

Esposizione ad alluminio da materiali a contatto con alimenti: studi, ricerche e valutazioni sperimentali

Feliciani R., Denaro M., Gesumundo C., Giamberardini S., Maggio A., Maini A., Padula G., Milana M.R.

Istituto Superiore di Sanità - Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria

Autore corrispondente
Maria Rosaria Milana

*Direttore Reparto Esposizione e Rischio da Materiali Dipartimento AMPP
Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Elena n. 299, 00161 Roma, Italy
Tel. +39.0649902608 E-mail milana@iss.it*

Riassunto. L'alluminio e le sue leghe sono largamente impiegate a contatto con alimenti. Una serie di sperimentazioni alla base della recente norma italiana hanno mostrato che l'alluminio migra più facilmente in alimenti acidi e/o salati, con andamento dipendente da tempo e temperatura di contatto. Per prevenire l'esposizione dei consumatori è opportuno raccomandare limitazioni e consigli per l'uso sicuro a contatto con alimenti.

Abstract. Aluminium and its alloys are widely used in contact with foods. Experimental studies taken into account for the development of the Italian regulation on aluminium demonstrated that aluminium migration is enhanced in acid and/or salty foods and depends on contact time and temperature. To prevent high exposure of consumers it is suitable to give recommendations and limitations to make it possible the safe use of aluminium materials and objects in contact with foods.

Parole chiave: alluminio, alimenti, migrazione, normative.
Key words: Aluminium, foods, migration, regulation.

Introduzione

L'alluminio trova largo impiego nel settore alimentare per la realizzazione di imballaggi e recipienti destinati a venire in contatto con gli alimenti, come pentole, film per avvolgere, vaschette monouso, caffettiere, barattoli, ecc. In tale settore, l'alluminio trova impiego sotto due forme e cioè alluminio tal quale, per produrre film, vaschette monouso, pentolame, e leghe di alluminio, per oggetti "fusi", come caffettiere o piastre per toast.

Nel caso in cui l'alluminio è destinato a venire in contatto con bevande o alimenti particolarmente aggressivi, come alimenti acidi o ad alto contenuto di sale, i contenitori vengono rivestiti internamente di uno strato di vernice che isola dal contatto diretto con l'alimento. Lo strato di vernice, se funziona da barriera, fa sì che il contenitore finale debba essere considerato come materia plastica e pertanto, come tale, sottoposto ai controlli igienico-sanitari previ-

sti per le materie plastiche.

Studi sperimentali

Nel corso degli anni, allo scopo di valutare il comportamento migrazionale dei materiali e oggetti in alluminio, sono stati effettuati presso l'Istituto Superiore di Sanità numerosi studi sperimentali per caratterizzare e dimensionare il fenomeno della migrazione da oggetti in alluminio e per paragonare i dati ottenuti da test di migrazione in simulanti alimentari con i dati rilevati direttamente negli alimenti posti in contatto in condizioni reali (1).

Un primo studio è stato effettuato su vaschette monouso poste in contatto con simulanti alimentari (acido acetico al 3% e olio d'oliva) per periodi di tempo compresi tra 0,5 h e 10 giorni, e temperature comprese tra 5°C e 175°C (vedi tabelle 1 e 2). Le condizioni di contatto sono state scelte sulla base delle indicazioni previste nella Direttiva 2002/72/CEE per le materie pla-

stiche (2) e riproducendo le normali condi- zioni di uso (3).

