

MET '72

3° Mostra Europea della Metallurgia

Prof. Angelo Sampaolo - Istituto Superiore Sanità

"GLI ACCIAI INOSSIDABILI NEL QUADRO DELLA DISCIPLINA SANITARIA
DEI MATERIALI IN CONTATTO CON GLI ALIMENTI"

Incontro di aggiornamento sugli acciai inossidabili
organizzato dal Centro Inox

Torino, 29 Settembre 1972

Prof. Angelo Sampaolo - Istituto Superiore Sanità

"GLI ACCIAI INOSSIDABILI NEL QUADRO DELLA DISCIPLINA SANITARIA
DEI MATERIALI IN CONTATTO CON GLI ALIMENTI"

L'evoluzione delle conoscenze bio-tossicologiche ed il progressivo perfezionamento delle tecniche analitiche hanno portato, negli ultimi anni, a considerare il significato di varie forme di contaminazione degli alimenti, che in passato erano ignorate o trascurate.

Tra queste contaminazioni si collocano quelle determinate da fenomeni di migrazione che possono intervenire quando l'alimento viene posto in contatto con materiali di imballaggio, con utensili, con recipienti di trasporto o di conservazione, con apparecchiature.

In Italia tale presa di coscienza ha trovato la sua prima concreta espressione ufficiale oltre 10 anni fa, quando la legge del 30.4.1962, n. 283, all'art. 11 stabilì che i materiali non devono modificare sfavorevolmente le proprietà organolettiche degli alimenti e non devono cedere loro sostanze ritenute nocive alla salute. La stessa legge affida al Ministero per la sanità il compito di disciplinare con propri decreti i diversi materiali, stabilendo per ciascuno di essi le rispettive condizioni, limitazioni e tolleranze di impiego.

Quale prima attuazione di questo impegno legislativo, in data 19.1.1963 veniva pubblicato il primo decreto riguardante le materie plastiche e ad esso hanno fatto seguire vari altri decreti di aggiornamento, che tengono conto della continua evoluzione tecnologica del settore.

In data 24.5.1969 è comparso il decreto che disciplina un secondo tipo di materiale, cioè la cellulosa rigenerata.

Ma da circa 3 anni si è andato sviluppando uno studio organico e sistematico, relativo a tutti gli altri materiali oltre a quelli citati, quali la carta, le gomme, la banda stagnata, l'alluminio, il vetro, i materiali ceramici e gli acciai inossidabili.

Infatti, si deve considerare che, mentre sotto vari aspetti l'attuale tecnologia alimentare, comprendente nuovi sistemi di lavorazione, nuovi tipi di impianti, nuove forme di confezionamento e di distribuzione, porta ad una produzione igienicamente migliore di quella del passato, particolare attenzione va posta

alle piccole quantità di sostanze che possono venire a trovarsi negli alimenti e perciò introdotte sistematicamente nell'organismo, con possibilità di accumulo e di fenomeni di intossicazione cronica, i cui effetti sono sempre difficilmente correlabili, a distanza, alle rispettive cause.

Il problema è serio, tanto che i maggiori Organismi internazionali, quali la F.A.O., l'O.M.S., il Codex Alimentarius, il Consiglio d'Europa, la C.E.E., hanno ritenuto necessario dedicare a questi argomenti gruppi di lavoro specializzati, ai quali anche l'Italia partecipa attivamente.

E' interessante, anzi, notare che l'Italia da alcuni anni va proponendo una tesi che progressivamente ha ottenuto sempre più larghi consensi e che cercheremo di riassumere brevemente.

Ogni tipo di materiale ha caratteristiche di composizione, di struttura e di comportamento particolari e fino ad alcuni anni fa le poche regolamentazioni esistenti nei vari Paesi erano essenzialmente basate sulla definizione di parametri tecnologici quali implicita o intenzionale garanzia dell'idoneità dei prodotti.

Tuttavia è ovvio che uno stesso materiale, rispondente a certi parametri, può dimostrare un diverso grado di inerzia rispetto ai vari tipi di alimenti e rispetto alle diverse possibilità in cui il contatto si verifica, breve o prolungato, a bassa o ad elevata temperatura. Niente di assolutamente insolubile esiste e anche quando le caratteristiche chimiche e fisiche del materiale rimangono inalterate rispetto ai parametri convenzionali, è possibile che si verifichino contaminazioni degli alimenti in seguito a fenomeni di solubilizzazione o di interazione, a livelli di ordini di grandezza che sfuggono ai parametri tecnologici. I fenomeni di migrazione, infatti, interessano al livello di qualche parte per milione e ancor meno.

