



Tsakalidis
Analysis&Testing

www.tsakalidislabs.gr

**Οδηγίες για τον εργαστηριακό έλεγχο μετανάστευσης
από υλικά σε επαφή με τρόφιμα:
«Τρέχουσες τεχνικές, προκλήσεις και προσεγγίσεις
επίλυσης»**

Δρίλλια Παναγιώτα
PhD Χημικός

Testing your way to safety



Τι είναι μετανάστευση?

- Μετανάστευση είναι η μεταφορά ουσιών στο τρόφιμο από τα υλικά που έρχονται σε επαφή με αυτό και προέρχεται από:
 - ✓ Το ίδιο το υλικό
 - ✓ Τις κόλλες
 - ✓ Τα μελάνια
 - ✓ Τις επιστρώσεις-επιχρίσματα
- Η μετανάστευση έχει επιπτώσεις στην:
 - ✓ Ασφάλεια – μετανάστευση επικίνδυνων ουσιών
 - ✓ Ποιότητα - μετανάστευση ουσιών που επηρεάζουν το χρώμα ή την οσμή

Πως λαμβάνει χώρα?

- **Μετανάστευση επαφής**: απευθείας μεταφορά από την επιφάνεια του υλικού στο τρόφιμο
- **Μετανάστευση αέριας φάσης**: μεταφορά πτητικών ουσιών από την συσκευασία στο τρόφιμο μέσω του κενού χώρου με διάχυση ακόμα και ανέπαφα (π.χ. μεταφορά υδρογονανθράκων από την εξωτερική χάρτινη συσκευασία σε ξηρά τρόφιμα που βρίσκονται εντός αυτής και συσκευασμένα σε πλαστική σακούλα

Πως λαμβάνει χώρα?

- **Μετανάστευση διείσδυσης (penetration)**: μεταφορά από την εξωτερική επιφάνεια του υλικού στην επιφάνεια του τροφίμου (π.χ. μεταφορά ουσιών από τα μελάνια εκτύπωσης)
- **Μετανάστευση sett off**: μεταφορά ουσιών από την εκτυπωμένη εξωτερική επιφάνεια στην εσωτερική επιφάνεια όταν έρχονται σε επαφή π.χ. κατά την αποθήκευση εκτυπωμένων ποτηριών το ένα μέσα στο άλλο ή κατά το τύλιγμα ενός εκτυπωμένου φιλμ σε ρολό.
- **Μετανάστευση συμπύκνωσης-απόσταξης**: μεταφορά πτητικών ουσιών από το υλικό στο τρόφιμο κατά την θέρμανση (αποστείρωση, βράσιμο, μαγείρεμα σε φούρνο μικροκυμάτων)



