

# I contenitori per la acque minerali naturali: materiali, riferimenti legislativi, controlli e criticità

ARTURO SCIULLO E FRANCESCO MANTELLI

A.R.P.A.T. Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana - Dipartimento Provinciale di Firenze.

**Riassunto** - Gli autori esaminano, in questo lavoro, la complessa normativa che regola i materiali che sono destinati a venire a contatto con gli alimenti e le bevande. Particolare attenzione è rivolta al vetro e alla plastica: materiali che trovano largo impiego nell'imbottigliamento delle acque minerali naturali.

Dopo aver esposto alcuni aspetti tecnologici, merceologici e ambientali del vetro e della plastica, vengono affrontati i problemi relativi ai controlli delle bottiglie (migrazione globale e specifica) e ai requisiti di idoneità.

Infine sono richiamate all'attenzione le maggiori criticità relative ai contenitori e svolte alcune considerazioni di merito per garantire la sicurezza igienica e nutrizionale delle acque minerali naturali.

**The containers for mineral waters: materials, normative references, controls and critical state.**

**Summary** - The authors examine, in this paper, the complex legislation regulating materials devoted to be in contact with foods and drinks.

Particular attention is put on glass and plastic materials that have wide use like containers of natural mineral waters.

After exposing technological and environmental aspects, it is faced the problems related to control of the bottles (total and specific migration) and to requirement of suitability.

Finally are recalled to the attention the critical issues related to the containers and carried out considerations to guarantee hygienic and nutritional safety of natural mineral waters.

## INTRODUZIONE

L'imballaggio e il confezionamento delle merci ha avuto negli ultimi anni un enorme sviluppo e ha sicuramente rappresentato uno degli aspetti innovativi nei settori tecnologici delle produzioni alimentari. Da iniziale funzione di "avvolgere e/o contenere", i materiali e i relativi manufatti sono stati studiati per migliorare tecniche e processi produttivi e, in particolare, per rispondere a esigenze di natura igienica, nutrizionale e sensoriale (1). Oggi il termine di riferimento è quello di packaging: tecnica usata per disporre le merci nel circuito produzione - magazzino - spedizione - distribuzione - consumo e, in un significato più ampio, sistema coordinato scelta - compatibilità - utilizzo dei materiali destinati al contatto con gli alimenti e bevande (2).

E' quasi scontato affermare, in questo contesto, l'importanza che svolgono alcuni materiali utilizzati nelle fasi di produzione delle acque minerali. Tra questi i più importanti sono:

- Materie plastiche
- Gomme

- Vetro
- Acciai inossidabili

Le materie plastiche vengono impiegate per tubazioni, contenitori e, principalmente, per bottiglie; le gomme per guarnizioni di macchine e impianti; il vetro per bottiglie e gli acciai per tubazioni, macchine e serbatoi. Per quanto riguarda i contenitori utilizzati per l'imbottigliamento la maggiore quota è assicurata da:

- Vetro (VAR/VAP)
- Materie plastiche (PET, PVC, PC)
- Cartoncino poliaccoppiato (CP)
- Alluminio (Al)

Da un punto di vista merceologico, le acque minerali sono comprese nell'area produttiva e commerciale delle bevande analcoliche insieme a succhi di frutta, soft drinks e bibite piatte. L'Italia, insieme alla Francia e alla Germania, è uno dei maggiori produttori ed esportatori di acque minerali a livello della Comunità Europea. Riguardo al confezionamento delle bevande analcoliche abbiamo assistito, a partire dal 1980, alla sostituzione del vetro con la plastica e per le acque minerali la bottiglia di PET è sempre stata al primo posto. Per seguire questo andamento riportiamo, in Tabella 1, una stima elaborata nel 1996 sull'uso dei vari contenitori (3).

Confezionamento acqua minerale (%)	Italia	Francia	Germania	Inghilterra
Vetro	22	8	90	23
Plastica	77	92	9	68
Brik	1		1	
Lattine				3
Altro				6

Tabella 1 - Uso dei materiali per produrre contenitori delle acque minerali.

Questa previsione per l'Italia è stata confermata: il PET ha raggiunto, a fine anno 2000, quote vicine all'80% delle bottiglie utilizzate (4).

Dati più precisi ci vengono forniti, per lo stesso anno, da una pubblicazione di settore: il confezionamento con Polietilentereftalato (PET) ha raggiunto il 76%, segue quello del vetro con il 22,5%, il Polivinilcloruro (PVC) e il Policarbonato (PC), che insieme rappresentano l'1% e il Cartone Politenato (CP) con lo 0,5% (5).

## RIFERIMENTI NORMATIVI SULLE ACQUE MINERALI NATURALI

La normativa che riguarda le acque minerali naturali è essenzialmente la seguente:

- D. Lgs. 25/1/1992, n° 105 - Attuazione della direttiva 80/777/CEE relativa alla utilizzazione e alla commercializzazione delle acque minerali naturali (6).
- D. Lgs. 4/8/1999, n° 339 - Disciplina delle acque di sorgente e modificazione al D.Lgs 25/1/1992, n° 105 con-

cernente le acque minerali naturali, in attuazione della direttiva 96/70/CE (7).

Per acque minerali naturali si intendono *quelle acque che, avendo origine da una falda o da un giacimento sotterraneo, provengono da una o più sorgenti naturali o perforate e hanno caratteristiche igieniche particolari e, eventualmente, proprietà favorevoli alla salute. Esse si distinguono dalle ordinarie acque potabili per la purezza originaria e la sua conservazione, per il tenore in minerali, oligoelementi e/o altri costituenti ed, eventualmente, per taluni loro effetti* (Art. 1 del D. Lgs. 25/1/1992, n° 105).

Al riconoscimento di un'acqua minerale provvede il Ministro della Sanità con proprio decreto e tale provvedimento viene pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale e comunicato alla Commissione Europea. Per quanto riguarda invece l'utilizzazione di una sorgente d'acqua minerale, a seguito del suo riconoscimento, è necessaria l'autorizzazione regionale. Questa è rilasciata, tra l'altro, previo accertamento che gli impianti utilizzati siano realizzati in modo da escludere ogni pericolo di inquinamento e tali da conservare le proprietà all'acqua, corrispondenti a quelle esistenti alla sorgente, fatte salve le modifiche apportate dai trattamenti consentiti. Copia del provvedimento viene trasmesso al Ministero della Sanità e pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale.

### Linea produttiva

La linea produttiva delle acque minerali, dalle opere di captazione alla rete di distribuzione, si compone delle seguenti fasi:

- Captazione
- Canalizzazione
- Elevazione meccanica
- Approvvigionamento in vasche e/o serbatoi
- Linee di distribuzione e riempimento
- Lavaggio dei recipienti
- Imbottigliamento
- Immagazzinamento
- Distribuzione

Per la produzione sono inoltre consentite alcune operazioni, a condizione che i trattamenti non comportino modifiche di composizione dell'acqua minerale, che di seguito elenchiamo:

- Separazione di elementi instabili (composti del ferro e dello zolfo) mediante filtrazione o decantazione con eventuale pre-ossigenazione.
- Separazione dei composti di ferro, manganese, zolfo e dell'arsenico, da talune acque minerali, mediante trattamento con aria arricchita di ozono.
- Separazione di componenti indesiderabili diversi da quelli già menzionati.
- Eliminazione di anidride carbonica libera (totale o parziale) mediante procedimenti esclusivamente fisici.
- Aggiunta di anidride carbonica mediante incorporazione o reincorporazione.

### Materiali e recipienti

Nello specifico della normativa vengono citati e richiamati sia i materiali che i recipienti. Infatti tra le condizioni per il rilascio dell'autorizzazione regionale, a utilizzare l'acqua minerale, deve essere accertato che:

• *La captazione, le canalizzazioni ed i serbatoi siano realizzati con materiali adatti all'acqua minerale naturale, in modo da impedire qualsiasi modifica chimica, fisico-chimica e batteriologica di tale acqua.*

• *Gli impianti di lavaggio e di imbottigliamento debbono soddisfare le esigenze igieniche, in particolare, i recipienti debbono essere trattati o fabbricati in modo da evitare che le caratteristiche batteriologiche e chimiche delle acque minerali naturali vengano alterate.*

Per le modalità di utilizzazione delle acque minerali:

• E' vietato il trasporto dell'acqua minerale naturale a mezzo di recipienti che non siano quelli destinati al consumatore finale.

• Ogni recipiente utilizzato per il condizionamento delle acque minerali naturali deve essere munito di un dispositivo di chiusura tale da evitare il pericolo di falsificazione, di contaminazione e di fuoriuscita.

• Detti recipienti non possono eccedere la capacità di due litri.

### RIFERIMENTI NORMATIVI SUI MATERIALI DESTINATI A VENIRE A CONTATTO CON GLI ALIMENTI E LE BEVANDE

La normativa che regola la tutela igienico – sanitaria degli alimenti e delle bevande ha inizio con la Legge del 20 marzo 1865. Successivamente alle epidemie di colera che interessarono l'Italia, dopo la sua costituzione di Stato Unitario, venne emanata la Legge 22.12.1888 n° 5849 che all'articolo 43 recita quanto segue:

*“L'elenco dei colori nocivi, che non possono essere impiegati nelle preparazioni delle sostanze alimentari e di bevande, o di quelli che non debbono pure usarsi per la colorazione delle stoffe, tappezzerie, giocattoli, carte per involucri di materie alimentari, ed altri oggetti di uso personale o domestico, sarà compilato dal ministro dell'interno, udito il parere del consiglio superiore di sanità”.*

La necessità di una prima razionalizzazione delle leggi in materia sanitaria è alla base del R.D. 27.7.1934, n° 1265 (meglio conosciuto come Testo Unico delle leggi sanitarie) dove le norme, richiamate in precedenza, vengono riunite in modo da avere un corpo legislativo unico. Le disposizioni relative alla tutela igienico-sanitaria dei consumatori sono riportate agli articoli 242, 243, 247, 250 e 262. Per quanto riguarda i materiali, destinati a venire a contatto con gli alimenti e le bevande, la normativa base viene emanata a partire dal 1962. Essa contiene riferimenti generali, che si applicano a tutti i materiali, e riferimenti specifici per alcune singole tipologie. Alla base di tutto c'è l'indirizzo per tutelare l'integrità degli alimenti e delle bevande sia dal punto di vista igienico-sanitario che nutrizionale (8).

