

SPETTROMETRIA DI MASSA PER L'ANALISI DI POSSIBILI CONTAMINANTI PRESENTI IN MATERIALI A CONTATTO CON GLI ALIMENTI

Si definiscono “materiali a contatto con gli alimenti” tutti i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con gli alimenti, dai più comuni quali ad esempio imballaggi e recipienti, utensili da cucina, posate e stoviglie, ecc, a quelli che appartengono alla componentistica industriale dei macchinari impiegati nella loro produzione, trasformazione, trasporto, ecc. Detti materiali possono essere costituiti da plastiche, gomma, carta, vetro, metallo, ecc.

La legislazione della Comunità Europea che disciplina i materiali a contatto con gli alimenti include anche quelli a contatto con le acque destinate al consumo umano, ad esempio le bottiglie, ad eccezione degli impianti fissi di approvvigionamento idrico, sia pubblici sia privati.

Il motivo per cui la sicurezza dei materiali destinati a venire a contatto con gli alimenti deve essere oggetto di valutazione è dovuto alla possibile, accidentale migrazione di parte di essi o di sostanze in essi contenuti o di neo formazione, direttamente nei cibi. I materiali dovrebbero essere fabbricati in base a precise normative sancite dai regolamenti comunitari, che impongono anch'essi buone pratiche di fabbricazione affinché qualsiasi potenziale trasferimento agli alimenti non comporti un pericolo per la salute.

A difesa dei consumatori e al fine di tutelare la sicurezza degli alimenti prodotti e commercializzati, i materiali e oggetti destinati a venire a contatto con gli alimenti sono disciplinati sia da provvedimenti nazionali che comunitari. In particolare il regolamento stabilisce che tutti i materiali ed oggetti che, a qualsiasi titolo, entrano in contatto con gli alimenti devono essere prodotti conformemente alle buone pratiche di fabbricazione e, in condizioni d'impiego normale o prevedibile, non devono trasferire agli alimenti componenti in quantità tali da:

- costituire un pericolo per la salute umana
- comportare una modifica inaccettabile della composizione dei prodotti alimentari
- comportare un deterioramento delle loro caratteristiche organolettiche

Lo spirito della normativa si basa sulle cosiddette “liste positive” delle sostanze che possono essere utilizzate nella produzione di tali materiali con le eventuali limitazioni e restrizioni, nonché sulle modalità per il controllo dell'idoneità al contatto alimentare. (*Ministero della Salute*).

MATERIALE PLASTICO

Le materie plastiche trovano ogni giorno di più una maggiore utilizzazione in ogni campo e stanno sostituendo i materiali più tradizionali impiegati dall'uomo (legno, ferro, cemento, vetro, carta, ecc.)

in quanto risultano più leggeri, più economici, richiedono minor manutenzione, appaiono più plasmabili ed in definitiva presentano una maggiore versatilità di impiego.

Le materie plastiche di sintesi sono composte da monomeri trasformati mediante reazioni chimiche di polimerizzazione in una struttura macromolecolare, il polimero, che costituisce il principale componente strutturale. Al polimero si aggiungono additivi per conseguire determinati effetti tecnologici. Si ottengono così polimeri con proprietà, strutture e dimensioni diverse in funzione dei differenti tipi di monomeri e delle tecniche di polimerizzazione impiegate.

A causa della loro indiscussa importanza e diffusione, l'impiego delle materie plastiche in campo alimentare è regolamentato da una direttiva specifica che stabilisce un elenco di monomeri autorizzati, altre sostanze di partenza e gli additivi autorizzati per la fabbricazione di materiale plastico, nonché i limiti di migrazione globale e specifica.

La Commissione Europea ha istituito un regolamento applicabile alle plastiche utilizzate in materiali a contatto con alimenti, il *regolamento UE 10/2011* denominato “**PIM**”(Plastic Implementation Measure).

Dal punto di vista della sicurezza i polimeri plastici hanno un alto peso molecolare (5000-1 milione D) e dunque la loro disponibilità biologica è trascurabile. Tuttavia, a causa dell'uso di additivi a basso peso molecolare (<1000D) e della presenza di monomeri non reattivi e/o prodotti di degradazione, c'è una possibilità di esposizione umana a questi componenti. In generale le sostanze che possono migrare dai materiali plastici all'alimento sono i monomeri e le sostanze d'avviamento, i catalizzatori, i solventi, gli additivi ed eventuali composti di neoformazione da processi degradativi.

