

Fecha: 28 Enero 2000	Número de páginas (incluida portada): - 7 -
Para: xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx Sr. xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx Director Geral xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx xxxx xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx	De: Ingeniería Analítica S.L. Joan R. Gibert Director General Técnico Ctra. Cerdanyola, 73 - Apdo.282 08190 Sant Cugat del Valles
Fax : [xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx] Tel. : [xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx] E-mail: xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx	Fax : [34] 936750516 Tel. : [34] 935902850 E-mail: jrgibert@ingenieria-analitica.com

Asunto: Informe resumido y preliminar del proyecto llave en mano que estamos realizando para ustedes.

Estimado Sr. xxxxxxxxxxxx

Le emitimos un informe resumido y preliminar del trabajo que estamos haciendo para ustedes, relativo a nuestra oferta Nº 1564/12, de:

“Proyecto analítico “ Llave en mano “ para la determinación de las posibles causas, que confieren al agua Xxxxxxxx, envasada en PET, mal olor y/o mal sabor. Estudio de posibles soluciones”.

Quedamos a su disposición para cualquier consulta relativa al mismo.

Cordial y atentamente

Joan R. Gibert



28 de Enero del 2000
Ref. JRG/mc-inf11564/12

Asunto: Informe resumido y preliminar del proyecto llave en mano que realizamos para ustedes, correspondiente a nuestra oferta N° 1564/12

Estimado Sr. Xxxxx,

Desde el día siguiente de nuestra visita a su planta estamos trabajando en el proyecto que nos encargaron.

Le informamos que ya nos encontramos próximos al punto final para tener conclusiones y propuestas de soluciones al problema que tienen ustedes de malos olores y sabores en el agua.

Este primer informe solo tiene la pretensión de informarles muy brevemente de las etapas del proyecto que tenemos cubiertas y realizadas, las que nos quedan pendientes sobre las muestras que recibimos la semana pasada y probablemente de algunas muestras más de agua que casi con seguridad les pediremos la semana próxima para poder concluir con éxito el proyecto encargado.

Algunos análisis y ensayos que tenemos planteados requieren de mucho tiempo para poder garantizar resultados y conclusiones fiables, estamos en ello, y como se desprende de este informe preliminar, en su mayor parte, el problema está centrado en las preformas de PET que les están suministrando a ustedes.

El compromiso inicial que les indicamos en nuestra propuesta y que aquí transcribimos :

“ 3.2 A las 6 semanas de haber recibido todas las muestras, I.A. presentará a XXXXXXXXX los resultados obtenidos, finalizando el proyecto, realizándose las etapas siguientes:

3.2.1 Estudio de las muestras y metodología.

3.2.2 Discusión de resultados.

3.2.3 Determinación de las causas que provocan el problema.

3.2.4 Posibles soluciones.

3.2.5 Informe de la dotación instrumental recomendada para su Departamento de Calidad.”

se tendrá que prorrogar dos semanas más, ya que estamos analizando todas las preformas de PET del molde que fabrica para ustedes, para determinar las cavidades críticas y la calidad de las preforma si cumplen con los estándares reconocidos internacionalmente en cuanto a Acetaldehído residual y la potenciación de otros aldehidos que más tarde migrarán al agua. Estas preformas de PET y otras muestras que les solicitamos, las recibimos la semana pasada y necesitamos unos días más para tener los resultados finales sobre las mismas y que juzgamos serán determinantes.

Le proponemos el día 16 de Febrero para entregarles en Xxxxxxxx, el proyecto final con los resultados y soluciones estudiadas.

Los trabajos realizados hasta ahora han seguido con toda exactitud los indicados en nuestros puntos 2.1 y 2.2 de nuestra propuesta, y han sido ampliados mucho más ya que se han analizado y estudiado posibles contaminantes de muchas otras muestras que les solicitamos en nuestra visita, etiquetas, colas, aceites, aire soplado botellas, productos de limpieza, etc.



