ΔΡΑΣΗ Δ.5.2.3.

Εκπόνηση μελέτης σχετικά με την εκτίμηση της έκθεσης βρεφών, νηπίων και παιδιών σε επιμολυντές που προέρχονται από υλικά συσκευασίας.

Αρμόδια Υπηρεσία	Β' Χημική Υπηρεσία Αθηνών		
Εμπλεκόμενες Υπηρεσίες	Διεύθυνση Ενεργειακών, Βιομηχανικών και Χημικών Προϊόντων, Περιφερειακές Χημικές Υπηρεσίες		
Συντονιστής ή Υπεύθυνος Δράσης (Project Manager)*			
Στοιχεία Επικοινωνίας (e-mail, τηλέφωνα, υπηρεσία)*	fcm@gcsl.gr, 2106479335, 2106479363,Β΄ Χ.Υ. Αθηνών		
Συνολικό Χρονοδιάγραμμα Δράσης	**Από**	**Έως**	**Μήνες**
	1/01/2017	**31/12/2017**	**12**
Ονομ/νυμο Υποβάλλοντος	Ευγενία Λαμπή		
Υπηρεσία Υποβάλλοντος	Β' Χ. Υ. Αθηνών		

ΔΡΑΣΗ Δ.5.2.3.

Μελέτη σχετικά με την εκτίμηση της έκθεσης βρεφών, νηπίων και παιδιών σε επιμολυντές που προέρχονται από υλικά συσκευασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εξετάστηκαν 54 δείγματα πλαστικών και χάρτινων συσκευασιών τροφίμων που προορίζονται κυρίως για βρέφη, νήπια και μικρά παιδιά. Όλες οι συσκευασίες έφεραν εκτυπώσεις στην εξωτερική πλευρά, η οποία δεν έρχεται σε επαφή με το τρόφιμο. Ταυτοποιήθηκαν με Χρωματογραφία GC-MSD,οι οργανικές ουσίες που βρέθηκαν ως συστατικά των συσκευασιών, μετά από εκχύλισή τους με δι-αιθυλαιθέρα. Βρέθηκαν κυρίως συστατικά εκτυπωτικών μελανιών και πρόσθετα. Η περιεκτικότητα των ουσιών αυτών στις συσκευασίες, 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 των αναμενόμενων επιμολυντών στα τρόφιμα. Κατά τη διερεύνηση αυτή ανιχνεύτηκαν στα τρόφιμα μερικοί από τους αναμενόμενους επιμολυντές, αλλά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, μικρότερες των 60μg/kg. Δε διαπιστώθηκε συνεπώς , στην παρούσα μελέτη, ενδεχόμενος κίνδυνος έκθεσης της ευαίσθητης ομάδας των μικρών παιδιών σε επιμολυντές που προέρχονται από τη συσκευασία τροφίμων, μέσω μετανάστευσης.

ABSTRACT

54 samples of plastic and paper food packaging, intended for infants and young children, were examined. All packages were printed on the outer side, which does not come into contact with the food. The organic substances found as components of the packages, after extraction with diethyl ether, were identified by Gas Chromatography, GC-MSD. Printing ink components and additives were mainly found. The content of these substances in the packages 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 to investigate the presence of expected contaminants in food. During this investigation, some of the expected contaminants were detected in foods but at very low concentrations of less than 60 μg / kg. Therefore, in the present study, there was no potential risk of exposure of the sensitive group of young children to contaminants from food packaging through migration.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι συσκευασίες των τροφίμων περιέχουν πολλές ουσίες που μπορεί να προέρχονται είτε από το κύριο υλικό της συσκευασίας, στο οποίο ενδέχεται να βρίσκονται ως πρόσθετα ή μονομερή, είτε από τα εκτυπωτικά μελάνιακαι τις κόλλες, ως συστατικά τους. Τα συστατικά των εκτυπωτικών μελανιών που χρησιμοποιούνται στις συσκευασίες τροφίμων αποτελούν μια τεράστια ομάδα ουσιών, από τις οποίες για ένα μόνο μικρό ποσοστό έχει γίνει πλήρης αξιολόγηση του κινδύνου. Οι ουσίες αυτές χρησιμοποιούνται εφόσον η εκτυπωμένη πλευρά της συσκευασίας δεν έρχεται σε άμεση επαφή με το τρόφιμο. Εντούτοις αυτές οι ουσίες, που μπορεί να είναι χρωστικές, πλαστικοποιητές, φωτοεκκινητές, διαλύτες, σταθεροποιητές, κλπ, ενδέχεται να μεταφέρονται στα τρόφιμα είτε μέσω διείσδυσης προς την επιφάνεια επαφής, είτε μέσω setoff.

