



INFORME PARA AMC

ESTUDIO DE MIGRACIÓN EN VAJILLA DE PP

SUMINISTRADOS POR:

A.M.C.-ARTICULOS DE MENAJE PARA

COLECTIVIDADES, S.L.

(Junio 2018)



1. OBJETIVO

El objetivo de este estudio fue identificar y cuantificar los compuestos volátiles y no volátiles presentes en los ensayos de migración de muestras proporcionadas por la empresa AMC. Los ensayos se llevaron a cabo en los simulantes alimentarios A (etanol 10%), B (ácido acético 3%) y D (etanol 95%).

2. METODOLOGÍA

2. 1. Muestras y solicitud de análisis

Material	Código	Análisis solicitado
POLIPROPILENO	Sin identificación	Análisis de compuestos volátiles y no volátiles; migración en 3 simulantes (HAc 3%, EtOH 10%, EtOH 95%) 30 días 60°C.

ENSAYOS REALIZADOS

2.2.1 Migración global

El ensayo se realiza por llenado del envase con el simulante seleccionado. Como se trata de envases destinados a uso repetido, el ensayo se efectuará tres veces sobre la misma muestra, usando otra porción del simulante alimentario en cada ocasión. La conformidad de los envases se controlará sobre la base del nivel de migración que se encuentre en el tercer ensayo. No obstante, si existe una prueba concluyente de que el nivel de migración no aumenta en el segundo y tercer ensayo, y si no se sobrepasa el límite de migración global en el primer ensayo, no serán necesarios los siguientes.

Finalizado el tiempo de contacto, se retiran las muestras del simulante y se procede a la determinación gravimétrica del residuo del mismo.

Para ello, se taran las cápsulas de evaporación sometiéndolas, al menos, a dos ciclos consecutivos de secado en estufa (110-120°C) durante 30 minutos y enfriamiento en desecador durante el mismo periodo de tiempo. Dicho ciclo de secado se repite hasta pesada constante (P1).

A continuación se evapora lentamente el simulante en éstas cápsulas, evitando que se produzcan salpicaduras, hasta alcanzar los 2-3 ml y se pasan las cápsulas a la estufa (110-120



2
2

2°C). Finalizada la evaporación, se repiten los ciclos de secado en estufa, enfriamiento y pesada de las cápsulas hasta pesada constante (P2).

El valor de la migración global MG se obtiene por la diferencia de peso de la cápsula antes y después de evaporar el simulante corregido este valor con el blanco realizado (B).

$$MG = P2 - P1 - B$$

En la tabla se muestran los valores promedio para el material ensayado. El límite de migración global no debe superar los 10 mg/dm² (mg de residuo/ dm² de material).

Tabla 1. Resultados obtenidos 30 días.

Muestra	Simulante	Concentración (mg/dm ²)
POLIPROPILENO	Etanol 95%	0,025
	Etanol 10%	0,018
	Ácido acético 3%	0,019

2.2.2. Migración específica

Los ensayos con los simulantes se llevaron a cabo por llenado del envase con el simulante seleccionado. Se almacenan en estufa a 60°C durante 10 días, y como se trata de envases destinados a uso repetido, se requiere hacer tres ensayos consecutivos de cada recipiente, usando otra porción del simulante seleccionado en cada ocasión. Si existe una prueba concluyente de que el nivel de migración no aumenta en el segundo y tercer ensayo, y si no se sobrepasan los límites de migración en el primer ensayo, no serán necesarios los siguientes. Las condiciones de ensayo y la metodología analítica utilizada para el análisis de la migración se muestran en la tabla 2:

Tabla 2: Condiciones de migración

Simulante	Etanol 10%	Ácido acético 3%	Etanol 95%
-----------	------------	------------------	------------



Condiciones de migración	60°C/30 días	60°C/30 días	60°C/30 días
Métodos de análisis	SPME-GC-MS	SPME-GC-MS	GC-MS
	UPLC-QqQ-MS	UPLC-QqQ-MS	UPLC-QqQ-MS
	UPLC-QTOF-MS	UPLC-QTOF-MS	UPLC-QTOF-MS

