

## MATERIALES DE USO ENOLÓGICO- PARTE 2: DETECCION Y CUANTIFICACION DE FTALATOS

Iranzo, C., Giberti, M., Garcia, M., Paz, D., Gutiérrez, T., Munizza, G. y Fernandez, G.  
**INTI Plásticos**  
gpfernan@inti.gob.ar

### **INTRODUCCION**

Los ftalatos son plastificantes ampliamente utilizados, que pueden actuar como disruptores endócrinos, ya que presentan similar estructura respecto a los estrógenos naturales (4). En el año 2013 las autoridades sanitarias de la República Popular China detectaron ftalatos en bebidas alcohólicas en valores superiores al límite establecido por legislación (1). En la **industria vitivinícola** los ftalatos podrían encontrarse en recubrimientos sintéticos, pinturas, tintas de impresión, guarniciones de tapas, envases, taponos sintéticos, mangueras bodegueras, etc.

INTI-Plásticos es laboratorio de referencia del Instituto Nacional de Vitivinicultura (INV). En la legislación MERCOSUR vigente (2) se permite el uso de butil-bencil-ftalato (BBP); di-butil-ftalato (DBP); di-2-etilhexil-ftalato (DEHP) y di-isodecil-ftalato (DIDP) con los mismos límites de migración específica (LME) que los establecidos por la Unión Europea (UE) (3), salvo el di-isononil-ftalato (DINP) que sólo está permitido en la UE.

### **OBJETIVO**

Cuantificar el contenido de ftalatos en insumos enológicos (resinas epóxi para recubrimiento de vasijas vinarias, taponos, mangueras), tanto en muestras existentes en el mercado, como en nuevas formulaciones libres de ftalatos desarrolladas por fabricantes nacionales

### **DESCRIPCIÓN**

#### **Muestras**

En La Tabla 1 se detallan las muestras utilizadas en la industria enológica analizadas, en las que se determinó el contenido de ftalatos.

Tabla 1. Muestras.

Producto	Cantidad
resinas epóxi curadas	1
"Componente A" de resina epóxi	19
"Componente B" de resina epóxi	19
mangueras bodegueras	24
Tapones de botellas (naturales, sintéticos y aglomerados)	27

Se determinó también la migración específica de ftalatos en otras tres resinas epóxi curadas existentes en el mercado en 2013, formuladas con distintos porcentajes de DBP.

#### **Métodos**

##### Migración específica de ftalatos

El ensayo de migración se realizó sobre resinas epóxi curadas, en condiciones de uso repetido y almacenamiento a temperatura ambiente por períodos prolongados, en dos condiciones: i) simulante: solución de etanol 15 % v/v en agua (para bebidas alcohólicas con contenido de alcohol entre 5% v/v y 15% v/v), 10 días a 40°C, según MERCOSUR (5).

ii) simulante: solución de etanol 20 % v/v en agua (para bebidas alcohólicas con contenido de alcohol entre 6% v/v y 20% v/v), 10 días a 60°C (cubre períodos de almacenamiento mayores a seis meses) (3).

Luego del contacto se determinó el contenido de ftalatos en los extractos obtenidos.

##### Determinación del contenido de ftalatos Preparación de muestras

*I: Resinas líquidas:* extracción con tetrahidrofurano p.a., y separación del polímero con metanol p.a. y filtrado.

*II: Resinas sólidas:* molienda criogénica (equipo SPEX 6870), seguido de extracción Soxhlet con éter etílico (BS EN 14372).

*III: Tapones y mangueras:* extracción Soxhlet con éter etílico (BS EN 14372)

##### Análisis por UHPLC-DAD

Los extractos se disolvieron en acetonitrilo y se analizaron por cromatografía líquida de ultra alta performance (UHPLC) (AGILENT 1260 Infinity), detector DAD. Columna: RRHT Zorbax SB-C18 (4,6x50 mm) 1,8 µm, gradiente acetonitrilo/agua; T= 45°C, λ= 278 nm.

Se determinó: BBP (CAS N° 85-68-7), DBP (CAS N° 84-74-2), DEHP (CAS N° 117-81-7), Di-n-octil-ftalato (DnOP) (CAS N° 117-84-0), DINP (CAS N° 28553-12-0 y 68515-48-0) y DIDP (CAS N° 26761-40-0 y 68515-49-1).

### **RESULTADOS**

#### **Migración específica de ftalatos**

Los resultados obtenidos siguiendo las condiciones (ii) en tres resinas distintas indican migración específica de DBP entre 1,4 mg/l y 2,0 mg/l, superando el LME de 0,3 mg/l, mientras que para las mismas resinas en las condiciones (i), se obtuvo 0,35 mg/l en una muestras y las otras dos presentaron valores inferiores al LME.

#### **Contenido de ftalatos**

Etapa 1: se analizaron distintos insumos enológicos existentes en el mercado en 2013. Del análisis de ftalatos en resinas epóxi sobre 16 componentes ("A" y "B") se encontró DBP

en un 50% de los casos entre 5 y 40 % m/m, y en un 19% de los casos DEHP entre 1,4 y 2,1 % m/m. La muestra de resina curada extraída de una vasija vinaria contenía 4,2 % m/m de DBP (Figura 1).

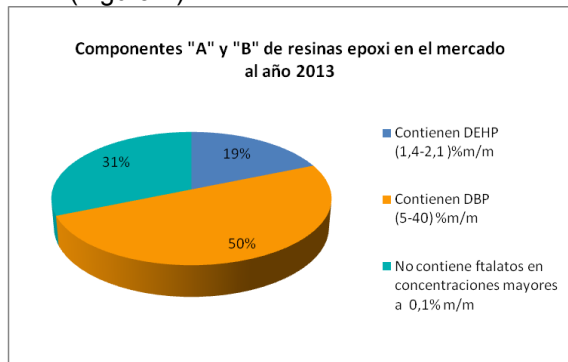


Figura 1: Resultados de contenido de ftalatos en componentes de resinas epóxi.

