

Contaminación en vinos y licores por residuos de ftalatos. Naturaleza de los contaminantes, fuentes de contaminación y formas de prevención en bodega.

CHATONNET P. *, BOUTOU S. *, PLANA A. *, MIRANDA A ** y PALACIOS A.T. ***
*Laboratoire Excell France, CS 60073, Parc Innolin, 10 rue du golf, 33701 Merignac Cedex, France, **Laboratorio Excell Chile y ***Laboratorios Excell Ibérica, C/ Planillo N° 12, 26006 Logroño, La Rioja. excelliberica@labexcell.com

1- Resumen: los ftalatos son compuestos químicos altamente prevalentes en nuestro medio ambiente. Los vinos y bebidas espirituosas fácilmente pueden estar en contacto con materiales que contengan dichas sustancias. Los ftalatos presentan un grado de toxicidad variable en los organismos vivos según la naturaleza de sus moléculas y distintas capacidades para migrar. El problema de la toxicidad de estas moléculas está todavía en pleno debate. Por otro lado, las opiniones son relativamente unánimes respecto al papel de ciertas moléculas como importantes potenciales irruptores endocrinos. El Reglamento Europeo N° 14/10/2011 de Enero 2011 CE regula el uso de materiales con ftalatos, ya que son materiales que podrían entrar en contacto con productos alimenticios y bebidas. La reglamentación presta mayor atención a ciertos ftalatos, concretamente aquellos que están clasificadas en el anexo IV del Reglamento UE N° 143/2011 como sustancias repro-tóxicas (categoría CMR 1B) y se prevé su prohibición absoluta con efectividad a partir de 1 de Enero de 2015. No hay por el momento límites definidos en vinos y destilados. En este trabajo se han realizado una serie de análisis del contenido de diferentes ftalatos en vinos y bebidas espirituosas presentes en el territorio europeo o para el mercado de la exportación.

Los vinos analizados presentan con frecuencia éstas moléculas: di-butil ftalato (DBP), di-etil ftalato (DEHP) y bencilo butilo ftalato (BBP). Si tan sólo el 15% de las muestras examinadas contienen niveles cuantificables ($> 0,010$ mg/kg) de DEHP y BBP, el 59% de los vinos contienen cantidades significativas de BPD con un valor medio de $0,0587$ mg/l. Sólo el 17% de las muestras no contienen cantidades detectables de por lo menos uno de los ftalatos repro-tóxicos y el 19% contienen sólo rastros no cuantificables.

En los destilados analizados, el DBP (media = $0,105$ mg/kg) y el DEHP (media = $0,353$ mg/kg) son las moléculas encontradas con las concentraciones más altas y la frecuencia más elevada (90% de los casos). El BBP se encuentra en el 40% de los casos con un promedio de

0,026 mg/kg. El Di-isobutil ftalato (DiBP), no autorizado para contacto con alimentos, se determina en el 25% de los espirituosos controlados. Sin embargo, cabe señalar que sólo los aguardientes más antiguos entre los analizados (más de 20 años de edad) contienen niveles cuantificables; en el resto de los casos, sólo son detectables trazas de esta molécula (< 0,010 mg/l en 10% de los casos). Según informe de los Límites de Migración Específicos (LME) para los materiales en contacto con alimentos, poco más del 11% de los vinos analizados aparecen disconformes porque superan el LME para el DBP (0,3 mg/kg); el LME del DEHP se acerca a un poco menos del 4%. Con respecto a los espirituosos, el 19% de las muestras analizadas son consideradas no conformes con respecto al LME del BPD y casi el 7% se acercó a menudo al LME del DEHP. Los aguardientes más envejecidos analizados aparecen frecuentemente contaminados por DiBP, compuesto no autorizado en materiales con contacto directo con los alimentos (> 0,01 mg/kg). Los productos alimenticios en contacto con un material que no cumpla con los reglamentos sobre materiales en contacto con alimentos de consumo humano no deben ser autorizados para estar presentes en el mercado.

El presente estudio realizado sobre diferentes materiales que suelen estar presentes en instalaciones de elaboración de vinos y licores muestra que un número bastante grande de polímeros pueden contener cantidades significativas de ftalatos. Sin embargo, son los depósitos con revestimiento de resina epoxi los que representan las principales fuentes de contaminación. Debido a este problema, sería deseable que los recubrimientos contaminantes puedan ser eliminados y rehabilitados fácilmente con resinas modernas libres de ftalatos. Los ensayos realizados en los Laboratorios Excell ayudan a imaginar en un futuro próximo técnicas alternativas para mantener los contaminantes bajo estrictas condiciones de control, poniendo en marcha barreras efectivas de aislamiento.

En vista de las principales fuentes de contaminación y de las fuentes secundarias identificadas en este trabajo, parece posible reducir rápidamente el nivel de riesgo de contaminación de los vinos y bebidas espirituosas en un corto periodo de tiempo. Es deseable que los productores realicen una evaluación de sus condiciones de riesgo para de esta manera implementar en su caso las soluciones de prevención efectivas de migraciones adversas a partir de los materiales contaminados.

2- Introducción: los ftalatos son compuestos químicos altamente presentes en nuestro medio ambiente. Estos derivados del ácido ftálico se utilizan comúnmente como plastificantes en

muchos plásticos y en diversas formulaciones que pueden contener este tipo de materiales (Bolgar 2008, Piringer 2008). Durante más de 50 años se han utilizado diferentes moléculas de ftalatos para un gran número de aplicaciones industriales. Se han incluido comúnmente estas moléculas en materiales plásticos, en revestimientos sintéticos y en pinturas con el objetivo de mejorar su flexibilidad, su funcionamiento mecánico y su resistencia a variaciones de temperatura. Los cosméticos son el segundo ámbito más importante en la utilización de ftalatos. Estas sustancias pueden mejorar la resistencia del barniz, su capacidad de fijación o incluso la capacidad de penetración de los principios activos. Así, miles de productos de consumo habitual pueden contener cantidades variables de ftalatos. Los vinos y bebidas espirituosas de origen vínico pueden entrar fácilmente en contacto con materiales que contengan dichas sustancias. Dada su baja solubilidad en agua, los ftalatos migran más fácilmente en presencia de etanol. Los destilados por esta razón pueden contener niveles elevados. Sin embargo, también pueden estar presentes de una forma extendida en materiales potencialmente contaminantes de contacto y que están sujetos a diversas manipulaciones y tratamientos donde la influencia de los ftalatos es aún muy poco conocida.

