

# INTERVISTA AD ANNA SANNINO, RESPONSABILE LABORATORIO SICUREZZA CHIMICA

di Maria Gloria Attolini

*Di cosa si occupa il laboratorio sicurezza chimica?*

Principalmente del rischio alimentare chimico, con particolare riferimento a contaminazioni dovute a residui di fitofarmaci, cessioni da materiali a contatto con l'alimento, uso di additivi impropri e, in generale, contaminanti di provenienza volontaria o involontaria.

Il reparto si è preso carico da sempre delle problematiche analitiche e legislative riguardanti la presenza di contaminanti organici negli alimenti, impegnandosi ad affrontare varie crisi relative alla sicurezza degli alimenti.

Rispetto al rischio microbiologico, il campo da gestire a livello chimico è più ampio, anche se il rapporto con la salute del consumatore è meno diretto e immediato: a meno che, infatti, non vi sia un avvelenamento dovuto ad alte concentrazioni di un certo tipo di molecole, o a una molecola pericolosa, nel caso dei contaminanti organici i danni si manifestano generalmente in tempi più lunghi.

*Quali sono le fonti di questi contaminanti?*

L'ambiente, le tecniche di coltivazione e le tecnologie di produzione degli alimenti, che possono rilasciare in materie prime e prodotti finiti sostanze dannose per la salute, anche in quantità non trascurabili. Durante la trasformazione dell'alimento, ad esempio, possono avvenire cessioni sia dai macchinari utilizzati sia dall'imballaggio finale.

A causa delle loro pericolosità, la legge definisce limiti sempre più restrittivi per la presenza di questi contaminanti negli alimenti e anche le autorità che si occupano di salute pubblica, come EFSA, mettono in allerta gli operatori del settore nei confronti di sostanze emergenti: sostanze non note, oppure sostanze note, ma in quanto utilizzate in settori diversi da quello ali-



mentare. A questo proposito possiamo ricordare l'esempio del colorante Sudan, un'emergenza di molti anni fa.

#### *Cosa avvenne esattamente in quel frangente?*

Nel maggio 2003 la Francia notificò alla Comunità Europea, attraverso un sistema di allerta rapido per gli alimenti, di avere individuato in polvere di peperoncino importato dall'India la presenza di Sudan rosso I, un colorante sintetico azoico utilizzato nell'industria chimica e tessile per colorare oli, cere, saponi, stoffe, ma non autorizzato per l'impiego in prodotti alimentari. La Commissione, dopo valutazione da parte del Comitato permanente per la catena alimentare e la salute animale, formalizzò l'adozione di misure di emergenza e, in base a questa decisione, gli Stati membri vietarono l'importazione di peperoncino rosso e dei derivati non accompagnati da un certificato comprovante che il prodotto non conteneva colorante Sudan (del tipo I, II, III e IV). In quella occasione, la Stazione Sperimentale mise a punto un metodo per affrontare l'emergenza.

Al di là di questo esempio, comunque, il monitoraggio e lo studio di i contaminanti chimici costituisce una delle priorità della comunità scientifica internazionale, il cui fine è di poter prevedere le emergenze sanitarie o, ancor meglio, evitarle. Questo per quanto riguarda sia l'ambiente sia la sicurezza degli alimenti.

#### *Quali possono essere le contaminazioni dal punto di vista chimico?*

Per prima cosa i residui di fitofarmaci, a causa della pratica agricola agronomica che in generale fa uso di pesticidi. Poi ci sono le cessioni da materiali a contatto con l'alimento: una parte di ricerca, questa, molto ampia e importante.

Se entrambe queste problematiche possono essere legate a contaminazioni involontarie, c'è però anche il problema dei cosiddetti additivi che vengono aggiunti volontariamente per impartire determinate caratteristiche all'alimento. Poiché però esiste una legislazione per gli additivi, se si aggiungono degli additivi impropri si incorre nella contaminazione volontaria.

#### *Quali crisi ha dovuto affrontare l'area nel corso degli anni?*

L'area in molte occasioni si è trovata a dover affrontare delle crisi relative alla sicurezza alimentare: parlavamo del problema del colorante Sudan, ma ci sono state anche altre importanti crisi. Per esempio, alla fine degli anni '90 si è verificato il problema della presenza di diossine in mangime per animali: il mangime, prodotto in Belgio, era contaminato da oli esausti, e quindi si erano formate diossine e PCB. Indirettamente anche l'Italia è stata coinvolta: infatti, poiché le sostanze erano presenti sia in animali importati - da utilizzare anche per la produzione di prosciutti - sia in mangime importato e somministrato agli animali, è risultato che i prodotti finali contenevano diossine e policlorobifenili, i cosiddetti PCB. Noi ci siamo occupati in particolare di questi composti.

