

# Nichel negli alimenti



**Marina Patriarca e Paolo Stacchini**

LNR Metalli pesanti negli alimenti

Dipartimento di Sanità pubblica veterinaria e sicurezza alimentare

Istituto Superiore di Sanità

## SCIENTIFIC OPINION

### **Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water<sup>1</sup>**

tolerable daily intake of 2.8 µg Ni/kg body weight (b.w.) per day

The current dietary exposure to Ni raises concern when considering the mean and 95th percentile chronic exposure levels for all different age groups.

# RACCOMANDAZIONE (UE) 2016/1111 DELLA COMMISSIONE

## del 6 luglio 2016

### relativa al monitoraggio del nichel negli alimenti

- Necessario disporre di dati sui livelli di Ni negli alimenti
  - in una più ampia area geografica
  - su gruppi di alimenti considerati rilevanti
- Attività di monitoraggio (2016-2018) sui gruppi di alimenti più rilevanti
- Volontaria
- Stati membri, con la partecipazione attiva degli operatori del settore alimentare ed altre parti interessate

# Gruppi di alimenti

- Cereali e prodotti a base di cereali
- Formule per lattanti e formule di proseguimento
- Alimenti a base di cereali destinati ai lattanti e ai bambini, alimenti per bambini, alimenti a fini medici speciali destinati in modo specifico ai lattanti e ai bambini
- Integratori alimentari
- Legumi
- Frutta a guscio e semi oleosi
- Latte e prodotti lattiero-caseari
- Bevande alcoliche e analcoliche
- Zucchero e confetteria (compresi il cacao e il cioccolato)
- Frutta
- Ortaggi e prodotti a base di ortaggi (compresi i funghi)
- Foglie secche di té, parti secche di altre piante destinate alla preparazione di infusioni
- Molluschi bivalvi

# Campionamento

- In conformità al Reg. (CE) 333/2007 e s.m.

# Analisi

- Attenersi alle indicazioni di carattere generale prescritte nella norma UNI EN 13804:2013  
“Prodotti alimentari. Determinazione di elementi e loro specie chimiche. Considerazioni generali e requisiti specifici.”
- Tenuta sotto controllo della contaminazione
- Attrezzature che vengono in contatto con il campione:
  - di materiale inerte, ad es. lame in titanio o ceramica, coni in platino per l'ICP-MS...
  - ove opportuno sottoposte a lavaggio acido

# Metodi analitici

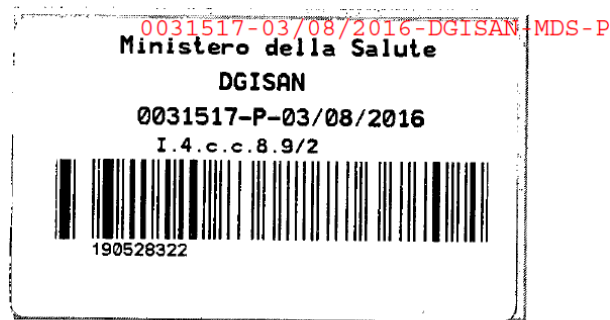
- Non sono disponibili metodi normati per la determinazione del nichel negli alimenti
- Utilizzare tecniche di propria scelta tra quelle riconducibili alla spettrometria atomica
  - spettrometria di assorbimento atomico a fiamma – FAAS;
  - spettrometria di assorbimento atomico in fornetto di grafite – GFAAS;
  - spettrometria di emissione ottica a plasma accoppiato induttivamente – ICP-OES;
  - spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente – ICP-MS



*Ministero della Salute*

DIREZIONE GENERALE PER L'IGIENE E LA SICUREZZA DEGLI  
ALIMENTI E LA NUTRIZIONE  
*Ufficio 6*

Registro – classif *I 4 c c 8.9/2*  
Allegati:



**Agli Assessorati alla Sanità delle Regioni e  
delle Province autonome di Trento e Bolzano  
LORO SEDI**

E, per conoscenza,

**All'Istituto Superiore di Sanità  
Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria  
e Sicurezza Alimentare  
00161 ROMA**

**Agli Uffici 2, 4, 8 – DGISAN**

**OGGETTO: Raccomandazione (UE) 2016/1111 relativa al monitoraggio del nichel negli alimenti.**

- Invito a svolgere attività di monitoraggio
- Rendicontazione settembre 2017 e 2018
- Supporto tecnico dell'Istituto superiore di sanità ai laboratori del controllo ufficiale



