

**CRITERI DI VALIDAZIONE DEGLI INCHIOSTRI DA
STAMPA PER MATERIALI A CONTATTO CON GLI
ALIMENTI: ASPETTI SENSORIALI E VALUTAZIONE
DEL SET-OFF IN CONFORMITÀ ALL'ALLEGATO
REG. 2023/2006/CE.**

VALTER ROCHELLI

IRCPACK Srl - Istituto Ricerca Consulenza sul Packaging

Desenzano del Garda - 6 luglio 2010



NORMATIVA MATERIALI A CONTATTO CON GLI ALIMENTI

REGOLAMENTO QUADRO

Regolamento (CE) n. 1831/ 2003 del Parlamento europeo e del Consiglio del 27 ottobre 2003 riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari.

REGOLAMENTO 1935/2004: REQUISITI GENERALI

Art. 3: Requisiti Generali

“I materiali e gli oggetti, ... devono essere prodotti conformemente alle buone pratiche di fabbricazione affinché, ... essi non trasferiscano ai prodotti alimentari componenti in quantità tale da:

- a) costituire un pericolo per la salute umana;**
- b) comportare una modifica inaccettabile della composizione dei prodotti alimentari;**
- c) comportare un deterioramento delle loro caratteristiche organolettiche.**

REGOLAMENTO 1935/2004: DICHIARAZIONE DI CONFORMITA'

Art. 16 Dichiarazione di conformità

- ... i materiali e gli oggetti cui essi si riferiscono devono avere dichiarazione scritta che attesti la loro conformità alle norme vigenti.
- Tale conformità deve essere dimostrata da una documentazione appropriata che deve essere disponibile su richiesta delle Autorità competenti

La dichiarazione di conformità riguarda tutto l'imballaggio: inchiostri ed adesivi compresi.

Ma non solo....

Per dichiarare la conformità al Reg. 1935 (art. 3)
BISOGNA DIMOSTRARE
CHE L'IMBALLAGGIO NON CEDA NIENTE DI PERICOLOSO
TOSSICOLOGICAMENTE E ORGANOLETTICAMENTE

OCCORRE QUINDI:

Andare **OLTRE** i controlli analitici previsti dalle Normative per i singoli materiali (migrazioni globali e specifiche, requisiti di composizione e purezza) per essere in grado di prevenire il rischio di contaminazione.

In altre parole, per poter dimostrare la conformità di un imballaggio al regolamento 1935/2004, occorre eseguire una

VALUTAZIONE DEL RISCHIO DI:

- **DANNO ORGANOLETTICO**
- **DANNO TOSSICOLOGICO**

LA "LEGGE" DICE CHE SI DEVE FARE MA NON DICE IN CHE MODO: VALUTAZIONE CASO PER CASO

VALIDAZIONE DI UN IMBALLAGGIO FINITO SCHEMA OPERATIVO

CAMPIONE

RISCHIO ORGANOLETTICO



ANALISI SENSORIALI



RISCHIO TOSSICOLOGICO



ANALISI STRUMENTALI



RISCHIO DI DANNO ORGANOLETTICO

FINO A CHE PUNTO LA VALUTAZIONE DEL RISCHIO DI DANNO ORGANOLETTICO È DI RESPONSABILITÀ DEL PRODUTTORE DI IMBALLAGGI?

