



Departamento de
Química Analítica
Universidad Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Evaluación de la seguridad de envases para alimentos
infantiles basada en la migración de compuestos
volátiles y no volátiles

Autor/es

Javier Galindo Cortés

Directora

Margarita Aznar Ramos

Máster en Química Industrial

2023-24

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos al Programa de Becas y Ayudas del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) por su apoyo económico a través de la beca para la realización de trabajos de fin de máster, concedida el 14 de febrero de 2024.

ÍNDICE

RESUMEN.....	4
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Migración de compuestos en envases alimentarios.....	4
1.2. Legislación para envases destinados al contacto con alimentos.....	5
1.3. Técnicas de análisis	6
1.3.1. HS-SPME-GC-MS.....	6
1.3.1.1. Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas (GC-MS).....	6
1.3.1.2. Microextracción en Fase Sólida en Espacio de Cabeza (HS-SPME)	7
1.3.2. UPLC-QqQ-MS	8
1.4. Análisis por Componentes Principales	9
2. OBJETIVOS.....	9
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	10
3.1. Materiales y Reactivos.....	10
3.2. Muestras.....	11
3.3. Estudio del efecto del etiquetado y el lavado en lavavajillas en la migración	11
3.4. Instrumentación y Equipos	12
3.4.1. Condiciones de análisis mediante HS-SPME-GC-MS.....	12
3.4.2. Condiciones de análisis por UPLC-QqQ-MS.....	13
3.5. Ensayos de migración.....	14
3.6. Identificación y cuantificación de compuestos volátiles y semi-volátiles.....	15
3.6.1. Identificación	15
3.6.2. Cuantificación.....	16
3.7. Identificación y cuantificación de compuestos no volátiles	16
3.7.1. Identificación	16
3.7.2. Cuantificación.....	16
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	17
4.1. Análisis de los compuestos volátiles y semi-volátiles presentes en los envases B1 ..	17
4.1.1. Identificación de las sustancias migrantes	17
4.1.2. Cuantificación de los compuestos volátiles y semi-volátiles.....	18
4.1.3. Comparación de efectos de etiquetado y lavado en lavavajillas	19

4.2.	Análisis de los compuestos no volátiles presentes en los envases B1.....	21
4.2.1.	Identificación de las sustancias migrantes	21
4.2.2.	Cuantificación de los compuestos no volátiles	22
4.2.3.	Comparación de efectos de etiquetado y lavado en lavavajillas	22
4.3.	Determinación y cuantificación de otros tipos de envases alimentarios.....	23
4.3.1.	Compuestos volátiles y semi-volátiles.....	23
4.3.2.	Compuestos no volátiles	23
4.4.	Comparación de resultados obtenidos con valores límite permitidos	24
4.4.1.	Compuestos volátiles y semi-volátiles.....	24
4.4.2.	Compuestos no volátiles	25
5.	CONCLUSIONES	25
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	26
	ANEXOS	29

RESUMEN

En la actualidad, el uso de envases de plástico para el almacenamiento y la conserva de alimentos para consumo infantil está completamente extendido a nivel mundial. Es por tanto crucial, garantizar la seguridad de los mismos y confirmar que no se transfieren compuestos del envase al alimento que puedan poner en riesgo la salud del consumidor. En este trabajo se ha evaluado la seguridad de distintos envases alimentarios, todos ellos reutilizables y destinados al envasado de alimentos infantiles. Para ello, se llevaron a cabo ensayos de migración y se determinaron los compuestos volátiles y semi-volátiles presentes en las muestras, empleando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), y los compuestos no volátiles, empleando cromatografía de líquidos de ultra-altas prestaciones acoplada a espectrometría de masas (UPLC-MS). Se evaluó también el efecto en la migración del uso de pegatinas en la superficie del envase, o del lavado de las bolsas en lavavajillas.

Se compararon los compuestos obtenidos y sus concentraciones con los valores límite de migración específicos que marca el Reglamento (UE) 10/2011 y con valores teóricos de toxicidad, obteniendo resultados correctos y permitidos para los compuestos volátiles y semi-volátiles, aunque algunos de los compuestos no volátiles mostraron valores que requieren una mayor evaluación.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Migración de compuestos en envases alimentarios

Los envases alimentarios son diseñados para la preservación de los alimentos que contienen en su interior, y su protección frente a efectos ambientales externos que puedan alterar su calidad y su seguridad^{1,2}. Según el IFST (*Institute of Food Science and Technology*), existen tres tipos de envases³:

- Envase primario: Se encuentra en contacto directo con el alimento o la bebida. Son los que se van a analizar en este estudio.
- Envase secundario: Agrupación de unidades individuales que permite proteger el envase primario de posibles daños físicos.
- Envase terciario: Facilita el almacenamiento y la manipulación, y protege durante el transporte. Por ejemplo, son envases terciarios las cajas o los pallets.

Cuando se habla de envases infantiles, aparte de las condiciones necesarias de seguridad, es necesario que se adapte a las necesidades que presentan los niños. Las últimas

tendencias tratan de envases *ready to eat* y *on the go* (listos para comer al momento y para usarlos por el camino), donde los envases *doypack* con tapón (envase flexible que se puede mantener de pie gracias a una base reforzada) son el ejemplo perfecto para almacenar alimentos infantiles, como papillas o yogures.

Actualmente⁴, los plásticos son los materiales preferidos para constituir la estructura del envase, y esto es debido a las propiedades que estos presentan, como su versatilidad, su bajo coste y su elevada durabilidad⁵. Los plásticos que más se emplean son polímeros de origen fósil como el polietileno (PE), el politereftalato de polietileno (PET), el polipropileno (PP) o el poliestireno (PS), o polímeros biobasados más novedosos⁶, como el almidón, el ácido poliláctico (PLA) o los polihidroxialcanoatos (PHA).

Cuando los alimentos entran en contacto con envases de plásticos, los compuestos químicos presentes en el material pueden transferirse a los alimentos^{5,7}. Esta transferencia es conocida como migración, la cual es esencial conocer y cuantificar para evaluar la seguridad del envase.

Existen dos tipos de sustancias que pueden transferirse del envase al alimento⁷: Las IAS (de sus siglas en inglés, *Intentionally Added Substances*), que son aquellas sustancias que son añadidas de forma voluntaria, por las propiedades que estas confieren al envase. Ejemplo de IAS son antioxidantes, plastificantes, absorbedores ultravioletas, pigmentos o resinas. El otro tipo de sustancias son las NIAS (*Non Intentionally Added Substances*), cuya existencia no es conocida hasta que se realiza el análisis. Las NIAS pueden tener diferentes orígenes tales como impurezas o sustancias procedentes de contaminación. También pueden ser sustancias que se formen por la degradación del polímero y de sus aditivos, debido al fin de su ciclo de vida o por alteración de factores externos, como temperaturas de almacenamiento demasiado elevadas.

La mayoría de los envases alimentarios actuales son multicapas, formados por la combinación de distintos polímeros, frecuentemente unidos por capas de adhesivos. A su vez, en los envases también se observa la presencia de tintas, empleadas para indicar información del alimento envasado, o para su distinción con respecto a otros⁸. Estos compuestos, al encontrarse presentes en el envase, también pueden producir migración.

1.2. Legislación para envases destinados al contacto con alimentos

Para garantizar la seguridad y calidad de los envases alimentarios existen diversos Reglamentos Europeos que se encargan de la regulación de los materiales destinados al contacto con alimentos.

El primero de ellos, el Reglamento (CE) 1935/2004⁹ establece las condiciones en las que deben fabricarse los envases alimentarios, haciendo uso de las buenas prácticas de fabricación y evitando así la transferencia de sus componentes a los alimentos en cantidades que puedan suponer un peligro para la salud humana.

Por otro lado, se encuentra el Reglamento (UE) 10/2011¹⁰, que trata exclusivamente de los materiales y objetos plásticos destinados al contacto con alimentos. En él se encuentra una lista de sustancias que pueden emplearse para la fabricación de envases, estableciendo valores límite para la migración, tanto global como específica. La migración específica es independiente para cada compuesto, mientras que la global se tasa en 10 mg/dm² en un envase cúbico que contenga un kilogramo de alimento, o lo que es equivalente, 60 mg por kilogramo de alimento.

En el caso de que los compuestos obtenidos no se encuentren en dicho Reglamento, es necesario acudir a valores de toxicidad de los mismos. El NOAEL (*No Observed Adverse Effect Level*) y el LOAEL (*Lowest Observed Adverse Effect Level*) tratan de la toxicidad real, difícil de obtener. Sin embargo, existen estudios que hablan de la toxicidad teórica, como son las Reglas de Cramer o el Umbral de Preocupación Toxicológica (TTC)¹¹, donde, dependiendo de la estructura química del compuesto, se cataloga a este dentro de un grupo en función de su posible toxicidad. Dependiendo del grupo en el que se encuentre, el compuesto tendrá una ingesta diaria máxima permitida, de la cual se puede estimar su valor límite de migración específica.

1.3. Técnicas de análisis

1.3.1. HS-SPME-GC-MS

1.3.1.1. Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas (GC-MS)

La cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS)^{12,13} es una técnica analítica utilizada para la separación, la identificación y la cuantificación de compuestos volátiles o semi-volátiles¹⁴ en una mezcla de los mismos. La elución de la muestra se produce en el cromatógrafo de gases al hacer circular un flujo de una fase móvil de gas inerte a través de una fase estacionaria. Dependiendo de la composición y las condiciones de esta columna, el analito estará más o menos retenido, permitiendo así la separación de los analitos. Los principales componentes de la cromatografía de gases son:

- Fase móvil: También conocido como gas portador, es un gas inerte (principalmente es helio, aunque puede ser nitrógeno o hidrógeno) cuya función es la de transportar el analito presente en la muestra a través de la columna.

- Inyector: Elemento que introduce la muestra en la columna y que se encuentra a una alta temperatura, asegurando así que toda la muestra se vaporice antes de entrar a la columna.
- Columna cromatográfica: Componente de varios metros de longitud en el que se encuentra la fase estacionaria, habitualmente recubriendo sus paredes internas y donde los compuestos quedan retenidos en mayor o menor medida.
- Horno: En su interior se encuentra la columna cromatográfica y permite mantener la temperatura deseada para la misma.
- Detector: Encargado de captar los compuestos a medida que van saliendo de la columna y generar una señal (en forma de pico en un cromatograma) que sea proporcional a la cantidad de analito presente. Existen distintos tipos de detectores, donde los más comunes son el detector de ionización de llama (FID) y el detector de masas (MS), siendo este último el empleado en este trabajo.

La detección por espectrometría de masas es una técnica que permite distinguir los iones en función de la relación masa/carga que estos tengan. No se obtiene únicamente la señal de la masa correspondiente al compuesto, sino que se aplica un impacto electrónico, donde los analitos son bombardeados por una fuente de electrones que provoca su fragmentación, formando distintos iones. La fragmentación ocurre en los enlaces más débiles, lo que permite obtener un espectro de masas característico para cada compuesto. La corriente de iones que se obtiene de la fragmentación entra a un analizador de masas, que en GC es normalmente un cuadrupolo. El cuadrupolo está formado por dos barras cilíndricas metálicas conectadas a un polo positivo, enfrentadas a dos barras equivalentes pero conectadas a un polo negativo. En función del voltaje que se aplica, se consigue discriminar de manera selectiva los iones, eligiendo así que señal masa/carga es detectada. Existen dos métodos de trabajo, el método SIM (*selected ion monitoring*), donde se determina que se detecten únicamente los iones que poseen una relación masa/carga concreta; y el método SCAN (modo barrido), que permite la determinación de todos los iones en un intervalo marcado de relaciones masa/carga.

1.3.1.2. Microextracción en Fase Sólida en Espacio de Cabeza (HS-SPME)

La microextracción en fase sólida (SPME)^{15,16} es una técnica muy eficiente y simple para la extracción de compuestos volátiles en diversas matrices, ya sean gaseosas, líquidas o sólidas. Este método implica la extracción de la fracción volátil de una muestra mediante una fibra de sílice recubierta de un sorbente, que retiene los analitos y luego los desorbe

térmicamente en la cabeza de una columna cromatográfica. Entre las ventajas más destacadas de la SPME se incluyen su alta capacidad de preconcentración, bajo coste operativo, necesidad de volúmenes de muestra pequeños, ausencia de disolventes y la posibilidad de automatización. Además, su versatilidad permite analizar una amplia gama de muestras y analitos simplemente cambiando el tipo de fibra utilizada.

Para el análisis de matrices complejas, se emplea el modo de espacio de cabeza (HS). Este modo consiste en tratar térmica y/o mecánicamente la muestra para que libere sus compuestos volátiles en un espacio gaseoso dentro de un recipiente hermético. Posteriormente, la fibra SPME se introduce en este espacio para extraer los compuestos volátiles.

En los últimos años¹⁷, la técnica HS-SPME-GC-MS se ha convertido en una de las más utilizadas para identificar productos de degradación en polímeros y determinar monómeros residuales, aditivos y otros compuestos volátiles en materiales poliméricos.

1.3.2. UPLC-QqQ-MS

La cromatografía líquida de ultra-altas prestaciones (UPLC)^{12,18} se basa en los mismos principios que la cromatografía líquida de altas prestaciones (HPLC)^{19,20} pero con la diferencia de que el tamaño de partícula de la fase estacionaria es inferior a 2 μm y que se puede trabajar con presiones de hasta a 1000 bares, aumentando así la selectividad y la sensibilidad del método.

La UPLC¹⁹ acoplada a la espectrometría de masas (UPLC-MS) es una técnica analítica que permite la separación, identificación y cuantificación de aquellos compuestos no volátiles que se quedan retenidos en la muestra. Para ello, se hace circular una fase móvil líquida que fluye por el interior de la columna y que desplaza los compuestos a través de esta, forzados por una alta presión suministrada por una bomba. Los principales componentes de la cromatografía líquida de ultra-altas prestaciones son:

- Bomba: Genera el flujo de la fase móvil a través del sistema cromatográfico a altas presiones. Debe ser capaz de mantener un flujo constante y reproducible.
- Inyector: Componente por donde se introduce la muestra.
- Columna cromatográfica: Elemento donde ocurre la separación de los analitos, debido a las distintas interacciones entre estas y la fase estacionaria, como fuerzas de dispersión, interacciones dipolo, o electroestáticas, entre otras.
- Horno: Encargado de regular y mantener la temperatura dentro de la columna.

- Detector: Ubicado al final de la columna, que se ocupa de generar señales eléctricas y mandarlas a un registrador, que las recolecta y procesa las señales para convertirlas en un cromatograma para su posterior interpretación.

La detección, al igual que en cromatografía de gases, se llevó a cabo por espectrometría de masas, con la diferencia de que se empleó como analizador de masas un triple cuadrupolo (QqQ)²¹. Este triple cuadrupolo, como su propio nombre indica, consta de tres cuadrupolos, que tienen la siguiente configuración: El primero de ellos se utiliza como filtro para dejar transcurrir una relación masa/carga específica (denominada ion precursor). El segundo se emplea como celda de colisión y fragmenta el ion precursor y genera iones producto. El tercero y último es el encargado de medir estos iones productos. Se puede trabajar en modo SIR (*Single Reaction Monitoring*), donde, se selecciona la relación masa/carga deseada, consiguiendo así aumentar la sensibilidad; o en modo MRM (*Multiple Reaction Monitoring*), donde se selecciona la transición masa/carga que ocurre entre el primer y el tercer cuadrupolo, siendo esta específica para cada compuesto identificado²².

1.4. Análisis por Componentes Principales

El Análisis de Componentes Principales (PCA)²³ es una técnica estadística empleada para la reducción del número de variables presentes en las muestras. El objetivo de esta técnica es reducir el número total de variables que afectan a un resultado a un número menor (comúnmente, 2 o 3), denominadas Componentes Principales, y que contengan la mayor información posible (para considerarse correcto, tiene que contener un 70% de la varianza total). Estos Componentes Principales son combinaciones lineales de las distintas variables originales, independientes entre sí.

Una vez obtenidos los Componentes Principales, se procede a su interpretación gráfica, que permite distinguir si hay diferencias entre las distintas muestras.

En este trabajo se aplicó PCA para el estudio del etiquetado, del lavado en lavavajillas y para las bolsas extra.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de la realización de este trabajo fue la evaluación de la seguridad de distintos envases comerciales reutilizables diseñados para el almacenamiento de alimentos infantiles a través del análisis tanto de los compuestos más volátiles como de

los compuestos menos volátiles mediante cromatografía de gases y de líquidos acopladas a espectrometría de masas.

Para lograr el objetivo principal, se plantearon objetivos científicos más específicos, entre los que se encuentran:

- Realización de ensayos de migración en distintos simulantes alimentarios, como marca la legislación (Ácido acético 3%, Etanol 10% y Etanol 95%).
- Identificación y cuantificación de los compuestos volátiles mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).
- Identificación y cuantificación de los compuestos no volátiles mediante cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LC-MS).
- Evaluación de factores externos en la migración, como son el etiquetado o el lavado en lavavajillas en la migración de compuestos.
- Evaluación del riesgo, comparando los resultados obtenidos con los valores límites permitidos en la legislación.

Para llevarlo a cabo, se plantearon y se cumplieron ciertos objetivos académicos, como:

- Introducción y profundización en el mundo de los plásticos desde una visión química, identificando y selección fuentes bibliográficas relevantes relacionadas con el tema de estudio.
- Manejo y mejora del uso de técnicas analíticas, como la cromatografía de gases o la cromatografía de líquidos.
- Obtención, registro e interpretación de los datos analíticos, analizando y evaluando los resultados obtenidos en relación con nuestro objetivo de estudio.
- Extracción de conclusiones, sintetizando de manera clara y concisa los resultados obtenidos.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y Reactivos

En el desarrollo de este trabajo se emplearon distintos disolventes, entre los que se encuentran:

- Etanol absoluto para UV, IR, HPLC PanReac AppliChem.
- Ácido Acético PanReac AppliChem.
- Metanol Honeywell calidad LC-MS ($\geq 99,9\%$).

- Agua ultrapura miliQ obtenida de un sistema MiliQ Ultramatic Wasserlab GR 216071.

Se utilizaron también distintos estándares químicos para la cuantificación de los compuestos obtenidos, cuya lista completa se encuentra en los *Anexos I y II*.

3.2. Muestras

El principal objeto de estudio fueron unas bolsas multicapas transparentes, compuestas por PET y PE, que se codificaron como B1.

Además, se trabajó también con otros tipos de envases con condiciones distintas, que fueron codificados desde B2 hasta B7. Sus características, en base a la información proporcionada en el envase, se encuentran presentes en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las distintos envases analizados

Envases	¿Tienen color?	¿Son multicapa?	¿Contienen PET?	Espesor (mm)
B1	No	Sí	Sí	0,200
B2	Sí	No	No	0,250
B3	Sí	Sí	No	0,250
B4	Sí	Sí	No	0,350
B5	No	Sí	No	0,350
B6	Sí	No	Sí	0,350
B7	Sí	Sí	Sí	0,300

Todos los envases que se estudiaron fueron adquiridos de manera online.

3.3. Estudio del efecto del etiquetado y el lavado en lavavajillas en la migración

Las indicaciones de los envases que se analizaron como objeto de estudio resaltaban que se trataban de unas bolsas aptas para ser reutilizadas y que estaba permitido introducirlas en el lavavajillas para su correcta limpieza. Además, en el caso de las bolsas codificadas como B1 se incluían junto con las bolsas unas pegatinas para su etiquetado. Es por ello que se procedió a la realización de diferentes tipos de ensayos, donde se evaluaron los compuestos que migraban en las distintas condiciones. Se llevaron a cabo los siguientes ensayos de migración en las bolsas B1:

- Bolsas.
- Bolsas con pegatina.
- Bolsas lavadas en lavavajillas una vez.
- Bolsas lavadas en el lavavajillas cinco veces.