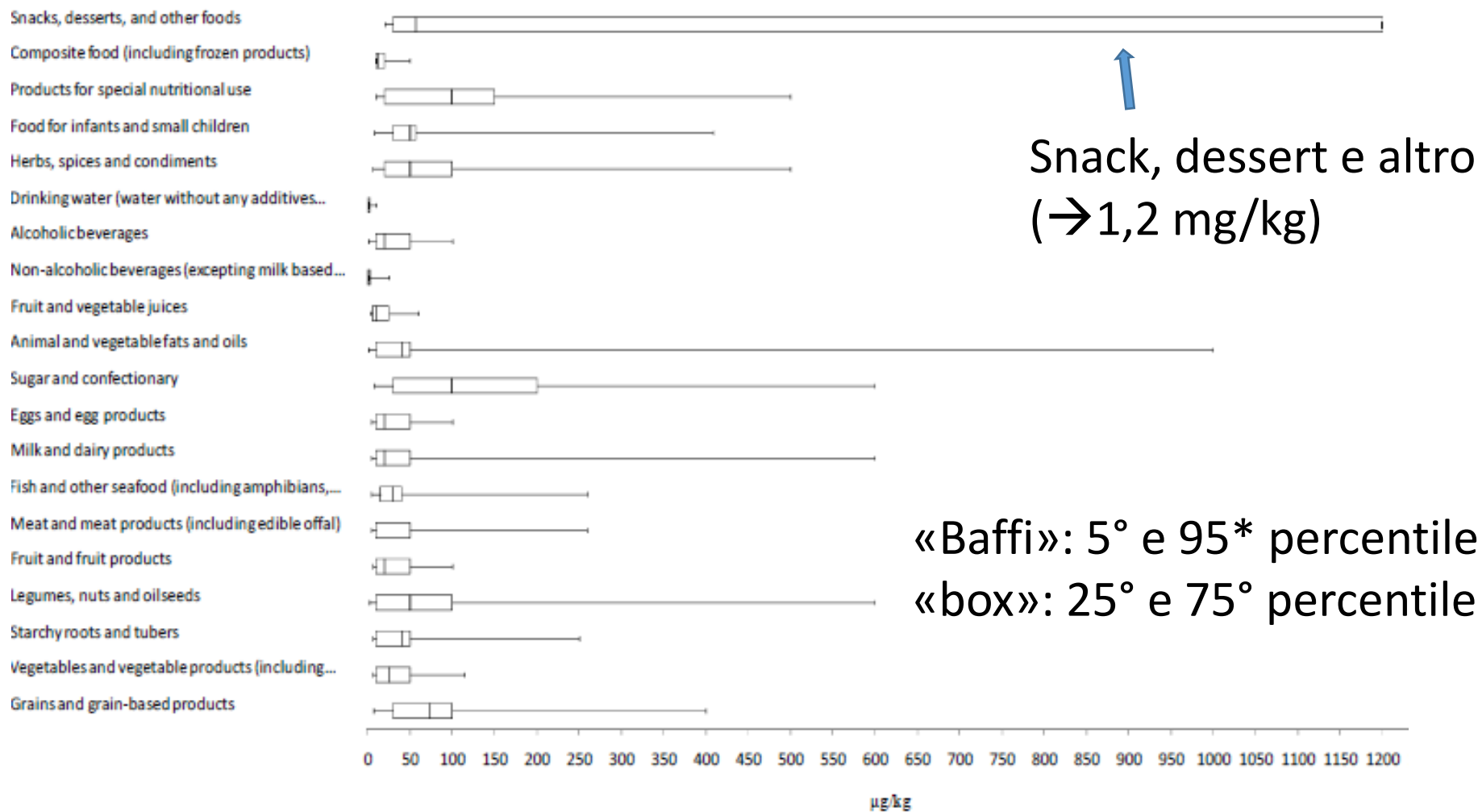
# Attività di sostegno individuate dal LNR MPA

- Includere uno spazio di discussione dedicato nel Workshop annuale
- Predisporre un'indagine sui metodi analitici già disponibili ai laboratori e/o sulle tecniche disponibili per l'implementazione di metodi per la determinazione del nichel
- Individuare con i laboratori attività mirate a sostenere i laboratori nell'analisi delle specifiche tipologie di alimenti che essi intendano includere nel monitoraggio, quali attività di inter-confronto tra laboratori e/o studi collaborativi per la validazione dei metodi.
- Individuare con i laboratori criteri per le prestazioni dei metodi da utilizzare