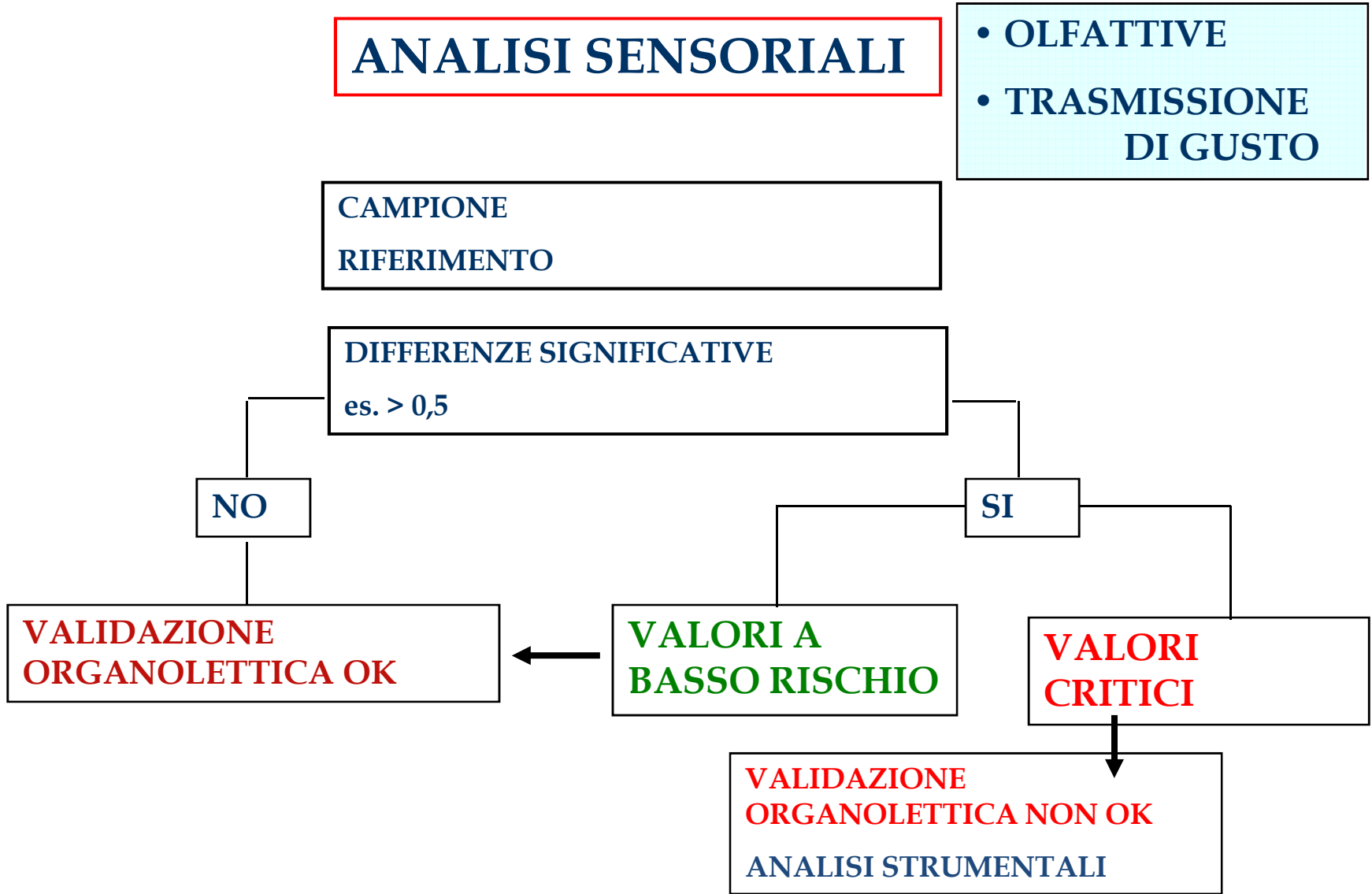
LE VALUTAZIONI DEL RISCHIO DI DANNO ORGANOLETTICO DA PARTE DEL PRODUTTORE DI IMBALLAGGI SONO “GENERALI” (es. Test di Robinson)

INFORMAZIONI SU RISCHIO DI DANNO ORGANOLETTICO PER SPECIFICA APPLICAZIONE

significa:

- 1) CONDIVISIONE DI RESPONSABILITÀ CON END USER CHE PUÓ ESEGUIRE I TEST SENSORIALI DIRETTAMENTE CON L'ALIMENTO;**
- 2) EVENTUALE SHELF LIFE**

VALUTAZIONE DEL RISCHIO DI DANNO ORGANOLETTICO



ANALISI SENSORIALI

NORMA	TITOLO	OBIETTIVO
UNI 10192 (plastica) UNI EN 1230 (carta)	Metodo C Beute	Valutazione dell'odore totale del campione.
UNI 10192	Metodo A Tetraedri	Valutazione olfattiva lato interno.
UNI 10192	Metodo F Tramissione gusto all' acqua	Attitudine di un materiale a modificare il gusto del simulante posto a diretto contatto.
"ROBINSON" UNI 10192 (plastica) UNI EN 1230 (carta)	Tramissione gusto al cioccolato al latte	Attitudine di un materiale a modificare il gusto del simulante (cioccolato al latte) posto a contatto diretto o indiretto.

TEST OLFATTIVO: BEUTE

- Per ogni prova si predispone anche una beuta vuota, che serve come riferimento. Entrambe le beute vengono codificate e rivestite con un foglio di alluminio per evitare il riconoscimento visivo.
- Il provino (100 cm²) viene introdotto in una beuta di vetro con collo smerigliato di 200 cm³ (rapporto superficie/ volume di 0.5)
- Condizionamento: 24 ore a 40°C (o 2 ore a 55°C)



ESAME PER PUNTEGGIO

- 0:** nessuna differenza di ODORE percepibile
- 1:** differenza di ODORE appena percepibile e difficilmente definibile
- 2:** differenza di ODORE debole ma definibile
- 3:** differenza di ODORE netta
- 4:** differenza di ODORE molto netta

TRASMISSIONE DI GUSTO - TEST DI ROBINSON

Si ritagliano 5 provini di dimensione 8 cm x 11 cm (440 cm²)

Si dispone il campione in esame in un essiccatore di vetro in presenza dell'alimento: cioccolato al latte grattugiato (circa 10 g).

Si predispone anche una prova in bianco: essiccatore con cioccolato ma senza il campione.

Si condiziona alla temperatura di 23°C per 48 ore.



ESAME PER PUNTEGGIO

0: nessuna differenza di GUSTO percepibile

1: differenza di GUSTO appena percepibile e difficilmente definibile

2: differenza di GUSTO debole ma definibile

3: differenza di GUSTO netta

4: differenza di GUSTO molto netta

RISCHIO DI DANNO TOSSICOLOGICO

Considerato nelle regolamentazioni specifiche da:

LIMITI DI MIGRAZIONI GLOBALI

REQUISITI DI PUREZZA

LISTE POSITIVE

RESTRIZIONI D'USO

- **QM** (contenuto massimo nel materiale, mg/kg)
- **QMA** (contenuto massimo nel materiale, mg/dm²)
- **SML** (migrazione specifica negli alimenti, nei simulanti)

RISCHIO DI DANNO TOSSICOLOGICO

Le liste positive

non comprendono sostanze *“come taluni monomeri, composti a basso PM, intermedi, catalizzatori, solventi, agenti emulsionanti”* per i quali vale comunque l'art.10 del D.M. 21.3.73 secondo cui non debbono essere cedute all'alimento sostanze ritenute nocive.

