



Consiglio Nazionale delle Ricerche

National Research Council of Italy

Istituto di Geoscienze e Georisorse – Sede di Firenze

Institute of Geosciences and Earth Resources – Section of Florence

Via G. La Pira, 4 - 50121 Firenze (Italy); web: www.igg.cnr.it;

Test di migrazione in gas per uso alimentare di contaminanti metallici da bombole in acciaio.

Relazione finale della convenzione tra Federchimica e CNR-IGG Firenze

Gennaio 2013

Gruppo di lavoro:

Franco Tassi (CNR-IGG e Dipartimento Scienze della Terra, Università di Firenze,
Via G. La Pira, 4, 50121, Firenze)

Francesco Capecchiacci (CNR-IGG, Via G. La Pira, 4, 50121, Firenze)

Orlando Vaselli (CNR-IGG e Dipartimento Scienze della Terra, Università di
Firenze, Via G. La Pira, 4, 50121, Firenze)

Responsabile scientifico

Franco Tassi: CNR-IGG e Dipartimento Scienze della Terra, Università di Firenze,
Via G. La Pira, 4, 50121, Firenze

Tel: +390552757477; Fax: +39055284571; e-mail: franco.tassi@unifi.it

Premessa

Verifiche mirate alla misura di contaminanti metallici e metalloidi in gas contenuti in bombole in acciaio (imballaggio) non sono al momento oggetto di protocolli operativi ufficiali che ne indichino un corretto approccio metodologico in fase di prelievo ed analisi. Tuttavia, le recenti normative europee (Regolamento CE n. 1935/2004) indicano, come necessari, controlli su eventuali effetti del processo di migrazione di tali contaminanti, dal momento che i gas analizzati nell'ambito di una convenzione fra Federchimica e CNR-IGG di Firenze sono destinati ad uso alimentare.

Nel presente studio viene proposta una procedura di campionamento ed analisi di elementi metallici e metalloidi in fasi gassose contenute in bombole in acciaio, costruite secondo norma UNI EN 1964-1, idonea alla valutazione del grado di contaminazione causata dall'eventuale migrazione (rilascio) di contaminanti metallici dalla fase solida (acciai delle bombole) a quella gassosa (gas alimentari ivi contenuti).

La relazione è suddivisa nelle seguenti parti:

1. Protocollo di prelievo ed analisi.
2. Presentazione risultati.
3. Valutazione livello di contaminazione per migrazione di metalli pesanti.
4. Considerazioni conclusive e raccomandazioni.

1. Protocollo di prelievo ed analisi

Il caricamento delle bombole con gas alimentare (CO_2 , N_2 e O_2) è stato effettuato utilizzando la procedura comunemente usata da 5 aziende fornitrici (ST1, ST2, ST3, ST4 e ST5), in modo da riprodurre le stesse condizioni di temperatura e pressione a cui sono sottoposte le bombole nel corso di tale processo in fase di normale operatività. Sono state prese in esame bombole costituite da 23 tipi di acciai di 3 differenti costruttori: (CT1, CT2, CT3).

Il test per CO_2 è stato eseguito su bombole da 50 e 5 litri.

Il test per N_2 e O_2 è stato eseguito su bombole da 50 e 14 litri.

Per ogni tipologia (totale 12 bombole diverse per gas contenuto o volume o costruttore) sono state preparate tre bombole, per un computo finale di 36 test.

Sono stati inoltre analizzati 9 campioni di gas prelevati direttamente negli stabilimenti ove sono state effettuate le operazioni di riempimento di bombole utilizzate per i successivi test. Tali campioni sono stati analizzati al fine di valutare le quantità di contaminanti da ritenere background analitico, ovvero non pertinenti al processo di migrazione ma ai materiali e metodi utilizzati negli impianti di caricamento delle bombole. La strategia di campionamento è riassunta in Tabella 1.

fornitore	gas	bombola	quantità	produttore
ST1	O_2	50 l	3	Dalmine
ST1	O_2	14 l	3	Dalmine
ST1	CO_2	50 l	3	Dalmine
ST1	CO_2	14 l	3	Dalmine
ST2	N_2	50 l	3	Dalmine
ST2	N_2	14 l	3	Dalmine
ST3	CO_2	5 l	3	Faber/Warthington
ST4	O_2	50 l	3	Faber/Warthington
ST4	N_2	50 l	3	Faber/Warthington
ST5	CO_2	50 l	3	Btic
ST5	O_2	50 l	3	Btic
ST5	N_2	50 l	3	Btic

