



Facultad de Veterinaria  
**Universidad Zaragoza**



# Trabajo de Fin de Grado en Ciencia y Tecnología de los alimentos

**ESTUDIO DEL RIESGO ASOCIADO A LA MIGRACIÓN DE SUSTANCIAS  
PROVENIENTES DE BOLSAS DE SILICONA PARA COCINADO DE ALIMENTOS**

**RISK ASSESSMENT DERIVED FROM THE MIGRATION OF COMPOUNDS  
COMING FROM SILICONE BAGS USED FOR COOKING**

Autor/es

BLANCA LÓPEZ YUS

Director/es

M<sup>a</sup> CELIA DOMEÑO RECALDE

ELENA CANELLAS AGUARELES

Facultad de Veterinaria

2021

## ÍNDICE

1. RESUMEN.....	3
ABSTRACT .....	3
2. INTRODUCCIÓN .....	4
2.1. ENVASES ALIMENTARIOS .....	4
- MATERIALES POLIMÉRICOS EN CONTACTO CON ALIMENTOS: .....	4
- BOLSAS DE SILICONA:.....	5
- SILICONAS:.....	6
2.2. INTERACCIONES ENVASE-ALIMENTO: MIGRACIÓN .....	6
2.3 LEGISLACIÓN .....	8
2.4. TÉCNICAS DE ANÁLISIS.....	9
- CROMATOGRAFÍA DE GASES:.....	10
3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS .....	15
4. METODOLOGÍA.....	16
4.1 INSTRUMENTACIÓN .....	16
4.2 REACTIVOS .....	16
4.3 MUESTRAS .....	16
4.4 SIMULANTES.....	17
4.5 MÉTODO DE ANÁLISIS .....	17
4.6 ENSAYOS .....	19
4.7 CUANTIFICACIÓN.....	21
- RECTA DE CALIBRADO .....	21
- LÍMITE DE DETECCIÓN (LD) .....	21
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	22
5.1 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS PRESENTES EN LAS SILICONAS.....	22
5.2 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE MIGRACIÓN .....	24
5.3 CÁLCULO DE LOS LÍMITES DE DETECCIÓN (LD) .....	31
5.4 CUANTIFICACIÓN DE LOS SILOXANOS .....	32
5.5 EVALUACIÓN DEL RIESGO DE LAS BOLSAS DE SILICONA .....	35
6. CONCLUSIONES.....	36
CONCLUSIONS.....	37
7. VALORACIÓN PERSONAL .....	38
8. BIBLIOGRAFÍA .....	38

## **1. RESUMEN**

En la actualidad, están cambiando los hábitos de comida y conservación de alimentos en función de la comodidad y el ahorro de tiempo. Debido a esto, cada vez es mayor el uso de envases para cocinar de una forma rápida y sencilla.

Existen en el mercado un tipo de bolsas de silicona que permiten la conservación de alimentos y el cocinado de estos en horno y microondas. El problema que podrían comprender estas bolsas sería una posible contaminación por la migración de compuestos químicos, procedentes del material, a los alimentos al utilizarlas en su cocinado y conservación.

Aunque están hechas con silicona platinum, en estudios anteriores se ha comprobado que alguno de los componentes de la silicona puede migrar al alimento si se somete a condiciones extremas.

En este trabajo se ha llevado a cabo la identificación de los posibles compuestos presentes en la silicona y su posible migración al alimento. Para ello, se ha trabajado con técnicas analíticas basadas en la cromatografía de gases y se han realizado ensayos de migración usando los simulantes alimentarios A (Etanol 10%) y D2 (Etanol al 95%), en las condiciones que simulen el uso de la bolsa para cocinado y almacenamiento, legislado en el reglamento de la Unión Europea.

En primer lugar, se ha llevado a cabo un screening inicial de la silicona; a continuación, se han identificado los compuestos que migraban a los simulantes alimentarios y, por último, se han cuantificado los siloxanos, oligómeros de la silicona y compuestos mayoritarios en esta identificación.

Los resultados han mostrado que la concentración de oligómeros de silicona es inferior a los límites genéricos máximos de migración, pero superior al límite de migración teórica según la toxicidad de estos compuestos en base al método de Cramer. Por ello, sería conveniente un posterior estudio de los oligómeros de silicona que permita la evaluación de su toxicidad y su posible repercusión en la salud del consumidor.

## **ABSTRACT**

Nowadays, our eating habits and food preservation are changing in terms of comfort and time savings. Because of this, there is an increasing use of containers for cooking in a quick and simple way.

There is a type of silicone bags on the market that allow food to be stored and cooked in the oven and microwave. The problem these bags might have would be a possible contamination by the migration of chemicals compounds from the material to food when they are used for cooking and storage.

Although they are made with platinum silicone, previous studies have shown that some of the components of silicone can migrate to food if they are subjected to extreme conditions.

In this work, the identification of possible compounds present in the silicone and their possible migration to food has been carried out. Analytical techniques based on gas chromatography have been used and migration tests with the food simulants A (10% Ethanol) and D2 (95% Ethanol) has been carried out under conditions that simulate the use of the bag for cooking and storage, legislated in the European Union regulations.

In the first place, an initial silicone screening has been carried out, then the compounds that migrated to food simulants have been identified; and finally, the siloxanes, silicone oligomers and major compounds in this identification, have been quantified.

The results have shown that the concentration of silicone oligomers is lower than the generic maximum migration limits, but higher than the theoretical migration limit according to the toxicity of these compounds based on the Cramer method. For this reason, a subsequent study of silicone oligomers would be convenient to allow the evaluation of their toxicity and their possible impact on the health of the consumer.

## **2. INTRODUCCIÓN**

### **2.1. ENVASES ALIMENTARIOS**

Hoy en día, los envases no solo cumplen la función básica de contener al alimento, sino que también preservan y conservan la calidad e integridad de este.

El envasado de los alimentos protege al producto alimenticio del deterioro por agentes externos como plagas, olores, microorganismos, luz y oxígeno. Sin embargo, la transferencia de productos químicos de los envases a los alimentos puede tener un impacto negativo en la calidad y seguridad de los alimentos. Esta es la razón por la que la migración de envases y otros materiales en contacto con alimentos merecen estudio, consideración y control (Barnes et al., 2006).

#### **- MATERIALES POLIMÉRICOS EN CONTACTO CON ALIMENTOS:**

Los materiales poliméricos son compuestos macromoleculares orgánicos, obtenidos por polimerización, policondensación, poliadición u otro procedimiento similar, a partir de moléculas de peso molecular inferior o por modificación química de macromoléculas naturales. Pueden añadirse otras sustancias o materias, consideradas aditivos, a estos compuestos macromoleculares para mejorar sus propiedades (AESAN, 2021).

Los polímeros base de los materiales plásticos son moléculas de elevado peso molecular, generalmente inertes y de escasa solubilidad tanto en sustancias lipofílicas como hidrofílicas.

Sin embargo, sí que pueden migrar los compuestos de bajo peso molecular que se encuentran en la matriz polimérica, que pueden clasificarse en dos grupos:

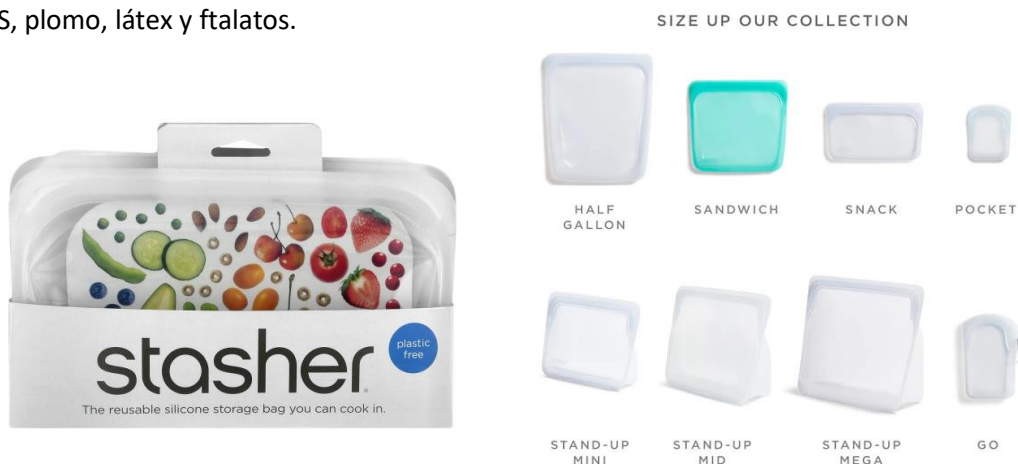
- Compuestos añadidos de forma intencionada al material para mejorar sus propiedades (plastificantes, antioxidantes...).
- Compuestos no añadidos de forma intencionada (NIAS) que pueden provenir de diferentes orígenes: procesos de degradación del material o de los aditivos, impurezas, productos de reacción o contaminantes (Nerin et al., 2013).

En la actualidad, se dispone de un gran número de envases de muy diversos materiales y características adecuadas para cubrir la demanda que plantea el envasado de alimentos. Los materiales más usados para contacto con alimentos son el plástico, el papel y el cartón, el vidrio y el metal (Muncke, 2016). Sin embargo, el abanico de materiales y envases es cada vez es más amplio, siendo la silicona una de las últimas novedades.

#### - BOLSAS DE SILICONA:

Existen en el mercado un tipo de bolsas hechas con silicona que sirven para el cocinado y conservación de los alimentos. Son muy utilizadas en Estados Unidos, aunque en España no son tan comunes. La versatilidad de estas bolsas incluye, además de los diferentes tamaños, su uso para conservación, para cocinado en horno y para cocinado en microondas. Además, su principal ventaja es la capacidad que presenta de ser reutilizada muchas veces sin deteriorarse (Stasher, 2021).

En este trabajo se va a estudiar el material de estas bolsas y su posible migración al alimento, en concreto las bolsas Stasher, que están hechas con silicona platinum y garantizan estar libres de BPA, BPS, plomo, látex y ftalatos.



Figuras 1 y 2. Bolsas de silicona marca Stasher.

## - SILICONAS:

La silicona es una buena alternativa al plástico, ya que se atribuye a un método más ecológico al reducir la huella de carbono (Fernández y Pérez, 2020). Además de ser reutilizable, no desprende gases tóxicos en su incineración y es mucho más duradera y resistente.

Durante la última década, los moldes de silicona flexibles han logrado una participación de mercado significativa y se utilizan ampliamente tanto en los hogares como en la producción comercial de alimentos. La variedad de ventajas como la superficie no pegajosa, la forma flexible y el bajo peso, llevaron a una amplia aceptación de los materiales de silicona en situaciones de contacto con alimentos (Helling, Kutschbach y Simat, 2010).

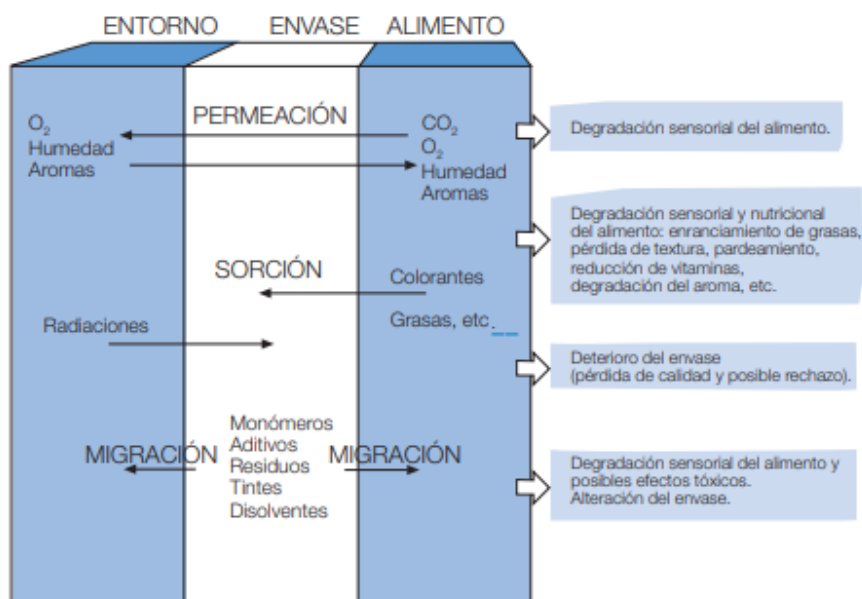
Por otro lado, los elastómeros de silicona no son muy inertes cuando están en contacto con alimentos grasos o aceitosos y pueden mostrar una alta migración en comparación con los moldes metálicos (Forrest y Sidwell, 2005; Helling et al., 2009).