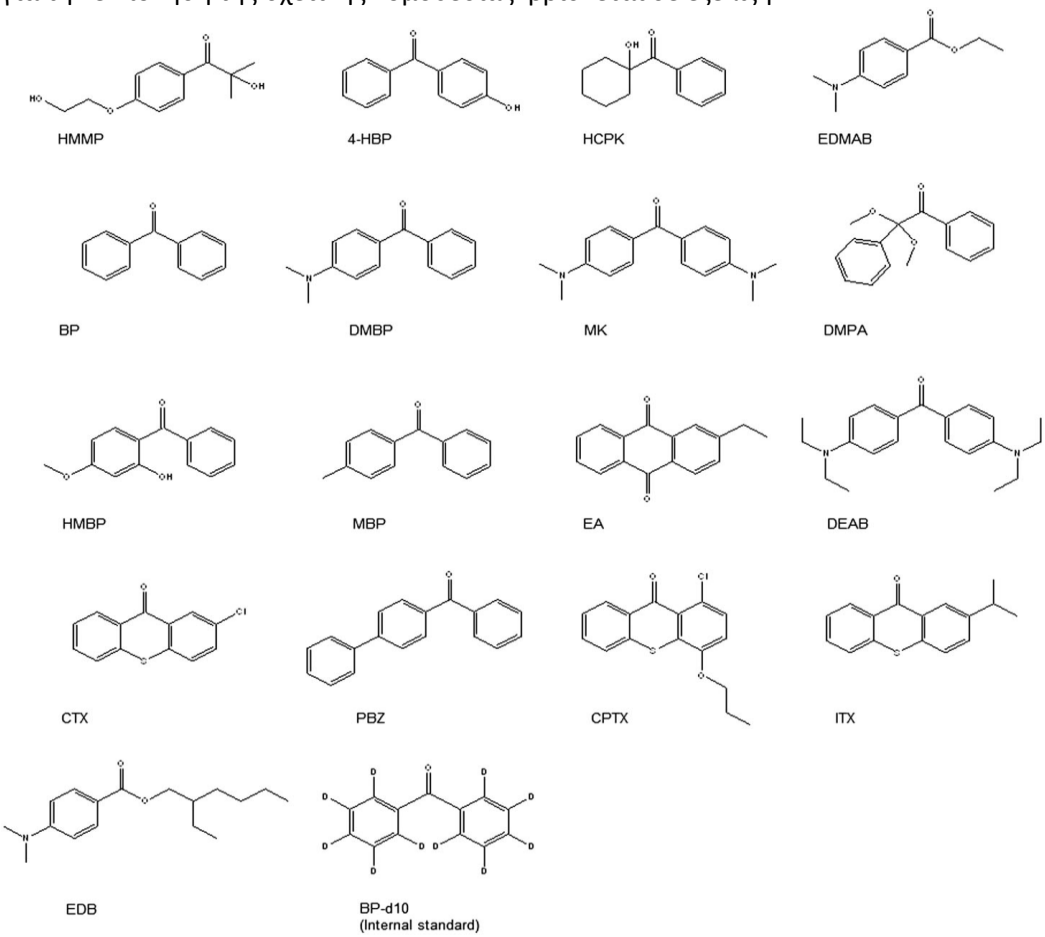
Οι φωτοεκκινητές και οι πλαστικοποιητές είναι οι ομάδες ουσιών που απαντώνται συχνότερα, λόγω της ευρείας χρήσης τους. **Οι φωτοεκκινητές** χρησιμοποιούνται για τον φωτοπολυμερισμό, κατά την εκτύπωση μελανιών με UV ακτινοβολία. Χρησιμοποιούνται ευρέως και έχουν αντικαταστήσει τις συμβατικές μεθόδους εκτύπωσης, έναντι των οποίων παρουσιάζουν πλεονεκτήματα, λόγω των ταχύτερων χρόνων εφαρμογής και της μη χρήσης οργανικών διαλυτών, οι οποίοι απομακρυνόμενοι με «ξήρανση» επιβαρύνουν τόσο τα συσκευασμένα τρόφιμα όσο και το περιβάλλον. Ο ρόλος των φωτοεκκινητών σχετίζεται με την εκκίνηση του πολυμερισμού. Χρησιμοποιούνται σε μείγματα ως καταλύτες, αλλά δεν απομακρύνονται πάντοτε μετά τη διαδικασία εκτύπωσης. Ως αποτέλεσμα, οι χαμηλού μοριακού βάρους φωτοεκκινητές ή τα προϊόντα αποικοδόμησής τους συμβαίνει να μεταναστεύουν από τη συσκευασία στο περιεχόμενο τρόφιμο.

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
Μεταξύ αυτών η Βενζοφαινόνη (BZP), έχει μελετηθεί εκτενώς. Το 2009, εξαιτίας σχετικών σημάτων από το σύστημα ταχείας ειδοποίησης της Ε.Ε. (RASFF),η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) προχώρησε σετοξικολογική επαναξιολόγηση της Βενζοφαινόνης και επανεκτίμηση της ανεκτής ημερήσιας δόσης της (TDI)σε 0,03 mg/kg bw/day, αντί του 0,01 mg/kg bw/day. Εντούτοις μέχρι σήμερα αυτή η τιμή δεν έχει υιοθετηθεί από τη νομοθεσία της ΕΕ, εφόσον δεν έχει διαμορφωθεί ανάλογα το όριο της ειδικής μετανάστευσης (SML) της βενζοφαινόνης, και παραμένει ακόμα στα 0,6mgBZP/kgπροσομοιωτή ή τροφίμου.