Tabella 1. Dati riguardanti numero e tipologie bombole utilizzate per i test

Le bombole fornite dalle varie aziende fornitrici sono state depositate in un locale del CNR-IGG, ubicato in Via G. La Pira 4, a condizioni meteorologiche (temperatura ed umidità) proprie di ambiente urbano, ovvero riconducibili a quelle a cui le bombole sono sottoposte nel corso delle normali operazioni di trasporto, stoccaggio ed utilizzo. Il periodo di stoccaggio delle bombole nel locale CNR-IGG ha avuto una durata compresa tra 30 e 45 giorni.

Al termine della fase di stoccaggio, i gas contenuti nelle bombole sono stati estratti dalle stesse tramite efflusso controllato da regolatore di pressione a doppio stadio (Fig. 1). L'uso di quest'ultimo si è reso necessario per garantire un flusso di uscita relativamente basso ($300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) al fine di permettere la cattura dei contaminanti metallici nella trappola chimica costituita da un gorgogliatore in plastica da 250 cm^3 munito di diffusore e parzialmente riempito (100 cm^3) con una soluzione acida (1% HNO_3 in acqua MilliQ) (Fig. 2). A queste condizioni di prelievo, la soluzione acida ($\text{pH} \approx 2$) è in grado di mantenere in soluzione gli eventuali contaminanti metallici derivanti dal gas gorgogliante oggetto d'indagine.



Fig. 1. Trasferimento del gas in trappola acida da bombola tramite regolatore di pressione a doppio stadio.



Fig. 2. Gorgogliatore per cattura contaminanti metallici e metalloidi in trappola acida.

L'operazione di trasferimento dei gas da ogni bombola alla relativa trappola acida ha avuto la durata di 10 ore, per garantire l'intrappolamento di contaminanti contenuti in 180000 cm^3 di gas nel volume (100 cm^3) della soluzione acida. In tal modo i contaminanti del gas in bombola sono stati ulteriormente concentrati nella soluzione (fino a 3 volte nel caso di CO_2), in modo da migliorare ulteriormente la sensibilità del metodo.

Terminato il processo di intrappolamento, la soluzione è stata trasferita in appositi contenitori in polietilene e direttamente utilizzata per l'analisi chimica dei metalli e metalloidi.

Per la determinazione quali-quantitativa di specie metalliche e metalloidi presenti nei gas contenuti nelle bombole è stata utilizzata la tecnica ICP-MS (o ICP/MS) dall'inglese Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, che prevede l'utilizzo della spettrometria di massa abbinata ad un plasma ad accoppiamento induttivo.

È una tecnica estremamente sensibile in grado di determinare in una fase liquida sostanze inorganiche metalliche e non metalliche presenti in concentrazioni inferiori a una parte per miliardo $\mu\text{g/l}$, senza alcun trattamento aggiuntivo al fine di minimizzare possibili contaminazioni che si sarebbero potute verificare in caso di complesse procedure o con uso di ulteriori tipi di reagenti.

Attraverso l'utilizzo della torcia al plasma (ICP) si ottiene la completa ionizzazione del campione mentre nel successivo passaggio all'interno dello spettrometro di massa (MS) avviene la rilevazione ed il riconoscimento delle masse ioniche prodotte. La

determinazione degli analiti è dunque svolta sulla base delle diverse masse, il che rende possibile effettuare anche analisi di tipo isotopico. Per torcia ICP si intende un plasma di argo ad una temperatura di 8000 K nel quale viene introdotto il campione per nebulizzazione a pressione ambiente. Il plasma si forma per scarica priva di elettrodi in un gas e viene mantenuta dall'energia accoppiata ad esso da parte di un generatore di radiofrequenze. La scarica è iniziata da una scintilla di una spira tesla che "semina" il gas argo di elettroni liberi. L'accoppiamento tra il plasma e il generatore di radiofrequenza è ottenuto da una spira avvolta attorno alla torcia di quarzo che contiene il flusso d'argo.

Il campione viene introdotto nel canale centrale della torcia ICP come gas o aerosol fine di particelle liquide o solide. Per ottenere ciò in genere si utilizza un nebulizzatore pneumatico nel quale un flusso di gas ad alta velocità trasforma la soluzione del campione in goccioline finemente disperse. Le gocce più grandi vengono rimosse in una camera di nebulizzazione raffreddata ad acqua o ad effetto Peltier, nella quale solo le particelle con diametro inferiore a 8 μm riescono a superare la distanza che le separa dal plasma.