#### *In questo caso la contaminazione era di tipo volontario o involontario?*

E' possibile che sia stata di tipo involontario, però c'è stato dolo, in quanto ai mangimi erano stati aggiunti oli esausti. Quindi, anche se probabilmente l'autore non pensava che si sarebbe arrivati a tanto, c'è stata contraffazione, con contaminazione di tutta la catena alimentare.

#### *Altre problematiche di cui si sta occupando il reparto?*

Una è la determinazione dei composti volatili negli alimenti. Il filone può essere in qualche modo ricondotto a quello della determinazione dei contaminanti organici in quanto se questi hanno delle proprietà chimico-fisiche tali da poter essere definiti volatili la loro determinazione deve avvenire con una tecnica particolare che si applica appunto ai componenti volatili. Esistono poi sostanze volatili che sono responsabili dell'odore del prodotto alimentare: questo può rientrare nei canoni di normalità ed accettabilità, quindi sostanze volatili "buone", o presentare anomalie dovute alla presenza di sostanze che impartiscono un odore sgradevole, i cosiddetti "off-flavours". Nel nostro laboratorio sono state condotte indagini per valutare se e come questi componenti volatili responsabili degli aromi si modificano anche durante la trasformazione.



Attualmente stiamo lavorando in collaborazione con il reparto conserve di pomodoro per capire, per esempio, quali varietà di pomodoro utilizzare per avere un prodotto finale che sia più accettabile per il consumatore e che abbia quelle caratteristiche di sapore e freschezza che il consumatore apprezza e associa al prodotto italiano: ben venga dunque se durante il processo si sviluppano delle sostanze volatili che impartiscono al prodotto un aroma gradevole.

*Ora riprendiamo gli argomenti uno alla volta. Cosa può dirci dei fitofarmaci?*

Quello dei pesticidi è stato l'argomento principale e forse l'unico per tanti anni dall'inizio dell'esistenza di questo laboratorio, che è nato come laboratorio antiparassitari. In seguito ha ampliato la propria sfera di attività perché aveva l'esperienza su alcune strumentazioni analitiche avanzate che potevano essere utilizzate anche per l'analisi di altre molecole.

*In che anni è nato il laboratorio?*

Il laboratorio è nato negli anni '70. Inizialmente gli strumenti in dotazione erano solo quelli basati sulla gascromatografia con rivelatori tradizionali. Il laboratorio si è aggiornato e si è passati alla spettrometria di massa, con il primo gascromatografo/spettrometro di massa acquistato negli anni '80. Grazie a questo strumento abbiamo cominciato ad occuparci non solamente di pesticidi ma anche di identificazione di molecole, partendo proprio dai componenti volatili.

Lo studio dei componenti volatili è stato sviluppato anche in collaborazione con l'Università di Parma. Le tecniche negli anni sono cambiate e, se prima era tecnologicamente complicato catturare questi componenti dagli alimenti e analizzarli con la gascromatografia, e anche il campionamento era piuttosto complicato dal punto di vista tecnologico, oggi con le nuove tecnologie e grazie alle fibre SPME la tecnica è diventata molto più semplice.

La strumentazione avanzata in dotazione all'area e l'esperienza maturata negli anni hanno consentito di ampliare gli argomenti di ricerca. In un certo senso possiamo dire che si è partiti dalla strumentazione per poi allargare i filoni di ricerca: per esempio, per quanto riguarda la migrazione specifica da imballo ad alimento il nostro laboratorio era l'unico attrezzato con strumentazioni idonee per questo tipo di analisi.

*L'argomento dei fitofarmaci è molto complesso, perché?*

Perché dobbiamo andare a determinare centinaia di molecole, anche 300 o 400, presenti in

