



Lab Food Contact Materials



CAPSULE PER CONSERVE ALIMENTARI: MIGRAZIONE GLOBALE E SPECIFICA IN OLIO

1 - PREMESSA

Oggigiorno la totalità dei prodotti alimentari è commercializzata e confezionata in vario modo. In particolare per i prodotti umidi e deperibili quali ad esempio gli omogeneizzati ed i prodotti sottolio l'imballaggio primario più utilizzato è il vaso di vetro a chiusura ermetica mediante coperchio ad avvitamento. Dalla "quantità" e dalla durata nel tempo del requisito di ermeticità della confezione sottoposta alle condizioni normali (temperatura ed umidità) di trasporto e di stoccaggio dipende l'idoneità alimentare all'alimento e quindi la shelf life.

L'ermeticità della chiusura è raggiunta non solo attraverso la sola forza meccanica di serraggio del tappo, ma anche attraverso la composizione chimica e le dimensioni fisiche della guarnizione depositata a forma di anello sulla parte interna del tappo. Questa guarnizione è formata da un materiale composito formato da sostanze polimeriche e da additivi generalmente caratterizzati da una composizione chimica complessa. La composizione della guarnizione è studiata per garantire la migliore tenuta del vuoto durante tutto il percorso di vita del prodotto.

A partire dal 2004 i laboratori Comunitari, ed in particolare il laboratorio di Zurigo (laboratorio ufficiale per il controllo degli alimenti) hanno constatato l'esistenza della contaminazione degli alimenti da parte delle sostanze costituenti il coperchio.

Essi, inoltre, hanno dimostrato, attraverso analisi chimiche basate su procedure di estrazione, di clean up e quantificazione talvolta innovativi, che in molti casi i livelli di contaminazione riscontrati, superavano ampiamente i limiti di legge.

Per evitare il blocco totale di tali prodotti nel territorio della Comunità Europea è stato introdotto un periodo di transizione sancito dal Regolamento CE 372/2007 che ha di fatto alzato i limiti di diverse sostanze rispetto a quelli riportati nella direttiva comunitaria (2002/72/CE e smi) e nel decreto nazionale (DM 21/03/73 e smi) relativi ai materiali ed oggetti in materia plastica destinati al contatto con sostanze alimentari.

2 – LO STATO ATTUALE

Dal 1 luglio 2008 cessa la validità del Regolamento CE 372/2007 pertanto ritornano in vigore i limiti restrittivi, transitoriamente alzati dal suddetto regolamento, stabiliti dalla Direttiva 2002/72/CE e smi e DM 21/03/73 e smi.

La giornata di studio tenuta il 16 ottobre 2007 presso SSICA (**Stazione Sperimentale Industria Conserve Alimentari**) ha messo in luce diverse problematiche al momento irrisolte:

- ✘ a parere dell'autorità Svizzera le prove di migrazione globale e specifica condotte secondo il DM 21/03/73 in molti casi si sono dimostrate non rappresentative dell'effettivo processo di migrazione
- ✘ l'autorità ufficiale per il controllo degli alimenti dal 1 luglio 2008 bloccherà la vendita di tutti i prodotti che mostreranno valori di plasticizzanti migrati in quantità superiore ai limiti di legge riportati nella direttiva 2002/72/CE e smi
- ✘ allo stato attuale verrà messa in discussione la libera circolazione nel territorio europeo di un numero imprecisato di prodotti alimentari confezionati in vasi di vetro e sigillati con coperchi muniti di guarnizioni in plastica
- ✘ le pesanti conseguenze di questa presa di posizione ricadranno sia sulle aziende alimentari che commerciano tali alimenti sia sui produttori di capsule che vedranno indicati i loro prodotti come possibile causa di questa situazione

3 – COSA FARE?

Recenti studi mettono in dubbio le condizioni di migrazione globale stabilite dalla norma vigente; i punti di maggior critica sono:

- ✘ modalità di contatto

- ✗ tempi di contatto
- ✗ temperature di contatto

I fautori di questi studi a loro supporto scientifico riportano dei dati sperimentali che mostrano come le migrazioni specifiche di taluni elementi, ottenuti applicando il DM 21/03/73, risultino tendenzialmente diversi dai valori di contaminazione riscontrati negli alimenti dopo contatto con la capsula nelle reali condizioni d'uso.

A tal proposito, CHELAB è in grado di fornire servizi analitici completi sia dal punto di vista normativo, sia articolati secondo i recenti studi. Tale possibilità garantisce la conoscenza dei fenomeni chimici che potrebbero instaurarsi durante la conservazione del prodotto sott'olio o umido e deperibile nei vasi di vetro. La conoscenza *a priori* del comportamento del proprio coperchio o altro oggetto analogo per scopo nei confronti della cessione permette al fabbricante di valutare a quale settore del mercato delle conserve sia più proprio indirizzare il prodotto di chiusura.