Para la evaluación de los resultados, tal y como se ha comentado anteriormente, se realizaron Análisis por Componentes Principales²³, a través del software Unscrambler.

3.4. Instrumentación y Equipos

Se emplearon distintos instrumentos y equipos, entre los que destacan:

- Baño de ultrasonidos Branson 3510-DTH, empleado para la correcta dilución de los estándares químicos.
- Estufa UF 110 Memmert, a 60 °C, para los ensayos de migración.
- Cromatógrafo de gases Agilent 8860 acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5977C GC/MSD cuadrupolo simple, para la determinación de los compuestos volátiles.
- Cromatógrafo de líquidos de ultra-altas prestaciones Acquity UPLC acoplado a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo, ambos de la marca Waters, para la determinación de los compuestos no volátiles.

3.4.1. Condiciones de análisis mediante HS-SPME-GC-MS

Las condiciones con las que se llevó a cabo el estudio de los compuestos volátiles fueron las presentes en la Tabla 2:

Tabla 2. Condiciones de HS-SPME-GC-MS

Condiciones de la Extracción SPME		
Fibra empleada	Fibra de divinilbenceno / carboxeno / polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS). Stableflex 23Ga, Sigma Aldrich	
Tiempo/temperatura de incubación	5 min / 80 °C	
Tiempo/temperatura de extracción	20 min / 80 °C	
Tiempo/temperatura de desorción	2 min / 250 °C	
Parámetros de GC		
Columna	Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm	
Flujo	1 mL / min	
Temperatura del inyector	250 °C	
Modo de inyección	Splitless	
Programa de Temperatura		
Rampa (°C / min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
	50	3
10	150	0
5	200	0

10	300	2
Tiempo total de análisis	35 min	
Parámetros MS		
Modo de adquisición	SCAN	
Rango de masas:	45 – 450 m/z	

3.4.2. Condiciones de análisis por UPLC-QqQ-MS

Las condiciones con las que se llevó a cabo el estudio de los compuestos no volátiles fueron las presentes en la Tabla 3:

Tabla 3. Condiciones de UPLC-QqQ-MS

Parámetros UPLC		
Columna	ACQUITY UPLC ® BECH C18 de Waters (100 x 2.1mm x 1.7 µm)	
Flujo	0,3 mL / min	
Temperatura de la columna	40 °C	
Volumen de inyección	10 µL	
Tabla de Gradiente del UPLC		
Tiempo (min)	%A (Metanol con 0,1% de ácido fórmico)	%B (Agua con 0,1% de ácido fórmico)
0	30	70
1	30	70
4	100	0
15	100	0
15,10	30	70
16	30	70
Parámetros MS		
Modo de adquisición	MRM	
Modo de ionización	ES+	
Flujo de gas de solvatación	600 L / hora	
Flujo de gas de cono	60 L / hora	

Temperatura del gas de solvatación	450 °C
Temperatura de la fuente	150 °C
Voltaje de cono y de capilar	Se optimizaron para cada compuesto, quedan recogidos en el <i>Anexo III</i>

3.5. Ensayos de migración

Los ensayos de migración se realizan para poder evaluar la seguridad y la conformidad de los materiales que están en contacto con los alimentos. Permiten, por tanto, determinar si las sustancias químicas presentes en el envase pueden transferirse a los alimentos que contiene.

Según marca la legislación¹⁰ y debido a la alta complejidad y diversidad estructural que puede existir en los diferentes alimentos contenidos, hay que seleccionar medios de ensayo que posean propiedades fisicoquímicas que se asemejen a las que poseen estos alimentos. Estos medios de ensayo se denominan simulantes alimentarios.

Los envases alimentarios destinados a uso infantil están destinados a almacenar alimentos como purés, papillas, zumos o yogurt. Para cubrir todos los tipos de alimentos que pudieran estar en contacto con el envase, hay que realizar los ensayos con los siguientes simulantes alimentarios:

- Simulante alimentario A: Etanol 10% (v/v), asignado para aquellos alimentos que tengan carácter hidrofílico, sean capaces de extraer sustancias hidrofílicas.
- Simulante alimentario B: Ácido acético 3% (w/v), asignado para aquellos alimentos que tengan carácter hidrofílico y sean capaces de extraer sustancias hidrofílicas y tengan un pH inferior al 4,5.
- Simulante alimentario D2: Etanol 95% (v/v), asignado a alimentos que tengan carácter lipofílico, sean capaces de extraer de sustancias lipofílicas y contengan grasas libres en la superficie.

Para la realización de estos ensayos de migración, las bolsas se rellenaron con el simulante correspondiente con 100 mL del mismo simulando las condiciones de uso. En todas las muestras se procedió al pesaje exacto de la cantidad de simulante empleado. Se prepararon tres réplicas para cada simulante y bolsa, así como una pareja de blancos. Una vez rellenos se llevaron a una estufa, donde se mantuvieron a 60 °C durante 10 días. Este tiempo corresponde según la Regulación 10/2011 a periodos de almacenaje largos a

temperatura ambiente y simula el peor escenario. Una vez transcurrido este plazo, se retiraron las muestras de la estufa y se volvieron a pesar para conocer la fracción de simulante que se había evaporado. Tras esto, se transfirieron alícuotas de dichas muestras a diferentes viales, dependiendo del estudio que se iba a realizar:

- Para el estudio de los compuestos volátiles se transfirieron, para el ácido acético 3% y para el etanol 10%, 6 mL a viales herméticos de 20 mL. En el caso del etanol 95% se llevó a cabo una dilución 1 a 6 con agua miliQ (1 mL del simulante y 5 mL de agua), con el objetivo de reducir el contenido en etanol y no dañar o saturar la fibra de SPME (esta dilución se tuvo en cuenta en los cálculos finales).
- Para el estudio de los compuestos no volátiles se transfirieron 1,5 mL de cada simulante a viales herméticos de 2 mL.

3.6. Identificación y cuantificación de compuestos volátiles y semi-volátiles

Los compuestos volátiles y semi-volátiles fueron determinados mediante HS-SPME GC-MS.

3.6.1. Identificación

Siguiendo el procedimiento de trabajos previos descritos en la literatura^{24,25}, el primer paso fue la identificación de los compuestos volátiles y semi-volátiles presentes en las muestras de migración. Para ello, se utilizó el software Chemstation y la librería NIST, y se compararon los cromatogramas de las muestras y blancos de migración para determinar qué compuestos procedían del envase. Para la identificación se comparó su espectro de masas con los espectros incluidos en la librería, aceptando aquellas identificaciones con valores de match superiores a 700.

Para asegurar la correcta identificación de cada pico, se procedió al cálculo de los índices de retención experimentales (RI_{exp}). Los índices de retención se emplean como parámetros para identificar compuestos dentro un cromatograma, donde cada compuesto tiene un índice de retención propio en una fase estacionaria específica, independientemente de las condiciones analíticas en las que se haya obtenido el cromatograma, como la temperatura o las dimensiones de la columna^{26,27}. Para el cálculo de estos índices de retención experimentales, hay que tener en cuenta, además del tiempo de retención del compuesto, los tiempos de retención que proporcionan una serie homóloga de n-alcanos inyectada en las mismas condiciones. La expresión para el cálculo del índice de retención experimental es la siguiente²⁸:

$$RI_{exp} = \left[\frac{t_{r(\text{desconocido})} - t_{r(n)}}{t_{r(N)} - t_{r(n)}} \right] \times (100 \times z) + (100 \times n)$$

Donde t_r : tiempo de retención del compuesto, n : número de átomos de carbono en el alcano anterior, N : número de átomos de carbono en el alcano posterior, z : diferencia del número de átomos de carbono entre el alcano anterior y posterior.

Una vez obtenido el RI_{exp} , se comprueba que su valor sea próximo al índice de retención de la bibliografía (RI_{bib}) proporcionado por la librería NIST, aceptando como correcto aquellos valores que se desvíen menos de un 5% entre sí.

3.6.2. Cuantificación

Para la cuantificación de los compuestos previamente identificados se procedió a la realización de rectas de calibrado de los patrones correspondientes. En el caso de no disponer del patrón, se utilizaron rectas de calibrado de patrones químicos de una estructura química similar. Las rectas de calibrado se realizaron en los simulantes de ácido acético 3% y etanol 10%, donde se estudió el rango de 0 a 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Se cuantificaron los compuestos por interpolación en las mismas.

3.7. Identificación y cuantificación de compuestos no volátiles

Los compuestos no volátiles fueron determinados mediante UPLC-QqQ-MS.

3.7.1. Identificación

En el caso de los compuestos no volátiles, se determinó la presencia de 18 aditivos comunes en plásticos (*Anexo III*). Para ello, se inyectó previamente una disolución patrón de estos compuestos en modo MRM y se determinó el tiempo de retención de los mismos. Posteriormente, tras la inyección de las muestras de migración se comprobó si los compuestos estudiados estaban o no por encima de su límite de detección.

3.7.2. Cuantificación

Se procedió a la realización de rectas de calibrado de los compuestos a determinar. Para ello, se partió de los patrones de los plastificantes y antioxidantes a cuantificar y se realizaron las rectas de calibrado correspondientes, empleando metanol/agua en proporciones 1:1 como disolvente. En este caso, el rango de concentración que se estudió fue de 0 a 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis de los compuestos volátiles y semi-volátiles presentes en los envases B1

4.1.1. Identificación de las sustancias migrantes

El primer paso de este trabajo consistió en la determinación a través de HS-SPME-GC-MS de los compuestos volátiles y semi-volátiles presentes en los envases alimentarios, para cada simulante empleado. En el *Anexo IV* aparecen los cromatogramas obtenidos, comparándolos con el obtenido del análisis de un blanco. Las siguientes Tablas 4, 5 y 6 muestran aquellos compuestos que daban señales de intensidades medias o altas en alguno de los simulantes (Se marcó como intensidad alta aquel pico cuya área fuese superior a 500.000, y como intensidad media, superior a 100.000):

Tabla 4. Sustancias migrantes con mayor intensidad en etanol 95%

Nº compuesto	T _r (min)	Nombre	CAS	Match	Intensidad
2	5,057	p-Xylene	106-42-3	911	Media
14	10,607	Undecane, 3-methyl-	1002-43-3	917	Media
17	11,07	Dodecane	112-40-3	968	Alta
25	13,023	Alkane IR 1370			Media
29	13,813	1-Tetradecene	1120-36-1	941	Media
31	13,958	Tetradecane	629-59-4	923	Alta
37	15,321	1-Pentadecene	13360-61-7	870	Media
39	15,675	2,4-Di-tert-butylphenol	96-76-4	912	Alta
40	15,757	Butylated Hydroxytoluene	128-37-0	936	Alta
45	16,184	Tetradecane, 4-ethyl-	55045-14-2	865	Media
47	16,601	Pentadecane, 3-methyl-	2882-96-4	920	Alta
49	16,974	Cetene	629-73-2	940	Alta
50	17,119	Hexadecane	544-76-3	960	Alta
57	18,709	1-Heptadecene	6765-39-5	815	Media
63	19,481	Heptadecane, 2,3-dimethyl-	55045-14-2	839	Media
67	20,117	Heptadecane, 3-methyl-	61868-03-9	816	Media
69	20,416	1-Octadecene	6418-44-6	896	Media
71	20,652	Octadecane	112-88-9	904	Alta
72	20,97	Hexadecanal	593-45-3	938	Media
81	23,723	Nonadecane, 3-methyl-	6418-45-7	838	Media
85	24,104	Hexadecanoic acid, ethyl ester	628-97-7	922	Alta
86	24,177	Eicosane	112-95-8	931	Media
97	26,784	Heneicosane	629-94-7	822	Media

Tabla 5. Sustancias migrantes con mayor intensidad en etanol 10%

Nº compuesto	T _r (min)	Nombre	CAS	Match	Intensidad
2	5,029	p-Xylene	106-42-3	928	Media
80	23,623	Octyl ether	629-82-3	781	Media
98	27,156	Tridecyl octanoate	42231-41-4	753	Media

Tabla 6. Sustancias migrantes con mayor intensidad en ácido acético 3%

Nº compuesto	T _r (min)	Nombre	CAS	Match	Intensidad
2	5,039	p-Xylene	106-42-3	735	Media
3	5,547	o-Xylene	95-47-6	891	Media
55	18,209	Triethyl citrate	77-93-0	920	Media
68	20,28	1-Hexadecanol, 2-methyl-	2490-48-4	780	Media
74	21,597	Sebacid acid			Media
90	25,085	Octadecanoic acid, 3-hydroxy-, methyl ester	2420-36-2	639	Media

Se obtuvo una migración total de 101 compuestos diferentes, que se muestran en el *Anexo V*: 75 de ellos se determinaron en el simulante D2 (Etanol 95%), 28 para el simulante A (Etanol 10%) y 19 para el simulante B (Ácido acético 3%). Algunos de los compuestos determinados se repitieron entre simulantes. El etanol 95% fue el simulante para el que se detectó un mayor de compuestos con intensidad alta.

Entre todos los compuestos, destacan los productos obtenidos por la degradación de los polímeros, como son los alcanos lineales y olefinas (degradación del polietileno), o el xileno (degradación del PET). También se obtuvieron migraciones de aditivos añadidos, como es el caso del hidroxitolueno butilado (BHT), que se añade como antioxidante para aumentar el ciclo de vida del polímero²⁹, o el 2,4-di-terc-butilfenol, que procede de la degradación del Irgafos 168, un antioxidante muy común³⁰. También se detectó el trietil citrato, que se emplea como plastificante líquido³¹.

4.1.2. Cuantificación de los compuestos volátiles y semi-volátiles

Se determinaron las concentraciones de los compuestos obtenidos en la migración de las bolsas B1 haciendo uso de las rectas de calibrado que se calcularon posteriormente, y cuyas características se encuentran en el *Anexo VI*. Debido a la existencia de efectos matriz, las rectas se realizaron en los dos simulantes, en etanol al 10% y al ácido acético al 3%. Las muestras de etanol 95% se cuantificaron con las rectas de etanol 10% ya que previamente habían sido diluidas 1/6 con agua.

En las Tablas 7, 8 y 9 se muestran las concentraciones obtenidas para los compuestos que dieron una mayor intensidad. La cuantificación del resto de los compuestos se encuentra en el *Anexo VII*.

Tabla 7. Cuantificación de los compuestos principales obtenidos en etanol 95%

Nº compuesto	Nombre	Recta de calibrado	Concentración (µg/kg)
2	p-Xylene	E2	31,15 ± 3,13
14	Undecane, 3-methyl-	E7	6,77 ± 1,71

17	Dodecane	E7	240,16 ± 37,82
25	Alkane IR 1370	E11	0,45 ± 0,06
29	1-Tetradecene	E10	40,07 ± 2,96
31	Tetradecane	E12	1500,36 ± 58,18
37	1-Pentadecene	E14	7,59 ± 0,98
39	2,4-Di-tert-butylphenol	E16	13,90 ± 0,48
40	Butylated Hydroxytoluene	E17	7,10 ± 0,53
45	Tetradecane, 4-ethyl-	E15	< LOQ
47	Pentadecane, 3-methyl-	E15	< LOQ
49	Cetene	E14	34,12 ± 2,86
50	Hexadecane	E15	323,59 ± 35,30
57	1-Heptadecene	E18	24,57 ± 1,96
63	Heptadecane, 2,3-dimethyl-	E21	13,82 ± 1,91
67	Heptadecane, 3-methyl-	E21	115,87 ± 19,24
69	1-Octadecene	E18	30,84 ± 7,24
71	Octadecane	E21	703,37 ± 131,08
72	Hexadecanal	E22	135,53 ± 21,32
81	Nonadecane, 3-methyl-	E24	27,49 ± 5,76
85	Hexadecanoic acid, ethyl ester	E25	144,17 ± 47,34
86	Eicosane	E24	145,31 ± 37,29
97	Heneicosane	E26	100,36 ± 39,00

Tabla 8. Cuantificación de los compuestos principales obtenidos en etanol 10%

Nº compuesto	Nombre	Recta de calibrado	Concentración (µg/kg)
2	p-Xylene	E2	4,63 ± 0,16
80	Octyl ether	E25	3,33 ± 0,99
98	Octanoic acid, 3-tridecyl ester	E23	1,57 ± 0,70

Tabla 9. Cuantificación de los compuestos principales obtenidos en ácido acético 3%

Nº compuesto	Nombre	Recta de calibrado	Concentración (µg/kg)
2	p-Xylene	E2	6,07 ± 1,75
3	o-Xylene	E2	4,55 ± 1,46
55	Triethyl citrate	E6	< LOQ
68	1-Hexadecanol, 2-methyl-	E7	1,82 ± 0,99
74	Sebacid acid NI	E9	10,21 ± 11,84
90	Octadecanoic acid, 3-hydroxy-	E9	1,82 ± 1,49

Las rectas de calibrado empleadas (E1-E28) se encuentran en el *Anexo VI*.

4.1.3. Comparación de efectos de etiquetado y lavado en lavavajillas

Como se ha descrito en el apartado 3.3, los envases estudiados eran aptos para ser reutilizados y limpiados por lavado en lavavajillas. Se procedió entonces, a estudiar estos efectos, actuando sobre la misma bolsa analizada anteriormente, codificada como B1. En

el *Anexo VII* aparece la cuantificación de todos los compuestos que han migrado para las distintas condiciones.

Tabla 10. Nuevos compuestos obtenidos en la migración de muestras etiquetadas y lavadas en lavavajillas

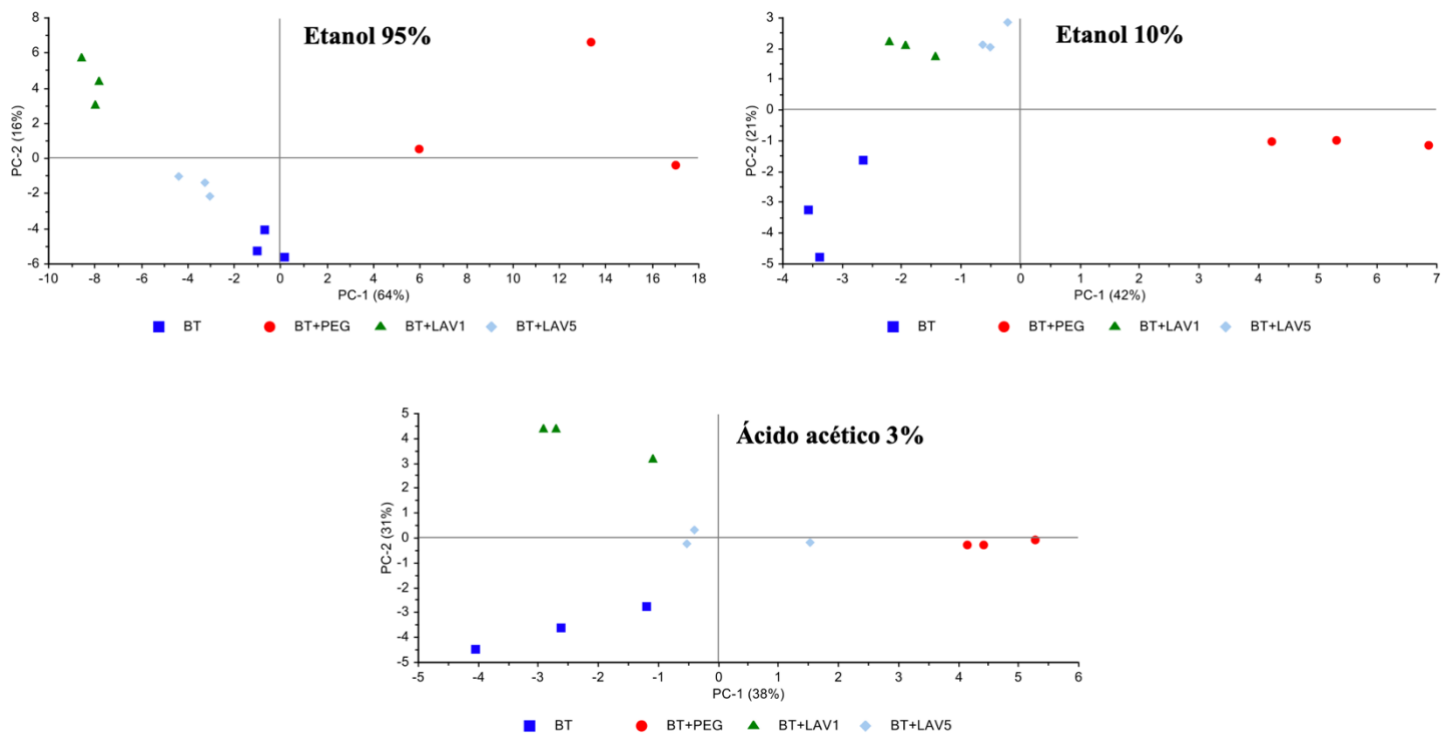
Nº compuesto	Nombre	Simulante	Condiciones	Concentración ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	Ethylbenzene	Etanol 95%	Pegatina	$26,31 \pm 5,37$
4	2-Propenoic acid, butyl ester	Etanol 10%	Pegatina	$53,89 \pm 12,07$
4	2-Propenoic acid, butyl ester	Ácido acético	Pegatina	$13,20 \pm 1,61$
5	Decane	Etanol 95%	Pegatina	$144,10 \pm 52,03$
6	Limonene	Etanol 95%	Lavavajillas	$46,70 \pm 7,62$
35	2,6-Di-tert-butylbenzoquinone	Etanol 95%	Pegatina	<LOQ
58	2-Pentadecanone	Etanol 95%	Pegatina	$6,91 \pm 2,14$
75	1-Hexadecanol	Etanol 95%	Lavavajillas	$1,51 \pm 1,09$
87	Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, ethyl ester	Etanol 95%	Pegatina	$2,10 \pm 1,14$
94	Ethyl Oleate	Etanol 95%	Lavavajillas	$23,11 \pm 20,83$
95	Octadecanoic acid, ethyl ester	Etanol 95%	Lavavajillas	$6,55 \pm 2,51$
101	Octan-2-yl palmitate	Etanol 10%	Pegatina	$1,89 \pm 0,83$

En la evaluación de las bolsas B1 con pegatina se obtuvieron migraciones de los mismos compuestos que en la identificación previa, junto con compuestos nuevos, como los derivados del benceno, empleados como adhesivos³², o ésteres, empleados igualmente como resinas y adhesivos.

