

Moca in carta e cartone, i contaminati spia di riciclo

Una base di partenza per introdurre nuovi requisiti di purezza

di G. Padula, F. Vanni, V. Mannoni, C. Gesumundo, S. Giamberardini, M. De Felice
Laboratorio nazionale di riferimento sui Moca, Istituto Superiore di Sanità

La carta e i cartoni costituiscono un materiale largamente utilizzato per la fabbricazione di materiali e oggetti destinati al contatto con gli alimenti. Un progetto pilota ha gettato le basi dell'individuazione di possibili contaminanti spia legati all'uso di materiale di riciclo

I materiali e gli oggetti destinati al contatto con gli alimenti (Moca) in carta e cartone sono largamente utilizzati in diverse fasi della catena alimentare, dal packaging al food service, all'uso domestico. Come tutti i Moca, sono disciplinati prioritariamente dal regolamento (CE) 1935/2004 e dal regolamento (CE) 2023/2006 sulle buone pratiche di fabbricazione. A livello europeo non esistono ad oggi normative specifiche, mentre sono vigenti a livello nazionale.

In Italia i Moca sono disciplinati dal decreto ministeriale 21 marzo 1973 che, negli anni, è stato oggetto di diversi aggiornamenti. Per quanto riguarda la carta e i cartoni, tali aggiornamenti confluiscono nel decreto ministeriale n. 217 del 25 settembre 2007.

La normativa nazionale è basata sulla definizione di liste positive, che individuano le sostanze utilizzabili per la fabbricazione di Moca in carta e cartone (ad esempio, materie fibrose, sostanze di carica, sostanze ausiliarie e coadiuvanti tecnologici), nonché sulla definizione di requisiti di composizione e purezza. Questi ultimi, in particolare, prevedono il rispetto di determinati livelli di piombo e policlorobifenili (Pcb). Tuttavia, il passare degli anni ha apportato molti cambiamenti sia per quanto riguarda i materiali sia le tecnologie di produzione, e proprio in quest'ottica l'Istituto Superiore di Sanità (ISS), in collaborazione con il Ministero della Salute, ha condotto un progetto pilota. Lo studio ha previsto un monitoraggio di Moca in carta e cartone, liberamente reperibili sul mercato presso negozi al dettaglio di grandi e medie dimensioni, al fine di avere un quadro aggiornato sulla possibile presenza di sostanze residue nella carta di primo e secondo impiego. I risultati possono costituire una base di partenza per l'introduzione di nuovi requisiti di purezza nella legislazione nazionale.



Campionamento e definizione degli analiti target

L'analisi della letteratura scientifica ha evidenziato che eventuali contaminanti possono essere presenti sia nei manufatti stampati sia in quelli privi di stampa. Possono essere presenti, inoltre, nel lato a contatto con la parte stampata attestando, quindi, la provenienza non soltanto da processi di riciclo, ma anche da fenomeni di set off (controstampa) ascrivibile a processi di lavorazione difettosa. Si è optato, quindi, per un campionamento il più possibile differenziato di Moca in carta e cartone, sia per la tipologia di oggetto sia per la presenza di stampa. Complessivamente sono stati campionati un totale di 57 Moca di marche e/o confezioni diverse (vedi *Tabella 1*). Nella fase iniziale dello studio è stato individuato un elenco di classi di sostanze spia (contaminanti); in particolare, le classi selezionate sono:

- esteri ortoftalici (di-2-etilesilftalato (Dehp), dibutilftalato (Dbp), benzilbutilftalato (Bbp), diisobutilftalato (Dibp), diisonilftalato

(Dinp), diisodecilftalato (Didp), di-n-ottilftalato (Dnop));

- diisopropilnaftaleni (Dipn);
- idrocarburi alifatici di tipo saturo (Mosh);
- idrocarburi aromatici (ad esempio, xileni);
- benzofenoni e derivati (benzofenone (Bp), 4-metilbenzofenone (4Mbp));
- sostanze a carattere fenolico (con particolare attenzione al bisfenolo A (Bpa)).

