

INDAGINE SULLA CONCENTRAZIONE DI FTALATI NELLE GRAPPE

Loris TONIDANDEL¹, Sergio MOSER¹, Alessandro CAVALIN¹, Debora TRAINOTTI¹, Roberto LARCHER¹, Giorgio NICOLINI^{1*}

¹ Fondazione Edmund Mach (FEM), Centro Trasferimento Tecnologico, via Mach 1, 38010 San Michele all'Adige, Italy.

* Autore corrispondente: giorgio.nicolini@fmach.it

Introduzione

Gli esteri dell'acido ftalico o ftalati sono la famiglia di additivi plastificanti più impiegata nella produzione mondiale di materie plastiche (Figura 1). Da soli rappresentano circa il 70% dell'intera produzione di plastificanti a livello mondiale e, benché se ne preveda una leggera riduzione percentuale nei prossimi anni, resteranno - come famiglia di composti - probabilmente i plastificanti di maggior uso ancora per diversi anni, pur essendo prevedibile all'interno di essa una diversa distribuzione tra le singole molecole.

Approssimativamente se ne producono e consumano annualmente oltre 8 milioni di tonnellate di cui la gran parte in Cina e il 15% nell'Europa Occidentale [<https://www.ihs.com/products/plasticizers-chemical-economics-handbook.html>; luglio 2015]. La loro tossicità è discussa da tempo e quella del dietilesil ftalato (DEHP), in particolare, fin dagli anni Ottanta [<https://ntpsearch.niehs.nih.gov/?col=015abst&query=DEHP&e=true&ContentType=Abstracts+%28no+published+report%29&ContentType=Abstracts>]. Esistono evidenze di attività endocrine con alterazioni ormonali ai sistemi riproduttivo, cardiovascolare, neuroendocrino, alle ghiandole mammarie, al pancreas e alla tiroide oltre che di cancerogenicità e sono indubbiamente più pericolosi nei bambini; tanto che, fin dal 1999, esiste una decisione della Commissione Europea (1999/815/CE) che adotta provvedimenti che vietano l'immissione sul mercato di giocattoli e articoli di puericultura destinati ad essere messi in bocca da bambini d'età inferiore a tre anni e fabbricati in PVC morbido contenenti una o più sostanze quali ftalato di diisononile (DINP), ftalato di bis(2-etilesile) (DEHP), ftalato di dibutile (DBP), ftalato di dipentile (DIDP), ftalato di diottile (DNOP), ftalato di butilbenzile (BBP). In effetti, il PVC è il polimero per il quale gli ftalati sono maggiormente utilizzati ed il suo uso è generalizzato. In funzione del peso molecolare e delle caratteristiche delle catene ariliche o alchiliche presenti, troviamo ftalati destinati ad una moltitudine di usi come emulsionanti ad es. in cosmetica e nei pesticidi o come plastificanti, ad es. in polimeri per condutture, imballaggi e contenitori per la conservazione degli alimenti e perfino nei prodotti medicali. Le bevande alcoliche, così come gli alimenti grassi, sono substrati nei quali queste molecole possono facilmente solubilizzare.

In ambito enologico e nel settore dei distillati, gli ftalati sono assurti agli onori della cronaca circa 3 anni fa in conseguenza, in particolare, dei limiti posti alle esportazioni verso la Cina. In assenza di dati pubblicati sulla concentrazione di tali plastificanti in distillati, è stata avviata un'indagine sulla loro presenza nelle grappe nazionali.

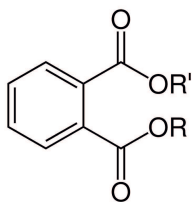


Figura 1. Formula degli ftalati. *R* e *R'* possono anche essere lo stesso gruppo.

MATERIALI E METODI

Analisi chimica delle grappe

Sono state campionate 135 grappe grezze e commerciali, diverse per origine geografica nazionale, aziendale e tipologia di produzione tecnologica. Il campione, aggiunto di standard interno deuterato (d4-DEP), è stato analizzato con un sistema UHPLC-MSMS (Acquity-Xevo TQ, Waters) equipaggiato con una colonna BEH C18, 1,7 μ m, 2.1 x 100 mm (Waters). Lo spettrometro montava una sorgente elettrospray (ESI) operante in modalità positiva (capillary 1 KV) e l'acquisizione è avvenuta in modalità MRM (multiple reaction monitoring) secondo le transizioni riportate in Tabella 1. Una colonnina C18 di piccole dimensioni (insulator column, Waters) è stata installata in testa alla colonna cromatografica per evitare l'inquinamento da ftalati provenienti dai solventi impiegati nell'analisi strumentale.

