

Moca

La migrazione delle sostanze volatili

La GC-MS è l'analisi principe per determinarne la presenza

di *Adriana Rullo*
Chimica

I materiali e gli oggetti destinati ad entrare in contatto con gli alimenti devono essere sottoposti ad analisi di laboratorio per verificare che siano effettivamente idonei a tale funzione. E la tecnica della gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa si dimostra di estrema validità, fornendo risultati quali-quantitativi in tempi brevi e dettagliati

Nel corso del tempo il problema dell'imballaggio è diventato sempre più importante, con un graduale aumento della complessità funzionale ad esso legato. Si pensi, ad esempio, al passaggio dai semplici contenitori, quali anfore in terracotta per il contenimento di olio o vino, agli imballaggi utilizzati al giorno d'oggi per il trasporto e la conservazione a lunga durata, come ad esempio

intelligent packaging ed active packaging.

Il packaging alimentare, anche noto come "imballaggio" o "confezionamento alimentare", è il processo con cui viene applicata una protezione agli alimenti, che permette loro di non essere influenzati dall'ambiente esterno, mantenendosi integri e conservando, di conseguenza, le proprietà del prodotto durante tutte le fasi del processo, dal confezionamento al consumo.

Partendo dalla definizione di imballaggio secondo l'articolo 218 del decreto legislativo 152/2006, il packaging può essere suddiviso nel seguente modo:

- imballaggio primario: rappresenta l'unità di vendita destinata all'utente finale o al consumatore. È il contenitore posto a diretto contatto con il prodotto, ossia l'involucro più interno (ad esempio, bottiglia dell'acqua, confezione di pasta);
- imballaggio secondario: è costituito dall'insieme di più unità di vendita, raggruppa, cioè, un certo numero di imballaggi primari, come il caso del film avvolgente sei bottiglie di acqua;
- imballaggio terziario: consente trasporto e stoccaggio di un gran numero di unità di vendita. È, quindi, utilizzato principalmente a livello logistico con il compito di proteggere più imballaggi primari e/o secondari. Classici esempi sono i pallet-box o gli scatoloni contenenti più confezioni.

Funzioni del packaging

Per essere idoneo e regolamentare agli scopi di vendita, il packaging deve avere sette requisiti, ossia funzioni tecniche e di marketing, riportate di seguito:

- contenere il prodotto, che può essere di varia natura (liquido, solido, granulare);
- proteggere il prodotto da eventuali sollecitazioni meccaniche, durante il trasporto, e da tutte le fonti di contaminazione dall'esterno, che potrebbero causare delle alterazioni fisiche, chimiche o microbiologiche, provocando un cambiamento delle caratteristiche organolettiche, nutrizionali e igienico-sanitarie;
- conservare il prodotto per il tempo che intercorre tra confezionamento, commercializzazione e consumo, anche in condizioni avverse;
- presentare il prodotto idoneamente, consentendone l'identificazione ed un corretto riconoscimento, differenziandolo dai prodotti concorrenti;
- comunicare con il consumatore. Per sottolineare la valenza di comunicazione, che è insita in qualsiasi forma di packaging, l'imballaggio è definito "*silent seller*" (venditore silenzioso);
- informare il consumatore riguardo l'uso, la conservazione del prodotto e il riciclaggio dell'imballaggio. Contiene, infatti, informazioni di tipo commerciale, di utilità e di ausilio per le identificazioni (etichettatura, informazioni nutrizionali, rintracciabilità, marchi);
- trasportare il prodotto da un luogo all'altro, senza danneggiare o alterare il contenuto. Deve, inoltre, essere comodo e pratico nelle varie operazioni di distribuzione, vendita, apertura-richiusura, uso, riciclaggio e smaltimento.

Gli imballaggi alimentari, inoltre, devono essere realizzati con materiali specifici, in grado di minimizzare il deterioramento del prodotto e non rilasciare sostanze tossiche o nocive. Tali materiali, che ricadono sotto la definizione di Moca (Materiali ed oggetti a contatto con gli alimenti), devono essere sufficientemente inerti, in modo da evitare che i loro componenti incidano negativamente sulla salute del consumatore o influenzino la qualità degli alimenti.

Le sostanze che possono migrare dall'imballaggio all'alimento

Le sostanze più comuni nel settore del packaging che possono trasferirsi dalle materie plastiche agli alimenti appartengono a tre categorie: additivi, residui e prodotti di neoformazione.

