

Ricerche analitiche sul comportamento degli acciai inossidabili utilizzati in contatto con gli alimenti

A. SAMPAOLO - L. ROSSI - G. ESPOSITO - P. DELLE FEMMINE

La Nota espone le ricerche analitiche effettuate per stabilire il comportamento degli acciai inossidabili rispetto all'azione aggressiva degli alimenti. In particolare, gli acciai inossidabili, prescelti in modo che potessero rappresentare, per natura e caratteristiche, quelli impiegati in diverse condizioni di contatto con gli alimenti, sono stati esaminati in varie condizioni di prova con riferimento sia alla migrazione globale, sia alla migrazione specifica del cromo, del nichel, del ferro e del manganese.

Si è rilevato che la migrazione, nel caso di contatto prolungato, raggiunge valori massimi entro i primi dieci giorni per poi rimanere su valori costanti nel tempo successivo. Nelle prove di attacchi ripetuti, tendenti a riprodurre l'uso ripetuto di utensili e apparecchiature, la migrazione ha mostrato un rapido decadimento già al secondo ed al terzo attacco.

Dai dati analitici ottenuti, confrontati con considerazioni di ordine sanitario, vengono tratte le relative conclusioni sui limiti di cessione individuabili per l'idoneità degli acciai inossidabili a venire in contatto con gli alimenti.

1. PREMESSA

La presente nota espone i risultati analitici ottenuti in una sperimentazione predisposta e realizzata allo scopo di valutare il comportamento alla migrazione di alcuni tipi di acciai inossidabili nelle condizioni che possono verificarsi nell'impiego di essi in contatto con gli alimenti.

L'espletamento di tali ricerche era necessario per accertare se ed in quali dimensioni si pone, per gli acciai inossidabili, un problema sanitario di contaminazione degli alimenti con tracce di metalli potenzialmente nocivi. Il lavoro si inquadra, quindi, nella raccolta della indispensabile documentazione sperimentale per elaborare una nuova e moderna normativa sanitaria di tutti i materiali destinati al contatto con gli alimenti.

E' evidente che le condizioni e le modalità da adottare per tali ricerche dovevano stabilire un riferimento diretto con le condizioni reali di impiego, scegliendo, a maggior garanzia, quelle più severe e sfavorevoli, ma sempre direttamente correlate con i fenomeni di migrazione che in pratica possono determinarsi.

Anche per quanto riguarda la scelta dei materiali oggetto delle ricerche era necessario basarsi su quelli più correntemente impiegati e comunque tali da risultare sufficientemente rappresentativi, per tipo

e costituzione, dell'intera gamma dei materiali disponibili.

Per gli aspetti comuni agli altri materiali destinati al contatto con alimenti, si sono dunque adottate le scelte già acquisite (1) (2). Per gli aspetti specifici degli acciai inossidabili, tenuto conto di precedenti ricerche espletate (3) (4) (5), si è sviluppato il disegno di pervenire ad una documentazione sufficientemente esauriente per poter definire il problema oggetto di studio.

Pertanto, la presente nota tratta in particolare i seguenti punti:

- scopi della sperimentazione;
- impostazione della sperimentazione;
- scelta dei solventi e delle condizioni di prova;
- risultati ottenuti;
- discussione dei risultati.

2. SCOPI DELLA SPERIMENTAZIONE

La sperimentazione si proponeva i seguenti scopi:

- a) accertare il variare della migrazione, in funzione del tempo, degli elementi metallici tossicologicamente significativi, con riferimento al caso di prolungato contatto (contenitori);

b) accertare il variare della migrazione degli stessi elementi, con riferimento agli attacchi successivi che possono verificarsi in seguito ad uso ripetuto (utensili, apparecchiature, ecc.).

3. IMPOSTAZIONE DELLA SPERIMENTAZIONE

a) *Descrizione dei campioni esaminati* — La sperimentazione è stata effettuata sui tipi di acciai inossidabili che corrispondono alla larga maggioranza di quelli impiegati per la produzione di contenitori, apparecchiature, utensili, e precisamente sui tipi rispondenti ai requisiti codificati in sede internazionale con le sigle AISI 202, 304, 316 e 430. I tipi prescelti possono essere considerati rappresentativi, per natura e composizione, anche di altri tipi il cui impiego è assai limitato (parti accessorie e casi particolari). L'elenco degli acciai inossidabili, ai quali i risultati ottenuti possono essere estesi, è indicato nella tabella 1.