Etapa 2: se analizaron 22 componentes de resinas formuladas "libres de ftalatos" obteniéndose valores de contenido de los seis ftalatos inferiores al límite de cuantificación (< 0,1 % m/m).

Otros productos de uso enológico:

En la búsqueda de otras posibles fuentes de contaminación se analizaron tapones para botellas (de corcho naturales impresos, de corcho aglomerado, sintéticos (plásticos)) disponibles en el mercado y mangueras bodegueras, obteniéndose valores inferiores al límite de cuantificación (< 0,1 % m/m).

Se analizaron 10 mangueras bodegueras existentes en el mercado, encontrándose en el 20 % de las muestras DEHP entre 1,1 y 4,0 % m/m, en el 20 % de las muestras DINP entre 15,4 y > 30 %m/m, y en el 20 % de las muestras DEHP (entre 1,1 y 16,7 %m/m) y DINP (entre 0,13 y 0,14 % m/m).

Posteriormente se analizaron 14 mangueras formuladas como "libres de ftalatos". El 14 % de las mismas presentó DEHP en concentraciones entre 0,2 y 0,6 % m/m; el 7 % DINP (0,3 %m/m); y el 7 % DEHP, DnOP y DINP (0,94 % m/m, 0,14 % m/m y 1 % m/m, respectivamente). En todos los casos los valores fueron menores que 1 % m/m.

Los resultados se detallan en las Figuras 2 y 3.

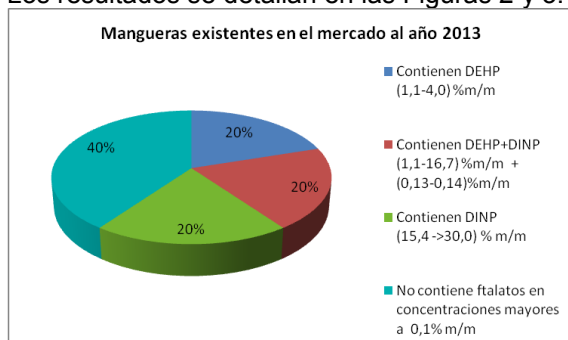


Figura 2: Resultados en mangueras bodegueras.

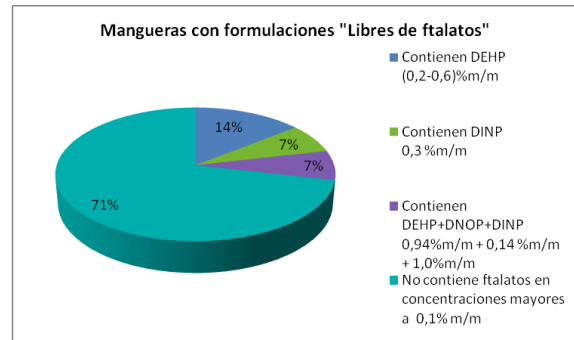


Figura 3: Resultados en mangueras "libres de ftalatos"

Todos los tapones presentaron un contenido menor que 0,1 % m/m para los seis ftalatos analizados.

## CONCLUSIONES

Del análisis de resinas epoxi existentes en el mercado argentino en 2013, se concluye que la mayoría contiene DBP en su formulación, siendo éste el ftalato que presenta valores superiores al LME en vinos y bebidas espirituosas (6)

Los resultados de migración específica de DBP en resinas epóxi curadas son superiores al LME cuando se utilizan condiciones de ensayo más representativas de las reales de uso (10 días a 60°C). Como medida preventiva de posible contaminación en el producto final las resinas epóxi deberían formularse libres de ftalatos ya que las vasijas pueden utilizarse por períodos mayores a 180 días. Se verificó además que las resinas epóxi formuladas "libre de ftalatos" no presentan niveles detectables.

En el caso de las mangueras bodegueras, se detecta la presencia principalmente de DEHP y de DINP en las muestras existentes en el mercado en 2013, mientras que en las formuladas como "libre de ftalatos", el contenido es muy bajo (menor que 1% m/m).

En el caso de los tapones, el contenido de ftalatos es no detectable.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) People's Republic of China, Ministry of Health. (2008). *Standard GB9685-2008 - Hygienic Standards for uses of Additives in Food Containers and Packaging Material.*
- (2) MERCOSUR/GMC/RES. N° 32/07. *Reglamento Técnico Mercosur sobre "Lista Positiva de Aditivos para Materiales Plásticos Destinados a la Elaboración de Envases y Equipamientos en Contacto con Alimentos"*
- (3) *Reglamento (UE) N° 10/2011 de la Comisión sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos y actualizaciones.*
- (4) Parveen, M., et al (2008). Evaluation of estrogenic activity of phthalate esters by gene expression profiling using a focused microarray (EstrArray). *Environmental Toxicological Chemistry*, 27, 1416-1425.
- (5) MERCOSUR/GMC/RES. N°32/10. *Reglamento Técnico Mercosur sobre migración en materiales, envases y equipamientos plásticos destinados a estar en contacto con alimentos.*
- (6) Chatonnet, P., et al (2014). Contamination of wines and spirits by phthalates: types of contaminants present, contamination sources and means of prevention [versión electrónica] *Food Additives & Contaminants: Part A*, DOI: 10.1080/19440049/2014.941947.