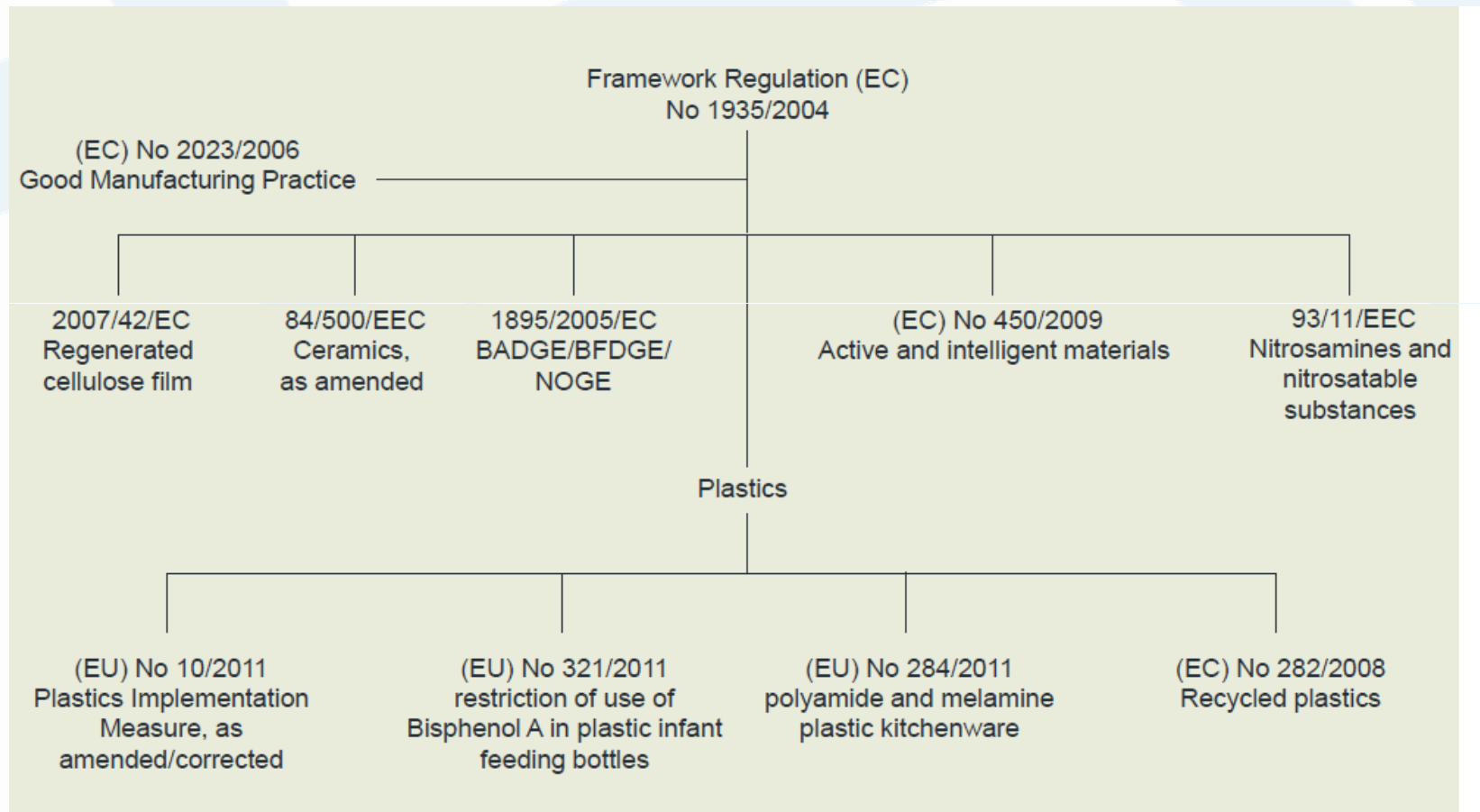
Ποιοι παράγοντες την επηρεάζουν ?

- Η φύση του υλικού
- Η φύση της ουσίας που μεταναστεύει
- Η φύση του τροφίμου
- Η θερμοκρασία και ο χρόνος επαφής
- Η συγκέντρωση της ουσίας στο υλικό
- Ο λόγος εμβαδού επιφάνειας επαφής του υλικού προς τον όγκο (βάρος) του συσκευασμένου τροφίμου



Νομοθεσία

Ευρωπαϊκή νομοθεσία





Λοιπές νομοθεσίες

- Κώδικας Τροφίμων και ποτών
- BFR- Recommendation
- Swiss legislation: Food contact materials
- Council of Europe (ResAP)

Υπάρχει και ένας σημαντικός αριθμός υλικών μη θεσμοθετημένων από την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία

- Χαρτί και χαρτικά
- Μελάνια εκτύπωσης
- Βαφές και επιχρίσματα
- Κόλλες
- Μέταλλα και κράματα
- Γυαλί
- Φελλός
- Ρητίνες
- Σιλικόνες
- Υφάσματα
- Λάστιχα
- Ξύλο



Τρόποι ελέγχου μετανάστευσης

Για τη διασφάλιση ποιότητας των υλικών συσκευασίας και τη συμμόρφωση με την νομοθεσία μπορούν να πραγματοποιηθούν τα ακόλουθα:

- Δοκιμές ολικής και ειδικής μετανάστευσης σε προσομοιωτές τροφίμων
- Ανάλυση του τροφίμου
- Ανάλυση του υλικού



Δοκιμές Ολικής και Ειδικής Μετανάστευσης

Πρέπει να γνωρίζουμε τα ακόλουθα:

- Το είδος του τροφίμου, προκειμένου να γίνει η επιλογή των προσομοιωτών
- Την χρήση του υλικού, ώστε να γίνει ορθή επιλογή των συνθηκών επαφής (θερμοκρασία-χρόνος) καθώς και εάν είναι επαναλαμβανόμενης χρήσης
- Τον τύπο του υλικού, ώστε να επιλεγεί η κατάλληλη τεχνική έκθεσης (π.χ. εάν είναι φιλμ τυπωμένο ή όχι, δοχείο κ.λπ.)



