Εκτίμηση της έκθεσης βρεφών και νηπίων σε φωτοεκκινητές και πλαστικοποιητές που προέρχονται από υλικά συσκευασίας

Ε.Πουλιμά, Σ. Κόντου, Ε. Λαμπή

Αν. Τσόχα 16, 11521, Αθήνα, Γενικό Χημείο του Κράτους,
Β΄ Χημική Υπηρεσία Αθηνών, Εργαστήριο Υλικών και Αντικειμένων σ' Επαφή με Τρόφιμα
e-mail: e.poulima@gcsl.gr

Περίληψη

Εξετάστηκαν 54 δείγματα πλαστικών και χάρτινων συσκευασιών τροφίμων, προοριζόμενα κυρίως για βρέφη, νήπια και μικρά παιδιά. Όλες οι συσκευασίες έφεραν εκτυπώσεις στην εξωτερική πλευρά, η οποία δεν έρχεται σε επαφή με το τρόφιμο. Οι οργανικές ουσίες που βρέθηκαν ως συστατικά των συσκευασιών, μετά από εκχύλισή τους με δι-αιθυλαιθέρα, ταυτοποιήθηκαν με Χρωματογραφία GC-MSD και ήταν κυρίως φωτοεκκινητές, πλαστικοποιητές και πρόσθετα. Η περιεκτικότητα των ουσιών αυτών στα υλικά συσκευασίας, εκτιμήθηκε ημιποσοτικά με μέθοδο εσωτερικού προτύπου και Χρωματογραφία GC-FID. Βάσει των ευρημάτων που προέκυψαν, επιλέχτηκαν 8 από τις 54 συσκευασίες και αναλύθηκαν τα αντίστοιχα συσκευασμένα τρόφιμα, με σκοπό τη διερεύνηση της παρουσίας αναμενόμενων επιμολυντών (9 φωτοεκκινητών και δύο πλαστικοποιητών) στα τρόφιμα, εφαρμόζοντας πολυδύναμη μέθοδο GC/MS επιλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (SIM mode). Κατά τη διερεύνηση ανιχνεύτηκαν μερικοί από τους αναμενόμενους επιμολυντές στα τρόφιμα, αλλά σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τα επίπεδα που θα μπορούσαν να εγείρουν ανησυχία. Συνεπώς στην παρούσα μελέτη δε διαπιστώθηκε ενδεχόμενος κίνδυνος έκθεσης της ευαίσθητης ομάδας των μικρών παιδιών σε επιμολυντές που προέρχονται από τη συσκευασία τροφίμων, μέσω μετανάστευσης.

Λέξεις-Κλειδιά: υλικά συσκευασίας, φωτοεκκινητές, πλαστικοποιητές, GC-FID, GC-MSD

Abstract

54 samples of plastic and paper food packaging, intended for infants and young children, were examined. All packages were printed on the outer, nonfood contact side. The organic substances found as components of the packages, after extraction with diethyl ether, were identified by Chromatography GC-MSD. Photoinitiators, plasticizers and additives were mainly found. The content of these substances in the food contact materials, was estimated semi-quantitatively by an internal standard method and GC-FID Chromatography. Based on the findings, 8 out of 54 packages were selected and the corresponding packaged food analyzed by GC/MS (SIM mode) to investigate the presence of expected contaminants (9 photoinitiators and 2 plasticizers) in food. During this investigation, some of the expected contaminants were detected in foods, but at concentrations below levels of concern. Therefore, in the present study no potential risk of the sensitive group of young children exposure to contaminants from food packaging, through migration, was found.

