

# CARTE E CARTONI DESTINATI AL CONTATTO CON ALIMENTI: *Aspetti analitici*

Desenzano del Garda – 6 luglio 2010

*VALTER ROCHELLI*

IRCPack S.r.l.



## CARTE E CARTONI: REQUISITI DI COMPOSIZIONE

	Alimenti per i quali sono previste prove di migrazione	Alimenti per i quali NON sono previste prove di migrazione
<b>Materie fibrose</b>	$\geq 75\%$	$\geq 60\%$
<b>Sostanze di carica</b>	$\leq 10\%$	$\leq 25\%$
<b>Sostanze ausiliarie</b>	$\leq 15\%$	$\leq 15\%$

# REQUISITI DI COMPOSIZIONE: METODI

MATERIE FIBROSE

CALCOLO A 100

$$F\% = 100 - (C\% + A\%)$$

SOSTANZE DI CARICA

CENERI (gravimetrica)

$$C\%$$

UMIDITA' (gravimetrica)

SOSTANZE AUSILIARIE

$$A\% = S_{ac}\% + S_{sc}\% + I\%$$

Solub. o parz. sol in H<sub>2</sub>O

ESTR. H<sub>2</sub>O (gravimetrica) S<sub>a</sub>%

Amido totale (+)

ESTRAZIONE (colorimetrica) S''<sub>a</sub>%

Amido solubile (-)

ESTRAZIONE (colorimetrica) S'<sub>a</sub>%

$$S_{ac}\% = S_a\% - S'_a\% + S''_a\%$$

Sol. o parz. sol. In solvente

ESTR. etanolo/benzene 1:2 S<sub>s</sub>%

Colofonia totale (+)

ESTRAZIONE (gravimetrica) S''<sub>s</sub>%

Colofonia solubile (-)

ESTRAZIONE (gravimetrica) S'<sub>s</sub>%

$$S_{sc}\% = S_s\% - S'_s\% + S''_s\%$$

Insolubili in H<sub>2</sub>O e solv.

N<sub>2</sub> Kjeldall  
o resina melamminica  
(spet. UV)

$$I\%$$

# USO DELLE FIBRE DI RECUPERO

Uso delle fibre di riciclo:

solo per alimenti secchi + requisiti di purezza

alimenti secchi = per i quali non sono previste prove di migrazione

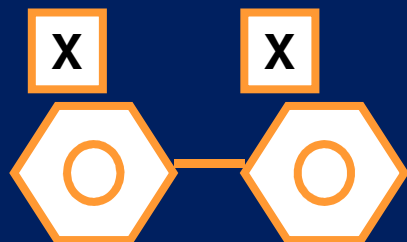
## REQUISITI DI PUREZZA (DM 18/6/79)

- ❑ determinazione del contenuto in policlorobifenili
- ❑ determinazione della migrazione di piombo

È consentita l'aggiunta degli imbiancanti ottici riportati nella lista positiva in quantità non superiore allo 0,3% p/p, calcolato sul secco, singolarmente o insieme.

Le carte e cartoni trattati con imbiancanti ottici, solo se destinati al contatto con alimenti per i quali sono previste prove di cessione, devono essere sottoposti a prove di migrazione di imbiancanti ottici secondo la **Norma Europea EN648**.

## POLICLOROBIFENILI PCB



Le carte per alimenti sono controllate in base a questo parametro perché, uno degli impieghi dei PCB era come additivi per inchiostri da stampa, per inchiostri di carte auto-copianti e come impregnante di carte per condensatori. Le carte di recupero possono quindi contenere questi pericolosi composti, che erano ammessi fino ad un limite di 10 ppm, portato a **2 ppm** con il DM 30/5/01 N°267.

Il metodo analitico prevede un'estrazione delle carte con esano ed una purificazione degli estratti su colonna di "Florisil" prima dell'analisi gascromatografica condotta con un rivelatore a cattura di elettroni (ECD), specifico per i composti alogenati.

