

# ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΕΚΟΥΣΙΑ ΚΑΙ ΑΚΟΥΣΙΑ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΥΛΙΚΑ ΣΕ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΤΡΟΦΙΜΑ

Ξανθίδου Κυριακή, MSc Χημικός  
Δρίλλια Παναγιώτα, PhD Χημικός

Τα τρόφιμα, πριν από την τελική κατανάλωσή τους, έρχονται σε επαφή με πολλά υλικά και αντικείμενα κατά την

- ✓ παραγωγή,
- ✓ επεξεργασία,
- ✓ αποθήκευση,
- ✓ παρασκευή και
- ✓ προσφορά τους,

τα οποία ονομάζονται: «υλικά σε επαφή με τρόφιμα» και μπορεί να είναι κατασκευασμένα από

- πλαστικό,
- μέταλλο,
- χαρτί ή
- γυαλί

με ή χωρίς την προσθήκη άλλων υλικών, όπως π.χ. κόλλες, μελάνια, επιχρίσματα, με σκοπό π.χ να προστατέψουν ή/και να βελτιώσουν τις ιδιότητες των υλικών συσκευασίας.

# IAS- Intentionally Added Substances

- ❖ μονομερή που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του υλικού
- ❖ πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος όπως την σταθερότητα του υλικού και τις μηχανικές του ιδιότητες
  - ❖ αντιοξειδωτικά,
  - ❖ πλαστικοποιητές,
  - ❖ λιπαντικά,
  - ❖ φραγμοί υπεριώδους ακτινοβολίας, κ.λπ.

- ▶ «Ακούσια προστιθέμενη ουσία» νοείται η πρόσμειξη των χρησιμοποιούμενων ουσιών ή ενδιάμεσο προϊόν αντίδρασης που σχηματίζεται κατά τη διεργασία παραγωγής ή προϊόν διάσπασης ή αντίδρασης.

Υπάρχουν πολλές πηγές από τις οποίες μπορεί να προέρχονται τα NIAS και χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- α) τα παράπλευρα προϊόντα,
- β) τα προϊόντα διάσπασης και
- γ) τους επιμολυντές.

# Μετανάστευση

Τα υλικά μπορεί να μεταφέρουν τα συστατικά τους (IAS και NIAS) στα τρόφιμα μέσω του φαινομένου της μετανάστευσης,

με ενδεχόμενο κίνδυνο την ύπαρξη υψηλής έκθεσης σε συγκεκριμένες ουσίες, οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στην ανθρώπινη υγεία

# Μετανάστευση

- ▶ Τόσο οι εκούσια προστιθέμενες ουσίες (IAS) όσο οι ακούσια προστιθέμενες ουσίες (NIAS) μπορεί να μεταφερθούν στα τρόφιμα κατά :
  - ▶ την παραγωγή,
  - ▶ την προετοιμασία,
  - ▶ τη συσκευασία
  - ▶ την αποθήκευση

# Μετανάστευση

▶ Ο σχηματισμός των ΝΙΑΣ επηρεάζεται από:

- η επεξεργασία υλικών,
- η χημική προεπεξεργασία,
- η θερμική επεξεργασία,
- ο ιονισμός,
- η οξείδωση,
- οι αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον και αποθήκευση.

## Κανονισμός ΕΕ 1935/2004

Τα υλικά σε επαφή με τρόφιμα δεν πρέπει να μεταφέρουν στο τρόφιμο συστατικά σε ποσότητα που είναι δυνατόν:

- ▶ να θέσει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία,
- ▶ ή να επιφέρει απαράδεκτη τροποποίηση στην σύσταση των τροφίμων,
- ▶ ή να επιφέρει αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους

## Κανονισμός ΕΕ 10/2011, για τα πλαστικά σε επαφή με τρόφιμα

- ▶ Υπάρχει λίστα εγκεκριμένων ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά την παραγωγή πλαστικών υλικών σε επαφή με τρόφιμα με συγκεκριμένα όρια μετανάστευσης.
- ▶ Τα ΝΙΑΣ θα πρέπει να συμμορφώνονται (άρθρο 3) με τις απαιτήσεις του Κανονισμού ΕΕ 1935/2004 και θα πρέπει να είναι αντικείμενο μελέτης της εκτίμησης κινδύνου σύμφωνα με διεθνώς αναγνωρισμένες επιστημονικές αρχές από την βιομηχανία παραγωγής των υλικών (άρθρο 19).