Para más información les detallamos los trabajos realizados:

2.1 ESTUDIO Y CONOCIMIENTO PREVIO DE LAS MUESTRAS PARA EL POSTERIOR TRATAMIENTO DE LA MISMA.

- 2.1.1 Extracción concentración en fase sólida.
- 2.1.2 Otros métodos de extracción y concentración.
- 2.1.3 Verificación por GC/ FID y GC/MS.

Esta parte esta totalmente concluida.

2.2 TECNICAS INSTRUMENTALES PREVISTAS Y SUS ACOPLAMIENTOS.

- 2.2.1 Acoplamiento Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas. (GC/MS), en alta resolución. **Concluida en su 80% se está trabajando con últimas muestras remitidas**
- 2.2.2 Cromatografía de Gases FID. **Totalmente concluida.**
- 2.2.3 Acoplamiento GC/MS + Head Space. **Totalmente Concluida**
- 2.2.4 Acoplamiento GC/MS + Espacio Cabeza dinámico. Purge&Trap. **Concluida en su 80% se está trabajando con últimas muestras remitidas.**
- 2.2.5 Acoplamiento FID + Detector Olfativo, determinación olfativa "Snifer". **Totalmente concluida.**
- 2.2.6 GC con detección selectiva, compuestos azufrados. **Se ha sustituido esta determinación por la de GC+Head Space en preformas PET por recomendarlo la marcha del trabajo**
- 2.2.7 Análisis Inorgánicos: de Aniones y Cationes. **Totalmente concluida.**
- 2.2.8 Análisis Microbiológico. **Concluida en su 80% . Probablemente les solicitaremos la semana próxima muestras en garrapas de 33 cl. que hayan sido engarradas hace 20 ó 25 días. Necesitaríamos del mismo lote 15 botellas.**

OTROS ORIGENES DE POSIBLES CONTAMINACIONES : Etiquetas, colas, desinfectantes, aceites, aire soplado , etc. **Totalmente concluidos.**

Le cursamos en el idioma inglés una parte del informe preliminar.

Quedo a su disposición para ampliarle los detalles de su interés, pero para concluir me satisface indicarle que con total seguridad hemos encontrado el problema que tienen ustedes, y que les ayudaremos a resolverlo.

Agradeciéndole su atención, aprovecho la ocasión para saludarle.

Cordial y atentamente.

Fdo. Joan R. Gibert
Director General Técnico



Preliminar

INTRODUCTION

- Some bottles of xxxxxxxxxxxx mineral water have originated consumer claims
- The claims are related to off-taste and off-flavour
- The purpose of this project is to aim at molecules that can give rise to taste or flavour anomalies

PRELIMINARY WORK

After the journey of Mr Joan Ramon Gibert to the Headquarters of the Company late 1999, different kinds of information related to the bottling process have been considered. These informations cover a wide range of points from the very origin of the water to the final product.

Two different kinds of analysis have been transmitted by Aguas de xxxxxxxx to Ingeniería Analítica:

- analysis on the chemical composition of the water
- analysis of volatile and semi-volatile compounds performed by Aguas de xxxxxxxxxxxx

From the analysis done by Aguas de xxxxxxxx, one point has attracted our attention:

acetaldehyde

As far as we know, acetaldehyde is a migrant that can be transmitted to water by the plastic material of the bottle (PET), and it makes the object of serious controls by the companies bottling liquids.

Acetaldehyde concentrations as low as 15 – 20 µg/l in water have been reported as a source of off-flavour and off-taste. Therefore and after a careful study of the analytical data supplied by Aguas de xxxxxxxx, we have proceeded to a further research on acetaldehyde and also on other possible volatile compounds not detected along the work performed previously.

ANALYTICAL PATHWAY

While Aguas de xxxxxxxx choose the method known as Close Loop Stripping as a tool to extract volatile and semi-volatile organic compounds from the water samples, we have decided not to come back to such way but to use direct extraction of the organic volatile and semi-volatile compounds by means of conventional dynamic purge. The device used is a Purge and Trap system directly linked to a gas chromatograph equipped with a mass detector. The column used to separate the compounds that elute is a specific column for volatile and semi-volatile compounds.

