Ordine dei Tecnologi Alimentari
dell'Emilia Romagna Toscana Marche ed Umbria

Alma Mater Studiorum
Università di Bologna

CONTAMINAZIONE DEGLI ALIMENTI DA PACKAGING

Parte 1 - ASPETTI GENERALI

Prof. Giorgio Bonaga

21 ottobre 2017

1. PREMESSA

Nell'ultimo "World Food Summit" della FAO (Roma, novembre 2009) tutti i Paesi partecipanti hanno sottoscritto la seguente dichiarazione:

"… è riaffermato il diritto fondamentale di ogni individuo di avere accesso ad alimenti sani, nutrienti e privi di rischio per la salute, in linea con il diritto ad un'alimentazione adeguata e il diritto di ogni individuo alla libertà dalla fame"

Il rischio per la salute umana dovuto all'ingestione (tecnicamente "*esposizione*") di alimenti dipende da numerosi fattori che dipendono dalle caratteristiche di ciò che si ingerisce e dalle caratteristiche del soggetto che ingerisce. Può sorprendere quanto siano differenti le cause del rischio alimentare percepito rispetto quelle del rischio reale, ma soprattutto la differente importanza relativa di ciascun fattore che concorre a definire il rischio alimentare. La Tabella 1 riporta i fattori di rischio, percepito e reale, ciascuno con la propria importanza relativa.

Tabella 1 - Rischio percepito *vs* rischio reale

RISCHIO ALIMENTARE PERCEPITO	RISCHIO ALIMENTARE REALE	IMPORTANZA
1. Additivi e coadiuvanti tecnologici	1. Contaminanti microbiologici	100.000
2. Residui di pesticidi	2. Squilibrio nutrizionale	100.000
3. Contaminanti chimici e ambientali	3. Contaminanti chimici e ambientali	100
4. Squilibrio nutrizionale	4. Sostanze tossiche presenti in natura	100
5. Sostanze tossiche presenti in natura	5. Residui di pesticidi	1
6. Contaminanti microbiologici	6. Additivi e coadiuvanti tecnologici	1

* La graduatoria del rischio ALIMENTARE percepito si basa sui risultati del sondaggio europeo (Eurobarometer Report – EFSA, 2015).

** La graduatoria del rischio alimentare rEALE si basa sull'elaborazione statistica dei rapporti dell'Agenzia europea RASFF (*Rapid Alert System for Food and Feed*).

2. CENNI DI TOSSICOLOGIA DEGLI ALIMENTI

La tossicologia degli alimenti è un settore della tossicologia generale che si può definire:
"lo studio sistematico delle sostanze potenzialmente tossiche presenti negli alimenti".
I suoi obiettivi sono individuare:

- la natura chimica dei tossici alimentari
- le fonti da cui provengono
- i loro meccanismi d'azione
- le manifestazioni degli effetti che producono
- i limiti di sicurezza rispetto il loro consumo

La tossicologia degli alimenti (*food toxicology*) indaga sui fattori che concorrono a determinare la *"tossicità"* delle sostanze presenti negli alimenti (*nutrienti* e/o *xenobiotici*), valutando anche le reazioni dell'ospite e, di conseguenza, la *"sicurezza"* degli alimenti. Gli *xenobiotici* sono le sostanze presenti negli alimenti che, contrariamente ai nutrienti, *non sono necessarie* o *sono nocive* per lo svolgimento delle reazioni biochimiche vitali, anche se

gli additivi alimentari svolgono alcune funzioni utili per l'industria alimentare. In base alla fonte da cui provengono gli xenobiotici possono essere classificati in 4 categorie:

1. Additivi alimentari
2. Sostanze antinutrizionali e tossiche presenti in natura
3. Contaminanti chimici, biologici, ambientali
4. Sostanze tossiche di origine endogena

1. Additivi alimentari
Sono sostanze che vengono aggiunte agli alimenti affinché svolgano una funzione: conservare, stabilizzare, colorare, aromatizzare, ecc. Una parte considerevole della produzione di alimenti non viene consumata immediatamente, ma trasportata nei centri urbani e conservata per un periodo di tempo più o meno lungo. L'uso di sostanze conservanti è una delle pratiche più diffuse ed economiche per allungare la "*shelf life*" degli alimenti. Purtroppo, a certe concentrazioni, alcuni conservanti si sono rivelati nocivi. Pur tuttavia, per la maggior parte degli additivi ammessi dalla normativa europea è stata dimostrata l'assoluta innocuità nei confronti dell'organismo umano, naturalmente alle dosi di impiego consentite.

2. Sostanze antinutrizionali e tossiche presenti in natura
I tossici presenti in natura provengono dai processi metabolici di vegetali, animali e microrganismi, dai quali i prodotti alimentari derivano. Alcune sostanze sono tossiche altre sono dotate soltanto di attività antinutrizionale. Quando è possibile rimuovere (lavaggio, cottura, calore, radiazioni, ecc.) questi composti dai rispettivi substrati per eliminare il rischio di un danno all'organismo, la materia prima diventa commestibile.

3. Contaminanti chimici, biologici, ambientali
Gli alimenti vengono prodotti in un certo ambiente e, dunque, sono soggetti alle contaminazioni derivanti dall'aria, dall'acqua e dagli esseri viventi (animali e vegetali).
3a. **Contaminanti chimici**
Le contaminazioni chimiche sono dovute, prevalentemente alle modalità di produzione delle materie prime di origine vegetale e animale, ai processi tecnologici a cui esse vengono sottoposte e al contributo degli inquinanti ambientali. L'incremento demografico mondiale e i fenomeni di urbanizzazione sociale hanno determinato una tale espansione della domanda di alimenti conservati che si sono profondamente modificati i processi di produzione. I contaminanti chimici possono essere classificati in base alla fonte:

a. da *pratiche agronomiche* (pesticidi);
b. da *pratiche zootecniche e veterinarie* (razione alimentare, farmaci, ecc.);
c. da *pratiche industriali* (processi e impianti, coadiuvanti tecnologici, ecc.)
d. da *packaging* (materiali del confezionamento);
e. da *tecniche di conservazione* (radiazioni e stabilizzazione termica);
f. da *pratiche domestiche* (combinazioni di ingredienti, tipo di cottura, ecc.);
g. da *contaminanti ambientali* (acqua, suolo, aria).

3b. **Contaminanti biologici**
I metaboliti tossici dei microrganismi presenti nel suolo, nell'acqua e nell'aria possono infettare le materie prime di origine animale e vegetale e/o gli alimenti che da essi derivano, specialmente in certe condizioni di temperatura e di umidità. Le *esotossine* prodotte dai microrganismi e/o le *endotossine* provenienti dalla disintegrazione o dalla morte delle cellule batteriche, possono essere assorbite dal sistema circolatorio e produrre degli effetti nocivi a carico delle cellule, dei tessuti e degli organi.

4. Sostanze tossiche di origine endogena
I principali nutrienti (proteine, lipidi, carboidrati) degli alimenti possono produrre delle sostanze di neoformazione in seguito a processi di modificazione che avvengono durante il periodo di conservazione dei prodotti. Le più importanti sono l'ossidazione dei lipidi (irrancidimento dei grassi) e, per effetto della cottura, la reazione di Maillard (imbrunimento non enzimatico). Quando la cottura viene fatta a temperature elevate e per tempi lunghi, con la reazione di Maillard si formano dei prodotti di evoluzione molto tossici (dimeri, epossidi, acrilammide, melanoidine, ecc.).

FATTORI CHE INFLUENZANO LA TOSSICITA'

ESOGENI (dovuti all'esposizione)

- natura del composto
- struttura chimica del composto
- dose
- frequenza dell'esposizione
- via dell'esposizione
- fattori dietetici

ENDOGENI (dovuti al bersaglio dell'esposizione)

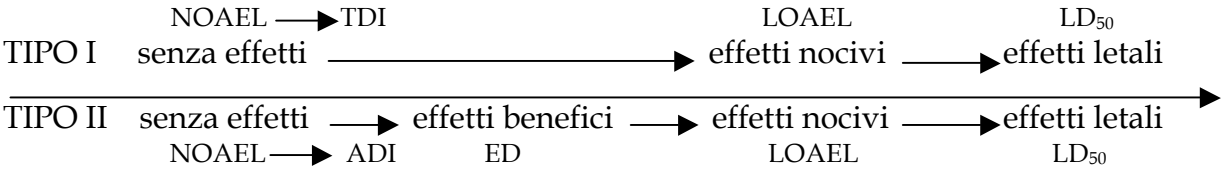
- sesso
- età
- efficienza del sistema immunitario
- stato nutrizionale

Tra tutti i fattori, quello fondamentale è la DOSE.

DOSE
Risale a Paracelso (1520) l'enunciato fondamentale della tossicologia classica: *"Omnia venenum sunt, nec sine veneno quicquam existit. Dosis sola facit, ut venenum non fit"* (spesso semplificata con "*Solo la dose fa il veleno*"). Il microbiologo Emil M. Mrak è però l'autore del corollario: *"Non ci sono sostanze sicure, ci sono soltanto modi sicuri di usare le sostanze"*.

a) RAPPORTO DOSE/RISPOSTA

Rispetto gli effetti (risposta) che vengono prodotti dalla dose, le sostanze possono essere suddivise in due tipi:



Al tipo I appartengono i contaminanti, al tipo II i nutrienti, gli additivi e i farmaci.

- **NOAEL, LOAEL, LD_{50}, ED**

NOAEL = *No Observed Adverse Effect Level*
E' la quantità massima di una sostanza che <u>*non produce*</u> la comparsa di effetti nocivi, statisticamente significativi, nei soggetti della specie animale più sensibile sottoposti a test tossicologici di lungo termine.
Viene espressa in mg/kg di peso corporeo, *pro die*

LOAEL = *Lowest Observed Adverse Effect Level*
E' la quantità minima di una sostanza che <u>*produce*</u> la comparsa di effetti nocivi statisticamente significativi, nei soggetti della specie animale più sensibile sottoposti a test tossicologici di lungo termine.
Viene espressa in mg/kg di peso corporeo, *pro die* .

DL_{50} e LC_{50} = *Lethal Dose 50* e *Lethal Concentration 50*
È la dose unica somministrata una sola volta, che provoca la morte del 50% dei soggetti della specie animale sottoposta al test tossicologico.
Viene distinta in funzione della via di esposizione (LD_{50}*orale*, LD_{50}*dermale*, LC_{50}*inalatoria*): le prime due vengono espresse in mg/kg di peso corporeo, *pro die*; la LC_{50}*inalatoria* viene espressa in mg/l per 4 ore.

ED = *Effective Dose*
E' il dosaggio di un farmaco che produce una risposta terapeutica (la sua "posologia", riportata nel foglio illustrativo o "bugiardino").

b) RAPPORTO RISPOSTA/FATTORE TEMPO

- Tossicità acuta
  È l'insieme degli effetti tossici che sopraggiungono dopo la somministrazione di una dose unica di una sostanza o di dosi multiple distribuite in 24 ore. Consente di calcolare la LD_{50}

- Tossicità subcronica (subacuta)
  È l'insieme degli effetti tossici che sopraggiungono in seguito a somministrazione ripetuta (quotidiana e frequente) di una sostanza, per un periodo compreso tra 4 e 90

giorni.
Consente di definire la NOAEL in via preliminare.

- Tossicità cronica
  È l'insieme degli effetti tossici che sopraggiungono dopo la somministrazione ripetuta (quotidiana e frequente) di una sostanza, o di dosi multiple distribuite per un periodo superiore a 90 giorni (normalmente fino a 18 mesi per i roditori e da 12 a 24 mesi per i non roditori).

- Consente di definire la NOAEL definitiva.

TOSSICITÀ ACUTA: CLASSIFICAZIONE EU

La tabella riporta la classificazione europea della tossicità acuta delle sostanze chimiche ed i simboli corrispondenti.

LD_{50} *orale*, ratto mg/kg bw	LD_{50} *cutanea*, ratto mg/kg bw	LC_{50} *inalatoria*, ratto mg/l per 4 ore	Classe di tossicità
≤ 25	≤ 50	≤ 0,5	Molto tossico (T+)
25-200	50-400	0,5-2	Tossico (T)
200-2000	400-2000	2-20	Nocivo (Xn)

tossico **molto tossico** **nocivo**

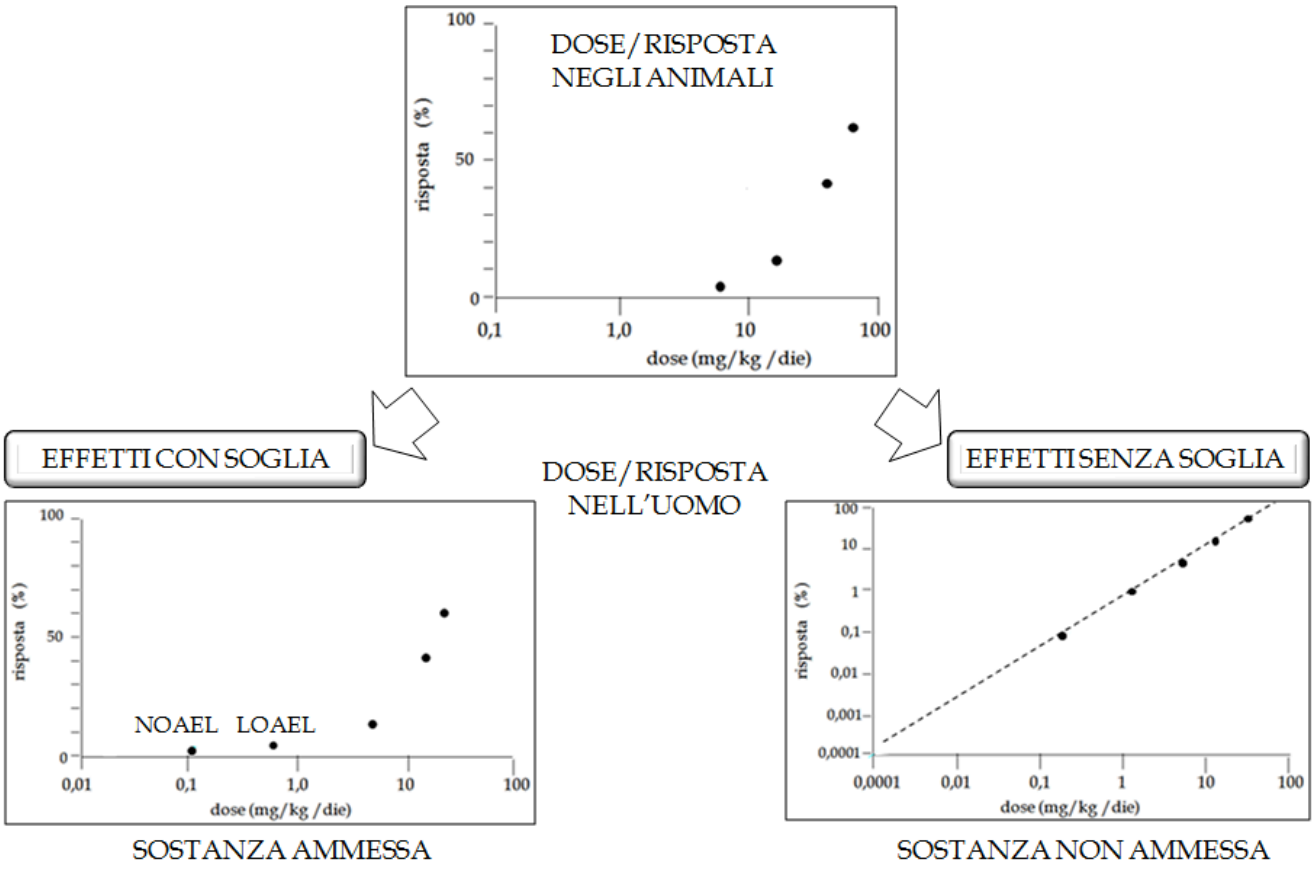
TOSSICITÀ CRONICA: INDIVIDUAZIONE DELLA NOAEL/LOAEL

La NOAEL e la LOAEL vengono stabilite sulla base dei risultati ottenuti dalla sperimentazione su specie diverse di animali, attraverso studi di tosscità cronica:

- Tossicocinetici (assorbimento, trasporto, metabolismo, escrezione)
- Tossicodinamici (effetti sulle biomolecole, cellule, tessuti, organi)
- Tossicologici (meccanismi d'azione ed effetti)
- Epidemiologici (distribuzione e frequenza degli effetti)

Stabilito il rapporto dose/risposta di una sostanza **nella specie animale più sensibile**, se esiste una *dose soglia* per la risposta prodotta nell'uomo, la sostanza è ammessa. Viceversa, se esiste una relazione lineare tra dose e risposta, la sostanza non è ammessa.

La *dose soglia* corrisponde alla NOAEL se *non produce effetti nocivi* statisticamente rilevanti e alla LOAEL se *produce effetti nocivi* statisticamente rilevanti.



La Fig. 1 riporta la curva dose/risposta di una sostanza, per l'individuazione della NOAEL e della LOAEL.