Tabella 1. Ftalati analizzati e relative transizioni utilizzate.

ABBREVIAZIONE	NOME COMUNE	TRANSIZIONI
DMP	Dimethyl phthalate	195 > 163 [5], 195 > 77 [30]
DEP	Diethyl phthalate	223 > 149 [20], 223 > 177 [10]
DiBP	Diisobutyl phthalate	279 > 149 [5], 279 > 205 [5]
DBP	Di-n-butyl phthalate	279 > 149 [5], 279 > 205 [5]
DMEP	Bis(2-methoxyethyl) phthalate	283 > 207 [5], 283 > 59 [10]
BMPP	Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate	335 > 251 [10], 335 > 85 [15]
DEEP	Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	311 > 73 [10], 311 > 149 [25]
DPP	Dipentyl phthalate	307 > 219 [10], 307 > 149 [5]
DHXP	Di-n-hexyl phthalate	335 > 233 [10], 335 > 121 [25]
BBP	Benzyl butyl phthalate	313 > 91 [15], 313 > 149 [15]
DBEP	Bis(2-n-butoxyethyl)phthalate	367 > 249 [5], 367 > 101 [10]
DCHP	Dicyclohexyl phthalate	331 > 149 [10], 331 > 167 [15]
DEHP	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	391 > 167 [15], 391 > 279 [10]
DPhP	Diphenyl phthalate	319 > 225 [5], 319 > 77 [20]
DNOP	Di-n-octyl phthalate	391 > 121 [40], 391 > 261 [10]
DiNP	Diisononyl phthalate	419 > 149 [10], 419 > 71 [15]
DNP	Di-n-nonyl phthalate	419 > 149 [10], 419 > 71 [15]

Analisi statistica

Sono state applicate le procedure di volta in volta dichiarate del pacchetto software STATISTICA v. 8.0 (StatSoft Inc., Tulsa, OK 74104, USA).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Concentrazione di ftalati

La Tabella 2 riporta la distribuzione delle concentrazioni misurate di ftalati nella totalità dei campioni raccolti. DMEP, BMPP, DEEP, DBEP, DCHP, DPhP, DNP, DPP non hanno mai superato il limite di rilevabilità del metodo (DL, 0.010 mg/kg) mentre DiBP, DBP e DEP sono viceversa stati trovati nella

quasi totalità dei campioni (94, 88 e 80%, rispettivamente). Il DEHP, tra i più pericolosi, è stato riscontrato nel 57% dei campioni e DINP nel 36%.

Non sono state osservate differenze statisticamente significative (test U di Mann-Whitney; $p < 0.05$) per la sommatoria degli ftalati tra grappe commerciali (N=50; 0.824 ± 0.709 ppm) e grappe grezze (85; 1.136 ± 0.569 ppm) dopo normalizzazione dei valori a parità di gradazione alcolica (40 % vol).

Tabella 2. Concentrazione di ftalati (ppm) presenti al di sopra del DL in 135 grappe grezze e commerciali. Valori normalizzati per grappe a 40 gradi % vol.

Composto	N.>DL	Min	Lower Quartile	Median (N.=135)	Upper Quartile	Max
DMP	5	<DL	<DL	<DL	<DL	0.292
DEP	108	<DL	0.008	0.020	0.043	0.212
DIBP	127	<DL	0.121	0.279	0.615	5.887
DBP	119	<DL	0.013	0.027	0.052	0.448
DHXP	1	<DL	<DL	<DL	<DL	0.062
BBP	17	<DL	<DL	<DL	<DL	0.885
DEHP	77	<DL	<DL	0.029	0.256	5.585
DNOP	1	<DL	<DL	<DL	<DL	0.082
DINP	49	<DL	<DL	<DL	0.022	0.952

Grappe grezze invecchiate vs. grappe bianche

I campioni disponibili di grappe grezze invecchiate (N=40, 11 distillerie) hanno mostrato (Figura 2) una minor gradazione alcolica - come atteso in relazione alle diluizioni di grado per l'introduzione nei magazzini di invecchiamento - e una maggior presenza di ftalati rispetto alle grappe non invecchiate, cosiddette bianche (N=45, 12 distillerie).

