



Report nr. 603-1/14

24 dicembre 2014

## Report nr. 603-1/14

Data: 24 dicembre 2014

**Oggetto: Conformità al Reg. (CE) 1935/2004 di materiali non specificatamente regolamentati**

Gent.mo cliente,

in seguito agli accordi avvenuti a mezzo mail lo scorso 11 novembre 2014, abbiamo provveduto a svolgere le attività analitiche concordate.

I test sono stati effettuati da personale Pack Co. utilizzando la strumentazione disponibile.

Di seguito, dopo la sezione CONCLUSIONI, sono descritte in dettaglio le attività e riportati gli esiti conseguenti.



## **CONCLUSIONI**

**Seppur riscontrando il superamento del limite di migrazione globale nel simulante acido acetico 3% in modalità di contatto ripetuto nel liquido derivante dal terzo contatto, si è potuto constatare che le sostanze responsabili della migrazione non rappresentano criticità, e pertanto il materiale rispetta l'articolo 3 del Reg. (CE) N. 1935/2004 a cui occorre riferirsi per i materiali non specificatamente regolamentati.**

## **DATI GENERALI**

- Data arrivo campioni: 21 ottobre 2014
- Data inizio analisi: 28 ottobre 2014
- Data fine analisi: 24 dicembre 2014
  
- Deviazione dalle procedure di prova concordate: NO

## **CAMPIONAMENTO**

Il campionamento iniziale è stato eseguito dal committente delle prove.

Per l'esecuzione della prova è stata utilizzata la popolazione di provini richiesta dalle norme tecniche adottate.

## **DICHIARAZIONE**

I risultati delle prove qui riportati si riferiscono unicamente ai campioni esaminati.

Il presente rapporto di prova non può essere riprodotto parzialmente senza l'autorizzazione di Pack Co.

## **IDENTIFICAZIONE DEI CAMPIONI ESAMINATI**

**Provini di materiale denominato Paperstone (impiego per taglieri), costituito da carta di recupero e un legante estratto da anacardo.**



## **CONTROLLI ESEGUITI**

**1. Migrazione Globale secondo il DM del 21.3.73 S.O. GU n° 104 del 20/04/73, DM 220 del 26/04/93 S.O. GU n° 162 del 13/07/93, Allegato del Decreto 338 del 22/07/98 GU n° 228 del 30/09/98, DM 299 del 22/12/05 GU n° 37 del 14/02/06, Dir. 82/711/CEE GUCEE L 297 del 23/10/82, Dir. 85/572/CEE GUCEE L 372 del 31/12/1985, Dir. 97/48/CE GUCE L 222 del 12/8/97, Reg. CE 1935/2004 GUCE L 338 del 13/11/04, Reg. (UE) N.10/2011 GUCE L 12 del 15/01/01, Reg. (UE) N.1282/2011 GUCE L 328/22 del 10/12/2011, Reg. (UE) N. 1183/2012 GUCE L 338/13 del 12/12/2012, Reg. (UE) N. 202/2014 GUCE L62 del 4/3/2014; Norme di riferimento: UNI EN 1186 1-15:2003.**

<b>Liquidi simulanti</b>	<b>Condizioni di contatto</b>	<b>Modalità contatto</b>	<b>LR (limite di rilevabilità)</b>
Acido acetico 3% (p/v)	2 ore a 70°C	<b>TOTAL IMMERSION (1)</b>	1 mg/dm <sup>2</sup>
Alcol etilico 50% (v/v)	2 ore a 70°C	<b>TOTAL IMMERSION (1)</b>	1 mg/dm <sup>2</sup>
Isoottano	30 min a 40°C	<b>TOTAL IMMERSION (2)</b>	1 mg/dm <sup>2</sup>
Olio vegetale	2 ore a 70°C	<b>TOTAL IMMERSION (3)</b>	2 mg/dm <sup>2</sup>



- (1): SUPERFICIE DI CONTATTO: 124 cmq LIQUIDO SIMULANTE: 100 ml  
(2): SUPERFICIE DI CONTATTO: 62 cmq LIQUIDO SIMULANTE: 100 ml  
(3): SUPERFICIE DI CONTATTO: 62 cmq LIQUIDO SIMULANTE: 80 ml

## 2. IDENTIFICAZIONE FTIR

Valutazione via FTIR del residuo di migrazione globale al fine di provvedere ad una identificazione certa delle sostanze migrate, eseguita utilizzando lo strumento Cary 630 FTIR Agilent Technologies.