Επιπλέον, το2009, ζητήθηκε από την EFSA να εξετάσει και την περίπτωση μετανάστευσης της 4-μεθυλοβενζοφαινόνης (4-MeBZP) σε δημητριακά πρωϊνού. Η Αρχή αποφάνθηκε ότι το επίπεδο του TDI για τη βενζοφαινόνη δεν μπορεί να εφαρμοστεί και στην 4-MeBZP, λόγω έλλειψης δεδομένων. Αντίθετα, σύμφωνα με ελβετική νομοθεσία, η βενζοφαινόνη και τα βασικά της μεθυλιωμένα ισομερή, δηλαδή η 2-μεθυλοβενζοφαινόνη (2-MeBZP), η 3-μεθυλοβενζοφαινόνη (3-MeBZP) και η 4-μεθυλοβενζοφαινόνη (4-MeBZP), έχουν SMLίσο με 0,6mg/kgγια κάθε μεμονωμένη ένωση, καθώς και για το άθροισμα όλων.

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 ΥΑΕΤ. Τα εκτυπωτικά μελάνια αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία ΥΑΕΤ για την

οποία δεν έχουν ακόμα θεσπιστεί ειδικά μέτρα, σε επίπεδο Ε.Ε. Ήδη όμως η προετοιμασία για την εκπόνηση της σχετικής νομοθεσίας βρίσκεται σε εξέλιξη.



Συντακτικοί τύποι των συχνότερα ευρισκόμενων φωτοεκκινητών σε τρόφιμα

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.

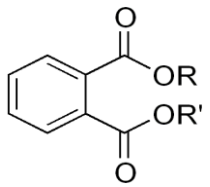
Ήδη από το 1997, υπάρχουν ενδείξεις από πειράματα σε πειραματόζωα ότι ορισμένοι φθαλικοί εστέρες αποτελούν «ενδοκρινικούς διαταράκτες», ουσίες δηλαδή με δυσμενείς επιδράσεις στο ορμονικό σύστημα του ανθρώπου και των ζώων και στην ανάπτυξη του εμβρύου (Blairetal, 2000). Τέλος, στα πλαίσια του Κανονισμού (ΕΚ) 1272/2008 για την «ταξινόμηση, την επισήμανση και τη συσκευασία των ουσιών και των μειγμάτων», ορισμένοι φθαλικοί εστέρες, που χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως πλαστικοποιητές όπως ο DBP, oDEHP και ο BBP ταξινομούνται, σε αυτούσια μορφή, ως ουσίες «τοξικές για την αναπαραγωγή κατηγορίας 1Β» και λαμβάνουν τις ακόλουθες δηλώσεις επικινδυνότητας:

- DEHP : «Μπορεί να βλάψει τη γονιμότητα ή το έμβρυο»,φράσηH360FD
- BBP και DBP: «Μπορεί να βλάψει το έμβρυο. Ύποπτο για πρόκληση βλάβης στη γονιμότητα», φράση H360Df

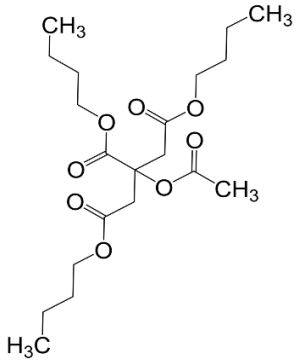
Η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) έχει αξιολογήσει πολλές ουσίες από αυτή την ομάδα. Έχουν υπολογιστεί ημερήσιες ανεκτές δόσεις για τον ανθρώπινο οργανισμό, βάσει των οποίων προκύπτουν τα όρια ειδικής μετανάστευσης στα τρόφιμα, λαμβάνοντας επίσης υπόψη τις επιβαρύνσεις από άλλες πηγές εκτός των τροφίμων (δομικά υλικά, καλλυντικά)

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται μερικοί από τους πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνται στα υλικά συσκευασίας τροφίμων, στοιχεία από την αξιολόγησή τους και τα όρια της ειδικής μετανάστευσής τους στα τρόφιμα. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι συντακτικοί τους τύποι.

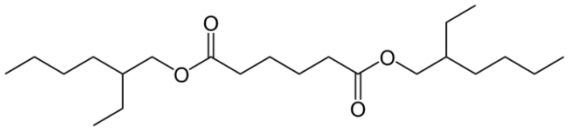
Όνομα ουσίας	TDI (mg/kg bw/day)	SML(mg/kg)
DBP (Di Butyl Phthalate)	0,01	0,3
BBP (Benzyl Butyl Phthalate)	0,5	30,0
DEHP (Di Ethyl Hexyl Phthalate)	0,05	1,5
DEHA (Di Ethyl Hexyl Adipate)	0,3	18,0
ATBC (Acetyl Tributyl Citrate)	1,0	60,0
DBS (Dibutyl Sebacate)		60,0