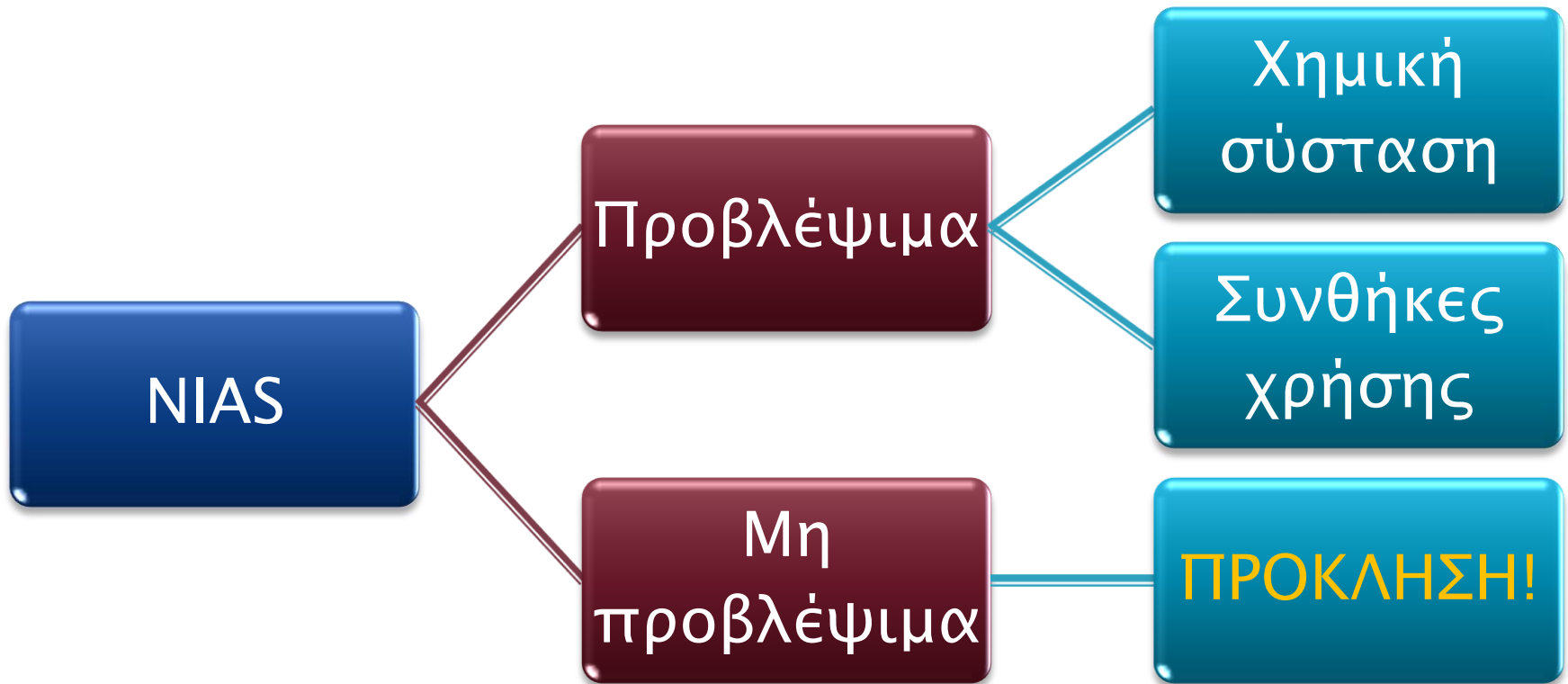
# Προσδιορισμός Μετανάστευσης



**Tsakalidis**  
Analysis&Testing

- Για τον έλεγχο των ΙΑΣ και των ΝΙΑΣ απαιτείται:
  - Συλλογή δεδομένων (διαδικασία παραγωγής, σύνθεση, καλή κατανόηση των συστατικών)
  - Πρόβλεψη των αντιδράσεων και των σχηματισμό των ΝΙΑΣ
  - Προετοιμασία δείγματος
  - Εκχύλιση - δοκιμές μετανάστευσης
  - Χημική ανάλυση
  - Εκτίμηση της επικινδυνότητας των ουσιών