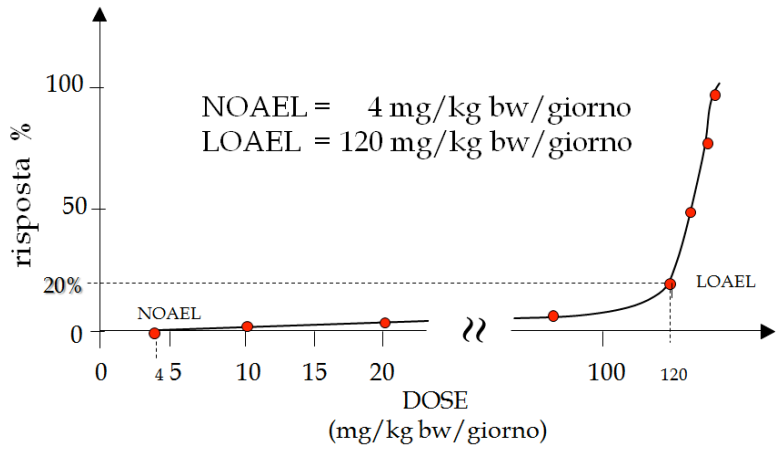


Fig. 1 - Curva dose/risposta per NOAEL e LOAEL

- **ADI/TDI**

ADI = *Acceptable Daily Intake*
E' la quantità giornaliera di una sostanza (espressa in mg/kg di peso corporeo) che può essere assunta per tutta la vita da un soggetto, senza che si manifestino degli effetti nocivi. L'ADI di una sostanza (non contaminante) si ottiene dividendo la sua NOAEL per un "safety factor" (SF) = 100.

TDI = *Tolerable Daily Intake*
E' la quantità giornaliera di un contaminante (espressa in mg/kg di peso corporeo) che può essere tollerata per tutta vita da un soggetto, senza che si manifestino degli effetti nocivi.
La TDI di una sostanza (contaminante) si ottiene dividendo la sua NOAEL per un "safety factor" (SF) **≥** 100.

- **FATTORE DI SICUREZZA** (SF)

Il trasferimento all'uomo dei risultati dei test tossicologici sulla specie animale più sensibile, richiede l'introduzione di un fattore di sicurezza SF ("*safety factor*"), definito anche UF ("*uncertanty factor*"). Esso, dunque, ha la funzione di stabilire dei valori, più "prudenti" per l'uomo, della dose giornaliera accettabile (ADI) di un additivo alimentare o della dose giornaliera tollerabile (TDI) di un contaminante.

a) Per il calcolo dell'ADI: $SF = v_1 \times v_2 = 100$
v_1 (variabilità interspecifica) = differente risposta tra soggetti di specie diverse = 10
v_2 (variabilità intraspecifica) = differente risposta tra soggetti della stessa specie = 10

b) Per il calcolo della TDI: $SF = v_1 \times v_2 \geq 100$
v_1 (variabilità interspecifica) = differente risposta tra soggetti di specie diverse **≥** 10
v_2 (variabilità intraspecifica) = differente risposta tra soggetti della stessa specie **≥** 10

Per i paesi membri dell'Unione Europea è l'EFSA (European Food Safety Authority) che, su propria iniziativa o su richiesta della Commissione, del Parlamento europeo o di ogni singolo Stato membro, stabilisce:

- **ADI:** *acceptable daily intake* per gli additivi alimentari
- **TDI:** *tolerable daily intake* per i contaminanti chimici
- **SF:** *safety factor* per gli additivi e i contaminanti
- **TD:** *technological dose* per gli additivi alimentari

ASPIRINA
(farmaco)

NOAEL = 0,42 mg/kg bw/giorno

LOAEL = 1,25 mg/kg bw/giorno

SF = 100 (300)

ADI = 0,0042 mg/kg bw

ED = 5 mg/kg bw

LD_{50} = 500 mg/kg bw

Per un soggetto di peso corporeo 60 kg:

ADI = 0,0042 x 60 = 0,252 mg

ED = 5 x 60 = 300 mg

LD_{50} = 500 x 60 = 30.000 mg

BHT

(additivo)

NOAEL = 30 mg/kg bw/giorno

LOAEL = 75 mg/kg bw/giorno

SF = 100 (250)

ADI = 0,3 mg/kg bw

LD_{50} = 2.000 mg/kg bw

TD = 200 mg/kg (massima *EU technological dose*)

Quanti biscotti può mangiare un soggetto di 60 kg per non superare l'ADI, tenendo conto che con l'analisi dei biscotti è stato trovato un contenuto di 300 mg/kg di BHT (TD = 200 mg/kg) ?
ADI = 0,3 x 60 = 18 mg

300:1000 = 18:x
x = 18.000/300 = 60 g

BPA

(contaminante)

NOAEL = 4 mg/kg bw/giorno

LOAEL = 120 mg/kg bw/giorno

SF = 1000 (30.000)

TDI = 0,004 mg/kg bw

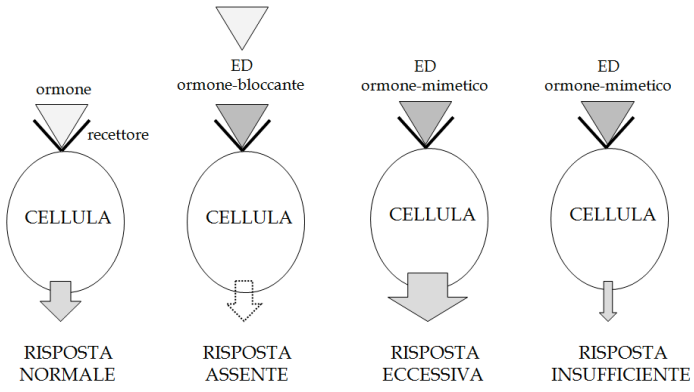
LD_{50} = 3.228 mg/kg bw

Quanto tonno in scatola può mangiare un soggetto di 60 kg per non superare la TDI, tenendo conto che con l'analisi del tonno è stato trovato un contenuto di 1,2 mg/kg di BPA (SML = 0,6 mg/kg) ?
TDI = 0,004 x 60 = 0,24 mg

1,2:1000 = 0,24:x
x = 240/1,2 = 200 g

INTERFERENTI ENDOCRINI
(Endocrine Disrupting Compounds = EDCs)

Alcuni costituenti delle materie plastiche, sia monomeri che additivi, sono degli interferenti endocrini. Gli *interferenti endocrini* sono una vasta categoria di sostanze, principalmente di sintesi, in grado di legarsi come antagonisti ai recettori di vari ormoni (es.: recettori degli ormoni steroidei o degli ormoni tiroidei) o di interferire, mediante meccanismi diversi, con la sintesi, secrezione, trasporto, azione ed eliminazione degli ormoni negli organismi viventi.



Fino a non molti anni fa erano scarsi i dati della letteratura scientifica concernenti le sostanze che migrano negli alimenti, provenienti dai polimeri del packaging, con sospetta attività di interferenti endocrini (ED). Le nostre ricerche hanno dosato la presenza negli alimenti di 3 classi di sostanze migranti dai polimeri più diffusi nel packaging alimentare, dei quali è già stata accertata inequivocabilmente, o è in corso di accertamento, l'azione di interferenti endocrini: 1) ftalati nei prodotti lattiero-caseari; 2) bisfenolo A e BADGEs nei prodotti in scatola; 3) fotoiniziatori per "UV curable inks" nel materiale stampato

EFFETTI DEGLI EDCs

- Negli animali agiscono sul sistema ormonale e possono compromettere la riproduzione.
- Nell'essere umano sono stati osservati numerosi disturbi:
  - alterazione dello sviluppo neuronale
  - grave deficit di attenzione
  - iperattività
  - difficoltà di apprendimento
  - alterazione dei processi di differenziazione sessuale
  - tumori

3. FOOD PACKAGING

Il *packaging* (*imballaggio* o *confezionamento*) dei prodotti alimentari ha un ruolo chiave nella conservazione degli alimenti. La funzione primaria è di conservarli e proteggerli dalle condizioni e dalle contaminazioni ambientali (luce, calore, ossigeno, umidità, enzimi, microorganismi, polveri, inquinanti, ecc.), cioè dai fattori che possono innescare i processi di modificazione degli alimenti e delle bevande. E' un concetto che oltre alla sicurezza

degli alimenti confezionati include anche il mantenimento della loro qualità organolettiche e l'incremento della "*shelf life*". La shelf life si allunga se si riducono le reazioni biochimiche ed enzimatiche e l'attività dei microrganismi. È un risultato che si può raggiungere con l'adozione di strategie adeguate, quali il controllo dell'umidità e della temperatura, la rimozione dell'ossigeno, l'addizione di additivi chimici ad azione conservativa o anche combinando alcune di queste pratiche. Per evitare la contaminazione degli alimenti, però, è fondamentale un'adeguata integrazione delle caratteristiche dell'alimento con i processi a cui viene sottoposto, comprendendo in essi il confezionamento e la distribuzione. Il packaging (tradizionale) non deve causare il trasferimento di sostanze dal materiale dell'imballaggio all'alimento e viceversa. Dunque, dovrebbe essere *inerte* e rappresentare soltanto una barriera efficace nei confronti dei numerosi rischi a cui sono esposti gli alimenti. Se questa è la funzione più importante del packaging, non bisogna però dimenticarne altre, quale quella di contenimento, di marketing e di comunicazione.

A. PACKAGING TRADIZIONALE

Fino ad una ventina di anni fa la tecnologia del packaging era circoscritta alla produzione di materiali capaci di contenere e preservare gli alimenti dagli effetti delle condizioni esterne (chimiche, fisiche e microbiologiche), con la caratteristica di essere il più possibile *inerti* nei confronti dell'alimento confezionato. L'inerzia è la mancanza o il ridotto trasferimento di materia dal contenitore all'alimento o viceversa. Questa fase può essere definita del "*packaging tradizionale*", a cui appartiene anche la tecnologia del confezionamento sotto vuoto o in atmosfera controllata.

B. PACKAGING FUNZIONALE O ATTIVO

A meta degli anni '80 si è entrati nella seconda fase, o del "*packaging attivo o funzionale*", che utilizza dispositivi *attivi* (assorbitori o emanatori) capaci di regolare i gas, l'umidità, la carica microbica, ecc., del prodotto. La rimozione dell'ossigeno, il controllo e l'eliminazione dell'umidità, ad esempio, non sono soltanto obiettivi già raggiunti dal packaging attivo, ma sono in fase di grande diffusione commerciale.

C. PACKAGING INTELLIGENTE

Da metà degli anni '90, infine, si è entrati in una terza fase, quella del "*packaging intelligente*", un concetto complementare al packaging tradizionale o attivo che, attraverso l'impiego di *biosensori*, è in grado di fornire al consumatore delle informazioni sulla qualità e sullo stato di conservazione dell'alimento confezionato.

D. BIOPACKAGING

I biopolimeri (bioplastiche) utilizzano componenti vegetali (amido di mais, pectine, chitosano, ecc.) e polimeri biodegradabili ottenuti sia da materie prime di origine rinnovabile, sia da materie prime di origine fossile.

E. NANOPACKAGING

La nanotecnologia è in grado, oggi, di produrre dei film dello spessore compreso tra 20 nm e 1-2 μm (detti *nanofilm*).

Nel *packaging tradizionale* questi nuovi materiali sono in grado di ridurre le migrazioni di sostanze dal film di rivestimento primario (divenuto *nanocoating*) al contenuto, proprio per la enorme riduzione dello spessore rispetto quello dei film tradizionali, pari a circa 250

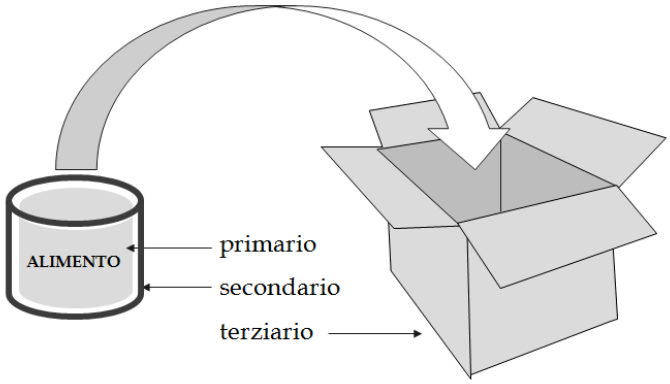
μm. È evidente che con questi materiali si abbatte anche la quantità di rifiuti da smaltire. Nel *packaging attivo*, invece, i nanofilm possono essere facilmente integrati con sostanze funzionali (antimicrobici, antiossidanti, ecc.). Il concetto di *controlled release packaging* prevede il rilascio controllato di determinate sostanze in funzione di parametri come l'umidità, l'ossigeno, la temperatura, il pH, promuovendo l'estensione della *shelf life*.

A. PACKAGING TRADIZIONALE

Da un punto di vista funzionale, il packaging tradizionale è classificato:

- *primario*: materiale a contatto diretto con l'alimento
- *secondario*: materiale a contatto con il materiale primario
- *terziario*: materiale a contatto con il materiale secondario
- *quaternario*: container per il trasporto

Sebbene in misura diversa, il trasferimento di materia verso l'alimento può avvenire da tutti i 4 livelli del packaging.



Le funzioni del packaging tradizionale sono:

✓ contenere gli alimenti (solidi o liquidi);

✓ proteggerli (da microrganismi, aria, luce, calore, umidità, polveri, ecc.);

✓ facilitarne la movimentazione;

✓ comunicare, mediante l'etichettatura, le proprietà e la tracciabilità dell'alimento.

Quale deve essere la sua caratteristica principale ?

- *idealmente*: non deve dare luogo ad alcun trasferimento di materia dal contenitore verso l'alimento (migrazione e/o cessione) e dall'alimento verso il contenitore (migrazione negativa);
- *realisticamente*: i trasferimenti di materia non devono rappresentare un rischio per la salute umana e non devono modificare le proprietà sensoriali od organolettiche (organolepsi) dell'alimento.

MATERIALI PER IL PACKAGING TRADIZIONALE

1. FENOMENI DI INTERAZIONE

Il sistema *food packaging* è un sistema a 3 componenti (o fasi) interfacciati tra loro: *alimento/imballaggio/ambiente*, nel quale ciascuna fase può entrare in relazione con le altre, dando luogo ai fenomeni di interazione riportati nella Figura 2. I fenomeni di interazione consistono in meccanismi diversi, quali assorbimento di sostanze volatili, trasmissione di gas e vapori, reazioni all'interfaccia (corrosione), trasferimenti di massa (migrazioni, contaminazioni), fenomeni biologici (ammuffimento, attacchi di insetti).

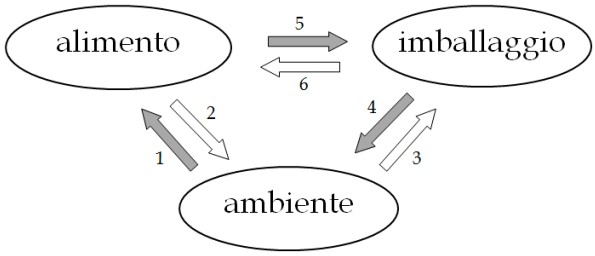


Fig. 2 - Sistema food packaging

INTERAZIONI:

1. da **ambiente** ad **alimento**: contaminazione chimica o biologica
2. da **alimento** ad **ambiente**: perdita di sostanze volatili
3. da **ambiente** ad **imballaggio**: luce, aria, micro- e macrorganismi
4. da **imballaggio** ad **ambiente**: rifiuti dell'imballaggio
5. da **alimento** a **imballaggio**: migrazione negativa di sostanze
6. da **imballaggio** ad **alimento**: migrazione (o cessione) di sostanze

Le interazioni 1 e 2 dell'interfaccia alimento/ambiente sono molto gravi, sia per l'igiene e la sicurezza dei prodotti alimentari che per la salvaguardia delle loro caratteristiche sensoriali. Anche l'interazione 6 (migrazione e/o cessione) dell'interfaccia *materiale del packaging/alimento* può rappresentare un rischio rilevante per la salute del consumatore.

Migrazione

E'è un trasferimento di massa che segue le leggi della diffusione e che riguarda prevalentemente le materie plastiche.

La previsione della migrazione consiste nella misura del trasporto di materia secondo le leggi della diffusione, cioè con una rappresentazione dinamica dell'evento. La migrazione dal packaging si basa sulla seconda legge di Fick, che mette in relazione la *variazione nel tempo t della concentrazione di migrante nell'alimento* ($m_{F,t}$) con la *costante di migrazione* K_M. L'equazione è:

$$m_{F,t} = K_M \cdot \sqrt{t}$$

$m_{F,t}$ = massa migrata nell'alimento F per il tempo di contatto *t*

$K_M = D \cdot S \cdot m_{P,0}$

D = coefficiente di diffusione del migrante (aumenta con la temperatura e diminuisce con l'aumentare della viscosità del materiale e con la diminuzione della dimensione del migrante);

S = spessore del materiale;

$m_{P,0}$ = quantità iniziale di migrante nel materiale P.

In estrema sintesi, tenuto conto della costante K_M, la massa migrata nell'alimento è proporzionale alla radice quadrata del tempo di contatto.

Cessione

Indica altri fenomeni di contaminazione da parte dei materiali del packaging, quali: corrosione dei metalli, abrasione di materiali ceramici, disgregazione di materiali cellulosici, ecc

2. LEGISLAZIONE SUI MATERIALI A CONTATTO CON GLI ALIMENTI

Le numerose e differenti funzioni del packaging alimentare rendono difficile una definizione univoca della sua *idoneità*. È dunque ragionevole distinguere tra:

- *idoneità funzionale:* è la capacità di un contenitore (o di un materiale) di garantire la conservazione del prodotto, di offrire un'immagine gradevole e di resistere alle condizioni di trasporto e/o di impiego.

