

## Credits



### Ringraziamenti / Thanks to

#### **BP Europack SpA**

che ha reso possibile l'allestimento dei materiali necessari per la seconda fase dello studio, mettendo a disposizione l'impianto pilota e personale tecnico altamente qualificato.  
*Who has made possible the access of the materials needed for the second phase of the study, as well as providing the pilot plant and its highly qualified technical staff.*

#### **I componenti del Gruppo di lavoro del Comitato Tecnico**

##### ***The components of the Working Group of the Technical Committee***

- Pierino Casson (BP Europack); Ernesto Caldiroli (Pechiney Soplaril); Alberto Palaveri (Sacchital); Maurizio Villa (Safta)

Per l'impegno e la disponibilità nella definizione della struttura dello studio ed il contributo nella stesura della parte descrittiva.

*For their efforts and help in defining the structure of the study and their contribution in drafting the description section.*

#### **Gli altri membri del Comitato Tecnico**

##### ***The other members of the Technical Committee***

- P. Lironi (Cofibox) R. Barrale (Cofibox), G. Bottini (Goglio SpA), Cassinari (Cellografica Gerosa), R. Castagna (Centroplast), A. Della Costa (Lavorazione Carte Speciali), F. Gallinari (Castagna Univel), L. Veccia (Huhtamaki)

Per la costante collaborazione e per l'apporto critico fornito nel lungo percorso di realizzazione dello studio.

*For their willing co-operation and critical help throughout the performance of this study.*

#### **Valter Rocchelli, Mara Baronciani e Loredana Tinelli**

Ai quali va un grazie particolarmente sentito perché, con alta capacità professionale, hanno svolto tutta la parte sperimentale e documentale di questo studio.

*Special thanks go to Valter Rocchelli, Mara Baronciani and Loredana Tinelli, whose great professional skills were invaluable in carrying out the experiments and drafting the papers for this study.*

Questo lavoro di ricerca è stato reso possibile grazie al contributo di:

*This study has been made possible thanks to the contributions from:*

---

BASF Vernici e Inchiostri Spa

**BASF**

**Sun Chemical Group s.p.a.**



# QUADERNI

**Nel settore del food packaging**, uno degli aspetti più studiati negli ultimi anni è la potenziale alterazione organolettica degli alimenti dovuta all'interazione con materiali di confezionamento.

Il problema, tuttora aperto, richiede ancora numerosi approfondimenti dal punto di vista scientifico, per trovare una soluzione tecnico/normativa che, pur nel rispetto della tutela dell'alimento e del consumatore, risponda alle esigenze industriali di applicabilità, rapidità e affidabilità.

In tale prospettiva, lo studio condotto, per completezza e rigore scientifico, rappresenta un valido esempio di impegno industriale per un contributo alla soluzione normativa del problema dei solventi residui nei materiali di un imballaggio.

Luciana Gramiccioni  
Maria Rosaria Milana

## Editorial

*In the food packaging sector the potential organoleptic alteration of foodstuffs due to the interaction with packaging materials has been one of the aspects most examined over the last few years.*

*The problem, still open, still needs to be further gone into from a scientific point of view, to find a solution in technical terms as well as in terms of standards that, while respecting the protection of foodstuffs and the consumer, responds to the industrial needs of applicability, speed and reliability. In this perspective, the study carried out, in terms of its completeness and scientific rigour, stands as a valid example of industrial commitment contributing to the solution in terms of standards of the problem of residual solvents in packaging materials.*

*Luciana Gramiccioni  
Maria Rosaria Milana*

## Indice

	<b>La stampa rotocalco di film flessibili e il problema dei solventi residui</b>
pagina 6	<b>1 Premessa</b> 1.1 Introduzione 1.2 Aspetti normativi 1.3 Rischio di danno organolettico 1.4 Solventi
pagina 8	<b>2 Obiettivi della ricerca</b>
	<hr/> <b>Prima fase</b> - valutazione delle soglie di percezione sensoriale di solventi utilizzati per la stampa rotocalco di materiali flessibili destinati al contatto con alimenti <hr/>
pagina 10	<b>3 Analisi sensoriali</b> 3.1 Cenni di fisiologia dell'olfatto e del gusto 3.2 Descrizione dei metodi sensoriali normalmente utilizzati
pagina 16	<b>4 Materiali e metodi</b> 4.1 Solventi 4.2 Norma ASTM e-1432 4.3 Locale per l'analisi sensoriale 4.4 Costituzione del panel
pagina 24	<b>5 Risultati</b> 5.1 Modalità di presentazione dei risultati 5.2 Risultati soglie olfattive 5.3 Risultati soglie gustative in acqua 5.4 Risultati soglie gustative in cioccolato
pagina 30	<b>6 Discussione</b> 6.1 Soglie olfattive 6.2 Soglie gustative in acqua 6.3 Soglie gustative in cioccolato
	<hr/> <b>Seconda fase</b> - valutazione della ritenzione, del rilascio, e del conseguente impatto olfattivo dell'acetato di etile in materiali flessibili di diversa composizione stampati in rotocalco <hr/>
pagina 36	<b>7 Introduzione alla seconda fase</b> 7.1 Relazione fra soglia olfattiva di etile acetato ed odore di film flessibili 7.2 Criteri per raggiungere gli obiettivi
pagina 38	<b>8 Materiali e metodi</b> 8.1 Campioni 8.2 Metodi sensoriali 8.3 Metodi strumentali
pagina 42	<b>9 Risultati</b> 9.1 Materiali singoli 9.2 Materiali duplici 9.3 Materiali triplici
pagina 44	<b>10 Discussione</b> 10.1 Analisi sensoriali sui materiali neutri 10.2 Materiali singoli 10.3 Materiali duplici 10.4 Materiali triplici
pagina 50	<b>11 Conclusioni</b> 11.1 Prima fase della ricerca 11.2 Seconda fase della ricerca

	<b>The rotogravure printing of flexible film and the problem of residual solvents</b>
page 7	<b>1 Foreword</b> 1.1 Introduction 1.2 Standard aspects 1.3 Risk of organoleptic damage 1.4 Solvents
page 9	<b>2 Objectives of the study</b> <hr/> <b>First phase</b> - evaluation of the thresholds of sensory perception of solvents used in the rotogravure printing of flexible materials intended to come into contact with foodstuffs <hr/>
page 11	<b>3 Sensory analysis</b> 3.1 A brief account of the physiology of smell and taste 3.2 Description of the sensory methods normally used
page 17	<b>4 Materials and methods</b> 4.1 Solvents 4.2 ASTM standard e-1432 4.3 Premises used for sensory analysis 4.4 Composition of the panel
page 25	<b>5 Results</b> 5.1 Mode of presenting the results 5.2 Results of olfactory thresholds 5.3 Results of taste thresholds in water 5.4 Results of taste thresholds in chocolate
page 31	<b>6 Discussion</b> 6.1 Olfactory thresholds 6.2 Taste thresholds in water 6.3 Taste thresholds in chocolate <hr/> <b>Second phase:</b> evaluation of the retention, release and consequent olfactory impact of ethyl acetate in various flexible materials <hr/>
page 37	<b>7 Introduction to second phase</b> 7.1 Relation between the olfactory threshold of ethyl acetate and the odour of flexible films 7.2 Criteria for achieving the goals
page 39	<b>8 Materials and methods</b> 8.1 Samples 8.2 Sensorial methods 8.3 Instrumental methods
page 43	<b>9 Results</b> 9.1 Single materials 9.2 2 layer materials 9.3 3 layer materials
page 45	<b>10 Discussion</b> 10.1 Sensorial analysis of neutral materials 10.2 Single materials 10.3 2 layer materials 10.4 3 layer materials
page 51	<b>11 Conclusions</b> 11.1 First phase of the study 11.2 Second phase of the study

# LA STAMPA ROTOCALCO DI FILM FLESSIBILI E IL PROBLEMA DEI SOLVENTI RESIDUI

**PRIMA FASE** - VALUTAZIONE DELLE SOGLIE DI PERCEZIONE SENSORIALE DI SOLVENTI UTILIZZATI PER LA STAMPA ROTOCALCO DI MATERIALI FLESSIBILI DESTINATI AL CONTATTO CON ALIMENTI

**SECONDA FASE** - VALUTAZIONE DELLA RITENZIONE, DEL RILASCIO, E DEL CONSEGUENTE IMPATTO OLFATTIVO DELL'ACETATO DI ETILE IN MATERIALI FLESSIBILI DI DIVERSA COMPOSIZIONE

Valter Rocchelli, Mara Baronciani, Loredana Tinelli - PDC Srl

## 1 PREMESSA

### 1.1 INTRODUZIONE

Il mercato dei generi alimentari fa oramai largo uso di prodotti confezionati, pronti per l'immagazzinamento e la distribuzione. L'industria dell'imballaggio utilizza materiali dalle strutture differenti, in certi casi assai complesse, il cui scopo è di proteggere la parte edibile. In questo contesto, la stampa di tale imballaggio

Naturalmente riveste un ruolo di primo piano la stampa di tale imballaggio: se da un lato fornisce le indicazioni riguardo al prodotto, come il nome del fabbricante e le proprietà nutrizionali, dall'altro ha la funzione, ben più importante per il mercato, di richiamare l'attenzione del consumatore per invogliarlo all'acquisto.

L'imballaggio quindi per definizione deve proteggere ciò che vende e vendere ciò che protegge.

In alcune circostanze sfavorevoli, ma fortunatamente non frequenti, alcuni componenti dell'imballaggio possono trasferire al prodotto, che devono proteggere, odori e sapori sgradevoli, o comunque ad esso estranei.

Se, da un lato, queste cessioni non costituiscono, in genere, un pericolo per la salute dell'uomo, in quanto le concentrazioni sono ben al di sotto delle soglie tossicologiche, dall'altro possono costituire un problema di natura sensoriale.

### 1.2 ASPETTI NORMATIVI

A livello nazionale, il DM 21/3/73 e successivi aggiornamenti e modifiche disciplina i materiali destinati a venire in contatto con gli alimenti, imponendo criteri igienico-sanitari garantiti della non tossicità degli imballaggi, attraverso l'individuazione dei composti chimici adatti alla loro fabbricazione, catalogati in liste positive.

La legislazione italiana fin dalle origini, cioè dalla Legge n. 283 del 1962, ha tenuto in considerazione il rischio della contaminazione organolettica degli alimenti confezionati:

"I materiali ... non devono cedere sapori o odori che modificano sfavorevolmente le proprietà organolettiche e rendano nocive le sostanze alimentari".

Il principio rimane inalterato nei successivi atti legislativi, malgrado le evoluzioni tecniche e tossicologiche connesse con lo sviluppo di nuovi materiali, come si può evincere dall'art. 2 del DPR 777 del 27/8/82 (recepimento della Direttiva CEE n. 76/893). L'emanazione legislativa più recente in materia è la Direttiva CEE 89/109 che, all'art. 2 stabilisce che:

"... i materiali e gli oggetti, ... non devono cedere ai prodotti alimentari costituenti in quantità tali da:

- costituire un pericolo per la salute umana;

- comportare una modifica inaccettabile della composizione dei prodotti alimentari o un'alterazione dei loro caratteri organolettici...".

La Direttiva 89/109 è stata recepita in Italia dal D.L. del 25/1/92 n. 108.

Esiste quindi un aspetto di natura tossicologica, che viene ampiamente regolamentato dalle normative vigenti (liste positive, limiti di migrazione globale, limiti di migrazioni specifiche) e uno di natura organolettica che rappresenta l'argomento di questa ricerca.

### 1.3 RISCHIO DI DANNO ORGANOLETTICO

Una caratteristica comune a tutti gli atti legislativi sopra menzionati è quella di riportare un'affermazione di principio, senza indicare però limiti di percezione di odore o sapore, né metodologie specifiche per valutare l'alterazione organolettica.

Le proprietà organolettiche degli alimenti fanno direttamente riferimento al "sensore umano", senza però riscontri quantitativi dell'eventuale danneggiamento e corrispondenti coefficienti di sicurezza come per l'aspetto tossicologico. Ed è per la suddetta mancanza di riferimenti numerici, accompagnata dall'esigenza di una normativa di valenza generale, che il Legislatore è stato costretto a esprimersi in termini di "sfavorevole modifica delle caratteristiche organolettiche", che purtroppo non è una grandezza esprimibile in termini quantitativi.

Concetto di potenziale inquinante - Alla luce di quanto riportato emerge l'esigenza che l'imballaggio finito (stampa ed eventuali adesivi compresi), non debba cedere sostanze che possano provocare variazioni "sfavorevoli" delle caratteristiche organolettiche intrinseche degli alimenti confezionati.

È importante quindi, per le realtà produttive coinvolte nel ciclo di fabbricazione degli imballaggi per alimenti, saper valutare o meglio "misurare" il potenziale inquinante di quanto prodotto, trasformato e utilizzato.

Ciò significa conoscere i composti che possono migrare nella parte edibile per via gassosa e all'interfaccia imballaggio-alimento, nonché i meccanismi e le condizioni di migrazione.

I materiali flessibili per l'imballaggio sono film plastici monostrato, coestrusi, accoppiati o laminati complessi costituiti da diversi strati (esempio carta/alluminio/poliuretano).

# THE ROTOGRAVURE PRINTING OF FLEXIBLE FILM AND THE PROBLEM OF RESIDUAL SOLVENTS

**FIRST PHASE** - EVALUATION OF THE THRESHOLDS OF SENSORY PERCEPTION OF SOLVENTS USED IN THE ROTOGRAVURE PRINTING OF FLEXIBLE MATERIALS INTENDED TO COME INTO CONTACT WITH FOODSTUFFS.

**SECOND PHASE** - EVALUATION OF THE RETENTION, RELEASE, AND THE CONSEQUENT OLFACTORY IMPACT OF ETHYL ACETATE IN FLEXIBLE MATERIALS OF VARIOUS COMPOSITION.

Valter Rocchelli, Mara Baronciani, Loredana Tinelli - PDC Srl

## 1 FOREWORD

### 1.1 INTRODUCTION

The foodstuff market by now makes broad use of packaged products, ready for storage and for distribution. The packaging industry uses materials of different structures, in certain cases rather complex, the purpose of which is to protect the edible part. In this case the printing of the said packaging naturally has a prime role: if on the one hand it supplies the indications concerning the product, such as the name of the manufacturer and the nutritional properties, on the other it has the function, a lot more important for the market, to draw the consumer's attention and engender purchase. Hence by definition packaging should protect what is sold and sell what it protects.

In some unfavourable circumstances, though fortunately not that frequent, some packaging components can transfer unpleasant or at any rate extraneous odours and tastes onto the product they have to protect. If on the one hand these releases do not generally speaking constitute a danger to human health, inasmuch as the concentrations are well below the toxicological threshold, on the other hand they can constitute a sensorial problem

### 1.2 STANDARD ASPECTS

In Italy the Ministerial Decree 21/3/73 and following updates and modifications discipline the materials destined to come into contact with foodstuffs, imposing hygienic-sanitary criteria that guarantee the non toxic nature of packaging, this through the identification of chemical compounds suited for their manufacture, catalogued in positive lists.

Right from the outset, that is from Law n. 283 dated 1962, Italian legislation has considered the risk of organoleptic contamination of packaged foodstuff: "The materials ... Should not release tastes or odours that unfavorably modify organoleptic properties and render the food substances harmful".

The principle remains unaltered in the following legislative acts, despite the technical and toxicological evolutions in the wake of the development of new materials, as one can deduce from art. 2 DPR 777 27/8/82 (reception of EEC directive n. 76/893).

The most recent law issued on the subject is the EEC Directive 89/109 that, at art. 2 states that:

"... materials and objects, ... should not release constituents to food products in quantities to the point that:  
- they constitute a danger to human health;  
- entail an unacceptable modification to the composition of food products or alteration of the organoleptic characteristics...".

Directive 89/109 was received in Italy by D.L. 25/1/92 n. 108.

Hence there is an aspect of toxicological nature that is broadly governed by the current standards (positive lists, limit of global migration, limit of specific migration) and one of an organoleptic type that stands as the subject of this study.

### 1.3 RISK OF ORGANOLEPTIC DAMAGE

A common characteristic for all the legislative acts mentioned above is that of bearing the statement of a principle, this though without limits on perception of odour and taste, nor offering specific methodologies for evaluating organoleptic alterations.

The organoleptic properties of foods refer directly to "human sensing", this though without quantitative confirmation of any damage and corresponding coefficient on the toxicological side. And it is due to the above lack of numerical references, accompanied by the need of a standard of general values, that the legislator has been compelled to speak in terms of "unfavorable modifications of the organoleptic characteristics", this unfortunately not being measurable in quantitative terms. Concept of polluting potential - In the light of what has been mentioned there emerges the requirement that finished packaging (print and any adhesives included), should not release substances that could provoke "unfavorable" variations of the intrinsic organoleptic qualities of the foodstuffs packed.

It is hence important, for production concerns involved in the manufacturing cycle of food packaging, to be able to rate or better "measure" the polluting potential of what they have produced, converted and used.

This means knowing the compounds that can migrate from the edible part in gaseous form within the packaging-food interface, as well as the mechanisms and the conditions of migration.

The flexible materials for packaging are monolayer coextruded, bonded or laminated complex plastic films made up of various layers (for example paper/aluminium/polyethylene).

## Introduzione

Se consideriamo i materiali flessibili, possiamo affermare che il loro potenziale inquinante nei riguardi degli alimenti contenuti è dato, in linea teorica, da composti organici che si possono indicare nelle seguenti classi:

- additivi delle materie plastiche (plastificanti, antiossidanti, antiUV etc.);
- residui di monomeri;
- adesivi di accoppiamento e loro additivi;
- eventuali prodotti di decomposizione formati durante i processi di fabbricazione;
- inchiostri e vernici da stampa e loro additivi;
- solventi degli inchiostri da stampa;
- solventi degli adesivi di accoppiamento.

### 1.4 SOLVENTI

Gli inchiostri e le vernici per la stampa rotocalco e gli adesivi di accoppiamento sono normalmente veicolati da miscele di più solventi (acetati, alcoli, chetoni, idrocarburi) per ottenere l'ottimale solubilità/dispersione dei componenti.

Caratteristica peculiare della stampa rotocalco a livello nazionale è l'uso pressoché universale di inchiostri "monosolvente" a base di acetato di etile. Due sono i fattori che hanno sostanzialmente condizionato questa "abitudine":

- ecologico (in risposta all'esigenza di non immettere VOCs nell'atmosfera);
  - economico (dettato dalla necessità di effettuare il recupero anziché la combustione del solvente, operazione che implica l'utilizzo di inchiostri e adesivi "monosolvente" oltre che di uno specifico impianto di recupero del solvente in alternativa alla combustione dello stesso).
- La scelta tecnica operata dagli stampatori italiani è risultata dunque vantaggiosa sotto questi punti di vista. Ma vi è un altro aspetto positivo, che è bene sottolineare, anche se non sempre viene apprezzato dagli utilizzatori finali e cioè che il prodotto finito è caratterizzato da una ritenzione solvente in massima parte dovuta al solo acetato di etile.

### 2 OBIETTIVI DELLA RICERCA

Una premessa è d'obbligo, dato che è necessario ricordare che:

- molto spesso i capitolati tecnici, redatti dagli utilizzatori, impongono valori di ritenzione solvente totale senza tener conto, perché non conosciuto, del reale rischio di danno organolettico sia per quanto riguarda l'odore sia, soprattutto, per quanto riguarda l'eventuale alterazione di gusto della parte edibile;
- tali capitolati si basano implicitamente su tecnologie di trasformazione, stampa e accoppiamento che utilizzano miscele di solventi;
- rispetto al passato, in molti capitolati, ai limiti di ritenzione totale vengono affiancati limiti di ritenzione per i singoli solventi, imponendo spesso di accettare per l'acetato di etile solo il suo limite specifico e non considerandolo invece come il componente unico e totale.

Poiché l'adeguamento a questi limiti specifici per l'acetato di etile richiederebbe, da parte dei trasformatori italiani, una serie di importanti modifiche strutturali con conseguenti notevoli investimenti tecnologici, le aziende aderenti al GIFLEX hanno deciso di promuovere una ricerca per verificare il comportamento organolettico dell'acetato di etile.

Lo scopo è di dare una valenza oggettiva - in quanto numerica - al suo potenziale inquinante e di individuare di conseguenza i relativi limiti di rischio. In altre parole si sono volute individuare le ritenzioni "reali" per l'acetato di etile, che possono dar luogo a rischio di danno organolettico.

La ricerca, allo scopo, è stata condotta in due fasi sperimentali distinte:

- PRIMA FASE - Valutazione delle soglie di percezione sensoriale di solventi utilizzati per la stampa rotocalco di materiali flessibili destinati al contatto con alimenti.
- SECONDA FASE - Valutazione della ritenzione, del rilascio e del conseguente impatto olfattivo dell'acetato di etile in materiali flessibili di diversa composizione stampati in rotocalco.

Nello specifico, la prima fase della ricerca valuta i livelli di pericolosità "organolettica" dell'acetato di etile, confrontandone il comportamento sensoriale con quello di altri solventi utilizzati o utilizzabili nella stampa rotocalco dei film flessibili soprattutto nel resto d'Europa, attraverso l'individuazione di tre soglie di percezione dei solventi considerati, ovvero:

- soglie di percezione olfattiva;
- soglie di percezione gustativa in acqua;
- soglie di percezione gustativa nel cioccolato al latte.

La determinazione di tali soglie permette di dare una valenza oggettiva, in quanto numerica, al potenziale inquinante dell'acetato di etile e degli altri solventi considerati, così da poter:

- operare un confronto fra i solventi stessi in termini di comportamento sensoriale;

- individuare opportuni coefficienti di sicurezza, per ridurre il rischio di danno organolettico della parte edibile.

Se la prima fase della ricerca identifica le soglie di percezione e quindi il potenziale inquinante (pericolosità organolettica) dell'acetato di etile e degli altri solventi, la seconda fase si propone di dare una risposta ai seguenti quesiti:

- quanto acetato di etile viene rilasciato globalmente dai materiali di confezionamento?;

- di questa quantità globale, quanta ne viene rilasciata verso l'esterno e quanta verso l'interno della confezione?

- esiste una correlazione fra ritenzione di acetato di etile e "odore" del materiale?

Quindi, sperimentalmente, la seconda fase della ricerca è rivolta a:

- verificare se esista una correlazione fra i valori di ritenzione di acetato di etile nei materiali di confezionamento e la quantità che effettivamente migra, stabilendo quindi il rischio di danno organolettico;

- individuare i metodi più idonei per monitorare tale quantità a priori.

La sperimentazione è condotta operando su materiali flessibili di diversa struttura (monofilm, duplici e triplici) e composizione, per fare in modo che i dati estrapolati dalle soglie di percezione permettano di prevedere situazioni di rischio di danno organolettico dovute all'etile acetato, partendo semplicemente dal dato gascromatografico della ritenzione (metodo UNI). Questo sarà possibile se verranno consolidate, per i diversi materiali, opportune correlazioni fra i parametri di ritenzione totale, rilascio di etile acetato a bassa temperatura (55 °C) e rilascio di etile acetato dal lato interno del film.

If we consider the flexible materials, we can state that their polluting potential regarding the food contained is theoretically given by organic compounds that can be indicated in the following classes:

- plastic material additives (plasticisers, antioxidants, antiUVs etc.);
- monomer residues;
- laminating adhesives and their additives;
- any decomposition product formed; during the manufacturing process;
- print adhesives and lacquers and their additives;
- print ink solvents;
- laminating adhesive solvents.

#### 1.4 SOLVENTS

Inks and lacquers for rotogravure printing and laminating adhesives are normally vehicled by a mix of solvents (acetates, alcohols, ketones, hydrocarbides) in order to obtain optimum solubility/dispersion of components.

A peculiar feature of Italian rotogravure printing is the virtually universal use of ethyl acetate based "monosolvent" inks.

The factors that have substantially conditioned this "habit" are basically two:

- ecological (in response to the needs of not releasing VOCs into the atmosphere);
  - economic (dictated by the need to carry out recovery rather than combustion of solvents, operation that implies the use of ink and "monosolvent" adhesives as well as a special solvent recovery plant as an alternative to the combustion of the same).
- The technical choice made by the Italian printers was hence seen to be advantageous under these points of view. But there is another positive feature, that one would do well to underline, even though it is not always appreciated by the end users and that is that the finished product features a solvent retention for the most attributable to ethyl acetate alone.

## 2 OBJECTIVES OF THE STUDY

A foreword is obligatory, given that one should remember that:

- very often technical contracts, drawn up by the users, impose total solvent retention values without considering the real risk of organoleptic damage both as far as the odour and above all as far as any alterations of taste of the edible part, as this is unknown, are concerned;
- these contracts are implicitly based on the conversion, print and lamination technology that use solvent mixtures;
- compared to the past, in many contracts, the limits of total retention are accompanied by limits of retention for single solvents, often imposing the acceptance of ethyl acetate's specific limit while not though considering it as a sole and total component.

In that conforming to these specific limits for ethyl acetate would on the part of Italian converters require a series of important structural modifications with consequent considerable technological investments, the companies that are taking part in GIFLEX have decided to promote a study in order to check the organoleptic performance of ethyl acetate. The purpose is to give an objective value - in numerical terms - to its polluting potential and to consequently rate the relative risk limits. In other words the "actual" retention for ethyl acetate that can give rise to the risk of organoleptic damage was sought after.

To this end the study has been carried out in two distinct experimental phases:

- **FIRST PHASE** - Evaluating the sensorial perception threshold of solvents used for rotogravure printing on flexible materials of different composition in contact with foodstuffs;
- **SECOND PHASE** - Evaluating the retention, the release and the consequent olfactory impact of ethyl acetate on flexible rotogravure printed material of various composition.

Specifically the first phase of the study rates the level or "organoleptic" danger of ethyl acetate, comparing the sensorial performance with that of other solvents used or usable in rotogravure printing of flexible films, this above all in the rest of Europe, by way of the rating of three perception thresholds of the solvents

- the threshold of olfactory perception;
- the taste perception threshold in water;
- the taste perception threshold in chocolate or milk.

The establishing of these thresholds enables the polluting potential of ethyl acetate and other solvents considered to be expressed objectively in figures, enabling one to:

- compare the solvents themselves in terms of sensorial performance;
- rate suitable safety coefficients in order to reduce the risk of organoleptic damage to the edible part.

If the first part of the study identifies the perception threshold and hence the polluting potential (organoleptic danger) of the ethyl acetate and other solvents, the second phase gives a response to the following questions:

- how much ethyl acetate is globally released by the packaging materials?
- of this global quantity, how much is released towards the exterior of the pack and how much towards the interior of the pack?

- does a connection between retention of ethyl acetate and material "odour" exist? Thus experimentally the second phase of research is aimed at:

- checking if a relation exists between the values of retention of ethyl acetate, the packaging materials and the quantity that actually migrates, hence establishing the risk of organoleptic damage;
- rating the most suited methods for monitoring the quantity "a priori".

The experimentation is carried out by operating on the flexible materials of different structures (monolayer, double and triple) and composition, so that the data extrapolated by the threshold of perception allows one to predict situations of risk of organoleptic damage due to ethyl acetate, by simply starting off from the gaschromatological retention figures (UNI method).

This will be possible if for different materials suitable correlations between the parameters of total retention, release of ethyl acetate at low temperatures (55° C) and release of ethyl acetate on the inner side of the film are consolidated.

### PRIMA FASE - VALUTAZIONE DELLE SOGLIE DI PERCEZIONE SENSORIALE DI SOLVENTI UTILIZZATI PER LA STAMPA ROTOCALCO DI MATERIALI FLESSIBILI DESTINATI AL CONTATTO CON ALIMENTI

#### 3 ANALISI SENSORIALI

L'analisi sensoriale rappresenta uno degli strumenti più efficaci di controllo qualità nelle industrie alimentari, sia per i materiali che per i prodotti finiti. Sebbene l'analisi strumentale riesca a individuare e identificare con precisione tutte le componenti volatili di un imballaggio, nulla dice circa la loro odore, che dipende strettamente dalle soglie di percezione di ogni sostanza.

Negli ultimi anni è stata data grande importanza all'analisi strumentale perché ritenuta più oggettiva e riproducibile di quella sensoriale, dove lo "strumento" è l'uomo e la sua capacità di distinguere e valutare i diversi stimoli olfattivi e gustativi. Occorre ricordare però che, sovente, il sensore umano si è dimostrato più sensibile dello strumento.

#### 3.1 CENNI DI FISIOLOGIA DELL'OLFATTO E DEL GUSTO

L'olfatto e il gusto sono due sensi strettamente collegati tra loro: il sapore di un alimento può variare sensibilmente se l'olfatto viene represso. Molte delle sensazioni che noi erroneamente riferiamo al gusto risultano di natura olfattiva.

I recettori dell'olfatto e del gusto sono chemocettori, vengono cioè stimolati da sostanze chimiche in soluzione nei liquidi del naso e della bocca. (da: E. Rindi, G. Manni, 1980, Olfatto e gusto, Cap. 10, Fisiologia umana, U.T.E.T., Torino).

##### 3.1.1 Olfatto

- I recettori dell'olfatto si trovano all'interno delle cavità nasali, su di una mucosa detta "olfattiva". Essi possono essere considerati telecettori, in quanto sono in grado di raccogliere stimoli che provengono da lontano. Gli stimoli sono rappresentati da sostanze chimiche sospese nell'aria: esse entrano nel naso attraverso le narici e vengono convogliate sulla mucosa olfattiva. Nella respirazione abituale, leggera e tranquilla, l'entità dell'aria inspirata che entra in contatto con la mucosa è piuttosto esigua: tuttavia con l'atto del fiutare si generano correnti d'aria che provvedono a far cadere le particelle sulla mucosa stessa. Per produrre eccitamento le sostanze chimiche odorose si devono sciogliere nel muco che bagna la mucosa.

Quest'ultima ricopre un'area di 2,5 cm<sup>2</sup> delle cavità nasali e contiene cellule recettrici in mezzo ad elementi di sostegno. Queste cellule nervose sono fornite di ciglia che sono prolungamenti amielinici lunghi 2 µm e spessi 0,1 µm: dal polo prossimale si distacca un prolungamento che è un vero e proprio assone; gli assoni sono riuniti a formare i filamenti olfattivi che terminano in glomeruli nel bulbo olfattivo. Si calcola che ogni glomerulo riceva l'afferenza di oltre 25.000 cellule olfattive.

- Le sostanze odorifere sono particolari molecole sospese nell'aria. Il senso dell'odore è influenzato dal grado di volatilità della sostanza odorosa e dalla sua solubilità nello strato mucoso dell'epitelio. Questo spiega perché alcune sostanze, potenzialmente molto odorose ma scarsamente volatili o solubili, vengono percepite solo ad alte concentrazioni, mentre altre, poco odorose ma molto volatili e solubili, hanno soglie di percezione olfattiva basse. È questo, per esempio, il caso degli eteri, la cui leggera odore è compensata da un alto coefficiente di volatilità. Altri fattori che influenzano la percezione dell'odore sono la temperatura e l'umidità relativa dell'aria.

È noto che l'esposizione prolungata a un determinato odore anche molto sgradevole, ne faccia diminuire la percezione fino a cessare completamente. Questo fenomeno, talvolta benefico, è dovuto all'adattamento del sistema olfattivo ed è specifico per l'odore presentato.

- Numerosi studi hanno tentato una classificazione degli odori, senza tuttavia giungere a una definizione univoca. Alcune molecole odorose agiscono in una concentrazione veramente esigua. Sono state elaborate varie teorie per spiegare l'eccitamento dei recettori olfattivi. Si è supposto, per esempio, che la sensazione olfattiva dipenda dalla struttura chimica del composto odorifero. Alcuni studiosi pensano che le molecole delle sostanze odorifere influenzino le reazioni enzimatiche di tipo catalitico della membrana del recettore. Altri invece ritengono che non tanto processi chimici, quanto fenomeni fisici come i movimenti vibrazionali delle molecole, possano essere alla base dell'eccitamento olfattivo. Tuttavia, fino ad ora, nessuna teoria è in grado di spiegare in modo esaurientemente e soddisfacente il meccanismo di eccitazione olfattiva.

##### 3.1.2 Gusto

- I recettori del gusto sono rappresentati da circa 10.000 gemme o bottoni gustativi contenuti sia nelle papille linguali filiformi e fungiformi disseminate sui margini e sulle pareti dorso-laterali della lingua, come nelle papille vallate del V linguale. Recettori gustativi sono stati reperiti anche nella mucosa delle guance, della epiglottide, della faringe e del palato molle. Le gemme o bottoni gustativi sono corpi ovoidali di 50-70 µm; constano di cellule di sostegno e di cellule gustative vere e proprie, fornite alle loro estremità distali di peluzzi. La loro estremità prossimale contrae sinapsi con una fibra nervosa che acquista, a breve distanza dalla cellula, la guaina mielinica.

- L'uomo distingue quattro gusti fondamentali: il dolce, l'acido, l'amaro e il salato. Da tempo si discute se esistano o meno recettori specifici per ciascuno dei quattro sapori. Benché siano state reperite gemme che rispondono esclusivamente a uno stimolo sapido, vi sono però numerosi altri recettori che sono attivati da due o tre sapori fondamentali.

- Il meccanismo della sensazione gustativa è ancora in gran parte oscuro. È chiaro che le soluzioni sapide, per modificare il recettore, devono essere in soluzione: la saliva fa per l'appunto da solvente alle sostanze solide che vengono introdotte in bocca. Tuttavia non è ancora stato possibile stabilire una netta relazione fra la struttura chimica dei composti ed il loro sapore. Fanno eccezione gli acidi: nel caso, infatti, di questi ultimi, la sensazione di acido dipende dall'idrogenione. Appare ancora più arduo stabilire un rapporto tra la struttura chimica ed il sapore nel caso degli altri tre sapori fondamentali. Vengono apprezzati come dolci gli zuccheri, i glicoli e gli alcoli; però sono dolci anche alcuni sali inorganici di piombo e di berillio. È noto che la saccarina, che non appartiene alla famiglia degli zuccheri, è ben 700 volte più dolce del saccarosio, un disaccaride.

Il sapore dipende spesso dalla stereoisomeria, per cui la forma destrorotatoria di una sostanza ha un sapore diverso da quella levogira.

## FIRST PHASE - EVALUATION OF THE THRESHOLDS OF SENSORY PERCEPTION OF SOLVENTS USED IN THE ROTOGRAVURE PRINTING OF FLEXIBLE MATERIALS INTENDED TO COME INTO CONTACT WITH FOODSTUFFS.

### 3 SENSORY ANALYSIS

Sensory analysis is one of the most effective quality control tools in the food industry, for both raw materials and finished products. Even though analysis with instruments is able to isolate and identify with precision all the volatile components in packaging, it says nothing about their odour, which closely depends on the threshold of perception of each substance.

In recent years, great importance has been given to instrumental analysis, as it is considered more objective and reproducible than sensory analysis, where the "instrument" is man and his ability to distinguish and evaluate the various olfactory and taste stimuli. However, it is worth pointing out that often human sensors have been shown to be more sensitive than instruments.

#### 3.1 A BRIEF ACCOUNT OF THE PHYSIOLOGY OF SMELL AND TASTE

Smell and taste are the two most closely linked senses: the taste of food can be noticeably altered if the sense of smell is repressed. Many sensations which we mistakenly refer to as taste are in fact smell.

Smell and taste receptors are chemoceptors, that is, they are stimulated by chemical substances in solution in the liquids of the nose and mouth (E. Rindi, G. Manni, 1980, *Olfatto e gusto*, Cap. 10, *Fisiologia umana*, U.T.E.T., Torino).

##### 3.1.1 Smell

- Olfactory receptors are found within the nasal cavities, on a mucous membrane known as "olfactory". They can be considered teleceptors, in that they are able to collect stimuli coming from a distance. These stimuli are chemical substances suspended in the air: they enter the nasal cavity through the nostrils and are channelled to the olfactory mucous membrane. In normal, light breathing, the quantity of inspired air which comes into contact with the mucous membrane is quite small: however, through the action of sniffing, currents of air are generated which cause particles to fall onto the mucous membrane itself.

To produce stimulation, the odorous chemical substances must be dissolved in the mucus which bathes the mucous membrane, which covers an area of 2.5 cm<sup>2</sup> of the nasal cavities and contains receptive cells in the midst of support elements.

These nerve cells are provided with filaments which are amylinic extensions 2 µm long and 0.1 µm thick: growing close by is an extension which is a genuine axone; these axones are combined to form the olfactory filaments which terminate in glomeruli in the olfactory bulb. It is calculated that each glomerulus contains more than 25,000 olfactory cells.