2.3. Técnicas de análisis

2.3.1. Análisis por GC-MS

Las condiciones de análisis se muestran en la tabla 3

Tabla 3: Condiciones de análisis por GC-MS

Condiciones instrumentales	Ácido acético 3%/Etanol 10%/ Etanol 95%	
Método analítico	SPME-GC-MS/ Inyección directa	
Columna	HP-5MS (30m x 0.25mm diámetro x 0.25 µm espesor interno)	
Programación de temperatura	40 °C(5min) // 10°C/min // 300°C(5min)	
Flujo del gas helio	1.0 mL/min	
Inyección a 250 °C	1 µL en modo Splitless	SPME por inmersión Fibra: /PDMS, 100µm (polidimetilsiloxano) Pre-calentamiento muestra: 2 min Extracción a 50 °C por 15 min
Solvent delay	5 min	
Detección	Modo SCAN (Identificación de compuestos): 40-650 amu Modo SIM (Cuantificación de compuestos): Se seleccionaron los iones más abundantes de cada compuesto	

2.3.2. Análisis por UPLC-MS

Las condiciones de análisis se muestran en la tabla 4

Tabla 4: Condiciones de análisis por LC-MS

Condiciones instrumentales		
Método analítico	UPLC-QTOF-MS	UPLC-QqQ-MS
Columna	Acquity BEH C18 de Waters (100 x 2,1 mm and 1,7 µm tamaño de partícula)	
Fases móviles	A: metanol (0.1% fórmico); B: Agua (0.1% fórmico)	
Gradiente	30/70 (A/B) a 100/0 (A/B) (9 minutos)	
Volumen inyección	5 µL	10 µL



Detección MS	ESI+ y ESI-; Voltaje de capilar: 2.5 V, Voltaje de cono: 30V; Voltaje de cono de extracción: 4V; T ^o de la fuente: 120°C; T ^o desolvatación: 450°C; Q de desolvatación: 700 L/h; Q de cono: 20 L/h	
	Detección en modo MS ^E	Detección en modo SIR

2.4. Identificación y cuantificación de los migrantes

2.4.1. Identificación y cuantificación de los compuestos volátiles (GC-MS)

La **identificación** de los compuestos volátiles de los ensayos de migración se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases GC 6890N acoplado a un detector de masas 5975 (Agilent) y por método SCAN con un barrido de m/z desde 40 a 650 uma. Las muestras de migración en el simulante D se concentraron con una corriente de nitrógeno manteniendo la temperatura a 40 °C hasta obtener un volumen de 1 mL (x5). Se hizo una inyección directa de estos extractos con la finalidad de hacer un screening de los compuestos volátiles para luego ser cuantificados.

En las muestras del simulante acuoso A y B se ha realizado el análisis por el método de micro-extracción por SPME (micro-extracción en fase sólida) en modo inmersión total de la fibra en el simulante. Se ha seleccionado la fibra roja (PDMS) por tener un amplio rango de extracción para compuestos volátiles de diferente polaridad.

Se han seguido los siguientes pasos para la identificación:

- ✓ En el caso de las muestras por inyección directa, se han comparado los blancos con los ensayos de migración que también han sido concentrados de la misma forma, con la finalidad de identificar aquellos compuestos que son ultra trazas o contaminación externa y descartarlos del análisis.
- ✓ En el caso de micro-extracción por SPME, también se ha comparado con sus respectivos blancos que han sido sometidos a las mismas condiciones de tiempo y temperatura de los ensayos de migración.
- ✓ Se ha dado por buena la identificación cuando la comparación de los espectros con los espectros de la biblioteca NIST y WILEY daba un Match (similitud) superior a 60 en algunos casos y superior a 80 mayoritariamente.

Para la **cuantificación** de los compuestos detectados se realizaron rectas de calibración con los estándares de dichos compuestos.

Se analizaron los siguientes compuestos:



Tabla 5: Compuestos analizados en la migración por GC-MS

	LODs ng/g	EU/11/2011
Dimetilisofthalato	3.3	SI (0.05mg/Kg)
Dialilftalato	10	SI (ND)
Dibutilftalato	13	SI (0.3mg/Kg)
Dietilftalato	10	SI (ND)
Diisobutilftalato	10	SI (ND)

ND: No detectable

2.4.2. Identificación y cuantificación de los compuestos no volátiles (UPLC-MS)

La **identificación** de los migrantes se llevó a cabo en un equipo de UPLC-MS (QTOF). Las muestras de migración de simulante D (etanol 95%), se concentraron bajo corriente de nitrógeno (x5) y fueron inyectadas en diferentes condiciones con el fin de determinar el mayor número de migrantes. Las muestras se inyectaron a 2 voltajes de cono, 30 y 75V, y en modo ESI+ y ESI-.