Κατάλογος προσομοιωτών τροφίμων

Προσομοιωτής τροφίμων	Συντομογραφία
Αιθανόλη 10 % v/v	Προσομοιωτής τροφίμων Α
Οξικό οξύ 3 % w/v	Προσομοιωτής τροφίμων Β
Αιθανόλη 20 % v/v	Προσομοιωτής τροφίμων Γ
Αιθανόλη 50 % v/v	Προσομοιωτής τροφίμων Δ1
Οποιοδήποτε φυτικό έλαιο που περιέχει μη σαπωνοποιήσιμες ύλες σε ποσοστό μικρότερο του 1 %	Προσομοιωτής τροφίμων Δ2
Πολυ(2,6-διφαινυλο-π-φαινυλενοξείδιο), μέγεθος σωματιδίων 60–80 mesh, μέγεθος πόρων 200 nm (Tenax)	Προσομοιωτής τροφίμων Ε

Επιλογή προσομοιωτή

- Για συγκεκριμένα είδη τροφίμων (Κανονισμός 10/2011 Παράρτημα III Πίνακας 2)
- Όλα τα είδη τροφίμων: προσομοιωτές A και B και προσομοιωτής Δ2.
- Όλα τα είδη τροφίμων, πλην των όξινων: προσομοιωτές A και Δ2.
- Υδατικά, αλκοολούχα και γαλακτοκομικά τρόφιμα: προσομοιωτής Δ1.
- Υδατικά, όξινα, αλκοολούχα και γαλακτοκομικά τρόφιμα: προσομοιωτές Δ1 και B.
- Υδατικά τρόφιμα και αλκοολούχα τρόφιμα με περιεκτικότητα σε αλκοόλη έως 20 %: προσομοιωτής Γ.

Επιλογή προσομοιωτή

- Υδατικά, όξινα τρόφιμα και αλκοολούχα τρόφιμα με περιεκτικότητα σε αλκοόλη έως 20 %:προσομοιωτές Γ και Β.
- Ξηρά τρόφιμα και νωπά αναποφλοιώτα οπωροκηπευτικά : προσομοιωτής Ε
- Υποκατάστατα προσομοιωτών για το προσομοιωτή Δ2: το ισοοκτάνιο και η αιθανόλη 95% και ο προσομοιωτής Ε μόνο στην περίπτωση που για τεχνικούς λόγους δεν είναι εφικτή η δοκιμή με το λάδι.
- Υποκατάστατα προσομοιωτών ειδική μετανάστευσης με την τεκμηρίωση ότι δίνουν τιμές μετανάστευσης εξίσου αυστηρές με τους προσομοιωτές τροφίμων που θα έπρεπε να εφαρμοστούν με βάση τους πίνακες.



Τυποποιημένες συνθήκες επαφής (Ο.Μ.)

Αριθμός δοκιμής	Χρόνος επαφής σε ημέρες [η] ή ώρες [ω] σε θερμοκρασία επαφής σε [°C] για τη δοκιμή
ΣΜ1	10 η στους 20 °C
ΣΜ2	10 η στους 40 °C
ΣΜ3	2 ω στους 70 °C
ΣΜ4	1 ω στους 100 °C
ΣΜ5	2 ω στους 100 °C ή σε θερμοκρασία επαναρροής ή, εναλλακτικά, 1 ω στους 121 °C
ΣΜ6	4 ω στους 100 °C ή σε θερμοκρασία επαναρροής
ΣΜ7	2 ω στους 175 °C

Δύο επιπλέον δοκιμές ΣΜ8 και ΣΜ9 για την περίπτωση που η ΣΜ7 δεν είναι τεχνικώς εφικτή.

Συνθήκες επαφής (E.M.)

- Χρόνος & Θερμοκρασία : Επιλογή των χειρότερων προβλέψιμων συνθηκών χρήσης

για θερμοκρασίες:
 $40\text{ }^{\circ}\text{C} < T \leq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$
και για χρόνο:
 $6\text{ ώρες} < t \leq 24\text{ ώρες}$

θερμοκρασία δοκιμής: $70\text{ }^{\circ}\text{C}$
χρόνος δοκιμής: 24 ώρες

- Για χρόνους άνω των 30 ημερών το δοκίμιο ελέγχεται υπό συνθήκες ταχύτερης δοκιμής σε αυξημένη θερμοκρασία

π.χ. δοκιμή 10 ημέρες στους $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ καλύπτει την αποθήκευση για χρόνο ανω των έξι μηνών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή χαμηλότερη και την πλήρωση εν θερμώ

- Στην περίπτωση συνδυασμών χρόνου & θερμοκρασίας επαφής η δοκιμή εφαρμόζεται στις πιο δυσμενείς συνθήκες