Keywords: food contact materials, photoinitiators, plasticizers, GC-FID, GC-MSD

1. Εισαγωγή

Οι φωτοεκκινητές χρησιμοποιούνται για τον φωτοπολυμερισμό με UV ακτινοβολία, κατά την εκτύπωση μελανιών. Η τοξικολογική δράση των ουσιών αυτών έχει μελετηθεί σε πειραματόζωα και βρέθηκε ότι είναι ενώσεις τοξικές για τα νεφρά και το ήπαρ, προκαλούν διαταραχές στο αναπαραγωγικό σύστημα, αλλά δεν προκαλούν γενετικές ανωμαλίες και μεταλλάξεις.
Οι πλαστικοποιητές είναι ομάδες οργανικών ουσιών που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία των πλαστικών, ως πρόσθετα. Προστίθενται στη μάζα των πολυμερών, παρέχοντας στο πλαστικό μεγαλύτερη ευκαμψία και αντοχή. Χρησιμοποιούνται επίσης ως πρόσθετα στα μελάνια εκτύπωσης και στις συνθετικές κόλλες. Λόγω του τεράστιου αριθμού εφαρμογών των πλαστικών (παιχνίδια, συσκευασίες τροφίμων & φαρμάκων, ιατρικές συσκευές, οικοδομικά υλικά, προσωπικά είδη φροντίδας, κλπ) η παρουσία των πλαστικοποιητών ως επιμολυντών διαπιστώνεται παντού, όπως πχ στα τρόφιμα, στο περιβάλλον, στον ανθρώπινο οργανισμό. Η μετανάστευσή τους στα τρόφιμα έχει μελετηθεί εκτενώς, καθώς πολλοί από αυτούς έχουν χαρακτηριστεί ως πιθανοί ενδοκρινικοί διαταράκτες.
Η έκθεση των βρεφών και νηπίων σε ορισμένους επιμολυντές, ιδιαίτερα όσους ενοχοποιούνται ως ενδοκρινικοί διαταράχτες προβληματίζει ιδιαίτερα τη διεθνή κοινότητα τα τελευταία χρόνια. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διευρεύνηση της παρουσίας φωτοεκκινητών και πλαστικοποιητών τόσο σε συσκευασίες τροφίμων όσο και στα αντίστοιχα συσκευασμένα τρόφιμα, που προορίζονται για βρέφη/νήπια και μικρά παιδιά, ώστε να εκτιμηθεί ο κίνδυνος μετανάστευσής τους και η έκθεση των ευαίσθητων αυτών ομάδων του πληθυσμού. Σημειώνεται ότι οι εκτυπωμένες συσκευασίες τροφίμων υπόκεινται στις γενικές διατάξεις του Κανονισμού ΕΚ 1935/2004, ο οποίος, μεταξύ άλλων, προβλέπει τη θέσπιση ειδικών μέτρων για κάθε κατηγορία Υλικών και Αντικειμένων που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα (ΥΑΕΤ). Τα εκτυπωτικά μελάνια αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία ΥΑΕΤ για την οποία δεν έχουν ακόμα θεσπιστεί ειδικά μέτρα, σε επίπεδο Ε.Ε.

2. Μεθοδολογία - Αποτελέσματα

Συλλέχθηκαν πενήντα τέσσερα (54) συσκευασμένα τρόφιμα σε πλαστικές και χάρτινες συσκευασίες, με εκτυπώσεις εξωτερικά. Οι συσκευασίες αυτών των προϊόντων αναλύθηκαν για την ταυτοποίηση και ημιποσοτική εκτίμηση της περιεκτικότητάς τους σε οργανικές ουσίες (πρόσθετα/μονομερή), με ιδιαίτερη έμφαση στις ουσίες που ανήκουν στις ομάδες των πλαστικοποιητών και των φωτοεκκινητών. Ακολούθως, 8 δείγματα τροφίμων (προϊόντα δημητριακών), στη συσκευασία των οποίων μετρήθηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πλαστικοποιητών και φωτοεκκινητών αναλύθηκαν στοχευμένα, ως προς την παρουσία σε αυτά των αναμενόμενων επιμολυντών από μετανάστευση εκ της συσκευασίας.

2.1 Ανάλυση δειγμάτων εκτυπωμένων υλικών συσκευασίας

2.1.1. Πειραματικό μέρος

Αντιπροσωπευτικό μέρος της συσκευασίας τεμαχίστηκε σε μικρά κομμάτια. Ζυγίστηκαν 0,3g αυτού και εκχυλίστηκαν με 2ml προτύπου διαλύματος μίγματος C12, C20 & C24 σε διαιθυλαιθέρα, για 30min σε λουτρό υπερήχων. Έγινε ημι-ποσοτική εκτίμηση της περιεκτικότητας των περιεχομένων προσθέτων με χρωματογραφία GC/FID, βάσει της απόκρισης των εσωτερικών προτύπων (n-αλκανίων: C12, C20, C24). Χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος Varian CP-3800-CS, με τριπλό δειγματολήπτη Compi PALCs, με δύο ανιχνευτές ιονισμού φλόγας και τριχοειδή στήλη OPTIMA5 – 0,25μm, διαστάσεων 30m και 0,25mm id. Η ταυτοποίηση των περιεχομένων οργανικών ουσιών βασίστηκε στην ανάλυση με GC/MS (full scan mode - πλήρης σάρωση ιόντων) των εκχυλισμάτων των δειγμάτων και στη σύγκριση του φάσματος μάζας των χρωματογραφικών κορυφών με τα φάσματα προτύπων ουσιών, μέσω της ηλεκτρονικής βιβλιοθήκης φασμάτων NIST.05. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα GC-MS του οίκου Agilent μοντέλο 6890, με ανιχνευτή 5973 MSD, αυτόματο δειγματολήπτη 7683, και τριχοειδή στήλη HP 5MS (5% Phenyl Methyl Siloxane) και διαστάσεων 30m x 0,25mm x 0,25μm.