### Normativa generale

La normativa di carattere generale fa riferimento, “in primis”, alla Legge 30 aprile 1962, n. 283: Disciplina igienica della produzione e della vendita delle sostanze alimentari e delle bevande (9). Nell'articolo 11 viene stabilito quanto segue:

*“E' vietato produrre, detenere per il commercio, porre in*

*commercio od usare utensili da cucina o da tavola, recipienti o scatole per conservare sostanze alimentari, nonché qualsiasi altro oggetto destinato a venire a contatto diretto con sostanze alimentari, che siano:*

a) di piombo, zinco o di leghe contenenti più del 10 per cento di piombo ad eccezione dei tubi per l'acqua potabile;

b) stagnati internamente con stagno contenente piombo al di sopra dell'1 per cento;

c) rivestiti internamente con strati vetrificati, verniciati o smaltati, che, messi a contatto 24 ore con una soluzione all'1 per cento di acido acetico, cedano piombo alla temperatura ordinaria;

d) saldati con lega di stagno-piombo, con contenuto di piombo superiore al 10 per cento; sono, tuttavia, tollerate, per la saldatura esterna dei recipienti, leghe contenenti piombo in misura superiore al 10 per cento, purché le aggraffature da saldare siano realizzate in modo da garantire la impermeabilità da parte della lega saldante;

e) costituiti da materiale nella cui composizione si trovi più di tre centigrammi di arsenico per 100 grammi di materiale;

f) di materie plastiche o di qualsiasi altro prodotto che possano cedere sapori od odori che modifichino sfavorevolmente le proprietà organolettiche e rendano nocive le sostanze alimentari.

Per le sostanze che possono essere cedute dall'imballaggio al prodotto alimentare, il Ministro per la sanità, sentito il Consiglio superiore di sanità, stabilisce con proprio decreto entro sei mesi prima dalla pubblicazione della presente legge le eventuali condizioni, limitazioni o tolleranze di impiego ai fini indicati.

Le predette disposizioni si applicano altresì ai recipienti, utensili od apparecchi che possano venire a contatto diretto con le sostanze alimentari durante la loro lavorazione o preparazione, nonché ai recipienti destinati a contenere qualsiasi sostanza d'uso personale, domestico o igienico, che possa essere assorbita dalla cute o dalle mucose".

I criteri generali di questa normativa sono rimasti praticamente invariati anche a seguito degli aggiornamenti avvenuti con il Decreto del Presidente della Repubblica del 23 agosto 1982, n. 777 (10) e con le modifiche successive del Decreto Legislativo del 25 gennaio 1992, n. 108 (11). Infatti l'articolo 2 del citato DPR stabilisce:

*"E' vietato produrre, detenere per vendere, porre in commercio od usare materiali ed oggetti che, allo stato di prodotti finiti, sono destinati a venire a contatto con le sostanze alimentari o con l'acqua destinata al consumo umano, che per composizione o cessione di componenti:*

a) rendano nocive le sostanze alimentari o pericolose alla salute pubblica;

b) possono modificare sfavorevolmente le proprietà organolettiche degli alimenti.

Le disposizioni di cui al primo comma si applicano anche ai materiali ed oggetti che possano venire a contatto con le sostanze alimentari o con l'acqua durante la lavorazione o preparazione delle stesse".

Possiamo quindi dire che la situazione odierna fa riferimento in generale, per tutti i materiali, al DPR 23 agosto 1982, n. 777 e al D. L.vo 25 gennaio 1992, n. 108. In questi decreti, fatti salvi i punti qualificanti della legge 283/1962, troviamo orientamenti per una corretta informazione del consumatore e per l'assunzione di responsabilità

da parte del produttore. In sintesi si può affermare che la complessa e articolata legislazione stabilisce il seguente principio generale: *i materiali non devono cedere sostanze nocive e non devono alterare le caratteristiche organolettiche degli alimenti e delle bevande con cui vengono a contatto.*

### Normativa specifica

Il Decreto del Ministro della Sanità del 21 marzo 1973 (12) disciplina, in modo specifico, la parte igienica degli imballaggi, recipienti e utensili destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con le sostanze d'uso personale. Questa normativa costituisce il punto di partenza e stabilisce le condizioni e limitazioni d'uso per i materiali autorizzati. Anche a seguito degli aggiornamenti normativi, è sempre il Ministro della Sanità che stabilisce la regolamentazione d'uso dei seguenti materiali e oggetti:

- Materie plastiche (comprese vernici e rivestimenti)
- Cellulosa rigenerata
- Elastomeri e gomma naturale
- Carta e cartone
- Ceramiche
- Vetro
- Metalli e leghe
- Legno (compreso il sughero)
- Prodotti tessili
- Cere di paraffina e cere microcristalline.

Il Decreto Ministeriale 21.3.1973 è stato aggiornato 30 volte: l'ultimo è avvenuto con il Decreto 28 marzo 2003, n. 123 (13).

A queste disposizioni legislative vanno aggiunte specifiche regolamentazioni che riguardano: i contenitori in Banda stagnata (Ministero della Sanità - Decreto 18 febbraio 1984) (14), gli oggetti di Ceramica (Ministero della Sanità - Decreto 4 aprile 1985) (15) e quelli in Banda cromata (Ministero della Sanità - Decreto 1 giugno 1988, n. 243) (16).

### Ulteriore normativa a carattere generale

Per il controllo ufficiale dei materiali a contatto con gli alimenti e le bevande, oltre alla richiamata normativa, si deve fare riferimento anche ai seguenti testi:

• D. L.vo 3.3.1993, n. 123 - Attuazione della direttiva 89/397/CEE relativa al controllo ufficiale dei prodotti alimentari (17);

• DPR 14.7.1995 - Atto di indirizzo e coordinamento alle regioni e provincie autonome sui criteri uniformi per l'elaborazione dei programmi di controllo ufficiale degli alimenti e delle bevande (18);

• D. L.vo 26.5.1997, n. 155 - Attuazione delle direttive 93/43/CEE e 96/3/CE concernenti l'igiene dei prodotti alimentari (19).

Nel primo provvedimento viene sancito che i controlli devono assicurare la conformità dei prodotti (alimenti, bevande, additivi, vitamine, sali minerali e materiali e oggetti) per prevenire i rischi della salute pubblica, proteggere gli interessi dei consumatori e assicurare la lealtà delle transazioni commerciali. Nel secondo troviamo precisi riferimenti per quanto riguarda le priorità dei controlli chimico-fisici, chimici e microbiologici. Infine nel terzo si stabilisce che il titolare dell'industria alimentare deve garantire il controllo per la conformità delle partite prodotte

Categorie di vetro autorizzate all'impiego	Condizioni, limitazioni e tolleranze d'impiego
<b>Categoria A</b> – vetri borosilicati e sodico-calcici, incolori o colorati	Per contenitori in qualsiasi condizione di contatto con gli alimenti, compresa la sterilizzazione
<b>Categoria B</b> – vetri sodico-calcici, anche opacizzati (vetro opale bianco o colorato)	Per contenitori e vasellame da utilizzare in condizioni di contatto non superiori a 80° C.
<b>Categoria C</b> – vetri al piombo	Per vasellame e bicchieri destinati a contatto breve e ripetuto.

Tabella 2 - Categorie di vetro per alimenti e bevande e loro impiego.

e deve mettere a disposizione tutta la documentazione relativa agli incaricati del controllo ufficiale.

### Sviluppo della normativa

A livello nazionale è in fase di emanazione una normativa specifica riguardante l'alluminio, che stabilisce i requisiti di composizione delle leghe ammesse e informa il consumatore sulle modalità d'uso dei vari manufatti.

A livello della Comunità Europea, la Commissione ha deciso di aggiornare e completare il quadro normativo comunitario. Infatti nel LIBRO BIANCO SULLA SICUREZZA ALIMENTARE del 12.1.2000 (20) viene espressamente affermato (Punto 78 - Paragrafo "Additivi, sostanze aromatizzanti, condizionamento e irradiazione") quanto segue:

*"La commissione contemplerà inoltre una modifica del quadro comunitario relativo ai materiali che vengono in contatto con gli alimenti onde migliorare la gestione di tale settore e perfezionare i requisiti in materia di etichettatura. La struttura e la trasparenza delle direttive sulle materie plastiche verranno migliorate e si contemplerà una estensione di tali disposizioni ai trattamenti delle superfici. Per quanto concerne i materiali non ancora soggetti ad armonizzare (carta, gomma, metalli, legno, sughero) la Commissione continuerà a collaborare con altri organismi europei attivi in questo ambito (Comitato Europeo Normalizzazione e Consiglio d'Europa)".*

### MATERIALI UTILIZZATI PER LE ACQUE MINERALI NATURALI

Fatta questa doverosa premessa, per una normativa che si presenta articolata e complessa, è utile analizzare in dettaglio i singoli materiali che vengono utilizzati nella filiera di produzione delle acque minerali naturali.

#### Oggetti di materie plastiche

La normativa italiana stabilisce il protocollo per l'uso di nuove sostanze e prende in esame i seguenti principi generali: liste positive delle sostanze ammesse (monomeri e altre sostanze, resine e additivi) con condizioni e limitazioni d'uso; prove di cessione (simulanti di tipo A, B, C, D e sostitutivo) e limiti di migrazione (globale e specifica). La normativa europea riconferma questa impostazione ma si differenzia per quanto riguarda il campo di applicazione. Infatti mentre la legislazione nazionale si applica a tutte le materie plastiche, sia esse omogenee (plastica + plastica) che eterogenee (plastica + altro materiale), quella comunitaria ai soli materiali di plastica anche multistrato, a condizioni che ogni strato sia costituito da materia plastica (plastica + plastica). Questo significa che la normativa comunitaria esclude i materiali compositi eterogenei e i rivestimenti superficiali. Il recepimento della normativa europea ha quindi creato una situazione articolata per quan-

to riguarda le liste positive, i limiti di migrazione e le prove di cessione.

A partire dal D.M. 21.3.1973 (Titolo II - Capo I), per gli oggetti di materie plastiche sono stati emanati diversi aggiornamenti normativi fino all'ultimo D.M. del 28 marzo 2003, n.123.

#### Oggetti di gomma

Gli oggetti di gomma sono regolati dal D.M. 21.3.1973 (Titolo II - Cap. II) e, in analogia alle materie plastiche, hanno riferimenti per quanto riguarda le liste positive degli elastomeri, gli additivi utilizzati e i limiti di migrazione. Considerata la funzione preminente delle gomme, come guarnizioni nei macchinari per la lavorazione di alimenti e bevande, sono dedicate ad esse particolari condizioni per i test di migrazione.

#### Oggetti di vetro

Anche gli oggetti di vetro sono regolamentati dal D.M. 21.3.1973 (Titolo II - Capo V). Da tale normativa (Allegato II, Sezione 5), come riassunto in Tabella 2, i vetri destinati a venire a contatto con alimenti e bevande possono essere preparati esclusivamente con le categorie indicate e nelle condizioni, limitazioni e tolleranze d'impiego previste per ciascuna di esse.