SERVIZI PROPOSTI:

1. determinazione della migrazione globale eseguita in rispetto alle procedure inserite nel DM 21/03/73
2. determinazione della migrazione specifica eseguita in rispetto alle procedure inserite nel DM 21/03/73
3. determinazione della migrazione specifica eseguita secondo i canoni della nuova dottrina¹. La procedura, detta "a passi successivi" è stata studiata presso il laboratorio ufficiale cantonale di Zurigo
4. determinazione della migrazione specifica direttamente sull'alimento dopo il contatto con la capsula (in condizioni normali o accelerate).

Di seguito si elencano le migrazioni specifiche eseguite nei laboratori Chelab:

ESBO - ELO (MP-1301): Il metodo consente la determinazione per via indiretta dei residui di oli epossidati in alimenti ad uso umano quali prodotti sott'olio (tonno, pesto, salsa noci, verdure), omogeneizzati, sughi e verdure sott'aceto, e in materiali a contatto con gli alimenti quali materie plastiche, mastice e capsule. I determinandi del metodo sono gli acidi grassi epossidati liberati per idrolisi basica dagli oli epossidati. Gli acidi grassi epossidati identificati e quantificati di interesse sono: l'acido linoleico epossidato (C18-2E) e l'acido linolenico epossidato (C18-3E). Dal rapporto C18-2E/ C18-3E tra le concentrazioni riscontrate, note che siano le composizioni acide degli oli di soia (NGD 014-02) e di lino², è possibile identificare con buona approssimazione se il materiale analizzato risulti contaminato da ESBO o ELO, mentre la quantificazione della contaminazione viene calcolata dalla abbondanza riscontrata dell'acido epossidato maggiormente espresso; il risultato viene espresso anche come somma (oli epossidati come esbo o oli epossidati come elo).

Il grasso del campione e il materiale di chiusura vengono estratti con opportuno solvente e un'aliquota dello stesso viene sottoposta a transesterificazione con metossido di sodio. Il grasso esterificato, dopo opportuna diluizione, viene analizzato in HPLC equipaggiato con rivelatore di massa.

Il limite di rivelabilità, per tutti i principi, negli alimenti ad uso umano è di 5 mg/kg espresso sul grasso e sul campione tal quale è legato alla quantità di grasso presente nel campione. Nel mastice e nelle materie plastiche è di 50 mg/kg e nelle capsule è di 0,005 mg/capsula.

¹ Recenti studi hanno adottato un approccio differente da quello previsto dalla normativa e prevedono di simulare il reale contatto che avviene durante la vita del prodotto; si propone di sigillare un vaso di vetro contenente pochi mL di olio (ad. es. 10 mL) con la capsula da analizzare. Dopo agitazione il vaso viene messo in una stufa alle condizioni di temperatura previste dal DM (1° step) in posizione dritta. Il volume di olio che rimarrà adesivo alla capsula sarà poco e la migrazione dei componenti la capsula raggiungerà un equilibrio dopo pochi giorni. A questo punto l'olio va analizzato ed una uguale quantità sarà messa nuovamente in contatto con la capsula con le stesse modalità; il sistema va nuovamente condizionato e si otterrà una seconda aliquota su cui seguire le analisi di migrazione specifica (2° step). Gli step possono essere reiterati enne volte. I sostenitori di questo approccio affermano che la massa assoluta di materiale cedibile dalla guarnizione e presente nel volume di olio di ciascuna delle prime reiterazioni sia pressoché costante; ne consegue che il valore approssimato della cessione specifica sia estrapolabile dalla massa stimata nel primo step moltiplicata per il numero di step cui il prodotto sarà sottoposto in funzione del suo percorso di vita.

² L'olio di soia consiste in un miscuglio di trigliceridi la cui composizione acidica media, vista in funzione degli acidi grassi predominanti, è: palmitico (C16:0) = 11%, stearico (C18:0) = 4%, oleico (C18:1) 23%, linoleico (C18:2) = 55%, linolenico (C18:3) = 8%. L'olio di lino consiste in un miscuglio di trigliceridi la cui composizione acidica media secondo gli acidi grassi predominanti è: palmitico (C16:0) = 6%, stearico (C18:0) = 2,5%, oleico (C18:1) 19%, linoleico (C18:2) = 24%, linolenico (C18:3) = 47%.

FTALATI (MP-492): il metodo consente la determinazione dei residui di ftalati in materiali plastici, prodotti cosmetici, carta, capsule destinate al contatto con gli alimenti e alimenti ad uso umano. Gli ftalati in oggetto sono: di-cicloesil-ftalato, di-metil-ftalato, di-etil-ftalato, di-isobutil-ftalato, di-isodecil-ftalato, di-isononil-ftalato, di-isoottil-ftalato, di-n-amil-ftalato, di-n-butil-ftalato, di-n-octil-ftalato, bis-2-etilesil-ftalato e butil-benzil-ftalato. I principi vengono estratti con opportuno solvente. L'estratto ottenuto, opportunamente diluito, viene analizzato in gascromatografo equipaggiato con rivelatore di massa. Il limite di rivelabilità per gli alimenti, tranne gli oli e i grassi, è di 2 mg/kg per di-isoottil-ftalato, di-isononil-ftalato e di-isodecil-ftalato, e di 0,5 mg/kg per gli altri ftalati. Il limite di rivelabilità per le capsule viene espresso in mg/capsula e dipende dalla superficie totale delle capsule analizzate. L'analisi viene effettuata su un numero di capsule tali da avere una superficie totale di circa 150 cm² a cui corrisponde un limite di rivelabilità di 1 mg per ogni ftalato. Il limite di rivelabilità per le altre matrici è di 10 mg/kg per ciascun ftalato.

