

2^{do} Seminario en Gestión de la Inocuidad en la
Industria Alimentaria

Interacción Envase-Alimento

Materiales en Contacto con Alimentos

Mercedes Ana Peltzer
UNQ-LOMCEM-CONICET

20 de Mayo de 2015
Universidad Nacional de Quilmes

Materiales en Contacto con Alimentos

Materiales y artículos que entran en contacto con alimentos durante su etapa de producción, preparación, consumo y almacenamiento.



- Equipos industriales, equipos de envasado
- Utensilios de cocina (ollas, sartenes, cafeteras)
- Cubiertos
- Materiales de empaque o envasado: envases de plástico, hojalata, papel





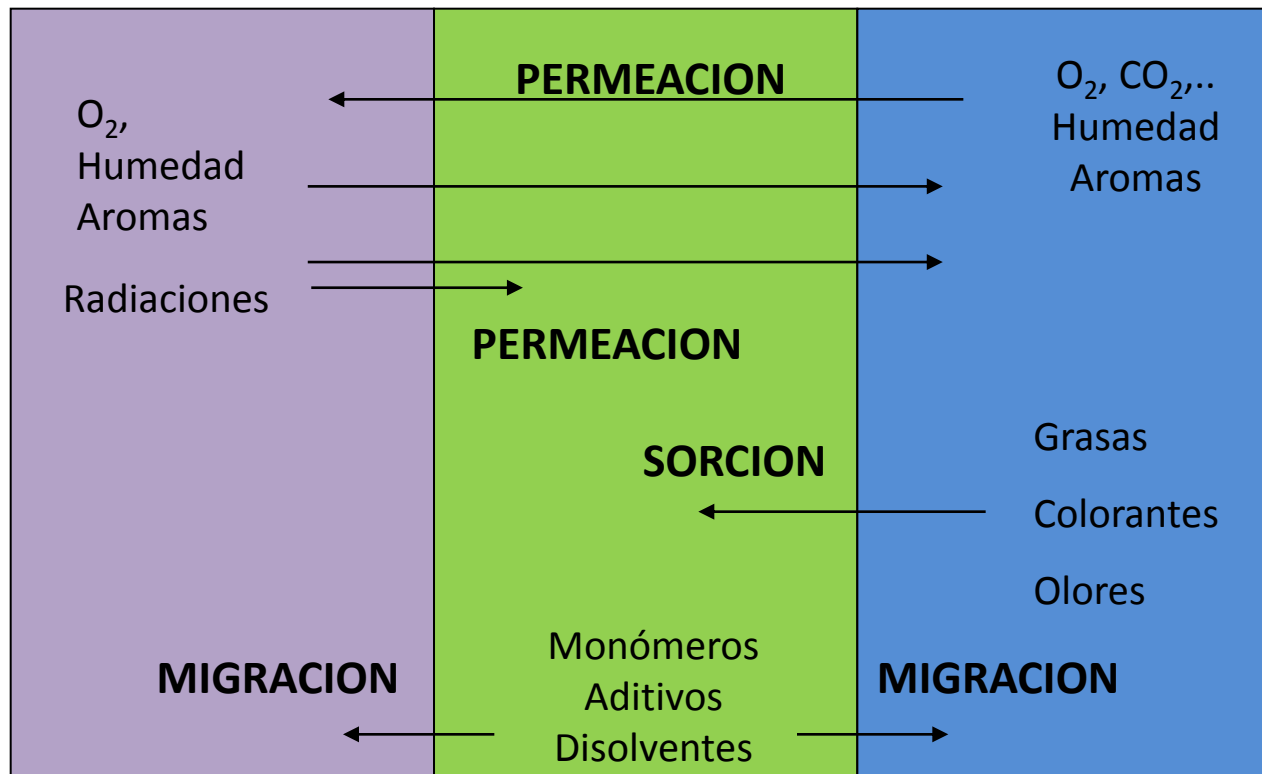
Materiales en Contacto con Alimentos

Capítulo IV del CAA- UTENSILIOS, RECIPIENTES, ENVASES, ENVOLTURAS, APARATOS Y ACCESORIOS

- Materias plásticas, incluidos los barnices y los revestimientos.
- Celulosas regeneradas.
- Elastómeros y cauchos.
- Papeles y cartones.
- Cerámicas.
- Vidrio.
- Metales y aleaciones.
- Madera, incluido el corcho.
- Productos textiles.
- Ceras de parafina y ceras microcristalinas.
- Otros.

