



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI AGRONOMIA ANIMALI ALIMENTI

RISORSE NATURALI E AMBIENTE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE E TECNOLOGIE

ALIMENTARI

**VALUTAZIONE DELLA MIGRAZIONE
GLOBALE E SPECIFICA IN PLASTICHE AD
USO ALIMENTARE**

Relatore

Prof.ssa Gabriella Pasini

Laureando

Valter Brighente

Matricola n° 1086406

ANNO ACCADEMICO 2016/2017

“ Homo sum: humani nihil a me alienum puto ”

-Publius Terentius Afer, Heaton Timorumenos, 165 B.C

*“I am a man; and I consider nothing that concerns mankind a matter of indifference to
me”*

“Sono un uomo, niente di ciò che è umano considero estraneo a me”

ABSTRACT

The aim of this thesis is to evaluate the global and specific migration in plastic materials for food use with analysis performed with in a research laboratory in the province of Vicenza in the period from 2011 at 2016. The samples analyzed were polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate, polycarbonate plastics, and silicone and rubber materials. The samples were analyzed in the form of filter, sheets or films, rubber gaskets, tanks, trays, containers samples. The initial part of the thesis introduces the regulations that constrain the packaging sector, the toxicity of some components analyzed, such as monomers and plasticizers used during the production of the plastic products. Subsequently, the thesis illustrates the chemical constitution of materials and the methods used for carrying out of analytical procedures. The last part of the thesis presents the results obtained from the tests of global and specific migration of the compounds, with data entered on tablets divided by type of plastic, enunciating the samples that do not comply with the regulations, for the tests of global and specific migrations. Finally the final conclusions are drawn, in which the results are analyzed in comparison with food alert cases for plastics in contact with food, notified by the European Rapid Alert System For Food and Feed (RASFF).

PREFAZIONE

Lo sviluppo di questa tesi nasce dall'esigenza di approfondire il bagaglio culturale in mio possesso per quanto concerne le analisi di laboratorio nel settore alimentare, strumenti imprescindibili per chi ritiene indispensabili durante il suo percorso di studi le conoscenze in ambito analitico e il loro approfondimento. E' infatti attraverso le analisi di laboratorio che si possono controllare le derrate alimentari e studiare i complessi fenomeni che stanno alla base degli alimenti e delle loro sempre più variegata trasformazioni. Inoltre, la maggior parte dello sviluppo scientifico e delle conoscenze si fonda su prove effettuate in laboratorio, che rappresenta un po' il campo sul quale si gioca la partita, la parte più stimolante del tecnico scienziato, permettendo di trasformare delle semplici congetture in principi empirici. Fondamentale è quindi l'approccio analitico per la gestione delle derrate alimentari durante le fasi di produzione, trasformazione e distribuzione, nonché in fase di consumo nei casi di allerta alimentare. Le analisi chimiche si applicano anche per determinare la sicurezza degli imballaggi in termini di idoneità al contatto con i prodotti alimentari. Fulcro di questa tesi sono infatti i fenomeni di cessione di sostanze dai materiali agli alimenti in campioni plastici analizzati in un Laboratorio di Analisi e di Ricerca in provincia di Vicenza, nel periodo compreso dall'anno 2011 al 2016. La parte introduttiva è dedicata alle normative che regolamentano il settore del packaging e dei materiali plastici a contatto con gli alimenti, seguita da una parte nella quale si considera la tossicità di alcuni monomeri e plastificanti utilizzati in fase di produzione del manufatto plastico. Successivamente si sviluppa una parte descrittiva dei materiali analizzati e i metodi utilizzati per lo svolgimento delle procedure analitiche. L'ultima parte è riservata alla presentazione dei risultati ottenuti, utilizzando delle tabelle, con l'enunciazione dei campioni che hanno superato i limiti di migrazione consentiti dalle normative, sia per le prove di cessione globale delle sostanze, sia per alcuni composti di migrazione specifica. Infine vi è la parte delle conclusioni nella quale si riassumono e si commentano i risultati delle prove anche confrontandoli con casi di allerta alimentare notificati dal Sistema di Allarme Rapido Europeo (RASFF) negli anni considerati per questi campioni. Un ringraziamento va al laboratorio di Arzignano che mi ha ospitato e permesso di ampliare le mie conoscenze non solo per quanto riguarda le migrazioni nelle materie plastiche ma anche in altri settori della chimica analitica, lavorando a fianco di colleghi sempre cortesi e disponibili. Un particolare saluto lo dedico a Edy, venuta a mancare da poco, che mi ha accolto durante il periodo di formazione con gentilezza e disponibilità e che ritenevo sinceramente una bella persona. Infine

ringrazio i miei genitori e tutti i parenti e amici che mi hanno accompagnato in questo percorso di stesura della tesi, nonché me stesso, per aver concepito fino ad ora il mio miglior lavoro intellettuale nella realizzazione di questo elaborato finale di laurea.

Sommario

1. INTRODUZIONE	11
1.1 LA NORMATIVA	15
1.1.1 Il regolamento dell'Unione Europea n°10/2011 relativo ai materiali plastici a contatto con alimenti	16
1.2 TOSSICITÀ DI ALCUNE SOSTANZE ANALIZZATE	20
1.2.1 Bisfenolo A.....	21
1.2.2 Ftalati.....	23
1.2.3 Ammine aromatiche primarie.....	26
2. SCOPO DELLA TESI.....	27
3. MATERIALI E METODI	29
3.1 MATERIALI ANALIZZATI	29
3.1.1 Plastiche di polietilene (PE)	30
3.1.2 Plastiche di polipropilene (PP)	31
3.1.3 Plastiche di polietilentereftalato (PET).....	31
3.1.4 Plastiche di policarbonato (PC)	32
3.1.5 Gomme di politetrafluoroetilene (PTFE).....	33
3.1.6 Silicone (SI).....	33
3.2 ANALISI E METODI.....	34
3.2.1 Prove di migrazione globale in simulanti alimentari acquosi per immersione totale	34
3.2.2 Prove di migrazione specifica in simulanti alimentari acquosi di acido acetico, etanolo e acqua distillata	38
4. RISULTATI E DISCUSSIONE	43
4.1 CAMPIONI IN POLICARBONATO (PC).....	43
4.2 CAMPIONI IN POLITETRAFLUOROETILENE (PTFE)	45
4.3 CAMPIONI IN POLIETILENTEREFTALATO (PET)	47
4.4 CAMPIONI IN SILICONE (SI).....	48
4.5 CAMPIONI IN POLIPROPILENE (PP).....	50
4.6 CAMPIONI IN POLIETILENE (PE).....	54

5. CONCLUSIONI.....	61
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	67

1. INTRODUZIONE

Fin dai tempi antichi il cibo è sempre stato a contatto con qualche materiale per il suo consumo e per preservarne le caratteristiche di salubrità, come si faceva nel medioevo con il grano immagazzinato nei granai delle case, con il latte trasportato in secchi di legno o con il vino messo a riposare nelle botti di legno, ma non vi era ancora modo di capire gli effetti che determinati materiali potevano avere sul cibo con cui venivano a contatto, in termini di salubrità. E' solo grazie al grande sviluppo della scienza e della tecnologia avvenuto nel ventesimo secolo che oggi si possono studiare e approfondire i meccanismi alla base del fenomeno del trasferimento delle sostanze, soprattutto per ciò che riguarda la quantificazione con i metodi spettrofotometrici e cromatografici.

Mentre diversi anni fa lo sviluppo urbano e i collegamenti tra paesi non erano ancora sviluppati e intensi come lo sono oggi, impedendo fisicamente scambi commerciali tra paesi o regioni lontane e relegando il mercato agroalimentare alle zone locali, oggi, lo sviluppo della grande distribuzione organizzata ha di fatto aumentato vertiginosamente l'uso dei materiali da imballaggio, portando alla considerazione che anche il materiale stesso possa essere una possibile fonte di inquinamento per il cibo e di pericolo per l'uomo. In quest'ottica le autorità di ogni paese hanno iniziato a considerare non solo la sicurezza del prodotto alimentare in sé ma anche la sicurezza del suo "involucro" esterno, ossia del contenitore che permette la distribuzione e la vendita dei cibi sia freschi che conservati, arrivando a considerare oggi l'alimento e la confezione come un'unica vera entità. La costante crescita avvenuta nella seconda metà del novecento nel settore dei trasporti e della logistica ha avuto tra le conseguenze l'ampliamento del bacino d'utenza delle aziende alimentari nei mercati internazionali, incrementando di fatto la necessità dei materiali da imballaggio e permettendo così scambi commerciali prima molto difficili o riservati solo agli alimenti molto poco deperibili come la frutta secca e i grani. Questo, insieme all'intenso sviluppo del settore petrolchimico che si è avuto a partire dagli anni trenta, ha visto l'aumento della produzione e dell'utilizzo delle materie plastiche in tutti i settori, che si sono conquistate un gran numero di applicazioni diverse come nessun altro materiale, per il loro basso costo di produzione e per la grande versatilità che ne permette una lavorazione specifica e diversificata. La plastica è oggi impiegata praticamente in ogni settore economico: dall'automobilistico all'edilizio, dal tessile all'elettrico ed elettronico, dal medico all'agricolo e nel settore alimentare del *food packaging*.

Tabella 1.1 Distribuzione % della richiesta di plastica in Europa nei principali settori di mercato (Association of plastics manufacturers, 2016)

Domanda totale	49 milioni di tonnellate
Packaging	39,9 %
Arredamento, elettrodomestici etc.	22,4 %
Edilizia	19,7 %
Settore automobilistico	8,9 %
Elettrico ed elettronica	5,8 %
Agricoltura	3,3 %

La globalizzazione dei mercati e il continuo sviluppo dei materiali e delle tecnologie ha incrementato sempre più il valore del settore del *food packaging* portando ad un aumento della produzione e distribuzione dei prodotti alimentari con l'uso degli imballaggi, non solo allo scopo di salvaguardarne la salubrità e di prolungarne il periodo di conservazione, ma anche di comunicare al consumatore un determinato aspetto o caratteristica del prodotto, nonché la sua provenienza o la zona di produzione riportandole in etichetta. La confezione ha soprattutto l'importante compito di proteggere l'alimento da ogni possibile danneggiamento e da contaminazioni esterne, ma in alcuni casi può anche essere essa stessa una fonte di contaminazione per il prodotto. A questo proposito ci sono alcuni rischi a cui va incontro un prodotto alimentare nel processo che parte dall'arrivo della materia prima e termina con il consumo finale:

- rischio fisico, rappresenta il rischio di penetrazione di un corpo estraneo all'interno della confezione a seguito di un danneggiamento o perdita dell'integrità di quest'ultima;
- rischio microbiologico, in caso vi sia una contaminazione del prodotto dovuta alla presenza di microrganismi esogeni;
- rischio chimico/tossicologico, nello specifico riguarda il rilascio di sostanze dal materiale con cui l'alimento viene a contatto che possono alterarne la qualità organolettica o inficiarne la salubrità rendendolo non più commestibile.

I primi due sono in gran parte il principale motivo che ha visto la grande ascesa dell'utilizzo dei materiali da imballaggio per i prodotti alimentari, proprio perché la confezione crea un ambiente *ad hoc* per la conservazione dell'alimento e lo protegge da fattori esterni, rendendolo idoneo al consumo anche dopo diverso tempo. Il trasferimento delle sostanze dal materiale all'alimento invece è un fenomeno chimico che si può quantificare grazie agli strumenti di cui si dispone oggi senza poterlo però evitare totalmente. Essendo infatti le derrate alimentari delle matrici complesse

formate da sostanze molto differenti tra loro, possono esercitare una certa capacità di estrazione di alcune componenti della matrice polimerica di cui è composto l'imballaggio. Le tecnologie ad oggi applicabili nell'industria alimentare permettono quindi la valutazione della sicurezza delle componenti dei materiali, non solo durante il processo di produzione del cibo, ma anche durante tutta la durata della *shelf life* del prodotto. In questo senso, una particolare attenzione viene data alle sostanze che possono trasferirsi all'alimento dall'imballaggio e da qualsiasi altro materiale posto a contatto, considerando anche quelli utilizzati in fase di consumo. Infatti, l'interazione tra gli alimenti e i materiali può portare ad un trasferimento delle sostanze utilizzate nella formazione del manufatto plastico, che si verifica attraverso tre meccanismi:

- a. migrazione spontanea; avviene senza il contatto tra l'imballaggio e l'alimento e riguarda il trasferimento di sostanze volatili che permeano la fase gassosa nello spazio che li separa arrivando alla superficie dell'alimento. È il tipico meccanismo che porta alla formazione di odori estranei nel prodotto confezionato (odore di cartone, di chimico) e non richiede alcun contatto;
- b. migrazione per contatto di sostanze molto diffuse; è la cessione di sostanze solubili ma non volatili, che necessitano per cui del contatto tra le pareti dell'imballaggio e l'alimento per potersi trasferire, questo tipo di cessione avviene ad esempio nel caso di additivi antistatici e antiappannanti aggiunti in massa al polimero;
- c. migrazione per contatto di sostanze poco diffuse; per il verificarsi della cessione di sostanze poco diffuse è necessaria una migrazione definita *negativa* poiché un componente dell'alimento deve prima migrare, esercitando una certa capacità estrattiva, nella trama polimerica del materiale da imballaggio, e ritornare nella matrice alimentare. Solitamente è la componente grassa la principale responsabile di questo tipo di cessione ma può succedere anche con alcol e acidi.

Esistono essenzialmente tre categorie di sostanze solubili potenzialmente in grado di trasferirsi negli alimenti da un imballaggio, le principali delle quali sono rappresentate dalle *sostanze intenzionalmente aggiunte* in fase di lavorazione della plastica per modificare le caratteristiche del manufatto finito, o migliorarne una specifica funzione. Gli additivi come i plastificanti (ftalati, adipati, fosfati etc.), gli stabilizzanti termici e alla luce, i lubrificanti, gli antiossidanti, i pigmenti, gli agenti antistatici e antiappannanti etc., fanno parte di questa categoria. Alcuni sono aggiunti solo per agire sulla superficie dell'imballaggio esplicando la loro azione localmente, come gli antistatici che impediscono l'adesione della polvere al materiale, o gli antiappannanti, aggiunti per evitare la microcondensazione dell'acqua sia all'interno che all'esterno della confezione.

Un'altra categoria è quella dei *residui di sostanze* impiegate durante la fase di lavorazione del materiale, come i monomeri (bisfenolo A, cloruro di vinile, acido tereftalico, stirene) precursori nelle reazioni di polimerizzazione, i catalizzatori e i solventi, gli adesivi, che possono migrare nell'alimento a manufatto finito. L'ultima categoria è quella delle *sostanze non intenzionalmente aggiunte* (NIAS¹) della quale fanno parte i prodotti che si decompongono spontaneamente nel tempo, i contaminanti ambientali come la diossina, e le sostanze di neoformazione provenienti da reazioni tra i costituenti del materiale o degli additivi (Piergiovanni & Limbo, Food Packaging - Materiali, tecnologie e qualità degli alimenti, 2010). Questa categoria è sicuramente la più pericolosa in termini di sicurezza alimentare poiché possono farne parte sostanze ancora non conosciute o per le quali non sono stati approfonditi studi sugli effetti dell'esposizione a medio-lungo termine.