Intervallo di  
concentrazioni

Concentrazioni: da 0,001 a 9,25 mg/kg

|                                                          | n     | LC (%) | LB/UB | Concentration (µg/kg) |     |     |       |       |       |
|----------------------------------------------------------|-------|--------|-------|-----------------------|-----|-----|-------|-------|-------|
|                                                          |       |        |       | Mean                  | P5  | P25 | P50   | P75   | P95   |
| Grains and grain-based products                          | 4291  | 26     | LB    | 271                   | 0   | 0   | 136   | 290   | 1 069 |
|                                                          |       |        | UB    | 321                   | 30  | 100 | 180   | 335   | 1 078 |
| Vegetables and vegetable products (including fungi)      | 3738  | 26     | LB    | 742                   | 0   | 0   | 52    | 150   | 9 250 |
|                                                          |       |        | UB    | 753                   | 9   | 32  | 56    | 159   | 9 250 |
| Starchy roots and tubers                                 | 664   | 24     | LB    | 123                   | 0   | 10  | 44    | 94    | 690   |
|                                                          |       |        | UB    | 150                   | 14  | 35  | 58    | 168   | 690   |
| Legumes, nuts and oilseeds                               | 1218  | 3      | LB    | 1862                  | 80  | 607 | 1 154 | 2055  | 7 000 |
|                                                          |       |        | UB    | 1880                  | 140 | 630 | 1 154 | 2055  | 7 000 |
| Fruit and fruit products                                 | 966   | 31     | LB    | 68                    | 0   | 0   | 38    | 75    | 210   |
|                                                          |       |        | UB    | 91                    | 9   | 30  | 50    | 86    | 300   |
| Meat and meat products (including edible offal)          | 2169  | 66     | LB    | 191                   | 0   | 0   | 0     | 46    | 310   |
|                                                          |       |        | UB    | 239                   | 10  | 20  | 50    | 90    | 500   |
| Fish and other seafood                                   | 718   | 61     | LB    | 77                    | 0   | 0   | 0     | 50    | 330   |
|                                                          |       |        | UB    | 112                   | 12  | 29  | 40    | 70    | 390   |
| Milk and dairy products                                  | 631   | 62     | LB    | 71                    | 0   | 0   | 0     | 40    | 435   |
|                                                          |       |        | UB    | 93                    | 9   | 10  | 25    | 81    | 488   |
| Eggs and egg products                                    | 115   | 74     | LB    | 38                    | 0   | 0   | 0     | 10    | 179   |
|                                                          |       |        | UB    | 57                    | 6   | 10  | 30    | 50    | 179   |
| Sugar and confectionery                                  | 1170  | 26     | LB    | 1 504                 | 0   | 0   | 540   | 3 033 | 5 170 |
|                                                          |       |        | UB    | 1 586                 | 30  | 230 | 705   | 3 033 | 5 170 |
| Animal and vegetable fats and oils                       | 363   | 58     | LB    | 315                   | 0   | 0   | 0     | 50    | 360   |
|                                                          |       |        | UB    | 378                   | 8   | 10  | 50    | 200   | 500   |
| Fruit and vegetable juices                               | 505   | 30     | LB    | 35                    | 0   | 0   | 15    | 39    | 102   |
|                                                          |       |        | UB    | 58                    | 7   | 11  | 24    | 50    | 120   |
| Non-alcoholic beverages (excepting milk based beverages) | 46    | 24     | LB    | 32                    | -   | 2   | 7     | 13    | -     |
|                                                          |       |        | UB    | 35                    | -   | 6   | 9     | 14    | -     |
| Alcoholic beverages                                      | 892   | 69     | LB    | 28                    | 0   | 0   | 0     | 12    | 70    |
|                                                          |       |        | UB    | 71                    | 1   | 10  | 20    | 30    | 150   |
| Drinking water                                           | 25700 | 89     | LB    | 1                     | 0   | 0   | 0     | 0     | 2     |
|                                                          |       |        | UB    | 2                     | 0   | 1   | 1     | 1     | 3     |