Interacción envase-alimento

ENTORNO ENVASE ALIMENTO





Interacción envase-alimento

PERMEACION

Transferencia de materia y energía a través del material.

Aromas, humedad, gases:

- Pérdida de calidad del producto (Alim → Entorno)
- Alteración grasas, pérdida de textura, pérdida de vitaminas, degradación de aromas; crecimiento de microorganismos (Entorno → Alim)

SORCION

Transferencia de sustancias desde el alimento al seno del envase, donde quedan retenidas.

- Efecto sobre el alimento: pérdida de agua, aromas, grasas
- Efecto sobre el envase: alteración del aspecto y características (e.g. plastificación-disminución de propiedades barrera).



Interacción envase-alimento

MIGRACION

Transferencia de sustancias químicas desde el material de envase hacia los alimentos

Influencia en la calidad y seguridad del alimento

- Sabor, aroma , color
- Interés toxicológico
- Perdida de funcionalidad del envase
- Rechazo del consumidor



Interacción envase-alimento

MIGRACION

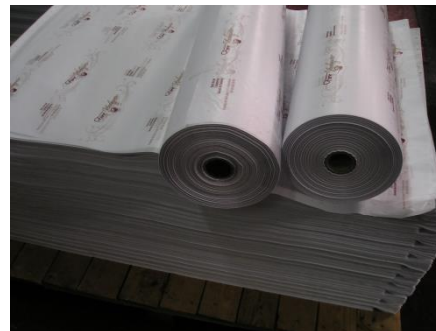
- Depende de varios factores:

- 1) Tipo de envase , propiedades físico químicas del migrante, tipo de alimento
- 2) Temperatura y tiempo de contacto y almacenamiento
- 3) Relación entre el tamaño del envase y el volumen del alimento (envases más chicos tienen una mayor superficie de contacto)

Interacción envase-alimento

1) Tipo de envase

La cantidad y tipo de sustancia migrante depende del material. Inerte (vidrio, cerámica, metal), no inerte: poroso (papel), migración “off-set”, plásticos. Depende de la densidad, cristalinidad, material, etc.





Interacción envase-alimento

1) Tipo de envase

Polímero	Tg (°C)	Posible Migrante	Aplicaciones
PEBD	-20	Antioxidantes, antiestáticos, pigmentos, lubricantes	Films, botellas, juntas
PEAD	-20	Idem PEBD	Botellas, tapas, bolsas
PP	5	Antioxidantes, pigmentos, UV-abs	Pouches, envolturas de caramelos, botellas
PS	90 - 100	Estireno (monómero), UV-abs, modificadores de alto impacto	Bandejas carnes y galletas, botellas
PET	80	monómeros (ácido tereftálico, etilen glicol, ácido isoftálico); Sb Antioxidantes	Botellas Films
PVC	80	Estabilizantes, plastificantes, pigmentos, cloruro de vinilo (monómero)	Films para carnes y queso
PC	149	Bisfenol A, antioxidantes	Botellas, bandejas para horno



Interacción envase-alimento

2) Tipo de migrante (sustancia susceptible a migrar)