Lo spettrometro di massa effettua la separazione massa/carica degli ioni in condizioni di vuoto spinto tramite pompe turbomolecolari.

Il fascio di ioni viene guidato attraverso un quadrupolo che conduce il campione attraverso l'analizzatore massa/carica e il rivelatore.

Per garantire la qualità del dato, si è anche proceduto all'analisi chimica della soluzione utilizzata in qualità di trappola chimica la quale è stata previamente analizzata per ICP-MS al fine di determinare i valori di "bianco", ovvero le concentrazioni degli analiti presenti già in partenza nella soluzione trappola.

L'analisi dei metalli pesanti e metalloidi con la tecnica ICP-MS è stata preferita ad altre metodologie poiché è in grado di rilevare concentrazioni anche inferiori a 1 $\mu\text{g/l}$ con un errore dell'ordine del 5%. Adottando tale metodo analitico, molto più sensibile rispetto ai metodi tradizionali per l'analisi di metalli in soluzioni acquose (ad esempio, Spettrofotometria di Assorbimento Atomico ed ICP-AES), sono state rilevate quantità inferiori di almeno due ordini di grandezza rispetto a limiti di legge (frazioni di mg/l) che regolamentano la presenza di alcuni dei contaminanti in oggetto negli alimenti. Assumendo il verificarsi di un processo di migrazione lineare nel tempo (ipotesi peggiore), il presente protocollo di test garantisce quindi che siano verificati i processi di migrazione per un tempo di almeno due ordini di grandezza superiore a quello effettivo di durata del test (minimo 30 giorni), quindi per un periodo di almeno 3000 giorni, largamente superiore ai tempi massimi di residenza dei gas nelle bombole in acciaio (5 anni).

Le analisi per ICP-MS hanno permesso di determinare le concentrazioni di 23 elementi, ritenuti di particolare interesse per il test:

alluminio (Al),
arsenico (As),
bario (Ba),
boro (B),
cadmio (Cd),
cromo (Cr),
rame (Cu),
ferro (Fe),
mercurio (Hg),
litio (Li),
manganese (Mn),
nichel (Ni),
fosforo (P),
piombo (Pb),
rubidio (Rb),
antimonio (Sb),
Selenio (Se),
tallio (Tl),
zinco (Zn),
cobalto (Co),
zolfo (S),
titanio (Ti),
zirconio (Zr).

2. Presentazione risultati

I dati analitici sono stati raccolti in 5 tabelle riportate in Appendice, e parte integrante della presente relazione, nelle quali le concentrazioni degli analiti sono espresse in mg/l:

1) ***Dati grezzi (Tabella 2):***

dati di concentrazione degli analiti calcolati in base al risultato analitico puro e rapportati ai volumi di gas campionato. A tali risultati sono state sottratte le concentrazioni degli analiti presenti nella soluzione usata come trappola chimica prima del suo utilizzo.

2) ***Dati corretti (Tabella 3):***

dati di concentrazione degli analiti calcolati sottraendo ai dati *grezzi* quelli relativi ai campioni di gas prelevati direttamente dagli stabilimenti senza stoccaggio in bombola (riportati con sigla St).

3) ***Dati corretti con errore min (Tabella 4):***

dati di concentrazione degli analiti *corretti* ricalcolati in considerazione dell'errore analitico (5%) in modo da minimizzare la differenza tra le concentrazioni dei gas in stabilimento e quelle dei campioni in bombola (ipotesi migliore), ovvero sommando il 5% dei valori di concentrazione misurati nei campioni prelevati in stabilimento e sottraendo la stessa percentuale alle concentrazioni dei campioni in bombola.

4) ***Dati corretti con errore max (Tabella 5):***

dati di concentrazione degli analiti *corretti* ricalcolati in considerazione dell'errore analitico (5%) in modo da massimizzare la differenza tra le concentrazioni dei gas in stabilimento e quelle dei campioni in bombola (ipotesi peggiore), ovvero sottraendo il 5% dei valori di concentrazione misurati nei campioni prelevati in stabilimento e sommando la stessa percentuale alle concentrazioni dei campioni in bombola.