- Odoriferous substances are special molecules suspended in air. The sense of smell is influenced by the degree of volatility of the odorous substance and its solubility in the mucous layer of the epithelium. This explains why some substances, potentially very odorous but not very volatile or soluble, are only perceived at high concentrations, while others, much less odorous but very volatile and soluble, have low olfactory perception thresholds. This is the case, for example, with ethers, whose low odorousness is compensated for by a high coefficient of volatility. Other factors influencing the perception of odours are the temperature and relative humidity of the air. It is well-known that prolonged exposure to even certain unpleasant odours causes perception to diminish and even disappear completely with time. This phenomenon, sometimes beneficial, is due to the olfactory system's adaptation, and is specific to the odour present.

- Many studies have attempted to come up with a classification of odours without, however, arriving at an unambiguous definition. Some odorous molecules act in extremely low concentrations. Several theories have been developed to explain the stimulation of olfactory receptors. It is assumed, for example, that olfactory sensitivity depends on the chemical structure of the odoriferous compound. Some experts believe that the molecules of odoriferous substances influence enzymatic reactions of a catalytic type in the membrane of the receptor. Others, however, maintain that it is not so much a chemical process as physical phenomena such as the vibratory movements of the molecules which may be behind the olfactory stimulation. However, up to now no theory can explain exhaustively and in a satisfactory way the mechanism of olfactory stimulation.

##### 3.1.2 Taste

- The taste receptors consist of about 10,000 taste buds contained both in the threadlike and fungiform papillae distributed along the edges and the dorso-lateral walls of the tongue, and in the papillae located in the V of the tongue. Taste receptors have also been discovered in the mucous membrane of the cheeks, the epiglottis, the pharynx and the soft palate.

The taste buds are ovoid bodies of 50-70 µm; they are made up of support cells and the taste cells themselves, provided at their furthest extremities with tiny filaments. The nearest extremity contains synapses with a nerve fibre which, a short distance from the cell, acquires the myelin sheath.

- Man can distinguish four basic tastes: sweet, sour, bitter and salt. For a long time there has been discussion as to whether or not receptors exist which are specific to each of the four tastes. Although taste buds have been discovered which respond exclusively to an agreeable stimulus, there are many other receptors which are activated by two or three basic tastes.

- The taste sensitivity mechanism is still largely unknown. It is clear that, to modify the receptor, well-flavoured stimuli must be in solution: saliva is the solvent for solid substances which are introduced into the mouth. However, it has not been possible to establish a clear relationship between the chemical structure of compounds and their taste. The exception is acids: in this case, the acid taste is dependent on hydrogen. It is harder to establish a relationship between chemical structure and taste in the case of the other three tastes. Sugars, glycols and alcohols are perceived as sweet; however, some inorganic salts of lead and beryllium are also sweet.

It is well-known that saccharine, which does not belong to the sugar family, is 700 times sweeter than saccharose, a disaccharide.

The taste often depends on the stereoisomerism, because of which the dextrogyration of a substance has a different taste from the levogyration.

## Prima fase

Risulta, comunque, che le molecole agiscono sulla membrana delle cellule recettrici o sui loro prolungamenti. Un'ipotesi recente ammette che le ciglia recettrici possiedono uno strato superficiale polielettronico: gli ioni si legherebbero a questa membrana provocandone una distorsione, con un conseguente cambiamento di distribuzione della densità della carica elettrica.

È stato dimostrato che le molecole saporose si legano a delle proteine specifiche nelle gemme gustative.

Questo legame deve essere comunque labile, dato che di solito basta un modulo lavaggio con acqua per rimuovere il sapore.

### 3.2 DESCRIZIONE DEI METODI SENSORIALI NORMALMENTE UTILIZZATI

Nella **tabella 1** sono elencati i metodi sensoriali che il laboratorio di PDC ha in uso. Tali metodi sono gli "strumenti di lavoro" per la valutazione del rischio di danno organolettico degli imballaggi.

**Tabella 1 - Metodi sensoriali.**

**Table 1 - Sensory methods.**

Standard	Title	Objective
UNI U590B2560 (UNI 10192)	Method C Flask	Evaluation of total odour of sample
UNI U590B2560 (UNI 10192)	Method A Tetrahedra	Olfactory evaluation, internal surface
UNI U590B2560 (UNI 10192)	Method F Transmission of taste to water	Ability of a material to modify taste of simulant (water) placed in direct contact
ROBINSON (UNI U5 90B2560 (UNI 10192))	Transmission of taste to milk chocolate	Ability of a material to modify taste of simulant (milk chocolate) placed in direct or indirect contact
CEN pr EN 1230		contact

#### 3.2.1 Prove olfattive con riferimento al metodo C Norma UNI 10192 (Beute)

- Scopo del metodo - Il Metodo C della Norma UNI 10192, di seguito descritto, serve a valutare l'eventuale difetto organolettico di entrambi i lati di un materiale da imballaggio. Il dato analitico che si ottiene sarà quindi un indice dell'odore totale del campione analizzato.

- Preparazione del campione - Il provino (100 cm<sup>2</sup>) viene suddiviso in frammenti e introdotto in una beuta di vetro con collo smerigliato di 200 cm<sup>3</sup> (rapporto superficie/ volume di 0.5). 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 del campione da parte dei giudici.

Le beute vuote, prima di essere impiegate per il test, vengono lasciate a 150 °C per almeno 24 h con lo scopo di allontanare residui di sostanze di test precedenti.

- Modalità di condizionamento - Dopo la preparazione dei campioni secondo la procedura descritta in precedenza, segue la simulazione della conservazione a temperatura ambiente ponendo le beute contenenti il campione a 40 °C per 24 h. Trascorso tale tempo, le beute si riportano a temperatura ambiente prima di essere sottoposte alla valutazione olfattiva.

- Esame per punteggio - In questo caso si effettua una valutazione della differenza dell'odore tra campione e il riferimento. A ogni assaggiatore viene chiesto di fiutare da due beute codificate (una contenente il provino e l'altra vuota). I giudici devono quindi individuare la beuta contenente il campione, e attribuire un punteggio secondo la scala riportata di seguito.

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.

Il risultato finale è espresso calcolando la media aritmetica dei punteggi attribuiti ai campioni individuati correttamente e arrotondando il valore alla prima cifra decimale. Il risultato è espresso in termini statistici sulla base della tabella riportata nell'appendice C del metodo UNI 10192.

#### 3.2.2 Prove olfattive con riferimento al metodo A della Norma UNI 10192 (tetraedri)

Il metodo A della Norma UNI 10192 permette di valutare olfattivamente il lato interno di un film termosaldabile attraverso la formazione di tetraedri, riproducendo quindi la reale situazione di confezionamento.

- Preparazione del campione - Un provino di dimensioni 32 cm x 22 cm, ritagliato dal materiale in esame, viene ripiegato in due sul lato maggiore e saldato esternamente a 1 cm dal bordo; si chiudono le estremità mediante due saldature, ortogonali l'una rispetto all'altra, distanziate di 20 cm. Si crea così un contenitore a forma tetraedrica, con un volume di circa 1000 cm<sup>3</sup> e una superficie interna di circa 600 cm<sup>2</sup>.

È necessario che le condizioni di saldatura utilizzate per la preparazione dei provini siano tali da consentire l'ermeticità dell'involucro, senza provocare (per esempio per eccessivo riscaldamento del materiale) interferenze durante l'esame.

- Modalità di condizionamento - I tetraedri sono posti a 40 °C per 24 ore in cella termostata, per simulare una conservazione a temperatura ambiente.

- Esame per punteggio - Per tutte le analisi effettuate si utilizza la medesima scala valutativa riferita al metodo A della Norma UNI 10192.

Tale norma prevede che al giudice che compone il panel venga sottoposto un campione per la valutazione dell'intensità dell'odore. La valutazione viene fatta ritagliando uno spigolo del tetraedro e fiutando immediatamente l'aria che fuoriesce, premendo leggermente la confezione. Per ogni campione si effettua una prima valutazione dell'odore al tempo 0 (provino appena aperto) e una seconda al tempo 1 (dopo 30 secondi dall'apertura del provino). Questa seconda valutazione dà indicazioni sulla persistenza dell'odore dei campioni in esame.

La valutazione consiste nell'attribuire un punteggio all'intensità di odore percepito secondo la scala riportata di seguito.

0: nessun ODORE percepito

1: ODORE appena percepibile e difficilmente definibile

2: debole ODORE percepibile ma definibile

3: netto ODORE percepibile

4: ODORE molto netto percepibile

Il risultato finale è espresso calcolando la media aritmetica dei punteggi ottenuti, arrotondando il valore alla prima cifra decimale.

#### 3.2.3 Prove sensoriali di tipo gustativo

La procedura indicata nel metodo F dalla Norma UNI 10192, descrive le prove di trasmissione ad un simulante di alimenti (**tabella 2**).

Il metodo prevede la realizzazione di buste termosaldate di volume interno noto, riempite con il simulante. La scelta del simulante avviene secondo il prospetto II della norma.

It turns out, however, that the molecules act on the membrane of the receptor cells or their extensions. A recent hypothesis suggests that the receptor sheaths have an upper polyelectronic layer: the ions bind to this membrane causing a distortion, with a consequent change of distribution of the density of the electrical charge. It has been shown that the taste molecules bind to specific proteins in the taste buds. This binding must however be ephemeral, given that usually brief rinsing with water is enough to remove the taste.

### 3.2 DESCRIPTION OF THE SENSORY METHODS NORMALLY USED

**Table 1** lists the sensory methods used by the PDC laboratory. These methods are the "working tools" for the evaluation of the risk of the organoleptic damage of packaging.

#### 3.2.1 Olfactory tests with reference to method C UNI Standard 10192 (Flask)

- Objective of the method - Method C of UNI Standard 10192, described below, serves to evaluate possible organoleptic defects on both sides of the packaging material. The analytical data obtained will then be an index of the total odour of the sample analysed.

- Preparation of the sample - The specimen (100 cm<sup>2</sup>) is divided into pieces and placed in a 200 cm<sup>3</sup> glass flask with a frosted neck, surface:volume ratio 0.5). For each test an empty flask is also used, which serves as a reference. Both flasks are codified and wrapped in a sheet of aluminium foil to avoid visual recognition of the sample by the judge. Before being used for the test, the empty flasks are left at 150 °C for at least 24 hours, with the aim of dispersing any residues of substances from previous tests.

- Method of conditioning - The preparation of the samples according to the procedure described above is followed by the simulation of preservation at room temperature, by placing the flasks containing the sample at 40°C for 24 hours. At the end of this time, the flasks are brought back to room temperature before being subjected to olfactory evaluation.

- Examination for scoring - In this case, an evaluation is carried out into the difference between the odour of the sample and the reference. Each taster is asked to sniff the two codified flasks (one containing a specimen and the other empty). The judges must only then identify the flask containing the sample and attribute to it a score based on the following scale:

**Tabella 2 - Simulanti alimentari e loro impiego.**

**Table 2 - Food simulants and their use.**

Simulant	Foodstuff	Notes
Water for human consumption (potable)	Solids, liquids or pastes, with water content over 35% in general use	Only at a temperature of 23 ± 1 °C
Grated milk chocolate	Solid fats, dry solids	
Olive oil or sunflower oil	Liquid fats, soft fats	
Solution of water containing 6% ethanol and 10 g/l glycerol	Alcoholic drinks (over 6% ethanol)	Only at ambient humidity of 65%
Ground crystalline sugar	Dry powders	
Unflavoured rusks (not wholemeal)	Dry goods	
Fresh, homogenised full cream milk	General use	Only at a temperature of 5±1°C
Cheese in thin slices	Fatty foodstuffs, general use	For direct contact at 5 or 23 ± 1°C

0 : no perceptible difference in ODOUR

1 : difference in ODOUR hardly perceptible and difficult to define

2 : slight but definable difference in ODOUR

3 : clear difference in ODOUR

4 : very clear difference in ODOUR.

The final result is expressed by calculating the arithmetic average of points attributed to the correctly-identified samples and rounding up the value to the first decimal place. The result is expressed in statistical terms based on the table shown in appendix C of method UNI 10192.

#### 3.2.2 Olfactory tests with reference to method A of UNI Standard 10192 (tetrahedra)

Method A of UNI Standard 10192 allows the olfactory evaluation of the internal surface of heat-weldable film through the formation of tetrahedra (triangular-based pyramids), thus reproducing the actual packaging situation.

- Preparation of the sample - A specimen of 32 cm x 22 cm, cut from the material under examination, is folded in two along the larger side and welded externally 1 cm from the edge; the extremities are sealed with two welds, perpendicular to each other, 20 cm apart. This creates a container in the form of a tetrahedron, with a volume of about 1000 cm<sup>3</sup> and an internal surface area of about 600 cm<sup>2</sup>. It is necessary that the welding conditions used for the preparation of the specimen allow a hermetic seal, without causing interference during the test (for example by excessive heating of the material).

- Method of conditioning - The tetrahedra are placed at 40°C for 24 hours in a thermostat-controlled cell, to simulate conservation at room temperature.

- Test for scoring - For all the analyses carried out, the same value scale is used as in method A of UNI Standard 10192.

This standard requires that the sample for evaluation of odour intensity is submitted to the judges who make up the panel. The evaluation is carried out by cutting off a corner of the tetrahedron and immediately sniffing the air which is expelled by lightly pressing the pack. For each sample a first evaluation of the odour is carried out at time 0 (when the specimen has just been opened) and a second at time 1 (30 seconds after the opening of the specimen). This second evaluation gives an indication of the persistence of odour in the sample under examination.

The evaluation consists of attributing a score to the intensity of the odour perceived, according to the following scale:

0 : no ODOUR perceived

1 : ODOUR barely perceived and difficult to define

2 : slight ODOUR perceptible but definable

3 . ODOUR clearly perceptible

4 . ODOUR very clearly perceptible

The final result is expressed by calculating the arithmetic average of points obtained, rounding up the value to the first decimal place.

#### 3.2.3 Sensory tests, taste type

The procedure set out in method F of UNI Standard 10192, describes the tests of transmission to a simulated foodstuff (**table 2**).

The method requires the creation of heat-welded bags of a common internal volume, filled with the simulant (simulated foodstuff). The choice of simulant is in accordance with schedule II of the standard.

## Prima fase

### 3.2.4 Prove sensoriali di tipo gustativo con riferimento al metodo F della Norma UNI 10192 (Trasmissione del gusto all'acqua)

Questo metodo consente la valutazione della capacità di un materiale di modificare il gusto dell'acqua (minerale) utilizzata come simulante a contatto con esso.

- Preparazione del campione - Dal materiale si ricava un provino di dimensioni 11.5 cm x 21 cm che viene ripiegato sul lato maggiore e saldato esternamente a 1 cm dal bordo; le estremità vengono chiuse mediante due saldature parallele, creando in tal modo una busta a tre saldature, con una superficie di contatto interna di circa 2 dm<sup>2</sup>. La busta viene riempita con il simulante in un secondo tempo, tagliandone uno spigolo: attraverso questa apertura si introduce l'acqua. La busta viene poi sigillata, ripiegando lo spigolo e chiudendolo con una "pinza". La sostanza simulante utilizzata per questa prova è acqua minerale non gassata, confezionata in bottiglie di vetro.

Per la prova in bianco, un'aliquota equivalente di simulante viene posta in un contenitore di vetro a chiusura ermetica.

- Modalità di condizionamento - Le buste dei vari campioni e i contenitori per la prova in bianco contenenti la sostanza simulante sono condizionati a una temperatura di 40 °C per 24 ore, ricreando le condizioni di un confezionamento a temperatura ambiente. Al termine delle 24 ore, il simulante contenuto nelle buste viene trasferito in un contenitore di vetro richiudibile con tappo a vite, per riportare l'acqua alla temperatura ambiente, prima di sottoporla ai giudici per la valutazione.

- Esame per differenziazione e per punteggio - In questo tipo di analisi sensoriale, è fondamentale che i simulanti da assaggiare, bianco e campione, si trovino alla medesima temperatura, poiché anche la piccola variazione potrebbe portare a un'errata valutazione gustativa da parte degli assaggiatori. L'esame per differenziazione consiste in un esame triangolare e, pertanto, a ogni assaggiatore viene richiesto di assaggiare tre porzioni codificate di simulante, due delle quali identiche (nel nostro caso acqua che non è stata a contatto con il materiale) e una diversa (simulante a contatto con il materiale); l'assaggiatore deve inoltre individuare la porzione differente e fornire una valutazione della differenza del gusto, operata secondo la scala a 5 punti definita di seguito.

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

Il risultato finale è espresso mediante il calcolo della media aritmetica dei punteggi attribuiti ai campioni individuati correttamente e arrotondando il valore alla prima cifra decimale. Anche in questo caso, il risultato è espresso in termini statistici sulla base della tabella riportata nell'appendice C del metodo UNI 10192.

### 3.2.5 Trasmissione di gusto al cioccolato con riferimento al metodo E della norma UNI 10192

In questo test di trasmissione di gusto si utilizza come simulante dell'alimento il cioccolato al latte grattugiato. Il metodo, più noto come "Test di Robinson", viene eseguito per i film flessibili secondo la Norma UNI 10192 mentre per il cartoncino viene seguita la bozza di metodo CEN pr EN 1230.

- Preparazione del campione - Vengono ritagliati 5 provini di film flessibile di dimensione 8 cm x 11 cm o equivalente misura per ottenere una superficie di 440 cm<sup>2</sup>. Per ogni campione il provino in esame viene disposto in strisce lungo la parete interna di un essiccatore, con il lato destinato al contatto con l'alimento rivolto all'interno; al centro dell'essiccatore si pone una capsula di vetro contenente circa 10 g di cioccolato al latte finemente grattugiato.

Contemporaneamente si prepara una prova in bianco (assenza del campione di prova) predisponendo due capsule (per ogni campione in esame) con 10 g ciascuna di cioccolato grattugiato al centro di un ulteriore essiccatore dedicato a questa prova.

Tutta la vetreria deve essere preventivamente lavata e asciugata in stufa a 105 °C, così da eliminare possibili odori.

- Modalità di condizionamento - I contenitori vengono posti al riparo dalla luce ad una temperatura di 23°C per 48 ore.

- Esame per differenziazione e per punteggio - Terminato il condizionamento, si rimescola il cioccolato sottoposto alla prova per evitare che un'eventuale stratificazione di gusto influisca in modo diverso sugli assaggiatori. Lo stesso procedimento si applica alla prova in bianco.

Quindi si predispongono un assaggio del cioccolato mediante il test triangolare per differenziazione. Ad ogni assaggiatore è richiesto di assaggiare tre porzioni codificate di simulante, due delle quali identiche (cioccolato che non è stato condizionato con il materiale) ed una diversa (cioccolato condizionato con il materiale); l'assaggiatore deve inoltre individuare la porzione differente e di fornire una valutazione della differenza del gusto, operata secondo la scala a 5 punti definita di seguito:

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

Il risultato finale della prova viene espresso mediante la media aritmetica delle valutazioni corrette dei singoli assaggiatori. Il numero di risposte corrette deve avere una significatività statistica (appendice C del progetto di Norma UNI U590B2560), altrimenti il risultato della prova è fissato inferiore a 1.

**3.2.4 Taste-type tests with reference to method F of UNI Standard 10192 (Transmission of taste to water)**

This method allows the evaluation of the ability of a material to modify the taste of (mineral) water used as a simulant in contact with it.

- **Preparation of the sample** - A specimen of material 11.5 cm x 21 cm is folded along its longer side and welded externally 1 cm from the edge; the extremities are sealed with two parallel welds, thus creating a bag with three welds with an internal contact surface of about 2 dm<sup>2</sup>. The bag is filled with the simulant a second time, by cutting off a corner: the water is introduced through this aperture. The bag is then sealed by folding the corner and fastening it with a "clip". The simulant substance used for this test is non-aerated mineral water from a glass bottle.

For the blank test, an equivalent amount of simulant is placed in a glass container and hermetically sealed.

- **Method of conditioning** - The bags containing several samples and the containers for the blank test containing the simulant substance are conditioned at a temperature of 40°C for 24 hours, recreating the conditions of packaging at room temperature. At the end of the 24 hours, the simulant contained in the bags is transferred to a re-closable glass container with a screw cap, to bring the water to room temperature, before presenting it to the judges for evaluation.

- **Test for differentiation and scoring** - In this type of sensory analysis, it is essential that the simulants to be tasted, blank and sample, are at the same temperature, since even a small variation could cause an incorrect evaluation on the part of the tasters. The differentiation test consists of a three-way test and, for this reason, each taster is required to taste three codified samples of simulant, two of which are identical (in this case water which has not been in contact with the material) and one different (simulant in contact with the material); the taster must identify the different portion and provide an evaluation of the difference in taste, according to the following 5-point scale:

0 : no perceptible difference in TASTE

1 : difference in TASTE hardly perceptible and difficult to define

2 : slight but definable difference in TASTE

3 : clear difference in TASTE

4 : very clear difference in TASTE.

The final result is expressed by calculating the arithmetic average of points attributed to the correctly-identified samples and rounding up the value to the first decimal place. The result is expressed in statistical terms based on the table shown in appendix C of method UNI 10192.

**3.2.5 Transmission of taste to chocolate with reference to method E of UNI Standard 10192**

This taste transmission test uses grated milk chocolate as a simulated foodstuff.

The method, better known as the 'Robinson Test', is carried out for flexible film according to UNI Standard 10192, while for card the instructions of method CEN pr EN 1230 are followed.

- **Preparation of the sample** - 5 specimens are cut from flexible film 8 cm x 11 cm, or of an equivalent size to obtain a surface area of 440 cm<sup>2</sup>. For each sample the sample under examination is arranged in strips along the internal wall of a desiccator, with the surface intended to come into contact with foodstuffs to the inside; a glass dish is placed in the centre of the desiccator containing about 10 g of finely grated milk chocolate. At the same time a blank test is prepared (without test sample), placing two dishes (for each sample under examination) each with 10 g of grated chocolate in the centre of another desiccator dedicated to this test.

All the glassware must be washed and dried in an oven at a temperature of 105 °C, to eliminate any possible odours.

- **Method of conditioning** - The containers are placed away from light sources at a temperature of 23°C for 24 hours.

- **Test for differentiation and scoring** - When conditioning is over, the chocolate which is to be subjected to testing is mixed to avoid any stratification of taste influencing the tasters in different ways. The same procedure applies to the blank test.

Then a tasting of the chocolate is prepared through a three-way differentiation test.

Each taster is required to taste three codified portions of simulant, two of which are identical (chocolate which has not been conditioned with the material) and one different (chocolate conditioned with the material); the taster must identify the different portion and provide an evaluation of the difference in taste according to the following 5-point scale:

0 : no perceptible difference in TASTE

1 : difference in TASTE hardly perceptible and difficult to define

2 : slight but definable difference in TASTE

3 : clear difference in TASTE

4 : very clear difference in TASTE.

The final result is expressed by calculating the arithmetic average of correct evaluations by individual tasters. The number of correct answers must be statistically significant (appendix C of UNI Standard U590B2560), otherwise the result of the test is fixed at less than 1.

## Prima fase

### 4 MATERIALI E METODI

#### 4.1 SOLVENTI

Nella **tabella 3** sono elencati, con le rispettive caratteristiche chimico-fisiche, i solventi valutati nella presente sperimentazione.

**Tabella 3 - Solventi utilizzati per la sperimentazione.**

**Table 3 - Solvents used in the experiment.**

Name	Formula	MW (g/mole)	d <sup>20</sup> (g/ml)	Boiling point (°C)
Ethyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88,11	0,898	77,1
Iso-propyl acetate	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	102,13	0,868	85-89
N-propyl acetate	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102,14	0,888	102
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	0,79	78,5
N-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,11	0,8	97,2
Iso-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,101	0,78	92
Methoxy propanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90,12	0,921	120
Methyl ethyl ketone	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72,1	0,801	79,6
Cyclo-hexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84,16	0,78	80,7
Mix L (Iso-propanol, Iso-octane)	-	-	0,70	99

#### 4.2 NORMA ASTM E-1432

“Standard practice for defining and calculating individual and group sensory threshold from forced-choice data set of intermediate size”. La presente norma, riapprovata nel 1997, ha lo scopo di fornire definizioni e procedure per la determinazione delle soglie sensoriali individuali per odori, sapori e altri stimoli e, quando è appropriato, il calcolo delle soglie di gruppo. La norma è basata sulla procedura del test triangolare a scelta forzata (Three-Alternative Forced-Choice o 3-AFC), ma è possibile utilizzare lo stesso metodo di calcolo anche con altri tipi di test. La soglia di uno stimolo è definita come l'intensità dello stimolo che ha una probabilità pari a 0,5 di essere rilevato, nelle condizioni del test. La soglia individuale è la soglia basata su una serie di giudizi di un singolo giudice. La soglia di gruppo è definita come la media aritmetica o geometrica della tendenza centrale delle soglie individuali dei membri del panel. La soglia di gruppo può essere determinata nel caso in cui le soglie individuali dei giudici (da 5 a 15 persone), risultino distribuite a “campana” o a “campana scodata”; mentre andamenti bimodali o multi-modali indicano l'esistenza di sub-popolazioni con differenti soglie all'interno del panel. Per il calcolo della soglia individuale, vengono presentati ai singoli giudici, 5 o più step di concentrazioni, con un fattore di incremento compreso fra 2 e 4. Ogni step di concentrazione deve essere testato 4 o più volte dai singoli giudici, attraverso test triangolari. I risultati dei test sono raccolti in una tabella, riportando per ogni giudice il numero di risposte esatte per ogni concentrazione testata. Quindi viene calcolata la % di esatto riconoscimento, attraverso la formula che segue

$$\% \text{ correct above chance} = 100 X$$

$$\frac{\% \text{ correct} - \% \text{ correct by chance}}{100 - \% \text{ correct by chance}}$$

$$100 - \% \text{ correct by chance}$$

Per il test triangolare a scelta forzata, utilizzato in questa sperimentazione, si può applicare la seguente formula semplificata:

$$\% \text{ di esatto riconoscimento} = 100(3C - N)/2N$$

dove

N = numero di test presentati al giudice, per ogni concentrazione;

C = numero di risposte corrette.

A questo punto è possibile costruire una retta per ogni giudice, riportando in ordinata la % di esatto riconoscimento e in ascissa il logaritmo della concentrazione dello stimolo.

La soglia individuale è rappresentata dalla concentrazione che corrisponde al 50% di esatto riconoscimento sulla retta individuale.

La soglia di gruppo corrisponde alla media aritmetica o geometrica delle soglie individuali.

#### 4.2.1 Procedura per la determinazione della soglia di percezione olfattiva

Le varie soluzioni utilizzate nella determinazione della soglia olfattiva vengono preparate in laboratorio. Sono tutte soluzioni in acqua, poiché questo liquido non è in grado di alterare l'odore proprio della sostanza in esame. Si procede quindi alla preparazione del campione.

Un  $\mu$ l della soluzione da testare è iniettato, con una microsiringa, su di un piccolo supporto di carta assorbente (1 cm<sup>2</sup>) inserito in una fiala da 20 ml con il tappo da prova sensoriale (del tipo stappa - tappa). Il dispositivo di chiusura, nelle condizioni operative impiegate, garantisce una tenuta in linea con le esigenze della prova. La tenuta è stata “verificata” mediante analisi gascromatografiche in spazio di testa.

In parallelo vengono preparate anche le fiale che non contengono il solvente, “il bianco”: si procede in modo analogo ma, al posto della soluzione da testare, viene inserito 1  $\mu$ l di acqua distillata, così da poter operare nelle stesse condizioni di umidità all'interno delle fiale.

Le fiale così preparate vengono condizionate per un'ora a 40 °C in stufa.

Allo scadere del tempo di condizionamento, vengono chiamati i giudici, uno alla volta, e si procede all'analisi sensoriale.

Le fiale sono codificate da numeri a tre cifre scelti a caso, in modo da non influenzare la capacità di giudizio dei partecipanti.

Il tipo di test utilizzato per il calcolo della soglia olfattiva è un test discriminante-qualitativo, il test triangolare a scelta forzata.

Il giudice viene messo di fronte a tre campioni diversamente codificati, due dei quali costituiscono il bianco, mentre uno solo contiene il campione.

Le tre fiale del test sono presentate al giudice in un porta-fiale, costruito appositamente per queste prove.

Si tratta di un parallelepipedo in polistirolo espanso, dalle dimensioni di 19 x 8 x 10 cm, con tre fori sul lato superiore, dove le fiale possono essere inserite; il polistirolo permette di mantenere la temperatura delle fiale a 40 °C, temperatura alla quale deve essere effettuato il test, e inoltre si rivela molto utile nel trasporto dal laboratorio preparativo alla camera bianca. Al giudice viene chiesto di annusare una fiala per volta, procedendo all'annuso immediatamente dopo aver tolto il tappo e di riconoscere il campione diverso tra i tre.

Il giudice deve eseguire il test rispettando l'ordine proposto; il campione, infatti, viene messo in posizioni diverse (1°, 2° o 3°), scelte dal panel leader, in modo tale da non costituire un pregiudizio per l'assaggiatore. Dopo aver annusato tutte e tre le fiale, il giudice può esprimere il giudizio su di una scheda, sulla quale sono scritte le modalità con cui procedere.

Al termine dei test i risultati vengono analizzati come indicato dalla norma ASTM 1432, riportando in una tabella il numero di risposte esatte per ogni soluzione testata; quindi si calcolano le percentuali di esatto riconoscimento e si costruisce una retta per ogni giudice, plottando sulle ordinate la percentuale di esatto riconoscimento e sulle ascisse il logaritmo delle concentrazioni.

La soglia gustativa individuale è la concentrazione che corrisponde sulla retta al 50% di esatto riconoscimento.

## 4 MATERIALS AND METHODS

### 4.1 SOLVENTS

**Table 3** lists, with their respective chemical and physical characteristics, the solvents evaluated in this experiment.

### 4.2 ASTM STANDARD E-1432

"Standard practice for defining and calculating individual and group sensory threshold from forced-choice data set of intermediate size".

This standard, re-approved in 1997, is intended to provide definitions and procedures for the determination of individual sensory thresholds for odours, tastes and other stimuli and, when appropriate, the calculation of the group threshold. The standard is based on the Three-Alternative Forced-Choice Test (3-AFC), but it is possible to use the same method of calculation with other types of test.

The threshold of a stimulus is defined as the intensity of the stimulus which has a 0.5 probability of being detected, under test conditions.

The individual threshold is the threshold based on a series of judgements by a single judge. The group threshold is defined as the arithmetic or geometric average of the central trend of the individual thresholds of members of the panel. The group threshold can be determined in the case in which the individual judges' thresholds (from 5 to 15 persons) result in a graph with a 'bell-shaped' or 'tailless bell-shaped' distribution; while bi-modal or multi-modal graphs indicate the existence of sub-populations with different thresholds within the panel.

For the calculation of the individual threshold, individual judges are presented with 5 or more levels of concentration with an incremental factor between 2 and 4. Each concentration level must be tested 4 or more times by individual judges, through three-way tests.

The results of the tests are collated in a table, showing for each judge the number of correct responses to each concentration tested.

Then the %age of correct recognitions is calculated, using the following formula:

$$\% \text{ correct above chance} = 100 \times \frac{\% \text{ correct} - \% \text{ correct by chance}}{100 - \% \text{ correct by chance}}$$

For the forced-choice three-way test used in this experiment, the following simplified formula can be applied:

$$\% \text{ age of correct recognitions} = 100(3C - N)/2N$$

where

$N$  = number of tests presented to the judge for each concentration;

$C$  = number of correct responses.

At this point it is possible to construct a graph for each judge, showing on the y-axis the %age of correct recognitions and on the x-axis the logarithm of the concentration of the stimulus.

The individual threshold is represented by the concentration which corresponds to 50% of correct recognitions on the individual graph.

The group threshold corresponds to the arithmetic or geometric average of the individual thresholds.

#### 4.2.1 Procedure for determining the olfactory perception threshold

The various solutions used in the determination of the olfactory threshold are prepared in the laboratory. They are all solutions in water, because this liquid cannot alter the odour of the substance under examination. Then the sample is prepared.

One  $\mu\text{l}$  of the solution to be tested is injected with a microsyringe onto a small absorbent paper support (1  $\text{cm}^2$ ) inserted into a 20 ml sensory test vial (of the uncap-cap type). The closure device, in the operating conditions used, ensures a seal in line with the requirements of the test.

The seal has been 'verified' by gas chromatographic analysis.

At the same time, vials which do not contain the solvent are prepared, the "blanks": the procedure is the same but, instead of the test solution 1  $\mu\text{l}$  of distilled water is inserted, so that it is possible to operate with the same conditions of moisture within the vial.

The vials prepared in this way are conditioned for an hour at 40° in an oven. At the end of the conditioning period, the judges are called, one at a time, and the sensory analysis is effected.

The vials are codified with three-digit numbers chosen at random, so as not to influence the judgmental ability of the participants.

The type of test used for the calculation of the olfactory threshold is a discriminatory-qualitative test, the three-way forced-choice test.

The judge is confronted with three differently-coded samples, two of which are the blank, while only one contains the sample.

The three test vials are presented to the judge in a vial-holder, specially constructed for these tests.

This is a solid cuboid of expanded polystyrene, 19 x 8 x 10 cm, with three holes in the upper face into which the vials can be inserted; the polystyrene allows the temperature of the vials to be kept at 40°C, the temperature at which the test must be carried out, and it is also very useful for transportation from the laboratory to the test room.

The judge is required to sniff one vial at a time, immediately after the cap has been removed, and to identify the sample which is different from the other two.

The judge must carry out the test in the order laid down; in fact, the sample is placed in different positions (1, 2 or 3), chosen by the panel leader, so as to avoid pre-judgement by the judge. After sniffing all the vials, the judge can record his verdict on a form, on which the procedural methods are written.

At the end of the tests, the results are analysed as set out in ASTM Standard 1432, recording in a table the number of correct responses for each solution tested; then the percentage of correct recognitions is calculated and a graph is constructed for each judge, plotting on the y-axis the percentage of correct recognitions and on the x-axis the logarithm of the concentrations.

The individual olfactory threshold is the concentration which corresponds on the graph to 50% of correct recognitions.

## Prima fase

### 4.2.2 Procedura per la determinazione della soglia di percezione gustativa in acqua

L'acqua è stata scelta perché è il prodotto più sensibile a modificazioni organolettiche, in quanto inodore e insapore; dal punto di vista analitico, inoltre, si presenta come una matrice "semplice", che permette di ottenere elevata sensibilità per gli analiti. Le soluzioni acquose dei solventi sono state preparate in laboratorio, da soluzioni madre, mediante diluizione, ottenendo cinque soluzioni a concentrazione crescente.

Ogni concentrazione è stata testata 4 volte da tutti i giudici.

I livelli di concentrazione impiegati per il calcolo delle soglie gustative sono stati scelti dopo prove preliminari per individuare il range operativo

Ogni soluzione viene presentata, di volta in volta, ai singoli giudici, mediante un test triangolare: la persona viene messa di fronte a tre bicchieri di vetro identici, codificati, due dei quali rappresentano il bianco (cioè contengono solo acqua), mentre uno solo contiene il campione da testare.

Sia il campione che i due riferimenti sono stati assaggiati a temperatura ambiente. Al giudice viene chiesto di assaggiare una soluzione per volta, rispettando l'ordine dato; infatti il campione viene messo in posizioni diverse, per non creare pregiudizio per l'assaggiatore.

Dopo aver effettuato l'assaggio da tutti i bicchieri il giudice esprime il suo giudizio, contrassegnando su di una scheda il numero del bicchiere che, a suo parere, contiene il campione di gusto differente.

Secondo l'opzione della "scelta forzata", con cui vengono svolti questi test, il giudice deve dare un giudizio anche quando non percepisce nessuna differenza fra le tre soluzioni.

Al termine dei test i risultati vengono analizzati come indicato dalla norma ASTM 1432, riportando in una tabella il numero di risposte esatte per ogni soluzione testata; quindi si calcolano le percentuali di esatto riconoscimento e si costruisce una retta per ogni giudice, plottando sulle ordinate la percentuale di esatto riconoscimento e sulle ascisse il logaritmo delle concentrazioni.

La soglia gustativa individuale è la concentrazione che corrisponde sulla retta al 50% di esatto riconoscimento.

### 4.2.3 Procedura per la determinazione della soglia di percezione gustativa nel cioccolato

Un importante problema sperimentale da risolvere per poter calcolare la soglia gustativa in alimenti solidi è il metodo di contaminazione, in quanto gli stessi devono essere "drogati" con i solventi, in modo omogeneo e a concentrazioni note. È stato quindi necessario definire come ottenere una contaminazione significativamente omogenea per un'aliquota di alimento che risulti sufficiente per eseguire il test sensoriale.

È stato poi sviluppato un metodo analitico idoneo a misurare esattamente il livello di contaminazione ottenuto.

I test sono stati eseguiti utilizzando cioccolato al latte grattugiato, simulante di alimenti solidi secchi grassi, il cui impiego è previsto anche nella norma UNI 10192. In questo caso è stata adottata la seguente procedura.