ADDITIVI DELLA PLASTICA

Numerosi additivi vengono impiegati per valorizzare le proprietà naturali dei diversi tipi di plastica, per ammorbidirli, colorarli, renderli più processabili o più durevoli. I prodotti possono essere resi rigidi o flessibili, opachi, trasparenti, o colorati; isolanti o conduttivi; resistenti al fuoco ecc..., attraverso l'uso di opportuni additivi.

Gli additivi vengono classificati in base alla loro funzione generale e specifica azione. I più comuni sono i **plastificanti**, gli **antiossidanti**, gli **stabilizzanti della luce**, gli **stabilizzanti termici**, i **coloranti**.

L'interesse in relazione alla sicurezza alimentare verso questi additivi nasce dalla preoccupazione che potrebbero migrare negli alimenti stessi e di conseguenza essere ingeriti dal consumatore con conseguenze negative per la salute. Additivi e sostanze chimiche presenti nel polimero possono

migrare, soprattutto se presenti in utensili o contenitori utilizzati per la cottura o il riscaldamento degli alimenti.

Il **policarbonato** (PC) deve il suo nome ai gruppi carbonato che si ripetono, sotto forma di diesteri, nella catena principale. La più comune e utilizzata tipologia di PC è quello derivato da bisfenolo A (BPA). Il BPA è da anni oggetto di studio per quello che riguarda la sua tossicità e in particolare l'attenzione è stata rivolta all'esposizione nei neonati e nei bambini allattati con biberon in PC; per tale motivo l'EFSA nel 2006 ha fissato per questa sostanza una dose giornaliera tollerabile (DGT o TDI) di $0,05 \text{ mgKg}^{-1}$ di peso corporeo/giorno.

Per migliorarne le caratteristiche, frequentemente il policarbonato viene additivato con varie sostanze dando vita ai tecnopolimeri, tra cui agenti stabilizzanti, plastificanti, coloranti, lubrificanti, ritardanti la fiamma.

Gli oggetti in PC vengono prodotti a partire dall'unione di pellet costituiti esclusivamente dal polimero e *masterbatches* ovvero pellet contenenti additivi e coloranti. Tuttavia, spesso la tracciabilità dei coloranti utilizzati in questi *masterbatches* si perde a monte, poiché i produttori di plastiche acquistano pellets già colorati, e non vengono fornite informazioni sul tipo di coloranti o additivi utilizzati (l'unico obbligo previsto riguarda l'emissione di una dichiarazione di conformità della plastica in questione per il contatto con gli alimenti). Anche i prodotti *Made in Italy* sono toccati da questa problematica, in quanto i *masterbatches* impiegati in genere sono importati da Paesi europei o extraeuropei e la maggioranza dei coloranti utilizzati sono di origine cinese ed australiana.

METODOLOGIE DI ANALISI: SPETTROMETRIA DI MASSA

Ai fini di una corretta valutazione del rischio inerente la possibile migrazione di sostanze dai materiali polimerici agli alimenti che vi entrano in contatto, sono richieste metodologie analitiche sempre più *accurate e sensibili*.

Le tecniche analitiche hanno l'obiettivo di identificare i potenziali migranti e di determinarne il livello nei materiali e negli alimenti con i quali entrano in contatto. Tuttavia, a causa delle basse concentrazioni dei migranti e della complessità della matrice alimentare, le analisi di laboratorio sono molto lunghe e complesse.

La spettrometria di massa è una tecnica analitica che misura la massa di molecole e di atomi. Uno spettrometro di massa consiste di tre parti: sorgente ionica, analizzatore di massa e detector. Nella prima fase le molecole sono portate in fase gassosa e quindi ionizzate nella sorgente ionica, successivamente l'analizzatore separa gli ioni così ottenuti in funzione del loro rapporto

massa/carica (m/z), i quali vanno a colpire il detector che misura l'intensità di corrente relativa ad ogni ione. Uno spettrometro di massa esegue i seguenti processi:

- produce ioni dal campione nella sorgente di ionizzazione
- separa questi ioni in base al loro rapporto massa/carica nell'analizzatore di massa
- frammenta gli ioni selezionati e analizza i frammenti in un secondo analizzatore
- rileva gli ioni che figurano dall'ultimo analizzatore e misura le loro abbondanze con il detector che converte gli ioni in segnale elettrico.

L'accoppiamento HPLC-MS richiede un sistema di interfacciamento che renda compatibili le due tecniche. Infatti la cromatografia liquida opera in fase liquida con flussi a pressioni elevate, mentre la spettrometria di massa opera in fase gassosa e in condizioni di alto vuoto.