Attività sperimentale

L'attività sperimentale ha previsto l'elaborazione di un metodo multianalita, basato sulla tecnica gascromatografia/spettrometria di massa (GC/MS), previa identificazione in prescreening della presenza massiva di ftalati mediante spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT/IR). La preventiva analisi in FT/IR ha confermato, inoltre, per tutti i campioni, la cellulosa come materiale costitutivo prevalente. L'analisi in GC/MS ha consentito la determinazione quali-quantitativa di tutte le classi individuate come sostanze spia,

Tabella 1
Moca analizzati

Tipologia di Moca	Numerosità
Bicchiere	3
Busta erboristeria	1
Busta panetteria	1
Carta da cucina	3
Carta pasticceria (stampi minicolombe)	1
Cartone ortofrutta	2
Cartone pasticceria	2
Cartone per pizza	6
Cartone per pollo	1
Centrino per torta	4
Ciotola	1
Contenitore per fritti	8
Foglio gastronomia	2
Piatto	1
Busta pop corn	1
Scatola cous cous	1
Tovaglietta mensa	2
Tovagliolo	12
Vassoio	5

nonché di alcuni analiti specifici, ad eccezione del Bpa, che è stato analizzato mediante tecnica Hplc con rivelatore a fluorescenza, con una determinazione semi-quantitativa.

Per testare la funzionalità del metodo e, in particolare, l'efficacia di estrazione, un campione di scatola da pizza, già presente in laboratorio per scopi di ricerca, è stato sottoposto ad estrazione utilizzando uno o più solventi in combinazione (esano, etanolo, acetone, isottano, diclorometano, acetonitrile); la scelta finale è ricaduta su una miscela estraente costituita da esano/etanolo (1/1).

L'analisi quali-quantitativa mediante GC/MS è stata eseguita prima in modalità "scansione" (scan mode) per la conferma di identità dei vari analiti. Oltre ai componenti base della cellulosa, sono stati identificati contaminanti derivanti da processo o da uso di maceri. Successivamente l'analisi è stata eseguita in modalità "Selected Ion Monitoring" (SIM mode) per la determinazione quantitativa.

Ad ulteriore approfondimento del progetto,





sono state effettuate anche apposite analisi di screening per l'identificazione di altre sostanze non previste dall'elenco iniziale. A tal fine, sulle soluzioni dei campioni estratti è stata effettuata un'apposita ricerca di tipo "untargeted" a scopi identificativi; la successiva quantificazione è avvenuta con approccio semiquantitativo.

Risultati

I risultati analitici hanno evidenziato che in tutti i campioni sono state identificate e misurate le sostanze individuate come rilevanti ai fini dello studio.

Nella *Tabella 2* è indicata la frequenza di rilevamento rispetto al totale dei campioni analizzati e il relativo range di contaminazione.

Si evidenzia che gli esteri ftalici Dbp, Dibp e Dehp sono i contaminanti rilevati con maggiore frequenza rispetto alle altre sostanze; sono presenti in un gran numero dei Moca campionati e presentano livelli di concentrazione non sostanzialmente differenti. Un'analisi dettagliata dei

Gli esteri ftalici Dbp, Dibp e Dehp sono i contaminanti rilevati con maggiore frequenza

profili di contaminazione dei singoli campioni ha evidenziato, inoltre, che il Dehp è quasi sempre presente insieme ad almeno uno fra Dbp e Dibp e la concentrazione misurata è sempre maggiore di quella degli altri due ftalati.

Un'alta frequenza di riscontro è stata osservata anche per la frazione idrocarburica (misurata come C10), caratterizzata, peraltro, da un range di rilevamento della concentrazione molto ampio. Un altro idrocarburo, il Dipn, è presente in circa la metà dei campioni.

Il Bp e il 4Mbp sono stati rilevati in circa il 30% dei campioni: il profilo di contaminazione dei singoli campioni ha mostrato che mentre il Bp si riscontra anche da solo, il 4Mbp è presente in tracce e solo contemporaneamente al Bp.