Per il vetro sono previste valutazioni della migrazione globale, in base alla categoria di appartenenza. I vetri di Tipo C, i cui articoli sono usati in modo ripetuto, devono essere sottoposti a prove di migrazione globale e migrazione specifica del piombo.

#### Oggetti di acciaio inossidabile

Le norme che regolano gli oggetti di acciaio inossidabile sono contenute nel D.M. del 21.3.1973 (Titolo II - Capo VI).

Le tipologie autorizzate sono individuate in base a sigle internazionali che permettono di risalire alla composizione del materiale: costituito prevalentemente con leghe di ferro e cromo e percentuali variabili di altri metalli quali nichel, molibdeno, titanio e tracce di carbonio. In sostanza l'elenco autorizzato sostituisce la lista positiva dei materiali che formano l'acciaio e costituisce la base per la valutazione della loro idoneità.

Questi materiali devono essere sottoposti a prove di migrazione globale. Inoltre la presenza negli acciai inossidabili di metalli tossici quali cromo e nichel richiede anche la valutazione della migrazione specifica relativa a questi elementi.

#### Oggetti di Alluminio

La normativa attualmente in vigore non fa riferimento, in maniera specifica, all'utilizzo dell'alluminio come materiale destinato al contatto con gli alimenti. Perciò, ai sensi di tale normativa, non sono applicabili a questo materiale le prove di migrazione globale e specifica con l'uso dei simulanti. In generale l'alluminio, al pari di tutti i ma-



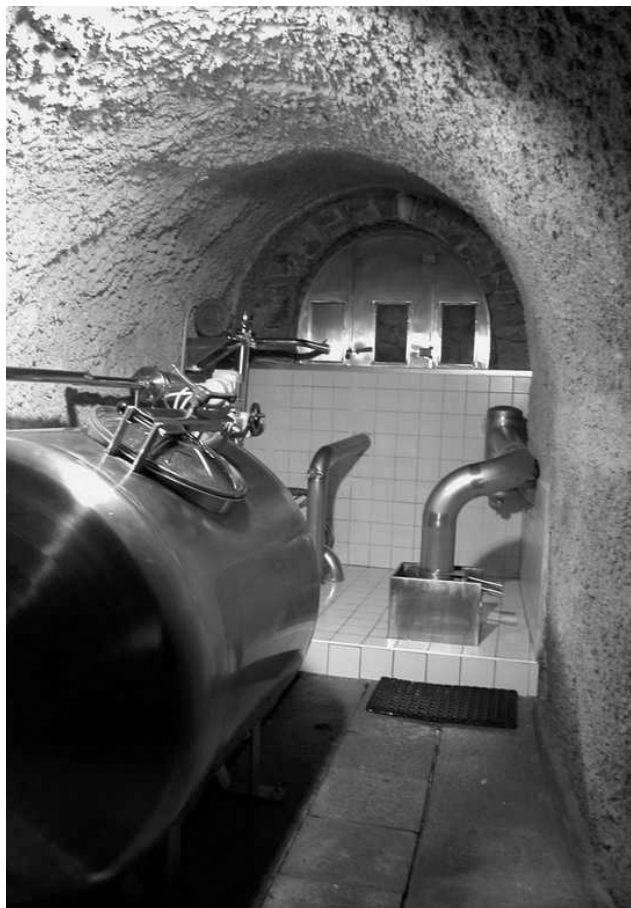


Figura 1 – Impiego di acciaio inossidabile per la captazione di un'acqua minerale da una sorgente

teriali che vengono a contatto con gli alimenti, non deve alterare le caratteristiche organolettiche e cedere sostanze nocive.

### Oggetti di metalli e loro leghe

Per gli oggetti di metalli e leghe (ad eccezione di quelli di acciaio inossidabile, banda stagnata e banda cromata) non esiste un preciso riferimento normativo. Anche in questo caso, in analogia a quello dell'alluminio, si fa riferimento ai principi di carattere generale e cioè che tutti i materiali non devono alterare le caratteristiche organolettiche e cedere sostanze nocive.

### VETRO PER USO ALIMENTARE

*Il vetro è un liquido superaffreddato ad elevata viscosità (proprietà fisiche), composto da una miscela di ossidi – borosilicati (proprietà chimiche).*

Esso viene utilizzato per produrre svariati manufatti che generalmente sono distinti nelle seguenti tipologie: vetro piano (lastre), vetro cavo (lampadine, bottiglie, bicchieri, barattoli e altri contenitori) e vetro in fibre.

### Produzione di vetro cavo

Il ciclo produttivo del vetro cavo e le caratteristiche delle macchine utilizzate dipendono dal tipo e dalla forma dell'oggetto che si vuole produrre (21). La descrizione che segue riguarda una generica linea di produzione, con i soli elementi essenziali, che può essere distinta nelle seguenti fasi:

- le materie prime (sabbia silicea, feldspato, calcare, do-

lomite, soda, rottame di vetro) vengono prelevate dai silos, pesate e quindi miscelate;

- la miscela è inviata a un forno di fusione, dove le materie prime vengono trasformate in un liquido fuso;

- il vetro dal forno di fusione passa a una camera di refrattario, dove viene mantenuto fuso a temperatura costante e qui prelevato da una prima macchina (feeder) che esegue il dosaggio ed il taglio della goccia. La goccia calibrata, tramite uno scivolo (macchina di indirizzamento della goccia), entra nello stampo (macchina formatrice), dove acquista la forma dell'oggetto voluto mediante azione di pressione o soffiaggio. La macchina successiva provvede all'allineamento e al regolare intervallamento degli oggetti stampati e li trasferisce sul convogliatore, che trasporta i pezzi nel forno di distensionamento, generalmente di tipo a tunnel, dove essi vengono raffreddati gradualmente fino a temperatura ambiente, eliminando eventuali tensioni interne generate nel processo di formazione;

- i contenitori formati sono inviati al forno di ricottura per il raffreddamento controllato. All'uscita di questo forno i contenitori vengono spruzzati sulla superficie esterna con una sospensione acquosa di stearati e cere per la protezione delle superfici. Tale rivestimento serve a facilitare lo scorrimento tra bottiglia e bottiglia e ad attenuare l'effetto degli urti e degli sfregamenti sempre possibili nelle macchine convogliatrici sulle linee di riempimento;

- i contenitori, all'uscita del forno di ricottura, vengono quindi avviati ai controlli di qualità prima di essere riuniti in pallets e inviati all'uso.

I requisiti fondamentali richiesti per il vetro destinato al "food packaging" sono essenzialmente i seguenti: *inerzia chimica, impermeabilità, facile formatura e colorazione, buona resistenza, buona trasparenza e facile sanitizzazione*. Questi requisiti spesso trovano alcuni limiti d'uso che derivano dalla fragilità e dalla pesantezza degli oggetti di vetro. Ricordiamo che per quanto riguarda la fragilità, essa dipende essenzialmente dai processi produttivi, dalla formazione di tensioni interne che si formano durante il raffreddamento del manufatto e dalla debolezza dovuta alla presenza di invisibili microfratture. Per ovviare alle limitazioni accennate, le principali innovazioni tecnologiche che sono state impiegate riguardano i processi di alleggerimento, che aumentano peraltro la fragilità, e le tecniche di rafforzamento.

Nel corso del tempo l'industria vetraria ha sviluppato numerose tecniche di rafforzamento allo scopo di migliorare le caratteristiche tecniche e di prestazione dei contenitori (22). Ne ricordiamo brevemente alcune tipologie:

- **Rafforzamento termico** - Entrambi le superfici del contenitore sono raffreddate velocemente con getti d'aria o con liquidi volatili tipo tetracloruro di carbonio o alcol metilico in soluzione oleosa.

- **Rafforzamento chimico** - I contenitori ancora caldi vengono immessi o spruzzati con soluzioni di sali di potassio (sali solubili come nitrato e fosfato di potassio). A tale proposito si ottiene uno scambio ionico tra il sodio e il potassio.

- **Rivestimento superficiale** - Trattamento HOT END: il contenitore viene rivestito con una pellicola metallica, a base di ossido di stagno o titanio, che aumenta la resistenza all'abrasione. Trattamento COLD END: il contenitore viene rivestito con composti organici, tipo lubrificanti, cere, stearati, polietilene etc., che aumentano l'effetto lubrificante. Trattamento HOT – END: il contenitore viene rivestito con uno strato sottostante di ossido di stagno che

permette un ancoraggio delle molecole organiche in direzione normale ad esso.

• **Pre etichettatura** - Le bottiglie vengono ricoperte (solitamente tutta la superficie) con un materiale plastico termoretraibile. Questa tecnica è un metodo supplementare di irrobustimento soprattutto agli shock meccanici.

Si è giunti così alla fabbricazione di bottiglie più leggere, più resistenti ed in grado di proteggere meglio il contenuto dall'azione deteriorante delle radiazioni attiniche. Per esempio, grazie al procedimento del "presso-soffio", oggi è possibile produrre contenitori più leggeri del 20% rispetto a quelli tradizionali (23).

### Recipienti di vetro

I recipienti di vetro si possono suddividere in tre grandi categorie: contenitori per alimenti e bevande; contenitori per profumi e cosmetici e contenitori per farmaci. In particolare quelli per uso alimentare sono realizzati a costi più bassi e con un controllo di produzione meno accurato rispetto alle altre tipologie. L'utilizzo del vetro per gli alimenti e le bevande offre le seguenti caratteristiche:

- Resistenza elevata alla corrosione da parte dei composti chimici (fanno eccezione l'acido fluoridrico e gli idrossidi concentrati di sodio e potassio) tale che i vetri a contatto con acidi vengono corrosi di 0,005-0,050 mm all'anno mentre quello con basi fino a 0,03 mm.

- Coefficiente di dilatazione termica molto variabile, da 5 a  $100 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$ , che permette una vasta possibilità di scelta quando un vetro debba essere unito o accoppiato a parti metalliche, nonché la produzione di vetri adatti a forti sbalzi termici.

- Temperatura d'impiego variabile tra 100 e  $450 \text{ } ^\circ\text{C}$  per il vetro ricotto, non più di  $270 \text{ } ^\circ\text{C}$  per quello temperato.

- Resistenza meccanica dell'ordine di 100-10000 Kg/cm<sup>2</sup> per i vetri usuali che presentano la caratteristica di non deformarsi prima della frattura.

- Durezza compresa fra 5 e 7 della scala Mohs, per cui è richiesto l'uso di diamante o carburi per l'incisione.