Τεχνικές έκθεσης στον προσομοιωτή

- Ολική εμπάπτιση
- Πλήρωση
- Τεχνική θήκης (rouch)
- Τεχνική αντίστροφης θήκης
- Κελί

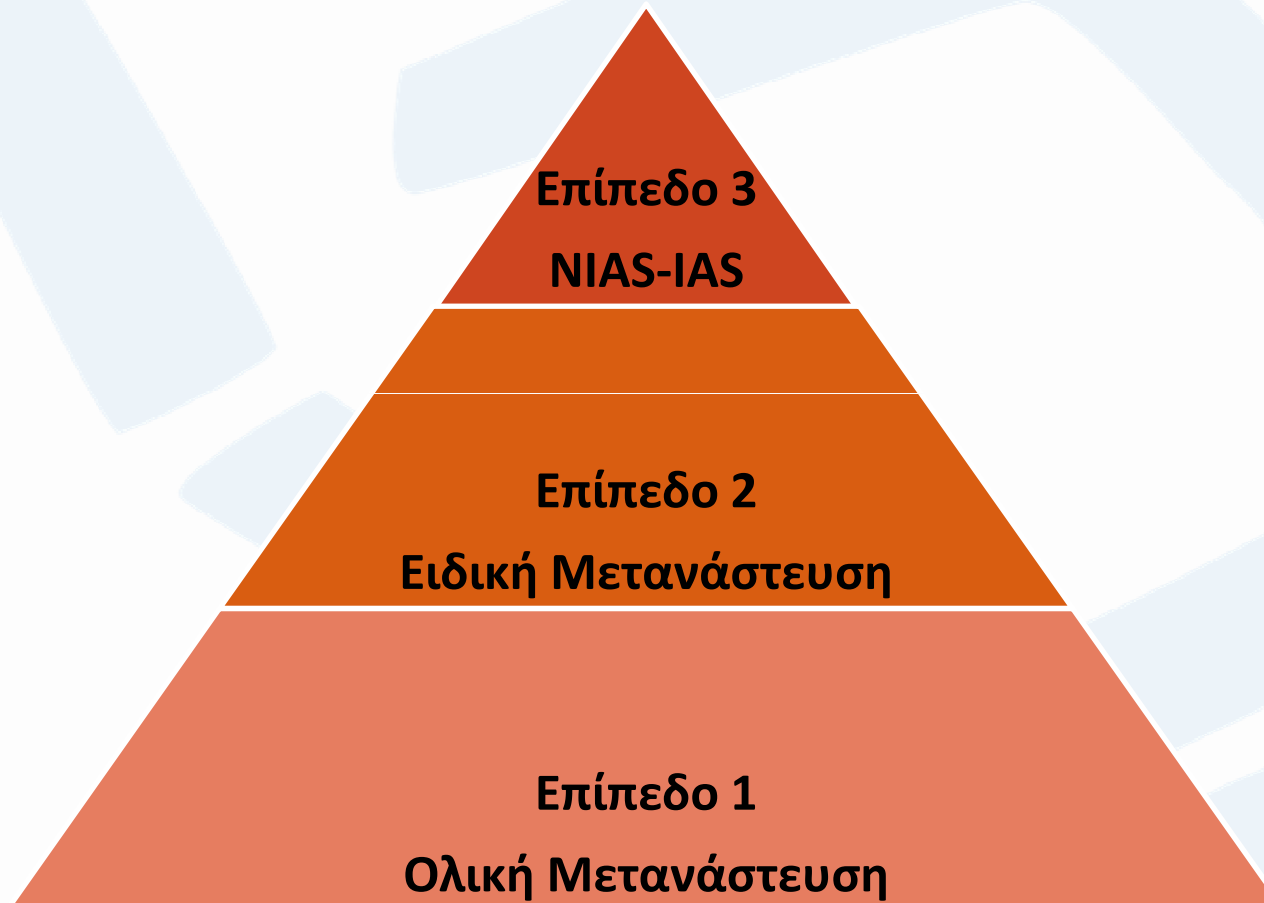


Αντικείμενα επανειλημμένης χρήσης

- Στα αντικείμενα επανειλημμένης χρήσης εκτελείται η δοκιμή τρεις φορές στο ίδιο δείγμα, με χρήση νέας ποσότητας προσομοιωτή τροφίμων κάθε φορά
- Η συνολική μετανάστευση στη δεύτερη δοκιμή πρέπει να είναι μικρότερη απ' ότι στην πρώτη και η συνολική μετανάστευση στην τρίτη δοκιμή πρέπει να είναι μικρότερη απ' ότι στη δεύτερη.
- Η συμμόρφωση με το όριο μετανάστευσης εξακριβώνεται με βάση το επίπεδο μετανάστευσης που θα διαπιστωθεί στην τρίτη δοκιμή



