 3) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (Question N° EFSA-Q-2007-136) *The EFSA Journal* (2008),(724), 1-114
- 4) Bocca, B., Crebelli, R., Minichini E.(2003). Presenza degli idrocarburi policiclici aromatici negli alimenti. *Rapporto ISTISAN 22/03*, 1-39
- 5) Bryselbout, C., Henner, P., Carsignol, J., Lichtfouse, E. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons in highway plants and soils. Evidence for a local distillation effect. *Analisis* (28), 32-35