La valutazione della migrazione globale e della migrazione specifica di sostanze che possono apportare un danno alla salute del consumatore nonché un peggioramento delle caratteristiche organolettiche dell'alimento fa parte di quella disciplina che si occupa del trasferimento di sostanze dalle componenti di un imballaggio, contenitore o qualsiasi altro materiale a contatto con il prodotto alimentare, lungo tutta la filiera produttiva fino allo scadere del prodotto. Le analisi prevedono perciò di identificare e quantificare le specie migranti che possono essere trasferite dal materiale all'alimento, questo fenomeno prende il nome di "trasporto di massa" e riguarda tutti i casi di interazione tra queste due fasi quando sono poste a contatto.

¹ NIAS=Non Intentionally Added Substances

1.1 LA NORMATIVA

Nell'Unione Europea i materiali plastici a contatto con alimenti sono disciplinati dal Regolamento n°10/2011, elaborato sulla base dei principi del Regolamento n°1935/2004 che riguarda tutti i tipi di materiali e oggetti a contatto con alimenti (MOCA), armonizzando la normativa vigente e inglobando tutte le disposizioni specifiche precedentemente adottate su questi materiali, tra cui la Direttiva 2002/72/CE relativa ai materiali plastici. Prima che questi regolamenti apportassero le nuove disposizioni in materia di sicurezza alimentare e tutela dei consumatori, vigevano disposizioni a livello nazionale che spesso differivano tra i singoli Stati membri. In Italia provvedimenti riguardo ai MOCA iniziarono ad essere fissati dal Ministero della Salute già negli anni '60, fino ad arrivare all'emanazione del Decreto Ministeriale del 21 Marzo 1973.

Nonostante il lungo e complesso impianto normativo che riguarda i MOCA alcuni fondamentali concetti sono da sempre comuni alle norme sia nazionali che europee:

- principio dell'inerzia del materiale, il quale non deve cedere sostanze in quantità tale da mettere in pericolo la salute del consumatore, comportare una modifica inaccettabile nella composizione dei prodotti alimentari né compromettere le caratteristiche organolettiche dei prodotti alimentari;
- principio dell'etichettatura positiva, secondo il quale i materiali devono sempre essere accompagnati da documenti che ne attestino l'idoneità, dall'indicazione specifica "per alimenti" o da un simbolo appropriato a tale scopo, nonché da un'indicazione che ne limiti l'impiego nei casi necessari;
- l'individuazione delle responsabilità circa la conformità degli imballaggi e degli oggetti destinati al contatto alimentare, e la standardizzazione di metodi e procedure per la verifica di tale conformità (Piergiovanni & Limbo, Food Packaging - Materiali, tecnologie e qualità degli alimenti, 2010).

A questo proposito, la normativa stabilisce l'idoneità alimentare di oggetti e materiali destinati al contatto con alimenti, quando per la loro fabbricazione si usino sostanze incluse in una lista definita "lista positiva". Tali sostanze comprendono quelle usate come monomeri o altre sostanze di partenza nelle reazioni di polimerizzazione, gli additivi, i prodotti di reazione o degradazione etc. utilizzati in fase di produzione, che devono prima essere oggetto di una valutazione dei rischi da parte dell'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA) per essere autorizzate, allo scopo

di verificarne il potenziale tossico e la loro possibile migrazione nell'alimento, stabilendo di conseguenza eventuali restrizioni d'uso e il limite di migrazione.

Responsabile dell'idoneità alimentare è quindi il fornitore delle materie prime e il produttore dell'imballaggio, i quali devono valutare rispettivamente la conformità di composizione (lista positiva e eventuali limitazioni di impiego delle sostanze) ed il rispetto dei limiti di migrazione globale e specifica, nonché l'inerzia sensoriale.

1.1.1 Il regolamento dell'Unione Europea n°10/2011 relativo ai materiali plastici a contatto con alimenti

Il Regolamento (UE) n°10 del 14 Gennaio 2011 riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari, è entrato in vigore il 1 maggio 2011 e direttamente applicato in tutti gli Stati membri. Lo scopo del regolamento è stato quello di armonizzare le normative europee sui MOCA al fine di eliminare le differenze tra le legislazioni degli Stati membri. Esso rappresenta una misura specifica sulla base dell' articolo 5 del Reg. (UE) 1935/04 e abroga la direttiva 2002/72/CE della Commissione, relativa ai materiali e agli oggetti di materia plastica destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari, definendo norme specifiche al fine di garantire l'impiego in condizioni di sicurezza degli stessi. Nel campo di applicazione del presente regolamento rientrano tutti i materiali e gli oggetti di natura plastica immessi nel mercato dell'UE, tra cui materiali e oggetti con adesivi, stampati e/o rivestiti, le guarnizioni di coperchi e di chiusure, gli strati di materia plastica in materiali e oggetti costituiti da più strati o materiali, i quali sono:

- destinati ad entrare in contatto con i prodotti alimentari;
- già a contatto con i prodotti alimentari;
- di cui si prevede ragionevolmente che possano entrare in contatto con prodotti alimentari.

I materiali adesivi, gli inchiostri da stampa, i rivestimenti, le gomme e i siliconi, le resine a scambio ionico, non fanno invece parte della giurisdizione di questo regolamento perché composti da sostanze diverse dalla plastica e con proprietà chimico-fisiche quindi differenti, per i quali vengono adottate altre misure specifiche.

Negli allegati sono presenti le descrizioni dettagliate delle prove di migrazione con l'utilizzo dei simulanti alimentari, al fine di verificare la conformità dei materiali plastici, e l'elenco delle

sostanze autorizzate al contatto con i prodotti alimentari. Essi rappresentano il punto centrale e più innovativo del regolamento e sono suddivisi in un numero di sei.

Questi sei allegati:

- identificano le sostanze dal punto di vista chimico e normativo;
- danno indicazioni circa l'impiego di una sostanza come additivo o monomero di partenza;
- esprimono il limite di migrazione specifico delle sostanze;
- riportano l'elenco dei nuovi liquidi simulanti da adottare nelle prove di migrazione;
- riportano tabelle con le categorie di alimenti associati al simulante da usare nelle prove;
- presentano i punti informativi che costituiscono la dichiarazione di conformità;
- riportano tabelle con tempi e temperature da utilizzare nelle prove di migrazione per emulare le peggiori condizioni d'uso possibili.

Tabella 1.2 Alimenti e rispettivi liquidi simulanti di utilizzo (Commissione Europea, 2011)

Simulante A Etanolo 10% (V/V)	Simulante B Ac. Acetico 3% (m/V)	Simulante C Etanolo 20% (V/V)	Simulante D1 Etanolo 50% (V/V)	Simulante D2 Olio vegetale	Simulante E MPPPO (ossido di polifenile modificato)
Miele, melassa, sciroppi di zucchero	Aceto, salse dal carattere acquoso, caffè, tè, birre	Acqua, caffè, tè, birre, sciroppi, gelati	Cioccolato liquido, creme di liquori,	Cioccolato e prodotti rivestiti, dolciumi con sostanze grasse in superficie	Cereali in fiocchi o soffiati (pop corn, cornflakes), farine di cereali
Pesci freschi e refrigerati, uova di pesce, patate fritte, frittelle e simili	Succhi di frutta, cioccolato liquido, marmellate, yogurt, crema acida, mozzarella	Dolciumi in forma di pasta umidi, purea di frutta, marmellate	Ortaggi conservati in mezzo alcolico, conserve di carne in mezzo acquoso	Frutta conservata in mezzo oleoso, frutta in guscio in forma di crema	Paste secche e fresche, zuccheri in forma solida, frutta in guscio, ortaggi in polvere
Carni fresche e trasformate, conserve di carne in mezzo oleoso	Ortaggi in forma di purea, conserva, pasta o nel loro stesso succo	Salse dal carattere acquoso, ortaggi sottaceto e in salamoia	Latte, yogurt, crema, formaggi fusi, mozzarella e simili	Ortaggi e carni conservati in mezzo oleoso, patate fritte, frittelle	Uova e latte in polvere, formaggi interi con crosta non commestibile
Formaggi conservati in mezzo oleoso, maionese, salse	Conserve di carne o di pesce in mezzo acquoso	Crostacei e molluschi senza conchiglia in mezzo acquoso	Uova, tuorli e albumi liquidi e cotti	Panini, pizza con sostanze grasse in superficie	Cacao e caffè in polvere, spezie e piante aromatiche

Tabella 1.3 Tempi e temperature da utilizzare nelle prove di migrazione specifica (Commissione Europea, 2011)

Durata del contatto	
Durata del contatto nelle peggiori condizioni d'uso prevedibili	Durata della prova
$t \leq 5 \text{ min}$	5 min
$5 \text{ min} < t \leq 0,5 \text{ ore}$	0,5 ore
$0,5 \text{ ore} < t \leq 1 \text{ ora}$	1 ora
$1 \text{ ora} < t \leq 2 \text{ ore}$	2 ore
$2 \text{ ore} < t \leq 6 \text{ ore}$	6 ore
$6 \text{ ore} < t \leq 24 \text{ ore}$	24 ore
$1 \text{ giorno} < t \leq 3 \text{ giorni}$	3 giorni
$3 \text{ giorni} < t \leq 30 \text{ giorni}$	10 giorni
Oltre 30 giorni	Vedere condizioni specifiche

Temperatura di contatto	
Contatto nelle peggiori condizioni d'uso prevedibili	Condizioni di prova
Temperatura di contatto	Temperatura della prova
$T \leq 5 \text{ °C}$	5 °C
$5 \text{ °C} < T \leq 20 \text{ °C}$	20 °C
$20 \text{ °C} < T \leq 40 \text{ °C}$	40 °C
$40 \text{ °C} < T \leq 70 \text{ °C}$	70 °C
$70 \text{ °C} < T \leq 100 \text{ °C}$	100 °C o temperatura di riflusso
$100 \text{ °C} < T \leq 121 \text{ °C}$	121 °C (*)
$121 \text{ °C} < T \leq 130 \text{ °C}$	130 °C (*)
$130 \text{ °C} < T \leq 150 \text{ °C}$	150 °C (*)
$150 \text{ °C} < T < 175 \text{ °C}$	175 °C (*)
$T > 175 \text{ °C}$	Regolare la temperatura alla temperatura effettiva dell'interfaccia con il prodotto alimentare (*)

Il Reg. CE n°1416 del 2016 aggiunge, alle prove di migrazione specifica, altre due temperature per l'esecuzione della prova: qualora ci siano materiali che presentano applicazioni con temperature superiori ai 175 °C la prova va effettuata alla temperatura di 200 °C, per materiali con applicazioni a temperature maggiori di 200 °C la prova si effettua a 225 °C.

Tabella 1.4 Tempi e temperature da utilizzare nelle prove di migrazione globale (Commissione Europea, 2011)**Condizioni di prova standardizzate**

Colonna 1	Colonna 2	Colonna 3
Numero della prova	Durata di contatto in giorni [g] o ore [h] alla temperatura di contatto in [°C]	Condizioni di contatto previste con i prodotti alimentari
OM1	10 g a 20 °C	Qualunque contatto con il prodotto alimentare in condizioni di congelamento e refrigeramento.
OM2	10 g a 40 °C	Qualunque conservazione prolungata a temperatura ambiente o inferiore, compreso il riscaldamento fino a 70 °C per una durata fino a 2 ore o il riscaldamento fino a 100 °C per una durata fino a 15 minuti.
OM3	2 h a 70 °C	Qualunque condizione di contatto che includa il riscaldamento fino a 70 °C per una durata fino a 2 ore o fino a 100 °C per una durata fino a 15 minuti non seguita da conservazione prolungata a temperatura ambiente o di refrigerazione.
OM4	1 h a 100 °C	Applicazioni ad alta temperatura per tutti i simulanti alimentari ad una temperatura fino a 100 °C.
OM5	2 h a 100 °C o alla temperatura di riflusso oppure 1 h a 121 °C	Applicazioni ad alta temperatura fino a 121 °C.
OM6	4 h a 100 °C o alla temperatura di riflusso	Qualunque condizione di contatto con i prodotti alimentari con i simulanti A, B o C, ad una temperatura superiore a 40 °C.
OM7	2 h a 175 °C	Applicazioni ad alta temperatura con cibi grassi che superano le condizioni di OM5.

1.2 TOSSICITÀ DI ALCUNE SOSTANZE ANALIZZATE

Il progressivo sviluppo tecnologico e la ricerca nel campo dei materiali ha portato nell'ultimo mezzo secolo un notevole aumento della produzione di materie plastiche, consegnandoci oggi una grandissima quantità di oggetti con cui veniamo quotidianamente a contatto. Questo, se da un lato ha contribuito a migliorare la qualità della nostra vita, ha anche però contribuito a incrementare l'esposizione di alcune sostanze che compongono i materiali qualora queste si trasferiscano all'alimento. E' scientificamente dimostrato infatti che le derrate alimentari presentano un'importante capacità estrattiva, essendo matrici composte da diverse sostanze, che viene esercitata per lo più dalla componente lipidica, acida e alcolica. I rischi maggiori derivano dai monomeri utilizzati per la polimerizzazione del materiale, non reagiti o parzialmente reagiti, e da additivi a basso peso molecolare aggiunti in fase di produzione, che possono trasferirsi agli alimenti in caso di contatto con il materiale plastico. La categoria di additivi più rilevante è sicuramente quella delle sostanze plastificanti, aggiunte quando si desidera ottenere un materiale con maggiore flessibilità, diminuendone così la rigidità, che si inseriscono tra le catene macromolecolari del polimero variandone la distanza e le forze di interazione reciproche, facilitando quindi lo scorrimento. Un polimero vetroso infatti, come il polivinilcloruro (PVC), può essere trasformato in gommoso riducendo la temperatura di transizione vetrosa (T_g)² a valori inferiori alla temperatura ambiente. Tra le sostanze plastificanti commercialmente si impiegano gli ftalati, gli adipati e sebacati, le paraffine clorurate etc. Gli ftalati sono ubiquitari nell'ambiente dei paesi più sviluppati e il loro utilizzo come agenti plastificanti è considerevole nel PVC ma si possono trovare anche in altre plastiche: sebbene ad esempio non siano usati nella produzione di bottiglie di acqua minerale in polietilentereftalato (PET), possono essere comunque presenti poiché contaminano la linea di imbottigliamento, si trovano nelle resine sigillanti, o negli impianti di trattamento dell'acqua (Bach, Xavier, Chagon, & Etienne, 2012). Errate condizioni di stoccaggio delle bottiglie in PET a temperature superiori a 30° C possono inoltre determinare un aumento della concentrazione di alcuni ftalati, sebbene tuttavia gli studi a riguardo siano ancora contrastanti e si debbano ancora chiarire i percorsi di ingresso di questi plastificanti nella linea di imbottigliamento (Bach, Xavier, Chagon, & Etienne, 2012). I coloranti sono aggiunti per una funzione puramente estetica e possono essere di tipo organico, solubili nella resina plastica, qualora si vogliano caratteristiche di trasparenza, o inorganico con l'aggiunta di pigmenti. Tra questi sono presenti i coloranti azoici dai quali può scaturire la presenza

² Temperatura di transizione vetrosa (T_g): temperatura oltre la quale un polimero termoplastico si presenta morbido e pieghevole e sotto la quale diventa rigido e vetroso

di ammine aromatiche nell'alimento venuto a contatto con l'imballaggio. I lubrificanti hanno il compito di facilitare il distacco dell'oggetto dallo stampo in fase di lavorazione riducendo i fenomeni di attrito che si creano con le pareti metalliche dei macchinari di trasformazione sia nella prima fase di carica dei granuli di polimero che nelle fasi di scorrimento del polimero fuso (Guiata, Ciardelli, La Mantia, & Pedemonte, 2001, p. 472). Gli stabilizzanti sono un'altra categoria di sostanze molto utilizzata poiché servono a impedire fenomeni di degradazione della resina che possono portare alla perdita delle proprietà originali con aumento della rigidità e fragilità del manufatto. Tali fenomeni si verificano nel corso del tempo con l'azione della luce ultravioletta, che fornisce l'energia necessaria alla rottura dei legami lungo la catena delle macromolecole con la formazione di molecole a lunghezza minore. Gli stabilizzanti sono aggiunti anche per contrastare l'ossidazione del polimero operata dall'ossigeno e dall'ozono, che formano legami trasversali tra le macromolecole del polimero, con un atomo di ossigeno che le collega, aumentandone così la rigidità. Il fenomeno è rapido in presenza di doppi legami e per tale motivo può verificarsi facilmente nelle gomme (Scarinci & Festa, 1979).