2.1.2. Αποτελέσματα

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της ανάλυσης των 54 δειγμάτων εκτυπωμένων υλικών συσκευασίας.

Πίνακας 1: Φωτοεκκινητές και πλαστικοποιητές που ταυτοποιήθηκαν στα εκτυπωμένα υλικά συσκευασίας.

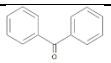
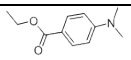
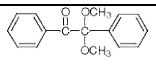
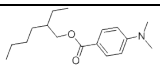
Ονομασία ουσίας (CAS)	**Αριθμός θετικών δειγμάτων**	**Υψηλότερη περιεκτικότητα (mg/kg)**	**Λειτουργικότητα / προέλευση**	**Περιορισμοί**
Acrylophenone (768-03-6)	3	25	Φωτοεκκινητής	Μη αξιολογημένη
Benzophenone, BZP (119-61-9)	6	50	Φωτοεκκινητής & πρόσθετο πλαστικών	SML=0,6mg/kg
2,2 Dimethoxy-2phenylacetophenone, DMPAP (24650-42-8)	1	10	Φωτοεκκινητής	Μη αξιολογημένη
4 Phenyl benzophenone, 4-PheBZP (2128-93-0)	3	40	Φωτοεκκινητής	Μη αξιολογημένη
2-ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoate, EHDAB (21245-02-3)	3	50	Φωτοεκκινητής	SML=2,4 mg/kg (Swiss Ordinance)
Tributyl acetyl citrate , ATBC (77-90-7)	19	2050	Πρόσθετο πλαστικών (πλαστικοποιητής), εκτυπωτικών μελανιών	SML(T)=60 mg/kg
1-Propane 1,2,3 tricarboxylic tributyl ester (7568-5-83)	16	200	NIAS of ATBC	
Decanedioic dibutyl ester, DBS (109-43-3)	6	815	Πρόσθετο πλαστικών (πλαστικοποιητής), εκτυπωτικών μελανιών	SML(T)=60 mg/kg
Di-Butyl phthalate (84-74-2)	13	30	Πρόσθετο πλαστικών (πλαστικοποιητής), εκτυπωτικών μελανιών	SML=0,3mg/kg
Bis(2-methyl)propyl phthalate (84-69-5)	5	60	Πρόσθετο σε εκτυπωτικά μελάνια	
Phthalic anhydride (85-44-9)	3	315	Μονομερές ή πρόσθετο πλαστικών, εκτυπωτικών μελανιών	
Di n Octyl phthalate (117-84-0)	3	40	Πρόσθετο σε εκτυπωτικά μελάνια	Μη αξιολογημένη
Adipic acid bis (2-ethylhexyl) ester , DEHA (103-23-1)	5	1220	Πρόσθετο πλαστικών (πλαστικοποιητής), εκτυπωτικών μελανιών μελάνια	SML=18mg/kg

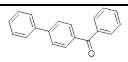
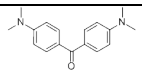
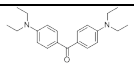
2.2 Ανάλυση δειγμάτων συσκευασμένων τροφίμων