## 3. Analisi via GC-MS del residuo di migrazione globale dopo sua parziale dissoluzione al fine di valutare la natura dei picchi rilevati con l'analisi svolta nelle seguenti condizioni operative:

Colonna Agilent HP5-MS 15 m x 0,25 mm x 0,1 µm  
Autocampionatore per liquidi GERSTEL MPS  
Volume di iniezione: 1 µl  
Gascromatografo Agilent 7890A  
Programmata di temperatura:  
Tiniziale 60°C x 0 min  
Rampa a T1 120°C con 30°C/min  
Rampa a T2 225°C con 10°C/min  
Rampa a T3 295°C con 20°C/min  
Tempo totale: 25 minuti  
Iniettore: On Column  
Carrier: elio a flusso costante 1,8 ml/min  
Spettrometro di massa Agilent 5975C  
Modalità Acquisizione: SCAN  
Intervalli di acquisizione  
da 1,5 min a 10 min da 33 a 400m/z  
da 10 min a 15 min da 33 a 500 m/z  
da 15 min da 33 a 750m/z  
Delay iniziale : 1,25 min

LOD: 2 mg/kg di materiale a contatto con l'alimento



#### 4. Test sensoriale olfattivo secondo la norma UNI EN 1230-1

Il test è svolto ponendo 1 placchetta da circa 62 cm<sup>2</sup> di campione in beuta inodore da 250 ml, condizionata a 23°±2C per 24 ore al buio. La valutazione viene fatta utilizzando un esame per punteggio. Si confronta il campione con un *riferimento a classificazione di odore pari a zero*, che corrisponde ad un'identica beuta, vuota e condizionata come sopra. Si utilizza la scala di valutazione del metodo sotto riportata:

##### Scala di valutazione del metodo

0: nessun odore percepibile;

1: odore appena percepibile (ancora difficile da definire);

2: odore moderato;

3: odore moderatamente intenso;

4: odore intenso.

Il risultato finale è dato dalla mediana di tutti i punteggi individuali.

E' opportuno, affinché si possa considerare il materiale in esame non in grado di indurre un'alterazione sensoriale del prodotto con cui entra in contatto, che il valore della mediana sia inferiore o uguale a 3.

#### 5. Test sensoriale gustativo - Trasmissione del gusto all'acqua - Norma UNI 1230-2

Il test è svolto sull'acqua minerale naturale Levissima mantenuta a contatto con 1 placchetta da circa 62 cm<sup>2</sup> per 24 ore a 40°C.

Segue il test triangolare per differenziazione, confrontando il campione (porzione di prova per l'analisi) con porzioni di simulante identicamente condizionato ma senza il contatto con il campione (porzione di prova di controllo). Nel caso in cui il test per differenziazione sia significativo, segue il test per punteggio per valutare l'intensità della modifica del sapore del simulante, utilizzando la scala di valutazione di seguito riportata:

Scala di valutazione del metodo:



24 dicembre 2014

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

Il risultato finale è dato dalla mediana di tutti i punteggi individuali.

E' opportuno, affinché si possa considerare il materiale in esame non in grado di indurre un'alterazione sensoriale del prodotto con cui entra in contatto, che il valore della mediana sia inferiore o uguale a 3.

## 6. Determinazione di Piombo, Cadmio e Mercurio nel materiale secondo le prescrizioni del documento del Consiglio d'Europa RESOLUTION AP (2002) 1 - ON PAPER AND BOARD MATERIALS AND ARTICLES INTENDED TO COME INTO CONTACT WITH FOODSTUFFS.