Además, en la evaluación de las bolsas lavadas en lavavajillas, se veía una disminución progresiva de las concentraciones de los compuestos en la migración a medida que se lavaban más veces. Se apreció también que aparecía algún monoterpenoide, como el limoneno, que se emplea como saborizante en alimentos o en aromatizantes³³, y que pueden haber sido transferidos al introducirlos en el lavavajillas. También se observó oleato de etilo, el cual es un tensioactivo que puede formar parte de detergentes introducidos en el lavavajillas.

También se realizó un PCA (Análisis por Componentes Principales), técnica que permite la simplificación del número total de variantes a solamente dos o tres. Estas dos o tres variantes (llamadas Componentes Principales) tienen como objetivo ser capaces de representar mínimo un 70% del total de la varianza. Estos Componentes Principales son, por tanto, más fáciles de interpretar y de sacar conclusiones sobre la diferencia entre los distintos tipos de muestras analizadas. Las Figuras 1, 2 y 3 muestran los resultados del PCA. Las cargas de cada Componente Principal se puede ver en *el Anexo VIII*.

**Figuras 1, 2 y 3. Análisis por Componentes Principales para cada simulante (BT: Bolsa Transparente
PEG: Pegatina; LAV1: Lavado 1 vez en lavavajillas; LAV5: Lavado 5 veces en lavavajillas)**



Se puede apreciar como las muestras se dividen claramente en cuatro grupos distintos, dependiendo del ensayo que se esté realizando, lo que muestra que los procesos estudiados inflúan en la composición en volátiles de las muestras de migración.

4.2. Análisis de los compuestos no volátiles presentes en los envases B1

4.2.1. Identificación de las sustancias migrantes

Se procedió a estudiar la existencia de migraciones de las sustancias no volátiles previamente descritas (*Anexo III*), a través de UPLC-QqQ-MS.

Entre los compuestos detectados, destacaron la Erucamida, que se emplea como agente deslizando en la fabricación del polímero; el Tinuvin 326 que se emplea como absorbente de radiación UV; el Irgafos 168, Irgafos 1010 e Irganox 1076, todos ellos empleados como agentes antioxidantes; y el Irgafos 168 oxo, producto de oxidación del Irgafos 168.

4.2.2. Cuantificación de los compuestos no volátiles

Una vez identificados los compuestos no volátiles, se procedió a su cuantificación, inyectando a su vez rectas de calibrado de los compuestos a determinar (*Anexo IX*). Se obtuvieron las siguientes concentraciones para los compuestos más intensos:

Tabla 11. Cuantificación de los compuestos no volátiles presentes en B1

Compuesto	Concentración en HAc 3% ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Concentración en EtOH 10% ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Concentración en EtOH 95% ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
TXIB	< LOD	< LOQ	< LOD
ERUCA	36,00 \pm 27,33	23,49 \pm 23,66	24093,67 \pm 1677,28
2EHADIP	< LOD	< LOD	< LOQ
2EHSEB	2,41 \pm 3,76	< LOD	2,45 \pm 2,76
NX8000	< LOD	< LOD	< LOQ
TINUP	11,90 \pm 2,76	< LOD	62,65 \pm 16,13
TINU 326	32,04 \pm 11,15	< LOD	345,60 \pm 42,38
CHIM81	< LOD	< LOD	7,54 \pm 0,93
TINU 327	< LOD	< LOD	< LOQ
IRG1076	< LOD	< LOQ	9412,17 \pm 444,78
IRG168	< LOD	< LOQ	11640,66 \pm 734,30
IRG 168 OXO	< LOD	< LOD	4698,91 \pm 74,52
IRG 1010	< LOD	< LOQ	162,10 \pm 15,59

4.2.3. Comparación de efectos de etiquetado y lavado en lavavajillas

Al igual que con los compuestos volátiles y semi-volátiles, se procedió a estudiar las distintas situaciones que pueden afectar a la migración.

En el estudio del efecto del etiquetado se pudo observar que la migración de prácticamente todos los aditivos identificados anteriormente fue superior, puesto que a los aditivos del envase se le suman los propios de la pegatina. Se observa también la presencia de nuevos compuestos, como el acetyl tributyl citrate, empleado como plastificante.

En el estudio del lavado en lavavajillas se apreció que la concentración de estos aditivos iba en disminución a medida que se realizan mayor cantidad de lavados. La migración obtenida fue menor en comparación a las migraciones sin lavados previos debido a que probablemente parte de estos compuestos ya había migrado o se había eliminado durante el lavado.

Las concentraciones obtenidas para cada condición se encuentran presentes en el *Anexo X*.

4.3. Determinación y cuantificación de otros tipos de envases alimentarios

Una vez conocidos los migrantes correspondientes a la primera bolsa estudiada (B1), se decidió ampliar el estudio a otras bolsas para estudiar la presencia de migrantes comunes en este tipo de envases. Se estudiaron para ello las bolsas codificadas desde B2 hasta B7.

4.3.1. Compuestos volátiles y semi-volátiles

La identificación y la cuantificación de los envases extras se encuentra completa en el *Anexo XI*.

Comparando los resultados obtenidos entre los distintos envases, se observaron compuestos y concentraciones diferentes que merecen la pena comentar:

- En la Tabla 1, donde se indicaban las características de cada envase, se comentaba que los envases B1, B6 Y B7 contenían PET en su composición. Sin embargo, solo se aprecia una concentración notable de xileno (compuesto formado por la degradación del PET), en los envases B1. En las bolsas B6 y B7 la concentración de este compuesto es claramente inferior, llegando a encontrarse incluso por debajo del límite de cuantificación.
- También se observó la alta concentración a la que se encontraba el limoneno en el envase B7, el nonanal en el B6 y el hexadecanal en el B1. Los tres compuestos se emplean como saborizante de aromas y alimentos, consiguiendo así otorgar un olor distintivo a cada envase.
- Además, se pudo ver como la concentración del hidroxitolueno butilado, un antioxidante que ya ha sido nombrado previamente, varía considerablemente entre bolsas, pues es el fabricante el que decide cuanto aditivo adicionar a sus envases.

Del mismo modo, se realizaron dos Análisis por Componentes Principales (*Anexo XII*), donde en el primero se pudo captar que existían diferencias notables entre los B1 y el resto de los envases, mientras que en el segundo quedaron reflejadas las discrepancias entre los distintos tipos de envases.

4.3.2. Compuestos no volátiles

De igual forma, se llevó a cabo la cuantificación de los compuestos no volátiles, a través del UPLC-QqQ-MS.

En este caso, el estudio no se centró en la identificación y cuantificación de la totalidad de las bolsas, sino en la comparación de las sustancias obtenidas en los envases B1 con las que se obtuvieron con bolsas muy similares a ellas, donde se seleccionaron los envases

B4 (cambio de la composición de la multicapa) y los envases B7 (presencia de tintas en el envase). Se obtuvieron las concentraciones presentes en la Tabla 12.

Tabla 12. Cuantificación de los compuestos no volátiles en bolsas B1, B4 y B7

COMP	Concentración B1 (µg/kg)			Concentración B4 (µg/kg)			Concentración B7 (µg/kg)		
	HAc 3%	EtOH 10%	EtOH 95%	HAc 3%	EtOH 10%	EtOH 95%	HAc 3%	EtOH 10%	EtOH 95%
FLUO	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
NLDA	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
TXIB	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
ERUCA	36,00 ± 27,33	23,49 ± 23,66	24093,67 ± 1677,28	24,93 ± 16,90	24,61 ± 5,60	4278,79 ± 222,01	40,37 ± 27,01	60,2 ± 7,93	14640,35 ± 1436,06
TBC	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2EHADIP	< LOD	< LOD	9,99 ± 3,89	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
TBoAC	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2EHSEB	2,41 ± 3,76	< LOD	2,45 ± 2,76	< LOD	< LOD	2,88 ± 0,34	< LOD	< LOD	< LOD
NX8000	< LOD	< LOD	28,53 ± 30,10	< LOD	< LOD	34,08 ± 6,62	< LOD	< LOD	28,74 ± 16,70
TINUP	11,90 ± 2,76	< LOD	62,65 ± 16,13	13,91 ± 1,57	< LOD	< LOD	9,41 ± 1,18	< LOD	26,36 ± 3,22
TINU 326	32,04 ± 11,15	< LOD	345,60 ± 42,38	24,73 ± 3,68	3,87 ± 3,87	3324,49 ± 215,38	< LOQ	< LOD	147,48 ± 92,57
CHIM81	< LOD	< LOD	7,54 ± 0,93	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
TINU 327	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOQ
CYAS	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
AOXL	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	10,99 ± 10,18
IRG1076	< LOD	< LOQ	9412,17 ± 444,78	< LOD	< LOD	1752,22 ± 225,47	< LOD	< LOD	7590,56 ± 140,58
TOPAC	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOD
IRG168	< LOD	< LOQ	11640,66 ± 734,30	< LOD	< LOD	8915,71 ± 357,15	< LOD	< LOD	8657,49 ± 175,55
IRG 168 OXO	< LOD	< LOD	4698,91 ± 74,52	< LOD	120,99 ± 201,51	2702,60 ± 133,05	< LOD	< LOD	3653,77 ± 196,10
IRG 1010	< LOD	< LOQ	162,10 ± 15,59	< LOD	< LOQ	1258,13 ± 71,60	< LOD	< LOQ	44,79 ± 6,59

Se pudo observar, que las sustancias que producían una concentración superior en migración los envases B1, como el caso de la Erucamida o del Irgafos 168 y 168 oxo, seguían proporcionando señales intensas en las bolsas B4 y B7.

4.4. Comparación de resultados obtenidos con valores límite permitidos

Una vez se adquirieron las concentraciones para cada compuesto en todas las muestras, se procedió a su comparación con los valores límite marcados en el Reglamento (UE) 10/2011, donde se establecían valores límite de migración específicos.

4.4.1. Compuestos volátiles y semi-volátiles

Analizando los compuestos obtenidos por cromatografía de gases, se observó que ninguno de ellos, pese a que se obtenían algunos valores de concentración altos, llegaba a alcanzar los valores límite específicos.

Para los compuestos que no tenían un valor límite de migración específica, se procedió a la clasificación de cada compuesto según el Umbral de Preocupación Toxicológica (TTC, de sus siglas en inglés) basado en las reglas de Cramer Según marca Cramer, dependiendo de la estructura química de cada compuesto, este adquiere un nivel de toxicidad teórico. En orden ascendente de toxicidad, los compuestos catalogados como TTC I tienen una ingesta máxima diaria de 30 µg/kg por día y por kg peso corporal. De igual manera, los pertenecientes al grupo TTC II tienen un valor de 9 µg/kg, y los más tóxicos, el grupo TTC III, de 1,5 µg/kg. Si se aplica, según marca EFSA (*European Food Safety Authority*) la estimación de 1kg de comida ingerida al día y que el peso promedio de niños entre 1 y 3 años es de 12kg, se obtienen unos valores límite de migración específica de 360 µg/kg para los pertenecientes al grupo TTC I, 108 µg/kg para los TTC II, y 18 µg/kg para los TTC III.

Se observó que únicamente, en el caso de los xilenos y de algún alcano lineal, se llegaba a rebasar los valores de toxicidad previamente calculados. Sin embargo, es importante recalcar que estos valores límite han sido obtenidos de manera teórica, por lo que no se puede afirmar que estuviéramos ante unos envases tóxicos. Para llevar a cabo la afirmación correspondiente, sería necesario realizar estudios de toxicidad de manera experimental, calculando el LOAEL (*Lowest observed adverse effect level*) y el NOAEL (*No observed adverse effect level*).

4.4.2. Compuestos no volátiles

En la cuantificación de los compuestos no volátiles se pudo observar cómo no llegaba a existir compuestos que sobrepasaran los valores límite de migración específicos establecidos en el Reglamento 10/2011, pero se quedaban relativamente cerca, como el Tinuvin 326, el Irgafos 168 o la Erucamida, y que habría que vigilar y controlar.

Por otro lado, también existían algún compuesto que, al igual que con los volátiles y semi-volátiles, excedía el límite obtenido a partir del grupo toxicológico teórico al que pertenecía, pero que, como se ha explicado previamente, sería necesario realizar estudios de toxicidad para evaluar la toxicidad real del envase.

5. CONCLUSIONES

Durante la evaluación de la seguridad de los envases infantiles se identificaron un total de 101 compuestos volátiles y semi-volátiles junto a 12 compuestos no volátiles. En todos los casos se observó que el simulante alimentario D2 (etanol 95%) era capaz de extraer

mayor cantidad de compuestos que los simulantes A (etanol 10%) y B (ácido acético 3%), debido a las propiedades de los mismos y de los compuestos extraídos. Por tanto, se esperará una mayor transferencia de compuestos para alimentos grasos.

El uso de pegatinas sobre el envase y del lavado en lavavajillas no mostró un riesgo adicional del uso del envase, pues no se observó que ningún compuesto superara los valores límite de migración marcados por el Reglamento (UE) 10/2011. No obstante, en el caso del etiquetado, se observó el aumento de plastificantes debido a la presencia de la pegatina; mientras que en el caso del lavado en lavavajillas, se apreció un aumento de compuestos aromatizantes como el limoneno.

Respecto a la seguridad de los envases alimentarios, se comprobó que no había ningún compuesto que superase los valores límite de migración específicos. Sin embargo, sí que existían algunos compuestos que superasen el valor obtenido a partir de la toxicidad teórica, obteniendo unos valores de concentración bastante elevados. Quedaría pendiente un estudio en profundidad de la toxicidad de estos compuestos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Alamri, M. S.; Qasem, A. A. A.; Mohamed, A. A.; Hussain, S.; Ibraheem, M. A.; Shamlan, G.; Alqah, H. A.; Qasha, A. S. Food Packaging's Materials: A Food Safety Perspective. *Saudi Journal of Biological Sciences*. Elsevier B.V. August 1, **2021**, pp 4490–4499. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.04.047>.
- (2) Canellas, E.; Aznar, M.; Nerín, C.; Mercea, P. Partition and Diffusion of Volatile Compounds from Acrylic Adhesives Used for Food Packaging Multilayers Manufacturing. *J Mater Chem* **2010**, *20* (24), 5100–5109. <https://doi.org/10.1039/c0jm00514b>.
- (3) Institute of Food Science and Technology. Food and Drink Packaging. *Food Science Fact Sheet*. www.wrap.org.uk/category/materials-and-products/.
- (4) Plastics Europe. The Circular Economy for Plastics A European Analysis. **2024**.
- (5) Paola Navia, D. P.; Adolfo Ayala, A. A.; Samuel Villada, H. C. *Interacciones Empaque-Alimento: Migración*.
- (6) Pawar, P. A.; Purwar, A. H. Biodergradable Polymers in Food Packaging. *American Journal of Engineering Research* **2013**, *2* (5), 151–164.
- (7) Yolci Omeroglu, P.; Özdal, T.; Bulut, R. Chemical Migration from Plastic Types of Food Contact Materials. *Food Science and Technology*
- (8) Aznar, M.; Domeño, C.; Nerín, C.; Bosetti, O. Set-off of Non Volatile Compounds from Printing Inks in Food Packaging Materials and the Role of Lacquers to Avoid Migration. *Dyes and Pigments* **2015**, *114* (C), 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.10.019>.

