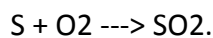


## **CONOSCERE L'ANIDRIDE SOLFOROSA (SO<sub>2</sub>): CARATTERISTICHE ED EFFETTI TOSSICOLOGICI**

DR. Vincenzo Longo, Responsabile della Sezione di Pisa dell'Istituto di Biologia e Biotecnologia Agraria, CNR

### **CHE COS'È L'ANIDRIDE SOLFOROSA?**

L'SO<sub>2</sub> è un gas pesante ottenibile dalla combustione dello zolfo all'aria secondo l'equazione:



Gas incolore, dall'odore irritante, non infiammabile, tossico, irrespirabile, molto solubile in acqua ed in numerosi composti organici.

Dato che è più pesante dell'aria tende a stratificarsi nelle zone più basse. Rappresenta l'inquinante atmosferico per eccellenza essendo il più diffuso, uno dei più aggressivi e pericolosi e di gran lunga quello più studiato ed emesso in maggior quantità dalle sorgenti antropogeniche.

La soglia olfattiva è 0.3 ppm (780 mg/m<sup>3</sup>). Dall'ossidazione dell'anidride solforosa (SO<sub>2</sub>) si origina l'anidride solforica o triossido di zolfo (SO<sub>3</sub>) che reagendo con l'acqua, sia liquida che allo stato di vapore, origina rapidamente l'acido solforico, responsabile in gran parte del fenomeno delle piogge acide che danneggiano boschi e monumenti. Il gas SO<sub>2</sub> danneggia anche le vernici e i metalli.

### **FONTI INQUINANTI, DIFFUSIONE E LIMITI LEGISLATIVI**

Le emissioni naturali di biossido di zolfo sono principalmente dovute all'attività vulcanica. Le emissioni antropogeniche rappresentano più di 150 milioni di tonnellate all'anno e sono dovute principalmente ai processi di combustione dei combustibili fossili e liquidi come carbone, petrolio, gasolio. Inoltre rilevanti sono anche le emissioni nei processi di produzione dell'acido solforico, nella lavorazione di molte materie plastiche, nella desolforazione dei gas naturali, nell'arrostimento delle piriti, nell'incenerimento dei rifiuti. Risulta invece trascurabile l'apporto inquinante dato dalle emissioni dei mezzi di trasporto. La concentrazione di fondo è stata valutata attorno a 0,2-0,5 microgrammi per metro cubo, mentre nelle aree urbane si possono raggiungere i 50 microgrammi per metro cubo. Il biossido di zolfo permane in atmosfera per 1-4 giorni subendo reazioni chimiche come l'ossidazione ad acido solforico che ricade in forma di nebbie o piogge acide. Gli ossidi di zolfo di notte vengono anche assorbiti dalle goccioline di acqua presenti nell'aria dando origine ad un aerosol che determina una foschia mattutina.

A causa della grande reattività del biossido di zolfo, le concentrazioni negli ambienti interni sono generalmente molto basse (almeno la metà di quelle esterne). Inoltre nei mesi invernali, quando il livello di concentrazione all'esterno tende ad aumentare per effetto del maggior utilizzo del

riscaldamento domestico, le abitazioni restano chiuse per il freddo e pertanto la concentrazione indoor risulta più contenuta. Nel corso degli ultimi anni, a causa degli interventi che sono stati adottati per il miglioramento della qualità dei combustibili e per la diffusione della metanizzazione degli impianti di riscaldamento, l'emissione degli ossidi di zolfo nelle aree urbane dei Paesi Occidentali si è notevolmente ridotta.

In base al D. Legs. n. 351 del 4.8.99 ed al Decreto 2.4.2002 n. 60 il valore limite per il biossido di zolfo da non superare più di 24 volte in un anno civile è 350 µg/m<sup>3</sup> come media oraria. Mentre come media giornaliera non deve essere superato più di tre volte all'anno il valore di 125 µg/m<sup>3</sup>.

La normativa impone anche un limite, già in vigore, per la protezione della vegetazione. Tale limite è 20 µg/m<sup>3</sup> come media annuale e invernale.

## **ANIDRIDE SOLFOROSA A LIVELLO ALIMENTARE ED IN PARTICOLARE NEL VINO**

L'anidride solforosa viene impiegata, nonostante l'elevata tossicità, come additivo in tutti i campi alimentari, in particolare nell'enologia. Si trova ad esempio in: baccalà, gamberi e conserve, crostacei freschi o congelati, frutta secca, prodotti sott'aceto e sott'olio, marmellate e confetture, aceto, vini, bevande a base di succo di frutta.

### **L'anidride solforosa ha parecchie proprietà che ne giustificano ampiamente l'impiego nel vino:**

**Antisettico:** le due principali attività antisettiche sono l'azione selezionatrice della microflora dei mosti e l'azione antimicrobica nella conservazione dei vini.

