



Qualità e Sicurezza Alimentare nuove strategie e nuovi metodi

Alcuni recenti allarmi in Europa hanno portato all'attenzione della cronaca il discorso sulla produzione alimentare. Si va dal caso "mucca pazza", quando nel 1985 nei bovini si scopre la Bse causata dal consumo attraverso i mangimi di farine animali contaminate, al vino trattato col metanolo del 1986 che causa diciannove morti e gravi lesioni ad altre decine di consumatori, al pollo contaminato da diossina, quando nel 1999 in Belgio vengono rinvenuti alti tassi di diossina nei polli e nelle uova. Più di recente si è parlato di peperoncino cancerogeno, per cui nel 2004 in Inghilterra si scopre un colorante genotossico e cancerogeno; di latte all'Itx, in seguito alla scoperta del quale nel 2005 in Italia vengono sequestrati 30 milioni di litri di latte

per l'infanzia contaminato dalla sostanza usata nella stampa delle confezioni in tetrapak; nel dicembre 2005 vengono scoperti "ovoprodotti" adulterati, destinati ad essere trasformati in merendine, panettoni, pandori, pasta, gelati, e vengono sequestrate nel Lazio e in Campania 1.400 tonnellate di polpa di pomodoro infestata da vermi destinata a prodotti inscatolati; infine il 10 gennaio 2006 la Guardia di Finanza scopre 58.000 tonnellate di frumento importato dal Canada contaminato da ocratossina, una sostanza altamente cancerogena. Inoltre, nell'area romana, su alcuni giornali di larga diffusione sono apparsi titoli come: "Allarme a Roma, pesticidi nel latte" (Cultura&Società, 31 Marzo 2005); "Lazio; insetticidi nel latte, sigilli a un'azienda" (Il Messag-

Soprattutto negli ultimi anni, la produzione di alimenti si trova spesso sotto i riflettori per via di scandali derivanti, durante la lavorazione, dal poco controllo o dall'impiego deliberato di sostanze nocive. Ma la scienza sta cercando di porre rimedio: nuovi metodi di analisi garantiranno la sicurezza nel nostro piatto.

■ Luigi Campanella

gero, 12 Aprile 2005); "Lazio, latte ai pesticidi, il caso si espande" (Il Tempo, 17 Aprile 2005); "Lazio, latte al pesticida: sigilli a 18 stalle" (Il Messaggero, 21 Aprile 2005). A giustificare la preoccupazione crescente del consumatore, i risultati del dossier "Pesticidi nel piatto 2007" di Legambiente, indicano che quasi la metà della frutta che arriva sulle nostre tavole è contaminata dai pesticidi; nella verdura, invece, le tracce di prodotti chimici sono molto più ridotte. Solo il 54% dei campioni di frutta - afferma il rapporto realizzato partendo da 10.493 analisi dei laboratori pubblici del 2006 - è esente dai residui di pesticidi. E i campioni irregolari (contenenti sostanze vietate o in concentrazioni superiori a quelle di legge) sono l'1,7%. Grave l'esempio delle mele: solo il 39% non ha pesticidi, mentre nel 30% dei casi è stato rilevato più di un principio attivo e il 3,6% è irregolare. Male anche l'uva: su 253 campioni, tre sono irregolari, 80 regolari senza residuo, 53 regolari con un residuo e 117 contaminati da più di un residuo. Più confortante l'analisi delle verdure: oltre l'84% è privo di residui, il 15% ha uno o più residui e solo l'1% è irregolare. Nel complesso, rispetto al dossier dell'anno scorso, resta invariata la percentuale di prodotti ortofrutticoli irregolari (l'1,3%), ma diminuiscono i casi di doppia contaminazione.

I LIMITI DI LEGGE E IL MULTIRESIDUO IL CASO CRITICO DEI BAMBINI

I residui di pesticidi su prodotti ortofrutticoli sono controllati dai laboratori di ricerca di Asl e enti addetti, in base a limiti di legge calcolati sulla loro pericolosità rispetto all'organismo umano adulto. Questo modello non tiene in considerazione due principi molto importanti però: a livello di analisi infatti non esistono ancora limiti alla compresenza di più principi attivi contemporaneamente (multiresiduo), mentre per quanto riguarda il valore del residuo, il campione di riferimento è sempre e solo un adulto medio di circa 60 chilogrammi, ben lontano dal peso medio di un bambino. In conclusione il vuoto legislativo e lo scarso monitoraggio dei prodotti alimentari, propri e di importazione, indebolisce l'economia in generale e

l'agricoltura in particolare. La politica comunitaria e nazionale nel campo della sicurezza alimentare individua come obiettivi: basare la sicurezza alimentare, la salute e il benessere animale sulla valutazione e la gestione del rischio e rafforzando le attività di prevenzione; controllare e valutare "dai campi alla tavola"; ridurre i rischi connessi al consumo degli alimenti e alle zoonosi, assicurando elevati livelli di sicurezza igienico-sanitaria.