tracce in un alimento che dal punto di vista della matrice è molto complesso: infatti, oltre ad eventuali residui di pesticidi, contiene tante altre sostanze naturali. La tecnica analitica deve essere quindi così specifica e sensibile da riuscire a determinare solamente i residui di pesticidi. Questa prevede che si proceda in modo da estrarre il più possibile dall'alimento tutti i pesticidi presenti senza differenziarli; successivamente la determinazione è effettuata mediante la gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa, una tecnica, questa, molto specifica perché ogni molecola ha un suo spettro di massa che la identifica. Lo spettrometro di massa inizialmente era un singolo quadrupolo; attualmente il triplo quadrupolo ci consente di effettuare l'analisi in spettrometria di massa in serie. Questa tecnica ci consente di ottenere buone sensibilità anche in una matrice complessa come quella alimentare ricca di componenti che possono interferire nell'analisi. Per la sua selettività e alta specificità la spettrometria di massa in serie può risolvere questi problemi di interferenza grazie alle informazioni strutturali che questa tecnica può fornire e quindi alla possibilità di discriminare tra il segnale dell'analita e il segnale proveniente dalla matrice, quindi di determinare in modo non ambiguo le molecole in esame. Per i pesticidi che, per le loro caratteristiche, non possono essere determinati con la gascromatografia si utilizza la cromatografia liquida. Il laboratorio infatti ha in dotazione un cromatografo liquido UHPLC abbinato ad uno spettrometro di massa ad alta risoluzione.

#### *Perché occorre tanta sensibilità?*

Perché dobbiamo andare a determinare concentrazioni molto basse, a livello di parti per miliardo, e c'è un regolamento europeo che stabilisce i limiti massimi consentiti per queste sostanze. Dal punto di vista analitico si tratta di un discorso molto complesso e la normativa di riferimento è il Regolamento EU 396 del 2005. Sono poi subentrati continui aggiornamenti, con sostanze che sono state eliminate e altre introdotte: si tratta di un campo in continua evoluzione. Per esempio, negli anni sono stati sostituiti pesticidi di vecchia generazione, quali potevano essere i clorurati e i fosforati, con altri caratterizzati da un minore impatto ambientale, molecole molto più degradabili nell'ambiente e con caratteristiche chimico-fisiche diverse. Queste sostanze, ovviamente, sono state prima valutate dal punto di vista tossicologico.

Il campo è diventato quindi più complesso e il laboratorio si è dovuto attrezzare anche per seguire queste evoluzioni, inserendo nuove sostanze ed eliminandone altre.

#### *Quindi anche seguire la legislazione costituisce una parte importante del lavoro del laboratorio?*

Certamente. Se un tempo, però, occorreva acquistare una legislazione sempre aggiornata,





consultare continuamente il cartaceo e informarsi con le associazioni per conoscere le novità, ora viene in aiuto il sito dell'Unione Europea dedicato ai pesticidi, che contiene un database sempre aggiornato: oggi, quindi, le cose risultano molto semplificate.

*Questo per quanto riguarda i pesticidi. Si parlava però anche della contaminazione chimica dovuta alla cessione di molecole contenute nel materiale di imballaggio a diretto contatto con gli alimenti.*

L'argomento costituisce un altro filone di ricerca e di attività conto terzi del laboratorio. L'imballaggio, infatti, può rappresentare una sorgente di contaminazione a causa della migrazione di sostanze dai materiali d'imballaggio all'alimento con cui questi vengono a contatto. Per questo motivo il tema ha assunto una certa importanza nel campo della sicurezza alimentare e le autorità competenti hanno emesso una vasta legislazione al fine di controllare le contaminazioni pericolose e tutelare la salute dei consumatori. Nell'ultimo decennio, per andare incontro alla domanda sia dell'industria conserviera sia dei produttori di imballaggi (in particolare di capsule per vasetti di vetro) il reparto si è occupato e si occupa tuttora di ricerche sull'argomento e di numerose analisi conto terzi.

Un argomento di cui ci siamo occupate (il laboratorio è tutto al femminile, ndr) è quello delle capsule metalliche impiegate per la chiusura dei vasetti di vetro. Per consentire l'ermeticità della chiusura, le capsule hanno al loro interno una guarnizione costituita da materiale plastico: fino a poco tempo fa è stato utilizzato soprattutto PVC. Questo è un materiale molto duro, ad esso vengono aggiunti i cosiddetti plastificanti, che sono principalmente esteri organici ad alto punto di ebollizione che incorporati in un polimero impartiscono caratteristiche di flessibilità e lavorabilità. I plastificanti, che hanno carattere lipofilo, nel caso dei prodotti oleosi - pensiamo per esempio alle conserve in olio - tendono a fuoriuscire dalla matrice di PVC e a migrare nell'alimento. Si manifesta una migrazione del tutto trascurabile se l'alimento è acquoso, come nel caso di conserve in salamoia o marmellate, oppure se l'alimento è sufficientemente solido da non essere a contatto con il coperchio (es: maionese).