5) ***Proiezioni a 5 anni (Tabella 6):***

dati di concentrazione degli analiti ottenuti moltiplicando per il rapporto temporale tra il periodo d'interesse (5 anni) ed il periodo di stoccaggio (30-45 giorni) i) i dati *grezzi*, ii) i dati *corretti* (indicati con *), iii) i dati *corretti con errore min* (indicati con **) e iv) i dati *corretti con errore max* (indicati con ***)

3. Valutazione della contaminazione dovuta migrazione di metalli pesanti

Le analisi delle specie investigate e derivanti dai gas stoccati nelle bombole e di quelli direttamente prelevati in stabilimento (dati grezzi) hanno evidenziato l'assenza (entro il limite di rilevabilità strumentale pari a 0.00001 mg/l) di 9 elementi, quali arsenico, boro, fosforo, mercurio, selenio, tallio, titanio, zirconio e zolfo (Tabella 2a-d). Alluminio, bario, cadmio, cromo, ferro, manganese, nichel, piombo, rame e zinco (marcati in rosso in Tabella 2a-d) sono presenti in tutti i campioni esaminati, anche se si deve sottolineare che si tratta di concentrazioni largamente inferiori ai limiti di legge (D.L. n°31 del 2001) che regolano le concentrazioni massime ammissibili di tali contaminanti in vari tipi di alimenti. Antimonio, cobalto, litio e rubidio (marcati in giallo in Tabella 2a-d) sono presenti solo in alcuni tra i campioni analizzati ed in concentrazioni estremamente basse (≤ 0.00003 mg/l). E' importante notare come le concentrazioni di uno stesso elemento in tutti i campioni analizzati mostrino variazioni relativamente contenute. Un'indagine di maggior dettaglio (Tabella 7) rivela come le concentrazioni dei contaminanti non mostrino una netta dipendenza dalla tipologia del gas (Fig. 3), del tipo di bombola (Fig. 4) o dello stabilimento di provenienza (Figg. 5-7). Tale evidenze potrebbero inoltre indicare assenza di significative sorgenti di contaminazione occasionali dovute ad errori nella procedura di carico e/o preparazione del singolo campione.

Le concentrazioni da ritenersi maggiormente indicative ai fini del presente test, ovvero quelle raccolte nella tabella "*dati corretti*", sono significativamente diverse rispetto a quelle dei dati grezzi (Tabella 3a-d). Le concentrazioni degli analiti nei campioni di gas non stoccati in bombola (prelevati direttamente dagli stabilimenti) sono infatti in molti casi paragonabili a quelle dei campioni stoccati. Ne consegue che molti degli elementi presenti sono da ritenersi totalmente o in gran parte derivanti dal gas "sorgente" e non da processi di migrazione da bombola. In particolare, ferro e zinco sono gli unici elementi che presentano concentrazioni superiori a quelle del gas "sorgente" nella totalità dei campioni, anche se, come già evidenziato, tali "eccessi" risultano essere caratterizzati da concentrazioni significativamente inferiori rispetto a quelle del dato grezzo. I restanti elementi (alluminio, antimonio, bario, cadmio, cobalto, cromo, litio, manganese, nichel, piombo, rame e rubidio), oltre a mostrare un forte decremento con il ricalcolo al dato corretto, in molti campioni sono da ritenersi totalmente assenti al netto dei valori di background.

L'influenza dell'errore analitico (5%), è stata valutata in accordo alle due ipotesi più estreme: ipotesi "migliore" (*corretto con errore min*; Tabella 4a-d) ed ipotesi "peggiore" (*corretto con errore max*; Tabella 5a-d). Si può notare che in accordo alla prima ipotesi, ovvero quella che esprime valori di concentrazione univocamente da imputare al processo di migrazione, gli "eccessi" di contaminante sono ancora più contenuti rispetto ai calcoli precedenti. Nessun elemento risulta in eccesso nella totalità dei campioni, ed anche gli elementi più abbondanti (ferro, nichel e zinco) raggiungono concentrazioni < 0.0018 mg/l. Nella seconda ipotesi, che prevede che gli eccessi di concentrazione che possono derivare dall'errore analitico venga completamente ascritto al processo di migrazione, gli elementi più abbondanti (ferro, nichel e zinco) raggiungono comunque concentrazioni (< 0.0028 mg/l) che, in valore assoluto, differiscono rispetto ai precedenti di quantità non significative.