In alternativa si utilizza l'analisi in GC/MS con acquisizione in SIM.

## MIGRAZIONE DI PIOMBO 1/2

La determinazione della migrazione di Piombo è il parametro più significativo in quanto è **indice del grado di purezza** delle fibre cellulosiche impiegate.

In una ricerca realizzata e pubblicata dall'**Istituto Superiore di Sanità** si è messa in evidenza, dopo aver analizzato più 600 campioni di carte di differente composizione, una correlazione tra la migrazione di Piombo in acido acetico al 3% e la composizione delle carte testate.

Il limite di **3  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$**  è stato individuato infatti in considerazione del fatto che tutti i campioni di fibre di primo impiego analizzati avevano dato valori inferiori.

## MIGRAZIONE DI PIOMBO 2/2

L'analisi viene eseguita immergendo il campione di carta o cartone, misurato in  $\text{dm}^2$ , in una soluzione di acido acetico al 3%.

Il contatto previsto è di 24 ore a  $40^\circ\text{C}$ .

Al termine la soluzione acetica, opportunamente trattata, viene sottoposta alla determinazione del Piombo mediante spettrofotometria in assorbimento atomico con campionamento in fiamma.

Naturalmente l'utilizzo di una tecnica di determinazione del Piombo più sensibile come la spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (fornetto di grafite) permette la lettura diretta sul liquido proveniente dal contatto senza ulteriori trattamenti di concentrazione del campione.

Il risultato viene espresso in **microgrammi per  $\text{dm}^2$**  di carta o cartone.

Un provino di  $10 \times 10$  cm corrisponde a  $2 \text{ dm}^2$ .

## DM 18/01/91 N°90 – ART. 27 BIS

Cartoncino a più strati ( $\geq 200$  g/m<sup>2</sup> totale )

- copertura, patinato, stampato
- strato intermedio, centro
- strato di retro destinato diretto contatto  $\geq 35$  g/m<sup>2</sup>

Migrazione di piombo:

sullo strato interno separato per alcuni alimenti secchi (non tutti):

pasta non fresca, cereali, panetteria secca senza grassi in sup., legumi secchi o disidratati, legumi freschi con baccello, frutta con guscio, frutta con tegumento esterno protettivo, zucchero, sale, camomilla, tè ed erbe infusionali.

Metodo per separare lo strato di retro e per determinarne la grammatura areica.

**CARTONE ONDULATO?**

# MIGRAZIONI SPECIFICHE

Per carte e cartoni per “liquido di cessione” si intende l’estratto ottenuto da 20 dm<sup>2</sup>(in frammenti) immersi in 1 l di acqua distillata per 24 ore a 40°C.

FORMALDEIDE

Spettrofotometria a 565 nm

FENOLI E CRESOLI

Spettrofotometria a 490 nm

CONSERVATIVI

Biofotometria

**COLORANTI IN MASSA**

Prova di solidità (DM 22/12/67 sez. C)

Confronto visivo scala solidità  
tinte tessuti

# UNO SGUARDO AL FUTURO

NORMATIVA EUROPEA  
??



Risoluzione AP2002 (1)

Package Consiglio d'Europa

- Inventory list composti utilizzati dall'industria cartaria
- Sistema di qualità GMP (ISO 9000 + HACCP)



• linee guida e specifiche requisiti per impiego fibre di recupero

- Le C&C devono essere prodotte secondo GMP

- Non devono cedere agli alimenti sostanze tali da:

Presentare rischi per la salute

Modificare le caratteristiche organolettiche

- Buona qualità microbiologica

- No diossine

- Non devono rilasciare biocidi

- Devono rispondere a:

Requisiti di purezza (Pb, Cd, Hg - PCP)

Lista positiva con QM o SML



# USO DI FIBRE RICICLATE

LINEE GUIDA CHE SI BASANO SU TRE PARAMETRI PRINCIPALI:

## SELEZIONE DEL MACERO

GRUPPO 1: c&c da fibre vergini non stampati, in origine per alimenti

GRUPPO 2: non stampati o stampati in % molto bassa

GRUPPO 3: c&c da supermercati e da raccolta domestica (giornali, scatole, brochures)

## PROCESSO DI RITRATTAMENTO

LIVELLI da 1 (+ blando) a 5 (+ spinto)

## TIPO DI ALIMENTO

TIPO 1: alimenti acquosi e/o grassi

TIPO 2: alimenti secchi non grassi (inclusi i surgelati)

TIPO 3: alimenti sgusciati o pelati prima dell'uso

# USO DI FIBRE RICICLATE

Alimenti	Gruppo macero	Processo Ritrattam	Test addizionali potenziali contaminanti
<b>TIPO 1</b> alimenti acquosi e/o grassi	GRUPPO 1 GRUPPO 2 GRUPPO 3		NN Chetone di Michler,DIPN,DEAB,HTTP,ftalati, Solventi, col. Azot.,AAP, IPA, BP Chetone di Michler,DIPN,DEAB,HTTP,ftalati, Solventi, col. Azot.,AAP, IPA, BP
<b>TIPO 2</b> alimenti secchi non grassi	GRUPPO 1 GRUPPO 2 GRUPPO 3		NN DIPN ,HTTP,ftalati, solventi,IPA, BP DIPN ,HTTP,ftalati, solventi,IPA, BP
<b>TIPO 3</b> alimenti sgusciati o pelati prima dell'uso	GRUPPO 1 GRUPPO 2 GRUPPO 3		NN NN NN

**STADI  
PROCESSO**

**QUALITA'  
MACERO**

## REQUISITI DI PUREZZA

Pentaclorofenolo	0,15 mg/kg
Cadmio	0,002 mg/dm <sup>2</sup>
Piombo	0,003 mg/dm <sup>2</sup>
Mercurio	0,002 mg/dm <sup>2</sup>



# LISTA POTENZIALI CONTAMINANTI

Chetone Di Michler

4,4'- bis (dietilamino)benzofenone (DEAB)

Di isopropilnaftaleni (DIPN)

Terfenili parzialmente idrogenati (HTTP)

Ftalati

Solventi

Coloranti azo

Sbiancanti ottici

Ammine aromatiche primarie (AAP)

Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Benzofenone (BP)

# CONTAMINANTI ORGANICI DELLE FIBRE DI RECUPERO

## Definizione:

Composto o sostanza che migra (o che può migrare) dall'imballaggio alla parte edibile con rischio di danno tossicologico od organolettico o di alterazione della composizione a carico della parte edibile stessa.

Composti non listati, non intenzionalmente aggiunti, provenienti anche dagli strati o lati non a diretto contatto.

# CONTAMINANTI NEI CARTONI: DIISOPROPILNAFTALENI 1/2

## COSA SONO?

I DIPN COSTITUISCONO I SOLVENTI DELLE CAPSULE DI INCHIOSTRO DELLE CARTE AUTOCOPIANTI E SONO USATI TUTTORA COME ANTIFERMENTATIVI (ad es. per le patate)

## DOVE SONO?

SONO PRESENTI NEL CARTONE CENTRO MACERO MA NON SONO INTENZIONALMENTE AGGIUNTI.

## SONO REGOLAMENTATI?

**DM 21/3/73:** NON ESISTONO LIMITI DI CONTENUTO NÈ DI MIGRAZIONE.

## ALTRE INFORMAZIONI:

LA RISOLUZIONE DEL CoE (AP 2002/1) CHE LI CONSIDERA COME "MARKER" DEL RECUPERO E LA TEDESCA **BfR** (Raccomandazione 36) NE RICHIEDE LA MINIMIZZAZIONE, SENZA INDICARE LIMITI PRECISI.

# CONTAMINANTI NEI CARTONI: DIISOPROPILNAFTALENI 2/2

## SONO TOSSICI ?

GLI STUDI TOSSICOLOGICI FINORA DISPONIBILI NON SONO STATI CONSIDERATI SUFFICIENTI.

