

**Efecto de la temperatura y tipo de simulante  
alimentario en la migración de ftalatos en  
cuatro películas auto-adheribles para envase  
de alimentos**

**Byron Aníbal Cerdón Cardona**

**Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano  
Honduras**

Noviembre, 2017

ZAMORANO  
CARRERA DE AGROINDUSTRIA ALIMENTARIA

# **Efecto de la temperatura y tipo de simulante alimentario en la migración de ftalatos en cuatro películas auto-adheribles para envase de alimentos**

Proyecto especial de graduación presentado como requisito parcial para optar  
al título de Ingeniero en Agroindustria Alimentaria en el  
Grado Académico de Licenciatura

Presentado por

**Byron Aníbal Cordón Cardona**

**Zamorano, Honduras**

Noviembre, 2017

## **Efecto de la temperatura y tipo de simulante alimentario en la migración de ftalatos en cuatro películas auto-adheribles para envase de alimentos**

**Byron Aníbal Cordón Cardona**

**Resumen.** Gran parte de las películas auto-adheribles de plástico para envasar alimentos son elaboradas de policloruro de vinilo plastificado. El plastificante es añadido al polímero para aumentar su flexibilidad y adhesividad; los más utilizados en la industria son los ftalatos, compuestos considerados tóxicos que pueden migrar al alimento. Con el fin de determinar el riesgo de exposición de la población a estos plastificantes a partir de películas auto-adheribles se evaluó la migración de ftalatos tipo DEHP y DEHT. Se evaluaron cuatro películas auto-adheribles comerciales codificadas como AP, CH, GH y RY, las cuales se sometieron a contacto con dos simulantes de alimento (etanol al 10 y 50%), dos temperaturas (5 y 40 °C) por 10 días. El residuo migrado fue separado del simulante por evaporación a 60 °C y extraído con metanol. La identificación de compuestos se realizó en un GC-MS. El DEHP migró 95.51% más que el DEHT. El DEHP migró más hacia el etanol al 50%, con valores por encima de lo permitido (1.5 mg/kg), en etanol al 10% no existió migración. El DEHT migró en temperaturas más bajas. La migración de ftalatos es más alta en alimentos grasos y a mayores concentraciones iniciales de plastificante, las películas AP y CH superaron los límites de migración, variables influenciadas por los factores temperatura y el tipo de simulante alimentario.

**Palabras clave:** Etanol, plastificante, policloruro de vinilo.

**Abstract.** Most self-adhering plastic food packaging films are made of plasticized polyvinyl chloride. The plasticizer is added to the polymer to increase its flexibility and adhesiveness. The most used plasticizers in the industry are phthalates, compounds considered toxic and with potential to migrate to food. In order to determine the risk of exposure of the population to these plasticizers from self-adhering films, the migration test of DEHP and DEHT was done. Four commercial self-adhering films coded as AP, CH, GH and RY were evaluated, which were exposed to two food simulants (10 and 50% ethanol), at two temperatures (5 and 40 °C) for 10 days. The migrated residue was separated from the simulant by evaporating at 60 °C and dissolved with methanol. The identification of compounds was performed on a GC-MS. DEHP making this to migrate 16 times more than DEHT. The DEHP migrated more towards ethanol at 50%, with values higher than allowed (1.5 mg / kg), in ethanol at 10% there was no migration. The DEHT migrated in lower temperatures. The migration of phthalates is higher in fatty foods and at higher initial concentrations of plasticizer in the film, the AP and CH films exceeded the migration limits, and variables influenced by temperature and the type of food simulant factors.

**Keywords:** Ethanol, plasticizer, polyvinyl chloride.

## CONTENIDO

Portadilla .....	i
Página de firmas .....	ii
Resumen .....	iii
Contenido .....	iv
Índice de Cuadros, Figuras y Anexos.....	v
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>3</b>
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>9</b>
<b>4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>21</b>
<b>5. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>22</b>
<b>6. LITERATURA CITADA.....</b>	<b>23</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>27</b>

## ÍNDICE DE CUADROS, FIGURAS Y ANEXOS

Cuadros	Página
1. Descripción de tratamientos en las 4 películas en estudio .....	3
2. Concentración de ftalatos en películas auto-adheribles .....	10
3. Resultados de migración global en película AP .....	11
4. Resultados de migración global película CH .....	12
5. Resultados de migración global película GH .....	12
6. Resultados de migración global película RY .....	13
7. Resultados de migración específica de DEHP película AP .....	17
8. Resultados de migración específica de DEHP película CH .....	18
9. Resultados de migración específica de DEHT película GH .....	19
10. Resultados de migración específica de DEHT película RY .....	20

Figuras	Página
1. Marcas comerciales de películas auto-adheribles, códigos de identificación: A. GH, B. AP, C. CH, D. RY .....	4
2. Flujo de proceso para migración global y específica. Fuente: Catalá y Gavara 2002 .....	8
3. Espectro FT-IR de películas de PVC con aditivo plastificante .....	9
4. Curva de calibración Di (2-ethylhexyl) tereftalato (DEHT) .....	14
5. Curva de calibración Bis (2-etilhexilo) ftalato (DEHP) .....	14
6. A. Cromatograma de estándar de Bis (2-etilhexilo) ftalato (DEHP) B. Iones de Bis (2-etilhexilo) ftalato (DEHP) .....	15
7. A. Cromatograma de estándar de Di (2-ethylhexyl) tereftalato (DEHT) B. Iones de Di (2-ethylhexyl) tereftalato (DEHT) .....	16

Anexos	Página
1. Cromatograma de Bis (2-etilhexilo) ftalato (DEHP) presente en película AP: A. Tratamiento etanol 50%, 40 °C, B. Tratamiento etanol 50%, 5 °C. ....	27
2. Cromatograma de Bis (2-etilhexilo) ftalato (DEHP) presente en la película CH: A. Tratamiento etanol 50%, 40 °C, B. Tratamiento etanol 50%, 5 °C. ....	28
3. Cromatograma de Di (2-ethylhexyl) tereftalato (DEHT) presente en la película GH: A. Tratamiento etanol 50%, 40 °C, B. Tratamiento etanol 50%, 5°C. ....	28
4. Cromatograma del residuo migrado presente en la película RY. ....	29
5. Estructura química de los 2 tipos de ftalatos analizados. ....	29
6. . Mecanismo de fragmentación de ftalatos. ....	30
7. Película en contacto con simulante y el blanco utilizado. ....	30
8. Residuo migrado desde las películas de PVC. ....	31

# 1. INTRODUCCIÓN

El envase de un producto se interpone entre el alimento y el entorno, su misión es mantener las características de calidad e inocuidad del alimento intactas, sin embargo, no importa cual sea el material del envase siempre se generará interacción entre el envase y el alimento, y en algunos casos es negativa (Catalá y Gavara 2002).

Una de las interacciones negativas es la migración, fenómeno en el que se da la transferencia de masa del envase al producto envasado, transfiriendo a éste aditivos y residuos, tal es el caso de los envases de materiales poliméricos como el plástico (Catalá y Gavara 2002). Existen dos tipos de migración en relación al número de sustancias migradas, la migración global (MG), la cual representa la suma de todas las sustancias móviles que migraron desde el envase al alimento, y la migración específica (ME), la cual se centra en un determinado compuesto de interés (Arvanitoyannis y Kotsanopoulos 2014).

Un envase de los más estudiados por la migración de sus compuestos al alimento son las películas auto-adheribles, en la industria alimentaria se están usando para envolver productos como carnes frescas, quesos, verduras y frutas. Las películas auto-adheribles pueden estar hechas a partir de polietileno, celulosa regenerada, acetato de celulosa, o polícloruro de vinilo (PVC) (Cao 2010). Las películas hechas a partir de PVC tienen mayor rigidez que las otras tres, por tal razón se recubren con plastificantes tipo adipato y ftalato, para aumentar la flexibilidad y durabilidad del plástico. Los plastificantes tipo ftalato son los de mayor uso, entre ellos destacan el Bis(2-etilhexilo)ftalato (DEHP), di(isononil)ftalato (DIDP), di(n-butil)ftalato (DBP) y dimetil ftalato (DMP) (Earla y Braslau 2014).

Los ftalatos son compuestos que afectan la inocuidad de un alimento, por tal razón se debe controlar la cantidad de plastificante adicionada a las películas auto-adheribles y la cantidad migrada al alimento. La principal forma de exposición a ftalatos por parte de la población es a través de los alimentos con envases de plástico de películas auto-adheribles, los ftalatos al no estar ligados por enlaces químicos con la matriz plástica de estas películas abyonan el material y migran hacia los alimentos (Bustamante *et al.* 2001). Se ha encontrado el compuesto ftalato de DEHP en diversos alimentos como mantequilla, quesos, jamones, pollo, pescado, vegetales y frutas, con valores que van desde los 0.02-11.9 mg/kg (Cao 2010).

La Unión Europea (UE) se ha encargado de regular el material que migra desde el envase al alimento, definiendo límites de migración global y específica para determinados compuestos, entre ellos los ftalatos. La UE ha definido la metodología para cuantificar la migración de cualquier envase, para ello ha definido los modelos que simulan la composición de diferentes alimentos (acuoso, ácido, graso) asignando un simulante

alimentario para cada uno. También ha establecido las condiciones de exposición de temperatura y tiempo de contacto (UE 2011). Un simulante alimentario es la sustancia que asemeja las características físico-químicas de un alimento y hace más reproducible un estudio de migración (UE 2011).

Estudios realizados en animales, indican que los ftalatos provocan trastornos hormonales, defectos embrionarios en los órganos reproductivos provocando la infertilidad masculina, partos prematuros, problemas renales, hepáticos y cáncer (Ortega *et al.* 2002). Estudios realizados en infantes en México mostraron que los ftalatos provocan decrementos de la testosterona libre y la hormona FSH, pérdida funcional de la célula Leydig en el testículo, reducciones de la distancia ano-genital y el crecimiento del pene (Cedillos y Cano Robles 2012), debido a que son disruptores endocrinos, alteran la síntesis de hormonas, imitan sus funciones dada su similitud en estructura química, interfieren en la señalización hormonal y compiten con los nutrientes (Ortega *et al.* 2002).

Un estudio realizado en el Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo CIAD, donde se analizaron 16 películas comerciales, determinó la presencia de DEHP y di-(2-etilhexil)tereftalato (DEHT) en siete marcas de películas a través de cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas (De Anda *et al.* 2017). El DEHP es el primero de los seis compuestos que la UE empezó a restringir su uso en productos a través del programa REACH debido a su alta toxicidad reproductiva, cancerígena y otros problemas de salud humana asociados a este compuesto (CE 2006). El DEHT es un ftalato alternativo, no es considerado como tóxico ni carcinogénico (GreenScreen™ 2012).

Debido al nivel de toxicidad reportado para los ftalatos y su uso en las industrias alimentarias, es necesario realizar un estudio que indique el nivel de migración de ftalatos hacia los alimentos, y los factores que influyen en este fenómeno. Para este estudio se plantearon los siguientes objetivos:

- Determinar la migración global y específica de dos tipos de ftalatos hacia dos simulantes de alimento en 4 películas auto-adheribles comerciales codificadas.
- Comparar el efecto de dos temperaturas sobre la migración global y específica de ftalatos.
- Determinar el efecto de la composición del simulante de alimento sobre la migración global y específica de ftalatos.



## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### Localización del estudio.

El estudio se llevó a cabo en el laboratorio de Envases y Vida de anaquel del Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos de Origen Vegetal del Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo (CIAD), km. 0.6, Hermosillo, Sonora, México. El CIAD es una entidad dedicada a la investigación, que viene estudiando el nivel de toxicidad de los ftalatos y su migración hacia los alimentos.

### Diseño experimental.

Se realizó un diseño Completamente al Azar, con arreglo factorial, los factores fueron temperatura de contacto (5 °C y 40 °C) y composición del simulante de alimento (etanol al 10% y 50% v/v). Se emplearon un total de cuatro películas, cuyo nombre fue codificado (Figura 1), con cuatro tratamientos cada una y tres repeticiones (Cuadro 1). Las variables respuesta que se evaluaron fueron: Migración global expresada en mg/kg de simulante y mg/dm<sup>2</sup> de película y migración específica de dos ftalatos, DEHP y DEHT, expresadas en mg/kg de simulante, mg/dm<sup>2</sup> de película y µg/mg residuo.