3-. Toxicidad de los ftalatos: los ftalatos presentan un grado de toxicidad variable según la naturaleza de sus moléculas y la capacidad para migrar en los organismos vivientes. La cuestión de toxicidad de estas moléculas todavía se discute y en particular, su acción potencial carcinogénica (Blount *et al.* 2000, Rivas *et al.* 1997, Casajuana *et al.* 2003, IARC, 2000, Melnik, 2001, 2002 y 2003). Por otro lado, las opiniones son relativamente unánimes otorgando un importante potencial perturbador endocrino a ciertas moléculas (EPA, 1997). Un elemento irruptor significa una molécula xenobiótica con propiedades homo-miméticas. Estas moléculas no tienen ninguna toxicidad aguda significativa conocida; operan en concentración muy baja y puede alterar ciertas funciones biológicas debido a que su estructura química es similar a la de ciertas hormonas naturales. Los receptores hormonales de los organismos reaccionan ante estas moléculas e inducen respuestas biológicas inadecuadas. Se ha observado que cuando se aplican umbrales toxicológicos convencionales a estas moléculas químicas, son capaces de actuar en concentraciones muy bajas y en sinergia. Se han visto efectos notables de ftalatos en los animales y algunos resultados sugieren que son responsables de defectos congénitos del sistema reproductivo masculino, efecto xeno-estrógeno (Duty *et al.* 2003). La exposición al *bis* (2-etilhexilo) ftalato (DEHP) provoca cambios en el sistema reproductivo masculino y en la producción normal de espermatozoides

en los animales jóvenes. (Blount *et al.*, 2000). La exposición a DEHP y DINP se ha asociado a un aumento en la incidencia de adenoma y carcinoma hepatocelular en roedores (IARC, 2000; IRIS, 2003). Uno de los mecanismos propuestos explica este fenómeno observando en estos animales una proliferación de peroxisomas y de orgánulos celulares. El proceso no se activaría en primates o en seres humanos (IARC, 2000). Sin embargo, varios investigadores se aproximan concordando para no ignorar completamente el potencial carcinógeno de los ftalatos (Van Heuvel, 1999, Duty *et al.* 2003), en concreto, los efectos en seres humanos sobre el sistema reproductor, incluyendo problemas de fertilidad y por supuesto, en el correcto desarrollo infantil, que es el centro de las preocupaciones principales.

4- Regulación relativa a los ftalatos en Europa: el uso de ftalatos está regulado a nivel internacional. El Reglamento Europeo N° 14/10/2011 de Enero de 2011 CE regula el uso de ftalatos en los materiales que podrían entrar en contacto con productos alimenticios y bebidas. La reglamentación presta especial atención a ciertos ftalatos que están clasificados en el anexo IV del Reglamento UE N° 143/2011 como repro-tóxicos (categoría CMR 1B) y se prevé su prohibición absoluta con efectividad desde el 1 de Enero de 2015. Estos son: bencil-butilo ftalato (BBP), dibutilo ftalato (DBP) y dietilhexil ftalato (DEHP). La evolución de la regulación en Dinamarca ha precipitado la aplicación de leyes relacionadas en otros países europeos y fuera de Europa. Así, la ley N° 2012-1442 24 de Diciembre de 2012 en Francia prohíbe los ftalatos antes mencionados en los dispositivos médicos de implantes humanos. El Di-n-Octil-ftalato (DNOP), di-iso-Nonil-ftalato (DINP) y di-iso-decil-ftalato (DIDP) ya fueron prohibidos en los artículos de puericultura por la Directiva 2005/84 CE y el Decreto 2006-1361 de 09 de Noviembre de 2006 en dicho País. Es de esperar reglamentaciones cada vez más exigentes a nivel de la presencia de estos compuestos en los campos de la alimentación y sanitario a nivel mundial.

En España el Real Decreto 1114/2006 de 29 de Septiembre, por el que se modifica el Real Decreto 1406/1989 de 10 de Noviembre y por el que se imponen limitaciones a la comercialización y al uso de ciertas sustancias y preparados peligrosos, concretamente el uso de ftalatos en juguetes y en artículos de puericultura y el Real decreto 866/2008 de 23 de Mayo, que recoge un listado de sustancias permitidas para la fabricación de materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos y finalmente, el Real decreto 508/2007 de 20 de Abril, con el que se regula el suministro de información sobre

emisiones E-PRTER y de las autorizaciones ambientales integradas, estableciendo valores umbrales para las emisiones a la atmósfera, al agua y al suelo de ciertos ftalatos.

Actualmente sin embargo, no existen en la Unión Europea límites admisibles (LMA) aplicables en vinos y bebidas espirituosas. La pregunta entonces es ¿cuáles deberían ser los límites de migración específica de cada molécula aplicables en vinos y/o bebidas espirituosas?, es decir, ¿Cuál debe ser la cantidad máxima autorizada de una determinada sustancia en los alimentos humanos según el Reglamento CEE 2011/10?

Es de suponer que el material destinado a entrar en contacto con productos alimenticios no podrá ceder una concentración que pueda suponer un riesgo sobre la salud humana. Para cada tipo de material y productos alimenticios, debe aplicarse un protocolo de evaluación del riesgo de migración de ftalatos que garantice en su contacto la calidad de los alimentos. Las condiciones para simular el comportamiento de los materiales con los alimentos, las condiciones del contacto (tiempo y temperatura) y los procedimientos analíticos están estandarizadas (Directiva 97/711/CEE, 93/8/CEE y 97/48/CEE y prEN 13130 1 a 28). El marcado "CE" de recubrimientos y envasados por el momento no garantiza su adecuación para entrar en contacto directo con los alimentos de una forma segura frente a los ftalatos.

Siguiendo lo acontecido respecto a algunos bloqueos de vinos y licores actuales en fronteras chinas a lo largo de 2013, se puede pensar que los criterios regulatorios están ya especificados (nota informativa DGCCRF N° 2004-64 de 05/06/2004) en el decreto del 2 de Enero de 2003 y en el artículo L.212.1 del código de consumo con obligación general de cumplimiento, por el que queda prohibido poner en el mercado productos alimenticios que hayan estado en contacto con materiales que no cumplan con las regulaciones pertinentes para materiales en contacto con alimentos. De esta manera, aunque hasta la fecha no hay límites máximos admisibles (LMA) ni está definida la ingesta diaria aceptable (IDA) para las moléculas implicadas en la industria del vino y los licores, el contenido máximo de estas sustancias indeseables se proporciona indirectamente por las normas relativas a los materiales de contacto directo.