IN GENERALE, IL PROFILO TOSSICOLOGICO É RITENUTO DI SCARSO RILIEVO .

## HANNO TENDENZA A MIGRARE?

I DIPN SONO FORTEMENTE LIPOFILI ED HANNO SPICCATO TENDENZA ALLA VOLATILITÀ ATTRAVERSANO IL CARTONE E FILM NON BARRIERA.

## HANNO ODORE "CRITICO"?

LE MISCELE COMMERCIALI SONO COMPOSTE DI PIÙ ISOMERI E SONO INODORI.

# CONTAMINANTI NEI CARTONI: IDROCARBURI ALIFATICI 1/3

## COSA SONO?

Sono generalmente miscele di idrocarburi alifatici (HC – mineral oils) di composizione piuttosto variabile perché derivano da distillati di petrolio: in genere si tratta di idrocarburi alifatici saturi da 13-14 a 24-25 atomi di carbonio, per lo più lineari ma possono contenere anche alifatici ramificati ed aromatici.

Ci sono anche le “paraffine” costituite da idrocarburi alifatici lineari che arrivano anche a 40 atomi di C.

## DOVE SONO?

Le frazioni più leggere (da 13 a 24 atomi di C) sono utilizzati come frazione solvente degli inchiostri off set “tradizionali”, dove sono contenuti per il 30 – 35%. Sono utilizzati anche per gli inchiostri per quotidiani: in questo caso sono presenti anche idrocarburi alifatici ramificati ed idrocarburi aromatici.

Sono presenti negli stampati e di conseguenza nelle fibre di recupero senza essere intenzionalmente aggiunti.

# CONTAMINANTI NEI CARTONI: IDROCARBURI ALIFATICI 2/3

## SONO TOSSICI?

Non esiste una valutazione tossicologica consolidata a causa dell'incertezza compositiva delle miscele. Gli idrocarburi a più alto n. di atomi di carbonio ( $>$  di 30) sono considerati "meno pericolosi" rispetto a quelli a quelli meno pesanti (atomi di C  $<$  28).

## HANNO ODORE CRITICO?

Gli idrocarburi paraffinici o n-alcani (es. n-tetradecano) sono incolori ed inodori ma poiché si tratta normalmente di distillati l'odore dipende dalla presenza di idrocarburi insaturi, ciclici ed aromatici che conferiscono il classico odore "di petrolio".

# CONTAMINANTI NEI CARTONI: IDROCARBURI ALIFATICI 3/3

HANNO ATTITUDINE A MIGRARE ?

SONO COMPOSTI ESTREMAMENTE VOLATILI E MOBILI, CON GRANDE AFFINITÀ PER LE SOSTANZE GRASSE SONO INOLTRE CONTAMINANTI AMBIENTALI

SONO REGOLAMENTATI?

**DM 21/3/73:** AMMESSO IL TRATTAMENTO DI PARAFFINATURA DELLE CARTE (HC AD ALTO PESO MOLECOLARE).

**DIR. 2008/39 EC:** LISTE POSITIVE MATERIE PLASTICHE: CERE, PARAFFINE, RAFFINATI, DERIVATI DAL PETROLIO O IDROCARBURI SINTETICI..(TENORE DI HC CON ATOMI DI C < 25: NON PIÙ DEL 40% P/P) - RESTRIZIONI: LMS = 0,050 MG/KG E NON PER CONTATTO CON ALIMENTI GRASSI.

# CONTAMINANTI NEI CARTONI: FTALATI 1/3

## COSA SONO?

GLI ESTERI DELL'ACIDO FTALICO SONO UNA FAMIGLIA MOLTO ESTESA E VARIA DI COMPOSTI USATI SOPRATTUTTO COME PLASTIFICANTI.

## SONO REGOLAMENTATI?

SONO CONTEMPLATI NELLE LISTE POSITIVE DEL DM 21/3/73 (PLASTICA - GOMMA - CELLULOSA).

