

Identificación y cuantificación de compuestos procedentes de un material multicapa para envase alimentario y estudios cinéticos de migración

Sara Úbeda¹, Marga Aznar¹, Paula Vera¹, Cristina Nerín¹, Luis Henríquez², Claudia Restrepo²

¹ Grupo universitario de investigación analítica (GUIA)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: sara.ubeda.jasanada@gmail.com

²INTAL, Instituto de Ciencia y Tecnología Alimentaria, Itagüí, Antioquia, Colombia.

Resumen

Estudio de migración de un material multicapa utilizado en el envasado alimentario en contacto con 3 simulantes alimentarios durante 10 días a 60°C. Identificación y cuantificación de compuestos no volátiles mediante UPLC-MS-QTOF y estudio cinético de migración global y migración específica de un éster cíclico proveniente del adhesivo utilizado mediante UPLC-MS-QqQ.

Introducción

La mayoría de los materiales multicapa usados en envase alimentario tienen una capa de adhesivo en su estructura, normalmente poliuretano (PU). Para evaluar la seguridad de estos materiales, es importante determinar los compuestos añadidos intencionadamente en el adhesivo (IAS), así como los compuestos no añadidos intencionadamente (NIAS). Durante la fabricación de los adhesivos de PU, pueden formarse algunos subproductos como los ésteres cíclicos (lactonas), procedentes de la reacción entre ácidos dicarboxílicos y dioles [1]. Sin embargo, estos compuestos no están listados en 10/2011/EU, y por lo tanto, deben encontrarse en la migración por debajo de 10 ng/g de simulante.

El primer objetivo de este estudio fue identificar y cuantificar los compuestos no volátiles presentes en la migración usando 3 simulantes alimentarios (etanol 10%, ácido acético 3% y etanol 95%) en contacto con un material multicapa usado para envase alimentario. Aunque los adhesivos no están en contacto directo con el alimento, los componentes de los adhesivos pueden migrar debido a procesos de difusión y partición dentro del material [2]. Por esta razón, la cinética de migración juega un papel importante en la migración final del envase. El segundo objetivo fue evaluar la cinética

de migración global y la cinética de migración específica de una lactona procedente del PU.

Materiales y métodos

Muestras

La muestra analizada fue una lámina multicapa en la que se utilizó poliuretano como adhesivo. Fue usado para el envasado de carne y su estructura multicapa fue [PET//Al//PA//CPP]_{FCS} donde PET es polietilentereftalato, Al es aluminio, PA es poliamida, PP es polipropileno y FCS es la cara en contacto con el alimento.

Instrumentación y condiciones de análisis

Para la identificación se utilizó un cromatógrafo de líquidos de ultra alta resolución acoplado a un espectrómetro de masas con cuadrupolo y tiempo de vuelo (UPLC-MS-TOF) y para la cuantificación se utilizó un cromatógrafo de líquidos de ultra alta resolución acoplado a un espectrómetro de masas con triple cuadrupolo (UPLC-MS-QqQ). En el Q-TOF se trabajó en modo SCAN adquiriendo un rango de masas de 50 a 1200. En TQ se trabajó en modo SIR (Selected Ion Recording). Para el análisis cromatográfico, se utilizó una columna apolar (C18) y como fase móvil se utilizó metanol y agua (0,1% de ácido fórmico).

Resultados y discusión

Las identificaciones y cuantificaciones de los compuestos que mostraron mayor intensidad en los estudios de migración se muestran en la tabla 1. Los compuestos identificados fueron la caprolactama (monómero de la PA) y seis ésteres cíclicos y 1 éster lineal procedentes del adhesivo de PU. La mayoría de los ésteres fueron cíclicos excepto el formado con adipico (AA) y dietilenglicol (DEG),

AA-DEG + H₂O, detectado sólo en la migración con ácido acético 3%. De acuerdo a previos estudios, este compuesto es producido por la hidrólisis de la lactona AA-DEG en medio ácido [3]. En la mayoría de los casos, los valores de migración fueron mayores en etanol 95%.

En la figura 1 se muestran los resultados del estudio cinético para la migración global (a) y para la migración específica de la lactona AA-DEG (b) en tres simulantes. Tanto la migración global como la específica aumentan con el tiempo hasta las 144-192 horas (6-8 días), donde permanece constante. Como es de esperar, el simulante con mayores valores de migración tanto global como específica, fue el etanol 95%. Mientras que los valores de migración fueron similares en etanol 10% y ácido acético 3%, la migración de AA-DEG fue más alta en etanol 10% que en ácido acético 3%.

