

ΕΡΓΟ Ε.5.2.8.

Εκτίμηση της έκθεσης του πληθυσμού σε επιμολυντές που προέρχονται από εκτυπωμένα υλικά συσκευασίας τροφίμων

Αρμόδια Υπηρεσία	Β' Χημική Υπηρεσία Αθηνών		
Εμπλεκόμενες Υπηρεσίες			
Υπεύθυνος Έργου	Στέλλα Κόντου		
Στοιχεία Επικοινωνίας Υπεύθυνου (τηλέφωνο, e-mail, υπηρεσία)	τηλ. 210 6479363, e-mail: s.kontou@aade.gr, Β' ΧΥ Αθηνών		
Συνολικό Χρονοδιάγραμμα	Από	Έως	Μήνες
	1/01/2018	31/12/2018	12
Όνοματεπώνυμο Υποβάλλοντος	Ευγενία Λαμπή		
Υπηρεσία Υποβάλλοντος	Β' Χημική Υπηρεσία Αθηνών		

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός του έργου ήταν να εκτιμηθούν τα επίπεδα έκθεσης του πληθυσμού, μέσω της διατροφής, σε φωτοεκκινητές και συνεργιστικές ουσίες που προέρχονται από εκτυπωμένα υλικά συσκευασίας τροφίμων. Σε αυτό το πλαίσιο, αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε μέθοδος συζευγμένης αέριας χρωματογραφίας διαδοχικής φασματομετρίας μάζας (GC/MS-MS) για την ταυτοποίηση και τον στοχοθετημένο προσδιορισμό 14 συνολικά επιμολυντών σε τρόφιμα. Η προκατεργασία των δειγμάτων βασίστηκε στη διαδικασία QuEChERS.

Η μέθοδος εφαρμόστηκε για την ανάλυση 24 δειγμάτων δημητριακών και προϊόντων δημητριακών που συλλέχθηκαν από την ελληνική αγορά. Η βενζοφαινόνη (BP) ανιχνεύτηκε στο 70 % των δειγμάτων ενώ το υψηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης που βρέθηκε ήταν 34 µg/kg σε δείγμα δημητριακών προγεύματος. Οι εκτιμώμενες τιμές ημερήσιας πρόσληψης της BP, μέσω της κατανάλωσης συσκευασμένων δημητριακών και προϊόντων δημητριακών, είναι σημαντικά χαμηλότερες από την αντίστοιχη ανεκτή ημερήσια πρόσληψη μέσω της διατροφής (TDI), 30 µg/kg bw/ημέρα (EFSA 2009, 2017). Σε μικρό ποσοστό δειγμάτων ανιχνεύτηκαν οι ουσίες 4MBP, EDMAB, 4HBP, DMPAP και DEHM, σε επίπεδα <10 µg/kg. Αντίθετα, στα δείγματα δεν ανιχνεύτηκαν οι ουσίες 1P2B, 44MB, EA, EHDAB, 2ITX, 4PBP, MK και DEAB (LODs: 0.5-5.0 µg/kg).

ABSTRACT

The aim of the present study was to evaluate the dietary exposure of the Greek population to photoinitiators and amine synergists originating from printing inks used in food contact materials. For this purpose, a method employing gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry (GC/MS-MS) for the targeted identification and quantitation of 14 contaminants was developed and validated in-house. Sample preparation and cleanup was based on a modified QuEChERS procedure.

The method was applied for the analysis of 24 samples of cereals and cereal products collected from the Greek market. Benzophenone (BP) was detected in 70 % of the samples while the highest concentration, 34 µg/kg, was found in a sample of breakfast cereals. Estimated dietary exposure to BP, from cereals and cereal products, was considerably lower than the respective tolerable daily intake (TDI) of 30 µg/kg bw/day (EFSA 2009, 2017). The detection frequency of 4MBP, EDMAB, 4HBP, DMPAP and DEHM was low, and their concentration in the samples did not exceed 10 µg/kg. In the samples tested, 1P2B, 44MB, EA, EHDAB, 2ITX, 4BPB, MK and DEAB were not detected (LODs: 0.6-5.0 µg/kg).

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ποσοστό υψηλότερο από το 90 % των μεταποιημένων τροφίμων διατίθενται στην αγορά σε εκτυπωμένα υλικά συσκευασίας. Συστατικά από τα εκτυπωτικά μελάνια, που χρησιμοποιούνται στην πλευρά υλικών ή αντικειμένων που δεν έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα, μπορούν να μεταφερθούν στα τρόφιμα μέσω του υλικού συσκευασίας. Η επιμόλυνση των τροφίμων είναι δυνατόν να προκύψει και λόγω του φαινομένου της αποβαφής (set-off) όταν τα εκτυπωμένα υλικά τοποθετούνται σε στοίβα ή σε κύλινδρο περιέλιξης, οπότε η εξωτερική εκτυπωμένη επιφάνεια εφάπτεται με την εσωτερική επιφάνεια που προορίζεται να έρθει σε επαφή με τα τρόφιμα. Έχει επίσης διαπιστωθεί ότι πτητικές και ημι-πτητικές ουσίες από τα εκτυπωτικά μελάνια μπορούν να μεταφερθούν στα συσκευασμένα τρόφιμα και μέσω της αέριας φάσης [1].

Οι φωτοεκκινητές αποτελούν συστατικά των UV-σκληρυνόμενων μελανιών τα οποία χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την παραγωγή εκτυπωμένων συσκευασιών τροφίμων. Τα μελάνια αυτά τοποθετούνται στο υπόστρωμα υπό τη μορφή υγρού υμενίου, το οποίο εν συνεχεία υφίσταται ξήρανση (curing) με τη διεργασία του φωτοπολυμερισμού. Οι φωτοεκκινητές επιταχύνουν τον πολυμερισμό των περιεχόμενων στο μελάνι μονομερών (συνήθως ακρυλικών ενώσεων), μέσω της παραγωγής ελεύθερων ριζών ή ιόντων, μετά από απορρόφηση φωτός. Οι συνεργιστικές ουσίες συμμετέχουν στην αντίδραση αυτή.