Nell'ipotesi che la finitura superficiale potesse esercitare un'influenza sul comportamento di campioni di uno stesso tipo all'azione esplicata dagli alimenti, per ciascuno dei tipi indicati sono stati presi in esame campioni con finitura « 2 B », ottenuta con laminazione a freddo, e con finitura « 4 », ottenuta per abrasione. Tali finiture rispondono ai tipi impiegati ed anche sotto questo aspetto, quindi, i campioni esaminati possono essere ritenuti rappresentativi degli oggetti reali.

Inoltre, per i tipi AISI 202, 304 e 316 sono stati predisposti provini tagliati e poi saldati longitudinalmente, allo scopo di controllare se la linea di saldatura possa costituire un punto di più facile attacco.

Pertanto, i campioni esaminati possono essere indicati nel quadro seguente:

Campione N.	Tipo di acciaio	Caratteristiche del campione
1	AISI 202	finitura 2 B
2	« «	« 4
3	« «	« 4 sald.
4	AISI 304	« 2 B
5	« «	« 4
6	« «	« 4 sald.
7	AISI 316	« 2 B
8	« «	« 4
9	« «	« 4 sald.
10	AISI 430	« 2 B
11	« «	« 4

Ogni campione consisteva in 9 esemplari uguali ed era costituito da provini in forma di lastre rettangolari, dello spessore di 1 mm e delle dimensioni 100 x 200 mm.

b) *Scelta dei solventi e delle condizioni di prova*

Data la possibilità che gli oggetti in acciaio vengano a contatto praticamente con tutti i tipi di alimenti (5), si è ritenuto opportuno scegliere i solventi che, dalle prove preliminari (3) (4) si erano dimostrati più aggressivi.

Praticamente si è riscontrato che una soluzione al 5% di acido acetico è il solvente più severo. Sono state effettuate anche alcune prove con trioleina addizionata del 4% di acido oleico per simulare le condizioni che si verificano nella frittura di alimenti, ed altre prove con soluzione acquosa al 5% di acido citrico per accertare se l'azione complessante che gli è propria può influire sulla migrazione nel caso di alimenti che lo contengono.

Le condizioni di durata e di temperatura, scelte in relazione agli scopi della sperimentazione, sono state le seguenti:

1ª serie: Prove di contatto prolungato con soluzione al 5% di acido acetico, a 40° C., per 30 giorni, con determinazione della migrazione di manganese, cromo, ferro, nichel (quest'ultimo non nei campioni AISI 430, che non lo contengono), al 10°, al 20° e al 30° giorno di contatto;

2ª serie: Prove di attacco ripetuto con soluzione acquosa di acido acetico al 5%, a 100° C per 30 minuti, fino a quattro attacchi successivi, per simulare l'uso ripetuto;

3ª serie: Prove con trioleina addizionata del 4% di acido oleico, a 150° C per 60 minuti, per simulare la frittura;

4ª serie: Prove con soluzione acquosa al 5% di acido citrico a 100° C per 30 minuti.

In tutte le prove si è adottato un rapporto superficie/volume pari a 0,67 (400 cm²/600 ml di solvente). Le determinazioni della migrazione globale sono state effettuate sulle soluzioni provenienti dalle serie 1ª e 2ª. Le determinazioni delle migrazioni specifiche degli elementi metallici sono state effettuate direttamente sulle soluzioni provenienti dalle serie 1ª, 2ª e 4ª e sulle ceneri di porzioni di trioleina provenienti dalla serie 3ª, mediante spettrometria di assorbimento atomico.

4. RISULTATI OTTENUTI

I risultati ottenuti per ciascuna delle quattro serie di prove, calcolati secondo la formula indicata dal D.M. 15-4-1966 (2), sono rispettivamente riportati nelle tabelle 2, 3, 4 e 5.

TABELLA 1 - Acciai inossidabili utilizzati in contatto con alimenti.