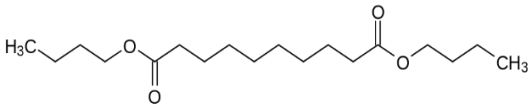
Phthalic



EstersATBC



DEHA



DBS

2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΡΑΣΗΣ

3.1 Σκοπός

Τα υλικά συσκευασίας και κυρίως τα εκτυπωμένα περιέχουν επιμολυντές που μπορεί να μεταναστεύουν στα τρόφιμα ακόμα και όταν η εκτύπωση δεν έρχεται σε άμεση επαφή με αυτά. Η έκθεση των βρεφών και νηπίων σε ορισμένους επιμολυντές, ιδιαίτερα όσους ενοχοποιούνται ως ενδοκρινικοί διαταράχτες προβληματίζει ιδιαίτερα τη διεθνή κοινότητα τα τελευταία χρόνια. Για το λόγο αυτό διερευνήθηκε η παρουσία φωτοεκκινητών και πλαστικοποιητών τόσο σε συσκευασίες τροφίμων όσο και στα αντίστοιχα συσκευασμένα τρόφιμα, που προορίζονται για ευαίσθητες ομάδες πληθυσμού, κυρίως για βρέφη/νήπια και μικρά παιδιά, ώστε να εκτιμηθεί ο κίνδυνος μετανάστευσής τους και η έκθεση των βρεφών και νηπίων σε αυτούς.

3.2 Περιγραφή φάσεων Δράσης

Για το σκοπό αυτό, σε πρώτη φάση συλλέχθηκαν πενήντα τέσσερα (54) συσκευασμένα τρόφιμα σε πλαστικές και χάρτινες συσκευασίες, με εκτυπώσεις εξωτερικά. Οι συσκευασίες αυτών των προϊόντων αναλύθηκαν με τη διαπιστευμένη μέθοδο ΕΜ4 – GC-FID και έγινε ημιποσοτική εκτίμηση της περιεκτικότητας των οργανικών ουσιών (προσθέτων/μονομερών) που εντοπίστηκαν στο κάθε δείγμα συσκευασίας. Στη συνέχεια ταυτοποιήθηκαν οι ουσίες αυτές με Φασματομετρία Μάζας. Ταυτοποιήθηκαν κυρίως ουσίες που ανήκουν στις ομάδες των πλαστικοποιητών και των φωτοεκκινητών.

Σε δεύτερη φάση επιλέγηκαν, με βάση τα πρώτα αποτελέσματα, 8 από τα 54 δείγματα για ανάλυση των συσκευασμένων τροφίμων. Έγινε επιλογή των δειγμάτων στη συσκευασία των οποίων βρέθηκε η μεγαλύτερη ποικιλία ουσιών ή/και μετρήθηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πλαστικοποιητών και φωτοεκκινητών.
Στη συνέχεια τα 8 δείγματα τροφίμων αναλύθηκαν στοχευμένα, ως προς την παρουσία σε αυτά των αναμενόμενων επιμολυντών από μετανάστευση εκ της συσκευασίας.
Τέλος συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις των συσκευασιών και των αντίστοιχων συσκευασμένων τροφίμων.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Υλικά & αντιδραστήρια

- Διαιθυλαιθέρας, αναλυτικής καθαρότητας
- Ακετονιτρίλιο
- n-Εξάνιο
- Μεθυλενοχλωρίδιο

- Πρότυπο διάλυμα μίγματος δωδεκανίου, εικοσανίου και εικοσιτετρανίου, συγκέντρωσης 30mg/kg σε αιθέρα, ως εσωτερικό πρότυπο
- Στηλάκια καθαρισμού SPE

.

Χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι φωτοεκκινητές σε καθαρή μορφή:

- Δευτεριωμένη βενζοφαινόνη, D-10 BZP.
- Βενζοφαινόνη, BZP
- 4-μεθυλο-βενζοφαινόνη, 4-Me BZP
- 2,2 διμεθοξυ-2-φαινυλ ακετοφαινόνη, DMPA
- 4-διμεθυλαμινοβενζοϊκός αιθυλεστέρας, EDAB
- 4- (διμεθυλαμινο) βενζοϊκός 2-αιθυλεξυλεστέρας, EHDAB
- 4,4'-δις (διαιθυλαμινο) -βενζοφαινόνη,,DEAB
- Ισοπροπολο- θειοξανθόνη, ITX
- Μεθυλοκετόνη, MK
- 4-Βενζοϋλο Διφαινύλιο, 4-PheBZP

Χρησιμοποιήθηκαν επίσης οι ακόλουθοι πλαστικοποιητές σε καθαρή μορφή:

- 2-Ακετυλοκιτρικός τριβουτυλεστέρας, ATBC
- Δι βουτυλ-σεβακικός εστέρας, DBS

4.2 Εξοπλισμός

- Σύστημα GC-FID. Αέριος Χρωματογράφος VarianCP-3800-CS, με τριπλό δειγματολήπτη CompiPALCs, με δύο ανιχνευτές ιονισμού φλόγας και στήλη OPTIMA5 – 0,25μm, 30m και 0,25mmid.
- Σύστημα GC-MS. Αέριος Χρωματογράφος Agilent 6890, με ανιχνευτή 5973 MSD, αυτόματο δειγματολήπτη 7683, και στήλη χρωματογραφική HP 5MS (5% PhenylMethylSiloxane), 30mx 0,25mmx 0,25μmid, ή άλλη ισοδύναμη.

4.3 Μέθοδοι ανάλυσης

4.3.1. <u>Ανάλυση της συσκευασίας</u>.