Así, si un vino o una bebida espirituosa contiene un nivel más elevado de los límites específicos (LME) de migración de ftalatos impuestos por la legislación sobre materiales en contacto con productos alimenticios, éstos demostrarían el uso de un material en contacto no conforme. Los productos destinados al consumo humano, por lo tanto, tampoco serían conformes y no deberían comercializarse en al menos la Unión Europea.

Teniendo en cuenta los elementos expuestos anteriormente y en ausencia de datos publicados sobre el tema, ha resultado muy interesante realizar un estudio de los contenidos de ftalatos en diferentes tipos de vinos y destilados, así como en varios materiales que puedan estar en contacto con ellos de forma frecuente y prolongada, a fin de identificar las principales fuentes de enriquecimiento de los productos contaminantes. Después de una rápida visión general sobre el estado de contaminación de vinos y destilados, se presentan a continuación los resultados del estudio preliminar en la identificación de las principales fuentes de contaminación en la industria del vino y se proponen algunas soluciones para su eliminación.

5-. Resultados analíticos en vinos y destilados: en honor a la verdad, no se ha realizado un estudio estadístico lo suficientemente representativo para tomar conclusiones determinantes, pero si para obtener una primera aproximación del estado del arte actual en la materia. La cantidad de muestras (n=100) y la diversidad geográfica de los productos analizadas en la etapa de puesta en marcha, pueden proporcionar una excelente visibilidad acerca del panorama de los ftalatos en vinos tranquilos; el número de muestras (n=30) y la diversidad de procedencia de los destilados son limitados a una única región europea, por lo que la interpretación de los resultados resulta más frágil.

5.1-. Naturaleza y niveles de ftalatos encontrados en vinos: se analizaron las diferentes moléculas de ftalatos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas según el protocolo de referencia OIV. Sobre las 13 moléculas investigadas, se encontraron 3 de forma significativa, di-butil ftalato (DBP), di-etil ftalato (DEHP) y bencil-butyl ftalato (BBP). Las otras moléculas no están presentes a un nivel detectable. Las concentraciones medibles son muy variables de una muestra a otra (*Tabla I*). Si tan sólo el 15% de las muestras examinadas contienen niveles cuantificables de DEHP y BBP ($> 0,010$ mg/kg), el 59% de los vinos contienen cantidades importantes de BPD, con un valor promedio cercano a $0,0587$ mg/l. Tan sólo el 17% de las muestras no contienen cantidades detectables de por lo menos uno de los ftalatos repro-tóxicos regulados por el Reglamento UE N° 143/2011 y el 19% contienen solamente trazas no cuantificables. El Di-isobutil ftalato (DiBP) se encuentra sólo en contenidos trazas ($> 0,004 < 0.01$ mg/kg) y en sólo un 4% de las muestras. Los resultados se expresan en mg/kg y no por litro para tomar en cuenta las variaciones de grado alcohólico y acercarse a la regulación legal sobre las migraciones.

Tabla I - Concentración de los ftalatos más importantes encontrados en los vinos (n=100)

Molécula (mg/L)	Media	Desv. típica	Coef. variación	Mediana	Mínimo	Máximo	% vino con cont. cuantificables
DBP	0,273	0,591	217%	0,0587	< 0,004	2,212	59%
BBP	0,008	0,024	314%	0,000	< 0,004	0,122	15%
DEHP	0,134	0,350	262%	0,000	< 0,004	1,1317	15%

5.2.- Naturaleza y niveles de ftalatos encontrados en destilados: dado su alto contenido en etanol y las características de solubilidad de los ftalatos, los destilados y bebidas espirituosas suelen presentar mayores concentraciones de estos compuestos. En la práctica, los destilados analizados con una concentración de etanol entre 40 y 45% de alcohol en volumen tienen concentraciones ligeramente superiores (*Tabla II*), aunque el enfoque hay que realizarlo respecto a las diferencias en la naturaleza y frecuencia de los niveles cuantificables. El DBP (media = 0,105 mg/kg) y el DEHP (media = 0,353 mg/kg) son las moléculas encontradas con mayor concentración y frecuencia (90% de los casos). El BBP se encuentra en el 40% de los casos (en comparación con el 15% en vinos) con un promedio de 0,026 mg/kg y con una fuerte variabilidad.

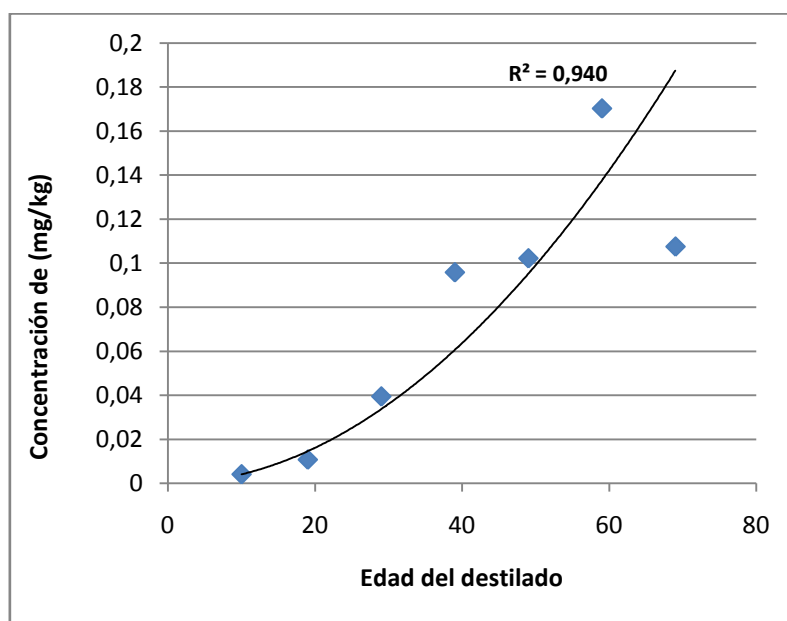
El Di-isobutil ftalato (DiBP) se encuentra en el 25% de los espirituosos analizados. Sin embargo, cabe señalar que sólo los aguardientes más viejos (> 20 años de edad) contienen niveles medibles (*Figura 1*), en el resto de los casos, únicamente son detectables trazas de esta molécula (< 0,010 mg/l en el 10% de los casos). Este ftalato en particular parece presentarse como contaminante en aguardientes producidos en una época determinada, ya que en los más recientes no ha aparecido. Finalmente, el 100% de las muestras de espirituosos analizadas contienen al menos uno de los ftalatos reprotoxicos investigados por la UE Reglamento N° 143/2011 CE.