Tabella 2
Frequenza di rilevamento e range di contaminazione

Analita	Frequenza di rilevamento %	Range di contaminazione mg/kg
Bp	28	1,04 - 36,37
4Mbp	9	1,07 - 1,16
Dbp e Dibp	91	1,04 - 20,29
Dehp	80	2,49 - 34,65
Deht	17	2,38 - 182,63
Dipn	53	0,98 - 121,36
Idrocarburi C10-C38	73	1,60 - 2216,46
Bpa*	11	0,17 - 2,18

* Determinazione semiquantitativa

Il Bpa è risultato presente nell’11% dei campioni. La sua determinazione è stata effettuata con approccio semiquantitativo, pertanto ne è accertata l’identificazione, ma i livelli misurati sono indizio di un profilo di presenza, non costituendo, tuttavia, un valore consolidato. In particolare, in quattro dei campioni analizzati, la rilevazione di Bpa è accompagnata da livelli e presenza di contaminanti altamente indicativi di uso di carta di riciclo (vedi *Tabella 3*). Per quanto concerne gli analiti inizialmente indicati come “untargeted”, sono state identificate le seguenti sostanze:

- acetil tributil citrato (Atc);
- bis etil esil adipato (Deha);
- dietilene glicole dibenzoato (Degdb) e di-propilene glicole dibenzoato (Dpgdb);
- di isononil estere dell’acido cicloesan dicarbossilico (Dinch).



Tabella 3
Profilo di elevata contaminazione dei campioni con presenza di Bpa

Campione	Analiti mg/kg										
	Bp	4Mbp	Dbp	Dibp	Dehp	Deht	Dipn	C10-C38	Bpa*	Atc	Degdb/Dpgdb*
C17			4,58	5,26	21,34		6,24	192,13	0,17	6,82	
C24	3,60		6,79	9,67	31,58	12,04		313,27	0,65	29,32	66,87
C45	5,25		15,84	20,29	34,65		121,36	1156,60	2,18	73,45	115,82
C46	7,20	1,07	5,16	8,85	29,57	32,39	34,92	250,10	1,09	23,15	

* Determinazione semiquantitativa

Dalle indicazioni rilevate
possono essere pianificati
ulteriori studi
a supporto
della valutazione
di modifiche
per la normativa nazionale

34

Le sostanze “untargeted” riscontrate sono utilizzate come plastificanti e/o in formulazione di adesivi, quindi si presume possano provenire sia da impurezze in processi di lavorazione (ad esempio, precedenti lavorazioni), sia dal processo stesso. Per tale motivo la loro presenza è stata valutata unitamente agli altri dati dell’intero set analitico, per verificare se fossero accompagnati da altri contaminanti spia legati all’uso di materiale di riciclo. La Tabella 3 mostra il profilo di contaminazione dei campioni con maggiore e contemporanea presenza di contaminanti spia.

I quattro campioni elencati nella *Tabella 3* (C17, C24, C45, C46) presentano concentrazioni di idrocarburi (classe Mosh) nel range 192-1157 mg/kg, con la contemporanea presenza di Bpa. In tre di essi è stato rilevato anche Dipn; in particolare, nel campione C45 è stata riscontrata la concentrazione più elevata tra tutti i Moca analizzati. In tutti e quattro i campioni sono presenti, inoltre, Dbp, Dibp, Dehp e Atc. Sono rilevati anche altri plastificanti “untargeted” unitamente a benzo-fenoni e derivati.

Tutto ciò indurrebbe a considerare la possibilità

che, per tali campioni, l’insieme dei contaminanti derivi da processi di produzione/trasformazione/conservazione non condotti secondo buona pratica (ad esempio, macchinari sporchi del lavoro precedente o contaminazione da olio di pompe) oppure da uso di materiale cartario di secondo impiego.

Conclusioni

I dati ottenuti dallo studio mostrano che, nei campioni presumibilmente riciclati, sono presenti, collettivamente o parzialmente:

- idrocarburi di tipo Mosh, la cui presenza ad alte concentrazioni può essere spia di uso di riciclo;
- Dipn, sostanza spia dell’uso di macero, migrabile in fase aerea (come i Mosh) e quindi in grado di contaminare anche per contatto indiretto;
- esteri ortoftalici, contaminanti ubiquitari che, se riscontrati a livelli elevati, fanno ipotizzare l’uso di macero;
- Bp, componente di inchiostri presente in carte stampate che può residuare nell’uso di riciclo;
- Bpa, non presente nella lista positiva delle carte e cartoni del decreto ministeriale 21 marzo 1973, se non come componente di polimeri. La sua presenza nella carta, specialmente in concomitanza delle altre sostanze citate, può essere indizio di uso di carta riciclata.

È da queste indicazioni che possono essere pianificati ulteriori studi a supporto della valutazione di modifiche per la normativa nazionale.