1.2.1 Bisfenolo A

Il bisfenolo A (BPA) è un composto chimico utilizzato nei materiali plastici come monomero di partenza per la sintesi dei manufatti in policarbonato (PC), plastica che si presta a molti usi e che in ambito alimentare è usata nelle tramogge che possono contenere prodotti in polvere, nelle stoviglie riutilizzabili etc., mentre il monomero può presentarsi anche come resina nei rivestimenti protettivi interni di lattine per alimenti e bevande, nei serbatoi di acqua potabile e come additivo in altri materiali polimerici. Inoltre è comunemente usato in applicazioni non alimentari quali dispositivi medici, materiali odontoiatrici, negli inchiostri da stampa, nei dispositivi elettronici etc., (Ćwiek-Ludwicka, 2015).

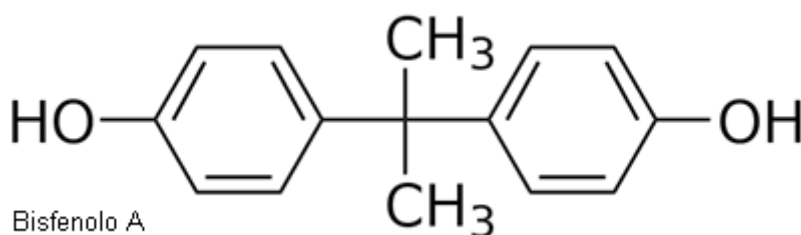


Figura 1.1 *Struttura chimica della molecola di bisfenolo A*
(tratta da <http://www.chimicamo.org/chimica-organica/policarbonati.html>)

L'uso di questo composto nei materiali plastici a contatto con alimenti è stato oggetto di studio e di valutazione per la prima volta nel 1984, quando il Comitato Scientifico sugli Alimenti stabilì una dose giornaliera tollerabile di 0,05 mg/kg di peso corporeo, mentre il limite di migrazione specifica fu fissato a 3 mg/kg (Ćwiek-Ludwicka, 2015). La dose giornaliera tollerabile o TDI (*Total Daily Intake*) è definita come la “stima della quantità di una sostanza chimica che può essere ingerita ogni giorno per tutta la vita senza rischi apprezzabili allo stato attuale delle conoscenze”, ed è calcolata attraverso dati tossicologici di laboratorio, prove su volontari e studi epidemiologici. Il limite di migrazione specifica del composto è stato abbassato nel 2002 dal Comitato Scientifico sugli Alimenti ed è ora fissato nel Reg. CE 10/2011 alla quantità di 0,6 mg/kg.

Tossicità: è un composto che da anni desta particolare apprensione a causa dei suoi effetti tossici. Da studi condotti sugli animali risulta probabile che il BPA a dosi molto elevate, oltre 100 volte superiori alla TDI, provochi effetti dannosi su reni e fegato. È inoltre probabile che abbia effetti sulle ghiandole mammarie dei roditori, senza però esser chiaro il meccanismo d'azione, ed effetti anche sul sistema immunitario, riproduttivo, cardiovascolare, nervoso, metabolico e sull'induzione al cancro (European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy, 2015). Diversi studi mostrano come esso si trasferisca nell'alimento dalle plastiche in PC e dalle vernici attraverso un meccanismo di contatto tra i detergenti e il materiale ad alte temperature, che esclude quindi la possibilità che il BPA “diffonda” dal contenitore all'alimento (Santillana, Ruiz, Nieto, Rodri'guez Bernaldo de Quiro's, Cirugeda, & Sanchez, 2013). Di particolare apprensione è stato il suo ritrovamento negli alimenti per lattanti: è stato infatti riconosciuto che il rilascio di questo monomero dalle bottigliette dei biberon è dovuto al contatto del PC con detergenti in condizioni di alte temperature, la presenza di condizioni alcaline e l'idrolisi del polimero sembra determinarne il rilascio dal biberon (Santillana, Ruiz, Nieto, Rodri'guez Bernaldo de Quiro's, Cirugeda, & Sanchez, 2013).



Figura 1.2 *Contenitori per lattanti*

(tratta da <http://media.ilfattoalimentare.it/assets/images/etichette%20e%20prodotti/Biberon%202.jpg>)

Studi sull'esposizione a questo composto con la dieta mostrano che le principali categorie di soggetti a rischio sono i neonati e i bambini: i neonati fino a sei mesi allattati al seno presentano un'esposizione media giornaliera al BPA stimata di 0,3 µg/kg, mentre per i neonati fino a sei mesi allattati con biberon in PC il valore medio si alza a 2,0-2,4 µg/kg, quantità che si riduce a 0.01-0.5 µg/kg quando i biberon non sono in PC. Negli adulti l'esposizione media giornaliera considerando fonti esclusivamente alimentari è rappresentata dalla quantità di 0.4-1.4 µg/kg (FAO/WHO, 1-5 November 2010). I valori di BPA più alti sono presenti nei lattanti alimentati con biberon in PC, alla luce di questo nel 2011 è stata emanata la direttiva 2011/8/UE che stabilisce, seppur in misura precauzionale, il divieto di produzione ed importazione di biberon in PC contenenti BPA. Particolari restrizioni riguardo all'uso di questo composto nei manufatti e nei materiali a contatto con alimenti sono già state messe in atto da vari stati dell'Unione Europea come l'Austria, la Danimarca, la Francia, la Svezia e il Belgio (Ćwiek-Ludwicka, 2015). Ad oggi, la più recente valutazione del rischio derivante dall'esposizione al bisfenolo A sia alimentare che ambientale è stata fatta dal gruppo di esperti scientifici dell'EFSA nel 2015, che ha abbassato la dose giornaliera tollerabile a 0,004 mg/kg (o 4 µg/kg) di peso corporeo, non per l'insorgenza di nuove preoccupazioni dal punto di vista sanitario, ma per la messa a punto di metodiche analitiche più affinate rispetto a quelle degli anni precedenti (European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy, 2015). Questo valore è stato ottenuto dopo che nuovi studi hanno permesso di tenere conto dei modi con i quali le varie specie animali e l'uomo metabolizzano ed eliminano il BPA, ed è stato ridotto anche a causa degli elementi di incertezza nella banca dati riguardo agli effetti su ghiandola mammaria e sistema riproduttivo, metabolico e immunitario (European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy, 2015). Sulla base di questi elementi l'Autorità ha concluso che l'esposizione sia alimentare che da altre fonti come polveri, cosmetici, carta termica etc. al BPA non rappresenta un rischio per la salute umana, perché troppo bassa e ben al di sotto della TDI. Tuttavia nuovi e più approfonditi studi sono tuttora in corso per sopperire alle incertezze riguardo agli effetti dell'esposizione sui neonati e durante lo sviluppo del feto.

1.2.2 Ftalati

Gli ftalati sono un gruppo di sostanze comunemente utilizzate come agenti plastificanti nei materiali plastici, in particolare nel PVC, per conferire al materiale polimerico caratteristiche di flessibilità ed elasticità; sono usate anche negli inchiostri da stampa, negli adesivi e gomme, nei nastri

trasportatori, nei giocattoli per bambini etc. Non formando un legame stabile e irreversibile con il polimero possono migrare negli alimenti o evaporare nell'aria, con possibili e varie modalità di esposizione per le persone: tramite l'inalazione, l'ingestione, attraverso la cute, risultando sostanze pericolose anche per lo sviluppo del feto (Heudorf, Mersch-Sundermann, & Angerer, 2007). Inoltre il contatto prolungato in ambiente lipofilo può provocare la migrazione, processo che sembra essere accelerato dal riscaldamento (Ventrice, Ventrice, Russo, & De Sarro, 2013). Nel Reg. CE 10/2011 sono classificati con la specificazione che durante le prove di conformità dei materiali il loro trasferimento deve essere monitorato non solo per i materiali a contatto con alimenti, ma tenendo in considerazione anche la contaminazione da fonti diverse (Commissione Europea, 2011). Infatti, sono composti ubiquitari nell'ambiente dei paesi industrializzati e presentano un vasto impiego anche in altri settori industriali, come quello dei cosmetici (Ventrice, Ventrice, Russo, & De Sarro, 2013).

Chimicamente si presentano come esteri dell'acido ftalico, prodotti dalla reazione tra il gruppo carbossilico dell'acido con un alcol specifico, che permette l'ottenimento di molecole con proprietà chimico-fisiche differenti, suddivisibili in base al loro peso molecolare in due gruppi:

- 1) Molecole a basso peso molecolare, con da 3 a 6 atomi di carbonio nella struttura primaria:
 - dibutil ftalato (DBP);
 - benzilbutil ftalato (BBP);
 - bis(2-etilesile)ftalato (DEHP).

Classificate come sostanze pericolose nel Reg. CE n° 1907 del 2006 "REACH" (Registrazione, Valutazione, Autorizzazione e Restrizione di sostanze Chimiche).

- 2) Molecole ad alto peso molecolare, con da 7 a 13 atomi di carbonio nella struttura primaria:
 - dietilftalato (DEP);
 - diisodecilftalato (DIDP);
 - diisonilftalato (DINP).

Rappresentano l'80% degli ftalati utilizzati in Europa e sono incluse nel Reg. CE 1907/2006 come sostanze non tossiche per la salute (Ventrice, Ventrice, Russo, & De Sarro, 2013).

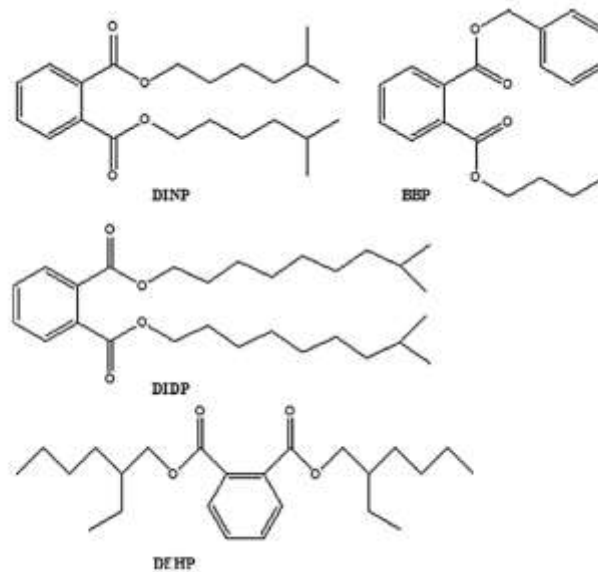


Figura 1.3 Struttura chimica dei principali ftalati: DINP, BBP, DIDP, DEHP
(Ventrice, Ventrice, Russo, & De Sarro, 2013)

In Europa sono state imposte restrizioni riguardo all'uso degli ftalati in particolare per 5 composti: DBP, DEHP, BBP, DINP, DIDP, specificandone l'uso permesso e il limite di migrazione specifica per ogni sostanza. Gli ftalati a basso peso molecolare come DBP, BBP, DEHP, dopo studi tossicologici condotti su animali sono stati classificati come sostanze tossiche per la riproduzione e ne è stato vietato l'uso negli articoli per l'infanzia, nei giocattoli, nei cosmetici e nei dispositivi medici. Sono altresì regolamentati negli imballaggi alimentari e durante i processi di lavorazione del cibo, dove possono essere prodotti e venduti solo dopo specifica autorizzazione, come sancito dal Reg. CE 1907/2006 (Ventrice, Ventrice, Russo, & De Sarro, 2013).

Tossicità: l'esposizione agli ftalati può avvenire attraverso l'ingestione di cibo o acqua contaminati, tramite inalazione o contatto dermale, e nei mammiferi questi composti sono metabolizzati in due passaggi: il primo passaggio prevede l'idrolisi dello ftalato nell'intestino con l'azione di lipasi ed esterasi e formazione di un monoestere che, a differenza della maggior parte degli xenobiotici che vengono detossificati dopo questa azione, presenta una maggiore attività biologica rispetto al composto madre. Il secondo passaggio prevede la formazione di un composto coniugato, facilmente escreto con le urine, attraverso una reazione catalizzata dall'enzima UDP glucuronosiltransferasi (Ventrice, Ventrice, Russo, & De Sarro, 2013). Il composto più pericoloso sembra essere il DEHP (C₂₄H₃₈O₄): usato in un largo numero di prodotti ma soprattutto nel PVC come plastificante, può contaminare il prodotto alimentare durante le fasi di lavorazione con il contatto tra l'alimento e le tubazioni o altre attrezzature, i lubrificanti, inchiostri

da stampa, colle usate per carta e plastica, sigillanti di chiusura in bottiglie (European Food Safety Authority (EFSA), 2005). I suoi effetti tossici si possono manifestare a livello dell'apparato riproduttivo, dove, dopo studi di fertilità condotti sui topi, sembra essere il più potente composto tossico tra gli ftalati, causando nei maschi dei roditori diminuzione del peso dei testicoli, della produzione di sperma, dei livelli di zinco e atrofia dei tubuli seminiferi (Ventrice, Ventrice, Russo, & De Sarro, 2013), portando così ad infertilità. Nelle femmine dei ratti ci sono indicazioni per cui il DEHP provoca anovulazione ipoestrogenica (il mancato rilascio dell'ovocita da parte dell'ovario) e ovaie policistiche, alterazione del ciclo estrale, cambiamenti nella concentrazione del testosterone e dell'estradiolo (European Food Safety Authority (EFSA), 2005). Sulla base della letteratura scientifica e sui dati tossicologici disponibili, l'EFSA ha concluso che gli effetti del DEHP su riproduzione e sviluppo sono i punti più sensibili sui quali basare la valutazione del rischio per questo composto, confermando la dose giornaliera tollerabile (TDI) precedentemente fissata dal Comitato Scientifico sugli Alimenti, di 0,05 mg/kg di peso corporeo, ed il limite di migrazione specifica di 1,5 mg/kg nei materiali a contatto con gli alimenti non grassi. Nei materiali a contatto con alimenti grassi è invece fatto divieto l'uso del DEHP come agente plastificante e la sua concentrazione nel manufatto finito non deve superare lo 0,1% (Commissione Europea, 2011).