E POI CI SONO GLI INCHIOSTRI.....

INCHIOSTRI DA STAMPA

Gli inchiostri da stampa non sono **ANCORA** regolamentati dalle normative vigenti (AD ECCEZIONE DELLA SVIZZERA) se non per il fatto che la stampa deve essere effettuata sul lato opposto a quello destinato al contatto con gli alimenti.

• **Non esistono quindi, al momento, “ inchiostri alimentari ” come spesso vengono (erroneamente) indicati.**

Non si devono confondere gli inchiostri da stampa con i **COLORANTI** considerati e regolamentati dal DM 21/3/73 agli articoli 12 (materie plastiche), 18 (gomma), 24 (cellulosa rigenerata) e 31 (carte e cartoni).

In questi casi si parla di trattamenti “in pasta” con prodotti coloranti; situazione ben diversa dal procedimento di stampa.

Infatti l'articolo 31 recita:

“... Ove la colorazione sia attuata a mezzo stampa, questa non può essere effettuata a contatto con l'alimento ”.

QUINDI DEVE ESISTERE UNA BARRIERA CHE IMPEDISCA IL CONTATTO FRA L'INCHIOSTRO E L'ALIMENTO (compresa la “controstampa”)!

REGOLAMENTO 2023/2006 EC: SET-OFF

Il Regolamento CE n. 2023/2006 sulle buone pratiche di fabbricazione dei materiali e degli oggetti destinati a venire a contatto con prodotti alimentari relativamente alle Norme specifiche sulle buone pratiche di fabbricazione stabilisce che:

“ Processi che prevedono l'applicazione di inchiostri da stampa sul lato di un materiale o di un oggetto non a contatto con il prodotto alimentare”

REGOLAMENTO 2023/2006 EC: SET-OFF

1. *Gli inchiostri da stampa applicati sul lato dei materiali o degli oggetti non a contatto con il prodotto alimentare **devono essere formulati e/o applicati** in modo che le sostanze presenti sulla superficie stampata non siano trasferite al lato a contatto con il prodotto alimentare:*

- *a) attraverso il substrato oppure*
- *b) a causa del set-off quando vengono impilati o sono sulle bobine, in concentrazioni che portino a livelli di sostanza nel prodotto alimentare **non in linea con le prescrizioni di cui all'articolo 3 del regolamento (CE) n. 1935/2004.***

2. *I materiali e gli oggetti stampati in stato finito o semifinito vanno movimentati e immagazzinati in modo che le sostanze presenti sulla superficie stampata non siano trasferite al lato a contatto con il prodotto alimentare:*

- *a) attraverso il substrato oppure*
- *b) a causa del set-off quando vengono impilati o sono sulle bobine, in concentrazioni che portino a livelli di sostanza nel prodotto alimentare non in linea con le prescrizioni di cui all'articolo 3 del regolamento (CE) n. 1935/2004.*

3. *Le superfici stampate non devono trovarsi direttamente a contatto con il prodotto alimentare.*

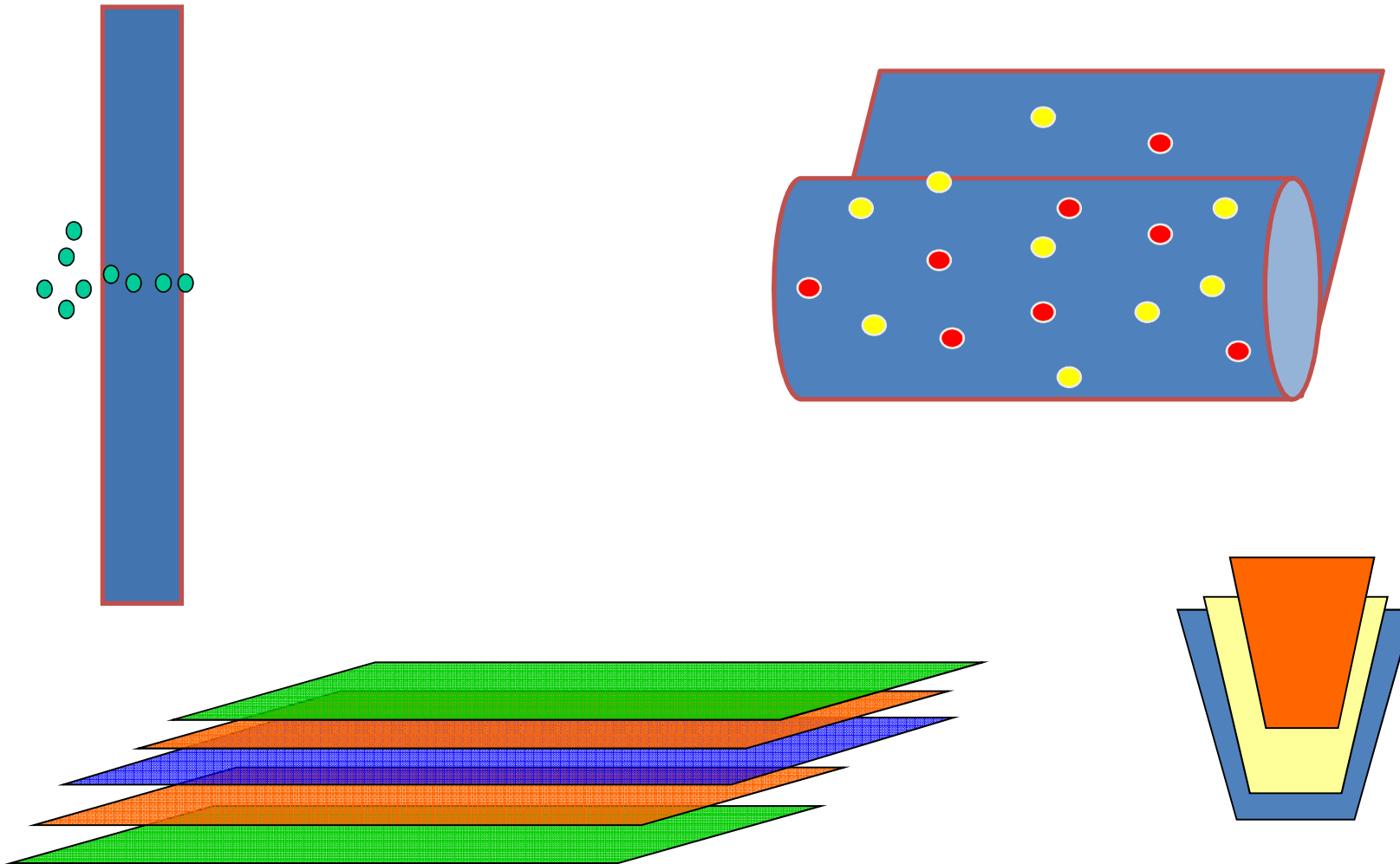
REGOLAMENTO 1935/2004: REQUISITI GENERALI