Los análisis estadísticos se realizaron con el programa SAS versión 9.5. Se realizó un ANDEVA con modelo lineal general y una prueba de medias Duncan, y se usó una prueba de interacción de dos factores para la variable migración global y migración específica, a través de medias ajustadas con el procedimiento LS Means.

Cuadro 1. Descripción de tratamientos en las 4 películas en estudio

Tratamientos	Películas			
	AP	CH	GH	RY
1	Etanol 10%, 40 °C	Etanol 10%, 40 °C	Etanol 10%, 40 °C	Etanol 10%, 40 °C
2	Etanol 10%, 5 °C	Etanol 10%, 5 °C	Etanol 10%, 5 °C	Etanol 10%, 5 °C
3	Etanol 50%, 40 °C	Etanol 50%, 40 °C	Etanol 50%, 40 °C	Etanol 50%, 40 °C
4	Etanol 50%, 5 °C	Etanol 50%, 5 °C	Etanol 50%, 5 °C	Etanol 50%, 5 °C

AP, CH, GH, RY=Códigos de identificación de las películas comercial

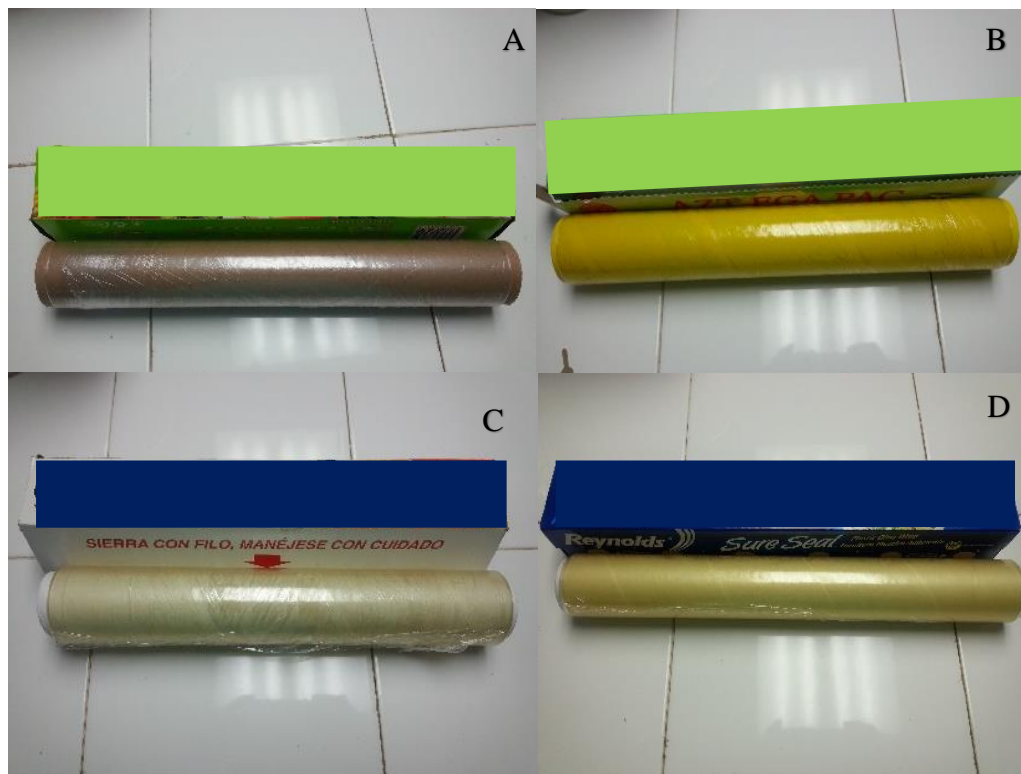


Figura 1. Marcas comerciales de películas auto-adheribles, códigos de identificación: A. GH, B. AP, C. CH, D. RY

La temperatura es un factor que afecta el fenómeno de migración, es por ello que se evaluaron dos temperaturas 5 y 40 °C, según la legislación europea la temperatura de 5 °C simula ambientes de refrigeración (0-5 °C), y la temperatura a 40 °C, simula alimentos almacenados a temperatura ambiente (UE 2011), temperaturas a las cuales es sometido un alimento después de ser empacado con alguna película auto-adherible.

El segundo factor que se evaluó fue la composición del simulante de alimento. Los simulantes usados fueron etanol al 10% que corresponde a alimentos hidrofílicos y etanol al 50% a los de carácter lipofílico, con grado alcohólico mayor al 20% o aceites en emulsiones acuosas (UE 2011). Se decidió utilizar estos dos tipos de simulantes ya que se ha observado que el uso más frecuente de estas películas auto-adheribles es para envasar alimentos que pueden tener afinidad con el agua o con las grasas, como carnes frescas (res, cerdo, pollo), pescado, mariscos frescos, productos cárnicos transformados, quesos frescos, hortalizas y frutas frescas.

### **Reactivos.**

Para realizar las curvas de calibración se utilizaron los estándares Bis-(2-ethylhexyl) phtalate 36735-1G (DEHP) 99.5% de Fluka analytical, di (2-etilhexil) tereftalato (DEHT) 96%, acetonitrilo HPLC CH<sub>3</sub>CN 9012-03 J.T. Baker para las limpiezas de la columna en el cromatógrafo de gases. Para limpieza de cristalería en contacto con las muestras se utilizó acetona HPLC/Espectrometría (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO H6012 Fermont. Para la dilución de material

migrado se utilizó metanol HPLC CH<sub>3</sub>OH 9093-03 J.T.Baker. Para la preparación de simulantes de alimento se utilizó alcohol etílico absoluto ACS CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 06065 Fermont y agua desionizada.

#### **Elaboración de simulantes.**

Se utilizó un sistema Milli-Q (Darmstadt, Alemania) para la elaboración de agua desionizada, una balanza analítica Adventure-Pro, Ohaus (Pine Brook, EUA) para el pesaje de los simulantes y películas.

#### **Pesaje de capsulas.**

Se utilizó una balanza semi-microanalítica Startorius (Goetingen, Alemania), un desecador de acrílico Thermo Scientific Nalgene™ 5317-0180 (Langenselbold, Alemania) con material desecante (Anhídrido de sulfato de calcio) para reducir la temperatura de las cápsulas.

#### **Almacenamiento de muestras.**

Se utilizó una cámara de temperatura Binder RS 422 (Tuttlinge, Alemania) para muestras a 5 °C y cámara de temperatura Puffer Hubbard (Langenselbold, Alemania) para muestras a 40 °C.

#### **Evaporación del simulante.**

Se utilizaron tres placas de calentamiento Thermo scientific super nova-multi-place SP135935 (Langenselbold, Alemania), Thermo scientific cimarec SP131325Q (Langenselbold, Alemania) y Lab Tech Hotplate Stirrer LMS-1003 (Kyonggi-Do, Corea del Sur) y una estufa de convección VWR 1321F Cornelius, (OR, EUA).

#### **Migración específica.**

Se utilizó un cromatógrafo de gases 3900, acoplado a un detector de masas Saturno 2100T Varian (California, EUA) de impacto de electrones GC-MS (por sus siglas en ingles).

#### **Identificación de películas de PVC.**

Se utilizó un infrarrojo medio de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> Thermo Fisher Scientific Nicolet iS50 (Langenselbold, Alemania).

#### **Muestras.**

Las muestras evaluadas fueron cuatro películas auto-adheribles de polivinilo de cloruro para envases de alimentos (codificadas como GH, AP, CH y RY). Dichas películas fueron obtenidas en diferentes super-mercados de la ciudad de Hermosillo, Sonora, México.

### **Curva de calibración.**

La curva de calibración es una representación gráfica de las concentraciones de los compuestos de interés (DEHP y DEHT) en el eje de las abscisas y la respuesta numérica del equipo (GC-MS) en el eje de las ordenadas. Se utilizaron estándares comerciales de los compuestos DEHP y DEHT los cuales presentaron formulación líquida, con ayuda de micro-pipetas de 100 y 1000  $\mu\text{l}$  se realizaron soluciones madre de 667.90 y 628.11 ppm de DEHP; y para DEHT concentraciones de 1219.20 y 864 ppm, el reactivo de aforo fue metanol. De las soluciones madres se realizaron diluciones para elaborar cinco concentraciones de DEHP (60, 100, 200, 300 y 400 ppm) y cuatro para DEHT (60, 100, 200 y 300 ppm) con metanol como reactivo de aforo.

### **Pruebas de migración.**

La metodología para determinar la migración de ftalatos de las películas auto-adheribles a simulantes fue tomada del “Reglamento (UE) N°10/2011 de la comisión de 14 de Enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos”, donde se especifica el tipo de simulantes utilizados y las condiciones de exposición de las muestras.

### **Elaboración de simulantes.**

Para la preparación de simulante se utilizó agua milli-Q y etanol. El agua milli-Q es desionizada en un equipo denominado Millipore, el cual filtra agua HPLC, la conductividad eléctrica que debe tener el agua desionizada es de  $0.055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Se prepararon dos tipos de simulantes: 50% etanol (v/v) y 10% etanol (v/v). Los cálculos fueron:

- Cuatro condiciones (dos temperaturas y dos composiciones de simulante)
- Cuatro marcas de películas auto-adheribles
- Tres muestras/película más un blanco

$$\text{No. de muestras} = 4 \text{ películas} \times 4 \text{ muestras} \times 4 \text{ condiciones} = 64 \text{ muestras} \quad [ 1 ]$$

Cada muestra demanda 45 ml de simulante, pero el 50% de las muestras requirieron etanol al 50% y la otra mitad etanol al 10%, la cantidad elaborada de cada simulante se describe en las siguientes fórmulas:

$$L \text{ etanol } 50\% \left( \frac{v}{v} \right) = \frac{64 \times 45 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1.44 \text{ L} \quad [ 2 ]$$

$$L \text{ etanol } 10\% \left( \frac{v}{v} \right) = \frac{64 \times 45 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1.44 \text{ L} \quad [ 3 ]$$

### **Montaje de película.**

Las películas comerciales almacenadas en cámaras de temperatura a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  se acondicionaron a temperatura ambiente por un tiempo de 20 minutos. Con ayuda de un bisturí desinfectado con acetona se cortaron rectángulos de las películas comerciales de

14×11 cm, de cada película se cortaron 12 unidades, tres por cada tratamiento, por cada tratamiento se utilizó un blanco, éste corresponde a aquella unidad que no entra en contacto con la película, el cual descuenta los residuos que contiene el simulante y que contribuyen al peso del residuo final, para evitar sobreestimaciones de migración (Catalá y Gavara 2002). Por otro lado se pesaron los simulantes a utilizar (etanol al 10 y 50%), para cada unidad experimental se utilizó un volumen de 45 ml de simulante, el cual se depositó en celdas de migración de vidrio y se pesó dicho volumen (Catalá y Gavara 2002). Cada pieza rectangular de película se colocó en la abertura de la celda, se colocó una tapa y se invirtió la celda para asegurar que el simulante entrara en contacto con 0.3166 dm<sup>2</sup> de película. Las celdas de migración fueron ordenadas por tratamiento y se colocaron según correspondía en cámaras de temperatura a 5 °C y 40 °C por un tiempo de contacto de 10 días.

### **Evaporación del simulante.**

Durante los 10 días de contacto se pesaron cápsulas de porcelana vacías, en las cuales se deposita el simulante para su evaporación. El simulante se evapora únicamente para dejar en el fondo de la cápsula el residuo migrado desde la película. La evaporación se realiza en placas de calentamiento a 60 °C por un tiempo variable, desde 15-60 minutos, cuyo el volumen de simulante alcanzara 1-2 ml se trasladaron las celdas a una estufa de convección a una temperatura de 110 °C por una hora (Catalá y Gavara 2002). Estas temperaturas aseguran la evaporación del simulante etanol pero no la de los compuestos ftálicos de interés ya que la de ebullición del DEHP inicia a 386 °C y el DEHT a 400 °C (Tüzüm Demir y Ulutan 2012). Las cápsulas con el residuo migrado se cuantificaron por diferencia de pesos determinando el peso del residuo migrado (Catalá y Gavara 2002). Se tomaron entre tres y cuatro pesos de cada cápsula hasta asegurar que la diferencia de pesos no superara los 0.00050 g.