- (9) C.E. Reglamento (CE) N° 1935/2004 Del Parlamento Europeo y Del Consejo, de 27 de Octubre de 2004, Sobre Los Materiales y Objetos Destinados a Entrar En Contacto Con Alimentos. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/ALL/?uri=celex%3A32004R1935> (accessed 2024-06-10).
- (10) C.E. Reglamento (UE) N° 10/2011 de La Comisión de 14 de Enero de 2011 Materiales y Objetos Plásticos Destinados a Entrar En Contacto Con Alimentos. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=CELEX:32011R0010> (accessed 2024-06-05).
- (11) Aznar, M.; Domeño, C.; Nerin, C. Determination of Volatile Migrants from Breast Milk Storage Bags. *Food Packag Shelf Life* **2023**, *40*. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101196>.
- (12) Scott, R. *Principles and Practice of Chromatography*, Chrom-Ed Book Series.; **2003**; Vol. 1.
- (13) Scott, R. *Gas Chromatography*, Chrom-Ed Book Series.; **2003**; Vol. 2.
- (14) Peters, R. J. B.; Groeneveld, I.; Sanchez, P. L.; Gebbink, W.; Gersen, A.; de Nijs, M.; van Leeuwen, S. P. J. Review of Analytical Approaches for the Identification of Non-Intentionally Added Substances in Paper and Board Food Contact Materials. *Trends in Food Science and Technology*. Elsevier Ltd March 1, **2019**, pp 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.12.010>.
- (15) Pawliszyn, Janusz. Theory of Solid-Phase Microextraction. **2012**.
- (16) Kataoka, H.; Lord, H. L.; Pawliszyn, J. *Applications of Solid-Phase Microextraction in Food Analysis*; **2000**; Vol. 880. www.elsevier.com/locate/chroma.
- (17) Lattuati-Derieux, A.; Egasse, C.; Thao-Heu, S.; Balcar, N.; Barabant, G.; Lavédrine, B. What Do Plastics Emit? HS-SPME-GC/MS Analyses of New Standard Plastics and Plastic Objects in Museum Collections. *J Cult Herit* **2013**, *14* (3), 238–247. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.06.005>.
- (18) Taleuzzaman M; Ali S; Gi lani SJ; Imam SS. Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC) - A. *Austin J Anal Pharm Chem* **2015**.
- (19) Suarez Ospina, D.; Morales Hernández, Y. Principios básicos de la Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento para la Separación y Análisis de Mezclas. *América Revista Semilleros: Formación Investigativa* **2018**, *4*.
- (20) Meenakshi, D.; Meenaxi, M. A Review on Ultra Performance Liquid Chromatography. *International Journal of Drug Development and Research*. April **2013**, pp 29–34. <https://doi.org/10.13005/ojc/370411>.
- (21) Yost, R. A.; Enke, C. G.; Mch, L. *Triple Quadrupole Mass Spectrometry for Direct Mixture Analysis and Structure Elucidation*; UTC, **1979**; Vol. 10. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- (22) Hancock, P.; Dunstan, J.; Wauschkuhn, C.; Fuegel, D.; Anastassiades, M. *Comparison of SIM and MRM for the Quantitative Confirmation of Pesticide Residues in Food*.
- (23) Skrobot, V. L.; Castro, E. V. R.; Pereira, R. C. C.; Pasa, V. M. D.; Fortes, I. C. P. Use of Principal Component Analysis (PCA) and Linear Discriminant Analysis (LDA) in Gas Chromatographic (GC) Data in the Investigation of Gasoline

- Adulteration. *Energy and Fuels* **2007**, *21* (6), 3394–3400. <https://doi.org/10.1021/ef0701337>.
- (24) Su, Q. Z.; Vera, P.; Nerín, C. Direct Immersion-Solid-Phase Microextraction Coupled to Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Response Surface Methodology for Nontarget Screening of (Semi-) Volatile Migrants from Food Contact Materials. *Anal Chem* **2020**, *92* (7), 5577–5584. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c00532>.
- (25) Kirchkeszner, C.; Petrovics, N.; Nyiri, Z.; Sámuel Szabó, B.; Eke, Z. Role of Gas Chromatography–Single Quadrupole Mass Spectrometry in the Identification of Compounds Migrating from Polypropylene-Based Food Contact Plastics. *Microchemical Journal* **2022**, *181*. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107772>.
- (26) Gonzalez, F. R.; Nardillo, A. M. *Retention Index in Temperature-Programmed Gas Chromatography*; **1999**; Vol. 842. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00158-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00158-2) (accessed 2024-06-05).
- (27) Bizzo, H. R.; Brilhante, N. S.; Nolvachai, Y.; Marriott, P. J. Use and Abuse of Retention Indices in Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*. Elsevier B.V. October 11, **2023**. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464376>.
- (28) Retention Index. In *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), **2008**. <https://doi.org/10.1351/goldbook.r05360>.
- (29) Su, Q. Z.; Vera, P.; Nerín, C.; Lin, Q. B.; Zhong, H. N. Safety Concerns of Recycling Postconsumer Polyolefins for Food Contact Uses: Regarding (Semi-)Volatile Migrants Untargetedly Screened. *Resour Conserv Recycl* **2021**, *167*. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105365>.
- (30) Markley, L. C.; González Bonet, A. M.; Ogungbesan, A.; Bandele, O. J.; Bailey, A. B.; Patton, G. W. Safety Assessment for Tris(2,4-Di-Tert-Butylphenyl) Phosphite (Irgafos 168) Used as an Antioxidant and Stabilizer in Food Contact Applications. *Food and Chemical Toxicology* **2023**, *178*. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2023.113877>.
- (31) Teixeira, S. C.; Silva, R. R. A.; de Oliveira, T. V.; Stringheta, P. C.; Pinto, M. R. M. R.; Soares, N. de F. F. Glycerol and Triethyl Citrate Plasticizer Effects on Molecular, Thermal, Mechanical, and Barrier Properties of Cellulose Acetate Films. *Food Biosci* **2021**, *42*. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101202>.
- (32) Wang, L.; Zhou, Y.; Liang, Y.; Wong, O.; Armstrong, T.; Robert Schnatter, A.; Wu, Q.; Fang, J.; Ye, X.; Fu, H.; Irons, R. D. Benzene Exposure in the Shoemaking Industry in China, a Literature Survey, 1978-2004. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **2006**, *46* (2), 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2006.06.009>.
- (33) Geueke, B.; Groh, K.; Muncke, J. Food Packaging in the Circular Economy: Overview of Chemical Safety Aspects for Commonly Used Materials. *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd August 20, 2018, pp 491–505. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.005>.

ANEXOS

ANEXO I. Compuestos empleados en la elaboración de rectas de calibrado con etanol 10% como simulante.

Ethylbenzene (CAS: 100-41-4); O-Xylene (CAS: 95-47-6); Decane (CAS: 24-18-5); Limonene (CAS: 5989-27-5); Butyl propionate (CAS: 590-01-2); Nonanal (CAS: 124-19-6); Dodecane (CAS: 112-40-3); Dodecene (CAS: 112-41-4); Tridecane (CAS: 629-50-5); Tetradecene (CAS: 1120-36-1); Tetradecene (CAS: 629-59-4); 2,6-Di-tert-butylbenzoquinone (CAS: 719-22-2); Pentadecene (CAS: 13360-61-7); Hexadecane (CAS: 544-76-3); 2,4-di-tert-butyl phenol (CAS: 96-76-4); Butylated Hydroxytoluene (CAS: 128-37-0); Octadecene (CAS: 112-88-9); 2-tridecanone (CAS: 593-08-8); 1-Hexadecanol (CAS: 36653-82-4); Octadecane (CAS: 593-45-3); Dodecanal (CAS: 112-54-9); Isopropyl myristate (CAS: 110-27-0); Eicoisane (CAS: 112-95-8); Hexanedioic acid, bis 2-ethyl (CAS: 103-23-1); Heneicosane (CAS: 629-94-7); Octadecanol (CAS: 112-92-5); Benzaldehyde (CAS:100-52-7).

ANEXO II. Compuestos empleados en la elaboración de rectas de calibrado con ácido acético 3% como simulante.

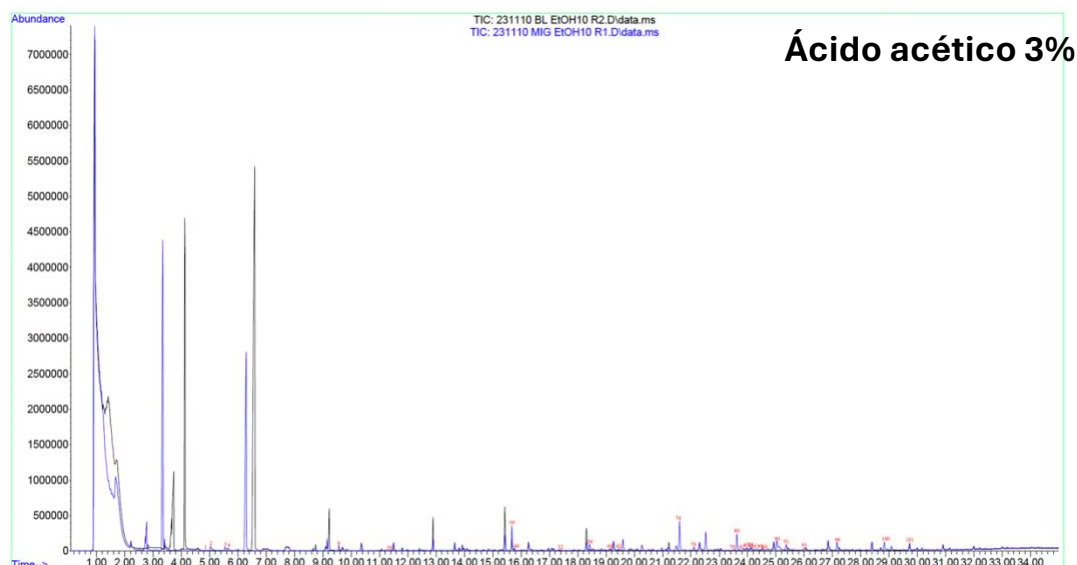
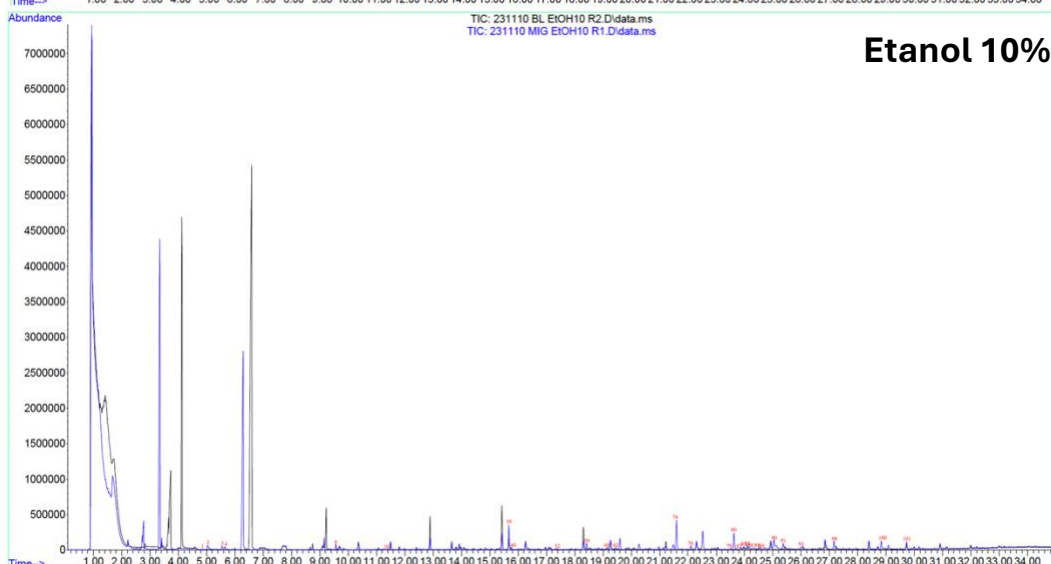
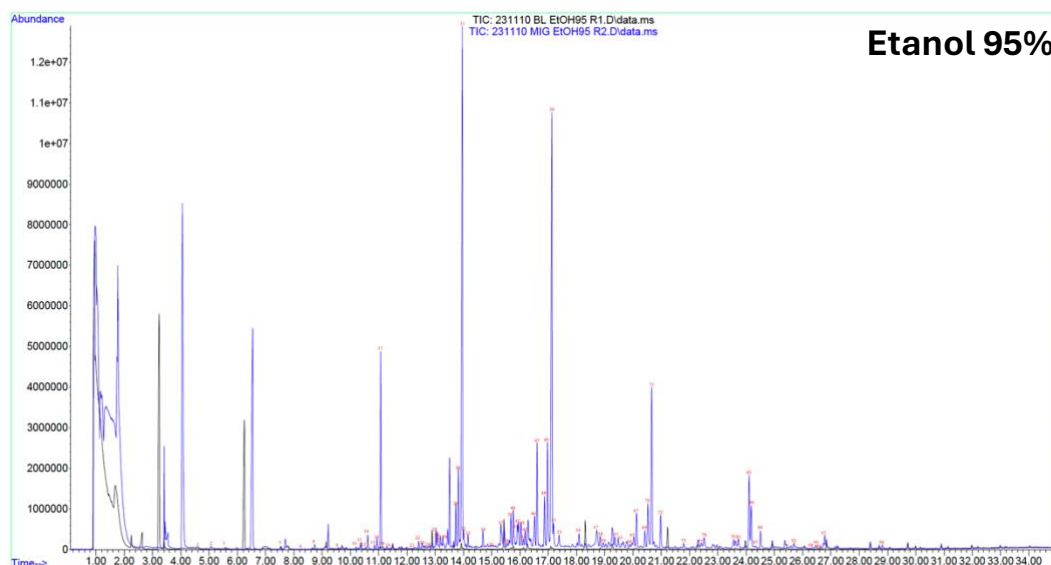
Ethylbenzene (CAS: 100-41-4); O-Xylene (CAS: 95-47-6); Butyl acrylate (CAS: 41-32-2); 4-propylbenzaldehyde (CAS: 28785-06-0); Butylated Hydroxytoluene (CAS: 128-37-0); Triethyl citrate (CAS: 77-93-0); Hexadecanol (CAS: 36653-82-4); Dibutyl adipate (CAS: 105-99-7); Isopropyl myristate (CAS: 110-27-0).

ANEXO III. Condiciones empleadas para el análisis de compuestos no volátiles por UPLC-QqQ-MS.

Name	Acronym	CAS n°	Application	CV (V)	Collision (V)	MRM quant (m/z)	MRM conf (m/z)	Formula	LME (µg/kg)	Toxicidad (TTC)
Irgafos 168 oxo	IRG168 oxo	95906-11-9	Antioxidant	40	40	663.5 > 495.4	663.5 > 551.1	C42H63O4P		
Irgafos 168	IRG168	31570-04-4	Antioxidant	30	40	647.5 > 57.0	647.5 > 411.5	C42H63O3P		
Topanol C	TOPAC	1843-03-4	Antioxidant	20	40	544.6 > 339.3	544.6 > 205.4	C37H52O3	5000	TCC III
Chimassorb 81	CHIM81	1843-05-6	UV Absorber	20	40	327.2 > 137.1	327.2 > 105.1	C21H26O3	6000	TCC III
Cyasorb UV 1084	CYA1084	14516-71-3	UV Absorber	20	20	444.6 > 74.0	-	C32H51NNiO2S		
Tinuvin 326	TINU326	5/11/96	UV Absorber	40	30	316.3 > 57.2	316.3 > 260.3	C17H18ClN3O	30000	TCC III
Irganox 1010	IRG1010	6683-19-8	Antioxidant	60	50	1200.6 > 1200.6	1200.6 > 219.2	C73H108O12		TCC II
Tinuvin 327	TIN327	3864-99-1	UV Absorber	40	40	358.4 > 57.2	358.4 > 302.4	C20H24ClN3O	30000	TCC III
Irganox 1076	IRG1076	2082-79-3	Antioxidant	20	30	531.5 > 107.3	531.5 > 149.2	C35H62O3	6000	TCC II
Tinuvin P	TINP	2440-22-4	UV Absorber	40	30	226.1 > 106.9	226.1 > 120.0	C13H11N3O	30000	TCC III
Didodecyl 3,3'-thiodipropionate	AOXL	123-28-4	Antioxidant	25	30	515.4 > 142.9	515.4 > 89.0	C30H58O4S	5000	TCC I
9,9 bis(methoxymethyl)-9H Fluorene	Fluorene	182121-12-6	Precursor	40	5	190.9 > 190.8	190.9 > 165.09	C13H10	500	
N-Lauryldietanolamine	NLDEA	1541-67-9	Surfactant	20	35	274.3 > 88.0	274.3 > 106.8	C16H35NO2		TCC I

Erucamide	Erucamide	112-84-5	Slip agent	40	30	338.6 > 97.2	338.6 > 321.67	C22H43NO	60000	TCC III
Bis(2-ethylhexyl)adipate	2EHADIP	103-23-1	Plasticiser	20	20	371.3 > 147.0	371.3 > 128.9	C22H42O4	18000	TCC I
Tributyl citrate	TBC	77-94-1	Plasticiser	15	15	361.1 > 185.0	361.1 > 259.1	C18H32O7		TCC III
Tributyl o-acetylacrylate	TBoAC	77-90-7	Plasticiser	20	25	403.4 > 185.0	403.4 > 259.1	C20H34O8	60000	TCC I
Bis(2-ethylhexyl) sebacate	2EHSeb	122-62-3	Plasticiser	20	20	427.4 > 185.1	427.4 > 70.89	C26H50O4		
NX8000	NX8000	882073-43-0	Clarifier	20	20	485.3 > 133.0	485.3 > 454.0	C29H40O6	5000	
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentadienol	TXIB	6846-50-0	Plasticiser	15	20	287.2 > 111.0	287.2 > 68.9	C16H30O4	5000	

ANEXO IV. Cromatogramas obtenidos por HS-SPME-GC-MS, comparados con un blanco.



ANEXO V. Compuestos obtenidos por HS-SPME-GC-MS para cada simulante.

Etanol 95%:

N° compuesto	Tr	Nombre	CAS	Match	Intensidad
1	4,884	Ethylbenzene	100-41-4		Baja
2	5,057	p-Xylene	106-42-3	911	Media
3	5,565	o-Xylene	95-47-6	887	Baja
5	7,691	Decane	124-18-5		Baja
6	8,245	Limonene	138-86-3		Baja
8	8,854	Decane, 2-methyl-	6975-98-0	745	Baja
9	9,562	Nonanal	124-19-6	805	Baja
10	10,198	5-Ethyldecane	17302-36-2	820	Baja
11	10,28	Decane, 4-ethyl- (<i>isom. 1</i>)	1636-44-8	775	Baja
12	10,534	Decane, 4-ethyl- (<i>isom. 2</i>)	1636-44-8	791	Baja
14	10,607	Undecane, 3-methyl-	1002-43-3	917	Media
15	10,843	2-Undecene, 3-methyl-	74630-47-0	864	Baja
16	10,943	1-Dodecene	112-41-4	912	Baja
17	11,07	Dodecane	112-40-3	968	Alta
18	11,142	3-Dodecene	7239-23-8	869	Baja
19	11,288	2-Dodecene	7206-26-0	783	Baja
21	12,26	Undecane, 4,8-dimethyl-	17301-33-6	732	Baja
22	12,414	1-Tridecene (<i>isom. 1</i>)	2437-56-1	716	Baja
23	12,541	Tridecane	629-50-5	786	Baja
24	12,814	1-Tridecene (<i>isom. 2</i>)	2437-56-1	745	Baja
25	13,023	Alkane IR 1370	6418-41-3		Media
26	13,068	Alkane IR 1375	6418-41-3		Media
27	13,177	Alkane IR 1378	6418-41-3		Media
28	13,222	5-Tetradecene	41446-62-2		Baja
29	13,813	1-Tetradecene	1120-36-1	941	Media
30	13,867	3-Tetradecene (<i>isom. 1</i>)	41446-68-8		Alta
31	13,958	Tetradecane	629-59-4		Baja
32	14,004	3-Tetradecene (<i>isom. 2</i>)	41446-68-8	853	Baja
33	14,158	3-Tetradecene (<i>isom. 3</i>)	41446-68-8	874	Baja
34	14,685	Cyclopentane, nonyl-	2882-98-6	803	Baja
35	15,066	2,6-Di-tert-butylbenzoquinone	719-22-2		Baja
37	15,321	1-Pentadecene	13360-61-7	870	Media
38	15,548	Tetradecane, 6,9-dimethyl-	55045-13-1	762	Baja
39	15,675	2,4-Di-tert-butylphenol	96-76-4	912	Alta
40	15,757	Butylated Hydroxytoluene	128-37-0	936	Alta
41	15,911	Tetradecane, 4-ethyl- (<i>isom. 1</i>)	55045-14-2	817	Media
42	15,947	Pentadecane, 3-methyl- (<i>isom. 1</i>)	2882-96-4	849	Media
43	16,038	Tetradecane, 4-ethyl- (<i>isom. 2</i>)	55045-14-2	839	Media
44	16,12	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	14905-56-7	802	Baja
45	16,184	Tetradecane, 4-ethyl- (<i>isom. 3</i>)	55045-14-2	865	Media
46	16,511	Pentadecane, 3-methyl- (<i>isom. 2</i>)	2882-96-4	806	Media
47	16,601	Pentadecane, 3-methyl- (<i>isom. 3</i>)	2882-96-4	920	Alta
48	16,865	Cetene (<i>isom. 1</i>)	629-73-2	790	Alta