Solubilidad, afinidad química con el envase o alimento, tamaño y forma

- Residuos de la polimerización: Monómeros (Bisfenol A, Estireno, Cloruro de Vinilo, Formaldehído) ; oligómeros; catalizadores ; iniciadores
- Aditivos: Plastificantes (ftalatos, adipatos, citratos, ESBO); Agentes antibloqueo, antioxidantes o estabilizantes térmicos, Agentes antiestáticos, lubricantes, estabilizantes a la luz, adhesivos (laminados), tintas
- Compuestos de degradación: sobrecalentamiento durante el procesado, almacenamiento a temperaturas inadecuadas, exposición a la luz
- Metales pesados en colorantes
- Sustancias añadidas sin intención (NIAS)



Interacción envase-alimento

3) Tipo de alimento

- Alimentos de alta o baja acidez
- Bebidas alcohólicas
- Contenido graso
- Estado del alimento sólido (menos contacto) o líquido (mayor contacto)

FORMULACION	40°C		25°C	
	Aceite (mg/Kg)	Agua (mg/Kg)	Aceite (mg/Kg)	Agua (mg/Kg)
PEAD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PEAD+Tocoferol 1%	33.0±2.7	<LOD	<LOD	<LOD
PEAD+Carvarol 1%	155.4±3.3	86.8±2.3	79.0±10.6	25.8±0.8
PEAD+Carvarol 2%	318.8±7.5	143.5±6.5	139.3±28.1	68.8±0.9

M. Peltzer, J. Wagner and A. Jiménez. *Food Additives and Contaminants* (2009), 26: 938–946

Interacción envase-alimento

4) Temperatura y tiempo de contacto

FORMULACION	40°C		25°C	
	Aceite (mg/Kg)	Agua (mg/Kg)	Aceite (mg/Kg)	Agua (mg/Kg)
PEAD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PEAD+Tocoferol 1%	33.0±2.7	<LOD	<LOD	<LOD
PEAD+Carvarol 1%	155.4±3.3	86.8±2.3	79.0±10.6	25.8±0.8
PEAD+Carvarol 2%	318.8±7.5	143.5±6.5	139.3±28.1	68.8±0.9





Interacción envase-alimento

MIGRACION

- Se puede predecir (Modelos matemáticos, FACET*)
- No se puede evitar (legislación, listas positivas, límites de composición, límites de migración global y específico)

FDA, EU y MERCOSUR restringen el contenido o la migración de ciertas sustancias

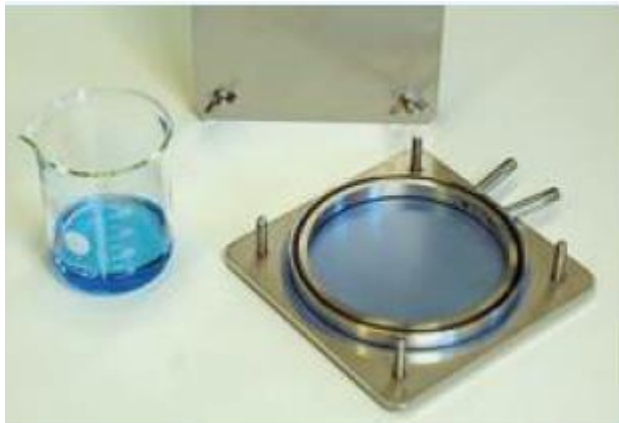
MERCOSUR Res. GMC N32/07: aditivos para materiales plásticos. Especificaciones y restricciones de uso.

Interacción envase-alimento

ESTUDIOS DE MIGRACIÓN

Migración Global: cantidad de componentes transferida desde materiales en contacto con los alimentos, hacia los alimentos o sus simulantes en las condiciones habituales de empleo, elaboración y almacenamiento, o en las condiciones equivalentes de ensayo.

Migración Específica: es la cantidad de un componente no polimérico particular de interés toxicológico transferida desde los materiales en contacto con los alimentos a los alimentos en las condiciones habituales de empleo, elaboración y almacenamiento, o en las condiciones equivalentes de ensayo.