La identificación se llevó a cabo siguiendo los siguientes pasos:

- ✓ Comparación de cromatogramas de blanco de migración y muestras de migración y detección de picos correspondiente a migrantes.
- ✓ Determinación de la fórmula molecular.
- ✓ Búsqueda en bases de datos de posibles estructuras para dicha fórmula
- ✓ Comprobación mediante la herramienta MassFragment® de la correspondencia de la estructura propuesta y el espectro de masas del migrante.
- ✓ En caso de disponer del patrón comercial, inyección del patrón y confirmación de tiempo de retención y espectro de masas.

Para la **cuantificación** de migrantes los simulantes se inyectaron en un equipo de UPLC-QqQ-MS. Se llevó a cabo la cuantificación de:

- ✓ Aditivos frecuentes en polímeros (tabla 5)
- ✓ Compuestos identificados en los ensayos de migración de las muestras proporcionadas.
- ✓ Compuestos de interés



Se cuantificaron aquellos compuestos en los que se observaron diferencias en el área entre blanco de migración y muestras de migración.

Tabla 6: Compuestos analizados por UPLC-MS

Aditivos		SML (mg/Kg) (EU/10/2011)	LOD (mg/Kg)
Irgafos 168	Antioxidante	Autorizado sin SML	0.1
TopanolCA	Antioxidante	5	0.1
Chimassorb 81	Absorbedor UV	6	0.2
Cyasorb UV 1084	Absorbedor UV	Autorizado sin SML	0.2
Tinuvin 326	Absorbedor UV	30	0.25
Irganox1010	Antioxidante	Autorizado sin SML	0.05
Tinuvin 327	Absorbedor UV	30	0.2
Irgafos 38	Antioxidante	5	0.1
Irganox 1076	Antioxidante	6	0.2
N,N-Bis(2-hydroxyethyl)alkylamines (C8-C18)	Agentes antiestáticos	1.2	0.05
Oleamide	Agente deslizante	Autorizado sin SML	0.2
Erucamide	Agente deslizante	Autorizado sin SML	0.2
Bis(2-ethylhexyl) adipate	Plastificante	18	0.2
Trybutyl o-acetylcitrate	Plastificante	60 (G32)	0.1
Bis(2-ethylhexyl) sebacate	Plastificante	0.01	0.005
Bisfenol A	Monómero y plastificante	0.6	0.01
BADGE	Oligómero	9.0	0.01



3. RESULTADOS

Los resultados del análisis de compuestos volátiles y compuestos no volátiles en los ensayos de migración se muestran a continuación.

3.1. ANÁLISIS DE COMPUESTOS VOLÁTILES

3.1.1. Identificación de los compuestos

Para los simulantes etanol 10%, etanol 95% y acético 3% no se detectó ningún compuesto migrante para las condiciones de análisis antes señaladas trabajando en modo SCAN

No se detectó la presencia de compuestos reflejados en la tabla 5 (Página 7).

3.1.2. ANÁLISIS DE COMPUESTOS NO VOLÁTILES

En los ensayos con etanol 10%, etanol 95% y ácido acético 3% se observa la presencia de las siguientes sustancias trabajando en modo SCAN:

Tabla 7. Compuestos identificados en el ensayo a 30 días.

Nº	ID	Elem Comp	Formula	Candidato	Observaciones
1	3.97_288.2910	C17H38NO2	C17H37NO2*	Ethanol, 2,2'-(tridecylimino) bis- CAS:18312-57-7	Confirmado
2	4.01_316.3226	C19H2NO2	C19H41NO2*	3 (hexadecylamino)1,2propanediol	Confirmado
3	5.10_381.2986	C21H42O4Na	C21H42O4	Glyceryl stearate	Confirmado (sin LME)

*: Ambos compuestos pertenecen al grupo N,N-Bis(2-hydroxyethyl)alkylamines (C8-C18)

Tabla 8. Valores cuantitativos (mg/Kg)

	Ácido acético 3%	Etanol 10%	Etanol 95%	LODs mg/Kg	EU/10/2011 mg/Kg
Irganox 1076	1.5	2.3	3.2	0.2	6
Irganox 1010	2.2	3.1	3.5	0.2	Autorizado. Sin SML
N,N-Bis(2- hydroxyethyl)alkylamines (C8-C18)	0.2	0.3	0.3	0.2	1.2

No se detecta la presencia del resto de compuestos reflejados la tabla 6 (Página 9).



Departamento de
Química Analítica
Universidad Zaragoza



4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos se concluye que el material ensayado cumple con el reglamento 10/2011/EU y sus sucesivas enmiendas.

Zaragoza, 26 Junio 2018

Prof. Dra. Cristina Nerín
Catedrática de Universidad en Química Analítica
Directora del Grupo GUIA
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA)
Depto. de Química Analítica
Universidad de Zaragoza