49	16,974	Cetene (<i>isom. 2</i>)	629-73-2	940	Alta
50	17,119	Hexadecane	544-76-3	960	Alta
51	17,183	Cetene (<i>isom. 3</i>)	629-73-2		Baja
53	17,383	Cyclopentane, undecyl- (<i>isom. 1</i>)	2425-77-6	853	Baja
54	18,091	Cyclopentane, undecyl- (<i>isom. 2</i>)	6785-23-5	902	Baja
57	18,709	1-Heptadecene	6765-39-5	815	Media
58	18,836	2-Pentadecanone	2345-28-0		Baja
59	18,945	1-Hexadecanol, 2-methyl- (<i>isom. 1</i>)	2490-48-4	790	Baja
61	19,354	Heptadecane, 2,3-dimethyl- (<i>isom. 1</i>)	61868-03-9	833	Baja
63	19,481	Heptadecane, 2,3-dimethyl- (<i>isom. 2</i>)	61868-03-9	816	Media
64	19,962	Cyclohexane, undecyl-	54105-66-7	776	Media
65	20,026	1-Hexadecanol, 2-methyl- (<i>isom. 2</i>)	2490-48-4	763	Baja
67	20,117	Heptadecane, 3-methyl-	6418-44-6	896	Baja
69	20,416	1-Octadecene (<i>isom. 1</i>)	112-88-9	766	Baja
70	20,525	1-Octadecene (<i>isom. 2</i>)	112-88-9	904	Alta
71	20,652	Octadecane	593-45-3	938	Media
72	20,97	Hexadecanal	629-80-1	901	Baja
75	21,788	1-Hexadecanol	36653-82-4		Baja
77	22,424	3-Heptadecanone	84534-29-2	647	Baja
78	22,515	Hexadecanenitrile	629-79-8	644	Baja
79	23,531	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	833	Baja
81	23,723	Nonadecane, 3-methyl-	6418-45-7	838	Media
85	24,104	Hexadecanoic acid, ethyl ester	628-97-7	922	Alta
86	24,177	Eicosane	112-95-8	931	Media
87	24,34	Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, ethyl ester			Baja
88	24,504	Octadecanal	638-66-4	906	Baja
92	25,694	Octadecanenitrile	638-65-3	769	Baja
94	26,438	Ethyl Oleate	111-62-6		Baja
95	26,511	Octadecanoic acid, ethyl ester (<i>isom. 1</i>)	6114-18-7		Baja
96	26,729	Octadecanoic acid, ethyl ester (<i>isom. 2</i>)	6114-18-7		Baja
97	26,784	Heneicosane	629-94-7	822	Media
99	28,818	Adipic acid, dioctyl ester	123-79-5		Baja

Etanol 10%:

N° compuesto	Tr	Nombre	CAS	Match	Intensidad
1	4,866	Ethylbenzene	100-41-4	928	Baja
2	5,029	p-Xylene	106-42-3	930	Media
3	5,547	o-Xylene	95-47-6		Baja
4	5,638	2-Propenoic acid, butyl ester	141-32-2	884	Baja
9	9,562	Nonanal	124-19-6	691	Baja
20	11,406	Benzaldehyde, 3,4-dimethyl-	5973-71-7		Baja
39	15,675	2,4-Di-tert-butylphenol	96-76-4		Baja
40	15,766	Butylated Hydroxytoluene	128-37-0		Baja
52	17,37	1-Hexadecanol, 2-methyl-	2490-48-4	818	Baja
56	18,418	Amberonne (isomer 2)	54464-57-2	695	Baja

60	19,172	2-Hexadecanol (<i>isom. 1</i>)	14852-31-4	630	Baja
62	19,444	2-Hexadecanol (<i>isom. 3</i>)	14852-31-4		Baja
74	21,597	sebacic acid NI		751	Baja
76	22,106	1-Hexadecanol	36653-82-4	730	Baja
79	23,514	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	781	Baja
80	23,623	Octyl ether	629-82-3	781	Media
82	23,877	1-Hexadecanol, 2-methyl-	2490-48-4		Baja
83	24,032	Dodecanoic acid, 3-hydroxy-	1883-13-2		Baja
84	24,09	Palmitic acid, ethyl ester	628-97-7		Baja
86	24,17	Eicosane	112-95-8	751	Baja
88	24,5	Octadecanal	638-66-4	715	Baja
89	24,567	Isopropyl palmitate	142-91-6	641	Baja
90	25,121	Octadecanoic acid, 3-hydroxy-, methyl ester (<i>isom. 1</i>)	2420-36-2	794	Baja
91	25,367	1-Octadecanol	112-92-5	680	Baja
93	25,993	Octadecanoic acid, 3-hydroxy-, methyl ester (<i>isom. 2</i>)	2420-36-2	653	Baja
98	27,156	Octanoic acid, 3-tridecyl ester	42231-41-4	865	Media
100	28,827	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	103-23-1		Baja
101	29,74	Octan-2-yl palmitate	55194-81-5		Baja

Ácido acético 3%:

Nº compuesto	Tr	Nombre	CAS	Match	Intensidad
1	4,866	Ethylbenzene	100-41-4		Baja
2	5,039	p-Xylene	106-42-3	635	Media
3	5,547	o-Xylene	95-47-6	891	Media
4	5,638	2-Propenoic acid, butyl ester	141-32-2	734	Baja
7	8,508	2-Butenoic acid, butyl ester	7299-91-4		Baja
13	10,56	Benzoic acid	65-85-0		Baja
20	11,396	Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-	5779-94-2	666	Baja
36	15,26	4-tert-Butylbenzoic acid	98-73-7		Baja
40	15,756	Butylated Hydroxytoluene	128-37-0	771	Baja
55	18,209	Triethyl citrate	77-93-0	920	Media
62	19,453	2-Hexadecanol	14852-31-4	663	Baja
66	20,062	Dibutyl adipate	105-99-7	775	Baja
68	20,28	1-Hexadecanol, 2-methyl- (<i>isom. 1</i>)	2490-48-4	780	Media
73	21,479	1-Hexadecanol, 2-methyl- (<i>isom. 2</i>)	2490-48-4	738	Baja
74	21,597	Sebacid acid NI		765	Media
82	23,877	1-Hexadecanol, 2-methyl- (<i>isom. 3</i>)	2490-48-4	745	Baja
89	24,56	Isopropyl palmitate	142-91-6	764	Baja
90	25,085	Octadecanoic acid, 3-hydroxy-, methyl ester	2420-36-2	639	Media
98	27,156	Octanoic acid, 3-tridecyl ester	42231-41-4	631	Baja

ANEXO VI. Rectas de calibrado obtenidas en HS-SPME-GC-MS para cada simulante.

Etanol 10%						
Nombre	Compuesto	Recta de calibrado	R ²	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	Rango lineal (µg/kg)
E1	Ethylbenzene	$y = 12885x - 20802$	0,9959	0,134	0,448	0,448 - 211,4
E2	O-Xylene	$y = 20921x + 1076$	0,9975	0,068	0,228	0,228 - 21,53
E3	Decane	$y = 12410x + 8354$	0,993	0,075	0,249	0,249 - 208,65
E4	Limonene	$y = 87x + 930$	0,9965	0,56	1,867	1,867 - 205,02
E5	Butyl propionate	$y = 520x + 1596$	0,9963	0,085	0,284	0,284 - 202,39
E6	Nonanal	$y = 7643x + 25762$	0,9967	0,038	0,126	0,126 - 1113,67
E7	Dodecane	$y = 67944x + 143560$	0,998	0,003	0,011	0,011 - 52,73
E8	Dodecene	$y = 11412x - 17070$	0,9991	0,193	0,643	0,643 - 137,66
E9	Tridecane	$y = 169018x + 50640$	0,9949	0,005	0,018	0,018 - 11,13
E10	Tetradecene	$y = 67006x - 3838$	0,9934	0,011	0,036	0,036 - 53,02
E11	Tetradecane	$y = 180712x + 143518$	0,9699	0,003	0,011	0,011 - 11,13
E12	Tetradecane *	$y = 14455x + 4129734$	0,9893	0,003	0,011	52,73 - 532,14
E13	2,6-Di-tert-butylbenzoquinone	$y = 106604x + 73315$	0,9846	0,004	0,012	0,012 - 19,99
E14	Pentadecene	$y = 96143x + 21153$	0,9939	0,017	0,055	0,055 - 50,22
E15	Hexadecane	$y = 93583x + 1164874$	0,9921	0,009	0,031	0,031 - 179,36
E16	2,4,di-terc butyl phenol	$y = 248338x + 1820$	0,9962	0,004	0,013	0,013 - 21,05
E17	Butylated Hydroxytoluene	$y = 579248x - 76215$	0,9984	0,001	0,002	0,002 - 25,51
E18	Octadecene	$y = 63779x - 133880$	0,9955	0,023	0,075	0,075 - 210,38
E19	2-tridecanone	$y = 143750x - 24447$	0,9986	0,003	0,008	0,008 - 20,38
E20	1-Hexadecanol	$y = 106041x - 90846$	0,9923	0,45	1,501	1,501 - 21,34
E21	Octadecane	$y = 15754x + 68815$	0,9851	0,067	0,223	0,223 - 52,73
E22	Dodecanal	$y = 6763x + 12264$	0,9932	0,221	0,738	0,738 - 120,47
E23	isopropyl myristate	$y = 88597x - 68729$	0,9929	0,008	0,025	0,025 - 20,69
E24	Eicoisane	$y = 17194x + 22298$	0,9913	0,137	0,456	0,456 - 532,14
E25	Hexanedioic acid, bis 2-ethyl	$y = 27457x + 18895$	0,9895	0,055	0,184	0,184 - 110,5
E26	Heneicosane	$y = 4834x + 61562$	0,9984	0,077	0,255	0,255 - 532,14
E27	Octadecanol	$y = 52248x + 3739$	0,9986	0,228	0,760	0,760 - 104,08
E28	Benzaldehyde	$y = 2325x + 6606$	0,9828	0,026	0,087	0,087 - 40,19

Ácido acético 3%						
Nombre	Compuesto	Recta de calibrado	R ²	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	Rango lineal (µg/kg)
E1	Ethylbenzene	$y = 18050x + 17187$	0,9951	0,032	0,107	0,107 - 209,1
E2	O-Xylene	$y = 22650x + 268$	0,9892	0,018	0,060	0,06 - 18,28
E3	Butyl acrylate	$y = 4801x + 1763$	0,9964	0,071	0,236	0,236 - 19,66
E4	4-propylbenzaldehyde	$y = 43628x - 12068$	0,999	0,018	0,061	0,061 - 61,07
E5	Butylated Hidroxytoluene	$y = 579248x - 76215$	0,9985	0,002	0,005	0,005 - 25,15
E6	Triethyl citrate	$y = 31x + 228$	0,9968	15,217	50,725	50,725 - 101,96
E7	Hexadecanol	$y = 46329x + 11543$	0,9898	0,043	0,142	0,142 - 108,82
E8	Dibutyl adipate	$y = 34103x + 20091$	0,9969	0,021	0,071	0,071 - 98,31
E9	isopropyl myristate	$y = 46708x + 1018$	0,9994	0,002	0,005	0,005 - 206,17

ANEXO VII. Cuantificación de los compuestos volátiles y semi-volátiles para los envases B1 y distintas condiciones.

Etanol 95%

Nº compuesto	Tr (min)	Nombre	Recta Empleada	Concentración B1 (µg/kg)	Concentración B1 + Pegatina (µg/kg)	Concentración B1 + Lavavajillas 1 vez (µg/kg)	Concentración B1 + Lavavajillas 5 veces (µg/kg)	LME (µg/kg)	Toxicidad (TTC)
1	4,884	Ethylbenzene	E1	< LOD	26,31 ± 5,37	10,12 ± 6,24	10,99 ± 3,75		TTC I
2	5,057	p-Xylene	E2	31,15 ± 3,13	77,45 ± 18,95	< LOQ	3,91 ± 0,69		TTC III
3	5,565	o-Xylene	E2	15,07 ± 1,81	35,49 ± 8,32	< LOQ	1,81 ± 0,28		TTC III
5	7,691	Decane	E3	< LOD	144,10 ± 52,03	3,60 ± 0,66	31,19 ± 3,14		TTC I
6	8,245	Limonene	E4	< LOD	24,92 ± 17,08	46,70 ± 7,62	386,71 ± 74,39		TTC I
8	8,854	Decane, 2-methyl-	E3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
9	9,562	Nonanal	E6	< LOQ	5,94 ± 0,66	< LOQ	< LOQ		TTC I
10	10,198	5-Ethyldecane	E7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
11	10,28	Decane, 4-ethyl- (isom. 1)	E7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
12	10,534	Decane, 4-ethyl- (isom. 2)	E7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
14	10,607	Undecane, 3-methyl-	E7	6,77 ± 1,71	14,45 ± 2,49	< LOQ	1,43 ± 0,14		TTC I
15	10,843	2-Undecene, 3-methyl-	E8	55,43 ± 20,14	102,17 ± 25,97	12,15 ± 2,30	42,44 ± 3,83	500	TTC I
16	10,943	1-Dodecene	E8	54,60 ± 13,45	88,87 ± 21,05	12,22 ± 2,10	65,60 ± 6,84		TTC I
17	11,07	Dodecane	E7	240,16 ± 37,82	302,51 ± 102,82	37,57 ± 7,12	98,94 ± 3,36		TTC I
18	11,142	3-Dodecene	E8	20,99 ± 4,62	31,74 ± 7,53	9,95 ± 1,72	16,93 ± 0,92		TTC I
19	11,288	2-Dodecene	E8	17,3 ± 3,85	29,57 ± 6,86	9,82 ± 2,49	15,55 ± 2,06		TTC I
21	12,26	Undecane, 4,8-dimethyl-	E9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
22	12,414	1-Tridecene (isom. 1)	E8	31,63 ± 5,50	50,46 ± 8,43	12,62 ± 1,59	23,83 ± 3,34		TTC I
23	12,541	Tridecane	E9	1,39 ± 0,18	3,03 ± 0,95	< LOQ	0,49 ± 0,14		TTC I
24	12,814	1-Tridecene (isom. 2)	E10	2,58 ± 0,42	3,91 ± 0,51	0,52 ± 0,13	1,98 ± 0,34		TTC I
25	13,023	Alkane IR 1370	E11	0,45 ± 0,06	1,55 ± 0,53	< LOQ	< LOQ		TTC I
26	13,068	Alkane IR 1375	E11	3,47 ± 0,42	4,00 ± 1,28	< LOQ	0,46 ± 0,07		TTC I
27	13,177	Alkane IR 1378	E11	< LOQ	0,39 ± 0,14	< LOQ	< LOQ		TTC I
28	13,222	5-Tetradecene	E10	< LOD	4,05 ± 0,90	0,52 ± 0,20	2,24 ± 0,56		TTC I
29	13,813	1-Tetradecene	E10	40,07 ± 2,96	51,39 ± 16,09	7,63 ± 1,37	48,09 ± 5,86	500	TTC I
30	13,867	3-Tetradecene (isom. 1)	E10	< LOD	2,48 ± 0,76	0,53 ± 0,19	1,28 ± 0,27		TTC I
31	13,958	Tetradecane	E12	1500,36 ± 58,18	807,52 ± 331,11	< LOQ	< LOQ		TTC I

32	14,004	3-Tetradecene (isom. 2)	E10	8,20 ± 0,55	13,82 ± 3,92	1,25 ± 0,19	5,24 ± 0,65		TTC I
33	14,158	3-Tetradecene (isom. 3)	E10	6,51 ± 0,44	10,54 ± 3,42	1,06 ± 0,17	4,03 ± 0,35		TTC I
34	14,685	Cyclopentane, nonyl-	E11	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
35	15,066	2,6-Di-tert-butylbenzoquinone	E13	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC II
37	15,321	1-Pentadecene	E14	7,59 ± 0,98	10,49 ± 3,43	1,17 ± 0,17	3,38 ± 0,58		TTC I
38	15,548	Tetradecane, 6,9-dimethyl-	E15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
39	15,675	2,4-Di-tert-butylphenol	E16	13,90 ± 0,48	36,76 ± 8,60	10,83 ± 5,54	8,85 ± 1,86		TTC I
40	15,757	Butylated Hydroxytoluene	E17	7,10 ± 0,53	146,04 ± 5,98	2,42 ± 1,91	4,33 ± 0,19	3000	TTC II
41	15,911	Tetradecane, 4-ethyl- (isom. 1)	E15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
42	15,947	Pentadecane, 3-methyl- (isom. 1)	E15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
43	16,038	Tetradecane, 4-ethyl- (isom. 2)	E15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
44	16,12	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	E15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
45	16,184	Tetradecane, 4-ethyl- (isom. 3)	E15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
46	16,511	Pentadecane, 3-methyl- (isom. 2)	E15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
47	16,601	Pentadecane, 3-methyl- (isom. 3)	E15	< LOQ	8,85 ± 4,09	< LOQ	< LOQ		TTC I
48	16,865	Cetene (isom. 1)	E14	40,71 ± 1,99	65,34 ± 29,74	8,14 ± 0,58	18,45 ± 4,12		TTC I
49	16,974	Cetene (isom. 2)	E14	34,12 ± 2,86	119,69 ± 51,79	15,18 ± 0,39	20,80 ± 4,12		TTC I
50	17,119	Hexadecane	E15	323,59 ± 35,3	174,83 ± 77,31	295,76 ± 27,02	3,86 ± 0,63		TTC I
51	17,183	Cetene (isom. 3)	E14	< LOD	6,90 ± 3,62	1,74 ± 0,48	0,90 ± 0,20		TTC I
53	17,383	Cyclopentane, undecyl- (isom. 1)	E15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
54	18,091	Cyclopentane, undecyl- (isom. 2)	E15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
57	18,709	1-Heptadecene	E18	24,57 ± 1,96	47,91 ± 14,52	19,88 ± 2,53	23,37 ± 1,91		TTC I
58	18,836	2-Pentadecanone	E19	< LOD	6,91 ± 2,140	3,51 ± 0,59	2,87 ± 0,29		TTC II
59	18,945	1-Hexadecanol, 2-methyl- (isom. 1)	E20	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
61	19,354	Heptadecane, 2,3-dimethyl- (isom. 1)	E21	9,07 ± 1,54	13,60 ± 6,04	< LOQ	< LOQ		TTC I
63	19,481	Heptadecane, 2,3-dimethyl- (isom. 2)	E21	13,82 ± 1,91	17,07 ± 7,14	< LOQ	< LOQ		TTC I
64	19,962	Cyclohexane, undecyl- (isom. 3)	E15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
65	20,026	1-Hexadecanol, 2-methyl- (isom. 2)	E20	9,69 ± 1,47	12,32 ± 5,35	< LOQ	< LOQ		TTC I
67	20,117	Heptadecane, 3-methyl-	E21	115,87 ± 19,24	184,71 ± 68,43	60,07 ± 12,92	39,78 ± 2,82		TTC I
69	20,416	1-Octadecene (isom. 1)	E18	30,84 ± 7,24	45,82 ± 23,56	21,51 ± 3,41	19,10 ± 3,39		TTC I
70	20,525	1-Octadecene (isom. 2)	E18	31,53 ± 7,13	129,3 ± 53,80	32,91 ± 4,28	20,81 ± 4,37		TTC I
71	20,652	Octadecane	E21	703,37 ± 131,08	543,22 ± 174,76	1223,12 ± 242,84	150,56 ± 12,51		TTC I
72	20,97	Hexadecanal	E22	135,53 ± 21,32	540,09 ± 147,84	107,81 ± 14,93	222,82 ± 22,75		TTC I