Interacción envase-alimento

ESTUDIOS DE MIGRACIÓN - Simulantes alimentarios

El CAA define como SIMULANTE a “un producto que imita el comportamiento de un grupo de alimentos que tienen características parecidas.”

Son sustancias simples con poder de extracción similar a los productos alimenticios. Poseen diferentes propiedades químicas para representar los diferentes tipos de alimentos.

Simulante	Composición
A (simulante de alimentos acuosos no ácido (pH>4.5))	Agua destilada o desionizada
B (simulante de alimentos ácidos (pH≤4.5))	Solución de ácido acético 3% (m/v) en H ₂ O dest o desionizada
C (simulante de alimentos alcohólicos)	Solución de etanol al 10% (v/v)* (ajustable)
D (simulante de alimentos grasos)	D: aceite de oliva, maíz, girasol D': etanol 95% o isooctano o MPPO

Productos lácteos: solución de etanol 50%



Interacción envase-alimento

ESTUDIOS DE MIGRACIÓN - Simulantes alimentarios

El CAA define como SIMULANTE a “un producto que imita el comportamiento de un grupo de alimentos que tienen características parecidas.”

Son sustancias simples con poder de extracción similar a los productos alimenticios. Poseen diferentes propiedades químicas para representar los diferentes tipos de alimentos.

Simulante (EU Reg 10/2011)	Composición
A (simulante de alimentos acuosos no ácido (pH>4.5))	Etanol 10% (v/v)
B (simulante de alimentos ácidos (pH≤4.5))	Solución de ácido acético 3% (m/v)
C (simulante de alimentos alcohólicos)	Solución de etanol al 20% (v/v)
D1 (simulante de alimentos semi grasos)	solución de etanol 50%
D2 (simulante de alimentos semi grasos)	Aceite vegetal
E (simulante de alimentos secos)	MPPO (Tenax)



Interacción envase-alimento

ESTUDIOS DE MIGRACIÓN - Simulantes alimentarios

Tipo de alimento	Simulante
Sólo alimentos acuosos no ácidos	A
Sólo alimentos acuosos ácidos	B
Sólo alimentos alcohólicos	C
Sólo alimentos grasos	D o D´
Alimentos acuosos no ácidos y alcohólicos	C
Alimentos acuosos ácidos y alcohólicos	B y C
Alimentos acuosos no ácidos conteniendo grasas y aceites	A y D o D´
Alimentos acuosos ácidos conteniendo grasas y aceites	B y D o D´
Alimentos acuosos no ácidos, alcohólicos y grasos	C y D o D´
Alimentos acuosos ácidos, alcohólicos y grasos	B, C y D o D´
Alimentos secos no grasos	No es necesario realizar el ensayo de migración
Alimentos secos grasos	D o D´

Interacción envase-alimento

Tabla 2. Asignación de simulantes para los ensayos de migración total y específica.

Nº de referencia	Descripción del alimento	Simulantes			
		A	B	C	D o D'
01	BEBIDAS				
01.01	Bebidas no alcohólicas o bebidas alcohólicas con contenido alcohólico < 5% (v/v): aguas, sidras, jugos de frutas u hortalizas simples o concentrados, mostos, néctares frutales, limonadas y aguas minerales, jarabes, bebidas amargas, infusiones, café, té, chocolate líquido, cervezas y otros	X(a)	X(a)		
01.02	Bebidas alcohólicas con contenido alcohólico ≥ 5% (v/v): bebidas descritas en 01.01 con contenido alcohólico ≥ 5% (v/v); vinos, bebidas alcohólicas y licores		X(1)	X(2)	
01.03	Alcohol etílico sin desnaturalizar		X(1)	X(2)	
02	CEREALES Y PRODUCTOS FARINÁCEOS				
02.01	Almidones y féculas				
02.02	Cereales, sin procesar, inflados, en hojuelas, en escamas, palomitas de maíz, fécula de maíz (alimentos con grasa en la superficie, ver ítem 08.10)				
02.03	Harinas de cereales y sémolas				
02.04	Pastas alimenticias				
	A. secas				
	B. frescas con sustancias grasas en su superficie	X			X/5