Το ζήτημα της μετανάστευσης φωτοεκκινητών στα τρόφιμα εγείρει ανησυχίες ήδη από το 2005 όταν 30 εκατ. λίτρα παιδικού γάλακτος αποσύρθηκαν από την αγορά στην Ιταλία, λόγω της ανίχνευσης του φωτοεκκινητή 2-ισοπροπυλο-θειοξανθόνη (2ITX). Έκτοτε, έχουν γίνει μέσω του συστήματος έγκαιρης ειδοποίησης για τα τρόφιμα και τις ζωοτροφές (RASFF) περισσότερες από 100 κοινοποιήσεις που αφορούν την επιμόλυνση συσκευασμένων τροφίμων από φωτοεκκινητές. Πιθανό κίνδυνο για τους καταναλωτές συνιστούν, εκτός των φωτοεκκινητών και συνεργιστικών ουσιών, τα προϊόντα αποικοδόμησής τους.

Σε τρόφιμα αποθηκευμένα σε εκτυπωμένες συσκευασίες από χαρτόνι έχει βρεθεί και ο μηλεϊνικός δις(2-αιθυλεξυλεστέρας) (DEHM), σε επίπεδα υψηλότερα από 50 µg/kg [2]. Ο εστέρας αυτός, ο οποίος δεν έχει αξιολογηθεί ως προς την επικινδυνότητά του, είτε χρησιμοποιείται ο ίδιος ως πλαστικοποιητής, είτε προέρχεται από τη διάσπαση άλλου εστέρα, του di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε μελάνια.

Έως σήμερα δεν υφίστανται ειδικές ενωσιακές διατάξεις για την κατηγορία των εκτυπωτικών υλικών και δεν έχουν θεσπιστεί όρια ειδικής μετανάστευσης για τους φωτοεκκινητές και τις συνεργιστικές ουσίες. Εξαιρέση αποτελεί η βενζοφαινόνη, η οποία περιλαμβάνεται στον θετικό κατάλογο προσθέτων του Καν. (ΕΚ) 10/2011 για τα πλαστικά υλικά που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα και για την οποία προβλέπεται όριο ειδικής μετανάστευσης ίσο με 0.6 mg/kg προσομοιωτή ή τροφίμου. Ωστόσο, όλα τα υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα (ΥΑΕΤ) υπόκεινται στον Καν. (ΕΚ) αριθ. 1935/2004, ο οποίος καθορίζει τις γενικές απαιτήσεις ασφάλειας. Σύμφωνα με το άρθρο 3 του εν λόγω κανονισμού, τα ΥΑΕΤ δεν θα πρέπει υπό τις κανονικές ή προβλεπόμενες συνθήκες χρησιμοποίησής τους, να μεταφέρουν στα τρόφιμα συστατικά σε ποσότητα που είναι δυνατόν να θέτει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία ή να επιφέρει απaráδεκτη τροποποίηση στη σύσταση των τροφίμων ή αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους. Επίσης, τα εκτυπωτικά μελάνια θα πρέπει να χρησιμοποιούνται ή/και να εφαρμόζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις του Καν. (ΕΚ) αριθ. 2023/2006 σχετικά με την ορθή πρακτική παραγωγής υλικών και αντικειμένων που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα. Στην Ευρώπη, εθνική νομοθεσία για τα εκτυπωτικά μελάνια διαθέτει η Ελβετία. Τα όρια μετανάστευσης των ουσιών που έχουν εγκριθεί προς χρήση μετά από την αξιολόγησή τους καταχωρούνται στο Παράρτημα Α, Μέρος Α του ελβετικού διατάγματος 817.023.21. Το εν λόγω διάταγμα αποτελεί σημείο αναφοράς γιατί αποτελεί το πιο ολοκληρωμένο νομικό κείμενο στον τομέα αυτό σε ευρωπαϊκό επίπεδο.

Επισημαίνεται ότι δεν υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές για τα επίπεδα φωτοεκκινητών και συνεργιστικών ουσιών, προερχόμενων από τα εκτυπωτικά μελάνια, σε τρόφιμα της ελληνικής αγοράς, ώστε να εκτιμηθούν τα επίπεδα έκθεσης του πληθυσμού στην Ελλάδα, γεγονός που καθιστά αναγκαία τη συλλογή και επεξεργασία σχετικών στοιχείων. Δεδομένου ότι οι επιμολυντές αυτοί είναι δυνατόν να επιφέρουν δυσμενείς επιδράσεις ακόμα και σε πολύ χαμηλά επίπεδα, θα πρέπει η εφαρμοζόμενη αναλυτική μεθοδολογία να επιτρέπει τον αξιόπιστο προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων των ουσιών αυτών σε ένα σύνθετο υπόστρωμα όπως είναι τα τρόφιμα. Ταυτόχρονα, προκειμένου να αποδειχθεί ότι μια μέθοδος είναι κατάλληλη για τη σκοπούμενη χρήση, είναι απαραίτητη η επικύρωσή της, διαδικασία αξιολόγησης των χαρακτηριστικών ποιότητας της μεθόδου, μέσω πειραματικής τεκμηρίωσης. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί μέθοδοι προσδιορισμού περιορισμένου αριθμού φωτοεκκινητών σε τρόφιμα.

2. ΤΑΥΤΟΤΗΤΑ ΕΡΓΟΥ

Το παρόν έργο εντάσσεται στον στρατηγικό στόχο 5 της ΑΑΔΕ «Προστασία του κοινωνικού συνόλου», Άξονας 2 «Ερευνητικό και ενημερωτικό έργο».

Σκοπός του έργου ήταν να εκτιμηθεί η ενδεχόμενη επιμόλυνση των συσκευασμένων τροφίμων και συνακόλουθη έκθεση του πληθυσμού σε φωτοεκκινητές και συνεργιστικές ουσίες που αποτελούν συστατικά των εκτυπωτικών μελανιών που χρησιμοποιούνται σε υλικά συσκευασίας.