Additivi

Gli additivi sono sostanze che vengono aggiunte intenzionalmente al materiale plastico per modificarne alcune caratteristiche o conferire una particolare funzione. Sono necessari, infatti, per ottenere le proprietà richieste dagli imballaggi plastici. Esempi di additivi utilizzati nella produzione di materiali ed oggetti in plastica sono gli ftalati, che vengono utilizzati come agenti plastificanti, in grado di migliorare la flessibilità e la modellabilità del polimero a cui sono stati addizionati. Gli ftalati (sintetizzati per doppia esterificazione dell'acido 1,2 benzendicarbossilico, conosciuto come acido ftalico, con alcoli lineari o ramificati) risultano solubili principalmente negli oli. Nel caso in cui vengano utilizzati in contatto con alimenti oleosi o contenenti grassi, infatti, tendono a fuoriuscire dalla matrice e a migrare dall'imballaggio all'alimento, non formando legami stabili e irreversibili con la materia plastica a cui sono addizionati. Essendo stati classificati, inoltre, come interferenti endocrini, ossia capaci di alterare l'equilibrio ormonale dell'organismo vivente in cui si trovano (esseri umani compresi), il loro utilizzo è stato vietato nel corso degli anni.

Residui

I residui sono, invece, sostanze di diversa natura, che vengono normalmente utilizzate nella polimerizzazione (come monomeri, catalizzatori, solventi adesivi), che, a causa di un'incompleta reazione di polimerizzazione, possono residuare nel prodotto finito e migrare, perciò, verso l'alimento. Un esempio del monomero della plastica è il bisfenolo A (BPA), che, in associazione ad altre sostanze, viene utilizzato nella produzione del policarbonato. Il BPA è classificato come sostanza con effetti estrogenici, capace di alterare la funzione della tiroide, del sistema immunitario, nervoso e riproduttivo. Alla luce dei suoi effetti sulla salute umana, è stato limitato il suo impiego in diversi Paesi europei, tra cui l'Italia. A tal proposito, l'Efsa ha concluso la propria valutazione

del rischio completa del BPA nel 2006, fissando per questa sostanza una dose giornaliera tollerabile di 0,05 mg/Kg di peso corporeo/giorno. In Italia, addirittura, è stata emessa una direttiva che vieta l'utilizzo del BPA nei biberon in policarbonato per l'infanzia. Riscaldando il biberon in determinate condizioni, infatti, piccole quantità di BPA possono passare dal contenitore al latte ed essere, quindi, ingerite.

Prodotti di neoformazione

I prodotti di neoformazione, infine, sono sostanze che si originano dalla decomposizione spontanea del materiale dell'imballaggio o che derivano dalla reazione dei suoi costituenti. È noto il fenomeno di formazione di questi composti nell'acqua contenuta nelle bottiglie di plastica per effetto delle radiazioni e del calore del sole.

Dal punto di vista analitico, i controlli per la verifica di conformità dei materiali risultano complessi, in quanto nella maggior parte dei casi non viene valutata l'effettiva contaminazione nell'alimento, ma la possibilità o potenzialità di rilascio di un contaminante da parte di un materiale, in determinate condizioni di utilizzo. Le analisi effettuate sui campioni prelevati prevedono la determinazione della migrazione specifica e globale di contaminanti eventualmente presenti sul materiale.

Per le prove in laboratorio, spesso, vengono utilizzate delle "soluzioni simulanti" al posto del campione vero e proprio, con caratteristiche di migrazione e cessione molto simili al campione stesso.

I simulanti sono scelti in base all'uso a cui è destinato il materiale e da un elenco dettagliato, pubblicato nella Gazzetta ufficiale della Repubblica italiana, in cui sono riportati i principali alimenti corrispondenti ai simulanti. I dati ottenuti devono essere confrontati con i valori delle tabelle dei limiti di migrazione, presenti negli allegati delle normative europee e nazionali. Nelle normative sono, inoltre, riportate la temperatura ed il tempo a cui condurre le prove, che devono, in ogni caso, rappresentare le condizioni peggiori prevedibili per l'impiego.

Tipologie di migrazione dall'imballaggio all'alimento

La migrazione di componenti dall'imballaggio verso l'alimento può avvenire in tre modi

differenti, a seconda della volatilità e diffusività delle sostanze presenti:

- migrazione spontanea – La migrazione spontanea avviene in presenza di sostanze volatili o monomeri (come BPA ed etilene) che possono migrare sia verso l'alimento sia verso l'ambiente esterno. L'entità della migrazione dipende dalla temperatura, dal tempo di contatto, dalla solubilità che queste sostanze hanno nell'alimento stesso. In questo caso, perciò, l'alimento acquista il classico "odore di plastica" (Figura 1);
- migrazione di sostanze diffusive per contatto – È la migrazione di sostanze solubili nell'alimento, ma non volatili, che richiede il contatto tra le due fasi. È una migrazione



Figura 1 – Migrazione spontanea.

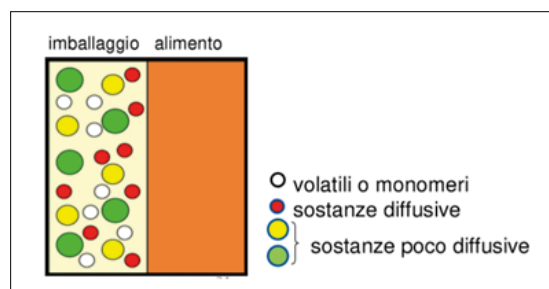


Figura 2 – Migrazione di sostanze diffusive per contatto.

