

CONVEGNO nazionale A.I.Per.T

Roma, 21 Novembre 2003

Buongiorno a tutti,

voglio subito tranquillizzarvi sulla natura della mia relazione che accennerà brevemente alle tecniche d'indagine chimica senza mai scendere in dettaglio, cercando di tediareVi nella minor misura possibile.

Non proverò ad esporre ne come si fanno le analisi chimiche ne cosa si cerca con le stesse, infatti i brevi cenni che troverete nella mia esposizione sono interamente frutto del collega ed amico Andrea Grassi laureato in chimica, che ha cercato di dare valore scientifico alla mia dissertazione.

La breve panoramica delle metodiche oggi disponibili è chiaramente incompleta ma indica le tecniche più ricorrenti per chi svolge la professione di perito trasporti, raffrontate con l'evoluzione tecnologica.

Una domanda che almeno una volta nella nostra vita professionale ci saremo sentiti proporre, è stata «*Ma non è possibile fare un'analisi di laboratorio per capire cosa ha provocato questo inquinamento?*».

La risposta non è mai univoca o semplice e prevede una spiegazione complessa, conoscenza di una serie di parametri, ed implica una lunga serie di valutazioni, tra cui non ultima quella di convenienza economica.

Ovviamente tale riferimento è relativo alle analisi “non convenzionali” ovvero quelle analisi scarsamente diffuse ed effettuate, nonché innovative come quelle effettuabili con un gas cromatografo, dove il mero costo di alcune colonne specifiche è di poco inferiore ai 500 euro.

A complicarci ulteriormente la vita, va ricordato che un inquinante non è necessariamente una sostanza “nociva”, ma spesso può essere una sostanza che è soltanto estranea al bene in esame o che nella concentrazione rilevata rappresenta una contaminazione; ad esempio una diluizione con acqua del latte rappresenta una alterazione dei normali rapporti di composizione chimica del prodotto, ma nel contempo può essere letta come una contaminazione (frode alimentare).

Gli strumenti d'indagine oggi disponibili, per effettuare le sofisticate analisi chimiche necessarie per l'identificazione delle sostanze componenti un prodotto, possono essere così riassunte:

- ◆ **Gravimetria:** con la quale si determina la precipitazione specificata di un singolo elemento chimico (ad esempio precipitazione dei cloruri con Argento Nitrato, degli ioni Cd, Pb, Ba con ioni Solfato da acido solforico, degli ioni solfato con BaCl_2 ecc.)
- ◆ **Volumetria = Titolazioni:** mediante queste si determina il volume di soluzione che è chimicamente equivalente alla specie cercata (per la determinazione quantitativa di uno ione tramite una soluzione standard a concentrazione nota: ad esempio la titolazione di ioni cloruro in soluzione tramite precipitazione con Nitrato d'argento ed indicatore cromato di potassio. In questo caso precipitato tutto il cloruro d'argento, la prima goccia in eccesso innesca la precipitazione del Cromato d'argento provocando il viraggio di colore della soluzione in rosso mattone).
- ◆ **Ottico:** Spettroscopia di emissione (radiazione emessa da una determinata specie; tramite dissociazione delle molecole in atomi isolati dei quali si misurano le righe d'emissione specifiche. Tecnica utilizzata per la determinazione degli elementi metalli in soluzione.
- ◆ **Spettroscopia in assorbimento e colorimetria:** (radiazione assorbita da una determinata specie in soluzione dentro una celletta per analisi spettro-fotometrica). Tecnica utilizzata per la ricerca di prodotti antimuffa con gruppo fenolico in substrati che non presentano detto gruppo: antimuffa nel pellame wet blue.
- ◆ **Spettroscopia al plasma:** tecnica molto usata per la determinazione di tracce di elementi metallici (ad esempio nell'acqua di mare) e che utilizza oltre le righe di assorbimento anche quelle di emissione.