### **Obtención del residuo.**

El residuo migrado se diluyó con 10 ml de metanol y se agitó por 2 minutos para asegurar el desprendimiento del mismo, el volumen total se depositó en un vial de 20 ml y se almacenó en cámara de congelación a -20 °C hasta que se inyectó en el GC-MS (Catalá y Gavara 2002). Al momento de inyectar en el GC-MS se filtraron 2 ml de la solución metanol más residuo migrado con un filtro de celulosa y se depositaron en un vial de 5 ml para uso de cromatógrafo.

### **Método del cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas.**

Para determinar si en el material migrado estaban presentes los compuestos ftálicos se utilizó un cromatógrafo de gases 3900 acoplado a un detector de masas Saturno 2100T Varian, equipado con una columna DB-5MS (30m x 0.25mm i.d. y 0.25µm J y W Scientific). La temperatura del horno se comportó de la siguiente manera: inició en 100 °C elevándose hasta 200 °C a una velocidad de 30 °C/min, después se elevó hasta 250 °C a una velocidad de 3 °C/min reteniéndose por 2.5 minutos, después se elevó hasta 270 °C a 40 °C/min y se detuvo por 2 minutos, después se elevó la temperatura a 320 °C a una velocidad de 80 °C/min y se detuvo por 5 minutos. El volumen de inyección es de 1µl. La temperatura del inyector se mantuvo a 300 °C y la de la línea de transferencia a 260 °C. El Helio es el

gas acarreador y tiene una velocidad de flujo de 1 ml/min. La temperatura de la fuente de iones se mantuvo a 220 °C. El espectrómetro de masas trabajó por impacto de ionización de electrones (Ei) a 70eV. El tiempo de corrido de cada muestra fue de 31.00 minutos. Los tiempos de retención fueron establecidos por las inyecciones de los estándares, los cuales son  $18.367 \pm 0.072$  minutos para DEHP y  $23.174 \pm 0.070$  minutos para DEHT. El rango de masas detectable en el espectrómetro fue de 40-350 m/z (masa molar/carga). Para confirmar la presencia de los compuestos DEHP y DEHT en las muestras y en los estándares se observaron los iones presentes que sufrieron el proceso de fragmentación por el impacto de electrones. El proceso de fragmentación de los compuestos de ftalato en el espectrometro de masas puede tomar la ruta de McLafferty+1 o la pérdida de alcoxy (Jeilani *et al.* 2011), produciendo un fragmento característico de 149 m/z. La figura 2 describe de manera general la metodología para determinar migración de un envase.

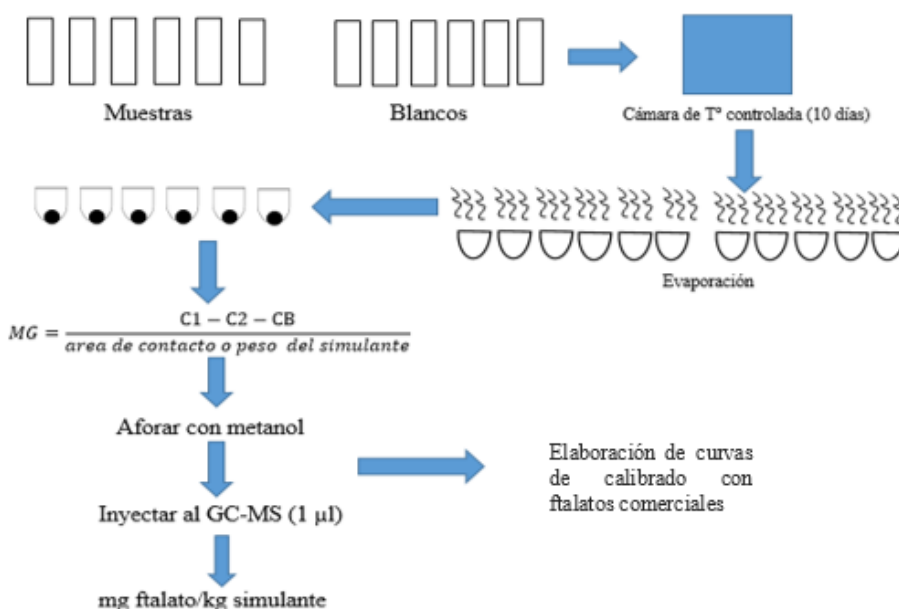


Figura 2. Flujo de proceso para migración global y específica. Fuente: Catalá y Gvara 2002

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Análisis FT-IR (Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier).

FT-IR es una técnica analítica utilizada para determinar la transmitancia de un compuesto u objeto con el uso de luz infrarroja. Las películas comerciales en estudio se sometieron a un FT-IR, para determinar los grupos químicos presentes. En la Figura 3 se muestran los grupos característicos encontrados en las películas de PVC en estudio.

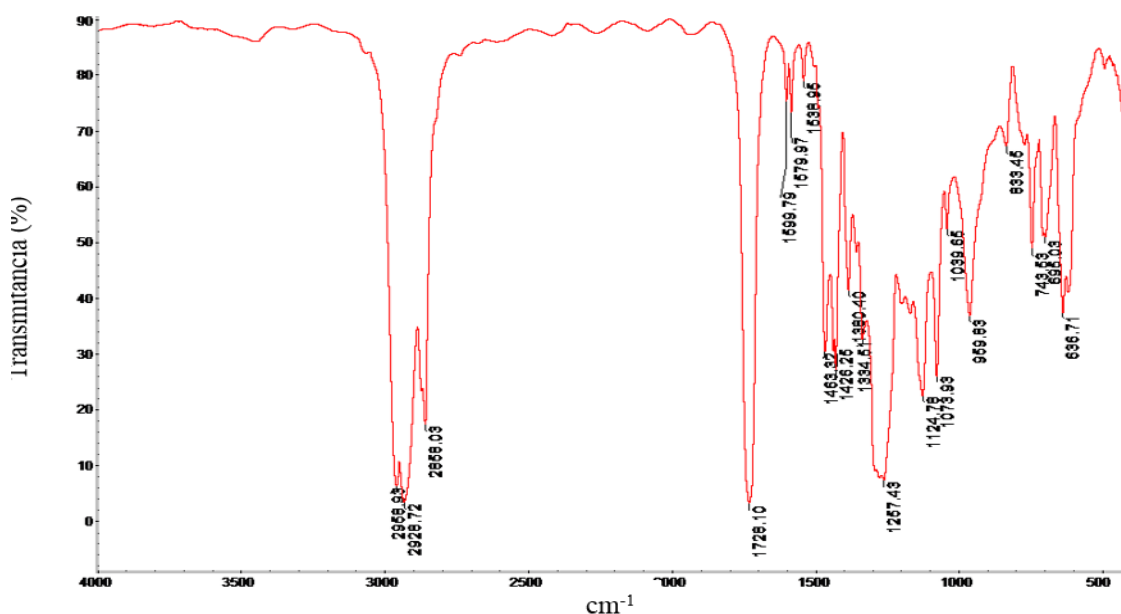


Figura 3. Espectro FT-IR de películas de PVC con aditivo plastificante

El FT-IR detectó bandas cercanas a  $3000\text{ cm}^{-1}$  ( $2858.03$ ,  $2928.72$  y  $2958.93\text{ cm}^{-1}$ ), según Pinto y Martín (2012) espectros entre  $2850$  y  $2990\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de grupos  $\text{CH}_2$ , el cual corresponde a la estructura principal de un polímero .

Otras bandas determinadas en las películas fueron las  $1722.75\text{ cm}^{-1}$  a  $1739.92\text{ cm}^{-1}$ , según la literatura las bandas cercanas a  $1727\text{ cm}^{-1}$  corresponden a grupos  $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  (Ésteres) (Chapman *et al.* 2010), esto indica la presencia de un aditivo en la composición del material plástico. Los grupos ésteres nos indican una probable presencia de esteres de ácido ftálico en la película (Pinto y Martín 2012).

Las bandas  $1073.93\text{ cm}^{-1}$  y  $959.83\text{ cm}^{-1}$  también fueron detectadas, estas indican la presencia de grupos  $\text{C}-\text{Cl}$ , pues las bandas características de compuestos clorados son  $1076\text{ cm}^{-1}$  y

976 cm<sup>-1</sup> (Chapman *et al.* 2010). La presencia de grupos CH<sub>2</sub> y C-Cl confirma que las películas están hechas de policloruro de vinilo (PVC) (Pinto y Martín 2012).

### **Migración global (MG).**

Dos de los cinco requisitos sanitarios y bromatológicos que deben cumplir los materiales plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos son el límite de migración total o global (LMG) y el límite de migración específica (LME) (Catala y Gavara 2002).

La MG corresponde a la suma de todos los componentes migrados desde un material de envase al alimento, no se conoce exactamente el tipo de componentes que han migrado, sin embargo, este valor está regulado por la UE. Los valores de MG de cada una de las películas se expresan en las unidades de mg de residuo/kg de simulante y mg residuo/dm<sup>2</sup> de envase.

Un estudio previo realizado en CIAD determinó la cuantificación de los ftalatos DEHP y DEHT presentes en las cuatro películas en estudio (Cuadro 2) (De Anda *et al.* 2017). Según la UE la concentración final del compuesto DEHP no debe exceder el 0.1% del producto final, ya que solo funciona como agente de apoyo en el envase (UE 2011), las películas AP y CH sobrepasan el límite en 16.5% y 17.65%. Las películas GH y RY estaban plastificadas con DEHT, no existe un límite establecido por la UE para este compuesto.

**Cuadro 2. Concentración de ftalatos en películas auto-adheribles**

<b>Película Comercial</b>	<b>Concentración de DEHP (% del peso de película)</b>	<b>Concentración de DEHT (% del peso de película)</b>
AP	16.60 ± 1.12	-
CH	17.75 ± 0.60	<LC
GH	-	16.43 ± 0.92
RY	-	1.38 ± 0.11

LC=Límite de cuantificación ≤0.09%

AP, CH, GH, RY=Códigos de identificación de las películas comerciales

Fuente: De Anda *et al.* 2017

### **Película AP.**

En la película AP se presentó significancia estadística en los factores temperatura de contacto y tipo de simulante sobre la MG, existió interacción entre estos factores (P<0.05) (Cuadro 3). La temperatura fue significativa sobre la MG solamente en los tratamientos donde el simulante alimentario fue etanol al 50%, es decir que existió influencia del simulante sobre la temperatura.

El valor más alto de MG fue el tratamiento etanol 50%, 40 °C, seguido de etanol 50%, 5 °C, presentando diferencias significativas entre ellos y con los otros dos tratamientos con simulante acuoso (Cuadro 3). Resultados similares reportaron Li X *et al.* (2013) quienes obtuvieron migraciones 22.62 veces más altas en simulante graso de aceite de oliva que en etanol al 10%. Los tratamientos etanol al 50%, 40 °C y etanol al 50%, 5 °C superaron el



límite de migración global (LMG) establecido por la UE en 0.87 y 0.47 veces respectivamente. Los límites de MG para cualquier material u objeto plástico destinado a entrar en contacto con alimentos, son 10 mg de constituyente liberado por  $\text{dm}^2$  de superficie de contacto o bien 60 mg por kg de simulante alimentario (UE 2011).

Bernard *et al.* (2015) determinaron un valor de MG de 251.55 mg/kg de simulante en tubos de infusión médica de PVC recubiertos con DEHP hacia simulante etanol al 50% expuesto a 40 °C con 10 días de contacto. Estos valores superan en un 1.23 veces al tratamiento etanol al 50%, 40 °C con 112.75 mg/kg, pero esto se debe a que la cuantificación inicial de DEHP en los tubos utilizados por Bernard *et al.* (2015), mientras que la película AP contenía un 16.6% de DEHP.