**Antiossidante:** in presenza di catalizzatori combina l'ossigeno disciolto. Questo processo avviene secondo una lenta reazione chimica:  $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$ .

Questa reazione consente di proteggere i vini da ossidazioni di natura chimica, come ad esempio l'ossidazione di alcuni polifenoli e di alcune sostanze aromatiche;

**Antiossidasico:** inibisce l'effetto, e talvolta ne determina la distruzione, degli enzimi ossidasici nel mosto. Ne risulta una protezione per i mosti dalle ossidazioni prefermentative;

**Solubilizzante:** l'anidride solforosa a contatto con le bucce favorisce la diffusione delle sostanze coloranti, poco polimerizzate, contenute nei vacuoli, per mezzo di piccoli pori presenti sulle pareti cellulari, favorendo così la fuoriuscita degli antociani;

**Combinante:** un giusto impiego dell' $SO_2$  migliora le qualità olfattive e gustative dei vini, in quanto questo conservante si combina con alcune sostanze di odore o sapore pungente, come l'acetaldeide e l'acido piruvico rendendoli non più percettibili all'assaggio;

**Chiarificante:** l' $SO_2$  ha infine una blanda azione chiarificante, in quanto favorisce la coagulazione delle sostanze colloidali, incrementando il fenomeno della precipitazione spontanea delle fecce.

L'impiego dell'anidride solforosa e dei suoi sali è una tecnica consolidata da molti anni nella pratica enologica ed è ammessa in tutti i paesi produttori di vino.

Nonostante la sua utilità sul piano tecnico, è noto che l'anidride solforosa ha sull'uomo un'azione tossica che ne limita l'impiego. L'Organizzazione Mondiale della Sanità comprende l'anidride solforosa tra i conservanti (E220) e ne indica la Dose Giornaliera Ammissibile in 0,7 mg/kg di peso corporeo. La DL50 (Dose Letale 50%) è pari a 1,5 g/kg di peso corporeo. All'eccesso di assunzione di anidride solforosa sono attribuiti vari disturbi, come ad esempio l'insorgenza di emicranie.

Oltre all'effetto tossico, l'anidride solforosa ha anche un'azione allergenica, per cui dal 25 novembre 2005, con l'entrata in vigore in Europa della Direttiva CE n.89/2003 ("direttiva allergeni"), è diventato obbligatorio segnalare la presenza di solfiti e anidride solforosa nel vino e in ogni altro alimento, quando la concentrazione superi i 10 mg/L o i 10 mg/kg, espressi come SO<sub>2</sub>. Bisogna anche ricordare che, dosi elevate di anidride solforosa, possono danneggiare il vino sul piano qualitativo, interferendo con l'aroma e provocando l'attenuazione dei profumi.

Attualmente i limiti legali alla presenza di solfiti nei vini sono fissati dalla legislazione nazionale e comunitaria. Per la normativa italiana il limite massimo è di 200 mg/L di anidride solforosa totale per tutti i vini. La normativa europea pone i limiti massimi di 160 mg/L per i rossi e di 210 mg/L per i bianchi, con deroghe che permettono allo Stato membro di elevare il valore massimo di 40 mg/L in annate sfavorevoli. Le attuali normative fissano per l'Italia i limiti massimi a 160 milligrammi per litro per i vini rossi, 210 per i bianchi, 400 per i vini dolci.

## **EFFETTI TOSSICOLOGICI SULLA SALUTE DELL'UOMO**

L'anidride solforosa viene facilmente assorbita dalle mucose del naso e del tratto superiore dell'apparato respiratorio e l'alta reattività la rende un composto estremamente irritante. A basse concentrazioni gli effetti dell'anidride solforosa sono principalmente legati a patologie dell'apparato respiratorio come bronchiti, asma e tracheiti e ad irritazioni della pelle, degli occhi e delle mucose.

L'anidride solforosa in soluzione acquosa si trasforma in solfito e bisolfito che sono largamente usati come additivi negli alimenti ed in particolare nel vino. Il bisolfito può essere ossidato da una perossidasi a formare un potente radicale anionico (la cui formula chimica è \*SO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Recentemente è stato pubblicato un lavoro che mostra l'effetto fortemente tossico dell'anidride solforosa. Gli autori hanno evidenziato la formazione del radicale anionico \*SO<sub>3</sub><sup>-</sup> da anidride solforosa e la sua capacità ad innescare un processo di danno ossidativo che può essere alla base di reazioni allergiche dipendenti dalla SO<sub>2</sub> e dai suoi derivati ( Rangelova et al., Environ Health Perspect 118(7):970-5, 2010).