2.2.1 Πειραματικό μέρος

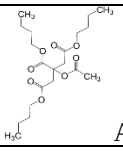
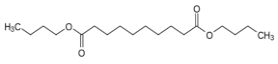
Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης εννέα φωτοεκκινητών και δύο πλαστικοποιητών στα τρόφιμα αναπτύχθηκε πολυδύναμη μέθοδος GC/MS επιλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (SIM mode). Παρασκευάστηκαν πρότυπα διάλυματα μιγμάτων των προς ανάλυση ουσιών (BZP, 4-Me-BZP, EDAB, EHDAB, DEAB, ITX, MK, 4-PheBZP, DMPA, ATBC, DBS) και εσωτερικού προτύπου δευτεριωμένης βενζοφαινόνης (D10-BZP). Κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε μια ουσία με βάση την απόκριση της ουσίας προς την απόκριση του εσωτερικού προτύπου.
Η προκατεργασία του τροφίμου βασίστηκε σε μέθοδο από τη βιβλιογραφία προσδιορισμού της βενζοφαινόνης σε τρόφιμα (Van Hoeck et al. 2010) και περιλαμβάνει την εκχύλιση 5g δείγματος τροφίμου με 20mL μίγματος διαλυτών MeCl2:ACN (1:1) και καθαρισμό του εκχυλίσματος με την τεχνική SPE. Τα δείγματα τροφίμων εμβολιάστηκαν με 50 μL διαλύματος εσωτερικού προτύπου (100 mg/L) πριν την προσθήκη του διαλύτη εκχύλισης. Το τελικό διάλυμα μετά από τον καθαρισμό των δειγμάτων αναλύθηκε σε SIM mode στο σύστημα GC-MS που περιγράφεται ανωτέρω.
Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου, με βάση την απόκριση λευκού δείγματος, είναι 20 μg/kg για όλους τους αναλύτες πλην της DMPAP, για την οποία η απόκριση του λευκού δείγματος υπήρξε υψηλή, ενδεχομένως λόγω παρεμποδίσεων από τα χρησιμοποιούμενα υλικά (στήλες SPE) και αντιδραστήρια. Αντιστοίχως το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου είναι 60 μg/kg για όλους τους φωτοεκκινητές και 200 μg/kg για την DMPAP.
Στους Πίνακες 2 και 3 παρουσιάζονται τα επιλεχθέντα ιόντα για την επιβεβαίωση της ταυτότητας (qualifier ion) των εξετασθέντων φωτοεκκινητών και πλαστικοποιητών αντιστοίχως, καθώς και αυτά για την ποσοτικοποίησή τους (quantifier ion).

Πίνακας 2: Ιόντα για την ποσοτικοποίηση (quantifier ion) και επιβεβαίωση (qualifier ion) της ταυτότητας των φωτοεκκινητών

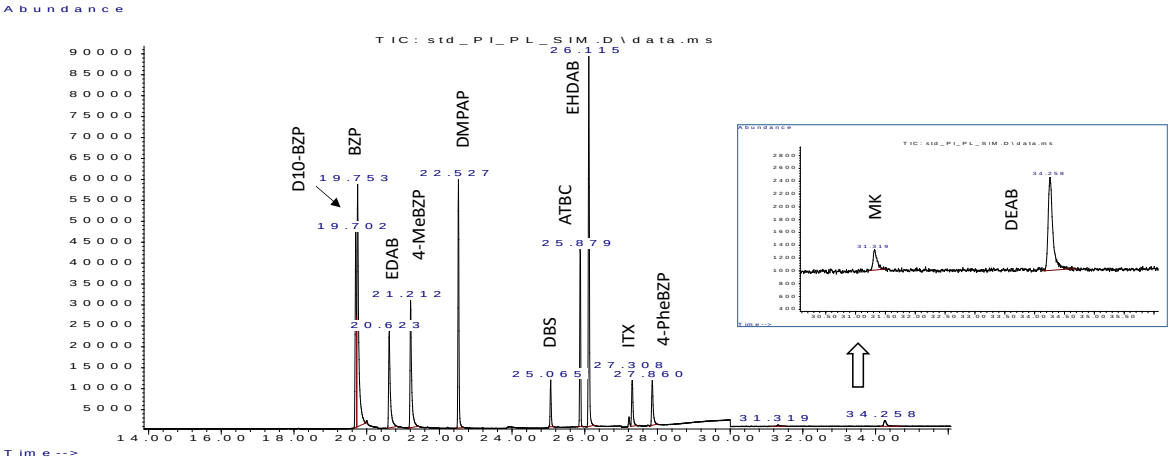
Φωτοεκκινητής	Συντακτικός τύπος	QUAN (m/z)	QUAL1 (m/z)	QUAL2 (m/z)
Βενζοφαινόνη (CAS No 119-61-9)	 BZP	105	182	77
4-Διμεθυλαμινοβενζοϊκός αιθυλεστέρας (CAS No 10287-53-3)	 EDAB	148	164	193
4- Μέθυλο-βενζοφαινόνη (CAS No 134-84-9)	4-Me-BZP	119	196	77
2,2 διμεθοξυ-2-φαινυλ ακετοφαινόνη (CAS No 24650-42-8)	 DMPAP	151	105	77
4-(διμεθυλαμινο) βενζοϊκός 2-αιθυλεξυλεστέρας (CAS No 21245-02-3)	 EHDAB	165	148	277
Ισοπροπυλο- θειοξανθόνη (CAS No 75081-21-9)	ITX	239	254	184