75	21,788	1-Hexadecanol	E20	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
77	22,424	3-Heptadecanone	E19	3,04 ± 0,55	5,14 ± 2,06	1,51 ± 1,09	2,22 ± 0,42		TTC II
78	22,515	Hexadecanenitrile	E15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC III
79	23,531	n-Hexadecanoic acid	E23	8,09 ± 3,69	26,46 ± 29,83	5,04 ± 1,46	16,98 ± 12,30		TTC I
81	23,723	Nonadecane, 3-methyl-	E24	27,49 ± 5,76	84,25 ± 17,24	16,85 ± 3,30	26,45 ± 6,56		TTC I
85	24,104	Hexadecanoic acid, ethyl ester	E25	144,17 ± 47,34	635,07 ± 254,5	457,03 ± 180,99	111,13 ± 62,09		TTC I
86	24,177	Eicosane	E24	145,31 ± 37,29	189,98 ± 25,95	302,48 ± 68,06	69,95 ± 16,32		TTC I
87	24,34	Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, ethyl ester	E17	< LOD	2,10 ± 1,14	0,94 ± 0,23	0,83 ± 0,46		TTC I
88	24,504	Octadecanal	E22	55,56 ± 14,60	242,59 ± 86,29	108,52 ± 5,90	90,26 ± 12,21		TTC I
92	25,694	Octadecanenitrile	E21	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC III
94	26,438	Ethyl Oleate	E23	< LOD	6,54 ± 1,04	23,11 ± 20,83	10,92 ± 9,67		TTC I
95	26,511	Octadecanoic acid, ethyl ester (isom. 1)	E23	< LOD	5,90 ± 8,06	6,55 ± 2,51	4,84 ± 2,18		TTC I
96	26,729	Octadecanoic acid, ethyl ester (isom. 2)	E23	< LOD	18,8 ± 8,41	29,35 ± 7,73	6,66 ± 1,45		TTC I
97	26,784	Heneicosane	E26	100,36 ± 39,00	211,36 ± 40,01	201,36 ± 61,50	85,31 ± 14,19		TTC I
99	28,818	Adipic acid, dioctyl ester	E25	< LOD	104,49 ± 75,07	5,92 ± 3,55	7,36 ± 1,19		TTC I

Etanol 10%

N° compuesto	Tr (min)	Nombre	Recta Empleada	Concentración B1 (µg/kg)	Concentración B1 + Pegatina (µg/kg)	Concentración B1 + Lavavajillas 1 vez (µg/kg)	Concentración B1 + Lavavajillas 5 veces (µg/kg)	LME (µg/kg)	Toxicidad (TTC)
1	4,866	Ethylbenzene	E1	< LOD	2,43 ± 0,73	2,39 ± 0,53	1,79 ± 0,96		TTC I
2	5,029	p-Xylene	E2	4,63 ± 0,16	2,96 ± 1,04	3,13 ± 0,89	0,58 ± 0,30		TTC III
3	5,547	o-Xylene	E2	2,82 ± 0,09	1,81 ± 0,56	2,12 ± 0,53	0,37 ± 0,18		TTC III
4	5,638	2-Propenoic acid, butyl ester	E5	< LOD	53,89 ± 12,07	6,61 ± 0,86	< LOQ	6000	TTC I
9	9,562	Nonanal	E6	0,6 ± 0,07	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
20	11,406	Benzaldehyde, 3,4-dimethyl-	E28	0,97 ± 0,35	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
39	15,675	2,4-Di-tert-butylphenol	E16	< LOD	1,74 ± 0,21	1,72 ± 0,64	0,98 ± 0,32		TTC II
40	15,766	Butylated Hydroxytoluene	E17	< LOD	0,42 ± 0,08	0,18 ± 0,09	0,15 ± 0,07	3000	TTC I
52	17,37	1-Hexadecanol, 2-methyl-	E20	0,94 ± 0,08	0,90 ± 0,21	1,07 ± 0,59	0,94 ± 0,08		TTC I
56	18,418	Amberonone (isomer 2)	E16	0,07 ± 0,03	< LOQ	0,06 ± 0,02	0,02 ± 0,00		TTC III
60	19,172	2-Hexadecanol (isom. 1)	E20	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC II

62	19,444	2-Hexadecanol (<i>isom. 2</i>)	E20	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC II
74	21,597	sebacic acid NI	E23	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD		TTC I
76	22,106	1-Hexadecanol	E20	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
79	23,514	n-Hexadecanoic acid	E23	0,84 ± 0,28	1,50 ± 1,04	0,86 ± 0,19	0,90 ± 0,59		TTC I
80	23,623	Octyl ether	E25	3,33 ± 0,99	0,59 ± 0,54	< LOQ	< LOQ		TTC I
82	23,877	1-Hexadecanol, 2-methyl-	E20	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
83	24,032	Dodecanoic acid, 3-hydroxy-	E23	< LOD	0,91 ± 0,37	0,79 ± 0,37	0,81 ± 0,82		TTC I
84	24,09	Palmitic acid, ethyl ester	E23	0,93 ± 0,40	0,92 ± 0,26	0,92 ± 0,06	0,93 ± 0,40		TTC I
86	24,17	Eicosane	E24	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
88	24,5	Octadecanal	E22	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		TTC I
89	24,567	Isopropyl palmitate	E23	0,81 ± 0,10	0,85 ± 0,73	0,79 ± 0,55	0,85 ± 1,14		TTC I
90	25,121	Octadecanoic acid, 3-hydroxy-, methyl ester (<i>isom. 1</i>)	E23	1,05 ± 0,05	0,79 ± 0,30	0,94 ± 0,29	0,80 ± 0,81		TTC I
91	25,367	1-Octadecanol	E27	< LOQ	1,09 ± 0,43	< LOQ	< LOQ		TTC I
93	25,993	Octadecanoic acid, 3-hydroxy-, methyl ester (<i>isom. 2</i>)	E23	0,95 ± 0,03	0,79 ± 0,22	1,00 ± 0,22	0,8 ± 0,59		TTC I
98	27,156	Octanoic acid, 3-tridecyl ester	E23	1,57 ± 0,70	0,79 ± 0,20	0,78 ± 0,19	0,78 ± 0,75		TTC I
100	28,827	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	E25	0,78 ± 0,28	41,64 ± 21,33	< LOQ	< LOQ	18000	TTC I
101	29,74	Octan-2-yl palmitate	E23	< LOD	1,89 ± 0,83	0,78 ± 0,23	0,78 ± 0,52		TTC I

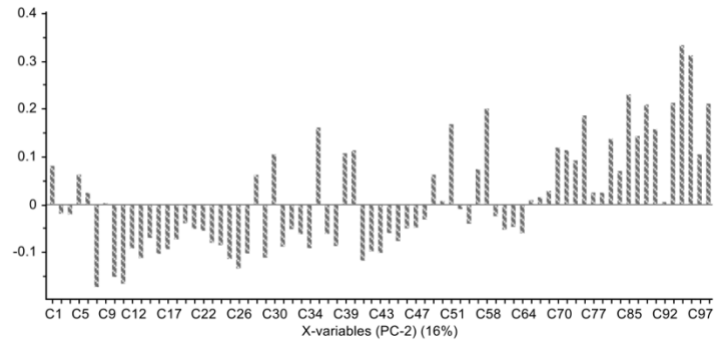
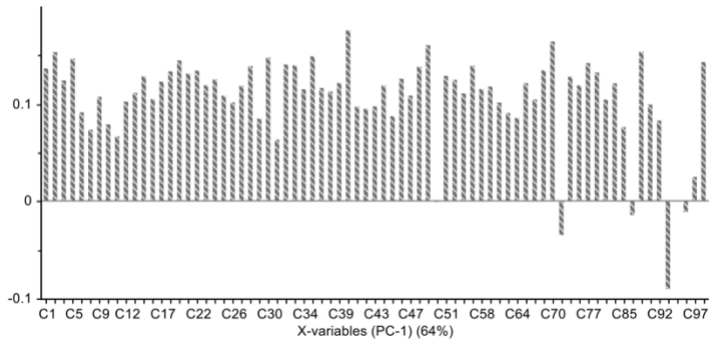
Ácido acético 3%

N° compuesto	Tr (min)	Nombre	Recta Empleada	Concentración B1 (µg/kg)	Concentración B1 + Pegatina (µg/kg)	Concentración B1 + Lavavajillas 1 vez (µg/kg)	Concentración B1 + Lavavajillas 5 veces (µg/kg)	LME (µg/kg)	Toxicidad (TTC)
1	4,866	Ethylbenzene	E1	< LOD	0,59 ± 0,05	0,12 ± 0,01	< LOQ		TTC I
2	5,039	p-Xylene	E2	6,07 ± 1,75	6,69 ± 0,62	4,21 ± 0,34	0,12 ± 0,02		TTC III
3	5,547	o-Xylene	E2	4,55 ± 1,46	4,87 ± 0,76	2,95 ± 0,2	0,06 ± 0,01		TTC III
4	5,638	2-Propenoic acid, butyl ester	E3	13,20 ± 1,61	19,08 ± 1,56	2,35 ± 0,11	< LOQ	6000	TTC I
7	8,508	2-Butenoic acid, butyl ester	E3	< LOD	3,07 ± 0,65	0,52 ± 0,13	< LOQ		TTC I
13	10,56	Benzoic acid	E4	0,85 ± 0,25	0,52 ± 0,29	0,62 ± 0,17	0,66 ± 0,04		TTC I
20	11,396	Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-	E4	0,77 ± 0,10	0,33 ± 0,05	0,37 ± 0,03	0,85 ± 0,28		TTC I
36	15,26	4-tert-Butylbenzoic acid	E5	0,22 ± 0,16	0,13 ± 0,03	0,14 ± 0,03	0,14 ± 0,02	3000	TTC I

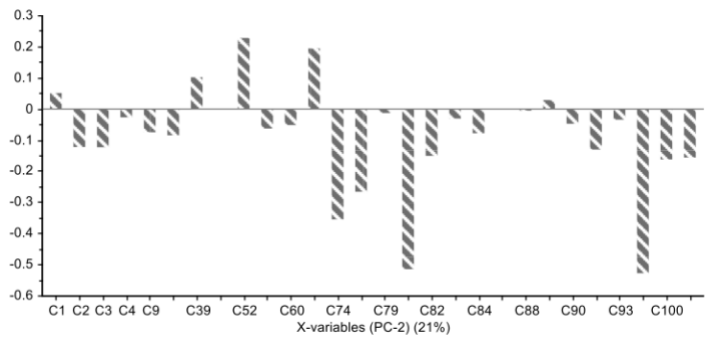
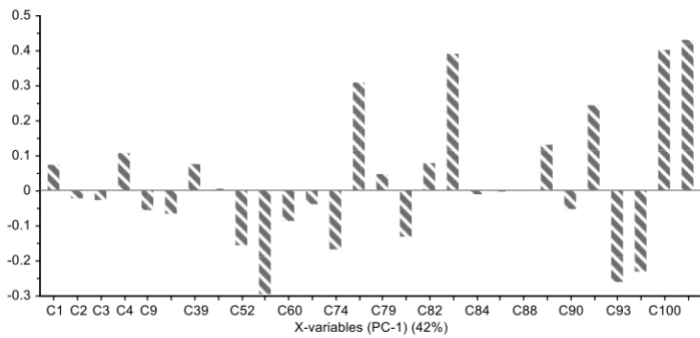
40	15,756	Butylated Hydroxytoluene	E5	$0,17 \pm 0,06$	$0,32 \pm 0,10$	$0,17 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,04$		TTC II
55	18,209	Triethyl citrate	E6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	60000	TTC III
62	19,453	2-Hexadecanol	E7	$0,27 \pm 0,20$	< LOQ	$0,29 \pm 0,06$	< LOQ		TTC II
66	20,062	Dibutyl adipate	E8	< LOQ	< LOQ	$0,58 \pm 0,14$	< LOQ		TTC I
68	20,28	1-Hexadecanol, 2-methyl- (isom. 1)	E7	$1,82 \pm 0,99$	< LOQ	$2,09 \pm 0,36$	$0,41 \pm 0,40$		TTC I
73	21,479	1-Hexadecanol, 2-methyl- (isom. 2)	E7	$1,37 \pm 0,72$	< LOQ	$1,53 \pm 0,27$	$0,95 \pm 0,80$		TTC I
74	21,597	Sebacid acid NI	E9	$10,21 \pm 11,84$	< LOQ	$0,31 \pm 0,09$	$0,12 \pm 0,04$		TTC I
82	23,877	1-Hexadecanol, 2-methyl- (isom. 3)	E7	$0,14 \pm 0,06$	< LOQ	$0,31 \pm 0,06$	< LOQ		TTC I
89	24,56	Isopropyl palmitate	E9	$0,14 \pm 0,06$	$0,05 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,11$		TTC I
90	25,085	Octadecanoic acid, 3-hydroxy-, methyl	E9	$1,82 \pm 1,49$	$0,04 \pm 0,04$	$3,04 \pm 0,85$	$0,17 \pm 0,14$		TTC I
98	27,156	Octanoic acid, 3-tridecyl ester	E9	$1,16 \pm 1,3$	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,00$	< LOQ		TTC I

ANEXO VIII. *Composición de los Componentes Principales para el estudio del etiquetado y el lavado en lavavajillas.*

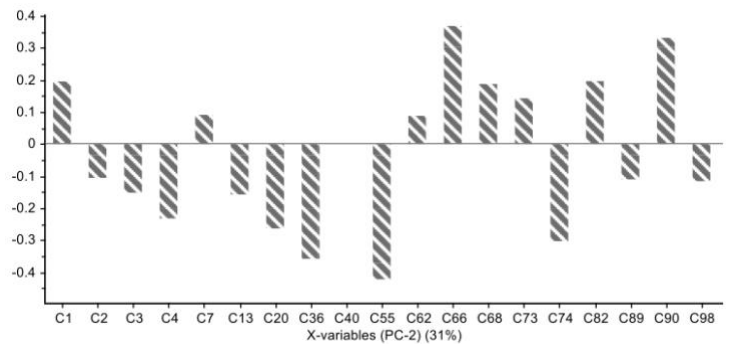
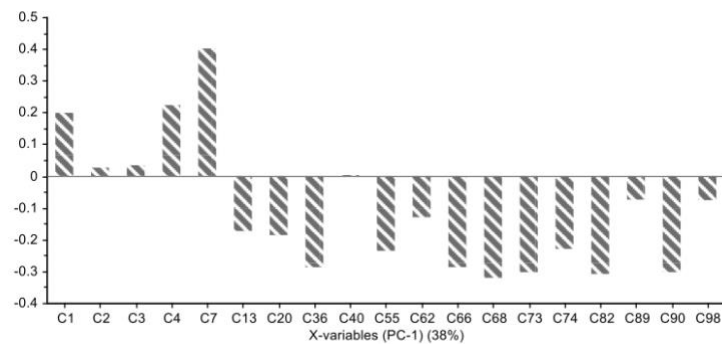
Etanol 95%



Etanol 10%:



Ácido acético 3%:



ANEXO IX. Rectas de calibrado obtenidas en UPLC-QqQ-MS.

Compuesto	Recta de Calibrado	R ²	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	Rango lineal (µg/kg)
FLUO	$y = 155x - 470$	1	0,118	0,394	0,394 - 191,72
NLDA					
TXIB	$y = 20x + 155$	0,999	0,014	0,047	0,047 - 77,87
ERUCA	$y = 34x - 593$	0,994	0,049	0,164	0,164 - 453,95
TBC					
2EHADIP	$y = 218x - 2126$	0,9982	0,015	0,050	0,05 - 223,54
TBoAC	$y = 45x - 19$	0,9999	0,010	0,034	0,034 - 34,82
2EHSEB	$y = 280x - 656$	0,9973	0,037	0,124	0,124 - 107,24
NX8000	$y = 48x - 1346$	0,9992	0,014	0,047	0,047 - 1205,23
TINUP	$y = 8x - 70$	0,9991	0,076	0,252	0,252 - 680,57
TINU 326	$y = 12x + 23$	0,9965	0,014	0,045	0,045 - 492,77
CHIM81	$y = 100x - 354$	0,998	0,025	0,083	0,083 - 686,29
TINU 327	$y = 6x + 32$	0,9981	0,036	0,120	0,12 - 1264,52
CYAS					
AOXL	$y = 36x - 187$	0,9996	0,029	0,096	0,096 - 62,08
IRG1076	$y = 4x + 61$	0,9917	0,518	1,728	1,728 - 89,24
TOPAC	$y = 6x + 114$	0,9946	0,082	0,274	0,274-816,88
IRG168	$y = 125x + 1148$	0,9992	0,516	1,721	1,721 - 635,79
IRG 168 OXO	$y = 143x - 17278$	0,9976	0,006	0,019	0,019 - 892,2
IRG 1010	$y = 60x + 315$	0,9904	0,010	0,032	0,032 - 287,56

ANEXO X. Cuantificación de compuestos no volátiles por UPLC-QqQ-MS.

COMP	Concentración B1 (µg/kg)			Concentración B1 + Pegatina (µg/kg)			Concentración B1 + Lavavajillas 1 vez (µg/kg)			Concentración B1 + Lavavajillas 5 veces (µg/kg)		
	HAc 3%	EtOH 10%	EtOH 95%	HAc 3%	EtOH 10%	EtOH 95%	HAc 3%	EtOH 10%	EtOH 95%	HAc 3%	EtOH 10%	EtOH 95%
FLUO	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
NLDA	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
TXIB	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
ERUCA	36,00 ± 27,33	23,49 ± 23,66	24093,67 ± 1677,28	43,93 ± 27,35	19,42 ± 6,07	41479,68 ± 4132,31	20,13 ± 7,45	135,48 ± 159,19	924,18 ± 263,57	17,93 ± 5,65	69,95 ± 70,11	15977,32 ± 2240,42
TBC	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2EHADIP	< LOD	< LOD	9,99 ± 3,89	< LOD	< LOD	14,3 ± 0,60	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	12,55 ± 9,99
TBoAC	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1,63 ± 1,14	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2EHSEB	2,41 ± 3,76	< LOD	2,45 ± 2,76	< LOD	< LOD	2,86 ± 1,15	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	2,59 ± 0,63
NX8000	< LOD	< LOD	28,53 ± 30,10	29,22 ± 32,08	< LOD	30,67 ± 22,31	< LOD	< LOD	28,79 ± 6,89	< LOD	< LOD	28,79 ± 6,89
TINUP	11,9 ± 2,76	< LOD	62,65 ± 16,13	14,35 ± 2,32	< LOD	101,94 ± 4,81	8,72 ± 7,78	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	29,34 ± 6,71
TINU 326	32,04 ± 11,15	< LOD	345,6 ± 42,38	102,27 ± 23,83	< LOD	1946,19 ± 247,56	1,90 ± 2,15	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	210,86 ± 6,07
CHIM81	< LOD	< LOD	7,54 ± 0,93	< LOD	3,66 ± 5,37	7,93 ± 0,76	< LOD	3,83 ± 2,34	< LOD	< LOD	< LOD	6,07 ± 0,63
TINU 327	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOQ
CYAS	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
AOXL	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	5,7 ± 6,17	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
IRG1076	< LOD	< LOQ	9412,17 ± 444,78	< LOD	< LOD	9324,36 ± 1028,45	< LOD	< LOD	437,32 ± 49,54	< LOD	< LOD	5498,17 ± 669,38
TOPAC	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
IRG168	< LOD	< LOD	11640,66 ± 734,30	< LOD	< LOD	14061,60 ± 1137,26	< LOD	< LOQ	269,82 ± 29,78	< LOD	< LOQ	7645,19 ± 759,96
IRG 168 OXO	< LOD	< LOD	4698,91 ± 74,52	< LOD	< LOD	10522,62 ± 390,56	< LOD	< LOD	343,16 ± 57,78	< LOD	< LOD	4915,66 ± 228,78
IRG 1010	< LOD	< LOQ	162,10 ± 15,59	< LOD	< LOQ	1045,22 ± 75,97	< LOD	< LOD	48,20 ± 9,46	< LOD	< LOD	58,95 ± 20,43

ANEXO XI. Cuantificación de compuestos volátiles en los envases extras para cada simulante.