- ◆ **Rifrattometria:** esprime l'indice di rifrazione di soluzioni di una determinata specie, consentendo ad esempio la determinazione del grado Brix per la frutta, ovvero la concentrazione di zuccheri in un campione di liquido prelevato dalla frutta.
- ◆ **Spettrometria di massa:** utilizzata per la caratterizzazione di specie molecolari in quantità estremamente limitate. Solitamente si abbina a valle di un Gascromatografo nelle analisi degli idrocarburi.
- ◆ **Risonanza magnetica nucleare:** Permette di rilevare fenomeni di risonanza in molecole con nuclidi i cui nuclei possiedano spin non nulli, tramite l'azione combinata di campi magnetici, di cui uno ruotante con frequenza appropriata.
- ◆ **Cromatografia:** indica le tecniche separative applicabili a miscele di sostanze, basate sulla distribuzione fra le due fasi in cui si utilizza la diversa velocità di migrazione da una fase stazionaria, sotto l'influenza di una fase mobile che ha il compito di trascinare lungo il sistema cromatografico i soluti che costituiscono la miscela in esame. Essi possono riepilogarsi:
 - **Gascromatografia**
 - § Gas Liquido GLC
 - § Gas-liquido-solido GLSC
 - § Gas-solido GSC
 - § Liquida ad alta pressione HPLC
 - **Cromatografia liquida**
 - § Liquido-liquido LLC su carta
 - § Liquido-solido LSC strato sottile TLC
 - § Scambio ionico
 - § Gel permeazione

Non intendo tediarVi oltre vi mostrerò soltanto un paio di foto dove sono ritratti un gas cromatografo con colonne GLC e colonne per HPLC, senza dilungarmi sul modalità di funzionamento dei macchinari.

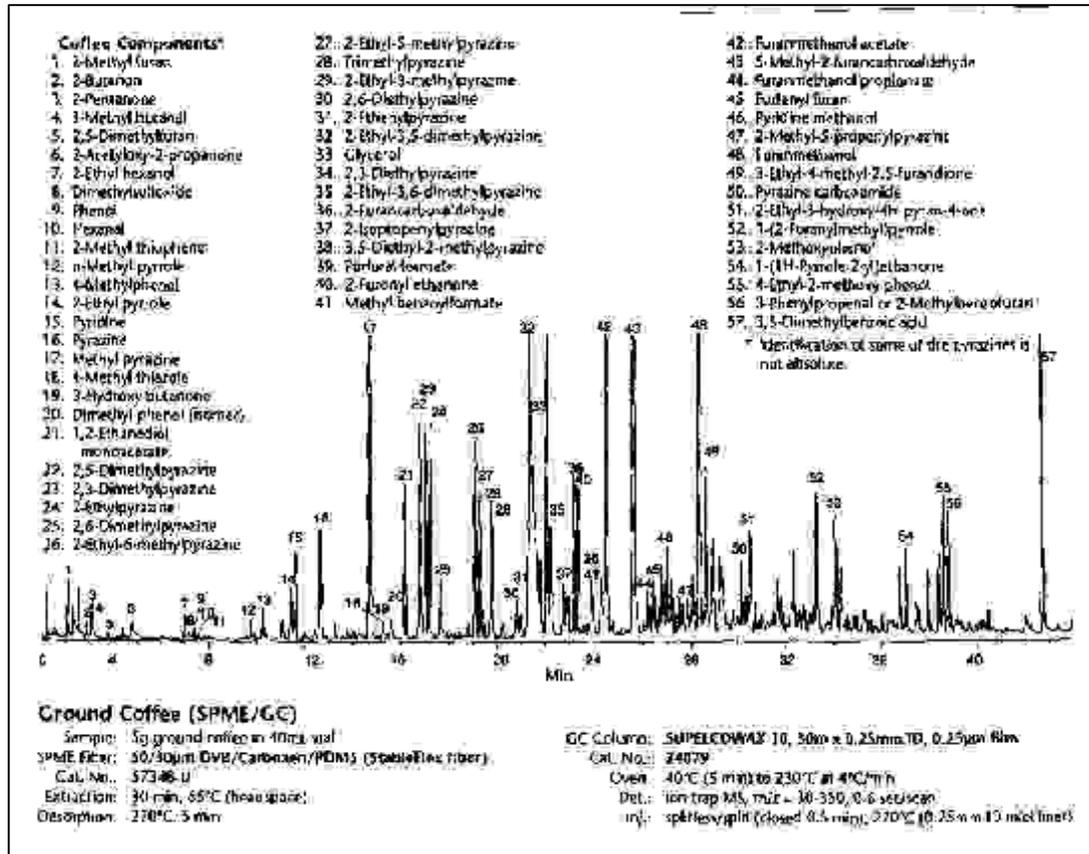


Ciò che maggiormente potrebbe dare un'idea delle difficoltà di ricerca di un inquinante, può essere l'individuazione delle famiglie analizzabili in una singola colonna gas cromatografia, riportate per gradi linee nella tabella che segue.