Art. 3: Requisiti Generali

“I materiali e gli oggetti, ... devono essere prodotti conformemente alle buone pratiche di fabbricazione affinché, ... essi non trasferiscano ai prodotti alimentari componenti in quantità tale da:

- a) costituire un pericolo per la salute umana;**
- b) comportare una modifica inaccettabile della composizione dei prodotti alimentari;**
- c) comportare un deterioramento delle loro caratteristiche organolettiche.**

MIGRAZIONE: DIFFUSIONE E SET OFF

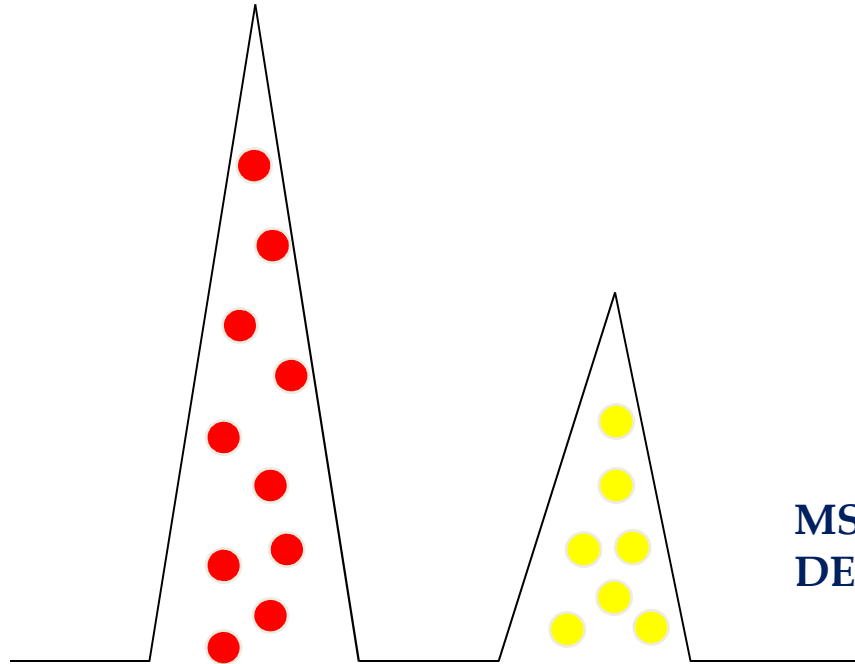


METODI ANALITICI PER LA VALUTAZIONE DEL SET OFF

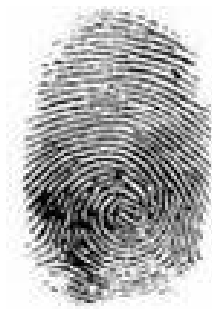
**La tecnica analitica di elezione per questo tipo di studi è
la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di
massa (GC/MS).**