Η μελέτη επικεντρώθηκε σε 11 φωτοεκκινητές και συνεργιστικές ουσίες. Παράλληλα, στη μελέτη συμπεριλήφθηκαν δύο αντιπροσωπευτικά προϊόντα αποικοδόμησης φωτοεκκινητών καθώς και ένα πρόσθετο των εκτυπωτικών μελανιών. Οι 14 συνολικά επιμολυντές (**Πίνακας 1**) που αποτέλεσαν την ομάδα στόχο της μελέτης επιλέχθηκαν συνεκτιμώντας τα ακόλουθα κριτήρια :

- Τη συχνότητα ανίχνευσής τους στα τρόφιμα, με βάση τις σχετικές κοινοποιήσεις που έχουν γίνει μέσω του συστήματος έγκαιρης ειδοποίησης για τα τρόφιμα και τις ζωοτροφές (RASFF) καθώς και επιστημονικές αναφορές
- Τον βαθμό τοξικότητά τους αλλά και την έλλειψη διαθέσιμων στοιχείων σχετικά με την τοξικότητά τους καθώς και
- Τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών που επηρεάζουν το δυναμικό μετανάστευσής τους στα τρόφιμα, όπως η πτητικότητα

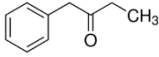
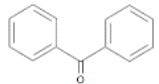
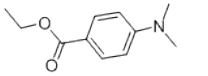
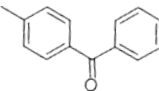
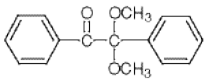
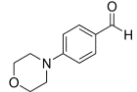
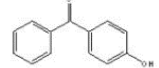
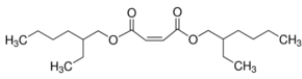
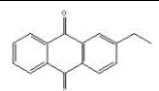
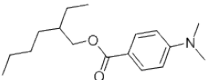
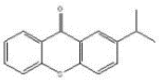
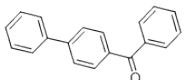
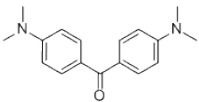
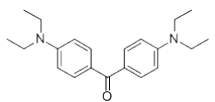
Τα τρόφιμα που επιλέχθηκαν να εξεταστούν κατά προτεραιότητα είναι τα δημητριακά και τα προϊόντα δημητριακών, διότι αποτελούν μια σημαντική κατηγορία συσκευασμένων τροφίμων που καταναλώνονται καθημερινά από ενήλικες, νέους και παιδιά. Επιπλέον οι συσκευασίες από χαρτόνι που προορίζονται για τα τρόφιμα αυτά δεν περιλαμβάνουν συνήθως στρώση λειτουργικού φραγμού (για παράδειγμα στρώση Al), όπως συμβαίνει κατά κανόνα με τις αντίστοιχες συσκευασίες υγρών τροφίμων.

Προκειμένου να εκτιμηθεί η μέσω τροφίμων έκθεση των καταναλωτών σε επιμολυντές, απαιτείται η εφαρμογή αναλυτικής μεθόδου υψηλής ευαισθησίας και ακρίβειας. Σε αυτό το πλαίσιο, το έργο περιλαμβάνει τα εξής βασικά στάδια:

I. Ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου συζευγμένης αέριας χρωματογραφίας διαδοχικής φασματομετρίας μάζας (GC/MS-MS) για την ταυτοποίηση και τον στοχοθετημένο προσδιορισμό 14 επιμολυντών σε τρόφιμα.

II. Δειγματοληψία και ανάλυση δειγμάτων τροφίμων ώστε να εκτιμηθούν τα επίπεδα έκθεσης των καταναλωτών στους ανωτέρω επιμολυντές

Πίνακας 1 Επιμολυντές που μελετήθηκαν

Ένωση	Συντακτικός τύπος	Λειτουργικότητα / Όριο Ειδικής Μετανάστευσης (SML)
[1P2B] 1-Φαινυλ-2-βουτανόνη (CAS No 1007-32-5)		Προϊόν αποικοδόμησης Δεν έχει αξιολογηθεί
[BP] Βενζοφαινόνη (CAS No 119-61-9)		Φωτοεκκινητής SML = 0.6 mg/kg
[EDMAB] 4-(διμεθυλαμινο) βενζοϊκός αιθυλεξυλεστέρας (CAS No 10287-53-3)		Συnergιστική ουσία SML = 0.05 mg/kg (*)
[4MBP] 4- Μέθυλο-βενζοφαινόνη (CAS No 134-84-9)		Φωτοεκκινητής SML = 0.05 mg/kg (*)
[DMPAP] 2,2 διμεθοξυ-2-φαινυλ ακετοφαινόνη (CAS No 24650-42-8)		Συnergιστική ουσία Δεν έχει αξιολογηθεί
[44MBP] 4-(-4-μορφολινυλ) βενζαλδεΐδη (CAS No 1204-86-0)		Προϊόν αποικοδόμησης Δεν έχει αξιολογηθεί
[4HBP] 4-υδροξυ-βενζοφαινόνη (CAS No 1137-42-4)		Φωτοεκκινητής Δεν έχει αξιολογηθεί
[DEHM] Μηλεϊνικός δις(2-αιθυλεξυλεστέρας) (CAS No 142-16-5)		Πρόσθετο Δεν έχει αξιολογηθεί
[EA] 2-αιθυλανθρακινόννη (CAS No 84-51-5)		Φωτοεκκινητής Δεν έχει αξιολογηθεί
[EHDAB] 4-(διμεθυλαμινο) βενζοϊκός 2- αιθυλεξυλεστέρας (CAS No 21245-02-3)		Συnergιστική ουσία SML = 2.4 mg/kg (*)
[2ITX] 2-Ισοπροπυλο- θειοξανθόννη (CAS No 5495-84-1)		Φωτοεκκινητής SML = 0.05 mg/kg (*)
[4PBPP] 4-Φαινυλ-Βενζοφαινόνη (CAS No 2128-93-0)		Φωτοεκκινητής Δεν έχει αξιολογηθεί
[MK] Michler's ketone (CAS No 90-94-8)		Συnergιστική ουσία Έχει ταξινομηθεί ως καρκινογόνο (κατηγορία 1B) σύμφωνα με τον Καν. (ΕΚ) No 1272/2008
[DEAB] 4,4'-δις (διαιθυλαμινο) - βενζοφαινόνη (CAS No 90-93-7)		Συnergιστική ουσία Δεν έχει αξιολογηθεί

(*) Όριο Ειδικής Μετανάστευσης σύμφωνα με την Ελβετική Νομοθεσία (Swiss Ordinance 817.023.21 Annex 10)

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Αναλυτική μεθοδολογία

Υλικά και αντιδραστήρια

Τα πρότυπα των υπό μελέτη επιμολυντών και του εσωτερικού προτύπου, D10 -βενζοφαινόνη (D10-BP), ήταν αναλυτικής καθαρότητας (> 98%) του οίκου Sigma Aldrich. Τα πρότυπα διαλύματα έκαστου αναλύτη, τα ενδιάμεσα διαλύματα μίγματος των 14 ουσιών καθώς και τα διαλύματα βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν σε ακετονιτρίλιο. Στις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε ακετονιτρίλιο HPLC grade και υπερκαθαρό νερό (18.2 ΜΩ·cm) από συσκευή καθαρισμού. Τα υλικά PSA (primary-secondary amine) και C18 (octadecylsilane) ήταν από τη Supelco. Το άνυδρο θειικό μαγνήσιο (MgSO₄), καθαρότητας >98% ήταν από την Chem Lab.