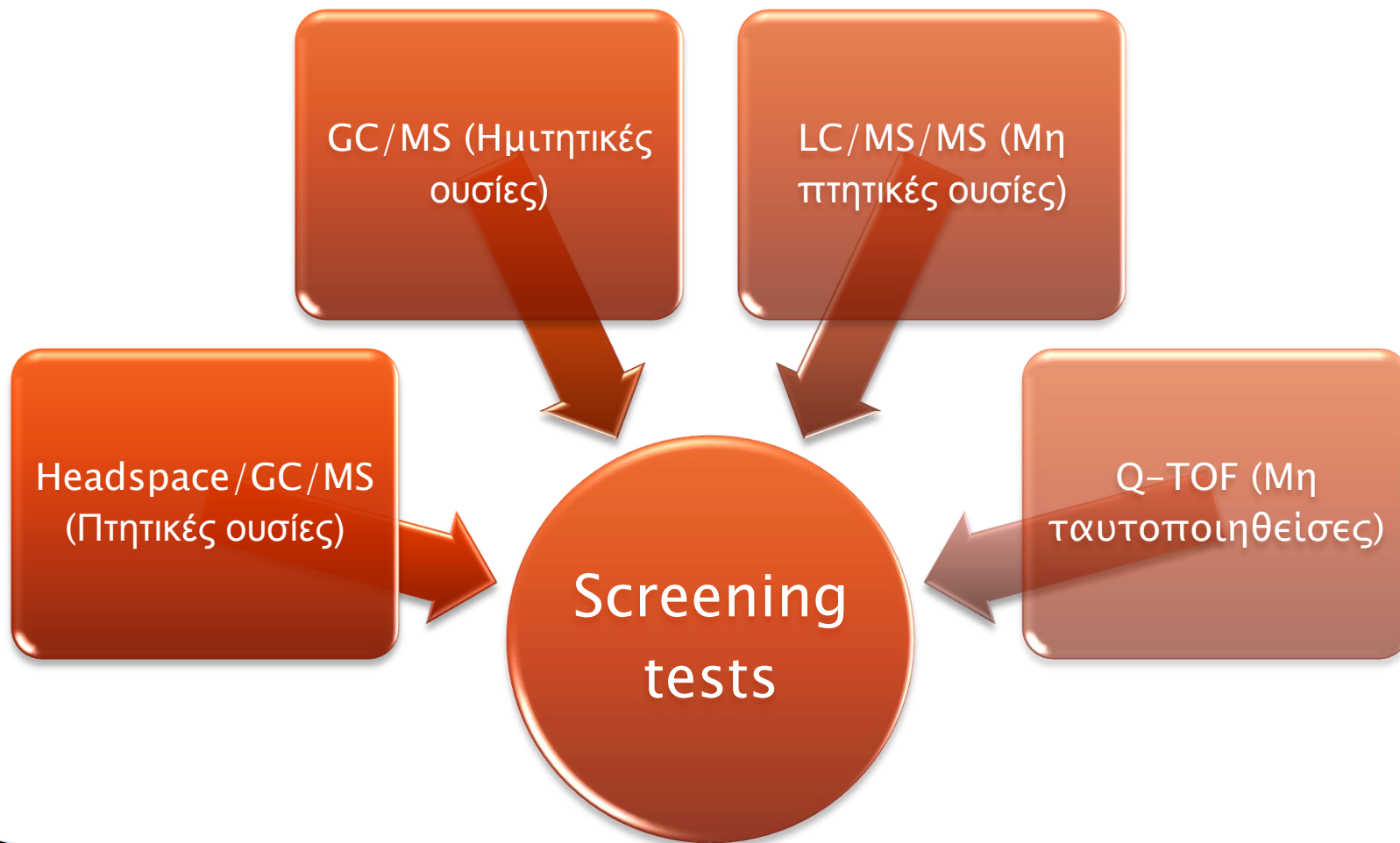
# Προσδιορισμός ΝΙΑΣ



# Προσδιορισμός ΝΙΑΣ

- ▶ Στοχευμένες αναλύσεις για ουσίες οι οποίες μπορούν να προβλεφθούν
- ▶ Μη στοχευμένες αναλύσεις - screening tests
  - ✓ Ανάλυση πτητικών ουσιών είτε απευθείας στο υλικό είτε σε προσομοιωτή
  - ✓ Ανάλυση ημιπτητικών ουσιών με εκχύλιση σε πολικό και άπολο διαλύτη
  - ✓ Ανάλυση μη πτητικών ουσιών με εκχύλιση σε πολικό και άπολο διαλύτη
  - ✓ Δοκιμές μετανάστευσεις με προσομοιωτές και εκχύλιση με κατάλληλους διαλύτες

# Προσδιορισμός ΝΙΑΣ



Η εκτίμηση της επικινδυνότητας βασίζεται στην συλλογή πληροφοριών που αντλούνται

από την χημική ανάλυση

τον προσδιορισμό κινδύνου (Hazard Identification), δηλαδή την εκτίμηση των αρνητικών επιπτώσεων μίας ουσίας στην ανθρώπινη υγεία

τον χαρακτηρισμό κινδύνου (Hazard Characterization) δηλαδή ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης μίας ουσίας που προκαλεί τοξικές επιπτώσεις

την εκτίμηση της έκθεσης (Exposure Assessment) δηλαδή ο προσδιορισμός της ημερήσιας έκθεσης μίας χημικής ουσίας κάτω από ποικίλες συνθήκες

Χαρακτηρισμός Επικινδυνότητας (Risk characterization)

$$RISK = HAZARD \times EXPOSURE$$

# Αξιολόγηση της επικινδυνότητας των ΝΙΑΣ

Για την αξιολόγηση της επικινδυνότητας των ουσιών χρησιμοποιούνται:

Τοξικολογικά δεδομένα, όπου υπάρχουν,

In silico εργαλεία,

βιοπροσδιορισμοί

εφαρμογή της προσέγγισης TTC (Threshold of toxicological concern),

εργαλεία έκθεσης (exposure tools),

μαθηματικά μοντέλα μετανάστευσης

# Πειραματική Διαδικασία



Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η μέθοδος μη στοχευμένων αναλύσεων (screening tests) προκειμένου να ελεχθεί η μετανάστευση τόσο των IAS αλλά κυρίως των NIAS που έχει αναπτυχθεί στα εργαστήρια Tsakalidis Analysis & Testing.