- *idoneità alimentare:* definisce fondamentalmente la sicurezza del materiale destinato a venire a contatto con gli alimenti, ovvero la sua stabilità o inerzia, strettamente correlata ai fenomeni di migrazione.

Il "**Regolamento (CE) N. 1935/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio del 27 ottobre 2004 relativo ai materiali e agli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari**", è lo strumento legislativo dell'Unione Europea che fissa le norme di questa materia.
L'art. 3 del regolamento stabilisce i requisiti generali per i FCM (*Food Contact Materials*):

1. i materiali e gli oggetti devono essere prodotti conformemente alle buone pratiche di fabbricazione, affinché non trasferiscano ai prodotti alimentari componenti in quantità tale da:

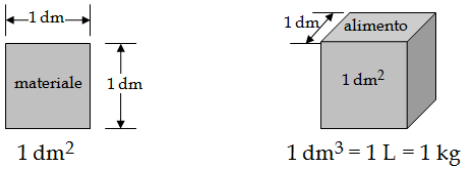
a) costituire un pericolo per la salute umana;

b) comportare un deterioramento delle caratteristiche organolettiche degli alimenti.

Il Regolamento definisce anche il *limite di migrazione globale* (OML) e il *limite di migrazione specifica* (SML) per tutti i FCM.

Limite di migrazione globale (OML)
Il *limite di migrazione globale* (*overall migration limit* = OML) è un pre-requisito di idoneità che stabilisce il limite all'interazione imballaggio/alimento (la massima migrazione di materia verso l'alimento, indipendentemente dalla natura dei migranti.

Il *limite di migrazione globale* viene espresso in mg/dm^2 (massa ceduta per unità di superficie del materiale) o in mg/kg (massa ceduta per unità di massa dell'alimento o del suo simulante).



OML
- materie plastiche: 10 mg/dm^2 o 60 mg/kg
- altri materiali: 8 mg/dm^2 o 50 mg/kg

Limite di migrazione specifica (SML)
Il *limite di migrazione specifica* (*specific migration limit* = SML) è stabilito quando una particolare sostanza, potenzialmente migrante da un imballaggio, rappresenta un rischio per la salute del consumatore o può compromettere le proprietà organolettiche del prodotto. Il *limite di migrazione specifica* viene espresso in mg/dm^2 (massa ceduta per unità di superficie del materiale) o in mg/kg (massa ceduta per unità di massa dell'alimento o del suo simulante). Per la maggior parte delle sostanze impiegate nei FCM la normativa europea ha stabilito il *limite di migrazione specifica*; per quelle prive di SLM la migrazione

non può mai essere maggiore di OML (es.: alluminio, polistirene, polietilenetereftalato, ecc.).

Per i paesi membri dell'Unione Europea è l'EFSA (European Food Safety Authority) che, su propria iniziativa o su richiesta della Commissione, del Parlamento europeo o di ogni singolo Stato membro, stabilisce:

- SML: *specific migration limit* per i FCMs
- OML: *overall migration limit* per i FCMs
- condizioni delle prove di migrazione specifica e totale
-

La Tabella 2 riporta i valori SML e OML di alcuni materiali impiegati nel food packaging.

Tabella 2 - SML e OML di alcuni materiali.

Materiale	SML (mg/kg)	OML (mg/kg)
Oggetti in acciaio inossidabile	$Cr^{(III)} = 0,1$ Ni = 0,1	50
Alluminio	-	50
Oggetti riempibili in ceramica	Pb = 4,0 Cd = 0,3	50
Vetri al piombo	Pb = 0,3	50
Polistirene (PS)	-	60
Polietilenetereftalato (PET)	-	60
Polivinilcloruro (PVC)	CVM = 0,01 DEHP = 1,5	60
Resina epossidica	BPA = 0,6	60

CVM = cloruro di vinile monomero
DEHP = di-(2-etilesil)ftalato
BPA = bisfenolo A

1. METALLI E LEGHE

I metalli impiegati per produrre imballaggi e materiali destinati a venire in contatto con gli alimenti sono quasi sempre delle leghe. Le principali caratteristiche comuni ai metalli sono:

1. compattezza della struttura molecolare (alta densità), che impedisce la diffusione di luce, gas e vapori;

2. malleabilità, che consente di foggiare oggetti metallici di qualsiasi forma;

3. tenacia della struttura, che conferisce robustezza agli oggetti;

4. elevata conducibilità termica, che consente processi di pastorizzazione e di sterilizzazione del materiale;

5. possibilità di riciclaggio totale del materiale.

I materiali metallici FCM sono: acciai dolci, acciai inossidabili, acciai rivestiti (banda stagnata, banda cromata, polimeri sintetici), leghe in alluminio.

A) ACCIAIO

L'acciaio è una lega di Fe e C nella quale il carbonio (nella forma di *carburo di ferro o cementite:* Fe_3C) ha la funzione di bloccare gli atomi di ferro in un lattice rigido.
Nel settore alimentare i più importanti sono gli acciai al carbonio (*carbon steel*) ed in particolari gli *acciai dolci*, cioè quelli a basso contenuto di carbonio.

1. Nel *food packaging* si utilizzano quasi esclusivamente gli *acciai dolci rivestiti* (con SnO_2, Cr_2O_3, resine);

2. Nella *fabbricazione di pentole, utensili*, ecc. si utilizzano invece gli *acciai dolci al cromo* o *acciai inossidabili*, perché la formazione di Cr_2O_3 (autopassivazione) conferisce alla lega un'eccellente inerzia chimica e resistenza alla corrosione.

1. ACCIAI DOLCI RIVESTITI

L'utilizzo di acciai rivestiti ha avuto un grande impulso dallo sviluppo dell'industria conserviera. Il rivestimento può essere:

1.1. Banda stagnata

1.2. Banda cromata

1.3. Rivestimenti polimerici

Gli impieghi degli acciai rivestiti sono riportati nella Figura 3.

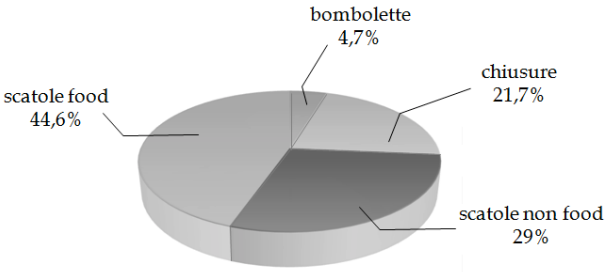


Fig. 3 - Destinazione degli acciai rivestiti

1.1. **Banda stagnata** (latta)
GENERALITA'

E' una sottile lamiera di acciaio dolce (0,13-0,38 mm) ricoperta, per immersione o per deposizione elettrolitica, con uno spessore (0,2-2,5 mm) di SnO_2. In realtà, la struttura fine della banda stagnata è più complessa, come mostra la Figura 4.

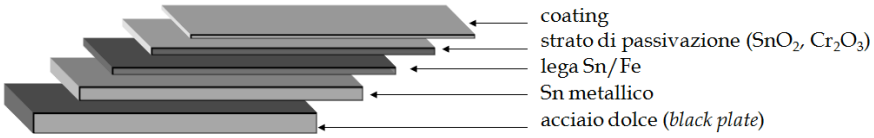


Fig. 4 - Struttura della banda stagnata

Sovente la parete destinata al contatto con gli alimenti viene rivestita (*coating*) con polimeri di sintesi (resine epossidiche ed epossi-fenoliche), per la conservazione di: *carne in gelatina, prodotti ittici, legumi, marmellate, minestre, pietanze, bevande gassate, birra, pet foods, ecc*.

CARATTERISTICHE GENERALI

- resistenza alla corrosione acida;
- lavorabilità;
- forgiabilità e saldabilità;
- impermeabilità all'ossigeno e alla luce;
- verniciabilità;
- riciclabilità.

CARATTERISTICHE TOSSICOLOGICHE

Lo stagno è chimicamente inerte, non tossico, non sottoposto a limiti di migrazione specifica. La contaminazione dovuta alle saldature è stato un pericolo soltanto nel passato, quando le saldature venivano fatte con una lega Sn-Pb. Oggi le saldature si fanno elettricamente o con raggi laser. Per i contenitori a banda stagnata la legge stabilisce la *purezza* dello stagno (non inferiore al 99,75%) e il SML per il Pb, diverso in relazione all'alimento contenuto nell'imballaggio:

- burro, bibite analcoliche, birra, succhi di frutta concentrati: 0,2-0,3 mg/kg
- conserve di crostacei: 2,5-3,0 mg/kg

1.2. **Banda cromata**

GENERALITA'

E' una sottile lamiera di acciaio dolce (0,13-0,38 mm) ricoperta da uno spessore molto sottile (0,04 mm) di Cr_2O_3, ancorato ad uno strato molto spesso di Cr metallico.

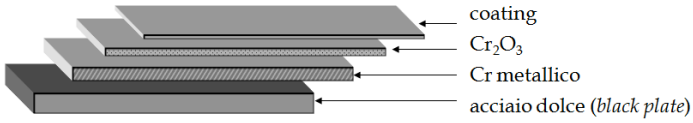


Figura 5 - Struttura della banda cromata

La banda cromata si è diffusa anche in risposta alla carenza e al costo elevato dello stagno, insieme ad altri acciai rivestiti (detti TFS = *tin free steel*). Le bande cromate vengono utilizzate prevalentemente per la produzione di *tappi a corona*, *capsule* e *scatole imbutite* (imbutitura = deformazione plastica a freddo di lamiere metalliche).

CARATTERISTICHE GENERALI

- scarsa resistenza alla corrosione;
- resistenza a soluzioni neutre o basiche
- lavorabilità;
- non saldabilità con leghe Sn/Pb;
- impermeabilità all'ossigeno;
- impermeabilità alla luce;
- verniciabilità;
- stampabilità.

CARATTERISTICHE TOSSICOLOGICHE

Il SML per il Cr è di 0,1 mg/kg.

1.3. **Rivestimenti polimerici**

GENERALITA'

Quasi tutte le scatole metalliche sono rivestite internamente (*coating*) con film di resine sintetiche per aumentare l'inerzia del materiale a contatto con gli alimenti e le bevande. Il rivestimento viene applicato al foglio metallico ancora piano, oppure dopo la fabbricazione del corpo scatola (barattoli imbutiti e stirati), con uno spessore variabile nell'intervallo 4-12 μm. Questi materiali polimerici, il vero packaging primario, sono resine sintetiche che vengono scelte in funzione delle loro caratteristiche *meccaniche* (uniformità alla tensione), *chimiche* (a seconda dell'alimento e del metallo con cui vengono a contatto) e *termiche* (se sono previsti trattamenti di sanitizzazione post-confezionamento). Le principali resine impiegate sono:

a. COLOFONIA (pece greca)

Costituita da acidi resinici (90% acido abietico). Viene addizionata con ZnO che reagisce con H_2S prodotto dalla decomposizione degli amminoacidi solforati delle proteine: la formazione di ZnS impedisce la formazione di macchie nere per reazione con SnO_2 (nelle scatole a banda stagnata).

b. RESINE VINILICHE (organosol)

Termoplastiche, frequentemente a base di polivinilcloruro (PVC), sono resine ad elevata resistenza verso gli acidi, ma che tendono ad assorbire i pigmenti dagli alimenti, con conseguente migrazione negativa.

c. RESINE FENOLICHE (resoli e novolacche)

Sono i prodotti della polimerizzazione *formaldeide+fenolo*, con elevata resistenza ai trattamenti termici, al pH e ai grassi.

- Con un rapporto formaldeide: fenolo < 1 e catalisi acida si ottengono le *novolacche* (termoplastiche)
- Con un rapporto formaldeide: fenolo > 1 e catalisi basica si ottengono i *resoli* (termoindurenti)

d. RESINE EPOSSIDICHE

Termoindurenti, ottenute dalla polimerizzazione del BADGE (*bisfenolo A* + *epicloridrina*). Sono il rivestimento più comune degli alimenti in scatola (*canned foods*), specialmente delle conserve ittiche sott'olio.

e. RESINE EPOSSI-FENOLICHE

Termoindurenti, Sono i prodotti della polimerizzazione di *resine epossidiche* + *resine fenoliche* in presenza di catalizzatori. Sono il rivestimento (trasparente) delle scatole delle conserve ittiche sott'olio, vegetali, peet foods, ecc.

f. RESINE POLIESTERE

Termoindurenti, ottenute da monomeri diversi (anidride ftalica, anidride maleica, acido fumarico, glicole) e integrate con oli vegetali e pigmenti. Conferiscono flessibilità allo strato metallico, tanto che sono impiegate specialmente per le finiture esterne di scatole e lattine

g. NANOFILM

La nanotecnologia è in grado, oggi, di produrre dei film di uno spessore di 1-2 mm, molto inferiore a quello di circa 250 mm dei film tradizionali. Con questi *nanocoating* si ottiene una notevole riduzione delle migrazioni di sostanze dal materiale all'alimento e si abbatte anche la quantità di rifiuti da smaltire.

CARATTERISTICHE TOSSICOLOGICHE

Verranno discutile nella parte relativa alle sostanze plastiche.

2. ACCIAI INOSSIDABILI

Sono acciai dolci con Cr > 12% (austenitici). La classificazione italiana (UNI EN 10088 = *Ente Italiano Normazione*) e quella USA (AISI = *American Iron and Steel Institute*) classificano quasi un centinaio di acciai inossidabili diversi, ma il più comune è l'acciaio X5CrNi1810 che viene utilizzato per la fabbricazione di pentole, utensili e per contenitori "a rendere" di soft drink, birre e vino (*kegs*).

UNI EN 10088	AISI	COMPOSIZIONE				
		C	Cr	Ni	Mn	Si
X12CrNi188	302	0,12	16-18	6-9	2,0	1,0
X10CrNi189	303	0,10	17-19	8-10	2,0	1,0
X5CrNi1810	304	0,05	17-19	9-11	2,0	1,0

CARATTERISTICHE GENERALI
Le proprietà dell'acciaio inossidabile sono:

- ottima resistenza alla corrosione;
- facilità di pulitura;
- ottimo coefficiente igienico;
- lavorabilità;
- forgiabilità e saldabilità.

CARATTERISTICHE TOSSICOLOGICHE
Gli acciai inossidabili non presentano particolari problemi di contaminazione. Lo SML, sia per il $Cr^{(III)}$ che per il Ni è di 0,1 mg/kg.

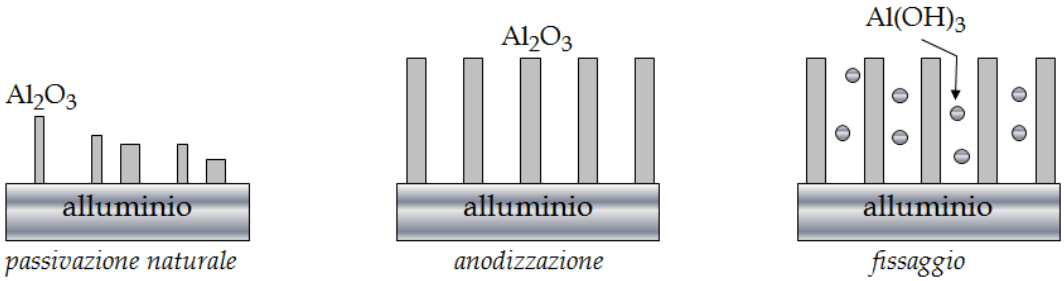
B. **ALLUMINIO**

GENERALITA'
E' il terzo elemento più diffuso in natura, dopo l'ossigeno e il silicio. Si estrae da numerosi minerali, ma soprattutto dalla *bauxite* per attacco basico con soda caustica sotto pressione. Si ottiene, per precipitazione, $Al(OH)_3$ che viene calcinato a Al_2O_3 (allumina). L'ossido, per elettrolisi ad elevata intensità di corrente (150.000 kA), si riduce a alluminio metallico. La produzione delle leghe comporta la combinazione dell'alluminio con altri metalli. Per il packaging alimentare si impiegano numerose leghe, classificate dalla ASTM (*American Society for Testing and Materials*), come riportato nella Tabella 3.

Tabella 3 - Classificazione ASTM delle leghe di alluminio

American Society for Testing and Materials							
Codice	Utilizzo	Mn	Mg	Si	Fe	Cu	Cr
1050	Tubetti deformabili	0,05	-	0,25	0,4	0,05	-
3004	Corpo scatola	1,0-1,5	0,8-1,3	0,3	0,7	0,25	-
5182 5052	Fondelli	0,2-0,5 0,1	4,0-5,0 2,2-2,8	0,2 0,45	0,35 0,45	0,06 0,1	0,1 0,15-0,35
5042 5082	Aperture facilitate	0,2-0,5 0,15	3,0-4,0 4,0-5,0	0,2 0,2	0,35 0,35	0,15 0,15	0,1 0,15
8079	Foglio sottile	-	-	0,05-0,3	0,7-1,3	0,05	-

L'alluminio puro (non passivato) non è resistente alla corrosione, anche se tende spontaneamente ad autopassivarsi, cioè a ricoprirsi di uno strato di Al_2O_3. Lo spessore dello strato di ossido, però, è modesto ed anche a causa della sua porosità disomogenea non garantisce una resistenza sufficiente nei confronti della corrosione. L'alluminio viene passivato industrialmente (*anodizzazione*) per via chimica, con formazione di uno strato di Al_2O_3 di spessore 50-200 volte maggiore di quello naturale. La fase finale è un'operazione termica (*fissaggio*) che impiega $Al(OH)_3$ per ridurre la porosità dello strato anodizzato. Questo materiale, nell'intervallo di pH 3,5-8,0 è totalmente resistente alla corrosione.