Βασίστηκε σε screening μέθοδο του εργαστηρίου(EM4-GC-FID/GC-MSD). Αντιπροσωπευτικό κομμάτι της συσκευασίας τεμαχίστηκε σε μικρά κομμάτια. Ζυγίστηκαν 0,3gαυτού και εκχυλίστηκαν με 2mlπροτύπου διαλύματος μίγματος C12, C20 &C24σεδιαιθυλ -αιθέρα, για 30minσε λουτρό υπερήχων. Το διάλυμα εκχύλισης αναλύθηκε με χρωματογραφίαGC-FID και έγινε ημιποσοτική εκτίμηση των οργανικών ουσιών που εκλούστηκαν. Το ίδιο διάλυμα εκχύλισης αναλύθηκε επίσης με Χρωματογραφία GC-MSD, για ταυτοποίηση των ουσιών αυτών

4.3.2. <u>Ανάλυση του τροφίμου</u>.

Παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα μίγματος 9 φωτοεκκινητών (BZP, 4-Me-BZP, EDAB, EHDAB, DEAB, ITX, MK, 4-PheBZP, DMPA) και εσωτερικού προτύπου δευτεριωμένης βενζοφαινόνης (D-10 BZP). Έγινε χρωματογραφική ανάλυση με GC-MSD, σε τρία επίπεδα συγκέντρωσης. Κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε μια ουσία.

Η προκατεργασία του τροφίμου βασίστηκε σε μέθοδο από τη βιβλιογραφία (VanHoeck)Ζυγίστηκαν 5gδείγματος τροφίμου σε γυάλινο περιέκτη με εσμύρισμα. Προστέθηκαν 20mlμίγματος διαλυτών $MeCl_2$: ACN (1:1) και 50μl από διάλυμα IS (D-10 BZP), συγκέντρωσης 100mg/l. Το μίγμα αναδεύτηκε για 30 λεπτά σε λουτρό υπερήχων. Κατόπιν

φυγοκεντρήθηκε για 5λεπτά, σε 3000 στροφές, στους 5°C Συλλέχθηκε το υπερκείμενο και εξατμίστηκε υπό κενό (σε 35°C), μέχρι ξηρού. Έγινε επαναδιαλυτοποίηση σε 2ml εξανίου και ακολούθησε καθαρισμός του διαλύματος, με εκχύλιση στερεάς φάσης. Το διάλυμα προστέθηκε σε στηλάκι SPE, στο οποίο είχε προηγηθεί προσθήκη 2ml εξανίου. Ακολούθησε έκλουση με 2mlACN. Το διάλυμα έκλουσης αναλύθηκε με Χρωματογραφική μέθοφο GC-MSD (FullScan και SIMmode) .

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Ανάλυση δειγμάτων υλικών συσκευασίας

Στον Πίνακα Ι παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της ανάλυσης των 54 δειγμάτων εκτυπωμένων υλικών συσκευασίας προκειμένου να ταυτοποιηθούν τα περιεχόμενα πρόσθετα και να εκτιμηθεί το δυναμικό της μετανάστευσής τους στα τρόφιμα. Η ταυτοποίηση των ουσιών βασίστηκε στην ανάλυση με GC/MS(fullscanmode - 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 φασμάτωνNIST.05. Η ημι-ποσοτική εκτίμηση της περιεκτικότητας των περιεχομένων προσθέτων έγινε με GC/FIDμε βάση την απόκριση των εσωτερικών προτύπων (n-αλκάνια με C12, C20, C24).

Πίνακας Ι: Ουσίες που ταυτοποιήθηκαν στα εκτυπωμένα υλικά συσκευασίας.

Ονομασίαουσίας	**CAS**	**Αριθμός θετικών δειγμάτων**	**Υψηλότερη περιεκτικότητα (mg/kg)**	**Λειτουργικότητα / προέλευση**	**Περιορισμοί**
benzylalcohol	0001000-51-6	2	30	διαλύτης?	
nonanal	124-19-6	4	45	Διαλύτης?	
triacetin	000102-76-1	4	50	Διαλύτης **	αξιολογημένη
2,4 toluene diisocyanate (TDI)	000584-84-9	4	15	κόλλες πολυουρεθάνης *	
hexamethylene diisocyanate	822-06-0	1	30	κόλλες πολυουρεθάνης *	
diphenylmethane-4,4 diisocyanate (MDI)	000101-68-8	10	110	κόλλες πολυουρεθάνης *	
1,6 octadien-3-ol dimethyl/linalool	78-70-6	2	40	Πρόσθετο	Μη αξιολογημένη
	000110-98-5	1	15		
diethyleneglycol monobutylether	112-34-5	1	75	Διαλύτης **&πρόσθετο	SML=3mg/kg
butyl diglycol acetate	000124-17-4	2	170	Διαλύτης	Μη αξιολογημένη
diethylene glycol benzoate	120-55-8	2	120	Πρόσθετο	Μη αξιολογημένη
acrylophenone	000768-03-6	3	25	Φωτοεκκινητής?	
benzophenone	119-61-9	6	50	Φωτοεκκινητής & *πρόσθετο πλαστικών*	
2,2dimethoxy-2phenylacetophenone	24650-42-8	1	10	Φωτοεκκινητής	
4 phenyl benzophenone	002128-93-0	3	40	Φωτοεκκινητής	
benzoic acid 2-benzoyl methyl ester	000606-28-0	3	40		
EHDAB	021245-02-3	3	50	Φωτοεκκινητής	
1,2 propanedione phenyl oxime derivative ? (1,2 propanedione 1 phenyl 2	000119-51-7 ή 020109-39-1	4	90		