1.2.3 Ammine aromatiche primarie

Tra i coloranti utilizzati nell'industria manifatturiera i coloranti azoici rappresentano una delle classi maggiormente usate, essendo responsabili della colorazione di molti prodotti di abbigliamento. La loro presenza però non si limita a questo tipo di prodotti ma abbraccia anche altri settori, tra cui quello del packaging. Questi coloranti sintetici di per sé non sono tossici, ma con la perdita della loro struttura originaria possono dar luogo a prodotti di neoformazione che invece aumentano i rischi per la salute, come le ammine aromatiche. Queste, utilizzate nella sintesi dei coloranti azoici, sono una classe di composti organici contenenti azoto che presentano il classico anello benzenico degli idrocarburi aromatici, al quale è legato un gruppo amminico. I loro effetti tossici possono essere anche gravi poiché si pensa possano indurre la formazione di cancro, agendo a livello del genoma, come il cancro alla vescica (World Health Organization; International Agency For Research On Cancer, 2010, p. 62-63).

2. SCOPO DELLA TESI

Durante il percorso di studio magistrale ho effettuato un periodo di stage presso un laboratorio di analisi in provincia di Vicenza dove mi sono occupato di materiali destinati a venire a contatto con gli alimenti. Scopo del lavoro, che mi ha consentito di preparare questa tesi di laurea, è stato quello di verificare la conformità alla normativa vigente per campioni di materiale plastico giunti in laboratorio dal 2011 al 2016, attraverso analisi di migrazione globale e migrazione specifica al fine di verificare la loro sicurezza d'uso.

3. MATERIALI E METODI

3.1 MATERIALI ANALIZZATI

Nel corso degli anni in laboratorio sono arrivati campioni di ogni genere, sia di materiale plastico che di altro materiale, per i quali le richieste di analisi sono state le più varie possibili in ambito microbiologico, chimico e fisico. Nel reparto chimico, presso il quale ho svolto lo stage, si sono eseguite le analisi di migrazione globale e specifica analizzando campioni appartenenti per lo più alle materie plastiche, ma sono stati presi in esame anche campioni di altro materiale destinati al contatto con prodotti alimentari in una delle fasi del processo produttivo, come guarnizioni in gomma e in silicone. Nella maggior parte dei casi tuttavia, le componenti dei macchinari, gli imballaggi, i contenitori, i tappi, i coperchi, le vaschette, i tessuti, le pellicole ed i film a contatto con alimenti erano in tipi di plastica diversi. Un elenco dei materiali analizzati con il numero di campioni per ogni materiale, suddivisi per tipologia, è presentato in tabella 3.1.

Tabella 3.1

Polietilene	N° campioni 59
Polipropilene	N° campioni 50
Polietilentereftalato	N° campioni 20
Policarbonato	N° campioni 10
Politetrafluoroetilene	N° campioni 20
Silicone	N° campioni 20

3.1.1 Plastiche di polietilene (PE)

Il PE è il materiale principale dei campioni presi in esame dal 2011 sui quali sono state effettuate le prove analitiche. I campioni ricevuti erano in forma di contenitori rigidi, buste flessibili, film e materiali accoppiati, fogli e borracce. Il PE è un polimero che ha un peso molecolare che varia da 200000 a 500000 Da e si ottiene partendo dall'etilene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), una molecola formata da atomi di carbonio e idrogeno che presenta un legame insaturo che in determinate condizioni di temperatura e pressione si può aprire, permettendo l'aggancio in successione di altre molecole di etilene, formando in questo modo una lunga catena lineare che si può ramificare. Il numero di ramificazioni presenti nella catena determina le proprietà del materiale che si ottiene: infatti maggiori sono le ramificazioni minore è il grado di cristallinità del polimero, ossia la presenza di una struttura ordinata, che influenza notevolmente le caratteristiche del prodotto finale:

- HDPE³, polietilene ad alta densità, ottenuto per addizione dell'etilene con l'uso di catalizzatori e polimerizzazione in condizioni di bassa temperatura e pressione. Presenta catene con una struttura lineare dotata di poche ramificazioni che conferisce un maggiore ordine molecolare e quindi un elevato grado di cristallinità (>60%), con caratteristiche di rigidità e resistenza. In base alla densità si presenta in forma rigida o flessibile, ma le sue applicazioni principali riguardano soprattutto la produzione di barattoli e contenitori rigidi come flaconi, tappi o tubazioni.
- LDPE⁴, polietilene a bassa densità, ottenuto per addizione dell'etilene e polimerizzazione in condizioni di alta temperatura e pressione (1000÷2000 atm). Ha una struttura prevalentemente ramificata con numerose e brevi catene laterali che conferiscono un basso-medio grado di cristallinità (40%) e quindi un'alta permeabilità ai gas, dato che più la struttura è ramificata più sono ampi gli spazi tra le molecole. Le ramificazioni rendono il materiale più flessibile permettendo svariate applicazioni in ambito alimentare come nella produzione di film e pellicole per ottenere sacchetti o buste.



Figura 3.1 Simbolo del PE ad alta densità e a bassa densità. Il numero indica il tipo di plastica utilizzata (Piergiovanni & Limbo, Food Packaging - Materiali, tecnologie e qualità degli alimenti, 2010)

³ HDPE=High Density PolyEthylene

⁴ LDPE=Low Density PolyEthylene

3.1.2 Plastiche di polipropilene (PP)

I campioni di questo materiale più presenti in laboratorio sono arrivati in forma di filtri per impianti alimentari, fogli e film accoppiati, tappi e vaschette. Costituito per addizione del monomero propilene è formato da atomi di carbonio e idrogeno e differisce dall'etilene per la presenza di un gruppo sostituito metilico $-CH_3$ che ha disposizione isotattica lungo la catena di PP: ogni gruppo sostituito si trova quindi sullo stesso lato della catena conferendo al materiale specifiche caratteristiche. Questa conformazione permette al materiale di essere rigido a temperatura ambiente e prestabile quindi a molti usi, poiché si formano più forti legami secondari tra le molecole di PP isotattico in conseguenza del migliore impaccamento tra le catene. Nella forma atattica invece, in cui i gruppi $-CH_3$ sono disposti casualmente lungo la catena, il PP diventa un materiale ceroso a temperatura ambiente perdendo le caratteristiche di rigidità sopra citate (Scarinci & Festa, 1979). La sua struttura molecolare è quindi ordinata e altamente cristallina conferendo al manufatto rigidità, resistenza, una bassa permeabilità all'acqua ma alta all'ossigeno. Presenta inoltre un'ottima resistenza al calore ed è quindi anche usato nel confezionamento di alimenti da trattare termicamente nei processi di pastorizzazione e sterilizzazione.



Figura 3.2 Simbolo del polipropilene e filtro alimentare in PP
(tratta da <https://astorispa.it/catalogo/prodotto/filtri-in-polipropilene-a-y-dty-del-taglia-00986/R091945>)

3.1.3 Plastiche di polietilentereftalato (PET)

Questo polimero formato da atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno, si ottiene dalla condensazione di due specie chimiche che reagiscono tra loro formando il monomero di partenza, l'acido tereftalico (o il dimetiltereftalato) e l'alcol glicole etilenico, e fa parte della famiglia dei poliesteri, i composti ottenuti per condensazione tra un alcol polivalente e un acido polibasico (Scarinci & Festa, 1979). A differenza dei precedenti polimeri questo processo porta alla formazione di sottoprodotti quali acqua, o altri composti come il metanolo nel caso cambi il monomero di reazione di partenza, e può richiedere tempi e costi più elevati. Nel campo alimentare il PET è utilizzato per le sue

caratteristiche di elevata impermeabilità all'acqua e all'ossigeno, di durezza e rigidità, soprattutto nel confezionamento di bevande in bottiglia, ma è usato anche per la produzione di vaschette, accoppiati e film, che rappresentano le principali tipologie di campioni di PET analizzate dal 2011 al 2016. Inoltre è particolarmente adatto per l'industria degli imballaggi alimentari per la sua notevole inerzia chimica, ed è uno dei materiali più promettenti per l'uso di materiali plastici riciclati destinati a venire a contatto con alimenti dopo un processo di riciclo autorizzato (Khaneghah, Limbo, Mazinanid, & Shoeibic, 2013).



Figura 3.3 Simbolo del PET e bottiglie di acqua in PET
(tratta da <http://www.ricambidepuratore.it/quanto-costa-produrre-bottiglia-plastica-pet-acque-minerali/>)

3.1.4 Plastiche di policarbonato (PC)

Ottenuto per condensazione tra la molecola di bisfenolo A e l'acido carbonico questa plastica arriva in laboratorio soprattutto sotto forma di tramogge utilizzate nel settore della ristorazione per il contenimento di prodotti in polvere o in grani, come il caffè. Presenta un'elevata resistenza al calore (~200 °C) e viene impiegata soprattutto nei processi di stampaggio a iniezione per produrre vaschette, coppette e accessori di chiusura, ma anche in numerosi altri settori quali l'elettrico, fotografico, l'automobilistico etc.



Figura 3.4 Accessorio per macchina da caffè in PC
(tratta da <http://www.smipasrl.com/stampaggio-materie-plastiche/ita/accessori-macchine-caffe.html>)

3.1.5 Gomme di politetrafluoroetilene (PTFE)

Si tratta di un polimero che non fa parte dei materiali plastici ma rientra in quello dei polimeri elastici (elastomeri) come la gomma, ed è ottenuto per polimerizzazione della molecola di tetrafluoroetilene ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$). Presenta un'alta resistenza al calore sopportando temperature di 260 °C senza subire alterazioni (Scarinci & Festa, 1979). Tutti i campioni di PTFE presenti sono guarnizioni utilizzate negli impianti di trasporto di alimenti liquidi, come impianti di sterilizzazione.

3.1.6 Silicone (SI)

A differenza degli altri polimeri analizzati le cui catene sono costituite in larga parte da atomi di carbonio, il silicone è un polimero inorganico, la cui catena principale è costituita da atomi di silicio alternati ad atomi di ossigeno (catena silossanica), con gli atomi di silicio legati a radicali organici quali metile ($-\text{CH}_3$) e fenile ($-\text{C}_6\text{H}_5$), che possono anche legarsi direttamente tra loro collegando così catene contigue. Il silicone è inoltre una resina termoindurente: sotto l'azione del calore si irrigidisce progressivamente poiché la struttura tridimensionale delle macromolecole che deriva dalla formazione di ponti trasversali tra di esse (processo noto come “reticolazione”) ne impedisce la fusione a causa dei forti legami instaurati, portando con l'aumento della temperatura a decomposizione (rottura legami primari) ed eventuale combustione. Questo fattore impedisce di fatto l'utilizzo del silicone come materiale da riciclo. Presenta comunque un'ampia gamma di utilizzo per le sue varie caratteristiche fisiche che permettono di avere prodotti che possono assumere lo stato di fluido, di grasso o gomma, e possono venire usati come lubrificanti, come idrorepellenti per pitture, vetri, pavimenti, grazie alla loro idrofobicità, come vernici isolanti nell'industria elettrica, come gomme per guarnizioni (conservano proprietà elastiche da -90°C a $+200^\circ \text{C}$) etc., (Scarinci & Festa, 1979). Anche per questo materiale i campioni arrivati in laboratorio sono rappresentati da guarnizioni.

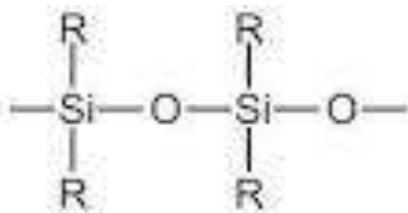


Figura 3.5 Formula chimica della catena silossanica e guarnizioni in silicone espanso (tratta da <http://www.gommacellulareitaliana.it/silicone-espanso.php>)

3.2 ANALISI E METODI

Su tutti i campioni precedentemente riportati, sono state eseguite analisi per la determinazione della migrazione globale (MG) e in alcuni anche della migrazione specifica (MS) al fine di verificare il rispetto del limite in base a quanto disposto dal Reg. CE 10/2011 relativo alle materie plastiche a contatto con alimenti, fatto salvo per i polimeri elastici come le gomme di tetrafluoroetilene e i siliconi, che non rientrano nella giurisdizione di questo regolamento ma che seguono quello generale (Reg. CE 1935/2004 relativo ai materiali e oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari).

La migrazione globale è rappresentata dalla quantità totale di sostanze che può trasferirsi da un materiale o oggetto ad un alimento, considerando la somma quantitativa di tutte le sostanze cedute.

La migrazione specifica invece riguarda ogni singola sostanza, ed è riferita alla massima quantità di quella sostanza che può essere ceduta da un materiale od oggetto all'alimento con lo scopo di garantire la sicurezza d'uso.

L'arrivo e l'analisi dei campioni è determinato dalle richieste specifiche delle aziende clienti e i risultati vengono poi presentati stilando un rapporto di prova che viene loro consegnato o spedito, specificando il dato analitico e la rispondenza o meno ai limiti di migrazione riportati nelle norme. Durante l'esecuzione della prova di migrazione globale, si è dovuto prestare particolare attenzione alla pulizia delle bilance, essendo le pesate nell'ordine dei milligrammi, ai tempi di condizionamento post stufa e soprattutto ad abbattere il più possibile fonti di errore quali spostamenti d'aria e cariche elettrostatiche.

3.2.1 Prove di migrazione globale in simulanti alimentari acquosi per immersione totale

Per la valutazione della migrazione globale di sostanze non volatili da un campione di materiale si sono utilizzati i liquidi simulanti alimentari previsti dal Reg. CE 10/2011 di seguito riportati:

- acqua distillata o acqua di qualità equivalente;
- acido acetico al 3% (m/V) in soluzione acquosa;
- etanolo al 10% (V/V) in soluzione acquosa;
- etanolo al 20% (V/V) in soluzione acquosa per prodotti con un grado alcolico inferiore al 20% (V/V);
- etanolo al 50% (V/V) in soluzione acquosa per prodotti con un contenuto alcolico inferiore al 50% (V/V) e per emulsioni di tipo olio in acqua.