- Resistività elettrica superficiale molto alta fino a 1017 ohm/cm<sup>2</sup>, che ne fa un prodotto isolante; tale valore è però molto sensibile all'umidità ambientale.

- Trasmissione della luce estremamente sensibile alla lunghezza d'onda incidente, per cui ogni vetro può essere caratterizzato dallo spettro di trasmissione in funzione della lunghezza d'onda incidente.

- Indice di rifrazione compreso tra 1,5 e 1,8 con uno specifico valore per ogni tipo di vetro.

L'uso dei contenitori in vetro per i generi alimentari crea alcuni problemi perché, nonostante questo materiale sia notevolmente inerte, produce reazioni misurabili con determinate sostanze. Per esempio, nel caso dell'acqua distillata, il sodio viene ceduto come idrossido in ragione di 10-15 ppm in un anno. Invece l'uso di vetro borosilicato (con il 6% di boro) riduce l'azione di cessione a 0,5 ppm/anno (24). Per quanto riguarda le radiazioni luminose, i vari prodotti hanno diverse sensibilità alle varie lunghezze d'onda. Le radiazioni nocive per gli oli vegetali sono tra 430 e 460 nm, quelle per la birra tra 300 e 420 nm, quelle per il latte tra 300 e 500 nm. Nella zona dell'ultravioletto, particolarmente critica per alcuni prodotti, solo il vetro rosso e quello ambrato presentano un'efficace azione filtrante e quindi protettiva.

### Bottiglie di vetro

Le prime bottiglie di vetro vennero fabbricate nel lontano 1455 a.C. in Mesopotamia e Egitto. A partire da questa data, il vetro continua a essere tra i materiali più utilizzati, secondo solo alla carta e cartone, nell'industria del confezionamento e questo nonostante la produzione dei nuovi materiali. A suo favore spiccano alcune proprietà quali la duttilità e l'attitudine al riciclo. Altre qualità salienti sono la trasparenza, l'inerzia chimica, l'impermeabilità a gas e microrganismi, l'inalterabilità nel tempo e la sua sterilizzabilità per via secca e umida. Nel 1800 in Gran Bretagna Jacob Schweppe usa, per la prima volta, bottiglie di vetro per imbottigliare acqua minerale.

C'è da dire che, nel settore produttivo del vetro, le bottiglie rappresentano sempre il più importante segmento di utilizzo di questo materiale per l'imballaggio. La sua caratteristica forma risale alla metà del XVII secolo e rappresenta ancora l'immagine del contenitore tradizionale e sicuro per gli alimenti e le bevande. Le prime bottiglie venivano fabbricate a mano, mediante la tecnica della soffiatura del vetro fuso, e avevano una piccola capacità e un corpo a forma quasi sferica. Nel 1903 Owen progetta e realizza nell'Ohio, USA, la prima macchina tutta automatica per la produzione di bottiglie. Il processo a "doppia goccia" è solo del 1950 e permette di produrre in contemporanea due contenitori. Questo sistema aumenterà enormemente la produttività degli impianti e riuscirà a far fronte alla forte richiesta per gli svariati utilizzi.

Negli ultimi dieci anni, l'industria del vetro ha sviluppato nuove tecnologie produttive allo scopo di migliorare le caratteristiche tecniche e le prestazioni dei contenitori. Ne ricordiamo solo alcune: resistenza del prodotto e riduzione del suo peso, con indubbio risparmio di risorse energetiche e di materie prime. Solo alcuni dati per quanto riguarda il peso di una bottiglia nel tempo: nel 1940 era 538 grammi, nel 1950 passa a 397 e nel 1960 a 340. Per arrivare all'inizio del 1990, quando una bottiglia pesa solo 245 grammi. Va detto che tutto questo è anche da mettere in relazione alla competizione che avviene da parte delle bottiglie prodotte con materie plastiche: il PVC a partire dal 1960 e il PET successivamente. Infine si può affermare che il vetro, in questi ultimi anni, ha acquistato maggiore prestigio anche in relazione alla sua immagine di "elemento bello e attrattivo" e per questo sempre più utilizzato nel "packaging di lusso".

Per confezionare le acque minerali le bottiglie di vetro non vengono utilizzate più di venti volte e questo perché si smerigliano con l'usura (sfregamento nei nastri trasportatori) e non mantengono più la trasparenza. Le tipologie prodotte, incolore e verde, hanno capacità da 75 cl e sono destinate alla ristorazione, da 92 cl di tipo tradizionale con vuoto a rendere, da 1 l di tipologia nuova e meno pesante con vuoto a rendere e da 190 cl di tipo tradizionale con vuoto a rendere (25).

### Recupero e riciclo del vetro per uso alimentare

Il vetro può essere considerato un materiale non inquinante perché possiede tre importanti caratteristiche: è chimicamente inerte, è riciclabile ed è riutilizzabile.

Dalle campane di raccolta, il vetro viene trasformato in rottame e torna in vetreria per essere rifuso. Quello che si ottiene è un vetro che conserva caratteristiche chimico-fisiche originarie e può essere fuso tante volte ancora senza alcun degrado qualitativo. Quindi il sistema di raccolta e riciclo permette di raggiungere tre risultati: risparmio materie prime, minore consumo energetico e riduzione del volume dei rifiuti domestici. Quando aumenta la percentuale



Figura 2 – Imbottigliamento di acqua minerale naturale in vetro

del rottame diminuisce in proporzione quella delle materie prime minerali (sabbia, calcare e soda). Il risparmio dell'energia avviene perché la presenza del rottame abbassa la temperatura di fusione della miscela, che da 1400 °C passa a circa 800 °C.

Per produrre vetro bianco o giallo è necessario disporre di rottame del medesimo colore, mentre il rottame di colore misto può essere utilizzato solo per la produzione del vetro verde (26). In attesa che le tecnologie diventino più accessibili, dal punto di vista energetico, l'unica soluzione percorribile potrebbe essere quella di attuare una selezione per colore "all'origine" utilizzando contenitori-cassonetti muniti di appositi ingressi per tipo di colore.

In Italia, per esempio, la raccolta è ancora solo di "vetro misto" e quindi l'impiego del rottame è limitato alla produzione di contenitori di vetro verde o giallo. Inoltre non essendo possibile impiegare vetro misto per la produzione dei contenitori di vetro bianco vi è di fatto una limitazione quantitativa all'impiego del rottame.

Non sempre però la suddivisione del rottame per colore è garanzia di costanza nella composizione e tale variabilità è un vincolo che diventa tanto più critico quanto più elevata è la quantità di rottame da riciclo utilizzato nella miscela vetrificabile. Spesso nel materiale riciclato si ha una discreta presenza di vetroceramica che, pur essendo molto simile ai vetri sodico-calcici per aspetto, colore e trasparenza, durante la fusione si opacizza e si liquefa solo parzialmente, con conseguenti difetti sul prodotto finito. Inoltre i vetri borosilicati neutri, di colore ambra, hanno poi una composizione completamente diversa dai vetri sodico-calcici. Infine tutti i tipi di rottame, in particolar modo quello misto, possono avere concentrazioni variabili in ossidi ed elementi volatili nocivi provenienti dai cristalli di piombo, vetri colorati e opali.

Al momento, il vetro verde è quello che consente il maggior impiego di rottame, poiché il suo colore è facilmente controllabile, essendo poco legato sia allo stato ossidoriduttivo della miscela vetrificabile che regola il colore del vetro prodotto, che alla solubilità dei gas nel fuso e quindi all'omogeneizzazione e all'affinaggio. Il vetro ambra o quello misto necessita di ritocchi nella composizione della miscela vetrificabile (27).

## MATERIE PLASTICHE PER USO ALIMENTARE

Le materie plastiche sono sostanze organiche, in parte di origine naturale, che derivano principalmente da processi di sintesi. Dal punto di vista chimico si tratta di composti ad alto peso molecolare (polimeri), costituiti da un elevato numero di unità molecolari (monomeri) che sono unite da legami chimici per lo più di natura covalente. In esse prevalgono carbonio e idrogeno ma anche ossigeno, azoto, cloro, zolfo e silicio. Per quanto riguarda la loro struttura spaziale si hanno catene lineari e reticoli. Allo stato fluido possono essere modellate e lavorate mentre allo stato finito sono solide. Esse vengono utilizzate per produrre svariati manufatti e prodotti che il settore dell'imballaggio, nonostante la numerosa famiglia di sostanze, impiega ancora in numero limitato.

### Produzione di materie plastiche

Il ciclo produttivo delle materie plastiche varia da sostanza a sostanza e le caratteristiche delle macchine utilizzate dipendono dal tipo e dalla forma dell'oggetto che si vuole produrre. Le informazioni che seguono riguardano una generica descrizione delle linee di produzione con i suoi elementi essenziali.

Le materie plastiche sono suddivise in termoplastiche e termoindurenti. Per quanto riguarda le resine termoplastiche comprendono i polimeri lineari e parzialmente ramificati. La loro principale caratteristica è quella di fondere e rammollire in un determinato intervallo di temperatura, per tornare poi alla durezza e consistenza solida con il raffreddamento. Il processo avviene senza alcuna trasformazione nella struttura chimica e quindi mantenendo inalterato il suo peso molecolare. Le resine termoindurenti sotto l'effetto del calore, mediante un processo di reticolazione irreversibile, induriscono e solidificano. Si ottengono strutture la cui disposizione spaziale risulta con una elevata ramificazione. Ulteriore riscaldamento conduce spesso alla decomposizione delle macromolecole, mentre per raffreddamento non si ottiene più la resina con le caratteristiche originarie. I polimeri termoplastici sono: i poliacrilati (polimetilmetacrilato, etc.); le resine cellulose (cellophane, acetato di cellulosa, nitrato di cellulosa, etc.); le resine poliammidiche (Nylon 6-6, etc.); le resine poliestere (polietilentereftalato, etc.); le poliolefine (polietilene, polipropilene, etc.); il polistirene; il politetrafluoroetilene; le resine viniliche (polivinilcloruro, acetato di polivinile, alcol polivinilico, etc.); i copolimeri ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene); i copolimeri SAN (stirene-acrilonitrile); i copolimeri del cloruro di vinile monomero (cloruro-acetato di vinile, cloruro di vinile-acrilonitrile, cloruro-acetato-alcolvinilico, etc.). I polimeri termoindurenti sono: i fenoplasti; i poliuretani; le resine epossidiche; i poliesteri; gli amminoplasti.