Sigla di identificazione		Composizione caratteristica %							
AISI	UNI (4047)	C	Mn max	P max	S max	Si max	Cr	Ni	Altri
202	— (*)	0,15 max	7,50-10	0,060	0,030	1	17-19	4-6	N: 0,25 max
301	X15CN1707	0,15 »	2	0,045	0,030	1	16-18	6-8	
302	X15CN1808	0,15 »	2	0,045	0,030	1	17-19	8-10	
303 (1)	X15CNF1808 (2)	0,15 »	2	0,20	0,015 min	1	17-19	8-10	Mo: 0,60 max
303 Se		0,15 »	2	0,20	0,060	1	17-19	8-10	Se: 0,15 min
304	X8CN1910 o (*)								
	X6CN1911	0,08 »	2	0,045	0,030	1	18-20	8-12	
304 L	X3CN1911	0,03 »	2	0,045	0,030	1	18-20	8-12	
305	X12CN1811	0,12 »	2	0,045	0,030	1	17-19	10-13	
308		0,08 »	2	0,045	0,030	1	19-21	10-12	
316	X8CND1712 (*)	0,08 »	2	0,045	0,030	1	16-18	10-14	Mo: 2-3
316 L		0,03 »	2	0,045	0,030	1	16-18	10-14	Mo: 2-3
321	X8CNT1810	0,08 »	2	0,045	0,030	1	17-19	9-12	Ti: 5xC min
347	X8CNNb1811	0,08 »	2	0,045	0,030	1	17-19	9-13	Nb+Ta: 10xC min
410	X15C13	0,15 »	1	0,040	0,030	1	11,5-13,5	—	
416 (1)	X15CF13	0,15 »	1,25	0,060	0,15 min	1	12-14	—	Mo: 0,60 max
420 (3)	X20C13	0,16-0,25	1	0,040	0,030	1	12-14	—	
420 (3)	X32C13	0,26-0,35	1	0,040	0,030	1	12-14	—	
420 (3)	X40C14	0,36-0,45	1	0,040	0,030	1	13-15	—	
430	X12C17 (*)	0,12 max	1	0,045	0,030	1	14-18	—	
430 F (1)		0,12 »	1,25	0,060	0,15 min	1	14-18	—	Mo: 0,60 max
431	X20CN16	0,20 »	1	0,040	0,030	1	15-17	1,25-2,50	

(1) Mo facoltativo; (2) a richiesta Zr invece di Mo; (3) contiene C 0,15% min. e Cr 12-14%.

(*) Tipi esaminati nella sperimentazione.

TABELLA 2 - Prove di contatto prolungato con acido acetico 5%, per 30 giorni, a 40°C (migrazione in p.p.m.).

Campione N.	Dopo 10 giorni				Dopo 20 giorni				Dopo 30 giorni				Migrazione globale
	Cr	Mn	Fe	Ni	Cr	Mn	Fe	Ni	Cr	Mn	Fe	Ni	
1	0,16	0,11	0,85	0,03	0,18	0,15	0,95	0,02	0,17	0,15	0,99	0,03	6
2	0,17	0,30	2,24	0,03	0,22	0,37	2,38	0,04	0,22	0,38	2,43	0,04	11
3	0,12	0,42	2,24	0,04	0,14	0,51	2,42	0,04	0,13	0,52	2,55	0,04	10
4	0,13	0,08	0,82	0,03	0,16	0,10	0,90	0,03	0,17	0,11	0,91	0,04	5
5	0,15	0,13	1,80	0,05	0,19	0,15	1,87	0,07	0,20	0,16	1,99	0,06	10
6	0,14	0,16	2,58	0,13	0,14	0,17	2,58	0,15	0,14	0,17	2,62	0,16	12
7	0,14	0,05	0,95	0,07	0,13	0,07	0,99	0,07	0,13	0,06	1,00	0,08	7
8	0,15	0,06	2,31	0,12	0,22	0,09	2,28	0,15	0,21	0,09	2,20	0,14	8
9	0,11	0,09	2,31	0,16	0,15	0,12	2,45	0,17	0,13	0,11	2,49	0,20	10
10	0,08	0,02	0,64	—	0,06	0,02	0,70	—	0,05	0,02	0,64	—	5
11	0,13	0,06	3,02	—	0,20	0,07	3,22	—	0,18	0,07	3,23	—	10

5. DISCUSSIONE DEI RISULTATI OTTENUTI

a) Comportamento alla migrazione in funzione del tempo (contatto prolungato)

I dati riportati nella tabella 2 dimostrano che la

migrazione degli elementi considerati raggiunge entro i primi 10 giorni valori che, nella gran parte dei casi, poi rimangono sostanzialmente costanti nel periodo di contatto successivo. Ciò risulta evidente dai grafici riportati nella figura 1.