I dati riportati in Tabella 6a-d (*proiezioni a 5 anni*), rivestono particolare interesse ai fini del presente studio. Tali dati, infatti, forniscono un quadro "ipotetico" dei valori di concentrazione dei contaminanti che si potrebbero raggiungere nel tempo (fino ad un periodo massimo di 5 anni) per effetto di un processo di migrazione continuo e lineare. Tale ipotesi è da considerarsi comunque pessimistica, in quanto è da ritenere che l'andamento nel tempo del processo di migrazione degli elementi metallici dalla superficie degli acciai ai gas subisca una flessione dovuta al progressivo impoverimento del contaminante stesso nella fase solida. La proiezione adottata fornisce quindi dati relativi alla "peggiore delle ipotesi".

In Tabella 6a-d si può notare come le proiezioni delle concentrazioni *grezze* (prima linea per ogni elemento) degli elementi più abbondanti, ovvero alluminio, ferro e zinco, risultino comunque dell'ordine di 0.1-0.2 mg/l. Le proiezioni a 5 anni delle tre già descritte tipologie di dati ricalcolati, eliminando l'effetto di apporti non relativi al processo di migrazione (*corretti*, *corretti con errore min* e *corretti con errore max*), mostrano valori fino ad un ordine di grandezza inferiore rispetto alle proiezioni dei dati *grezzi*.

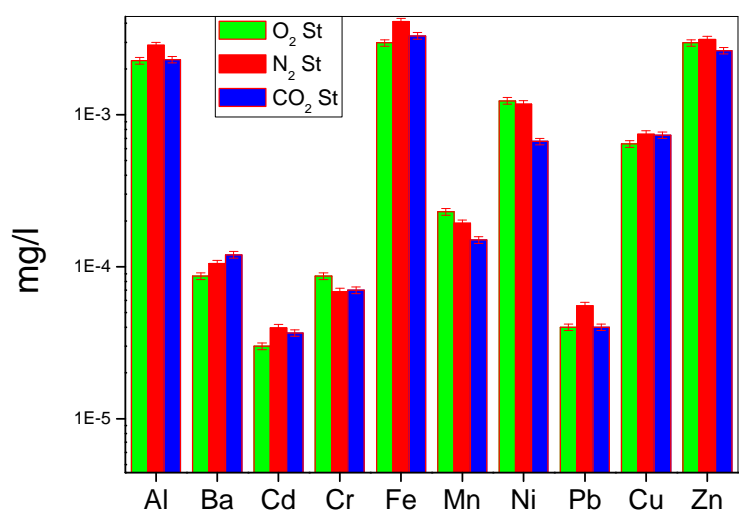


Figura 3. Diagrammi a barre delle concentrazioni di contaminanti metallici e metallodi in O₂, N₂ e CO₂ in gas prelevati dagli stabilimenti.

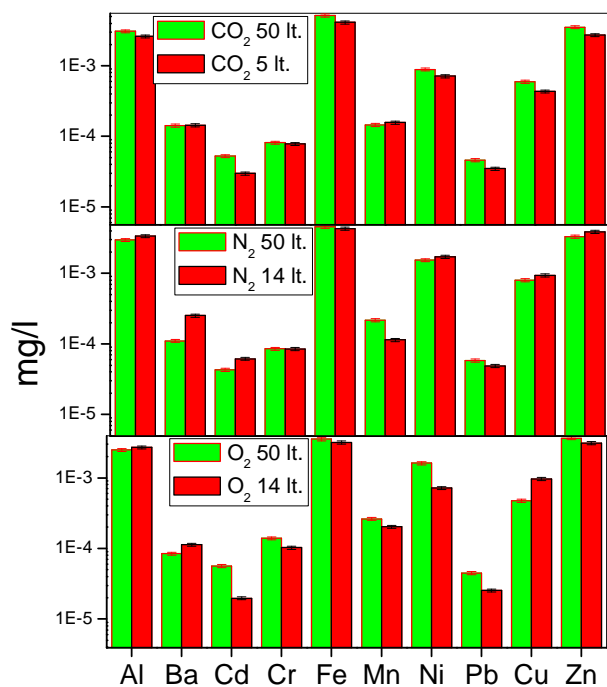


Figura 4. Diagrammi a barre delle concentrazioni di contaminanti metallici e metallodi in O₂, N₂ e CO₂ in gas contenuti in bombole di diversa dimensione.