La lavorazione delle materie plastiche richiede, al fine di migliorare il loro comportamento durante le fasi tecnologiche e per ottenere manufatti con determinate caratteristiche, l'utilizzo di una vasta gamma di prodotti ognuno dei quali con uno scopo preciso e particolare. Nella preparazione e lavorazione delle resine le principali tipologie di sostanze usate sono le seguenti:

- Cariche - migliorano alcune caratteristiche tecnologiche dei prodotti quali per esempio la rigidità e ne riducono i costi.
- Plastificanti - aumentano la flessibilità e l'elasticità dei polimeri, rendono più facile le modifiche nei prodotti.
- Rinforzanti - migliorano le proprietà meccaniche dei polimeri.



- Agenti accoppianti - generano una migliore adesione tra il rinforzante e la resina.
- Antiossidanti - prevengono l'invecchiamento procurato dalle ossidazioni del polimero in presenza di aria e luce.
- Antivegetativi - per prevenire l'azione dei microrganismi.
- Antistatici - data l'elevata resistività elettrica, i polimeri tendono ad accumulare cariche elettriche durante le lavorazioni e questo genera inconvenienti quali l'attrazione di polvere, etc.; l'uso di tali sostanze impedisce i fenomeni delle scariche elettriche.
- Ritardanti della combustione - rallentano ed impediscono la combustione dei polimeri e dei manufatti.
- Coloranti e pigmenti - permettono a fini estetici la colorazione dei polimeri e dei manufatti: in genere sono insolubili nelle materie plastiche.
- Lubrificanti e agenti distaccanti - riducono l'attrito e agevolano l'estrusione e il distacco dei pezzi dagli stampi.
- Indurenti - al contrario dei plastificanti promuovono l'indurimento delle resine.
- Inibitori - controllano e rallentano ulteriori polimerizzazioni.

Le lavorazioni a cui sono sottoposti i polimeri termoplastici comprendono:

- Formatura per compressione, finitura, rifinitura, foratura, filettatura e lucidatura.
- Formatura per iniezione, finitura, rifinitura, foratura, filettatura e lucidatura.
- Estrusione, taglio, stampa e saldatura.
- Soffiatura, stampa e saldatura.
- Stampaggio senza pressione, finitura, saldatura e stampa.
- Calandratura, taglio, stampa e saldatura.
- Rivestimento, taglio e stampa.
- Formatura a caldo, finitura, saldatura e stampa.

Per i polimeri termoindurenti abbiamo invece le lavorazioni di formatura per compressione, estrusione, stampaggio senza pressione e rivestimento; a cui seguono gli stessi trattamenti utilizzati per i termoplastici (28).

### Recipienti di materie plastiche

I polimeri plastici sono quelli che meglio si prestano alle lavorazioni per produrre manufatti destinati in campo alimentare. Infatti la loro microstruttura è modificabile anche dopo la produzione della materia plastica e questo mediante quelle operazioni, prima richiamate brevemente, che consentono di migliorare le prestazioni finali dell'oggetto.

Per le bevande e le acque minerali, in questi ultimi anni, le bottiglie e i contenitori di plastica hanno avuto enorme successo perché più leggeri del vetro, prodotti a costi minori e infrangibili. Diversi polimeri termoplastici si prestano bene a questo scopo; tra i più usati ci sono: Polietilene a bassa densità (LDPE), Polietilene ad alta densità (HDPE) e Polipropilene (PP), Polivinilcloruro (PVC) e Polietilentereftalato (PET). Questi ultimi due nelle forme bi-orientate. Le tecniche di produzione che vengono utilizzate sono praticamente le seguenti: estrusione e soffiaggio, iniezione e soffiaggio, stiro e soffiaggio. Vengono brevemente esposte in questa sede, per ragioni di tempo e spazio, solo alcune note sulla storia delle bottiglie di plastica e del Tetra Brik e le principali informazioni tecniche sul Polietilentereftalato (PET), polimero maggiormente usato nell'imbottigliamento delle acque minerali.



Figura 3 – Estrusione di preforme per la produzione di bottiglie in PET destinate all'imbottigliamento di acque minerali

### Bottiglie di plastica

Questo contenitore nasce negli anni Sessanta del secolo scorso, a seguito della scoperta e produzione delle materie plastiche. A suo vantaggio trova subito un mercato in cui i costi di utilizzo delle bottiglie di vetro (produzione - lavaggio - riutilizzo) sono molto alti, tanto da indurre le aziende a trovare nuovi sistemi di confezionamento a costi minori e con vuoti a perdere.

Il PVC è la prima materia plastica che dal 1960 comincia a sostituire il vetro per l'imbottigliamento delle acque minerali non gassate. Nonostante ciò il vetro mantiene la sua importanza nel settore delle bevande perché il PVC, materiale relativamente permeabile ai gas, non risultava adeguato all'uso di contenitore per bevande gassate. Limiti d'uso e problematiche igieniche e ambientali decretarono in seguito la sostituzione del PVC (29).

La competizione al vetro si concretizzò con lo sviluppo di nuove materie plastiche. Tra queste il PET, utilizzato dal 1970 come fibra tessile, troverà una forte applicazione per la produzione di bottiglie. Tuttavia il suo ruolo diventerà competitivo solo alcuni anni più tardi, quando la DuPont De Nemours brevettò un sistema che avrebbe permesso di ottenere bottiglie a spessore minore e a costi più bassi. Nel 1985 la bottiglia di PET viene già largamente utilizzata come contenitore per bevande gassate e con una capacità superiore al litro. Successivamente troverà utilizzo anche per le acque minerali, i succhi di frutta e gli oli. La bottiglia di PET da 1,5 litri, prima forma classica e inconfondibile, nel 1977 pesava 66 grammi e nel 1990 passava a 42 grammi; mentre quella da 2 litri rispettivamente 100 grammi, quindi 70, per arrivare a circa 48.

Per le acque minerali vengono usate bottiglie di PET (incolore, verde e blu) con capacità di 0,25; 0,33; 0,50; 0,75; 1; 1,5 e 2 litri. E' stato anche prodotta una confezione di 0,14 litri in bicchieri con coperchio che le compagnie aeree, per ragioni di peso, utilizzano nei voli di linea (25) (30).



## Polietilentereftalato (PET)

**Il Polietilentereftalato (PET)** è un polimero che appartiene alle resine poliestere termoplastiche e si ottiene per esterificazione (policondensazione) dell'acido tereftalico, o del suo estere dimetilico, con il glicole etilenico. La sua struttura "regolare" è quella di una catena molecolare con terminali "ossidrilici", dove però sono possibili anche catene polimeriche terminali con gruppi "carbossilici" e "vinilici" (31). Macromolecole con caratteristiche strutturali come queste ultime possono dar luogo, con reazioni secondarie, alla formazione di aldeide acetica (32).

Le principali caratteristiche di questo polimero sono le seguenti:

- Ha una struttura amorfa (APET) o cristallina (CPET) e questo dipende dalla velocità di cristallizzazione.
- Ha una elevata durezza e rigidità.
- E' resistente agli idrocarburi, ai grassi, agli oli, agli acidi e alcali diluiti.
- Non è resistente invece agli idrocarburi alogenati, all'acetone, agli acidi e alcali concentrati. Per esempio la benzina modifica la struttura e poi passa attraverso di essa.
- Si può trasformare per estrusione, soffiaggio, stampaggio e termoformatura

E' anche accertato che il PET presenta una buona impermeabilità ai gas e anche una notevole inerzia nei confronti degli alimenti con cui viene a contatto. Tutto ciò dipende da una corretta tecnologia utilizzata. Infatti è stato dimostrato che una produzione non corretta del prodotto, in relazione ad alcuni punti critici presenti nel processo e dipendenti in modo particolare dalla temperatura e umidità, potrebbe innescare fenomeni che porterebbero alla decomposizione del polimero.

Dopo la polimerizzazione e l'eventuale essiccamento del prodotto con aria a 175-185 °C, (questo richiesto nel caso di reazione tra acido tereftalico e glicole etilenico), il PET viene ridotto a forma di granuli e quindi trasformato, per estrusione o iniezione, in preforme tipo "provetta o provettone". Questo manufatto per stiramento e soffiaggio viene trasformato in bottiglia. Con il bi-stiro si produce un contenitore a struttura bi-orientata che migliora proprietà tipo la resistenza meccanica e l'impermeabilità. La bottiglia di PET viene prodotta operando a temperature comprese nell'intervallo 90-110 °C (temperature poco al di sopra della transizione vetrosa) e questo per evitare la cristallizzazione del polimero che renderebbe il contenitore meno trasparente. In genere lo stiro, longitudinale e trasversale, interessa le sole pareti e lascia inalterate l'imboccatura ed il fondo della bottiglia. Nel caso del PET la trasformazione provetta - bottiglia viene eseguita con un'unica macchina, dove l'orientazione in senso verticale avviene con un pistone che spinge all'interno della preforma e quella orizzontale dall'azione del soffio di aria compressa (33).

La sigla PET deriva dalla norma ISO/DIS 1043-1 del 1992 che ha introdotto alcune regole a cui far riferimento per indicare con simboli brevi le varie materie plastiche.

## Accessori di chiusura delle bottiglie

La chiusura dei vari contenitori (vasetti, barattoli, flaconi, bottiglie, etc.), sia essi di vetro che di plastica, è un dispositivo che deve soddisfare molte esigenze e, tra le più importanti, garantire l'ermeticità dell'imballaggio. E' scontato dire che deve essere compatibile con il prodotto e

salvaguardare la sicurezza igienica e la composizione nutrizionale. Per quanto riguarda le acque minerali le principali caratteristiche richieste sono le seguenti:

- Avere un ridotto diametro per consentire un limitato contatto con la bevanda.
- Resistere alle alte pressioni (fino a 10 bar) che si formano nello spazio di testa delle bottiglie.
- Resistere alle sollecitazioni esterne (urti e scuotimenti) durante lo stoccaggio e il trasporto.

I materiali utilizzati sono l'alluminio per i tappi a vite, la banda stagnata per i tappi a corona e le materie plastiche (tipo PP, LDPE e HDPE). I tappi metallici vengono rivestiti internamente, nella parte a contatto con la bevanda, con uno "controtappo" di materiale plastico tra quelli indicati.

## Recupero e riciclo delle materie plastiche per uso alimentare

La raccolta delle materie plastiche per il riciclo all'uso è molto problematica. Questo processo è difficoltoso per varie ragioni: natura chimica delle materie, diversità delle tecnologie di lavorazione, limitazioni d'impiego. Per quanto riguarda il PET le prime applicazioni tecnologiche, in tal senso, si sono avute in Gran Bretagna nel 1981; mentre il primo impianto di recupero funziona in Olanda dal 1990. Oggi il PET riciclato permette di avere più di 60 prodotti differenti. Tra questi i più comuni sono fibre per moquette, filati e prodotti tessili, tavoli, sedie e panchine, imbottiture per giacche a vento e sacchi a pelo. Per esempio, con una sola bottiglia di PET si ottiene una penna, con 5 bottiglie una quantità di fibra sufficiente a produrre un impermeabile e con 35 un sacco a pelo.