4-Φαινυλ-Βενζοφαινόνη (CAS No 2128-93-0)	 4-PheBZP	152	181	258
MIchler's ketone (CAS No 90-94-8)	 MK	268	148	224
4,4'-δις (διαιθυλαμινο) - βενζοφαινόνη (CAS No 90-93-7)	 DEAB	309	324	265

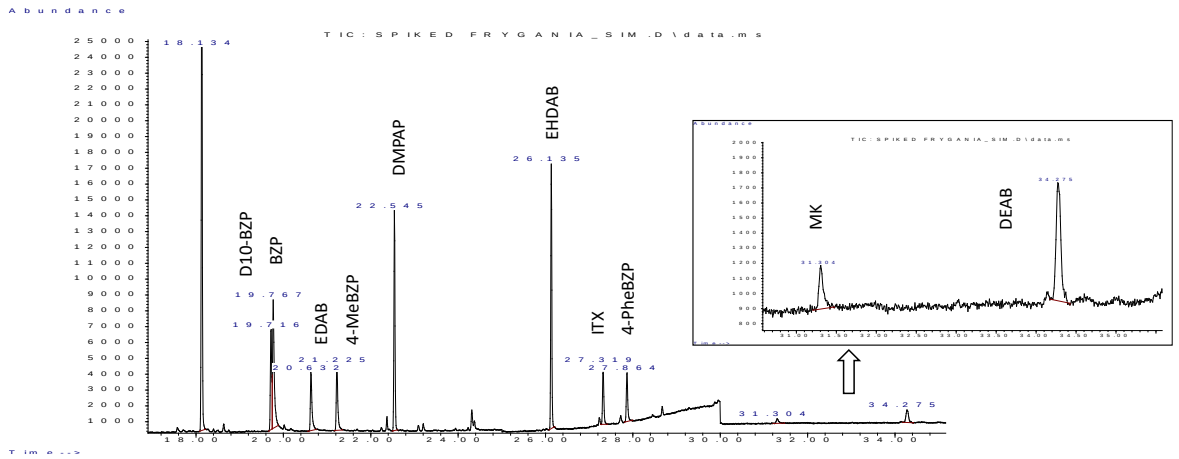
Πίνακας 3: Ιόντα για την ποσοτικοποίηση (quantifier ion) και επιβεβαίωση (qualifier ion) της ταυτότητας των πλαστικοποιητών

Πλαστικοποιητής	Συντακτικός τύπος	QUAN (m/z)	QUAL1 (m/z)	QUAL2 (m/z)
2-Ακετυλοκιτρικός τριβουτυλεστέρας, (CAS No 77-90-7)	 ATBC	185	259	157
Δι-βουτυλ-σεβακικός εστέρας (CAS No 109-43-3)	 DBS	241	185	199

Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα GC-MS (SIM) πρότυπου διαλύματος βαθμονόμησης και στο Σχήμα 2 αντιστοίχως χρωματογράφημα δείγματος τροφίμου, εμβολιασμένου με μίγμα 9 φωτοεκκινητών.



Σχήμα 1: Αντιπροσωπευτικό GC-MS (SIM) χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος 9 φωτοεκκινητών και 2 πλαστικοποιητών (1,5 mg/L)



Σχήμα 2: GC-MS (SIM) χρωματογράφημα δείγματος τροφίμου (παιδική φρυγανιά) εμβολιασμένου με 9 φωτοεκκινητές σε επίπεδο συγκέντρωσης 0,6 mg/kg

2.2.2 Αποτελέσματα

Σε 4 από τα 8 εξετασθέντα δείγματα συσκευασμένων τροφίμων ανιχνεύτηκε η παρουσία βενζοφαινόνης (BZP), αλλά μόνο σε ένα δείγμα εξ αυτών η συγκέντρωσή της βρέθηκε να ανέρχεται σε μετρήσιμα επίπεδα (60 μg/kg). Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στο υλικό συσκευασίας του δείγματος αυτού δεν ανιχνεύτηκε BZP, γεγονός που υποδηλώνει πιθανή επιμόλυνση του τροφίμου από άλλες πηγές κατά τα προηγούμενα στάδια της επεξεργασίας του. Όλα τα εξετασθέντα δείγματα τροφίμων βρέθηκαν αρνητικά ως προς την παρουσία EDAB, 4-Me-BZP,DMPAP, EHDAB, ITX, 4-PheBZP, MK και DEAB, ενώ σημειώνεται ότι σε υλικά συσκευασίας είχε εντοπιστεί η παρουσία ενός ή περισσότερων από τα BZP, EHDAB, DMPAP, 4-PheBZP.
Τα εξετασθέντα δείγματα τροφίμων ήταν συσκευασμένα είτε σε εσωτερική συσκευασία εντός της εκτυπωμένης χάρτινης εξωτερικής συσκευασίας ή ήταν συσκευασμένα απευθείας σε πολυστρωματικές συσκευασίες με εξωτερική εκτύπωση. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται χαρακτηριστικό παράδειγμα για τη «μεταφορά» φωτοεκκινητών από την εξωτερική συσκευασία στην εσωτερική και στο τρόφιμο.