## 2.2. INTERACCIONES ENVASE-ALIMENTO: MIGRACIÓN

Al envasar un alimento o almacenarlo en un envase, existen unas interacciones entre el entorno, el envase y el alimento que son consecuencia de mecanismos de transferencia que se manifiestan en dicho sistema, tales como:

- Permeación: paso de sustancias o gases como dióxido de carbono, oxígeno, vapor de agua, aroma, etc. a través del envase.
- Sorción: retención en las paredes del envase de sustancias del alimento o del entorno como puede ser la retención de aromas, radiaciones, etc.
- Migración: Transferencia de masa desde el envase al alimento.

Estas pueden ser desfavorables para la calidad y salubridad del producto, ya que pueden producir cambios en la calidad del producto como la pérdida de sabor, olores desagradables, cambios de textura y también contaminación (Catalá y Gavara, 2002a).



**Figura 3.** Interacciones entre entorno-envase-alimento (Salafranca, 1999)

De las diferentes interacciones que tienen lugar, la migración es un fenómeno de gran importancia, ya que da lugar a la incorporación de sustancias no deseadas al alimento. Estas sustancias pueden alterar las características sensoriales y nutritivas de los alimentos, o bien ser tóxicas y hacer que los alimentos sean rechazables para el consumo (Muncke, 2016).

Se distingue entre migración global y migración específica. La migración global se define como la cantidad total de los componentes del material del envase que son transferidos al alimento en las condiciones de uso menos favorables. En ésta se engloban todos los compuestos transferidos independientemente de su interés o toxicidad particular. Por otro lado, la migración específica se refiere a la cantidad de una sustancia concreta e identificable que es transferida al alimento y por tanto significa que debe analizarse cada sustancia que ha migrado individualmente (Ariosti et al., 2002).

La migración es un proceso que depende de diversos factores, tales como el tiempo y la temperatura de contacto, el espesor del material, la naturaleza del material, la concentración de migrante en el material, o la polaridad del migrante. Es necesario, por tanto, conocer en profundidad las condiciones de migración que pueden darse en los distintos materiales de envase, para reducir al mínimo su incidencia, seleccionando el material que permita mantener la calidad y seguridad del producto envasado durante el periodo de comercialización previsto (Catalá, 2002).

El análisis de la migración, tanto global como específica, directamente en el alimento es una tarea muy compleja. Por ello se recurre a los llamados simulantes alimentarios, es decir, sustancias que se caracterizan por poseer un poder extractivo similar a los alimentos a los que está destinado el envase. Las condiciones de temperatura y tiempo de estos ensayos están establecidas en el reglamento EU/10/2011, y dependerán de las condiciones de almacenamiento del producto envasado (Nerin et al., 2013).

### **2.3 LEGISLACIÓN**

Hasta 2001, los elastómeros de silicona estaban cubiertos por la Directiva sobre plásticos 90/128/CEE y tenían que ajustarse al límite de migración global de 60 mg/kg (10 mg/dm<sup>2</sup>).

Con la Directiva de la Comisión 2001/62/EC, los elastómeros de silicona fueron excluidos de la definición de plásticos debido a sus propiedades físicas, que son más similares a los elastómeros que a otros plásticos, como las poliolefinas. Sin embargo, todavía no existe una legislación europea específica sobre elastómeros de silicona destinados al contacto con alimentos.

En la actualidad, estos productos están regulados a nivel nacional por el Real Decreto 847/2011, de 17 de junio, por el que se establece la lista positiva de sustancias permitidas para la fabricación de materiales poliméricos destinados a entrar en contacto con los alimentos. Este Real Decreto es conforme al Reglamento 1935/2004, reglamento marco comunitario relativo a materiales destinados a entrar en contacto con alimentos, que establece en su artículo 11 que, a falta de medidas específicas comunitarias, los Estados miembros pueden mantener o adoptar disposiciones nacionales en este ámbito. El Real Decreto se aplica a productos acabados destinados a ponerse en contacto con productos alimenticios. Los materiales y objetos cubiertos son: adhesivos; elastómeros y cauchos naturales y sintéticos; resinas de intercambio iónico; siliconas y barnices; recubrimientos; materiales plásticos no recogidos en el anexo I del Reglamento (UE) 10/2011 (aplicable a soportes de producción de polimerización) y ceras (AESAN, 2021).

Para estos productos se aprueba la lista positiva de monómeros, aditivos y otras sustancias de partida, autorizadas para la fabricación de materiales y objetos poliméricos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios:



Siliconas:	
a) de uso general:	
- polisiloxanos (Si) con grupos metilo	Sin restricciones.
- polisiloxanos (Psi) con grupos metilo y fenilo	Sin restricciones.
- polisiloxanos (Vsi) con grupos metilo y vinilo	Sin restricciones.
- polisiloxanos (Fsi) con grupos metilo y fluor	Sin restricciones.
- polisiloxanos (PVsi) con grupos fenilo, metilo y vinilo	Sin restricciones.
b) para uso en adhesivos:	
- poli(dietilsiloxano) (=dietil polisiloxano)	Sin restricciones adicionales.
- poli(difenilsiloxano) (=difenil polisiloxano)	Sin restricciones adicionales.
- poli(dihidrogenosiloxano) (=dihidrogeno polisiloxano)	Sin restricciones adicionales.

**Figura 4.** Lista de polímeros autorizados (FAO, 2021).

Los materiales poliméricos no deben ceder sus constituyentes a los alimentos en cantidades superiores a las establecidas. Para ello, se establecen límites de migración específica, para determinadas sustancias, y límites de migración global, así como los ensayos de migración para demostrar la conformidad del material (AESAN, 2021).

## 2.4. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

En este trabajo se ha llevado a cabo la identificación de los posibles compuestos presentes en la silicona y su posible migración al alimento. Para analizar la composición de las bolsas de silicona, fue necesario realizar una separación previa de los compuestos presentes en la muestra para proceder a una posterior identificación de estos.

La técnica instrumental que destaca en la separación de sustancias es la cromatografía. Esta, engloba a un conjunto de técnicas de separación dinámicas que tienen en común la distribución de los analitos entre dos fases con una amplia superficie de contacto, una de las cuales es móvil y la otra permanece estacionaria (Ferreira, 1997).

Según sea su constante de distribución o reparto, los compuestos tendrán tendencia a estar en una fase u otra. La cromatografía de líquidos se utiliza para el análisis de sustancias orgánicas con pesos moleculares altos, inestabilidad térmica o baja volatilidad; y la cromatografía de gases para la separación de sustancias orgánicas volátiles o semi-volátiles.

En este trabajo se ha utilizado la cromatografía de gases, ya que se ha centrado en el estudio de las posibles sustancias volátiles que pueden migrar de las bolsas de silicona al alimento.

## - CROMATOGRAFÍA DE GASES:

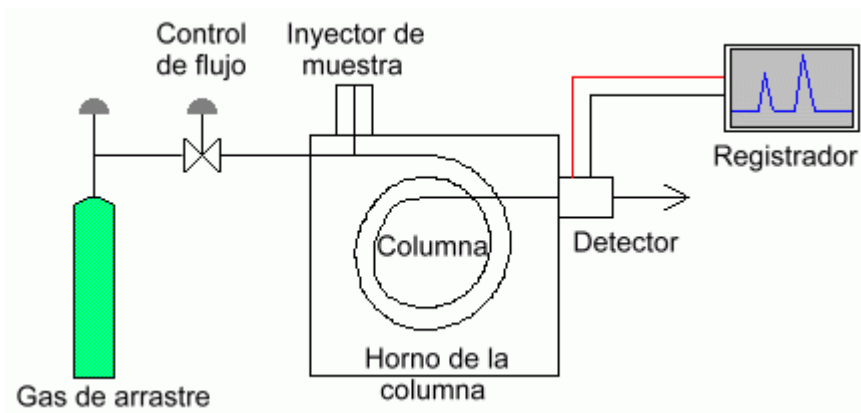


Figura 5. Esquema de un cromatógrafo de gases.

Las principales partes de un cromatógrafo de gases son:

- Inyector: lugar donde se introduce la muestra, para que se junte posteriormente con un gas inerte (Helio) que la arrastra hacia la columna. Es importante seleccionar el método de inyección.
- Columna: es la parte donde se separan los compuestos de la muestra, dependiendo de la polaridad. Al ser un cromatógrafo de gases, se basa en la separación de compuestos volátiles, catalizada por la subida de temperatura a la que se somete la muestra.
- Detector: sistema de detección de los analitos que salen de la columna. En este caso es un espectrofotómetro de masas, que aplica voltaje y rompe las moléculas. Al utilizar el mismo voltaje, las moléculas siempre se rompen de la misma manera y esto permite la identificación del compuesto con librerías ya registradas.

La **espectrometría de masas**, debido a su elevada sensibilidad y selectividad, es el detector más utilizado para la identificación de las sustancias migrantes. Es un instrumento que ioniza especies químicas y las separa basándose en su relación  $m/z$  (masa/carga). Esta técnica proporciona tanto información de la masa molecular de un compuesto como información de su estructura (Wrona y Nerín, 2019).

La respuesta del detector (señal) está basada en la medición de una de las propiedades físicas del sistema (corriente iónica, conductividad térmica, fluorescencia, índice de refracción, emisión fotónica, etc.). Esta debe ser proporcional a la cantidad de analito que sale de la columna, lo que permite establecer una relación interdependiente y llevar a cabo un análisis cuantitativo, que forma parte muy importante de una determinación cromatográfica y conduce a la respuesta sobre cuántos

componentes y en qué proporción se encuentran en una mezcla (Stashenko y René, 2009).

Una de las partes más importantes que más influye en el análisis es la técnica de inyección. Entre las más habitualmente usadas en cromatografía de gases se encuentran las siguientes:

1) Directa: la muestra es vaporizada completamente y se introduce en la columna en su totalidad. Es la más sencilla y sirve para un rango amplio de concentraciones. La inyección directa se puede hacer de dos formas:

a) "Split": la muestra es vaporizada completamente pero solo una pequeña porción se introduce en la columna, el resto se descarta. Es la más utilizada por su velocidad, que permite procesar un gran número de muestras pero tiende a discriminar compuestos con puntos de evaporación más altos.

b) "Splitless": la muestra es vaporizada completamente y se introduce en la columna en su totalidad, pero la mayor parte entra durante el primer o segundo minuto del análisis. Tiene mayor sensibilidad que la inyección "Split".

2) "Solid Phase Micro Extraction" (SPME): se utiliza una fibra de microextracción en fase sólida SPME capaz de absorber o adsorber compuestos en su matriz, para posteriormente resorberlos en la columna, este sistema es muy útil para analizar compuestos volátiles de muestras en estado sólido, objeto de este estudio. Con la fibra se puede trabajar de dos maneras:

a) "Head Space" (HS) o espacio de cabeza: la muestra se calienta para favorecer que los compuestos volátiles que se quieren analizar pasen al espacio de cabeza de un vial sellado herméticamente. La fibra no entra en contacto con la muestra, solo con los analitos previamente vaporizados. Esta técnica es muy útil para trabajar con muestras sólidas de forma directa y evitar así el tratamiento de muestra, ya que incluye la extracción y preconcentración en una sola etapa.

b) Inmersión directa. Cuando la muestra es compatible con la fase de la fibra y no hay problema de dañar el sistema. La fibra se introduce directamente en la muestra líquida.

Los parámetros más importantes para trabajar con SPME son la temperatura y el tiempo. Son variables que de forma óptima deberían permitir que las fases de los compuestos a analizar alcancen un equilibrio. Una vez alcanzado se analiza una alícuota de la atmósfera que se ha formado.

Para este trabajo, se ha utilizado el método HS-SPME (microextracción en fase sólida con head space) y la inyección directa con splitless.

La **SPME** se basa en la extracción de los analitos de la matriz de la muestra mediante una fibra de sílice fundida que está recubierta de un sorbente, en la mayoría de los casos polimérico, seguida de la desorción de los analitos mediante temperatura o un disolvente orgánico.