*Ci sono state allerte a questo riguardo?*

Sì. In passato c'è stata un'allerta riguardante alcuni plastificanti: l'ESBO, e ftalati, questi ultimi in passato consentiti, che durante la vita commerciale contaminavano l'alimento con una cessione dall'imballaggio, superando anche i limiti fissati. Anche per questo tipo di contaminazione, infatti, esiste un regolamento specifico (Regolamento 10/2011) che fissa i limiti di mi-

grazione specifica. L'art. 5 impone che solo le sostanze autorizzate, listate nell'allegato I, si possano impiegare per la fabbricazione dei materiali a contatto con gli alimenti in plastica. Nel corso del tempo, le capsule sono cambiate dal punto di vista produttivo-tecnologico. Come materiale principale viene ancora utilizzato il PVC ma i plastificanti sono cambiati: ad esempio gli ftalati non sono più consentiti quando l'alimento è grasso. Inoltre i produttori di capsule e di materiale plastico hanno sviluppato dei nuovi formulati che contengono plastificanti con caratteristiche tali da ridurre la migrazione nell'alimento. Per esempio, in questi ultimi anni sono stati introdotti i poliadiptati. Questi sono plastificanti polimerici la cui migrazione, a causa dell'elevato peso molecolare, risulta sostanzialmente più bassa di quella relativa ai plastificanti monomerici. L'industria, quindi, si è attivata per migliorare questi materiali plastici dal punto di vista della possibile migrazione. E non solo: le aziende stanno sostituendo il PVC con altro materiale plastico cosiddetto "PVC Free". A questo proposito, in collaborazione con il reparto imballaggi, stiamo lavorando ad un progetto di ricerca sulla valutazione delle capsule metalliche "PVC Free" dal punto di vista sia tecnologico sia dell'idoneità al contatto alimentare. Lo studio delle migrazioni specifiche è diventato uno degli argomenti più importanti dell'ultimo decennio. Negli anni 2008 -2009 abbiamo sviluppato un progetto di ricerca, in collaborazione con il Dr. Grob del Kantonales Labor Zurich, sulla valutazione durante la vita commerciale delle migrazioni specifiche in conserve all'olio confezionate in vasetti di vetro.

*Altri temi di cui vi siete occupate?*

Uno degli temi più importanti di cui ci siamo occupate in passato è quello dei policlorobifenili (PCB).

Nel 1999 si sono verificati episodi di contaminazione da diossina e PCB di alcuni prodotti di origine animale destinati al consumo umano che hanno rappresentato un problema per la salute pubblica tale da indurre le autorità sanitarie a potenziare i programmi di monitoraggio dei residui di queste sostanze negli alimenti. La contaminazione è stata attribuita all'uso improprio in Belgio di oli minerali esausti e di grassi di frittura riciclati per la preparazione di grassi ad uso zootecnico. Il Ministero della Salute aveva stabilito per il monitoraggio la determinazione di nove congeneri e aveva fissato dei limiti. Il laboratorio è stato in grado di determinare questi congeneri in prodotti carnei. Durante quell'allerta arrivavano continuamente campioni sequestrati da analizzare.

Poi negli anni ci siamo occupate di altre sostanze, per esempio le nitrosamine nei prodotti car-



nei. Questo lavoro era stato sollecitato dal reparto carni e da ASSICA, l'Associazione industriali delle carni e dei salumi italiani, per monitorare i prodotti e verificare se i nostri tradizionali salumi contenevano queste sostanze che presentano un'attività mutagena, cancerogena e teratogena.

*Le nitrosamine dovrebbero essere completamente assenti?*

Sì, o comunque presenti in quantità molto basse. Non esistono dei veri e propri limiti, ci sono stati Paesi che hanno fissato delle loro linee guida ma, in ogni caso, si parla di valori molto bassi.

*Com'è esposto l'uomo a queste sostanze chimiche?*

Sicuramente attraverso la dieta e quindi attraverso la presenza di queste sostanze nei prodotti alimentari, ma anche attraverso l'ambiente.

*In quali prodotti possono essere presenti le nitrosamine?*

Negli insaccati, nella birra, nel formaggio, nel pesce affumicato e conservato in aceto.

*Qual è la via di contaminazione degli alimenti per le nitrosamine?*

La più importante via di contaminazione negli alimenti è l'uso di nitriti e nitrati come conservanti. Sodio nitrito e sodio nitrato sono importanti nella conservazione dei prodotti carnei per la formazione del colore e della fragranza, ma soprattutto per inibire la crescita del *Clostridium botulinum* e la formazione della tossina in carne conservata. Sfortunatamente, il nitrito e nitrato giocano un ruolo considerevole nella formazione di N-nitrosamine cancerogene nelle specifiche condizioni del processo applicate nell'industria di trasformazione e conservazione della carne. Le N-nitrosamine si formano per nitrosazione delle ammine secondarie. La chimica di nitrosazione è molto complicata e dipende dal pH, dalla basicità delle ammine e dalla temperatura. I nitriti trovano le condizioni ottimali per produrre N-nitrosamine anche all'interno dello stomaco. Il lavoro che abbiamo svolto sulle nitrosamine, però, si è limitato a quel particolare periodo: il nostro laboratorio normalmente non conduce analisi di questo tipo.