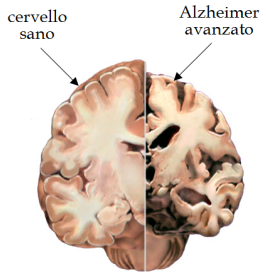
CARATTERISTICHE GENERALI

- basso peso specifico (d = 2,68 pari a 1/3 dell'acciaio);
- ottime proprietà termiche ed elettriche;
- impermeabilità ai gas, all'acqua e alla luce (basso potere radiante);
- scarsa resistenza alla corrosione del metallo autopassivato;
- versatile per leghe con altri metalli (Cr, Cu, Mg, Fe, ecc.);
- nel caso di alimenti acidi (bevande), per evitare la corrosione, la superficie di alluminio a contatto con il liquido viene rivestita (*coating*) con resine epossi-fenoliche;
- costoso, ma facilmente riciclabile (le lattine fuse forniscono il materiale per produrne delle nuove con una resa di recupero superiore al 90%).

CARATTERISTICHE TOSSICOLOGICHE

Non esiste nessuna normativa specifica sull'alluminio, salvo il OML, pari a 50 mg/kg. E' un metallo per il quale non è ancora chiara l'azione metabolica nell'organismo, ma è accertato che se viene ingerito alle normali dosi viene eliminato, attraverso le feci, sottoforma di $AlPO_4$. Alcuni studi hanno ipotizzato un ruolo dell'alluminio in alcune patogenesi quali l'*osteodistrofia renale* e l'*encefalopatia* tipo Alzheimer. Nel primo caso il metallo interferirebbe con il ricambio di Ca e P, con conseguente alterazione del metabolismo osseo. Nel secondo caso l'alluminio avrebbe un ruolo sinergico e non scatenante, anche se studi più recenti hanno decisamente smentito questa ipotesi.

osteodistrofia renale



encefalopatia tipo Alzheimer

2. CERAMICHE

GENERALITA'

La *ceramica* comprende un'ampia categoria di materiali ottenuti per cottura delle argille, il cui componente principale, il *caolino* (silicato idrato di alluminio), è l'agente plastificante. L'argilla viene impastata con *sostanze smagranti* (sabbie silicee), *sostanze fondenti* (carbonato di calcio), *vetrificanti* (sali di piombo), foggiata, essiccata e cotta a circa 1000°C, poi verniciata (sali di cadmio) e nuovamente cotta.
Alle vernici vengono aggiunti degli ossidi di piombo allo scopo di abbassare la temperatura della seconda cottura.
Nelle porcellane (ceramiche più pregiate), la seconda cottura viene fatta a 1500°C senza ossidi di piombo.

CARATTERISTICHE GENERALI

- porosità controllabile con rivestimenti smaltati;
- permeabilità a gas e umidità;
- selettività ai gas ($CO_2/O_2 = 1$) che consente la conservazione di prodotti freschi.

CARATTERISTICHE TOSSICOLOGICHE

Il rischio riguarda le contaminazioni da Pb e Cd (i cui sali sono usati come coloranti), specialmente se gli alimenti sono acidi. I SML per Pb e Cd sono:

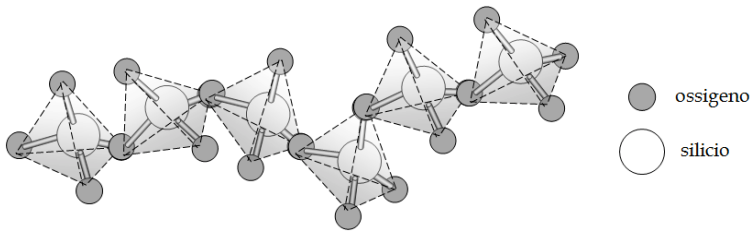
• oggetti non riempibili	Pb = 0,80 mg/dm^2	Cd = 0,07 mg/dm^2
• oggetti riempibili	Pb = 4,0 mg/litro	Cd = 0,3 mg/litro
• utensili e recipienti > 3 litri	Pb = 1,5 mg/litro	Cd = 0,1 mg/litro

3. VETRO

GENERALITA'

È il più antico (circa 1500 a.C.) materiale da imballaggio, utilizzato principalmente per la produzione di bottiglie, flaconi, vasi, bicchieri, ecc., ossia i contenitori cosiddetti *cavi*. Sebbene i polimeri di sintesi (PET, HDPE, PVC, PC, ecc.) abbiano sostituito il vetro per un ampio segmento di mercato, questo materiale trova ancora spazio grazie a caratteristiche quali la *resistenza termica* e l'*inerzia sensoriale*, che lo rendono adatto al contenimento di bevande alcoliche, conserve, ecc.

Il vetro è un solido inorganico amorfo, prodotto per fusione e raffreddato senza cristallizzazione perché l'elevata viscosità del materiale fuso e la rapidità del raffreddamento impediscono agli atomi di ordinarsi in uno stato cristallino. Il costituente principale è la silice (SiO_2) amorfa, la cui struttura può essere rappresentata da una successione aperiodica e disordinata di unità tetraedriche, con l'atomo di silicio al centro del tetraedro.



La silice è presente in proporzioni diverse a seconda dei vari tipi di vetro, ma abitualmente costituisce il 70-74% nei vetri industriali. Il restante 26-30% è costituito da altri componenti che svolgono funzioni diverse:

- *vetrificanti* (B_2O_3): determina la parziale sostituzione del silicio con il boro, conferendo al prodotto finale una maggiore resistenza agli sbalzi termici;

- *fondenti* (Na_2CO_3, K_2CO_3): a circa 800°C si decompongono in CO_2 e nei corrispondenti ossidi. Allo stato solido Na_2O e K_2O reagiscono con la silice trasformando il quarzo in silicati di Na o di K. Nei silicati alcalini una parte dei gruppi silossanici (Si-O-Si) si sono rotti e dal momento che gli ioni alcalini non partecipano alla cristallizzazione si ottiene una sensibile diminuzione della viscosità del vetro, con un notevole abbassamento della temperatura di fusione.

- *stabilizzanti* (CaO, MgO, BaO, Al_2O_3): rendono il vetro insolubile in acqua, conferendo maggiore stabilità chimica e meccanica al prodotto. Un esempio è il *vetro Pirex*: silice (81%), anidride borica (13%), ossido di sodio (4%), ossido di alluminio (2%)

- *affinanti* (Na_2SO_4): alla temperatura di circa 1200°C si decompone, facilitando l'aggregazione delle bolle di gas (CO_2, SO_2, O_2, ecc.)

- *coloranti:* vengono disciolti o dispersi nella massa allo stato colloidale per impartire particolari colorazioni al vetro.

  a) la *colorazione chimica* consiste nell'aggiunta di ossidi metallici alla massa vetrificante: FeO (verde-azzurro), Fe_2O_3 (verde bottiglia), Cu_2O (rosso), Cu (blu-verde), Cr_2O (verde-giallo), CoO (blu scuro), $AuCl_3$ (rubino).

b) la *colorazione fisica* consiste nell'aggiunta alla massa vetrificante di particelle ultramicroscopiche di Cu, Au, Cd, S, R_2S (solfuri alchilici) che rimangono disperse nel vetro conferendogli delle tonalità di giallo, arancione e rosso.

Per produrre dei vetri a ridotta trasparenza (*vetro opalino*) si aggiunge alla massa vetrosa una sostanza opacizzante (fosfati o fluoruri di sodio o calcio, talco, ossido di stagno, ecc.), cioè una sostanza che persiste nella massa vetrosa allo stato cristallino riducendo la trasparenza del vetro.
Le formulazioni per la fabbricazione del vetro sono centinaia, così come centinaia sono i tipi di vetro che si possono produrre. I vetri destinati a venire in contatto con gli alimenti, però, devono appartenere ad una delle tre categorie ammesse (A, B e C), come riportato nella Tabella 4.

Tabella 4 - Classificazione del vetro.

Categoria	Caratteristiche	Destinazione contenitore
A	vetri borosilicati o sodiocalcici incolori o colorati (vetro comune)	contenitori a contatto con gli alimenti, in qualsiasi condizione di contato
B	vetri sodiocalcici anche opacizzati (vetro opalino bianco e colorato)	contenitori e vasellame da utilizzare a temperature non superiori a 80°C
C	vetri al piombo (cristalli)	vasellame e bicchieri destinati a contatto breve e ripetuto

CARATTERISTICHE GENERALI
Le caratteristiche del vetro comune sono:

- resistente agli acidi (ad eccezione di HF) e alle basi;
- resistente alla compressione
- non altera le proprietà organolettiche del contenuto;
- impermeabile ai gas e ai liquidi;
- può essere sterilizzato;
- può essere riciclato;
- trasparente (vetri non colorati);
- pesante;
- fragile alla tensione;
- se riciclato richiede accurate operazioni di pulizia.

CARATTERISTICHE TOSSICOLOGICHE
È il materiale più sicuro dal punto tossicologico. Per le categorie A e B è previsto soltanto il OML, pari a 50 mg/kg. Per la categoria C è previsto anche il SML per il Pb pari a 0,3 mg/kg.

4. CARTA, CARTONE, TETRA PAK

GENERALITA'
I materiali cellulosici destinati al packaging alimentare appartengono a categorie eterogenee: dalla carta utilizzata per l'avvolgimento diretto degli alimenti, al cartone e cartoncino utilizzati per imballaggio secondario e terziario. Tutti questi materiali derivano però dalla stessa materia prima: fibre di cellulosa vergine (naturale) o fibre secondarie (da cellulosa rigenerata). I costituenti delle fibre di legno sono *cellulosa*, *emicellulosa* e *lignina* in proporzioni molto variabili in funzione della parte del tronco, del tipo di pianta e della stagione.

Tipo	cellulosa %	emicellulosa %	lignina %
Legno morbido (conifere)	41-47	22-32	26-32
Legno duro (latifoglie)	40-48	28-42	17-26

A) **CARTA E CARTONE**

GENERALITA'
Sono largamente impiegati per l'imballaggio di alimenti di tipo "solido secco" e, accoppiati con film di plastica e di alluminio (Tetra Pak), anche per contenere "prodotti liquidi" e "prodotti semiliquidi". Molto in generale, la produzione di carta e cartone richiede l'impiego di *materie prime fibrose* (fibre vergini e fibre di recupero), *materie prime non fibrose* (sostanze di carica, sostanze collanti e additivi vari) e *acqua*.

1. MATERIE PRIME FIBROSE (minimo 75% o minimo 60%)
Se la destinazione finale è la conservazione di alimenti "solidi secchi" la cellulosa è prevalentemente da riciclo, altrimenti la normativa vigente autorizza soltanto l'impiego di cellulosa vergine.

2. MATERIE PRIME NON FIBROSE (25-40%)
Sono additivi che conferiscono al materiale le caratteristiche tecnologiche richieste (grammatura, spessore, levigatezza, permeabilità, colore, lucentezza, stampabilità, velocità di stabilizzazione dell'inchiostro). Comprende numerosissime sostanze classificabili in base alla funzione che svolgono.

- sostanze di carica: sono composti inorganici che riempiendo gli spazi tra le fibre conferiscono al materiale consistenza ed omogeneità (carbonati di Ca e Na, silicati di Al, solfati di Ba e Ca, ossido di Ti, solfuro di Zn);
- collanti: sono sostanze che conferiscono alla carta impermeabilità ai liquidi e agli inchiostri ed anche anti-igroscopicità, cioè la rendono stampabile (amido, caseina, carbossimetilcellulosa, cere, resine ureiche);
- coloranti: sono autorizzati soltanto quelli "per alimenti";
- additivi per resistenza a secco: accentuano la resistenza meccanica della carta (amido, poliacrilammide, lattici);

- additivi per resistenza a umido: accentuano la resistenza all'acqua e ai grassi (resine ureiche, alcol polivinilico);
- additivi specifici: a loro volta suddivisi in: ammorbidenti, ritardanti di fiamma, biocidi, flocculanti, ecc. Possono essere applicati in superficie, alla massa o per patinatura.

3. ACQUA

Occorrono circa 100 litri di acqua/kg di carta, ma negli impianti moderni il 90% dell'acqua è mantenuta in circuiti chiusi per ridurre al minimo gli sprechi.

CARATTERISTICHE GENERALI

La legislazione prevede una classificazione della carta da imballaggio per alimenti, basata sulle caratteristiche dell'impasto e delle sostanze aggiunte:

CARTE E CARTONI PER ALIMENTI UMIDI E GRASSI:

- minimo 75% di cellulosa (vergine);
- massimo 10% di sostanze di carica;
- massimo 15% di sostanze collanti e additivi.

CARTE E CARTONI PER ALIMENTI SECCHI:

- minimo 60% di cellulosa (vergine o da riciclo);
- massimo 25% di sostanze di carica;
- massimo 15% di sostanze collanti e additivi.

CARATTERISTICHE TOSSICOLOGICHE

La *cellulosa vergine* non comporta nessun rischio, ma la *cellulosa rigenerata* (di riciclo) è una potenziale fonte di contaminazione per la eventuale presenza di sostanze tossiche nel materiale di riciclo da cui viene prodotta.
Un'altra possibile contaminazione è dovuta ai fenomeni di migrazione verso l'alimento di *inchiostri*, *fotoiniziatori UV* e *colle*, che sono presenti nelle etichette adesive del packaging primario, secondario o terziario.

B) **TETRA PAK**

GENERALITA'

La Tetra Pak è stata fondata da Ruben Rausing a Lunden (Svezia) nel 1951. L'idea di Rausing era di rivoluzionare il sistema di conservazione degli alimenti liquidi, confezionandoli nella carta anziché nel vetro. Nel 1952 fu prodotta la prima confezione a forma di tetraedro (Tetra Pak). Negli anni '60 questa tecnologia della conservazione fece un salto di qualità grazie all'introduzione del trattamento termico del latte UHT (*Ultra High Temperature*: 135°C per 1') e all'aggiunta di una pellicola di alluminio nei contenitori per proteggere il contenuto dall'aria e dalla luce. E' un esempio di contenitore "*poliaccoppiato*", costituito da 6 strati sovrapposti, come mostrato nella Figura 6, costituito per il 74% circa da cartone, 22% di polietilene e 4% di alluminio. Nel 1963 la Tetra Pak

introdusse nel mercato un nuovo contenitore: Tetra Brik. È stata la novità che ha determinato la diffusione dei prodotti Tetra Pak a livello mondiale. Da allora, periodicamente, l'azienda produce contenitori sempre nuovi (Tetra Top, Aseptic, ecc.).

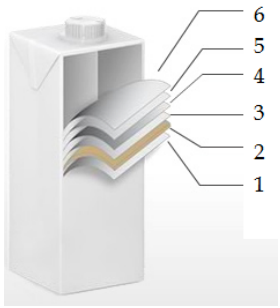
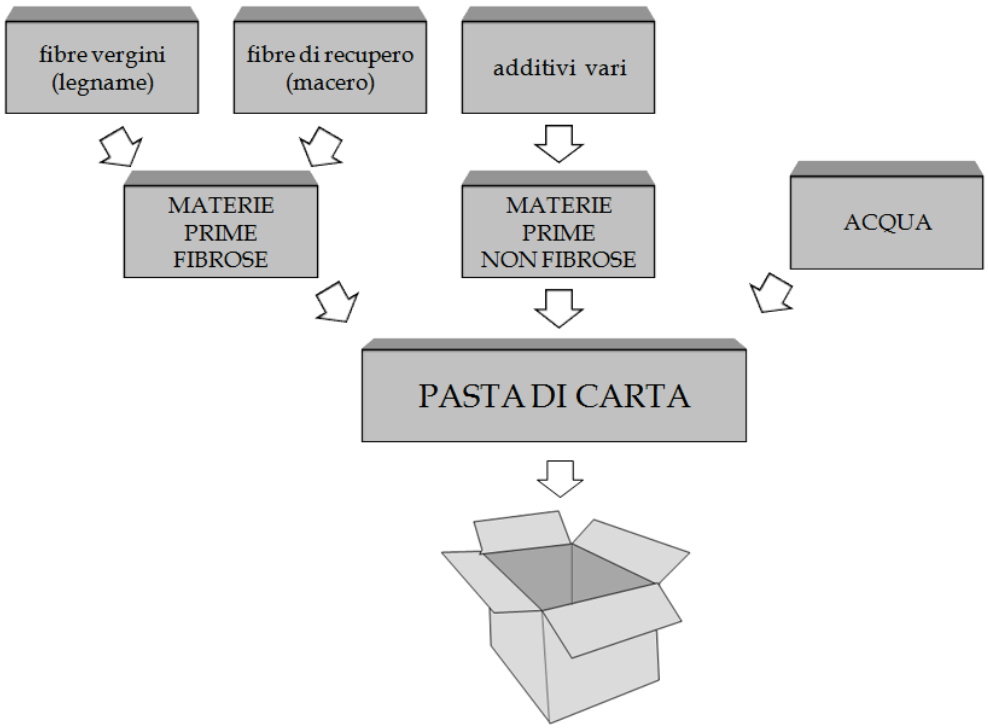


Fig. 6 - Poliaccoppiato Tetra Pak

1. strato di polietilene (barriera per l'umidità, contaminanti chimici e microbiologici);
2. strato di cartone (stabilità e rigidità) su cui viene fissato l'inchiostro di stampa;
3. strato di polietilene adesivo per fare aderire il cartone con l'alluminio;
4. foglio sottile di alluminio (barriera per aria, luce, odori);
5. strato di polietilene adesivo;
6. strato di polietilene (barriera interna).