Garanzie adeguate per l'idoneità del materiale, dal punto di vista della migrazione, si possono avere soltanto facendo riferimento a specifici limiti di migrazione e perciò di contaminazione. Inoltre, la determinazione della migrazione deve essere effettuata in condizioni operative tali da riprodurre, per quanto possibile, le condizioni più severe che possono verificarsi in pratica.

Alla definizione di questi aspetti tecnici sono stati dedicati molti ed approfonditi lavori sperimentali, che oggi ci consentono di disporre di dati analitici sufficientemente esaurienti per dare alle scelte normative una ragionevole sicurezza.

La tesi italiana riguarda sostanzialmente l'applicazione di norme uniche o almeno equivalenti a materiali tanto diversi tra loro, che vengono considerati non tanto per le loro caratteristiche intrinseche, in base alle quali d'altra parte si autodetermina l'impiego, quanto piuttosto come potenziali contaminanti degli alimenti. Ne consegue che la migrazione di un qualsiasi elemento o di una qualsiasi sostanza ritenuta nociva viene considerata come tale, sia che provenga da una ceramica, o da una materia plastica, o da una lega metallica, o da una gomma.

Si è così impostato un disegno generale, esposto per la prima volta al Convegno di studio "Aspetti sanitari, tecnici e normativi dei materiali in contatto con gli alimenti", tenuto all'Istituto Superiore di Sanità nel Gennaio 1970, che è stato oggetto di lungo confronto e dibattito con gli Esperti delle categorie nazionali, trovando un sostanziale consenso. Le stesse tesi sono state poi presentate in sede internazionale ed hanno costituito il substrato del recente Colloquio internazionale "Metodi analitici di determinazione della migrazione", tenutosi all'Istituto Superiore di Sanità in data 23 e 24 Marzo 1972.

Le stesse tesi ispirano l'intero progetto di direttiva C.E.E., esaminato per la prima volta a Bruxelles in data 29 e 30 Giugno 1972.

L'orientamento italiano è dunque riassumibile nei punti seguenti:

1) NORME GENERALI PER TUTTI I MATERIALI

- a) un protocollo di valutazione dei componenti che costituisca una guida unica, anche se ovviamente non rigida, in quanto la documentazione chimica e tossicologica dovrà essere più o meno approfondita in rapporto alla natura della sostanza da valutare;
- b) una suddivisione degli alimenti, secondo una classificazione convenzionale, in 5 tipi, a ciascuno dei quali, tranne uno, corrisponde un solvente simulante, e precisamente:
 - tipo I/a: acqua distillata
 - tipo I/b: soluzione acquosa di acido acetico al 3% (la distinzione in I/a o I/b è stabilita secondo il pH dell'alimento)
 - tipo II : olio di girasole
 - tipo III: i solventi dei tipi I e II
 - tipo IV : soluzione acquosa di etanolo alla concentrazione reale
 - tipo V : nessun solvente, perchè si riferisce ad alimenti assimilabili ai solidi secchi.

- c) uno schema di prove di cessione, basato sulle seguenti prove di contatto del materiale in esame con i solventi simulanti, da scegliere in rapporto alle rispettive condizioni reali:
- contatto prolungato:
 - a temperature refrigerate: a 5°C per 10 giorni
 - a temperatura ambiente: a 40°C per 10 giorni
 - contatto breve:
 - momentaneo, a temperatura amb.: a 40°C per 2 ore
 - breve, a temperatura ambiente: a 40°C per 24 ore
 - breve, a temperature tra 40 e 80°C: a 80°C per 2 ore
 - breve, a temperature tra 80 e 100°C: a 100°C per 30 minuti
 - breve, a temperature superiori a 100°C: a 120°C per 30 min

Sui liquidi di cessione, dopo il periodo di contatto, si eseguono le determinazioni della migrazione globale e della migrazione specifica.

- d) Limite globale e limiti specifici di cessione: Il limite globale di cessione, indicato in 50 p.p.m., ha la funzione di evitare contaminazioni indesiderabili degli alimenti; anche nel caso di sostanze non propriamente nocive; ad esso si aggiungono i limiti specifici di cessione per quelle sostanze che richiedono una valutazione più severa e restrittiva, nell'ambito delle norme specifiche.