METODI ANALITICI

La richiesta per metodi sempre più adeguati alla valutazione della Qualità e Sicurezza Alimentare deriva da tre ordini di sistemi: Politico (Leggi), Società Civile (Sensibilizzazione) e Scientifico (Nuovi criteri di qualità e sicurezza). Il Controllo di Qualità alimentare richiede metodi validi, laboratori accreditati e materiali e sistemi di riferimento, che consentano di evitare gli inconvenienti del cosiddetto

effetto matrice (quell'effetto per il quale la stessa concentrazione di un medesimo composto misurata con lo stesso metodo può produrre segnali diversi a seconda della matrice in cui viene misurata). Metodologia di campionamento, trasporto e preparazione del campione, metodologia analitica, strumentazione utilizzata, materiali e reagenti usati, fattori ambientali e attività degli operatori sono i fattori che influenzano il risultato analitico. Gli indici da monitorare devono essere scelti sulla base della loro rappresentatività, del carattere marker, delle esigenze modellistiche, della individuazione di nuovi indici (ad esempio, i radicali liberi da tutti denunciati, ma ancora non monitorati), della tossicità, della accumulabilità e della degradabilità.

Ma anche il metodo più affidabile può fornire risultati errati se non si rispetta anche la strumentazione provvedendo alla manutenzione ordinaria e alla calibrazione, valutazione periodica di precisione ed incertezza ai fini dell'espressione del risultato (standard, materiali certificati, deviazione standard, propagazione incertezza). I limiti di rilevabilità dei metodi applicati devono essere rigorosamente confrontati con quelli legislativi, contemperando automatizzabilità del metodo e portabilità della strumentazione (misure *in situ*) con costi e qualità analitiche. Oltre ai metodi chimici, anche i metodi biologici possono rappresentare una via di misura e valutazione di qualità e sicurezza alimentare.

Essi, rispetto ai segnali differenziali dei metodi chimici, forniscono segnali integrati, che possono essere preziosi per valutare effetti sinergici di composti diversi contemporaneamente presenti. I metodi biologici impiegano enzimi e cellule sia liberi sia immobilizzati con tale ultima tecnica risultando incrementate stabilità e riproducibilità del sistema biologico e quindi della misura. Gli alimenti sono matrici complesse per cui richiedono o metodi selettivi, che però in genere sono poco sensibili, o in alternativa il trattamento del campione (separazione). L'ifenazione (la combinazione di due tecniche in un metodo che abbia le caratteristiche di entrambi) ha risolto il problema di selettività + sensibilità. La combinazione cromatografia/spettrometria di massa è di



certo quella che ha ottenuto i maggiori successi. Emergono già peraltro le nuove linee di tendenza: crescita del numero delle grandezze misurate



(ciò ai fini di agevolare la modellizzazione dei processi), banalizzazione e dematerializzazione delle misure (in relazione alle quantità e concentrazioni misurabili nel campo della nano e pico metrologia). Una discussione a parte meritano, per il rilievo che stanno avendo, le tecnologie miniaturizzate che consentono di conseguire alte velocità di analisi ed elevata sensibilità e la spettrometria di massa con le differenti linee di sviluppo, i sensori "multiarray" del tipo naso e lingua elettronici per il monitoraggio di odori e sapori. Tali sensori sono costituiti da: un hardware, nella forma di sensori a gas specifici e strumenti elettronici associati; un software, per il trattamento delle risposte dei sensori periferici (paragonando infatti queste ultime con i dati immagazzinati nella memoria, è possibile l'identificazione prima e l'interpretazione di odori e sapori poi in termini simili a quelli adottati da un vero naso umano). Nel campo della sensoristica altre tecniche si sono imposte nell'analisi alimentare:

- sensori immunologici a rilevazione elettrochimica del complesso antigene/anticorpo;
- Surface Plasmon Resonance, basata sulla rilevazione dell'angolo di riflessione di luce incidente su un sistema costituito da un prisma, da uno strato conduttore (oro) e da uno strato sensibile;
- sensori a impronta molecolare: l'analita da determinare e monomeri plastici sono polimerizzati insieme con successiva estrazione dell'analita; i siti liberati sono ovviamente pronti a legare altre molecole dell'analita rimosso presente in campioni alimentari;
- sensori chimici con trattazione chemiometrica dei risultati ai fini di una maggiore qualità dell'informazione ottenuta;
- Mos (Metal Oxide Semiconductor), sostanzialmente semiconduttori in grado di risentire attraverso variazioni delle proprietà fisiche della presenza di un composto, o di una reazione amplificando un segnale di rilevamento;
- sensore a polimero conduttore: la conducibilità è influenzata dall'interazione del polimero con l'analita da misurare;
- microbilancia al cristallo di quarzo: la variazione dell'ampiezza dell'oscil-

lazione del cristallo è correlata alla concentrazione dell'analita da misurare (è come aggiungere un peso su un piattello di una bilancia in equilibrio).