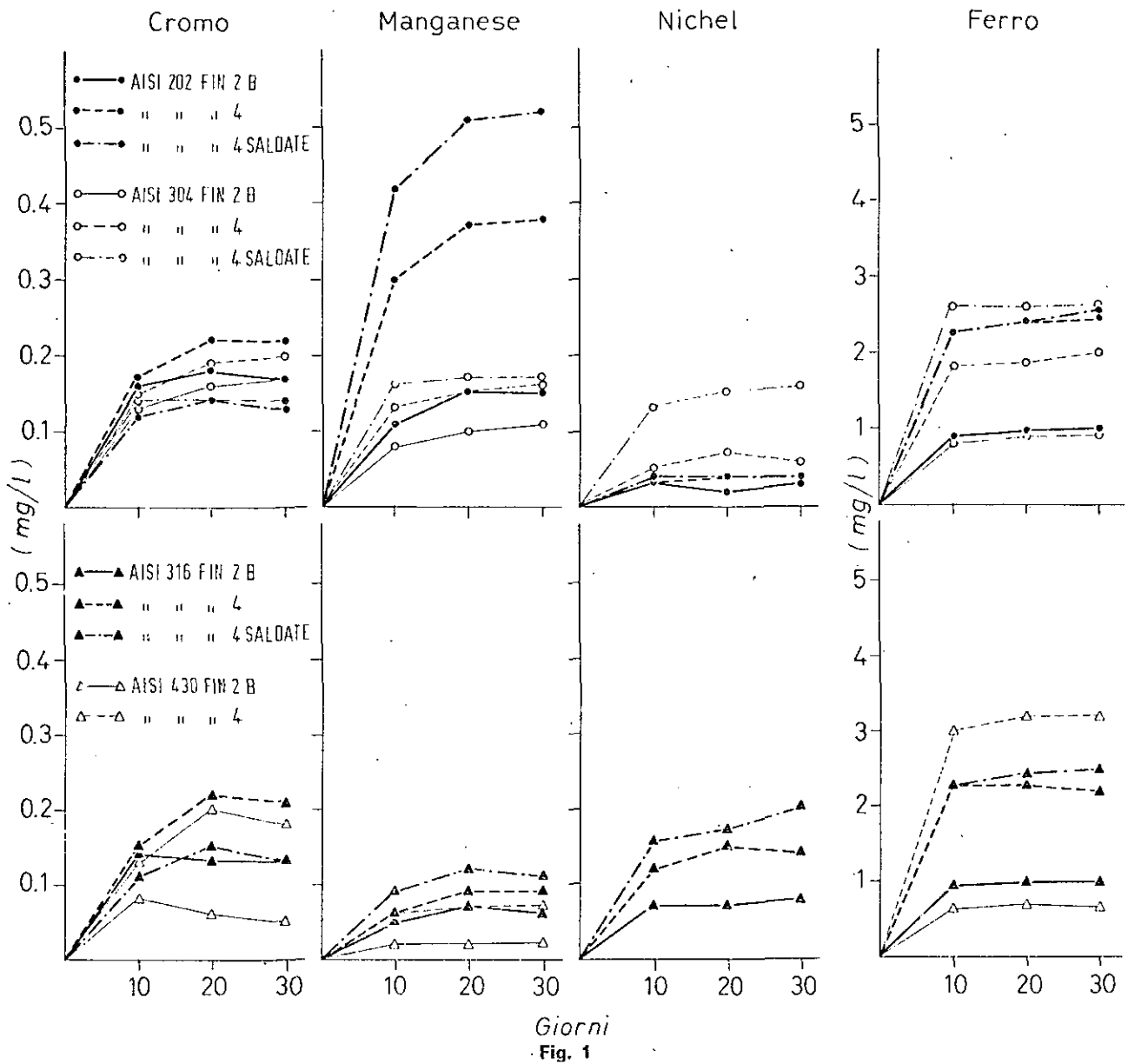


Fig. 1

D'altra parte si deve anche considerare che la concentrazione del 5% di acido acetico può essere esagerata rispetto alle condizioni di acidità che normalmente si riscontrano.

Conseguentemente risulta ragionevole prevedere, per la valutazione dell'idoneità all'impiego di oggetti in acciaio inossidabile nel caso di contatto prolungato, una prova di 10 giorni a 40° C.