POLIADIPATI (MP-1514): Il metodo consente la determinazione di poliadiipati in conserve alimentari, in olio e nei simulanti di cessione in seguito a test di cessione (secondo le modalità riportate nel Decreto Ministeriale in vigore al momento dell'analisi) su coperchi e materie plastiche destinati al contatto con gli alimenti. I poliadiipati vengono determinati simultaneamente in due modi: da un lato, dopo idrolisi e transesterificazione, vengono analizzati mediante LC/MS/MS attraverso la rilevazione di dimetil estere dell'acido adipico e dall'altra, dopo estrazione con opportuno solvente e successiva diluizione in fase mobile, vengono rilevati in LC/MS come molecole tal quali. In entrambi i casi si sfruttano la ionizzazione positiva in ambiente acido ed una sorgente di tipo ESI. Il limite di rivelabilità del metodo è di 3 mg/Kg (espresso sulla frazione lipidica).

DIBUTILSEBACATO (MP-1683): Il metodo consente la determinazione di dibutilsebacato in olio e nei simulanti di cessione in seguito a test di cessione (secondo le modalità riportate nel Decreto Ministeriale in vigore al momento dell'analisi) su coperchi e materie plastiche destinati al contatto con gli alimenti. Il campione viene sottoposto ad estrazione con opportuno solvente successivamente allontanato per evaporazione. L'estratto secco viene poi ripreso con adeguata fase mobile, sottoposto a purificazione SPE e sottoposto ad analisi LC/MS/MS condotta su sorgente ESI in modalità positiva. Il limite di rivelabilità del metodo è di 1 mg/Kg.

EURUCAMIDE e OLEAMIDE (MP- 1557): Il metodo consente la determinazione dei residui di erucamide e oleamide in materiali plastici quali ad esempio pellicole e in capsule destinate al contatto con gli alimenti. La determinazione può essere effettuata anche nell'olio in seguito a test di cessione su capsule e materie plastiche destinate al contatto con gli alimenti. Le capsule e i materiali plastici vengono estratti con opportuno solvente oppure vengono messi a contatto con il liquido simulante secondo le modalità riportate nel Decreto Ministeriale in vigore al momento dell'analisi. Sul liquido simulante vengono determinati i principi migrati dal materiale plastico o dalla capsula, effettuando un'estrazione con opportuno solvente. Gli estratti sono quindi analizzati mediante un gascromatografo equipaggiato con rivelatore di massa.

Il limite di rivelabilità, per ciascun principio, è di 10 mg/kg per gli oli derivanti dal liquido di cessione e per i materiali plastici. Il limite di rivelabilità per le capsule è pari a 1/n mg/capsule dove n è il numero di capsule analizzate. L'analisi viene effettuata su un numero di capsule tali da avere una superficie totale di circa 150 cm² a cui corrisponde un limite di rivelabilità di 1 mg per ciascun principio.

ACETIL TRIBUTIL CITRATO (MP-1633): Il metodo consente la determinazione di acetil tributil citrato (ATBC) in olio e nei simulanti di cessione in seguito a test di cessione (secondo le modalità riportate nel Decreto Ministeriale in vigore al momento dell'analisi) su coperchi e materie plastiche destinati al contatto con gli alimenti. Dopo estrazione con opportuno solvente, si elimina il solvente per evaporazione e si riprende con una miscela adatta all'analisi cromatografica in fase gassosa. La rilevazione avviene mediante GC/MS/MS condotta su sorgente EI ad impatto elettronico. Il limite di rivelabilità del metodo è di 6 mg/Kg.

4 – CONCLUSIONI

Dal 1 luglio 2008 le autorità di controllo, in particolare quella Svizzera, verificheranno l'idoneità alimentare di prodotti conservati in vasetti secondo quanto riportato nella direttiva 2002/72/CE e smi e nel DM 21/03/73 e smi.

Sarà di importanza fondamentale conoscere a fondo quali possono essere le potenzialità ed i limiti del

proprio prodotto per evitare il rischio di un esito non conforme al momento del controllo.

CHELAB fornisce una vasta gamma di servizi che partendo dalla valutazione del piano analitico, è in grado di determinare la migrazione globale e specifica secondo le leggi vigenti fino a sviluppare metodi che possono fornire un quadro completo del prodotto. Infatti, grazie alla sua dotazione strumentale di assoluto valore, CHELAB può condurre studi mirati per la determinazione delle molecole utilizzate nella composizione delle guarnizioni che assicurano la tenuta delle capsule.