Etanol 95%

Nº compuesto	Tr (min)	Nombre	LME (µg/kg)	Concentración B1 (µg/kg)	Concentración B2 (µg/kg)	Concentración B3 (µg/kg)	Concentración B4 (µg/kg)	Concentración B5 (µg/kg)	Concentración B6 (µg/kg)	Concentración B7 (µg/kg)
1	4,884	Ethylbenzene		< LOD	10,69 ± 0,24	9,86 ± 4,02	11,40 ± 2,80	9,93 ± 0,96	10,75 ± 1,03	9,96 ± 1,05
2	5,057	p-Xylene		31,15 ± 3,13	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,37 ± 0,49	< LOQ
3	5,565	o-Xylene		15,07 ± 1,81	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,73 ± 0,46	< LOQ
5	7,691	Decane		< LOD	120,48 ± 27,41	90,79 ± 7,62	25,89 ± 0,03	30,89 ± 5,54	28,54 ± 6,30	21,16 ± 2,87
6	8,245	Limonene		< LOD	171,82 ± 34,91	87,72 ± 14,40	19,57 ± 6,44	54,65 ± 10,96	516,54 ± 75,64	> R.L.
8	8,854	Decane, 2-methyl-		< LOQ	10,93 ± 4,21	< LOQ	8,08 ± 2,50	11,48 ± 0,76	2,62 ± 0,43	3,67 ± 2,15
9	9,562	Nonanal		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	32,15 ± 4,18	< LOQ
10	10,198	5-Ethyldecane		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
11	10,28	Decane, 4-ethyl- (isom. 1)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
12	10,534	Decane, 4-ethyl- (isom. 2)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
14	10,607	Undecane, 3-methyl-		6,77 ± 1,71	< LOQ	< LOQ	1,19 ± 0,11	< LOQ	< LOQ	< LOQ
15	10,843	2-Undecene, 3-methyl-	500	55,43 ± 20,14	25,33 ± 14,90	18,44 ± 2,95	37,53 ± 4,96	26,82 ± 4,24	37,28 ± 4,04	22,52 ± 6,16
16	10,943	1-Dodecene		54,60 ± 13,45	39,89 ± 4,73	48,71 ± 6,98	30,53 ± 5,74	18,73 ± 3,18	39,74 ± 4,60	20,89 ± 3,70
17	11,07	Dodecane		240,16 ± 37,82	154,11 ± 3,62	194,96 ± 32,98	67,97 ± 13,65	63,66 ± 4,62	200,62 ± 21,53	78,75 ± 10,77
18	11,142	3-Dodecene		20,99 ± 4,62	10,61 ± 5,93	10,03 ± 1,10	11,78 ± 9,38	9,93 ± 1,27	11,01 ± 3,26	11,25 ± 5,73
19	11,288	2-Dodecene		17,30 ± 3,85	20,5 ± 12,50	15,29 ± 1,33	35,22 ± 0,69	14,00 ± 0,80	21,22 ± 0,43	15,12 ± 5,81
21	12,26	Undecane, 4,8-dimethyl-		< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,6 ± 0,41	< LOQ	< LOQ	< LOQ
22	12,414	1-Tridecene (isom. 1)		31,63 ± 5,50	26,46 ± 17,13	28,99 ± 8,81	57,78 ± 2,95	14,69 ± 2,40	18,11 ± 19,16	17,04 ± 7,00
23	12,541	Tridecane		1,39 ± 0,18	0,31 ± 0,11	31,16 ± 3,32	8,3 ± 1,42	< LOQ	2,46 ± 0,38	< LOQ
24	12,814	1-Tridecene (isom. 2)		2,58 ± 0,42	3,13 ± 1,76	1,31 ± 0,13	2,97 ± 0,47	1,86 ± 0,19	5,05 ± 0,33	2,12 ± 0,87
25	13,023	Alkane IR 1370		0,45 ± 0,06	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
26	13,068	Alkane IR 1375		3,47 ± 0,42	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,46 ± 0,22	< LOQ
27	13,177	Alkane IR 1379		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
28	13,222	5-Tetradecene		< LOD	1,53 ± 0,32	6,40 ± 9,25	1,70 ± 0,08	1,70 ± 0,19	2,10 ± 0,26	1,28 ± 0,33
29	13,813	1-Tetradecene	500	40,07 ± 2,96	23,23 ± 0,87	51,26 ± 9,65	14,69 ± 2,49	11,64 ± 0,06	37,57 ± 4,98	14,73 ± 2,37
30	13,867	3-Tetradecene (isom. 1)		< LOD	0,96 ± 0,35	17,75 ± 30,47	1,32 ± 0,34	0,64 ± 0,19	1,54 ± 0,32	31,47 ± 51,16
31	13,958	Tetradecane		1500,36 ± 58,18	545,35 ± 38,94	1015,58 ± 220,27	< LOQ	< LOQ	1243,59 ± 348,67	< LOQ

32	14,004	3-Tetradecene (<i>isom. 2</i>)		8,20 ± 0,55	7,74 ± 3,01	14,74 ± 0,41	4,44 ± 2,22	3,34 ± 0,08	6,65 ± 2,46	5,22 ± 1,38
33	14,158	3-Tetradecene (<i>isom. 3</i>)		6,51 ± 0,44	3,27 ± 0,72	2,42 ± 0,50	3,52 ± 0,56	2,64 ± 0,23	6,16 ± 0,74	3,27 ± 0,80
34	14,685	Cyclopentane, nonyl-		< LOQ	0,34 ± 0,22	< LOQ	1,43 ± 0,27	< LOQ	5,81 ± 0,67	< LOQ
35	15,066	2,6-Di-tert-butylbenzoquinone		< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
37	15,321	1-Pentadecene		7,59 ± 0,98	5,59 ± 2,61	4,84 ± 0,56	8,66 ± 0,61	0,94 ± 0,50	7,20 ± 1,18	1,91 ± 0,51
38	15,548	Tetradecane, 6,9-dimethyl-		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
39	15,675	2,4-Di-tert-butylphenol		13,90 ± 0,48	13,62 ± 1,12	17,00 ± 3,02	14,52 ± 2,30	10,82 ± 1,07	15,98 ± 1,55	12,58 ± 1,17
40	15,757	Butylated Hydroxytoluene	3000	7,10 ± 0,53	6,19 ± 0,09	0,91 ± 0,06	1,42 ± 0,46	27,15 ± 0,08	41,38 ± 2,54	21,99 ± 18,65
41	15,911	Tetradecane, 4-ethyl- (<i>isom. 1</i>)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
42	15,947	Pentadecane, 3-methyl- (<i>isom. 1</i>)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
43	16,038	Tetradecane, 4-ethyl- (<i>isom. 2</i>)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
44	16,12	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
45	16,184	Tetradecane, 4-ethyl- (<i>isom. 3</i>)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
46	16,511	Pentadecane, 3-methyl- (<i>isom. 2</i>)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
47	16,601	Pentadecane, 3-methyl- (<i>isom. 3</i>)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
48	16,865	Cetene (<i>isom. 1</i>)		40,71 ± 1,99	23,57 ± 2,76	13,98 ± 1,35	30,29 ± 2,87	22,00 ± 2,74	33,62 ± 9,82	17,94 ± 6,03
49	16,974	Cetene (<i>isom. 2</i>)		34,12 ± 2,86	27,60 ± 0,75	64,83 ± 8,57	24,02 ± 5,68	19,91 ± 1,59	33,8 ± 17,20	16,09 ± 4,68
50	17,119	Hexadecane		323,59 ± 35,30	249,04 ± 6,84	304,30 ± 78,99	198,64 ± 33,70	235,70 ± 45,53	217,30 ± 117,30	146,80 ± 55,41
51	17,183	Cetene (<i>isom. 3</i>)		< LOD	3,72 ± 1,13	2,71 ± 0,49	4,08 ± 0,65	2,56 ± 0,05	5,57 ± 1,46	3,75 ± 1,21
53	17,383	Cyclopentane, undecyl- (<i>isom. 1</i>)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
54	18,091	Cyclopentane, undecyl- (<i>isom. 2</i>)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
57	18,709	1-Heptadecene		24,57 ± 1,96	36,83 ± 20,29	26,17 ± 11,01	41,59 ± 7,91	20,90 ± 2,23	81,97 ± 8,95	25,88 ± 10,52
58	18,836	2-Pentadecanone		< LOD	3,84 ± 0,96	4,65 ± 1,32	4,11 ± 0,52	3,04 ± 0,23	5,08 ± 1,14	2,46 ± 0,82
59	18,945	1-Hexadecanol, 2-methyl-		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
61	19,354	Heptadecane, 2,3-dimethyl- (<i>isom. 1</i>)		9,07 ± 1,54	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
63	19,481	Heptadecane, 2,3-dimethyl- (<i>isom. 2</i>)		13,82 ± 1,91	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	8,92 ± 2,35	< LOQ
64	19,962	Cyclohexane, undecyl- (<i>isom. 3</i>)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
65	20,026	1-Hexadecanol, 2-methyl-		9,69 ± 1,47	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	9,27 ± 4,61	< LOQ
67	20,117	Heptadecane, 3-methyl-		115,87 ± 19,24	57,45 ± 3,54	8,66 ± 2,54	50,76 ± 6,42	52,62 ± 7,42	50,65 ± 16,18	17,75 ± 7,13
69	20,416	1-Octadecene (<i>isom. 1</i>)		30,84 ± 7,24	22,61 ± 5,46	20,07 ± 6,61	25,70 ± 4,42	22,96 ± 3,44	25,60 ± 11,01	19,15 ± 10,99
70	20,525	1-Octadecene (<i>isom. 1</i>)		31,53 ± 7,13	22,10 ± 2,11	40,62 ± 12,9	20,27 ± 2,52	22,37 ± 1,34	23,01 ± 12,54	17,27 ± 7,01
71	20,652	Octadecane		703,37 ± 131,08	282,38 ± 2,56	368,70 ± 120,37	228,86 ± 27,97	275,17 ± 35,97	296,45 ± 120,47	185,48 ± 71,54
72	20,97	Hexadecanal		135,53 ± 21,32	< LOQ	< LOQ	35,12 ± 7,48	10,26 ± 10,76	46,13 ± 9,74	13,00 ± 4,43

75	21,788	1-Hexadecanol		< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	9,50 ± 3,29	< LOQ
77	22,424	3-Heptadecanone		3,04 ± 0,55	3,13 ± 2,16	3,35 ± 1,59	3,91 ± 1,34	1,99 ± 0,54	10,29 ± 1,04	2,65 ± 1,21
78	22,515	Hexadecanenitrile		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
79	23,531	n-Hexadecanoic acid		8,09 ± 3,69	4,68 ± 0,82	5,67 ± 4,73	4,72 ± 3,23	4,82 ± 2,26	5,11 ± 3,31	4,67 ± 3,97
81	23,723	Nonadecane, 3-methyl-		27,49 ± 5,76	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	6,62 ± 3,95	< LOQ
85	24,104	Hexadecanoic acid, ethyl ester		144,17 ± 47,34	82,72 ± 9,39	32,95 ± 10,59	34,33 ± 10,18	15,99 ± 0,27	42,70 ± 10,26	31,11 ± 4,50
86	24,177	Eicosane		145,31 ± 37,29	13,19 ± 1,07	26,65 ± 9,73	16,26 ± 2,58	11,41 ± 1,18	40,72 ± 18,64	11,60 ± 2,41
87	24,34	Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, ethyl ester		< LOD	0,81 ± 0,02	0,82 ± 0,42	0,83 ± 0,30	0,83 ± 0,07	0,81 ± 0,27	0,81 ± 0,54
88	24,504	Octadecanal		55,56 ± 14,60	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
92	25,694	Octadecanenitrile		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
94	26,438	Ethyl Oleate		< LOD	4,74 ± 1,20	4,83 ± 3,89	4,74 ± 1,33	4,69 ± 2,73	4,91 ± 2,64	4,71 ± 1,81
95	26,511	Octadecanoic acid, ethyl ester (isom. 1)		< LOD	4,69 ± 4,96	4,68 ± 2,26	4,68 ± 2,64	4,66 ± 2,15	4,81 ± 7,15	4,67 ± 2,33
96	26,729	Octadecanoic acid, ethyl ester (isom. 2)		< LOD	4,99 ± 1,05	5,19 ± 2,90	4,89 ± 1,53	4,84 ± 0,97	5,07 ± 1,92	4,83 ± 1,27
97	26,784	Heneicosane		100,36 ± 39,00	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
99	28,818	Adipic acid, dioctyl ester		< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

Etanol 10%

N° compuesto	Tr (min)	Nombre	LME (µg/kg)	Concentración B1 (µg/kg)	Concentración B2 (µg/kg)	Concentración B3 (µg/kg)	Concentración B4 (µg/kg)	Concentración B5 (µg/kg)	Concentración B6 (µg/kg)	Concentración B7 (µg/kg)
1	4,866	Ethylbenzene		< LOD	1,72 ± 0,22	1,63 ± 1,03	1,74 ± 0,95	1,62 ± 0,74	1,65 ± 0,61	1,64 ± 1,59
2	5,029	p-Xylene		4,63 ± 0,16	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
3	5,547	o-Xylene		2,82 ± 0,09	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
4	5,638	2-Propenoic acid, butyl ester	6000	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
9	9,562	Nonanal		0,6 ± 0,07	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
20	11,406	Benzaldehyde, 3,4-dimethyl-		0,97 ± 0,35	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
39	15,675	2,4-Di-tert-butylphenol		< LOD	0,75 ± 0,03	1,37 ± 0,14	0,57 ± 0,19	0,22 ± 0,19	0,18 ± 0,06	0,43 ± 0,12
40	15,766	Butylated Hydroxytoluene	3000	< LOD	0,15 ± 0,01	0,13 ± 0,05	0,13 ± 0,07	0,15 ± 0,13	0,14 ± 0,09	0,16 ± 0,13
52	17,37	1-Hexadecanol, 2-methyl-		0,94 ± 0,08	0,92 ± 0,69	0,91 ± 0,80	0,87 ± 0,29	0,86 ± 0,96	0,86 ± 0,50	0,91 ± 0,62
56	18,418	Amberonone (isomer 2)		0,07 ± 0,03	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
60	19,172	2-Hexadecanol (isom. 1)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
62	19,444	2-Hexadecanol (isom. 2)		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

74	21,597	sebacic acid NI		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
76	22,106	1-Hexadecanol		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
79	23,514	n-Hexadecanoic acid		0,84 ± 0,28	0,79 ± 0,45	0,78 ± 0,63	0,78 ± 0,37	0,78 ± 0,45	0,78 ± 0,54	0,78 ± 0,09
80	23,623	Octyl ether		3,33 ± 0,99	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
82	23,877	1-Hexadecanol, 2-methyl-		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
83	24,032	Dodecanoic acid, 3-hydroxy-		< LOD	0,78 ± 0,68	0,78 ± 0,99	0,78 ± 0,48	0,78 ± 0,43	0,78 ± 0,26	0,79 ± 0,86
84	24,09	Palmitic acid, ethyl ester		0,93 ± 0,40	0,79 ± 0,24	0,79 ± 0,54	0,78 ± 0,45	0,78 ± 0,51	0,78 ± 0,93	0,79 ± 0,37
86	24,17	Eicosane		< LOQ	< LOQ	2,49 ± 2,53	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
88	24,5	Octadecanal		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
89	24,567	Isopropyl palmitate		0,81 ± 0,10	0,78 ± 0,52	0,78 ± 0,51	0,78 ± 0,29	0,78 ± 0,31	0,78 ± 0,69	0,78 ± 0,40
90	25,121	Octadecanoic acid, 3-hydroxy-, methyl ester (isom. 1)		1,05 ± 0,05	0,79 ± 0,58	0,78 ± 0,70	0,78 ± 0,47	0,78 ± 0,54	0,78 ± 0,58	0,79 ± 0,36
91	25,367	1-Octadecanol		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
93	25,993	Octadecanoic acid, 3-hydroxy-, methyl ester (isom. 2)		0,95 ± 0,03	0,78 ± 0,40	0,78 ± 0,59	0,78 ± 0,31	0,78 ± 0,51	0,78 ± 0,68	0,78 ± 0,88
98	27,156	Octanoic acid, 3-tridecyl ester		1,57 ± 0,70	0,78 ± 0,15	0,78 ± 0,59	0,78 ± 0,38	0,78 ± 0,44	0,78 ± 0,13	0,78 ± 0,31
100	28,827	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	18000	0,78 ± 0,28	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
101	29,74	Octan-2-yl palmitate		< LOD	0,78 ± 0,67	0,78 ± 0,10	0,78 ± 0,84	0,78 ± 0,38	0,78 ± 0,71	0,78 ± 0,44

Ácido acético 3%

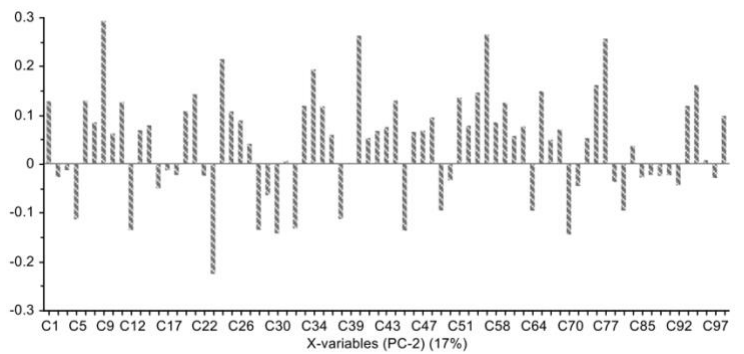
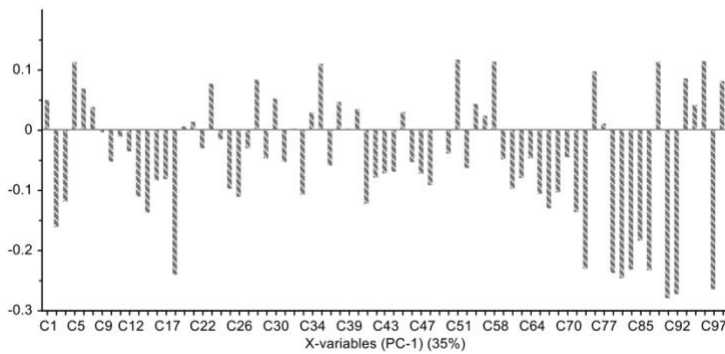
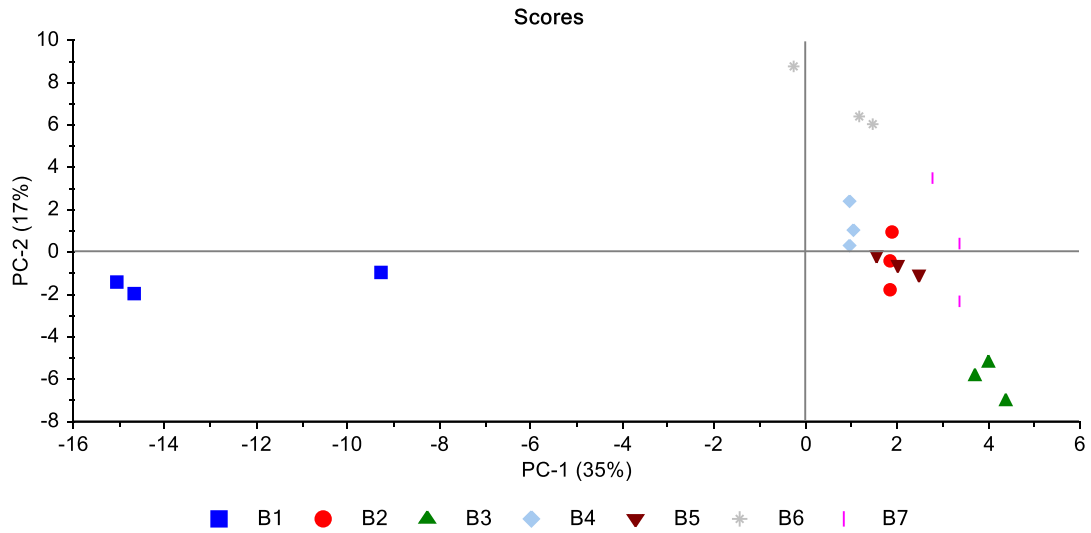
N° compuesto	Tr (min)	Nombre	LME (µg/kg)	Concentración B1 (µg/kg)	Concentración B2 (µg/kg)	Concentración B3 (µg/kg)	Concentración B4 (µg/kg)	Concentración B5 (µg/kg)	Concentración B6 (µg/kg)	Concentración B7 (µg/kg)
1	4,866	Ethylbenzene		< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
2	5,039	p-Xylene		6,07 ± 1,75	0,12 ± 0,02	0,18 ± 0,06	0,25 ± 0,00	0,08 ± 0,02	0,21 ± 0,06	0,08 ± 0,02
3	5,547	o-Xylene		4,55 ± 1,46	0,06 ± 0,01	0,11 ± 0,04	0,18 ± 0,01	< LOQ	0,15 ± 0,03	0,09 ± 0,05
4	5,638	2-Propenoic acid, butyl ester	6000	13,2 ± 1,61	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
7	8,508	2-Butenoic acid, butyl ester		< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
13	10,56	Benzoic acid		0,85 ± 0,25	0,66 ± 0,04	0,31 ± 0,14	0,29 ± 0,15	0,30 ± 0,13	0,30 ± 0,05	0,34 ± 0,12
20	11,396	Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-		0,77 ± 0,10	0,85 ± 0,28	0,29 ± 0,13	0,28 ± 0,09	0,37 ± 0,59	0,28 ± 0,06	0,54 ± 0,51
36	15,26	4-tert-Butylbenzoic acid	3000	0,22 ± 0,16	0,14 ± 0,02	0,13 ± 0,06	0,13 ± 0,10	0,13 ± 0,03	0,13 ± 0,04	0,13 ± 0,08
40	15,756	Butylated Hydroxytoluene		0,17 ± 0,06	0,13 ± 0,04	0,14 ± 0,02	0,14 ± 0,09	0,16 ± 0,07	0,15 ± 0,10	0,16 ± 0,17
55	18,209	Triethyl citrate	60000	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