ANALISI GC/MS: INFORMAZIONI

GC: SEPARAZIONE DEI COMPOSTI



MS: SPETTRO DI MASSA, IMPRONTA DIGITALE DELLA MOLECOLA

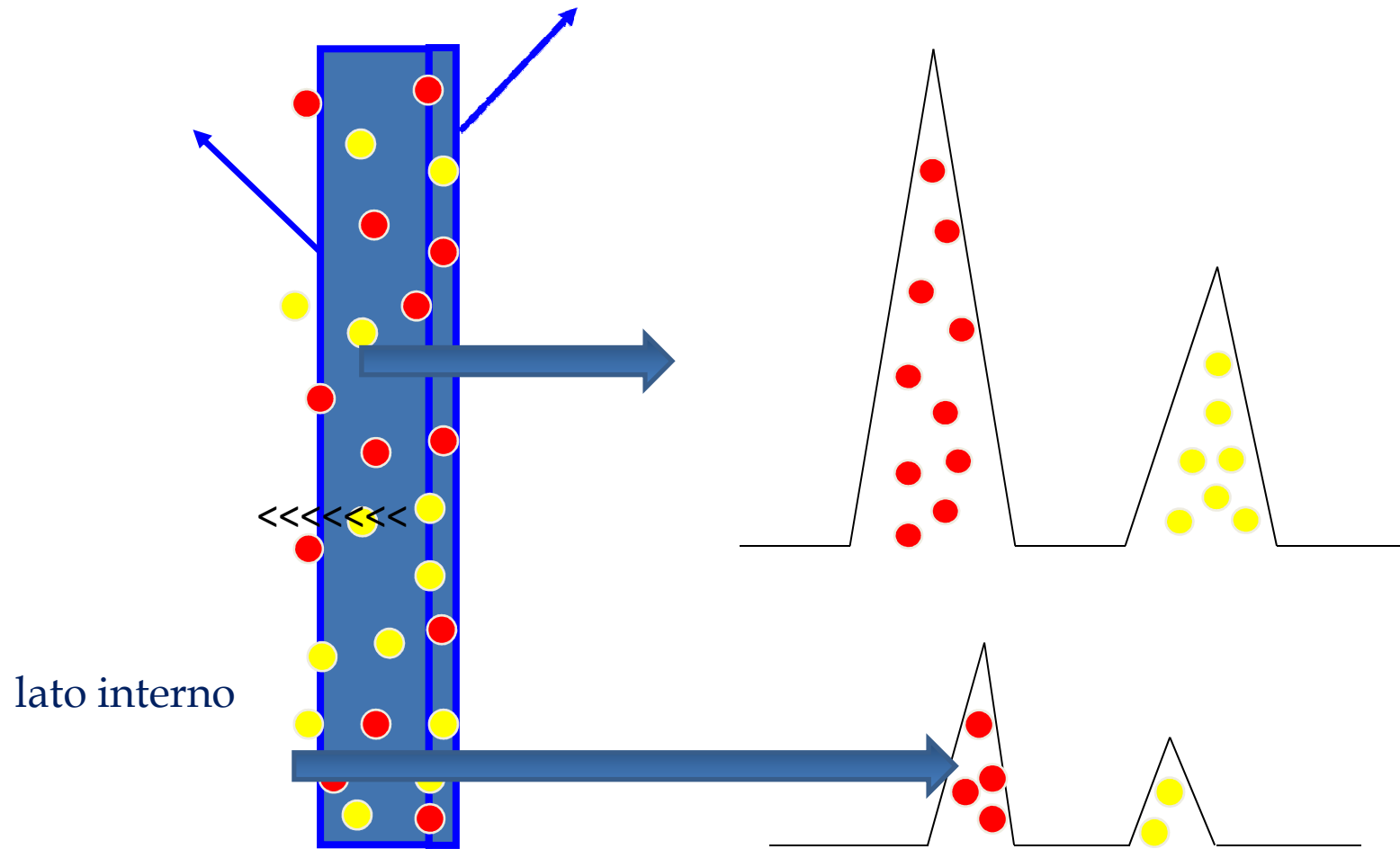


MS: LIBRERIA SPETTRI, IDENTIFICAZIONE DELLA MOLECOLA

GC: QUANTIFICAZIONE DEI COMPOSTI, AREA O ALTEZZA DEL PICCO



ANALISI GC/MS: INFORMAZIONI



METODI ANALITICI: COMPOSTI ORGANICI VOLATILI E SEMIVOLATILI

➤ **Identificazione e valutazione semiquantitativa di composti organici volatili e semivolatili sul totale:**

Metodo di analisi: spazio di testa statico di 0,5 dm² di materiale condizionati in fiale da 20 ml a 125°C per 30 minuti previa aggiunta di standard interno. Il campionamento può essere effettuato mediante campionatore automatico, mediante campionamento manuale o mediante microestrazione in fase solida (SPME).

Valutazione semiquantitativa dei composti: l'aggiunta di uno standard interno permette una stima semiquantitativa dei composti relativi ai picchi cromatografici visualizzati, applicando il fattore di risposta dello standard interno.

Sensibilità analitica (rispetto allo standard interno): **0,2 µg/dm²**.

Incertezza associata alla misura: **± 40%**

➤ **Identificazione e valutazione semiquantitativa di composti organici volatili e semivolatili sul lato interno del materiale:**

Metodo di analisi: i provini di film vengono supportati su di una cella esponendo i lati interni allo spazio di testa della cella stessa; la cella viene condizionata per 60 min a 70°C previa aggiunta di standard interno. Il campionamento può essere effettuato mediante siringa da gas o mediante microestrazione in fase solida (SPME).

Valutazione semiquantitativa dei composti: l'aggiunta di uno standard interno permette una stima semiquantitativa dei composti relativi ai picchi cromatografici visualizzati, applicando il fattore di risposta dello standard interno.

Sensibilità analitica (rispetto allo standard interno): **0,2 µg/dm²**.