Cuadro 3. Resultados de migración global en película AP

Simulante (% etanol)	Temperatura (°C)	mg/kg simulante	mg/dm <sup>2</sup> envase
50	40	112.75 <sup>a</sup> ± 4.45	14.58 <sup>a</sup> ± 0.52
50	5	88.23 <sup>b</sup> ± 1.72	11.33 <sup>b</sup> ± 0.20
10	40	6.86 <sup>c</sup> ± 3.82	0.94 <sup>c</sup> ± 0.51
10	5	2.39 <sup>c</sup> ± 1.55	0.32 <sup>c</sup> ± 0.21
<b>C.V. (%)</b>		<b>5.65</b>	<b>5.49</b>

Letras distintas (a-b-c) en la misma columna indican diferencia estadística (P<0.05)

AP=Código de identificación de película comercial

### **Película CH.**

La película CH presentó significancia estadística en el factor simulante sobre la MG (P<0.05), la temperatura no fue significativa y no existió interacción entre los factores (P≥0.05). Los valores más altos de MG se observaron en los tratamientos etanol al 50%, 40 °C y etanol al 50%, 5 °C, los cuales fueron significativamente diferentes a los otros tratamientos (Cuadro 4). Ningún tratamiento superó los LMG establecidos por la UE.

Se observó la misma tendencia de migración que en la película AP, las partículas migran hacia el simulante graso (etanol al 50%) a pesar de variar las temperaturas de contacto. Cuando el simulante es acuoso la capacidad de extracción es menor y la tendencia de migración se orienta a altas temperaturas, confirmando otros estudios que determinaron mayores niveles de migración de DEHP a 37 °C que a 24 °C en tubos de infusión médica (Rose *et al.* 2012). Grob *et al.* (2007) determinaron valores de MG de 25-36 mg/dm<sup>2</sup> en cinco películas de PVC con simulante etanol al 95% a 40 °C y 10 días de contacto, valores que superan en gran magnitud los resultados obtenidos en los tratamientos del estudio (Cuadro 4), lo cual puede atribuirse a la alta concentración de etanol en el simulante, teniendo mayor capacidad de extracción de compuestos.

Cuadro 4. Resultados de migración global película CH

Simulante (% etanol)	Temperatura (°C)	mg/kg simulante	mg/dm <sup>2</sup> envase
10	40	7.56 <sup>b</sup> ± 0.72	1.01 <sup>b</sup> ± 0.09
10	5	4.71 <sup>b</sup> ± 1.67	0.63 <sup>b</sup> ± 0.22
50	40	54.53 <sup>a</sup> ± 14.35	6.97 <sup>a</sup> ± 1.83
50	5	49.88 <sup>a</sup> ± 4.64	6.39 <sup>a</sup> ± 0.63
<b>C.V. (%)</b>		<b>24.52</b>	<b>24.42</b>

Letras distintas (a-b) en la misma columna indican diferencia estadística (P<0.05)

CH=Código de identificación de película comercial

### Película GH.

En la película GH hubo significancia estadística en el factor simulante y el factor temperatura sobre la MG, y existió interacción entre estos dos factores (P<0.05). El valor más alto de MG en esta película se observó en el tratamiento etanol al 50%, 5 °C, el cual fue significativamente diferente al resto de tratamientos (Cuadro 5). La tendencia de la MG de esta película tiene una orientación diferente a la de AP y CH, puesto que a temperaturas de 5 °C se presentaron valores más altos de MG que a 40 °C, pero manteniendo la preferencia por el simulante graso que el acuoso. Lo anterior se debe a que la película GH contenía únicamente el plastificante DEHT, el cual tiene un comportamiento diferente al DEHP, presente en AP y CH. El factor más influyente sobre la migración en esta película fue la temperatura. Ningún tratamiento superó el LMG establecido por la UE.

Bernard y colaboradores reportaron un valor de MG de 89.55 mg/kg en simulante etanol al 50% expuestos a 40 °C con 10 días de contacto en tubos de infusión médica recubiertos por DEHT (Bernard *et al.* 2015), valor que supera en 7.58 veces a la MG de GH en el tratamiento etanol al 50%, 40 °C, lo que puede deberse a que la concentración inicial de DEHT en los tubos médicos de Bernard fue de 28% mientras que en la película GH fue de 16.43%.

Cuadro 5. Resultados de migración global película GH

Simulante (% etanol)	Temperatura (°C)	mg/kg simulante	mg/dm <sup>2</sup> envase
10	40	6.77 <sup>b</sup> ± 0.85	0.93 <sup>b</sup> ± 0.11
10	5	14.11 <sup>b</sup> ± 3.46	1.89 <sup>b</sup> ± 0.46
50	40	10.43 <sup>b</sup> ± 3.14	1.35 <sup>b</sup> ± 0.40
50	5	27.86 <sup>a</sup> ± 4.08	3.58 <sup>a</sup> ± 0.50
<b>C.V. (%)</b>		<b>21.18</b>	<b>20.69</b>

Letras distintas (a-b) en la misma columna indican diferencia estadística (P<0.05)

GH=Código de identificación de película comercial

### **Película RY.**

La MG en la película RY estuvo influenciada por la temperatura y el tipo de simulante, existió interacción entre estos factores ( $P < 0.05$ ). El valor más alto de MG se observó en el tratamiento etanol al 50%, 40 °C, el cual fue significativamente diferente a los otros tratamientos (Cuadro 6). La MG de esta película tiene un comportamiento similar al de AP y CH, los valores más altos de MG se direccionan hacia los simulantes grasos y temperaturas de 40 °C, siendo el tipo de simulante el factor más influyente sobre la migración, sin embargo, la película RY estaba plastificada con DEHT al igual que GH, teniendo estas dos películas un comportamiento de MG diferente, lo cual puede deberse a la ausencia de DEHT en el residuo de MG en RY, predominando otros compuestos no ftálicos, dichos valores se confirman en los resultados de ME. Ningún tratamiento de la película RY superó los LMG establecidos por la UE (Cuadro 6). Los resultados de MG estuvieron más bajos que lo reportado por Bernard y colaboradores en 3.69 a 14.84 veces, debido a la baja concentración de DEHT en esta película (Bernard *et al.* 2015).

Cuadro 6. Resultados de migración global película RY

<b>Simulante (% etanol)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>mg/kg simulante</b>	<b>mg/dm<sup>2</sup> envase</b>
10	40	5.65 <sup>b</sup> ± 0.17	0.76 <sup>b</sup> ± 0.02
10	5	6.87 <sup>b</sup> ± 2.52	0.93 <sup>b</sup> ± 0.34
50	40	19.05 <sup>a</sup> ± 5.51	2.42 <sup>a</sup> ± 0.71
50	5	9.85 <sup>b</sup> ± 1.39	1.25 <sup>b</sup> ± 0.21
<b>C.V. (%)</b>		<b>30.37</b>	<b>30.39</b>

Letras distintas (a-b) en la misma columna indican diferencia estadística ( $P < 0.05$ )

RY=Código de identificación de película comercial

### **Curva de calibración.**

Se realizaron dos curvas, una para cada plastificante en estudio: DEHP y DEHT. Ambas curvas presentaron un comportamiento lineal, con  $R^2$  de 0.9934 para DEHP y 0.9781 para DEHT (Figuras 4 y 5). Valores de  $R^2$  cercanos a 1 indican alta representatividad del modelo lineal y alta relación entre las variables (Martinez Rodriguez 2005). Los límites de detección para migración específica (ME) en GC-MS fueron 0.25 mg DEHP/ kg simulante y 2.5 mg DEHT/kg simulante. Krongauz y colaboradores realizaron curvas estyares de calibracion para DEHP y DEHT, y obtuvieron valores de  $R^2$  de 0.99 y 0.998 respectivamente, considero estos resultados con un ajuste adecuado (Krongauz *et al.* 2015). Es importante tener un  $R^2$  alto al realizar curvas estándar pues da confiabilidad del modelo obtenido.

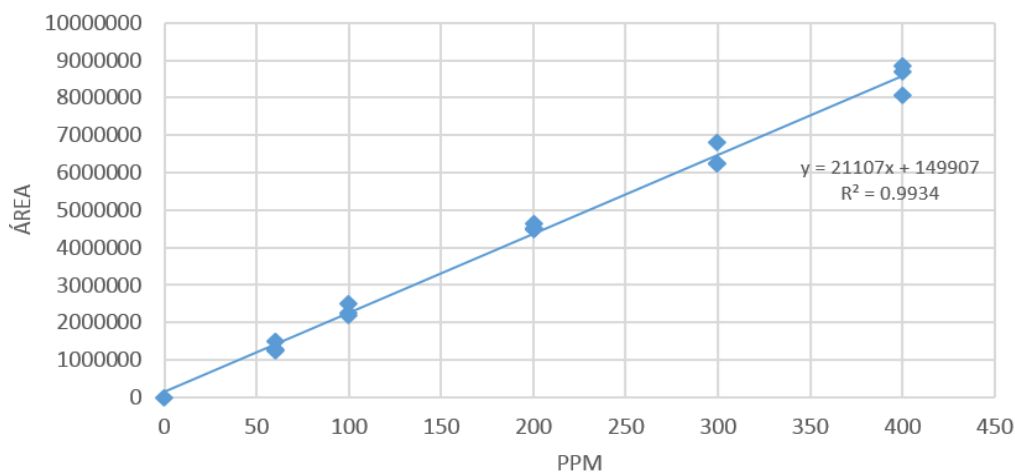


Figura 4. Curva de calibración Di (2-ethylhexyl) tereftalato (DEHT)

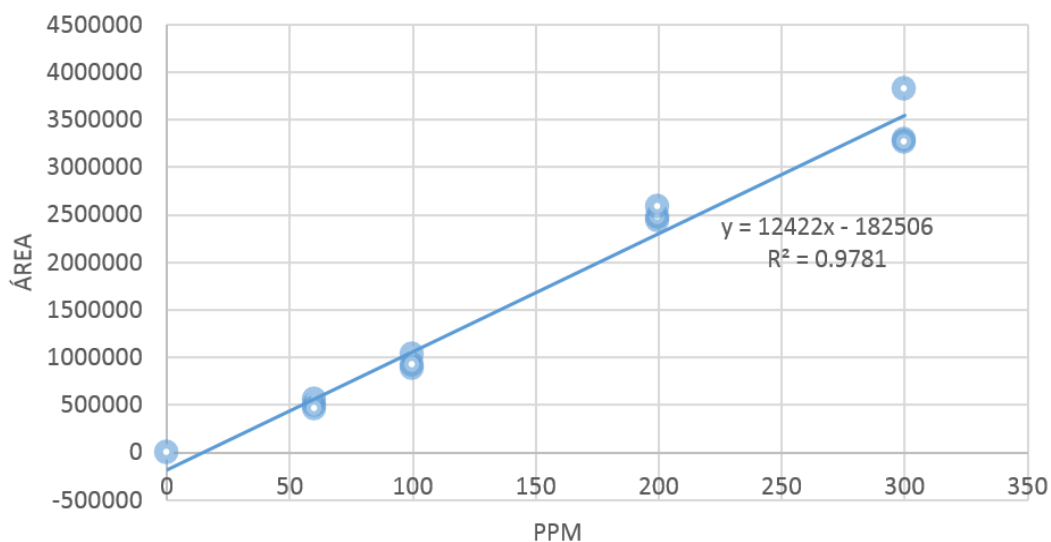


Figura 5. Curva de calibración Bis (2-etilhexilo) ftalato (DEHP)

Los iones principales que se observaron en el compuesto DEHP con pico en GC-MS al tiempo de retención de  $18.367 \pm 0.072$  minutos fueron el 149 y 167  $m/z$  con abundancias superiores al 50%, y en menor abundancia los iones 57, 71 y 279  $m/z$  (Figura 6). Según Jeilani *et al.* (2011) el ion más intenso y sobresaliente determinado para ftalatos es el 149  $m/z$ , que corresponde al anhídrido ftálico protonado. Friocourt *et al.* (1980) determinaron el %TIC (cuenta total de iones) de DEHP, los cuales fueron 149  $m/z$  con 26.5% y 167  $m/z$  con 13.3%. También Yin *et al.* (2014) determinaron los mismos iones en este compuesto, confirmando la presencia del DEHP al tiempo de retención descrito.