Tabella n.1

CLASSI DI COMPONENTI	
<i>Alcoli</i>	<i>Nucleosidi e Nucleotidi</i>
<i>Ammine</i>	<i>Acidi Organici liberi e non</i>
<i>Aminoacidi</i>	<i>Peptidi e proteine</i>
<i>Aniline</i>	<i>Pesticidi, Erbicidi, Diossina</i>
<i>Carboidrati</i>	<i>Fenoli</i>
<i>Esteri metilici di acidi grassi</i>	<i>Polimeri</i>
<i>Aromi e Fragranze</i>	<i>Semivolatili</i>
<i>Gas</i>	<i>Solventi</i>
<i>Glicoli</i>	<i>Steroli e steroidi</i>
<i>Idrocarburi</i>	<i>Composti solforei</i>
<i>Micotossine</i>	<i>Vitamine</i>
	<i>Volatili</i>

Per ciascuna delle famiglie di composti riportati nella superiore tabella esistono specifiche modalità di preparazione dei campioni, che consentono l’ottenimento di uno spettrogramma del tipo di quello appresso riportato.



Come è possibile vedere dalla figura uno spettrogramma misura i tempi di migrazione nella colonna dei singoli componenti e l’area dei picchi ne indica la quantità.

Nei modernissimi “Gas-massa” lo spettroscopio è collegato con un immenso database che permette l’immediata traduzione dei picchi/tempi con un composto cercato.

Ovviamente tutti i procedimenti descritti rappresentano una semplificazione portata all’estremo.

L’evoluzione sia della metodologia di analisi, sia della strumentazione disponibile per le analisi chimiche, ha permesso di identificare una serie

sempre più lunga di componenti chimiche all'interno di sostanze già conosciute anche dagli albori dell'esistenza umana.

LATTE

Tabella n.2

Composizione del latte vaccino

	1950	1970	Giorni nostri
Acqua	Si	Si	Si
Lattosio	Si	Si	Si
Lipidi	gliceridi	% di acidi grassi nei trigliceridi (AG saturi, monoinsaturi e polinsaturi)	% di acidi grassi nei trigliceridi (oltre ai precedenti; ramificati; ω3 e ω6; cis; trans)
	steroli	colesterolo	
	fosfoamminolipidi		
Proteine	Caseina	Caseine α _{s1} -cn; κ-cn; β-cn; γ-cn;	N proteico; N caseinico; N solubile; N solubile proteico; N solubile non proteico Caseine α caseine; κ-cn; β-cn; γ-cn;
	Albumina	α-lattoalbumina; β-lattoglobulina	α-lattoalbumina; β-lattoglobulina; sieralbumine
	Globulina	immunoglobuline	immunoglobuline
Amminoacidi	7	9	11
Azoto non proteico			N ureico; nitrati; nitriti
Enzimi	Si	Si	Si
Ormoni	No	No	Si
Sostanze Saline	K, Ca, Mg, Cl.H ₃ PO ₄	=	=
		macroelementi (%) CO ₂ , Ac. Citrico, Na, S	=
		oligoelementi (ppm) Al, As, Ag, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Si, Sr, Ti, Zn, Br, F, I	=
Vitamine	Liposolubili: A, D, E, carotene	K	=
	Idrosolubili: fattore B; C	tiamina; riboflavina; niacina; piridossina; acido pantotemico; biotina; B ₁₂ ; acido folico; inositolo; colina;	=
Componenti aromatiche (ppm)			oltre 60 componenti !!!! Ftalati, geraniolo, indolo, β-cariofillene, sesquiterpeni

Nella tabella sopraesposta di carattere puramente riassuntivo, in quanto elaborata dallo scrivente, si può notare che dal 1950 ai giorni nostri sono state identificate decine e decine di componenti che prima esistevano comunque, soltanto che non esisteva la tecnologia per la loro rilevazione.

Tra questi sono simboliche le differenziazioni tra le proteine componenti che inizialmente venivano raggruppate come caseina, Albumina mentre oggi sono identificate con le reali famiglie di appartenenza, oppure la marcatura ancora in corso delle componenti aromatiche, tra le quali sono state identificati oltre 60 composti tra quelli che contribuiscono a dare speciale sapore ed odore al latte.