2) NORME SPECIFICHE PER I SINGOLI MATERIALI

L'impostazione enunciata resta sempre rispettosa delle particolari caratteristiche dei singoli tipi di materiali e pertanto le norme specifiche prevedono:

- a) la lista positiva dei costituenti autorizzati per ciascun tipo di materiale o, come nel caso degli acciai inossidabili o del vetro, i tipi particolari autorizzati e identificati da sigle internazionali che ne codificano la composizione e la natura;
- b) i limiti di migrazione specifici per quei costituenti che lo richiedono, come sopra accennato, in conseguenza delle rispettive caratteristiche bio-tossicologiche;
- c) l'indicazione delle prove di cessione, tra quelle comprese nel quadro già esposto, che risultano più severe ed il cui superamento rende superflua l'esecuzione dell'intera gamma di prove, a scopo semplificativo;
- d) i metodi specifici per ciascuno dei limiti di migrazione specifici eventualmente indicati.

Il quadro qui esposto costituisce dunque la base della nuova normativa italiana attualmente in fase di ultima definizione e costituisce parallelamente anche la base del progetto di direttiva C.E.E.

Gli acciai inossidabili sono espressamente inseriti tra i materiali da regolamentare, sia in sede nazionale che in sede comunitaria. Consideriamo come gli acciai inossidabili si inseriscono nella normativa generale.

La prima risposta competente ed autorevole è stata data dal rapporto Di Caprio, Roncaglioli e Viscovi dal titolo "Aspetti sanitari, tecnici e normativi riguardanti gli acciai inossidabili", presentato al Convegno di studio del 1970 già citato.

Su quelle basi si è sviluppata una proficua collaborazione analitica tra il Centro Inox e l'Istituto Superiore di Sanità, realizzando una sperimentazione sufficientemente approfondita, che ha permesso di acquisire una adeguata conoscenza del comportamento alla migrazione di alcuni tipi di acciai inossidabili, ai quali sono riconducibili altri tipi similari.

L'esposizione dell'intera sperimentazione è stata pubblicata su Rassegna Chimica, n. 6 del Novembre-Dicembre 1971. Ci limiteremo qui a mettere in evidenza i due aspetti principali che sono stati oggetto di studio per definire il comportamento alla migrazione dei tipi studiati.

- Si è anzitutto studiato il variare della migrazione in funzione del tempo, in seguito a contatto prolungato dell'acciaio inossidabile con i solventi simulanti gli alimenti. Sono stati studiati i tipi AISI 202, 304, 316 e 430; ciascun tipo è stato esaminato in due finiture diverse e precisamente la 2B (laminazione a freddo) e la 4 (abrasione). Inoltre sono stati esaminati anche campioni degli stessi acciai nella finitura 4, recanti una saldatura longitudinale nei provini, per accertare se la saldatura possa costituire un punto di più facile attacco.

Come solvente simulante degli alimenti si è scelto il più severo tra quelli previsti e cioè la soluzione acquosa di acido acetico, la cui concentrazione al tempo della sperimentazione era prevista al 5%, anziché al 3%, ma ciò non determina apprezzabili variazioni. Sono state effettuate prove anche con olio addizionato di acido oleico e con soluzione di acido citrico, per studiare l'eventuale azione complessante sugli elementi metallici, ma le sole prove significative sono risultate quelle con soluzione di acido acetico.

Le prove di contatto, a 40°C, sono state prolungate fino a 30 giorni, con determinazione della migrazione a 10, 20 e 30 giorni. Si è adottato un rapporto superficie volume pari a 0,67.

Si è potuto così constatare che i valori di migrazione del cromo, del manganese, del nickel e del ferro raggiunti entro i primi 10 giorni, successivamente rimangono sostanzialmente costanti o subiscono incrementi scarsamente significativi. I valori massimi di migrazione per i quattro elementi, determinati mediante spettrofotometria di assorbimento atomico, sono risultati i seguenti:

(diapositiva n. 1) Cr 0,22 p.p.m.
 Mn 0,38 p.p.m.
 Fe 3,23 p.p.m.
 Ni 0,20 p.p.m.

La migrazione globale ha raggiunto il valore massimo di 12 p.p.m.

- Si è poi studiato il variare della migrazione in funzione di un uso ripetuto, che comporta attacchi successivi di breve durata. Anche in questo caso sono stati esaminati i campioni già citati, con i solventi indicati e con lo stesso rapporto superficie/volume. Per la soluzione acquosa di acido acetico al 5% il contatto è stato di 30 minuti a 100°C. La determinazione specifica del cromo, del manganese, del ferro e del nickel e della migrazione globale è stata effettuata separatamente sui liquidi di cessione provenienti da 4 attacchi successivi.