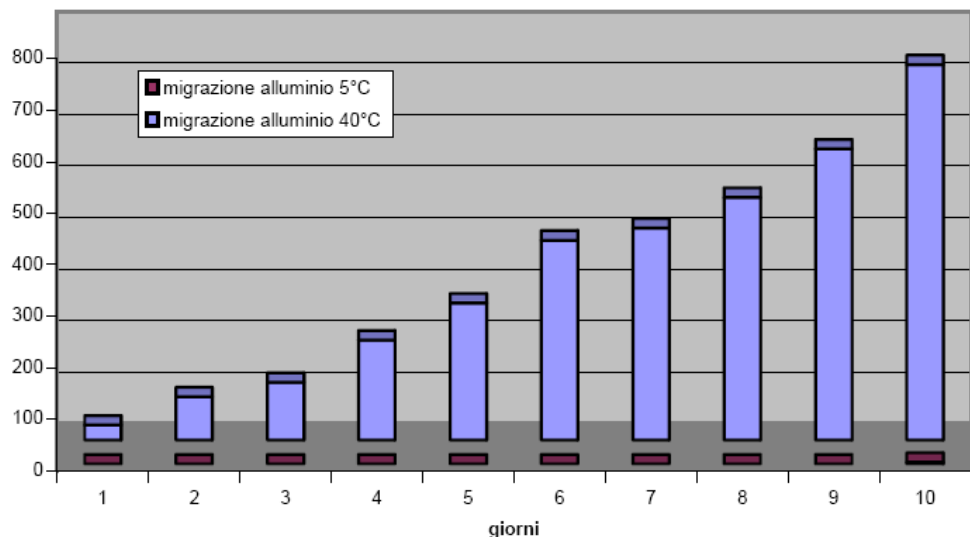
Tabella 1. Migrazione di alluminio da vaschette monouso a diverse condizioni di tempo e di temperatura (3)

Giorni di contatto	Migrazione Al 40 °C		Migrazione Al a 5 °C	
	mg/L	mg/dm ²	mg/L	mg/dm ²
1	29,0	3,0	-	-
2	84,0	8,0	-	-
3	112,0	10,5	-	-
4	194,5	18,0	-	-
5	266,0	24,0	-	-
6	388,5	35,5	-	-
7	411,5	37,5	-	-
8	471,5	43,0	-	-
9	565,0	51,5	tracce	Tracce
10	729,5	66,5	3,0	0,5

La Fig 1 mostra l'andamento della migrazione di alluminio in dipendenza dei tempi e delle temperature di contatto. Come si può osservare, le prove di contatto in acido acetico al 3% hanno mostrato livelli di migrazione di alluminio da 0 a 3,0mg/L nelle condizioni di conservazione refrige-

rata (5 °C), anche per periodi di contatto prolungati e nelle condizioni di conservazione a temperatura ambiente (40°C) entro le 24 ore . Al contrario, si riscontra che già dopo il primo giorno a 40°C sono stati misurati livelli di migrazione più elevati (da 84,0mg/L a 729,5 mg/L).

Figura 1. Migrazione di alluminio (mg/l) da vaschette monouso in contatto 1-10 giorni con acido acetico 3%



Per quanto riguarda la prove a breve contatto, (vedi Tabella 2) dopo due ore a 80 °C si è riscontrato un livello di alluminio migrato di 0,5 mg/dm². Nessuna migrazione, ai limiti di rivelabilità del metodo, è stata invece riscontrata nelle prove effettuate in acido acetico al 3% a 100 °C per 0,5 ore e nelle prove effettuate in olio d'oliva a 175 °C per due ore (3).

Al fine di dimensionare l'eventuale in-

cremento di contenuto di alluminio dopo uso reale e non su simulanti, sono state svolte anche prove di migrazione di alluminio in 12 diversi alimenti in condizioni reali di cottura o conservazione. Gli alimenti, dopo il contatto in contenitori di alluminio, sono stati omogeneizzati, liofilizzati e sottoposti ad analisi per la determinazione dell'alluminio migrato. I risultati sono riportati in Tabella 3 (1).

Tabella 2. Migrazione di alluminio da vaschette monouso da prove a breve contatto (3).

condizioni di contatto	2 ore a 40 °C (ac.acetico 3%)	2 ore a 80 °C (ac.acetico 3%)	1/2 ora a 100 °C (ac.acetico 3%)	2 ore a 175 °C (olio d'oliva)
	-	3,5mg/L 0,5 mg/ dm ²	-	-

Tabella 3. Migrazione di alluminio negli alimenti (1).

Alimenti	Alluminio (mg/kg)	
	*dopo contatto ^a	**bianco ^{b,c}
Pasta	7,06 ± 0,77	6,76 ± 0,64b
Salsa di pomodoro	5,53 ± 1,28	2,84 ± 0,57 b

Fagioli	3,35 ± 2,53	1,38 ± 1,10 b
Bieta	7,10 ± 0,59	7,00 ± 0,63 b
Patate bollite	1,63 ± 0,36	0,69 ± 0,20 b
Patate arrosto	0,94 ± 0,37	0,91 ± 0,39 b
Pesce fresco	<0,01	<0,01 c
Cannelloni di carne	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01 b
Sottaceti	19,30 ± 1,31	1,90 ± 0,17 b
Caffè	0,93 ± 0,34	0,37 ± 0,16 c
Acqua potabile salata	3,93 ± 1,43	0,37 ± 0,16 b
Acqua potabile non salata	1,27 ± 0,70	0,12 ± 0,08 b

^a Contenitori di alluminio (vaschette, fogli, pentole, caffettiere, coperchi, ecc.).