oxime?)27,81+27,91					
1-propane 1,2,3 tricarboxylic tributyl ester	7568-5-83	16	200	NIAS of ATBC	
tributyl acetyl citrate (ATBC)	77-90-7	19	2050	πλαστικοποιητής	
decanedioic dibutyl ester (DBS)	109-43-3	6	815	πλαστικοποιητής	
DBP 23,285 min	00084-74-2	13	30	πλαστικοποιητής	SML=0,3mg/kg
min Butyl isobutyl phthalate	17851-53-5	4	75		
min bis(2-methyl)prpyl phthalate	000084-69-5	5	60		
min Butyl isohexyl phthalate	1000309-03-6	6	50		
monoethyl phthalate ? /phthalic anhydride	2306-33-4 /85-44-9	3	315	/ additive or monomer	αξιολογημένη
Di n Octyl phthalate	000117-84-0	3	40	Πρόσθετο	Μη αξιολογημένη
mono (2ethylhexyl) phthalate (MEHP)	4376-20-9	9	340		
DEHA	103-23-1	5	1220	πλαστικοποιητής	SML=18mg/kg
erucamide	112-84-5	12	350	Πρόσθετο	αξιολογημένη
oleamide	000301-02-0	1	90	ypgi	
isopropyl palmitate	142-91-6	2	35		
2,6 diisopropylnarhthalene	024157-81-1	9	55	*Δείκτης ανακυκλωμένου χαρτιού*	
acrylic acid 3(4 methoxyphenyl) 2 ethylhexyl ester (26,56)	005466-77-3	2	15	Πρόσθετο	Μη αξιολογημένη
benzoic acid 4 (methylamino)	010541-83-0	3	10		
hexadecanol ή hexadecene (	36653-82-4 ή 629-73-2	4	80	Μονομερές ή Μονομερές	Αξιολογημένη ή μη Αξιολογημένη
1-tetradecene	001120-36-1	6	55	Μονομερές	SML=0,05mg/kg
benzamide N-propyl	10546-70-0	1	50		
benzenamine 2,4,5 trichloro	000636-30-6	3	<10		
irgafos		17	430	αντιοξειδωτικό	
tris(2,4 di-tertbutylphenylphosphate)		16	250	Οεξειδωμένη μορφή του irgafos	
oxaspirodecadienedione di-(t-butyl)	082304-66-3	7	25	Προϊόν αποικοδόμησης αντιοξειδωτικού irganox	
glycerol tricaprylate	000538-23-8	2	95		
fumaric acid bis(2-ethylhexyl)ester	000141-02-6	2	10	Μονομερές	μη Αξιολογημένη
9,17- octadecadienal		1	135		
farnesol isomer a		2	55		

**συγκαταλέγεται στη λίστα των διαλυτών (περιλαμβάνει επίσης τα energy curing monomers) –Swiss Confederation

5.2Ανάλυση δειγμάτων τροφίμων

Τα δείγματα τροφίμων υποβλήθηκαν σε ανάλυση αφενός για τον «στοχευμένο»προσδιορισμό(targetedanalysis) της συγκέντρωσης φωτοεκκινητών και αφετέρουγια την ανίχνευση (screeninganalysis)άλλων ουσιών που τυχόν έχουν μεταναστεύσει από το υλικό της συσκευασίας.

Για το «στοχευμένο» προσδιορισμό της συγκέντρωσης εννέα φωτοεκκινητών αναπτύχθηκε πολυδύναμη μέθοδος GC/MSεπιλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (SIMmode)που βασίστηκε σε βιβλιογραφική μέθοδο προσδιορισμού της βενζοφαινόνης στα τρόφιμα

[VanHoek].Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου, με βάση την απόκριση λευκού δείγματος, είναι 20 μg/kg για όλους τους φωτοεκκινητές πλην της DMPA, 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 γιαόλους τους φωτοεκκινητές και 200 μg/kg για την DMPA.

Στον Πίνακα ΙΙ παρουσιάζονται τα επιλεχθέντα ιόντα για την ποσοτικοποίηση (quantifierion) και επιβεβαίωση (qualifierion) της ταυτότητας των φωτοεκκινητών.

Πίνακας ΙΙ

Φωτοεκκινητής	RT (min)	QUAN (m/z)	QUAL1(m/z)	QUAL2
BZP	19,77	105	182	77
EDAB	20,63	148	164	193
4-Me-BZP	21,23	119	196	77
DMPA	22,55	151	105	77
EHDAB	26,14	165	148	277
ITX	27,33	239	254	184
4-PheBZP	27,87	152	181	258
MK	31,31	268	148	224
DEAB	34,29	309	324	265

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης (Πίνακας ΙΙΙ) ανιχνεύτηκε η παρουσία βενζοφαινόνης (BZP) σε 4 από τα 8 εξετασθέντα δείγματα συσκευασμένων τροφίμων. Μόνο σε ένα δείγμα εξ αυτών η συγκέντρωση της BZP βρέθηκε να ανέρχεται σε μετρήσιμα επίπεδα (60μg/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 και μεταφοράς του.