In generale è risultato che già fin dal secondo attacco si ha un rapido decadimento della migrazione. Infatti, al primo attacco si sono riscontrati i seguenti valori massimi:

(diapositiva n. 2) Cr 0,09 p.p.m.
 Mn 0,34 p.p.m.
 Fe 2,77 p.p.m.
 Ni 0,12 p.p.m.
 migrazione globale 21 p.p.m.

e già al secondo attacco si sono ridotti a valori quasi trascurabili.

Entrando in maggiori dettagli, per dare un'interpretazione ai risultati ottenuti, si possono trarre alcune conclusioni:

- L'acciaio inossidabile, nei campioni esaminati, si conferma un ottimo materiale, di grande inerzia nei confronti degli alimenti. Questa conclusione può sembrare ovvia, data la ben nota resistenza chimica a vari agenti chimici fortemente aggressivi, eppure non è tanto ovvia se si considera

- da un lato che una migrazione in effetti può verificarsi e dall'altro che i livelli di contaminazione tollerabili per alcuni metalli negli alimenti sono necessariamente molto bassi e di un ordine di grandezza non lontano dai livelli di migrazione che, nei casi limite, sono stati riscontrati.

Degli elementi metallici interessati agli acciai inossidabili, soltanto le migrazioni del cromo e del nickel possono essere ritenute significative dal punto di vista tossicologico e quindi tali da richiedere una esplicita e specifica limitazione.

Come abbiamo pubblicato nella nota citata, per il cromo (Cr trivalente) e per il nickel abbiamo dovuto proporre un limite di migrazione prudenziale di 0,1 p.p.m.

Per una correlazione tra i dati di migrazione trovati ed i limiti di tolleranza proposti, si deve valutare che nelle prove effettuate si è adottato un rapporto superficie/volume pari a 0,6, mentre in pratica, nei casi dei recipienti a contatto prolungato, si hanno rapporti molto inferiori, che, nei casi più sfavorevoli, sono almeno 4 volte più piccoli. Ciò equivale, con una certa approssimazione, a dividere per 4 i valori trovati, che rientrano quindi nei limiti proposti, anche nei casi limite riscontrati.

Per quanto riguarda gli oggetti di uso ripetuto, dato che i limiti sono basati su valutazioni di tossicità cronica, sembra logico prendere in considerazione i dati ottenuti non al primo attacco, ma al terzo attacco, cioè al punto della curva che dimostra un andamento costante. In tal caso non esistono problemi, perchè si è visto che la migrazione al terzo attacco diventa trascurabile o nulla.

- Sembra difficile individuare, sotto gli aspetti considerati, nette differenze di migrazione tra i diversi tipi di acciai inossidabili esaminati. Si può notare che i valori più bassi di migrazione si sono ottenuti con il tipo AISI 430, tanto nelle prove di contatto prolungato, quanto nelle serie di attacchi ripetuti. Ma una più netta e significativa differenza si è invece riscontrata, in modo costante, tra la finitura 2B e la finitura 4, con risultati chiaramente migliori nel caso della laminatura a freddo; tale differenza risulta ancor più evidente, ma comunque in modo sempre corrispondente, considerando i valori di migrazione globale. La presenza di saldature non ha dato invece variazioni significative.

Sembrerebbe dunque che la migrazione, nel caso degli acciai inossidabili, riguardi un infinitesimo strato superficiale non del tutto omogeneo con la massa: in questo

senso, infatti, si è orientati considerando che la migrazione si arresta dopo la fase iniziale nel caso di contatto prolungato, praticamente scompare negli attacchi successivi al primo nel caso di uso ripetuto, è suscettibile al tipo di finitura più ancora che al tipo di acciaio inossidabile.

- Nell'insieme sembra evidente che gli acciai inossidabili possano inserirsi senza serie difficoltà nel quadro della nuova regolamentazione sui materiali in contatto con gli alimenti. Sembra anche che la sperimentazione effettuata, in aperta ed efficace collaborazione tecnica con il Centro Inox, abbia consentito di quantizzare in dati concreti il comportamento degli acciai inossidabili alla migrazione quando essi sono posti in contatto con gli alimenti.

Tale collaborazione tecnica dovrà continuare, perchè la legislazione che è in corso di definizione è suscettibile di aggiornamenti e modifiche e si avverte la necessità di un costante confronto tra il punto di vista tecnologico e quello sanitario.

29 Settembre 1972