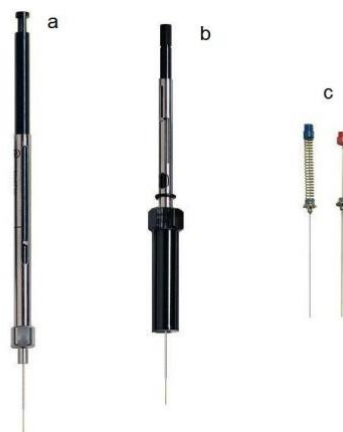
Esta técnica presenta una serie de ventajas: es muy simple, puede ser automatizada, requiere pequeños volúmenes de muestra y generalmente no precisa del uso de disolventes orgánicos para llevar a cabo la preconcentración. Otra ventaja que ofrece es la posibilidad de utilizarse con todos los tipos de muestras, ya sean gaseosas como por ejemplo aire, líquidas como aguas o bebidas, o sólidas como sedimentos, alimentos, etc. Además, se puede aplicar a la determinación de compuestos de diferente volatilidad (Alpendurada, 2000).

En el proceso de SPME se pueden diferenciar principalmente dos etapas. Una primera etapa de extracción en la que la fibra recubierta del sorbente se pone en contacto con la muestra durante un tiempo y temperatura determinadas, de manera que se produce una migración de los analitos desde la solución a la fibra hasta que se alcanza la situación de equilibrio. Después de esta primera etapa, se realiza la desorción de los analitos retenidos por la fibra (Viera y Santana, 2013).

La desorción se lleva a cabo en el inyector del cromatógrafo de gases y para que ésta sea eficiente, se debe de tener en cuenta la volatilidad del analito, optimizando la temperatura del inyector, tiempo de exposición durante la desorción y la temperatura inicial del horno. También influyen en la desorción el espesor del recubrimiento de la fibra a emplear y la profundidad de esta en el inyector.

Se debe utilizar una temperatura y tiempo de trabajo de la fibra adecuados para que la desorción de los analitos de la fibra sea completa. La fibra que se emplea en la técnica de inyección SPME es de sílice fundida y está recubierta de un material sorbente, en la mayoría de los casos un recubrimiento polimérico.

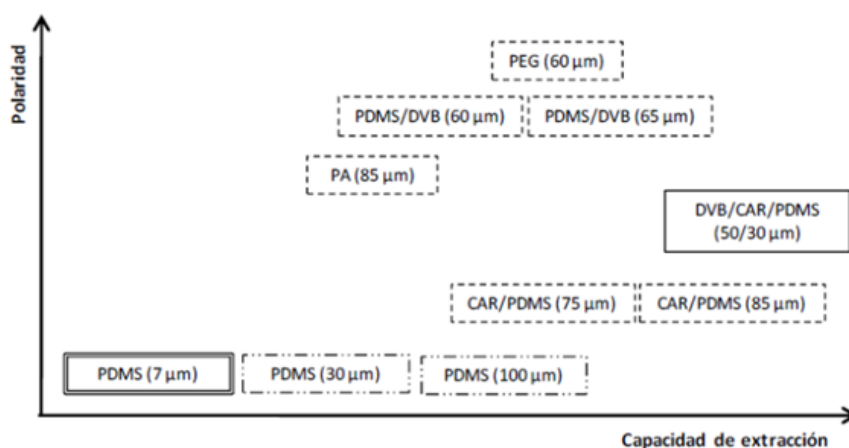
El pequeño tamaño de la fibra y su geometría cilíndrica permiten incorporarla en el interior de una aguja de una jeringa, de tal forma que esta puede retraerse y desplegarse de su interior quedando expuesta así a la muestra. De esta manera, se facilita su manipulación y al mismo tiempo se protege la fibra cuando no se utiliza, ya que esta permanece dentro de la aguja. Cada fibra de SPME está ensamblada en el interior de una aguja de acero inoxidable, lo que le permite atravesar el septum del cromatógrafo de gases y ser introducida directamente en el inyector para la desorción de los analitos (Ríos, 2017).



**Figura 6.** Mecanismos empleados para SPME de Supelco,

- a) Portafibras para cromatografía líquida con fibra.
- b) Portafibras para cromatografía de Gases con fibra.
- c) Fibras.

La fibra está hecha de diferentes recubrimientos, eligiendo el tipo dependiendo de la polaridad (baja para los componentes no volátiles) y la capacidad de extracción. Hay que condicionar la fibra la primera vez que la utilizemos y hay una temperatura máxima de trabajo para cada tipo de fibra.



**Figura 7.** Polaridad y capacidad de extracción de los distintos tipos de fibras.

En los ensayos, se ha utilizado la fibra gris DVB/CAR/PDMS: Divinilbenceno/Carboxen/Polydimethylsiloxano (50/30μm de espesor), más polar y con alta capacidad de extracción. Es una fibra útil para extraer compuestos más bien polares.

Las fibras de PDMS, son las más utilizadas ya que fueron las primeras fibras introducidas para SPME. Estas fibras son las más adecuadas para los analitos apolares aunque, en algunos casos, también pueden ser usadas para la determinación de analitos con cierta polaridad. Un ejemplo de aplicación de esta técnica ha sido la extracción y preconcentración de compuestos perfluorados en aguas

superficiales y residuales (Saito et al., 2010).

Otra técnica utilizada en varios ensayos realizados ha sido la **inyección líquida**. Esta se basa en la introducción de la muestra en la columna en su totalidad, tras ser vaporizada completamente. Es la más sencilla y sirve para un rango amplio de concentraciones.

La principal ventaja que presenta la inyección líquida es que el único parámetro que hay que optimizar es la temperatura de la columna, pero presenta menos sensibilidad que el método SPME.

Se realiza con la muestra diluida en solventes orgánicos compatibles con la columna, en los que permite concentraciones elevadas (hasta etanol puro al 100%) pero nunca se puede utilizar agua. Con el método SPME, en cambio, no se puede inyectar etanol en concentraciones superiores al 20%.

En cuanto a la detección, dependiendo del objetivo de análisis se diferencian dos métodos: escaneo completo (**SCAN**) y monitorización de iones seleccionados (Selected Ion Monitoring, **SIM**). Si no se conocen los componentes de la muestra utilizando un espectro de masas, el modo de escaneo es indispensable. Por otro lado, el modo SIM es adecuado para el análisis cuantitativo de componentes traza, cuando se conocen los espectros de masas de estos ya que discrimina las masas de interés respecto al total de masas que aparecen.

El método monitorización de iones seleccionados (SIM) se utiliza cuando el estudio se centra en unos compuestos en particular y todos los demás compuestos presentes en una muestra pueden ignorarse. Proporciona una sensibilidad y selectividad mejoradas sobre la opción menos específica de analizar todos los compuestos utilizando un enfoque no dirigido, con el método de escaneo (Geer et al., 2017).

Se suele utilizar primero el método SCAN (análisis cualitativo y cuantitativo), y cuando sabemos qué compuestos buscar, el SIM, ya que aumenta la sensibilidad y nos permite ver concentraciones más pequeñas (análisis solo cuantitativo, pero con mayor precisión).

En este trabajo se ha seleccionado el método SCAN, ya que se intenta identificar todos los componentes presentes en las muestras que puedan ser de interés para el objetivo propuesto.

### 3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Debido al incremento en el uso de nuevos envases que están en contacto con los alimentos, resulta de especial interés realizar un estudio acerca de la migración que se puede producir de sustancias presentes en el material al alimento. En este caso, el material de envase en el que se ha planteado la migración es la silicona.

El objetivo de este trabajo es evaluar la seguridad de las bolsas de silicona para el cocinado y almacenamiento de los alimentos, llevando a cabo una identificación de los posibles compuestos presentes en la silicona y su posible migración al alimento.

Para alcanzar este objetivo global, se han llevado a cabo los siguientes objetivos específicos:

- Diseño de un método de análisis mediante microextracción en fase sólida (SPME) e inyección líquida directa con cromatografía de gases-espectrometría de masas acoplada (GC-MS), para el análisis de siliconas.
- Identificación de compuestos presentes en las siliconas por GC-MS con el método SCAN.
- Ensayos de migración con los simulantes alimentarios A (Etanol 10%) y D2 (Etanol al 95%) en las condiciones que simulen el uso de la bolsa para cocinado y almacenamiento, legislado en el reglamento de la Unión Europea.
- Identificación de los compuestos que han migrado a los simulantes elegidos.
- Cuantificación mediante rectas de calibrado con un patrón y cálculo de los límites de detección.
- Interpretación de los resultados obtenidos.
- Evaluación final del riesgo del uso de las bolsas de silicona en determinadas condiciones.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 INSTRUMENTACIÓN

El equipo utilizado para el análisis de las muestras es un conjunto de equipos acoplados:

- Un cromatógrafo de gases Agilent 7890A.
- Un automuestreador Combi PAL de la marca comercial CTC Analytics.
- Un espectrómetro de masas como detector, HP 5973 series mass selective detector.



Figura 8. Cromatógrafo de gases Agilent 7890A empleado.

### 4.2 REACTIVOS

Se utilizó etanol puro de Scharlau Chemie S.A. (Sentmenat, Barcelona) y como patrón de calibrado se trabajó con Decametilciclopentasiloxano  $[(CH_3)_2SiO]_5$  de Sigma-Aldrich Química S.A (Madrid). Se preparó una disolución madre de 1998,87 ppm y a partir de ella, se hicieron diluciones de concentraciones crecientes para la cuantificación con las rectas de calibrado.

### 4.3 MUESTRAS

Se estudiaron las bolsas de silicona de la marca Stasher, seleccionando trozos de muestras de la parte transparente, de la opaca y del borde (tres réplicas de cada una).



Figuras 9 y 10. Muestras analizadas.



#### 4.4 SIMULANTES

Se realizaron los ensayos con dos simulantes alimentarios: A (Etanol 10%) y D2 (Etanol al 95%) en las condiciones que simulan el uso de la bolsa para cocinado y almacenamiento de alimentos, legislado en el reglamento de la Unión Europea.

El simulante alimentario A se asigna a alimentos que tengan carácter hidrofílico y sean capaces de extraer sustancias hidrofílicas. El simulante D2, en cambio, se asigna a alimentos que tengan carácter lipofílico y sean capaces de extraer sustancias lipofílicas; se usará para alimentos que contengan grasas libres en la superficie. A fin de demostrar la conformidad con el límite de migración global para todos los tipos de alimentos, excepto los alimentos ácidos, se realizan ensayos en agua destilada o en los simulantes alimentarios A y D2 (Reglamento Europeo 10/2011/EU).

Las bolsas de silicona están destinadas a estar en contacto con una gran variedad de alimentos, por lo que se ha trabajado con estos dos simulantes alimentarios.

#### 4.5 MÉTODO DE ANÁLISIS

##### - Condiciones utilizadas:

**Tabla 1.** Condiciones de inyección SPME.

Incubación		Extracción		Desorción	
Tiempo	Temperatura	Tiempo	Temperatura	Tiempo	Temperatura
2 min	80°C	30 min	Inicial 50°C - 5min ↑ 10°C/min - 3min	2 min	250°C

**Tabla 2.** Condiciones cromatográficas.

<b>Flujo de gas</b>	1.5 mL/min
<b>Inyector</b>	250°C, splitless, 1µL.
<b>Rampa de temperaturas de horno</b>	50°C 5min; 10°C/min; 300°C 3min.

##### - Métodos de inyección:

Se ha utilizado el método SPME en el primer ensayo con la silicona, en la inyección de etanol 95% diluido y en la de etanol al 10% (Simulante alimentario A); y se ha trabajado con inyección directa en los ensayos de Etanol al 95% (simulante alimentario D2).

### - Detección:

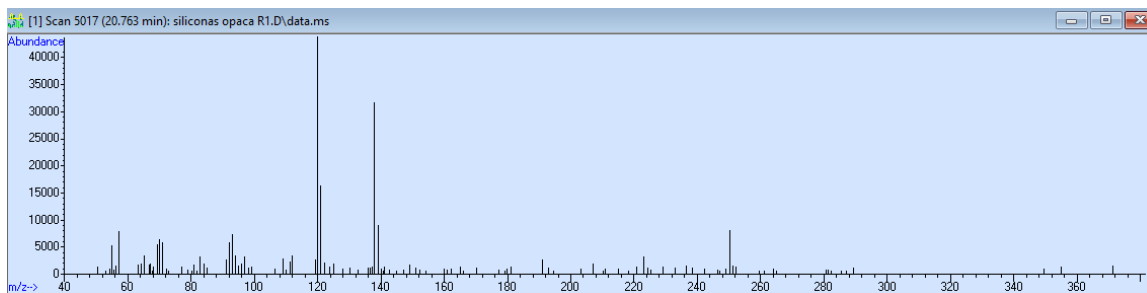
Como ya se ha comentado en la introducción, el detector de masas puede trabajar en SCAN y en SIM.