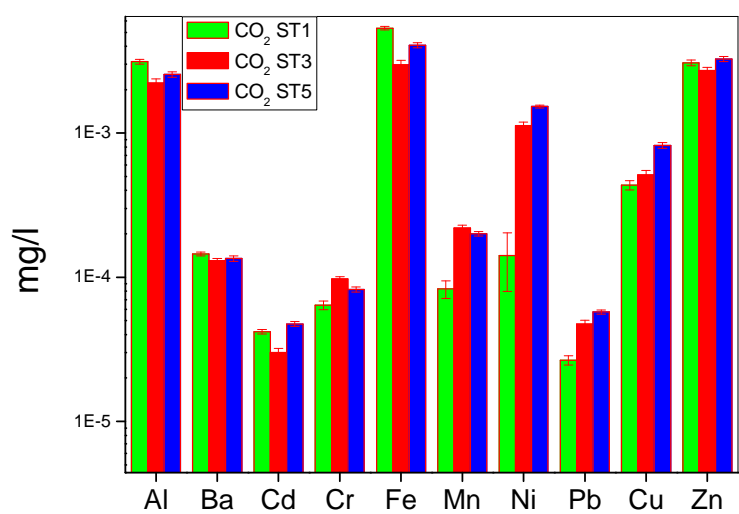


Figura 5. Diagrammi a barre delle concentrazioni di contaminanti metallici e metalloidi in CO₂ in gas contenuti in bombole provenienti da diversi stabilimenti.

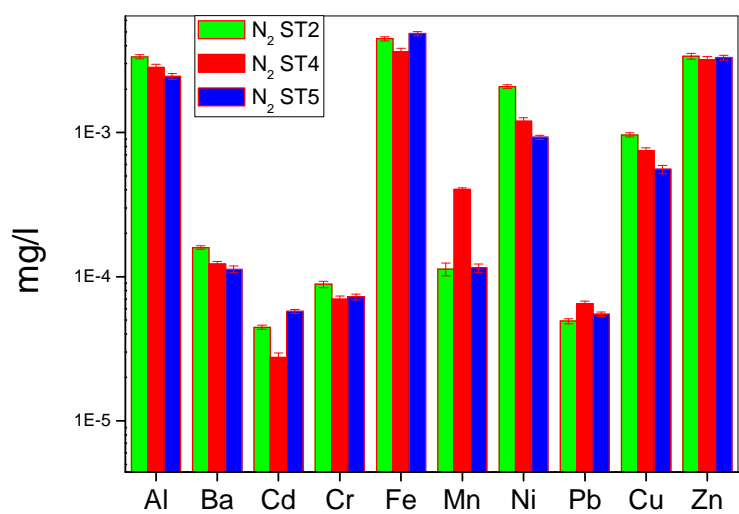


Figura 6. Diagrammi a barre delle concentrazioni di contaminanti metallici e metalloidi in N₂ in gas contenuti in bombole provenienti da diversi stabilimenti.

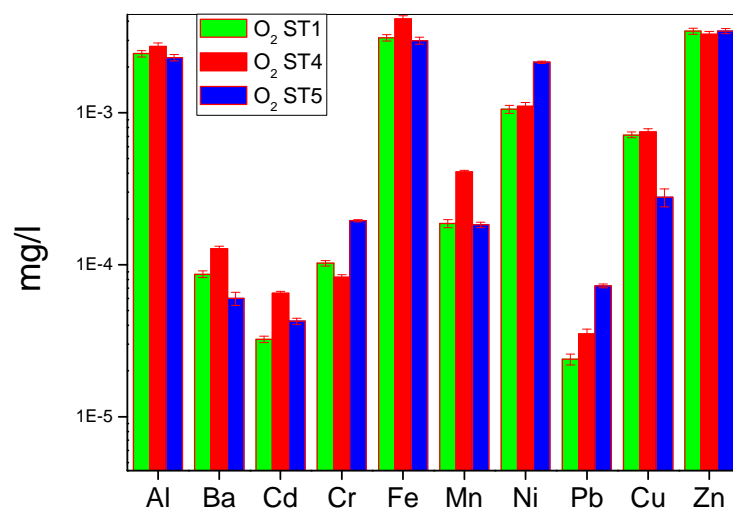


Figura 7. Diagrammi a barre delle concentrazioni di contaminanti metallici e metalloidi in O₂ in gas contenuti in bombole provenienti da diversi stabilimenti.