MOLTI DI ESSI SONO STATI STUDIATI SOTTO IL PROFILO TOSSICOLOGICO E VALUTATI A LIVELLO EC.

LA "OPINION" DI EFSA (2005) TRASPOSTA NEL IV° EMENDAMENTO -LMS:

Butilbenzil ftalato (BBP)	LMS = 30 mg/kg
Di n butil ftalato (DBP)	LMS = 0,3 mg/kg
Bis (2-etilesilftalato (DEHP)	LMS = 1,5 mg/kg
Di-isononilftalato (DINP)	LMS = 9 mg/kg
Di-isodecilftalato (DIDP)	LMS = 9 mg/kg

## CONTAMINANTI NEI CARTONI: FTALATI 2/3

### SONO TOSSICI?

LA "FAMA" DI QUESTI COMPOSTI È ASSAI POCO FAVOREVOLE DA QUANDO, GIÀ NEGLI ANNI NOVANTA ERANO CONSIDERATI "ENDOCRINIC DISRUPTORS".

### DOVE SONO?

SONO (STATI) UTILIZZATI PREVALENTEMENTE COME PLASTIFICANTI - ORA SOLO PER PVC.

SONO SICURAMENTE DEI CONTAMINANTI AMBIENTALI ED UBIQUITARI.

SI USAVANO (USANO) COME PLASTIFICANTI DEGLI INCHIOSTRI LIQUIDI .

PLASTIFICANTI (anche a livello di 25-30%) DI ALCUNI COLLANTI.

NELLE FIBRE DI RECUPERO SI RITROVANO, NON INTENZIONALMENTE AGGIUNTI, GLI FTALATI PIÙ LEGGERI (di-n-butile, di-iso-butile, di-2etil-esile).

# CONTAMINANTI NEI CARTONI: FTALATI 3/3

## HANNO ATTITUDINE A MIGRARE?

GLI FTALATI SONO NOTORIAMENTE MOLTO AFFINI AI PRODOTTI "GRASSI", MA L'ATTITUDINE A MIGRARE DIPENDE DAL PESO MOLECOLARE E DAL POTERE ESTRATTIVO DELL'ALIMENTO.

## ALTRE INFORMAZIONI:

**BfR** RICHIEDE DI RIDURRE LA MIGRAZIONE DI DI ISOBUTILFTALATO A QUANTITA' INFERIORI A 0,3 mg/Kg DI ALIMENTO.

LA DETERMINAZIONE ANALITICA DEGLI FTALATI È FONTE DI POTENZIALI ERRORI E DI SOVRASTIME.

# CONTAMINANTI NEI CARTONI: FOTOINIZIATORI 1/3

## COSA SONO?

Sono additivi che permettono la reticolazione dei sistemi di stampa (inchiostri e vernici ) UV.

## DOVE SONO?

Negli stampati UV e di conseguenza nelle fibre di recupero a livello di tracce, anche se non intenzionalmente aggiunti.

# CONTAMINANTI NEI CARTONI: FOTOINIZIATORI 2/3

## SONO TOSSICI?

Non sono valutati, a parte il benzofenone ed il metil benzofenone.

## HANNO ODORE CRITICO?

Alcuni foto iniziatori come il benzofenone sono caratterizzati da odore caratteristico.

# CONTAMINANTI NEI CARTONI: FOTOINIZIATORI 3/3

## HANNO ATTITUDINE A MIGRARE ?

Quelli a basso peso molecolare (< 400) sono, generalmente, molto mobili.

## SONO REGOLAMENTATI?

**DM 21/3/73 e Dir. 2002/72 CE:** il benzofenone, come additivo anti UV, è nelle liste positive delle materie plastiche con un limite di migrazione specifica di 0,6 mg/Kg. Il 4-metil, benzofenone è stato valutato da EFSA; simile al benzofenone come tossicità.

## ALTRE INFORMAZIONI:

Alcuni foto iniziatori sono contemplati dall'ordinanza svizzera sugli inchiostri.