Per le prove che prevedono l'immersione totale del provino di materiale plastico nel liquido simulante occorre una specifica strumentazione di seguito riportata:

- lastra da taglio, pulita, di vetro o plastica, idonea alla preparazione di provini di grandezza 250 mm x 250 mm;
- pinzette di acciaio a punta arrotondata;
- strumento da taglio o forbici o altro utensile idoneo;
- mascherina di metallo;
- righello o mascherina;
- righello graduato in millimetri con accuratezza di 0,1 mm;
- bilancia analitica per determinare una variazione di massa di 0,1 mg;
- supporti dei provini in vetro;
- provette di vetro con collo smerigliato per trattenere il simulante alimentare e i provini, con diametro di 35 mm e una lunghezza compresa tra 100 mm e 200 mm escluso il collo;
- forno o incubatore controllato da termostato che mantenga la temperatura impostata;
- cristallizzatori in vetro da 50 mm a 90 mm di diametro e massa massima di 100 g, per l'evaporazione dei simulanti e la pesatura del residuo;
- piastra riscaldante, o evaporatore a rotazione per l'evaporazione del simulante al termine del periodo di durata prestabilito dalla prova;
- essiccatore con cloruro di calcio anidro o gel di silicio colorato;
- cilindro graduato da 100 ml.

Campioni di pellicole o fogli: nell'applicazione del presente metodo sono stati ricavati n°3 provini di materiale da ogni campione in analisi, puliti e privi di qualsiasi contaminazione superficiale visibile. La pulizia del provino viene effettuata strofinando lo stesso con un panno pulito e privo di fili, cercando comunque di minimizzarne la manipolazione. I provini richiesti vengono ritagliati dai materiali in forma di fogli o pellicole, disponendo il materiale su una lastra da taglio e procedendo al taglio con una mascherina da 100 mm x 100 mm (=1dm²), il provino così ottenuto viene poi controllato con un righello per verificare che le dimensioni rientrino nella tolleranza specificata di 11 mm.

Contentori e altri articoli: per contenitori alimentari si ritagliano delle sezioni dalle pareti per ricavare n°3 singoli provini di 1 dm² di area, controllando con un righello i provini, se necessario si ritagliano in pezzi più piccoli per consentire loro di rientrare nelle provette di vetro. I provini o i

pezzi vengono poi collocati su dei supporti solidi oppure se sono sufficientemente rigidi si sottopongono alla prova senza supporto. Per articoli di forma irregolare si ritagliano invece n°5 provini di cui n°3 saranno utilizzati per la prova di migrazione, e gli altri 2 per la determinazione dell'area della superficie.

Esposizione al simulante

L'esposizione al simulante alimentare avviene all'interno di provette di vetro tappate, nelle quali si inseriscono 100 ml di liquido simulante misurati con un cilindro graduato e il provino, che deve risultare completamente sommerso. Le 3 provette vengono quindi contrassegnate con un numero per l'identificazione e si contrassegna anche il livello superiore del liquido simulante, vengono poi situate in un forno incubatore alla temperatura e per il tempo della prova stabilite. Successivamente le provette vengono prelevate e si controlla il livello del liquido simulante: se è sceso di un livello maggiore di 10 mm al di sotto del segno o se ha esposto in parte il provino si dovrà ripetere la prova, se invece è sceso meno di 10 mm al di sotto del segno si rimuove il provino dalla provetta lasciando defluire tutto il simulante nella stessa. Si deve recuperare almeno il 90% del liquido simulante.

Determinazione delle sostanze migranti

Si preparano n°5 cristallizzatori contrassegnati con un numero per l'identificazione e si collocano in un forno da 105 °C a 110 °C per l'essiccazione. Passati 30 minuti si prelevano i cristallizzatori e si pongono in un essiccatore per lasciarli raffreddare fino a temperatura ambiente, a questo punto si pesano e registrano le masse di ogni cristallizzatore sulla bilancia analitica. Si prelevano le provette contenenti il liquido simulante e si versano da 40 ml a 50 ml di ognuna nei rispettivi cristallizzatori numerati. Mediante bagno a vapore o piastra riscaldante si fa evaporare il liquido a basso volume avendo cura di evitare perdite. Quando la maggior parte del simulante è evaporata si versa il rimanente da ciascuna provetta nel rispettivo cristallizzatore continuando l'evaporazione. Si lava poi ogni provetta con 10 ml di simulante non utilizzato per recuperare eventuali residui del materiale rimasti e si versano tali soluzioni di lavaggio nei rispettivi cristallizzatori numerati, continuando l'evaporazione. A evaporazione quasi completamente avvenuta si collocano i cristallizzatori in un forno mantenuto da 105 °C a 110 °C per 30 minuti, per completare l'evaporazione ed essiccare il residuo. Si rimuovono i cristallizzatori dal forno e si collocano in un essiccatore lasciandoli raffreddare fino a temperatura ambiente, poi si pesano sulla bilancia analitica registrando la massa di ogni

crystallizzatore con residuo. Si determina la massa del residuo sottraendo la massa originale dei cristallizzatori dalla massa della piastra e del residuo.

Espressione dei risultati

La migrazione globale di sostanze non volatili da un campione di plastica è determinata come la massa del residuo non volatile del materiale dopo l'evaporazione del simulante alimentare in seguito a immersione del provino.

La migrazione globale si esprime in milligrammi di residuo per decimetro quadrato di superficie del materiale a contatto con alimenti, ed è calcolata per ogni provino con la formula:

$$M = (m - mb) \times 1000/S$$

dove:

M è la migrazione globale nel simulante, in milligrammi per decimetro quadrato di area della superficie del campione destinato a venire in contatto con gli alimenti;

m è la massa del residuo dal provino dopo l'evaporazione del simulante in cui è stato immerso, in grammi;

mb è la massa del residuo dal simulante del bianco, in grammi;

S è l'area della superficie del provino destinata a venire in contatto con gli alimenti, in decimetri quadrati.

Il risultato si calcola per ogni provino al più prossimo 0,1 mg/dm² e la media dei singoli risultati di prova, al più vicino 0,1 mg/dm².

3.2.2 Prove di migrazione specifica in simulanti alimentari acquosi di acido acetico, etanolo e acqua distillata

Oltre alla prova per la determinazione della migrazione globale per alcuni campioni sono state effettuate analisi per la determinazione della migrazione specifica di alcuni composti:

- *ftalati*, in fogli di polietilene utilizzando la gas cromatografia (GC);
- *ammine aromatiche primarie*, in fogli di polietilene e polipropilene con l'uso della spettrofotometria UV;
- *bisfenolo A*, in tramogge e taniche di policarbonato con la tecnica della cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC);
- *metalli*, in borracce di polietilene fogli e tappi di polipropilene, sfruttando la spettroscopia di emissione atomica con plasma accoppiato induttivamente (ICP).

Tali analisi permettono di quantificare il contenuto di una singola sostanza sfruttando l'interazione "simulante-materiale" che avviene nella precedente prova di migrazione globale. Questi composti sono stati analizzati con strumentazioni in grado di rilevare la concentrazione in milligrammi delle sostanze, per le quali sono fissati i limiti consentiti riportati nell'allegato I del Reg. CE 10/2011 relativo alle materie plastiche a contatto con alimenti. Per le analisi di migrazione specifica di ftalati, bisfenolo A, metalli e ammine aromatiche totali in campioni di materiale plastico si sono utilizzate apparecchiature in grado di rilevare bassissime concentrazioni dei composti.

La determinazione della concentrazione di ammine aromatiche primarie è stata fatta in fogli di PE e PP per via spettrofotometrica UV, misurando l'intensità di colorazione in confronto con una scala a concentrazione nota di anilina diazotata. L'anilina è una ammina aromatica primaria che si usa come standard di riferimento costruendo una retta di taratura utilizzando una soluzione standard a concentrazione nota della stessa. Il sistema è stato tarato per rilevare concentrazioni di ammine aromatiche primarie comprese tra 4 e 20 µg (0,004-0,02 mg/L).

Gas cromatografia-massa (GC-MS)

Per l'analisi degli ftalati in fogli di PE si è utilizzata la tecnica della gas cromatografia con associato uno spettrometro di massa come rivelatore (GC-MS). Tale tecnica prevede l'interazione tra una miscela gassosa contenente le sostanze da ricercare, detta fase mobile, e una fase stazionaria rappresentata da un film che riveste la superficie interna di una colonna cromatografica di forma circolare lunga 30 metri, nella quale il gas fluisce con separazione delle molecole contenute nella miscela gassosa. Il principio di funzionamento della tecnica è basato sulla diversa affinità delle molecole nei confronti delle due fasi: la fase stazionaria è fissata all'interno della colonna e la fase mobile "scorre" su essa portando l'analita ricercato dall'ingresso fino all'uscita della colonna. Molecole differenti presentano tempi di percorrenza della colonna diversi poiché diversa è la loro affinità per la fase stazionaria, per cui una molecola con una maggiore affinità si legherà reversibilmente e per un tempo maggiore alla fase stazionaria, fuoriuscendo dalla colonna in un tempo maggiore rispetto ad una molecola meno affine, che trascorrerà più tempo nel flusso della fase mobile che in quella stazionaria.

Alcuni microlitri di simulante utilizzato nell'analisi di migrazione globale vengono resi in forma gassosa nella parte iniziale del GC, il liner, che è ad una temperatura di circa 300 °C e iniettati nella colonna "capillare aperta", così chiamata per la cavità interna che la caratterizza, rivestita di un film liquido nel quale avviene la separazione delle molecole tramite un meccanismo di solubilizzazione. All'uscita del gas *carrier* dalla colonna gli analiti sono separati dalla miscela gassosa e si prestano ad essere così rilevati e quantificati con uno spettrometro di massa. La molecola entra nello spettrofotometro che viene scissa in ioni carichi che attraversano un quadripolo e sono separati in base al loro rapporto massa/carica. Il detector posto alla fine del quadripolo rileva gli ioni in cui è stata frammentata la molecola e trasferisce i dati ad un PC che li registra. Essendo per ogni molecola il rapporto dell'abbondanza dei frammenti costante, tramite una libreria si può identificare il composto e mediante delle rette di taratura costruite con standards a concentrazione nota si può risalire alla quantità di contaminante presente nella migrazione globale. Il sistema cromatografico è stato tarato per rilevare concentrazioni di ftalati compresi nell'intervallo di 0,1-10 mg/L.

Cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC)

Anche questa tecnica, utilizzata per l'analisi del bisfenolo A in tramogge e taniche in PC, sfrutta l'interazione tra l'analita di interesse trasportato da una fase mobile e una fase stazionaria posta all'interno di una colonna cromatografica. La diversa affinità delle molecole con il substrato della fase stazionaria determina il loro diverso tempo di eluizione, dopo la corsa cromatografica, all'uscita dalla colonna. Le colonne da HPLC sono riempite con una fase stazionaria a granulometria molto piccola (3-10 micrometri) che permette una migliore separazione dei composti grazie alle maggior superficie di scambio tra le due fasi, con pressioni piuttosto elevate (centinaia di bar) per ottenere il flusso dell'eluente. La fase stazionaria è composta da micro particelle sferiche di silice legate a catene di 18 atomi di carbonio (C18), la fase mobile è formata da un solvente organico (metanolo) e da acqua distillata miscelati in un preciso rapporto.

Si preparano soluzioni stock a concentrazione nota di bisfenolo A disciolto in metanolo, che rappresentano gli standards di riferimento per la calibrazione del sistema. Un millilitro di simulante precedentemente utilizzato nelle prova di migrazione globale viene trasferito in un *loop* a volume fisso nella valvola di iniezione, la quale, attraverso un meccanismo di rotazione, inietta il contenuto nella colonna cromatografica ad alta pressione. All'uscita dalla colonna gli analiti separati vengono rilevati con uno spettrofotometro UV. Il sistema è stato tarato per rilevare concentrazioni di bisfenolo A che vanno da 0,1 mg/L a 10 mg/L.

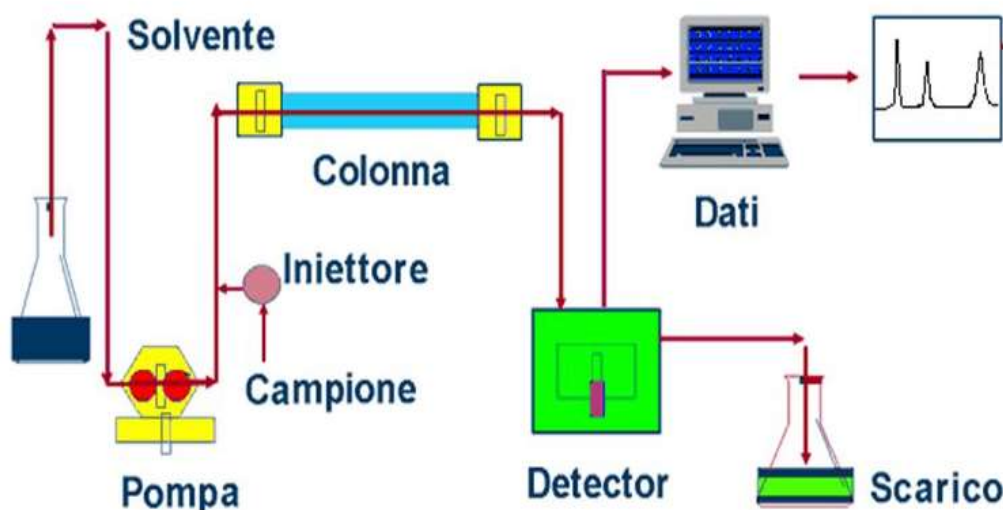


Figura 3.6 Schema delle principali parti di un sistema HPLC
(tratta da <http://chimicamaiocomas.blogspot.it/p/quarta-pagina.html>)

Spettroscopia di emissione atomica con plasma (ICP-AES)

Per la rilevazione dei metalli (Ba, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Zn) nei liquidi simulanti venuti a contatto con borracce di PE, fogli e tappi di PP, si è utilizzata la spettroscopia atomica di emissione al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES). Questa tecnica sfrutta la capacità delle particelle allo stato atomico, che hanno raggiunto un livello energetico superiore a quello fondamentale, di restituire l'energia acquisita sotto forma di radiazione elettromagnetica: uno o più elettroni di valenza dell'atomo, precedentemente eccitati, ritornano allo stato fondamentale liberando una determinata quantità di energia, che può essere misurata. Lo spettro atomico così ottenuto (a righe) con l'emissione delle radiazioni elettromagnetiche è specifico degli atomi contenuti nel campione in analisi. L'intensità della radiazione emessa è quindi direttamente proporzionale alla concentrazione dell'elemento ricercato.

Alcuni millilitri di simulante utilizzato nella prova di migrazione globale vengono portati all'interno di un nebulizzatore mediante una pompa peristaltica e resi in forma gassosa con separazione delle molecole di solvente da quelle del soluto. L'aerosol che si genera è condotto mediante un flusso di argon all'interno del plasma, che può raggiungere al suo interno temperature di 6.000 e 10.000 °C.

Gli atomi che arrivano con il flusso di gas nebulizzato vengono così eccitati nel plasma acquisendo energia dalle collisioni ed emettendo radiazioni a lunghezze d'onda caratteristiche. Le radiazioni vengono poi raccolte e separate alle diverse lunghezze d'onda da un monocromatore che le dirige verso il rilevatore. Questo le converte in segnale elettrico che è proporzionale all'intensità della radiazione emessa e quindi anche alla concentrazione di campione iniziale. Tutti i segnali elettrici sono raccolti da un PC che li registra. Per ogni metallo si scelgono le lunghezze d'onda che hanno maggior risposta e che siano il più possibile prive di interferenti. Quindi si analizzano degli standard multielemento di metalli a diverse concentrazioni e il software registrerà le diverse risposte e interpolerà una retta di taratura che va da alcuni microgrammi/L, il limite di rilevabilità dipende dalla risposta dell'elemento, ai 10 mg/L. In seguito viene analizzato il campione proveniente dalla migrazione globale e si otterranno le concentrazioni dei metalli presenti al suo interno che potranno essere confrontati con i valori limiti tabulati.