1 placchetta da circa 62 cm<sup>2</sup> viene posta in contatto con acido acetico 3% per 24 ore a 40°C. La quantificazione di Piombo (Pb), Cadmio (Cd) e Mercurio (Hg) è effettuata mediante tecnica di analisi ICP Plasma e il risultato confrontato con i limiti indicati dal documento citato e qui di seguito riproposti.

Table 1 - Restriction limits (QM) for cadmium, lead and mercury

Substance	Restriction QM limit (mg/dm <sup>2</sup> paper and board)
Cadmium	0.002
Lead	0.003
Mercury	0.002

Incertezza di misura della concentrazione di Piombo (Pb), Cadmio (Cd) e Mercurio (Hg) nel simulante: **± 0,001 mg/dm<sup>2</sup>**.

## 7. Analisi di screening via HS-GC-MS finalizzata all'identificazione e quantificazione delle sostanze volatili e semivolatili, effettuata sulla traccia della procedura descritta nella norma UNI EN 13628-2:2004, a seguito di condizionamento di circa 0,5 g di campione in esame a 125°C per 30 minuti, con le seguenti condizioni operative:

Colonna Agilent HP5-MS 30 m x 0,25 mm x 1,0 μm  
Autocampionatore di spazio di testa GERSTEL MPS  
Forno: 125°C



Siringa: 135°C  
Volume di iniezione: 1500 µl  
Gascromatografo Agilent 7890A  
Programmata di temperatura:  
T<sub>iniziale</sub> 40°C x 2 min  
Rampa a T<sub>1</sub> 60°C in 5°C/min  
Rampa a T<sub>2</sub> 90°C in 7,5°C/min  
Rampa a T<sub>3</sub> 190°C in 10°C/min  
Rampa a T<sub>4</sub> 285°C in 20°C/min  
Isoterma finale a 285°C per 0,25 min  
Tempo totale: 25 minuti  
Iniettore split-splitless: temperatura 250°C  
Modalità: split 10:1  
Carrier: elio a flusso costante 1,7 ml/min  
Spettrometro di massa Agilent 5975C  
Modalità Acquisizione: SCAN  
Intervallo di acquisizione: da 1,5 min con m/z da 33 a 250  
Intervallo di acquisizione: da 10 min con m/z da 33 a 350  
Intervallo di acquisizione: da 20 min con m/z da 33 a 450  
Delay: 1,5 min

LR (limite di rilevabilità): 0,1 mg/kg

## 8. Screening inteso come ricerca e quantificazione delle sostanze trasferitesi da un lato del materiale, destinato al contatto con alimenti via GC-MS

Una superficie di circa 0,12 dm<sup>2</sup> di materiale viene lavato con 5 ml di una soluzione estraente costituita da EA/ esano in rapporti di 3:1, addizionata con SI (Standard Interno, Metil Eptadecanoato).

Segue l'analisi degli estratti tramite tecnica GC MS di seguito dettagliata:

Colonna Agilent CP Sil 8 CB 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm  
Autocampionatore per liquidi GERSTEL MPS  
Volume di iniezione: 1,5 µl  
Gascromatografo Agilent 7890A  
Programmata di temperatura:  
T<sub>iniziale</sub> 60°C x 0 min  
Rampa a T<sub>1</sub> 90°C a 30°C/min  
Rampa a T<sub>2</sub> 300°C a 10°C/min  
Isoterma finale: 10 minuti a 300°C  
Tempo totale: 32 minuti  
Iniettore: On Column