En este trabajo, se ha realizado todo el análisis con el método SCAN, que consiste en hacer barridos en un intervalo de masas para tener una información total del contenido de la muestra a analizar. El rango de masas que se emplean para este método es de 50 a 400 mz.

Se utiliza este método con la finalidad de seleccionar todos los iones monitoreados y confirmar los tiempos de retención de los estándares. Es el modo empleado en el análisis cualitativo para la identificación de compuestos por búsqueda en biblioteca de espectros, para saber qué masas en concreto buscar con los resultados obtenidos.

### - Identificación:

Se han identificado todos los compuestos de cada una de las muestras utilizando el espectrómetro de masas y dichos iones monitoreados se han seleccionado en base a su abundancia relativa en el espectro, utilizando la librería NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología). Los datos se adquirieron y se procesaron utilizando el software de análisis de datos MSD ChemStation.



**Figura 11.** Espectro de un compuesto, donde se representa la abundancia frente a la masa (m/z).

Para la identificación de los distintos compuestos, se utilizó la librería NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología) versión 2014.

En la figura 12 (ver en la siguiente página), se muestra en rojo, el espectro del pico del tiempo de retención 7,478 min en la muestra de silicona opaca; y en azul, el espectro del candidato propuesto según la NIST. En el cuadro de la izquierda se puede ver el parámetro denominado Match (de 0 a 1000), donde 1000 significaría que el espectro de la muestra y el propuesto por la librería son idénticos. Por tanto, cuanto mayor es el valor de match, mayor es la similitud entre el espectro de la muestra y el de la NIST. Para identificarlos se considera que un match superior a 750 confirma que es el compuesto.

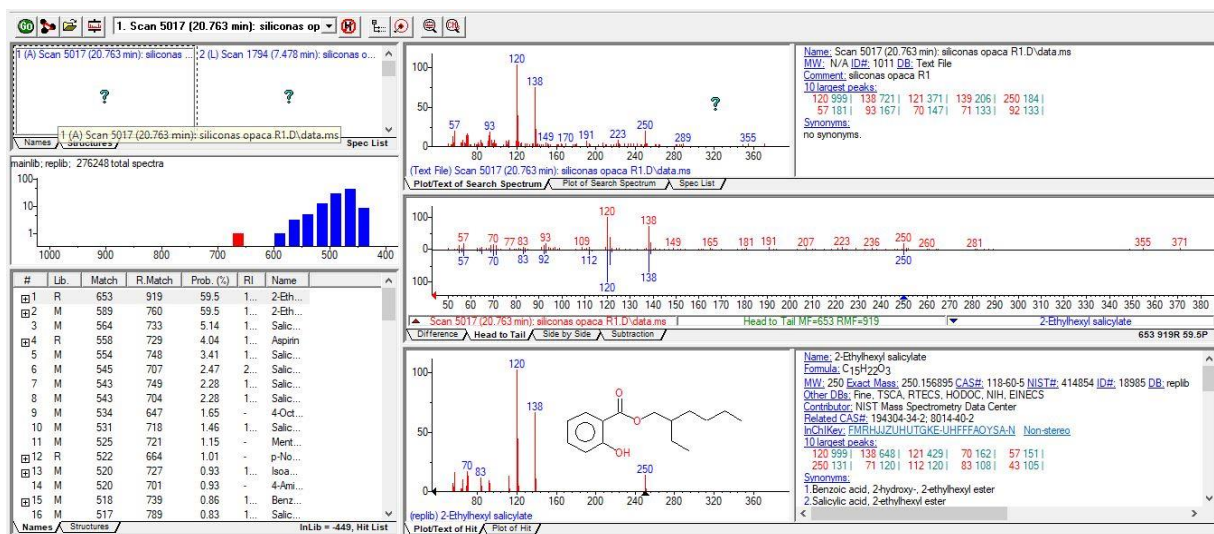


Figura 12. Identificación a través de la librería NIST versión 2014, del compuesto 2-Ethylhexyl salicylate.

#### 4.6 ENSAYOS

Tratando de alcanzar el objetivo de este trabajo: el estudio del riesgo asociado a la migración de sustancias provenientes de bolsas de silicona a los alimentos, se han realizado los siguientes ensayos;

##### - Screening o análisis cualitativo de las muestras:

En primer lugar, se realizó un ensayo de caracterización de la muestra, haciendo un screening de los compuestos que aparecen en la silicona sola, con una inyección SPME por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Se estudiaron 9 muestras de bolsas de silicona, con trozos de 5x1cm: 3 réplicas del material transparente, 3 del opaco y 3 trozos del borde de la bolsa, introducidas en un vial con agua milli Q (agua desionizada).



Figura 13. Viales con las muestras.

## **- Ensayos de migración:**

### Etanol al 95%:

El etanol 95 se comporta como simulante alimentario (denominado D2) para alimentos grasos, pudiendo observar los compuestos que migran de la silicona a este en las condiciones seleccionadas.

La legislación recoge las pautas que hay que seguir para realizar el ensayo. En este caso, al ser etanol 95%, hay que utilizar 6dm<sup>2</sup>/kg de simulante, por lo que se utilizaron trozos de silicona 5x1cm (tres de silicona transparente y tres de opaca) y se pusieron en contacto con 18mL de etanol 95% en el interior de un vial de vidrio de 20 mL. Se prepararon igualmente, blancos de migración, introduciendo únicamente los 18 mL del simulante en el vial. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

Se realizaron los ensayos de migración con etanol 95% a dos condiciones distintas (recogidas en el Reglamento 10/2011):

- 40°C/10 días simulando un largo almacenamiento del alimento.

- 65°C/6 horas simulando una cocción intensa.

Se realizó un primer análisis con inyección líquida, ya que la SPME no permite concentraciones tan altas de solventes orgánicos (solo hasta el 20%). Posteriormente, se realizó un segundo ensayo con la inyección SPME tras haber diluido el etanol 10 veces, para evitar dañar la fibra y aumentar la sensibilidad. Se añadieron en un vial 1,5mL de etanol 95% y 13,5mL de agua milli Q.

### Etanol al 10%:

El etanol 10 se comporta como simulante alimentario (denominado A) para alimentos hidrofílicos.

Para la preparación de este simulante, se vertieron 10mL de etanol puro y 90 mL de agua destilada para obtener el etanol al 10% de concentración.

Se realizó un ensayo con inyección SPME, en las mismas condiciones que el etanol 95 (40°C/10 días y 65°C/6 horas), utilizando trozos de silicona 5x1cm (tres de silicona transparente y tres de opaca) y añadiendo 18mL de etanol en los viales.

En ambos casos (etanol al 95% y al 10%), se han realizado también unos blancos de migración, introduciendo únicamente los 18 mL del simulante en el vial.

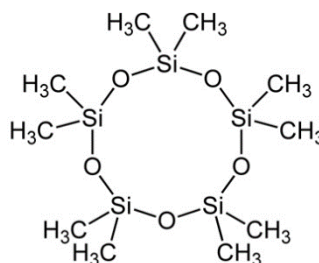
## 4.7 CUANTIFICACIÓN

### - RECTA DE CALIBRADO

Para cuantificar los compuestos analizados de manera cualitativa en la GC-MS, se preparó una recta de calibrado con una serie de disoluciones patrón a diferentes concentraciones (ver tabla 3), partiendo de una disolución madre de Decametilciclopentasiloxano  $[(CH_3)_2SiO]_5$  (figura 14) de 1998,87 ppm. Se realizó con una inyección líquida.

**Tabla 3.** Concentraciones de las disoluciones patrón.

Disoluciones patrón:
0,05 ppm → 0,05 ppm
0,2 ppm → 0,27 ppm
0,5 ppm → 0,51 ppm
1 ppm → 1,06 ppm
1,5 ppm → 1,33 ppm
2 ppm → 2,19 ppm



**Figura 14.** Decametilciclopentasiloxano

Cuando se obtuvo la recta de calibrado ( $y = mx + n$ ), esta permitió cuantificar los compuestos hallando su concentración a partir de las áreas obtenidas.

### - LÍMITE DE DETECCIÓN (LD)

El límite de detección (LD) es la concentración más pequeña del compuesto mediante la cual el pico de la señal es tres veces la altura del ruido. Se define habitualmente como la cantidad mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado.

Su fórmula es  $LD = \frac{3hr \times C1}{hm - hb}$ , siendo "hr" la altura del ruido, "C1" la menor concentración en la que la altura del pico del compuesto es 3 veces mayor a la del ruido, "hm" la altura del pico correspondiente a la muestra y "hb" la altura del blanco en el tiempo que aparece el pico.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS PRESENTES EN LAS SILICONAS

Se observó (ver figura 15) que no hay diferencias significativas en cuanto a la parte de la bolsa de silicona, siendo detectados los mismos compuestos para los trozos de borde, transparente y opaca, con variaciones en la cantidad de estos compuestos (mayor en el borde).

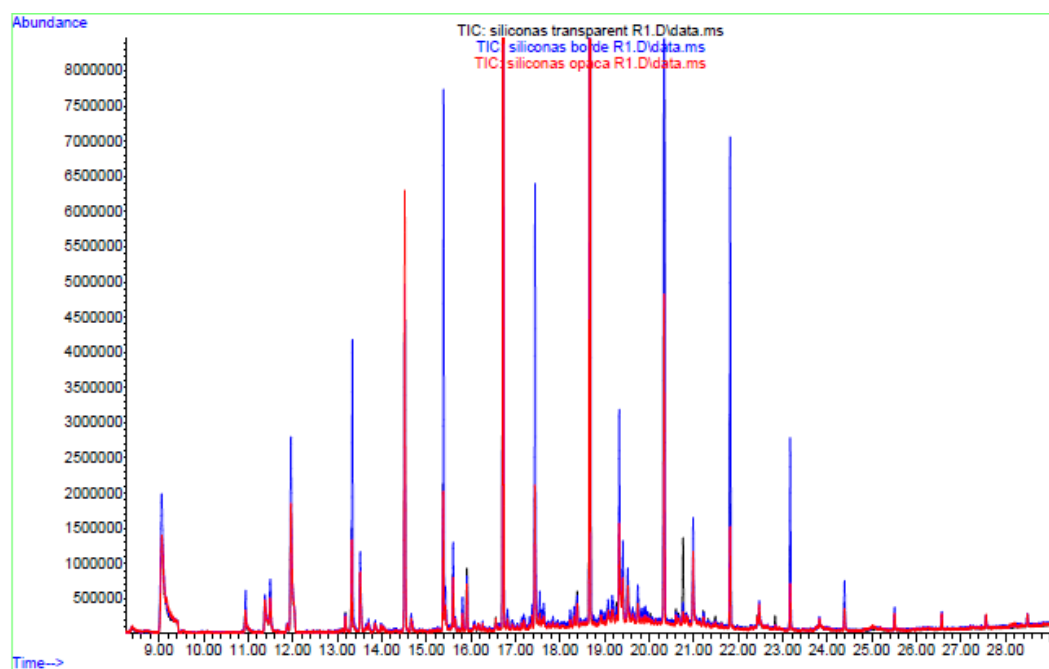


Figura 15. Cromatograma del ensayo de los trozos de silicona (borde, transparente y opaca).

Se han identificado una serie de compuestos, que se presentan en la siguiente tabla. En todos los casos, solo se han incluido los compuestos con un match superior a 750. Se presenta en la tabla el tiempo de retención y las masas características del espectro para cada compuesto.

Tabla 4. Compuestos identificados en las siliconas.