Η μέθοδος αφορά τον προσδιορισμό τόσο πτητικών όσο και ημηπτικών συστατικών. Για τα NIAS έχει δημιουργηθεί ιδιωτική βιβλιοθήκη με φάσματα ταυτοποιηθέντων ουσιών και παράλληλα γίνεται εκτίμηση και αξιολόγηση του κινδύνου έκθεσης σε αυτά.

Επιπλέον παρουσιάζεται μια χαρτογράφηση των υλικών συσκευασίας που αφορά στον προσδιορισμό και στην εκτίμηση της επικινδυνότητας των IAS και των NIAS που έχουν αναλυθεί την τελευταία δεκαετία στα εργαστήρια Tsakalidis Analysis & Testing.

## ▶ Ανάλυση δειγμάτων

### Πτητικά συστατικά

- ❖ Το υλικό κόβεται σε κομμάτια, μεταφέρεται σε φιαλίδια headspace και στην συνέχεια το δείγμα υποβάλλεται σε ανάλυση με την τεχνική static headspace σε συνθήκες ανάλυσης, οι οποίες εξαρτώνται από την θερμοκρασία διάσπασης του πολυμερούς.
- ❖ Τα πτητικά συστατικά προσδιορίζονται ημιποσοτικά με αέρια χρωματογραφία / φασματογραφία μάζας.
- ❖ Αξιολόγηση του κινδύνου με την προσέγγιση TTC



## ▶ Ανάλυση δειγμάτων

Ημιπτητικά συστατικά

- Για τα πειράματα μετανάστευσης χρησιμοποιούνται δύο διαλύτες-προσομοιωτές: η αιθανόλη 95% και το ισοοκτάνιο
- Τα δείγματα έρχονται σε επαφή με τους προσομοιωτές και οι συνθήκες επαφής χρόνου και θερμοκρασίας επιλέγονται ανάλογα με το είδος του τροφίμου και τις συνθήκες αποθήκευσης και χρήσης.
- Σε όλες τις περιπτώσεις ακολουθεί ανάλυση με αέρια χρωματογραφία / φασματογραφία μάζας και γίνεται ημιποσοτικός προσδιορισμός των ημιπτητικών συστατικών.
- Αξιολόγηση του κινδύνου με την προσέγγιση TTC

# Αξιολόγηση κινδύνου

- ▶ Εκτίμηση της επικινδυνότητας των ανιχνευθέντων ουσιών  
Για την εκτίμηση κινδύνου των ανιχνευθέντων ουσιών εφαρμόζεται η προσέγγιση του Τοξικολογικού Κατωφλίου Ανησυχίας (TTC, Toxicological Threshold of Concern), με την χρήση του Toxtree για να εξετασθεί η κατά Cramer κατηγοριοποίηση κάθε ουσίας.
- ▶ Σύμφωνα με τη μοριακή του δομή, η αρχή TTC βασίζεται στους κανόνες Cramer, που εκτιμούν τη θεωρητική τοξικότητα των ενώσεων. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες τοξικότητας σύμφωνα με αυτούς τους κανόνες:
  - ❖ χαμηλή (κατηγορία I),
  - ❖ μέτρια (κατηγορία II) και
  - ❖ υψηλή (κατηγορία III).

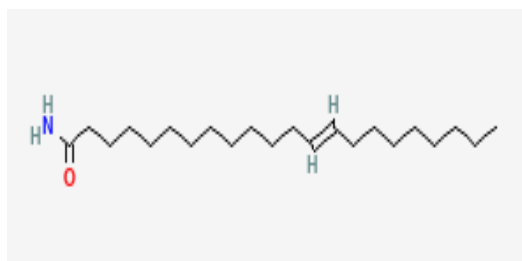
Ο Cramer συνιστά μέγιστη τιμή πρόσληψης για κάθε ομάδα τοξικότητας και οι τιμές για τις κατηγορίες I, II και III είναι 30 μg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα, 9 μg/kg σωματικού βάρους την ημέρα και 1,5 μg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα, αντίστοιχα.

- ▶ Την τελευταία δεκαετία στα εργαστήρια Tsakalidis Analysis & Testing έχουν πραγματοποιηθεί αναλύσεις screening σύμφωνα με τις μεθοδολογίες που περιγράφονται παραπάνω για τον προσδιορισμό πτητικών και ημιπτητικών εκούσια και ακούσια προστιθέμενων συστατικών σε διαφορετικούς τύπους πλαστικών υλικών.