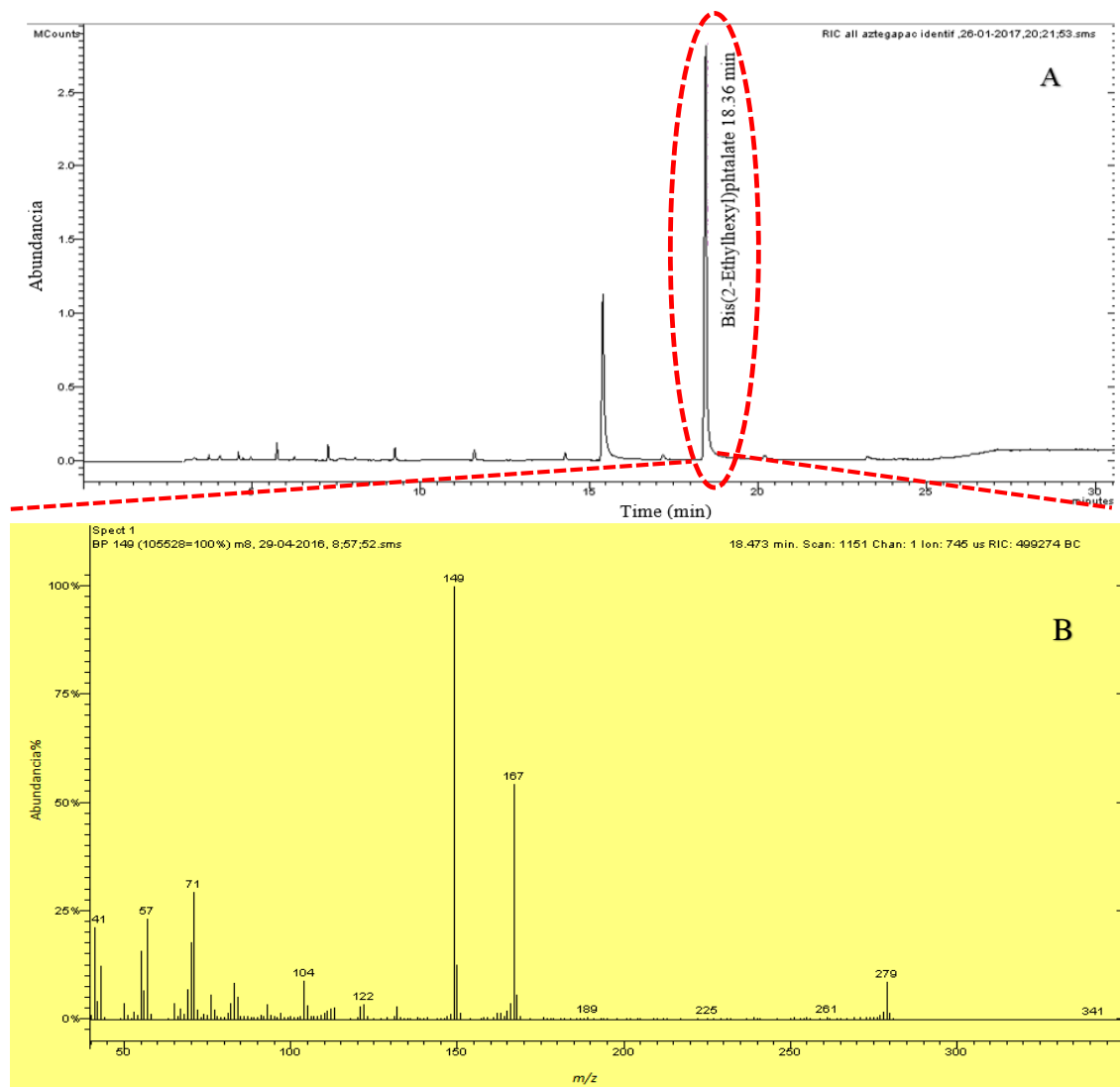


Figura 6. A. Cromatograma de estándar de Bis (2-etilhexilo) ftalato (DEHP) B. Iones de Bis (2-etilhexilo) ftalato (DEHP)

Los iones encontrados en el compuesto DEHT con pico en GC-MS al tiempo de retención de  $23.174 \pm 0.070$  minutos fueron 261 y 70  $m/z$  con abundancias superiores a 70%, y los iones 149 y 55  $m/z$  con abundancias superiores a 50% (Figura 7), siendo estos los mismos iones encontrados por Nagorka *et al.* (2011) quienes reportan que los principales iones del DEHT son 261, 70, 112, 149 y 279  $m/z$ , la presencia de los iones 261 y 70  $m/z$  únicamente se observa en DEHT y no en DEHP, confirmando la presencia de dicho compuesto al tiempo de retención mencionado.

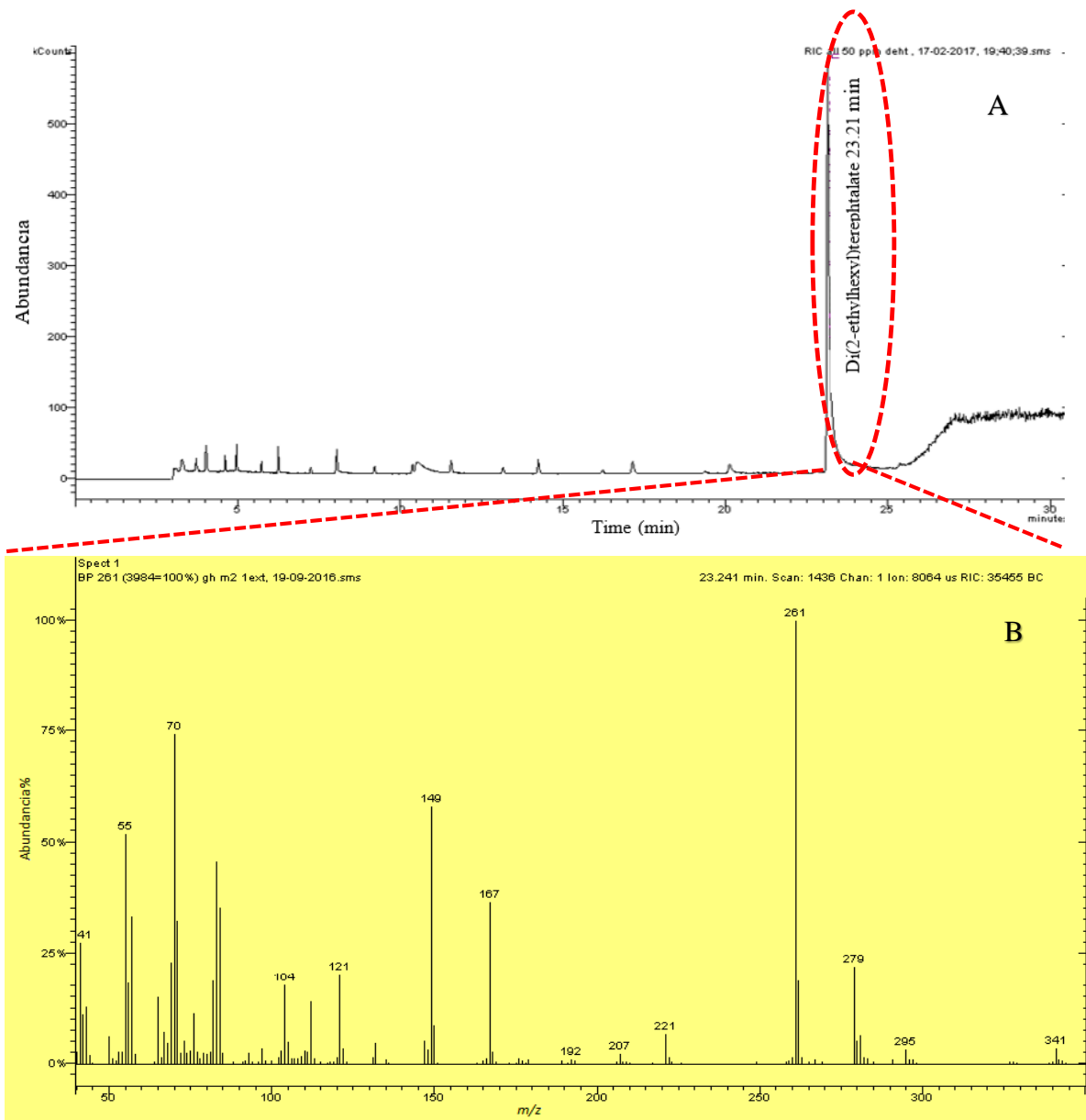


Figura 7. A. Cromatograma de estándar de Di (2-ethylhexyl) tereftalato (DEHT) B. Iones de Di (2-ethylhexyl) tereftalato (DEHT)

### Migración Específica (ME).

#### ME de película AP.

Únicamente se detectó el compuesto DEHP en los tratamientos expuestos a simulante graso (etanol al 50%), para los expuestos a simulante acuoso (etanol al 10%) los valores de migración de DEHP estuvieron por debajo del límite de detección del equipo, la temperatura no fue un factor influenciante sobre la migración ( $P \geq 0.05$ ). Rose *et al.* (2012) afirman que las migraciones de DEHP en tubos de infusión médica se incrementan al aumentar la temperatura de 24 a 37 °C, pero existe alta influencia de la solución en contacto con los

tubos, siendo los valores de migración en soluciones acuosas bajos en comparación con soluciones lipofílicas, dada la alta lipoficidad del DEHP.

La migración en los tratamientos con simulantes acuosos de la película AP no fue detectada por el equipo GC-MS, lo que nos indica una baja capacidad de extracción de ftalatos tipo DEHP en alimentos acuosos. Rose *et al.* (2012) reportan migraciones de  $18.94 \times 10^{-3}$  mg DEHP/kg en soluciones acuosas, valores por debajo del límite de detección de DEHP por el equipo (0.25 mg/kg), siendo coherente no detectar el compuesto en los tratamientos con simulante etanol al 10% en el estudio.

Los tratamientos en contacto con simulante graso presentaron migraciones de DEHP muy altas, 59.26 y 44.84 mg/kg (7.66 y 5.64 mg/dm<sup>2</sup>) (Cuadro 7), superando los límites establecidos por la UE en 38.50 veces para el tratamiento etanol 50%, 40 °C y 28.89 veces para etanol al 50%, 5 °C. La UE establece un LME para DEHP de 1.5 mg/kg simulante (UE 2011). Coltro *et al.* (2014) estudiaron la migración de DEHP en películas de PVC hacia simulante aceite de oliva a 40 °C y 10 días de contacto y reportaron valores desde 19.3-50.4 mg/dm<sup>2</sup> de envase, valores muy alejados a los obtenidos (Cuadro 7) debido al diferencial lipofílico de los simulantes.

Por cada mg de residuo migrado desde la película AP, únicamente 522.64 µg correspondían al DEHP para el tratamiento etanol 50%, 40 °C y 506.83 µg, para el tratamiento etanol 50%, 5 °C (Cuadro 7). Por lo tanto, el 52.26% y 50.68% de la MG correspondió a DEHP en los simulantes grasos, el resto de la MG puede atribuirse a adipatos, puesto que el pico sobresaliente en el cromatograma a los 15 minutos corresponde a este compuesto. Goulas *et al.* (2000) determinaron migración del compuesto di-etilhexil adipato (DEHA) desde películas de PVC hacia quesos duros y suaves con valores de 133.9 a 345.4 mg/kg, confirmando la presencia de DEHA en estos materiales de empaque. Nabaie *et al.* (2006) determinaron toxicidad reproductiva en ratas que recibieron dosis de 25,000 ppm de DEHP, sin embargo, al ser tratadas con DEHA a la misma concentración no observaron tal toxicidad. En los simulantes acuosos la gran mayoría del residuo migrado se atribuye a otros compuestos no ftálicos.