COMPUESTO	Tr (min)	FÓRMULA	CAS	MASA
<b>Oxime-, methoxy-phenyl-</b>	7,48	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	NIST: 222866	133 151
Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	9,05	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	556-67-2	281
Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	10,94	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	541-05-9	207
Cyclopentasiloxane, decamethyl-	11,96	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	541-02-6	355 267
Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	13,33	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	556-67-2	281
<b>2-Isopropyl-5-Methylphenol (Thymol)</b>	14,64	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	89-83-8	135 150

<b>Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-</b>	14,65	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	499-75-2	135 150
Cyclopentasiloxane, decamethyl-	15,39	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	541-02-6	355 73
<b>Naphthalene, 1,5-dimethyl-</b>	16,15	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	571-61-9	156 141
Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	16,72	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>7</sub>	107-50-6	281 73
<b>2,5-Cyclohexadiene-1,4 dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-</b>	16,82	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	719-22-2	177 220
<b>2-Methyl-4,5 dimethoxycrotonophenone</b>	17,31	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	207233-94-1	179 205
Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	18,67	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>8</sub>	556-68-3	355 73
<b>1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-</b>	19,16 19,40 19,74	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	61141-66-0	195 210
<b>1,7-di-iso-propylnaphthalene</b>	19,96	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	NIST: 374061	197 212
Heptasiloxane, hexadecamethyl-	20,35	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>	541-01-5	221 73
<b>2-Ethylhexyl salicylat</b>	20,76	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	118-60-5	120 138

La mayoría son siloxanos, compuestos que constituyen la silicona, y son denominados como compuestos no añadidos de forma intencionada (NIAS).

Pero también se han encontrado otros compuestos que podrían ser aditivos o productos de degradación (remarcados en negrita) y pueden ser perjudiciales para la salud.

El Oxime-, methoxy-phenyl-, se ha podido formar mediante la reacción de aldehídos o cetonas con un agente reductor que contiene nitrógeno en un medio débilmente ácido durante el tratamiento de alta temperatura (Dursun, Güler y Emre, 2016).

El 2-Isopropyl-5-Methylphenol (Thymol), se añade debido a la capacidad antimicrobiana que tiene para diferentes cepas de hongos, ya que se ha demostrado que puede inhibir el crecimiento de estos (Atarijbarzadeh et al., 2015).

El Naphthalene se ha podido añadir como protector de radiación (González-Pérez, Burillo y Camejo, 2013). Además, los derivados del naftaleno se han podido formar por reacciones o deberse a la presencia de aceites minerales (Jaén et al., 2021).

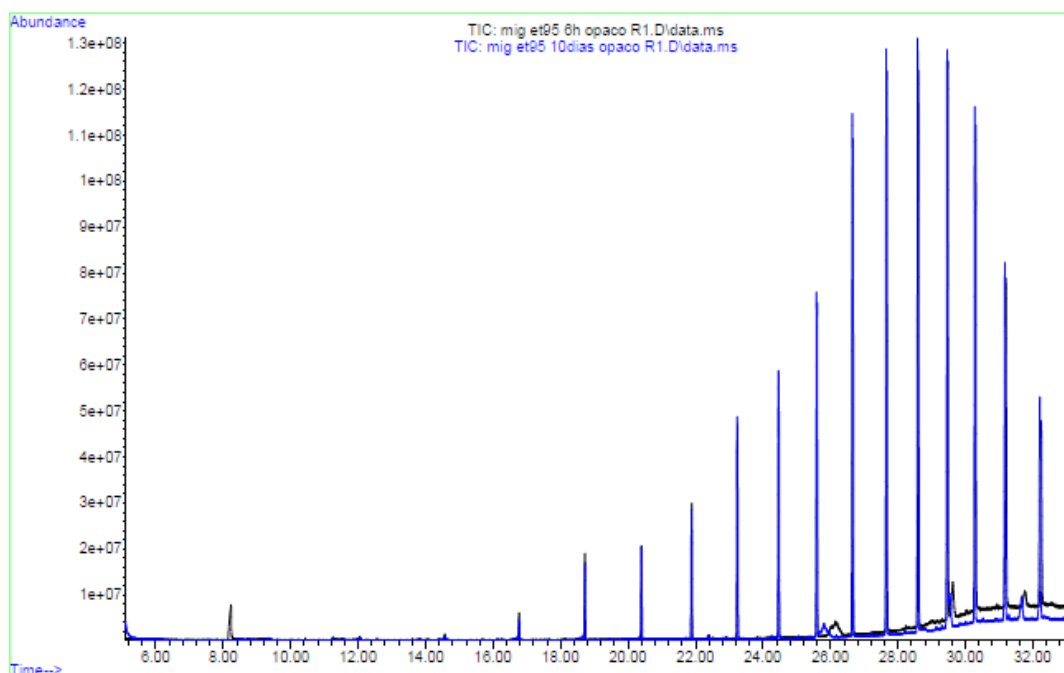
El 1,7-di-iso-propylnaphthalene, se utiliza como solvente en la fabricación de ciertos materiales de impresión y como reguladores del crecimiento microbiano (Brzozowski et al., 2002).

El 2-Ethylhexyl salicylate se ha encontrado en otros envases alimentarios, y se ha demostrado que afecta al aroma de los alimentos (Leelaphiwat et al., 2016).

## 5.2 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE MIGRACIÓN

### Etanol al 95%:

En la siguiente figura se representa la superposición de los dos cromatogramas obtenidos en los dos ensayos hechos con etanol al 95%.



**Figura 16.** Cromatograma del ensayo de migración con etanol 95% a 6 horas/65°C (negro) y 10d/40°C (azul).

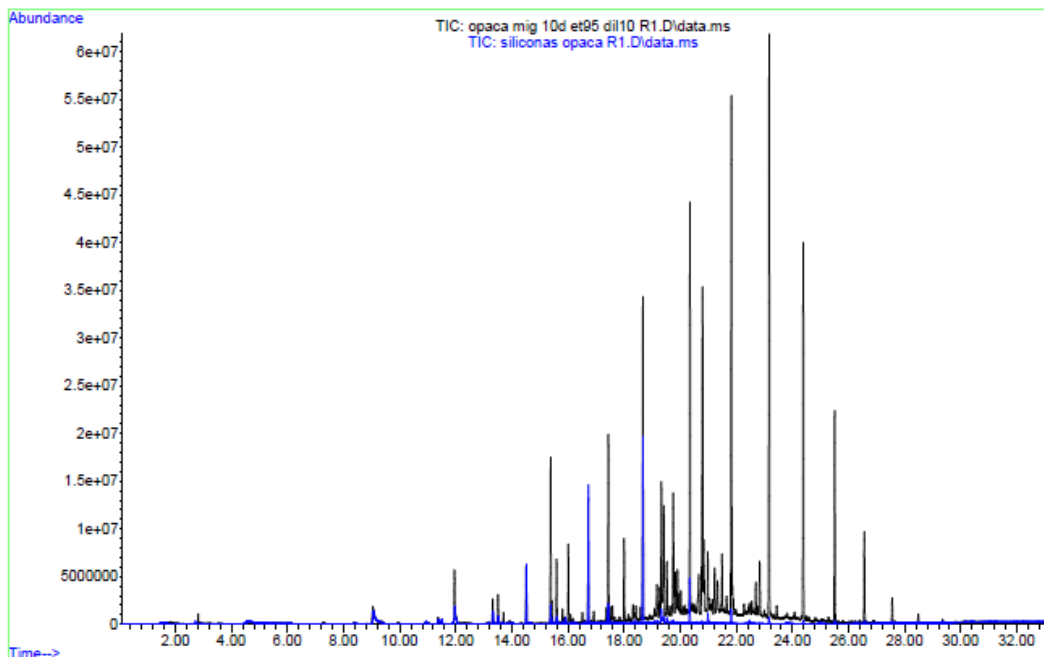
Las dos condiciones analizadas, simulaban una cocción intensa (6 horas/65°C) y un largo almacenamiento del alimento (10d/40°C). Se ha seleccionado esta segunda para la identificación porque se observaron más compuestos en estas condiciones.



- **Tabla 5.** Compuestos identificados en los ensayos del Simulante alimentario D2 (etanol al 95%) a 10d/40°C, realizados con inyección líquida.

COMPUESTO	Tr (min)	FÓRMULA	CAS	MASA
<b>Oxime-, methoxy-phenyl-</b>	8,23	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	NIST: 222866	133 151
Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	9,37	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	556-67-2	281
Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	11,25	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	541-05-9	207
Cyclopentasiloxane, decamethyl-	12,04	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	541-02-6	355 267
<b>Silane, dimethyl(dimethyl(dimethyl(2-isopropylphenoxy)silyloxy)silyloxy)(2-isopropylphenoxy)-</b>	14,55	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	NIST: 347256	341
Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	16,77	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>7</sub>	107-50-6	281 73
Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	18,72	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>8</sub>	556-68-3	355 73
Siloxanos*	20,40 21,88 23,24 24,45 25,59 26,04 26,65 27,67 28,59 29,62 30,29 31,19 32,25	-	-	221 73
<b>n-Hexadecanoic acid</b>	22,37	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	57-10-3	73 60
<b>Isopropyl palmitate</b>	22,90	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	142-91-6	256 102

Se realizó un segundo análisis con el etanol 95% con una inyección SPME para aumentar la sensibilidad, tras haber diluido el etanol 10 veces, y evitar así dañar la fibra. Se han identificado más compuestos con esta técnica de inyección (ver tabla 6). En la figura 17 se presenta el cromatograma obtenido en este ensayo de migración, superpuesto con el de la muestra.



**Figura 17.** Cromatograma del ensayo de migración con etanol 95% diluido (negro) superpuesto a la muestra (azul).

- **Tabla 6.** Compuestos identificados en los ensayos del etanol al 95% diluido, a 10d/40°C, realizados con inyección SPME.

COMPUESTO	Tr (min)	FÓRMULA	CAS	MASA
<b>Oxime-, methoxy-phenyl-</b>	7,83	$C_8H_9NO_2$	NIST:	133
			222866	151
<b>Vanillin, TBDMS derivative</b>	8,38	$C_{14}H_{22}O_3Si$	NIST:	194
			352846	209
Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	9,05	$C_8H_{24}O_4Si_4$	556-67-2	281
	13,31			
	13,69			
	15,79			
Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	10,98	$C_6H_{18}O_3Si_3$	541-05-9	207
Cyclopentasiloxane, decamethyl-	15,37	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	541-02-6	355
	16,00			267
<b>Naphthalene, 2,7-dimethyl-</b>	16,16	$C_{12}H_{12}$	582-16-1	156
Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	16,71	$C_{14}H_{42}O_7Si_7$	107-50-6	281
				73
<b>Phenanthrene, 9,10-dihydro-1-methyl-</b>	18,36	$C_{15}H_{14}$	95676-48-5	179
				174
Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	18,67	$C_{16}H_{48}O_8Si_8$	556-68-3	355
				73

<b>1,1'-Biphenyl, 2,2',5,5'-tetramethyl-</b>	19,16	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	3075-84-1	195 210
<b>1-Penten-3-one, 1-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-</b>	19,26	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	127-43-5	191
<b>Phenol, 2,4-di-t-butyl-6-nitro-</b>	19,39	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	20039-94-5	236 251
<b>1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-</b>	19,51 19,75	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	61141-66-0	195 210
<b>1,7-di-iso-propylnaphthalene</b>	19,84	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	NIST: 374061	197 210
Siloxanos*	20,34 20,98 21,82 22,42 22,77 23,17 24,38 25,50 26,56 27,54 28,48 29,35	-	-	221 73
<b>3,5,3',5'-Tetramethylbiphenyl</b>	20,62	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	25570-02-9	210
<b>2-Ethylhexyl salicylate</b>	20,79	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	118-60-5	120 138
<b>Cyclopenta[g]-2-benzopyran, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-</b>	21,22	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O	1222-05-5	243
<b>Homosalate</b>	21,65	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	118-56-9	138 69
<b>n-Hexadecanoic acid</b>	22,30	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	57-10-3	73 60
<b>Isopropyl palmitate</b>	22,83	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	142-91-6	256 102
<b>Pimaric acid</b>	22,99	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	127-27-5	241
<b>Retinol</b>	23,35	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O	68-26-8	119 91
<b>Bacteriochlorophyll-c-stearyl</b>	23,44	C <sub>52</sub> H <sub>72</sub> MgN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	NIST: 164497	83 69
<b>Methyl dehydroabietate</b>	25,79	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	1235-74-1	239