Tabla II - Concentraciones de los ftalatos más significativos en las muestras de bebidas espirituosas de origen vínico (n=30)

Molécula (mg/kg)	Media	Desv. típica	Coef. Variación	Mediana	Mínimo	Máximo	% de muestras con concentración medible
DBP	0,314	0,323	103%	0,104	<0,004	1,083	90
BBP	0,026	0,037	142%	0,000	<0,004	0,096	40
DEHP	0,513	0,326	64%	0,353	<0,004	1,522	90
DiBP	0,103	0,046	45%	0,000	<0,010	0,170	25*

*: muestras de más de 20 años de edad, véase la figura 1

Figura 1 - Relación entre contenido del DiBP y la edad de los espirituosos analizados



5-3-. Niveles de ftalatos en materiales de contacto con vinos y destilados: se han analizado diversos materiales que se encuentran con cierta frecuencia en bodegas de vinificación y crianza compuestos por polímeros y que pueden contener ftalatos, con la finalidad de identificar las principales fuentes de contaminación de vinos y bebidas espirituosas.

En las bodegas se utilizan con frecuencia diferentes polímeros para bombear, conservar y manipular vinos y licores (tanques, bombas, mangueras, cierres, recipientes, superficies de tanques revestidos con resinas epoxi...) es decir, que se encuentran en contacto directo durante períodos más o menos prolongados (*Tabla III*). Según los resultados obtenidos, se han encontrado diferentes moléculas de ftalatos presentes en la lista positiva de moléculas autorizadas en materiales de contacto directo con alimentos, pero también se ha podido identificar DMP en paredes de tanques cubiertos con resina de poliéster y fibra de vidrio, molécula por cierto no autorizada.

En general, los materiales hechos en base de polietileno (HDPE y LDPE) y polisiloxano (silicona) no contienen o sólo trazas de ftalatos. Las mangueras que se utilizan para bombear contienen niveles significativos de DEHP o DiNP según su constitución. Las resinas epoxi utilizadas para el revestimiento de tanques de almacenamiento y vinificación, dependiendo de su naturaleza, pueden representar una importante fuente de contaminación para DBP y DiBP.

Entre los tapones utilizados para el cierre de las botellas, algunos de ellos están compuestos de plástico y otros, llevan corcho aglomerado con diversos materiales adhesivos sintéticos. Los análisis realizados sobre varios de estos materiales no los identifican como importantes fuentes de contaminación (*Tabla IV*). Sin embargo, se han observado presencia de pequeñas cantidades de DiBP en algunos tapones sintéticos, compuesto que no se debe encontrar en materiales de contacto directo con bebidas alimentarias.

El estudio de algunas membranas flexibles utilizadas para el embalaje final del vino (tipo bag in box™; (A) 2.5 y (B) 5 l) muestra que ciertas piezas de plástico pueden contener DiNP (*Tabla V*). Sin embargo, dada la masa y su superficie desarrollada en contacto con el vino y el LME de DiNP, el riesgo de migración puede ser considerado como inexistente. Las otras bolsas, utilizadas en contacto directo y en períodos diferentes de tiempo, contienen sólo trazas de ftalatos sin consecuencias.

Tabla III- Contenidos en ftalatos de diferentes materiales encontrados frecuentemente en contacto directo con vinos & espirituosos en bodegas

Concentración en µg / g de materia seca, extracción total Soxhlet-diclorometano																	
Moléculas	Rotor bomba rotativa	Junta cierre cuva	Rotor bomba mono	Cámara bomba peristáltica	Cuva fibra de vidrio	Cuva plástico	Manguera ondulada	Manguera Ondulada2	Manguera Ondulada3	Manguera Ondulada4	Manguera Ondulada5	Baste plástico	bandeja transport	Bac blanco remontado	Bidón sol. sulfuroso	Revest. cuva epoxi 1	Revest. cuva epoxi 2
DMP	nd	nd	nd	nd	4237	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	ne	nd
DiMP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DEP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	trazas	trazas
DAP	nd	nd	nd	nd	trazas	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DBP	nd	trazas	trazas	trazas	nd	nd	trazas	trazas	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	trazas	82419
DiBP	trazas	trazas	28	72	trazas	trazas	46	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	nd	2783
DiPP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BBP	nd	nd	nd	24	nd	nd	37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DEHP	848	29684	trazas	trazas	30	trazas	15876	199705	33	trazas	268	41	trazas	97	trazas	nd	40
DOP	nd	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	65263	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DiNP	trazas	225	nd	nd	nd	nd	trazas	113	nd	nd	102081	nd	nd	trazas	nd	nd	nd
DiDP	nd	1802	nd	nd	nd	nd	58	2037	3249	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Tabla IV- Contenidos en ftalatos de diferentes tipos de obturadores utilizados en el embotellado de vinos & espirituosos

Concentración en µg /tapón, extracción total Soxhlet-diclorometano														
Moléculas	Tapón sintético 1	Tapón sintético 2	Tapón sintético 3	Tapón sintético 4	Tapón sintético 5	Tapón A	Tapón C	Tapón D	Junta cápsula rosca	Junta cápsula PET	Microgranul. 1	Microgranul. 2	Microgranul. 3	
DMP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
DiMP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
DEP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	traces	traces	nd	nd	nd	
DAP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
DBP	nd	traces	traces	traces	traces	traces	nd	nd	traces	nd	traces	nd	nd	
DiBP	305	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	nd	traces	nd	nd	
DiPP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
BBP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
DEHP	traces	234	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	156	nd	traces	
DOP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
DiNP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	traces	nd	nd	
DiDP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	

Tabla V-Contenidos de ftalatos en diferentes componentes de dos modelos de útiles sintéticos (tipo Bag in Box™)