## Tetra Brik

Nel confezionamento degli alimenti e bevande i costi relativi alla distribuzione dei prodotti e al recupero dei contenitori vuoti hanno sempre inciso in maniera non trascurabile sui costi complessivi. Partendo da questo punto di riferimento, già nel 1920 lo svedese Ruben Rausing che allora era studente negli Stati Uniti e quindi in una realtà dove stava nascendo il sistema di distribuzione dei supermercati e quindi dei consumi, si rese conto dell'importanza che avrebbe avuto il contenitore nel confezionamento degli alimenti e bevande. L'idea iniziale di Rausing era abbastanza semplice: formare un tubo, da una bobina di carta rivestita con film di polietilene, quindi riempirlo con un liquido e infine chiuderlo con una saldatura. E tutto questo, se possibile, utilizzando una sola macchina. In questo modo si realizzava un imballaggio economico, leggero e "usa e getta". Le tappe per giungere al contenitore che tutti oggi conosciamo e giornalmente utilizziamo sono durate circa 40 anni e sono state le seguenti:

- 1930 - sviluppo delle tecnologie di produzione del contenitore.
- 1943 - realizzazione della primo contenitore per il latte.
- 1951 - utilizzo di nuove tecniche per accoppiare carta e plastica e per saldare la confezione.
- 1959 - sviluppo del Tetra Brik come contenitore dalla caratteristica forma a mattone.
- 1961 - aggiunta nel multistrato carta-plastica di un sottile foglio di alluminio per garantire maggiore sicurezza igienica, freschezza e conservazione del prodotto.
- 1969 - produzione del contenitore in versione asettica.

Il Tetra Brik è un contenitore che si forma da un foglio multistrato così composto: film esterno di Polietilene (LDPE), carta e cartoncino (con stampa e diciture), film di Polietilene (LDPE), foglio di Alluminio, film Polietilene (LDPE), film interno di Polietilene (LDPE) a contatto con l'alimento. La carta è l'elemento base che serve a dare forma e rigidità al contenitore; il Polietilene come materiale che rende impermeabile il contenitore e l'Alluminio come elemento di barriera supplementare del contenitore per assicurare la conservazione nel tempo del prodotto. Attualmente i prodotti alimentari che vengono confezionati in Tetra Brik sono numerosi: al primo posto ci sono i latticini, che utilizzano la quota più consistente; seguono le bevande come i vini da tavola e i succhi di frutta; l'acqua minerale e i derivati del pomodoro (salse e passate) (25).

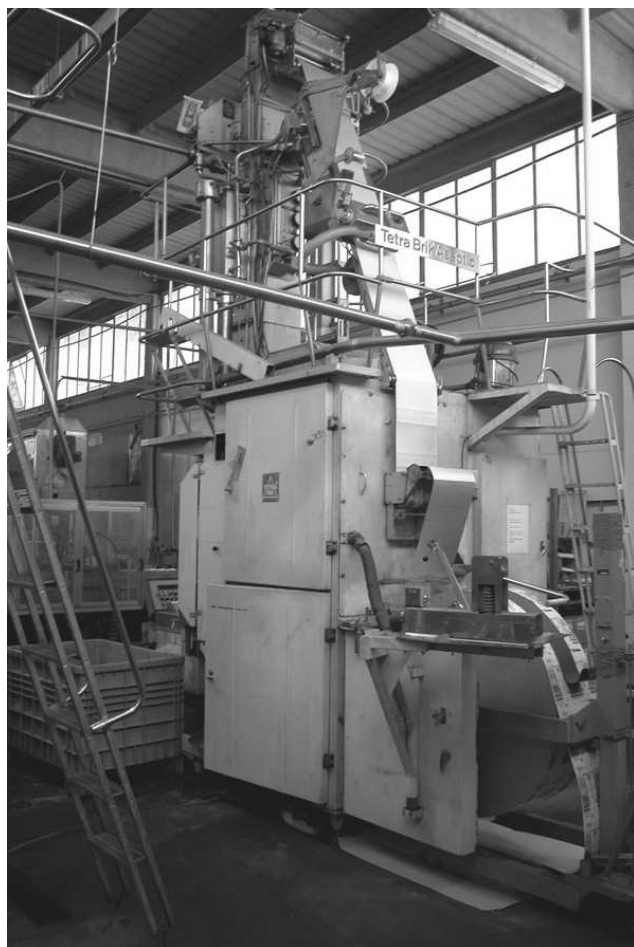


Figura 4 – Impiego di Tetra Brik per la produzione di contenitori destinati al confezionamento di acque minerali

## CONTROLLI DEI CONTENITORI

Il controllo dei contenitori, utilizzati per confezionare le acque minerali, richiede almeno i seguenti passaggi (34):

- Sopralluogo agli stabilimenti;
- Controllo delle autorizzazioni;
- Prelievo e analisi dei campioni.

L'impostazione dei programmi di controllo si basa, prima di ogni altra cosa, sulle conoscenze dei luoghi di produzione, delle vie commerciali e dei centri di vendita delle merci fino al consumo finale. In altre parole si tratta

di avere, a livello nazionale e regionale, un aggiornamento periodico delle aziende che producono materie prime e materiali e quello degli stabilimenti che le utilizzano. Le due "realtà" autorizzative, Ministero della Salute per i nuovi materiali e Regioni per il loro uso, devono correlarsi e integrarsi al fine di disporre delle necessarie informazioni per chi svolge i controlli e/o le valutazioni tecniche richieste.

L'utilizzazione di una sorgente d'acqua minerale, dopo il riconoscimento da parte del Ministero della Salute, viene autorizzata dalla Regione competente per territorio. Tale autorizzazione è rilasciata previo accertamento che gli impianti utilizzati siano realizzati in modo da escludere ogni pericolo di inquinamento e tali da conservare le proprietà dell'acqua.

Nel caso della Regione Toscana, per esempio, le autorizzazioni all'uso dei materiali, per produrre contenitori e bottiglie non di vetro, vengono adottate con Decreto Dirigenziale, pubblicate sul Bollettino Ufficiale della Regione e successivamente, in forma di sunto, sulla Gazzetta Ufficiale. Questo atto amministrativo stabilisce autorizzazioni provvisorie di 36 mesi per i nuovi materiali e, dopo tale periodo, quelle definitive; mentre per i materiali già in uso solo autorizzazioni definitive.

Nell'autorizzazione, provvisoria o definitiva, vengono dettagliatamente indicati:

- i materiali utilizzati, a partire da granuli o preforme, e la ditta produttrice;
- il periodo di validità dell'autorizzazione provvisoria e i certificati delle analisi effettuate sulle bottiglie prodotte dalle preforme, che la ditta deve presentare con frequenza quadrimestrale;
- il periodo di validità dell'autorizzazione definitiva e i certificati delle analisi effettuate sulle bottiglie prodotte a partire dalle preforme, che la ditta deve presentare con frequenza semestrale.

I prelievi e i controlli analitici sono richiesti ed eseguiti a spese della società che imbottiglia l'acqua minerale. Al prelievo dei campioni provvede il personale delle Aziende USL, competente per territorio, o quello del laboratorio incaricato delle analisi. Il campione si compone di due aliquote, per tipologia di materiale autorizzato e utilizzato, contenenti ciascuna tre bottiglie. Di queste aliquote, confezionate e sigillate, una viene consegnata al titolare dell'azienda e l'altra inviata al laboratorio d'analisi. All'atto del campionamento viene redatto apposito verbale, in ottemperanza alle disposizioni legislative vigenti e alle autorizzazioni rilasciate, indicando, eventualmente, le motivazioni che hanno causato il mancato prelievo di alcuni campioni. I controlli analitici sono eseguiti nei laboratori autorizzati (Aziende USL, Dipartimenti ARPAT, Istituti Universitari, etc.).

Le analisi richieste per i contenitori in PET sono quelle indicate di seguito:

- *migrazione globale e migrazione di coloranti* eseguita su un contenitore vuoto, tenuto a contatto con acqua distillata per dieci giorni a 40 °C;
- *migrazione di coloranti e migrazione specifica* di sostanze provenienti dal materiale (in particolare glicole etilenico libero, dimetiltereftalato, acetaldeide, acido tereftalico) eseguita su un contenitore vuoto, tenuto a contatto per dieci giorni a 40 °C con una miscela di acqua minerale piatta ed addizionata di anidride carbonica.

Categorie di vetro Condizioni, autorizzate all'impiego	limitazioni e tolleranze d'impiego	Determinazione della migrazione globale	Determinazione della migrazione specifica
Categoria A – vetri borosilicati e sodio-calcici, incolori o colorati	Per contenitori in qualsiasi condizione di contatto con gli alimenti, compresa la sterilizzazione	Contatto con acqua distillata a 120 °C per 30 minuti. Determinazione della migrazione globale sul liquido di cessione	
Categoria B – vetri sodico-calcici, (vetro opale bianco o colorato)	Per contenitori e vasellame da utilizzare in condizioni di contatto non superiori a 80 °C.	Contatto con acqua distillata a 80 °C per 2 ore. Determinazione della migrazione globale sul liquido di cessione.	
Categoria C – vetri al piombo	Per vasellame e bicchieri destinati a contatto breve e ripetuto; limite di cessione di piombo: 0,3 p.p.m.	Tre prove di contatto successivo con acqua distillata, ciascuna a 40 °C per 24 ore. Determinazione della migrazione globale sul liquido di cessione proveniente dal terzo "attacco".	Tre prove di contatto successivo con soluzione acquosa di acido acetico al 3%, ciascuna a 40 °C per 24 ore. Determinazione specifica del piombo sul liquido di cessione proveniente dal terzo "attacco".

Tabella 3 - Categorie di vetro per alimenti e bevande e condizioni delle prove di cessione.

### Bottiglie di vetro

In generale l'idoneità dei contenitori di vetro deve essere accertata con prove che riguardano i seguenti parametri:

- la *migrazione globale*, con le modalità indicate nel DM 21.3.1973 (Allegato V, Sezione I) successivamente aggiornate dal DM 28.7.1998, n. 338 (12);
- la *migrazione specifica del piombo*, con le modalità indicate nel DM 21.3.1973 (Allegato IV, Sezione 2, punto 4) (12).