Incertezza associata alla misura: **± 40%**

METODI ANALITICI: COMPOSTI ORGANICI NON VOLATILI

➤ Identificazione e valutazione semiquantitativa di composti organici semivolatili e non volatili sul totale:

Metodo di analisi: estrazione con solvente contenente uno standard interno, (n-esano: 5 ml) di 1 dm² di campione, ed analisi mediante GC/MS.

Valutazione semiquantitativa dei composti: l'aggiunta di uno standard interno permette una stima semiquantitativa dei composti relativi ai picchi cromatografici visualizzati, applicando il fattore di risposta dello standard interno.

Sensibilità analitica (rispetto allo standard interno): **2 µg/dm²**.

Incertezza associata alla misura: **± 30%**

➤ Identificazione e valutazione semiquantitativa di composti organici semivolatili e non volatili sulla faccia interna del contenitore (carta accoppiata a plastica)

Metodo di analisi: lavaggio di 2 dm² di superficie interna mediante contatto breve (10 minuti) con 5 ml di n-esano. Il solvente viene analizzato mediante GC/MS.

Valutazione semiquantitativa dei composti: l'aggiunta dello standard interno permette una stima semiquantitativa dei composti relativi ai picchi cromatografici visualizzati, applicando il fattore di risposta dello standard interno.

Sensibilità analitica (rispetto allo standard interno): **2 µg/dm²**.

Incertezza associata alla misura: **± 30%**

➤ Identificazione e la valutazione semiquantitativa dei composti organici migrati nel Tenax 1/2

Obiettivo: l'obiettivo del presente studio è di determinare i composti organici migrati dal materiale di imballaggio al simulante ossido di polifenilene modificato (MPPO o TENAX) posto a contatto con la superficie interna del materiale.

Simulante: Tenax 60-80 mesh purificato mediante estrazione in soxhlet per 3 ore con dietil etere e successivo condizionamento in stufa a 160°C per 3 ore.

Condizioni di prova:

Tempo/Temperatura : 10 gg/40° C

Modalità di contatto: Single Side

Superficie campione/ massa di Tenax: 1dm²/2 g

➤ **Identificazione e la valutazione semiquantitativa dei composti organici migrati nel Tenax 1/2**

Il condizionamento dei campioni è stato condotto con modalità tali da evitare contaminazioni ambientali del simulante avvolgendo i provini in fogli di alluminio.

Metodo per l'identificazione e la valutazione semiquantitativa dei composti organici:

Il Tenax proveniente dal contatto con il campione è estratto con dietil etere secondo le modalità riportate nella norma EN 1186-13 B.

L'estratto in dietil etere è portato a piccolo volume in corrente di azoto per essere ripreso con un volume noto di n-esano contenete uno standard interno (metil margarato).

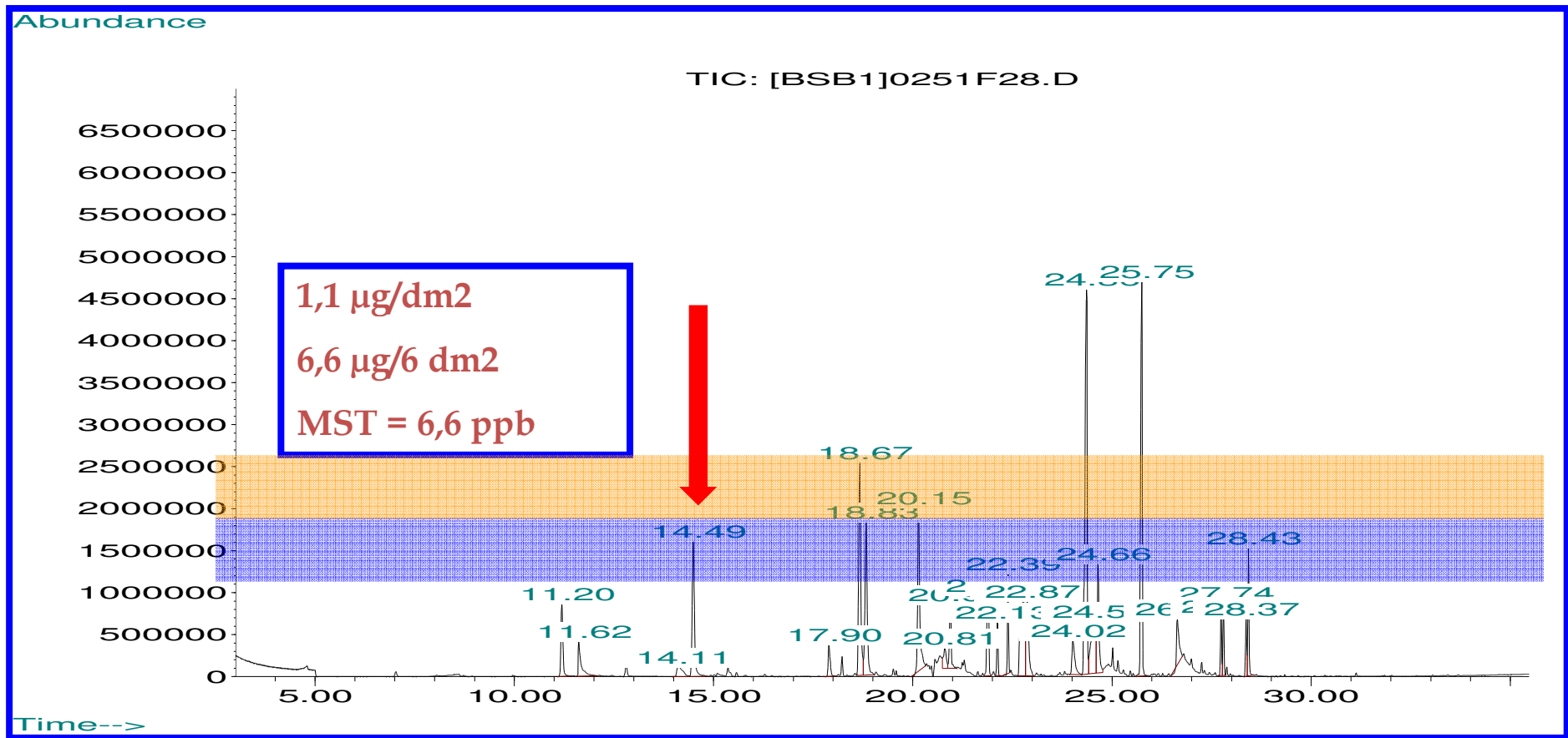
L'analisi è condotta mediante gascromatografia/spettrometria di massa.