ΑΝΑΛΥΣΗ	ΥΛΙΚΟ	ΟΥΣΙΑ	CAS No.	CRAMER CLASS	TTC (mg/person/day)	ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ
EtOH 95%, ISOCTANE	PET/PE PP	13-Docosenamide, (Z)-	000112-84-5	High (Class III)	0,09	Πρόσθετο: παράγοντας ολίσθησης
EtOH 95%, ISOCTANE	PET/PE PP	13-Dococenenitrile(13z) - (erucyl nitrile)	073170-89-5	High (Class III)	0,09	Ακαθαρσία ή προϊόν διάσπασης του ερουκαμιδίου
EtOH 95%, ISOCTANE	PP	9-Octadecenamide, (Z)-	000301-02-0	High (Class III)	0,09	Ακαθαρσία ή προϊόν διάσπασης του ερουκαμιδίου
EtOH 95%	PET/PE	Tributyl acetyl citrate	000077-90-7	High (Class III)	0,09	Πλαστικοποιητής
DUTCH	BOPP	1-Propene-1,2,3- tricarboxylic acid, tributyl ester	007568-58-3	Low (Class I)	1,8	Προϊόν αποικοδόμησης της ουσίας Tributyl acetyl citrate.
EtOH 95%	PET/PE	Benzenepropanoic acid, 3,5- bis(1,1-dimethylethyl)-4- hydroxy-, octadecyl ester	002082-79-3	High (Class III)	0,09	Πρόσθετο: αντιοξειδωτικό
EtOH 95%	PP PLA	Ethyl-3-(3,5-di-tert- butyl-4-hydroxyphenyl) propionate	36294-24-3	Intermediate (Class II)	0,54	Ακαθαρσία ή προϊόν αποικοδόμησης του Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1- dimethylethyl)-4-hydroxy-, octadecyl ester
EtOH 95%, ISOCTANE	PP	Methyl-3-(3,5-di-tert-butyl- 4-hydroxyphenyl)propionate	006386-38-5	Intermediate (Class II)	0,54	Ακαθαρσία ή προϊόν αποικοδόμησης της ουσίας Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1- dimethylethyl)-4-hydroxy-, octadecyl ester
EtOH 95%, ISOCTANE	PP	tris(2,4-di-tert- butylphenyl)phosphite	031570-04-4	High (Class III)	0,09	Η ένωση αυτή χρησιμοποιείται σαν αντιοξειδωτικό/σταθεροποιητής στη σύνθεση των πολυμερών.
EtOH 95%, ISOCTANE	PET/PE	2,4-di-tert-butylphenol	000096-76-4	Low (Class I)	1,8	Προϊόν αποικοδόμησης της ουσίας tris (2,4-di- tert-butylphenyl) phosphite.
EtOH 95%, ISOCTANE	PP	tris(2,4-di-tert- butylphenyl)phosphate (oxidised tris(2,4-di-tert- butylphenyl)phosphite)	095906-11-9	High (Class III)	0,09	Η ένωση αυτή είναι προϊόν οξειδωσης του αντιοξειδωτικού tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite.

# Παραδείγματα

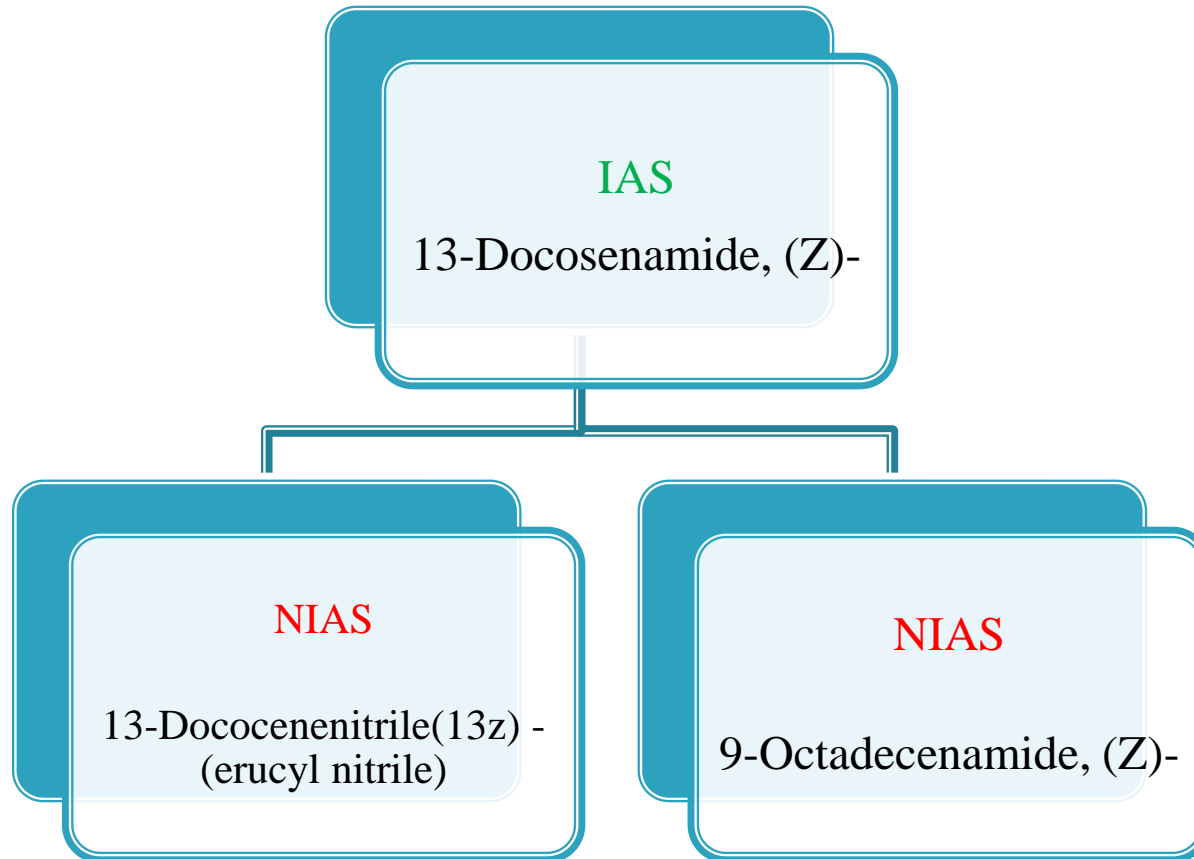
- ▶ 13-Docosenamide, (Z)- (CAS No. 000112-84-5)