Interacción envase-alimento

METODOLOGIA DE ENSAYO

- ❑ **Migración Global** Normas EN Series 1186 (1 dm² en 100 mL de simulante)
- ❑ **Migración Específica:** Normas EN Series 13030 (6 dm² en 1 Kg de simulante)

LIMITE DE MIGRACION GLOBAL

- **50 mg/kg** de simulante, en el caso de envases y equipamientos con capacidad superior o igual a 250 ml en el caso de envases y equipamientos en que no sea posible estimar el área de superficie de contacto ..
- **8 mg/dm²** de área de superficie del envase, en el caso de envases y equipamientos con capacidad inferior a 250 ml y en el caso de material plástico genérico

LIMITE DE MIGRACION ESPECIFICO

Es la cantidad máxima admisible de una determinada sustancia que se libera en las condiciones de ensayo. Depende de la sustancia.



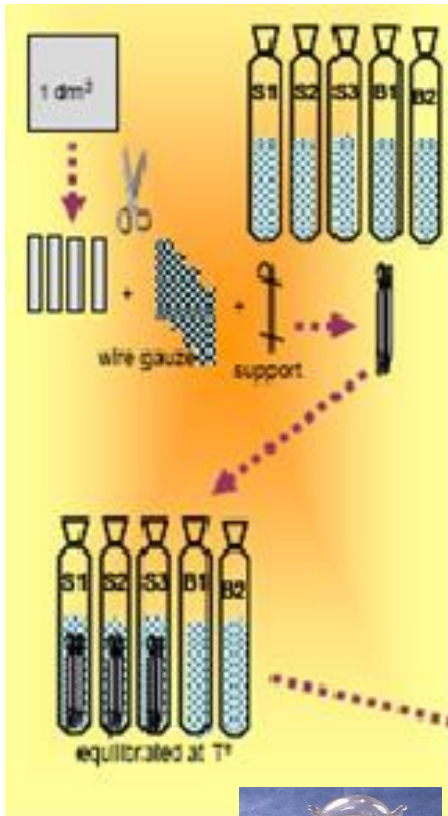
Interacción envase-alimento

LÍMITE DE MIGRACIÓN ESPECÍFICO PARA ALGUNAS SUSTANCIAS DE INTERÉS TOXICOLÓGICO

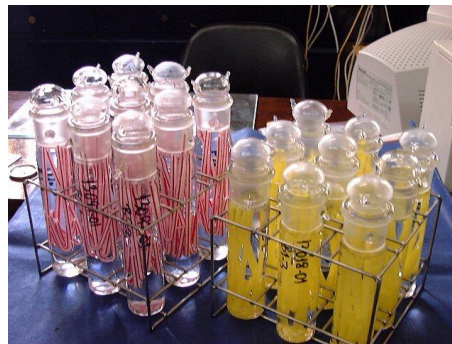
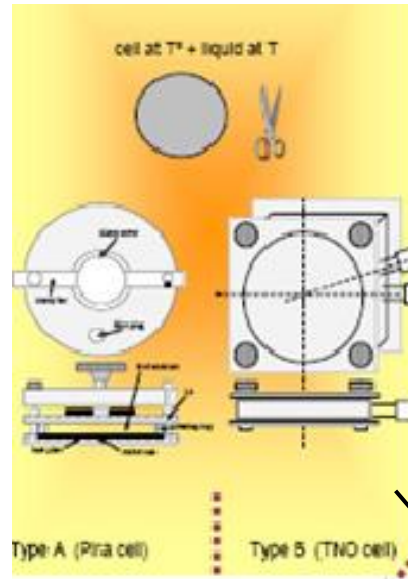
Compuesto	
Cloruro de Vinilo	Límite de composición 1mg/Kg No detectable (LD: 0.01 mg/Kg)
Ftalato de dibutilo	LME: 0.3 mg/Kg No debe usarse para alimentos grasos
Ftalato de dialilo	LME: ND
ESBO	60 mg/Kg 30mg/Kg para alimentos infantiles
Formaldehído	16 mg/Kg
Bisfenol A	0.6 mg/Kg No se puede utilizar en biberones o artículos similares
Irganox 1076	LME: 6 mg/Kg