L'anidride solforosa può provocare alterazioni nel metabolismo di alcuni amminoacidi e della vitamina B1. In particolare il principale effetto negativo dell'anidride solforosa, in individui non affetti da ipersensibilità, è connessa all'azione degradativa a carico della vitamina B1 (tiamina), la cui carenza nell'uomo può provocare significative alterazioni a carico del metabolismo degli zuccheri. Studi condotti su una linea cellulare hanno evidenziato la tossicità che i solfiti possono esercitare su nutrienti come le vitamine e l'acido folico ( Stamatii et al., Food Addit Contam, 9(5):551-60, 1992).

I solfiti sono molecole fortemente reattive e vengono eliminati e detossificati dall'enzima solfito ossidasi che li trasforma in solfati. La conversione dei solfiti in solfati avviene durante il passaggio attraverso l'apparato digerente. Nello stomaco, dove il pH (la forza acida) è molto basso in fase di digestione, l'ossidazione è molto lenta, mentre risulta assai più rapida nell'intestino e nel sangue (pH più alcalino). L'irritazione gastrica dipende dal fatto che i solfiti, a reazione decisamente acida, liberano anidride solforosa, che provoca una sensazione dolorosa accompagnata a volte da vomito se la dose di anidride solforosa ingerita supera una certa soglia. La sensazione del famoso cerchio alla testa che si può verificare dopo ingestione di anidride solforosa sembrerebbe proprio legata all'azione dell'enzima solfito-ossidasi che impiegando sia pure in quantità limitate l'ossigeno nella

formazione di solfati, delimiterebbe l'afflusso dell'ossigeno al cervello, che reagisce con la nota sintomatologia dolorosa.

In uno studio condotto su cellule di eritrociti è stato visto che il solfito agisce come ossidante. Infatti provoca negli eritrociti un aumento del sistema antiossidante endogeno che la cellula attua per difendersi dal danno provocato dai solfiti (Ozturk et al., J Physiol Biochem, June 2010). Studi epidemiologici hanno evidenziato un'associazione tra l'inalazione della SO<sub>2</sub> e il danno ischemico cerebrale ( Sang et al., Toxicol Sci, 114(2):226-36, 2010).

E' stato pubblicato uno studio su una popolazione Coreana dove si è mostrato che soprattutto nei fumatori l'anidride solforosa provoca una riduzione della funzione polmonare ( Min et al., J. Toxicol Environ Health A, 71(5):301-3, 2008).

Sono stati condotti degli studi sugli effetti di una miscela di solfiti e bisolfiti derivati dell'anidride solforosa su cellule di vari organi di topo. I risultati hanno mostrato che i suddetti composti causano danno al DNA a livello di diversi organi e non solo a livello respiratorio. Presi insieme, questi risultati suggeriscono che la SO<sub>2</sub> ed i suoi derivati a certe dosi sono agenti tossici a livello di tutti gli organi (Meng et al., Mutagenesis 19: 465-8, 2004).

Gli stessi autori hanno riportato che l'esposizione alla SO<sub>2</sub> può causare danno a livello del sistema riproduttivo dei mammiferi dove si è visto che questa molecola chimica aumenta lo stress ossidativo ed abbassa il sistema antiossidante ( Meng and Bai, Environ Res, 96(3):298-304, 2004).

La SO<sub>2</sub> ed i suoi derivati possono inoltre esplicare un effetto tossico sugli enzimi citocromo P450, che è un sistema enzimatico deputato al metabolismo ed eliminazione di tutta una serie di molecole chimiche che arrivano nel nostro organismo. Ciò modifica il potenziale detossificante del nostro organismo (Oin and Meng, Inhal Toxicol 18(8):581-8, 2006).

## **RIFLETTIAMO E RIDUCIAMO LA QUANTITA' DI ANIDRIDE SOLFOROSA NEL VINO**

Considerati i numerosi studi sugli effetti tossicologici dell'anidride solforosa e dei suoi derivati è necessario lavorare per ridurre al minimo possibile la quantità utilizzata nei vini.

Al momento attuale l'applicazione una vinificazione totalmente esente dall'impiego di anidride solforosa è complessa ma non irrealizzabile: il contenimento dell'impiego della SO<sub>2</sub> è un obiettivo da perseguire attraverso un uso razionale e pianificato all'interno del processo di vinificazione.

Il contenimento dell'anidride solforosa può avvenire attraverso interventi in varie fasi della vinificazione. Questi interventi si possono così schematizzare: interventi sul vigneto; raccolta delle uve; selezione e qualità delle uve; scelta e uso dei lieviti; ossigenazione dei mosti; alternative alla SO<sub>2</sub> per evitare la fermentazione malolattica; utilizzo di batteri selezionati; impiego di prodotti utili per ridurre le dosi di SO<sub>2</sub> (antiossidanti naturali); impiego dei gas inerti; igiene di cantina.

Queste ed altre tecniche possono portare ad un obiettivo finale, che è quello di ottenere vini senza solforosa aggiunta, vini salubri, a totale beneficio della salute del consumatore.