Cuadro 7. Resultados de migración específica de DEHP película AP

Simulante (% etanol)	Temperatura (°C)	DEHP		
		µg/mg residuo migrado	mg /kg simulante	mg /dm <sup>2</sup> envase
10	40	ND	ND	ND
10	5	ND	ND	ND
50	40	522.64 <sup>a</sup> ± 125.34	59.26 <sup>a</sup> ± 16.12	7.66 <sup>a</sup> ± 2.05
50	5	506.83 <sup>a</sup> ± 74.04	44.84 <sup>a</sup> ± 7.80	5.74 <sup>a</sup> ± 0.84
<b>C.V. (%)</b>		<b>10.13</b>	<b>14.27</b>	<b>14.94</b>

Letras distintas (a-b) en la misma columna indican diferencia estadística (P<0.05)

ND=Valores por debajo del límite de detección del GC-MS (0.25 mg/kg simulante)

DEHP= Bis (2-etilhexilo) ftalato, AP=Código de identificación de película comercial

### ME de película CH.

En la película CH se determinaron valores similares a los de la película AP, la tendencia de migración del compuesto DEHP se orientó por los simulantes grasos, los niveles de migración para simulantes acuosos se encontraron por debajo del límite de detección del equipo, la temperatura nuevamente no fue un factor significativo sobre la MG ( $P \geq 0.05$ ) (Cuadro 8).

Los dos tratamientos expuestos a simulantes grasos presentaron niveles de ME de DEHP superiores al LME (1.5 mg/kg simulante) en 18.84 veces para el tratamiento etanol 50%, 40 °C y 18.91 veces para etanol 50%, 5 °C. Estos valores concuerdan con las restricciones de uso del DEHP según la UE, la cual establece que el DEHP debe utilizarse solo como plastificante en materiales y objetos plásticos que estén en contacto con alimentos no grasos (UE 2011). La afinidad química entre las moléculas del empaque y del alimento tienen fuerte influencia sobre la migración de compuestos al alimento (Desobry 2000), todos los ftalatos son ésteres, producidos por la interacción entre un alcohol y un anhídrido ftálico (Fasano *et al.* 2012), y su afinidad con compuestos lipídicos es alta, por tal razón el DEHP tiende a migrar hacia el simulante graso.

Los valores de ME de DEHP en la película CH fueron más bajos que AP. Sin embargo, el contenido de DEHP presente en el residuo migrado fue mayor en CH, con valores de 53.83% y 59.90% para los tratamientos etanol 50%, 40 °C y etanol 50%, 5 °C respectivamente (Cuadro 8). Estos valores indican que en la película AP migraron más componentes ajenos a los ftalatos que en la película CH, pudiendo ser estos adipatos, observados en el cromatograma. Para los tratamientos con simulante acuoso la gran mayoría del residuo migrado se atribuye a compuestos no ftálicos.

Cuadro 8. Resultados de migración específica de DEHP película CH

Simulante (% etanol)	Temperatura (°C)	DEHP		
		µg mg residuo migrado	mg /kg simulante	mg /dm <sup>2</sup> envase
10	40	ND	ND	ND
10	5	ND	ND	ND
50	40	538.34 <sup>a</sup> ± 55.94	29.76 <sup>a</sup> ± 9.93	3.80 <sup>a</sup> ± 1.27
50	5	599.00 <sup>a</sup> ± 35.89	29.87 <sup>a</sup> ± 3.28	3.82 <sup>a</sup> ± 0.44
<b>C.V. (%)</b>		<b>2.56</b>	<b>18.22</b>	<b>17.69</b>

Letras distintas (a-b) en la misma columna indican diferencia estadística ( $P < 0.05$ )

ND=Valores por debajo del límite de detección del GC-MS (0.25 mg/kg simulante)

DEHP= Bis (2-etilhexilo) ftalato, CH=Código de identificación de película comercial

### ME de película GH.

El compuesto DEHT presente en la película GH no fue detectado en ME por el GC-MS en los tratamientos etanol 10%, 40 °C, etanol 10%, 5 °C y etanol 50%, 40 °C, por lo que su migración se encuentra por debajo de 2.5 mg/kg (Cuadro 9). El tratamiento etanol 50%, 5 °C fue el único donde se presentó migración del DEHT, (Cuadro 9), resultado que



concuera con la MG de esta película, donde el mismo tratamiento tuvo los valores más altos. El DEHT tiende a migrar más en simulantes grasos al estar expuesto a bajas temperaturas.

Los valores de migración de DEHT reportados para esta película son muy bajos comparados con los valores de AP o CH, debido a que el plastificante presente en esta película (DEHT) es un ftalato de la nueva generación, y se ha determinado que presenta menores niveles de migración hacia el alimento en relación que el DEHP (Earla y Braslau 2014). El arreglo estructural y patron de sustitucion "*para*" del DEHT hace que tenga una posición espacial plana, haciendolo mas compatible con la cadena del polímero de PVC, (Tüzüm Demir y Ulutan 2012), reduciendo la difusión de moléculas y la migración. Para el compuesto DEHT no existe un LME establecido por la UE, por lo que se toma como referencia el LMG (60 mg DEHT/kg simulante), valor que no fue superado por ningún tratamiento. El DEHT se considera un compuesto con bajo puntaje carcinogénico, no es muta génico, no altera los órganos reproductivos y no es considerado como disruptor endocrino (GreenScreen™ 2012).

En el tratamiento etanol 50%, 5 °C por cada mg de residuo migrado 137.08 µg correspondían a DEHT (Cuadro 9). Lo anterior significa que de toda la MG el 13.71% era DEHT y el resto fueron componentes ajenos a ftalatos. En esta película también se determinó presencia de adipatos, a los cuales se les atribuye el resto de MG. Para los otros tres tratamientos la totalidad del residuo migrado se atribuye a componentes no ftálicos.

Cuadro 9. Resultados de migración específica de DEHT película GH

Simulante (% etanol)	Temperatura (°C)	DEHT		
		µg mg residuo migrado	mg /kg simulante	mg /dm <sup>2</sup> envase
10	40	ND	ND	ND
10	5	ND	ND	ND
50	40	ND	ND	ND
50	5	137.08 ± 19.51	3.69 ± 0.12	0.48 ± 0.02

ND=Valores por debajo del límite de detección del GC-MS (2.5 mg/kg simulante)

DEHT= Di (2-etilhexil) tereftalato, GH=Código de identificación de película comercial

### ME de película RY.

No fue detectado el compuesto DEHT en ninguno de los tratamientos de esta película (Cuadro 10), debido a que esta película únicamente contenía el compuesto DEHT en una concentración baja (1.38%), además, estudios previos han demostrado niveles bajos de migración para este compuesto (Earla y Braslau 2014).

Las películas RY y GH estaban plastificadas con el compuesto DEHT, a pesar de ello presentaron comportamientos diferentes en MG, lo que puede deberse a que la totalidad del residuo migrado de RY corresponde a compuestos no ftálicos, mientras que en la película GH en el tratamiento etanol 50%, 5 °C el 13.71% de su migración fue DEHT.

El residuo migrado en RY puede ser atribuido a compuestos tipo adipatos debido a que en el cromatograma de esta película también se encontró el pico predominante a los 15 minutos, pudiendo ser el compuesto más abundante del residuo migrado. Los adipatos se han reportado con baja toxicidad. Dalgaard *et al.* (2003) determinaron que el DEHA no indujo efectos antagonistas, supresión hormonal e inhibición en los efectos biológicos de andrógenos, daños observados por el DEHP. La migración de DEHA también es regulada por la UE, pero debido a su baja toxicidad es permitido hasta 18 mg/kg, y no exige un límite de concentración en el envase (UE 2011).

Cuadro 10. Resultados de migración específica de DEHT película RY

Simulante (% etanol)	Temperatura (C)	DEHT		
		$\mu\text{g mg residuo}$ migrado	mg /kg simulante	mg /dm <sup>2</sup> envase
10	40	ND	ND	ND
10	5	ND	ND	ND
50	40	ND	ND	ND
50	5	ND	ND	ND

ND=Valores por debajo del límite de detección del GC-MS (2.5 mg/kg simulante).

DEHT= Di (2-etilhexil) tereftalato, RY=Código de identificación de película comercial.

## 4. CONCLUSIONES

- La migración global de la película AP superó el límite establecido por la UE en los tratamientos en contacto con simulante graso. La migración específica de DEHP en las películas AP y CH superaron el límite establecido por la UE en los tratamientos en contacto con simulante graso, las películas GH y RY no superaron ningún límite de migración.
- La temperatura fue un factor influenciante sobre la migración global, excepto en la película CH. En migración específica de DEHP la temperatura no tuvo influencia, para DEHT la temperatura si influyó sobre la migración. La temperatura de 40 °C resultó con valores mayores de migración que a 5 °C cuando el compuesto migrado era DEHP, en DEHT los valores de migración fueron mayores a 5 °C.
- El tipo de simulante fue el factor de mayor influencia sobre la migración global y específica, los tratamientos en contacto con etanol al 50% fueron los que presentaron valores mayores de migración.
- Las películas AP y CH no son aptas para entrar en contacto con alimentos grasos en condiciones de almacenamiento en refrigeración o temperatura ambiente; para alimentos acuosos no hay evidencias que muestren que debería haber restricción en el uso de estas películas. Las películas GH y RY son aptas para entrar en contacto con alimentos grasos y acuosos a temperatura ambiente y refrigeración.

## 5. RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas de flexibilidad y adhesividad a las películas para determinar la influencia del plastificante sobre estas características.
- Realizar la toma de pesos de cápsulas de porcelana en una habitación con condiciones de temperatura y humedad relativa controlada para optimizar la estabilización de pesos.
- Evitar la contaminación física del residuo migrado por partículas dispersas en el aire, principalmente en la etapa de evaporación del simulante alimentario.
- Realizar otro estudio utilizando otros solventes como hexano para diluir el residuo migrado en lugar de metanol.
- Utilizar otras temperaturas de exposición que se adapten a las utilizadas comúnmente en la región centroamericana.

## 6. LITERATURA CITADA

Arvanitoyannis IS, Kotsanopoulos KV. 2014. Migration Phenomenon in Food Packaging. Food–Package Interactions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation—A Review. *Food Bioprocess Technol.* 7:21–36. doi:10.1007/s11947-013-1106-8.

Bernard L, Cueff R, Breyse C, Décaudin B, Sautou V. 2015. Migrability of PVC plasticizers from medical devices into a simulant of infused solutions. *Int J Pharm.* 485(1-2):341–347. doi:10.1016/j.ijpharm.2015.03.030.

Bustamante P, Lizama B, Olaíz G, Vázquez F, (Sin especificar), (Sin especificar), (Sin especificar), (Sin especificar). 2001. Ftalatos y efectos en la salud. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental.* 17(4):205–215. ISSN: 0188-4999.

Cao XL. 2010. Phthalate Esters in Foods: Sources, Occurrence, and Analytical Methods. *FOOD SCI F.* 9:21–44. doi:10.1111/j.1541-4337.2009.00093.x.

Catalá R, Gavara R. 2002. Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos. Burjassot (Valencia): Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. ISBN: 84-920942-4-9.

CE (Comisión Europea) 2006. REGLAMENTO (CE) No 1907/2006 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 18 de diciembre de 2006, Diario Oficial de la Unión Europea (2006).

Cedillos LA, Cano Robles FK. 2012. A más de una década de los estudios de Ftalatos en México: Género, ambiente y contaminación por sustancias químicas.

Chapman J, Lawlor A, Weir E, Quilty B, Regan F. 2010. Phthalate doped PVC membranes for the inhibition of fouling. *J Memb Sci.* 365(1-2):180–187. doi:10.1016/j.memsci.2010.09.003.

Coltro L, Pitta JB, da Costa PA, Fávoro Perez MÂ, Araújo VA de, Rodrigues R. 2014. Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: A comparative study. *Food Control.* 44:118–129. doi:10.1016/j.foodcont.2014.03.058.