Χρησιμοποιείται ως παράγοντας ολίσθησης στα υλικά συσκευασίας.

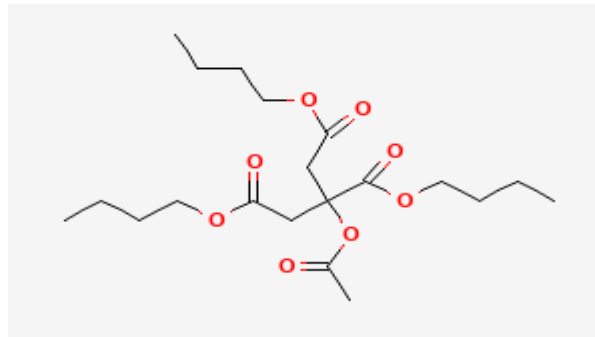
Υπάρχει στη λίστα ΕΕ 10/2011 χωρίς όριο.

# Παραδείγματα



# Παραδείγματα

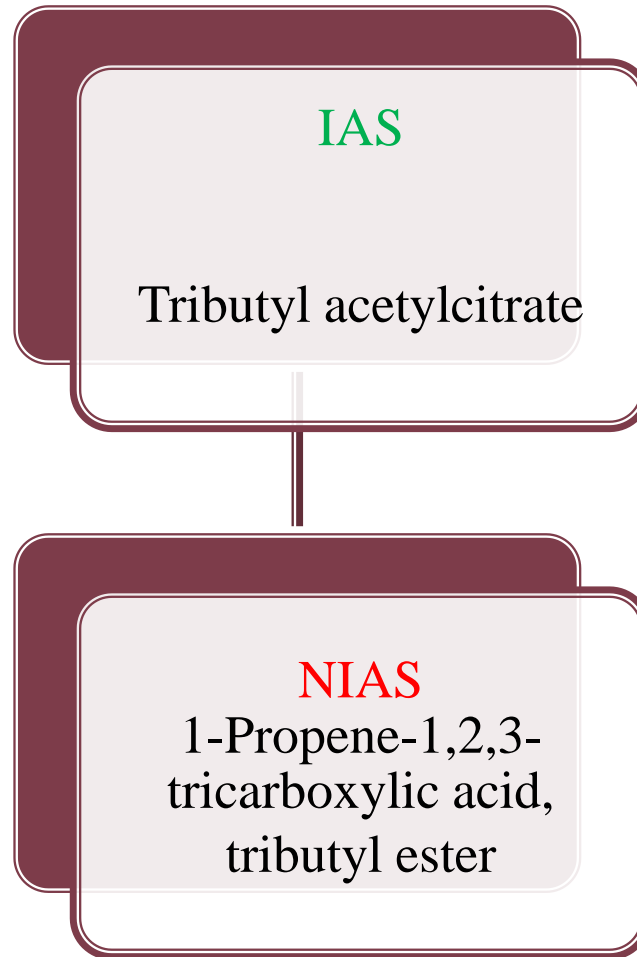
- ▶ Tributyl acetylcitrate (CAS No. 000077-90-7)



Χρησιμοποιείται ως πλαστικοποιητής στα υλικά συσκευασίας.

Υπάρχει στη λίστα ΕΕ 10/2011 με όριο 60 mg/kg τροφίμου (εκφραζόμενο ως άθροισμα ουσιών)