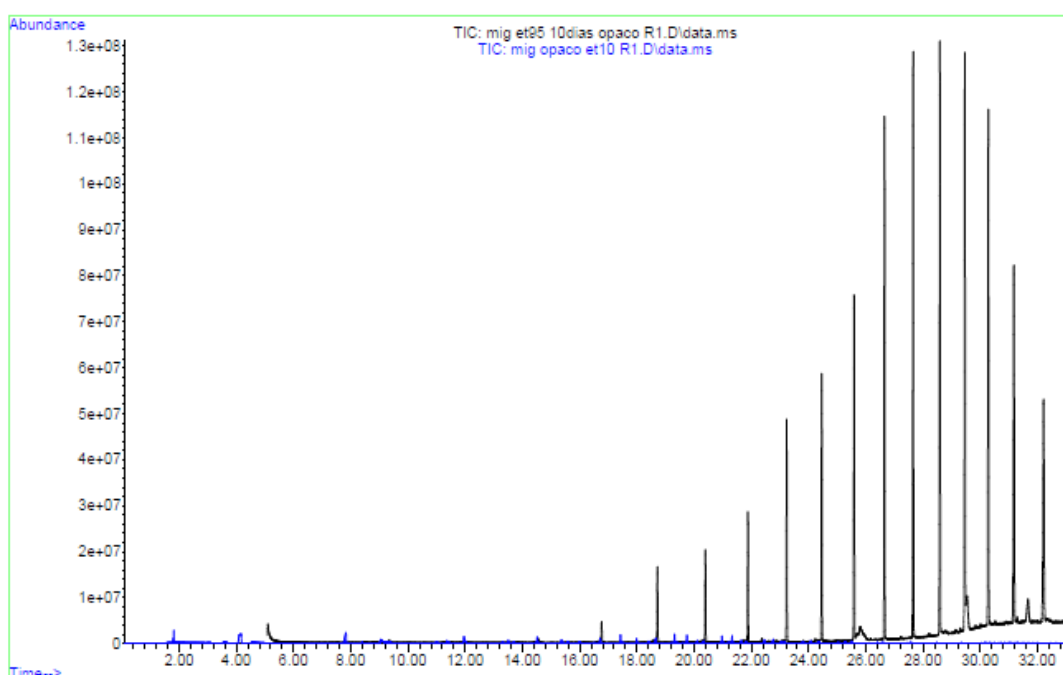
Se han identificado diversos compuestos que migran de la silicona al simulante alimentario, siendo la mayoría siloxanos. Algunos otros se han podido añadir a las siliconas por su actividad antimicrobiana, como el Vanillin (Rakchoy, Suppakul y Jinkarn, 2009).

Los derivados de Phenanthrene están presentes en aceites minerales (Jaén et al., 2021).

El homosalato es un compuesto orgánico sintético (a base de carbono, oxígeno e hidrógeno) que absorbe los rayos UV. Se ha encontrado en otros materiales de envasado de alimentos, como filtros ultravioletas, al igual que el 2-Ethylhexyl salicylate (Sapozhnikova, 2019).

#### Etanol al 10%:

En la siguiente figura se presenta el cromatograma obtenido en el ensayo de migración con etanol al 10% (en azul), superpuesto con el del ensayo con etanol al 95% (negro).



**Figura 18.** Cromatograma comparando el ensayo de migración con etanol 95% (negro) y el de etanol 10% (azul).

Se ha observado que en los ensayos de etanol 10%, han salido unas señales muy bajas y se han podido identificar pocos compuestos con respecto al etanol al 95%, por lo que se calculó el límite de detección (expuesto en el apartado 5.3). Esto demuestra que los oligómeros tienen una tendencia muy baja a migrar a alimentos hidrofílicos.

- **Tabla 7.** Compuestos identificados en los ensayos del Simulante alimentario A (etanol 10%), con inyección SPME.

COMPUESTO	Tr (min)	FÓRMULA	CAS	MASA
<b>Oxime-, methoxy-phenyl-</b>	7,81	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	NIST: 222866	133 151
Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	9,05 13,31 13,70	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	556-67-2	281
Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	11,00	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	541-05-9	207
Cyclopentasiloxane, decamethyl-	11,97 15,37 16,00 16,50	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	541-02-6	355 267
<b>Silane, dimethyl(dimethyl(dimethyl(2-isopropylphenoxy)silyloxy)silyloxy)(2-isopropylphenoxy)-</b>	11,87 13,51 14,51 17,43 17,99	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	NIST: 347256	341
Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	16,71	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>7</sub>	107-50-6	281 73
Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	18,72	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>8</sub>	556-68-3	355 73
Siloxanos*	20,32 21,80 22,77 23,04 23,80 24,07 24,38 25,28 25,50 26,40 26,55 26,60 27,43 27,54 27,63 28,48 29,35	-	-	221 73

\*Se ha detectado el mismo siloxano en distintos tiempos de retención.

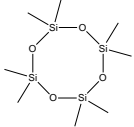
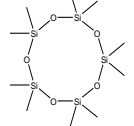
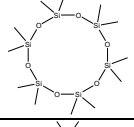
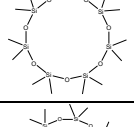
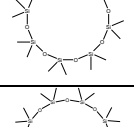
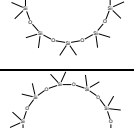
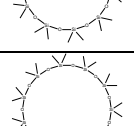
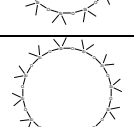

Esto se debe a que la librería NIST no es capaz de diferenciar a los distintos siloxanos, ya que hay poca diferencia en la ruptura de sus moléculas y aparecen el mismo fragmento repetido a distintos tiempos por lo que no podemos obtener el total de su masa molecular.

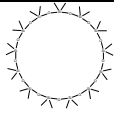
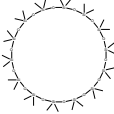
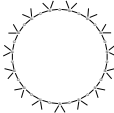
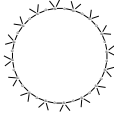
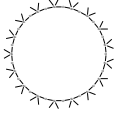
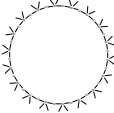
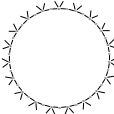
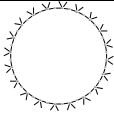
Se ha deducido que son oligómeros (moléculas formadas por varias unidades estructurales similares enlazadas) de siloxanos, que proceden del proceso de polimerización de las moléculas de siloxano lineales.

Se ha inyectado un patrón de Decametilciclopentasiloxano y se ha observado que el pico a tiempo de retención 11,99 y su espectro, coinciden con el pico al mismo tiempo de retención en la muestra. Por tanto, se ha identificado ese oligómero.

En la tabla 8, se muestran los oligómeros de siloxanos identificados en la muestra, verificados con el patrón anteriormente mencionado.

- **Tabla 8.** Oligómeros de siloxanos identificados.

COMPUESTO	Tr (min)	FÓRMULA	CAS	MASA MOLEC.	ESTRUCTURA
Octamethylcyclotetrasiloxane (D4)	9,37	$C_8H_{24}O_4Si_4$	556-67-2	296.6160	
Decamethylcyclopentasiloxane (D5)	11,99	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	541-02-6	370.7700	
Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6)	14,50	$C_{12}H_{36}O_6Si_6$	540-97-6	444.9240	
Tetradecamethylcycloheptasiloxane (D7)	16,68	$C_{14}H_{42}O_7Si_7$	107-50-6	519.0780	
Hexadecamethylcyclooctasiloxane (D8)	18,64	$C_{16}H_{48}O_8Si_8$	556-68-3	593.2320	
Octadecamethylcyclononasiloxane (D9)	20,35	$C_{18}H_{54}O_9Si_9$	556-71-8	667.3860	
Eicosamethylcyclodecasiloxane (D10)	21,81	$C_{20}H_{60}O_{10}Si_{10}$	18772-36-6	741.5400	
Docosamethylcycloundecasiloxane (D11)	23,16	$C_{22}H_{66}O_{11}Si_{11}$	18766-38-6	815.6940	
Tetracosamethylcyclododecasiloxane (D12)	24,38	$C_{24}H_{72}O_{12}Si_{12}$	18919-94-3	889.8480	

Hexacosamethylcyclotrideca-siloxane (D13)	25,57	$C_{26}H_{78}O_{13}Si_{13}$	23732-94-7	964.0020	
Octacosamethylcyclotetradeca-siloxane (D14)	26,63	$C_{28}H_{84}O_{14}Si_{14}$	14905-0-40-8	1038.1560	
Triacotamethylcyclopentadeca-siloxane (D15)	27,64	$C_{30}H_{90}O_{15}Si_{15}$	23523-14-0	1112.3100	
Dotriacotamethylcyclohexadecasiloxane (D16)	28,56	$C_{32}H_{96}O_{16}Si_{16}$	15002-6-95-2	1186.4640	
Tetratriacontamethylcycloheptadecasiloxane (D17)	29,54	$C_{34}H_{102}O_{17}Si_{17}$	15002-6-96-3	1260.6180	
Hexatriacontamethylcyclooctadecasiloxane (D18)	30,27	$C_{36}H_{108}O_{18}Si_{18}$	23523-12-8	1334.7720	
Octatriacontamethylcyclononadecasiloxane (D19)	31,16	$C_{38}H_{114}O_{19}Si_{19}$	15002-6-97-4	1408.9260	
Tetracontamethylcycloicosasiloxane (D20)	32,16	$C_{40}H_{120}O_{20}Si_{20}$	15002-6-98-5	1483.0800	

Los oligómeros de silicona son metilsiloxanos; sustancias lipofílicas, volátiles y persistentes en el medio ambiente. Cuando aumentan sus pesos moleculares, su volatilidad disminuye. La silicona libera fácilmente estos oligómeros después de un contacto prolongado con grasas, y podrían ser perjudiciales para la salud humana, en particular los oligómeros de silicona de bajo peso molecular (Liu et al., 2021).

Las recomendaciones sobre materiales en contacto con alimentos según el instituto Federal Alemán de Evaluación de Riesgos, para productos de silicona solicitó que estos no deben liberar más del 0,5% de compuestos orgánicos volátiles y no más del 0,5% de componentes extraíbles (BfR-German Federal Institute for Risk, 2019).

### 5.3 CÁLCULO DE LOS LÍMITES DE DETECCIÓN (LD)

Los límites de detección se han calculado con las señales de los cromatogramas resultantes de una inyección de unas disoluciones de distintas concentraciones de etanol al 95% y etanol al 10%, respectivamente.

- Etanol 95%:

$$LD = \frac{3hr \times C1}{hm-hb} = \frac{3 \times 11000 \times 0.05}{35000-20000} = 100 \text{ ppb.}$$

- Etanol 10%:

$$LD = \frac{3hr \times C1}{hm-hb} = \frac{3 \times 2300000 \times 0.1}{4200000-2500000} = 0,4 \text{ ppb.}$$

Es decir, la concentración mínima que se ha podido detectar ha sido 100 ppb en el caso del etanol 95% y 0,4 ppb en el etanol al 10%, indicando una alta sensibilidad en el método analítico utilizado.

En el caso del etanol al 10%, los resultados de migración de las muestras estuvieron por debajo del límite de detección, demostrando que los oligómeros tienen una tendencia muy baja a migrar a alimentos hidrofílicos.

#### 5.4 CUANTIFICACIÓN DE LOS SILOXANOS

Con el objetivo de cuantificar los compuestos de los oligómeros de silicona, se realizó una recta de calibrado con una serie de disoluciones patrón a diferentes concentraciones con una inyección líquida, partiendo de una disolución madre de Decametilciclopentasiloxano  $[(CH_3)_2SiO]_5$  de 1998,87 ppm. Se han identificado todos los siloxanos con ese mismo patrón porque es el único que está comercializado y se ha podido adquirir.

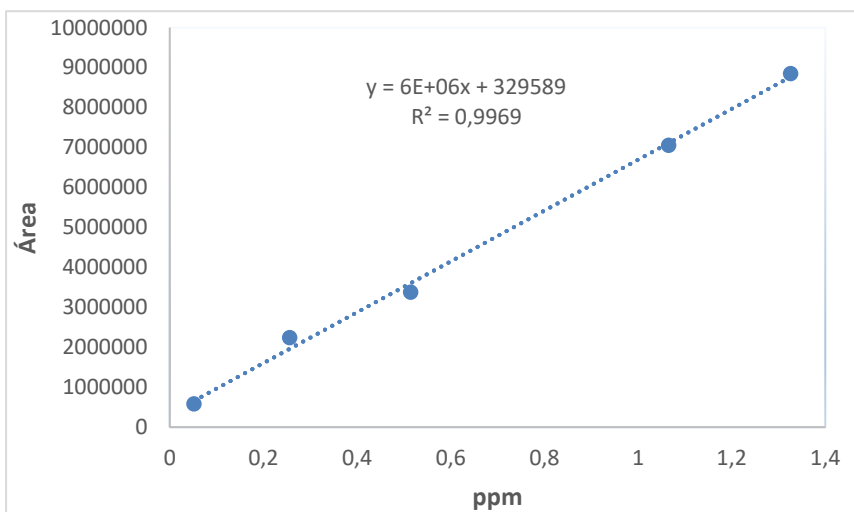


Figura 19. Recta de calibrado de Decametilciclopentasiloxano.