SCHEMA DI PRODUZIONE DELLA CARTA



5. MATERIE PLASTICHE

5.1 GENERALITA'

A partire dalla metà del XX° secolo le materie plastiche si sono diffuse in tutti i settori

della vita quotidiana: elettronica, medicina, edilizia, trasporto, meccanica, architettura, ed anche nel packaging. In gran parte, la plastica ha sostituito il legno, i metalli, il vetro, la ceramica, la carta, ecc., perché nonostante il numero dei monomeri di partenza sia limitato, la varietà dei processi di polimerizzazione è talmente ampia che si possono ottenere materie plastiche con caratteristiche tanto diverse da soddisfare tutte le esigenze del food packaging. La destinazione della produzione italiana di plastica è illustrata nella Figura 7.

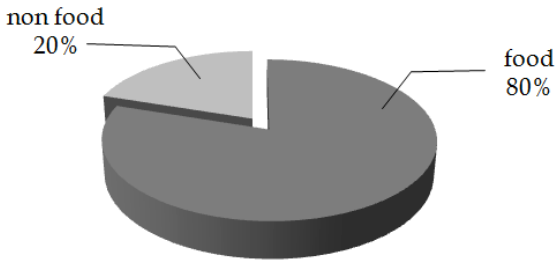


Fig. 7 - Impiego di sostanze plastiche per packaging (2015)

Il termine plastica definisce:

"un composto macromolecolare organico ottenuto per polimerizzazione, poliaddizione o altro procedimento simile, da molecole di peso molecolare inferiore, o per modifica chimica di macromolecole naturali".

La *polimerizzazione* dei monomeri richiede anche catalizzatori, solventi, adesivi, ecc. Sul polimero viene realizzato il *compounding*, che consiste nell'aggiunta degli additivi (plastificanti, antiossidanti, coloranti, sostanze di carica, ecc.) per ottenere un materiale in forma di *masterbatch*, ovvero dei *pellet plastici* che rappresentano gli "starting materials" dotati delle opportune proprietà chimiche, fisiche, termiche e meccaniche per la produzione dei differenti manufatti.
I polimeri più utilizzati nel settore del packaging alimentare sono riportati nella Figura 8.

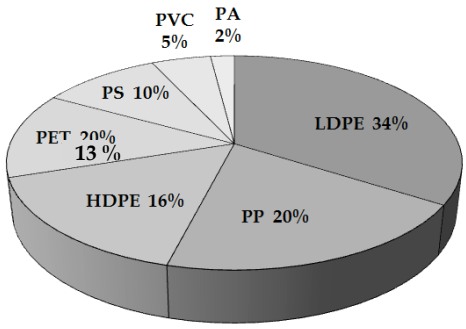


Fig. 8 - Principali materie plastiche impiegate nel packaging alimentare (2015)

La Tabella 4 elenca alcuni oggetti usati nel settore alimentare e le plastiche con cui sono fabbricati.

Tabella 4 - Plastiche e corrispondenti oggetti e materiali

CONTENITORE	MATERIE PLASTICHE
Bicchieri, vaschette	PVC, PP, HDPE, PS, PC
Vassoi	PS, HDPE
Bottiglie semirigide	LDPE, HDPE
Bottiglie rigide	HDPE, PP, PVC, PET
Bottiglie trasparenti	PVC, PET. PC
Taniche	HDPE, LDPE
Fusti	HDPE
Cassette monouso	PP, PS
Casse e cassette	PP, HDPE
Film estensibili	LDPE, PVC
Film per avvolgimento	PVC, LDPE, LLDPE, HDPE, PP
Film per accoppiati	PP, PET, PA, LDPE, HDPE
Rivestimenti (*coating*)	LDPE, PP, PVDC, RESINE EPOSSIDICHE, PTFE
Sacchetti	LDPE, HDPE, PP, PVA
Sacchi	PVC, LDPE, HDPE
PVC = polivinilcloruro; PP = polipropilene; HDPE = polietilene ad alta densità; PS = polistirene; LDPE = polietilene a bassa densità; LLDPE = polietilene lineare a bassa densità; PET = polietilentereftalato; PA = poliammidi; PVDC = polivinilidenecloruro; PC = policarbonati; PVA = polivinilalcol; PTFE = politetrafluoroetilene	

5.2 CARATTERISTICHE GENERALI

La classificazione delle materie plastiche può essere fatta utilizzando dei criteri che si basano sulla loro struttura o sulle loro proprietà, come riporta la Tabella 5.

Tabella 5 - Classificazione delle plastiche

CRITERIO	CARATTERISTICHE DEI POLIMERI
Natura delle materie prime	naturali, sintetici, parzialmente sintetici
Meccanismo di polimerizzazione	addizione, condensazione
Tatticità	isotattici, atattici, sindiotattici
Peso molecolare	monodispersi, polidispersi
Comportamento al calore	termoplastici, termoindurenti
Temperatura di transizione vetrosa	gommosi, vetrosi
Morfologia	amorfi, cristallini, semicristallini
Organizzazione strutturale	omopolimeri, copolimeri

a) **Natura delle materie prime**

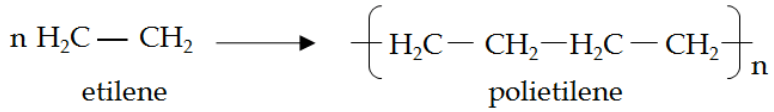
I polimeri naturali (*gomma lacca*, *ambra*, *guttaperca*, *ebanite*) e i polimeri naturali modificati (*galatite* da caseina, *parkesite* da nitrato di cellulosa, ecc.) hanno sempre avuto scarso impiego nel packaging alimentare che fa ricorso quasi esclusivamente a polimeri di sintesi e polimeri di origine petrolchimica.

È opportuno segnalare anche le prospettive future di materiali per il packaging alimentare prodotti a partire da biopolimeri (*bio-based materials*). I biopolimeri vengono estratti da fonti naturali (es.: amido, pectine, chitosano, proteine, ecc.), oppure ottenuti per sintesi a partire da monomeri naturali (es.: PLA = polilattato) o direttamente da microrganismi (es.:

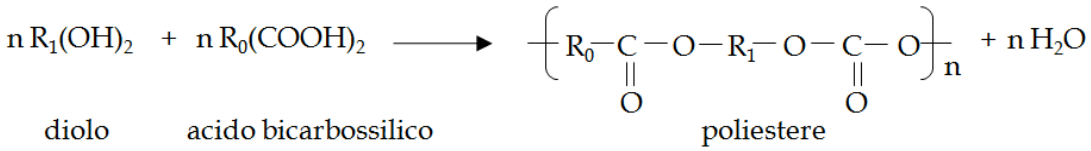
PHB = poliidrossibutirrato). Sembrano promettenti i risultati ottenuti con l'impiego di *nanopolimeri* di recente produzione.

b) **Meccanismo di polimerizzazione**
La polimerizzazione può avvenire secondo 2 meccanismi:

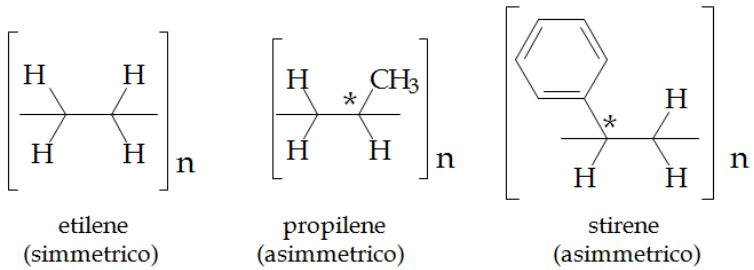
ADDIZIONE: per monomeri insaturi, in certe condizioni di temperatura e pressione, in presenza di un catalizzatore.



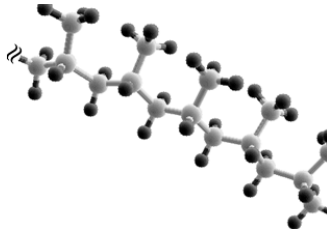
CONDENSAZIONE: preliminarmente si sintetizza il monomero per reazione di due specie chimiche, poi si procede alla sua polimerizzazione.



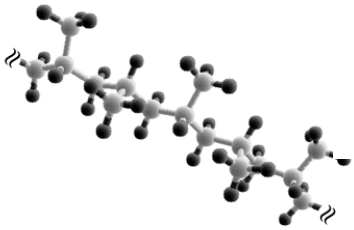
c) **Tatticità**
La tatticità è la configurazione stereochimica degli atomi di carbonio asimmetrici (*stereogenici*) in posizione adiacente, presenti nella catena del polimero.



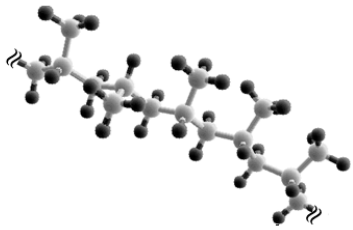
Se la distribuzione dei gruppi (metile o fenile) è soltanto su un lato della catena i polimeri si definiscono *isotattici*, se la distribuzione è alternata *sindiotattici*, se è casuale *atattici*. Naturalmente le proprietà funzionali dei polimeri (viscosità, cristallinità, resistenza meccanica, resistenza chimica, ecc.) dipendono dalla loro configurazione stereochimica. I polimeri atattici sono amorfi, quelli isotattici e sindiotattici hanno un'elevato grado di cristallinità. Ad esempio, a temperatura ambiente il *polipropilene atattico* è un liquido viscoso di scarsa utilità, mentre il *polipropilene isotattico* è cristallino e consente un numero maggiore di applicazioni.



PP isotattico
(solido cristallino)



PP sindiotattico
(solido cristallino)



PP atattico
(liquido viscoso)

d) **Peso molecolare**

Il numero di unità monomeriche di una singola macromolecola polimerica è definito *grado di polimerizzazione* (DP = *degree of polimerization*). Se DP è 10-20 il polimero è liquido a temperatura ambiente, se DP è superiore a 1000 il polimero è un solido. Conoscendo DP e la massa del monomero si può calcolare il *peso molecolare del polimero* (PMW = *Polymer Molecular Weight*). I polimeri con proprietà sfruttabili nel packaging alimentare hanno un peso molecolare compreso tra 50.000 e 200.0000 Da.

Es.: propilene (Mol. Wt) = 42 Da DP = 2.000 PMW = 42 x 2.000 = 84.000 Da

Sebbene non sia escluso che i polimeri abbiano lo stesso grado di polimerizzazione (*polimeri monodispersi*), è più frequente che abbiano dimensioni (quindi pesi molecolari) diversi (*polimeri polidispersi*).
La distribuzione dei pesi molecolari nei polimeri polidispersi determina le loro proprietà: le frazioni ad alto ed altissimo peso molecolare determinano la viscosità, la resistenza meccanica e la fragilità allo stato solido; le frazioni a basso peso molecolare determinano l'adesività.

e) **Comportamento al calore**

I polimeri si distinguono in:

- ***termoplastici***: sono costituiti da catene lineari, raramente ramificate, prive di insaturazioni, con struttura cristallina o amorfa. Se riscaldati fondono, ma il processo è reversibile e pertanto possono essere facilmente modellati a caldo, forgiati in forme diverse ed anche facilmente riciclati.

termoplastici cristallini
(cristalliti)

termoplastici amorfi

- ***termoindurenti***: sono costituiti da catene insature, con struttura reticolare (*cross-linked*) e pertanto, se riscaldati, si modificano in modo irreversibile. Sono polimeri rigidi e robusti, utilizzati per rivestire internamente (*coating*) le scatole metalliche (prevalentemente resine epossidiche ed epossi-fenoliche).

termoindurenti

f) **Temperatura di transizione vetrosa**

Numerose proprietà fisiche e chimico-fisiche dei polimeri dipendono dalla temperatura ed in particolare dalla *temperatura di transizione vetrosa* T_g (*glass transition temperature*). Al di sotto di questa temperatura il polimero è nello *stato amorfo vetroso*, al di sopra nello *stato amorfo gommoso*.

Lo stato vetroso è poco permeabile e molto fragile, lo stato gommoso è più permeabile e più resistente. Le materie plastiche che a temperatura ambiente (20°C) sono al di sotto della loro T_g ($20°C < T_g$) hanno comportamento *vetroso*; quelle che a temperatura ambiente sono al di sopra della loro T_g ($20°C > T_g$) hanno comportamento *gommoso*, come riportato nella Tabella 6.

Tabella 6 - T_g dei principali polimeri

MATERIA PLASTICA	T_g (°C)	
Policarbonati (PC)	150	vetrosi
Polistirene (PS)	95	
Polivinilcloruro (PVC)	80	
Polietilentereftalato (PET)	70	
Poliammidi (PA)	50	
Polipropilene (PP)	- 20	gommosi
Polietilene a bassa densità (LDPE)	- 25	
Polietilene ad alta densità (HDPE)	- 125	

g) **Morfologia**
La morfologia influenza in modo rilevante le proprietà dei polimeri, come riportato nella Tabella 7. La morfologia delle macromolecole polimeriche consente di classificarli in:

polimeri amorfi: è la disposizione più comune, disordinata, priva di simmetria, tipica dello stato fuso

polimeri cristallini: rallentando la velocità di raffreddamento molti polimeri termoplastici solidificano e cristallizzano

polimeri semicristallini: è una morfologia intermedia nella quale coesistono regioni amorfe e regioni cristalline

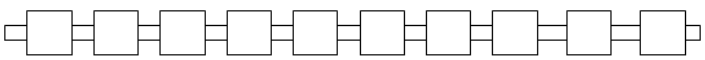
Tabella 7 - Proprietà dei polimeri amorfi e cristallini

POLIMERI AMORFI	POLIMERI CRISTALLINI
Trasparenza: elevata	Trasparenza: nulla (opacità)
Resistenza meccanica: scarsa	Resistenza meccanica: media
Flessibilità: scarsa	Flessibilità: media
Permeabilità ai gas: medio-alta	Permeabilità ai gas: medio-bassa
Resistenza chimica: moderata	Resistenza chimica: buona

f) **Organizzazione strutturale**
Si possono distinguere 2 tipi di polimeri:

omopolimeri: le macromolecole (es.: polistirene) sono costituite da un solo tipo di monomero (stirene)

colopimeri: le macromolecole (es.: LLDPE = Linear Low Density PolyEthylene) sono costituite da monomeri diversi, detti comonomeri (etilene e α-olefine). Possono essere: *a blocchi*, *random* e *alternati*.



omopolimero

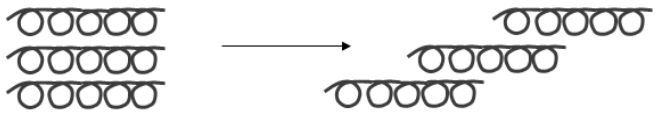
copolimero (alternato)

5.3 MODIFICAZIONI STRUTTURALI DELLE PLASTICHE

Dopo la produzione dei materiali plastici è possibile modificarne la microstruttura per migliorare le prestazioni del materiale. Si possono realizzare 2 tipi di modificazioni:

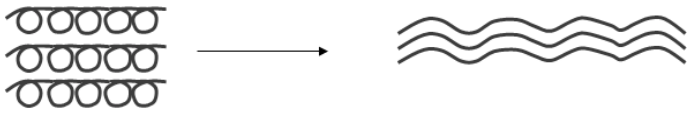
1. **Stiro e orientazione**

A temperatura sufficientemente alta il polimero subisce una deformazione di tipo *plastico*, cioè si assottiglia e si allunga per lo scorrimento di una macromolecola sull'altra (*stiro*).



deformazione plastica (*stiro*)

A temperatura più bassa, comunque superiore a quella di transizione vetrosa e alla temperatura ambiente, il polimero subisce una deformazione di tipo *elastico*, cioè le macromolecole si distendono e si allungano (*orientazione*).



deformazione elastica (*orientazione*)

In generale l'orientazione migliora le proprietà di resistenza meccanica dei polimeri amorfi e cristallini, ma quelli semicristallini risultano meno permeabili. Lo stiro e l'orientazione in entrambe le direzioni ortogonali genera dei materiali *bi-orientati*.

2. **Termoretraibilità**

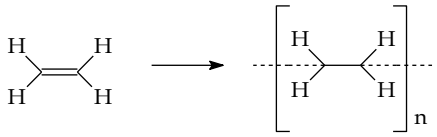
Se dopo la *stiro-orientazione* viene raffreddato bruscamente, il materiale conserva memoria delle deformazioni tanto che, ad un successivo riscaldamento alla medesima temperatura dell'orientazione, esso restituisce la tensione, si contrae e riprende le dimensioni originali. Questa caratteristica si chiama *termoretraibilità* e viene applicata ai film con i quali si producono etichette a manica (*sleeve*) oppure avvolgimenti che devono tenere insieme più confezioni.