Una porzione di cioccolato (circa 30 g) viene grattugiata e posta in un essiccatore di vetro, nel quale vengono introdotti due supporti in fibra di vetro, posizionati sia sopra che sotto il cioccolato ma non a contatto diretto; una quantità nota del solvente in esame viene spruzzata sugli stessi. L'essiccatore viene quindi condizionato a temperatura ambiente per 1 ora; dopodiché il cioccolato viene raccolto in un contenitore di alluminio e prontamente raffreddato per 30 minuti a -18 °C; questo accorgimento si è reso necessario per ridurre al minimo la perdita del solvente durante la successiva fase di porzionamento del campione per l'allestimento del test. Si preparano le porzioni da sottoporre al giudizio dei giudici, ponendo circa 5 g di cioccolato grattugiato in fiale di vetro (volume 10 ml) sigillabili con tappo a vite. Per ogni assaggiatore si prepara una porzione di campione chiuso nella fiala e due porzioni di cioccolato, "il bianco", che non è stato a contatto con il solvente; la prova gustativa viene eseguita mediante test triangolare a scelta forzata come illustrato precedentemente. Contemporaneamente alla preparazione del test gustativo, circa 1 g di cioccolato viene campionato e chiuso in fiale di vetro da 20 ml per l'analisi gascromatografica necessaria per la determinazione del contenuto dei solventi derivanti dall'inquinamento.

A questo scopo si preparano 5 fiale per ogni concentrazione, inserendo l'operazione nella preparazione dei provini per l'assaggio; in questo modo è possibile monitorare ogni variazione di concentrazione intervenuta nella preparazione ed esecuzione dei test.

Per la determinazione della reale concentrazione del solvente nel cioccolato dopo l'inquinamento è stato messo a punto un metodo di analisi gascromatografica in spazio di testa statico (GC/FID), previo condizionamento del campione a 80 °C per 30'. La ripetibilità (RDS%) del metodo eseguito su 10 provini è risultata migliore del 30%.

Per ogni solvente si sono preparati e testati 5 diversi livelli di concentrazione, ripetendo i test 4 volte per ognuno di essi. Al termine dei test i risultati vengono analizzati come indicato dalla norma ASTM 1432, riportando in una tabella il numero di risposte esatte per ogni soluzione testata. Si calcolano quindi le percentuali di esatto riconoscimento e si costruisce una retta per ogni giudice, plottando sulle ordinate la percentuale di esatto riconoscimento e sulle ascisse il logaritmo delle concentrazioni.

La soglia gustativa individuale è la concentrazione che corrisponde sulla retta al 50% di esatto riconoscimento.

### 4.3 LOCALE PER L'ANALISI SENSORIALE

Le prove sensoriali sono state eseguite in un laboratorio dedicato alle prove sensoriali denominato "camera bianca", adibita unicamente a questa funzione e situata nell'azienda presso la quale si è svolta la sperimentazione.

Questo locale (**riprodotto nella foto**) rispetta alcune delle caratteristiche fondamentali espresse nelle norme UNI ISO 8589:

- è situato nelle immediate vicinanze del laboratorio PDC, dove sono preparati i campioni;
- i rivestimenti sono costituiti da materiali facilmente lavabili, di colore chiaro, così come le pareti e il pavimento; inoltre l'arredamento è molto semplice, in modo da non costituire fonte di distrazione per i giudici;
- ha una buona illuminazione;
- la temperatura (circa 20 °C) e l'umidità sono mantenute costanti e giudicate confortevoli dai giudici;
- è dotato di postazioni singole delimitate da divisori, ognuna munita di un lavandino con acqua corrente e di una lampada a muro posizionabile

#### 4.2.2 Procedure for determining the threshold of taste perception in water

Water has been chosen because it is the product which is most sensitive to organoleptic modification, in that it is odourless and tasteless; from an analytical point of view, it is also a "simple" matrix, which allows analysts a high degree of sensitivity. The solutions of solvents in water are prepared in the laboratory by dilution of master solutions, obtaining five solutions of increasing concentration. Each concentration is tested 4 times by all the judges.

The levels of concentration used for the calculation of the taste thresholds are chosen after preliminary tests to establish the operative range.

Each solution is presented, one at a time, to the individual judges, using a three-way test: the judge is confronted with three identical codified glass beakers, two of which contain the blank (only water), while only one contains the sample to be tested. Both the sample and the two reference liquids are tasted at room temperature. The judge is required to taste one solution at a time, conforming to the order prescribed; in fact the sample is placed in different positions, so that the taster has no opportunity for pre-judgement.

After tasting all the beakers, the judge gives his verdict, recording on a form the number of the beaker which, in his opinion, contains the sample with a different taste. With the 'forced choice' option with which this test is carried out, the judge must give a verdict even when he perceives no difference among the three solutions.

At the end of the test, the results are analysed as indicated in ASTM Standard 1432, recording the number of correct responses for each solution tested in a table; then the percentage of correct recognitions is calculated and a graph is constructed for each judge, plotting on the y-axis the percentage of correct recognitions and on the x-axis the logarithm of the concentrations.

The individual taste threshold is the concentration which corresponds on the graph to 50% of correct recognitions.

#### 4.2.3 Procedure for determining the threshold of taste perception in chocolate

An important experimental problem to be resolved in order to be able to calculate the taste threshold in solid foodstuffs is the method of contamination, in that they must be 'drugged' with the solvents, in a homogeneous way and at substantial concentrations.

It was therefore necessary to define how to obtain a significantly homogeneous contamination for a quantity of foodstuff sufficient to carry out the sensory test. A suitable analytical method was developed to measure exactly the level of contamination obtained.

The tests were carried out using grated milk chocolate, a simulant for dry, fat, solid food, whose use is also set out in UNI Standard 10192.

In this case, the following procedure was adopted.

A portion of chocolate (about 30 g) was grated and placed in a glass desiccator, into which two fibreglass supports were introduced, positioned both over and under the contact, but not in direct contact; a known quantity of the solvent under examination was sprayed onto these. The desiccator was then conditioned at room temperature for an hour; after this the chocolate was collected in an aluminium container and immediately cooled for 30 minutes at -18°C; this procedure was necessary to reduce to a minimum the amount of solvent lost during the following stage involving the division of the sample for the performance of the test. The portions are prepared to be presented to the judges, placing about 5 g of grated chocolate into a 10 ml glass vial, sealable with a screw cap. For each taster a sample from the vial is prepared, plus two portions of chocolate, the 'blank', which has not been in contact with the solvent; the taste test is performed as a three-way forced-choice test as described above.

At the same time as the preparation of the taste test, about 1 g of chocolate is sampled and sealed in a 20 ml glass vial for the gas chromatography analysis necessary to determine the content of solvents deriving from the contamination. For this, 5 vials are prepared for each concentration, the operation being part of the preparation of the specimens for tasting; in this way it is possible to monitor every variation of concentration used in the preparation and execution of the tests.

To determine the actual concentration of solvent in the chocolate after contamination, a method of gas chromatography analysis in a static space (GC/FID) was set up.



Laboratorio per le prove sensoriali  
Sensory test laboratory

The sample was conditioned at 80°C for 30'. The repeatability of the method carried out on 10 specimens was better than 30%.

For each solvent, 5 different levels of concentration are prepared and tested, repeating the test 4 times for each of them. At the end of the test the results are analysed as required by ASTM Standard 1432, recording in a table the number of correct responses for every solution tested. Then the percentage of correct recognitions is calculated and a graph is constructed for each judge, plotting on the y-axis the percentage of correct recognitions and on the x-axis the logarithm of the concentrations. The individual taste threshold is the concentration which corresponds on the graph to 50% of correct recognitions.

#### 4.3 PREMISES USED FOR SENSORY ANALYSIS

The sensory tests were carried out in a dedicated laboratory known as a 'white room', only used for this function and located within the company where the experiments took place.

This location (**shown in the photo**) conforms to several of the basic requirements set out in UNI Standard ISO 8589:

- it is located in the immediate vicinity of the PDC laboratory, where the samples are prepared;
- the coverings of the walls and floors are made from easily-washable, light-colored materials; also, the furnishings and fittings are very simple, so as not to present a distraction to the judges;
- it has good illumination;
- the temperature (about 20°C) and humidity are kept at a constant level and considered comfortable by the judges;
- it is fitted with individual stations, divided by partitions; each is provided with a handbasin with running water and an adjustable wall lamp.

## Prima fase

### 4.4 COSTITUZIONE DEL PANEL

In questo paragrafo sono illustrate le procedure e le azioni adottate per la costituzione del panel:

- reclutamento;
- selezione;
- addestramento;
- validazione.

#### 4.4.1 Reclutamento del panel

La ricerca degli assaggiatori è avvenuta all'interno dell'azienda presso la quale si è svolto il presente studio. 24 volontari hanno aderito all'iniziativa di costituire un panel.

Durante questa fase è stato necessario spiegare ai candidati gli obiettivi delle prove sensoriali, il tempo richiesto e le procedure generali.

Le persone sono state scelte in funzione di alcune informazioni raccolte tramite questionari o interviste:

- abilità generale (è bene scegliere persone serie, non timide, capaci di concentrarsi, motivate ed interessate);
- disponibilità di tempo (devono essere scartate le persone che sono frequentemente fuori sede o che non possono interrompere il proprio lavoro negli orari fissati per i test);
- età (dovrebbe essere compresa fra i 20 e i 55 anni; i giovani sono di solito più motivati, mentre le persone più mature hanno maggiore capacità di concentrazione);
- sesso (è preferibile che il panel sia costituito da persone di entrambi i sessi);
- fumatori o non fumatori (sono entrambi attendibili, tranne i fumatori accaniti e le persone che hanno smesso di fumare da poco tempo);
- cura personale (vanno scartate le persone che fanno uso eccessivo di profumi e/o cosmetici);
- salute (i candidati devono godere di buona salute; non sono idonei quelli che soffrono di allergie o che assumono medicinali particolari).

#### 4.4.2 Selezione del panel

Questa fase ha l'obiettivo di valutare le attitudini e le capacità di un candidato che vuol entrare a far parte di un panel di assaggiatori. È importante però che i criteri di selezione non siano eccessivamente severi, in quanto l'abilità e la sensibilità migliorano con l'addestramento.

- Riconoscimento sapori - Seguendo le norme ISO 3972 e ISO 5496, sono stati allestiti due differenti tipi di test, utilizzati per verificare l'abilità dei giudici al riconoscimento dei quattro sapori fondamentali (acido, amaro, salato e dolce) e alla determinazione delle relative soglie di percezione.

Le sostanze impiegate in entrambi i test sono state: acido citrico (ACIDO), caffeina (AMARO), cloruro di sodio (SALATO) e saccarosio (DOLCE).

Per ognuna delle sostanze è stata preparata, in laboratorio, una soluzione madre in acqua minerale (naturale, inodore e insapore); dopodiché, da ognuna di esse, è stata ottenuta una serie "geometrica" di soluzioni necessarie per i test, effettuando diluizioni opportune, con la stessa acqua. Le soluzioni erano conservate in bottiglie di vetro della capacità di 1 litro, e preparate ogni giorno in cui veniva eseguito il test.

Le soluzioni di acido citrico e saccarosio vanno preparate solo poche ore prima del test, per evitare che si deteriorino; mentre la caffeina, insolubile in acqua a 20 °C, deve essere preventivamente disciolta in poca acqua a 50-60 °C e diluita solo dopo raffreddamento.

Al termine della preparazione i giudici vengono convocati e si procede all'analisi sensoriale:

- Test di riconoscimento dei quattro sapori fondamentali - Per ogni sapore primario è stata utilizzata la soluzione n. 2, riportata nella **tabella 4**.

A ogni assaggiatore vengono presentati in sequenza 10 campioni, a temperatura ambiente e offerti in bicchieri di vetro. Il primo campione è costituito da acqua insapore (la stessa utilizzata per effettuare le diluizioni), mentre gli altri nove sono costituiti da circa 30 ml di soluzioni di diverso sapore, disposti in ordine casuale.

Il giudice deve eseguire il test rispettando l'ordine proposto, assaggiando un campione alla volta, senza fretta (è stata data la possibilità di risciacquare la bocca tra un assaggio e l'altro). Inoltre, per non influenzare la capacità di giudizio dei giudici i bicchieri sono codificati da numeri a tre cifre, scelti a caso.

Dopo ogni assaggio, le persone esprimono il proprio giudizio su di una scheda, identificando i vari sapori in corrispondenza del numero che codifica il bicchiere.

- Test di percezione della soglia per i quattro sapori fondamentali.

In questo contesto, vengono distinti due tipi di soglia:

- soglia di percezione dello stimolo: essa rappresenta la minima concentrazione di saccarosio, caffeina, acido citrico o NaCl, alla quale viene percepito un sapore, anche se questo non può essere identificato;
- soglia di riconoscimento del sapore, che rappresenta la minima concentrazione alla quale il sapore viene identificato correttamente.

Si procede testando un sapore alla volta e utilizzando per ognuno di essi le diluizioni sempre riportate in tabella 4, dalla numero 6 alla numero 1.

Ad ogni giudice viene presentata una serie di 10 bicchieri di vetro, codificati da tre cifre casuali, il primo contiene acqua (insapore), mentre gli altri contengono circa 30 ml delle soluzioni, in ordine crescente di concentrazione.

Tutti i campioni, compresa l'acqua, sono a temperatura ambiente.

I campioni devono essere valutati nell'ordine dato, una sola volta, e tra un campione e l'altro, è stata data la possibilità di sciacquare la bocca con acqua.

Per non essere influenzato, l'assaggiatore non deve essere a conoscenza del sapore che sta valutando; risulta invece importante informarlo del fatto che alcuni sapori fondamentali, a bassissima concentrazione, possono presentare gusti diversi; ad esempio il cloruro di sodio e l'acido citrico possono dare impressione di dolce e, all'aumentare della concentrazione, fornire rispettivamente la sensazione di salato e di acido. Dopo ogni assaggio, su una scheda, ciascun membro deve indicare:

- 0 (zero) se non percepisce alcun sapore;
- ? (punto interrogativo) se percepisce un sapore, cioè se trova una differenza di sapore rispetto all'acqua ma non è in grado di identificare di quale sapore si tratta;
- dolce (o amaro, o salato, o acido) se riesce a identificare il sapore. Inoltre al panel è chiesto di indicare l'intensità del sapore percepito, assegnando un punteggio da 1 a 3.

A causa dell'elevato numero di campioni da valutare, si è scelto di testare due sapori primari per seduta, e ogni sapore è stato testato una sola volta da ogni assaggiatore. Al termine di questa fase, sono stati analizzati i risultati, considerando che la soglia di percezione dello stimolo corrisponde alla concentrazione della soluzione a cui il giudice ha assegnato il punto interrogativo, mentre la soglia di riconoscimento del sapore corrisponde alla concentrazione della prima soluzione a cui è stato assegnato correttamente il nome del sapore testato.

#### 4.4 COMPOSITION OF THE PANEL

This paragraph illustrates the procedures and actions adopted in order to form the panel:

- recruitment;
- selection;
- training;
- validation.

##### 4.4.1 Recruitment of the panel

The search for tasters took place within the company in which this study was carried out. 24 volunteers submitted themselves for the initiative of making up the panel.

During this stage it was necessary to explain to the candidates the objectives of the sensory tests, the time required and the general procedures.

The people were chosen on the basis of information collected through questionnaires or interviews:

- general ability (it is best to select people who are serious, not shy, able to concentrate, motivated and interested);
- availability of time (those who are frequently away from the premises or who cannot interrupt their other work at the times set for the test cannot be considered);
- age (they should be aged between 25 and 55; younger people are usually more motivated, while the more mature have a greater capacity for concentration);
- sex (it is preferable for the panel to be made up of people of both sexes);
- smokers or non-smokers (both are acceptable, except chain smokers and those who have recently given up);
- personal grooming (those who make excessive use of perfumes and/or cosmetics must be rejected);
- health (candidates must enjoy good health; those suffering from allergies or who take particular medication are not suitable).

##### 4.4.2 Selection of the panel

The aim of this stage is to evaluate the attitudes and ability of a candidate who wishes to become a member of the panel of tasters. However, it is important that the selection criteria should not be too strict, since both ability and sensitivity improve with training.

- Taste recognition - According to standards ISO 3972 and ISO 5496, two different types of test were set up, used to verify the ability of the judges to recognise the four basic tastes (sour, bitter, salt and sweet) and to determine the relative thresholds of perception. The substances used in both tests were: citric acid (SOUR), caffeine (BITTER), sodium chloride (SALT) and saccharose (SWEET).

**Tabella 4 - Soluzioni utilizzate per la selezione dei giudici.**

**Table 4 - Solutions used for the selection of judges.**

Substance	Concentration (g/l)						
	Master	Solut 1	Solut 2	Solut 3	Solut 4	Solut 5	Solut 6
Citric acid	1	0.5	0.250	0.125	0.062	0.030	0.015
Caffeine	0.209	0.100	0.050	0.025	0.012	0.006	0.003
NaCl	6	3	1.5	0.75	0.37	0.18	0.09
Saccharose	32	16	8	4	2	1	0.5

For each of the substances a master solution in mineral water (still, tasteless and odourless) was made up in the laboratory: then from each of them a 'geometric' series of solutions necessary for the tests was obtained, by making appropriate dilutions with the same water. The solutions were stored in 1 litre glass bottles and prepared each day a test was to take place.

The citric acid and saccharose solutions are only made up a few hours before the test, to avoid deterioration; while the caffeine, insoluble in water at 20°C, must be dissolved beforehand in a little water at 50-60°C and diluted only after cooling.

At the end of the preparation, the judges are called and the sensory analysis is carried out:

- Test for recognition of the four basic tastes - For each primary taste, solution No. 2 was used, shown in **table 4**.

Each taster is presented with 10 samples in sequence, at room temperature and in glass beakers. The first sample consists of tasteless water (the same as used for the dilution), while the other nine are made up of around 30 ml of solutions of different tastes, in random order.

The judge must proceed with the test in the order laid down, tasting one sample at a time, without rushing (it is possible to rinse the mouth out between one tasting and the next). Also, in order not to influence the judgement of the tasters, the beakers are codified with three-digit numbers, chosen at random.

After each tasting, the judges give their verdicts on a form, identifying the various tastes in correspondence with the number which codifies the beaker.

- Threshold perception test for the four basic tastes.

In this context, two types of threshold are determined:

- stimulus perception threshold of taste: this represents the minimum concentration of saccharose, caffeine, citric acid or NaCl at which a taste is perceived, even though it may not be identified;
- taste recognition threshold, which represents the minimum concentration at which a taste is correctly identified. One flavour at a time is tested, for each one again using the dilutions shown in table 4, from number 6 to number 1.

Each judge is presented with a series of 10 glass beakers, codified with three random digits, the first containing water (tasteless) and the others containing about 30 ml of the solutions, in increasing order of concentration.

All the samples, including the water, are at room temperature.

The samples must be evaluated in the order given, once only, and between one sample and the next it is possible to rinse the mouth out with water.

In order not to be influenced, the taster must not know which taste he is evaluating; however, it is important to make him aware of the fact that some basic tastes, at very low concentrations, can give the appearance of different tastes; for example, sodium chloride and citric acid can give the impression of being sweet and, when the concentration is increased, respectively taste salt and sour.

After each tasting, each member must indicate on a form:

- 0 (zero) if he perceives no taste;
- ? (question mark) if he perceives a taste, that is, he finds it different from the water but is unable to identify which taste it is;
- sweet (or bitter, or salt, or sour) if he is able to identify the taste. The panel are also asked to indicate the intensity of the taste, assigning it a score from 1 to 3. Because of the large number of samples to be evaluated, it was decided to test two primary tastes per session, and each taste was tested only once by each taster.

At the end of this stage, the results were analysed, considering that the stimulus perception threshold corresponds to the concentration of the solution at which the judge assigned a question mark, while the taste recognition threshold corresponds to the concentration of the first solution to which the name of the taste tested is correctly assigned.

- Recognition of odours  
Selection with regard to the recognition of odours was carried out on people who had already passed the taste tests; operations were then conducted according to a simplified procedure using ethyl acetate. Selection was carried out using two solutions of ethyl acetate in distilled water, chosen on the basis of their odorousness, tested in an unofficial way by some of the judges considered to be very sensitive.

## Prima fase

**Tabella 5 - Soluzioni di acetato di etile per l'addestramento.**  
**Table 5 - Ethyl acetate solutions used for training.**

X	44,9 mg/ml
Z	4,49 mg/ml

**Tabella 6 - Composizione del panel di PDC.**  
**Table 6 - Composition of PDC panel.**

Identification code	Age	Sex	Profession	Smoker	Sensory test experience (No. years)
VR52	48	M	Manager	No	Yes (20)
MB59	42	F	Researcher	No	Yes (16)
LT66	35	F	Researcher	No	Yes (10)
MA65	35	M	Researcher	No	Yes (10)
MG72	29	F	Clerk	No	No
EM63	38	F	Clerk	No	No
LC69	31	M	Clerk	No	No
GB68	32	M	Clerk	No	No
AC76	24	F	Clerk	No	No
MB57	43	F	Clerk	No	No
PC66	35	M	Clerk	No	No
RD67	34	F	Clerk	No	No
AR64	37	F	Clerk	No	No
RC73	28	F	Clerk	Yes	No
RC75	25	F	Lab technician	No	No
PM81	20	F	Clerk	Yes	No
ER68	33	M	Production	Yes	No
SC62	39	M	Clerk	No	No
GR71	30	M	Clerk	No	No
IZ60	41	M	Production	No	No

• Riconoscimento degli odori  
La selezione in funzione del riconoscimento degli odori è stata effettuata sulle persone che avevano già superato i test gustativi; le operazioni sono state condotte quindi seguendo una procedura semplificata utilizzando acetato di etile. La selezione è stata effettuata utilizzando due soluzioni di acetato di etile in acqua distillata, scelte in base alla loro odore, testata in via non ufficiale da alcuni giudici ritenuti molto sensibili. È stata scelta una concentrazione "alta", cioè facilmente percepibile, e una concentrazione "bassa", che richiedeva cioè uno sforzo di concentrazione per essere avvertita (**tabella 5**).  
Di seguito si riportano le modalità di preparazione delle due soluzioni usate nell'addestramento:  
- soluzione X = 500 µl di acetato di etile puro in 10 ml di acqua distillata;  
- soluzione Z = 50 µl di acetato di etile puro in 10 ml di acqua distillata.  
Si è scelto di scartare i giudici che non erano in grado di avvertire entrambe le soluzioni.  
La procedura adottata per l'addestramento è stata la stessa utilizzata per il calcolo delle soglie olfattive.

### 4.4.3 Addestramento del panel

I giudici scelti dopo la selezione hanno svolto un periodo di addestramento di circa quattro settimane, in cui si sono impegnati a eseguire, quasi quotidianamente, i test sensoriali citati al paragrafo 3.2.

In questo periodo ogni giudice ha eseguito almeno:

- 10 test olfattivi secondo la norma UNI 10192 metodo C (beuta);
- 10 test di trasmissione di gusto all'acqua secondo la norma UNI 10192 metodo F;
- 10 test di trasmissione di gusto al cioccolato al latte (Robinson).

### 4.4.4 Composizione del panel

In **tabella 6** sono riportate le caratteristiche dei giudici che hanno operato per l'attuazione di questa ricerca.

Questi i dati statistici sui componenti del panel:

- sesso: maschi 45%, femmine 55%;
- età: < 25anni 15%; 25-35anni 50%; 36-45 anni 30%; >46 anni 5%;
- fumatori: fumatori 15%, non fumatori 85%.

### 4.4.5 Validazione del panel

Una sperimentazione sulle soglie sensoriali di acetato di etile era stata condotta in passato a cura dello stesso staff responsabile di questa ricerca.

Lo studio, presente in letteratura, era stato sviluppato presso un altro laboratorio (LCA di Coates Lorilleux SpA ora Sun Chemical Group SpA) e da un altro panel.

Per "validare sul campo" il panel costituito presso PDC è stata applicata - soglia olfattiva di acetato di etile;

- soglia gustativa in acqua di acetato di etile.

Il criterio di validazione scelto è il confronto fra i risultati ottenuti dai due panel che chiameremo, d'ora in avanti LCA e PDC.

I due panel hanno in comune:

- il direttore dei test;
- 2 giudici con esperienza almeno decennale nell'esecuzione di test sensoriali;
- i criteri di reclutamento, selezione e addestramento.

#### 4.4.5.1 Risultati della soglia olfattiva di acetato di etile

In **tabella 7** sono messe a confronto le soglie olfattive di acetato di etile ottenute dai due panel.

• Discussione - Dall'esame delle soglie di gruppo riportate in tabella 7, risulta che il panel PDC ha dato un valore più basso rispetto a quello del panel LCA. Il panel PDC, benché di nuova costituzione, è risultato più sensibile anche se i valori di soglia sono sostanzialmente appartenenti allo stesso ordine di grandezza e quindi confrontabili (PDC = 1,7 µg - LCA = 2,9 µg).

Esaminando le soglie individuali del panel LCA si nota che 4 giudici hanno espresso valori di soglia molto più alti della media ottenuta.

Tali valori sono stati quindi scartati e i dati elaborati di nuovo: la soglia di gruppo risultante è passata a 1,7 µg, valore perfettamente allineato con quello del panel PDC.

I 4 giudici che avevano le soglie individuali più alte erano parte del gruppo di 5 tecnici provenienti dal laboratorio R&S di inchiostri liquidi al solvente a base di acetato di etile: è quindi ipotizzabile che abbiano una sensibilità inibita verso questo solvente.

Un secondo elemento di valutazione è stato il confronto fra i valori di soglia ottenuti dai giudici comuni ai due panel. Questi i dati:

- il primo giudice aveva un valore di soglia in LCA pari a 0,7 µg contro 0,6 µg in PDC;
- il secondo giudice aveva un valore di soglia in LCA pari a 1,8 µg contro 1,6 µg in PDC: nei due casi i dati sono risultati coerenti.

#### 4.4.5.2 Risultati della soglia gustativa in acqua di acetato di etile

La stessa operazione è stata effettuata ripetendo la determinazione della soglia gustativa di acetato di etile in acqua (**tabella 8**).

• Discussione - Anche per le soglie di percezione gustative in acqua valgono le stesse considerazioni espresse al paragrafo precedente per le soglie olfattive.

Scartando i 5 giudici meno sensibili il valore del panel LCA passa a 4,9 ppm, che non si differenzia in modo significativo dal 4,3 ppm ottenuto dal panel PDC.

Questi i dati provenienti dai giudici comuni ai due panel:

- il primo giudice aveva un valore di soglia in LCA pari a 2,1 ppm contro 1,5 ppm in PDC;
- il secondo giudice aveva un valore di soglia in LCA pari a 7,6 ppm contro 7,4 ppm in PDC.

La sperimentazione ha permesso di validare il panel di PDC che, sebbene sia risultato più sensibile, ha prodotto dati coerenti e paragonabili a quelli ottenuti dal panel LCA.

A 'high' (that is, easily perceptible) concentration was chosen, and a 'low' concentration, which required a degree of application on the part of the taster in order to be perceived (**table 5**).

The method of preparation of the two solutions used in training was as follows:  
 - solution X = 500 µl of pure ethyl acetate in 10 ml of distilled water;  
 - solution Z = 50 µl of pure ethyl acetate in 10 ml of distilled water.

It was decided to reject those judges who failed to detect both solutions.

The procedure adopted for training was the same as that used for the calculation of the olfactory threshold.

#### 4.4.3 Training of the panel

The judges chosen after the selection process underwent a period of training of about four weeks, in which they had to perform, almost on a daily basis, the sensory tests described in paragraph 3.2. In this period, each judge carried out at least:

- 10 olfactory tests according to standard UNI 10192 method C (flask);
- 10 tests of transmission of taste to water according to standard UNI 10192 method F;
- 10 tests of transmission of taste to milk chocolate (Robinson test).

#### 4.4.4 Composition of the panel

**Table 6** shows the characteristics of the judges who worked on the performance of this research.

The statistical data on the make-up of the panel are as follows:

- sex: male 45%, female 55%;
- age: < 25 15%; 25-35 50%; 36-45 30%; >46 5%;
- smokers: smokers 15%, non-smokers 85%.

#### 4.4.5 Validation of the panel

An experiment into the sensory thresholds of ethyl acetate had been carried out previously by the staff responsible for this research.

The study, which appears in the literature, was developed by another laboratory, (LCA of Coates Lorilleux SpA, now Sun Chemical Group SpA) and by another panel.

The tests applied for 'validation in the field' of the PDC panel were:

- olfactory threshold of ethyl acetate;
  - taste threshold of ethyl acetate in water.
- The criterion chosen for validation was the comparison between the results obtained from two panels which, from now on, we shall call LCA and PDC.

The two panels had in common:

- the test director;
- 2 judges with at least ten years experience in the carrying out of sensory tests;
- the criteria for recruitment, selection and training.

#### 4.4.5.1 Results of the olfactory threshold of ethyl acetate

**Table 7** shows the comparison between the olfactory thresholds of ethyl acetate obtained from the two panels.

• Interpretation - An examination of the group thresholds shown in table 7 shows that the PDC panel gave a lower value than the LCA panel. The PDC panel, although only recently set up, was more sensitive. Nevertheless, the threshold values are substantially within the same order of magnitude and therefore comparable (PDC = 1.7 µg - LCA = 2.9 µg).

An examination of the individual thresholds of the LCA panel shows that 4 judges expressed threshold values much higher than the average. These values were therefore rejected and the data reworked: the resulting group threshold shifted to 1.7 µg, a value perfectly in line with that of the PDC panel.

The 4 judges who had the highest individual thresholds were part of a group of 5 technicians from the R&D laboratory working on liquid inks with an ethyl acetate solvent base: it was therefore conjectured that their sensitivity to this solvent was inhibited. A second element of the evaluation was the comparison between the threshold values obtained from the judges common to both panels.

The data are as follows:

- the first judge had a threshold value in LCA of 0.7 µg compared with 0.6 µg in PDC;

- the second judge had a threshold value in LCA of 1.8 µg compared with 1.6 µg in PDC: in both cases the data are consistent.

#### 4.4.5.2 Results of the taste threshold of ethyl acetate in water

the same operation was carried out, repeating the determination of the taste threshold of ethyl acetate in water (**table 8**).

• Interpretation - For the threshold of taste perception in water, too, the same considerations held true as those in the previous paragraph concerning olfactory thresholds.

Discounting the 5 less sensitive judges, the value of the LCA panel shifted to 4.9 ppm, which was not significantly different from that of 4.3 ppm obtained for the PDC panel.

**Tabella 7 - Panel LCA vs panel PDC (soglie olfattive di acetato di etile).**

**Table 7 - LCA panel vs PDC panel (olfactory threshold for ethyl acetate).**

LCA panel		PDC panel	
Judge	Threshold	Judge	Threshold
identification	50% µg	identification	50% µg
1	20,7	A	1,6
2	4,7	B	0,6
3	0,9	C	1,6
4	9,8	D	1,6
5	0,7	E	8,2
6	3,4	F	0,4
7	2,3	G	1,1
8	1,9	H	0,8
9	1,8	I	0,6
10	1,1	L	8,2
11	3,2	M	8,2
12	13,2	N	1,6
13	1,4	O	0,6
14	16,0	P	1,6
15	0,4	Q	1,6
16	2,9		
Group threshold	2,9	Group threshold	1,6

**Tabella 8 - Panel LCA vs panel PDC (soglie gustative in acqua di acetato di etile).**

**Table 8 - LCA panel vs PDC panel (taste test of ethyl acetate in water).**

LCA panel		PDC panel	
Judge	Threshold	Judge	Threshold 50%
identification	50% ppm	identification	ppm
1	2,1	A	7,4
2	4,2	B	1,5
3	9,1	C	4,3
4	19,6	D	7,4
5	6,0	E	2,8
6	8,6	F	0,4
7	14,0	G	7,4
8	6,0	H	1,9
9	4,4	I	7,4
10	7,6	L	7,4
11	6,5	M	6,2
12	9,1	N	7,4
13	6,8	O	4,5
14	3,9	P	7,4
15	3,4	Q	7,4
16	11,4		
16	4,5		
18	6,3		
Group threshold	6,5	Group threshold	4,3

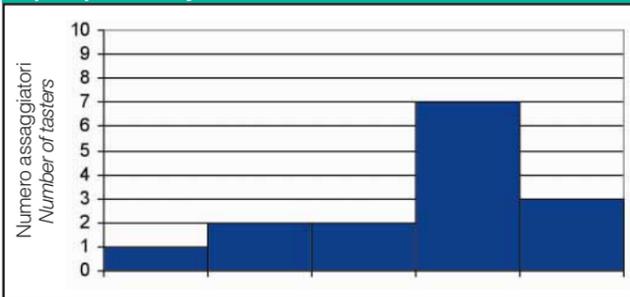
The data from the judges common to both panels were as follows:

- the first judge had a threshold value in LCA of 2.1 ppm compared with 1.5 ppm in PDC;
- the second judge had a threshold value in LCA of 7.6 ppm compared with 7.4 ppm in PDC.

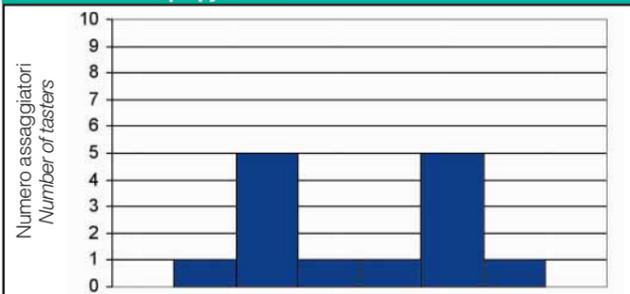
The experiment allowed the validation of the PDC panel which, although more sensitive, produced data consistent and comparable with that obtained from the LCA panel.

## Prima fase

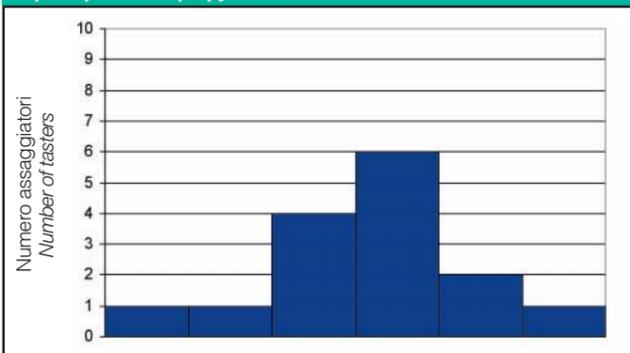
**Figura 1 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di acetato di etile. Figure 1 - Distribution of the individual thresholds of perception of ethyl acetate.**



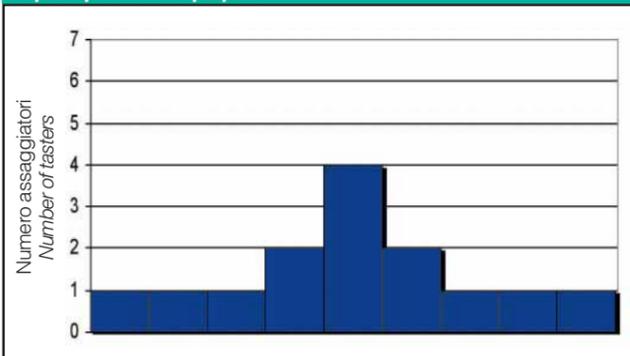
**Figura 2 - Distribuzione delle soglie olfattive individuali di iso-propil acetato. Figure 2 - Distribution of the individual olfactory thresholds of iso-propyl acetate.**



**Figure 3 - Distribuzione delle soglie olfattive individuali di n-propil acetato. Figure 3 - Distribution of the individual thresholds of perception of n-propyl acetate.**



**Figure 4 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di iso-propanolo. Figure 4 - Distribution of the individual thresholds of perception of iso-propanol.**



**Tabella 9 - Soglie olfattive di percezione (50%) e di riconoscimento (100%) individuali, di acetato di etile.**

**Table 9 - Individual olfactory threshold of perception (50%) and recognition (100%) of ethyl acetate.**

Panelists	Threshold (absolute µg)	
	50%	100%
1	1,6	16,6
2	0,6	4,7
3	1,6	16,6
4	1,6	16,6
5	8,2	24,9
6	0,4	5,7
7	1,1	6,5
8	0,8	1,1
9	0,6	4,7
10	8,2	211
11	8,2	211
12	1,6	16,6
13	0,6	4,7
14	1,6	16,6
15	1,6	16,6

**Tabella 10 - Soglie olfattive di gruppo, di percezione e di riconoscimento di acetato di etile.**

**Table 10 - Group olfactory threshold of perception and recognition of ethyl acetate.**

Solvent	Threshold	Threshold
	of perception (absolute µg)	of recognition (absolute µg)
Ethyl acetate	1,6	13,6

**Tabella 11 - Soglie olfattive di gruppo, di percezione e di riconoscimento di iso-propil acetato.**

**Table 11 - Group olfactory threshold of perception and recognition of iso-propyl acetate.**

Solvent	Threshold	Threshold
	of perception (absolute µg)	of recognition (absolute µg)
Iso-propyl acetate		
I subgroup	1,2	14,5
II subgroup	2,7	14,0
Geometric average	1,7	14,2

**Tabella 12 - Soglie olfattive di gruppo, di percezione e di riconoscimento di n-propil acetato.**

**Table 12 - Group olfactory threshold of perception and recognition of n-propyl acetate.**

Solvent	Threshold	Threshold
	of perception (absolute µg)	of recognition (absolute µg)
N-propyl acetate	1,1	7,0

## 5 RISULTATI

### 5.1 MODALITÀ DI PRESENTAZIONE DEI RISULTATI

I risultati sono riportati nei sottocapitoli successivi. Per ogni solvente viene mostrato il grafico di distribuzione delle soglie individuali dove, sulle ordinate, è riportato il numero dei panelisti e sulle ascisse il corrispondente range di valori delle soglie individuali. Le tabelle inoltre riportano le relative soglie di percezione e di riconoscimento. Solo per l'acetato di etile vengono riportati a titolo di esempio i valori delle soglie individuali.