Una vez obtenidas las áreas de los distintos compuestos en las muestras opaca (O) y transparente (T), se han calculado las concentraciones interpolando las señales de los compuestos en la ecuación de la recta de calibrado. Los resultados obtenidos se reflejan en las Tablas 9, 10, 11 y 12; siendo Tr el tiempo de retención (en minutos), C1, 2 y 3 las concentraciones de cada compuesto en las tres repeticiones realizadas (todas ellas en ppm), con sus respectivas medias y desviaciones estándar.



**Tabla 9.** Cuantificación de los siloxanos en las muestras opacas con etanol 95%, en los ensayos de 40°C/10d.

O 40°C/10d									
COMPUESTO	Tr (min)	A1	A2	A3	C1 (ppm)	C2 (ppm)	C3 (ppm)	Media (ppm)	Desv est
1 (D4)	9.367	1630877	1597239	2138107	0,22	0,21	0,30	0,24	0,05
2 (D5)	11.981	1167984	1413945	1351586	0,14	0,18	0,17	0,16	0,02
3 (D6)	14.522	1178527	1629936	1754695	0,14	0,22	0,24	0,20	0,05
4 (D7)	16.716	1631987	1698078	1420945	0,22	0,23	0,18	0,21	0,02
5 (D8)	18.663	1616712	1655633	1577820	0,21	0,22	0,21	0,21	0,01
6 (D9)	20.330	1595864	1242531	1617192	0,21	0,15	0,21	0,19	0,04
7 (D10)	21.810	1957480	1912792	2160602	0,27	0,26	0,31	0,28	0,02
8 (D11)	23.158	3063698	3126303	2915011	0,46	0,47	0,43	0,45	0,02
9 (D12)	24.376	3678280	3515684	3582184	0,56	0,53	0,54	0,54	0,01
10 (D13)	25.502	4678233	4169752	4005077	0,72	0,64	0,61	0,66	0,06
11 (D14)	26.558	5926352	5383728	5753698	0,93	0,84	0,90	0,89	0,05
12 (D15)	27.551	7531896	6078729	7073963	1,20	0,96	1,12	1,09	0,12
13 (D16)	28.479	7197160	6622164	6266236	1,14	1,05	0,99	1,06	0,08
14 (D17)	29.346	7327026	6143383	7202670	1,17	0,97	1,15	1,09	0,11
15 (D18)	30.156	6419458	5869487	7203409	1,01	0,92	1,15	1,03	0,11
16 (D19)	31.019	5199145	4824805	5390943	0,81	0,75	0,84	0,80	0,05
17 (D20)	32.024	4477852	6792753	2873875	0,69	1,08	0,42	0,73	0,33

**Tabla 10.** Cuantificación de los siloxanos en las muestras transparentes con etanol 95%, en los ensayos de 40°C/10d.

T 40°C/10d									
COMPUESTO	Tr (min)	A1	A2	A3	C1 (ppm)	C2 (ppm)	C3 (ppm)	Media (ppm)	Desv est
1 (D4)	9.372	1843468	1947664	1864165	0,25	0,27	0,26	0,26	0,01
2 (D5)	11.975	1384657	1229033	1388712	0,18	0,15	0,18	0,17	0,02
3 (D6)	14.522	1203530	1557554	1442397	0,15	0,20	0,19	0,18	0,03
4 (D7)	16.719	710568	827436	1029203	0,06	0,08	0,12	0,09	0,03
5 (D8)	18.666	989501	1707427	1370845	0,11	0,23	0,17	0,17	0,06
6 (D9)	20.331	1592166	2590851	1491532	0,21	0,38	0,19	0,26	0,10
7 (D10)	21.808	1995391	2630516	1938482	0,28	0,38	0,27	0,31	0,06
8 (D11)	23.159	2734999	3599157	2721425	0,40	0,54	0,40	0,45	0,08
9 (D12)	24.379	2983985	4517637	3153400	0,44	0,70	0,47	0,54	0,14
10 (D13)	25.502	3890458	5758060	3820161	0,59	0,90	0,58	0,69	0,18
11 (D14)	26.558	4709017	7196585	5233148	0,73	1,14	0,82	0,90	0,22
12 (D15)	27.552	5443199	9004980	6354884	0,85	1,45	1,00	1,10	0,31
13 (D16)	28.480	5820722	8793529	6556516	0,92	1,41	1,04	1,12	0,26
14 (D17)	29.345	5653746	8555195	6148243	0,89	1,37	0,97	1,08	0,26
15 (D18)	30.158	5069728	7339535	5235822	0,79	1,17	0,82	0,93	0,21
16 (D19)	31.016	3632200	5396221	3971435	0,55	0,84	0,61	0,67	0,16
17 (D20)	32.023	3943323	4038426	4011683	0,60	0,62	0,61	0,61	0,01

**Tabla 11.** Cuantificación de los siloxanos en las muestras opacas con etanol 95%, en los ensayos de 65°C/6h.

O 65°C/6h									
COMPUESTO	Tr (min)	A1	A2	A3	C1 (ppm)	C2 (ppm)	C3 (ppm)	Media (ppm)	Desv est
1 (D4)	9.351	1763613	1459140	1427044	0,24	0,19	0,18	0,20	0,03
2 (D5)	11.978	950643	410253	611237	0,10	0,01	0,05	0,05	0,05
3 (D6)	14.527	352246	836363	597314	0,00	0,08	0,04	0,04	0,04
4 (D7)	16.722	1073935	652866	2090775	0,12	0,05	0,29	0,16	0,12
5 (D8)	18.662	1780513	1295643	2455552	0,24	0,16	0,35	0,25	0,10
6 (D9)	20.333	1922438	1249232	2496886	0,27	0,15	0,36	0,26	0,10
7 (D10)	21.812	2316746	1941209	3152090	0,33	0,27	0,47	0,36	0,10
8 (D11)	23.162	3547470	2876823	4858495	0,54	0,42	0,75	0,57	0,17
9 (D12)	24.380	4289814	4098717	6035399	0,66	0,63	0,95	0,75	0,18
10 (D13)	25.504	4930316	3912173	6143698	0,77	0,60	0,97	0,78	0,19
11 (D14)	26.561	6665702	4539875	7605139	1,06	0,70	1,21	0,99	0,26
12 (D15)	27.554	7582209	6404389	8644588	1,21	1,01	1,39	1,20	0,19
13 (D16)	28.483	7415675	5350932	8278621	1,18	0,84	1,32	1,11	0,25
14 (D17)	29.349	7026241	5299473	7824031	1,12	0,83	1,25	1,06	0,22
15 (D18)	30.162	5317364	5155845	6077481	0,83	0,80	0,96	0,86	0,08
16 (D19)	31.020	4100535	4158572	4376802	0,63	0,64	0,67	0,65	0,02
17 (D20)	32.026	3488995	3151494	3598747	0,53	0,47	0,54	0,51	0,04

**Tabla 12.** Cuantificación de los siloxanos en las muestras transparentes con etanol 95%, en los ensayos de 65°C/6h.

T 65°C/6h									
COMPUESTO	Tr (min)	A1	A2	A3	C1 (ppm)	C2 (ppm)	C3 (ppm)	Media (ppm)	Desv est
1 (D4)	9.352	1846682	1773263	1.713.570	0,25	0,24	0,23	0,24	0,01
2 (D5)	11.975	896209	1044908	1.191.770	0,09	0,12	0,14	0,12	0,02
3 (D6)	14.518	1278458	1002775	968.325	0,16	0,11	0,11	0,13	0,03
4 (D7)	16.724	677081	1524859	1483871	0,06	0,20	0,19	0,15	0,08
5 (D8)	18.662	2029608	2834341	1841602	0,28	0,42	0,25	0,32	0,09
6 (D9)	20.331	2453536	3312578	1926404	0,35	0,50	0,27	0,37	0,12
7 (D10)	21.811	2634514	4217247	2616111	0,38	0,65	0,38	0,47	0,15
8 (D11)	23.160	3781814	5518502	3906013	0,58	0,86	0,60	0,68	0,16
9 (D12)	24.381	4578337	6547947	4773141	0,71	1,04	0,74	0,83	0,18
10 (D13)	25.503	5073996	7830455	6272160	0,79	1,25	0,99	1,01	0,23
11 (D14)	26.559	6182394	9676409	7670175	0,98	1,56	1,22	1,25	0,29
12 (D15)	27.554	7387618	10886360	9574831	1,18	1,76	1,54	1,49	0,29
13 (D16)	28.483	7644057	11008943	9540104	1,22	1,78	1,54	1,51	0,28
14 (D17)	29.350	6797653	10534247	8962482	1,08	1,70	1,44	1,41	0,31
15 (D18)	30.163	6157452	8976579	7523479	0,97	1,44	1,20	1,20	0,23
16 (D19)	31.024	4391721	5530582	5178896	0,68	0,87	0,81	0,78	0,10
17 (D20)	32.041	7298417	6148994	5107338	1,16	0,97	0,80	0,98	0,18

Se ha observado que las concentraciones de siloxanos, calculadas en ppm y equivalentes a mg de compuesto/kg de simulante, son mayores en las muestras de silicona transparentes que en las opacas, pero con pequeñas diferencias. Y por lo general, migran en mayor cantidad en los ensayos que simulan el largo almacenamiento de los alimentos (40°C/10d), pero hay grandes variaciones entre los distintos compuestos.

## 5.5 EVALUACIÓN DEL RIESGO DE LAS BOLSAS DE SILICONA

Como se ha mencionado anteriormente, las siliconas están reguladas a nivel nacional por el Real Decreto 847/2011, de 17 de junio, por el que se establece la lista positiva de sustancias permitidas para la fabricación de materiales poliméricos destinados a entrar en contacto con los alimentos (Unión Europea, 2011). Sin embargo, este no incluye a los oligómeros de silicona como migrantes potenciales, por lo que no existe ningún límite de migración específico para estos compuestos. Los límites genéricos de migración global impuestos se sitúan en 60 mg sustancia/kg alimento.

Para evaluar el peligro que suponían los siloxanos en un envase destinado al contacto alimentario, se decidió clasificarlos según su toxicidad. Se eligió la clasificación recomendada por el International Life Sciences Institute (ILSI) como herramienta para valorar sustancias de toxicidad desconocida presentes en bajo nivel en la dieta (ILSI, 2005). Esta se basa en el método de Cramer y colaboradores (Cramer, Ford y Hall, 1978) que consiste en evaluar los efectos tóxicos de los compuestos según su estructura química. Los compuestos se dividen en tres clases:

- Clase I en la que se incluyen sustancias con estructuras químicas sencillas para las cuales existen mecanismos eficientes para metabolizarlas, lo que sugiere un bajo orden de toxicidad oral.
- Clase II en la que se incluyen sustancias que poseen estructuras menos inocuas que las de clase I pero que no contienen estructuras que sugieren toxicidad.
- Clase III en la que se incluyen las sustancias con estructuras químicas que no permiten una presunción inicial de seguridad, que sugieren toxicidad significativa o que tienen grupos funcionales reactivos.

Para realizar la evaluación de toxicidad se utilizó el software Toxtree v1.51 en el que se introduce la estructura química del compuesto a estudio y es clasificado según su estructura molecular como una de estas clases (I, II o III). Este programa, utiliza un árbol de decisión en el que se formulan preguntas acerca de la estructura química del compuesto. En función de la respuesta, el compuesto es clasificado directamente en uno de los grupos de toxicidad o es necesario formular otra pregunta adicional.

Se observó que los oligómeros de silicona detectados pertenecen a la clase III, que representa las sustancias más tóxicas con un máximo de una ingesta diaria estimada de 0,09 mg/persona/día, es decir, teóricamente, la cantidad máxima de migración es igual a 0.09 mg/kg (Wrona y Nerin, 2019).

Los resultados muestran que la cantidad de estos siloxanos analizados en las muestras de silicona (tablas 9, 10, 11 y 12), son superiores a este límite de migración teórico, según su toxicidad.

## 6. CONCLUSIONES

Con el presente trabajo se ha evaluado el uso de siliconas como material de envase alimentario.

Para ello, se ha hecho un screening inicial de los compuestos volátiles del polímero, al ser estos los de mayor tendencia a migrar a los alimentos. Se ha comprobado la presencia de numerosos compuestos ciclados derivados del polidimetilsiloxano (oligómeros), además de otros compuestos de diferente procedencia como pueden ser los aditivos, productos de degradación, aceites minerales..., algunos de toxicidad conocida.