Modalità: Track Oven

Carrier: elio a flusso costante 1,5 ml/min

Spettrometro di massa Agilent 5975C

Modalità Acquisizione: SCAN

Intervallo di acquisizione:

da m/z = 33 a m/z = 300 da 1,5 a 10 minuti

da m/z = 33 a m/z = 680 da 1,5 a 10 minuti

da m/z = 33 a m/z = 750 da 1,5 a 10 minuti

Delay: 1,5 min

Quantificazione sulla base della risposta dello Standard Interno

LR (limite di rilevabilità): 2 µg/dm<sup>2</sup> di materiale

## **RISULTATI**

### **1. MIGRAZIONE GLOBALE**

<b>Provini Paperstone (impiego per taglieri)</b>			
Simulante: <b>acido acetico 3%(p/v)</b>			
Condizioni di contatto: <b>2 ore a 70°C – 3° contatto</b>			
Modalità di contatto: <b>TOTAL IMMERSION</b>			
Unità di misura: <b>mg/dm<sup>2</sup></b>			
<b>valore determinato</b>	<b>valore medio</b>	<b>incertezza estesa</b>	<b>valore limite secondo il Reg. (UE) N. 10/2011</b>
<b>12,3</b>	<b>12,2</b>	1,3	<b>10±2</b>
<b>12,7</b>			
<b>11,5</b>			





<b>Provini Paperstone (impiego per taglieri)</b>			
Simulante: <b>alcool etilico 50%(p/v)</b>			
<i>Condizioni di contatto: 2 ore a 70°C – 3° contatto</i>			
<i>Modalità di contatto: TOTAL IMMERSION</i>			
Unità di misura: <b>mg/dm<sup>2</sup></b>			
<b>valore determinato</b>	<b>valore medio</b>	<b>incertezza estesa</b>	<b>valore limite secondo il Reg. (UE) N. 10/2011</b>
<b>3,2</b>	<b>4,7</b>	4,8	<b>10 ±2</b>
<b>3,4</b>			
<b>7,5</b>			

<b>Provini Paperstone (impiego per taglieri)</b>			
Simulante: <b>Isottano</b>			
<i>Condizioni di contatto: 30 min a 40°C – 3° contatto</i>			
<i>Modalità di contatto: TOTAL IMMERSION</i>			
Unità di misura: <b>mg/dm<sup>2</sup></b>			
<b>valore determinato</b>	<b>valore medio</b>	<b>incertezza estesa</b>	<b>valore limite secondo il Reg. (UE) N. 10/2011</b>
<b>&lt;2</b>	<b>&lt;2</b>	n.a.	<b>10±2</b>
<b>&lt;2</b>			
<b>&lt;2</b>			



<b>Provini Paperstone (impiego per taglieri)</b>		
<i>Simulante: Olio vegetale</i>		
<i>Condizioni di contatto: 2 ore a 70°C – 1°contatto</i>		
<i>Modalità di contatto: TOTAL IMMERSION</i>		
<i>Unità di misura: mg/dm<sup>2</sup></i>		
<b>valore medio M1</b>	<b>incertezza estesa</b>	<b>valore limite Reg. (UE) N. 10/2011</b>
<b>&lt;2</b>	<b>n.a.</b>	<b>10±3</b>

**M1:** migrazione causata dal primo contatto

<b>Provini Paperstone (impiego per taglieri)</b>		
<i>Simulante: Olio vegetale</i>		
<i>Condizioni di contatto: 2 ore a 70°C – 3°contatto</i>		
<i>Modalità di contatto: TOTAL IMMERSION</i>		
<i>Unità di misura: mg/dm<sup>2</sup></i>		
<b>valore medio M3 – M2</b>	<b>incertezza estesa</b>	<b>valore limite Reg. (UE) N. 10/2011</b>
<b>&lt;2</b>	<b>n.a.</b>	<b>10±3</b>

**M2:** migrazione causata dal primo e secondo contatto

**M3:** migrazione causata dal primo, secondo e terzo contatto

Seppur nelle tabelle sopra esposte siano indicati dei limiti di migrazione globale, questi sono fissati dalla legislazione europea per i materiali plastici, quindi per il **Paperstone (impiego per taglieri)** sottoposto ad analisi sono da considerarsi puramente indicativi trattandosi di un materiale non specificatamente regolamentato. Poiché si osserva un contenuto superamento del limite nel simulante acido acetico 3%, con le due tecniche sotto esposte si è voluto verificare che nel residuo di migrazione non emergessero sostanze critiche o pericolose.