Concentración en µg /g, extracción total Soxhlet diclorometano					
Moléculas	Bolsa BIB (A)	Cuello BIB (A)	Grifo BIB (A)	Cuello BIB (B)	Bolsa BIB (B)
DMP	nd	nd	nd	nd	nd
DiMP	nd	nd	nd	nd	nd
DEP	trazas	nd	nd	nd	nd
DAP	nd	nd	nd	nd	nd
DBP	nd	nd	nd	nd	nd
DiBP	nd	trazas	trazas	trazas	trazas
DiPP	nd	nd	nd	nd	nd
BBP	nd	nd	nd	nd	nd
DEHP	trazas	48	trazas	trazas	trazas
DOP	nd	828	nd	nd	nd
DiNP	nd	21803	nd	nd	nd
DiDP	nd	34	nd	nd	nd

5.4.- Identificación de riesgos de contaminación por materiales en contacto directo:

los materiales utilizados en contacto directo con productos alimenticios deben poseer un certificado alimentario emitido en base a la capacidad de migración global de sustancias desde el material hacia el producto alimenticio objeto del certificado (o más exactamente en su simulación tipo estándar); estos migrantes no deben afectar a la composición de los alimentos, y claro está, tampoco a sus cualidades organolépticas. Las buenas prácticas de fabricación deben permitir una migración inferior a 10 mg/dm², este límite se considera suficiente para dar fe de la inercia de un material con base plástica.

Si una determinada sustancia utilizada en la composición de un material tiene un cierto riesgo toxicológico, como es el caso de los ftalatos, éste debe llevar a cabo la determinación de su conformidad según los límites de migración específica (LME) medidos en condiciones estandarizadas. Estos LME varían según las moléculas y los productos alimenticios; la *Tabla VI* presenta una síntesis de los límites de los ftalatos predominantes que están permitidos para entrar en contacto con los vinos y bebidas espirituosas; las sustancias no autorizadas no deben ser detectables (< 0,01 mg/kg de alimento).

Tabla VI – Límites de migración específica de ftalatos (LME) en productos alcohólicos según el Reglamento CE/10/2011

Molécula	Abreviatura	LME mg/kg
Benzil-butyl ftalato	BBP	30
Di-etil ftalato	DEP	No autorizado (<0,01)
Di-butyl ftalato	DBP	0,3
Di-metil ftalato	DMP	No autorizado (<0,01)
Di-metil- <i>iso</i> ftalato	iDMP	0,05
Di-etilhexil ftalato	DEHP	1,5
D- <i>n</i> -octil ftalato	DNOP	60
Di- <i>iso</i> -nonyl phtalate	DINP	60
Di- <i>iso</i> -decil ftalato	DIDP	60
Di-allyl-ftalato	DAP	No detectado (<0,01)
Di- <i>iso</i> -pentil ftalato	DiPP	No autorizado (<0,01)
Di- <i>iso</i> -butyl-ftalato	DiBP	No autorizado (< 0,01)
Di-ciclohexil ftalato	DCP	No autorizado (<0,01)

El contenido en ftalatos de un material no dice nada en realidad sobre el riesgo de su migración real en el vino o en los licores. Según la naturaleza del material, su estructura, textura, molécula considerada y superficie expuesta al contacto con la bebida, el potencial de migración puede ser muy diferente. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo pruebas de migración en condiciones estándar (simulando 20% de etanol en vol., 3% de ácido acético en vol., 10 días a 60°C o 30 días a 40°C para los vinos y 50% vol. para los espirituosos) con el objetivo de determinar de forma precisa el riesgo potencial que representa una fuente de contaminación perniciosa.

Tabla VII - Niveles de ftalatos en dos vinos (12,5% vol.) guardados en un mismo tanque recubierto de resina epoxi durante diferentes periodos de tiempo y duración y composición del revestimiento de la cuba en ftalatos después de su aplicación

	vino 1	vino 2	LME (mg/kg)
Duración estocage (meses)	25	19	
Vino			
DBP mg/kg	0,453	0,158	0,300
DiBP mg/kg	0,012	nd	0,010
Conform. de vino/LME materiales	No	Si	
Revestimiento epoxi			
DBP	80 mg/g		
DiBP	2 mg/g		
Revestimiento aplicado	135 g/m ²		
Ratio superficie/volumen de la cuva	0,066 m ² /l		
Masa de revest./volumen de vino aplicación monocapa	8,97 g/l		

Una buena pregunta sería la siguiente: ¿los certificados alimentarios suministrados por los fabricantes valen la pena frente al problema de los ftalatos? La respuesta es que no mucho o casi nada si no se determina en ellos el LME y si el grado alcohólico del simulante no es representativo del producto conservado; muchas resinas epoxi se utilizan en contacto con espirituosos sin haber sido probadas en condiciones de más de 20% en vol. de etanol... El siguiente ejemplo se refiere a dos vinos con el mismo grado alcohólico (12,5% vol. +/- 0.1) mantenidos en el mismo tanque cubierto por una resina epoxi supuestamente compatible para el contacto directo con alimentos, resina aplicada sobre la superficie del depósito en 1995 (hace 18 años). Los vinos permanecieron en la cuba durante períodos que van desde un año y medio a dos años (*Tabla VII*).

El análisis del primer vino permite detectar DBP, autorizado en materiales para contacto con alimentos, pero en una concentración que no supera el límite de migración específico (LME). También se detecta en este mismo vino una cantidad baja de DiBP, cercana al límite LME, compuesto sin autorización para el contacto con los alimentos. Este vino ha sido elaborado en contacto con un material que no cumple con las disposiciones vigentes respecto a los materiales en contacto con alimentos y por lo tanto, no puede ser comercializado para el consumo humano. El otro vino estuvo menos