Nel caso di oggetti di uso ripetuto, la determinazione della migrazione globale o della migrazione specifica viene effettuata, dopo tre "attacchi" successivi di uguale durata, sul liquido di cessione proveniente dall'ultimo "attacco". Per quelli impiegati a contatto con qualsiasi tipo di alimento e bevanda, la valutazione dell'idoneità deve essere basata, rispetto alla categoria del vetro, su prove di cessione ritenute più severe di quelle normalmente previste dal DM 21.3.1973 (Allegato IV, Sezione 1). Le diverse prove sono indicate nel DM 21.3.1973 (Articolo 35) e, per comodità di visione, sono riportate in Tabella 3.

La determinazione della migrazione globale viene effettuata mediante gravimetria; mentre quella specifica del piombo utilizzando la spettrofotometria di assorbimento atomico.

I limiti di riferimento sono: 8 mg/dm<sup>2</sup> per la migrazione globale (DM 21.3.1973 art.5 – aggiornato con DM 13.9.1975; DM 26.4.1993, n. 220; DM 28.10.1994 n. 735) e 0,3 p.p.m. per quella del piombo (DM 21.3.1973 Allegato II–Sezione 5–Vetro).

Per le acque minerali si usano bottiglie di vetro Categoria A (vetri borosilicati e sodio-calcici) e nonostante questo materiale non sia soggetto ad alcuna autorizzazione, forse per consuetudine o per "ostentata" sicurezza, la sua idoneità dovrebbe almeno essere accertata con prove di migrazione globale. Sappiamo anche che in presenza di vetro riciclato, molto usato allo scopo, non è prevista alcuna valutazione aggiuntiva riguardante, per esempio, i metalli pesanti.

### Bottiglie di PET

I contenitori di plastica per risultare idonei al contatto con

gli alimenti devono essere controllati per quanto riguarda:

- la *migrazione globale*, con le modalità indicate nel DM 21.3.1973 (Allegato V, Sezione I) e successivamente aggiornate dal DM 28.7.1998, n.338;
- la *rivelazione della migrazione di coloranti*, con le modalità indicate nel DM 21.3.1973 (Allegato IV – Sezione VII);
- la *migrazione specifica* di particolari costituenti e coadiuvanti tecnologici con le modalità indicate nel DM 21.3.1973 (Allegato IV – Sezione 2 e 3).

Per le bottiglie di PET le prove sono: migrazione globale e migrazione di coloranti (contenitori vuoti) e migrazione di coloranti e migrazioni specifiche di ftalati, glicole etilenico e aldeide acetica (contenitori pieni) (32). Prima delle ricerche analitiche, si riproducono per i contenitori le condizioni più severe d'uso, trasporto e magazzinaggio.

• Bottiglie vuote: riempite con acqua distillata e condizionate in frigo-termostato a 40 °C per 10 giorni. Sul liquido di contatto vengono eseguite le prove della migrazione totale e della rivelazione della migrazione di coloranti.

• Bottiglie piene: condizionate in frigo-termostato a 40 °C per 10 giorni. Sul liquido di contatto vengono eseguite le prove della rivelazione della migrazione di coloranti e delle migrazioni specifiche di ftalati, glicole etilenico e aldeide acetica.

La determinazione della migrazione globale viene effettuata mediante gravimetria; quella della rivelazione della migrazione di coloranti con dosaggio spettrofotometrico e quella della migrazione specifica di ftalati, glicole etilenico e aldeide acetica mediante gascromatografia.

Nel caso delle bottiglie di PET i limiti di riferimento sono: 10 mg/dm<sup>2</sup> per la migrazione globale (DM 21.3.1973 art. 5). Per la migrazione dei coloranti la trasmissione ottica, nell'intervallo di lunghezza d'onda tra 400 e 750 nm, deve essere non inferiore al 95% rispetto alla linea di base (DM 21.3.1973 - Allegato IV, Sezione VII). La migrazione specifica dell'acido tereftalico ha come limite 7,5 mg/Kg (DM 26.1.1993, n. 220), quella del glicole etilenico 30 mg/Kg (DM 28.3.2003, n. 123) e dell'acetaldeide 6 mg/Kg (DM 15.6.2000, n. 210).



## CRITICITA'

Vogliamo infine richiamare alcune criticità relative ai contenitori e fare qualche considerazione. Le problematiche più rilevanti riguardano i seguenti aspetti:

- vetro riciclato
- composizione delle materie plastiche
- autorizzazioni e controllo dei materiali
- requisiti di qualità delle acque
- stoccaggio e trasporto delle acque imbottigliate

### Vetro riciclato

Il vetro riciclato è contaminato da svariati materiali di natura vitrea che contengono elevate quantità di metalli pesanti. La normativa in vigore - D.L.vo 5 febbraio 1997, n.22 - Articolo 43, comma 4 - (35) ha stabilito una graduale riduzione dei livelli totali di concentrazione di piombo, mercurio, cadmio e cromo esavalente, per gli imballaggi o componenti di imballaggio da immettere sul mercato nel periodo 30 giugno 1998 - 30 giugno 2001. A questa scadenza il limite stabilito era di "100 ppm in peso".

Per ovviare a questa scadenza, non rispettata, è intervenuta una deroga della Comunità Europea - Decisione della Commissione Europea del 19 febbraio 2001 - Articoli 3, 4 - (36) che fissa, per gli imballaggi in vetro, il superamento del limite di 100 ppm per peso a condizione che "è vietata l'introduzione deliberata di piombo, mercurio, cadmio e cromo esavalente nel processo di produzione" e che "il materiale di imballaggio può superare il limite di concentrazione solo a seguito dell'aggiunta di materiale riciclato".

Il vetro riciclato, usato per alimenti e bevande, deve essere controllato non solo con le prove della migrazione globale ma anche con quelle della migrazione specifica dei metalli pesanti.

### Composizione delle materie plastiche

La composizione tipica di una miscela per la produzione del polietilentereftalato (PET) parte dai seguenti reagenti:

- Monomeri: acido tereftalico, acido isoftalico, dimetil-tereftalato e glicole etilenico.
- Catalizzatori: triacetato di antimonio, etc.
- Stabilizzante: acido polifosforico, etc.
- Coloranti: blu, rosso, etc.

Le materie plastiche devono essere valutate anche con prove di migrazione che riguardano i catalizzatori utilizzati nelle polimerizzazioni.

### Autorizzazioni e controlli dei materiali

L'uso dei materiali deve essere autorizzato a seguito di studi che valutino le possibili cessioni che si hanno a contatto con le acque minerali. Questo approccio vale sia per il vetro, in relazione al suo riciclo, che per i materiali plastici, rispetto alla presenza dei catalizzatori nelle miscele di polimerizzazione.

Le autorizzazioni rilasciate, per la produzione dei contenitori, devono avere una base di uniformità e correlazione a livello nazionale ed europeo.

### Requisiti di qualità delle acque

I requisiti di qualità delle acque minerali dipendono da fattori naturali, antropici e tecnologici e anche dalle caratteristiche del contenitore.

Le alterazioni indotte dal vetro sembrano rare e spesso dovute alle anomalie che si verificano nei processi di

pulizia e non imputabili al materiale in se. Infatti i fenomeni di alterazione più frequenti sono causati dalla presenza dei resti della polpa di carta delle etichette o dai residui delle soluzioni di lavaggio. Pur essendo fenomeni limitati a pochi contenitori, la loro rilevanza - i resti di materiale cartaceo sono osservabili a vista e i residui di lavaggio determinano livelli elevati di alcalinità con sapori sgradevoli - ha creato talvolta allarme e preoccupazione.

Rispetto al vetro, i contenitori di plastica sono più sensibili alla luce e al calore e questo potrebbe favorire la degradazione del polimero con conseguente formazione di sostanze indesiderate. Per questi motivi, i contenitori di plastica sono controllati in modo più appropriato e programmato. A tale proposito, riportiamo in Tabella 1 il numero di campioni di bottiglie in PET che sono stati controllati a Firenze nel periodo 1996-2002.

Campioni	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	Totali
Bottiglie PET	79	79	116	89	67	76	50	556

Tabella 4 - Numero dei campioni di bottiglie PET controllate a Firenze nel periodo 1996-2002.

In tutti i campioni controllati i parametri determinati - migrazione globale, migrazione dei coloranti, ftalati, glicole etilenico e aldeide acetica - sono risultati al di sotto dei limiti di riferimento stabiliti dalla normativa.

Per mettere a confronto i vari tipi di contenitori si impiega un doppio approccio: i campioni presentati dai consumatori agli organi di controllo e quelli prelevati ufficialmente.

Si riportano in Tabella 5 le principali non conformità riscontrate su 131 campioni di acque minerali presentati aperti dai consumatori agli organi di controllo - Aziende USL e Comandi NAS dei Carabinieri - in provincia di Firenze nel periodo 1992-2002.

Fenomeni di alterazione	Tipo di contenitore per acqua minerale		
	PET	VETRO	BRIK
Odore sgradevole	19	4	6
Sapore	1	0	0
Colore alterato o torbidità	3	3	0
Idrocarburi	3	-	-
Antiparassitari	1	-	-
pH alterato	1	0	0
Tensioattivi	1	0	0
Particelle solide inerti	6	16	1
Corpi estranei grossolani	2	6	1
Lavaggio inadeguato	0	8	0
Batteri indicatori	3	7	0
Muffe	6	12	0
Alghe	3	2	0
Protozoi	0	1	0
Residui alimentari	2	3	2
Farmaci	7	1	0
<b>TOTALE</b>	<b>58</b>	<b>63</b>	<b>10</b>

Tabella 5 - Principali anomalie riscontrate su 131 campioni di acque minerali, presentati dai consumatori agli organi della provincia di Firenze, nel periodo 1992-2002.

Dall'esame dei dati si riscontra che le non conformità delle bottiglie di vetro sono superiori a quelle del PET. Ciò sembra deporre a sfavore del riutilizzo del vetro, in quanto l'inconveniente più frequente è la presenza di materiale estraneo dovuto a lavaggi non adeguati e risciacqui non efficaci. Inoltre il materiale adeso alle pareti della bottiglia, non asportato dal lavaggio e non evidenziato dai

controlli visivi o elettronici, può divenire in alcuni casi “substrato ideale” che vari microrganismi utilizzano con conseguente alterazione dei caratteri organolettici.

Nel caso dei campioni di acque minerali presentati aperti, le principali anomalie riscontrate sono state: l'odore sgradevole per il PET e il BRIK; la presenza di particelle solide inerti e muffe per il VETRO.



Figura 5 – Alterazione del polimero in PET di bottiglie di acqua minerale per contatto con benzina

Per quanto riguarda il controllo ufficiale delle acque minerali si riportano in Tabella 6 i fenomeni di alterazione valutati su 826 campioni, prelevati dagli organi di controllo - Aziende USL e Comandi NAS dei Carabinieri - in provincia di Firenze nel periodo 1992–2002.