4. Considerazioni conclusive e raccomandazioni

Il presente test ha avuto come primo obiettivo quello di definire un protocollo di prelievo ed analisi di gas destinati ad uso alimentare (CO₂, N₂ e O₂) per la determinazione delle concentrazioni di elementi metallici (23 elementi) ivi presenti a causa di processi di migrazione da acciai delle bombole utilizzate per lo stoccaggio e la commercializzazione di tali prodotti. Il protocollo è stato definito tenendo conto di:

- 1) tipologia dei contaminanti ipotizzati (metalli pesanti e metalloidi);
- 2) periodo di utilizzo del gas contenuto nelle bombole (massimo 5 anni);
- 3) procedure standard di carico ed utilizzo delle bombole;
- 4) possibili sorgenti di contaminazione non inerenti ai processi di migrazione.

La procedura proposta risulta adatta alla corretta valutazione della presenza di contaminanti metallici e metalloidi in gas alimentari derivanti dal processo di migrazione da bombole in acciaio. L'applicazione di tale procedura è estendibile alla verifica della qualità di altre tipologie gassose ed ad altri tipi di "imballaggi" metallici che vengono utilizzati nel corso dei processi di stoccaggio e distribuzione di tali prodotti industriali.

I dati risultanti mettono in luce che la contaminazione dei gas alimentari in oggetto, derivante da migrazione di contaminanti metallici dalle bombole in acciaio in cui essi sono stoccati, è da ritenersi irrilevante anche nella peggiore delle ipotesi, la quale prevede:

- 1) che il processo di migrazione si sviluppi nel tempo in forma costante, ovvero non a decremento esponenziale come indicano studi relativi a tali processi;
- 2) che la variabilità composizionale dovuta all'errore analitico sia completamente considerata come prodotto di migrazione.

Le concentrazioni di taluni elementi rilevati nei campioni analizzati nel corso del presente test (alluminio, ferro, nichel, cromo, manganese, piombo, zinco) sono estremamente contenute e probabilmente in massima parte dovute a polveri o residui metallici presenti nel corso dei processi operati sui gas prima del loro trasferimento in bombola.

Per avere un termine di paragone con i limiti di legge vigenti per taluni dei contaminanti misurati in alimenti, è stato preso in considerazione il Decreto Legislativo n°31 del 2001 (e suoi aggiornamenti del Decreto Ministeriale del 29-12-2003) in recepimento della Direttiva CEE/CEEA/CE n° 83 del 3-11-1998 nella quale sono espressi i limiti per la presenza di alluminio, cadmio, cromo, ferro, nichel, piombo e rame in acque minerali, ovvero i limiti tra i più restrittivi tra quelli vigenti per alimenti (Tabella 8). Per effettuare una comparazione plausibile, che comunque deve essere intesa semplicemente come termine di paragone in quanto la regolamentazione dei limiti di concentrazione di contaminanti metallici e metalloidi in gas alimentari non è al momento disponibile, sono state prese in considerazione le concentrazioni medie e massime dei dati relativi alle proiezioni a 5 anni dei dati *corretti max* (Tabelle 6a-d) di tali contaminanti in CO₂. Tale scelta è stata operata tenendo conto che la quantità massima di CO₂ generalmente utilizzata per la gassificazione delle acque minerali è di circa 5 g/l e che tale specie gassosa è caratterizzata da solubilità in acqua sensibilmente più elevata rispetto agli altri gas alimentari oggetto del presente test (N₂ e O₂). La presente comparazione, effettuata considerando la peggiore delle ipotesi, indica che i valori massimi di concentrazione dei contaminanti in CO₂ attribuibili al processo di migrazione sono almeno 2 ordini di grandezza inferiori (nel caso del nichel) ai limiti di legge.

In conclusione, gli effetti del processo di migrazione di contaminanti da acciaio da bombole sono da considerarsi **ininfluenti** sulla qualità alimentare del gas che, a prescindere dalla tipologia del gas, delle bombole e da quella degli acciai considerati, mostra di mantenere un soddisfacente grado di purezza anche per stoccaggi prolungati. I risultati di tale test sono da ritenersi validi anche per le valvole di chiusura delle bombole in quanto esse fanno parte integrante del “sistema bombola” con cui i gas testati sono venuti a contatto. Per garantire tali risultati è tuttavia da ritenersi opportuno un **uso ottimale delle bombole** e mantenimento ottimale degli acciai che, nel caso fossero significativamente danneggiati per eccessiva esposizione ad agenti degradanti, potrebbero dar luogo ad un anomalo rilascio di contaminanti metallici.