Κλιμάκωση του ελέγχου των υλικών





Επίπεδο 1ο : Ολική μετανάστευση

- Αποτελεί βασικό έλεγχο
- Πραγματοποιείται μόνο σε προσομοιωτές τροφίμων
- Δεν περιλαμβάνει την μετανάστευση των πτητικών ουσιών
- Δεν απαιτείται λεπτομερής γνώση της σύστασης του υλικού
- Το όριο εκφράζεται ως προς το εμβαδόν της επιφάνειας επαφής με το τρόφιμο και είναι 10 mg/dm^2
- Το όριο για υλικά που προορίζονται για βρέφη και νήπια εκφράζεται σε mg/Kg προσομοιωτή και είναι 60 mg/Kg
- Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται βασίζονται στα πρότυπα EN: 1186-1 έως 1186-15 και στηρίζονται κυρίως στην τεχνική της σταθμικής ανάλυσης



Επίπεδο 2ο : Ειδική Μετανάστευση

- Στοχευμένη ανάλυση συγκεκριμένων ουσιών
- Πραγματοποιείται σε προσομοιωτές, τρόφιμα αλλά και στο υλικό
- Αφορά και σε πτητικές ουσίες
- Απαιτείται καλή γνώση της δομής και της σύστασης του υλικού, που δεν είναι πάντα διαθέσιμη
- Υπάρχουν ειδικά όρια μετανάστευσης για την κάθε μία από τις εγκεκριμένες ουσίες που δίνονται στο Παράρτημα I του Κανονισμού ΕΕ 10/2011
- Τα όρια εκφράζονται σε mg/Kg τροφίμου ή προσομοιωτή



Επίπεδο 2ο : Ειδική Μετανάστευση

- Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται βασίζονται είτε σε πρότυπα EN (σειρά 13130-1 έως -28) και ISO είτε σε διάφορες δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά
- Απαιτούν εξειδικευμένο εξοπλισμό
 - ✓ Υγρή Χρωματογραφία
 - ✓ Υγρή χρωματογραφία με φασματοσκοπία μάζας
 - ✓ Αέρια Χρωματογραφία
 - ✓ Αέρια χρωματογραφία με φασματοσκοπία μάζας
 - ✓ Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης ή φασματοσκοπία με διέγερση πλάσματος (ειδική μετανάστευση μετάλλων)



Επίπεδο 2ο : Ειδική Μετανάστευση

Ανάλυση τροφίμου

- Στην περίπτωση που το υλικό είναι ήδη σε επαφή με το τρόφιμο, η ανάλυση γίνεται στο τρόφιμο για τον έλεγχο της συμμόρφωσης με τα όρια ειδικής μετανάστευσης
- Η ανάλυση στο τρόφιμο δεν είναι πάντα εφικτή διότι:
 - ✓ Κάποιες ουσίες απαντώνται συχνά και δεν είναι απαραίτητο να προέρχονται από μετανάστευση
 - ✓ Κάποιες ουσίες αντιδρούν με τα συστατικά του τροφίμου
 - ✓ Κάποια υλικά και δοχεία χρησιμοποιούνται για πολλά διαφορετικά είδη τροφίμων
 - ✓ Υπάρχουν παρεμποδίσεις κατά την ανάλυση λόγω της πολυπλοκότητας των matrix των τροφίμων



Επίπεδο 2ο : Ειδική Μετανάστευση

Ανάλυση του υλικού

A. Περιεκτικότητα σε κατάλοιπα

Η μετανάστευση κάποιας ουσίας μπορεί να προσδιοριστεί μετρώντας την συνολική ποσότητα της ουσίας στο υλικό

- ✓Ύστερα από διαλυτοποίηση του υλικού με κατάλληλο διαλύτη
- ✓Ύστερα από εξοντωτική εκχύλιση με ισχυρό διαλύτη

Εάν η ολική συγκέντρωση της ουσίας (σενάριο χειρότερης περίπτωσης) είναι μικρότερη από το όριο ειδικής μετανάστευσης τότε υπάρχει συμμόρφωση