### 5.2 RISULTATI SOGLIE OLFATTIVE

#### 5.2.1 Soglia olfattiva di acetato di etile

Si vedano **tabella 9** e **10**, e **figura 1**.

#### 5.2.2 Soglia olfattiva iso-propil acetato

In **figura 2** si nota la distribuzione delle soglie individuali a "doppia campana o bimodale". Questo andamento indica la presenza di due sotto-gruppi di panelisti ognuno dei quali esprime un proprio valore di soglia, come riportato nella **tabella 11** che contiene anche il valore della soglia di gruppo calcolato mediante la media geometrica delle soglie individuali.

#### 5.2.3 Soglia olfattiva n-propil acetato

Si vedano **figura 3** e **tabella 12**

#### 5.2.4 Soglia olfattiva iso-propanolo

Si vedano **figura 4** e **tabella 13**.

#### 5.2.5 Soglia olfattiva n-propanolo

In **figura 5** si nota la distribuzione delle soglie individuali a "doppia campana o bimodale".

Questo andamento indica la presenza di due sotto-gruppi di panelisti ognuno dei quali esprime un proprio valore di soglia, come riportato nella **tabella 14** che contiene anche il valore della soglia di gruppo calcolato mediante la media geometrica delle soglie individuali.

#### 5.2.6 Soglia olfattiva etanolo

Si vedano **figura 6** e **tabella 15**.

#### 5.2.7 Soglia olfattiva metil etil chetone

Nella **figura 7** si nota la distribuzione delle soglie individuali a "doppia campana o bi-modale". Questo andamento indica la presenza di due sotto-gruppi di panelisti ognuno dei quali esprime un proprio valore di soglia, come riportato in **tabella 16** che contiene anche il valore della soglia di gruppo calcolato mediante la media geometrica delle soglie individuali.

#### 5.2.8 Soglia olfattiva Miscela L (52% iso propanolo; 48% iso ottano)

Si vedano **figura 8** e **tabella 17**.

## 5 RESULTS

### 5.1 MODE OF PRESENTING THE RESULTS

The results are shown in the following subchapters. For each solvent a distribution graph is shown of the individual thresholds where, on the ordinate one has the number of panel members and on the ascissa the corresponding range of values of the individual thresholds. The tables also show the relative perception and recognition thresholds. Only for ethyl acetate are examples of the ratings of the individual thresholds shown.

### 5.2 RESULTS OF OLFACTORY THRESHOLDS

#### 5.2.1 Ethyl acetate olfactory threshold

See **table 9** and **10**, and **figure 1**.

#### 5.2.2 Iso-propyl acetate olfactory threshold

In **figure 2** one can note a "bi-modal or double bell layout" of the individual thresholds. This tendency indicates the presence of two sub-groups of panelists each of which expressing their own threshold value, as shown in **table 11** that also contains the threshold value of the group calculated using the geometric mean of the individual thresholds.

#### 5.2.3 N-propyl acetate olfactory threshold

See **figure 3** and **table 12**.

#### 5.2.4 Iso-propanol olfactory threshold

See **figure 4** and **table 13**.

#### 5.2.5 N-propanol olfactory threshold

In **figure 5** one can note a "bi-modal or double bell layout" of the individual thresholds. This run indicates the presence of two sub-groups of panelists each of which expressing their own threshold value, as shown in **table 14** that also contains the threshold value of the group calculated using the geometric mean of the individual thresholds.

#### 5.2.6 Ethanol olfactory threshold

See **figure 6** and **table 15**.

#### 5.2.7 Methyl ethyl ketone olfactory threshold

In **figure 7** one can note a "bi-modal or double bell layout" of the individual thresholds. This tendency indicates the presence of two sub-groups of panelists each of which expressing their own threshold value, as shown in **table 16** that also contains the threshold value of the group calculated using the geometric average of the individual thresholds.

#### 5.2.8 Mix L olfactory threshold (52% Iso-propanol; 48% Iso-octane)

See **figure 8** and **table 17**.

**Tabella n 13 - Soglie olfattive di gruppo, di percezione e di riconoscimento di iso-propanolo.**

Solvent	Threshold of perception (absolute µg)	Threshold of recognition (absolute µg)
Iso-propanol	43,9	209

**Tabella 14 - Soglie olfattive di gruppo, di percezione e di riconoscimento di n-propanolo.**

Solvent	Threshold of perception (absolute µg)	Threshold of recognition (absolute µg)
N-propanol		
I subgroup	0,4	10,5
II subgroup	1,4	22,1
Geometric mean	1,0	18,3

**Tabella 15 - Soglie olfattive di gruppo, di percezione e di riconoscimento di etanolo.**

Solvent	Threshold of perception (absolute µg)	Threshold of recognition (absolute µg)
Ethanol	0,5	6,9

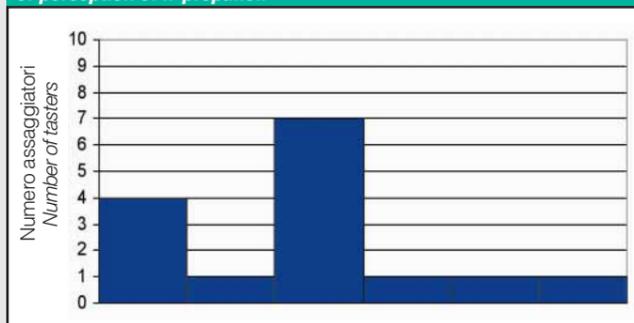
**Tabella 16 - Soglie olfattive di gruppo, di percezione e di riconoscimento di metil etil chetone.**

Solvent	Threshold of perception (absolute µg)	Threshold of recognition (absolute µg)
Methyl ethyl ketone		
I subgroup	0,4	4,2
II subgroup	1,4	23,5
Geometric mean	0,6	7,5

**Tabella 17 - Soglie olfattive di gruppo, di percezione e di riconoscimento di "miscela L".**

Solvent	Threshold of perception (absolute µg)	Threshold of recognition (absolute µg)
L MIX	24,8	223

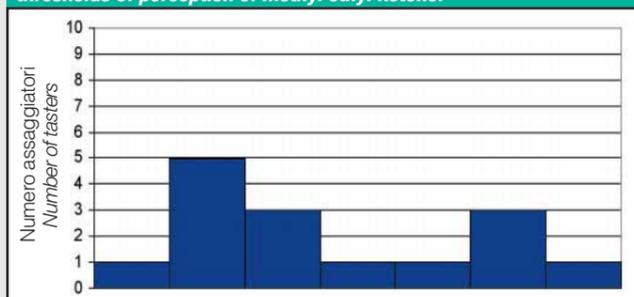
**Figure 5 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di n-propanolo. Figura 5- Distribution of the individual thresholds of perception of n-propanol.**



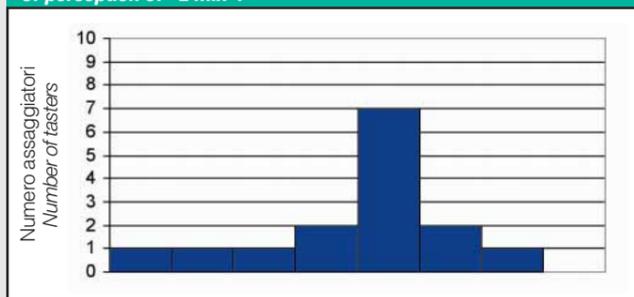
**Figura 6 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di etanolo. Figure 6 - Distribution of the individual thresholds of perception of ethanol.**



**Figura 7 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di metil etil chetone. Figure 7 - Distribution of the individual thresholds of perception of methyl ethyl ketone.**

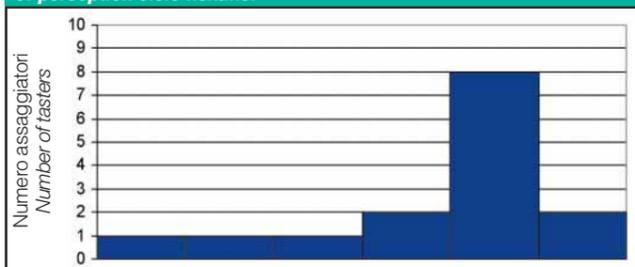


**Figura 8 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di "miscela L". Figure 8 - Distribution of the individual thresholds of perception of "L mix".**

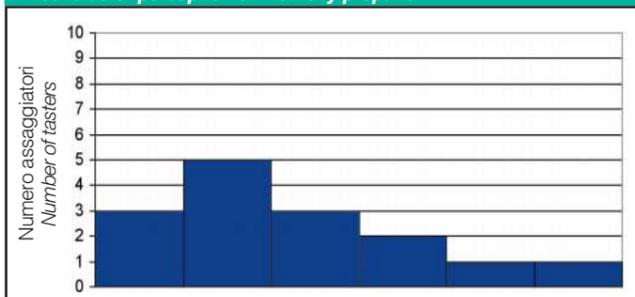


## Prima fase

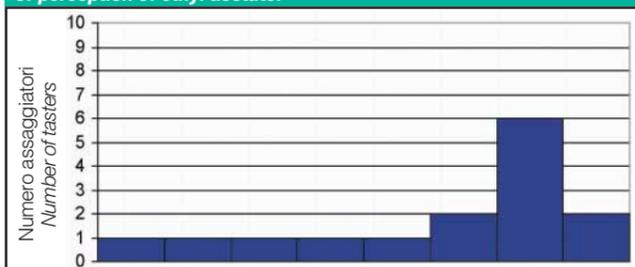
**Figura 9 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di cicloesano. Figure 9 - Distribution of the individual thresholds of perception cyclo hexane.**



**Figura 10 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di metossi propanolo. Figure 10 - Distribution of the individual thresholds of perception of methoxy propanol.**



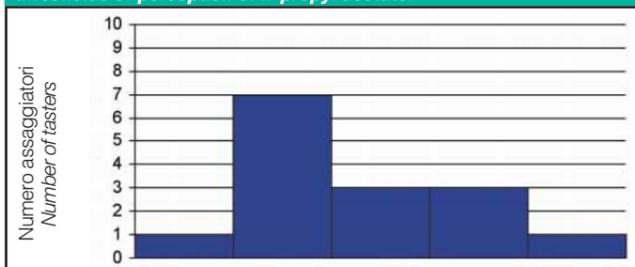
**Figura 11 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di acetato etile. Figure 11 - Distribution of the individual thresholds of perception of ethyl acetate.**



**Figura 12 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di iso-propil acetato. Figure 12 - Distribution of the individual thresholds of perception of iso-propyl acetate.**



**Figura 13 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di n-propil acetato. Figure 13 - Distribution of the individual thresholds of perception of n-propyl acetate.**



**Tabella 18 - Soglie olfattive di gruppo, di percezione e di riconoscimento di cicloesano. Table 18 - Group olfactory threshold of perception and recognition of cyclo hexane.**

Solvent	Threshold of perception (absolute µg)	Threshold of recognition (absolute µg)
Cyclohexane	2,6	8,8

**Tabella 19 - Soglie olfattive di gruppo, di percezione e di riconoscimento di metossi propanolo. Table 19 - Group olfactory threshold of perception and recognition of methoxy propanol.**

Solvent	Threshold of perception (absolute µg)	Threshold of recognition (absolute µg)
Methoxy propanol	10,7	90,4

**Tabella 20 - Soglie gustative di percezione (50%) e di riconoscimento (100%) individuali, di acetato di etile. Table 20 - Individual taste thresholds of perception (50%) and recognition (100%) of ethyl acetate.**

n° panelists	Threshold (ppm)	
	50%	100%
1	7,4	50,8
2	1,5	5,6
3	4,3	23,2
4	7,4	50,8
5	2,8	10,9
6	0,4	5,7
7	7,4	50,8
8	1,9	10,1
9	7,4	50,8
10	7,4	50,8
11	6,2	41,9
12	7,4	50,8
13	4,5	21,7
14	7,4	50,8
15	7,4	50,8

**Tabella 21 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di acetato di etile. Table 21 - Group taste thresholds of perception and recognition of ethyl acetate.**

Solvent	Threshold of perception (ppm)	Threshold of recognition (ppm)
Ethyl acetate	4,3	27,2

**Tabella 22 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di iso-propil acetato. Table 22 - Group taste thresholds of perception and recognition of iso-propyl acetate.**

Solvent	Threshold of perception (ppm)	Threshold of recognition (ppm)
Iso-propyl acetate	2,5	27,1

**5.2.9 Soglia olfattiva cicloesano**  
Si vedano **figura 9** e **tabella 18**.

**5.2.10 Soglia olfattiva di metossi propanolo**  
Si vedano **figura 10** e **tabella 19**.

### 5.3 RISULTATI SOGLIE GUSTATIVE IN ACQUA

**5.3.1 Soglia gustativa in acqua di acetato di etile**  
Si vedano **tabella 20**, **figura 11** e **tabella 21**.

**5.3.2 Soglia gustativa in acqua di iso-propil acetato**  
Si vedano **figura 12** e **tabella 22**.

**5.3.3 Soglia gustativa in acqua di n-propil acetato**  
Si vedano **figura 13** e **tabella 23**.

**5.3.4 Soglia gustativa in acqua di iso-propanolo**  
Si vedano **figura 14** e **tabella 24**.

**5.3.5 Soglia gustativa in acqua di n-propanolo**  
Si vedano **figura 15** e **tabella 25**.

**5.3.6 Soglia gustativa in acqua di etanolo**  
Si vedano **figura 16** e **tabella 26**.

**5.3.7 Soglia gustativa in acqua di metil etil chetone**  
Si vedano **figura 17** e **tabella 27**.

**5.3.8 Soglia gustativa in acqua di metossi propanolo**  
Si vedano **figura 18** e **tabella 28**.

**5.2.9 Cyclo hexane olfactory threshold**  
See **figure 9** and **table 18**.

**5.2.10 Methoxy propanol olfactory threshold**  
See **figure 10** and **table 19**.

**5.3 RESULTS OF TASTE THRESHOLDS IN WATER**

**5.3.1 Taste threshold in water of ethyl acetate**  
See **table 20**, **figure 11** and **table 21**.

**5.3.2 Taste threshold in water of iso-propyl acetate**  
See **figure 12** and **table 22**.

**5.3.3 Taste threshold in water of n-propyl acetate**  
See **figure 13** and **table 23**.

**5.3.4 Taste threshold in water of iso-propanol**  
See **figure 14** and **table 24**.

**5.3.5 Taste threshold in water of n-propanol**  
See **figure 15** and **table 25**.

**5.3.6 Taste threshold in water of ethanol**  
See **figure 16** and **table 26**.

**5.3.7 Taste threshold in water of methyl ethyl ketones**  
See **figure 17** and **table 27**.

**5.3.8 Taste threshold in water of methoxy propanol**  
See **figure 18** and **table 28**.

**Tabella 23 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di n-propil acetato,**

**Table 23 - Group taste thresholds of perception and recognition of n-propyl acetate.**

Solvent	Threshold of perception (ppm)	Threshold of recognition (ppm)
N-propyl acetate	1,0	12,6

**Tabella 24 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di iso-propanolo.**

**Table 24 - Group taste thresholds of perception and recognition of iso-propanol.**

Solvent	Threshold of perception (ppm)	Threshold of recognition (ppm)
Iso-propanol	582	3530

**Tabella 25 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di n-propanolo.**

**Table 25 - Group taste thresholds of perception and recognition of n-propanol.**

Solvent	Threshold of perception (ppm)	Threshold of recognition (ppm)
N-propanol	3,0	68,2

**Tabella 26 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di etanolo.**

**Table 26 - Group taste thresholds of perception and recognition of ethanol.**

Solvent	Threshold of perception (ppm)	Threshold of recognition (ppm)
Ethanol	2,6	40,8

**Tabella 27 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di metil etil chetone.**

**Table 27 - Group taste thresholds of perception and recognition of methyl ethyl ketone.**

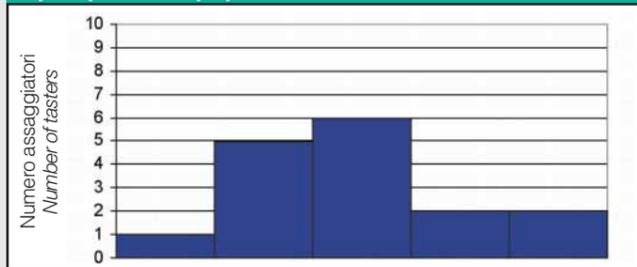
Solvent	Threshold of perception (ppm)	Threshold of recognition (ppm)
Methyl ethyl ketone	1,5	16,7

**Tabella 28 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di metossi propanolo.**

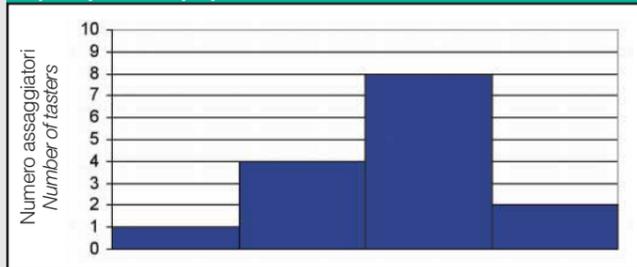
**Table 28 - Group taste thresholds of perception and recognition of methoxy propanol.**

Solvent	Threshold of perception (ppm)	Threshold of recognition (ppm)
Methoxy propanol	44,4	260

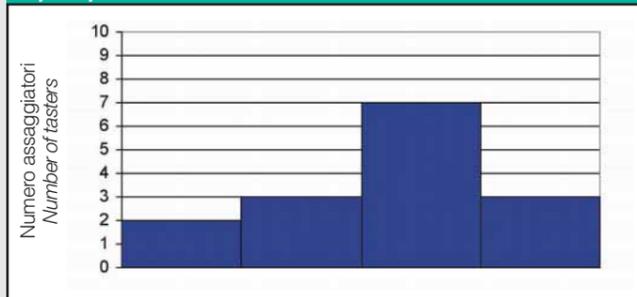
**Figura 14- Distribuzione delle soglie di percezione individuali di iso-propanolo. Figure 14 - Distribution of the individual thresholds of perception of iso-propanol.**



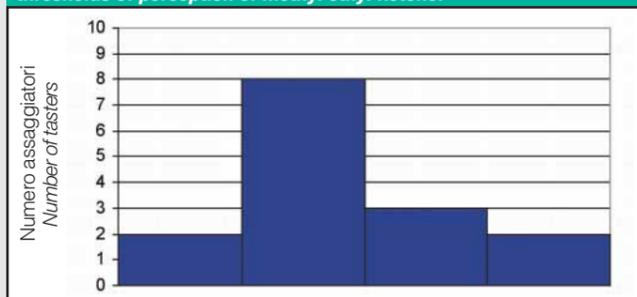
**Figura 15- Distribuzione delle soglie di percezione individuali di n-propanolo. Figure 15 - Distribution of the individual thresholds of perception of n-propanol.**



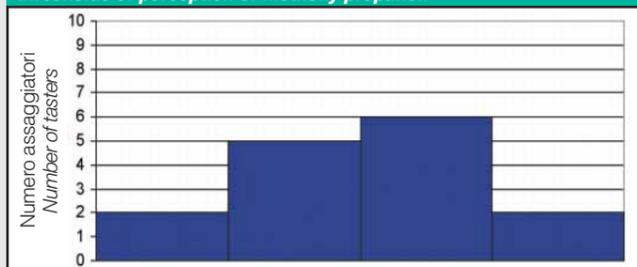
**Figura 16 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di etanolo. Figure 16 - Distribution of the individual thresholds of perception of ethanol.**



**Figura 17- Distribuzione delle soglie di percezione individuali di metil etil chetone. Figure 17 - Distribution of the individual thresholds of perception of methyl ethyl ketone.**

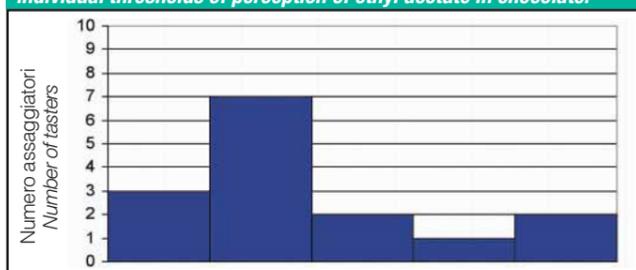


**Figura 18- Distribuzione delle soglie di percezione individuali di metossi propanolo. Figure 18 - Distribution of the individual thresholds of perception of methoxy propanol.**

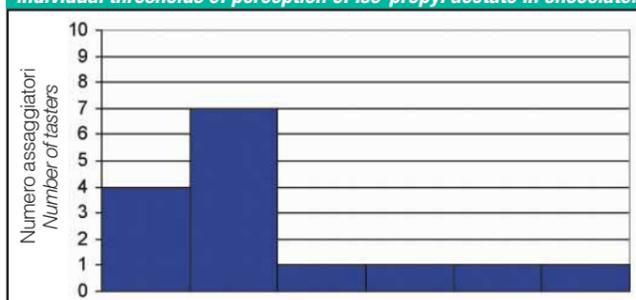


## Prima fase

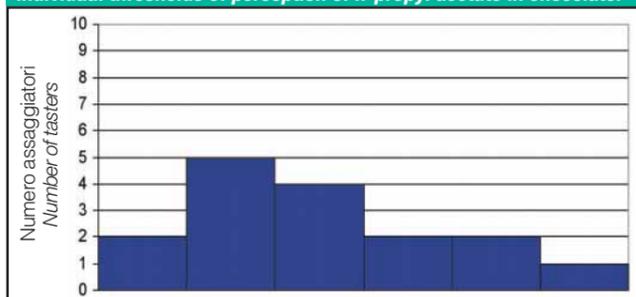
**Figura 19 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di acetato di etile in cioccolato. Figure 19 - Distribution of the individual thresholds of perception of ethyl acetate in chocolate.**



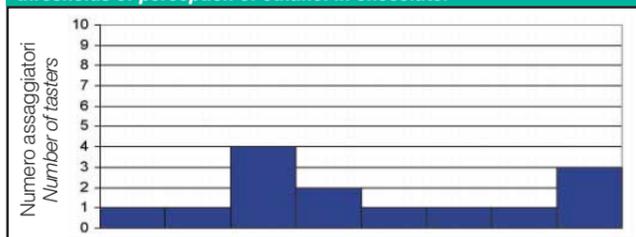
**Figura 20 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di iso-propil acetato in cioccolato. Figure 20 - Distribution of the individual thresholds of perception of iso-propyl acetate in chocolate.**



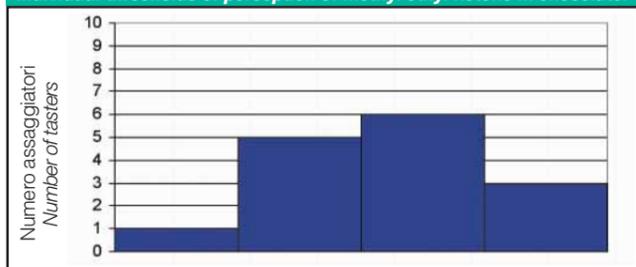
**Figura 21 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di n-propil acetato in cioccolato. Figure 21 - Distribution of the individual thresholds of perception of n-propyl acetate in chocolate.**



**Figura 22 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di etanolo in cioccolato. Figure 22 - Distribution of the individual thresholds of perception of ethanol in chocolate.**



**Figura 23 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di metil etil chetone in cioccolato. Figure 23 - Distribution of the individual thresholds of perception of methyl ethyl ketone in chocolate.**



**Tabella 29 - Soglie gustative di percezione (50%) e di riconoscimento (100%) individuali di acetato di etile in cioccolato.**

**Table 29 - Individual taste thresholds of perception (50%) and recognition (100%) of ethyl acetate in chocolate.**

	Threshold ppm	
n° panelist	50%	100%
1	25,7	112
2	14,4	93,4
3	32,1	140
4	20,7	90,4
5	178	1780
6	21,7	102
7	74,5	351
8	14,4	93,4
9	178	1780
10	145	3035
11	68,9	325
12	25,7	112
13	32,1	140
14	32,1	140
15	32,1	140

**Tabella 30 - Soglie gustative di gruppo, percezione e riconoscimento di acetato di etile in cioccolato.**

**Table 30 - Group taste thresholds of perception and recognition of ethyl acetate in chocolate.**

Solvent	Threshold of perception (ppm)	Threshold of recognition (ppm)
Ethyl acetate	41,0	237

**Tabella 31 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di iso-propil acetato in cioccolato.**

**Table 31 - Group taste thresholds of perception and recognition of iso-propyl acetate in chocolate.**

Solvent	Threshold of perception (ppm)	Threshold of recognition (ppm)
Iso-propyl acetate	71,3	321

**Tabella 32 - Soglie gustative di gruppo, percezione e riconoscimento di n-propil acetato in cioccolato.**

**Table 32 - Group taste thresholds of perception and recognition of n-propyl acetate in chocolate.**

Solvent	Threshold of perception (ppm)	Threshold of recognition (ppm)
N propyl acetate	17,1	110

**Tabella 33 - Soglie gustative di gruppo, percezione e riconoscimento di etanolo in cioccolato.**

**Table 33 - Group taste thresholds of perception and recognition of ethanol in chocolate.**

Solvent	Threshold of perception (ppm)	Threshold of recognition (ppm)
Ethanol		
I subgroup	123	1785
II subgroup	1040	7645
Geometric mean	218	4860

### 5.4 RISULTATI SOGLIE GUSTATIVE IN CIOCCOLATO

#### 5.4.1 Soglia gustativa in cioccolato di acetato di etile

Si vedano **tabella 29**, **figura 19** e **tabella 30**.

#### 5.4.2 Soglia gustativa in cioccolato di iso-propil acetato

Si vedano **figura 20** e **tabella 31**.

#### 5.4.3 Soglia gustativa in cioccolato di n-propil acetato

Si vedano **figura 21** e **tabella 32**.

#### 5.4.4 Soglia gustativa in cioccolato di etanolo

Nella **figura 22** si nota la distribuzione delle soglie individuali a "doppia campana o bi-modale".

Questo andamento indica la presenza di due sotto-gruppi di panelisti, ognuno dei quali esprime un proprio valore di soglia, come riportato nella **tabella 33**, che contiene anche il valore della soglia di gruppo calcolato mediante la media geometrica delle soglie individuali.

#### 5.4.5 Soglia gustativa in cioccolato di metil etil chetone

Si vedano **figura 23** e **tabella 34**.

#### 5.4.6 Soglia gustativa in cioccolato di n-propanolo

Si vedano **figura 24** e **tabella 35**.

#### 5.4.7 Soglia gustativa in cioccolato di iso-propanolo

Si vedano **figura 25** e **tabella 36**.

#### 5.4.8 Soglia gustativa in cioccolato di cicloesano

Si vedano **figura 26** e **tabella 37**.

#### 5.4.9 Soglia gustativa in cioccolato di miscela L

Si vedano **figura 27** e **tabella 38**.

#### 5.4.10 Soglia gustativa in cioccolato di metossi propanolo

Si vedano **figura 28** e **tabella 39**.

5.4 RESULTS OF TASTE THRESHOLDS IN CHOCOLATE

5.4.1 Taste threshold in chocolate of ethyl acetate

See **table 29**, **figure 19** e **table 30**.

5.4.2 Taste threshold in chocolate of iso-propyl acetate

See **figure 20** e **table 31**.

5.4.3 Taste threshold in chocolate of n-propyl acetate

See **figure 21** e **table 32**.

5.4.4 Taste threshold in chocolate of ethanol

In **figure 22** one notes the distribution of the "bi-modal or double bell" individual thresholds. This tendency indicates the presence of two subgroups of panelists, each of which expressing their own threshold value, as shown in **table 33**, that also contains the figure of the group calculated using the geometric mean of the individual thresholds.

5.4.5 Taste threshold in chocolate of methyl ethyl ketone

See **figure 23** e **table 34**.

5.4.6 Taste threshold in chocolate of n-propanol

See **figure 24** e **table 35**.

5.4.7 Taste threshold in chocolate of iso-propanol

See **figure 25** e **table 36**.

5.4.8 Taste threshold in chocolate of cyclo hexane

See **figure 26** e **table 37**.

5.4.9 Taste threshold in chocolate of L mix

See **figure 27** e **table 38**.

5.4.10 Taste threshold in chocolate of methoxy propanol

See **figure 28** e **table 39**.

**Tabella 34 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di metil etil chetone in cioccolato.**

**Table 34 - Group taste thresholds of perception and recognition of methyl ethyl ketone in chocolate.**

Solvent	Threshold	Threshold
	of perception (ppm)	of recognition (ppm)
Methylethylketone	8,6	43,4

**Tabella 35 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di n-propanolo in cioccolato.**

**Table 35 - Group taste thresholds of perception and recognition of n-propanol in chocolate.**

Solvent	Threshold	Threshold
	of perception (ppm)	of recognition (ppm)
N-propanol	50,6	240

**Tabella 36 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di iso-propanolo in cioccolato.**

**Table 36 - Group taste thresholds of perception and recognition of iso-propanol in chocolate.**

Solvent	Threshold	Threshold
	of perception (ppm)	of recognition (ppm)
Iso propanol	376	7220

**Tabella 37 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di cicloesano in cioccolato.**

**Table 37 - Group taste thresholds of perception and recognition of cyclo hexane in chocolate.**

Solvent	Threshold	Threshold
	of perception (ppm)	of recognition (ppm)
Cyclo hexane	7,1	38,7

**Tabella 38 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di "miscela L" in cioccolato.**

**Table 38 - Group taste thresholds of perception and recognition of "L Mix" in chocolate.**

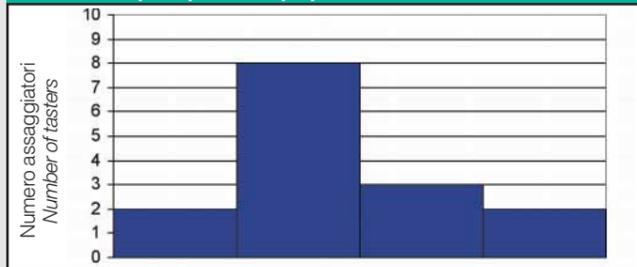
Solvent	Threshold	Threshold
	of perception (ppm)	of recognition (ppm)
L mix	87,4	548

**Tabella 39 - Soglie gustative di gruppo, di percezione e di riconoscimento di metossi propanolo in cioccolato.**

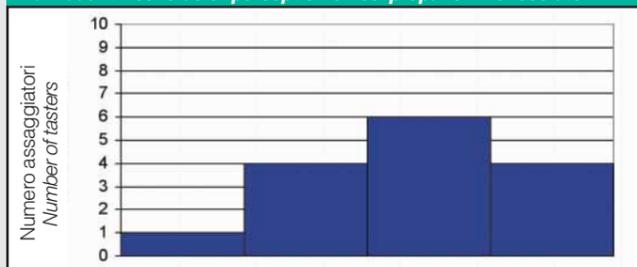
**Table 39 - Group taste thresholds of perception and recognition of methoxy propanol in chocolate.**

Solvent	Threshold	Threshold
	of perception (ppm)	of recognition (ppm)
Methoxy propanol	823	34570

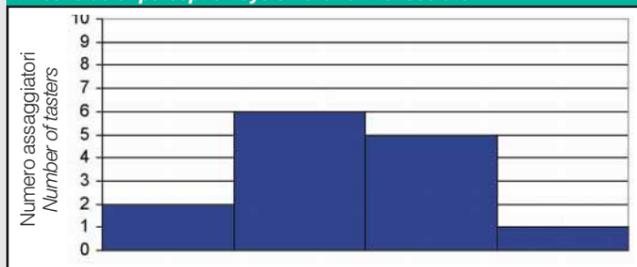
**Figura 24 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di n-propanolo in cioccolato. Figure 24 - Distribution of the individual thresholds of perception of n-propanol in chocolate.**



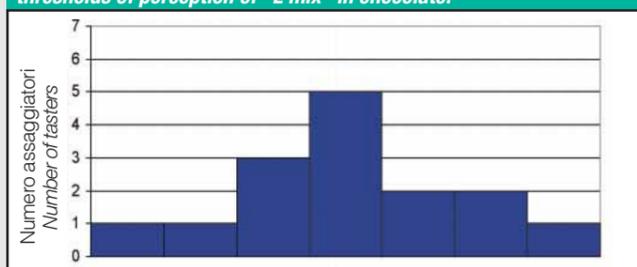
**Figura 25 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di iso-propanolo in cioccolato. Figure 25 - Distribution of the individual thresholds of perception of iso-propanol in chocolate.**



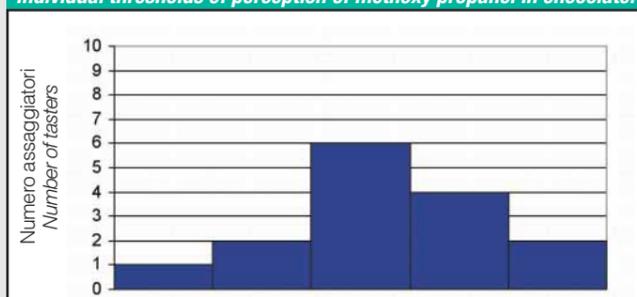
**Figura 26 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di cicloesano in cioccolato. Figure 26 - Distribution of the individual thresholds of perception cyclo hexane in chocolate.**



**Figura 27 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di "miscela L" in cioccolato. Figure 27 - Distribution of the individual thresholds of perception of "L mix" in chocolate.**



**Figura 28 - Distribuzione delle soglie di percezione individuali di metossi propanolo in cioccolato. Figure 28 - Distribution of the individual thresholds of perception of methoxy propanol in chocolate.**



## 6 DISCUSSIONE

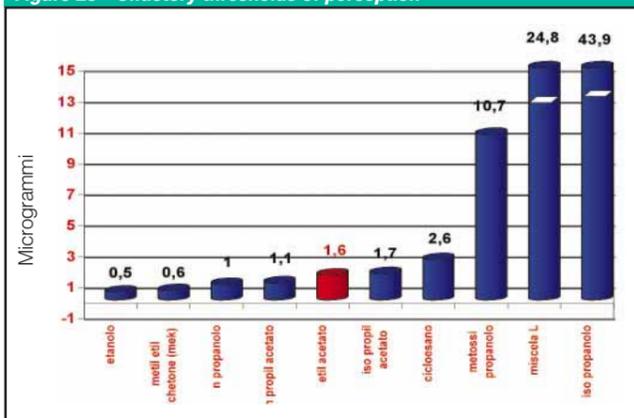
### 6.1 SOGLIE OLFATTIVE

#### 6.1.1 Confronto fra le soglie olfattive

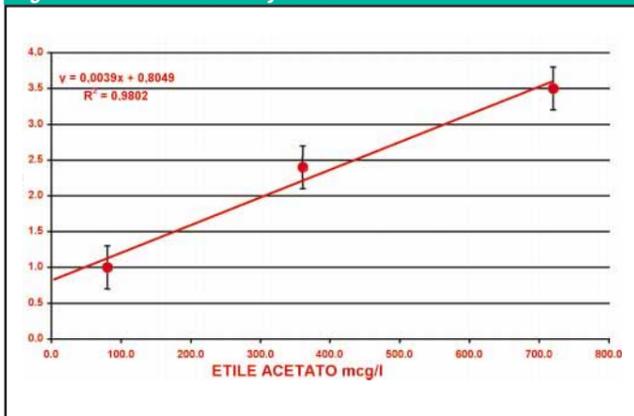
Nella **tabella 40** sono riportate le soglie olfattive ottenute. La **figura 29** riporta come istogramma i dati riguardanti le soglie olfattive di percezione (50% di riconoscimento) sulle quali è stata imposta la discussione.

Esaminando i risultati ottenuti, emerge un dato del tutto inatteso: l'etanolo è il solvente con la soglia olfattiva più bassa e, quindi, il più facilmente percettibile; evidentemente non va confusa la gradevolezza dello stimolo olfattivo con la corrispondente soglia di percezione!