Προκατεργασία δειγμάτων

Για την προκατεργασία των δειγμάτων εφαρμόστηκε παραλλαγή της μεθόδου QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe). Ποσότητα δείγματος 5 g αναμιγνύεται με 10 mL υπερκάθαρου νερού σε σωλήνα φυγοκέντρου των 50 mL και εκχυλίζεται με 10 mL ακετονιτρίλιου ανακινούμενο με τη βοήθεια συσκευής vortex. Ακολούθως, στον σωλήνα προστίθενται 4 g MgSO₄ και 1 g NaCl και ανακινείται εκ νέου επί 1 min (vortex). Μετά τον διαχωρισμό των φάσεων με φυγοκέντρηση σε 4000 rpm επί 10 min, μεταφέρονται 6 mL από την υπερκείμενη οργανική φάση σε σωλήνα φυγοκέντρου των 15 mL που περιέχει 900 mg MgSO₄, 150 mg PSA και 150 mg C18. Το περιεχόμενο του σωλήνα ανακινείται επί 30s σε vortex και στη συνέχεια φυγοκεντρείται σε 4000 rpm επί 5 min. Από το τελικό διάλυμα, ποσότητα 1 µL διαλύματος εισάγεται σε σύστημα GC/MS-MS.

Ανάλυση δειγμάτων με σύστημα συζευγμένης αέριας χρωματογραφίας διαδοχικής φασματομετρίας μάζας (GC/MS-MS)

Χρησιμοποιήθηκε σύστημα GC/MS-MS με τριπλό τετράπολο του οίκου Shimadzu, μοντέλο TQ8040, εφοδιασμένο με τριχοειδή στήλη Mega 5 -MS διαστάσεων 60 m × 0.25 µm και πάχους στιβάδος 0.25 µm. Σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου, η αρχική θερμοκρασία των 60 °C διατηρείται σταθερή για 2 min, κατόπιν αυξάνεται έως τους 150 °C με ρυθμό 25 °C min⁻¹, όπου παραμένει επί 1 min, και στη συνέχεια αυξάνεται εκ νέου έως τους 300 °C με ρυθμό 10 °C min⁻¹, όπου παραμένει επί 20 min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ήταν 270 °C, η ροή του φέροντος αερίου (He) στη στήλη ήταν 2 mL min⁻¹. Για την εισαγωγή του δείγματος στη στήλη δεν χρησιμοποιήθηκε διαχωρισμός ροής (splitless mode). Η θερμοκρασία της πηγής ιονισμού ήταν 250 °C και η θερμοκρασία διεπαφής (interface temperature) ήταν 280 °C.

3.2 Δειγματοληψία

Συλλέχθηκαν 24 δείγματα δημητριακών και προϊόντων δημητριακών συσκευασμένων σε εκτυπωμένες χάρτινες και πλαστικές συσκευασίες. Η δειγματοληψία έγινε από τρία σούπερ μάρκετ που ανήκουν σε τρεις διαφορετικές αλυσίδες του κλάδου με υποκαταστήματα σε όλη την Ελλάδα. Τα δείγματα αμέσως μετά το άνοιγμα της συσκευασίας τους, ομογενοποιήθηκαν και υποβλήθηκαν σε επεξεργασία, σύμφωνα με την παρ. 3.1.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Ανάπτυξη μεθόδου GC/MS-MS

Για την προκατεργασία των δειγμάτων εφαρμόστηκε παραλλαγή της μεθόδου QuEChERS, η οποία βασίζεται σε εκχύλιση του δείγματος με ακετονιτρίλιο παρουσία αλάτων (άνυδρο $MgSO_4$ και $NaCl$), και στη συνέχεια καθαρισμό του εκχυλίσματος με την τεχνική της εκχύλισης διασποράς στερεάς φάσεως (d-SPE, dispersive solid phase extraction). Προκαταρκτικά πειράματα έδειξαν ότι με την προσθήκη προσροφητικού υλικού C18 στο στάδιο της d-SPE επιτυγχάνεται η βέλτιστη απομάκρυνση συστατικών του υποστρώματος που συνεκλούνται με τους αναλύτες. Το στάδιο της προκατεργασίας είναι καθοριστικό τόσο για την ποσοτική παραλαβή των αναλυτών από το τρόφιμο όσο και για τον αποτελεσματικό καθαρισμό των εκχυλισμάτων.

Για τον στοχοθετημένο προσδιορισμό των 14 επιμολυντών με το σύστημα GC/MS-MS εφαρμόστηκε η λειτουργία παρακολούθησης πολλαπλών μεταπτώσεων (MRM-Multiple Reaction Monitoring), με την οποία επιτυγχάνονται χαμηλά όρια ανίχνευσης και η μέγιστη εκλεκτικότητα. Κατά τη λειτουργία αυτή του συστήματος, στο πρώτο τετράπολο απομονώνεται το μητρικό ιόν που έχει επιλεγεί, στο δεύτερο τετράπολο (ή κελί θραυσματοποίησης) το ιόν αυτό θραυσματοποιείται μέσω συγκρούσεων με αδρανές αέριο (Ar), ενώ στο τρίτο τετράπολο γίνεται η απομόνωση του επιλεχθέντος θυγατρικού ιόντος, το οποίο και εν συνεχεία καταγράφεται στον ανιχνευτή. Είναι εμφανές ότι η επιλογή μητρικού και θυγατρικού ιόντος, δηλαδή της μετάπτωσης που το σύστημα ρυθμίζεται να παρακολουθεί, αποτελεί κρίσιμο στάδιο ανάπτυξης της GC/MS-MS μεθόδου. Στο στάδιο αυτό προσδιορίζονται τόσο τα πλέον άφθονα θυγατρικά ιόντα όσο και η βέλτιστη ενέργεια θραυσματοποίησης (collision energy) που αντιστοιχεί σε κάθε μετάπτωση. Στον **Πίνακα 2** παρουσιάζονται τα μητρικά και θυγατρικά ιόντα καθώς και η αντίστοιχη βέλτιστη ενέργεια θραύσης για τον προσδιορισμό των 14 επιμολυντών. Για κάθε ένωση - στόχο έγινε παρακολούθηση δύο μεταπτώσεων. Η μετάπτωση MRM1 χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό και η μετάπτωση MRM2 για την ταυτοποίηση.