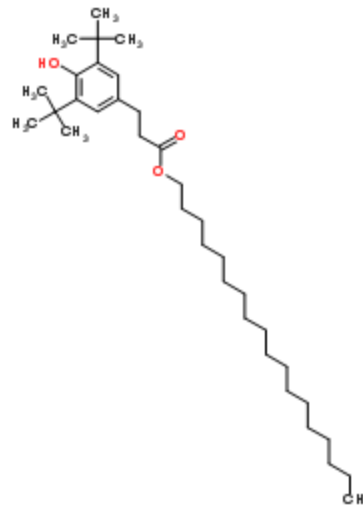
# Παραδείγματα



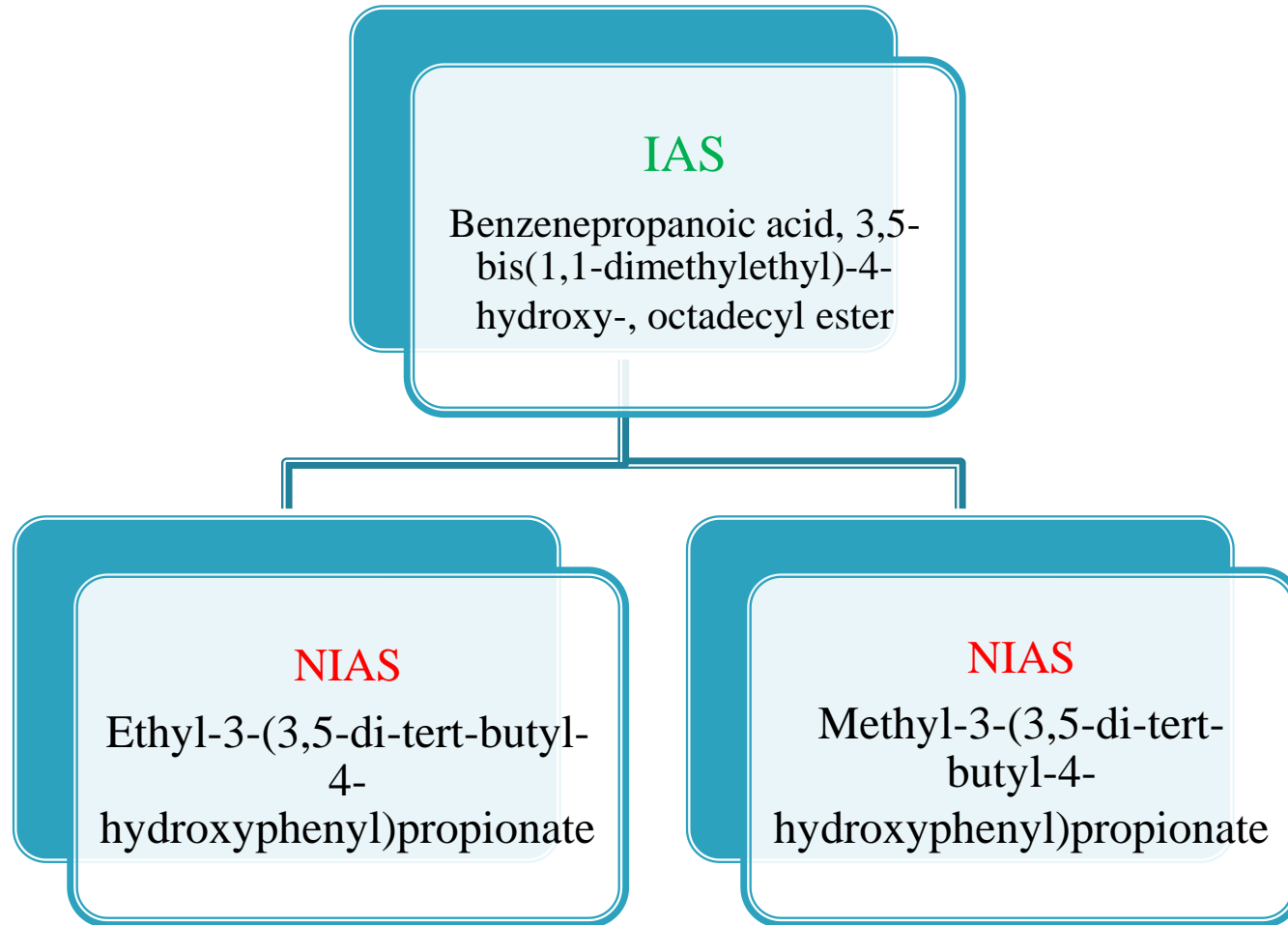


# Παραδείγματα

- ▶ Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, octadecyl ester (CAS No 002082-79-3) - Irganox 1076

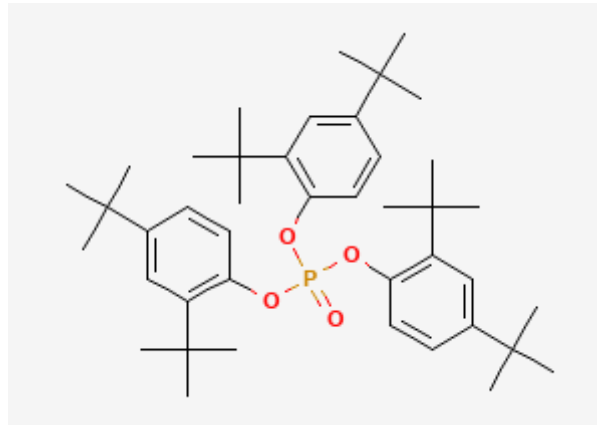


Χρησιμοποιείται ως αντιοξειδωτικό στα υλικά συσκευασίας.  
Υπάρχει στη λίστα ΕΕ 10/2011 με όριο 6 mg/kg τροφίμου