5.4 LEGISLAZIONE SULLA MATERIE PLASTICHE

Il "**Regolamento (UE) N. 10/2011 del 14 gennaio 2011 riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari**" (definito "Plastics Implementation Measure" o PIM) riporta, nell'allegato 1, la lista dei monomeri autorizzati nella produzione delle resine di base e degli additivi autorizzati nella fabbricazione delle plastiche.

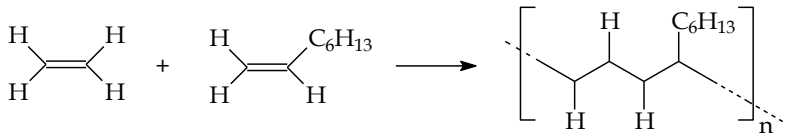
A) RESINE DI BASE

1. **LDPE (PE-LD) = polietilene a bassa densità** (Low Density PolyEthylene)
Polimero molto ramificato ottenuto per addizione dell'etilene ad alta temperatura e ad alta pressione.



- struttura molto ramificata (*long chain brancing*)
- termoplastico
- impermeabilità all'acqua: buona
- permeabilità all'ossigeno: media
- resistenza ad acidi e basi: elevata
- resistenza a oli e alcoli: scarsa
- resistenza agli ossidanti: scarsa
- flessibilità: media
- trasparenza: scarsa
- costo: basso
- idoneità alimentare: elevata (contenitori semirigidi, sacchi, film di rivestimento)

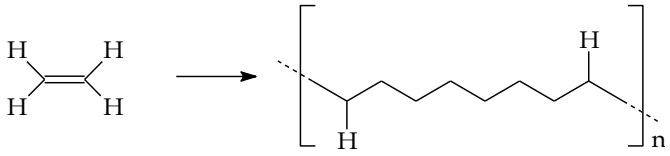
2. **LLDPE** (PE-LLD) **= polietilene lineare a bassa densità** (Linear Low Density PE)
Copolimero poco ramificato ottenuto per addizione dell'etilene con α-olefine (ottene, esene, butene) ad alta temperatura e ad alta pressione.



- struttura quasi lineare (*short chain brancing*)
- termoplastico
- impermeabilità all'acqua: buona
- permeabilità all'ossigeno: media
- resistenza ad acidi e basi: elevata
- resistenza a oli e alcoli: buona
- resistenza agli ossidanti: scarsa
- flessibilità: elevata
- trasparenza: scarsa
- costo: medio
- idoneità alimentare: elevata (sacchi, film di rivestimento sottili)

3. **HDPE (PE-HD) = polietilene ad alta densità** (Hihg Density PolyEthylene)
   MDPE (PE-MD) = polietilene a media densità (Medium Density PolyEthylene)

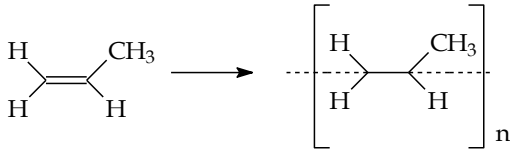
Polimeri poco ramificati ottenuti per di addizione dell'etilene a bassa temperatura e a bassa pressione.



- struttura lineare (*no chain brancing*)
- termoplastico
- impermeabilità all'acqua: buona
- permeabilità all'ossigeno: elevata
- resistenza ad acidi e basi: elevata
- resistenza a oli e alcoli: elevata
- resistenza agli ossidanti: scarsa
- trasparenza: scarsa
- costo: basso
- idoneità alimentare: elevata (bottiglie rigide, taniche, sacchetti)

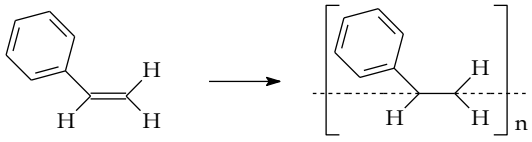
4. **PP = polipropilene** (PolyPropylene)

Polimero di addizione del propilene.



- struttura isotattica
- termoplastico
- cristallinità: elevata
- impermeabilità all'acqua: elevata
- permeabilità all'ossigeno: elevata
- resistenza ad agenti chimici: elevata
- resistenza all'urto: elevata
- resistenza all'abrasione: scarsa
- resistenza termica: ottima da -5°C a 95°C
- trasparenza: scarsa
- costo: medio
- idoneità alimentare: elevata (bicchierini, vaschette, etichette, tappi, cassette)

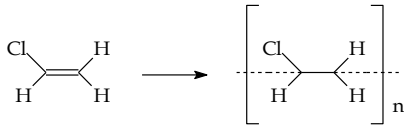
5. **PS = polistirene** (PolyStyrene)
Polimero amorfo di addizione dello stirene.



- struttura atattica
- termoplastico
- cristallinità: elevata
- impermeabilità all'acqua: ottima
- permeabilità all'ossigeno: media
- resistenza ad acidi e basi: elevata
- resistenza a oli e alcoli: elevata
- resistenza agli ossidanti: scarsa
- trasparenza: media
- costo: medio
- idoneità alimentare: elevata (vaschette, vasetti, bicchieri, posate)

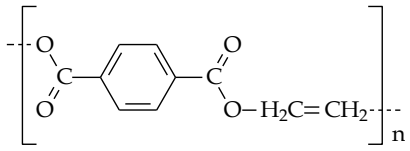
IL PS è utilizzato anche nella forma espansa (EPS = *Expanded PolyStyrene*) o nella forma orientata (OPS = *Oriented PolyStyrene*)

6. **PVC = polivinilcloruro** (PolyVynilChloride)
Polimero amorfo di addizione del cloruro di vinile. È un polimero molto versatile, le cui caratteristiche variano in funzione della formulazione (PVC rigido o PVC flessibile).



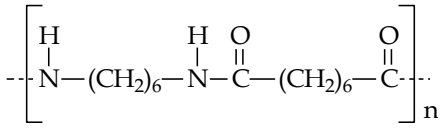
- struttura atattica
- termoplastico
- cristallinità: elevata
- impermeabilità all'acqua: ottima
- permeabilità all'ossigeno: scarsa
- resistenza ad acidi e basi: elevata (se diluiti)
- resistenza a oli e alcoli: elevata
- resistenza idrocarburi clorurati e aromatici: scarsa
- trasparenza: media
- costo: basso
- idoneità alimentare: molto bassa (film flessibili)

7. **PET = polietilentereftalato** (PoliEthyleneTerephthalate)
Polimero amorfo (APET) o cristallino (CPET) di policondensazione del monomero ottenuto dall'esterificazione dell'acido tereftalico con glicole etilenico.



- struttura atattica
- termoplastico
- cristallinità: elevata
- impermeabilità all'acqua: ottima
- permeabilità all'ossigeno: bassa
- permeabilità all'anidride carbonica: bassa
- resistenza ad acidi e basi: elevata (se diluiti)
- resistenza a oli e alcoli: elevata
- trasparenza: media
- costo: basso
- idoneità alimentare: controversa (bottiglie rigide e contenitori per liquidi, usa e getta)

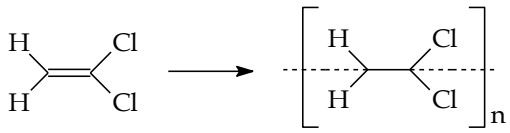
8. **PA = poliammidi** (PolyAmides)
Polimeri amorfi o semicristallini di policondensazione del monomero ottenuto dall'esterificazione di acidi bicarbossilici con diammine. I numeri dopo l'acronimo PA indicano il numero di atomi di carbonio della diammina e dell'acido bicarbossilico.



PA-6,6

- termoplastico
- impermeabilità all'acqua: scarsa
- permeabilità all'ossigeno e agli aromi: molto bassa
- resistenza ad acidi e basi: media (se diluiti)
- resistenza a oli, alcoli, idrocarburi: elevata
- resistenza agli ossidanti: scarsa
- trasparenza: bassa
- costo: elevato
- idoneità alimentare: bassa (pellicola impaccante per insaccati)

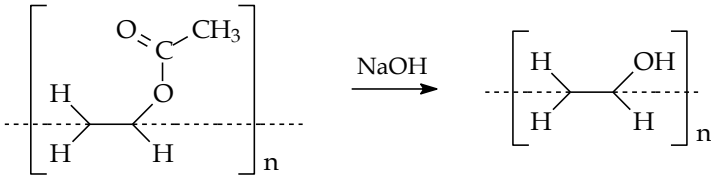
9. **PVDC = polivinilidencloruro** (PolyVinyliDeneChloride)
Viene usato come omopolimero, ma anche nella copolimerizzazione con PVC (5-20%).



- termoplastico
- impermeabilità all'acqua: scarsa
- permeabilità all'ossigeno: molto bassa
- resistenza ad acidi e basi: media (se diluiti)
- resistenza a oli, alcoli, idrocarburi: elevata
- resistenza agli ossidanti: scarsa
- trasparenza: bassa
- costo: molto elevato
- idoneità alimentare: media (guarnizioni tappi, film di rivestimento, blister)

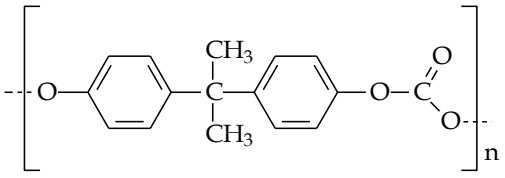
Frequentemente il VDC viene copolimerizzato con il 5-20% di vinilcloruro.

10. **PVA = alcol polivinilico** (PolyVinylAlcohol)
Si ottiene per idrolisi alcalina del polivinilacetato.



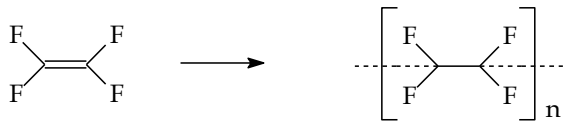
- struttura atattica
- termoplastico
- cristallinità: elevata
- permeabilità ai gas: molto bassa
- resistenza ad acidi e basi: media
- resistenza a oli, alcoli, idrocarburi: buona
- costo: medio
- idoneità alimentare: elevata (film di rivestimento)

11. **PC = policarbonato di bisfenolo** (PolyCarbonate of Bisphenol A)
Polimero amorfo di policonsensazione del monomero ottenuto dalla esterificazione dell'acido carbonico con bisfenolo A.



- termoplastico ad elevata resistenza termica
- permeabilità all'ossigeno e agli aromi: molto bassa
- resistenza ad acidi e basi: buona
- resistenza a oli, alcoli, idrocarburi: elevata
- trasparenza: elevata
- costo: alto
- idoneità alimentare: scarsissima (biberon, tazze, caraffe, contenitori per alimenti)

12. **PTFE = politetrafluoroetilene** (PolyTetraFluoroEthylene)
Polimero di addizione del tetrafluoroetilene, noto come Teflon.



- termoplastico
- elevato punto di fusione
- resistenza ad acidi e basi: elevata
- resistenza a oli, alcoli: elevata
- costo: medio
- idoneità alimentare: controversa (film di rivestimento per utensili, se integro)

CARATTERISTICHE GENERALI DELLE RESINE
Le materie plastiche comprendono numerosissimi polimeri dotati di proprietà molto diverse tra loro, ma con le seguenti caratteristiche in comune:

- leggerezza
- discreta inerzia chimica
- resistenza
- infrangibilità
- durata
- economicità
- igienicità

- scarsa resistenza all'abrasione

L'insieme delle caratteristiche comuni e delle caratteristiche diverse rendono ragione della grande diffusione delle materie plastiche nel settore del packaging alimentare. I polimeri possono rispondere efficacemente ad esigenze molto diverse, dalla necessità di disporre di film sottili per il packaging primario fino alla messa a disposizione di materiali rigidi per il packaging secondario e terziario.

B) ADDITIVI DELLE PLASTICHE

AGENTI STABILIZZANTI
Sono sostanze che hanno la funzione di preservare il materiale polimerico dai fenomeni degradativi ed ossidativi (termossidazione e fotossidazione) che produrrebbero fratture e ingiallimento del materiale plastico.
Gli stabilizzanti dell'ossidazione sono: a) *antiossidanti primari* (fenoli e ammine aromatiche *o*-,*p*-sostituiti) che agiscono da killer dei radicali liberi trasferendo loro un atomo di H; b) *antiossidanti secondari* (tiocarbammati metallici) che decomponendo il perossido d'idrogeno ostacolano la fase di propagazione della reazione a catena.
Gli stabilizzanti della luce *assorbono le radiazioni UV* impedendo le fotoreazioni dei polimeri. Vengono impiegati dei derivati del benzofenone e dei complessi organici del nichel.

AGENTI PLASTIFICANTI
Sono sostanze aggiunte ad un polimero per aumentarne la flessibilità e, dunque, la lavorabilità a temperatura ambiente o a temperature tali da evitare la degradazione termica della plastica. Esistono numerose classi di sostanze plastificanti e la scelta della sostanza da impiegare dipende dal polimero a cui va aggiunta e dal tipo di applicazione finale a cui la materia plastica è destinata. Un plastificante deve essere completamente miscibile con il polimero, in modo da essere incorporato stabilmente e in maniera omogenea nella sua massa e non tenda col tempo a migrare verso la superficie ("*essudazione*"). Un plastificante non deve essere volatile, ma deve essere chimicamente inerte (verso il polimero, l'ossigeno, l'idrolisi, ecc.), termostabile e fotostabile.

- *Fosfati organici* [tributilfosfato, triottilfosfato, trifenilfosfato, ecc.]
- *Ftalati* [dimetilftalato, dietilftalato, diottilftalato, di-(2-etilesil)ftalato]
- *Adipati* [dibutiladipato, dicicloesiladipato, ecc.]
- *Sebacati* [dibutilsebacato, dibenzilsebacato, ecc.]
- *Esteri degli acidi grassi* [stearato di amile, ecc.]
- *Esteri della glicerina* [diacetato di glicerile, triacetato di glicerile, ecc.]

COLORANTI
La colorazione delle plastiche può essere fatta soltanto facendo ricorso alle sostanze riportate nell'allegato III della direttiva 2002/72/CE (coloranti ammessi negli alimenti). Nelle scatole metalliche rivestite ("*coating cans*"), le resine epossi-fenoliche non sono

colorate (film trasparente), mentre le resine epossidiche sono colorate con TiO_2 (film smaltato bianco).

NOTA
Nella fabbricazione delle plastiche ad uso alimentare si impiegano molte altre classi di additivi: antistatici, lubrificanti, espandenti, ecc. che esulano dagli scopi di questa trattazione.

CARATTERISTICHE TOSSICOLOGICHE
Nell'allegato I del Regolamento N. 10/2011 sono elencate le resine di base e gli additivi, con i relativi SML o SML(T). I coloranti e i solventi impiegati nella produzione delle plastiche non sono presenti nell'allegato I e pertanto i valori degli SML sono quelli eventualmente previsti dalle legislazioni nazionali.

A) RESINE DI BASE
Le resine di base sono macromolecole inerti dal punto di vista chimico, mentre i corrispondenti monomeri sono sovente tossici. La tossicologia è oggi molto più impegnata nello studio degli effetti dovuti all'esposizione alle plastiche utilizzate nel packaging alimentare, ma è in ritardo nello studio degli effetti tossici di più sostanze (*effetto cocktail*).

1. **PVC**

Il "*limite si migrazione specifica*" (SML) per il monomero è 0,01 mg/kg (10 ppb). Il monomero migra dal contenitore nei prodotti acquosi, ma anche in quelli a base lipidica. Il cloruro di vinile deprime il sistema nervoso centrale. L'inalazione dei suoi vapori produce sintomi analoghi a quelli dell'intossicazione da alcol: mal di testa, stordimento, perdita di coordinazione e, nei casi più gravi, allucinazioni, perdita di coscienza e morte per crisi respiratoria. Nel lungo periodo l'esposizione al PVC può causare irritazioni croniche della pelle e una dolorosa infiammazione delle estremità, chiamata *sindrome di Raynaud*. Il cloruro di vinile è un cancerogeno riconosciuto, correlato in particolar modo a certe forme di cancro del fegato (*carcinoma epatocellulare* e *angiosarcoma epatico*).

2. **POLISTIRENE**

Non è stabilito il "*limite si migrazione specifica*" (SML) per il monomero stirene, ma nel materiale finale il "*limite di migrazione globale*" (OML) non deve superare 10 mg/dm² di superficie a contatto (60 mg/kg di simulante alimentare). Il monomero migra dal contenitore nei prodotti a base lipidica. L'esposizione ad una certa concentrazione di stirene (400 ppm) causa irritazione transitoria delle mucose congiuntivali e nasali e frequentemente cefalea, vertigini, sonnolenza, turbe della memoria diminuzione dei riflessi. La permanenza a queste concentrazioni causa svogliatezza, sonnolenza, astenia muscolare e depressione. Lo stirene può determinare delle alterazioni a carico del sangue, caratterizzate da riduzione dei globuli bianchi con relativa linfocitosi ed anche alterazioni della funzionalità epatica con turbe digestive, nausea, vomito, perdita di appetito e stanchezza. Lo stirene è considerato un "probabile" cancerogeno.