Fenomeni di alterazione	Tipo di contenitore per acqua minerale		
	PET	VETRO	BRIK
Odore sgradevole	3	2	3
Colore alterato o torbidità	-	1	-
Particelle solide inerti	1	3	-
Corpi estranei grossolani	-	1	-
Nitrati > 45 mg/l	-	1	-
Idrocarburi	2	-	-
Batteri indicatori	-	-	-
Muffe	-	2	-
Alghe	1	-	-
TOTALE	7	10	3

Tabella 6 - Principali alterazioni riscontrate su 826 campioni ufficiali di acque minerali, prelevati dagli organi di controllo della provincia di Firenze, nel periodo 1992–2002.

Su una popolazione di 826 campioni esaminati sono risultati non regolamentari solo 20 campioni che rappresentano il 2,4 %. Per valutare questo dato, che a prima vista può sembrare elevato, bisogna considerare che buona parte dei campioni proviene da prelievi mirati a seguito di segnalazioni di difetti che hanno interessato poche confezioni e molto raramente interi lotti di produzione. Spesso le alterazioni della qualità delle acque minerali avvengono nelle fasi di stoccaggio finale e nelle piccole distribuzioni. Le contaminazioni da idrocarburi e la presenza di odori sgradevoli, per esempio, sono sempre relative a poche confezioni e non hanno quasi mai interessato la fase di produzione. Mentre la presenza di nitrati, in concentrazioni elevate, costituisce una grave compromissione della risorsa idrica e l'unico caso riscontrato, durante questi anni, ha determinato l'abbandono della produzione.

Le principali alterazioni dei requisiti di qualità ri-

scontrate sui campioni ufficiali sono state: odore sgradevole per ogni tipologia di contenitore; presenza di idrocarburi solo per il PET e di particelle solide inerti e muffe per il VETRO.

I controlli sullo stesso materiale devono essere, se non proprio identici, almeno possibilmente comparabili. Al pari degli altri materiali, anche il vetro deve essere autorizzato e controllato.

### Stoccaggio e trasporto delle acque imbottigliate

Le bottiglie di polietilene tereftalato sono certamente le più esposte a contaminazioni che possono attraversare la barriera polimerica. Un caso di pesante contaminazione è quello dovuto al contatto diretto del materiale plastico con solventi che, alterando la struttura del polimero, determina la presenza di elevate concentrazioni di composti organici nell'acqua.

Dalla nostra esperienza si riscontra che questi episodi sono quasi sempre riconducibili alle fasi finali della distribuzione, quando, occasionalmente, i contenitori di acqua minerale possono venire a contatto con quelle sostanze che non solo sono abbastanza diffuse nell'ambiente, ma che per vari motivi hanno elevata probabilità di contaminare tali acque. Fra queste sostanze si elenca: benzina, solventi clorurati e solventi vari. Le cause di contaminazione sono legate al trasporto promiscuo, alla fase di magazzinamento, al contatto a livello di utilizzo domestico. Il trasporto di fardelli di acqua minerale con sistemi e mezzi non adatti, accompagnato da una mancanza di elementari conoscenze sulle attenzioni che richiede una merce delicata come l'acqua minerale, ha determinato il contatto diretto fra contaminanti e contenitore di acqua minerale. A livello anche di mense aziendali o di comunità, per la commistione delle acque minerali talvolta con prodotti per la deterzione o la verniciatura, si sono verificati altri episodi di inquinamento.

I solventi possono penetrare all'interno delle bottiglie di acqua minerale non solo per contatto diretto, ma anche in fase vapore. Prove effettuate su bottiglie di polietilene tereftalato, in brik e in vetro indicano penetrazione del solvente entro l'acqua.

A tale scopo, devono essere stabilite precise norme che evitino, per il trasporto e lo stoccaggio, la promiscuità delle merci non compatibili separando, per esempio, quelle alimentari dalle altre.

### CONCLUSIONI

Per innalzare il livello di attenzione e garantire la sicurezza igienica e nutrizionale delle acque minerali bisogna affrontare le varie problematiche con studi scientifici rigorosi, applicazioni tecniche adeguate e risposte chiare e convincenti ai consumatori.

### BIBLIOGRAFIA

1. Marchese A. et al. - Rassegna Chimica, 6, 26 (1994).
2. Anceschi G. - Imballaggio, 42, 124 (1992).
3. Banca Istituto Italiano Imballaggio e Studio Iascone Plinio & C - Imballaggio, 47, 14 (1997).
4. Cresce il PET per le bevande italiane - Industria delle Bevande, XXXII, 415 (2003).
5. Acque Minerali e di Sorgente in Italia - Beverfood Edizioni srl, Annuario 2001.
6. Decreto Legislativo 25.1.1992, n° 105 - Attuazione della direttiva 80/777/CEE relativa alla utilizzazione e alla com-

- mercificazione delle acque minerali naturali. (G.U. S.O. 17/2/1992 n° 39).
7. Decreto Legislativo 4.8.1999, n° 339 - Disciplina delle acque di sorgente e modificazione al D. Lgs 25/1/1992, n° 105 concernente le acque minerali naturali, in attuazione della direttiva 96/70/CE (G.U. 1/10/1999, n° 231).
  8. **Sciullo A.** - Industrie Alimentari, 40, 886 (2001).
  9. Legge 30 aprile 1962, n. 283. Modifica degli articoli 242, 243, 247, 250 e 262 del testo unico delle leggi sanitarie, approvata con regio decreto 27 luglio 1934, n. 1265: Disciplina igienica della produzione e della vendita delle sostanze alimentari e delle bevande (G.U. n. 139 del 4 giugno 1962).
  10. Decreto del Presidente della Repubblica 25 agosto 1982, n. 777. Attuazione della direttiva (CEE) n. 76/893 relativa ai materiali e agli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari (G.U. n. 293 del 23 ottobre 1982).
  11. Decreto Legislativo 25 gennaio 1992, n. 108. Attuazione della direttiva 89/109/CEE concernente i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari (G.U.S.G. n. 39 del 17 febbraio 1992).
  12. Ministero della Sanità – Decreto Ministeriale 21 marzo 1973. Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale (S.O. alla G.U. n. 104 del 20 aprile 1973).
  13. Ministero della Salute – Decreto 28 marzo 2003, n. 123. Regolamento recante aggiornamento al decreto ministeriale 21 marzo 1973, concernente la disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale. Recepimento delle direttive 2001/62/CE, 2002/16/CE e 2002/17/CE (G.U.S.G. n. 125 dell'11 maggio 2002 - S.O. N. 89/L del 31 maggio 2003).
  14. Ministero della Sanità – Decreto 18 febbraio 1984. Disciplina dei contenitori in banda stagnata saldati con lega stagno – piombo ed altri mezzi (G.U. n. 76 del 16 marzo 1984).
  15. Ministero della Sanità – Decreto 4 aprile 1985. Disciplina degli oggetti di ceramica destinati ad entrare in contatto con i prodotti alimentari (G.U. n. 98 del 26 aprile 1985).
  16. Ministero della Sanità – Decreto 1° giugno 1988, n. 243. Disciplina degli oggetti in banda cromata verniciata destinati a venire in contatto con gli alimenti (G.U. n. 153 del 1° luglio 1988).
  17. Decreto Legislativo 3 marzo 1993, n. 123. Attuazione della direttiva 89/397/CEE relativa al controllo ufficiale dei prodotti alimentari (G.U.S.G. n. 97 del 27 aprile 1993).
  18. Decreto del Presidente della Repubblica 14 luglio 1995. Atto di indirizzo e coordinamento alle regioni e province autonome sui criteri uniformi per l'elaborazione dei programmi di controllo ufficiale degli alimenti e bevande (S.O. 132 a G.U.S.G. n. 260 del 7 novembre 1995).
  19. Decreto Legislativo 26 maggio 1997, n. 155. Attuazione delle direttive 93/43/CEE e 96/3/CE concernenti l'igiene dei prodotti alimentari (G.U.S.G. n. 136 del 13 giugno 1997).
  20. Commissione delle Comunità Europee “Libro Bianco sulla sicurezza alimentare”. Bruxelles, 12.1.2000 COM (1999) 719 DEF.
  21. **Romani A., Scaringi L., Sciullo A.** - Industrie delle Bevande, XXXI, 428 (2002).
  22. **Piergiovanni L., Fava P.** - “Nuovi orientamenti delle tecniche e dei materiali di confezionamento”. CNR – Progetto Strategico: Nuovi Orientamenti dei Consumi e delle Produzioni Alimentari, 1988.
  23. AA.VV. - “Vetro: dalla parte del futuro Voll. I e II”. Assovetro 1998.
  24. **Lorusso S.** - “Gli imballaggi per i prodotti alimentari”. Chiariotti Editori, Pinerolo, 1986.
  25. Joan Queralt - Rassegna dell'imballaggio e confezionamento, XX, 27 (1999).
  26. AA.VV. - Largo Consumo, 6 (1996).
  27. AA.VV. - Atti “ XIX Congresso Nazionale di Merceologia vol. II”. Sassari – Alghero 27 - 29 settembre 2000.
  28. Kirk Othmer, Enciclopedia of Chemical Technology, vol. 21, 1971. p. 369.
  29. **R. Miniero, P. Comba e G. Stacchini** “Impatto ambientale e sanitario degli stadi produttivi e dello stabilimento del cloruro di polivinile (PVC)”. Istituto Superiore di Sanità - Rapporti ISTISAN 99/26.
  30. **Pacini M.** - Industrie delle Bevande, XXIII, 113 (1994).
  31. **Morgantini M., Simeone A.M., Dadà G., Del Vasto F.** - La rivista della Società italiana di Scienza dell'Alimentazione, 6, 63 (1990).
  32. **Campanella L., Contucci P., Russo M.V.** - lab, 3, 14 (2003).
  33. Odalys Canales Vassello - Imbottigliamento, 2, 84 (2000).
  34. Regione Toscana - Decreti dirigenziali autorizzazione materiali (Si tratta, nella totalità dei casi, di contenitori in PET. Il vetro non è soggetto ad alcuna autorizzazione).
  35. D. L.vo 5 febbraio 1997, n.22 - Attuazione delle Direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CEE sugli imballaggi (S.O.G.U. n. 58 del 15 febbraio 1997).
  36. Decisione della Commissione del 19 febbraio 2001 che stabilisce le condizioni per l'applicazione di una deroga per gli imballaggi in vetro relativamente ai livelli di concentrazione di metalli pesanti fissati dalla direttiva 94/62/CE sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio (G.U.C.E. L 62/20 del 2 marzo 2001).