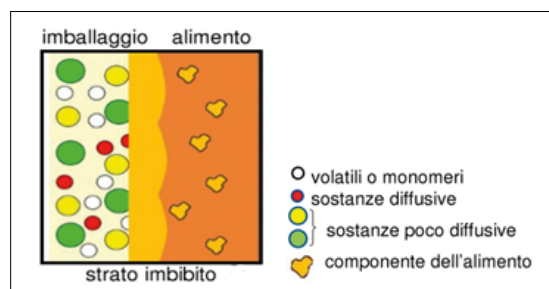


Figura 3 – Migrazione di sostanze poco diffusive.

veloce perché i migranti hanno elevati coefficienti di diffusione ed è caratteristica degli agenti antistatici e di alcuni additivi, come gli ftalati (Figura 2);

- migrazione di sostanze poco diffusive – È preceduta dalla migrazione negativa di un componente (di solito di natura lipidica) dall'alimento all'imballaggio. Nello strato dell'imballaggio rigonfiato dall'assorbimento (imbibito) aumenta la diffusività e può avvenire la migrazione delle sostanze poco diffusive (Figura 3).

Analisi in GC-MS

Per determinare l'eventuale presenza di COV (composti organici volatili) nel materiale da packaging si utilizza l'analisi in GC-MS. La gascromatografia, infatti, rappresenta la tecnica principe per analisi relativamente veloci e poco costose, grazie all'elevata sensibilità e alla possibilità di separare un gran numero di analiti contemporaneamente.

Per l'analisi di sostanze volatili o volatilizzabili, viene utilizzato, di solito, un gascromatografo accoppiato a spettrometria di massa (GC-MS), che consente di ottenere informazioni qualitative e quantitative, circa gli analiti presenti. Il cromatogramma risultante, infatti, è composto da picchi separati e definiti da tempo di ritenzione e abbondanza relativa.

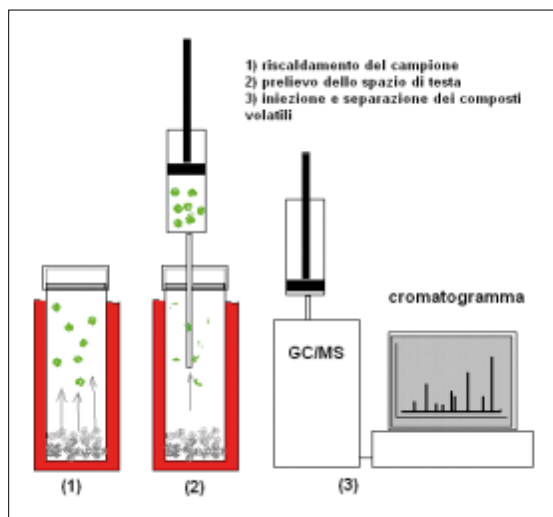


Figura 4 – Analisi dello spazio di testa.

Ogni picco del cromatogramma rappresenta una molecola specifica (analisi qualitativa), caratterizzata da un preciso tempo di ritenzione, che dipende dall'interazione che il campione in esame ha con la fase stazionaria della colonna cromatografica. Il secondo parametro importante ottenuto con il cromatogramma è l'area del picco, cioè la superficie delimitata dal contorno del picco e la linea di base. L'integrazione di quest'area è correlabile alla quantità di analita effettivamente presente nel campione (analisi quantitativa).

Parlando di packaging, il campione da analizzare tramite GC-MS è un solido che, in seguito a riscaldamento, potrebbe decomporre, rilasciando componenti volatili nella colonna. Ciò potrebbe far credere che essi fossero già presenti nel campione originale. Il residuo potrebbe, inoltre, interferire con le successive iniezioni.

Per ovviare a questo problema, si utilizza un'analisi di tipo indiretto, attraverso cui è possibile analizzare eventuali componenti volatili presenti in una matrice essenzialmente non volatile. Questa tecnica, chiamata analisi dello spazio di testa, consiste nel creare un sistema chiuso (vial), contenente il campione originale, nel quale verrà raggiunto un equilibrio tra il campione e la fase gas presente.

Il vial viene termostato, in una camera, ad una temperatura costante, tale da favorire il passaggio degli analiti in fase vapore, fino all'equilibratura tra le due fasi. In seguito, un volume predefinito dello spazio di testa viene introdotto, attraverso il gas carrier (generalmente elio), nella colonna cromatografica per essere analizzata secondo la normale procedura della gascromatografia (Figura 4). Si riesce, così, ad ottenere un cromatogramma che dà informazioni dettagliate quali-quantitative circa le sostanze presenti nel materiale da packaging.

Risulta evidente, dunque, la necessità di sottoporre i Moca ad analisi di laboratorio per verificare che siano effettivamente idonei al contatto alimentare, rispettando i limiti di migrazione previsti dalle normative, e che non siano, di conseguenza, tossici per l'uomo. A tal proposito, la tecnica della gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS) si dimostra di estrema validità, fornendo risultati quali-quantitativi in tempi brevi e dettagliati.