Queste componenti provengono dall'alimentazione dell'animale, il suo stato di salute, e tutta un'infinita serie di fattori in studio, che se compiutamente interpretati consentiranno una caratterizzazione ed attestazione di aree geografiche di produzione, ecc.

Il miglioramento delle tecniche di ricerca ha recentemente fatto emergere forme di contaminazione altrimenti insospettabili come nel caso delle indagini per contaminazione del latte con diossina avviate dalla Procura della Repubblica del Comune di Santa Maria di Capo Vetere in Campania in data 08/03/03 a seguito di controlli che avevano rilevato un livello di 27 picogrammi, dieci volte oltre quello consentito.

La TCDD (diossina) allo stato cristallino è una sostanza solida inodore, di colore bianco, con punto di fusione di 307°C, termostabile fino a 800°C, liposolubile, resistente ad acidi ed alcali. È chimicamente degradabile in pochi giorni dalla radiazione solare ultravioletta in presenza di donatori di ioni idrogeno (ad esempio a contatto con il fogliame verde delle piante): se invece viene dilavata nel terreno, si lega al materiale organico ivi presente e viene degradata molto lentamente, nell'arco di parecchi mesi o anni.

Esistono decine di tipi di diossine con rapporti di tossicità che varia da 1 a 150.000, e possono essere originate dalle più svariate cause come elencato in tabella

In questo caso la presenza delle diossine nel latte sembra attribuibile ad un comune disinfettante usato in saponi antibatterici con i quali vengono lavate le cisterne per il trasporto latte. Infatti ricercatori dell' Università del Minnesota che hanno appurato che la luce del Sole può trasformare il triclosan, in una forma benigna di diossina.

Quest'ultima però deve essere comunque tenuta sotto controllo perché l'acqua di scarico dei lavaggi delle cisterne risanitarizzata con cloro può portare alla produzione di una specie molto più tossica di diossina.

Nella tabella che segue vengono riepilogate ad esempio alcune delle fonti di produzione di diossina sino ad oggi identificate.

Emissioni di diossina nell'atmosfera. (esprese in g I-TEQ)

Processo	1991	2000
Incenerimento di rifiuti urbani:	382	3
Processi di sinterizzazione:	26	3
Emissioni da PCP usato in passato:	25	20
Incenerimento di rifiuti chimici:	16	1,7
Incenerimento di legname:	12	9
Traffico:	7	2,6
Industria metallurgica:	4	4
Combustione di carbone e lignite:	3,7	3,7
Processi ad alta temperatura (vetro):	2,7	2,7
Incenerimento di rifiuti ospedalieri:	2,1	0
Eliminazione di cavi e motori:	1,5	1,5
Combustione di olii residui:	1	1
Processi di produzione chimica:	0,5	0,5
Incenerimento di biogas e fanghi:	0,3	1,5
Mescolatura asfalto:	0,3	0,3
Cremazione:	0,2	0,2
Totale:	484	57,7

OLIO

L'olio che si ottiene dalla spremitura delle olive, da un punto di vista commerciale e secondo la normativa europea, ha diritto ad essere denominato con il termine '**vergine**' e attualmente viene così classificato.

- **Olio d'oliva extravergine.** Olio vergine con acidità (espressa in acido oleico libero) non superiore a 1 gr/100 gr e con le altre caratteristiche conformi a quelle previste per questa categoria.
- **Olio d'oliva vergine.** Olio vergine con acidità (espressa in acido oleico libero) non superiore a 2 gr/100 gr e con le altre caratteristiche conformi a quelle previste per questa categoria.

In commercio, al vasto pubblico e cioè al minuto, arrivano anche altri due tipi di olio:

- '**Olio di oliva**', cioè senza il termine vergine, il quale è olio lampante rettificato chimicamente e con l'aggiunta di un 10-15 % di olio extra vergine di oliva.
- **Olio di sansa di oliva.** Olio di sansa di oliva raffinato tagliato con oli di oliva vergini, diversi dall'olio lampante, con acidità (espressa in acido oleico libero) non superiore a 1,5 gr/100 gr.

