

NO TOXIC

REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE COVS Y DE LA TOXICIDAD DE MATERIALES PROPIOS DEL HÁBITAT

Programa: Líneas de I+D independiente del Plan de Actividades de carácter no económico de AIDIMME

Entregable E.1: Resumen de resultados

Breve descripción.

En el presente documento se incluye una recopilación de las principales tareas llevadas a cabo durante la ejecución del proyecto NO TOXIC, con el objetivo de difundir sus resultados.

Realizado por:
AIDIMME



GENERALITAT
VALENCIANA

iVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

INDICE

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | DESCRIPCIÓN Y OBJETIVO DEL ENTREGABLE | 3 |
| 2 | ESTUDIO DE LA LEGISLACIÓN | 5 |
| 2.1 | EEUU..... | 5 |
| 2.1.1 | Contenido en plomo | 5 |
| 2.1.2 | Formaldehído | 5 |
| 2.1.3 | Proposición 65 | 6 |
| 2.2 | EUROPA | 7 |
| 3 | DESARROLLO DE MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN | 8 |
| 3.1 | Determinación de aceites minerales en materiales celulósicos. | 8 |
| 2.- | Determinación de aminas aromáticas primarias en materiales celulósicos..... | 9 |
| 3.2 | Determinación de anisoles en materiales celulósicos. | 9 |
| 3.3 | Determinación de cloropropanoles en materiales celulósicos. | 10 |
| 3.4 | Determinación de la migración de formaldehído en materiales de madera (o derivados de la madera) destinados a entrar en contacto con alimentos. | 10 |

1 DESCRIPCIÓN Y OBJETIVO DEL ENTREGABLE

El objetivo de las acciones realizadas dentro del proyecto es ampliar el conocimiento sobre la posible toxicidad de diferentes materiales y productos utilizados en el hábitat. En concreto, se estudia la posible liberación-migración de sustancias hacia el usuario y el efecto que éstas podrían tener en la salud de los usuarios.

Campos donde AIDIMME se encuentra trabajando

Calidad del aire interior

La contribución de las emisiones de los materiales a la calidad del aire interior es una de las preocupaciones que nos trasladan nuestros clientes. A través del conocimiento de las sustancias que más contribuyen a desmejorar dicha calidad, las empresas pueden modificar sus procesos productivos con el objetivo de eliminarlas-disminuirlas, mejorando la contribución del material a la calidad del aire interior.

Existen numerosos materiales que pueden ser utilizados para fabricar productos que más tarde se encontrarán en el hábitat: madera y derivados, metales, textiles, plásticos, espumas, etc. Todos ellos se fabrican a través de diferentes procesos de producción donde se utilizan numerosas sustancias químicas (materias primas, aditivos) que más tarde, en función de las condiciones de uso y de la naturaleza de éstas) pueden ser emitidas al ambiente interior.

Contacto alimentario

El Reglamento Marco sobre la legislación de contacto alimentario (Reglamento 1935/2004) establece que los objetos y materiales destinados a entrar en contacto alimentario no deben:

- Representar un peligro para la salud humana
- Provocar una modificación inaceptable de la composición de los alimentos, o
- Provocar una alteración de las características organolépticas de éstos.

Con el objetivo de concretar cómo llegar a cumplir los tres anteriores puntos, el Reglamento establece diferentes familias de materiales para los cuales se desarrollará técnicamente la manera de verificar dichos puntos.

Hasta la fecha, se ha desarrollado la legislación de pocas familias, siendo la legislación sobre objetos y materiales plásticos en contacto con alimentos la más completa (Reglamento 10/2011).

Sin embargo, no se ha desarrollado legislación para materiales metálicos y de madera destinados a entrar en contacto con alimentos.

En AIDIMME se ha desarrollado un proyecto en el que se han estudiado estos materiales para ser destinados a tal uso. Se han elaborado unas Guías para la utilización de materiales metálicos y de madera para uso alimentario y se ha desarrollado una marca que diferencia a materiales y productos aptos para uso alimentario de los que no lo son (2015-2018).

Dado que el uso de diferentes materiales para ser utilizados en contacto alimentario es un tema que sigue generando actualizaciones de la legislación y preocupación por parte de los consumidores, también se han realizado acciones en este proyecto hacia la actualización la información oficial disponible y desarrollo de nuevos métodos analíticos (sobre todo en madera y derivados de la madera) sobre materiales y productos metálicos y de madera en contacto con alimentos.

Otros materiales y/o materias primas

En la fabricación de materiales y productos se utilizan una gran cantidad de productos químicos que pueden, en determinados usos, ponerse en contacto con la piel de los consumidores pudiendo liberar-migrar algunas de dichas sustancias.