**Figura 29 - Istogramma soglie di percezione olfattiva.**  
**Figure 29 - Olfactory thresholds of perception**



**Figura 30 - Test flask vs acetato di etile.**  
**Figure 30 - Flask test vs ethyl acetate**



#### 6.1.2 Indici olfattivi

Per operare un confronto più fine fra le soglie olfattive di percezione, abbiamo dato all'acetato di etile il valore 1, calcolando, su questa base, i valori relativi degli altri solventi che possono essere rappresentati come "indici olfattivi" relativi all'acetato di etile stesso.

Gli indici olfattivi sono quindi calcolati applicando la seguente formula:

$$\text{indice olfattivo solvente } X = \frac{\text{soglia percezione solvente}}{\text{soglia percezione acetato di etile}}$$

Ad esempio per etanolo l'indice olfattivo è  $0,5/1,6 = 0,31$ .

Nella **tabella 41** i valori di soglia olfattiva sono stati trasformati in "indici olfattivi".

#### 6.1.3 Interpretazione degli indici olfattivi

Sulla base delle modalità con le quali sono stati calcolati, riportiamo di seguito i criteri interpretativi degli indici stessi:

- indice olfattivo > 1: il solvente ha una soglia di percezione più alta di quella di acetato di etile ed è quindi caratterizzato da un odore meno "intenso";
- indice olfattivo < 1: il solvente ha una soglia di percezione più bassa di quella di acetato di etile ed è quindi più percettibile olfattivamente.

In conclusione i solventi con valori di indice inferiori a quello di acetato di etile (= 1) sono più facilmente percettibili dal naso e viceversa.

Dai dati così elaborati risulta che:

- iso-propil acetato è percepibile come l'acetato di etile;

- metil etil chetone, n-propanolo, n-propil acetato ed etanolo sono più percettibili;

- miscela L, ciclo-esano, metossi propanolo e iso-propanolo hanno gli indici più elevati e quindi sono meno percettibili.

Considerando le famiglie chimiche si nota, ad esempio che gli esteri hanno indici simili mentre gli alcoli presentano dati molto disparati, che vanno dall'indice più basso fra i solventi analizzati, alcol etilico, a quello di gran lunga più elevato, alcol iso-propilico.

Il metil etil chetone, unico chetone considerato nella presente ricerca, ha un indice decisamente basso, come d'altronde ci si attendeva, mentre il ciclo-esano, idrocarburo alifatico ciclico ha un indice olfattivo circa doppio rispetto all'acetato di etile.

#### 6.1.4 Relazione fra soglia olfattiva e test olfattivo della "beuta" (Norma UNI 10192)

In questa fase vengono messi in relazione i dati di soglia olfattiva con la sensazione di odore totale proveniente "dall'annusamento" di materiali flessibili.

Quest'ultima operazione viene normalmente eseguita in ambiente aperto mentre è indispensabile, per mettere in relazione situazioni diverse, circoscrivere le azioni di percezione olfattiva con parametri ben definiti, soprattutto di volume "annusato".

È importante ribadire la necessità di ottenere giudizi organolettici eseguendo i test sensoriali normati: nel caso di odori residui presunti, tale odore va misurato con un'analisi opportuna evitando di ricorrere ad "annusate" estemporanee. Più di una volta, nello svolgimento dell'attività di laboratorio abbiamo verificato che odori presunti eccessivi e come tali denunciati a seguito di un "annusamento" di bobine di film stampati, non sono stati confermati dai risultati delle analisi sensoriali eseguiti con la Norma UNI 10192 - metodo C (beuta), di cui riportiamo le fasi.

Per l'analisi si utilizza una beuta da 200 ml di volume contenente 1 dm<sup>2</sup> di film dopo condizionamento a 55° C per 2 ore (metodo rapido).

Come già riportato in precedenza, l'odore di un film viene definito dalla differenza di odore che ogni giudice rileva fra la beuta contenente il campione ed una analoga, vuota (bianco).

Tale differenza viene espressa secondo la scala di valutazione:

- 0 - nessuna differenza di odore percettibile;
- 1 - differenza di odore appena percettibile e difficilmente definibile;
- 2 - differenza di odore debole ma definibile;
- 3 - differenza di odore netta;
- 4 - differenza di odore molto netta.

L'ipotesi di lavoro è la verifica di un'eventuale correlazione fra quantità di acetato di etile e valore del test della beuta, realizzando un diagramma bidimensionale dove in ordinata è riportato il risultato del test sensoriale e in ascissa la quantità di solvente.

Per la calibrazione nelle beute sono state introdotte 3 quantità diverse di acetato di etile, partendo da soluzioni in acqua dello stesso, per ottenere 3 punti che comprendessero il valore di soglia di percezione al 50% (1,6 µg), il valore di soglia di riconoscimento al 100% (14,4 µg). I valori ottenuti sono riportati in **tabella 42** e la **figura 30** illustra graficamente il risultato ottenuto.

## 6 DISCUSSION

### 6.1 OLFACTORY THRESHOLDS

#### 6.1.1 Comparison between the olfactory thresholds

**Table 40** shows the olfactory thresholds obtained.

**Figure 29** shows as a histogram the data regarding the olfactory thresholds of perception (50% recognitions) on which the interpretation is based.

Examining the results obtained, a very unexpected fact emerges: ethanol is the solvent with the lowest olfactory threshold and, therefore, is the most easily perceived; evidently the pleasure of the olfactory stimulus was not confused with the corresponding threshold of perception!

#### 6.1.2 Olfactory indices

To make a more precise comparison between olfactory thresholds of perception, we gave ethyl acetate the value 1, calculating on this basis the relative values of the other solvents, which can be represented as "olfactory indices" relative to ethyl acetate itself.

The olfactory indices are calculated by applying the following formula:

$$\text{solvent olfactory index X threshold} = \frac{\text{solvent perception threshold}}{\text{ethyl acetate perception}}$$

For example, for ethanol the olfactory index is  $0.5/1.6 = 0.31$ .

In **table 41** the values for olfactory thresholds have been changed into "olfactory indices".

#### 6.1.3 Interpretation of the olfactory indices

Based on the methods with which they were calculated, the following criteria were interpreted from the indices themselves:

- olfactory index > 1: the solvent has a threshold of perception greater than that of ethyl acetate and is therefore characterised as a less "intense" odour;

- olfactory index < 1: the solvent has a threshold of perception greater than that of ethyl acetate and is therefore more perceptible;

This means that the solvents with values less than that of ethyl acetate (= 1) are more easily perceived by the nose and vice versa.

The data processed reveal that:

- iso-propyl acetate is equally perceptible to ethyl acetate;

- methyl ethyl ketone, n-propanol, n-propyl acetate and ethanol are more perceptible;

- mixture L, cyclo-hexane, methoxy propanol and iso-propanol have higher indices and are therefore less perceptible. Examining the chemical families, it is clear that the esters have similar indices, while the alcohols have very different values, ranging from the lowest index of the solvents analysed, ethyl alcohol, to by far the highest, iso-propyl alcohol.

Methyl ethyl ketone, the only ketone analysed in this research, has a very low index, as was expected, while the cyclo-hexane, cyclic aliphatic hydrocarbon, has an olfactory index about double that of ethyl acetate.

#### 6.1.4 Relationship between the olfactory threshold and olfactory flask test (Standard UNI 10192)

This stage looked into the relationship between the olfactory threshold and the total odour sensation from "sniffing" flexible materials.

This latter operation is normally carried out in an open environment, while it is essential, to put different situations into perspective, to define the olfactory perception actions with well-defined parameters, especially the

volume "sniffed".

It is important to reaffirm the necessity for obtaining objective verdicts by carrying out regulated sensory tests: in the case of imagined residual odours, the odour is measured with an appropriate analysis, avoiding any unplanned "sniffs" from occurring. More than once, while the laboratory activity was taking place, we confirmed that excessive imagined odours, reported as such after the "sniffing" of a reel of printed film, were not confirmed by the results of a sensory analysis carried out according to Standard UNI 10192 - method C (flask), of which we describe the stages. For the analysis, a 200 ml flask was used, containing 1 dm<sup>2</sup> of film after conditioning at 55° C for 2 hours (rapid method).

As reported above, the odour of a film is defined by the difference in odour which each judge detected between the flask containing the sample and the empty flask (blank).

This difference is expressed according to the following scale of values:

- 0 - no perceptible difference in odour;
- 1 - difference in odour just perceptible and still difficult to define;
- 2 - difference in odour weak but definable;
- 3 - distinct difference in odour;
- 4 - strong difference in odour.

**Tabella 40 - Soglie olfattive.**

**Table 40 - Olfactory threshold.**

	Group olfactory threshold	
	(µg in the test vial)	
	Perception	Recognition
	50%	100%
Ethanol	0,5	6,9
Methyl ethyl ketone (Mek)	0,6	7,5
N-propanol	1,0	18,3
N-propyl acetate	1,1	7,0
Ethyl acetate	1,6	13,6
Iso-propyl acetate	1,7	14,2
Cyclo-hexane	2,6	8,8
Methoxy propanol	10,7	90,4
L Mix	24,8	223
Iso-propanol	43,9	209

**Tabella 41 - Indici olfattivi relativi all'acetato di etile.**

**Table 41 - Ethyl acetate olfactory indexes.**

	Olfactory index
Ethanol	0,31
Mek	0,38
N-propanol	0,63
N-propyl acetate	0,69
Ethyl acetate	1,00
Iso-propyl acetate	1,06
Cyclo-hexane	2,38
Methoxy propanol	6,68
L Mix	15,63
Iso-propanol	27,50

**Tabella 42 - Test flask vs acetato di etile.**

**Table 42 - Flask test vs ethyl acetate.**

	Ethyl acetate	Flask test
	µg in flask	result
1st point: perception threshold 50%	16	1,0
2nd point: mid value	72	2,4
3rd point: 100% recognition threshold	144	3,5

The working hypothesis is the verification of a possible correlation between the quantity of ethyl acetate and the value of the flask test, creating a two-dimensional diagram in which the y-axis shows the results of the sensory test and the x-axis the quantity of solvent.

For the calibration, 3 different quantities of ethyl acetate were introduced into the flask, starting with solutions in water, to obtain 3 points which would include the threshold of perception at 50% (1,6 µg), the value of the threshold of recognition 100% (14,4 µg) and an intermediate value.

The values obtained are shown in **table 42**, while **figure 30** is a graphic representation of the results obtained.

## Prima fase

Figura 31 - Valori teorici (modello matematico).

Figure 31 - Theoretical values (mathematical model).

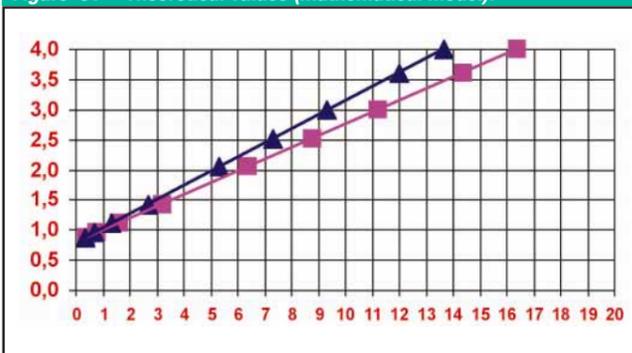
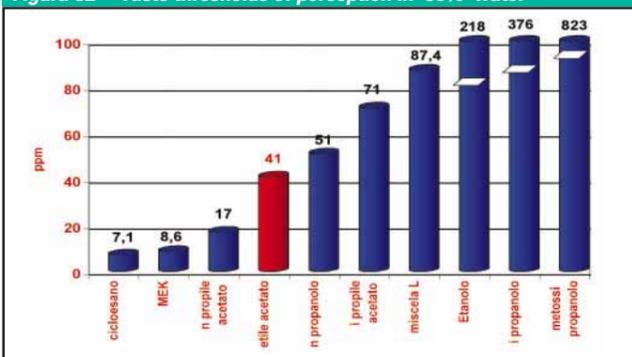


Figura 32 - Soglie di percezione gustative in acqua al 50%.

Figure 32 - Taste thresholds of perception in 50% water



La figura 30 mostra una buona correlazione ( $R^2 = 0,98$ ) fra le due serie di dati mentre si nota che la quantità di acetato di etile corrispondente alla soglia di percezione (16  $\mu\text{g}$ ) ha un "odore" il cui valore misurato con il test della beuta è circa 1 (ovvero "odore appena percepibile e difficilmente definibile").

Sulla base dei riscontri acquisiti si possono ipotizzare valutazioni di "pericolosità" olfattiva di acetato di etile, con la costruzione di un semplice modello matematico sostituendo, sull'ascissa, il valore di acetato di etile espresso ora in  $\mu\text{g}/\text{l}$  con valori di acetato di etile espressi in  $\text{mg}/\text{m}^2$ . Questo calcolo viene fatto ipotizzando condizioni di test sensoriali con superfici note di film rapportate a volumi noti.

Si può calcolare, ad esempio, quanto acetato di etile (in  $\text{mg}/\text{m}^2$ ) debba essere rilasciato da 1  $\text{dm}^2$  di film all'interno della beuta (200 ml di volume) dopo condizionamento per 2 ore a 55 °C, per ottenere un valore di 2 al test della beuta, ipotizzando tale valore come "critico".

Nella **tabella 43** sono riportati i valori teorici di corrispondenza fra i dati dei test sensoriali e i valori di acetato di etile, espressi in  $\text{mg}/\text{m}^2$ , rilasciabili da un ipotetico campione di film, all'interno dei volumi di misura delle prove sensoriali (beuta e tetraedro) e calcolati in base all'equazione della retta di regressione lineare rappresentata nel grafico di figura 30.

Nella **figura 31** gli stessi valori sono riportati graficamente.

Le equazioni delle rette rappresentate sono:

- beuta (retta viola)  $Y = 0,195X + 0,8$  (dove Y è il valore del test del tetraedro e X è il valore di acetato di etile, espresso in  $\text{mg}/\text{m}^2$ , rilasciato dal film a 55 °C per 2 ore);

- tetraedro (retta blu)  $Y = 0,234X + 0,8$  (dove Y è il valore del test del tetraedro e X è il valore di acetato di etile, espresso in  $\text{mg}/\text{m}^2$ , rilasciato dal lato interno del film).

Dallo stesso grafico si ricava, applicando il modello matematico, che il valore di acetato di etile corrispondente a 2 di test della beuta è di circa 6  $\text{mg}/\text{m}^2$  e quindi per raggiungere 2, un ipotetico campione dovrebbe rilasciare, nelle condizioni del test della beuta, 6  $\text{mg}/\text{m}^2$  di acetato di etile.

Ripetendo il calcolo relativamente alle condizioni del tetraedro (volume: 1000 ml, superficie film: 600  $\text{cm}^2$ ) il valore di "2" corrisponde a 5  $\text{mg}/\text{m}^2$  di acetato di etile rilasciabili dal lato interno del film anche se, per il test del tetraedro, si utilizza la medesima scala del test della beuta, ma l'espressione della perizia avviene per "punteggio" e non per differenza con un bianco (beuta vuota).

Ribadiamo ulteriormente che tutti i valori citati sono stati ottenuti "in vitro" e sono quindi da ritenersi puramente teorici, perché non considerano l'apporto all'odore degli altri materiali costituenti il film né eventuali effetti sinergici di altri composti organici volatili presenti ma il solo dato ottenuto con acetato di etile puro introdotto in un volume noto.

## 6.2 SOGLIE GUSTATIVE IN ACQUA

### 6.2.1 Confronto fra le soglie gustative in acqua

Nella **tabella 44** sono riportate le soglie gustative in acqua ottenute nel corso della sperimentazione.

Come si può notare dalla **figura 32**, l'acetato di etile ha dato un valore di soglia di percezione inferiore solo al metossi propanolo e all'iso-propanolo.

Il composto con la soglia più bassa è risultato essere il n-propile acetato (1,0 ppm) seguito immediatamente dal metil etil chetone (1,5 ppm).

Anche per le soglie in acqua si nota un valore dell'etanolo tra i più bassi (2,6 ppm): è necessario notare, anche in questo caso, che la soglia di percezione non è correlabile alla gradevolezza o meno dello stimolo sensoriale prodotto.

### 6.2.2 Indici gustativi in acqua

Anche per le soglie di percezione gustativa sono stati calcolati gli indici di percezione, assegnando all'acetato di etile il valore 1,00 e rimandando al capitolo precedente le modalità di calcolo e le chiavi di interpretazione. Nella **tabella 45** sono riportati gli "indici gustativi in acqua" e i dati così elaborati suggeriscono considerazioni analoghe a quelle espresse nel capoverso precedente.

### 6.2.3 Valutazione del potenziale contaminante verso l'acqua

Dai dati riportati in **tabella 45** si possono ricavare le concentrazioni di solvente che devono essere cedute dal film all'acqua, per raggiungere i valori di soglia di percezione.

Nella **tabella 46** sono riportati alcuni valori di concentrazione critica dei solventi su tre ipotesi di rapporto superficie/volume, dove per concentrazione critica si intende la quantità di solvente che deve migrare nell'acqua per ottenere la concentrazione di soglia.

I dati evidenziano una limitata pericolosità di acetato di etile; infatti nelle condizioni di rapporto superficie/volume meno favorevoli (2 a 1) occorrono 21,5  $\text{mg}/\text{m}^2$  di acetato di etile che devono migrare nell'acqua per raggiungere, in quest'ultima la concentrazione di soglia di percezione gustativa.

Figure 30 shows a good correlation ( $R^2 = 0.98$ ) between the two series of data, while it will be seen that the quantity of ethyl acetate corresponding to the threshold of perception ( $16 \mu\text{g}$ ) has an "odour" equivalent to value 1 of the flask test ("odour just perceptible and still difficult to define").

On the basis of the results obtained, evaluations can be hypothesised of the olfactory 'danger' of ethyl acetate, with the construction of a simple mathematical model replacing, on the x-axis, the value of ethyl acetate now expressed in  $\mu\text{g/l}$  with values of ethyl acetate expressed in  $\text{mg/m}^2$ . This calculation was made hypothesising sensory test conditions with known surface areas of film compared with known volumes. It is possible to calculate, for example, how much ethyl acetate (in  $\text{mg/m}^2$ ) must be released by  $1 \text{ dm}^2$  of film within the  $200 \text{ ml}$  flask, after conditioning for 2 hours at  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , to obtain a value of 2 on the flask test, hypothesising this value as "critical".

**Table 43** shows the theoretical values of correspondence between the data of the sensory test and the values of ethyl acetate, expressed in  $\text{mg/m}^2$ , which can be released by a hypothetical sample of film, within the measured volumes of the sensory test (flask and tetrahedron) and calculated on the basis of the equation of the linear regression graph shown in the diagram of figure 30.

In **figure 31** the same values are shown graphically.

The equations of the graphs represented are:

- flask (purple line)  $Y = 0.195X + 0.8$   
(where Y is the value of the tetrahedron test and X is the value of ethyl acetate, expressed in  $\text{mg/m}^2$ , released by the film at  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  for 2 hours;

- tetrahedron (blue line)  $Y = 0.234X + 0.8$   
(where Y is the value of the tetrahedron test and X is the value of ethyl acetate, expressed in  $\text{mg/m}^2$ , released by the internal face of the film).

By applying the mathematical model, the same graph shows that the value of ethyl acetate corresponding to 2 in the flask test is about  $6 \text{ mg/m}^2$  and therefore to reach 2 a hypothetical sample should release, in the conditions of the flask test,  $6 \text{ mg/m}^2$  of ethyl acetate.

Repeating the calculation related to the conditions obtaining for the tetrahedron (volume:  $1000 \text{ ml}$ , surface area of film:  $600 \text{ cm}^2$ ) the value of "2" corresponds to  $5 \text{ mg/m}^2$  of ethyl acetate which can be released from the internal surface of the film even if, for the tetrahedron test, the same scale is used as that for the flask test, but the expression of the evaluation is in 'points' and not the difference from the blank (empty flask).

Finally, we should point out that all the values quoted were obtained 'in vitro' and must therefore be considered purely theoretical, because they do not take into consideration the contribution made to the odour by the other materials making up the film, nor the synergic effects of other organic compounds present but only the data obtained with pure ethyl acetate introduced into a known volume.

## 6.2 TASTE THRESHOLDS IN WATER

### 6.2.1 Comparison between the taste thresholds in water

**Table 44** shows the taste thresholds in water obtained in the course of the experiment. In **figure 32** it will be noted that ethyl acetate gives a threshold of perception value less only than methoxy propanol and iso-propanol.

The compound with the lowest threshold is n-propyl acetate ( $1.0 \text{ ppm}$ ) followed immediately by methyl ethyl ketone ( $1.5 \text{ ppm}$ ).

For the threshold in water it will be noted that the value for ethanol is among the lowest ( $2.6 \text{ ppm}$ ): it is necessary to note, in this case too, that threshold of perception cannot be correlated with the greater or lesser pleasure of the sensory stimulus produced.

### 6.2.2 Taste indices in water

The indices of perception were also calculated for the thresholds of taste perception, assigning a value of 1.00 to ethyl acetate and using the methods of calculation and keys of interpretation outlined in the previous chapter. The "taste indices in water" are shown in **table 45** and the data thus processed suggest similar considerations to those in the previous paragraph.

### 6.2.3 Evaluation of potential contaminant of water

From the data shown in table 45 it is possible to obtain the concentrations of solvent which must be leached from the film into the water, to obtain the perception threshold values.

**Table 46** shows several critical concentration values of the solvents at three hypotheses of surface/volume ratios, where the critical concentration means the quantity of solvent which must migrate into the water to obtain the threshold concentration. The data indicate a limited danger for ethyl acetate; in fact, in the least favourable surface/volume ratio conditions (2:1),  $21.5 \text{ mg/m}^2$  of ethyl acetate had to migrate into the water to reach the threshold concentration of taste perception.

**Tabella 43 - Valori teorici (modello matematico).**

**Table 43 - Theoretical values (mathematical model).**

	Flask		Tetrahedron
	Olfactory data	1 dm <sup>2</sup> /200 ml ethyl act mg/m <sup>2</sup>	6 dm <sup>2</sup> /1000 ml ethyl act mg/m <sup>2</sup>
Perception threshold	1,1	1,6	1,3
	2,0	6	5
	2,5	9	7,5
	3,0	11	9,3
Recognition threshold	3,6	14	12

**Tabella 44 - Soglie gustative in acqua**

**esprese in ppm.**

**Table 44 - Taste threshold in water in ppm.**

**Group taste threshold in water (ppm)**

	Perception	Recognition
	50%	100%
N-propyl acetate	1,0	12,6
MEK	1,5	16,7
Iso-propyl acetate	2,5	27,1
Ethanol	2,6	40,8
N-propanol	3,0	68,2
Ethyl acetate	4,3	27,2
Methoxy propanol	44,4	260,4
Iso-propanol	581,9	3527

**Tabella 45 - Indici gustativi in acqua.**

**Table 45 - Taste indices in water.**

	Taste index in water
N-propyl acetato	0,23
MEK	0,33
Iso-propyl acetate	0,58
Ethanol	0,60
N-propanol	0,70
Ethyl acetate	1,00
Methoxy propanol	10,33
Iso-propanol	135,35

**Tabella 46 - Potenziale contaminante verso acqua.**

**Table 46 - Potential water contaminant.**

Solvent	2 dm <sup>2</sup> /100ml			1 dm <sup>2</sup> /100ml		0,5 dm <sup>2</sup> /100ml	
	Thresh. 50% ppm	Crit. Conc. mg/m <sup>2</sup>	Crit. Conc. mg/m <sup>2</sup>	Ratio 2/1	Ratio 1/1	Ratio 1/2	Crit. Conc. mg/m <sup>2</sup>
Ethyl acetate	4,3	21,5	43				86
Iso-propyl acetate	2,5	12,5	25				50
N-propyl acetato	2,1	10,5	21				42
Ethanol	2,6	13	26				52
Iso-propanol	582	2910	5820				11640
N-propanol	3,0	15	30				60
MEK	1,5	7,5	15				30
Methoxy propanol	44,4	222	444				888

## Prima fase

### 6.3 SOGLIE GUSTATIVE IN CIOCCOLATO

#### 6.3.1 Confronto fra le soglie gustative in cioccolato

La **tabella 47** riporta le soglie gustative in cioccolato ottenute, mentre la **figura 33** li illustra graficamente come istogramma a barre.

I composti con le soglie più basse sono cicloesano (7,1 ppm), metil etil chetone (8,6 ppm) e n-propile acetato (17 ppm). Acetato di etile, iso-propile acetato e n-propanolo hanno prodotto valori intermedi, mentre etanolo, iso-propanolo e metossi propanolo sono caratterizzati da soglie molto alte (oltre 200 ppm).

Si nota un valore di etanolo piuttosto alto (218 ppm), contrariamente a quanto era stato rilevato per le soglie olfattive e gustative in acqua: lo stimolo sensoriale di etanolo non viene facilmente rilevato nel cioccolato in quanto, probabilmente, si confonde con il sapore del simulante stesso.

**Tabella 47 - Soglie gustative in cioccolato.**

**Table 47 - Taste threshold in chocolate.**

Group taste threshold in chocolate (ppm)	Perception	
	50%	100%
	Recognition	
Cyclo hexane	7,1	38,7
MEK	8,6	43,4
N-propyl acetate	17	110,4
Ethyl acetate	41	237,5
N-propanol	51	240,5
Iso-propyl acetate	71	321,2
L mix	87,4	548
Ethanol	218	4862
Iso-propanol	376	7222
Methoxy propanol	823	34565

**Tabella 48 - Indici gustativi in cioccolato.**

**Table 48 - Taste threshold in chocolate.**

Taste threshold in chocolate	
Cyclo hexane	0,17
MEK	0,21
N-propyl acetate	0,41
Ethyl acetate	1,00
N-propanol	1,24
Iso propyl acetate	1,73
L mix	2,13
Ethanol	5,32
Iso-propanol	9,17
Methoxy propanol	20,07

Si nota inoltre che il valore della miscela L, costituita da iso-propanolo e da iso-ottano in proporzioni molto simili, è decisamente più basso della soglia di iso-propanolo: questo conferma la maggior attitudine degli idrocarburi a variare il gusto del cioccolato come si era evidenziato per cicloesano.

#### 6.3.2 Indici gustativi in cioccolato

Anche per le soglie di percezione gustativa in cioccolato sono stati calcolati (adottando i criteri già esposti), gli indici di percezione, assegnando all'acetato di etile il valore 1,00 (**tabella 48**).

#### 6.3.3 Valutazione del potenziale contaminante verso il cioccolato

Dai dati riportati in **tabella 49** si può ricavare la concentrazione critica per ogni solvente, cioè la quantità che deve essere ceduta dal film al cioccolato per raggiungere il valore di soglia di percezione. Nella stessa tabella sono riportati alcuni valori di concentrazione critica dei solventi su tre ipotesi di rapporto superficie - peso dell'alimento. I dati evidenziano ulteriormente la limitata pericolosità organolettica dell'acetato di etile; infatti nelle condizioni di rapporto superficie/volume meno favorevoli (10 a 1) occorrono ben 41 mg/m<sup>2</sup> di acetato di etile disponibili a migrare dal film nell'alimento (cioccolato) per raggiungere, in quest'ultimo, la concentrazione di soglia di percezione gustativa, il che presupporrebbe una ritenzione anormale di acetato di etile nel film.

**Tabella 49 - Potenziale contaminante verso cioccolato.**

**Table 49 - Potential chocolate contaminant.**

Solvent	Potential chocolate contaminant			
	1 dm <sup>2</sup> /10g	20 dm <sup>2</sup> /250 g	10 dm <sup>2</sup> /400g	
	Ratio 10/1	Ratio 8/1	Ratio 2,5/1	
	Snacks, bars	Breadsticks	Biscuits	
Threshold 50%	Crit. Conc.	Crit. Conc	Crit. Conc	
ppm	mg/m <sup>2</sup>	mg/m <sup>2</sup>	mg/m <sup>2</sup>	
Ethyl acetate	41	41,0	51,3	164,0
Iso propyl acetate	71	71,3	89,1	285,2
N propyl acetate	17	17,1	21,4	68,4
Ethanol	218	218,0	272,5	872,0
Iso propanol	376	376,0	470,0	1504,0
N propanol	51	51,0	63,8	204,0
MEK	8,6	8,6	10,8	34,4
Methoxy propanolo	823	823,0	1028,8	3292,0
Cyclo hexane	7,1	7,1	8,9	28,4
L mix	87,4	87,4	109,3	349,6

6.3 TASTE THRESHOLDS IN CHOCOLATE

6.3.1 Comparison between the taste thresholds in chocolate

Table 47 shows the taste thresholds in chocolate obtained, while figure 33 illustrates them graphically as a bar histogram.

The compounds with the lowest thresholds are cyclo hexane (7.1 ppm), methyl ethyl ketone (8.6 ppm) and n propyl acetate (17 ppm).

Ethyl acetate, iso-propyl acetate and n-propanol produced intermediate values, while ethanol, iso-propanol and methoxy propanol had very high thresholds (over 200 ppm).

It will be noted that the value for ethanol is fairly high (218 ppm), contrary to the results for the thresholds of the olfactory test and the taste test in water: the sensory stimulus of ethanol is not easily detected in chocolate, probably being confused with the taste of the simulant itself.

It will also be noted that the value for mixture L, made up of iso-propanol and iso-octane in similar proportions, is substantially lower than the threshold for iso-propanol: this confirms the greater propensity of hydrocarbons to vary the taste of chocolate, as was noted for cyclo hexane.

6.3.2 Taste indices in chocolate

Using the criteria already mentioned, the indices of perception were also calculated for the taste perception thresholds in chocolate, assigning a value of 1.00 to ethyl acetate (table 48).

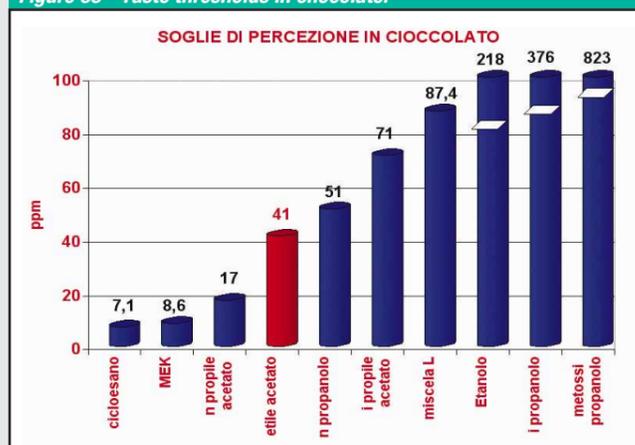
6.3.3 Evaluation of potential contaminant of chocolate

From the data shown in table 49 it is possible to obtain the critical concentration for each solvent, that is, the quantity which must be given up from the film into the chocolate to reach the perception threshold value.

The same table shows some critical concentration values for the solvents based on three hypotheses of the ratio between surface and weight of the foodstuff.

The data further indicate the low organoleptic potential danger of ethyl acetate; in fact, with the least favourable surface/volume ratio conditions (10:1) 41 mg/m<sup>2</sup> of ethyl acetate had to migrate from the film to the foodstuff (chocolate) to reach the taste perception threshold concentration, which would presuppose an abnormal retention of ethyl acetate in the film.

Figura 33 - Soglie gustative in cioccolato.  
Figure 33 - Taste thresholds in chocolate.



### SECONDA FASE - VALUTAZIONE DELLA RITENZIONE, DEL RILASCIO, E DEL CONSEGUENTE IMPATTO OLFATTIVO DELL'ACETATO DI ETILE IN MATERIALI FLESSIBILI DI DIVERSA COMPOSIZIONE

#### 7 INTRODUZIONE ALLA SECONDA FASE

La prima fase della ricerca ha valutato il comportamento "sensoriale" dell'acetato di etile per confrontarlo con quello di altri solventi utilizzati nella stampa rotocalco di materiali flessibili. Le soglie di percezione permettono di dare una valenza oggettiva in quanto numerica, al potenziale inquinante dell'acetato di etile e degli altri solventi e quindi fissare, su base sperimentale, opportuni coefficienti di sicurezza così come avviene per gli aspetti tossicologici.

Per quanto riguarda le soglie gustative in acqua e in cioccolato, l'utilizzo dei dati è immediato, perché l'espressione stessa delle soglie (ppm nell'alimento) permette di individuare facilmente, nei materiali flessibili, le concentrazioni critiche di solvente corrispondenti, cioè la quantità di solvente (in mg/m<sup>2</sup>) che, se migrasse nell'alimento, permetterebbe il raggiungimento della soglia di percezione.

Per l'acetato di etile, considerato come possibile contaminante, sono state elaborate alcune ipotesi di concentrazioni critiche (in funzione del rapporto superficie del film e quantità di alimento), da cui è risultata la sua scarsa "pericolosità" organolettica nei confronti della parte edibile.

#### 7.1 RELAZIONE FRA SOGLIA OLFATTIVA DI ACETATO DI ETILE E L'ODORE DI FILM FLESSIBILI

Più complicato è stato mettere in relazione i dati di soglia olfattiva con la sensazione di odore totale, proveniente dall'annusamento di materiali flessibili. Quest'ultima operazione viene normalmente eseguita in ambiente aperto, mentre è indispensabile, per mettere in relazione situazioni diverse, circoscrivere le azioni di percezione olfattiva con parametri ben definiti, soprattutto di volume "annusato".

L'ipotesi di lavoro ha preso avvio dalla verifica di un'eventuale correlazione fra quantità di acetato di etile e valore del test della beuta, realizzando un diagramma bidimensionale specifico: sull'ordinata deve comparire il risultato del test sensoriale, sull'ascissa la quantità di solvente espressa in µg/l (come riportato nel paragrafo 6.1.4).

Se i dati e le considerazioni espresse in precedenza sono il frutto di una sperimentazione "in vitro", l'obiettivo della seconda fase della ricerca è quello di operare "in vivo", applicando e verificando il modello matematico prima illustrato su campioni di materiali utilizzati industrialmente, così da verificare se i dati estrapolati dalle soglie di percezione olfattiva permettano di prevedere situazioni di rischio di danno organolettico dovute all'acetato di etile.

Tutto questo partendo semplicemente dal dato gascromatografico della ritenzione (metodo UNI) nel caso in cui verranno consolidate, per i diversi materiali, opportune correlazioni fra i parametri di ritenzione totale, rilascio di acetato di etile a bassa temperatura (55 °C) e rilascio di acetato di etile dal lato interno del film sempre a 55 °C.

#### 7.2 CRITERI PER RAGGIUNGERE GLI OBIETTIVI

Gli obiettivi sono stati perseguiti attraverso la caratterizzazione analitica di diversi materiali (monofilm, duplici e triplici) con contenuti crescenti di acetato di etile, mediante test sensoriali (beuta e tetraedro) e analisi strumentali (ritenzione, rilascio a 55 °C e rilascio lato interno), così da rendere possibili confronti fra i parametri descritti di seguito.

- Ritenzione solvente (metodo UNI) e rilascio solvente a 55°C. Il confronto permette di verificare se esista, per ogni tipo di materiale, una correlazione fra i due parametri; in tal caso, partendo dal dato di ritenzione solvente, si potrà calcolare il valore di rilascio a 55 °C.

- Ritenzione solvente (metodo UNI) e rilascio solvente dal lato interno del materiale. Sono attesi comportamenti diversi dai film singoli, film duplici e triplici, in funzione delle proprietà barriera dei materiali impiegati e del posizionamento degli inchiostri. Nel caso in cui vengano consolidate le correlazioni fra i due parametri, il dato della ritenzione permette di calcolare, per un determinato tipo di film, il valore di solvente rilasciabile dal lato interno. In ogni caso, per ogni tipo di materiale, il valore di rilascio solvente dal lato interno può fornire significative informazioni sul posizionamento del solvente nella struttura.

- Test sensoriale della beuta e rilascio solvente a 55 °C. Il confronto fra questi parametri è stato prodotto per verificare l'influenza dell'acetato di etile rilasciabile a 55 °C sull'odore totale dei film, operando "in vivo" cioè su materiali che possono avere un odore intrinseco, misurabile già prima della stampa.

- Test sensoriale del tetraedro e rilascio solvente dal lato interno del film. Il confronto fra questi parametri permette di verificare l'influenza di acetato di etile rilasciabile dal lato interno dei film sull'odore dell'atmosfera interna delle confezioni. Anche in questo caso, le operazioni sono eseguite "in vivo", valutando quindi sia l'odore intrinseco dei materiali sia l'influenza dell'acetato di etile rilasciato dal lato interno.

## SECOND PHASE - EVALUATION OF THE RETENTION, RELEASE, AND THE CONSEQUENT OLFACTORY IMPACT OF ETHYL ACETATE IN FLEXIBLE MATERIALS OF VARIOUS COMPOSITION.