Per quanto riguarda il limite di migrazione specifica individuabile per il cromo, si può osservare che in questo caso si tratta di cromo metallico che, in seguito all'eventuale attacco acido, può passare in soluzione esclusivamente come cromo trivalente.

E' noto che l'O.M.S. ha indicato, per il cromo esavalente, un limite di 0,05 p.p.m. nelle acque potabili. Tale limite è stato adottato anche dal D.M.

9-3-1968 per la migrazione di cromo da parte di utensili da cucina in alluminio o in vetro rivestiti internamente con politetrafluoroetilene ancorato con anidride cromica, in quanto anche in tal caso si tratta di cromo esavalente che può essere ceduto. Tenuto conto che il cromo trivalente è notevolmente meno tossico del cromo esavalente, che gli acciai inossidabili sono stati esaminati sempre con soluzione acquosa al 5% di acido acetico (cioè nelle condizioni più severe tra quelle possibili) e che l'eventuale assunzione del contaminante in seguito all'uso di acciai inossidabili in contatto con alimenti è indubbiamente molto più limitata di quella che si può verificare attraverso l'acqua potabile, sembra che il limite di 0,1 p.p.m. di cromo trivalente, nel caso in esame, possa presentare le necessarie garanzie dal punto di vista sanitario.

TABELLA 3 - Prove di attacchi successivi con acido acetico 5%, per 30 minuti, a 100°C (migrazione in p.p.m.).

Campione N.	1° attacco					2° attacco					3° attacco					4° attacco				
	Cr	Mn	Fe	Ni	Migr. glob.	Cr	Mn	Fe	Ni	Migr. glob.	Cr	Mn	Fe	Ni	Migr. glob.	Cr	Mn	Fe	Ni	Migr. glob.
1	0,07	0,11	0,71	tr.	17	0,01	0,03	0,22	—	5	—	0,01	0,11	—	7	—	0,01	0,07	—	—
2	0,09	0,27	1,96	0,03	20	0,03	0,07	0,43	—	5	—	0,02	0,20	—	—	—	0,02	0,16	—	—
3	0,05	0,34	2,24	0,03	17	0,02	0,06	0,35	0,01	—	—	0,03	0,30	—	—	—	0,01	0,14	—	—
4	0,06	0,06	0,68	0,02	10	0,01	0,01	0,13	—	n.d.	—	0,01	0,03	—	8	—	—	0,09	—	—
5	0,06	0,09	1,74	0,05	13	0,02	0,02	0,28	—	4	—	0,01	0,45	—	7	—	—	0,11	—	1
6	0,05	0,11	2,44	0,12	21	0,03	0,02	0,48	—	6	—	—	0,23	—	—	—	—	0,13	—	1
7	0,07	0,04	0,80	0,06	15	0,03	0,01	0,16	—	3	—	—	0,13	—	—	—	—	0,09	—	—
8	0,09	0,06	1,95	0,12	11	0,04	0,01	0,38	0,03	n.d.	0,02	0,01	0,13	—	1	—	—	0,26	—	—
9	0,03	0,07	1,85	0,09	10	0,04	0,01	0,30	0,01	5	—	0,01	0,10	—	—	—	—	0,06	—	—
10	0,01	0,01	0,58	—	5	0,01	0,01	0,10	—	2	—	—	0,04	—	n.d.	—	—	0,05	—	4
11	0,06	0,04	2,77	—	18	0,05	0,01	0,96	—	5	—	—	0,22	—	—	—	—	0,18	—	—

Per quanto riguarda il nichel non si hanno indicazioni esatte nei riguardi del limite tollerabile. Esso, a differenza del cromo, è un costituente di molti alimenti e del sangue, in cui normalmente è presente in ragione di 138-487 microgrammi per litro; tuttavia da alcuni Autori viene messa in evidenza la tossicità del nichel e dei suoi sali e conseguentemente lo stesso valore di 0,1 p.p.m. potrebbe essere considerato soddisfacente, almeno provvisoriamente, sia dal punto di vista sanitario, sia da quello tecnologico.

I valori ottenuti per la migrazione globale sono sempre notevolmente inferiori al limite di 50 p.p.m. genericamente previsto per i materiali in contatto con alimenti.