L'interfaccia ESI (Electrospray Ionization) consente di analizzare un'ampia gamma di composti organici variabili per polarità e per peso molecolare. Il campione, in uscita dal sistema HPLC, giunge all'estremità del capillare (*needle*) della sorgente ionica per mezzo di un gas, generalmente azoto, utilizzato sia durante la nebulizzazione e l'evaporazione del campione, sia come gas ausiliario (*auxiliary gas*), il cui compito è quello di abbassare l'umidità interna della sorgente ionica. Il potenziale del capillare può essere positivo o negativo, in base al tipo di analisi che si vuole effettuare.

Recentemente è stata messa a punto una nuova linea di spettrometri di massa da banco ibridi ad alta risoluzione: il Q-Exactive. Questo tipo particolare di analizzatore è costituito a monte da un filtro quadrupolare, dalla C-Trap che ha il compito di accumulare gli ioni e di smorzare le collisioni tra gli ioni e infine dall'Orbitrap. Gli ioni sono inviati nell'Orbitrap dalla C-trap, in "pacchetti".

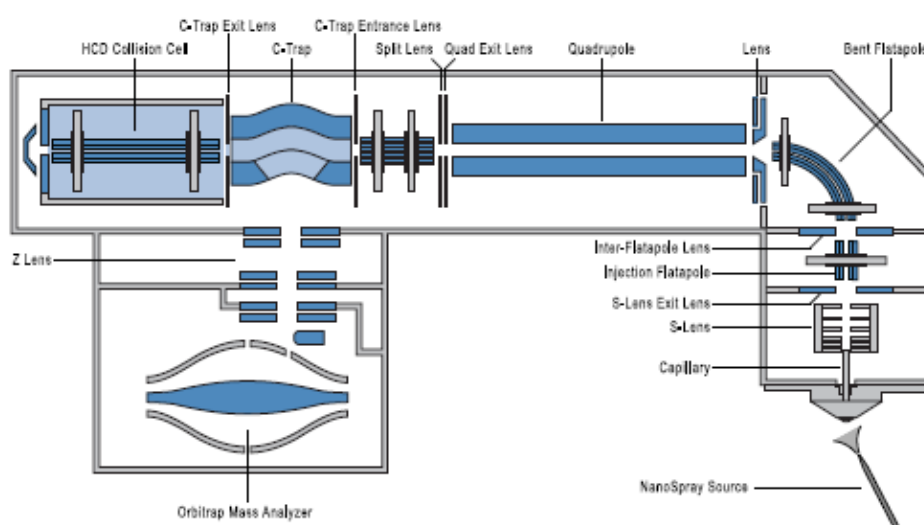


Figura 1. Schema della struttura di un sistema Orbitrap

L'Orbitrap può essere considerato un modello modificato e innovativo di trappola ionica quadrupolare. Tra la sorgente di ionizzazione e la C-trap è presente un analizzatore selettivo della massa a quadrupolo. La combinazione di un filtro di massa a quadrupolo con un analizzatore Orbitrap ci permette di avere un'alta risoluzione di analisi della massa nell'ordine dei ppm e con quattro cifre decimali. Lo spettrometro di massa Orbitrap permette di misurare la massa di uno ione e dei suoi isotopi con l'accuratezza sufficiente a determinare la sua composizione elementare.

Obiettivo dell'esperienza

La presente esperienza ha come scopo quello di mostrare un metodo di estrazione e di analisi basato sulla cromatografia liquida-spettrometria di massa tandem per la determinazione simultanea, sensibile e selettiva dei possibili contaminanti presenti in plastiche destinate al contatto con gli alimenti.

E' stato messo a punto un metodo per la separazione dei più comuni additivi utilizzati nelle plastiche alimentari e per analizzare campioni in policarbonato, focalizzando l'attenzione anche nell'individuazione dei coloranti.

Una volta identificati i componenti dei materiali considerati, vengono eseguite prove di migrazione su campioni differenti per data di produzione, grado di usura ed aspetto (colorati, trasparenti, ecc), impiegando dei simulanti alimentari.

Preparazione del campione

Il metodo per l'identificazione degli additivi presenti nel campione prevede una fase di dissoluzione del policarbonato con cloroformio e una fase di estrazione/precipitazione con metanolo, tale da provocare la precipitazione del materiale e allo stesso tempo l'estrazione dei composti d'interesse.

Le prove di migrazione vengono eseguite prendendo in considerazione due diversi simulanti alimentari per gli alimenti ad elevato tenore di grassi: soluzione EtOH/H₂O 95%/5% v/v oppure n-ottano 100%. Per simulare quanto avviene durante l'impiego di questi materiali viene impiegata una camera climatica, settata secondo idonei parametri di temperatura, ventilazione, umidità relativa e durata.