### 7 INTRODUCTION TO THE SECOND PHASE

The first phase in this research considered the "sensorial" behaviour of ethyl acetate in order to compare it to that of other solvents used in rotogravure printing of flexible materials. The thresholds of perception make it possible to get an objective assessment (being numerical) of the polluting potential of ethyl acetate and the other solvents and so establish, on an experimental basis, suitable safety coefficients as it happens with the toxic aspects.

The use of this data is immediate when it comes to the thresholds of perception in water and chocolate, since the very expression of the thresholds (ppm in the food) let one identify the critical concentrations of the corresponding solvent in flexible materials, quickly and easily. In other words, the amount of solvent (in mg/m<sup>2</sup>) that would allow for the threshold of perception to be reached, should it migrate into the food.

A few hypothetical critical concentrations (depending on the film surface/food quantity ratio) have been developed for ethyl acetate, considered a possible contaminant. Findings show that ethyl acetate is a minimal organoleptic "danger" for the edible part of a food.

#### 7.1 RELATION BETWEEN THE OLFACTORY THRESHOLD OF ETHYL ACETATE AND THE ODOUR OF FLEXIBLE FILMS

It's far more complicated to establish the relationship between the olfactory threshold data and the sensation of overall odour by simply smelling the flexible materials. These are normally smelt in an open environment, while the olfactory perception action must be limited within well defined parameters (especially in terms of the volume "smelt") in order to compare the different situations.

The working hypothesis lies in verifying the possible correlation between the quantity of ethyl acetate and the value of the flask test, producing a specific two-dimensional graph: the result of the sensorial test along the y axis, the quantity of solvent expressed in µg/l along the x axis (as shown in paragraph 6.1.4).

If the data and considerations above are the result of "in vitro" experiments, the objective of the second phase of the research is to work "in vivo", applying and checking the mathematical model illustrated above on samples of materials commonly used by industry and so check whether the data extrapolated from the thresholds of olfactory perception make it possible to foresee the possible risk of organoleptic harm due to ethyl acetate.

All this starting simply from the gaschromatography data for retention (UNI method), if consolidated for the different materials, leading to suitable correlations between the parameters for total retention, release of ethyl acetate at low temperatures (55 °C) and release of ethyl acetate from the inside of the film (always at 55 °C).

#### 7.2 CRITERIA FOR ACHIEVING THE GOALS

The goals have been pursued by means of analytical characterisation of the various materials (monolayer, 2 and 3 layer laminates) with increasing amounts of ethyl acetate, via sensorial tests (flask and tetrahedron) and instrumental analysis (retention, release at 55 °C and release from the inside), thus making it possible to compare the parameters described below.

- Solvent retention (UNI method) and solvent release at 55°C. This comparison lets one see whether or not there's a correlation between the two parameters for each type of material; if there is, one can then calculate the release value at 55°C starting from the solvent retention data.
- Solvent retention (UNI method) and solvent release from the inside of the material. One would expect different behaviour for monolayer, 2 and 3 layer laminates, to suit the barrier properties of the materials used and the positioning of the inks. If a correlation is established between the two parameters, the retention data will allow for the calculation of the amount of solvent that can be released from one side of a particular type of film. In any case, the internal solvent release value for each type of material can provide important information on the positioning of the solvent in the structure.
- Sensorial flask test and solvent release at 55 °C. The comparison between these two parameters is used to verify the influence of ethyl acetate that can be released at 55°C on the overall odour of the films, working "in vivo" i.e. on materials that may have an intrinsic odour that can already be measured before printing.
- Sensorial tetrahedron test and solvent release from the inside of film. The comparison between these two parameters lets one verify the influence of the ethyl acetate that can be released from the inside of the films on the odour of the interior of the packs. Again, the operations are done "in vivo", thus assessing both the intrinsic odour of the materials and the influence of the ethyl acetate released on the inside.

## Seconda fase

### 8 MATERIALI E METODI

#### 8.1 CAMPIONI

La **tabella 50** riporta l'elenco e le caratteristiche dei campioni analizzati, preparati presso BP Europack Spa (stabilimento di Lugo di Vicenza) e inviati al laboratorio di PDC, che ha immediatamente provveduto alla loro analisi, per verificare se la ritenzione di acetato di etile e metossi propanolo fosse congruente con quella prevista.

Nella IV e V colonna della tabella 50 sono indicati i valori previsti/i valori determinati (prev./mis.) al momento del ricevimento dei campioni. Si nota la presenza di campioni "ripetuti", perché le analisi di ritenzione solvente avevano in prima battuta indicato dati non congrui a quelli attesi.

Durante la sperimentazione e tra un prelievo e l'altro, i materiali sono stati conservati in congelatore, per rendere eventualmente possibile la ripetizione di parametri analitici sugli stessi campioni.

I materiali, oggetto del presente studio, sono monofilm o accoppiati (stampati e neutri) prodotti in bobine.

Gli inchiostri (nitro per stampa su carta e BOPP, vinilici per stampa su PET) e gli adesivi (bicomponenti poliuretani) sono stati applicati con la tecnica rotocalco, utilizzando cilindri con diverse incisioni. Tutte le stampe sono state fatte a fondo pieno.

Le condizioni di macchina e di processo adottate (viscosità degli inchiostri e degli adesivi, temperatura del forno di asciugamento, velocità) sono state variate in base alla necessità di ottenere, nell'ambito dello stesso gruppo di prova, campioni con contenuti diversi di residuo solvente. Il lato di applicazione dell'adesivo è stato vincolato dalle caratteristiche della macchina pilota.

#### Materiali monofilm

**Prove da 1 a 6:** è stato impiegato un film di BOPP cavitato bianco. La prova 1A è stata eseguita riventilando il materiale neutro a velocità di 35 m/min e a una temperatura di 70 °C.

#### Duplex BOPP-BOPP

**Prove da 7 a 10:** sono stati accoppiati due BOPP trasparenti da 25 µm ciascuno. La stampa è stata effettuata sul lato interno del film 1 mentre l'adesivo è stato spalmato sul lato interno (non saldante) del film 2.

**Prove da 11 a 14:** sono stati accoppiati un BOPP trasparente da 20 µm (stampato internamente) e un BOPP ad alta metallizzazione da 20 µm. L'adesivo è stato applicato sul lato metallizzato interno del BOPP metallizzato.

#### Duplex PET-LDPE

**Prove da 15 a 18:** è stato stampato internamente un poliestere da 12 µm, trattato chimico. Sul lato stampa è stato poi applicato l'adesivo, procedendo quindi all'accoppiamento con un film di polietilene da 40 µm a bassa densità.

#### Duplex PET-coex PE/EVOH/PE

**Prove da 19 a 20:** è stato stampato internamente un poliestere trattato chimico da 12 µm. Sul lato stampa è stato poi applicato l'adesivo, procedendo quindi all'accoppiamento con un film di polietilene coestruso da 90 µm con 9 µm di EVOH interni.

#### Duplex Carta - BOPP metallizzato

**Prove dal 21 al 25:** la carta patinata da 70 g/m<sup>2</sup>, dopo la stampa, è stata accoppiata con un film di BOPP metallizzato (alta barriera) da 20 µm. L'adesivo è stato applicato sul lato interno (metallico) del film.

#### Triplex Carta-AL-PE

**Prove dal 26 al 29:** l'adesivo è stato applicato sul lato interno, dopo la stampa, su carta patinata da 70 g/m<sup>2</sup>, poi accoppiata a un film di alluminio da 9 µm. Sul duplice così ottenuto è stato applicato nuovamente l'adesivo sul lato alluminio, procedendo poi all'accoppiamento con un film di LDPE da 40 µm.

#### Triplex PET-AL-PE

**Prove dal 30 al 33:** un poliestere trattato chimico da 12 µm è stato stampato internamente. Sul lato stampa è stato poi applicato l'adesivo, procedendo quindi all'accoppiamento con un film di alluminio da 7 µm. Sul duplice ottenuto, è stato applicato (ancora sul lato alluminio) l'adesivo e si è quindi accoppiato un film di LDPE da 60 µm.

**Prove dal 34 al 37:** un poliestere da 12 µm trattato chimico è stato stampato internamente. Sul lato stampa è stato poi applicato l'adesivo e si è accoppiato un film di alluminio da 12 µm. Sul duplice ottenuto, è stato applicato l'adesivo (sul lato alluminio), accoppiando poi un film di LDPE da 60 µm.

#### Triplex BOPP-AL-PE

**Prova 38:** un BOPP trasparente da 35 µm è stato stampato internamente; sul lato stampa è stato poi applicato l'adesivo, procedendo quindi all'accoppiamento con un film di alluminio da 7 µm. Sul duplice ottenuto, è stato applicato nuovamente l'adesivo (sul lato alluminio), e si è quindi accoppiato un film di LDPE da 60 µm.

Tabella 50 - Elenco campioni.

Table 50 - List of samples.

Sample n°	Date	Material
arrival		
1	29/04	Monolayer, hollow BOPP 35 µm
1 A	16/07	Monolayer, hollow BOPP 35 µm
1 B	16/07	Monolayer, hollow BOPP 35 µm
2	17/05	Monolayer, hollow BOPP 35 µm
2 A	09/05	Monolayer, hollow BOPP 35 µm
3	29/04	Monolayer, hollow BOPP 35 µm
3 A	09/05	Monolayer, hollow BOPP 35 µm
4	09/05	Monolayer, hollow BOPP 35 µm
5	09/05	Monolayer, hollow BOPP 35 µm
5 A	17/05	Monolayer, hollow BOPP 35 µm
5 B	17/05	Monolayer, hollow BOPP 35 µm
6	09/05	Monolayer, hollow BOPP 35 µm
7	17/05	Duplex BOPP (25)- BOPP (25)
8	17/05	Duplex BOPP (25)- BOPP (25)
9	17/05	Duplex BOPP (25)- BOPP (25)
10	17/05	Duplex BOPP (25)- BOPP (25)
11	28/05	Duplex BOPP (20)- Metal BOPP (20)
12	28/05	Duplex BOPP (20)- Metal BOPP (20)
13	28/05	Duplex BOPP (20)- Metal BOPP (20)
14	28/05	Duplex BOPP (20)- Metal BOPP (20)
15	04/06	Duplex PET (12) - LDPE (40)
16	17/06	Duplex PET (12) - LDPE (40)
17	17/06	Duplex PET (12) - LDPE (40)
18	17/06	Duplex PET (12) - LDPE (40)
19	04/06	Duplex PET (12) coex PE/EVOH/PE (90/9)
20	17/06	Duplex PET (12) coex PE/EVOH/PE (90/9)
21	16/07	Duplex Paper (70)-metal BOPP: (20)
22	16/07	Duplex Paper (70)-metal BOPP: (20)
23	16/07	Duplex Paper (70)-metal BOPP: (20)
24	16/07	Duplex Paper (70)-metal BOPP: (20)
25	16/07	Duplex Paper (70)-metal BOPP: (20)
26	02/07	Triplex Paper (70) - AL(9) - LDPE (40-50)
27	02/07	Triplex Paper (70) - AL(9) - LDPE (40-50)
28	02/07	Triplex Paper (70) - AL(9) - LDPE (40-50)
29	02/07	Triplex Paper (70) - AL(9) - LDPE (40-50)
30	24/06	Triplex PET (12)-AL (7)-LDPE (60)
31	24/06	Triplex PET (12)-AL (7)-LDPE (60)
32	24/06	Triplex PET (12)-AL (7)-LDPE (60)
33	24/06	Triplex PET (12)-AL (7)-LDPE (60)
34	24/06	Triplex PET (12)-AL (12)-LDPE (60)
35	24/06	Triplex PET (12)-AL (12)-LDPE (60)
36	24/06	Triplex PET (12)-AL (12)-LDPE (60)
37	24/06	Triplex PET (12)-AL (12)-LDPE (60)
38	16/07	Triplex BOPP (35)-Al(7)-LDPE (60)

Notes	Ethyl acetate exp./act. mg/m2	Methoxy-propanol exp./act. mg/m2
Neutral	-	-
Neutral	-	-
Neutral, oven re-ventilated	-	-
Printed	5/4,7	-
Printed	5/0,6	-
Printed	15/14	-
Printed	15/18	-
Printed + v.ce release	15/9,0	-
Printed + v.ce release	15/8	5/0,7
Printed + v.ce release	15/9,4	5/8,0
Printed + v.ce release	15/5,0	5/4,6
Printed	30/33	-
Neutral	-	-
Printed	5-10/3,5	-
Printed	15-20/12	-
Printed	25-30/28	-
Neutral	-	-
Printed	10-15/5,9	-
Printed	20-25/17	-
Printed	30-35/24	-
Neutral	-	-
Printed	5/11,4	-
Printed	10-15/18	-
Printed	20-25/30	-
Neutral	-	-
Printed	10-15/9,8	-
Neutral	-	-
Printed	15/4,8	-
Printed	25/23	5/9
Printed	35/34	5/11
Neutral	-	-
Printed	5/3,2	-
Printed	20/8,5	-
Printed	40/17	-
Neutral	-	-
Printed	5-10/7,3	-
Printed	15-25/20	-
Printed	30-40/37	-
Neutral	-	-
Printed	5-10/13	-
Printed	15-25/25	-
Printed	30-40/39	-
Printed	30-40/42	-

## 8 MATERIALS AND METHODS

### 8.1 SAMPLES

**Table 50** contains the list and characteristics of the samples analysed, prepared by BP Europack Spa (Lugo di Vicenza site) and sent to the PDC laboratory, which immediately analysed these to verify whether the levels of retention of ethyl acetate and methoxy-propanol were as expected. Columns IV and V of table 50 show the expected values /actual values (exp./act.) on receipt of the samples. Note the presence of "repeat" samples, because at the beginning the solvent retention analysis produced unexpected data. During the experimentation and between one sampling campaign and another, the materials were stored in a freezer to allow for repetition of the analytical parameters on the same samples. The material considered in this study are monolayer or laminated film (printed and neutral) produced in reels. The inks (nitrocellulosic for printing on paper and BOPP, PVC based for printing on PET) and the adhesives (polyurethane bicomponents) were applied using the rotogravure technique, with cylinders having different incisions. All prints were full-background. The machine and process conditions (viscosity of the inks and adhesives, temperature of the drying oven, speed) were varied to suit the need to get samples with different contents of residue solvent with each test group. The side on which the adhesive was applied was determined by the characteristics of the pilot machine.

#### Monolayer materials

**Tests 1 - 6:** a hollow white BOPP film was used. Test 1A was done by re-ventilating the neutral material at a speed of 35 m/min and a temperature of 70 °C.

#### BOPP-BOPP duplex

**Tests 7 - 10:** two clear BOPP films were laminated (each 25 µm thick). The inside of film 1 was printed, while the adhesive was applied to the inner (non-sealing) side of film 2.

**Tests 11 - 14:** a clear 20 µm BOPP film (reverse printed) was laminated to a highly metalised 20 µm BOPP film. The adhesive was applied to the metalised side of the metalised BOPP.

#### PET-LDPE duplex

**Tests 15 - 18:** a chemically treated 12 µm polyester was reverse printed. The adhesive was then applied to the printed side and the film was then laminated to a 40 µm low density polythene film.

#### PET-coex PE/EVOH/PE duplex

**Tests 19 - 20:** a chemically treated 12 µm polyester was reverse printed. The adhesive was then applied to the printed side and the film was then laminated to a 90 µm polyethylene film co-extruded with 9 µm EVOH on the inside.

#### Paper - metalised BOPP duplex

**Tests 21 - 25:** the 70 g/m2 coated paper was printed and then laminated to a 20 µm metalised BOPP film (high barrier). The adhesive was applied to the inside (metal) of the film.

#### Paper-AL-PE triplex

**Tests 26 - 29:** the adhesive was applied to the inside after printing of the 70 g/m2 coated paper, which was then laminated to an aluminium film (9 µm). More adhesive was applied to the resulting 2 layer laminates (aluminium side) and then the 2 layer laminates was laminated to a 40 µm LDPE film.

#### PET-AL-PE triplex

**Tests 30 - 33:** a 12 µm chemically treated polyester film was reverse printed. The adhesive was then applied to the printed side and laminated to a 7 µm aluminium film. More adhesive was then applied to the resulting 2 layer laminates (aluminium side) and the 2 layer laminates was laminated to a 60 µm LDPE film.

**Tests 34 - 37:** a 12 µm chemically treated polyester film was reverse printed. The adhesive was then applied to the printed side and laminated to a 12 µm aluminium film. More adhesive was then applied to the resulting 2 layer laminates (aluminium side) and the 2 layer laminates was laminated to a 60 µm LDPE film.

#### BOPP-AL-PE triplex

**Test 38:** a clear 35 µm BOPP film was reverse printed. The adhesive was then applied to the printed side and laminated to a 7 µm aluminium film. More adhesive was then applied to the resulting 2 layer laminates (aluminium side) and the 2 layer laminates was laminated to a 60 µm LDPE film.

## Seconda fase

### 8.2 METODI SENSORIALI

Per i metodi sensoriali, che il laboratorio di PDC ha utilizzato nella seconda fase di questa ricerca, rimandiamo alle "Prove olfattive con riferimento al metodo C Norma UNI 10192 (beuta)" e alle "Prove olfattive con riferimento al metodo A della Norma UNI 10192 (tetraedro)", le cui modalità di esecuzione sono ampiamente descritte al paragrafo 3.2.

### 8.3 METODI STRUMENTALI

#### 8.3.1 Determinazione dei solventi residui secondo metodo UNI

L'analisi è eseguita in accordo con il progetto di Norma UNI "Determinazione dei solventi residui negli imballaggi flessibili - metodo gascromatografico rapido". Il metodo fornisce un dato correlato alla ritenzione totale dei solventi che vengono estratti termicamente dal campione passando nello spazio di testa, dopo condizionamento a 125 °C per 30 minuti.

Il metodo è denominato "rapido" perché costituisce un compromesso fra la resa di estrazione e la velocità di analisi, in questo caso determinata dal tempo di condizionamento (30 minuti) e da una singola iniezione dello spazio di testa. Per brevità, nel seguito della relazione, questo metodo sarà chiamato "UNI".

- Questi i principali parametri operativi del metodo "UNI":
  - Principio del metodo: spazio di testa statico automatico
  - Condizionamento: 125 °C per 30 minuti
  - Provino: 0,5 dm<sup>2</sup>
  - Volume fiala: 20 ml
  - Limite di determinazione (LD): 0,5 mg/m<sup>2</sup>
  - Scarto analitico: +10%
  - Calibrazione: standard esterno

#### 8.3.2 Determinazione del rilascio di solventi dopo condizionamento a 55 °C per 2 ore.

In questo caso, il metodo è stato messo a punto con l'obiettivo di determinare la quantità di solvente che viene "rilasciata" da un film dopo condizionamento a 55 °C per 120 minuti. L'analisi simula quindi il test sensoriale della "beuta" ma al posto del naso dei panelisti vi è il gascromatografo. Per brevità, nel seguito della relazione, questo metodo sarà chiamato "55 °C".

- I principali parametri operativi del metodo "55 °C":
  - Principio del metodo: spazio di testa statico automatico
  - Condizionamento: 55°C per 120 minuti
  - Provino: 1 dm<sup>2</sup>
  - Volume fiala: 20 ml
  - Limite di determinazione (LD): 0,2 mg/m<sup>2</sup>
  - Scarto analitico: +10%
  - Calibrazione: standard esterno

#### 8.3.3 Determinazione dei solventi rilasciabili dal lato interno del film dopo condizionamento a 55 °C per 2 ore

Mentre il precedente simula il test della beuta, il metodo ora preso in considerazione simula il test del tetraedro, con lo scopo di determinare il solvente rilasciato, dopo condizionamento a 55 °C per 120 minuti, dal lato interno di un materiale. Tale situazione, in ambito industriale corrisponde al solvente rilasciato all'interno di una confezione.

L'analisi viene effettuata mediante un'apposita cella che permette di esporre una superficie nota del lato interno di un film ad un volume noto di spazio di testa. Per brevità, nel seguito della relazione, questo metodo sarà chiamato "cella".

- I principali parametri operativi del metodo "cella":
  - Principio del metodo: spazio di testa statico con campionamento manuale tramite siringa da gas
  - Condizionamento: 55 °C per 120 minuti con cella per esposizione "single side"
  - Provino: 2 da 1 dm<sup>2</sup>, esposizione lato interno
  - Volume interno cella: 200 ml
  - Limite di determinazione (LD): 0,2 mg/m<sup>2</sup>
  - Scarto analitico: +20%
  - Calibrazione: standard interno

### 8.2 SENSORIAL METHODS

For details of the sensorial methods used by the PDC laboratory in the second phase of this research see "Olfactory tests with reference to Method C of UNI standards 10192 (flask)" and "Olfactory tests with reference to Method A of UNI standards 10192 (tetrahedron)". Paragraph 3.2 provides a full description of the performance of these methods.

### 8.3 INSTRUMENTAL METHODS

#### 8.3.1 Establishing the residue solvents according to the UNI method

The analysis was carried out in accordance with the UNI standard project entitled "Establishing residue solvents in flexible packaging - fast gaschromatography method". This method provides a value correlated to the total retention of the solvents which are heat-extracted from the sample, passing to the headspace after conditioning at 125 °C for 30 minutes.

This method is called "fast" because it represents a compromise between the yield of extraction and speed of analysis, in this case determined by the conditioning time (30 minutes) and by a single injection into the headspace. This method will be called the "UNI" method hereafter in this report.

- These are the main working parameters of the "UNI" method:
  - Principle of the method: automatic static headspace
  - Conditioning: 125 °C for 30 minutes
  - Test specimen: 0.5 dm<sup>2</sup>
  - Vial volume: 20 ml
  - Limit of determination (LD): 0.5 mg/m<sup>2</sup>
  - Deviation: +10%
  - Calibration: external standard

#### 8.3.2 Establishing solvent release after conditioning at 55 °C for 2 hours.

In this case, the method has been finalising with the objective of establishing the amount of solvent that's "released" by a film after conditioning at 55 °C for 120 minutes. The analysis therefore simulates the sensorial test of the "flask", but there is the gaschromatograph instead of the nose of the panelist. This method will be called the "55 °C" method hereafter in this report.

- The main working parameters of the "55 °C" method are:
  - Principle of the method: automatic static headspace
  - Conditioning: 55°C for 120 minutes
  - Test specimen: 1 dm<sup>2</sup>
  - Vial volume: 20 ml
  - Limit of determination (LD): 0.2 mg/m<sup>2</sup>
  - Deviation: +10%
  - Calibration: external standard

#### 8.3.3 Establishing possible solvent release from the inside of film after conditioning at 55 °C for 2 hours

While the previous method simulates the flask test, the method considered here simulates the tetrahedron test, aimed at establishing the solvent released from the inside surface of a material after conditioning at 55 °C for 120 minutes. In industry, this corresponds to the solvent released inside a container.

The analysis is performed using a special cell that lets one expose a known surface area of the inside of the film to a known volume of headspace. This method will be called the "cell" method hereafter in this report.

- The main working parameters of the "cell" method are:
  - Principle of the method: static headspace with manual sampling via a gas syringe
  - Conditioning: 55 °C for 120 minutes with a cell for "single side" exposure
  - Test specimen: 2 x 1 dm<sup>2</sup>, inside exposure
  - Volume within cell: 200 ml
  - Limit of determination (LD): 0.2 mg/m<sup>2</sup>
  - Deviation: +20%
  - Calibration: in-house standard

## Seconda fase

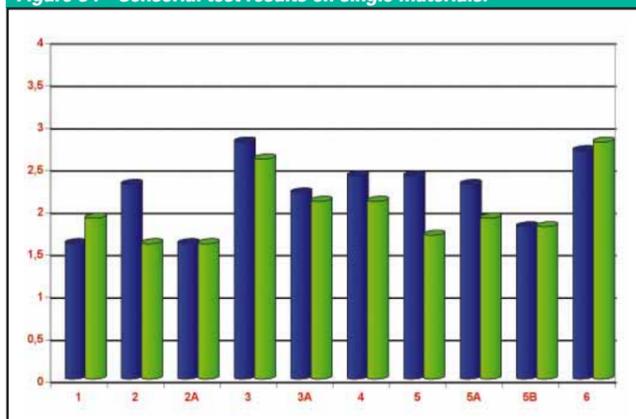
**Tabella 51 - Risultati analisi sensoriali eseguite sui materiali singoli.**

**Table 51 - Results of sensorial tests on single materials.**

Sample n°	Notes	Flask	Tetrahedron
		2 hours 55°C	2 hours 55°C
1	neutral	1,6	1,9
1 A	neutral	1,6	1,7
1 B	neutral, oven re-ventilated	1,7	1,7
2	printed	2,3	1,6
2 A	printed	1,6	1,6
3	printed	2,8	2,6
3 A	printed	2,2	2,1
4	printed + v.ce release	2,4	2,1
5	printed + v.ce release	2,4	1,7
5 A	printed + v.ce release	2,3	1,9
5 B	printed + v.ce release	1,8	1,8
6	printed	2,7	2,8

**Figura 34 - Istogramma dei risultati analisi sensoriali eseguite sui materiali singoli.**

**Figure 34 - Sensorial test results on single materials.**



### 9 RISULTATI

In funzione delle differenti tipologie di materiali, i risultati delle analisi saranno riportati in tabelle numeriche completate dalle relative rappresentazioni grafiche mediante istogrammi per le prove sensoriali e in tabelle numeriche per le analisi strumentali.

#### 9.1 MATERIALI SINGOLI

##### 9.1.1 Analisi sensoriali

Nella **tabella 51** e nella **figura 34** sono riportati i risultati delle analisi sensoriali (beuta e tetraedro) eseguite sui campioni dei materiali messi a disposizione per lo studio.

##### 9.1.2 Analisi strumentali

Nella **tabella 52** sono riportati i risultati delle analisi strumentali (residuo solventi, rilascio solventi e cella) eseguite sui campioni dei materiali messi a disposizione per lo studio.

In alcuni campioni sono stati determinati anche alcol etilico ed alcol iso-propilico come riportato nella **tabella 53**.

**Tabella 52 - Risultati delle analisi strumentali eseguite su materiali singoli.**

**Table 52 - Results of instrumental tests on single materials.**

Sample n°	Notes	UNI Method		Solv. release method		Cell method	
		HS 125°C/ 30 min		HS 55°C/ 120 min		55°C/ 120 min	
		Et..ac.	Met. prop	Et..ac.	Met. prop	Et..ac.	Met. prop
		mg/m2	mg/m2	mg/m2	mg/m2	mg/m2	mg/m2
1	neutral	< 0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1 A	neutral	< 0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1 B	neutral, oven re-ventilated	< 0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
2	printed	4,7	< 0,5	3,3	< 0,2	1,5	< 0,2
2 A	printed	0,6	< 0,5	0,2	< 0,2	0,3	< 0,2
3	printed	13,7	< 0,5	5,9	< 0,2	3,1	< 0,2
3 A	printed	17,6	< 0,5	6,7	< 0,2	4,6	< 0,2
4	printed + v.ce release	9,0	< 0,5	6,0	< 0,2	1,3	< 0,2
5	printed + v.ce release	8,0	0,7	5,1	< 0,2	2,5	< 0,2
5 A	printed + v.ce release	9,4	8,0	6,9	3,5	3,1	1,2
5 B	printed + v.ce release	5,0	4,6	3,8	2,1	3,0	0,8
6	printed	33,4	0,5	20,6	0,2	13,0	< 0,2

**Tabella 53 - Alcol etilico, alcol iso-propilico.**

**Table 53 - Ethyl alcohol, iso-propyl alcohol.**

Sample n°	UNI Method HS 125°C/ 30 min	
	Ethanol mg/m2	Isopropanol mg/m2
2	4,3	0,5
2 A	1,7	< 0,5
3	2,0	< 0,5
3 A	2,9	< 0,5
4	2,6	1,2
5	2,8	1,1
5 A	3,8	0,5
5 B	3,6	< 0,5
6	1,9	< 0,5

**Tabella 54 - Risultati analisi sensoriali**

**eseguite sui materiali duplici.**

**Table 54 - Results of sensorial tests on duplex materials.**

Sample n°	Notes	Flask	Tetrahedron
		2 hours 55°C	2 hours 55°C
7	neutral	1,7	2,4
8	printed	1,9	2,6
9	printed	2,7	2,7
10	printed	2,9	3,1
11	neutral	1,8	1,9
12	printed	2,1	2,4
13	printed	2,5	2,7
14	printed	2,8	2,7
15	neutral	2,5	2,5
16	printed	2,1	2,6
17	printed	2,2	2,8
18	printed	2,9	3,0
19	neutral	2,8	2,6
20	printed	1,6	2,4
21	neutral	2,2	2,4
22	printed	2,6	2,9
23	printed	2,8	3,0
24	printed	2,4	2,9
25	printed	3,0	2,8

Nel campione 3 è stata rilevata la presenza di acetil acetone nelle seguenti proporzioni:

- metodo UNI = 4,6 mg/m2
- metodo 55 °C = 0,5 mg/m2
- metodo cella = 0,3 mg/m2

#### 9.2 MATERIALI DUPLICI

##### 9.2.1 Analisi sensoriali

La **tabella 54** riporta i risultati delle analisi sensoriali (beuta e tetraedro) eseguite sui campioni dei materiali messi a disposizione per lo studio, mentre la **figura 35** li rappresenta graficamente

##### 9.2.2 Analisi strumentali

La **tabella 55** riporta i risultati delle analisi strumentali (residuo solventi, rilascio solventi e cella) eseguite sui campioni dei materiali messi a disposizione per lo studio.

#### 9.3 MATERIALI TRIPLICI

##### 9.3.1 Analisi sensoriali

La **tabella 56** riporta i risultati delle analisi sensoriali (beuta e tetraedro) eseguite sui campioni dei materiali messi a disposizione per lo studio, mentre la **figura 36** li rappresenta graficamente

##### 9.3.2 Analisi strumentali

La **tabella 57** riporta i risultati delle analisi strumentali (residuo solventi, rilascio solventi e cella) eseguite sui campioni dei materiali messi a disposizione per lo studio.

**Tabella 55 - Risultati delle analisi strumentali eseguite su materiali duplici.**

**Table 55 - Results of instrumental tests on duplex materials.**

Sample n°	Notes	UNI Method		Solv. release method		Cell method	
		HS 125°C/ 30 min		HS 55°C/ 120 min		55°C/ 120 min	
		Et..ac. mg/m2	Met. prop mg/m2	Et..ac. mg/m2	Met. prop mg/m2	Et..ac. mg/m2	Met. prop mg/m2
7	neutral	1,6	< 0,5	0,9	< 0,2	1,1	< 0,2
8	printed	3,5	< 0,5	2,5	< 0,2	1,9	< 0,2
9	printed	11,7	< 0,5	8,6	< 0,2	6,1	< 0,2
10	printed	28,4	< 0,5	16,3	< 0,2	14,7	< 0,2
11	neutral	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,5	< 0,2
12	printed	5,9	< 0,5	3,3	< 0,2	1,9	< 0,2
13	printed	17,4	< 0,5	9,5	< 0,2	5,8	< 0,2
14	printed	24,0	< 0,5	12,7	< 0,2	7,4	< 0,2
15	neutral	5,3	< 0,5	2,4	< 0,2	1,1	< 0,2
16	printed	11,4	< 0,5	7,9	< 0,2	6,8	< 0,2
17	printed	17,8	< 0,5	12,2	< 0,2	13,2	< 0,2
18	printed	29,9	< 0,5	24,4	< 0,2	19,1	< 0,2
19	neutral	1,9	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
20	printed	9,8	< 0,5	0,3	< 0,2	0,3	< 0,2
21	neutral	< 0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
22	printed	4,8	0,9	3,2	< 0,2	0,2	< 0,2
23	printed	23,0	2,0	15,2	0,3	0,3	< 0,2
24	printed	23,0	9,0	16,5	1,5	0,6	< 0,2
25	printed	34,0	11,0	24,0	2,0	0,5	< 0,2

**9 RESULTS**

Depending on the different types of materials considered, the results of the tests are shown in numerical tables with graphs (histograms) for the sensorial tests and numerical tables for instrumental analysis.

**9.1 SINGLE MATERIALS**

**9.1.1 Sensorial analysis**

**Table 51** and **figure 34** contain the results of the sensorial tests (flask and tetrahedron) carried out on the samples of the materials provided.

**9.1.2 Instrumental analysis**

**Table 52** contains the results of the instrumental analysis (solvent residues, solvent release and cell) carried out on the samples of the materials provided. The ethyl alcohol and iso-propyl alcohol contents have been established for some of the samples, as shown in **table 53**. The presence of acetyl acetone was found in sample 3, in the following proportions:

- UNI method = 4.6 mg/m2
- 55 °C method = 0.5 mg/m2
- cell method = 0.3 mg/m2

**9.2 2 LAYER MATERIALS**

**9.2.1 Sensorial analysis**

**Table 54** contains the results of the sensorial tests (flask and tetrahedron) carried out on the samples of the materials provided, while **figure 35** represents these in graph form.

**9.2.2 Instrumental analysis**

**Table 55** contains the results of the instrumental analysis (solvent residues, solvent release and cell) carried out on the samples of the materials provided.

**Tabella 56 - Risultati analisi sensoriali eseguite sui materiali triplici.**

**Table 56 - Results of sensorial analysis on triplex materials.**

Sample n°	Notes	Flask 2 hours 55°C	Tetrahedron 2 hours 55°C
26	neutral	1,9	1,7
27	printed	2,1	2,3
28	printed	2,5	2,6
29	printed	2,7	2,5
30	neutral	1,4	1,5
31	printed	2,3	2,1
32	printed	1,6	1,9
33	printed	1,7	2,1
34	neutral	2,1	2,4
35	printed	2,0	2,2
36	printed	1,7	2,2
37	printed	1,6	1,8
38	printed	2,6	2,7

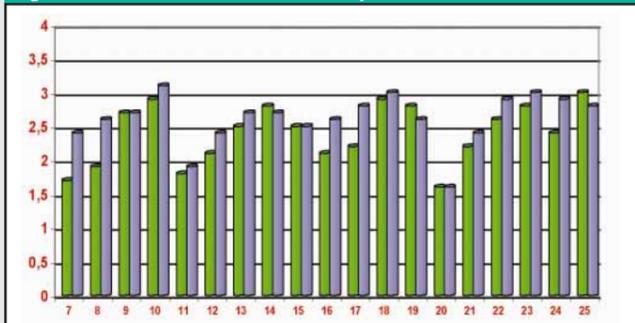
**Tabella 57 - Risultati delle analisi strumentali eseguite su materiali triplici.**

**Table 57 - Results of instrumental tests on triplex materials.**

Sample n°	Notes	UNI Method		Solv. release method		Cell method	
		HS 125°C/ 30 min		HS 55°C/ 120 min		55°C/ 120 min	
		Ethil act mg/m2	Met proh mg/m2	Ethil act mg/m2	Met proh mg/m2	Ethil act mg/m2	Met proh mg/m2
26	neutral	< 0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
27	printed	3,2	< 0,5	1,9	< 0,2	0,5	< 0,2
28	printed	8,5	0,5	4,4	< 0,2	1,1	< 0,2
29	printed	17,3	0,7	9,4	< 0,2	2,9	< 0,2
30	neutral	3,1	< 0,5	< 0,2	< 0,2	0,5	< 0,2
31	printed	7,3	< 0,5	< 0,2	< 0,2	0,6	< 0,2
32	printed	20,0	< 0,5	0,2	< 0,2	0,2	< 0,2
33	printed	36,9	< 0,5	0,3	< 0,2	< 0,2	< 0,2
34	neutral	10,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2	0,3	< 0,2
35	printed	12,9	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
36	printed	24,6	< 0,5	0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
37	printed	39,4	< 0,5	0,3	< 0,2	< 0,2	< 0,2
38	printed	42,0	< 0,5	25,0	< 0,2	4,1	< 0,2

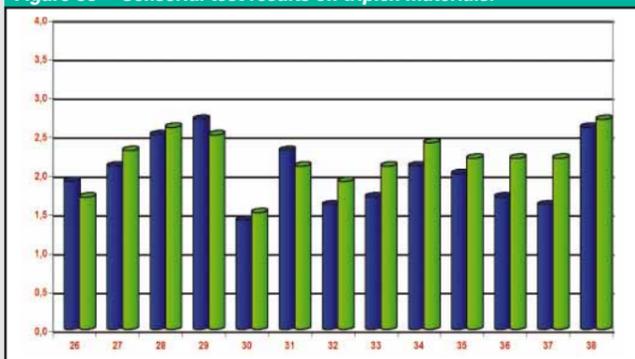
**Figura 35 - Istogramma dei risultati analisi sensoriali eseguite sui materiali duplici.**

**Figure 35 - Sensorial test results on duplex materials.**



**Figura 36 - Istogramma dei risultati analisi sensoriali eseguite sui materiali triplici.**

**Figure 36 - Sensorial test results on triplex materials.**



**9.3 3 LAYER MATERIALS**

**9.3.1 Sensorial analysis**

**Table 56** contains the results of the sensorial tests (flask and tetrahedron) carried out on the samples of the materials provided, while **figure 36** represents these in graph form.