Πίνακας 2 Ο χρόνος κατακράτησης των αναλυτών στη χρωματογραφική στήλη, τα μητρικά και θυγατρικά ιόντα (m/z) καθώς και η αντίστοιχη βέλτιστη ενέργεια θραυσματοποίησης (V) των επιλεχθέντων μεταπτώσεων

Ένωση	Χρόνος κατακράτησης [min]	MRM 1	MRM 2
1P2B	9.21	148 > 57 (5 V)	91 > 65 (21 V)
D10-BP (IS)	14.06	192 > 110 (9 V)	192 > 82 (27 V)
BP	14.12	182 > 105 (15 V)	182 > 77 (28 V)
EDMAB	14.89	193 > 148 (18 V)	193 > 164 (21 V)
4MBP	15.56	196 > 181 (6 V)	196 > 119 (15 V)
DMPAP	16.72	151 > 105 (15 V)	151 > 91 (15 V)
44MBP	17.03	191 > 133 (12 V)	191 > 104 (36 V)
4HBP	18.19	198 > 121 (12 V)	121 > 93 (12 V)
DEHM	19.02	117 > 99 (9 V)	117 > 71 (21 V)
EA	20.28	236 > 221 (15 V)	236 > 193 (24 V)
EHDAB	20.41	277 > 165 (15 V)	165 > 148 (20 V)
2ITX	21.75	254 > 239 (15 V)	254 > 196 (30 V)
4PBP	22.35	258 > 181 (15 V)	258 > 153 (27 V)
MK	26.4	268 > 224 (15 V)	268 > 148 (24 V)
DEAB	30.88	324 > 309 (18 V)	309 > 265 (21 V)

4.2 Επικύρωση μεθόδου

Για την επικύρωση της μεθόδου προσδιορισμού των 14 επιμολυντών σε δημητριακά και προϊόντα δημητριακών με τη μέθοδο QuEChERS σε συνδυασμό με GC/MS-MS, έγινε αρχικά έλεγχος της γραμμικότητας του ανιχνευτή και στη συνέχεια προσδιορίστηκε η ανάκτηση, η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα της μεθόδου, καθώς και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού.

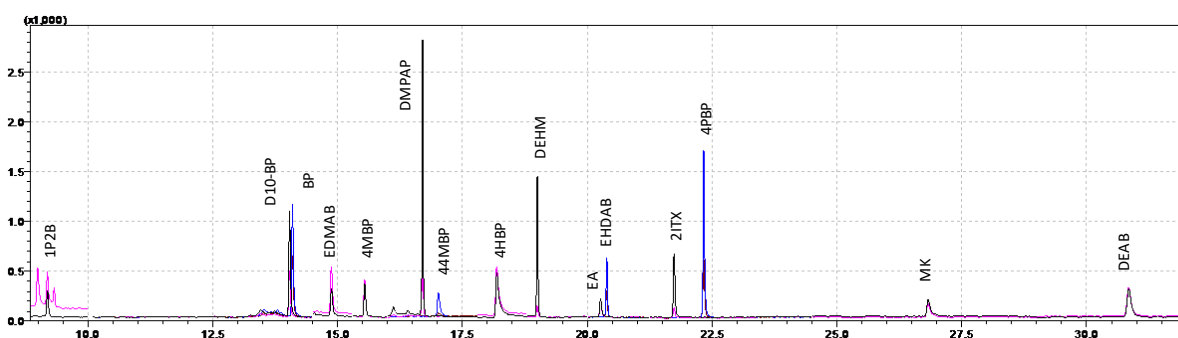
Η γραμμικότητα του συστήματος GC/MS-MS ελέγχθηκε στην περιοχή συγκεντρώσεων από 10 έως 200 µg/L. Για τον σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα μίγματος των 14 αναλυτών με εμβολιασμό λευκών δειγμάτων τροφίμων, πριν το στάδιο της εκχύλισης, σε επίπεδα συγκέντρωσης: 10, 20, 50, 100 και 200 µg/L. Η παρασκευή των διαλυμάτων σε υπόστρωμα μήτρας ήταν απαραίτητη προκειμένου να αντισταθμιστεί το έντονο φαινόμενο επίδρασης μήτρας (matrix effect) που παρατηρήθηκε. Κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε μια ουσία με βάση την απόκριση της ουσίας προς την απόκριση του εσωτερικού προτύπου (D10-BP). Οι συντελεστές συσχέτισης για όλους τους αναλύτες ήταν $r^2 \geq 0,99$. Ο προσδιορισμός της ανάκτησης και της ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγικότητας της μεθόδου, βασίστηκε στην ανάλυση εμβολιασμένων δειγμάτων ($n = 4-6$) σε επίπεδα συγκέντρωσης 10 και 100 µg/kg σε διαφορετικές ημέρες. Ως αντιπροσωπευτικά υποστρώματα για την κατηγορία των δημητριακών και προϊόντων δημητριακών τροφίμων επιλέχθηκαν αλεύρι και δημητριακά πρωινού. Η μέση ανάκτηση της μεθόδου κυμάνθηκε από 79 - 128 % με σχετική τυπική απόκλιση ≤ 20 %. Ως όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου (LOQ) θεωρήθηκε το χαμηλότερο επίπεδο εμβολιασμού των δειγμάτων, 10 µg/kg, στο οποίο αποδείχθηκε ότι η ορθότητα και αναπαραγωγικότητα

της μεθόδου είναι αποδεκτή. Ως όριο ανίχνευσης της μεθόδου (LOD) θεωρήθηκε για έκαστο αναλύτη η συγκέντρωση στην οποία οι τιμές του λόγου S/N ήταν τουλάχιστον 3:1 και για τις δύο μεταπτώσεις, και υπολογίσθηκε με βάση την απόκριση λευκών δειγμάτων και εμβολιασμένων δειγμάτων χαμηλής συγκέντρωσης. Τα στοιχεία επικύρωσης της μεθόδου, τα οποία παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3**, επιβεβαιώνουν ότι η μέθοδος είναι κατάλληλη για τη σκοπούμενη χρήση.