La chemogenomica (effetto delle molecole di interesse sia sui geni sia sulla loro espressione) e la proteomica (caratterizzazione degli alimenti e dei loro aspetti nutrizionali attraverso misure collegate alle variazioni geniche o metaboliche), le micro e nano tecnologie, l'Nmr, la tecnologia laser, l'analisi multivariata sono altre sofisticate opportunità che la chimica mette a disposizione della caratterizzazione di alimenti per definirne qualità e sicurezza d'uso. Anche i metodi isotopici si sono di recente fatti avanti





- partiti per misurare residui di alimenti nello studio dei Bb.Cc (vasellami, resti di insediamenti urbani), sono ora applicati anche alle determinazioni di provenienza geografica ed agli studi di consumi, costumi e società con particolare riferimento alle diete alimentari. La complessità delle analisi complete di alimenti ne giustifica costi e tempi elevati e quindi frequenza di campionamento limitata e risposte non sempre in tempo reale. È necessario quindi invocare anche principi di economia della misura: impegnare le risorse disponibili con il massimo della finalizzazione. In parole povere sarebbe opportuno poter disporre di metodologie in

grado di applicare quello che vorrei chiamare il principio del semaforo:

Verde: via libera al campione testato

Rosso: richiesta analisi complete (limitate quindi soltanto ad una parte dei campioni)

Giallo: approfondimento analitico (ripetizione prove innanzitutto).

Un approccio di tale tipo consentirebbe anche forme di autocontrollo da parte dei produttori che abbiano volontà di contribuire alle esigenze di sicurezza e qualità alimentare, rispetterebbe esigenze di costi compatibili. La semplicità della tecnologia e la rapidità della risposta sono due altre indispensabili qualità. Un esempio di tale nuovo approccio è fornito da un'esperienza che il nostro gruppo di ricerca sta vivendo.

BUON E SICURO APPETITO!

In passato la qualità alimentare era soltanto riferita all'assenza nelle matrici di sostanze non naturalmente costituenti. Oggi il concetto si è ampliato in senso attivo con la caratterizzazione della qualità in relazione al possesso di specifiche particolari. Anche questo ha concorso ad aumentare il numero delle analisi facendo lievitare i costi di controllo ed autocontrollo. Questo studio è stato volto a fornire uno strumento semplice e poco costoso di verifica e autoverifica della qualità e della sicurezza dei prodotti alimentari nell'intento di mettere a disposizione del consumatore alimenti sempre più sicuri e di migliore qualità senza gravare in misura intollerabile sul produttore.

Con l'individuazione di alcuni marker è stato possibile ricondurre la verifica di qualità e sicurezza a quella di registrazione del segnale di un opportuno sistema di sensori, ciascuno operante separatamente dagli altri. L'approccio proposto, da un lato mira a ridurre i costi ed a consentire la massima frequenza sia spaziale sia temporale dei campionamenti, dall'altro è finalizzato ad arricchire l'informazione sulle caratteristiche dei prodotti; il nostro sistema può fornire indicazioni che non fanno parte ancora della scheda informativa prevista dalla legge per ogni prodotto destinato al consumo umano, ma che in prospettiva potrebbero rappresentare marker di qualità altrettanto, e anche più significativi, di quelli oggi

adottati. I test che proponiamo hanno in comune tra loro la rivelazione con elettrodo di Clark e questo ha reso possibile l'assemblaggio di una sonda integrata, munita di cappucci intercambiabili dotati ciascuno di un diverso sistema biologico, per la determinazione dei diversi indici di sicurezza e qualità prescelti. Questo elettrodo è dotato di una membrana selettiva che preclude l'accesso alla cella di elettrolisi da parte di specie elettroattive (diverse da O_2 e H_2O_2) che altrimenti comprometterebbero la misura.

Al trasduttore (elettrodo di Clark) viene avvitato un cappuccio intercambiabile alla volta capace di fornire quattro differenti indici, uno alla volta, sul quale viene fissato un diverso sistema biologico a seconda del tipo di determinazione che si intende eseguire sulla matrice alimentare (sostanze tossiche, pesticidi, farmaci, potere antiossidante).

Questo riduce notevolmente le dimensioni della sonda rispetto al caso di trasduttore differente per ogni sensore. In tre dei quattro sensori che compongono la sonda multiparametrica, l'elettrodo di Clark misura l' O_2 catodicamente impostando il potenziale all'elettrodo di lavoro ad un valore di -650 mV. Essi impiegano sistemi biologici che catalizzano, in presenza dell'opportuno substrato, reazioni che consumano tale elemento: il biosensore enzimatico ad inibizione per la determinazione rispettivamente dei pesticidi e dei FANS e il sensore respirometrico per la determinazione della tossicità integrale. Nel quarto viene determinata l'acqua ossigenata la cui concentrazione per azione di un enzima, la superossido dismutasi, è correlata alla capacità antiox. La sonda si basa su sistemi biologici selettivi verso i diversi analiti si da richiedere sulle matrici testate tecniche estrattive molto semplici e veloci che impiegano solventi e materiale di laboratorio a basso costo e a basso impatto ambientale con un'ulteriore riduzione dei tempi di analisi.

■