**9.3.2 Instrumental analysis**

**Table 57** contains the results of the instrumental analysis (solvent residues, solvent release and cell) carried out on the samples of the materials provided.

## Seconda fase

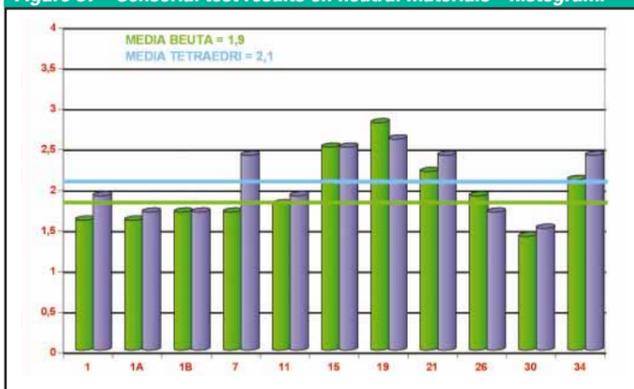
**Tabella 58 - Risultati analisi sensoriali eseguite su materiali neutri.**

**Table 58 - Results of sensorial tests on neutral materials.**

Sample n°	Notes	Flask	
		2 hours 55°C	Tetrahedron
1	Monolayer, hollow BOPP 35 µm	1,6	1,9
1 A	Monolayer, hollow BOPP 35 µm	1,6	1,7
1 B	Monolayer, hollow BOPP 35 µm	1,7	1,7
7	Duplex BOPP (20)- BOPP (20)	1,7	2,4
11	Duplex BOPP (20)- Metal BOPP (20)	1,8	1,9
15	Duplex PET (12) - LDPE (50)	2,5	2,5
19	PET (12) coex PE/EVOH/PE (90/9)	2,8	2,6
21	Paper (70)- metal BOPP: (20)	2,2	2,4
26	Triplex Paper (70) - AL(9) - LDPE (40-50)	1,9	1,7
30	Triplex PET (12)-AL (7)-LDPE (70)	1,4	1,5
34	Triplex PET (12)-AL (12)-LDPE (70)	2,1	2,4
Average value		1,9	2,1

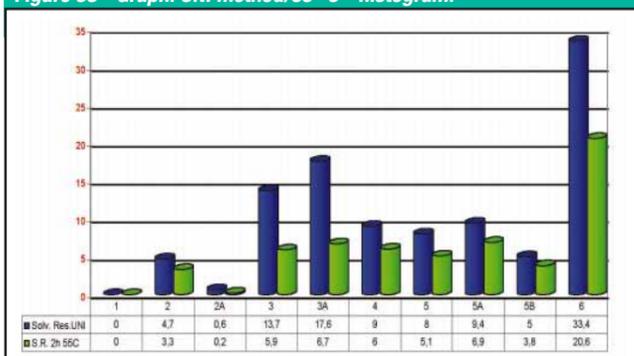
**Figura 37 - Risultati analisi sensoriali eseguite su materiali neutri - istogramma.**

**Figure 37 - Sensorial test results on neutral materials - histogram.**



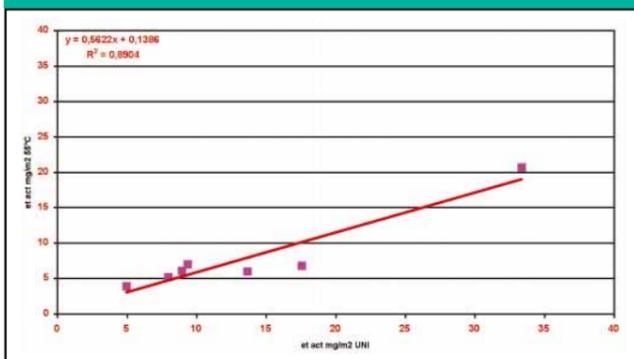
**Figura 38 - Grafico metodo UNI/55 °C - istogramma.**

**Figure 38 - Graph: UNI method/55 °C - histogram.**



**Figura 39 - Grafico metodo UNI/ 55°C - dispersione XY.**

**Figure 39 - Graph: UNI method/55°C - XY dispersion.**



## 10 DISCUSSIONE

### 10.1 ANALISI SENSORIALI SUI MATERIALI NEUTRI

La **tabella 58** riporta i risultati delle analisi sensoriali relative ai materiali neutri, mentre la **figura 37** li rappresenta graficamente.

I valori dei test sensoriali sui materiali neutri sono "leggibili" con valori che mediamente si attestano attorno a "2" della scala di valutazione del metodo, pari a un "odore debole ma definibile".

Quindi i materiali neutri sono caratterizzati da un odore "intrinseco", evidentemente non dovuto ad etil acetato, ma ai materiali stessi e ai loro additivi.

### 10.2 MATERIALI SINGOLI

#### 10.2.1 Confronto fra risultati metodo UNI e metodo rilascio solventi a 55°C.

La **figura 38** riporta i valori in discussione, rappresentati graficamente mediante istogrammi. Dall'esame dei dati, si nota che i valori di rilascio a 55 °C, come certamente era atteso, sono inferiori a quelli della ritenzione valutata col metodo UNI. I valori di rilascio di acetato di etile sono, per i materiali singoli e per i campioni ritenuti più significativi, mediamente circa 65% dei valori ottenuti con il metodo UNI, anche se le oscillazioni su questo dato sono notevoli (minimo 43% - massimo 76%).

Per meglio verificare eventuali correlazioni fra le due serie di dati, è stata elaborata una curva di regressione lineare, riportata in **figura 39**.

I dati sono correlabili ( $R^2 = 0,89$ ); ovvero esiste una proporzione diretta fra i valori di acetato di etile determinati con il metodo UNI a 125 °C e con il metodo a 55 °C anche se, per i materiali singoli, il numero dei dati considerati non è elevato.

#### 10.2.2 Confronto fra risultati metodo UNI e metodo CELLA.

I valori di acetato di etile rilasciato a 55 °C dal lato interno dei materiali singoli sono, mediamente, il 32% dei valori ottenuti con il metodo UNI anche se le oscillazioni su questo dato sono notevoli (minimo 14% - massimo 60%) soprattutto in prossimità dei limiti di determinazione e tenuto conto che lo scarto analitico del metodo della cella è il doppio di quello del metodo UNI (**figura 40**).

Dalla **figura 41** emerge che dati sono correlabili ( $R^2 = 0,90$ ): esiste infatti una proporzione diretta e una regressione lineare fra i valori di acetato di etile determinati con il metodo UNI a 125 °C e con il metodo della cella.

#### 10.2.3 Confronto fra risultati test sensoriale beuta e rilascio acetato di etile a 55 °C.

I dati elaborati (equazione della retta ed  $R^2$ ) non comprendono quelli relativi al campione 3, che pure sono rappresentati nella **figura 42** con l'indicatore di colore giallo.

Nel campione 3 è stata rilevata infatti la presenza di acetil acetone nelle seguenti proporzioni:

- UNI = 4,8 mg/m<sup>2</sup>
- Rilascio 55 °C = 0,5 mg/m<sup>2</sup>
- Cella = 0,3 mg/m<sup>2</sup>.

I dati di rilascio a 55 °C e di cella indicano la presenza di acetil acetone libero che, come si può notare, influenza decisamente l'odore nel materiale ottenendo un valore di beuta di 2,8 che pone il punto completamente fuori dalla retta di regressione beuta/acetato di etile.

Dall'andamento della retta si evince che il coefficiente angolare è basso per cui, a forti incrementi di acetato di etile, corrispondono deboli incrementi di odore. Si nota inoltre che a valori di circa 2 del test della beuta corrispondono valori di circa 5 - 6 mg/m<sup>2</sup> di acetato di etile rilasciato a 55°C, dato in linea con la sperimentazione "in vitro" e il modello matematico individuato (vedi **figura 31**).

A valori di acetato di etile di circa 20 mg/m<sup>2</sup> corrispondono a valori di beuta < 3 (2,8). Quindi, semplificando, nel caso dei materiali singoli qui considerati, per aumentare l'odore di 1 punto della scala della beuta occorrono circa 15 mg/m<sup>2</sup> di incremento di acetato di etile rilasciabile a 55 °C.

#### 10.2.4 Confronto fra risultati test sensoriale tetraedro e rilascio di acetato di etile lato interno (cella)

Per quanto riguarda il campione 3 ed il suo contenuto di acetil acetone, valgono le stesse considerazioni già riportate al paragrafo precedente.

Il valore di  $R^2$  di **figura 43** indica una discreta correlazione fra le due serie di dati, mentre il coefficiente angolare della retta è, anche in questo caso, decisamente basso. Quindi, a forti incrementi di acetato di etile rilasciato dal lato interno del film, corrispondono deboli incrementi di odore dell'atmosfera interna della confezione.

## 10 DISCUSSION

### 10.1 SENSORIAL ANALYSIS OF NEUTRAL MATERIALS

**Table 58** contains the results of the sensorial tests on neutral materials, while **figure 37** shows these in graph form. The values of the sensorial tests on neutral materials are "legible" with average values of "2" or thereabouts on the evaluation scale adopted for this method, equal to a "weak, but definable odour". Therefore, neutral materials are characterised by an "intrinsic" odour, evidently not due to ethyl acetate, but the actual materials themselves and their additives.

### 10.2 SINGLE MATERIALS

#### 10.2.1 Comparison of the UNI method results and the 55°C method results.

**Figure 38** contains the values considered and shown in graph form (histograms). On examination of the data, one can see that the release values at 55 °C are lower than those of retention evaluated using the UNI method, as was to be expected. The release values for ethyl acetate are on average about 65% of the values obtained with the UNI method for single materials and the most significant samples, even if the variations in these figures are substantial (min 43% - max 76%). A linear regression curve has been developed (see **figure 39**) to get a better idea of the correlation (if any) between the two series of data.

The data can be correlated ( $R^2 = 0.89$ ); i.e. there is a direct proportion between the ethyl acetate values measured using the UNI method at 125 °C and those with the method at 55 °C, even though the number of the data taken into consideration for single materials is not particularly high.

#### 10.2.2 Comparison of the UNI method results and the CELL method results.

The values of ethyl acetate released at 55 °C from the inside of the single materials are, on average, 32% the values obtained with the UNI method, even if the variations in these figures are substantial (min 14% - max 60%), especially near the limits of determination and bearing in mind the fact that the deviation of the cell method is twice that of the UNI method (**figure 40**).

**Figure 41** shows that the data can be correlated ( $R^2 = 0.90$ ): there is a direct proportion and linear regression between the ethyl acetate values measured using the UNI method at 125 °C and those with the cell method.

#### 10.2.3 Comparison of the flask sensorial test results and the 55 °C method results.

The resulting data (equation of the straight line and  $R^2$ ) do not include those for sample 3, though these are indicated in **figure 42** with the yellow line.

In fact, the presence of acetyl acetone was found in sample 3 in the following proportions:

- UNI = 4.8 mg/m<sup>2</sup>
- Release at 55 °C = 0.5 mg/m<sup>2</sup>
- Cell = 0.3 mg/m<sup>2</sup>.

The release at 55 °C and cell data indicate the presence of free acetyl acetone that, as can be seen, has a definite influence on the odour of the material, resulting in a flask value of 2.8 (sending it way off the straight line of flask/ethyl acetate regression).

The development of the straight line shows that angular coefficient is low and so major increases in ethyl acetate correspond to weak increases in odour.

One can also see that flask test values of about 2 correspond to values of roughly 5 - 6 mg/m<sup>2</sup> ethyl acetate released at 55°C, in line with the "in vitro" experiment and the chosen mathematical model (see **Figure 31**).

Values of ethyl acetate of roughly 20 mg/m<sup>2</sup> correspond to flask values of < 3 (2.8). Therefore, put simply, in the case of the single materials considered here, in order to increase the odour by 1 point on the flask scale, one needs an increase in ethyl acetate that can be released at 55 °C of approx. 15 mg/m<sup>2</sup>.

#### 10.2.4 Comparison of the tetrahedron sensorial test results and the CELL method results

The same considerations made above apply to sample 3 and its content of acetyl acetone.

The value of  $R^2$  in **figure 43** indicates a good correlation between the two series of data, while the angular coefficient of the straight line is, once again, definitely low. Therefore, major increases in ethyl acetate released from the inside of film correspond to weak increases in odour inside the pack.

Figura 40 - Grafico metodo UNI/CELLA - istogramma.

Figure 40 - Graph: UNI method/CELL - histogram.

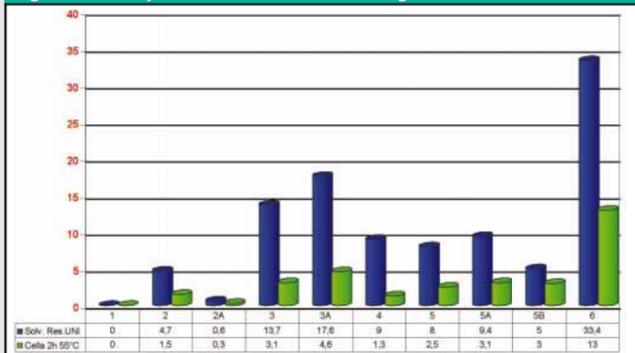


Figura 41 - Grafico metodo UNI/CELLA - dispersione XY.

Figure 41 - Graph: UNI method/Cell - XY dispersion.

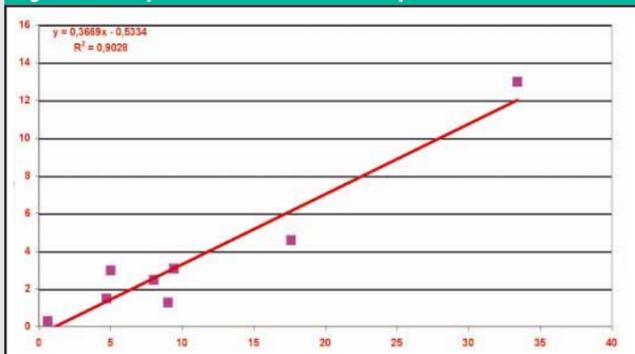


Figura 42 - Grafico beuta/55°C - dispersione XY

Figure 42 - Graph: flask/55°C - XY dispersion.

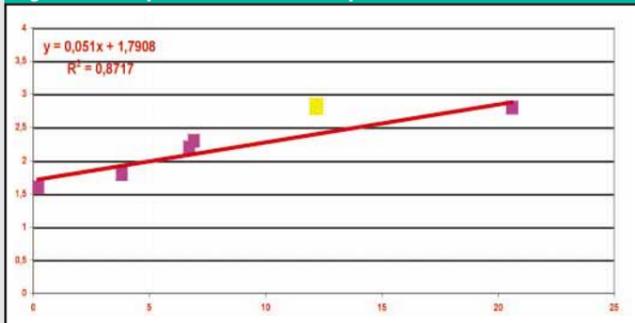
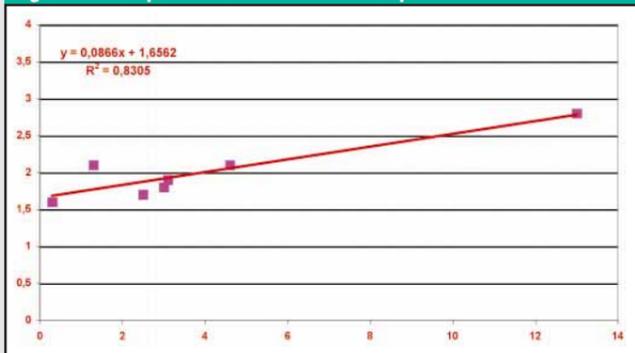


Figura 43 - Grafico tetraedro/Cella - dispersione XY

Figure 43 - Graph: tetrahedron/Cell - XY dispersion.



## Seconda fase

Figura 44 - Grafico metodo UNI/55°C - istogramma.  
Figure 44 - Graph: UNI method/55°C - histogram.

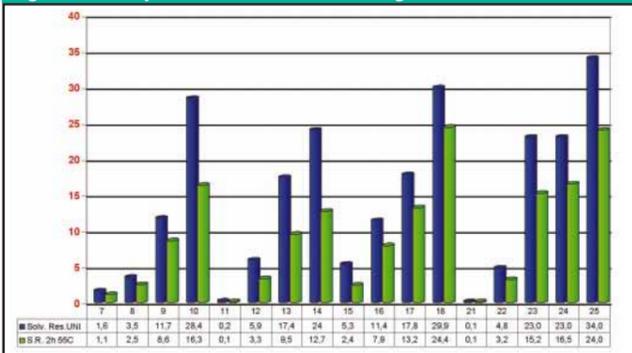


Figura 45 - Grafico UNI/55°C - dispersione XY.  
Figure 45 - Graph: UNI/55°C - XY dispersion.

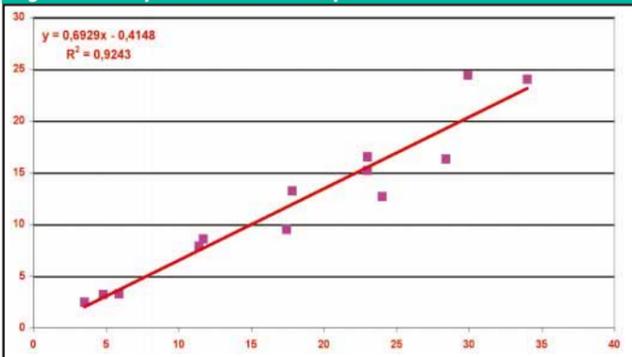
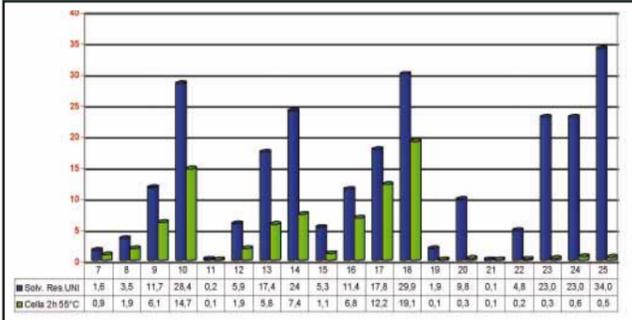


Figura 46 - Grafico metodo UNI/Cella - istogramma.  
Figure 46 - Graph: UNI method/Cell - histogram.



Valori di circa 2 del test del tetraedro sono corrispondenti a valori di circa 4 - 5 mg/m<sup>2</sup> di acetato di etile rilasciato dal lato interno, dato in linea con la sperimentazione "in vitro" e il modello matematico individuato (come espresso in figura 31).

Si nota un gruppo di 3 campioni che, con un rilascio in cella di 2,5 - 3 mg/m<sup>2</sup> di acetato di etile hanno dato valori di tetraedro da 1,6 a 1,9 mentre a valori di acetato di etile di circa 13 mg/m<sup>2</sup> corrispondono valori di tetraedro < a 3 (2,8).

Ne consegue quindi che, per aumentare l'odore dell'atmosfera interna di 1 punto della scala della beuta, occorrono, per i film in oggetto, circa 10 mg/m<sup>2</sup> di incremento di acetato di etile rilasciabile dal lato interno.

### 10.3 MATERIALI DUPLICI

**10.3.1 Confronto fra risultati metodo UNI e metodo rilascio solventi a 55 °C.**  
Dall'esame dei dati riportati in figura 44 si nota che i valori di acetato di etile rilasciato a 55 °C sono, come certamente era atteso, inferiori a quelli della ritenzione valutata col metodo UNI.

I valori di rilascio di acetato di etile sono, per i materiali duplici stampati, mediamente il 67% circa dei valori ottenuti con il metodo UNI, anche se si rilevano oscillazioni su questo dato in funzione della composizione del film:

- Campioni 7-10: BOPP (20 µm) + BOPP (20 µm) 55°C/UNI = 68%
- Campioni 11-14: BOPP (20 µm) + BOPP met. (20 µm) 55°C/UNI = 55%
- Campioni 15-18: PET (12 µm) + LDPE (50 µm) 55°C/UNI = 75%
- Campioni 21-25: CARTA (70 µm) + BOPP met. (20 µm) 55°C/UNI = 69%.

Come si può notare, per le prime tre serie di campioni con stampa interna, la percentuale di acetato di etile rilasciato a 55 °C è inversamente proporzionale alle proprietà barriera del film di retro.

Per meglio verificare eventuali correlazioni fra le due serie di dati è stata elaborata una curva di regressione lineare, riportata in figura 45, dove non sono rappresentati i materiali neutri e il campione n. 20.

La correlazione fra le due serie di dati è buona, con un R<sup>2</sup> = 0,92 e con un numero di dati sufficiente per una validazione statistica.

### 10.3.2 Confronto fra risultati metodo UNI e metodo CELLA

Dall'esame dei dati riportati nell'istogramma di figura 46 si nota che i campioni da 7 a 18 presentano un andamento caratterizzato da un'evidente proporzionalità diretta fra le due serie di dati.

I valori di rilascio di acetato di etile dal lato interno sono, per i materiali duplici stampati sopra citati, mediamente il 50% circa dei valori ottenuti con il metodo UNI anche se si rilevano oscillazioni su questo dato in funzione della composizione del film:

- Campioni 7-10: BOPP (20 µm) + BOPP (20 µm) CELLA/UNI = 53%
- Campioni 11-14: BOPP (20 µm) + BOPP met. (20 µm) CELLA /UNI = 32%
- Campioni 15-18: PET (12 µm) + LDPE (50 µm) CELLA /UNI = 64%.

La percentuale più alta di acetato di etile rilasciato dal lato interno spetta ai campioni 15-18, che hanno il lato di retro costituito da LDPE con proprietà barriera inferiori al BOPP (CELLA/UNI = 53%) e al BOPP metallizzato (CELLA/UNI = 32%).

Per quanto riguarda i campioni 21-25, costituiti da CARTA (70 µm) + BOPP metallizzato (20 µm), la percentuale di acetato di etile rilasciato dal lato interno del film rispetto alla ritenzione misurata con il metodo UNI, è risultata = 2,5.

Nella struttura in oggetto la stampa è esterna mentre all'interno il film di BOPP metallizzato contrasta la migrazione del solvente.

Per meglio verificare eventuali correlazioni fra le due serie di dati è stata elaborata una curva di regressione lineare, riportata in figura 47.

La regressione è stata elaborata con i dati relativi ai campioni da 7 a 18 stampati. Non sono stati considerati i campioni da 21 a 25 in quanto, per gli stessi, i valori di cella rilevati non sono risultati significativi.

Esiste proporzionalità diretta fra le serie di dati con un valore di R<sup>2</sup> = 0,78.

### 10.3.3 Confronto fra risultati test sensoriale beuta e rilascio acetato di etile a 55°C

I valori di beuta dei materiali neutri, nella figura 48 evidenziati in blu, variano da 1,6 a 2,5 con un dato medio di 2.

Per i campioni stampati, a un gruppo di valori di beuta da 2,5 a 3, corrispondono valori di acetato di etile rilasciato a 55 °C che variano da 9-10 a 25 mg/m<sup>2</sup> quindi, a forti incrementi di acetato di etile, corrispondono deboli incrementi di odore.

È chiara l'influenza dei valori di beuta dei materiali neutri sull'andamento sopra visualizzato e della diversa composizione dei materiali duplici qui considerati.

### 10.3.4 Confronto fra risultati test sensoriale tetraedro e rilascio acetato di etile dal lato interno (cella)

I valori di tetraedro dei materiali neutri, riportati in figura 49 evidenziati in blu, variano da 1,9 a 2,5 con un dato medio di 2,3.

Values of approx. 2 for the tetrahedron test correspond to values of roughly 4 - 5 mg/m<sup>2</sup> of ethyl acetate released internally, in line with the "in vitro" experiment and the chosen mathematical model (see figure 31).

There is a group of 3 samples that, with a cell release of 2.5 - 3 mg/m<sup>2</sup> of ethyl acetate, have tetrahedron values between 1.6 and 1.9, while values of ethyl acetate of about 13 mg/m<sup>2</sup> correspond to tetrahedron values of < 3 (2.8).

As a result, in order to increase the odour of the internal atmosphere by 1 point on the flask scale, for these films one needs an increase in ethyl acetate released from the inside approx. 10 mg/m<sup>2</sup>.

### 10.3.2 LAYER MATERIALS

#### 10.3.1 Comparison of the UNI method results and the 55 °C method results.

On examination of the data contained in figure 44 one can see that the values of ethyl acetate released at 55 °C are lower than those of the retention measured using the UNI method, as was to be expected.

The release of ethyl acetate values are, in the case of printed 2 layer materials, about 67% on average those obtained using the UNI method, even though are variations depending on the composition of the film:

- Samples 7-10: BOPP (20 µm) + BOPP (20 µm) 55°C/UNI = 68%
- Samples 11-14: BOPP (20 µm) + BOPP met. (20 µm) 55°C/UNI = 55%
- Samples 15-18: PET (12 µm) + LDPE (50 µm) 55°C/UNI = 75%
- Samples 21-25: PAPER (70 µm) + BOPP met. (20 µm) 55°C/UNI = 69%.

As can be seen, the percentage of ethyl acetate released at 55 °C is inversely proportional to the barrier properties of the backing film for the first three series of samples with inside printing.

A linear regression curve has been developed (see figure 45) to get a better idea of the correlation (if any) between the two series of data (neutral materials and sample 20 were not included).

The correlation between the two series of data is good, with R<sup>2</sup> = 0.92 and a sufficient number of data for statistical evaluation.

#### 10.3.2 Comparison of the UNI method results and the CELL method results

On examination of the data contained in the histogram in figure 46 one can see that the samples from 7 to 18 tend to be characterised by a definite direct proportion between the two series of data. The values of ethyl acetate released from the inside of the above printed 2 layer materials are, on average, 50% the values obtained with the UNI method, even if the variations in these figures depends on the composition of the film:

- Samples 7-10: BOPP (20 µm) + BOPP (20 µm) CELL/UNI = 53%
- Samples 11-14: BOPP (20 µm) + BOPP met. (20 µm) CELL /UNI = 32%
- Samples 15-18: PET (12 µm) + LDPE (50 µm) CELL /UNI = 64%.

Samples 15-18 have the highest percentage of ethyl acetate released from the inside. These have an LDPE backing with lower barrier properties than BOPP (CELL/UNI = 53%) or metalised BOPP (CELL/UNI = 32%).

With regard to samples 21-25, made from PAPER (70 µm) + metalised BOPP (20 µm), the percentage of ethyl acetate released from the inside of the film compared to the retention measured using the UNI method is = 2.5.

In the structure concerned here, printing is external, while the inside of the metalised BOPP film prevents the migration of the solvent.

A linear regression curve has been developed (see figure 47) to get a better idea of the correlation (if any) between the two series of data.

The regression has been calculated using the data for printed samples 7 to 18.

Samples 21 to 25 have not been considered as the cell values for these are not significant.

There is a direct proportion between the series of data with value R<sup>2</sup> = 0.78.

#### 10.3.3 Comparison of the flask sensorial test results and the 55 °C method results.

The flask values of the neutral materials (blu in figure 48) vary from 1.6 to 2.5 with a mean value of 2.

As for the printed samples, a group of flask values of 2.5 - 3 corresponds to values of ethyl acetate released at 55 °C varying from 9-10 at 25 mg/m<sup>2</sup> and so great increases in ethyl acetate correspond to weak increases in odour.

Figura 47 - Grafico metodo UNI/Cella - dispersione XY.

Figure 47 - Graph: UNI method/Cell - XY dispersion.

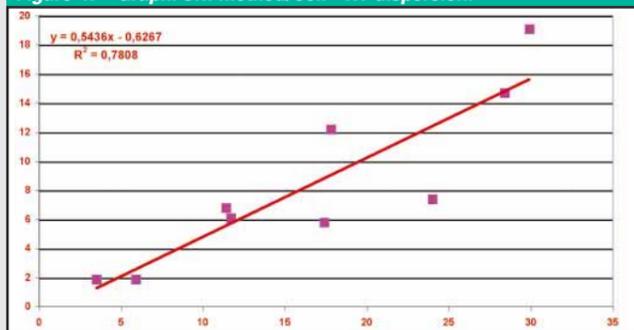


Figura 48 - Grafico beuta / 55°C - dispersione XY

Figure 48 - Graph: flask / 55°C - XY dispersion.

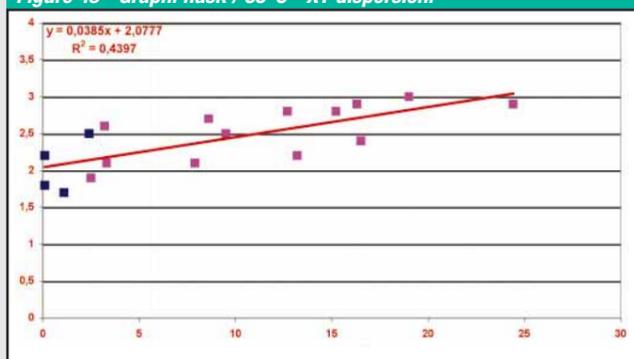
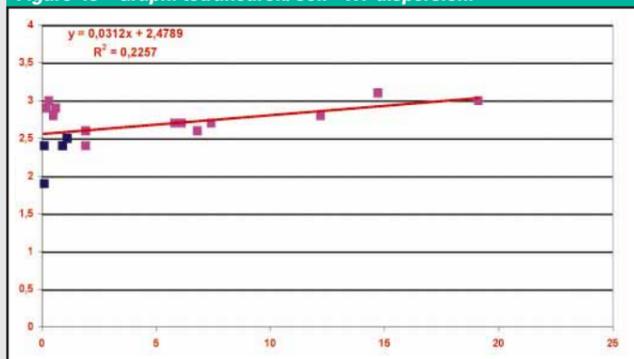


Figura 49 - Grafico tetraedro/Cella - dispersione XY

Figure 49 - Graph: tetrahedron/Cell - XY dispersion.



The influence of the flask values for the neutral materials is obvious on the above trend, not to mention the different composition of the 2 layer materials considered here.

#### 10.3.4 Comparison of the tetrahedron sensorial test results and the CELL method results

The tetrahedron values of neutral materials (blue in figure 49) vary from 1.9 to 2.5 with an average value of 2.3.

## Seconda fase

Figura 50 - Grafico UNI / 55°C - istogramma.  
Figure 50 - Graph: UNI / 55°C - histogram.

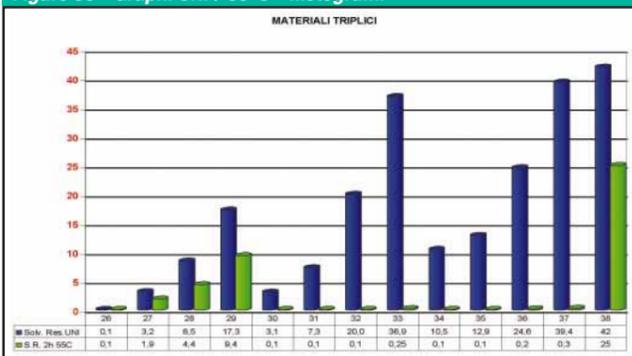


Figura 51 - Grafico UNI/Cell - istogramma.  
Figure 51 - Graph: UNI/Cell - histogram.

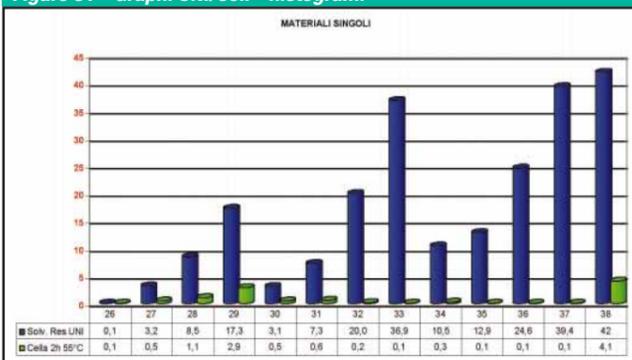


Figura 52 - Grafico beuta/55°C - dispersione XY  
Figure 52 - Graph: flask/55°C - XY dispersion.



Dall'andamento dei dati relativi ai campioni stampati si possono rilevare tre raggruppamenti:

- 1) 6 punti con valori di tetraedro fra 2,4 e 3 cui corrispondono valori di acetato di etile (cella) < 2 mg/m<sup>2</sup>;
- 2) 4 punti con valori di tetraedro fra 2,6 e 2,7 cui corrispondono valori di acetato di etile (cella) fra 5 e 7 mg/m<sup>2</sup>
- 3) 3 punti con valori di tetraedro 2,6 - 3,0 - 3,1 cui corrispondono valori di acetato di etile (cella) di 12 - 15 - 20 mg/m<sup>2</sup>.

Anche in questo caso risulta che, ad incrementi importanti di acetato di etile rilasciato dal lato interno del film, corrispondono incrementi non significativi dei valori del test del tetraedro con una correlazione fra le due serie di dati praticamente nulla.

### 10.4 MATERIALI TRIPLICI

**10.4.1 Confronto fra risultati metodo UNI e metodo rilascio solventi a 55 °C.**  
I campioni triplici costituiti da CARTA/AL/LDPE presentano valori determinabili di acetato di etile rilasciabile a 55 °C e correlabili ai dati espressi dal metodo UNI (figura 50).

In questi materiali la stampa è esterna, quindi non esistono barriere al rilascio di acetato di etile a 55 °C, se non l'effetto di ritenzione del materiale cartaceo.

I materiali costituiti da PET/AL/LDPE presentano, al contrario, valori di acetato di etile rilasciabile a 55 °C non significativi perché inferiori o uguali al limite di determinazione (0,2 mg/m<sup>2</sup>). In questi campioni la stampa è stata effettuata sul lato interno del film di PET, accoppiato successivamente al film di alluminio: l'acetato di etile si trova quindi fra due film "barriera", che ne ostacolano il rilascio nello spazio di testa a temperature "basse" (55 °C) molto di più che alla temperatura di condizionamento prevista dal metodo UNI (125 °C).

Nel campione 38 lo strato esterno è costituito da un film di BOPP che esercita un effetto barriera evidentemente inferiore al PET e quindi il valore di rilascio di acetato di etile per questo campione è rilevante: 60% del valore determinato con il metodo UNI.

### 10.4.2 Confronto fra risultati metodo UNI e metodo CELLA

I campioni triplici costituiti da CARTA/AL/LDPE presentano valori di acetato di etile rilasciabile dal lato interno del film decisamente bassi (da 0,5 a 2,9 mg/m<sup>2</sup>) (figura 51). La stessa considerazione può essere fatta per il campione 38 (4,1 mg/m<sup>2</sup>).

Nei materiali costituiti da PET/AL/LDPE i valori di acetato di etile rilasciabile dal lato interno del film sono inferiori al limite di determinazione del metodo (0,2 mg/m<sup>2</sup>).

In tutti i campioni lo strato di alluminio impedisce la migrazione del solvente verso il film di retro (LDPE); nei campioni CARTA/AL/LDPE la stampa è esterna quindi, in bobina, il lato stampato viene a contatto con lo strato di retro e quindi può cedere a quest'ultimo parte del solvente. Lo stesso fenomeno può verificarsi nel campione 38 dove il film esterno di BOPP non esercita un effetto barriera sufficiente per impedire, in bobina, un passaggio di solvente nel film di LDPE; al contrario, nei campioni da 30 a 37, il film di PET impedisce questo passaggio.

### 10.4.3 Confronto fra risultati test sensoriale beuta e rilascio acetato di etile a 55°C

In considerazione dei valori esposti precedentemente, non sono attese per i materiali triplici esaminati globalmente, correlazioni fra i due parametri messi a confronto (figura 52).

Per i materiali CARTA/AL/LDPE abbiamo estrapolato una retta di regressione riportata in figura 53.

Per i campioni da 26 a 29 si nota una buona correlazione fra le due serie di dati. I campioni analizzati non sono comunque in numero sufficiente per permettere una validazione statistica.

### 10.4.4 Confronto fra risultati test sensoriale tetraedro e rilascio acetato di etile lato interno (cella)

L'analisi dei dati ottenuti non ha permesso di visualizzare alcuna correlazione neanche estrapolando, come al paragrafo precedente i dati relativi ai campioni da 26 a 29 (figura 54).

### 10.4.5 Valutazione del metossi propanolo

Nella preparazione di alcuni campioni è stato aggiunto metossi propanolo in fase di stampa per verificare un'eventuale influenza di tale solvente "ritardante" sul comportamento organolettico dei campioni.

Nella figura 55 sono riportati i dati riguardanti il metossi propanolo e la loro rappresentazione grafica mediante istogrammi. Dal loro esame non risulta una significativa influenza di tale solvente, utilizzato come ritardante di stampa, per i materiali considerati (monofilm e duplice carta/BOPP metallizzato) sull'odore dei campioni misurato con i test beuta e tetraedro.