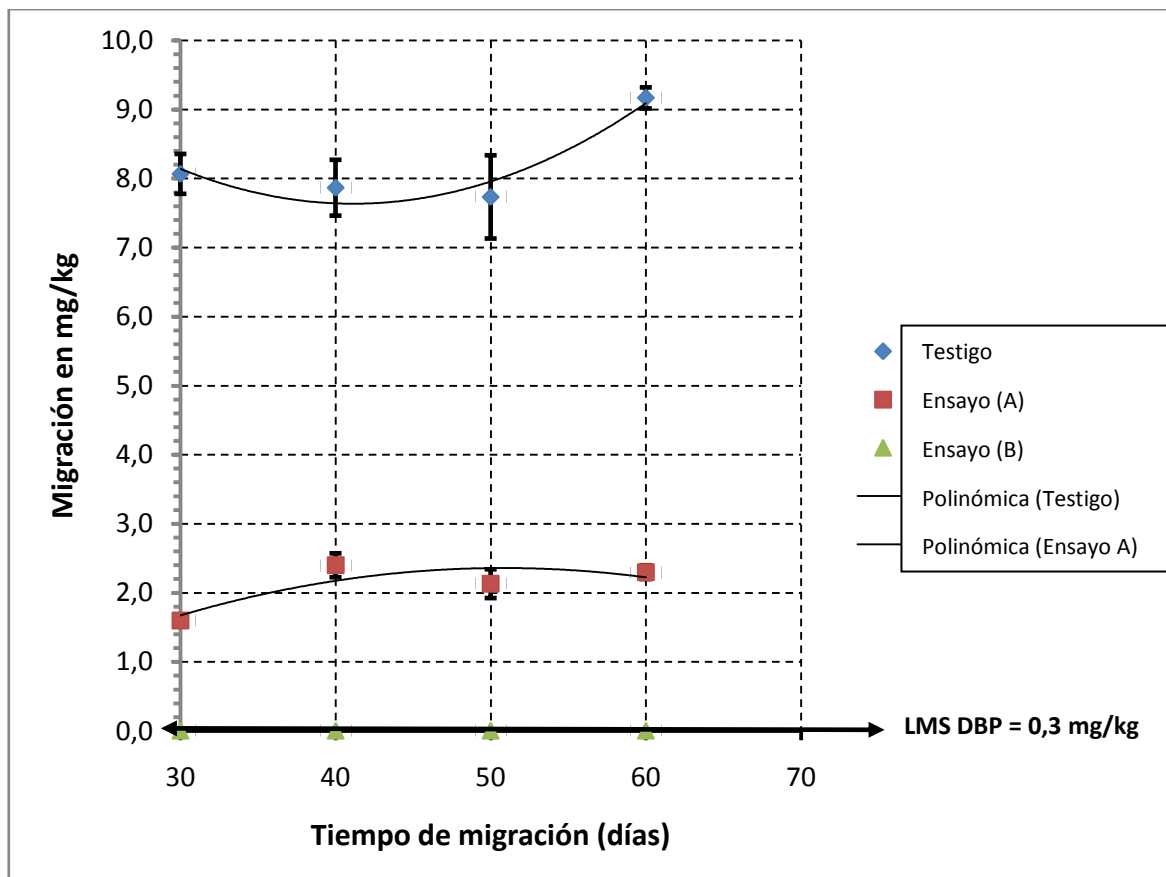
tiempo en el mismo tanque (19 meses frente a 25); la tasa de migración no es proporcional única ni directamente al tiempo de conservación. Este vino si se considera que cumple con la reglamentación debido a que los niveles medidos son inferiores al LME. Si el tiempo de almacenamiento en este mismo recipiente se hubiera prolongado, es probable que este mismo vino alcanzase el estatus de no conforme. En efecto, el análisis del revestimiento revela altos niveles de DBP total (0,08%), así como, aunque prohibido en contacto con alimentos, de una pequeña pero sin embargo significativa cantidad de DiBP (0.002%). Dada la concentración de ftalatos en la resina y su tasa de migración anual (medido en este caso entre 0.005 y 0,015 %/año), podemos considerar que este tipo de resina epoxi tiene un potencial casi infinito de contaminación.

5.5-. Conformidad de vinos y espirituosos a la normativa vigente: en general, comparando los niveles medidos en las muestras de vinos y espirituosos analizados con los LME para los materiales en contacto con alimentos, hay menos de un 4% de los vinos analizados que se aproximan a los LME de DEHP y un poco más del 11% que están disconformes porque exceden el LME del DBP (0,3 mg/kg). Con respecto a los espirituosos, el 19% de las muestras analizadas son consideradas no conformes en relación al LME de BPD y casi el 7% de las muestras se acercaron al LME de DEHP. Los destilados envejecidos analizados aparecen a menudo excesivamente contaminados por contacto por DiBP, no autorizado para contacto directo con los alimentos (> 0,01 mg/kg). Los productos elaborados en contacto con un material que no cumple con la reglamentación sobre materiales en contacto con alimentos no deberían entonces colocarse en el mercado.

5-6-. Búsqueda de una solución para evitar la contaminación de revestimientos epoxi no conformes: ciertos depósitos recubiertos hace ya más de 10 años tiene una capacidad de contaminación muy significativa; sería deseable no utilizar estos recipientes para el almacenamiento prolongado ni para la maduración del vino o considerar su reconstrucción con resinas modernas que cumplan con la normativa vigente, o mejor aún, que no contengan ningún ftalato, ni bisfenol A ni derivados, para así anticiparse a los acontecimientos respecto a ciertas regulaciones que entrarán en vigor a nivel mundial en relación a los materiales que puedan entrar en contacto con alimentos. Esta última opción es por supuesto la mejor, pero también la más cara.

Con el fin de paliar este inconveniente, lo ideal sería aplicar mediante un tratamiento específico de adhesión un nuevo revestimiento con efecto barrera que no contenga migrantes indeseables y que se oponga a la migración de los contenidos de la capa subyacente (tratamiento no descrito en este trabajo) y sin eliminar el revestimiento antiguo. Las pruebas realizadas se llevan a cabo sobre placas experimentales preparadas en el laboratorio y colocadas a $40^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ durante tiempos variables (de 30 a 60 días) en contacto con una solución modelo simulando un producto alcohólico (etanol al 20% en vol, ácido acético al 3%, $6 \text{ dm}^2/\text{l}$). Se han realizado tres repeticiones por prueba según el protocolo estándar. Sobre una capa de base epoxi, que contiene 10 mg/g de DBP y DiNP, se aplica una capa barrera (A) o (B) por ensayo de composición y densidad de capa sin revelar y se mide la migración de ftalatos en el tiempo (*Figura 2*).

Figura 2 - Estudio del efecto barrera a la migración de dos revestimientos epoxídicos diferentes. Evolución de la migración de DBP en el tiempo en solución simulante “vino” (3 repeticiones por cada ensayo)



A pesar del importante contenido de DiNP en la capa testigo, este compuesto no migra en una concentración significativa en el medio modelo (LME DiNP = 9 mg/kg). El

DBP, en la misma concentración, migra en cambio mucho más fácil y rápidamente en la solución, superando los límites específicos LME (0,3 mg/kg). El revestimiento (A) reduce la migración un 71% en comparación con el control estándar al final del período del estudio (40 días), pero el LME del DBP fue aún rebasado (2,3 mg/kg); la observación detallada del revestimiento permite notar ciertas grietas en el espesor del recubrimiento, produciendo una falta de integridad y homogeneidad de la protección. Por otro lado, el revestimiento (B) si permite que se impida la migración del DBP desde la capa contaminada. A pesar de las severas condiciones físicas y químicas, se obtiene un 100% de eficiencia y la migración es sistemáticamente menor al LME; el revestimiento (B) es entonces considerado mecánicamente resistente en el medio y tiene un efecto barrera demostrado y eficaz.