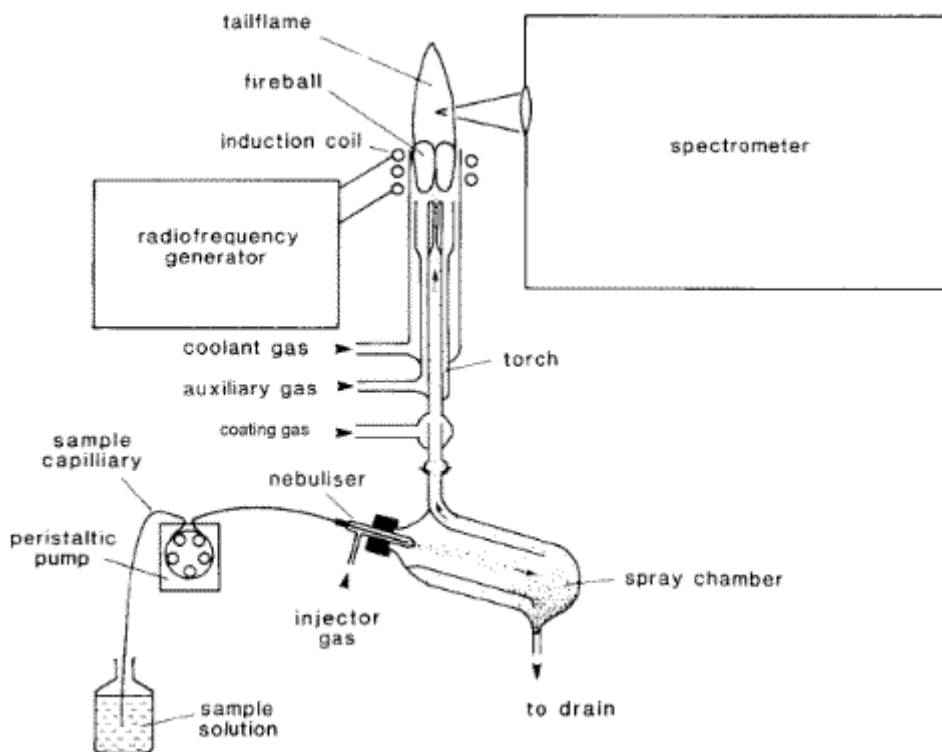


Figura 3.7 Schema delle principali parti di un ICP-OES
(tratta da [http://slideplayer.it/slide/541180/1/images/15/Emissione+atomica+con+plasma+\(ICP-AES\).jpg](http://slideplayer.it/slide/541180/1/images/15/Emissione+atomica+con+plasma+(ICP-AES).jpg))

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

I campioni analizzati nel periodo compreso tra l'anno 2011 e l'anno 2016, sono stati 179 e circa il 14% (26 campioni) sul totale è risultato non idoneo al contatto con alimenti, dovuto al superamento dei limiti di migrazione globale e/o specifica.

La gran parte delle analisi ha riguardato prove di migrazione globale effettuate sui provini di materiale prelevati dai campioni, con simulanti alimentari scelti sulla base delle indicazioni fornite dalle normative, che designano ogni simulante e le condizioni di prova in base al tipo di alimento che sarà poi a contatto con il materiale, prevedendone l'uso nelle peggiori condizioni di temperatura possibile.

Nelle prove di migrazione globale e specifica sono stati analizzati i seguenti materiali comprendenti 179 campioni in totale:

- N° 10 campioni di policarbonato (PC);
- N° 20 campioni in gomma di politetrafluoroetilene (PTFE);
- N° 20 campioni in polietilenterefetalato (PET);
- N° 20 campioni in silicone (SI);
- N° 50 campioni in polipropilene (PP);
- N° 59 campioni in polietilene (PE).

4.1 CAMPIONI IN POLICARBONATO (PC)

I 10 campioni in PC (tramogge e taniche) analizzati per la determinazione della MG sono presentati in tabella 4.1. Il provino di materiale è stato messo a contatto con una soluzione acquosa di acido acetico 3% (m/V), rappresentante il simulante B, alla temperatura di 40 °C per un periodo di 10 giorni. La scelta dei tempi e della temperatura della prova si basa sulle condizioni di prova elencate nel Reg. CE 10/2011, che esplicita che per qualunque conservazione prolungata a temperatura ambiente o inferiore, compreso il riscaldamento fino a 70 °C per massimo 2 ore o a 100 °C per massimo 15 minuti, il provino debba essere messo a contatto con il simulante alimentare alla temperatura di 40 °C per un periodo di 10 giorni. I risultati, espressi in mg di sostanze cedute per chilo di simulante, sono enunciati nella tabella 4.1.

Tabella 4.1

Descrizione campione	Anno di analisi	MG in acido acetico 3% (mg/kg)
PC tramoggia 1	2013	12,5
PC tramoggia 2	2013	30
PC tramoggia 3	2013	12
PC tramoggia 4	2013	12,5
PC tramoggia 5	2013	13,8
PC tanica 1	2015	19
PC tanica 2	2015	22,5
PC tanica 3	2015	36,4
PC tanica 4	2015	29,3
PC tanica 5	2015	17,8

Osservando i valori presenti in tabella non si evidenzia in nessun caso il superamento del limite di migrazione globale, fissato per la materie plastiche a 60 mg/kg, ogni campione ha quindi una cessione di sostanze totale inferiore al limite fissato dalla normativa, rendendo tali materiali conformi alla normativa.

Per gli stessi campioni sono state effettuate anche analisi di migrazione specifica (MS) per il bisfenolo A, che in fatto di allerta alimentare ha destato più di una preoccupazione a causa delle sue caratteristiche di interferente endocrino, i cui effetti tossici sono studiati già a partire dagli anni ottanta. Questo monomero viene usato per la sintesi dei materiali in PC e il suo ritrovamento negli alimenti per lattanti, dovuto all'uso dei biberon in PC, ha convinto le autorità europee a vietare la produzione degli stessi con questo materiale, in virtù del fatto che i neonati e i lattanti sono risultati essere più a rischio per quanto riguarda l'esposizione al bisfenolo A (Ćwiek-Ludwicka, 2015), sebbene, dagli studi effettuati su cavie, le dosi che provocano effetti tossici siano di molto superiori alla dose giornaliera tollerabile (TDI) stabilita per legge.

La alte temperature e il contatto con i detergenti durante il lavaggio delle componenti di macchinari per la ristorazione collettiva, come le tramogge, sembra possa determinare il rilascio della molecola dalla plastica in PC.

Per i 10 campioni analizzati, è stata valutata quindi la concentrazione del bisfenolo A nello stesso simulante alimentare utilizzato per la prova di migrazione totale, con l'uso della cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC).

I risultati sono espressi in tabella 4.2.

Tabella 4.2

Descrizione campione	Anno di analisi	MS di bisfenolo A (mg/kg)
PC tramoggia 1	2013	1,22
PC tramoggia 2	2013	1,19
PC tramoggia 3	2013	1,99
PC tramoggia 4	2013	1,86
PC tramoggia 5	2013	1,29
PC tanica 1	2015	0,27
PC tanica 2	2015	0,22
PC tanica 3	2015	0,25
PC tanica 4	2015	0,31
PC tanica 5	2015	0,29

Per tutti i campioni di tramogge in PC i risultati mostrano il superamento del limite di migrazione specifica per il bisfenolo A, fissato a 0,6 mg/kg di simulante alimentare, motivo per cui questi campioni non sono conformi alla normativa, quindi non commercializzabili e non utilizzabili come materiale a contatto con alimenti. I campioni sottoforma di tanica in PC invece sono risultati al di sotto del limite massimo consentito, quindi conformi al contatto con alimenti. La presenza di una concentrazione di bisfenolo A superiore al limite di migrazione può essere dovuta probabilmente al mancato rispetto delle corrette procedure di lavorazione per questa partita di materiali anche se, non avendo a disposizione partite diverse dello stesso materiale l'ipotesi non può essere confermata.

4.2 CAMPIONI IN POLITETRAFLUOROETILENE (PTFE)

I campioni di gomma in PTFE giunti in laboratorio sono tutti rappresentati da guarnizioni. Le caratteristiche di resistenza alle alte temperature e alla corrosione, consentono a questa miscela di elastomeri di sopportare aggressive procedure di pulizia degli impianti, presentandosi inerti dal punto di vista chimico. Sono state effettuate due prove di migrazione globale per i suddetti campioni che prevedono il contatto con il simulante B composto dalla miscela acqua-acido acetico 3% (m/V) e il simulante D1 composto dalla miscela acqua-alcol 50% (V/V). I provini del materiale sono stati posti a contatto con ogni simulante alimentare per 10 giorni alla temperatura di 40 °C

come stabilito dalla normativa. I risultati sono espressi in mg di sostanze cedute su decimetro quadrato di materiale nella tabella 4.3.

Tabella 4.3

Descrizione del campione	Anno di analisi	MG in acido acetico 3% (mg*dm ⁻²)	MG in etanolo 50% (mg*dm ⁻²)
PTFE guarnizione 1	2013	373	22,6
PTFE guarnizione 2	2013	252,1	28
PTFE guarnizione 3	2013	197,3	7,7
PTFE guarnizione 4	2013	119,9	7,7
PTFE guarnizione 5	2013	113	5,5
PTFE guarnizione 6	2013	125,2	6,4
PTFE guarnizione 7	2013	28,8	4,4
PTFE guarnizione 8	2013	51,4	8,3
PTFE guarnizione 9	2013	32,5	9,1
PTFE guarnizione 10	2013	21	7,4
PTFE guarnizione 11	2014	11,8	4,8
PTFE guarnizione 12	2014	11,9	5,4
PTFE guarnizione 13	2014	1,2	0,3
PTFE guarnizione 14	2014	3,5	0,7
PTFE guarnizione 15	2014	0,9	0,7
PTFE guarnizione 16	2014	1,7	0,9
PTFE guarnizione 17	2014	2,5	2,6
PTFE guarnizione 18	2014	4,8	4,1
PTFE guarnizione 19	2014	3,4	1,2
PTFE guarnizione 20	2014	7,1	4,9

Alla luce dei risultati analitici emerge il rispetto del limite di migrazione globale, fissato a 10 mg di sostanze cedute su dm² di materiale, per quasi tutti i campioni di guarnizione in PTFE a contatto con il simulante alimentare D1, a parte i campioni n°1 e n°2 che superano il limite fissato. Risultano invece non conformi e con valori di migrazione globale quattro o cinque volte superiori al limite, i campioni dal n°1 al n°12 a contatto con il simulante B. Se si osservano i valori dei campioni successivi si nota come siano molto più bassi rispetto ai primi sei, motivo che potrebbe far pensare che questi materiali, durante le fasi di produzione dell'elastomero, abbiano subito un errore nel meccanismo di formazione della miscela, o una contaminazione, che ha poi provocato un ingente trasferimento di massa nel liquido di cessione in queste prove analitiche. In questi casi le aziende

clienti possono operare inviando un nuovo provino di materiale al laboratorio e se, anche in questo caso la MG supera i limiti consentiti, sarà premura delle aziende stesse valutare attentamente eventuali errori nel procedimento di formazione della gomma, o contaminazioni durante il processo, che inficiano la conformità del materiale.

4.3 CAMPIONI IN POLIETILENTEREFTALATO (PET)

Sebbene gran parte della plastica in PET sia utilizzata dall'industria alimentare in forma di bottiglie per il trasporto delle bevande, i campioni qui analizzati si presentano in forma di materiali accoppiati, soprattutto film, con altre plastiche come polietilene e polipropilene. Questo processo di accoppiamento di materiali diversi permette l'ottenimento di prodotti compositi che assolvono in questo modo a svariate esigenze di ottimizzazione delle prestazioni dell'imballaggio. Un esempio è fornito dal poliaccoppiato PET e PP utilizzato per alcuni alimenti sterilizzati, o PET e PE con alluminio, per snack o alimenti deperibili (Piergiovanni & Limbo, Food Packaging - Materiali, tecnologie e qualità degli alimenti, 2010). Per questi campioni è stata richiesta la verifica della conformità al contatto con il simulante alimentare A acqua-etanolo 10% (V/V) e con il simulante D1 acqua-etanolo 50% (V/V), rispettivamente per un periodo di 10 giorni a 20 °C e un periodo di 10 giorni a 40 °C. La scelta di tali tempi e temperature (10 giorni a 20 e 40 °C rispettivamente) e del simulante (A piuttosto che D1) indica che il materiale destinato al contatto con alimenti potrebbe far parte di un imballaggio che va a contatto, per esempio, con carne fresca o trasformata, pesce fresco o refrigerato, oppure un film plastico che va a contatto con prodotti freschi come latte, yogurt, crema, uova e albumi liquidi o cotti, alimenti quindi a carattere lipofilico che presentano una componente lipidica in grado di interagire con il materiale di rivestimento o di contatto, per i quali è appropriata la scelta del simulante acqua-etanolo 50% nelle prove di migrazione.

I risultati analitici sono espressi in tabella 4.4.

Tabella 4.4

Descrizione del materiale	Anno di analisi	MG in etanolo 10% (mg*dm⁻²)	MG in etanolo 50% (mg*dm⁻²)
PET – film 1	2013	0,5	3,2
PET – film 2	2013	0,3	3,5
PET – film 3	2013	0,8	2,9
PET – film 4	2013	0,9	2,9
PET – film 5	2014	1,1	1,9
PET – film 6	2014	0,5	3,1
PET – film 7	2014	0,6	2,9
PET – film 8	2014	0,3	1,5
PET – film 9	2014	0,7	1,9
PET – film 10	2014	1,1	1,8
PET – film 11	2014	0,5	1,4
PET – film 12	2014	0,4	1,5
PET – film 13	2014	0,6	2,1
PET – film 14	2014	0,5	1,9
PET – film 15	2015	0,8	3,1
PET – film 16	2015	0,8	2,5
PET – film 17	2016	0,6	2,7
PET – film 18	2016	1,4	3,1
PET – film 19	2016	0,7	2,3
PET – film 20	2016	0,9	2,5

I risultati elencati nella tabella dimostrano che per questi campioni in PET il limite di migrazione globale viene rispettato poiché sotto la soglia fissata (10 mg/dm²). Pertanto il materiale risulta conforme a dimostrazione tangibile delle buone pratiche di fabbricazione praticate dalle aziende produttrici e del dei rispetto dei requisiti di legge.

4.4 CAMPIONI IN SILICONE (SI)

Il silicone è un materiale inorganico composto da atomi di silicio e ossigeno che rappresenta un altro materiale dei campioni di guarnizioni, per i quali sono state richieste le prove di migrazione globale nel simulante B acido acetico 3% (m/V) e D1 etanolo 50% (V/V), messo a contatto con i provini per un periodo di 10 giorni alla temperatura di 40 °C. I risultati sono espressi in tabella 4.5.