Conclusiones

El UPLC-MS-QTOF ha demostrado ser una buena herramienta para la identificación de compuestos y los NIAS que migran desde las distintas capas del material. En estos materiales, los ésteres cíclicos procedentes del adhesivo de PU fueron los migrantes principales, lo que corrobora la migración desde capas internas del material y la importancia de realizar *screening* de NIAS. Comparando los

valores de migración, se observa que en la mayoría de los casos, los valores más altos son con el simulante de etanol 95%. Esto implica que este material debería utilizarse con más precaución con alimentos grasos. Finalmente, se observa que la cinética de migración global tiene un patrón similar al de la cinética de migración específica y sabiendo que la migración global es más sencilla de medir, podría servirnos como una herramienta de estimación del valor máximo de migración específica.

Referencias

- [1]. ISELLA, F., E. CANELLAS, O. BOSETTI AND C. NERIN Migration of non intentionally added substances from adhesives by UPLC-Q-TOF/MS and the role of EVOH to avoid migration in multilayer packaging materials. *Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 48(4), 430-437.
- [2]. VERA, P., M. AZNAR, P. MERCEA AND C. NERIN Study of hotmelt adhesives used in food packaging multilayer laminates. Evaluation of the main factors affecting migration to food. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(2), 420-431.
- [3]. CARRIZO, D., A. MACCAGNAN, J. S. FÉLIX, C. NERÍN, et al. The Barrier Effect of EVOH versus 1,4,7-Trioxocyclotridecane-8,13-Dione, a Non-intentionally Added Compound from Polyurethane Adhesives in Multilayer Food Packaging. *Packaging Technology and Science*, 2015, 28(12), 1039-1046.

Tabla 1. Compuestos detectados en la migración desde el material [PET//FoilAl//PA//CPP]_{FC3}

Tr exact mass	Compuesto	FM	Et 10% (µg/Kg)	Ac acet (3%) (µg/Kg)	Et 95% (µg/Kg)
2.73 114.092	Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO	882±44	1040±170	1300±127
3.05 257.099	AA-DEG +H ₂ O	C ₁₀ H ₁₆ O ₅	nd	51.2±10.1	nd
3.55 239.090	AA-DEG	C ₁₀ H ₁₆ O ₅	366±38	57.9±11.9	759±72
4.93 237.110	AA-NPG	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	1.98±0.70	nd	1.50±0.30
5.23 281.138	AA-dHAE (C7)	C ₁₃ H ₂₂ O ₅	344±13	40.2±10.0	687±55
5.50 445.149	PA-EG-AA-EG	C ₁₈ H ₂₀ O ₈	34.8±0.9	7.99±1.36	45.5±4.8
5.63 453.209	AA-DEG-AA-NPG	C ₂₁ H ₃₄ O ₉	25.7±0.8	nd	25.1±2.6
5.96 473.180	PA-DEG-AA-NPG	C ₂₃ H ₃₀ O ₉	38.8±1.6	7.84±1.52	60.1±6.1

AA: ácido acético; PA: ácido ftálico; DEG: dietileno glicol; NPG: neopentilglicol; EG: etilenglicol; dHAE: dihidroxialquil eter; nd: no detectado

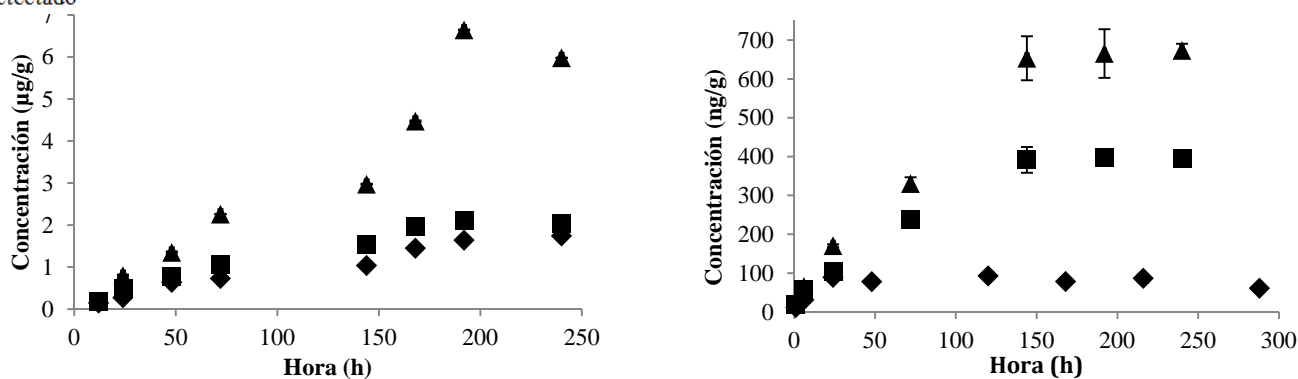


Fig 1. Estudio cinético de la migración global (a) y la migración específica del éster cíclico AA-DEG (b) en tres simulantes (Etanol 10%, Ácido Acético 3%, Etanol 95%).