Όλα τα εξετασθέντα δείγματα τροφίμων βρέθηκαν αρνητικά ως προς την παρουσία EDAB, 4-Me-BZP,DMPA, EHDAB, ITX, 4-PheBZP, MK και DEAB, ενώ σημειώνεται ότι σε υλικά συσκευασίας είχε εντοπιστεί η παρουσία ενός ή περισσότερων από τα BZP, EHDAB, DMPA, 4-PheBZP.

Τα εξετασθέντα δείγματα τροφίμων ήταν συσκευασμένα είτε σε εσωτερική συσκευασία εντός της εκτυπωμένης χάρτινης εξωτερικής συσκευασίας ή απευθείας σε πολυστρωματικές συσκευασίες με εξωτερική εκτύπωση. Στον Πίνακα IV παρουσιάζεται χαρακτηριστικό παράδειγμα για τη «μεταφορά» φωτοεκκινητών από την εξωτερική συσκευασία στην εσωτερική και στο τρόφιμο.

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.Σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα αυτά, καθώς αφορούν σε περιορισμένο αριθμό τροφίμων, θα πρέπει να επιβεβαιωθούν μέσω της εξέτασης και άλλων δειγμάτων.

Πίνακας III Συγκέντρωση φωτοεκκινητών σε δείγματα τροφίμων (μg/kg). LOD: 15 μg/kg

Φωτοεκκινητής	Παιδικές φρυγανιές	Μπισκότα (biskotti)	Μπισκότα ολικής άλεσης	Μπισκότα τύπου Miranda	Νιφάδες βρώμης	Κράκερς σίτου	Κράκερς	Κρέμα δημητριακών
BZP	<LOD	<LOD	ίχνη	ίχνη	60	<LOD	ίχνη	<LOD
EDAB	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
4-Me-BZP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
DMPA*	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
EHDAB	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ITX	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
4-PheBZP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
MK	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
DEAB	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

*LOD: 30μg/kg

Πίνακας IV Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα «μεταφοράς» φωτοεκκινητών σε 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	ίχνη	<LOD	<LOD

Τα τελικά διαλύματα εκχύλισης των δειγμάτων τροφίμων που ελήφθηκαν με την ανωτέρω μέθοδο εξετάστηκαν και με την τεχνική GC/MS (full scan mode - πλήρης σάρωση ιόντων) για την ανίχνευση, όπως προαναφέρθηκε και άλλων ουσιών που τυχόν έχουν μεταναστεύσει από το υλικό της συσκευασίας στα τρόφιμα. Τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων τροφίμων συγκρίθηκαν με τα χρωματογραφήματα των αντίστοιχων δειγμάτων υλικών συσκευασίας, ενώ έγινε χρήση της ηλεκτρονικής βιβλιοθήκης φασμάτων NIST.05 για την ταυτοποίηση των άγνωστων κορυφών.

Τα κυριότερα ευρήματα συνοψίζονται ως εξής (ΠίνακαςV):
Ο πλαστικοποιητής ATBC βρέθηκε σε δύο δείγματα τροφίμων σε επίπεδα (< 5 mg/kg) πολύ χαμηλότερα του ορίου ειδικής μετανάστευσης (SML: 60mg/kg) σύμφωνα με τον Καν. (ΕΕ)

10/2011, ενώ η συγκέντρωση τουATBC στο υλικό της συσκευασίας των δειγμάτων κυμαινόταν από 570 έως 1570 mg/kg.

Σε 4 δείγματα τροφίμων ταυτοποιήθηκαν οι ακόλουθες ουσίες3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde (CAS: 1620-98-0), 2,6-di-tert-butyl-1,4-benzoquinone (CAS: 719-22-22),1,3-di-tert-butyl-benzene(CAS: 1014-60-4), 3,5-di-tert-butylphenol (CAS: 1138-52-9) και 2,4-Di-tert-butylphenol (CAS: 96-76-4), οι οποίες αποτελούν,σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα,προϊόντα αποικοδόμησης τόσο του BHTόσο και άλλων αντιοξειδωτικών τύπου φαινολών στερεοχημικά παρεμποδισμένων, όπως τα irgafoskαι irganox που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα στο υλικό συσκευασίας των τροφίμων. Αντίθετα τα ίδια τα αντιοξειδωτικά δεν ανιχνεύτηκαν στο τρόφιμο.

Επίσης δεν ανιχνεύτηκαν στα τρόφιμα που εξετάστηκαν, οι πλαστικοποιητές DEHA , DBS, καθώς και το πρόσθετο (slipagent) erucamide, που μετρήθηκαν μερικές φορές σε μεγάλες συγκεντρώσεις στη συσκευασία.