Three groups can be detected using the data for the printed samples:

- 1) 6 points with tetrahedron values ranging between 2.4 and 3, corresponding to ethyl acetate (cell) values of < 2 mg/m<sup>2</sup>;
- 2) 4 points with tetrahedron values ranging between 2.6 and 2.7, corresponding to ethyl acetate (cell) values of 5 - 7 mg/m<sup>2</sup>
- 3) 3 points with tetrahedron values of 2.6 - 3.0 - 3.1, corresponding to ethyl acetate (cell) values of 12 - 15 - 20 mg/m<sup>2</sup>.

Here too, one finds that great increases in ethyl acetate released from the inside of the film correspond to weak increases in the tetrahedron test values, with virtually no correlation between the two series of data.

#### 10.4.3 LAYER MATERIALS

##### 10.4.1 Comparison of the UNI Standard results and the 55 °C method results.

The 3 layer laminate samples consisting of PAPER/AL/LDPE had determinable values of ethyl acetate released at 55 °C that could be correlated to the data obtained using the UNI method (figure 50).

These materials are printed on the outside and so there is no barrier to the release of ethyl acetate at 55 °C, unless as a result of the retention effect of the paper.

On the contrary, the PET/AL/LDPE materials had insignificant values of ethyl acetate released at 55 °C, lower than or equal to the limit of determination (0.2 mg/m<sup>2</sup>). These samples have been printed on the inside of the PET film, which was then laminated to an aluminium film: ethyl acetate is therefore caught between two "barrier" films, preventing its release into the headspace at "low" temperatures (55 °C), far lower than the conditioning temperature foreseen with the UNI method (125 °C).

The external layer in sample 38 consists of a film of BOPP which has a clearly lower barrier effect than PET and so the value of release of ethyl acetate for this sample is significant: 60% of the value found using the UNI method.

##### 10.4.2 Comparison of the UNI Standard results and the CELL method results

The PAPER/AL/LDPE 3 layer laminate samples had decidedly low values of ethyl acetate released from the inside of film (0.5 - 2.9 mg/m<sup>2</sup>) (figure 51). The same goes for sample 38 (4.1 mg/m<sup>2</sup>).

The PET/AL/LDPE materials had values of ethyl acetate released from the inside of film below the limit of determination for this method (0.2 mg/m<sup>2</sup>). The layer of aluminium in all samples prevented the migration of the solvent to the backing film (LDPE); the PAPER/AL/LDPE samples were printed on the outside and so, on the spool, the printed side comes into contact with the backing layer, meaning that it can yield part of the solvent to this. This can also happen with sample 38 where the external BOPP film offers an insufficient barrier to prevent the passage of the solvent in the LDPE film when spooled; however, the film of PET prevents this passage in the samples 30 - 37.

##### 10.4.3 Comparison of the flask sensorial test results and the 55 °C method results

In view of the values indicated above, no correlation between these two parameters can be expected for 3 layer materials as a whole (figure 52).

In the case of PAPER/AL/LDPE materials, it's possible to extrapolate a straight line of regression (see figure 53).

Samples 26 - 29 offer a good correlation between the two series of data. The samples analysed are not, however, enough to allow for statistical evaluation.

##### 10.4.4 Comparison of the tetrahedron sensorial test results and the CELL method results

Analysis of the data obtained has not allowed for any correlation to be found, not even by extrapolation of the data for samples 26 - 29 as mentioned in the previous paragraph (figure 54).

##### 10.4.5 Evaluation of methoxy propanol

Methoxy propanol was added during the preparation of some samples (during the printing stage) to check the influence (if any) of this "delaying" solvent on the organoleptic behaviour of the samples.

Figure 55 shows the data for methoxy propanol and relevant graph using histograms. Examination of these shows that, when used as a delaying agent during printing, this solvent has no significant influence for the materials in question (monolayer and paper/metalised BOPP, 2 layer laminate) on the odour of the samples measured with the flask and tetrahedron tests.

Figura 53 - Grafico Carta/AL/LDPE beuta/55°C - dispersione XY -  
Figure 53 - Graph: Paper/AL/LDPE flask/55°C - XY dispersion.

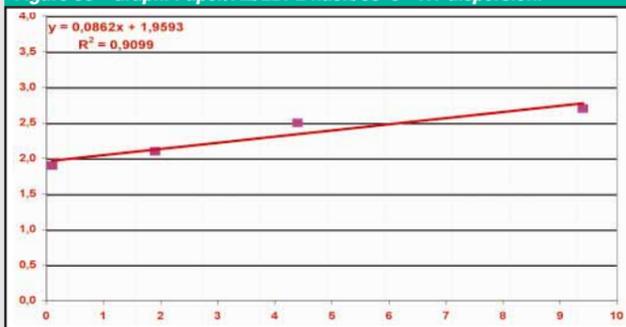


Figura 54 - Grafico tetraedro/Cella - dispersione XY  
Figure 54 - Graph: tetrahedron/Cell - XY dispersion.

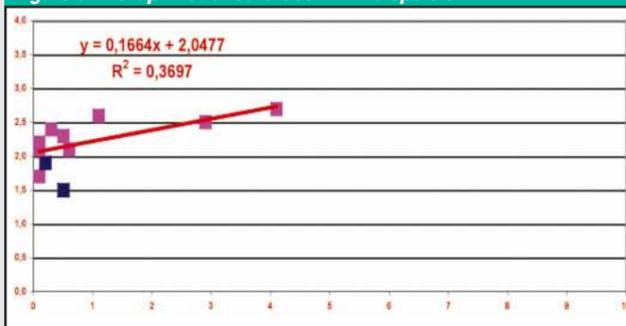
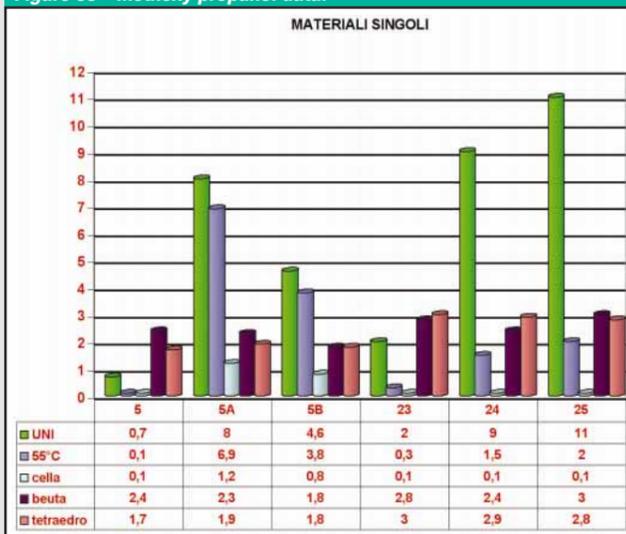


Figura 55 - Dati metossi propanolo.  
Figure 55 - Methoxy propanol data.



## Conclusioni

### 11 CONCLUSIONI

#### 11.1 PRIMA FASE DELLA RICERCA

L'obiettivo della prima fase della ricerca è stato quello di studiare il comportamento "sensoriale" dell'acetato di etile, confrontandolo con quello di altri solventi utilizzati nella stampa rotocalco di materiali flessibili. La ricerca ha raggiunto gli obiettivi prefissati: sono state individuate, con lo stesso metodo (ASTM 1432), le soglie di percezione olfattiva e le soglie di percezione gustativa in alcuni simulanti gli alimenti quali acqua e cioccolato.

I risultati complessivi sono esposti nella **tabella 59** e i dati riportati hanno permesso un primo confronto fra i diversi solventi.

- Per agevolare la comparazione in termini di "pericolosità sensoriale" sono stati calcolati anche opportuni indici, dividendo le soglie sensoriali dei diversi solventi, con quelle di acetato di etile, che assume il valore convenzionale = 1.
- Per quanto riguarda le soglie gustative in acqua e in cioccolato la valutazione dei dati è immediata, perché l'espressione stessa delle soglie (ppm nell'alimento/simulante) permette di individuare facilmente, nei materiali flessibili, le concentrazioni critiche di solvente corrispondenti, cioè la quantità di solvente (in mg/m<sup>2</sup>) che, in caso di migrazione nell'alimento, farebbe raggiungere la soglia di percezione.
- Per l'acetato di etile sono state elaborate alcune ipotesi di concentrazioni critiche, in funzione del rapporto superficie del film e quantità di alimento: è stato dimostrato che l'inquinamento della parte edibile avverrebbe, nelle condizioni più sfavorevoli di rapporto superficie/volume di alimento, in corrispondenza di valori di acetato di etile decisamente superiori a quelli normalmente rilevabili nei film flessibili stampati in rotocalco.
- Le soglie olfattive hanno rivelato che solventi come metil etil chetone, n-propil acetato, n-propanolo ed etanolo sono percepibili in quantità più basse rispetto all'acetato di etile.
- Per quest'ultimo è stata verificata e consolidata la relazione fra la risposta del test sensoriale della beuta (Norma UNI 10192) e i valori corrispondenti di soglia di percezione e di riconoscimento: in questo caso, il valore di acetato di etile corrispondente alla soglia di percezione ha rivelato un "odore appena percepibile e difficilmente definibile".

La percezione olfattiva è a valori largamente inferiori a quelli necessari per alterare il gusto degli alimenti, per cui il semplice "annusamento" in bobina del materiale e l'eventuale odore di solvente non possono essere un'indicazione di un successivo effetto negativo sul prodotto confezionato. In altri termini, l'annusamento non è ovviamente un'analisi sensoriale!

- L'acetato di etile si è dimostrato, dal punto di vista dell'impatto organolettico, molto meno "a rischio di danno organolettico di altri solventi utilizzati nei processi produttivi, stampa ed accoppiamento, degli imballaggi flessibili.

#### 11.2 SECONDA FASE DELLA RICERCA

- Per completare la ricerca si è cercato quindi di correlare i valori di solvente residuo nei materiali di confezionamento degli alimenti con la quantità che può effettivamente migrare ed individuare opportuni metodi di analisi per stabilire a priori il potenziale rischio di danno organolettico del materiale nei confronti della parte edibile.
- Questo importante aspetto è stato affrontato nella seconda fase della ricerca, condotta operando una caratterizzazione analitica di diversi materiali (monofilm, duplici e triplici), con contenuti crescenti di acetato di etile, mediante test sensoriali (beuta e tetraedro) e analisi strumentali (ritenzione, rilascio a 55 °C e rilascio lato interno) in modo da effettuare confronti fra gli stessi parametri.
- La parametrizzazione dei dati strumentali ha visto una buona correlazione fra i valori di acetato di etile determinato con il metodo UNI e il valore di acetato di etile rilasciato a 55 °C per i materiali monofilm, per i materiali duplici e per i materiali triplici costituiti da CARTA/AL/LDPE.
- Lo stesso è risultato dal confronto fra i valori di acetato di etile determinato con il metodo UNI e il valore di acetato di etile rilasciato dal lato interno del film: per questi parametri e per i materiali sopracitati è possibile estrapolare il dato di rilascio di acetato di etile a 55 °C e dal lato interno del film partendo semplicemente dal valore di ritenzione determinato con il metodo UNI.
- Per i materiali triplici costituiti da PET/AL/LDPE non è stata rilevata alcuna correlazione in quanto i valori di rilascio a 55 °C e dal lato interno sono risultati trascurabili rispetto ai valori di ritenzione (metodo UNI).
- Il rilascio di acetato di etile dal lato interno dipende quindi dall'effetto barriera degli strati e non dalla ritenzione totale dello stesso.

• I materiali neutri sono risultati positivi ai test sensoriali della beuta e del tetraedro: in entrambi i casi sono stati rilevati valori di circa 2. Quindi i materiali non stampati sono risultati caratterizzati da un odore "debole ma definibile" sia come dato "totale" che dell'atmosfera interna delle confezioni.

• Le parametrizzazioni fra i risultati dei test sensoriali e strumentali e i confronti con il modello matematico consolidato "in vitro" sono stati pesantemente influenzati dai valori di beuta e di tetraedro dei materiali neutri.

• I materiali singoli hanno evidenziato un andamento più simile a quello sperimentato "in vitro": per valori di beuta di circa 2 si sono rilevati valori di acetato di etile rilasciato a 55°C di 5 - 6 mg/m<sup>2</sup>. Analoghi risultati, sempre per i materiali singoli, sono stati ottenuti con il test del tetraedro e per l'acetato di etile rilasciato dal lato interno del film.

• Per i materiali duplici non sono state rilevate correlazioni significative fra i test sensoriali e le determinazioni di acetato di etile. Per questi materiali sono risultati ancora più determinanti i valori positivi ai test sensoriali dei materiali neutri.

• Per i materiali triplici valgono in linea di massima, le stesse considerazioni espresse per i materiali duplici: è stata rilevata una scarsa correlazione fra i dati sensoriali e quelli strumentali, a eccezione dei campioni costituiti da CARTA/AL/LDPE dove la stampa esterna sulla carta ha permesso di visualizzare una discreta correlazione fra beuta e rilascio di acetato di etile a 55 °C.

• In conclusione, il dato più importante emerso dal confronto fra i test sensoriali e le determinazioni di acetato di etile è che, per tutti i materiali analizzati, a incrementi importanti di acetato di etile, non corrispondono incrementi altrettanto significativi dei valori dei test sensoriali.

Quindi, a una riduzione significativa di ritenzione di acetato di etile non corrisponde una riduzione altrettanto significativa di odore.

Volendo poi entrare nel merito dei risultati complessivi della ricerca, va ribadita la scarsa "pericolosità" organolettica dell'acetato di etile. Un dato, questo, da tenere in opportuna considerazione nella stesura dei capitolati di fornitura dei materiali flessibili, per quanto riguarda la definizione dei limiti di solvente residuo. Questo è tanto più significativo nel caso di materiali processati in rotocalco con tecnologia "monosolvente", dove l'acetato di etile costituisce sostanzialmente il totale del residuo.

**Tabella 59 - Risultati complessivi delle soglie di percezione.**  
**Table 59 - Overall results for the threshold of perception.**

Solvent	Olfactory	Taste	
		water	chocolate
	µg	ppm	ppm
Ethyl acetate	1,6	4,3	41
Iso-propyl acetate	1,7	2,5	71,3
N-propyl acetate	1,1	1,0	17
Ethanol	0,5	2,6	218
Iso-propanol	43,9	582	376
N-propanol	1,0	3,0	51
Metoxy propanol	10,7	44,4	823
Methyl ethyl ketone	0,6	1,5	8,6
Cyclo-hexane	2,6	N.D.	7,1
L mix	24,8	N.D.	87,4

## 11 CONCLUSIONS

### 11.1 FIRST PHASE OF THE STUDY

The objective of the first phase of the research was that of studying the "sensorial" performance of ethyl acetate, comparing it with that of other solvents used in the rotogravure printing of flexible materials. The study has attained its set objectives: with the same method (ASTM 1432) the olfactory thresholds of perception and those of taste have been identified in some food simulants such as water and chocolate.

The overall results are shown in **table 59** and the figures entered have enabled a comparison to be made between the various solvents.

- To make the comparison easier in terms of "sensorial danger" some helpful indices have been calculated, dividing the sensorial threshold of the various solvents with that of ethyl acetate, that takes on the conventional value = 1.
- As far as the thresholds of taste in water and in chocolate are concerned the figures can be worked out immediately, because the selfsame expression of the threshold (ppm in the food/simulant) allow one to easily establish the corresponding critical concentration of solvent in flexible materials, that is the quantity of solvent (in mg/m<sup>2</sup>) that in the event of migration to the foodstuff, would reach the threshold of perception.
- There are some hypotheses of a critical concentration of ethyl acetate, this in relation to the ratio of the film surface and the food quantity: it has been demonstrated that the pollution of the edible part can occur under the most unfavorable conditions of surface/food volume ratio, with rates of ethyl acetate well above those normally registered in rotogravure printed flexible film.
- The olfactory thresholds show that solvents such as methyl ethyl ketone, n-propyl acetate, n-propanol and ethanol are perceptible in lower quantities compared to ethyl acetate.

- For the latter the relation between the response to the flask sensorial test (UNI Standard 10192) and the corresponding rates of the threshold of perception and recognition has been verified and consolidated: here the value of ethyl acetate corresponding to the threshold of perception is said to reveal an "odour that is just perceptible and difficult to define". Olfactory perception is at values that are well below those required to alter the foodstuff, hence the simple "sniffing" of the material on the reel and any solvent odour cannot be an indication of any resulting negative effect on the packed product. In other terms, sniffing is obviously not a form of sensorial analysis!
- Thus, from the point of view of its organoleptic impact, ethyl acetate has shown itself to be a lot less risking organoleptic damage than other solvents used in flexible packaging production, print and laminating processes.

### 11.2 SECOND PHASE OF THE STUDY

- In order to complete the study one has hence tried to correlate the value of solvent residue in the food packaging materials with the quantity that can effectively migrate and rate the suitable methods of analysis to establish beforehand the potential risks of organoleptic damage the materials might cause to the edible part.
- This important aspect was tackled in the second phase of the study, carried out by analysing the features of various materials (monolayer and 2 and 3 layer films), with ever higher contents of ethyl acetate, this by way of sensorial tests (flask and tetrahedron) and instrumental analyses (retention, release at 55 °C and release on inner side) so as to be able to compare the selfsame parameters.
- The parameterization of the instrumental data saw a good correlation between the values of ethyl acetate validated with the UNI method and the rate of ethyl acetate released at 55° C for monolayer materials and for 2 and 3 layer materials made up of PAPER/AL/LDPE.
- The same occurred with the comparison between ethyl acetate rates gleaned using the UNI method and the rate of ethyl acetate released on the inner side of the film: for these parameters and for the abovementioned materials a figure for the release of ethyl acetate at 55° C and from the inner part of the film can be extrapolated by simply starting off from the retention rate gleaned by the UNI method.
- For 3 layer materials made up of PET/AL/LDPE no correlation has been gleaned inasmuch as the release values at 55 ° C from the inner side were negligible compared to the retention values (UNI method).
- The release of ethyl acetate from the inner side hence depends on the barrier effect of the layers and not on the total retention of the same.
- The neutral materials showed up as positive to flask and tetrahedron sensorial tests: in both cases values of around 2 were gleaned. Hence unprinted materials featured as "weak but definable" both as a "total" result as well as from the internal atmosphere of the pack.
- The parameterization between the results of the sensorial and instrumental tests and the comparison with the consolidated mathematical "in vitro" model were heavily influenced by the flask and tetrahedron values of neutral materials.
- Single materials showed a tendency more similar to those experimented "in vitro": for flask values of around 2 values of 5 - 6 mg/m<sup>2</sup> were gleaned for ethyl acetate released at 55°C: Analogous results, also for single materials, were obtained with the tetrahedron test and for ethyl acetate released by the inner side of the film.
- Important correlations were not gleaned for double layer materials between sensorial tests and determination of ethyl acetate. For these materials the positive values on the sensorial tests of the neutral materials were even more significant than monolayer films.
- For 3 layer materials generally speaking the considerations made for the 2 layer materials hold true: little correlation was seen between sensorial and instrumental values, aside samples made of PAPER/AL/LDPE where the external printing on paper shows a discreet correlation between flask and the release of ethyl acetate at 55° C.
- In conclusion, the most important fact that has emerged from the comparison between sensorial tests and the determination of ethyl acetate is that, for all the materials analysed, the significant increases in ethyl acetate do not correspond to an equally significant increase of the ratings of the sensorial tests. Hence a significant reduction of ethyl acetate does not correspond to an equally significant reduction in odour. Wishing then to go into the overall results of the study, the low organoleptic "danger" of ethyl acetate should be underlined. A point this to be borne in mind in drawing up supply technical specifications of flexible materials, as far as the definition of solvent residue limits are concerned. This is all the more significant in the case of materials processed using rotogravure processes with "monosolvent" technology, where substantially ethyl acetate constitutes the total residue.

## Autori

### Un centro per lo sviluppo del packaging

PDC Srl è un centro di ricerca polifunzionale, creato con l'obiettivo di diventare un punto di riferimento nel settore dell'imballaggio. Grazie alla completezza dei servizi erogati, all'autorevolezza del personale tecnico impegnato (che ha sviluppato competenze in ambito nazionale e internazionale), all'impiego di strumentazione sofisticata, questo centro innovativo è in grado di garantire un approccio globale alle problematiche di packaging, proponendosi tra l'altro come interfaccia attiva nelle sedi istituzionali (commissioni italiane ed europee UNI e CEN, Università e strutture di ricerca, principali associazioni italiane del settore imballaggio).

Il target potenziale del centro è ampio e variegato e spazia dai trasformatori di materiali flessibili e rigidi ai produttori e/o confezionatori di beni di consumo (food e non food), agli utilizzatori di packaging, dai produttori di materie prime e di macchine per il confezionamento e l'imballaggio fino ai produttori di packaging e alla filiera del confezionamento di acque minerali e bevande.

### Le aree di intervento di PDC Srl

- Servizi analitici - Studi sull'interazione imballaggio/alimento; valutazione dell'idoneità di materiali al contatto con alimenti, analisi chimico-fisiche, sensoriali, meccaniche, e microbiologiche.
- Ricerca e sviluppo - Studi di shelf-life sviluppo di nuove soluzioni di imballo; innovazione di materiale, prodotto, processo, tecnologia; sviluppo di nuove metodologie analitiche; prototipazione.
- Progettazione - Packaging design, sviluppo di contenitori, progettazione di stampi, di linee di soffiaggio, riempimento, fine linea e pallettizzazione, studio creativo e grafico di etichette, logo (engraving) e marchio, realizzazioni fotorealistiche e di prototipi in stereolito.
- Consulenza e training - Consulenza su normative per materiali a contatto con alimenti; assistenza su processi di produzione, trasformazione e confezionamento; assistenza peritale di parte; training su materiali, processi, tecniche analitiche e normative.

La sede di PDC Srl è Bottanuco (Bergamo).



## Un lavoro di gruppo

**La ricerca presentata in queste pagine è il frutto del lavoro di tre anni, condotto con successo grazie all'affiatamento del gruppo formato da Valter Rocchelli, Mara Baronciani - che collaborano dal 1979 - e Loredana Tinelli, che si è unita a loro nel 1997.**

**Valter Rocchelli** - Laureato in Chimica presso l'Università degli Studi di Pavia nel 1976, dopo essersi occupato di analisi e studi di processo di acque di scarico e di altri controlli ambientali, diventa responsabile del laboratorio chimico di Locate Triulzi (MI) della SIVA (Ente Nazionale Cellulosa e Carta), specializzandosi nel controllo analitico delle problematiche legate a carte, cartoni e materiali plastici destinati al contatto con prodotti alimentari. A questo periodo risalgono le prime ricerche sulla valutazione del potenziale inquinante di cartoni ed inchiostri offset, sulla presenza di tracce di microinquinanti nei materiali da imballaggio e sui tentativi di "misurare" il danno organolettico subito da un prodotto alimentare per interazione con il contenitore (con metodi sensoriali e strumentali). Nel 1993, Total Inchiostri (ora Sun Chemical Group) gli affida LCA, il laboratorio di ricerca che svolge analisi e ricerche sul packaging alimentare; in questo contesto vengono prodotti alcuni studi in merito a problematiche di carattere igienico sanitario e organolettico nel campo del confezionamento dei prodotti alimentari. A fine 2000, Rocchelli è chiamato alla direzione generale del nuovo centro di ricerca PDC Srl Packaging Development Centre, dove tuttora opera. Autore di circa 30 pubblicazioni tecniche sulla chimica analitica applicata al settore degli imballaggi, è membro di alcuni gruppi di lavoro sia a livello nazionale (UNI) che a livello europeo (CEN).

**Mara Baronciani** - Dopo il diploma in Chimica Industriale, nel 1979, entra in SIVA SpA, dove matura esperienza sia nel settore ambientale sia nel settore imballaggio, occupandosi del controllo analitico e delle problematiche legate a materiali cartacei e plastici destinati al contatto alimentare, nonché dello sviluppo di metodologie atte a valutare il potenziale inquinante degli imballaggi. Si laurea nel 1988 in Scienze Biologiche presso l'Università Statale di Milano e nel 1995 viene assunta da Total Inchiostri per il laboratorio LCA, dove prosegue l'attività di ricerca sul packaging alimentare producendo diverse pubblicazioni tecniche, fino al novembre 2000, quando passa al nuovo centro di ricerca PDC Srl.

**Loredana Tinelli** - Laureata in Scienze delle Preparazioni Alimentari presso l'Università di Milano nel 1993, si specializza nello studio delle proprietà chimico-fisiche di film plastici destinati al contatto alimentare. Dopo l'attività di ricerca nell'equipe diretta dal professor Luciano Piergiovanni presso il Distam (che si concretizza in importanti pubblicazioni sul packaging alimentare) e alcune esperienze professionali nell'ambito dell'industria alimentare e delle inerenti certificazioni ISO, nel 1997 entra nel laboratorio LCA. In questo ambito si occupa principalmente di problematiche legate all'idoneità dei materiali destinati al contatto con alimenti e allo sviluppo di test sensoriali. Dal 2000 lavora presso il centro di ricerca PDC Srl.

### Ringraziamenti

Gli autori ringraziano i colleghi di PDC Erica Algeri, Maurizio Amicabile e Rita Colombo per la preziosa collaborazione nello svolgimento della ricerca e gli altri "panelisti" provenienti da Fustiplast e da Multipack, per il loro impegno, la passione e la competenza raggiunta dopo un faticoso addestramento.

## Groupwork

**The study presented in these pages is the result of three years work, carried on successfully thanks to the team spirit of the group formed by Valter Rocchelli, Mara Baronciani - who has have been working since 1979 - and Loredana Tinelli, who joined them in 1997.**

**Valter Rocchelli** - With a Chemistry major from Pavia University (1976), after having been involved in analyses and studies concerning drainage water and other environmental controls, Valter Rocchelli was made head of the SIVA (National Italian Cellulose and Paper Body) chemical laboratory at Locate Triulzi (MI), specialised in the analytical control of problems related to paper, cardboard and plastics intended for contact with foodstuffs. His first studies in rating the pollutant potential of offset inks and cartons on the presence of traces of micro pollutants in packaging materials and the attempt to "measure" the organoleptic damage to food products due to their interaction with the container (with sensorial and instrumental methods) hark back to this period. In 1993 Total Inchiostri (now the Sun Chemical Group) appointed him head of their LCA research laboratory for carrying out analyses and studies on food packaging; here he carried out studies on the organoleptic and hygienic sanitary problems in the field of packaging food products. At the end of 2000 Rocchelli was called upon to head the new PDC Srl Packaging Development Centre, where he works to date. Author of around 30 technical publications on analytical chemistry applied to the packaging sectors, he is member of several work groups at both national (UNI) and European (CEN) level.

**Mara Baronciani** - After taking a diploma in Industrial Chemistry in 1979, she joined SIVA SpA, where she built up experience both in environmental matters as well as in the packaging sector, dealing with analytical controls and the problems linked to paper and plastic materials for use in contact with foodstuffs, as well as development of methods suited to rate the pollutant potential of packaging. She majored in 1988 in Biological Sciences at the Milan State University and in 1995 was taken on by Total Inchiostri for its LCA laboratory, where she carried on her studies on food packaging, producing various technical publications; this up to November 2000, when she transferred to the new PDC Srl research centre.

**Loredana Tinelli** - With a Food Preparation Science major from the University of Milan, 1993, she specialised in the study of chemical-physical properties of plastic films for contact with foodstuffs. After her research work in the team headed by professor Luciano Piergiovanni at Distam (that resulted in important publications in food packaging) and some professional experience in the field of the food industry and concerning ISO certification in 1997, she joined the LCA laboratory. Here she was chiefly involved in problems concerning the suitability of materials for contact with foodstuffs and the development of sensorial tests. Since year 2000 she has been working at the PDC Srl research centre.

### Acknowledgements

The authors thank their PDC colleagues Erica Algeri, Maurizio Amicabile and Rita Colombo for their precious cooperation in carrying out the research and the other "panelists" from Fustiplast and Multipack, for their commitment, verve and skills attained after tough training.

### A centre for packaging development

PDC Srl, a polyfunctional study centre created with the objective of constituting a benchmark for the packaging sector. Thanks to the all-round services rendered, the capabilities of the technical personnel employed (that have developed skills and knowhow working at a national and international level), as well as the use of sophisticated tools, this innovatory centre is set to offer an overall approach to packaging problems, among other things constituting an interface for institutional bodies (European and Italian CEN and UNI commissions, Universities and research institutes, main Italian associations in the packaging sector).

The centre is to target a broad and varied range of customers including converters of flexible or rigid materials, producers and/or packers of consumer goods (food and non food), packaging users, raw materials producers and packaging and wrapping machine manufacturers, packaging producers and the mineral water and beverage packaging sector.

### PDC Srl intervenes in the following areas

- Analytical services - Studies on packaging/food interaction; rating as to the suitability of material in coming into contact with foodstuffs; chemical-physical, mechanical and microbiological analyses.
- Research and Development - Shelf-life studies; development of new packaging solutions; material-, product- process- and technology innovation; development of new analytical methodologies; prototyping.
- Design - Packaging design; development of containers; mould design; design of blowing, filling lines, end of line and palletization; creative and graphic study of labels; logo (engraving) and brand; photorealistic creations and prototypes in stereolitho.
- Consultancy and training - Consultancy on standards for materials in contact with foodstuffs; assistance for production processes, conversion and packaging; expert assistance; training as regards materials, processes, technical analytical and standards.

PDC Srl is based at Bottanuco (Bergamo).





Stefano Lavorini

## Post scriptum

Del "residuo solvente" nell'imballaggio flessibile stampato in rotocalco... Ovvero di come i risultati della sperimentazione presentata in queste pagine possano contribuire a definire un quadro più equilibrato di una quanto mai controversa vicenda.

Questo numero dei "Quaderni di ItaliaImballaggio" è dedicato agli end user (e ai converter), che dovrebbero conoscere e saper valutare, o meglio "misurare", il potenziale inquinante degli imballaggi prodotti, trasformati o utilizzati, sia in riferimento al rischio di danno tossicologico che organoleptico.

Si tratta di un supplemento redazionale che testimonia la vivacità e la capacità di cambiamento dell'industria dell'imballaggio flessibile nazionale, che ha saputo creare "valore", in termini di cultura produttiva, risorse tecnologiche e flessibilità, e che ha sempre saputo confrontarsi, da un lato, con i produttori di materie prime e di film e, dall'altra con il mercato.

L'Editore

## Post scriptum

*The "solvent residues" in flexible packaging printed by rotogravure... Or, how the results of the experiment presented in these pages contribute to presenting a more balanced picture of this extremely controversial situation.*

*This edition of the "Quaderni di ItaliaImballaggio" is dedicated to end users (and converters) who should be aware of and be able to gauge, or better, "measure", the polluting potential of the packaging they produce, convert or use, seen both in terms of toxicological as well as organoleptic damage. This is an editorial supplement that bears witness to the liveliness and the capacity for change shown by the Italian flexible packaging industry. An industry, which has built up "value" in terms of its product culture, technological resources and flexibility, and which has always been capable of dealing with the manufacturers of raw materials and films on the one hand and the market on the other.*

The Publisher

# Quaderni

di ItaliaImballaggio

**Supplemento al numero  
3/03 marzo  
di ItaliaImballaggio**

**Direttore responsabile**  
Stefano Lavorini

**Condirettore**  
Luciana Guidotti  
**Servizi redazionali**  
Daniela Binario, Elena Piccinelli, Ado Sattanino  
**Segreteria di redazione**  
Ilaria Molteni

**Segreteria**  
Leila Cobianchi  
**Ufficio tecnico**  
Massimo Conti (conti@dativo.it)

**Traduzioni**  
Dominic Ronayne, K. Moore, A. Tankard

**Progetto grafico e impaginazione**  
Studio Grafico Page - Novate Milanese (MI)  
Vincenzo De Rosa, Rossella Rossi, Tiziana Bailini

**Fotolito e Stampa**  
Ancora S.r.l. - via B. Crespi 30, 20159, Milano

**Supplemento al numero  
3/03 marzo  
di ItaliaImballaggio**  
Pubblicazione iscritta al n. 555 del Registro di Cancelleria del Tribunale di Milano in data 22/10/94  
Pubblicazione iscritta in data 28/10/96 al Registro Nazionale della stampa al n. 5393  
Spedizione in a.p. - 45%- art. 2 comma 20/b legge 662/96 - Filiale di Milano

La riproduzione totale o parziale degli articoli e delle illustrazioni pubblicati su questa rivista è permessa previa autorizzazione della Direzione. La Direzione non assume responsabilità per le opinioni espresse dagli autori dei testi redazionali e pubblicitari

**Redazione, Direzione  
Amministrazione, Diffusione**  
Edizioni Dativo S.r.l.  
Via B. Crespi, 30/2 - 20159 Milano  
Tel. 02/69007733 - Fax 02/69007664  
converting@dativo.it  
http://www.dativo.it

**Organizzazione commerciale: sales@dativo.it**  
**Product manager:** Massimo Chiereghin 02/69007733  
**Sales team (Italia):** Bruno G. Nazzani 02/69007733, Armando Lavorini 02/69007733, Giuseppe Bonetti 347/2390201, Giorgio Casotto 348/5121572, Raul Lorenzoni 349/5648893, Mario Rigamonti 349/4084157

**Sales Representatives**  
**France**  
AD Presse International - ADPI  
34, rue Camille Pelletan, F-92309 Levallois Cedex  
Tel. +33 01 47317530 - Fax +33 01 47310956  
ad-presse-ec@magic.fr

**Germany**  
P.Keppeler Verlag GmbH & Co KG (VerpackungsRundschau)  
Industriestrasse 2 - 63150 Heusenstamm  
Tel.+49/6104/606322 - Fax +49/6104/606323

**UK**  
United Business Media (Packaging Magazine)  
Mark Lenthall Sovereign House, Sovereign Way, Tonbridge, Kent TN9 1RW  
Tel. +44 (0)1732377290 - Fax +44 (0)1732353328

**USA and Canada**  
Summit Publishing Company (Packaging World)  
Joe Angel One IBM Plaza/Suite 2401  
330 N. Wabash Avenue, Chicago, IL 60611  
Tel. +1 312/222-1010 - Fax +1 312/222-1310TN9 1RW

SOCIO EFFETTIVO  
**A.N.E.S.**  
ASSOCIAZIONE NAZIONALE  
EDITORIA PERIODICA SPECIALIZZATA



**GIFLEX** è l'Associazione che raggruppa i produttori di imballaggi flessibili stampati sia in rotocalco che in flessografia. Il Gruppo è integrato nel sistema confindustriale, tramite l'Associazione Nazionale delle Industrie Grafiche, Cartotecniche e Trasformatrici e aderisce alla FPE (Flexible Packaging Europe) attraverso la Divisione Fedes.

**La strategia di GIFLEX fin dall'anno di fondazione (1985) si è sviluppata su diverse linee**

■ preparare le aziende ad integrarsi nel mercato globale, in particolare puntando l'obiettivo sull'Europa, individuata come principale opportunità di sviluppo;

■ migliorare la cultura professionale all'interno delle aziende associate;

■ realizzare una serie di strumenti operativi per consentire alle aziende di definire caratteristiche tecniche e qualità del prodotto in modo efficace e con assoluta sicurezza;

■ offrire un supporto alle aziende nella sfida competitiva, basata su un servizio sempre più completo e integrato con le esigenze del cliente, e dove, fattori determinanti sono la giusta combinazione dei materiali e la qualità della stampa;

■ essere presente presso enti e istituzioni nazionali ed europee per trasmettere e ricevere tutte le istanze e le informazioni utili ad ottenere la necessaria considerazione del proprio comparto industriale;

■ organizzare e partecipare ad eventi importanti a livello nazionale ed internazionale relativi all'imballaggio flessibile.

*GIFLEX is an Italian Association that brings together producers of printed flexible packaging, using both flexo and rotogravure printing technology. This Group is part of the Italian Manufacturers' Association, being part of the National Association of Printing, Paper and Converting Industries, and belongs to the FPE (Flexible Packaging Europe) through its Fedes Division.*

**Ever since its set-up in 1985, GIFLEX's strategy has always been developed along different lines:**

■ to prepare businesses to become part of the global market, especially by focusing on Europe, seen as their major opportunity for development;

■ to improve the professional culture within the member companies;

■ to create a series of operational tools to allow companies to establish the technical characteristics and quality of their products effectively and with total certainty;

■ to offer companies support in facing the challenge of competition, based on providing a constantly updated service in line with customer needs and where the decisive factors are the right combination of materials and print quality;

■ to have a presence within Italian and European bodies and institutions, in order to transmit and receive all applications and information helpful to obtain proper consideration of their own industry;

■ to organise and take part in important events concerning flexible packaging on a national and international scale.



**GIFLEX** Gruppo Imballaggio Flessibile  
P.za Conciliazione 1, 20123 Milano  
Tel. +39/02 4981051 - Fax +39/02 4816947  
info@giflex.it - www.giflex.it