Tabella 4.5

Descrizione del campione	Anno di analisi	MG in acido acetico 3% (mg*dm ⁻²)	MG in etanolo 50% (mg*dm ⁻²)
SI – guarnizione 1	2013	0,3	3,1
SI – guarnizione 2	2013	0,5	2,7
SI – guarnizione 3	2013	0,3	3,1
SI – guarnizione 4	2013	0,3	2,8
SI – guarnizione 5	2013	0,4	1,9
SI – guarnizione 6	2013	0,4	1,5
SI – guarnizione 7	2013	0,3	2,4
SI – guarnizione 8	2013	0,5	2,9
SI – guarnizione 9	2013	0,2	3,3
SI – guarnizione 10	2013	0,9	3,4
SI – guarnizione 11	2013	0,6	1,9
SI – guarnizione 12	2013	1,1	2,4
SI – guarnizione 13	2013	0,8	2,9
SI – guarnizione 14	2013	0,4	2,5
SI – guarnizione 15	2013	0,3	2,5
SI – guarnizione 16	2013	1,1	2,2
SI – guarnizione 17	2013	1,1	1,9
SI – guarnizione 18	2013	0,2	2,6
SI – guarnizione 19	2013	0,8	2,5
SI – guarnizione 20	2013	0,4	2,8

Guardando i risultati riportati è possibile notare che nessun campione ha superato il limite di migrazione globale di 10 mg/dm² in entrambi i liquidi di simulanti acido acetico ed etanolo. Ciò potrebbe essere in parte dovuto alla diversa costituzione chimica del silicone rispetto ai polimeri plastici analizzati. I legami tra gli atomi di silicio e di ossigeno infatti sono legami molto forti che conferiscono una notevole inerzia chimica e una importante resistenza alle alte temperature. Ciò rende il silicone molto utilizzato per la sua alta versatilità: i campi di utilizzo di questo materiale variano da un settore all'altro comprendendo quello elettronico, automobilistico, dei lubrificanti, isolanti, adesivi, delle protesi, delle sigillature etc.

4.5 CAMPIONI IN POLIPROPILENE (PP)

I campioni di PP analizzati sono rappresentati da filtri per impianti alimentari, fogli o film accoppiati, tappi e vaschette, per i quali sono state eseguite analisi di migrazione globale in condizioni di tempo e temperatura di 10 giorni a 40 °C come specificato dal Reg. CE 10/2011. La migrazione per i campioni in forma di filtri è stata valutata nel simulante A etanolo 10% (V/V) e nel simulante B acido acetico 3% (m/V) ed è espressa in mg di sostanze cedute su dm² di materiale. Invece, per le vaschette in PP, la valutazione della migrazione è stata fatta nel simulante C etanolo 20% (V/V) e il risultato è espresso in mg di sostanze cedute per kg di simulante in tabella 4.6.

Tabella 4.6

Descrizione del campione	Anno di analisi	MG in etanolo 10% (mg*dm ⁻²)	MG in acido acetico 3% (mg*dm ⁻²)	MG in etanolo 20% (mg*kg ⁻¹)
PP – filtro 1	2013	13,5	11,9	–
PP – filtro 2	2013	3,4	3,5	–
PP – filtro 3	2013	3,5	3,5	–
PP – filtro 4	2013	1,1	2,8	–
PP – filtro 5	2013	1,2	2,3	–
PP – filtro 6	2013	11,9	7,7	–
PP – filtro 7	2013	5,8	7,6	–
PP – filtro 8	2013	12,9	7,5	–
PP – filtro 9	2013	7,2	11,3	–
PP – filtro 10	2013	1,9	2,3	–
PP – filtro 11	2014	9,5	2,5	–
PP – filtro 12	2014	1,1	9,5	–
PP – filtro 13	2014	0,8	0,9	–
PP – filtro 14	2014	4,9	0,8	–
PP – filtro 15	2014	4	4,8	–
PP – filtro 16	2015	3,1	5,4	–
PP – filtro 17	2015	4,3	1,6	–
PP – filtro 18	2015	12,5	14,2	–
PP – filtro 19	2015	2,8	3,6	–
PP – filtro 20	2015	2,3	1,9	–
PP – filtro 21	2016	1,6	2,7	–
PP – filtro 22	2016	1,4	2,1	–
PP – filtro 23	2016	2,4	1,7	–
PP – filtro 24	2016	1,9	6,1	–
PP – filtro 25	2016	3,1	4,5	–

PP – vaschetta 1	2012	–	–	154,6
PP – vaschetta 2	2012	–	–	368,3
PP – vaschetta 3	2012	–	–	1,5
PP – vaschetta 4	2012	–	–	2,9
PP – vaschetta 5	2012	–	–	3,9
PP – vaschetta 6	2012	–	–	4,5
PP – vaschetta 7	2012	–	–	2,8
PP – vaschetta 8	2012	–	–	1,9
PP – vaschetta 9	2012	–	–	4,1
PP – vaschetta 10	2012	–	–	6,3

Dai risultati riportati in tabella emerge il superamento del limite di migrazione globale nel simulante A per i campioni n°1, 6, 8 e 18, ovvero per 4 filtri sui 25. Per la prova nel simulante B i campioni n°1, 9, 18 presentano un valore superiore al limite fissato, per un totale di 3 filtri su 25 analizzati. Per i filtri arrivati in laboratorio dal 2013 al 2016 si nota che 2 campioni su 25 superano il limite di migrazione per entrambe le prove a contatto con il liquido simulante, questo può essere un motivo plausibile per pensare a errori o contaminazioni avvenuti durante le fasi del processo di polimerizzazione del PP.

Per i campioni in forma di vaschette a contatto con il simulante C, i risultati mostrano un massiccio trasferimento di massa dal materiale al liquido simulante solo per i primi 2 campioni analizzati, gli altri campioni invece presentano valori ben al di sotto del limite di 10 mg/dm². Osservando i risultati si può ipotizzare che possano esserci stati problemi di contaminazione avvenuti nella fase di pressatura dei granuli plastici durante il processo di stampaggio a iniezione delle vaschette, o durante il processo di termoformatura delle vaschette a partire da un film o foglio, per quella partita di campioni.

Nella prossima tabella (Tab. 4.7) viene riportata la migrazione globale in acqua distillata per i campioni in forma di fogli di PP analizzati nel 2011 e la migrazione globale nel simulante C etanolo 20% (V/V) per i campioni in forma di tappi, espresse in mg di sostanze cedute per dm² di materiale. A fianco sono presenti anche i dati di migrazione specifica dei metalli per entrambi i campioni, (fogli e tappi) e i dati di migrazione specifica delle ammine aromatiche per i soli campioni in forma di tappi.

Tabella 4.7

Descrizione del campione	Anno di analisi	MG in acqua distillata (mg*dm ⁻²)	MG in etanolo 20% (mg*dm ⁻²)	MS di ammine aromatiche (mg*kg ⁻¹)	MS di metalli (mg*kg ⁻¹)
PP – foglio 1	2011	0,9	–	–	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PP – foglio 2	2011	1,1	–	–	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PP – foglio 3	2011	1,1	–	–	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PP – foglio 4	2011	3,3	–	–	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PP – foglio 5	2011	1,9	–	–	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PP – foglio 6	2011	2,3	–	–	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1

PP – foglio 7	2011	2,5	–	–	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PP – foglio 8	2011	0,9	–	–	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PP – foglio 9	2011	0,9	–	–	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PP – foglio 10	2011	0,8	–	–	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PP – tappo 1	2012	–	0,4	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PP – tappo 2	2012	–	0,2	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PP – tappo 3	2012	–	0,4	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1

PP – tappo 4	2012	–	0,5	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PP – tappo 5	2012	–	0,1	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1

I limiti massimi consentiti per i metalli come da Reg. UE n°1416/2016, che ha aggiornato il Reg. CE 10/2011, sono di seguito riportati.

Ferro = 48 mg/kg di prodotto o simulante alimentare.

Litio = 0,6 mg/kg di prodotto o simulante alimentare.

Bario = 1 mg/kg di prodotto o simulante alimentare.

Cobalto = 0,05 mg/kg di prodotto o simulante alimentare.

Manganese = 0,6 mg/kg di prodotto o simulante alimentare.

Rame = 5 mg/kg di prodotto o simulante alimentare.

Zinco = 5 mg/kg di prodotto o simulante alimentare.

Tutti i risultati ottenuti confermano il rispetto dei limiti legali per le migrazioni globali in acqua distillata ed etanolo 20%, e per la migrazione delle ammine aromatiche nei tappi. Per quanto riguarda l'analisi dei metalli, tutti i campioni, fogli e tappi, risultano conformi ai valori massimi di cessione consentiti per i metalli analizzati.

4.6 CAMPIONI IN POLIETILENE (PE)

I campioni in plastica di PE sono i più rappresentati in termini numerici per le prove di migrazione globale e specifica effettuate nel periodo compreso dal 2011 al 2016. Essi comprendono fogli, sacchetti, contenitori rigidi e bottiglie. Sui provini dei fogli in PE è stata effettuata la prova di migrazione globale in acido acetico 3% (m/V) e successivamente l'analisi è proseguita sullo stesso liquido simulante ricercando gli ftalati con la tecnica della gas cromatografia (GC) considerando che i limiti legali espressi nel Reg. CE 10/2011 sono:

- 0,3 mg/kg per il dibutil ftalato (DBP);
- 30 mg/kg per il benzilbutil ftalato (BBP);
- 1,5 mg/kg per il bis(2-etilesile)ftalato (DEHP).

I risultati sono espressi in mg di sostanze cedute su dm² di materiale per la prova di migrazione globale e in mg di ftalati totali per kg di simulante nella migrazione specifica, in tabella 4.8.

Tabella 4.8

Descrizione del campione	Anno di analisi	MG in acido acetico 3% (mg*dm⁻²)	MS di ftalati (mg*kg⁻¹)
PE foglio 1	2011	0,8	<0,1
PE foglio 2	2011	1,2	<0,1
PE foglio 3	2011	0,9	<0,1
PE foglio 4	2011	0,9	<0,1
PE foglio 5	2012	1,1	<0,1
PE foglio 6	2012	0,9	<0,1
PE foglio 7	2012	1,1	<0,1
PE foglio 8	2013	1,5	<0,1
PE foglio 9	2013	1,6	<0,1
PE foglio 10	2013	1,3	<0,1

Dopo l'osservazione dei risultati in tabella, sia per le prove di migrazione specifica che di migrazione globale, i campioni risultano tutti conformi alla normativa. Gli ftalati, esteri dell'acido ftalico, vengono utilizzati come sostanze plastificanti nei materiali plastici e in questi campioni sono stati aggiunti per "ammorbidire" il foglio di PE che altrimenti risulterebbe più rigido, migliorandone quindi l'uso e le prestazioni. I risultati ottenuti in questi campioni sono relativi alla somma totale degli ftalati che risulta essere inferiore a 0,1 mg/kg di simulante, confermando perciò il rispetto dei dosaggi di questi plastificanti da parte delle imprese produttrici durante la formazione del manufatto plastico.

Tra i campioni in PE sono stati analizzati anche sacchetti costituiti da PE a bassa densità (LDPE), taglieri costituiti da PE ad alta densità (HDPE) e contenitori rigidi. Le prove di migrazione globale sono state effettuate a contatto con il simulante A etanolo 10% (V/V), il simulante C acido acetico 3% (m/V) e il simulante D1 etanolo 50% (V/V) per i campioni in forma di sacchi e taglieri, a contatto con il solo simulante A per i contenitori. I risultati presentati in tabella 4.9 sono tutti espressi in mg di sostanze cedute su dm² di materiale.

Tabella 4.9

Descrizione del campione	Anno di analisi	MG in etanolo 10% (mg*dm ⁻²)	MG in acido acetico 3% (mg*dm ⁻²)	MG in etanolo 50% (mg*dm ⁻²)
LDPE – sacco 1	2012	0,4	2,7	0,9
LDPE – sacco 2	2012	0,4	2,9	1,1
LDPE – sacco 3	2012	0,6	2,1	1,5
LDPE – sacco 4	2012	0,3	2,8	0,8
LDPE – sacco 5	2012	0,3	1,9	0,9
LDPE – sacco 6	2012	0,2	2,9	0,7
LDPE – sacco 7	2012	0,8	1,8	0,6
LDPE – sacco 8	2013	0,2	2,6	0,9
LDPE – sacco 9	2013	0,5	1,7	0,9
LDPE – sacco 10	2013	0,4	1,9	1,2
LDPE – sacco 11	2013	0,9	2,9	1,8
LDPE – sacco 12	2013	0,3	1,5	1,4
LDPE – sacco 13	2013	0,6	3,8	1,8
LDPE – sacco 14	2013	0,6	1,8	1,9
LDPE – sacco 15	2013	0,2	2,5	0,9
LDPE – sacco 16	2013	0,4	4,4	0,7
LDPE – sacco 17	2013	0,8	1,9	1,3
LDPE – sacco 18	2013	0,9	1,6	1,3
LDPE – sacco 19	2013	0,2	2,6	1,1
LDPE – sacco 20	2013	0,2	3,1	1,1
HDPE – tagliere 1	2013	1,1	5	1,9
HDPE – tagliere 2	2013	1,2	4,5	1,9
HDPE – tagliere 3	2013	0,8	3,9	1,9
HDPE – tagliere 4	2013	0,5	4,8	2,1
HDPE – tagliere 5	2013	1,7	4,9	1,8
HDPE – tagliere 6	2014	1,4	3,5	2,5
HDPE – tagliere 7	2014	0,8	3,8	1,9
HDPE – tagliere 8	2014	0,9	4,2	2,1
HDPE – tagliere 9	2014	0,8	4,3	1,1
HDPE – tagliere 10	2014	1,1	3,9	1,6
PE – contenitore 1	2011	0,5	–	–
PE – contenitore 2	2011	0,1	–	–
PE – contenitore 3	2011	0,3	–	–
PE – contenitore 4	2011	0,1	–	–
PE – contenitore 5	2011	0,2	–	–
PE – contenitore 6	2012	0,1	–	–
PE – contenitore 7	2012	0,1	–	–
PE – contenitore 8	2012	0,3	–	–
PE – contenitore 9	2013	0,4	–	–
PE – contenitore 10	2013	0,3	–	–

Dai valori osservati emerge la conformità dei materiali al contatto con gli alimenti sia per i sacchi e i taglieri, che per i contenitori in PE. Infatti tutti i campioni presentano una migrazione di sostanze totali che è sotto la soglia limite dei 10 mg/dm², nelle prove con i liquidi di cessione. I valori per i campioni di sacchi e taglieri si presentano sensibilmente più elevati per il simulante B rispetto agli altri due simulanti in etanolo e ciò potrebbe significare una maggior capacità estrattiva dell'acido acetico rispetto all'etanolo nelle plastiche di PE. Per quanto riguarda le borracce in PE, le prove di migrazione globale sono state effettuate con il simulante B acido acetico 3% (m/V) e il simulante C etanolo 20% (V/V), successivamente sullo stesso liquido simulante, sono state effettuate le prove di migrazione specifica di metalli e ammine aromatiche sfruttando rispettivamente la tecnica di spettroscopia ad emissione atomica (ICP) e la spettrofotometria UV. I risultati sono espressi in mg su dm² di materiale per le prove di MG e in mg di ammine aromatiche o metalli per kg di simulante nelle prove di MS, nella prossima tabella (Tab. 4.10).