*Altri contaminanti di cui vi siete occupate?*

Ci siamo occupate e ci occupiamo tuttora anche degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Questi possono avere una duplice origine, ambientale e da tecnologia di produzione. Per quanto riguarda gli alimenti non sottoposti a trasformazione la presenza di questi idrocarburi è essenzialmente dovuta a contaminazione ambientale, con deposizione di materiale particolato atmosferico (per esempio su grano, frutta e verdure), assorbimento da suolo contaminato (ad esempio patate), assorbimento da acque di fiume e di mare contaminate (ad esempio molluschi, pesci e crostacei).

Gli IPA possono contaminare gli alimenti nel corso del processo di affumicatura, nonché durante i processi di riscaldamento e di essiccazione. Tra l'altro, in considerazione della loro lipofilia, gli alimenti più suscettibili di contaminazione da IPA sono quelli ad elevato contenuto lipidico, tra cui ovviamente gli oli commestibili di origine vegetale. Ad esempio, i processi di essiccazione e riscaldamento utilizzati nella produzione di oli alimentari, quali l'olio di sansa o olio di semi, possono portare a formazione di IPA.

*Recentemente vi siete occupate anche di altri due tipi di contaminanti, il clorato e il perclorato. Com'è nata l'idea di questa ricerca?*

Un progetto di ricerca era stato sollecitato da AIIPA, l'associazione degli industriali dei prodotti alimentari, per produrre un certo numero di dati su alcuni prodotti vegetali e acque di lavorazione. I prodotti da analizzare erano succhi di frutta e relative acque di lavorazione e prodotti surgelati (spinaci, piselli, zucchine, carote).

Questo perché nel 2013-2014 sono stati prodotti da laboratori europei dati relativi alla presenza di clorato e perclorato in prodotti vegetali.

Non esiste una specifica legislazione per questi due tipi di contaminanti. Il clorato, che prima era utilizzato come antiparassitario, è una sostanza attiva non più iscritta nell'allegato 1 del Reg. EC No. 396/2005, quindi con un limite di legge pari a 0.010 mg/kg. Questo valore non tiene con-

to però della presenza di residui di clorato proveniente da fonti diverse dai prodotti fitosanitari. Alcuni prodotti contenevano concentrazioni superiori a 0,010 ppm. Anche per il perclorato non esisteva una legislazione ad hoc. Quindi l'EFSA ha fissato limiti massimi tollerati provvisori anche per poter avere un riferimento per quanto riguarda gli scambi commerciali all'interno dell'Unione Europea. Era quindi necessario produrre dei dati, perché la valutazione di questi limiti è ancora in evoluzione.

*Ma perché c'è questa contaminazione da parte di clorato e perclorato?*

Si è visto che la contaminazione è dovuta soprattutto all'uso di acqua clorata durante la trasformazione degli alimenti e la disinfezione dei macchinari. Secondo l'EFSA, che ha analizzato i dati, i gruppi di alimenti maggiormente interessati sono la frutta e la verdura. In ciascun gruppo di alimenti sono le varietà surgelate quelle che spesso presentano i tenori massimi di clorato. Ciò dipende probabilmente dalla quantità di clorato contenuto nell'acqua clorata utilizzata per la trasformazione degli alimenti.

*Le vostre ricerche da chi vengono sollecitate maggiormente?*

Dalle aziende, ma anche dalle allerte, dalle problematiche che possono esserci soprattutto per quanto riguarda alcuni contaminanti. Noi continuiamo sempre a seguire le allerte: in particolare Il Sistema europeo di allerta rapido per alimenti e mangimi (RASFF) consente di notificare, in tempo reale, i rischi diretti e indiretti per la salute pubblica connessi ad alimenti, mangimi e materiali a contatto. E poi anche attraverso le aziende che ci contattano perché hanno dei problemi specifici e ci chiedono di aiutarle a risolverli. Ci sono inoltre problematiche che possono essere comuni a più aziende. E quindi la nostra ricerca è sempre in continua evoluzione perché se oggi c'è il problema del clorato, domani potrebbero esserci altre allerte di cui occuparci.