En este proyecto se estudian diferentes sustancias utilizadas en la fabricación de materiales que pueden estar limitadas por diferentes legislaciones y/o organismos independientes.

Entre los materiales estudiados, cabe destacar:

- Materiales celulósicos
- Madera y derivados
- Metales y aleaciones (incluida fabricación aditiva)
- Metales preciosos
- Espumas
- Plásticos
- Textil
- Composites

2 ESTUDIO DE LA LEGISLACIÓN

En función del país de destino y del tipo de producto, los requisitos legislativos pueden ser diferentes.

Por otro lado, la legislación es dinámica y constantemente se realizan actualizaciones, por lo que es necesaria una constante dedicación.

A continuación se resumen diferentes legislaciones aplicables a materiales y productos del hábitat según el país de destino de dicho producto.

2.1 EEUU

2.1.1 CONTENIDO EN PLOMO

Consumer product safety commission



Productos para bebés: el contenido en plomo se limita a 100 ppm en los productos de bebés (partes accesibles).

En los recubrimientos de estos productos y en recubrimientos para muebles (para niños y adultos), el plomo se limita a 90 ppm.

2.1.2 FORMALDEHÍDO

Para comercializar productos con EEUU, el tablero que se utilice en los productos exportados debe de ser certificado CARB, de lo contrario el exportador puede encontrarse problemas en la comercialización del producto en dicho mercado.

Desde el pasado 1 de junio de 2018 los tableros derivados de la madera y los productos que contengan estos tableros, sólo podrán acceder al mercado estadounidense si demuestran el cumplimiento con unos límites de emisión de formaldehído (que dependen del tipo de tablero). Para ello, los tableros derivados de la madera deberán encontrarse certificados por una entidad reconocida por la EPA y la CARB, lo que incluye la evaluación de la emisión del tablero y cuestiones de control de producción en fábrica, existiendo unos requisitos relativos al etiquetado de los productos y responsabilidades legales tanto para los fabricantes de tableros, como para los fabricantes de los productos finales y los exportadores.

La obligación, para la exportación a EEUU es que sólo se emplee tablero certificado, y una vez se haga:

- ✓ Además el fabricante de productos acabados debe etiquetar cada producto (o cada caja que contenga un producto acabado) con su nombre, la fecha de producción del producto acabado (mes/año), y una declaración que denote que el producto ha sido fabricado con tableros derivados o compuestos que cumplen con los límites de emisión correspondientes. Asimismo se tiene que incluir esa información en las facturas o albaranes correspondientes. La declaración sería similar a la siguiente “Contains [particleboard, MDF, hardwood plywood] that complies with CARB Phase 2 formaldehyde emission standards in CCR 93120.2(a)”

o “Contains [particleboard, MDF, hardwood plywood] that complies with US EPA TSCA Title VI Compliant”

- ✓ Además se debe guardar los registros de compras y ventas por un periodo de al menos 3 años. A partir de marzo del año que viene (2020) los productos que se adquieran tendrán que cumplir con la EPA (entra definitivamente en vigor) y la declaración tendrá obligatoriamente que indicar ese cumplimiento.

2.1.3 PROPOSICIÓN 65



Es una ley aprobada en el estado de California para, en un principio, proteger los recursos hídricos. En la actualidad, obliga a las empresas que quieran comercializar en el estado, a advertir a los usuarios y señalar sus productos/bienes sobre la exposición a una serie de sustancias químicas que puedan causar cáncer, defectos congénitos o daños reproductivos. Con ello, no tiene por objeto limitar el uso de este tipo de sustancias, sino informar a la ciudadanía de los riesgos de exposición. Dependiendo de los niveles de exposición a la sustancia a causa del producto/bien, es obligada la señalización Prop 65.

Estas sustancias y sus límites son determinados por la Oficina de Evaluación de Riesgos a la Salud Ambiental (OEHHA, Office of Environmental Health Hazard Assessment), que forma parte de la Agencia de Protección al Medio Ambiente de California (CalEPA), y son actualizados anualmente. Los valores de nivel seguro (Safe Harbor level) los determina la propia OEHHA, estableciendo un valor de NSRL (No Significant Risk Levels) para sustancias químicas que pueden provocar cáncer y otro valor de MADL (Maximum Allowable Dose Levels) para las sustancias que pueden provocar toxicidad reproductiva. En algunos casos no se determina un valor, por lo que la empresa está obligada a identificar un nivel seguro, basándose siempre en datos científicos, análisis experimental, etc.