62	19,453	2-Hexadecanol		$0,27 \pm 0,20$	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
66	20,062	Dibutyl adipate		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
68	20,28	1-Hexadecanol, 2-methyl- (isom. 1)		$1,82 \pm 0,99$	$0,41 \pm 0,40$	< LOQ	$0,15 \pm 0,11$	< LOQ	< LOQ	< LOQ
73	21,479	1-Hexadecanol, 2-methyl- (isom. 2)		$1,37 \pm 0,72$	$0,95 \pm 0,8$	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
74	21,597	Sebacid acid NI		$10,21 \pm 11,84$	$0,12 \pm 0,04$	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
82	23,877	1-Hexadecanol, 2-methyl- (isom. 3)		$0,14 \pm 0,06$	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
89	24,56	Isopropyl palmitate		$0,14 \pm 0,06$	$0,17 \pm 0,11$	$0,03 \pm 0,00$	$0,11 \pm 0,09$	< LOQ	$0,01 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$
90	25,085	Octadecanoic acid, 3-hydroxy-, methyl ester		$1,82 \pm 1,49$	$0,17 \pm 0,14$	$0,07 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$
98	27,156	Octanoic acid, 3-tridecyl ester		$1,16 \pm 1,30$	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

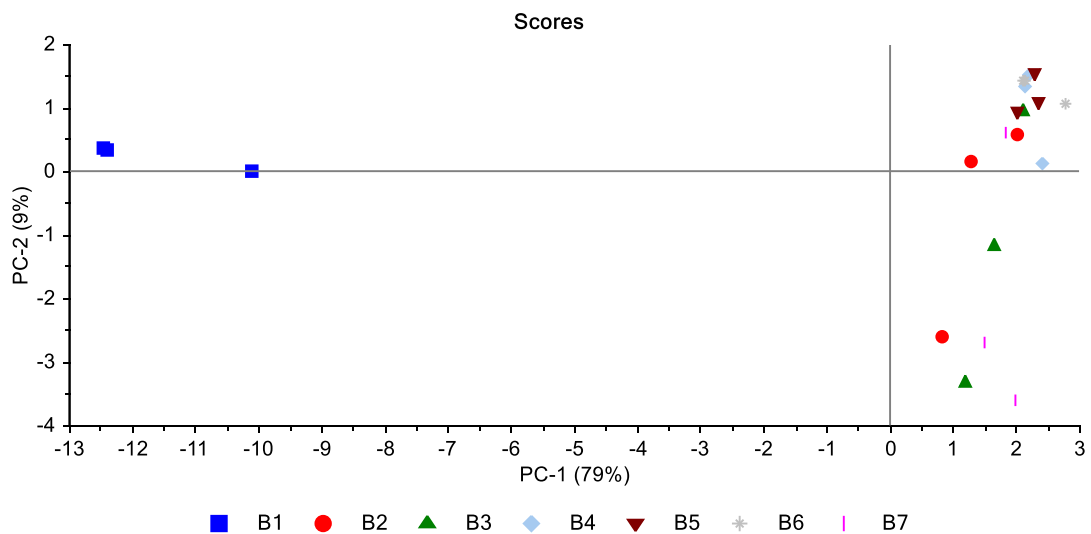
ANEXO XII. Análisis por Componentes Principales para los envases extras.

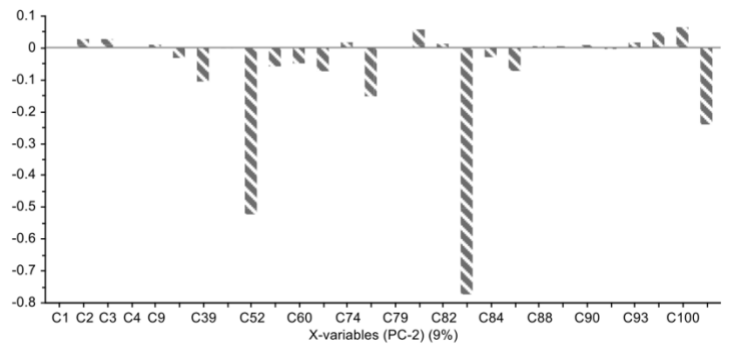
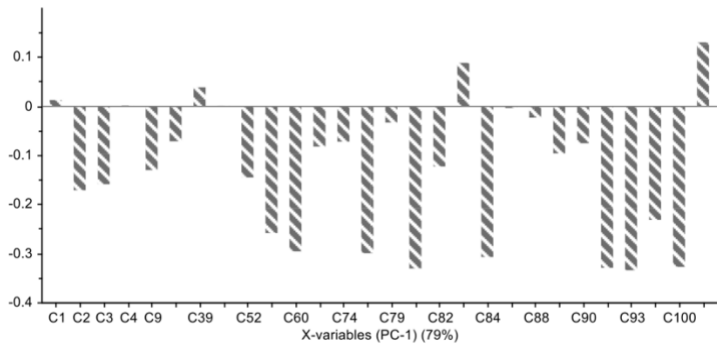
Teniendo en cuenta los envases B1:

Etanol 95%

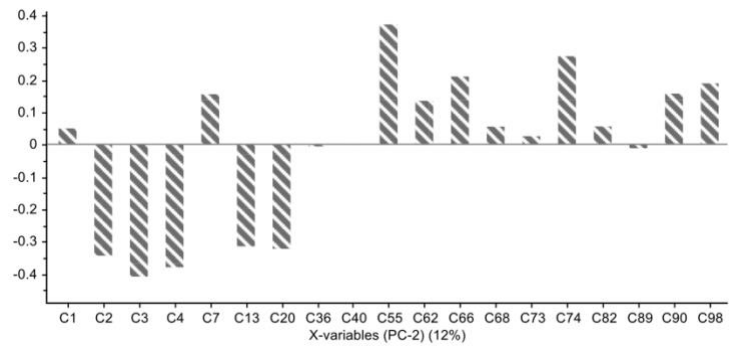
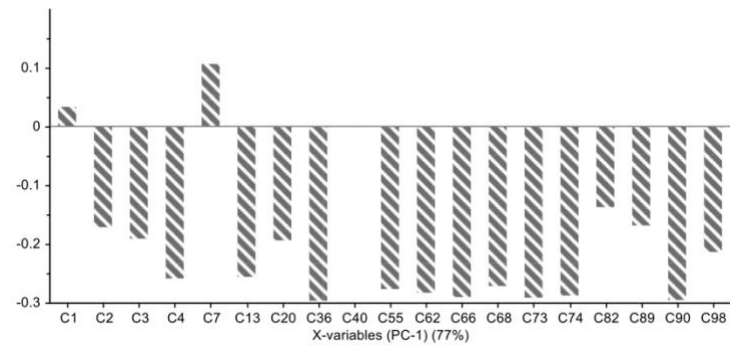
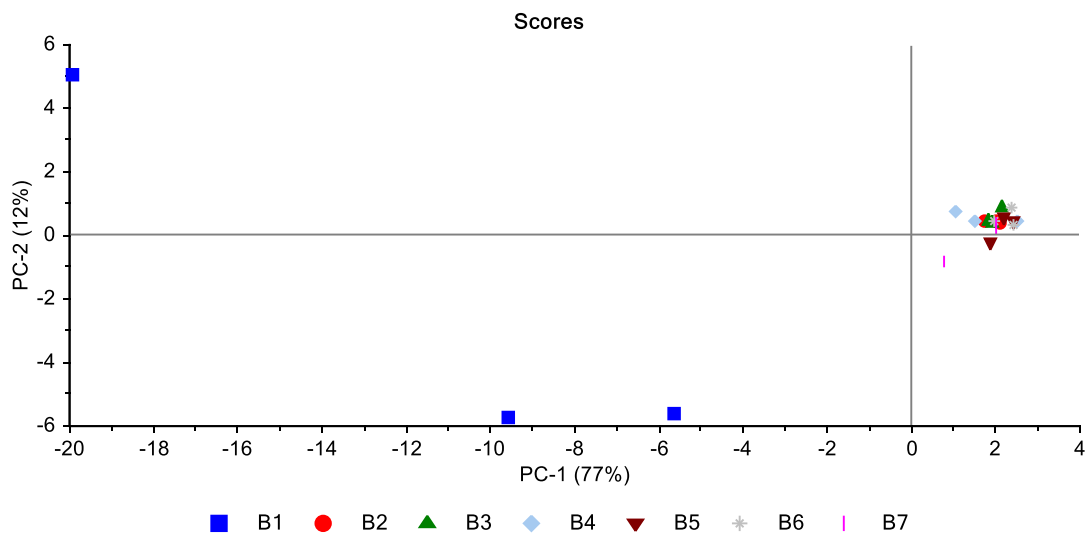


Etanol 10%



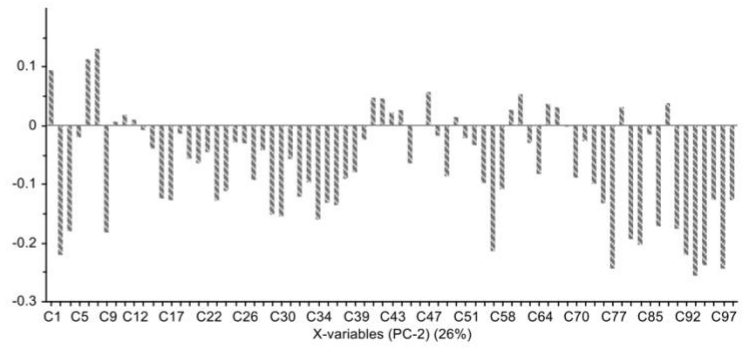
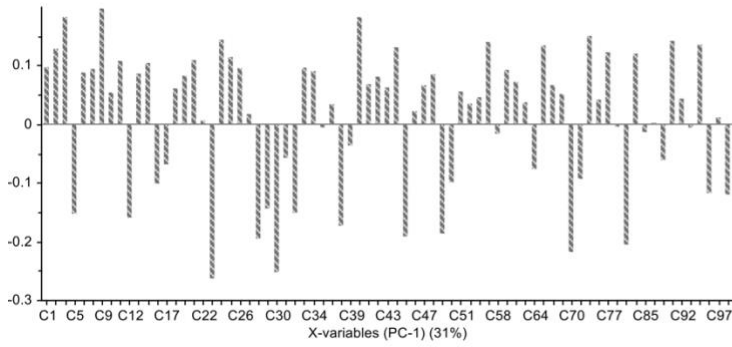
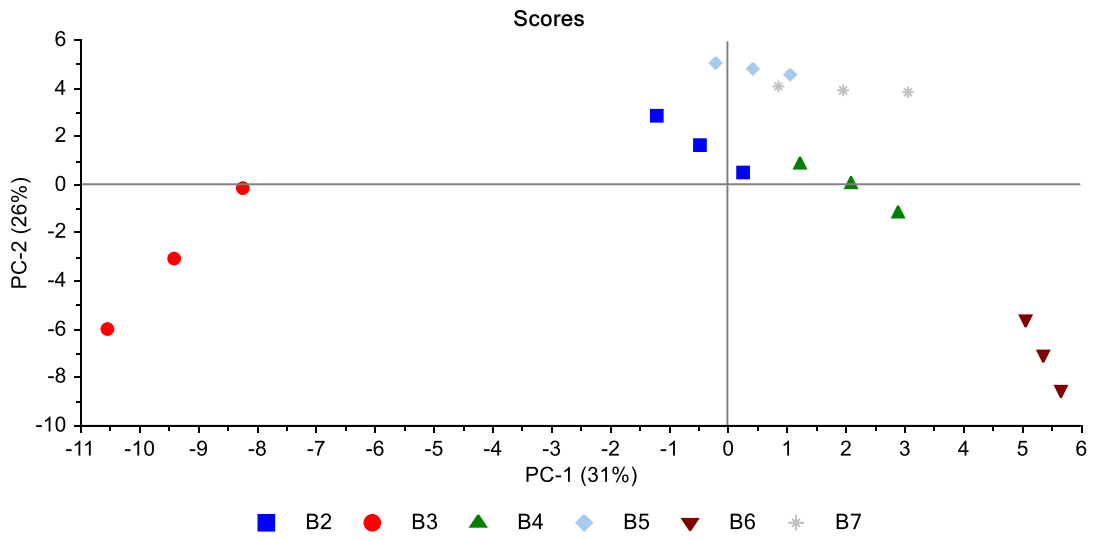


Ácido acético 3%

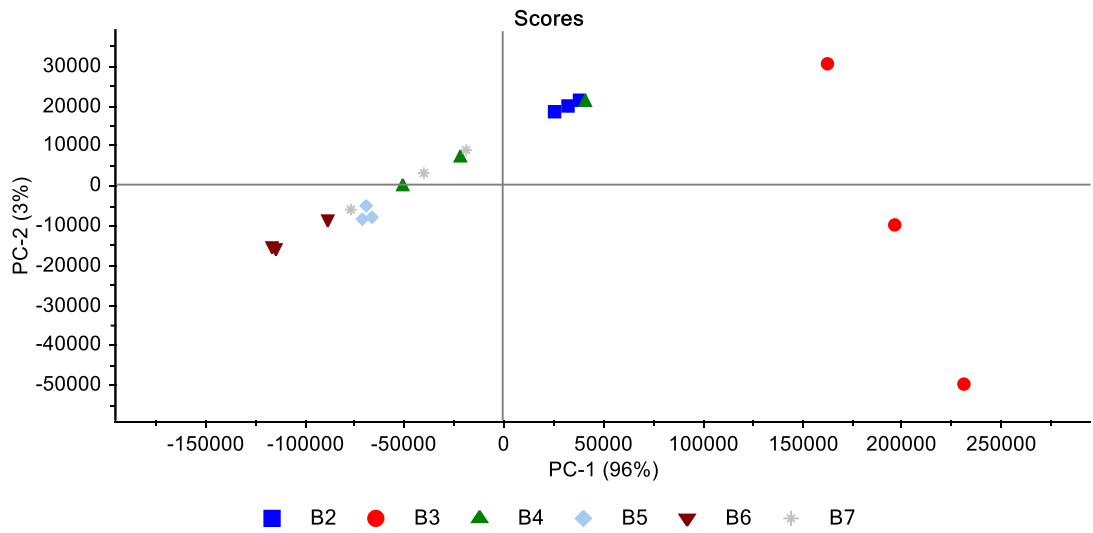


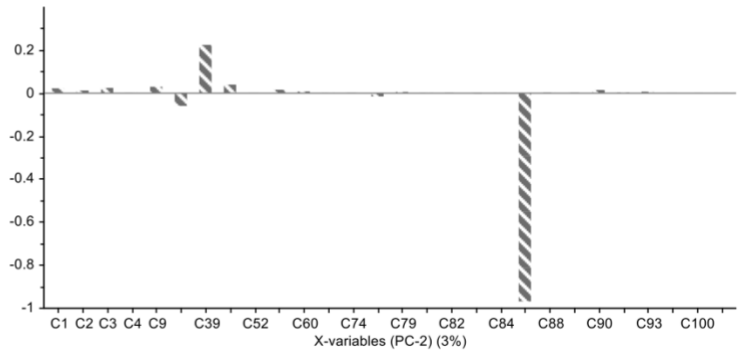
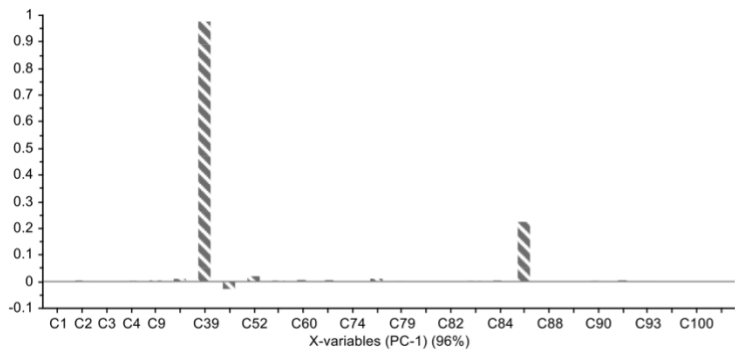
Excluyendo los envases B1:

Etanol 95%

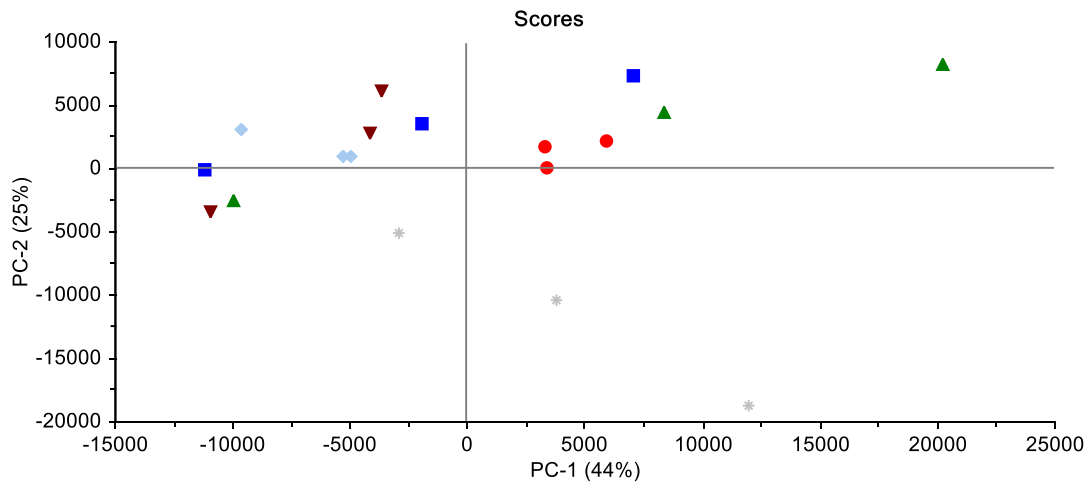


Etanol 10%





Ácido acético 3%



■ B2 ● B3 ▲ B4 ◆ B5 ▼ B6 * B7