Dalgaard M, Hass U, Vinggaard AM, Jarfelt K, Lam HR, Sorensen LK, Sommer HM, Ladefoged O. 2003. Di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) induced developmental toxicity but not antiandrogenic effects in pre- and postnatally exposed Wistar rats. *Reprod Toxicol.* 17(2):163–170. doi:10.1016/S0890-6238(02)00149-1.

De Anda YB, Soto Valdez H, Peralta E. 2017. Identificación y cuantificación de ftalatos por CG-MS en materiales de envases presentes en el mercado regional [Tesis]. Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, Hermosillo, Sónora, México. 125 p.

Desobry S. 2000. Packaging/fatty food interactions. *OCL (Oléagin. Corps gras, Lipides).* 7(5):427–430. doi:10.1051/ocl.2000.0427.

Earla A, Braslau R. 2014. Covalently Linked Plasticizers: Triazole Analogues of Phthalate Plasticizers Prepared by Mild Copper-Free “Click” Reactions with Azide-Functionalized PVC. *Macromol. Rapid Commun.* 35(6):666–671. doi:10.1002/marc.201300865.

Fasano E, Bono-Blay F, Cirillo T, Montuori P, Lacorte S. 2012. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging. *Food Control.* 27(1):132–138. doi:10.1016/j.foodcont.2012.03.005.

Friocourt MP, Picart D, Flosch HH. 1980. Mass spectral fragmentation of phthalic acid esters. *Biol. Mass Spectrom.* 7(5):193–200. doi:10.1002/bms.1200070504.

Goulas AE, Anifantaki KI, Kolioulis DG, Kontominas MG. 2000. Migration of di-(2-ethylhexylexyl)Adipate Plasticizer from Food-Grade Polyvinyl Chloride Film into Hard and Soft Cheeses. *Journal of Dairy Science.* 83(8):1712–1718. doi:10.3168/jds.S0022-0302(00)75040-5.

GreenScreen™. 2012. Di(2-ethylhexyl) terephthalate (DEHT) (CAS #6422-86-2) GreenScreen™ Assessment. GreenScreen™ Version 1.2 Reporting Template; [Consultado 2017 Mar 30]. [http://www.greenchemistryandcommerce.org/documents/DEHTVERIFIEDASSESSMENT\\_final.pdf](http://www.greenchemistryandcommerce.org/documents/DEHTVERIFIEDASSESSMENT_final.pdf).

Grob K, Pfenninger S, Pohl W, Laso M, Imhof D, Rieger K. 2007. European legal limits for migration from food packaging materials: 1. Food should prevail over simulants; 2. More realistic conversion from concentrations to limits per surface area. PVC cling films in contact with cheese as an example. *Food Control.* 18(3):201–210. doi:10.1016/j.foodcont.2005.09.015.

Jeilani YA, Cardelino BH, Ibeanusi VM. 2011. Density functional theory and mass spectrometry of phthalate fragmentations mechanisms: modeling hyperconjugated carbocation and radical cation complexes with neutral molecules. *J Am Soc Mass Spectrom.* 22(11):1999–2010. doi:10.1007/s13361-011-0215-8.

Krongauz VV, Ling MT, O'Connell J. 2015. Revisiting analysis of phthalate plasticizers concentration in poly(vinyl chloride). *J Vinyl Addit Technol.* 21(3):197–204. doi:10.1002/vnl.21396.

Li X, Xiong W, Lin H, Zhuo L, Lv S, Tang X, Chen M, Zou Z, Lin Z, Qiu B. 2013. Analysis of 16 phthalic acid esters in food simulants from plastic food contact materials by LC-ESI-MS/MS. *J Sep Sci.* 36(3):477–484. doi:10.1002/jssc.201200689.

Martinez Rodriguez E. 2005. Errores frecuentes en la interpretación del coeficiente de determinación lineal. *Anuario Jurídico y Económico Escurialense.* 315–332. ISSN: 1133-3677.

Nabae K, Doi Y, Takahashi S, Ichihara T, Toda C, Ueda K, Okamoto Y, Kojima N, Tamano S, Shirai T. 2006. Toxicity of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and di(2-ethylhexyl)adipate (DEHA) under conditions of renal dysfunction induced with folic acid in rats: enhancement of male reproductive toxicity of DEHP is associated with an increase of the mono-derivative. *Reprod Toxicol.* 22(3):411–417. doi:10.1016/j.reprotox.2006.07.003.

Nagorka R, Conrad A, Scheller C, Sussenbach B, Moriske H-J. 2011. Diisononyl 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid (DINCH) and Di(2-ethylhexyl) terephthalate (DEHT) in indoor dust samples: concentration and analytical problems. *Int J Hyg Environ Health.* 214(1):26–35. doi:10.1016/j.ijheh.2010.08.005.

Ortega JA, Tortajada F, Molini Menchón N, López Andreu JA, García C, Cánovas Conesea CA, Aliaga Vera J, Alcón Sáez IJ, Martín O. 2002. Hospital sostenible (parte I). Exposición pediátrica a cloruro de polivinilo y ftalatos. Medidas preventivas. *Rev. Esp. Pediatr.* 58(4):251–266. [https://noharm.org/sites/default/files/lib/downloads/espanol/Exposicion\\_Pediatrica\\_a\\_PVC.pdf](https://noharm.org/sites/default/files/lib/downloads/espanol/Exposicion_Pediatrica_a_PVC.pdf).

Pinto G, Martin M, editors. 2012. Enseñanza y Divulgación de la Química y la Física. Madrid, España: IBERGARCETA PUBLICACIONES, S.L. 489 p. ISBN: 978-84-1545-224-9.

Rose RJ, Priston MJ, Rigby-Jones AE, Sneyd JR. 2012. The effect of temperature on di(2-ethylhexyl) phthalate leaching from PVC infusion sets exposed to lipid emulsions. *Anaesthesia.* 67(5):514–520. doi:10.1111/j.1365-2044.2011.07006.x.

Tüzüm Demir AP, Ulutan S. 2012. Migration of phthalate and non-phthalate plasticizers out of plasticized PVC films into air. *J. Appl. Polym. Sci.* 77:1948–1961. doi:10.1002/app.38291.

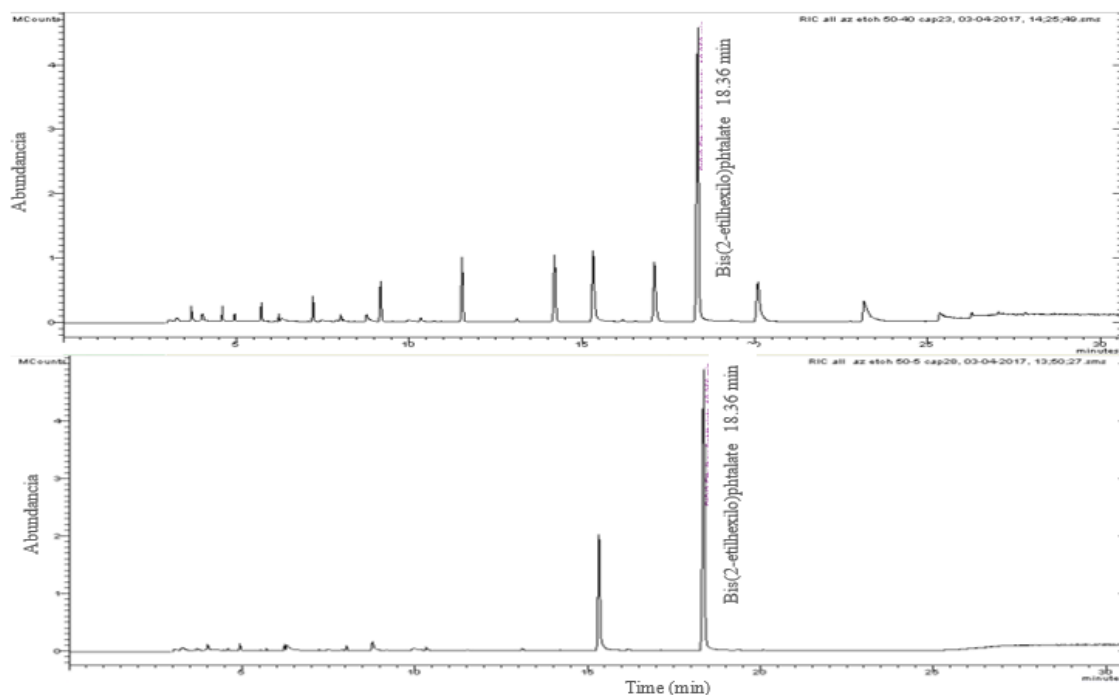
UE (Unión Europea) 2011. Reglamento (UE) no 10/2011 de la Comisión, de 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos, Diario Oficial de la Unión Europea. (UE) No. 10/2011 (2011).

Yin P, Chen H, Liu X, Wang Q, Jiang Y, Pan R. 2014. Mass Spectral Fragmentation Pathways of Phthalate Esters by Gas Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Anal Lett.* 47(9):1579–1588. doi:10.1080/00032719.2013.879658.