^{b,c} Contenitori di vetro e acciaio inox, rispettivamente.

I risultati ottenuti hanno dimostrato come gli alimenti acidi provochino un maggior rilascio di alluminio dai contenitori, sia a basse che ad alte temperature, e come l'aggiunta di sale all'acqua durante l'ebollizione comporti un aumento di alluminio migrato.

Altri studi (4) sono stati effettuati su barattoli in alluminio posti in contatto per 8 mesi a temperatura ambiente con 17 tipi di alimenti solido secchi (es. farina, zucchero, caffè, spezie e cereali). I risultati ottenuti non hanno mostrato incrementi significativi di migrazione di alluminio rispetto al contenuto naturale, risultato particolarmente elevato in tè e spezie. Gli stessi risultati sono stati ottenuti in studi effettuati su uova di pasqua o cioccolatini, avvolti in incarti in alluminio.

Gli studi sopra riportati hanno riguardato gli oggetti di alluminio non legato ad altri metalli.

Ulteriori studi sono stati inoltre svolti anche su oggetti in leghe a base di alluminio nelle quali l'alluminio è pari a 85-90% circa, e contemporaneamente sono presenti altri metalli quali Si, Cu, Fe, Zn.

Le leghe di alluminio sono infatti ampiamente utilizzate per oggetti cosiddetti "fusi", come le caffettiere o le piastre per toast, oggetti destinati a venire a contatto per tempi molto brevi. In considerazione della possibilità di migrazione, si è ritenuto che le caffettiere in contatto con acqua/caffè fossero più soggette ad attacco da parte dell'alimento rispetto alle piastre per toast, dove non si prevede contatto significativo con matrici acquose, acide o salate.

Quindi, uno studio approfondito è stato effettuato su alcune caffettiere di tipo "Moka", comunemente utilizzate anche a livello domestico, diverse sia per composizione dichiarata della lega utilizzata che per capacità della caldaia. La composizione della lega per alcuni campioni prelevati direttamente dalle bancarelle dei mercati è risultata del tutto sconosciuta.

Sono state effettuate prove di migrazione di alcuni dei metalli presenti nella lega, più significativi dal punto di vista tossicologico (piombo, rame) in condizioni di prova riproducenti le normali condizioni di uso. Come simulanti alimentari sono stati scelti acqua distillata e acqua potabile. (5)

Dopo il contatto, sul liquido simulante è stata determinata anche la migrazione globale, per valutare il comportamento del materiale. Poiché le caffettiere sono oggetti ad uso ripetuto si è ritenuto necessario, effettuare una seconda sperimentazione, (6). sempre sulle stesse caffettiere analizzate nella prima sperimentazione, adottando le stesse condizioni di contatto e gli stessi simulanti alimentari

I risultati ottenuti (5, 6) hanno mostrato che la migrazione globale è sempre inferiore a 0,05mg/L, sia in acqua distillata che in acqua potabile. Lo studio sull'uso ripetuto (6) ha dimostrato inoltre la tendenza ad un andamento decrescente del fenomeno di migrazione in seguito ad usi successivi della caffettiera; infatti si è osservato che dopo 7 test di contatto consecutivi la migrazione globale era mediamente a livelli del 20% del valore iniziale.

È stata valutata anche l'eventuale influenza della diversa percentuale di rame (Cu) presente nelle leghe. Questo perché nelle norme europee UNI EN 601 (7), e UNI EN 602 (8) è riportato un limite per il Cu pari al 0,6%, nelle composizioni chimiche sia per gli oggetti "fusi" che per i semilavorati. L'adozione di tali tabelle, in vista dell'emanazione di una norma specifica nazionale, avrebbe comportato l'inevitabile esclusione di buona parte del mercato italiano delle caffettiere, dove per ragioni di maggior lavorabilità del materiale è indispensabile l'aggiunta di una quantità di Cu pari a 6%.