In commercio, inoltre, ma per fini d'industria, si trovano i seguenti tipi di olio:

- **Olio d'oliva vergine corrente.** Olio vergine con acidità (espressa in acido oleico libero) non superiore a 3,3 gr/100 gr e con le altre caratteristiche conformi a quelle previste per questa categoria.
- **Olio d'oliva vergine lampante.** Olio vergine con acidità (espressa in acido oleico libero) superiore a 3,3 gr/100 gr e con le altre caratteristiche conformi a quelle previste per questa categoria.
- **Olio d'oliva raffinato.** Olio vergine ottenuto per raffinazione di oli di oliva vergini e con acidità (espressa in acido oleico libero) superiore a 0,5 gr/100 gr.
- **Olio di sansa di oliva greggio.** Olio ottenuto dalle sanse di oliva mediante solventi.
- **Olio di sansa di oliva raffinato.** Olio ottenuto dalla raffinazione dell'olio di sansa di oliva greggio con acidità (espressa in acido oleico libero) non superiore a 0,5 gr/100 gr.

L'olio in commercio sotto la denominazione di “olio di oliva” deriva da una miscela olio di oliva rettificato e di olio extravergine (10-15 %). L'olio di oliva rettificato è olio lampante, che, per odore nauseabondo e caratteristiche chimiche, non è commestibile e un tempo veniva destinato a tutt'altro uso rispetto a quello alimentare (illuminazione, produzione di sapone, ecc.). L'olio lampante diventa commestibile dopo trattamento in laboratorio chimico.

Colorazione dell'olio

Un olio dal colore verde si vende meglio di un olio dal colore giallo. I produttori che ci tengono a questo particolare, mettono in atto un innocuo espediente che non è certamente una truffa: aggiungono alle olive una certa quantità di foglie affinché la clorofilla (una sostanza naturale che conferisce il colore verde alle piante), passi nell'olio in maniera da farlo diventare più verde.

La truffa si ha quando si miscela olio di semi, dal colore bianco-giallino, all'olio di oliva. In questo caso, per ravvivare il colore e farlo diventare verde, basta aggiungere qualche goccia di clorofilla e il gioco è fatto.

In tutti i casi esposti la sofisticazione dell'olio è rilevabile tramite analisi chimiche, ma esiste ancora un caso “eclatante” per il quale è prevista una ricompensa in denaro, per colui che metterà a punto le modalità di analisi per individuare la presenza di olio di nocciola nell'olio di oliva extra vergine.

In questo caso ci rimane soltanto da sperare che l'olio di nocciola continui a costare più dell'olio di oliva (attualmente il prezzo di riferimento U.E. è di \$40 per gallone) anche se in questi giorni stiamo assistendo a ingenti sbarchi di olio di nocciola proveniente dalla Turchia

FINGER PRINT

Un cenno è possibile fare sulla “finger print” ovvero “impronta digitale”, generalmente usata nel caso di un petrolio greggio, che a seguito di analisi dei componenti permette di stabilire o quantomeno circoscrivere la zona di provenienza ed il pozzo di origine.

Per quanto riguarda l'acqua di mare non esiste una “finger print” perfetta, ma certamente l'analisi dei sali disciolti nell'acqua di mare può dare indicazioni sulla provenienza. Alcune regole teoriche sono ad esempio: la

salinità aumenta dai poli verso l'equatore (a causa della differente evaporazione), i mari chiusi nelle zone calde hanno un'elevata salinità.

Per quanto riguarda gli ioni metallici presenti in soluzione, la loro concentrazione può dare indicazioni sulla provenienza, ma anche concentrazioni molto diverse di un elemento vanno esaminate e lette con estrema cautela: infatti la foce di un fiume, uno scarico di acqua industriale o qualsiasi altra causa possono variare in modo notevole le concentrazioni “tipo”.

CONCLUSIONI

Non sempre è facile determinare un contaminante se non si sa cosa cercare, in quanto il costo di una serie di analisi non di routine può essere molto alto e di difficile attuazione. L'analisi strumentale infatti è molto preziosa e di basso costo solo per i casi ripetitivi in cui ad esempio le curve di taratura e le risposte del rivelatore sono già acquisite e ben conosciute.

Per tutti gli altri casi, in attesa di nasi elettronici, occhi a raggi X e ogni altra tecnologia immaginabile, dovremo ancora affidarci all'esperienza di un “**buon perito**”.

Grazie a tutti per la pazienza e l'attenzione.