3. **BISFENOLO A** (RESINE EPOSSIDICHE ED EPOSSI-FENOLICHE)
Il monomero di base è il bisfenolo A (BPA). Le sostanze potenzialmente migranti da queste resine sono il BPA, il bisfenolo A diglicidiletere (BADGE), i suoi cloroderivati e i suoi prodotti di idrolisi (BADGEs). Il SML del BPA è 0,6 mg/kg; il SML(T) di BADGE 1 è 9,0 mg/kg e il SML di BADGE 2 è di 1,0 mg/kg. Il BPA è un interferente endocrino.

B) ADDITIVI DELLE PLASTICHE
Il numero rilevantissimo di sostanze che appartengono alle diverse categorie di additivi (stabilizzanti, plastificanti, solventi, coloranti, ecc.) richiederebbe una trattazione a parte, ma si può fare, comunque, una considerazioni molto generale: la valutazione tossicologica deve essere fatta per ogni singola sostanza, perché quella per classi di sostanze corre il rischio di determinare generalizzazioni inesatte.

1. BHT (antiossidante): SML = 3,0 mg/kg

2. DEHP (plastificante): SML = 1,5 mg/kg

3. DEHA (plastificante): SML = 18,0 mg/kg

Gli ftalati (DEHP, ecc.) sono degli interferenti endocrini.

5.5 MIGRAZIONE DA MATERIE PLASTCHE

Dunque, il processo di polimerizzazione impiega numerose sostanze chimiche:

- monomeri
- catalizzatori
- solventi
- adesivi
- additivi (plastificanti, antiossidanti, coloranti, ecc.)

Queste sostanze possono residuare nelle materie plastiche insieme a quelle che si originano dalla decomposizione spontanea del materiale dell'imballaggio o che derivano dalle reazioni dei suoi costituenti. Tutte queste sostanze sono potenziali migranti dal materiale del packaging verso l'alimento.

A. Potenziali migranti
Le sostanze che possono trasferirsi dalle materie plastiche agli alimenti appartengono a 3 categorie diverse:

- *Additivi*
  Sono gli additivi delle plastiche, una classe molto numerosa ed eterogenea di sostanze che hanno ruoli funzionali ben precisi (stabilizzanti, plastificanti, lubrificanti, antiossidanti, coloranti, antistatici, ecc.).

- *Residui*
  Sono le sostanze impiegate nella polimerizzazione (monomeri, catalizzatori, solventi, adesivi, ecc.) che possono residuare nel materiale finito e migrare nell'alimento.

- *Prodotti di neo formazione*
  Sono sostanze che si originano dalla decomposizione spontanea del materiale dell'imballaggio o che derivano dalle reazioni dei suoi costituenti.

B. Meccanismi di migrazione

Il trasferimento di materia dal packaging all'alimento avviene con modalità diverse in funzione delle proprietà del migrante, del tipo di imballaggio che lo contiene e della matrice alimentare. Rispetto le proprietà del migrante ci sono 3 possibili meccanismi di migrazione

a. *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 veloce perché i migranti hanno elevati coefficienti di diffusione ed è la migrazione caratteristica degli agenti antistatici e di altri additivi aggiunti alla massa del polimero.

b. *Migrazione spontanea*

È la migrazione di sostanze volatili (l'alimento assume odore di plastica, di cartone, ecc.) o di monomeri (cloruro di vinile, etilene, bisfenolo A, ecc.) sia verso l'alimento sia verso l'ambiente. L'entità della migrazione dipende dalla temperatura, dalla velocità di diffusione nel mezzo e dalla solubilità del migrante nell'alimento.

c. *Migrazione di sostanze poco diffusive*

È preceduta dalla migrazione negativa di un componente dell'alimento (frequentemente la frazione lipidica) verso l'imballaggio. Nello strato del materiale rigonfiato dall'assorbimento (strato imbibito), aumentando la diffusività, può avvenire la migrazione di sostanze poco diffusive.

C. Modelli previsionali della migrazione

In estrema sintesi, la massa migrata nell'alimento è, tenuto conto della costante K_M, proporzionale alla radice quadrata del tempo di contatto.

D. Conformità di composizione

L'Art. 18 del Regolamento N. 10/2011 stabilisce le "Norme per la valutazione della conformità ai limiti di migrazione":

1. Per i materiali e gli articoli già a contatto con prodotti alimentari, la verifica del rispetto dei limiti di migrazione specifica è effettuata conformemente alle norme di cui al capo 1 dell'allegato V.
2. Per i materiali e gli articoli non ancora a contatto con prodotti alimentari, la verifica del rispetto dei limiti di migrazione specifica è effettuata su prodotti alimentari o simulanti alimentari indicati nell'allegato III conformemente alle norme di cui al capo 2, punto 2.1, dell'allegato V.

E. Migrazione specifica (SML)

- I materiali e gli oggetti di materia plastica non devono trasferire i loro costituenti ai prodotti alimentari in quantità superiori ai limiti di migrazione specifica (*specific migration limit* = SML) di cui all'allegato I.
  SML = mg/kg di prodotto alimentare (*indicato nell'allegato I*)

- Alle sostanze per le quali nell'allegato I non sono indicati limiti di migrazione specifica o altre restrizioni si applica un limite generico di migrazione specifica pari a 60 mg/kg.
  SML = 60 mg/kg di prodotto alimentare (*se non indicato nell'allegato I*)

F. Migrazione globale (OML)

- I materiali e gli oggetti di materia plastica non devono trasferire i loro costituenti in quantità superiori al limite di migrazione globale (*overall migration limit* = OML), pari a 10 mg/dm^2 di superficie a contatto.
  OML = 10 mg/dm^2 di superficie a contatto

- In deroga al paragrafo 1, i materiali e gli oggetti di materia plastica destinati a entrare in contatto con alimenti per lattanti e bambini non devono trasferire i loro costituenti ai simulanti alimentari in quantità superiori a 60 mg/kg di liquido simulante.
  OML = 60 mg/kg di simulante alimentare

5.7 CODICI SPI (Society of Plastic Industry)

Sono simboli, riportati stampati sull'imballaggio, il cui numero interno indica la riciclabilità del materiale, ma indirettamente la natura chimica del polimero riciclabile:

PET HDPE PVC LDPE

PP PS OTHER

1. PET (polietilentereftalato): elevata idoneità alimentare per contenitori usa e getta

2. HDPE (polietilene ad alta densità): elevata idoneità alimentare

3. PVC (polivinilcloruro): privo di idoneità alimentare

4. LDPE (polietilene a bassa densità): elevata idoneità alimentare

5. PP (polipropilene): elevata idoneità alimentare

6. PS (polistirene): elevata idoneità alimentare

7. OTHER: l'idoneità dipende dal tipo di polimero, quindi è un codice ambiguo

- PVDC (polivinilidencloruro): scarsa idoneità alimentare
- PTFE (politetrafluoroetleneo TEFLON): solo rivestimento integro di padelle e utensili
- PC (policarbonato di bisfenolo): privo di idoneità alimentare
- PA (poliammidi): solo film di rivestimento

5.8. CONSIDERAZIONE SULLE MATERIE PLASTICHE

L'enorme diffusione delle plastiche nella produzione di materiali per il packaging alimentare rende indispensabile disporre di tutti i dati scientifici necessari ad una valutazione oggettiva degli effetti che queste sostanze producono sulla salute umana. È anche innegabile che l'alimentazione dei paesi industrializzati ed in via di sviluppo faccia sempre più ricorso ai prodotti in scatola (*canned foods*), i cui rivestimenti (*coating*) sono costituiti da differenti tipi di resine (epossidiche, epossifenoliche, PVC, ecc.). Ma altre plastiche sono utilizzate per contenere, proteggere, avvolgere, trasportare e conservare gli alimenti e le bevande. La comunità scientifica ha dato nuovo vigore agli studi e alle ricerche sugli aspetti tossicologici relativi alle materie plastiche impiegate nell'industria alimentare, mentre nel passato alle (indubbie) qualità tecnologiche di questi materiali si è soltanto contrapposto il rischio di danni ecologici, ambientali e sanitari prodotti da quelle classi di sostanze (*diossine*, *furani*, *policlorobifenili*, *PAHs*, ecc.) che si formano con la combustione delle plastiche nei termovalorizzatori, specialmente quando le condizioni operative degli impianti (temperatura di combustione, recupero termico, trattamento dei fumi prima della loro emissione in atmosfera, ecc.) non sono adeguate. Un approccio moderno, per la corretta valutazione del rischio alimentare dovuto alle materie plastiche del packaging, è quello che tiene conto dell'"*effetto cocktail*", ovvero delle conseguenze sulla salute umana dipendenti dall'esposizione contemporanea a più xenobiotici presenti negli alimenti, specialmente quelli destinati ai consumatori così detti "vulnerabili" (neonati, bambini, anziani, soggetti con patologie).

B. PACKAGING ATTIVO O FUNZIONALE

Il packaging attivo o funzionale (*active packaging*) è definito nel Regolamento CE 1935/2004, anche se le norme specifiche relative ai materiali e agli oggetti del packaging attivo sono contenute nel più recente Regolamento (CE) n. 450/2009.

"… per materiali e oggetti attivi destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari s'intendono materiali e oggetti destinati a prolungare la conservabilità o mantenere o migliorare le condizioni

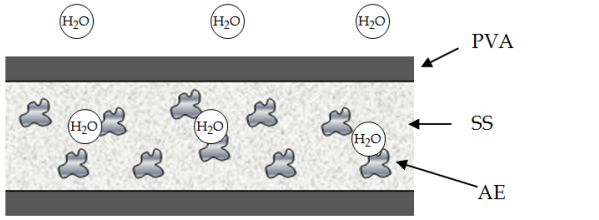
dei prodotti alimentari imballati. Essi sono concepiti in modo da incorporare deliberatamente componenti che rilasciano sostanze nel prodotto alimentare imballato o nel suo ambiente, o le assorbano dagli stessi".

Il packaging attivo, dunque, utilizza materiali tutt'altro che inerti, proprio perché la sua funzione è di interagire con l'ambiente o con l'alimento. E' utile ricordare che da millenni le botti di legno pregiato cedono ai vini e ai distillati sostanze polifenoliche che migliorano il colore, il sapore e l'aroma del prodotto. Fondamentalmente il packaging funzionale ha l'obiettivo di eliminare sostanze indesiderate (*umidità, etilene, ossigeno, anidride carbonica, composti volatili ceduti dal materiale dell'imballaggio o prodotti dalla degradazione degli alimenti*) o rilasciare sostanze utili (*antiossidanti* e *antimicrobici*), con conseguente allungamento della shelf life degli alimenti.

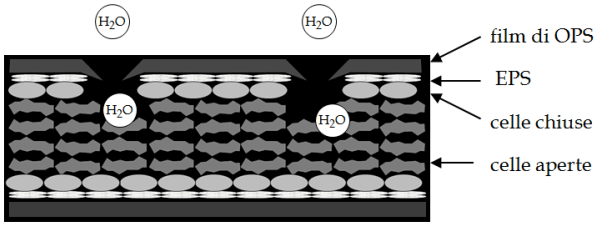
1. ELIMINAZIONE DI SOSTANZE INDESIDERATE

a) **Umidità**

Per evitare la proliferazione di muffe e batteri, ma anche per interagire con la respirazione aerobica di vegetali e microrganismi, si possono utilizzare sostanze in grado di assorbire l'umidità presente nell'alimento o l'umidità che può permeare dall'esterno. Si può ricorrere a sacchetti contenenti *gel di silice*, *cloruro di calcio* e *ossido di calcio*, oppure a materiali multistrato contenenti composti igroscopici, come il *Pitchit film*, costituto da due strati esterni molto permeabili all'acqua di alcol polivinilico (PVA) e da uno strato interno di sostanze adsorbenti, costituito da un estratto di alghe (AE) immerso in sciroppo d'amido (SS). Una recente soluzione propone delle vaschette nelle quali un film esterno di polistirene orientato (OPS) favorisce l'ingresso dell'umidità ed uno strato di polistirene espanso (EPS) realizza il sequestro delle molecole di acqua.



Pitchit film (Giappone)

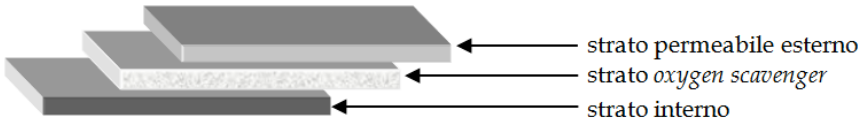


Vaschette OPS/EPS

b) **Ossigeno**

L'eliminazione o la riduzione della concentrazione dell'ossigeno dagli alimenti conservati consente un notevole allungamento della loro shelf life per effetto della riduzione delle *reazioni* (ossidazioni chimiche ed enzimatiche, degradazione dei pigmenti e degli aromi) e dei *metabolismi* (respirazione aerobica, proliferazione di batteri aerobi, muffe e lieviti). La conservazione in atmosfera protetta e sottovuoto è una modalità per raggiungere questo obiettivo, ma un secondo modo è quello che impiega gli "assorbitori di ossigeno" (*oxygen*

scavengers), per lo più contenuti in bustine di materiale permeabile all'ossigeno.



L'assorbitore di ossigeno si basa sulla reazione tra Fe metallico e O_2, secondo lo schema:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

$$^1/_2O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2\ OH^-$$

$$Fe^{2+} + 2\ OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$$

$$2\ Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_2 + H_2O \rightarrow 2\ Fe(OH)_3$$

La reazione richiede però acqua, attivazione dell'ossigeno e presenza di catalizzatori. Sebbene il ferro sia un eccellente *oxygen scavenger* (1 grammo di ferro sequestra fino a 300 cm^3 di ossigeno, a temperatura ambiente), la sua applicazione nel packaging è controversa, perché il ferro si può parzialmente disattivare durante le fasi del packaging, può attivare i metal detector sulla linea del confezionamento e può essere ingerito insieme all'alimento. Una soluzione alternativa è l'impiego di bustine che contengono delle *ossidasi* (*glucosiossidasi*, *etanolossidasi*) attive sui corrispondenti substrati S (S = glucosio, etanolo, ecc.), in combinazione con *catalasi* che demoliscono l'acqua ossigenata che si forma nella red-ox, secondo lo schema di reazione:

$$2S + 2O_2 + 2H_2O \xrightarrow{ossidasi} 2SO + 2H_2O_2$$

$$2H_2O_2 \xrightarrow{catalasi} 2H_2O + O_2$$

c) **Etilene**
L'etilene è un ormone vegetale che influenza la respirazione aerobica e la maturazione di molti frutti, pertanto il suo sequestro produce un rallentamento della sovramaturazione. Si possono incorporare nei contenitori delle sostanze capaci di adsorbire l'etilene, quali *carbone attivo*, *gel di silice* e *zeoliti*.

d) **Anidride carbonica**
Specialmente nei prodotti tostati e torrefatti, l'accumulo di CO_2 produce il rigonfiamento della confezione. Per evitarlo si possono utilizzare sostanze sequestranti, come $Ca(OH)_2$ che reagisce con la CO_2 per formare $CaCO_3$, ma anche sostanze adsorbenti (attive soltanto in assenza di umidità), quali *carbone attivo*, *gel di silice* e *zeoliti*.

e) **Composti volatili ceduti dal materiale del packaging**
Le sostanze derivanti dall'ossidazione o dalla degradazione termica del materiale dell'imballaggio, i residui dei processi di lavorazione, alcune sostanze derivanti dai processi di stampa e dagli adesivi, possono migrare negli alimenti. L'inclusione di alcuni *adsorbenti inorganici* nel materiale del packaging neutralizza o riduce questa migrazione indesiderata.

f) **Composti volatili derivanti dalla degradazione degli alimenti**
Specialmente la degradazione lipidica e proteica degli alimenti produce delle sostanze volatili di odore sgradevole. Le aldeidi volatili (esanale, nonanale, ecc.) prodotte durante l'ossidazione dei lipidi insaturi, possono essere sequestrate dai *gruppi etilenimminici* (-H_2C-HC=NH) che possono essere inclusi nei copolimeri poliolefinici (PE/PP). Il solfuro di idrogeno (H_2S) e i mercaptani (R-SH) volatili che rappresentano i prodotti terminali della degradazione proteica possono essere sequestrati con adsorbenti specifici o aspecifici (*setacci molecolari*) inclusi nel materiale del packaging. Le ammine volatili (specialmente la *trimetilammina*) che si formano nei prodotti ittici per l'azione di alcune specie di microrganismi, possono essere sequestrate da Al_2O_3 incorporato in polimeri plastici.

2. RILASCIO DI SOSTANZE UTILI

a) **Antiossidanti**
Possono svolgere un'azione sinergica con gli *oxygen scavenger*. Gli stessi antiossidanti presenti nei materiali plastici (ad es.: BHT) possono svolgere questa azione protettiva, sebbene le più recenti applicazioni si basano sulla produzione di film plastici integrati con antiossidanti naturali (specialmente α-tocoferolo).

b) **Antimicrobici**
Il controllo della proliferazione microbica con antimicrobici naturali inclusi nel nanopackaging è un'altra frontiera del packaging funzionale. Queste sostanze agiscono secondo due meccanismi principali:

1) migrazione, controllata dal coefficiente di diffusione e dalla solubilità nelle due fasi, che richiede il contatto delle due fasi materiale/alimento;

2) diffusione di antimicrobici naturali volatili dal materiale verso l'alimento, regolata dalla temperatura e dalla tensione di vapore dell'acqua, che non richiede il contatto delle due fasi materiale/alimento.