Pertanto, proprio al fine di valutare l'impatto dell'innalzamento della percentuale di Cu di circa 10 volte rispetto a quanto previsto nelle norme tecniche europee, si è valutata in maniera più approfondita tale problematica, calcolando l'intake quotidiano di Cu derivante dall'uso di caffettiere in lega di alluminio. Parallelamente si è calcolato anche l'intake del piombo (Pb).

Quindi, è stato considerato il livello più elevato di migrazione di Pb e di Cu ottenuto nella prima sperimentazione ed è stato effettuato un calcolo sulla quantità di Cu e di Pb potenzialmente assumibili a seguito di un consumo giornaliero elevato, e cioè di 8 tazzine di caffè.

Sono stati effettuati i seguenti calcoli:

per il Piombo:

$$\begin{aligned} & 3 \mu\text{g Pb/tazzina di caffè (50mL)} \times \\ & \quad \times 8 \text{ tazzine di caffè al giorno} = \\ & = 24 \mu\text{g/giorno} = 0,024 \text{ mg Pb/giorno} \end{aligned}$$

il valore di ADI accettabile per il Pb è pari a 0,25 mg/die (p.c. = 70 kg) (9,10) pertanto la quantità assumibile giornaliera di Pb a seguito dell'assunzione di 8 tazzine di caffè al giorno è inferiore al valore di ADI (0,024 << 0,25);

per il Rame:

$$\begin{aligned} & 2 \mu\text{g Cu/tazzina di caffè} \times \\ & \times 8 \text{ tazzine di caffè al giorno} = 16 \mu\text{g/giorno} = \\ & = 0,016 \text{ mg Cu/giorno} \end{aligned}$$

il valore di ADI accettabile per il Cu è pari a 35 mg/die (p.c. =70kg) (11). Pertanto, anche in questo caso la quantità assumibile giornaliera di Cu a seguito dell'assunzione di 8 tazzine di caffè al giorno è inferiore al valore di ADI (0,016 << 35).

Quindi, da quanto sopra si è evidenziato che per gli oggetti in lega di alluminio ottenuti per fusione, come le caffettiere, anche impiegando una percentuale di Cu fino ad un valore massimo del 6%, si rimane ben al di sotto dei livelli di Cu e di Pb considerati accettabili.

Normativa applicabile

L'alluminio deve riferirsi alla norma generale sui materiali e oggetti a contatto con alimenti, e cioè al Regolamento 1935/2004/ CE, e alla norma nazionale specifica. Il Regolamento 1935 fissa i principi di base applicabili a tutti i materiali che, quando posti a contatto con gli alimenti non devono trasferire componenti in quantità tale da:

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

Inoltre sono previsti requisiti in materia di etichettatura, rintracciabilità, dichiarazione di conformità. È previsto poi che, secondo il Regolamento 2023/2006/CE, si operi in regime di buone pratiche di fabbricazione.

In Italia l'alluminio è regolamentato anche in maniera specifica dal Decreto n.76 del 18 aprile 2007 (12).

Infatti, anche se nel corso degli anni non sono mai stati rilevati problemi di tipo tossicologico legato all'uso di tali articoli, è stata comunque ravvisata dal Ministero della Salute la necessità di emanare una norma specifica allo scopo di fornire ulteriori elementi di chiarezza sul tipo di controlli necessari alla valutazione igienico sanitaria degli oggetti di alluminio per contatto con i prodotti alimentari e nel contempo per prevenire l'esposizione ad alti livelli di alluminio da questa fonte.

A tale scopo il Decreto 76 definisce nell'Allegato I i requisiti di purezza dell'alluminio e negli Allegati II e III le caratteristiche di composizione dei materiali e degli oggetti in leghe di alluminio ottenuti con processi diversi di lavorazione; nella norma nazionale l'idoneità a venire a contatto con gli alimenti deve essere accertata sulla base di una verifica della composizione di tali oggetti rispetto alle caratteristiche di composizione riportate nei suddetti allegati. Inoltre, nel Decreto vengono dettate regole concernenti l'etichettatura e le condizioni d'uso.