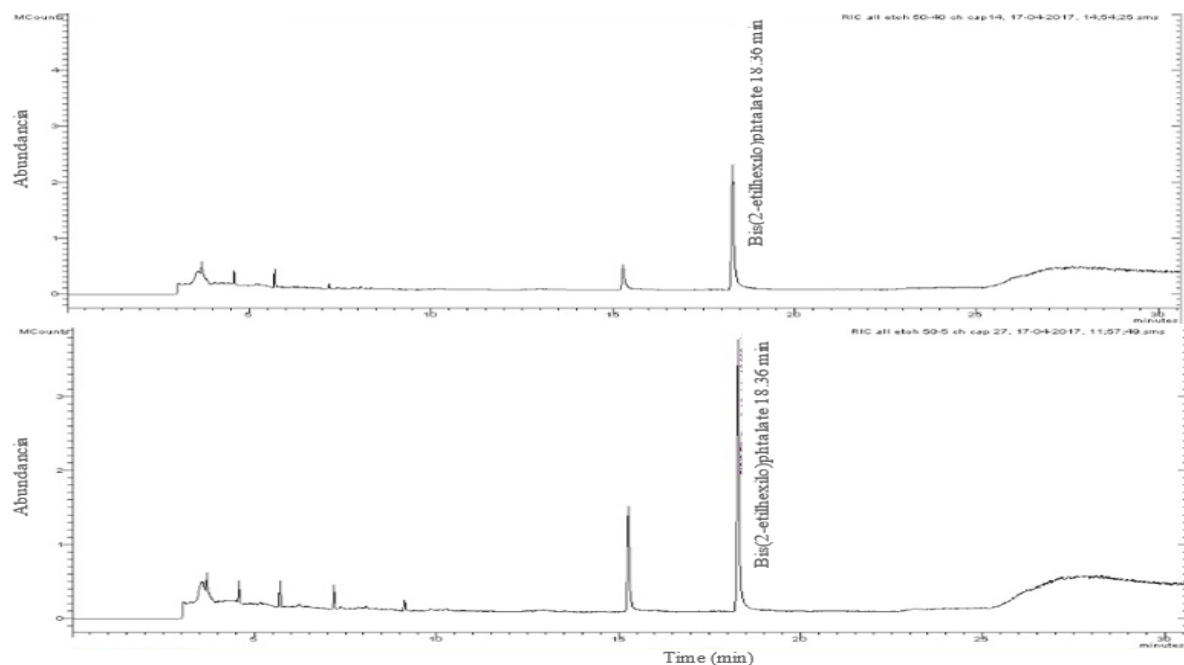


## 7. ANEXOS

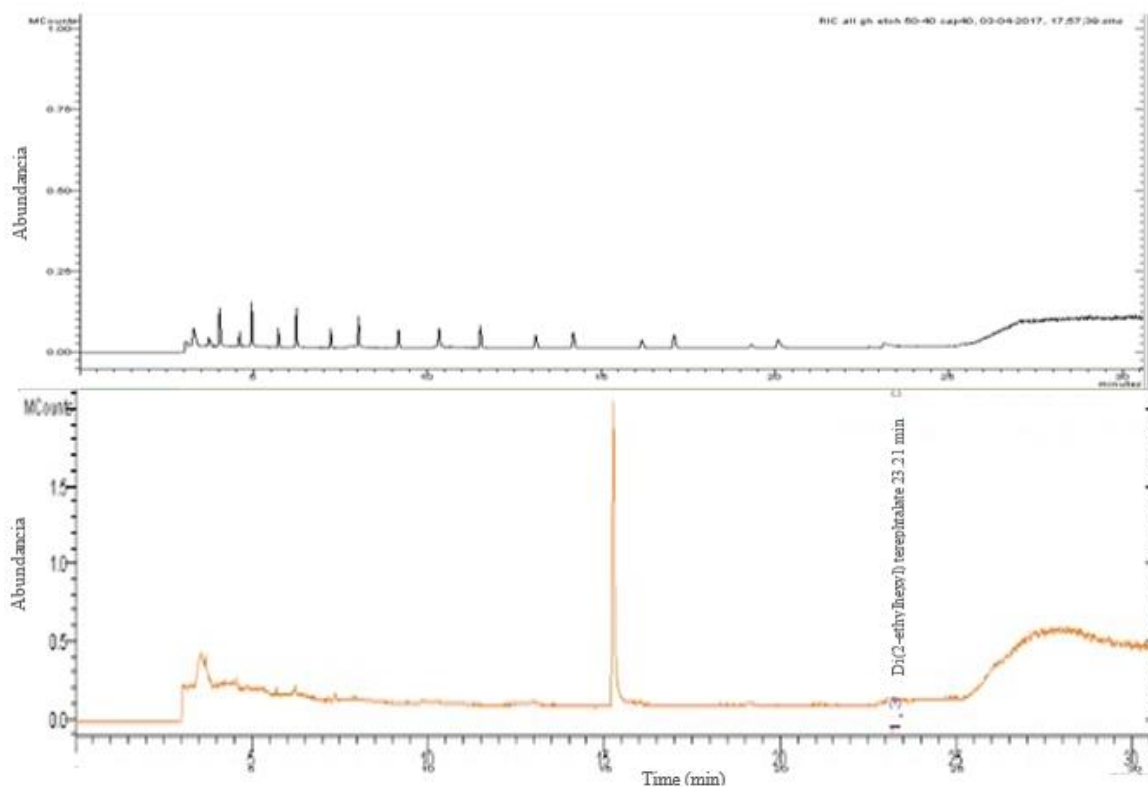
**Anexo 1.** Cromatograma de Bis (2-etilhexilo) ftalato (DEHP) presente en película AP: A. Tratamiento etanol 50%, 40 °C, B. Tratamiento etanol 50%, 5 °C.



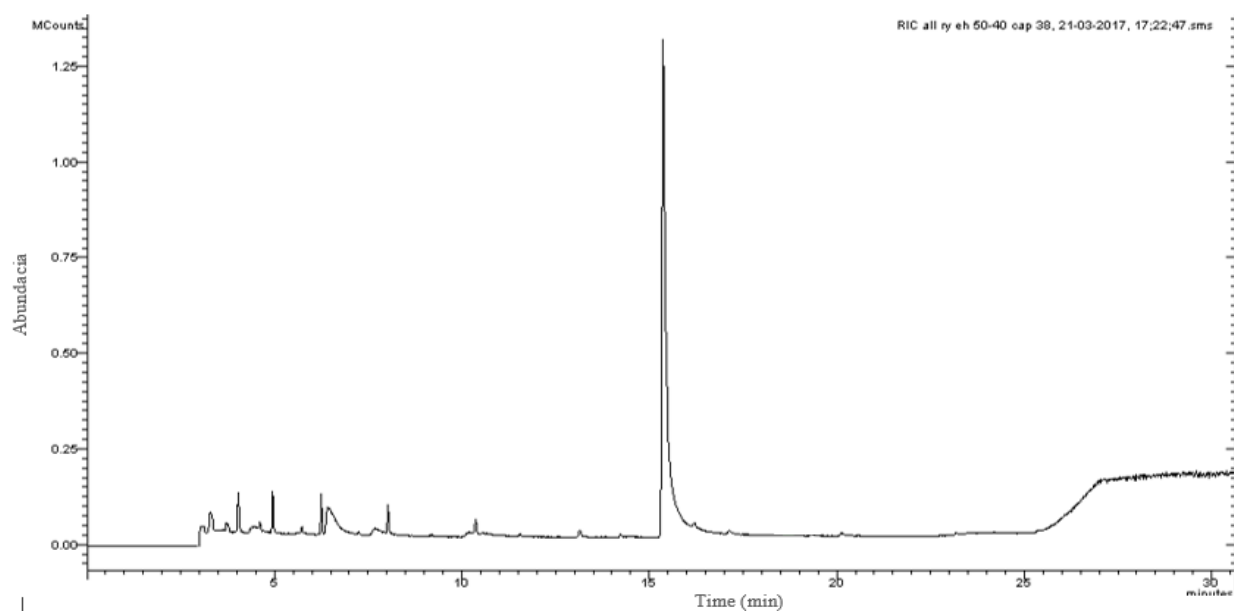
**Anexo 2.** Cromatograma de Bis (2-etilhexilo) ftalato (DEHP) presente en la película CH: A. Tratamiento etanol 50%, 40 °C, B. Tratamiento etanol 50%, 5 °C.



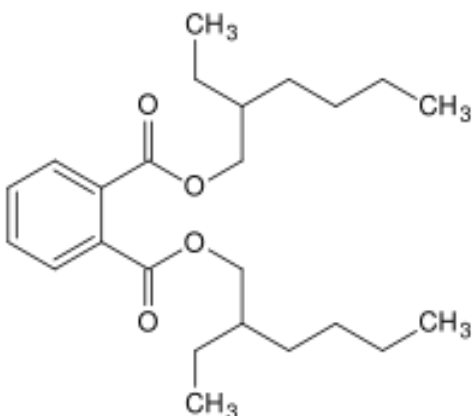
**Anexo 3.** Cromatograma de Di (2-ethylhexyl) tereftalato (DEHT) presente en la película GH: A. Tratamiento etanol 50%, 40 °C, B. Tratamiento etanol 50%, 5°C.



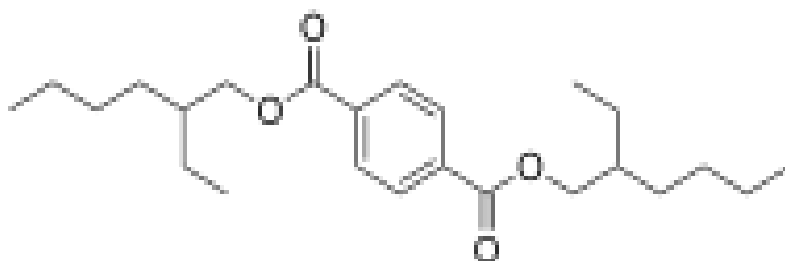
**Anexo 4.** Cromatograma del residuo migrado presente en la película RY.



**Anexo 5.** Estructura química de los 2 tipos de ftalatos analizados.

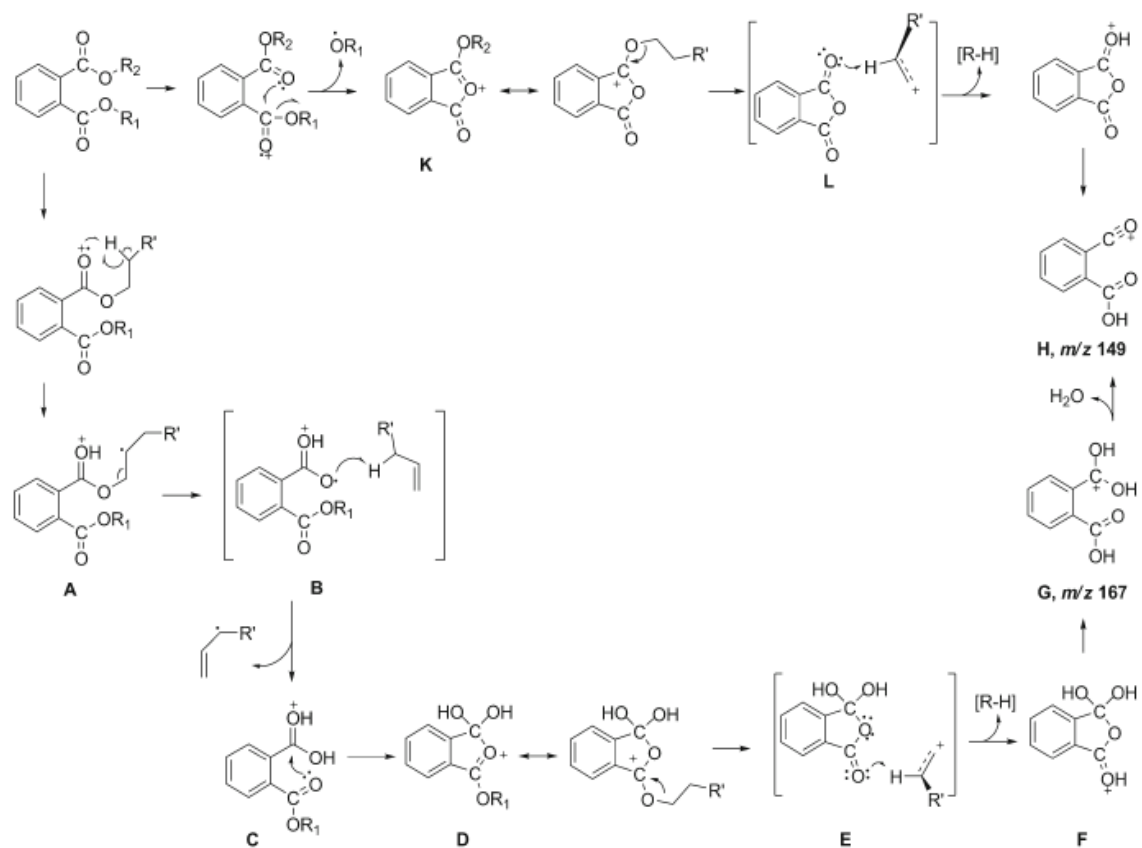


1. Bis (2-ethylhexilo) ftalato

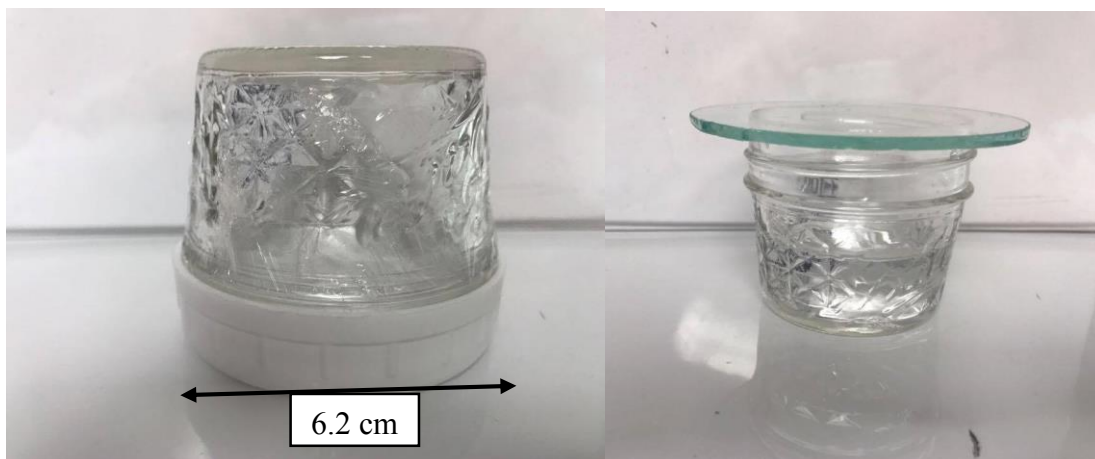


2. Di(2-ethylhexyl) tereftalato

**Anexo 6.** Mecanismo de fragmentación de ftalatos.



**Anexo 7.** Película en contacto con simulante y el blanco utilizado.



**Anexo 8.** Residuo migrado desde las películas de PVC.