## 2. IDENTIFICAZIONE FTIR

Si riportano di seguito lo spettro FTIR ottenuto con l'analisi del residuo di migrazione globale in acido acetico 3% (simulante B) e un esempio di spettro della glicerina (in quanto gran parte del residuo è costituito da glicerina):

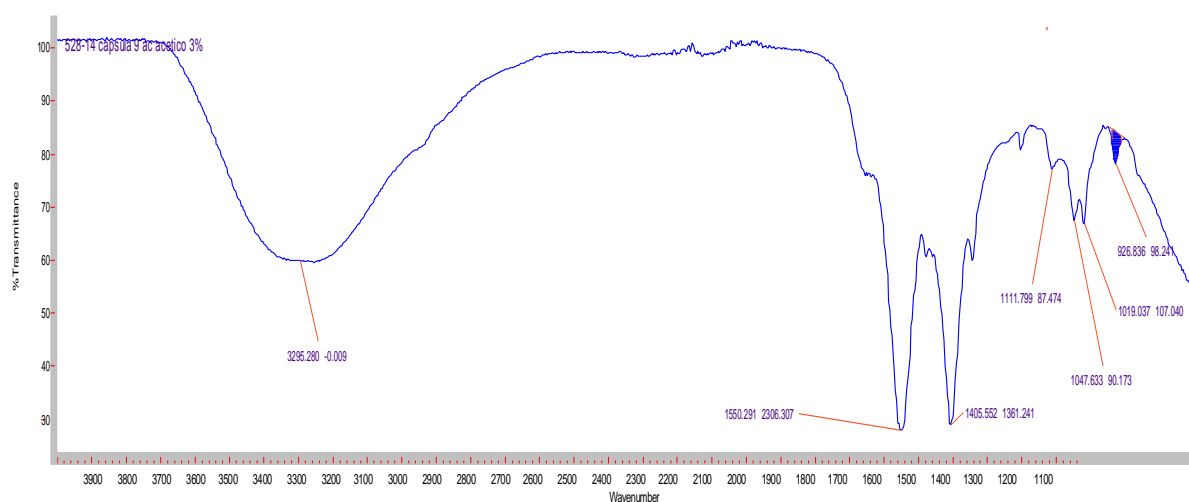


Figura 1 spettro IR del residuo del contatto in acido acetico al 3%

### Figura 1, probabile identificazione picchi:

- 3300  $\text{cm}^{-1}$ : -OH (tipico delle cellulose e glicerina- matrici naturali)
- 1550  $\text{cm}^{-1}$ : N-H (presente nella colla ureica)
- 1400  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{CH}_2$
- 1110  $\text{cm}^{-1}$ : C-O-C e C-O-H (tipica coppia nella cellulosa o nella glicerina)
- 1150  $\text{cm}^{-1}$ : C-O-C (acetato di cellulosa o nella glicerina)

Si è inoltre voluto appurare che quanto migrato nel simulante B fosse equivalente al residuo di migrazione globale ottenuto dal contatto del campione con etanolo al 50% (simulante D1). Lo spettro sottostante mostra una certa equivalenza a quello precedente.