La OEHHA publica los cálculos realizados para la obtención de los NSRL y MADL para la obtención de algunos de los “Safe Harbor Levels” de las sustancias tóxicas. En el caso de sustancias que pueden provocar cáncer, el NSRL se calcula a través del potencial de la sustancia a provocar cáncer, publicados en estudios toxicológicos etc, y se le aplica unos factores de conversión. En el caso del MADL, se divide el NOEL (No Observable Effect Level) por 1000. Además, para obtener los límites seguros donde un etiquetado no es necesario, se ha de tener en cuenta un análisis de exposición al producto y sustancia, distintas vías de contacto (ingesta, inhalación, dérmico), duración (prolongado, corto, cantidad ..), uso, etc.

En el caso de estar por encima de estos niveles seguros, el fabricante queda obligado a incluir una señalización, con un icono de advertencia, del tipo:



“WARNING: This product can expose you to chemicals including [al menos una de las sustancias químicas que están por encima del nivel seguro], which is known to the State of California to cause cancer. For more information, go to www.P65Warnings.ca.gov.”

2.2 EUROPA

En Europa la legislación marco es la conocida como REACH (Reglamento (CE) nº 1907/2006) que entró en vigor el 1 de junio de 2007 y tiene como objetivo principal mejorar la protección para la salud humana y el medio ambiente frente al riesgo que puede conllevar la fabricación, comercialización y uso de las sustancias y mezclas químicas.

En él se establecen limitaciones de uso de ciertas sustancias en materiales y productos, así como los límites de contenido de estas sustancias. La manera de cuantificar dichas sustancias limitadas depende del material. Existen métodos desarrollados para algunos materiales pero algunas sustancias limitadas no tienen método analítico normalizado, con lo que en esos casos nuestros laboratorios desarrollan métodos analíticos para satisfacer las necesidades de las empresas.



También se ha de tener en cuenta la lista de sustancias extremadamente preocupantes (SVHC), las cuales no pueden ser utilizadas en los productos puestos en el mercado por encima de un determinado valor:

<https://echa.europa.eu/es/substances-restricted-under-reach>

<https://echa.europa.eu/es/authorisation-list>

<https://echa.europa.eu/es/candidate-list-table>

En lo que se refiere a los productos del hábitat, las sustancias que cuentan con limitación se muestran a continuación:

| Sustancia | Restricciones |
|--|---|
| Pentaclorofenol y sus sales (PCP) | No superará el 0,1 % en sustancias y preparados comercializados |
| Cadmio | En materiales no superará el 0,01 % en peso |
| Creosotas | No se utilizará en materiales del hábitat |
| Colorantes azoicos | Liberación < 30 ppm |

3 DESARROLLO DE MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Durante el desarrollo del proyecto se ha tenido constancia de la necesidad de desarrollar algunos métodos analíticos debido a la ausencia de normativa-legislación sobre ellos.

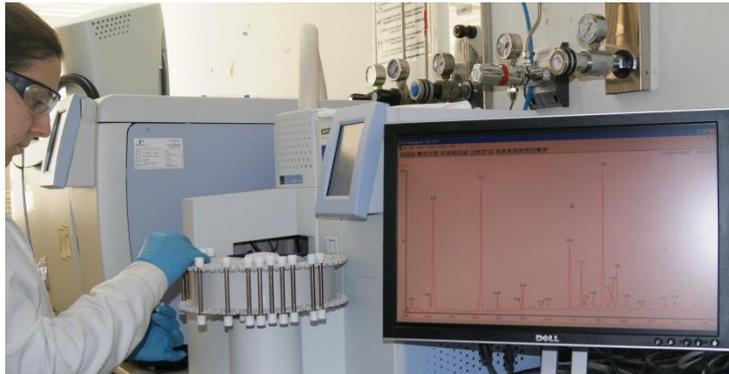
A continuación se enumeran los métodos desarrollados:

3.1 DETERMINACIÓN DE ACEITES MINERALES EN MATERIALES CELULÓSICOS.

A finales de 2017 el BfR (German Federal Institute for Risk Assessment) publicó un documento sobre la migración de aceites minerales en envases de cartón reciclado destinados a entrar en contacto con alimentos.

En el documento se explica que se pueden encontrar en la comida (harina, arroz, pan, cereales, etc) dos tipos de aceites minerales: hidrocarburos saturados (MOSH) e hidrocarburos aromáticos (MOAH). Además comentan que estos tipos de sustancias están asociados a diferentes riesgos relacionados con la salud y que estas sustancias tampoco cuentan con límites de migración.