Interacción envase-alimento

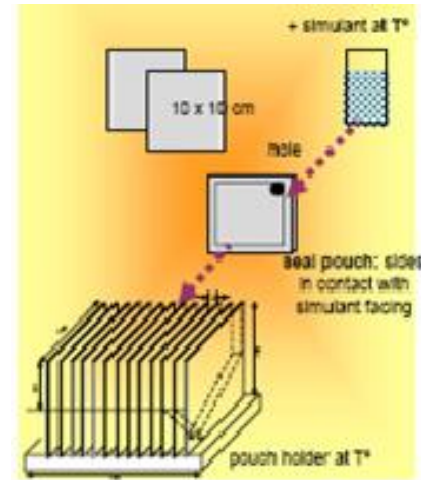
Inmersión total



Inmersión una cara



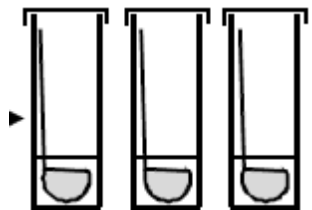
Inmersión en pouches



Llenado



Inmersión



Interacción envase-alimento

Condiciones de contacto previsibles más severas	Condiciones de ensayo equivalentes (para simulantes A, B, C y D'; para simulante D, ver Tabla 4)
Tiempo de contacto (t)	Tiempo de ensayo
$t \leq 5 \text{ min}$	(1)
$5 \text{ min} < t \leq 30 \text{ min}$	30 min
$30 \text{ min} < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 4 \text{ h}$	4 h
$4 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$t > 24 \text{ h}$	10 días

Temperatura de contacto (T)	Temperatura de ensayo
$T \leq 5 \text{ }^\circ\text{C}$	5 °C
$5 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 20 \text{ }^\circ\text{C}$	20 °C
$20 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 40 \text{ }^\circ\text{C}$	40 °C
$40 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 70 \text{ }^\circ\text{C}$	70 °C
$70 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$	100 °C
$100 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 121 \text{ }^\circ\text{C}$	121 °C (2)
$121 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 130 \text{ }^\circ\text{C}$	130 °C (2)
$130 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$	150 °C (2)
$T > 150 \text{ }^\circ\text{C}$	175 °C (1) (2)

min: minutos; h: hora

Interacción envase-alimento

Condiciones de tiempo y temperatura con simulante D'	Condiciones de tiempo y temperatura con simulante D		
	isooctano	solución acuosa de etanol al 95%(v/v)	MPPPO (óxido de polifenileno modificado)
10 d a 5 °C	12 h a 5 °C	10 d a 5 °C	--
10 d a 20 °C	1 d a 20 °C	10 d a 20 °C	--
10 d a 40 °C	2 d a 20 °C	10 d a 40 °C	--
2 h a 70 °C	30 min a 40 °C	2 h a 60 °C (1)	--
30 min a 100 °C	30 min a 60 °C (1)	2.5 h a 60 °C (1)	30 min a 100 °C
1 h a 100 °C	1 h a 60 °C (1)	3 h a 60 °C (1)	1 h a 100 °C
2 h a 100 °C	1.5 h a 60 °C (1)	3.5 h a 60 °C (1)	2 h a 100 °C
30 min a 121 °C	1.5 h a 60 °C (1)	3.5 h a 60 °C (1)	30 min a 121 °C
1 h a 121 °C	2 h a 60 °C (1)	4 h a 60 °C (1)	1 h a 121 °C
2 h a 121 °C	2.5 h a 60 °C (1)	4.5 h a 60 °C (1)	2 h a 121 °C
30 min a 130 °C	2 h a 60 °C (1)	4 h a 60 °C (1)	30 min a 130 °C
1 h a 130 °C	2.5 h a 60 °C (1)	4.5 h a 60 °C (1)	1 h a 130 °C
2 h a 150 °C	3 h a 60 °C (1)	5 h a 60 °C (1)	2 h a 150 °C
2 h a 175 °C	4 h a 60 °C (1)	6 h a 60 °C (1)	2 h a 175 °C