Δεν μετανάστευσαν στα τρόφιμα οι ουσίες acrylic acid 3(4 methoxyphenyl) 2 ethylhexyl ester και 2-benzoic acid 2-benzoyl methyl ester από τις συσκευασίες στις οποίες μετρήθηκαν

Πίνακας V: Συγκεντρώσεις προσθέτων στη συσκευασία και στο τρόφιμο

	ATBC	**DEHA**	**DBS**	**Irgafos / Irgafosoxide**	**Erucamide**	**acrylic acid 3(4 methoxy-phenyl) 2 ethylhexyl ester ***	**2-benzoic acid 2-benzoyl methyl ester****
Πλαστική συσκευασία	570 (mg/kg)			-/271 *** (mg/kg)	231 (mg/kg)	15 (mg/kg)	
Τρόφιμο – Νιφάδες βρώμης	5 (mg/kg)			Προϊόντα αποικοδόμησης (CAS: 1620-98-0, 1138-52-9, 719-22-2)	ND	ND	
Πλαστική συσκευασία	1570 (mg/kg)	800 (mg/kg)		141/100 *** (mg/kg)			
Τρόφιμο – Κράκερςσίτου	10 (μg /kg)	ND		Προϊόντα αποικοδόμησης (CAS: 1014-60-4, 96-76-4)			
Πλαστική συσκευασία	1360 (mg/kg)	420 (mg/kg)	251 (mg/kg)	120/- (mg/kg)			
Τρόφιμο – Κράκερςpick	ND	ND	ND	Προϊόντα αποικοδόμησης (CAS: 1620-98-0, 1138-52-9,1014-60-4, 719-22-2)			
Εξωτερική χάρτινη συσκευασία							30 (mg/kg)
Εσωτερική πλαστική συσκευασία				-/180 (mg/kg)			ND
Τρόφιμο - Μπισκότα ολικής άλεσης				Προϊόντα αποικοδόμησης (CAS: 1014-60-4, 1138-52-9)			ND

* UV σταθεροπιητής σε εκτυπωτικά μελάνια
**Binder (μονομερές) σε εκτυπωτικά μελάνια (SwisscodeSML=0.05 mg/kg)
*** Ενδείξεις παρουσίας irganoxστο υλικό συσκευασίας λόγω της ταυτοποίησης του προϊόντος αποικοδόμησης di-(t-butyl)oxaspirodecadienedione. Ορισμένα αντιοξειδωτικά irganoxδεν εκλούονται από στήλες αέριας χρωματογραφίας (όπως irganox 1010).

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ως γενικό συμπέρασμα από τη μελέτη αυτή προκύπτει ότι στα τρόφιμα που εξετάστηκαν δε διαπιστώθηκε παρουσία φωτοεκκινητών. Επίσης δε μετρήθηκε αξιοσημείωτη μετανάστευση στα τρόφιμα άλλων προσθέτων που βρέθηκαν στη συσκευασία.
Ο πλαστικοποιητής ATBC βρέθηκε σε δύο δείγματα τροφίμων σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα του ορίου ειδικής μετανάστευσης (SML: 60mg/kg), ενώ η συγκέντρωση του ATBC στο υλικό της συσκευασίας των δειγμάτων κυμαινόταν από 570 έως 1570 mg/kg.
Σε 4 δείγματα τροφίμων ταυτοποιήθηκαν προϊόντα αποικοδόμησης αντιοξειδωτικών (BHT, irgafos και irganox), ενώ τα ίδια τα αντιοξειδωτικά δεν ανιχνεύτηκαν στο τρόφιμο.
Επίσης δε μετανάστευσαν στα τρόφιμα τα πρόσθετα DEHA , DBS, erucamide, acrylic acid 3-(4 methoxyphenyl) 2 ethylhexyl ester και 2-benzoic acid 2-benzoyl methyl ester που μετρήθηκαν μερικές φορές σε μεγάλες συγκεντρώσεις στη συσκευασία.
Συνεπώς, στην παρούσα μελέτη δεν εντοπίστηκε ενδεχόμενος κίνδυνος έκθεσης της ευαίσθητης ομάδας των μικρών παιδιών σε επιμολυντές που προέρχονται από τη συσκευασία τροφίμων, μέσω μετανάστευσης.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κανονισμός (ΕΚ) 1935/2004 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 27ης Οκτωβρίου 2004, σχετικά με τα υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα.

Κανονισμός (ΕΕ) 10/2011 της Επιτροπής, της 14ης Ιανουαρίου 2011, για τα πλαστικά υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα.

R. Blair, H. Fang, W. Branham, B. Hass, S.Dial, C. Moland, W. Tong, L Shi, R. Perkins, D. Sheehan,(2000)Toxicological Sciences 54, σελ138-153.

Γνωμοδοτήσεις της EFSA: →http://www.efsa.europa.eu/en/search/site/opinions

TheFoodSafetyHazardGuidebook

ECHA - Ιστοσελίδα του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών – Βάση δεδομένων για την ταξινόμηση και την επισήμανση των χημικών ουσιών.

Β΄Χημική Υπηρεσία Αθηνών, Τμήμα Β΄ « Ημιποσοτική εκτίμηση της Ειδικής Μετανάστευσης Χημικών Ουσιών από Πλαστικά». ΚωδικόςΜεθόδου: ΕΜ4.

Analysis of benzophenone and 4-methylbenzophenone in breakfast cereals usingultrasonic extraction in combination with gas chromatography–tandem massspectrometry (GC–MSn)

E. Van Hoeck∗, T. De Schaetzen, C. Pacquet, F. Bolle, L. Boxus, J. Van Loco
Scientific Institute of Public Health, Department Food, Medicines and Consumer Safety, J. Wytsmanstraat 14, B-1050 Brussels, Belgium