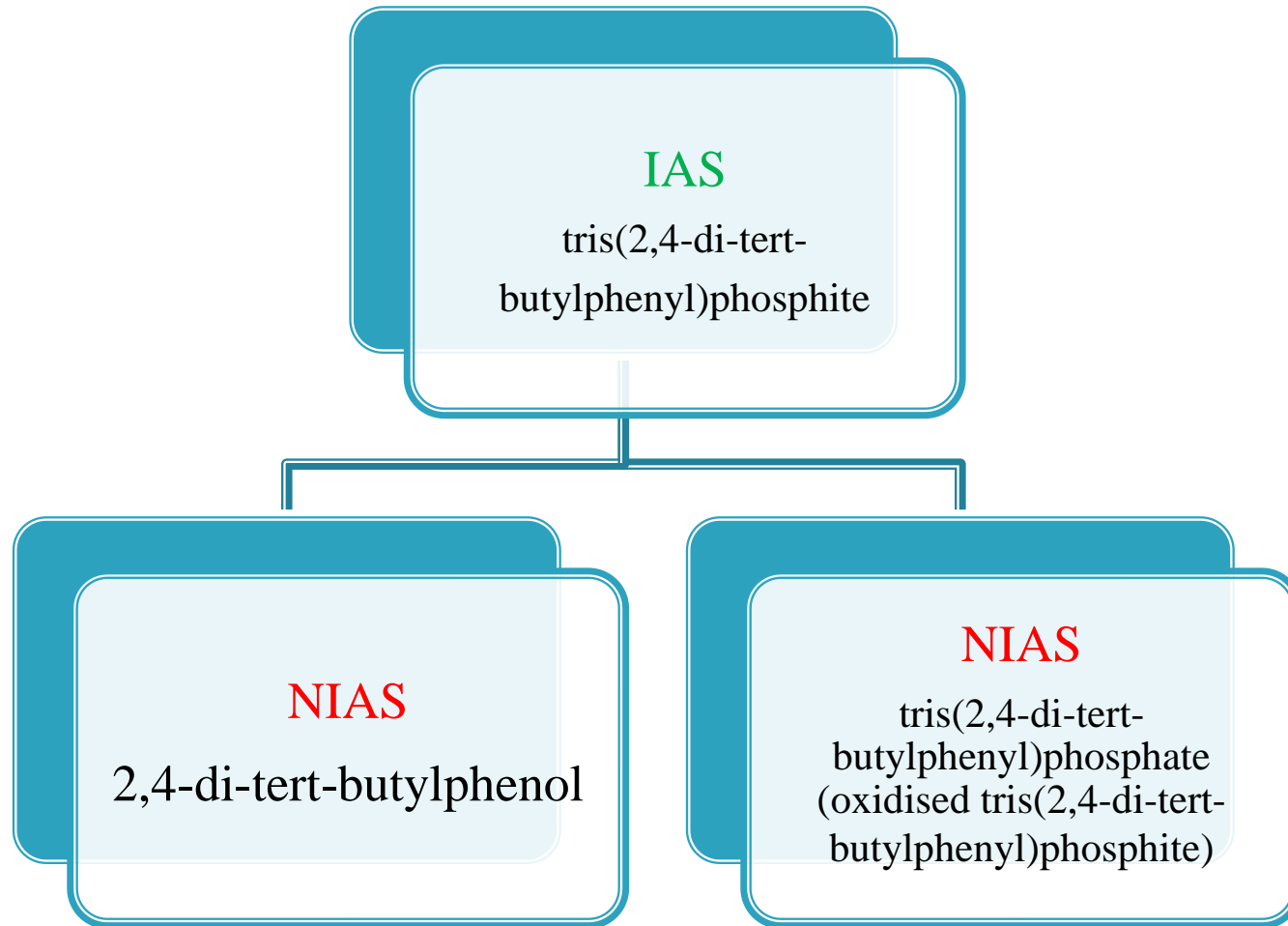


# Παραδείγματα

- ▶ tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite (CAS No 031570-04-4) - Irgafos 168



Χρησιμοποιείται ως αντιοξειδωτικό στα υλικά συσκευασίας.  
Υπάρχει στη λίστα ΕΕ 10/2011 χωρίς όριο.



# Συμπερασματικά



- Η συνεχής αύξηση της πολυπλοκότητας της σύνθεσης των υλικών σε επαφή με τρόφιμα, προσδίδει στον προσδιορισμό των ΝΙΑΣ πρωταρχική σημασία.
- Περίπου 10.000 ουσίες μπορούν να μεταναστεύσουν από τα υλικά σε επαφή με τρόφιμα, και επομένως, η ταυτοποίηση των ΝΙΑΣ είναι πλέον μια μεγάλη ανάγκη αλλά και πρόκληση.
- Υπάρχουν πολλές κατηγορίες ουσιών που πρέπει να γίνει εκτίμηση της επικινδυνότητας, να οριοθετηθούν και να νομοθετηθούν.
- Οι σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές δίνουν καλά εργαλεία μέτρησης και συνεχώς αναπτύσσονται νέες μέθοδοι.