Interacción envase-alimento

Ramos, M., Beltrán, A., Peltzer, M., Valente, A.J.M., Garrig's, M.C. *LWT* (2014), 58: 470-477.

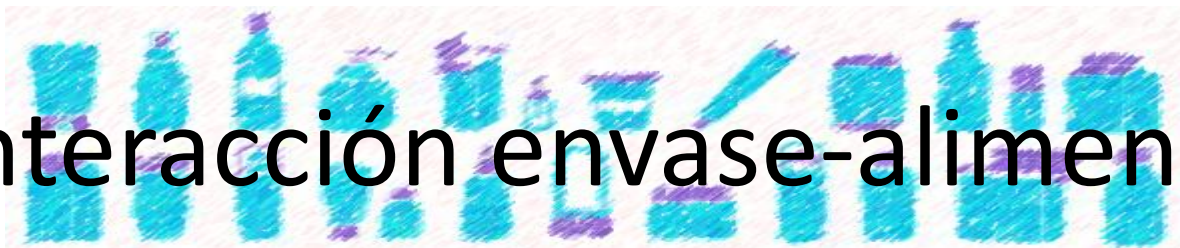
Concentración de timol y carvacrol migrado en simulantes alimentarios (mg/Kg de simulante)

	D: Isooctano	B	C	D: etanol 95%
PP+Carvacrol 8%	921 ± 157	647 ± 47	718 ± 54	880 ± 27
PP+Timol 8%	1085 ± 112	689 ± 61	656 ± 30	829 ± 19

Simulante B , C y D: etanol 95%: 40 C durante 10 días

Simulante D: isooctano: 20C 2 días

Interacción envase-alimento



Migración de plastificantes provenientes de las juntas de los frascos de vidrio

Table 5. Migration of plasticizers from commercial lids to food simulants.

Plasticizer	Mean value (mg kg ⁻¹ food simulant) ^a								
	Pickled gherkins	Asparagus	Jam	Pate		Pesto sauce		Mayonnaise	
ESBO LOQ: 15.9 (mg kg ⁻¹)	< LOQ	ND	< LOQ	676 ± 282	94 ± 49	18 ± 18	< LOQ	71 ± 24	< LOQ
DBS LOQ: 0.006 (mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2 ± 2	0.4 ± 0.2
ATBC LOQ: 0.01(mg kg ⁻¹)	ND	1.2 ± 0.1	ND	22 ± 19	8 ± 2	285 ± 12	19 ± 3	ND	ND
DOA LOQ: 0.01 (mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	0.23 ± 0.05	ND	0.23 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.53 ± 0.04
ND: non detectable	Alternative fat simulant: ethanol 95% v/v					Alternative fat simulant: iso-octane			

Note: ^aThree replicates.

C. Bueno-Ferrer, A. Jiménez, M.C. Garrigós . *Food Additives and Contaminants* (2010), 27: 1469–1477



Interacción envase-alimento

CORRECTA ELECCION DEL ENVASE

- ALIMENTO
- CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO
- CONSUMIDOR
- USO

MATERIALES EN CONTACTO CON ALIMENTOS FUENTE
SUBSTIMADA DE CONTAMINACION ALIMENTARIA

Interacción envase-alimento

ENVASES ACTIVOS

SON SISTEMAS ENVASADO, EN LOS CUALES SE APROVECHA LA INTERACCION ENVASE-ALIMENTO PARA AUMENTAR LA VIDA UTIL DE LOS MISMOS

- ⇒ Secuestradores de O₂
- ⇒ Secuestradores CO₂
- ⇒ Secuestradores de etileno
- ⇒ Absorbedores de humedad
- ⇒ Absorbedores de olores y sabores
- ⇒ Emisores CO₂
- ⇒ Liberadores de Conservantes

Los envases activos están regulados a nivel general por el reglamento marco de la CE **1935/2004**.