Una vez caracterizado el material, se han llevado a cabo ensayos de migración con dos simulantes alimentarios en las condiciones más desfavorables para el alimento (simulando un cocinado y un largo almacenamiento de este), y siguiendo la normativa de la legislación.

Los resultados han reflejado que la mayoría de los compuestos identificados en el screening (en especial los siloxanos), aparecían también en los ensayos con los simulantes alimentarios, por lo que se puede deducir que estos compuestos pueden migrar de las bolsas de silicona a los alimentos en las condiciones utilizadas.

Tras observar que los oligómeros de silicona eran los compuestos mayoritarios, se ha realizado una cuantificación de estos utilizando un patrón de Decametilciclopentasiloxano. Los resultados de migración estuvieron por debajo del límite de detección en el caso del etanol al 10%, demostrando que los oligómeros tienen una tendencia muy baja a migrar a alimentos hidrofílicos. Por tanto, el envase se podría considerar seguro para el uso con este tipo de alimentos. Por el contrario, los resultados de migración en los ensayos con etanol al 95% han mostrado que los oligómeros tienen una gran tendencia a migrar a alimentos lipofílicos, pero aún así este era inferior al límite genérico de migración global de 60 mg sustancia/kg alimento.

Para conocer el alcance de esta migración, dado que no existe una legislación específica para la migración de estos compuestos, se recurrió a una evaluación teórica de la toxicidad: la clasificación de Cramer. Según este método de evaluación teórico, estos compuestos deberían migrar por debajo de 0.09 mg/Kg. La migración de los oligómeros en el etanol 95% sobrepasó este valor, por lo que el envase no debe recomendarse para su uso en contacto con alimentos grasos. Este hallazgo subraya la importancia de este estudio de identificación y migración y concluye que sería conveniente un posterior estudio de los oligómeros de silicona, que permita la evaluación de su toxicidad y su posible repercusión en la salud del consumidor.

## CONCLUSIONS

The use of silicones as food packaging material has been evaluated with this work.

For that purpose, an initial screening of the volatile compounds of the polymer has been carried out. The presence of many cyclized compounds derived from polydimethylsiloxane (oligomers) has been proven, as well as compounds of different origin such as additives, degradation products, mineral oils ..., some with a known toxicity.

Once the material has been characterized, migration tests have been carried out with two food simulants in the most unfavourable conditions for the food, simulating cooking and long storage, following the regulations of the legislation.

The results have reflected that most of the compounds identified in the screening (especially siloxanes), also appeared in the tests with food simulants, so it can be deduced that these compounds can migrate from silicone bags to food in the conditions used.

After observing that silicone oligomers were the majority compounds, a quantification of these was carried out using a Decamethylcyclopentasiloxane standard. The migration results were below the detection limit in the case of ethanol 10%, showing that the oligomers have a very low tendency to migrate to hydrophilic foods. Therefore, the packaging could be considered safe for use with this type of food. On the other hand, ethanol 95% migration results have shown that oligomers have a great tendency to migrate to lipophilic foods.

To know the scope of this migration, a theoretical evaluation of toxicity was used: Cramer's classification, given that there is no specific legislation for the migration of these compounds. According to this theoretical evaluation method, these compounds should migrate below 0.09 mg/kg. The migration of the oligomers exceeded this value in ethanol 95%, so the packaging should not be recommended for use in contact with fatty foods. This finding underscores the importance of this identification and migration study. It concludes that a subsequent study of silicone oligomers would be convenient, which allows the evaluation of their toxicity and their possible repercussion in consumer health.

## 7. VALORACIÓN PERSONAL

La realización de este trabajo de manera experimental me ha ayudado a ganar autonomía de trabajo tanto en el laboratorio, de buscar información, seleccionarla y redactarla, como a la hora de tratar datos para los resultados, lo cual considero que ha sido laborioso debido a la cantidad de muestras y resultados.

También he conseguido adquirir y ampliar conocimientos teóricos y prácticos del ámbito de la química analítica y de las técnicas instrumentales del análisis químico. Esto me ha permitido relacionar contenidos del grado, además de destacar la importancia del análisis de los envases alimentarios y su posible migración al alimento.

Por último, quiero agradecer la ayuda y orientación de mis directoras Celia Domeño y Elena Canellas, sin las cuales este trabajo no hubiese podido llevarse a cabo.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (2021). Disponible en: <http://www.aesan.gob.es/> [Consultado 2-05-2021].

Alpendurada, M. (2000). "Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis". *Journal of Chromatography A*, 889(1-2), pp. 3-14. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00453-2.

Ariosti, A. (2002). *Aptitud sanitaria de materiales y envases plásticos en contacto con alimentos. Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos*. R. Catalá y R. Gavara (ed.), Valencia: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos.

Atarijazarzadeh, S., Lacamprett, C., Karlsson, S. y Strömberg, E. (2015). "Use of Essential Oils for the Prevention of Biofilm Formation on Silicone Rubber High Voltage Insulators". *Polymers from Renewable Resources*, 6(4), pp. 119-135. DOI: 10.1177/204124791500600401.

Barnes, K., Sinclair, R. y Watson, D. (2006). *Chemical Migration and Food Contact Materials*. Cambridge: Woodhead Publishing.

BfR-German Federal Institute for Risk (2019). BfR Recommendations on Food Contact Materials XIV. Polymer Dispersions.

Brzozowski, R., Skupiński, W., Jamróz, M., Skarzyński, M. y Otwinowska, H. (2002). "Isolation and identification of diisopropylnaphthalene isomers in the alkylation products of naphthalene". *Journal of Chromatography A*, 946(1-2), pp. 221-227. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)01571-0.

Catalá, R. y Gavara, R. (2002). *Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos*. Valencia: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (CSIC), pp. 1-18.

Cramer, G. M., Ford, M. A. y Hall, R. L. (1978). "Estimation of toxic hazard-A decision tree approach". *Food and cosmetics toxicology*, 16(3), pp. 255-276. DOI: 10.1016/S0015-6264(76)80522-6.

Dursun, A., Güler, Z. y Şekerli, Y. (2017). "Characterization of volatile compounds and organic acids in ultra-high-temperature milk packaged in tetra brik cartons". *International Journal of Food Properties*, 20(7), pp. 1511-1521. DOI: 10.1080/10942912.2016.1213280.

European-Commission, Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament on materials and articles intended to come into contact with food (2004).

Fernández Martínez, P. y Pérez García, J. (2020). *Estimación de la huella de carbono de la promoción residencial*. Madrid: Observatorio UAM.

Ferreira, V. (1997). *Cromatografía: fundamentos y práctica*. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.

Forrest, M. J. y Sidwell, J. (2005). *Chemical migration from silicones used in connection with food contact materials and articles*. Food Standard Agency Contract Number A03046.

Geer Wallace, M. A., Pleil, J. D., Mentese, S., Oliver, K. D., Whitaker, D. A. y Fent, K.W. (2017). "Calibration and performance of synchronous SIM/scan mode for simultaneous targeted and discovery (non-targeted) analysis of exhaled breath samples from firefighters". *Journal of Chromatography A*, 1516, pp. 114-124. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.07.082.

González-Pérez, G., Burillo, G. y Camejo, A. (2013). "A protective study of 2-vinyl naphthalene in silicone grease and oil against gamma radiation". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295, pp. 553-558. DOI: 10.1007/s10967-012-1872-1.

Grob, K., Biedermann, M., Scherbaum, E., Roth, M. y Rieger, K. (2006). "Food contamination with organic materials as the largest and least controlled source? A view focusing on the European situation". *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46(7), pp. 529-535. DOI: 10.1080/10408390500295490.

Helling, R., Seifried, P., Fritzsche, D. y Simat, T. J. (2012). "Characterisation and migration properties of silicone materials during typical long-term commercial and household use applications: a combined case study". *Food Additives and Contaminants Part A*, 29(9), pp. 1489-1500. DOI: 10.1080/19440049.2012.694374.

Helling, R., Kutschbach, K. y Simat, T. J. (2010). "Investigations on the migration behaviour of silicone moulds in contact with different foodstuffs". *Food Additives and Contaminants*, 27 (3), pp. 396-405. DOI: 10.1080/19440040903341869.

Helling, R., Mieth, A., Altmann, S. y Simat, T. J. (2009). "Determination of the overall migration from silicone baking moulds into simulants and food using 1H-NMR techniques". *Food Additives and Contaminants*, 26(3), pp. 395–407. DOI: 10.1080/02652030802520852.

ILSI (2005). Threshold of toxicological concern (TTC). International Life Science Institute ILSI Europe concise monograph series.

Jaén, J., Domeño, C., Alfaro, P. y Nerín, C. (2021). "Atmospheric Solids Analysis Probe (ASAP) and Atmospheric Pressure Gas Chromatography (APGC) coupled to Quadrupole Time of Flight Mass Spectrometry (QTOF-MS) as alternative techniques to trace aromatic markers of mineral oils in food packaging". *Talanta*, 227. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.122079.

Leelaphiwat, P., Harte, J., Auras, R., Ong, P. y Chonhenchob, V. (2016). "Effects of packaging materials on the aroma stability of Thai 'tom yam' seasoning powder as determined by descriptive sensory analysis and gas chromatography–mass spectrometry". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(6), pp. 1854-1860. DOI: 10.1002/jsfa.7986.

Liu, Y., Wrona, M., Su, Q., Vera, P., Nerín, C. y Hu, C. (2021). "Influence of cooking conditions on the migration of silicone oligomers from silicone rubber baking molds to food simulants". *Food Chemistry*, 347. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.128964.

Muncke, J. (2016). *Chemical migration from food packaging to Food*. El Sevier, Reference Module in Food Science.

Nerín, C., Alfaro, P., Aznar, M. y Domeño, C. (2013). "The challenge of identifying non-intentionally added substances (nias) from food packaging materials: a review". *Analytica Chimica Acta*, 775, pp. 14-24. DOI: 10.1016/j.aca.2013.02.028.

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (2021). Disponible en: <http://www.fao.org/> [Consultado 2-05-2021].



- Pawliszyn, J. (1997). *Solid phase microextraction, theory and practice*. New York: WileyVCH.
- Rakchoy, S., Suppakul, P. y Jinkarn, T. (2009). "Antimicrobial effects of vanillin coated solution for coating paperboard intended for packaging bakery products". *Asian Journal of Food and Agro-Industry*, 2 (4), pp. 138-147.
- Real Decreto 847/2011, de 17 de junio, por el que se establece la lista positiva de sustancias permitidas para la fabricación de materiales poliméricos destinados a entrar en contacto con los alimentos.
- 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.
- Ríos Acevedo, J. R. (2017). *Nuevos desarrollos metodológicos en SPME*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Saito, K., Uemura, E., Ishizaki, A. y Kataoka, H. (2010). "Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate by automated in-tube solid phase microextraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry". *Analytica Chimica Acta*, 658(2), pp. 141-146. DOI: 10.1016/j.aca.2009.11.004.
- Sapozhnikova, Y. V. (2019). "Suspect screening of chemicals in food packaging plastic film by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry". *LC GC North America*, 37, pp. 52-65.
- Stashenko, E. y René Martínez, J. (2009). *Algunos aspectos de la detección en cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Selectividad e identificación*. Bucaramanga, Colombia: Centro de Investigación de Excelencia, CENIVAM.
- Stasher (2021). Disponible en: <https://www.stasherbag.com/> [Consultado 22-04-2021].
- Vera Estacho, P. (2013). *Estudio de adhesivos en envase alimentario: desarrollo de métodos de análisis, difusión y migración de sus componentes a los alimentos envasados*. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza.
- Viera-Santana, S. y Santana-Rodríguez, J. J. (2013). "Técnicas analíticas avanzadas para la extracción y preconcentración de contaminantes emergentes en muestras líquidas". *Revista de la Academia Canaria de Ciencias*, 25(2), pp. 77-95.

Wrona, M. y Nerín, C. (2020). "Analytical approaches for analysis of safety of modern food packaging: A review". *Molecules*, 25(3), pp. 752. DOI: 10.3390/molecules25030752.

Wrona, M. y Nerín, C. (2019). *Food Contact Materials Analysis. Mass Spectrometry Techniques*. Cambridge: Food Chemistry, Function and Analysis Royal Society of Chemistry.