Maggior parte dei dati tra 0 e 0,25 mg/kg

Materiali di riferimento  
certificati

**Concentrazioni: da 0.06 a 27 mg/kg  
Incertezze estese da 3 a 50%**

| Food or water type                    | Descriptor (supplier) <sup>(a)</sup> | Certified value <sup>(b)</sup> |
|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| Dogfish muscle                        | DORM-2 (NRCC)                        | 19.4 ± 3.1                     |
| Dogfish liver                         | DOLT-4 (NRCC)                        | 0.97 ± 0.11                    |
| Fish protein                          | DORM-3 (NRCC)                        | 1.28 ± 0.24                    |
| Lobster hepatopancreas                | TORT-2 (NRCC)                        | 2.50 ± 0.19                    |
| Lobster hepatopancreas (non-defatted) | LUTS-1 (NRCC)                        | 1.34 ± 0.23                    |
| Seaweed                               | IAEA 140/TM (IAEA)                   | 3.79 ± 0.41                    |
| Fish muscle                           | IAEA 407 (IAEA)                      | 0.60 ± 0.05                    |
| Tuna fish                             | IAEA 436 (IAEA)                      | 0.069 ± 0.030                  |
| Whey powder                           | IAEA 155 (IAEA)                      | 0.54 ± 0.10                    |
| Typical diet                          | SRM 1548a (NIST)                     | 0.369 ± 0.023                  |
| Spinach leaves                        | SRM 1570a (NIST)                     | 2.142 ± 0.058                  |
| Tomato leaves                         | SRM 1573a (NIST)                     | 1.59 ± 0.07                    |
| Bovine liver                          | SRM 1577c (NIST)                     | 0.445 ± 0.092                  |
| Oyster tissue                         | SRM 1566b (NIST)                     | 1.04 ± 0.09                    |
| Mussel tissue                         | ERM-CE278k (IRMM)                    | 0.69 ± 0.15                    |
| White cabbage                         | BCR-679 (IRMM)                       | 27.0 ± 0.8                     |
| Mixed polish herbs                    | INCT-MPH-2 (INCT)                    | 1.57 ± 0.16                    |
| Tea leaves                            | INCT-TL-1 (INCT)                     | 6.12 ± 0.52                    |
| Rice                                  | GBW 10010 (IGGE)                     | 0.27 ± 0.02                    |
| Wheat                                 | GBW 10011 (IGGE)                     | 0.06 ± 0.02                    |
| Maize flour                           | GBW 10012 (IGGE)                     | 0.097 ± 0.014                  |
| Soya bean                             | GBW 10013 (IGGE)                     | 4.0 ± 0.3                      |
| Cabbage                               | GBW 10014 (IGGE)                     | 0.93 ± 0.10                    |
| Spinach                               | GBW 10015 (IGGE)                     | 0.92 ± 0.12                    |
| Tea                                   | GBW 10016 (IGGE)                     | 3.4 ± 0.3                      |
| Chicken                               | GBW 10018 (IGGE)                     | 0.15 ± 0.03                    |
| Apple                                 | GBW 10019 (IGGE)                     | 0.14 ± 0.05                    |
| Crab paste                            | LGC 7160 (LGC)                       | 0.23 ± 0.11                    |
| Rice flour unpolished                 | 10-a (NIES)                          | 0.19 ± 0.03                    |
| Rice flour unpolished                 | 10-b (NIES)                          | 0.39 ± 0.04                    |
| Cod fish tissue                       | 7402-a (NMIJ)                        | 0.38 ± 0.05                    |
| Seaweed                               | 7405-a (NMIJ)                        | 2.2 ± 0.1                      |
| White rice flour                      | 7502-a (NMIJ)                        | 0.390 ± 0.022                  |
| Tea leaf powder                       | 7505-a (NMIJ)                        | 5.5 ± 0.3                      |