ENVASES ACTIVOS

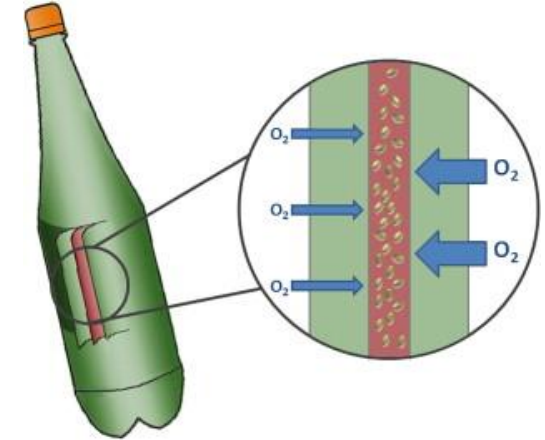
Absorberdor de humedad



Absorberdor de etileno



Absorberdor de oxígeno

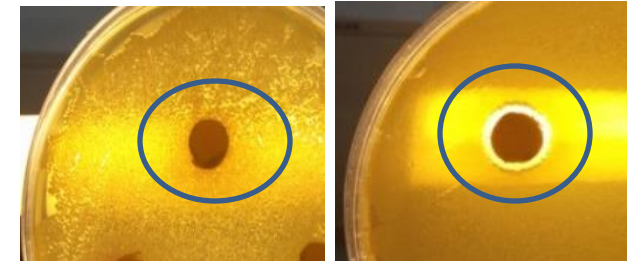
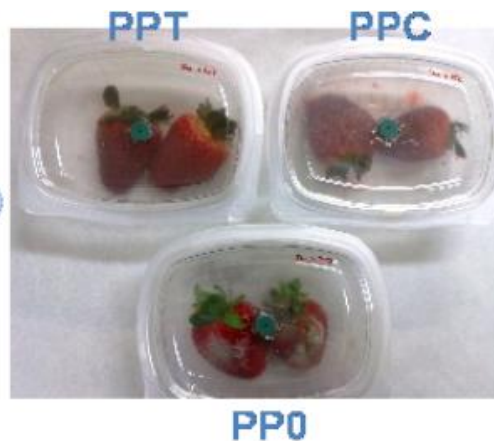
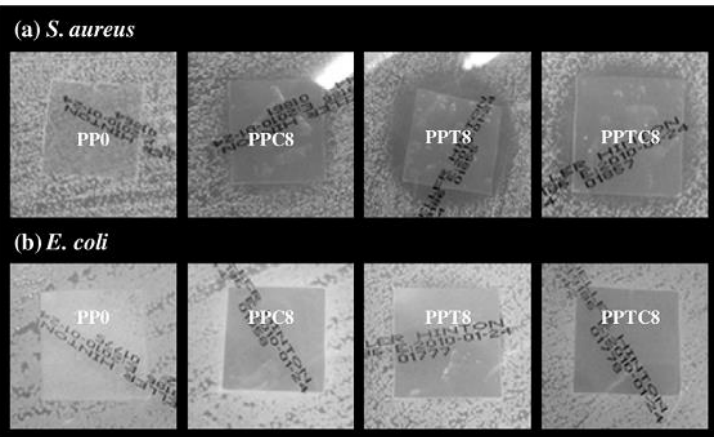


Liberación de antimicrobianos

Film PP + AM

4 días a 20C

Recubrimiento en base a levadura + timol (*S. aureus*)



¡GRACIAS!