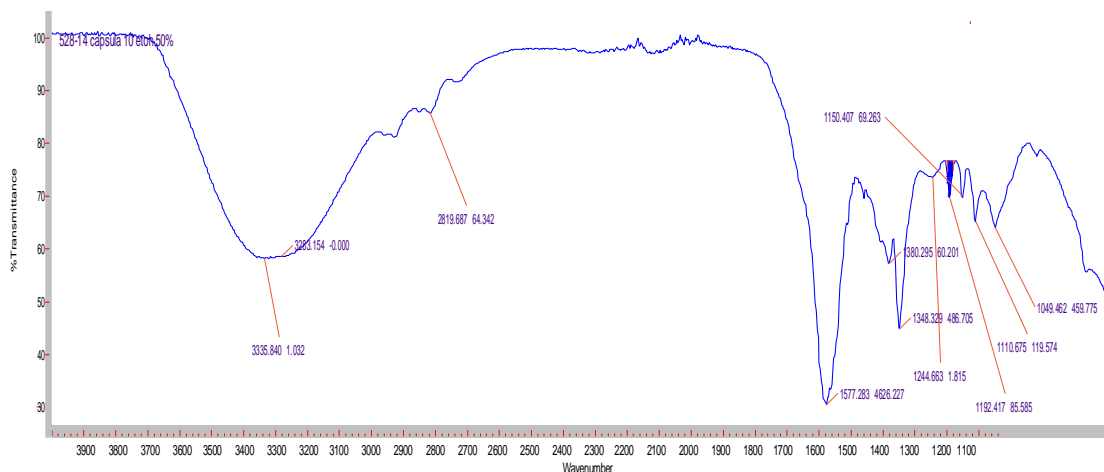


Figura 2 spettro IR del residuo del contatto in ETOH 50%

**Figura 2, probabile identificazione picchi:**

- 1575 cm<sup>-1</sup>: potrebbe appartenere al poliacrilato di sodio (CO) ma anche allo stearato di Calcio
- 1380 cm<sup>-1</sup>: CH<sub>3</sub> dovuto ai CH<sub>3</sub> terminali delle catene degli esteri degli acidi grassi
- 1340 cm<sup>-1</sup>: CH<sub>2</sub>
- 1150 e 1195 cm<sup>-1</sup>: C-O-C (presenti nel PMMA)
- 1110 cm<sup>-1</sup>: C-O-C e C-O-H (tipica coppia nella cellulosa o nella glicerina)
- 1150 cm<sup>-1</sup>: C-O-C (acetato di cellulosa o nella glicerina)

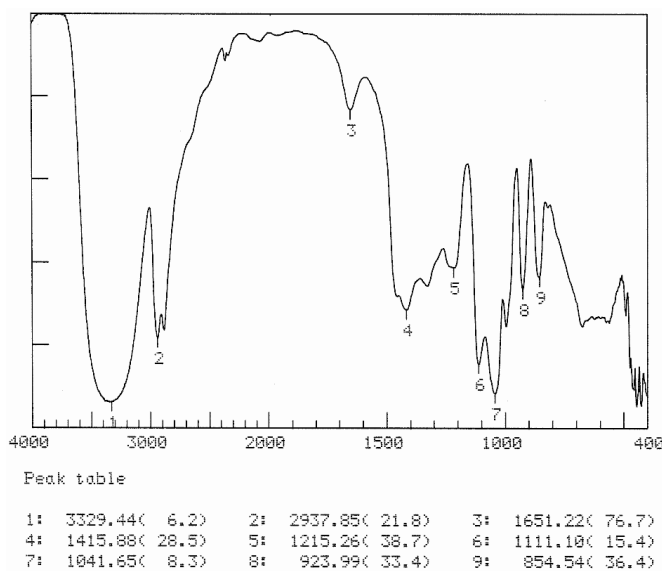


Figura 3 spettro IR della glicerina (fonte: pianetachimica.it)



### 3. Analisi di screening via GC-MS finalizzata all'identificazione e quantificazione delle sostanze semivolatili e non volatili costituenti il residuo di migrazione globale in acido acetico 3%.

Nella tabella seguente si riportano le quantità delle sostanze rilevate con la tecnica indicata sopra, espresse come media delle tre determinazioni effettuate, in mg/kg di materiale, relativo scarto tipo (s.t.) e scarto tipo % (s.t. %):

RT min	estrazione a freddo in agitazione continua con 5 ml miscela etile acetato / n-esano 3/1	lavaggio residuo capsula 3	
		µg nel residuo	% sul residuo
3,69	glicerina	119	0,80
3,0 - 8,1	silossani	8,0	0,053
16,13	Irgafos 168 OX	1,2	0,008
18,33	glicerol tridodecanoato	1,2	0,008
19,86	glicerol tritetradecanoato	1,2	0,008

### 4. Test sensoriale olfattivo secondo la norma UNI EN 1230-1

**L'intensità dell'odore del campione risulta pari a 2 rispetto alla scala di valutazione del metodo.**

Nelle tabelle seguenti si riporta la media e lo scarto tipo (s.t.) dei test sensoriali olfattivi eseguiti dal Panel di Pack Co:

Provini Paperstone (impiego per taglieri)	
test sensoriale olfattivo	
24 ore a 23°C	
mediana	2

## 5. Test sensoriale gustativo - Trasmissione del gusto all'acqua - Norma UNI EN 1230-2

Esiste una differenza percettibile tra la porzione di prova per l'analisi e la porzione di prova di controllo, che ha dato come mediana il valore di **3**. L'intensità del sapore acquisito dall'acqua, dopo il condizionamento a 40°C per 24 ore, risulta comunque accettabile per l'applicazione; alcuni panelisti hanno riscontrato un sapore lievemente amaro e un odore del simulante lievemente putrescente.

<b>Provini Paperstone (impiego per taglieri)</b>	
	<b>test sensoriale gustativo</b>
	<b>24 ore a 40°C</b>
<b>mediana</b>	<b>3</b>

## 6. Determinazione di Piombo, Cadmio e Mercurio nel materiale secondo le prescrizioni del documento del Consiglio d'Europa RESOLUTION AP (2002) 1 - ON PAPER AND BOARD MATERIALS AND ARTICLES INTENDED TO COME INTO CONTACT WITH FOODSTUFFS

<b>Determinazione di Piombo, Cadmio e Mercurio</b>			
Simulante: <b>acido acetico 3%</b>			
Condizioni di contatto: <b>24 ore a 40 °C</b>			
<b>Risultati in mg/dm<sup>2</sup></b>			
<b>Oggetto</b>	<b>Piombo</b>	<b>Cadmio</b>	<b>Mercurio</b>
<b>PROVINO PAPERSTONE (impiego per taglieri) (1)</b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>&lt;0,001</b>
<b>PROVINO PAPERSTONE (impiego per taglieri) (2)</b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>&lt;0,001</b>
<b>PROVINO PAPERSTONE (impiego per taglieri) (3)</b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>&lt;0,001</b>
<b>MEDIA</b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>&lt;0,001</b>
<b>incertezza estesa</b>	<b>n.a.</b>	<b>n.a.</b>	<b>n.a.</b>
<b>Limite QM - RESOLUTION AP (2002) 1</b>	<b>≤ 0,003</b>	<b>≤ 0,002</b>	<b>≤ 0,002</b>

**7. Analisi di screening via HS-GC-MS finalizzata all'identificazione e quantificazione delle sostanze volatili e semivolatili disponibili a migrare dal materiale in esame.**

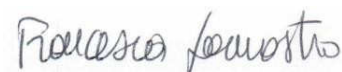
Nella tabella seguente si riportano le quantità delle sostanze rilevate con tecnica indicata sopra, espresse come media delle tre determinazioni effettuate, in mg/kg di materiale, relativo scarto tipo (s.t.) e scarto tipo % (s.t. %)

RT min	volatili e semivolatili HS-GC-MS 125°C 30 min COMPOSTO	PAPERSTONE - ANALISI DI SPAZIO DI TESTA		
		media mg/kg	s.t.	s.t. %
2,73	2,3-butandione	0,1	0,1	76
3,21	acido acetico	1,2	0,5	41
4,52	1-idrossi-2-propanone	0,3	0,2	62
6,37	glicole propilenico	0,4	0,3	73
12,56	fenolo	11,1	4,6	41
13,57	2-etil-1-esanolo	0,6	0,1	23
14,03	2-idrossi-benzaldeide	0,6	0,3	45
21,86	DEP (Di Etil Ftalato)	0,4	0,2	52

**8. Screening inteso come ricerca e quantificazione delle sostanze trasferitesi dal lato stampato al lato interno (set-off), destinato al contatto con alimenti via GC-MS**

Lo screening non ha evidenziato sostanze considerando un LOD pari a 20 µg/dm<sup>2</sup>

Preparato da: Francesca LOMASTRO – Pack Co. S.r.l.



Approvato da: Gianluigi VESTRUCCI – Pack Co. S.r.l.