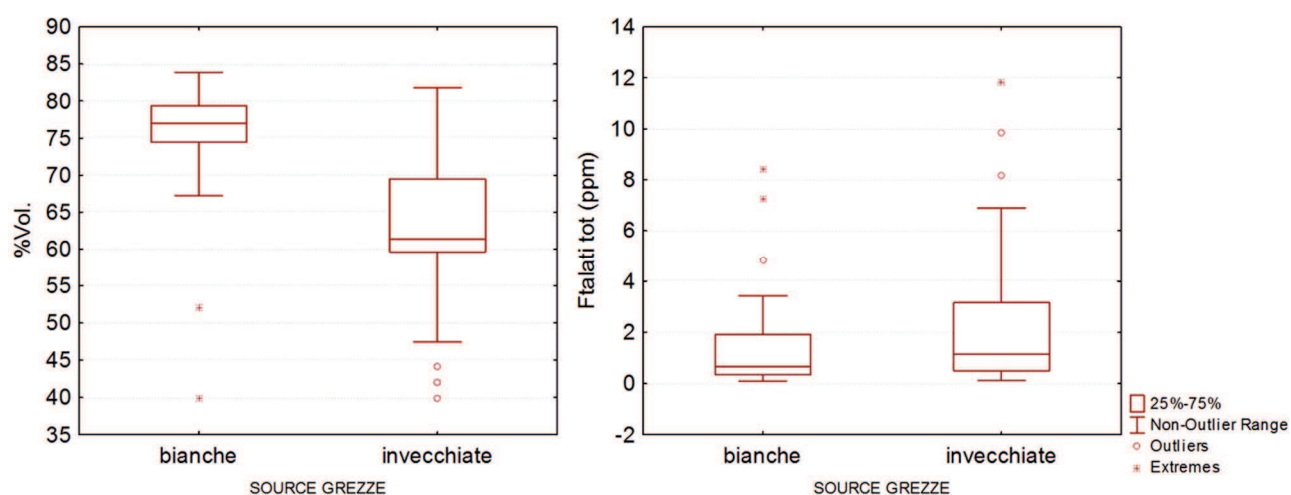


Figura 2. Distribuzione dei valori relativi all'alcool (a sx.) e agli ftalati totali (a dx.) in grappe grezze invecchiate e non invecchiate (bianche).

Ftalati in relazione al contenitore di conservazione

Sessantaquattro grappe grezze (bianche + invecchiate) del campionamento effettuato erano riconducibili a specifici contenitori di conservazione (Figura 3); in dettaglio:

- 27 erano conservate in acciaio e afferivano a 10 distillerie;
- 7 in polietilene a alta densità (HDPE), 4 distillerie;
- 19 in barrique, 10 distillerie;
- 11 in botte di legno (> 4 hL), una sola distilleria.

I campioni da barrique sembrerebbero essere quelli complessivamente più inquinati dagli ftalati, ragionevolmente in conseguenza delle movimentazioni e rabbocchi subiti e dal contatto con i materiali utilizzati per tali operazioni. Inoltre, in grappe conservate in botti e barrique si è trovata una maggior presenza di ftalati nei prodotti che erano conservati da più tempo.

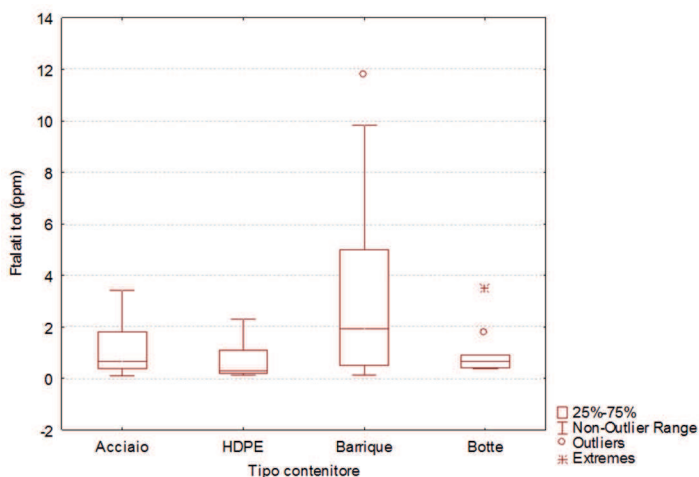


Figura 3. Distribuzione dei valori di concentrazione degli ftalati totali in relazione al contenitore di conservazione delle grappe.

CONCLUSIONI

Otto ftalati (DMEP, BMPP, DEEP, DBEP, DCHP, DPhP, DNP, DPP) non hanno mai superato il limite di rilevabilità del metodo (0.010 mg/kg). Tre ftalati (DIBP, DBP e DEP) sono invece stati trovati in più dell'80% dei campioni. DEHP è stato riscontrato nel 57% dei campioni e DINP nel 36%. Le molecole oggetto di questo studio meritano di essere attentamente monitorate dai produttori.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano i tecnici dell'unità di Chimica Vitienologica e Agroalimentare della FEM, nonché le numerose distillerie nazionali per la gentile e fattiva collaborazione.