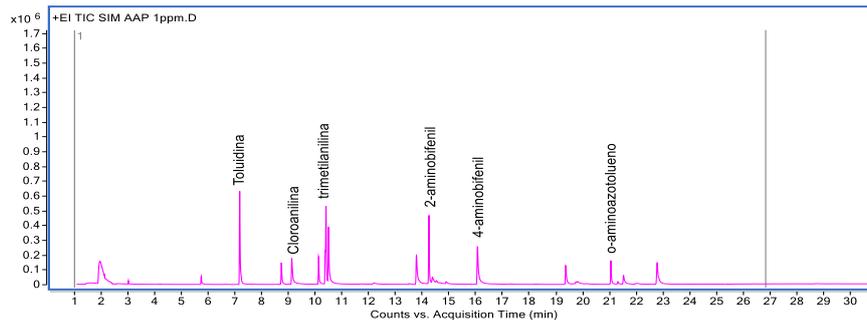
Desde entonces, debido a estos documentos las empresas del sector de los materiales celulósicos destinados a entrar en contacto con alimentos han solicitado la determinación de estos compuestos en sus productos. Tampoco existe un método normalizado para determinar aceites minerales en estas matrices, por lo que AIDIMME se puso a trabajar en un método analítico que diera respuestas a las necesidades del sector basándose en artículos bibliográficos.



Finalmente se desarrolló un método para la determinación de aceites minerales en papel y cartón a través de extracción, separación de las diferentes familias de aceites minerales a través de cartucho de extracción (SPE) y cuantificación a través de cromatografía de gases-masas (GC-MS).

2.- DETERMINACIÓN DE AMINAS AROMÁTICAS PRIMARIAS EN MATERIALES CELULÓSICOS

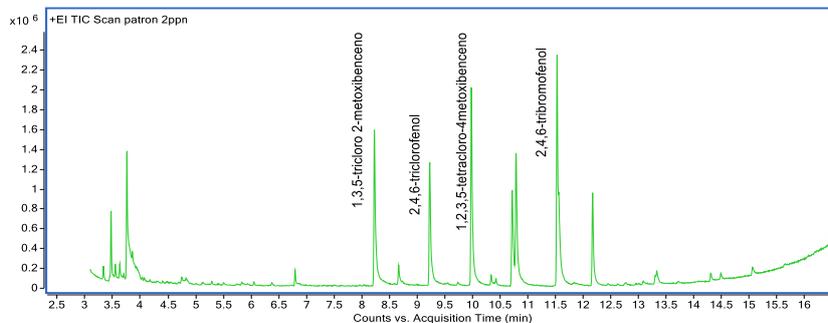
La determinación se realiza a través de extracción acuosa, y extracción con diclorometano y análisis a través de cromatografía de gases-masas (GC-MS). En este sentido, aunque no existe normativa desarrollada para esta caracterización, sí es verdad que se está trabajando en un proyecto de norma.



Cromatograma determinación de aminas aromáticas primarias

3.2 DETERMINACIÓN DE ANISOLES EN MATERIALES CELULÓSICOS.

Este grupo de compuestos se asocia a malos sabores sobretodo en el vino, donde sí existen métodos de determinación. Debido a la posible utilización de estos materiales en contacto con alimentos, este tipo de compuestos están en el punto de mira y las empresas deben de descartar su presencia.



Cromatograma determinación de anisoles, bromofenol y clorofenol

El método desarrollado consiste en una extracción, posterior derivatización con BSTFA-TMCS y posterior análisis por cromatografía de gases-masas (GC-MS). Este grupo de compuestos se asocia a malos sabores sobretodo en el vino, donde sí existen métodos de determinación. Debido a la posible utilización de estos materiales en contacto con alimentos, este tipo de compuestos están en el punto de mira y las empresas deben de descartar su presencia.

3.3 DETERMINACIÓN DE CLOROPROPANOS EN MATERIALES CELULÓSICOS.

Los cloropropanos (1,3-dicloropropan-2-ol, 3-cloro-1,2-propanodiol) pueden aparecer en los materiales celulósicos debido a la degradación de la epíclorhidrina. Esta sustancia se utiliza como agente que aumenta la resistencia en húmedo de estos materiales y es utilizada en la producción de papel y cartón.

El método consiste en extracción de la muestra, separación (SPE), evaporación a sequedad y redisolución. Posterior derivatización con BSTFA-TMCS y posterior análisis por cromatografía de gases-masas (GC-MS).

3.4 DETERMINACIÓN DE LA MIGRACIÓN DE FORMALDEHÍDO EN MATERIALES DE MADERA (O DERIVADOS DE LA MADERA) DESTINADOS A ENTRAR EN CONTACTO CON ALIMENTOS.

Para los envases hortofrutícolas, se ha comparado los resultados obtenidos por métodos normalizados (UNE-EN 717-3 y UNE-EN ISO 12460-3) con los resultados obtenidos con un método basado en la adsorción de formaldehído con DNPH y posterior desorción y análisis por HPLC). De hecho, aún se sigue trabajando en dicho método de adsorción.