Anche dai diversi studi sperimentali si è visto infatti come l'utilizzo corretto del contenitore è importante al fine di evitare eventuali fenomeni di migrazione, che porterebbero, se non a problemi di tipo tossicologico, sicuramente ad alterazioni delle caratteristiche organolettiche dell'alimento. Pertanto, nel Decreto è previsto che l'etichettatura debba riportare le indicazioni opportune per far sì che il contenitore possa essere utilizzato in maniera corretta. È stato previsto infatti di indicare la non idoneità al contatto con alimenti fortemente acidi o fortemente salati, e l'indicazione di conservazione del contenitore in corrispondenza del tipo di alimento.

Per esempio, nel caso in cui un contenitore è destinato ad un contatto superiore alle 24 ore a temperatura ambiente, questo può essere destinato solo alle tipologie di alimenti elencati in un allegato al Decreto stesso (farina, caffè, spezie, frutta secca, ecc...) che sono essenzialmente alimenti privi di potere estrattivo nei confronti dell'alluminio in quanto alimenti solido secchi.

Discussione e conclusioni

I dati sperimentali ottenuti nel corso di studi effettuati dall'Istituto Superiore di Sanità, anche in collaborazione con altri Istituti di ricerca, consentono di trarre alcune conclusioni.

L'alluminio e le leghe di alluminio utilizzati per contatto con alimenti costituiscono una potenziale fonte di esposizione umana all'alluminio attraverso l'alimentazione.

La migrazione di alluminio dipende da fattori combinati quali tempo, temperatura, stato fisico e composizione alimentare (1, 3, 4).

In particolare, l'alluminio migra in quantità più elevate in matrici acquose, acide o salate specialmente se a contatto per tempi prolungati e a temperature non refrigerate.

Si sono riscontrati infatti incrementi significativi di migrazione in salsa di pomodoro e acqua salata in

ebollizione (1).

I valori più alti di migrazione si sono riscontrati in campioni di giardiniera sott'aceto conservati in condizioni estreme e cioè per 24 ore a temperatura di 40°C (1).

Per prevenire potenziali fenomeni di alta esposizione dei consumatori è opportuno quindi evitare il contatto con alimenti a matrici acide e/o salate e per tempi e temperature elevati. Ciò anche in considerazione della recente valutazione JECFA che ha abbassato il valore di Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI) da 7mg/kg peso corporeo, a 1mg/kg peso corporeo.

Pertanto, appaiono estremamente utili e protettive per i consumatori le prescrizioni della recente norma italiana che raccomandano l'uso corretto degli oggetti in alluminio, in modo che al consumatore giungano informazioni realmente utili e applicabili nella vita quotidiana.

Bibliografia

- 1 Gramiccioni L., Ingrao G., Milana M.R., Santaroni P., Tomassi G., *Aluminium levels in Italian diets and in selected foods from aluminium utensils*. Food Additives and Contaminants, 1996, vol. 13, n. 7, 767-774.
- 2 Direttiva 2002/72/CE del 6 agosto 2002 su G.U. del 15.08.02 n. 1990. Relativa ai materiali e oggetti di materia plastica destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari. *Gazzetta Ufficiale delle Comunità europee* - n. L. 220/18.
- 3 Gramiccioni L., Cardarelli E., Milana M.R., Denaro M. *An experimental study about aluminium packaged foods*. Nutritional and Toxicological Aspects of Food Processing 1988; 331-336.
- 4 Istituto Superiore di Sanità, dati non pubblicati.
- 5 Gramiccioni L., Beccaloni E., Ciaralli L., Feliciani R., Marcoaldi R., Sepe A. *Studio sulla potenziale migrazione di metalli per le caffettiere in leghe o a base di Al*. Alluminio Magazine 1996, n. 9/10, 14-19.
- 6 Gramiccioni L., Beccaloni E., Ciaralli L., Feliciani R., Marcoaldi R., Sepe A. *Caffettiere e uso ripetuto*. Alluminio Magazine, 1997, n. 2, 28-32.
- 7 UNI EN 601. *Alluminio e leghe di alluminio. Getti. Composizione chimica dei getti destinati al contatto con gli alimenti*. 1995.
- 8 UNI EN 602. *Alluminio e leghe di alluminio. Semilavorati. Composizione chimica dei semilavorati nella fabbricazione di oggetti destinati al contatto con gli alimenti*. 1995.
- 9 Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 1993.
- 10 Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 1982b.
- 11 Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 1982a
- 12 Decreto del Ministero della Salute, 18 aprile 2007, n.76 su G.U.-Serie Generale n. 141 del 20-6-2007.