Dai dati ottenuti risulta anche che, sia pure nella generale esiguità delle migrazioni, una certa diversità si nota costantemente nel comportamento dei due tipi di finitura esaminati, con una maggiore inerzia mostrata dalla finitura ottenuta per laminazione a freddo (« 2 B »), mentre la linea di saldatura non ha determinato praticamente influenza rilevabile sull'entità della migrazione.

Infine, per quanto riguarda l'interpretazione di tutti i risultati di migrazione, globale o specifica, si deve ricordare che nelle prove effettuate si è adottato un rapporto superficie/volume pari a 0,67, mentre in pratica esso è notevolmente più basso, come risulta dalla tabella 6; nella realtà, dunque, è presumibile che la migrazione sia proporzionale al rapporto che si stabilisce, nell'oggetto, tra superficie di contatto e volume di alimento.

b) Comportamento alla migrazione in funzione dell'uso ripetuto

Le prove effettuate dimostrano il rapido decadimento della migrazione in funzione di attacchi successivi, simulanti l'uso ripetuto. Dalla tabella 3 e dai grafici riportati in figura 2 risulta che le migrazioni specifiche si riducono a valori praticamente trascurabili o non determinabili già al secondo attacco. Tale comportamento è confermato dai valori ottenuti per la migrazione globale, che parimenti mostrano un rapido decadimento.