The results obtained are very interesting, as they show the presence of acetaldehyde, and of other aldehydes as well. Of such aldehydes we would like to focus on **hexanal** and **octanal**. Pure octanal has the same strong smell detected in faulty bottles. Hexanal reacts in the same manner than octanal, the only difference is that the latter is heavier than the former, and therefore the sensation is more pungent if hexanal is present.

The differences indicated by your laboratory on the labels stuck on the bottles that Joan Ramon Gibert brought along, are due to different concentrations of such aldehydes in the water, so as if a low molecular weight series of aldehydes like butanal to hexanal are present together with acetaldehyde, the consumer sensation is somewhat pungent. On the contrary, if higher molecular weight series of aldehydes like octanal to undecanal are present, the sensation is



oily. The pungent sensation is strengthened by the presence of acetaldehyde, and of other short-chain aldehydes from propanal to hexanal.

So, the first analytical results lead to the conclusion that the off-flavour and off-taste problems that arise occasionally are due exclusively to the over mentioned aldehydes.

After an overview on the documents and on the other samples you presented us (labels, glue), and the study of the characteristics of the other products used during the bottling process (lubricants), we have focused our research on the bottle's plastic (PET). Acetaldehyde comes from PET, and the other disclosed aldehydes probably too (they are not present in the other studied elements like labels and glue, and we don't think of them being present in lubricants, nevertheless we leave this last option open for further consideration).

PROPOSED ACTION PLAN

1.- On acetaldehyde

We think that the levels of acetaldehyde detected in faulty bottles are too high. For this reason a control on such substance should be set up by you or by your supplier. This control should be performed on performs, not on the bottles, as a quick manner to avert any deviation of process parameters.

After a quest on acetaldehyde the suggestions are:

- The PET material used to manufacture the performs must allow a fleckless bottling of xxxxxxxx's mineral water. No off-flavours and off-tastes arising from an acetaldehyde migration must be detected. Therefore, and as the acetaldehyde is formed during the preform injection process,
 - the identification of mold cavities with temperature drift (critical cavities) must be performed.
 - At least once per day the contents of acetaldehyde on preforms manufactured by such critical cavities must be analysed.
 - A maximum limit of acetaldehyde must be established for the preforms to be supplied to Aguas de xxxxxxxxxxxxxx

Ingeniería Analítica can bring the necessary equipment and technical support to establish a suitable methodology to control the acetaldehyde in preforms

2.- On the other aldehydes

The other detected aldehydes come surely from PET too. These compounds migrate along with acetaldehyde, and throughout the time. The control of such aldehydes is a routine-check that requires of a Purge and Trap system coupled to a GC/MS device.

We strong believe that the way to foil the migration of other aldehydes (from C3 to C11; propanal to undecanal) is to avoid the formation of high acetaldehyde levels during the preform injection process. Therefore a quality assurance system must be planned, including the acetaldehyde control in the perform.



CONCLUSIONS

- Some bottles of xxxxxxxxxxxx mineral water have originated consumer claims
- The claims are related to off-taste and off-flavour
- The cause of such anomalies is aldehydes
- Aldehydes identified by now are acetaldehyde, hexanal, and octanal
- Pure octanal shows the same smell profile as detected in consumer claims' bottles
- Hexanal show also a very close smell profile to that of octanal, but with a pungent tinge
- The drift between an oily and a pungent sensation is caused by the different ratios of aldehydes
- Acetaldehyde must be strictly controlled on performs to be supplied to Aguas de xxxxxxxxxxxxxxxx, especially on critical cavities
- The temperature on such critical cavities is the factor responsible for an overheating of the PET material leading to an increase in acetaldehyde, and also giving rise to the generation of the other aldehydes mentioned in this report
- Ingeniería Analítica can provide the necessary material, and technical support along to help to establish such control

Joan R. Gibert