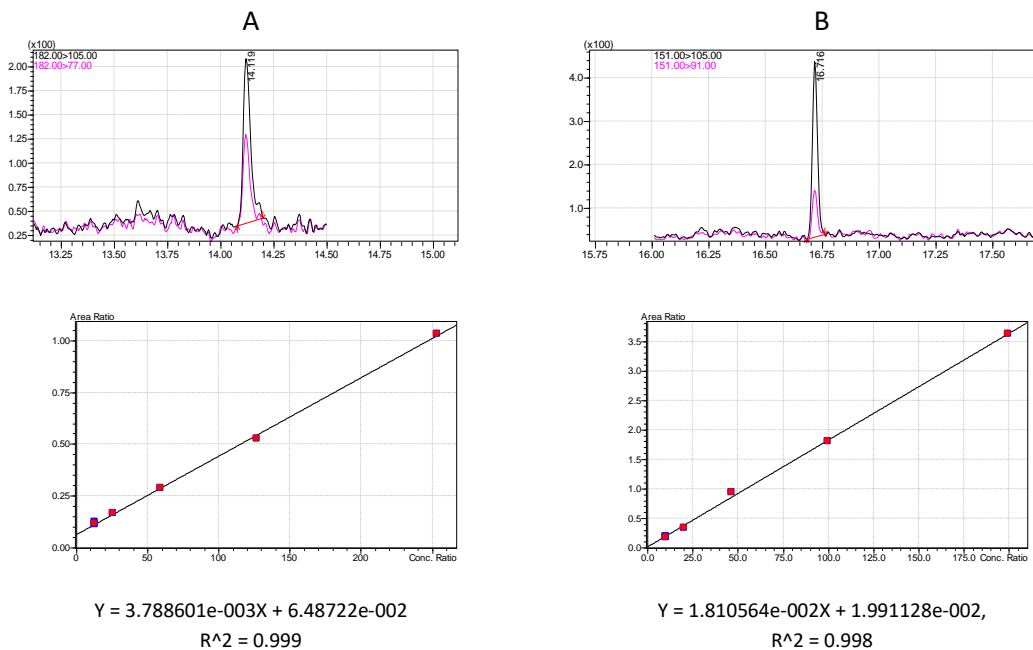
Πίνακας 3 Ανάκτηση και ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα ($n = 4-6$) καθώς και όριο ανίχνευσης (LOD) της μεθόδου GC/MS-MS για τον προσδιορισμό 14 επιμολυντών

	Επίπεδο εμβολιασμού 10 µg/kg (LOQ)		Επίπεδο εμβολιασμού 100 µg/kg		LOD µg/kg
	Ανάκτηση (%)	RSD (%)	Ανάκτηση (%)	RSD (%)	
1P2B	100.7	16.8	105.0	13.6	3.5
BP	93.9	17.9	107.5	10.3	0.7
EDMAB	105.9	14.7	114.4	15.4	2.2
4MBP	100.6	19.5	103.2	11.9	0.8
DMPAP	103.3	3.5	100.0	7.9	0.6
44MBP	78.7	14.7	109.9	16.3	5.0
4HBP	108.4	18.5	92.6	11.5	2.9
DEHM	102.7	16.2	91.4	12.2	1.0
EA	94.8	20.5	88.5	13.9	3.0
EHDAB	100.5	4.6	127.7	2.9	1.2
2ITX	88.3	19.9	86.8	16.4	2.6
4PBP	96.2	9.5	88.7	12.7	0.6
MK	104.7	18.3	120.2	8.5	2.1
DEAB	91.2	17.5	77.6	18.6	1.8

Στα **Σχήματα 1** και **2** παρουσιάζονται τυπικά GC/MS-MS χρωματογράφημα εμβολιασμένων δειγμάτων τροφίμων σε επίπεδο συγκέντρωσης 100 µg/kg και 10 µg/kg (LOQ) καθώς και αντιπροσωπευτικές καμπύλες βαθμονόμησης.



Σχήμα 1 Χρωματογράφημα GC/MS-MS δείγματος δημητριακών προγεύματος εμβολιασμένο με 14 επιμολυντές σε επίπεδο συγκέντρωσης 100 µg/kg



Σχήμα 2 Τυπικά GC/MS-MS χρωματογράφηματα (A) BP και (B) DMPAP που ελήφθησαν από δείγμα από αλεύρι εμβολιασμένο σε επίπεδο συγκέντρωσης 10 μg/kg (LOQ) καθώς και καμπύλες βαθμονόμησης των BP και DMPAP (δύο MRM για κάθε ένωση - στόχο)

4.3 Αποτελέσματα ανάλυσης δειγμάτων συσκευασμένων τροφίμων

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των 24 δειγμάτων δημητριακών και προϊόντων δημητριακών σε εκτυπωμένες συσκευασίες, παρουσιάζονται αναλυτικά στον **Πίνακα 4**.

Η βενζοφαινόνη (BP) ανιχνεύτηκε σε 17 από τα 24 εξετασθέντα δείγματα τροφίμων, ποσοστό που αντιστοιχεί στο 70 % των δειγμάτων. Τα υψηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης BP εντοπίστηκαν σε δύο δείγματα δημητριακών προγεύματος και ανέρχονται σε 27 και 34 μg/kg. Η μέση (mean) και η διάμεση (median) τιμή της BP στα δείγματα είναι 6.7 και 5.8 μg/kg, αντιστοίχως. Με βάση τα δεδομένα αυτά, η μέση ημερήσια πρόσληψη BP, μέσω της κατανάλωσης συσκευασμένων δημητριακών και προϊόντων τους, δεν υπερβαίνει τα 0.11 μg/kg bw για ενήλικα (βάρους 60 kg) και τα 0.44 μg/kg bw για παιδί (βάρους 15 kg), ακόμη και εάν η ποσότητα που καταναλώνουν ανά ημέρα φτάνει το 1 kg. Η αντίστοιχη ημερήσια πρόσληψη BP, που αντιστοιχεί στο υψηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης, σύμφωνα με το πλέον δυσμενές σενάριο, είναι 0.56 μg/kg bw για ενήλικα και 2.67 μg/kg bw για παιδί. Οι εκτιμώμενες τιμές ημερήσιας πρόσληψης είναι σημαντικά χαμηλότερες από την αποδεκτή ημερήσια πρόσληψη (ADI) της BP, μέσω της διατροφής, που είναι 30 μg/kg bw, σύμφωνα με γνωμοδοτήσεις της EFSA το 2009 και το 2017.