Limiti di rivelabilità  
riportati

# LOD (esclusi pre-concentrazione e bevande): da 0,013 a 0,117 mg/kg

| Detection technique | Pre-concentration technique (Y/N) | LOD ( $\mu\text{g/kg}$ ) | Type of food                       | Reference                        |
|---------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| FAAS                | Y                                 | 2.1 <sup>(b)</sup>       | Fruits, vegetables                 | Ghaedi et al. (2009)             |
| FAAS                | Y                                 | 5.0 <sup>(b)</sup>       | Leaves                             | Silva et al. (2009)              |
| FAAS                | N                                 | 117 <sup>(b)</sup>       | Vegetables                         | dos Santos Salazar et al. (2011) |
| FAAS                | Y                                 | 1.41 <sup>(b)</sup>      | Tea, spices, herbs                 | Soylak and Aydin (2011)          |
| FAAS                | Y                                 | 290                      | Edible oils                        | Baran and Yasar (2012)           |
| FAAS                | Y                                 | 0.6 <sup>(b)</sup>       | Vegetable                          | Zarei and Shemirani (2012)       |
| FAAS                | Y                                 | 0.98 <sup>(b)</sup>      | Fruits, vegetables                 | Behbahani et al. (2013)          |
| FAAS                | Y                                 | 3.2 <sup>(b)</sup>       | Alcoholic beverages                | Ribeiro et al. (2013)            |
| FAAS                | N                                 | 42 <sup>(b)</sup>        | Red wines                          | Santos et al. (2013)             |
| GFAAS               | N                                 | 22                       | Vegetables                         | Gottelt et al. (1996)            |
| GFAAS               | N                                 | < 250 <sup>(c)</sup>     | Animal and vegetable fats and oils | ISO 8294:1994                    |
| GFAAS               | N                                 | 13                       | Vegetable oils, margarine, butter  | Ieggli et al. (2011)             |
| GFAAS               | Y                                 | 20                       | Vegetables                         | Dobrowolski and Otto (2012)      |
| GFAAS               | Y                                 | 13                       | Fish                               | Imyim et al. (2013)              |
| GFAAS               | N                                 | 0.9 <sup>(b)</sup>       | Teas                               | Shaltout et al. (2013)           |
| ICP-OES             | N                                 | ni                       | Dried fruits                       | Altundag and Tuzen (2011)        |
| ICP-OES             | N                                 | 79 <sup>(b)</sup>        | Apple juices                       | Cindric et al. (2011)            |
| ICP-AES             | N                                 | ni                       | Herbal teas, teas infusion         | Szymczycha-Madeja et al. (2013)  |
| ICP-MS              | Y                                 | 4.3                      | Cereals                            | Huang and Jiang (2010)           |
| ETV-ICP-MS          | Y                                 | 2                        | Vegetable seeds                    | Chaves et al. (2010)             |
| ICP-MS              | N                                 | 0.006 <sup>(b)</sup>     | Wines                              | Catarino et al. (2006)           |
| ICP-MS              | N                                 | 42                       | All foods & beverages              | Millour et al. (2011)            |
| ICP-MS              | N                                 | 34                       | Honey                              | Chudzinska et al. (2012)         |
| ICP-MS              | N                                 | ni                       | Spices, herbs                      | Karadas and Kara (2012)          |
| ICP-MS              | N                                 | 6 <sup>(b)</sup>         | Teas                               | Ščančar et al. (2013a)           |



# Prova valutativa 2016.3

## - incluso confronto inter-laboratori

- Cozze liofilizzate – Materiale reso disponibile da EURL-CEFAO
- Prova valutativa per As, Cd, Hg e Pb
- Confronto inter-laboratorio per Ni e iAs
  - Interesse espresso da parte di tutti i laboratori della rete del controllo ufficiale
  - Valori assegnati come valori di consenso

## 32a – TRACE ELEMENTS IN PLANTS

Solo un esempio



- Proficiency testing scheme created in **1998**
- **46 registered laboratories** from **15 different countries**
- This PTS is accredited by **COFRAC**
- **4 rounds per annual series**
- For further details on samples please refer to the planning.



- Apple
- Common wheat
- Cereals
- Dried mushrooms
- Ginseng
- Mint
- Oilseeds
- Potato
- Spices
- Sunflower
- Spinach
- Thyme.