Πίνακας 3: Παράδειγμα «μεταφοράς» φωτοεκκινητών από τη συσκευασία στο τρόφιμο

	BZP	EHDAB	4-PheBZP
Εξωτερική χάρτινη συσκευασία	8 mg/kg	37 mg/kg	42 mg/kg
Εσωτερική πλαστική συσκευασία	0,3 mg/kg	0,3 mg/kg	0,5 mg/kg
Τρόφιμο - Μπισκότα ολικής άλεσης	traces	<LOD	<LOD

Το μεγαλύτερο δυναμικό μετανάστευσης εμφανίζει η BZP, όπως είναι αναμενόμενο λόγω του μικρότερου MB και της μεγαλύτερης πτητικότητάς της, ωστόσο η συγκέντρωσή της στα τρόφιμα που εξετάστηκαν ήταν χαμηλή, πολύ μικρότερη του ορίου ειδικής μετανάστευσής της (SML: 0,6 mg/kg), που προβλέπεται από τον Καν. (ΕΕ) 10/2011.
Ο πλαστικοποιητής ATBC βρέθηκε σε δύο δείγματα τροφίμων σε επίπεδα (< 5 mg/kg) πολύ χαμηλότερα του ορίου ειδικής μετανάστευσης (SML: 60mg/kg) ενώ η συγκέντρωσή του στο υλικό της συσκευασίας των δειγμάτων κυμαινόταν από 570 έως 1570 mg/kg. Δεν

ανιχνεύτηκε στά τρόφιμα που εξετάστηκαν ο πλαστικοποιητής DBS που βρέθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις στη συσκευασία ορισμένων δειγμάτων τροφίμων.

3. Συμπεράσματα – Πρόταση

Ως γενικό συμπέρασμα από τη μελέτη αυτή προκύπτει ότι στα τρόφιμα που εξετάστηκαν δε διαπιστώθηκε παρουσία φωτοεκκινητών σε επίπεδα ανώτερα του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου, με εξαίρεση τη βενζοφαινόνη που ανιχνεύτηκε μεν σε 4 από τα 8 εξετασθέντα δείγματα αλλά η συγκέντρωσή της σε αυτά δεν υπερέβαινε τα 60 μg/kg . Επίσης δε μετρήθηκε στα τρόφιμα αξιοσημείωτη μετανάστευση άλλων προσθέτων από τη συσκευασία.
Συνεπώς, στην παρούσα μελέτη δεν εντοπίστηκε ενδεχόμενος κίνδυνος της ευαίσθητης ομάδας των βρεφών και νηπίων μέσω της διατροφικής έκθεσης σε ουσίες που προέρχονται από τη χρήση εκτυπωμένων υλικών συσκευασίας τροφίμων.
Στο Εργαστήριό μας βρίσκεται σε εξέλιξη μελέτη για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων αυτών με βάση την εξέταση μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων καθώς και άλλων επιμολυντών προερχόμενων από εκτυπωμένα υλικά συσκευασίας.

4. Βιβλιογραφία

Β΄ Χημική Υπηρεσία Αθηνών, Τμήμα Β΄ *«Ημιποσοτική εκτίμηση της Ειδικής Μετανάστευσης Χημικών Ουσιών από Πλαστικά»*. Κωδικός Μεθόδου: ΕΜ4, σελ.1-15, 2016.

Van Hoeck E., De Schaetzen T., Pacquet C., Bolle F., Boxus L., Van Loco J. "*Analysis of benzophenone and 4-methylbenzophenone in breakfast cereals using ultrasonic extraction in combination with gas chromatography–tandem mass spectrometry (GC–MSn)*" Anal. Chim. Acta 663(1), p.p. 55-59, 2010