Υπάρχουν ουσίες που η συμμόρφωση τους επαληθεύεται με την περιεκτικότητα σε κατάλοιπα διότι αντιδρούν με το τρόφιμο ή τον προσομοιωτή (π.χ. ισοκυανικά)



Επίπεδο 2ο : Ειδική Μετανάστευση

Ανάλυση του υλικού

B. Screening test

- ✓ Εκχύλιση του υλικού με ισχυρό διαλύτη (υποκατάστατα προσομοιωτών)
- ✓ Προσδιορισμός πολλών ουσιών ταυτόχρονα
- ✓ Εξοικονόμηση κόστους ανάλυσης



Επίπεδο 2ο : Ειδική Μετανάστευση

Ανάλυση του υλικού

Γ. Μοντέλα μετανάστευσης

- ✓ Βασίζονται στην θεωρία της διάχυσης
- ✓ Software που προβλέπουν την μετανάστευση ουσιών από πλαστικά υλικά
- ✓ Δίνουν στην πλειοψηφία των περιπτώσεων υπερεκτίμηση της μετανάστευσης και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της συμμόρφωσης
- ✓ Απαιτείται πλήρης γνώση της σύστασης (ποιοτική & ποσοτική) του υλικού
- ✓ Δεν εφαρμόζονται για όλα τα υλικά και για όλες τις ουσίες



Επίπεδο 3ο : Μη Εγκεκριμένες Ουσίες

- **Ακούσια προστιθέμενες ουσίες (NIAS):**
 - Προσμείξεις-impurities
 - Προϊόντα αντίδρασης ή διάσπασης των συστατικών ή των προσμείξεων
 - Ολιγομερή
 - Επιμολύνσεις από την διαδικασία παραγωγής/ μεταφοράς ή από τα μελάνια, τις κόλλες ή τις επιστρώσεις
 - By-products
 - Ουσίες εντελώς άγνωστες



Επίπεδο 3ο : Μη Εγκεκριμένες Ουσίες

- **Εκούσια προστιθέμενες ουσίες (IAS):**
 - Μονομερή
 - Καταλύτες
 - Διαλύτες
 - Χρωστικές
 - Αντιοξειδωτικά
 - Πρόσθετα κτλ



Τι προβλέπει η νομοθεσία για τα NIAS-IAS?

- Κανονισμός ΕΚ 1935/2004 Άρθρο 3 & Κανονισμός ΕΕ 10/2011 Άρθρο 19
- Δεν υπάρχουν όρια για την μετανάστευση ή την έκθεση παρά για ελάχιστες ουσίες στον Κανονισμό ΕΕ 10/2011 π.χ
 - Άθροισμα πρωτοταγών αρωματικών αμινών
 - Προϊόντα οξείδωσης των phosphite αντιοξειδωτικών
 - Το βενζο(α) πυρένιο ως ακαθαρσία στον άνθρακα



Τι προβλέπει η νομοθεσία για τα NIAS-IAS?

- Οι παραγωγοί είναι υποχρεωμένοι να διασφαλίζουν την ποιότητα των προϊόντων τους σύμφωνα με τις καλές πρακτικές παραγωγής
- Η επικινδυνότητα των NIAS πρέπει να εκτιμηθεί
- Το όριο 10 µg/Kg τροφίμου που αναφέρεται στο Κανονισμό ΕΕ 10/2011 για ουσίες που δεν είναι εγκεκριμένες και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στα υλικά με λειτουργικό φραγμό χρησιμοποιείται συχνά και ως όριο για τα NIAS

Χημική ανάλυση των NIAS-IAS

- 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 μετανάστευσης με προσομοιωτές και εκχύλιση με κατάλληλους διαλύτες

Τεχνικές για screening tests NIAS-IAS

Τεχνικές /Οργανολογία	Ουσίες που προσδιορίζονται
Headspace/SPME GC-MS	Πτητικές ουσίες
GC/MS	Ημιπτητικές ουσίες (άπολες ή μεσαίας πολικότητας)
Derivatisation GC/MS	Μη πτητικές και ημιπτητικές ουσίες (μικρής ή μεσαίας πολικότητας)
LC/MS/MS -QTOF	Μη πτητικές ουσίες(πολικές ή μεσαίας πολικότητας)



Αξιολόγηση επικινδυνότητας των NIAS-IAS

- **Προσδιορισμός κινδύνου** (Hazard identification)

Εκτίμηση των αρνητικών επιπτώσεων μιας ουσίας στην υγεία π.χ. ηπατικές βλάβες

- **Χαρακτηρισμός κίνδυνου** (Hazard characterization)