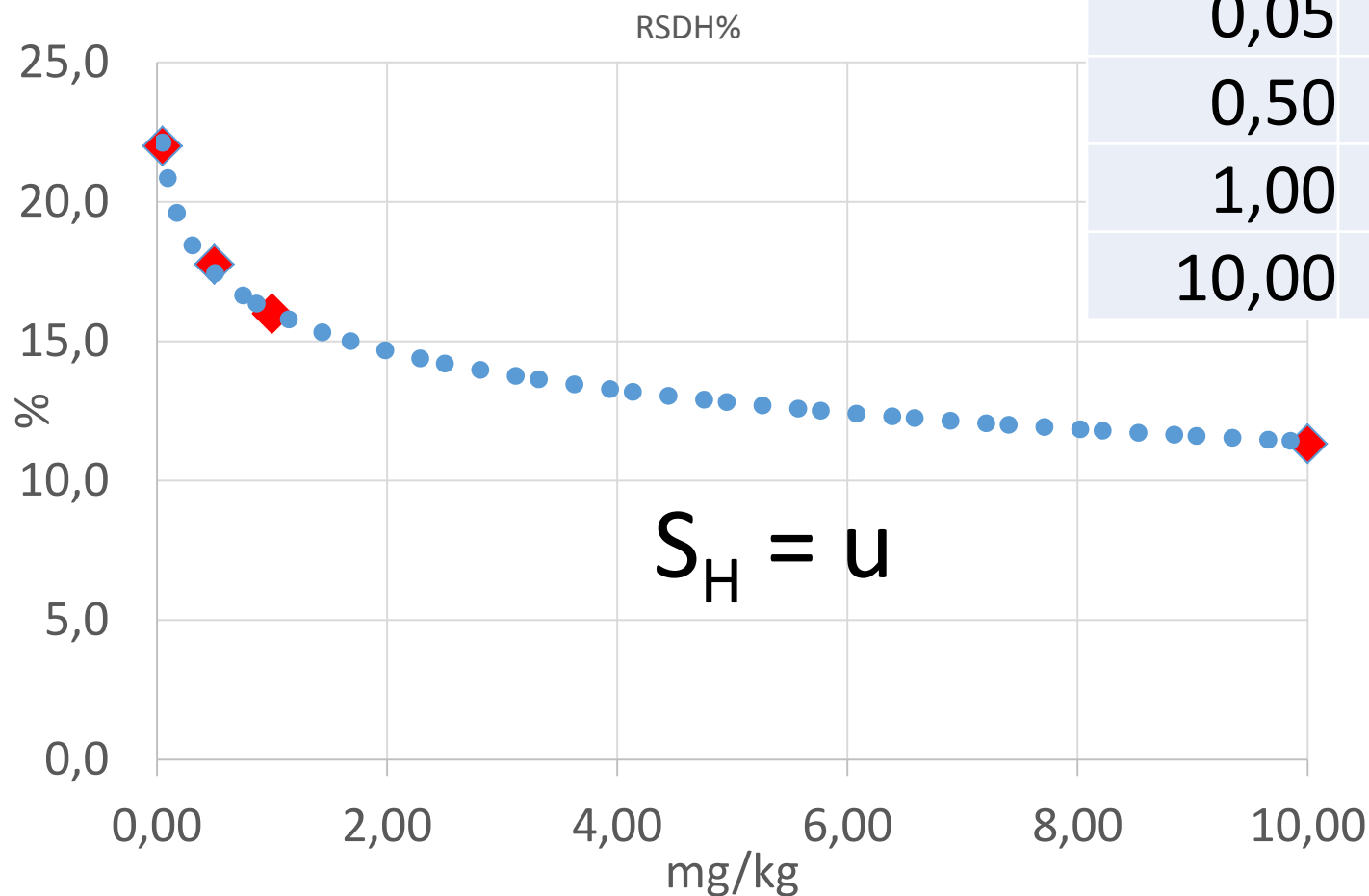
- Aluminum
- Arsenic
- Cadmium
- Chromium
- Cobalt
- Fluorine
- Iodine
- Mercury
- Molybdenum
- **Nickel**
- Lead
- Selenium
- Tin

**Bipea**   
partner of your Quality

# Criteri di prestazione armonizzati

In assenza di tenori massimi stabiliti

# Riproducibilità - Horwitz



# Incertezza massima standard ( $u_f$ )

- REG. (CE) No 333/2007

LOD = limite di rivelabilità ( $\mu\text{g/kg}$ );

C = concentrazione di interesse ( $\mu\text{g/kg}$ );

$\alpha$  = fattore numerico

$$Uf = \sqrt{(LOD/2)^2 + (\alpha C)^2}$$

Con  $u_f = S_H$

C = 50  $\mu\text{g/kg}$

LOD = 9  $\mu\text{g/kg}$

| C ( $\mu\text{g/kg}$ ) | $\alpha$ |
|------------------------|----------|
| $\leq 50$              | 0,2      |
| 51-500                 | 0,18     |
| 501-1 000              | 0,15     |
| 1 001-10 000           | 0,12     |
| $> 10\ 000$            | 0,1      |