Σε ορισμένα δείγματα ανιχνεύτηκαν, εκτός της BP, και άλλοι επιμολυντές, σε επίπεδα χαμηλότερα από 10 µg/kg. Συγκεκριμένα, ανιχνεύτηκε:

- ο φωτοεκκινητής 4MBP σε 3 δείγματα δημητριακών προγεύματος (ποσοστό 12,5 % των δειγμάτων), εκ των οποίων τα 2 περιείχαν και ίχνη DEHM
- ο φωτοεκκινητής 4HBP σε 1 δείγμα αλεύρου,
- οι συνεργιστικές ουσίες EDMAB και DMPAP σε ένα δείγμα ρυζιού και σε ένα δείγμα νιφάδων βρώμης αντιστοίχως

Το όριο μετανάστευσης των 4MBP και EDMAB, σύμφωνα με την ελβετική νομοθεσία, είναι 50 µg/kg. Το ποσοστό των εξετασθέντων δειγμάτων, στα οποία ανιχνεύτηκαν οι ενώσεις αυτές, είναι χαμηλό, ενώ τα επίπεδά τους δεν υπερέβαιναν τα 5 µg/kg, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο κίνδυνος για την ασφάλεια των καταναλωτών μέσω της διατροφικής έκθεσης είναι αμελητέος.

Οι ενώσεις 4HBP, DMPAP και DEHM που ανιχνεύτηκαν σε μεμονωμένα τρόφιμα, δεν έχουν αξιολογηθεί από επίσημο φορέα. Η συγκέντρωση της 4HBP στο δείγμα στο οποίο βρέθηκε δεν υπερέβαινε τα 10 µg/kg, ενώ αντίστοιχα η συγκέντρωση των DMPAP και DEHM ήταν χαμηλότερη από 3 µg/kg, επίπεδα που δεν εγείρουν ιδιαίτερες ανησυχίες.

Στην παρούσα μελέτη δεν ανιχνεύτηκαν οι μη αξιολογημένες ενώσεις: EA, 4PBP, DEAB, 1P2B και 44MB. Επίσης δεν ανιχνεύτηκαν οι ενώσεις 2ITX, EHDAB αλλά ούτε και η MK, η οποία έχει ταξινομηθεί ως καρκινογόνο (κατηγορία 1B) σύμφωνα με τον Καν. (ΕΚ) Νο 1272/2008.

Τα ανωτέρω ευρήματα είναι σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα, σύμφωνα με τα οποία η BP και η 4MBP είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι φωτοεκκινητές στις συσκευασίες τροφίμων. Η BP βρέθηκε στο 49 % και η 4MBP στο 8 % των 310 συνολικά δειγμάτων υλικών συσκευασίας που αναλύθηκαν στη Γερμανία την περίοδο 2008-2011 [3]. Επιπροσθέτως, έχουν αναφερθεί περιστατικά εντοπισμού υψηλών επιπέδων 4MBP σε τρόφιμα, και ειδικότερα σε δημητριακά προγεύματος, μέσω του συστήματος RASFF [4]. Τόσο η BP όσο και η 4MBP παρουσιάζουν, συγκριτικά με άλλους φωτοεκκινητές μεγαλύτερου μοριακού βάρους, υψηλό δυναμικό μετανάστευσης μέσω της αέριας φάσης. Για τον λόγο αυτό η EuPIA (European Printing Ink Association) συνιστά πλέον στα μέλη της να μην χρησιμοποιούν τους εν λόγω φωτοεκκινητές σε εκτυπωτικά υλικά που προορίζονται για τη συσκευασία τροφίμων, όταν δεν προβλέπεται η ύπαρξη στρώσης που συνιστά αποτελεσματικό λειτουργικό φραγμό [5]. Ο εστέρας DEHM είχε ανιχνευτεί από Ελβετούς ερευνητές σε τρόφιμα αποθηκευμένα σε εκτυπωμένες συσκευασίες από χαρτόνι [2]. Αξίζει τέλος να σημειωθεί ότι η EDMAB και η DMPAP ήταν οι δύο επιμολυντές που, εκτός της BP, ανιχνεύθηκαν σε μεγαλύτερο ποσοστό συσκευασμένων τροφίμων, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε το 2016 στο Βέλγιο [6].

Πίνακας 4 - Συγκέντρωση (µg/kg) επιµολυντών στα εξετασθέντα 24 δείγματα τροφίμων (*)

	(**)	1P2B	BP	EDMAB	4MBP	DMPAP	44MBP	4HBP	DEHM	EA	EHDAB	2ITX	4PBP	MK	DEAB
Αλεύρι για όλες τις χρήσεις	36619 X	<LOD	[3.4]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	[9.7]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Αλεύρι για όλες τις χρήσεις	36620 X	<LOD	[7.8]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Αλεύρι για όλες τις χρήσεις	36621 X	<LOD	[2.2]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Δημητριακά από φλοιό σιταριού	36622 X/Π	<LOD	27.3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Κορν φλεικς	36623 X/Π	<LOD	[6.2]	<LOD	[5.2]	<LOD	<LOD	<LOD	[2,0]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Πλιγούρι: τεμαχισμένοι κόκκοι σιταριού	36624 X/Π	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

(Συνέχεια Πίνακα 4)