Prestazioni del metodo:

Limite di determinazione: 2 µg/dm² riferiti al cartone

Incertezza associata alla misura = ± 30%

ESEMPIO DI CROMATOGRAMMA



STEPS DI VALUTAZIONE

**HAZARD IDENTIFICATION= RISULTATI DELLE
ANALISI**

RISK CHARACTERIZATION

RISK EVALUATION

RISK CHARACTERIZATION

COMPOSTI IDENTIFICATI: RICERCA DATI
dove?

LISTA ESCLUSIONE EUPIA (ex CEPE prod. ink)
LISTA COMPOSTI CANCEROGENI (es. ISS-BANCHE
DATI ETC.)



Composto presente nella lista esclusione EUPIA ?

Composto CMR ?

SE SI:



RISK EVALUATION

SE NO:

- **LISTE POSITIVE**
2002/72 e agg.
21/3/73 e agg. (tutti i materiali regolamentati)
- **SYNOPTIC DOCUMENT**
- **EFSA doc**
- **COE doc**
- **FDA**
- **ELENCO ADDITIVI ALIMENTARI AUTORIZZATI**
- **SCHEDE DI SICUREZZA**
- **INTERNET/BANCHE DATI**

RISK EVALUATION

SE IL COMPOSTO È LISTATO:

Calcoliamo la Migrazione Specifica Teorica (100%), applicando il fattore di esposizione convenzionale "6"

Confronto con: LMS

SE IL COMPOSTO NON È LISTATO

Calcoliamo la Migrazione Specifica Teorica (100%), applicando il fattore di esposizione convenzionale "6"

Confronto con valori di riferimento (NON limiti ufficiali):

LMS = 50 ppb: per composti da introdurre nelle positive che richiedono una valutazione tossicologica più approfondita (3 test negativi di mutagenesi) se eccedono.

LMS = 10 ppb: per composti NON LISTATI e NON CMR (rif. IV° emend. 2002/2 - valutazione barriera funzionale - Ordinanza Svizzera dove i 10 ppb sono cogenti per le sostanze citate nella lista B (senza valutazione tossicologica).

RISK EVALUATION

Se migrazione teorica $<$ LMS o $<$ dei valori di riferimento considerati:

OK

Se migrazione teorica $>$ LMS o $>$ dei valori di riferimento considerati:

Analisi di migrazione specifica nei simulanti o negli alimenti

COMPOSTI NON IDENTIFICATI

Ho lo spettro di massa ma non ho l'identificazione da parte del software

NON CI SONO SOLUZIONI ANALITICHE IMMEDIATE MA E' POSSIBILE:

- **INDIVIDUARE ATTRAVERSO L'ANALISI DI COMPONENTI/FASI DI PROCESSO DOVE VIENE INTRODOTTO IL COMPOSTO IGNOTO**
- **EVENTUALE IDENTIFICAZIONE IN COLLABORAZIONE CON I PRODUTTORI DI MATERIE PRIME O DEI CONVERTER**

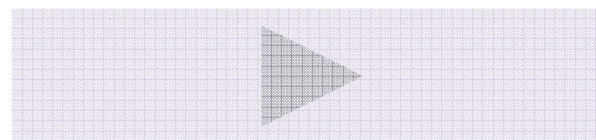
CONSIDERAZIONI SUI METODI

I metodi GC/MS messi a punto sono molto sensibili , non particolarmente complessi, ancora semplificabili e “vedono” quasi tutto (composti organici volatili, semivolatili e non volatili)

quasi = non vengono rilevati quei composti per lo più ad alto peso molecolare (> 700-800) non compatibili con la GC ma analizzabili con altre tecniche (HPLC/DA, HPLC/MS, HPLC/MS/MS): tutte disponibili ma non molto adatte per screening (al momento, ma ci stiamo lavorando)

Ad es. per la validazione di inchiostri UV di ultima generazione abbiamo messo a punti diversi metodi in HPLC/MS e HPLC/MS/MS per determinare fotoiniziatori e altri componenti a PM > 700.