Tabella 4.10

Descrizione del campione	Anno di analisi	MG in acido acetico 3% (mg*dm ⁻²)	MG in etanolo 20% (mg*dm ⁻²)	MS di ammine aromatiche (mg*kg ⁻¹)	MS di metalli (mg*kg ⁻¹)
PE borraccia 1	2013	7,7	6,6	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PE borraccia 2	2013	12,5	9,6	0,02	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PE borraccia 3	2013	5,6	4,1	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1

PE borraccia 4	2013	5,9	3,8	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PE borraccia 5	2013	3,8	2,9	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PE borraccia 6	2014	2,2	2,1	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PE borraccia 7	2014	4,9	3,3	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PE borraccia 8	2014	3,5	2,5	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1
PE borraccia 9	2014	4,3	2,9	<0,01	Ferro.....<0,1 Litio.....<0,1 Bario.....<0,1 Cobalto.....<0,1 Manganese.....<0,1 Rame.....<0,1 Zinco.....<0,1

Dai risultati espressi in tabella è possibile notare che solo il campione n°2 ha superato il limite di migrazione globale nel simulante B ed il limite di rilevabilità delle ammine aromatiche primarie analizzate nel medesimo liquido di cessione, fissato a 0,01 mg per kg di simulante, come stabilito dal Reg. CE 10/2011.

Tale valore rende il campione n°2 non conforme alla normativa sia per la cessione di sostanze totali che per la cessione delle sole ammine aromatiche. Nell'analisi specifica dei metalli tutti i campioni rispettano i limiti massimi di migrazione consentita.

5. CONCLUSIONI

L'obiettivo di questa tesi è stato quello di verificare la conformità dei materiali analizzati ai limiti enunciati nel Reg. 10/2011 relativo alle materie plastiche a contatto con alimenti. Dai dati ottenuti si può concludere che l'85,5% dei campioni (153 campioni su 179) è risultato conforme alla normativa vigente. Al contrario, il 14,5% (26 campioni su 179) supera il limite di migrazione fissato.

Dalle analisi di migrazione globale emergono non conformità dovute al superamento del limite per 20 campioni esaminati su 179 analizzati, di cui 12 sono rappresentati da guarnizioni in PTFE, 7 sono filtri e vaschette in PP e 1 è una borraccia in PE. I campioni non conformi sono suddivisi per tipologia di plastica, simulante a contatto e anno di analisi:

- 2 vaschette in PP su 10, analizzate in soluzione acquosa di etanolo 20% nel 2012. In questi campioni 2 vaschette presentano un massiccio trasferimento di sostanze totali nel liquido simulante, con valori di cessione superiori anche di sei volte (ad esempio in una vaschetta la cessione è di 368,3 mg/kg) il limite espresso dal Reg. CE 10/2011 di 60 mg/kg per le plastiche. Valori di migrazione tanto elevati potrebbero essere dovuti al mancato rispetto delle normative per quanto riguarda la produzione del manufatto plastico da parte dell'azienda cliente. Le restanti 8 vaschette analizzate lo stesso anno si presentano invece conformi con valori ben al di sotto il limite imposto.
- 5 filtri in PP su 25, analizzati in acido acetico 3% nel 2013 (2 filtri) e nel 2015 (1 filtro) e in soluzione acquosa di etanolo 10% nel 2013 (3 filtri) e nel 2015 (1 filtro). I 5 filtri non conformi (di cui 2 non conformi in entrambi i liquidi simulanti utilizzati) presentano valori di migrazione in acido acetico ed etanolo di poco superiori il limite di 10 mg/dm², mentre i restanti 20 risultano rispettare tale limite espresso dalla normativa. Per le plastiche in PP, sui 50 campioni analizzati, sono state riscontrare non conformità dovute al mancato rispetto del limite di migrazione globale per 7 campioni su 50 (il 14%).
- 1 borraccia in PE su 12, analizzate in acido acetico 3% nel 2013. Nei campioni di PE, l'unica borraccia non conforme sulle 9 analizzate tra il 2013 e il 2014, esprime una migrazione globale di 12,5 mg/dm², superando il limite fissato a 10 mg/dm², mentre tutti gli altri campioni della medesima plastica (sacchi, fogli, taglieri, contenitori) hanno una cessione totale inferiore al limite, conformemente a quanto riportato dalla

normativa. Il totale dei campioni di PE non conforme alla normativa per il limite di migrazione globale è di 1 campione sui 59 analizzati (l'1,7%).

- 12 guarnizioni in PTFE su 20 analizzate nel simulante acido acetico 3% nel 2013 (10 guarnizioni) e nel 2014 (2 guarnizioni) e in soluzione acquosa di etanolo 50% nel 2013. Le 10 guarnizioni in PTFE analizzate nel 2013 in acido acetico presentano una massiccia migrazione di sostanze con valori che arrivano, in un campione, a 373 mg/dm². Nei 2 campioni analizzati l'anno successivo il limite viene superato di poco (in un campione la migrazione è di 11,9 mg/dm²), per cui 12 guarnizioni su 20 risultano non conformi nel simulante acido acetico e 2 di queste risultano non conformi anche nel simulante etanolo, con valori di migrazione però più contenuti (22,6 e 28 mg/dm²). Per queste guarnizioni le analisi di migrazione globale hanno quindi riscontrato un superamento del limite consentito in 12 campioni su 20 (il 60%).

In totale, l'89% delle materie plastiche, gomme e siliconi, cioè 159 campioni su 179 esaminati dall'anno 2011 all'anno 2016 con analisi di migrazione globale, è conforme alla normativa vigente.

Per quanto riguarda le analisi di migrazione specifica, il dato più rilevante in termini di cessione riguarda il bisfenolo A: nei 5 campioni di tramogge in PC analizzati nel 2013 in acido acetico, è emersa una migrazione del monomero che raddoppia o triplica (1,99 mg/kg in un campione) il limite massimo consentito di 0,6 mg di bisfenolo A per kg di simulante alimentare. Per le 5 taniche della medesima plastica il valore invece non supera mai il limite di migrazione, rendendo per cui non conformi alla normativa il 50% dei campioni analizzati per questo composto. Il bisfenolo A costituisce il monomero di partenza per la realizzazione della plastica in PC e la concentrazione rilevata nel liquido simulante con valori che superano i limiti consentiti dalla legge desta qualche preoccupazione considerata la pericolosità del composto. E' altresì però opportuno considerare che il numero dei campioni analizzati in questo laboratorio non è tale da essere rappresentativo per effettuare una valutazione della sicurezza riguardo questo composto nelle plastiche in PC.

Per gli ftalati, analizzati dal 2011 al 2013 in 10 fogli di PE a contatto con il simulante acido acetico, i risultati hanno evidenziato valori ben al di sotto dei limiti di migrazione specifica, con il 100% dei campioni analizzati conformi alla normativa. Questo dato può essere di conforto per i consumatori, sebbene tali composti siano ubiquitari e presenti in gran parte delle materie plastiche anche non a contatto con alimenti.

Le ammine aromatiche, analizzate in acido acetico nel 2013-2014, superano i limiti consentiti solo in 1 bottiglia di PE su 9, con un valore di migrazione di 0,02 mg/kg, mentre nei 5 campioni di PP analizzati nel 2012 in etanolo, il 100% risulta conforme per la migrazione specifica di questi composti, con valori sotto il limite di rilevabilità espresso dal Reg. 10 CE/2011 alla quantità di 0,01 mg/kg.

Per la migrazione specifica dei metalli (bario, cobalto, ferro, litio, manganese, rame, zinco) analizzati in 15 campioni di PP in forma di fogli e tappi nel 2011-2012 e in 9 bottiglie di PE nel 2013-2014, i risultati mostrano che la cessione è ben al di sotto dei limiti di migrazione riportati nella normativa, confermando le buone pratiche di fabbricazione delle aziende produttrici di questi manufatti e il rispetto delle normative in fase di lavorazione. In totale, su 44 campioni analizzati per le migrazioni specifiche dal 2011 al 2016, 6 sono risultati non conformi superando i limiti consentiti: il bisfenolo A in 5 tramogge di PC e le ammine aromatiche in 1 bottiglia di PE, per cui l'86% dei campioni risulta conforme alla normativa per le analisi di migrazione specifica.

L'utilizzo dei materiali plastici è in continua ascesa e il settore del packaging assorbe quasi il 40% delle plastiche prodotte in Europa (Association of plastics manufacturers, 2016, p. 17). Consultando il portale web del "Sistema di allarme rapido Europeo" (RASFF) è possibile osservare i casi di allerta alimentare notificati per i materiali a contatto con alimenti che, dal 2011 al 2016, sono stati 129. Le notifiche vengono inviate quando alimenti o mangimi presenti sul mercato possono rappresentare un rischio per la salute ed è richiesta quindi una veloce azione da parte delle autorità competenti per il ritiro del prodotto. La maggioranza dei casi notificati (80) proviene da paesi extra europei come la Cina, l'India e la Turchia, ma non mancano anche casi nell'Unione con molti paesi coinvolti come Danimarca, Grecia, Francia, Olanda, Italia, Germania, Ungheria, Portogallo, Regno Unito etc. Nella maggioranza delle segnalazioni sono coinvolti casi di cessione di ammine aromatiche primarie, che presentano quantità eccedenti i limiti consentiti in più di 50 casi, soprattutto in utensili da cucina. Altri composti che vengono segnalati per il superamento del limite di migrazione specifica, sono gli ftalati.

RASFF Portal

Search result: 129 notifications

Search criteria | Notified from 01/01/2011 | Notified till 31/12/2016 | Product type food contact material | Notification type alert | Hazard category migration

	Classification	Date of case	Last change	Reference	Country	Type	Risk decision	Product Category / Subject
1.	alert	02/12/2016	03/01/2017	2016.1672	Austria	FCM	serious	food contact materials tumbler glow cups from China, via Germany unfit for use as food contact material
2.	alert	11/08/2016	06/04/2017	2016.1092	Slovenia	FCM	serious	food contact materials migration of primary aromatic amines (0.737; 0.018; 0.018 mg/kg - ppm) from plastic spaghetti server with stainless-steel handle from China, via Hong Kong, via Spain and via Germany
3.	alert	21/07/2016	07/12/2016	2016.0968	Germany	FCM	undecided	food contact materials migration of formaldehyde (65 mg/kg - ppm) from chopsticks from China
4.	alert	22/06/2016	25/07/2016	2016.0812	Belgium	FCM	serious	food contact materials migration of primary aromatic amines (9.2277 mg/kg - ppm) from black nylon spatulas from China, via Italy
5.	alert	26/04/2016	27/12/2016	2016.0503	Czech Republic	FCM	serious	food contact materials migration of primary aromatic amines (between 0.03 and 0.04 mg/kg - ppm) from black nylon spaghetti spoons from China, dispatched from Hong Kong, via Austria and via Spain
6.	alert	23/03/2016	19/09/2016	2016.0349	France	FCM	undecided	food contact materials high content of DPHP - di(2-propylheptyl) phthalate (30.3 %) in lunch box from China, via Italy and via Switzerland

Figura 5.1 Alcuni casi di allerta per materiali a contatto con alimenti notificati nel portale RASFF nel 2016

Questa tesi si è sviluppata analizzando solo alcuni materiali e composti migranti, ma è indubbiamente importante considerare il trasferimento di tutte le sostanze da qualsiasi tipo di imballaggio, plastico e non, che è probabilmente la maggior fonte di contaminazione per l'alimento, superiore di molto ad esempio ai residui di pesticidi, in termini di quantità. La quantità di sostanze che si trasferiscono agli alimenti è controllata attraverso i limiti di migrazione globale e specifica e la sicurezza dei consumatori viene garantita con il rispetto delle norme e dei requisiti di fabbricazione delle materie plastiche attinenti alla loro composizione, ma, come si osserva dai dati del portale RASFF, l'importazione di MOCA da paesi extra UE può rappresentare un serio rischio per la sicurezza, mentre nell'UE la situazione sembra essere più rassicurante, come i risultati di queste analisi in parte forniscono, in termini di contaminazione degli alimenti. I consumatori, ma anche gli addetti alla ristorazione e gli operatori industriali, possono agire rispettando i consigli di utilizzo riportati sulle confezioni e sui materiali, rispettandone le

condizioni d'uso, gli alimenti da porre a contatto, le temperature di utilizzo etc., al fine di ridurre il rischio di cessione di sostanze indesiderate e di sostanze autorizzate eccedenti i limiti consentiti, agli alimenti.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Association of plastics manufacturers. (2016). *Plastics - the Facts 2016 An analysis of European plastics.*

Bach, C., Xavier, D., Changon, M. C., & Etienne, S. (2012). Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water research* 46 , 571-583.

Commissione Europea. (2004). Regolamento (CE) N. 1935/2004 del Parlamento Europeo e del Consiglio riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari. *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea* , 14.

Commissione Europea. (2011). Regolamento (UE) N. 10/2011 della Commissione riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari. *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea* , 89.

Ćwiek-Ludwicka, K. (2015). Bisphenol A (BPA) in food contact materials - New scientific opinion from EFSA regarding public health risk. 66(4):299-307.

European Food Safety Authority (EFSA). (2005). Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC), on a request from the Commission related to Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) for use in food contact materials. *The EFSA Journal* (2005) 243 , 1-20.

European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy. (2015). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs: Executive summary. *EFSA Journal* , 13(1):3978.

FAO/WHO. (1-5 November 2010). Joint FAO/WHO expert meeting to review toxicological and health aspect of bisphenol A. Ottawa, Canada.

Guiata, M., Ciardelli, F., La Mantia, F., & Pedemonte, E. (2001). *Fondamenti di scienza dei polimeri.* Pacini Editore.

Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., & Angerer, J. (2007). Phthalates: toxicology and exposure. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 210 , 623-634.

Khaneghah, A. M., Limbo, S., Mazinanid, S., & Shoeibic, S. (2013). *J Sci Food Agric* 2014; 94: 2205–2209.

Piergiovanni, L., & Limbo, S. (2010). *Food Packaging - Materiali, tecnologie e qualità degli alimenti*. Milano: Springer.

Santillana, M., Ruiz, E., Nieto, M., Rodri'guez Bernaldo de Quiro's, A., Cirugeda, M., & Sanchez, J. (2013). Polycarbonate baby bottles: study of release of Bisphenol A. *Eur Food Technol* , 236:883-889.

Scarinci, G., & Festa, D. R. (1979). *Le materie plastiche*. Bologna: Pàtron Editore.

Ventrice, P., Ventrice, D., Russo, E., & De Sarro, G. (2013). Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity. *environmental toxicology and pharmacology* 36 , 88-96.

World Health Organization; International Agency For Research On Cancer. (2010). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - VOLUME 99 - Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures*. Lyon.