	(**)	1P2B	BP	EDMAB	4MBP	DMPAP	44MBP	4HBP	DEHM	EA	EHDAB	2ITX	4PBP	MK	DEAB
Σπαγγέτι ολικής αλέσεως	36625 X	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Σπαγγέτι	36626 Π	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ρύζι	36627 X	<LOD	[5.6]	[4.2]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Κριθαράκι	36628 Π	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Κριθαράκι ολικής αλέσεως	36629 Π	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Δημητριακά για πρόγευμα ολικής άλεσης	36630 X/Π	<LOD	[7.2]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

(Συνέχεια Πίνακα 4)

	(**)	1P2B	BP	EDMAB	4MBP	DMPAP	44MBP	4HBP	DEHM	EA	EHDAB	2ITX	4PBP	MK	DEAB
Δημητριακά για πρόγευμα ολικής άλεσης	36631 X/Π	<LOD	[9.1]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Δημητριακά για πρόγευμα με σοκολάτα	36632 X/Π	<LOD	[8.4]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Δημητριακά για πρόγευμα με σοκολάτα	36633 X/Π	<LOD	[9.0]	<LOD	[2.9]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Δημητριακά για πρόγευμα με σοκολάτα	36634 X/Π	<LOD	13.9	<LOD	[3.4]	<LOD	<LOD	<LOD	[2.5]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Νιφάδες βρώμης	36635 Π	<LOD	[6.1]	<LOD	<LOD	[1.9]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Δημητριακά για πρόγευμα με βρώμη και σοκολάτα	36636 Π	<LOD	[6.1]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

(Συνέχεια Πίνακα 4)

	(**)	1P2B	BP	EDMAB	4MBP	DMPAP	44MBP	4HBP	DEHM	EA	EHDAB	2ITX	4PBP	MK	DEAB
Δημητριακά για πρόγευμα με βρώμη	36637 X/Π	<LOD	34.1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Μπάρρα δημητριακών	36638 Π	<LOD	[6.6]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Μπραν φλεικς	36639 X/Π	<LOD	[4.9]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Κορν φλεικς ΒΙΟ	36640 X/Π	<LOD	[2.4]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	[1.2]	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Φρυγανιές	28147 X/Π	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Μπισκότα	28149 Π	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

(*) Οι τιμές εντός αγκύλης [] αντιστοιχούν σε επίπεδα συγκέντρωσης < LOQ και >LOD. Η ποσοτικοποίηση έγινε με σύγκριση της κορυφής του δείγματος με αυτή του χαμηλότερου προτύπου της καμπύλης βαθμονόμησης. Η ταυτότητα του επιμολυντή επιβεβαιώθηκε μέσω μέτρησης της αναλογίας ιόντων.

(**) Στη δεύτερη στήλη του Πίνακα αναγράφεται ο κωδικός του δείγματος. Οι ενδείξεις X, Π αντιστοιχούν σε χάρτινη και πλαστική συσκευασία αντιστοίχως, ενώ η ένδειξη X/Π αντιστοιχεί σε εξωτερική χάρτινη και εσωτερική πλαστική συσκευασία.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η GC/MS-MS μέθοδος που αναπτύχθηκε για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό 14 επιμολυντών, κυρίως φωτοεκκινητών και συνεργιστικών ουσιών, σε δημητριακά και προϊόντα δημητριακών, επικυρώθηκε στο εργαστήριο και βρέθηκε κατάλληλη για τη σκοπούμενη κρίση (μέση ανάκτηση: 79 - 128 %, αναπαραγωγιμότητα \leq 20 %, όρια ανίχνευσης 0.5 – 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Για την εκτίμηση της έκθεσης του πληθυσμού στους επιμολυντές που αποτέλεσαν την ομάδα στόχο της παρούσας μελέτης, συλλέχθηκαν από την ελληνική αγορά και αναλύθηκαν 24 δείγματα δημητριακών και προϊόντων δημητριακών. Η βενζοφαινόνη (BP) ήταν ο επιμολυντής με την υψηλότερη συχνότητα ανίχνευσης (70 %) στα εξετασθέντα δείγματα, αλλά η μέγιστη συγκέντρωση που βρέθηκε δεν υπερέβαινε τα 34 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Τα επίπεδα έκθεσης των καταναλωτών σε BP, μέσω της κατανάλωσης των τροφίμων αυτών, είναι σημαντικά χαμηλότερα από την ανεκτή ημερήσια πρόσληψη που έχει οριστεί από την EFSA.

Σε μικρό ποσοστό δειγμάτων (12,5 %) βρέθηκε η 4MBP ενώ σε μεμονωμένα δείγματα ανιχνεύτηκαν οι ουσίες: 4HBP, EDMAB, DMPAP και DEHM. Οι συγκεντρώσεις των επιμολυντών αυτών στα δείγματα ήταν πολύ χαμηλές (<10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) και συνεπώς η έκθεση των καταναλωτών σε αυτούς δεν εγείρει ιδιαίτερες ανησυχίες. Στα εξετασθέντα δείγματα δεν ανιχνεύτηκαν οι επιμολυντές: 1P2B, 44MBP, EA, EHDAB, 2ITX, 4PBP, MK, DEAB.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. Lago, A. Rodríguez-Bernaldo de Quirós, R. Sendóna, Juana Bustos, M. Nieto & P. Paseiro, *Photoinitiators: a food safety review*, Food Additives and Contaminants - Part A, 32(5), 2015
- [2] K. Fiselier, E. Rutschmann, G. McCombie, K. Grob, *Migration of di(2-ethylhexyl) maleate from cardboard boxes into food*, European Food Research and Technology 230(4):619-626, 2010
- [3] T. Jung, T. Simat, W. Altkofer, D. Fügél, *Survey on the occurrence of photo-initiators and amine synergists in cartonboard packaging on the German market and their migration into the packaged foodstuffs*, Food Additives and Contaminants - Part A, 30(11), 2013
- [4] EFSA Journal (2009) RN-243, 1-19, *4-Methylbenzophenone in breakfast cereals*
- [5] EuPIA, *Suitability List of Photoinitiators for Compliant Printing Inks and Varnishes* – July 2018 (<http://www.eupia.org/index.php?id=29>)
- [6] K. Van Den Houwe, A. Van Heyst, C. Evrard, J. Van Loco, F. Bolle, F. Lynen and E. Van Hoeck, *Photoinitiators from Printing Inks and Cardboard into Packaged Food – Results of a Belgian Market Survey*, Packaging Technology and Science, 29(2), p.121-131, 2016