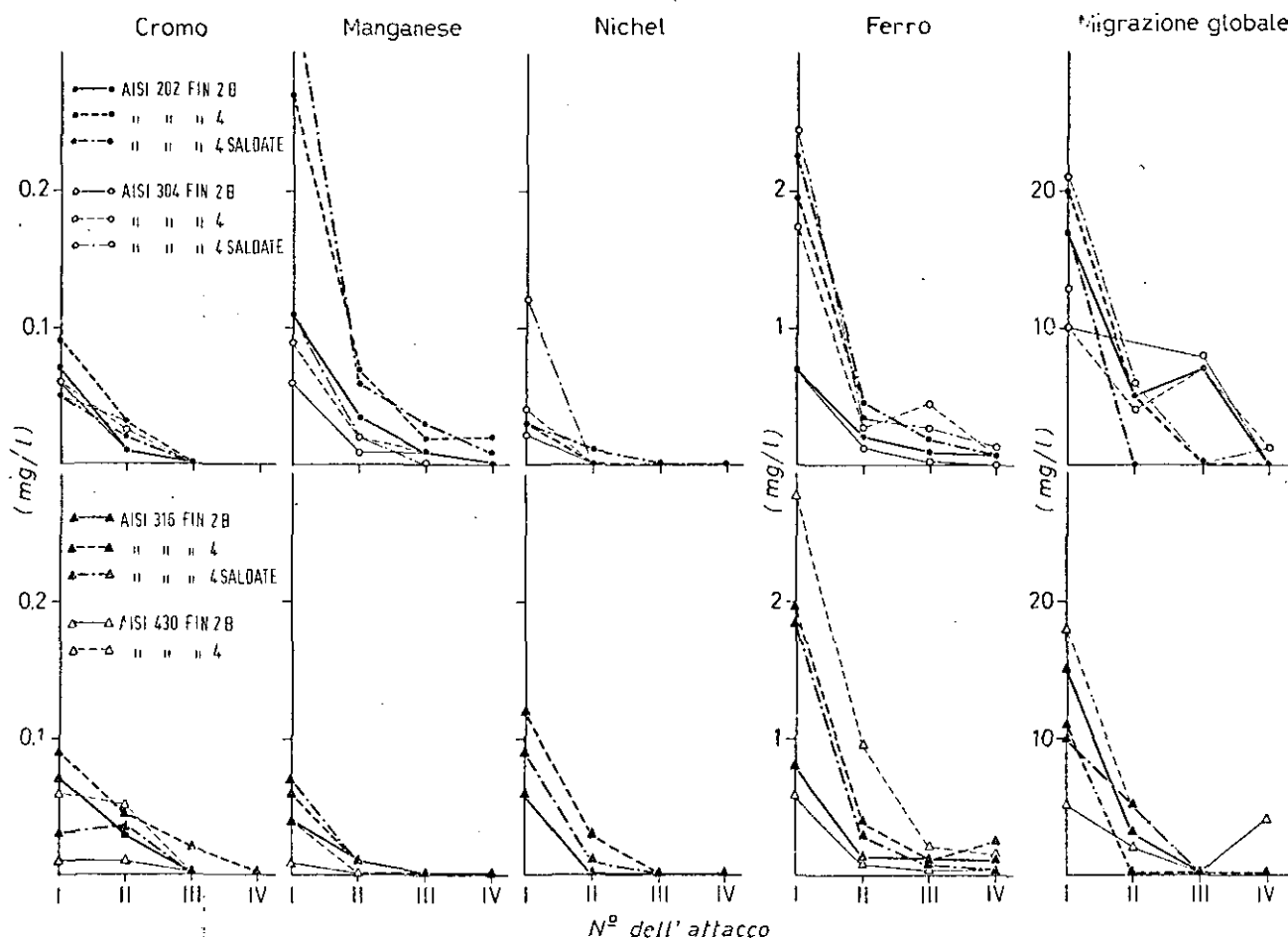


Fig. 2

Si conferma anche in questo caso la citata differenza di comportamento, nei limiti delle piccole migrazioni riscontrate, tra i due tipi di finiture superficiali.

In considerazione del fatto che i limiti di migrazione sono basati sempre su valutazioni di tossicità a lungo termine, supponendo cioè una contaminazione degli alimenti sistematica e continuativa, appare logico non considerare, per le prove di migrazione, il comportamento del materiale al primo attacco, ma al punto in cui la migrazione assume un andamento costante. Sotto tale prospettiva, sembra idonea la valutazione sulla terza prova di attacco successivo, che fornisce ancora un buon margine di sicurezza.

TABELLA 4 - Prove con trioleina addizionata del 4% di acido oleico, a 150°C per 60 minuti (migrazione in p.p.m.).

Campione N.	Cr	Mn	Fe	Ni
1	—	0,01	—	0,02
4	—	0,02	—	0,08
7	—	—	0,15	—
10	—	0,01	0,08	—

TABELLA 5 - Prove con acido citrico al 5%, a 100°C per 30 minuti (migrazione in p.p.m.).

Campione N.	Fe migrato (come indice di migrazione)
1	1,3
4	0,9
7	1,0
10	0,7

TABELLA 6 - Valori del rapporto superficie/volume per alcuni contenitori di acciaio inossidabile di comune impiego.

Tipi di contenitori e destinazione di impiego	Valore	
	Capacità	del rapporto superficie/volume
Acqua minerale (conservazione)	1.000 hl	0,0113
Birra (conservazione)	250 »	0,0252
Birra (trasporto) minimo	15 l	0,25
Birra (trasporto) massimo	60 »	0,15
Latte (conservazione)	1.000 »	0,055
idem	1.500 »	0,047
idem	15.000 »	0,0193
idem	30.000 »	0,02
Vino (conservazione)	500 »	0,071
idem	500 hl	0,016
idem	1.000 »	0,0131

Per quanto riguarda il comportamento alla migrazione rispetto ad alimenti grassi (a 150° C) e rispetto ad alimenti contenenti acido citrico, i dati riportati nelle tabelle 4 e 5 dimostrano che la migrazione è praticamente non significativa fin dal primo attacco.

Istituto Superiore di Sanità
Laboratori di Chimica - Roma
Ricevuto il 4 dicembre 1971

- 1) Sampaolo A.: « Problemi tossicologici, chimici e normativi alla base della disciplina dei materiali in contatto con gli alimenti » - Atti Convegno di studio « Aspetti sanitari, tecnici e normativi dei materiali in contatto con alimenti » Roma, Istituto Superiore di Sanità, 9-10/1/1970.
- 2) Sampaolo A.: « Materials in contact with food-stuffs: technical and sanitary grounds in view of a general and specific legislation » - Residue Reviews, Vol. 35, 11 (1971).
- 3) Sampaolo A., Corta Ramusino F., Gramiccioni L., Esposito G., Delle Femmine P., Binetti R.: « Comportamento alle prove di cessione di materiali diversi destinati al contatto con alimenti » - Atti del Convegno indicato al punto 1.
- 4) Sampaolo A., Rossi L., Gramiccioni L., Esposito G., Binetti R.: « Le reali dimensioni della migrazione dall'imballaggio agli alimenti contenuti » - Imballaggio, XXII, 187, 3 (1971).
- 5) Di Caprio G., Roncaglioli B., Viscovi M.: « Aspetti sanitari, tecnici e normativi riguardanti gli acciai inossidabili » - Atti del Convegno indicato al punto 1.