Usando una solución como la detallada anteriormente se resolvería la situación de incumplimiento de resinas antiguas sin estar obligados a proceder a su destrucción completa y sustitución de los revestimientos contaminantes, proceso lento y muy costoso. Por otra parte, se deben comprobar de nuevo estos resultados con bebidas espirituosas con un grado alcohólico superior al 20% para atestiguar la efectividad real de esta solución en este caso en particular.

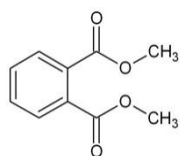
6-. Discusión y conclusiones: el estudio realizado que aquí se presenta muestra que el DBP, el DEHP y el BBP son los ftalatos más predominantes encontrados en vinos y bebidas espirituosas. El DBP estadísticamente es el más frecuente y es la molécula más abundante en vinos; el DBP y DEHP son dos de los ftalatos más comunes y abundantes encontrados en las bebidas espirituosas. El DiBP, que no forma parte de la lista positiva de ftalatos autorizados en contacto con alimentos, se encontró en concentración esporádicamente repartidas en los espirituosos de más de veinte años de edad y en vinos más excepcionalmente.

Si nos referimos al Reglamento nº 10/2011 CE de 14 de Enero de 2011 sobre materiales en contacto con alimentos, parece ser que aproximadamente el 11% de los vinos controlados y 19% de los espirituosos analizados en este estudio contienen una cantidad de DBP que supera el LME permitido en productos alcohólicos. Por lo tanto, según el decreto del 02 de Enero de 2003 y el artículo L.212.1 del código de consumo, estos productos no cumplen la normativa y no deberían ser suministrados para el consumo humano.

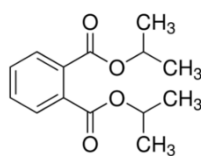
El estudio de los diferentes materiales presentes frecuentemente en instalaciones vitivinícolas muestra que un número importante de polímeros, conteniendo a veces cantidades elevadas de ftalatos permitidos en contacto con alimentos, se encuentran fácilmente en contacto con vinos y bebidas espirituosas. Es conveniente entonces eliminar de las bodegas todo tipo de materiales que contengan éstos compuestos. Teniendo en cuenta los parámetros de migración de ftalatos en vino y bebidas alcohólicas, son los depósitos con revestimientos de resina epoxi los que representan la principal fuente de contaminación. También es posible identificar ciertos ftalatos no autorizados para el contacto con alimentos, como el DMP y el DiBP en las paredes de tinajas en poliéster (con fibra de vidrio) y resinas epoxi. Por lo tanto, es deseable que los productores de vino realicen un control de los revestimientos de la bodega y con mayor razón si se trata de revestimientos con más de diez años, para así evaluar el riesgo de contaminación en sus instalaciones. Además de los ftalatos, sería deseable controlar también la presencia de otros migrables a menudo asociados con estas sustancias y que también pueden causar problemas respecto a la Reglamentación (bisfenol A y derivados, Nonil-1-fenol, aminas aromáticas, ácido maleico y derivados, 1,3-butadieno).

En el caso de recubrimientos contaminados, no merece la pena seguir utilizando estos depósitos o se debe reducir considerablemente el tiempo de residencia de los vinos en los mismos; los espirituosos que contengan una fuerte tasa de etanol tienen un poder de extracción de ftalatos atrapados en los materiales aún más potente y rápida que los vinos. Los depósitos con revestimientos contaminados se pueden eliminar y rehabilitar con resinas modernas libres de ftalatos. Algunas pruebas llevadas a cabo en Laboratorios Excell han ayudado a desarrollar una técnica alternativa que puede hacer posible, manteniendo la capa de revestimiento antigua, la implementación de una capa superpuesta a modo de barrera, realizando la operación más rápidamente y con un coste menor.

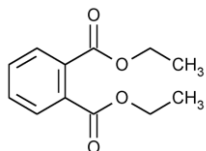
En vista de las principales fuentes de contaminación identificadas en este trabajo, también de las secundarias, parece posible reducir rápidamente el nivel de riesgo de contaminación y de no conformidades en un plazo corto de tiempo. Sería deseable que los productores de vino y espirituosos procedan rápidamente a llevar a cabo una evaluación de los niveles de riesgo caso por caso. La eliminación de todos los materiales que contengan cantidades significativas de ftalatos en enología es deseable y posible en un plazo breve si así se desea.



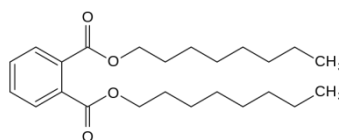
Dimetil ftalato (DMP)



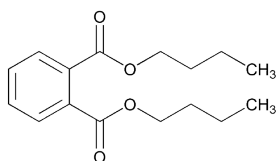
Di-isopropil ftalato (DIPP)



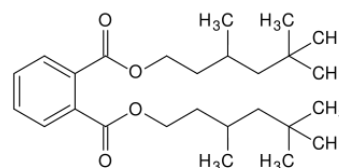
Dietil ftalato (DEP)



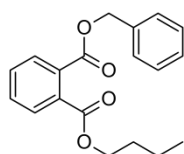
Di-n-octil-ftalato (DnOP)



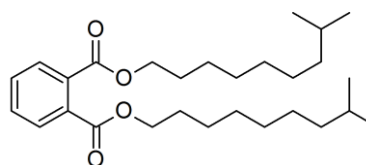
Dibutil ftalato (DBP)



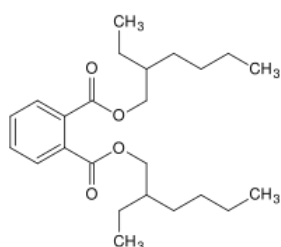
Di-isononil ftalato (DiNP)



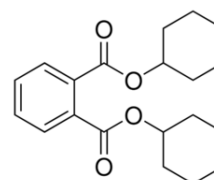
Butil-Benzil ftalato (BBP)