Nella Tabella 8 sono riportati alcuni antimicrobici naturali e i loro bersagli.

Tabella 8 - Alcuni antimicrobici naturali

ANTIMICROBICO	BERSAGLIO
Citrale (agrumi)	*Salmonella, Listeria*
Carvacrolo (origano)	*E. coli. S. aureus, P. islandicus*
Cinnamaldeide (cannella)	*E. coli, E. fecalis, S. aureus, Salmonella, Vibrio*
Timolo (timo)	*E. coli, S. aureus, Salmonella*
Mentolo (menta)	*E. coli, S. aureus, Salmonella*
Lauril arginato etil estere	*Gram+, Gram-, muffe, lieviti*
Acido acetico	*E. coli, Salmonella*
Acido citrico	*Y. enterocolitica*
Lisozima (albume d'uovo)	*E. coli, S. aureus, P. fluorescens*
Lattoferrina (siero di latte)	*Listeria, Streptococcus, Pseudomonas*
Estratto di senape	*E. coli, S. aureus, Salmonella*
Allicina (aglio)	*E. coli, S. aureus, Salmonella*
Olio essenziale di cannella	*B. cereus, C. albicans*
Tè verde	*S. aureus, Salmonella, Listeria*
Propoli (alveare)	*S. aureus*
Olio essenziale di basilico	*E. coli, S. aureus, P. fluorescens, Salmonella*
Olio essenziale di chiodi di garofano	*E. coli, S. aureus, Salmonella, Listeria*

C. PACKAGING INTELLIGENTE

Anche l'*intelligent packaging* è definito nel Regolamento CE 1935/2004, mentre le norme specifiche relative ai materiali e agli oggetti del packaging intelligente sono contenute nel più recente Regolamento (CE) n. 450/2009.

"*per materiali e oggetti intelligenti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari s'intendono materiali e oggetti che controllano le condizioni del prodotto alimentare imballato o del suo ambiente*"

Risulta più esauriente, però, la definizione proposta da K. L. Yam et al. :

"*l'intelligent packaging* è *un sistema in grado di svolgere funzioni intelligenti quali la rilevazione, l'avvertimento, la registrazione, la tracciabilità, la comunicazione, ecc., al fine di prendere decisioni che possono contribuire al prolungamento della shelf life, aumentare la sicurezza, migliorare la qualità, fornire informazioni e avvertire in merito a possibili problemi*".

L'obiettivo fondamentale del packaging intelligente è quello di comunicare, dal momento della produzione fino a quello della distribuzione:

a) le condizioni di conservazione

b) l'origine e la filiera produttiva

c) lo stato di maturazione

d) l'uso del prodotto

e) l'integrità della confezione

f) la promozione e il marketing del prodotto.

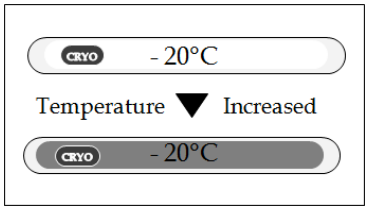
I dispositivi di intelligent packaging sono per lo più piccole etichette o tag (etichette elettroniche), applicate all'esterno o all'interno della confezione, come riassunto nella Tabella 9.

Tabella 9 - Dispositivi di packaging intelligente

Tipologia	Collocazione	Funzione
Indicatori di temperatura limite	esterno	monitorare la temperatura di esposizione
Indicatori tempo-temperatura (TTI)	esterno	monitorare le condizioni di conservazione
Indicatori di gas	interno/esterno	monitorare la qualità tramite i gas prodotti
Indicatori di difetti di integrità	interno/esterno	indicare i difetti della confezione
Indicatori di maturazione e di freschezza	interno/esterno	monitorare la qualità del prodotto

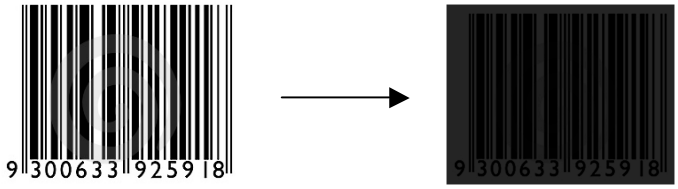
1. **Indicatori di temperatura limite**
Sono indicatori che cambiano di colore (da bianco a rosso) quando l'aumento di temperatura oltrepassa il limite di temperatura prefissato. Quando più della metà

dell'indicatore vira di colore vuol dire che la temperatura ha superato la temperatura limite. Se si protrae il tempo di permanenza ad una temperatura superiore a quella limite l'indicatore diventa completamente rosso.



CRYO Marker

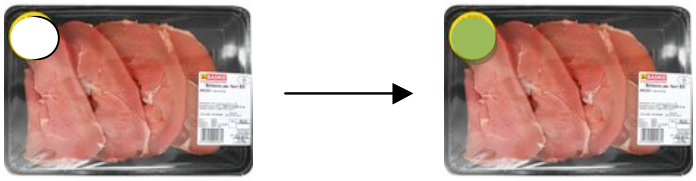
2. **Indicatori tempo-temperatura** (TTI = *time-temperature index*)
Sono etichette autoadesive contenenti un indicatore il cui colore varia in funzione del tempo e della temperatura a cui viene esposta la confezione, indicando all'acquirente la "storia termica" del prodotto. Sono in commercio etichette con un codice a barre che contiene un indicatore microbiologico di interruzione della catena del freddo, di recente realizzazione francese. La eventuale proliferazione di batteri, peraltro già presenti sul materiale, avviene ad una temperatura superiore a quella ottimale. I metaboliti della proliferazione batterica producono il viraggio del colore dell'etichetta che rende impossibile la lettura del codice a barre, impedendo l'addebito del prodotto.



PRIMA DELLA PROLIFERAZIONE
prodotto fresco

DOPO LA PROLIFERAZIONE
prodotto non fresco

3. **Indicatori di gas**
La composizione dei gas all'interno di una confezione si modifica durante la shelf life per diversi motivi: caratteristiche del prodotto, natura e prestazioni della confezione, condizioni ambientali. Gli indicatori di gas, piccole etichette circolari poste all'interno della confezione, variano di colore al variare della composizione dei gas dello spazio di testa. I più comuni sono gli indicatori di O_2, CO_2 e $H_2C{=}CH_2$, basati su reazioni red-ox irreversibili di alcuni coloranti che, ossidandosi, cambiano colore.

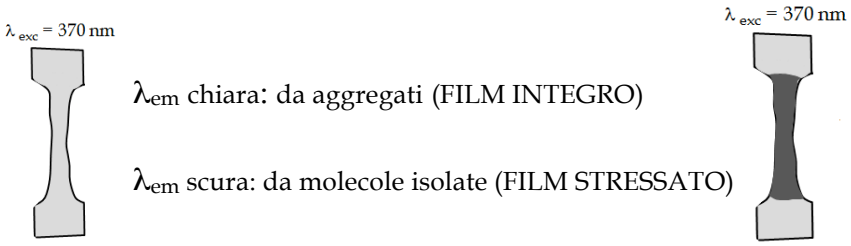


ASSENZA DI GAS

PRESENZA DI GAS

4. **Indicatori di difetti di integrità**
Consistono in film polimerici (PP, PE, ecc.) con incorporate delle sostanze fluorescenti. Se la confezione subisce uno stress meccanico (urto) o termico, il film polimerico cambia

colore. La variazione è rivelata da una lampada UV (λ_{ex} = 370 nm) ed è dovuta al fatto che lo stress produce la demolizione di aggregati che emettono ad una certa λ_{em} (verde = chiara), con formazione di molecole isolate che emettono ad un'altra λ_{em} (blu = scura).



5. **Indicatori di maturazione e di freschezza**

Sono etichette contenenti un indicatore della maturazione. Per conoscere lo stadio di maturazione della frutta confezionata senza ricorrere alla palpazione, si può utilizzare un'etichetta di colore rosso che vira progressivamente all'arancione e al giallo all'aumentare delle sostanze organiche volatili che si formano nel corso del processo fisiologico della maturazione. L'etichetta riporta lo stato di freschezza che corrisponde a ciascuna colorazione.

variazioni cromatiche dell'indicatore della maturazione

Tra gli indicatori di freschezza dei prodotti carnei (in particolare pollame) si utilizza la mioglobina. Il solfuro di idrogeno (H_2S) prodotto dalla degradazione degli amminoacidi solforati delle proteine animali reagisce con l'indicatore mioglobina, producendo la *solfomioglobina* di inconfondibile colore verde.

solfomioglobina

NOTA

Per le sostanze del packaging attivo e intelligente è obbligatorio riportare sulla confezione la dicitura "NON MANGIARE" e, quando sia tecnicamente possibile, anche il simbolo

ufficiale EU. Il materiale idoneo al packaging alimentare, invece deve riportare la dicitura "PER CONTATTO CON I PRODOTTI ALIMENTARI" o il simbolo uffciale EU.

D. BIOPOLIMERI

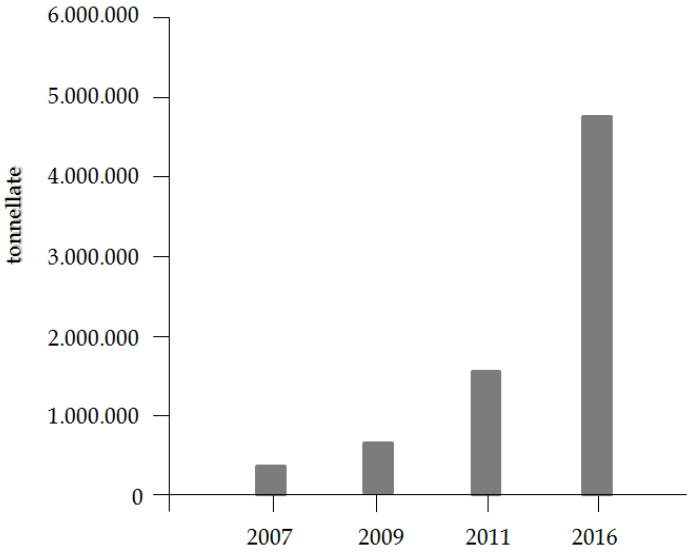
I *biopolimeri* o *bioplastiche* (BP) sono *bio-based materials*, ossia materia organica nella quale il carbonio deriva esclusivamente da risorse biologiche rinnovabili. Si possono anche

definire come dei polimeri estratti direttamente o prodotti indirettamente da biomasse. I biopolimeri sono "*biodegradabili*" (a volte non completamente) "*compostabili*", "*a basso impatto ambientale*". La biodegradabilità è la decomposizione della materia organica ad opera dei microrganismi fino a CO_2 e H_2O, la compostabilità è la possibilità di controllare i parametri della biodegradabilità, il basso impatto ambientale è l'assenza o il trascurabile trasferimento di sostanze inquinanti nell'aria, nell'acqua e nel suolo.

I biopolimeri possono essere prodotti:

1. DIRETTAMENTE DA FONTI NATURALI
   - Cellulosa
   - Amido (mais, frumento, patata, riso, ecc.)
   - Altri polisaccaridi (pectine, chitosano)
   - Proteine (caseine, glutine, ecc.)
2. DI SINTESI A PARTIRE DA MONOMERI NATURALI
   - Polilattati (PLA)
3. DA MICRORGANISMI
   - Poliidrossialcanoati (PHA)
   - Poliidrossibutirrato (PHB)

PRODUZIONE MONDIALE DI BIOPOLIMERI



E. NANOPACKAGING

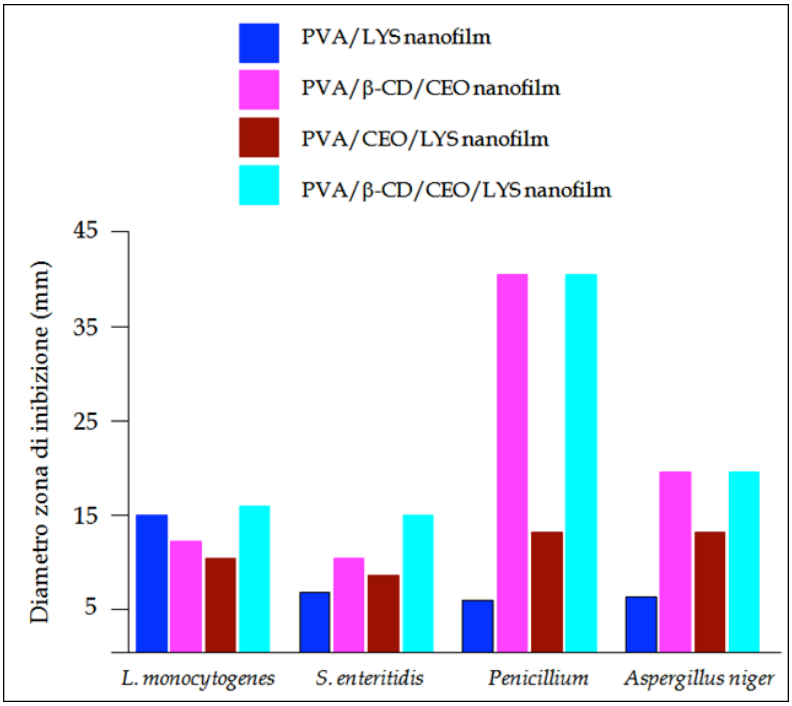
La nanotecnologia è in grado, oggi, di produrre dei film dello spessore compreso tra 20 nm e 1-2 mm (detti *nanofilm*).

Nel *packaging tradizionale* questi nuovi materiali sono in grado di ridurre le migrazioni di sostanze dal film di rivestimento primario (divenuto *nanocoating*) al contenuto, proprio per la enorme riduzione dello spessore rispetto quello dei film tradizionali, pari a circa 250 mm. È evidente che con questi materiali si abbatte anche la quantità di rifiuti da smaltire.

Nel *packaging attivo*, invece, i nanofilm possono essere facilmente integrati con sostanze funzionali (antimicrobici, antiossidanti, ecc.). Il concetto di *controlled release packaging* prevede il rilascio controllato di determinate sostanze in funzione di parametri come l'umidità, l'ossigeno, la temperatura, il pH, promuovendo l'estensione della *shelf life*.

NANOFILM ANTIMICROBICI

Gli oli essenziali (Essential Oil = EO) sono agenti antimicrobici efficaci contro una varietà di agenti patogeni degli alimenti, ma il loro sapore poco gradevole limita le loro applicazioni nella conservazione degli alimenti. Sono preferibili quantità minime di EO nel materiale del packaging, mentre la combinazione degli EO con altri antimicrobici può ridurre la dose richiesta di EO pur mantenendo un'adeguata attività antimicrobica. Un recente nanofilm antimicrobico (alcol polivinilico/β ciclo-destrina/EO di cannella/lisozima = PVA/β-CD/CEO/LYS) è attivo quando è adeguata la combinazione dei due agenti antimicrobici CEO e LYS. Rispetto ad altri nanofilm (con due o con un singolo agente antimicrobico) questo nanofilm ha mostrato una maggiore attività antibatterica nei confronti di *Listeria monocytogenes* e *Salmonella enteritidis* e una notevole attività antifungina verso *Aspergillus niger* e *Penicillium*. Il confronto con gli altri nanofilm evidenzia che il PVA/β-CD/CEO/LYS ha un interessante campo di applicazione nel settore del packaging attivo.



CONCLUSIONI

- Il *vetro* è il materiale di eccellenza per il packaging di alimenti e bevande. Solo i cristalli possono cedere Pb;

- La *ceramica* e la *porcellana* non sono materiali destinati al packaging alimentare, ma utilizzati per la fabbricazione di oggetti vari (piatti, bicchieri, zuppiere, cucchiai, ecc.). Possono cedere Cd e Pb, provenienti dai sali utilizzati come pigmenti per le colorazioni e le decorazioni;

- I *materiali cellulosici* fabbricati con cellulosa vergine non danno migrazioni, ma la cellulosa riciclata può contenere i contaminanti (colle, adesivi, inchiostri, fotoiniziatori, ecc.) ereditati dai materiali da cui proviene. In questo caso sono probabili fenomeni di migrazione (cartoni per pizza).

- I *contenitori metallici* di acciaio dolce (banda stagnata o banda cromata), o di alluminio sono sempre rivestiti (*coating*) da un film plastico (packaging primario) da cui possono migrare le sostanze (monomeri, catalizzatori, solventi, additivi, ecc.) impiegate nella fase di *polimerizzazione* e di *compounding*. L'acciaio inossidabile non comporta fenomeni di migrazione rilevanti, ma sono previsti SML per il cromo e il nichel.

- Le *materie plastiche* sono una classe molto eterogenea di sostanze (pochi monomeri per produrre molti polimeri) e pertanto la loro idoneità alimentare va valutata caso per caso, anche in funzione del loro effettivo impiego (usa e getta, uso permanente, a freddo, a caldo, ecc.). La nuova frontiera nel mercato delle plastiche destinate al packaging alimentare - sia tradizionale che smart packaging – è quella dei *nanopolimeri* e dei *biopolimeri*.