Προσδιορισμός της συγκέντρωσης μιας ουσίας η οποία μπορεί να προκαλέσει τοξικές επιπτώσεις

- **Εκτίμηση Έκθεσης** (Exposure assessment)

Προσδιορισμός της ημερήσιας έκθεσης μιας χημικής ουσίας κάτω από ποικίλες συνθήκες όπως χρήση της ουσίας ή του προϊόντος σε διαφορετικά προϊόντα κατανάλωσης



Αξιολόγηση επικινδυνότητας των NIAS-IAS

- Χαρακτηρισμός Επικινδυνότητας (Risk characterization)

$$RISK = HAZARD \times EXPOSURE$$

Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι η επικινδυνότητα εξαρτάται από τον συνδυασμό τοξικότητας και έκθεσης.



Αξιολόγηση επικινδυνότητας των NIAS-IAS

Για την αξιολόγηση επικινδυνότητας των ουσιών χρησιμοποιούνται:

- Τοξικολογικά δεδομένα όπου υπάρχουν
- Ημερήσια ανεκτή πρόσληψη TDI (Tolerable daily intake)
- Εφαρμογή της προσέγγισης TTC (Threshold of toxicological concern) κλάσεις Cramer
- Εργαλεία έκθεσης (exposure tools)
 - ✓ MATRIX & FACET
- Worst Case Calculation: στηρίζεται στην παραδοχή ότι το 100% της ουσίας μεταναστεύει στο τρόφιμο