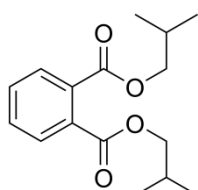
Di-isodecil ftalato (DiDP)



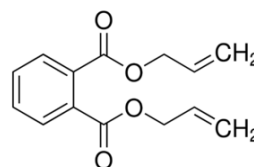
Di-etilhexil ftalato



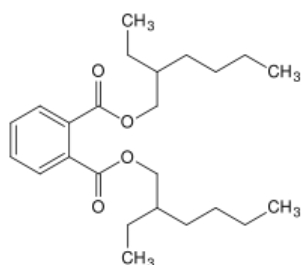
Di-ciclohexil ftalato (DCHP)



Di-isobutil ftalato DIBP)



Di-allil ftalato (DAP)



Di-isometil-ftalato
(DIMP)

Tabla VIII - estructura química de los principales ftalatos que pueden ser encontrados en vinos y licores

7-. Bibliografía:

Arrêté du 2 janvier 2003 relatif aux matériaux et objets en matière plastique mis ou destinés à être mis au contact des denrées, produits et boissons alimentaires. République Française NOR:ECOC0200138A, version consolidée au 01 janvier 2014.

Article L.212.1 Code de la Consommation de la République Française modifié par Ordonnance n°2004-670 du 9 juillet 2004 - art. 6 JORF 10 juillet 2004.

ASTM D7083-04. Standard Practice for Determination of Monomeric Plasticizers in Poly (Vinyl Chloride) (PVC) by Gas Chromatography, ASTM Standards.

Blount BC, Manori JS, Caudill SP, Needham LL, Pirkle JL, Sampson EJ, Lucier GW, Jackson RJ, Brock JW, 2000. Levels of seven urinary phthalate metabolites in a human reference population. *Environ. Health Perspect.* 108(10):979-982.

Bolgar M., Hubbal J., Groeger J., Meronek S., 2008, Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives. CRC Press. Taylor & Francis Group, ISBN: 978-1-4200-4487-4.

Casajuana N., Lacorte S., 2003. Presence and release of phthalic esters and other endocrine disruptors compounds in drinking water. *Chromatographia*, 57: 649-655.

CE°N°10/2011 de 14 Enero 2011 de 14 Enero 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires. Journal Officiel de l'Union Européenne du 15 janvier 2011.

CE N°143/2011 de 17 Febrero 2011 modifiant l'annexe XIV du règlement (CE) n o 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH). Journal Officiel de l'Union Européenne du 18 février 2011.

Decreto N°2006-1361 de 9 Noviembre 2006 relatif à la limitation de l'emploi de certains phtalates dans les jouets et les articles de puériculture. République Française. NOR: ECOC0600136D, version consolidée au 16 mai 2013

Directiva CE 2005/84 de 14 Diciembre 2005 modifiant pour la vingt-deuxième fois la directive 76/769/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (phtalates dans les jouets et les articles de puériculture). Journal Officiel de l'Union Européenne du 27 décembre 2005.

Directiva 97/711 CEE, du 18 octobre 1982 établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Journal Officiel de l'Union Européenne du 19 octobre 1982.

Directiva 93/8/CEE de la Commission, du 15 mars 1993, modifiant la directive 82/711/CEE du Conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.. Journal Officiel de l'Union Européenne du 16 mars 1993.

Duty SM, Singh NP, Silva MJ, Barr DB, Brock JW, Ryan L, Herrick RF, Christani DC, Hauser R 2003. The relationship between environmental exposures to phtalates and DNA damage in human sperm using the neutral comet assay. *Environ. Health Perspect.*, 111(9):1164-1169.

EPA, Environmental Protection Agency, 1997. Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment analysis. Washington, DC, 630/R-96/012.

IARC, 2000. Some Industrial Chemicals. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon, France. 77 : 41-148.

IRIS, Integrated Risk Information System. 2003, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, MICROMEDEX, Inc., Greenwood Village, Colorado

Huang L., Liu Z., Yi L., Liu C., Yang D., 2011, Determination of the banned phthalates in PVC plastic toys by the Soxhlet extraction-gas chromatography/mass spectrometry. *Int. J. Chem.*, vol 3, 2, 169-173.

Ley N° 212-1442 de 24 Décembre 2012 visant à la suspension de la fabrication, de l'importation, de l'exportation et de la mise sur le marché de tout conditionnement à vocation alimentaire contenant du bisphénol A (1). République Française. NOR: AFSX1240700L, version consolidée au 27 décembre 2012.

Melnik RL, 2001. Is peroxisome proliferation an obligatory precursor step in the carcinogenicity of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)? *Environ. Health Perspect* 109(5):437-442.

Melnick RL, 2002. The IARC evaluation of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP): a flawed decision based on an untested hypothesis. *Int. J. Occup. Environ. Health* 8(3):284-6.

Melnick RL, 2003. Suppression of crucial information in the IARC evaluation of DEHP. *Int. J. Occup. Environ. Health* 9(1):84-5.

Norma EN 14372, 2004. Child use and care articles - Cutlery and feeding utensils -Safety requirements and tests, AFNOR Editions, Paris.

Norma EN 13130, 1-28. 1^e janvier 2003. Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires - Matière plastique. AFNOR Editions, Paris.

Nota informativa Générale Contrôle et Répression des Fraudes, République Française, DGCCRF N° 2004-64 du 6 mai 2004 relative aux matériaux au contact des denrées alimentaires. DGCCRF, Paris.

OIV, Office International de la Vigne et du Vin, 2013. Recueil International des méthodes d'Analyse des Vins et Spiritueux, OIV-SCMA 477-2013. Méthode de dosage des phtalates dans les vins par le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse.

OIV, Office International de la Vigne et du Vin, 2013. Recueil International des méthodes d'Analyse des Vins et Spiritueux, OIV-SCMA 521-2013. Méthode de dosage des phtalates dans les spiritueux par le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

Piringer OG, Baner AL, 2008. Plastic packaging. Interactions with food and pharmaceuticals. Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31455-3.

Rivas A., Olea N., Olea-Serrano F., 1997. Human exposure to endocrine-disrupting chemicals: Assessing the total estrogenic xenobiotic burden. *Trends in Analytical Chemistry*, 16:613-619.

Vanden Heuvel JP, 1999. Peroxisome proliferator-activated receptors (PPARS) and carcinogenesis. *Toxicol. Sci.*; 47(1):1-8