Quindi: bisogna sapere cosa ricercare;



ma per sapere cosa cercare bisogna sapere cosa è stato messo nell'inchiostro

Quindi: collaborazione con TUTTI i produttori di materie prime (eventuali patti di riservatezza)



MIGRAZIONI SPECIFICHE: METODI

Tecnica analitica: HPLC-MS/MS

Metodo cromatografico: Colonna: Hypersil Gold C18, 150 x 2.1 mm, 5 μ , Thermo

Flusso: 0.3 ml/min

Temperatura: 25°C

Miscela eluente:

Soluzione A: Acqua (0.1% acido formico)

Soluzione B: Metanolo

Gradiente:

Tempo (min)	0	2	6	22	28
% Sol B	10	10	60	100	100

Metodo LC-MS/MS:

- Ionization mode: H-ESI

- Polarity: positive

- Scan type: SRM

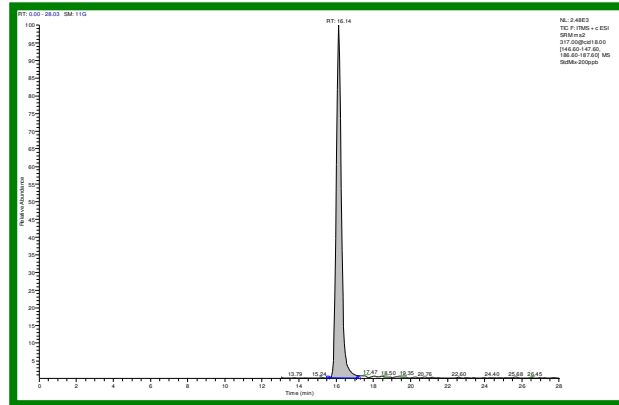
Acido acetico : iniezione diretta

iso ottano : evaporazione flusso N2 - metanolo

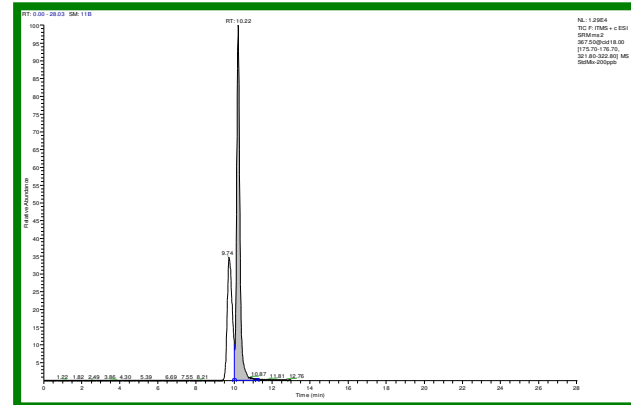
Tenax: estrazione con dietil etere - evaporazione flusso N2 - metanolo

MIGRAZIONI SPECIFICHE: ESEMPI

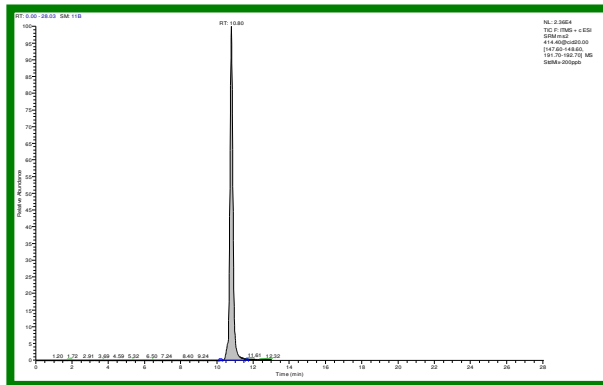
P1



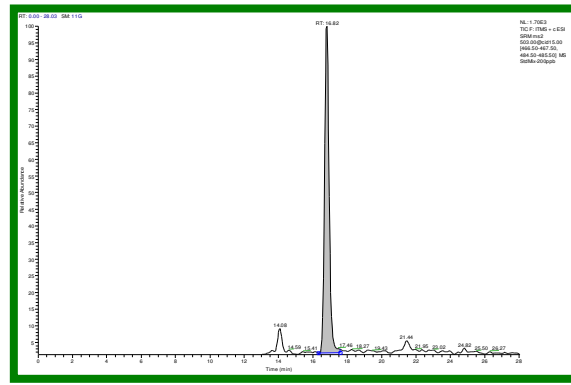
P2



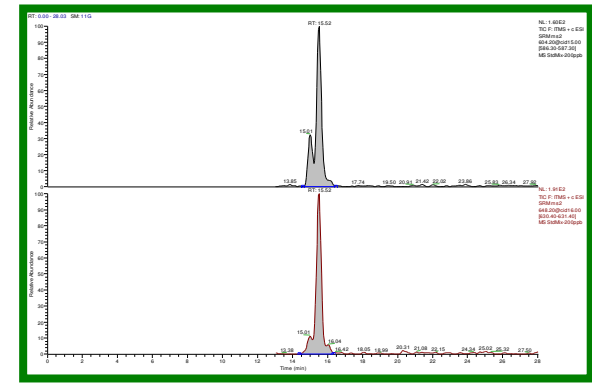
P3



S1



M1



D.L. in soluzione per ogni analita: 1 µg/l - come migrazione: 0,005 mg/Kg

incertezza di misura: ± 10%