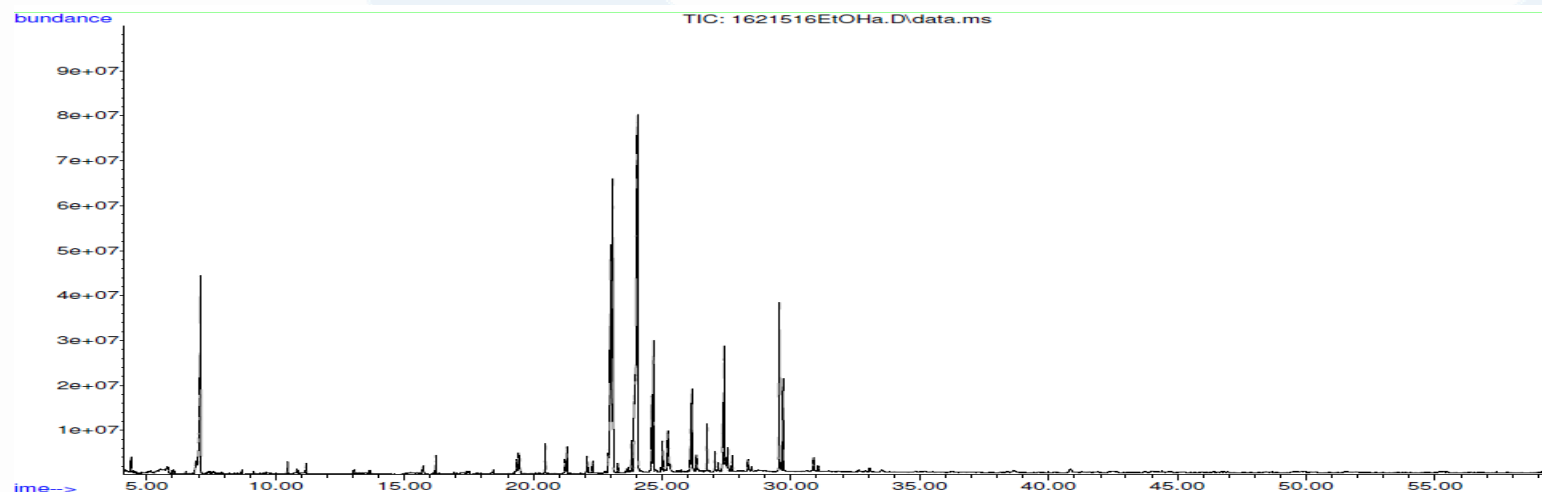


Εργαστηριακή πορεία αξιολόγησης NIAS-IAS

- Ανάλυση του υλικού με τις κατάλληλες τεχνικές



- Ταυτοποίηση των ουσιών με την χρήση κατάλληλων βιβλιοθηκών



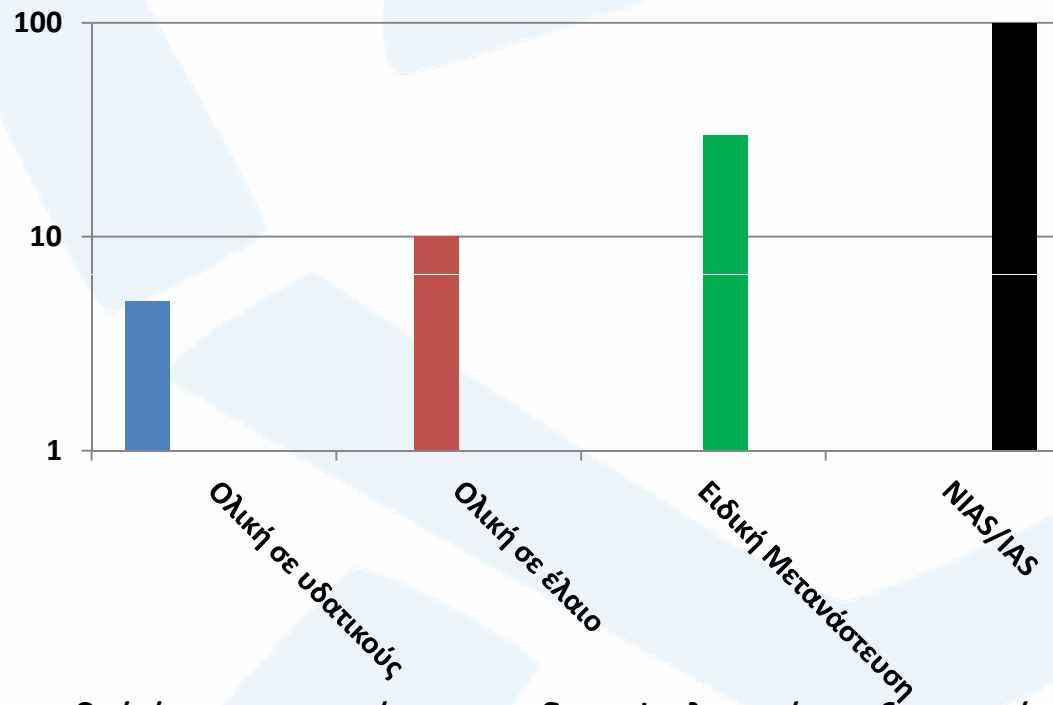


Εργαστηριακή πορεία αξιολόγησης NIAS-IAS

- Ημιποσοτικός προσδιορισμός με την χρήση πολυπροτύπων που αποτελούνται από ουσίες που ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες
- Καθορισμός του Ορίου Ενδιαφέροντος LOI (Level of interest) (για τις ουσίες που δεν είναι καρκινογόνες, μεταλλαξιγόνες και γενετοξικές CMR)
- Έλεγχος ουσιών με συγκεντρώσεις $<LOI$ σύμφωνα με τα κριτήρια για τα CMR
- Έλεγχος των ουσιών με συγκεντρώσεις $>LOI$ που προβλέπονται από την νομοθεσία
- Εκτίμηση της επικινδυνότητας ουσιών με συγκεντρώσεις $>LOI$ που δεν προβλέπονται από την νομοθεσία
- Μη ταυτοποιηθείσες ουσίες
 - ✓ Μερική ταυτοποίηση και εκτίμηση επικινδυνότητας
 - ✓ Προσπάθεια ταυτοποίησης με συνδυασμό αναλυτικών τεχνικών & βιβλιογραφικών δεδομένων

Συμπεράσματα

Βαθμός Δυσκολίας/Κόστος μεθόδων ελέγχου των υλικών συσκευασίας



Αξίζει να σημειωθεί ότι προκειμένου να διασφαλιστεί η αξιοπιστία των αναλύσεων, όλες οι αναλύσεις γίνονται εις τριπλούν και τα αποτελέσματα προκύπτουν από τον μέσο όρο τριών επαναλήψεων



Συμπεράσματα

- Ο έλεγχος των πλαστικών υλικών είναι αρκετά τεκμηριωμένος
- Η ολική μετανάστευση είναι το πρώτο βασικό βήμα προσέγγισης
- Το ενδιαφέρον μετατοπίζεται σε πιο εξειδικευμένη και απαιτητική διερεύνηση
- 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
- Πρέπει πάντα να υπάρχει στενή συνεργασία μεταξύ των εργαστηρίων, των παραγωγών και των φορέων ελέγχου



Tsakalidis
Analysis&Testing

*thank
you*

Testing your way to safety