



Facultad de Veterinaria  
**Universidad** Zaragoza



# Trabajo Fin de

Autor/es

Director/es

Facultad de Veterinaria

---

# Índice

1. Resumen.....	3
2. Abstract.....	4
3. Introducción.....	5
3.1. Clasificación de MOHs.....	5
3.2. Posibles fuentes de contaminación.....	6
3.3. ¿Dónde han aparecido?.....	8
3.4. Toxicidad y exposición.....	9
3.5. Migración.....	10
3.6. Métodos de análisis.....	12
3.7. Legislación.....	13
4. Justificación y objetivos.....	16
5. Diseño experimental.....	17
5.1. Muestras.....	17
5.2. Reactivos.....	18
5.2.1. Mix de patrones internos.....	18
5.2.2. Disolventes para la extracción de muestras.....	19
5.2.3. Gel y eluyentes para la preseparación de la muestra.....	19
5.3. Técnicas de análisis.....	19
5.4. Desarrollo experimental.....	20
5.4.1. Tratamiento previo de la muestra.....	20
5.4.2. Extracción y separación de los MOAH.....	22
5.4.3. Análisis de MOAH.....	24
6. Resultados y discusión.....	25
6.1. Resultados muestras de aceites.....	25
6.1.1. Cromatogramas.....	25
6.1.2. Tabla de resultados y discusión .....	27
6.2. Resultados muestras de envases.....	28

6.2.1. Cromatogramas.....	28
6.2.2. Tabla de resultados y discusión.....	30
7. Conclusiones.....	32
8. Conclusions.....	33
9. Valoración personal.....	34
10. Bibliografía.....	35

## 1. Resumen

Durante los últimos años, numerosos estudios han demostrado la presencia de hidrocarburos de aceites minerales (MOHs) en alimentos y envases alimentarios, destacando los envases de papel y cartón reciclados.

Los MOHs se clasifican en aceites minerales de hidrocarburos saturados (MOSH) y aceites minerales de hidrocarburos aromáticos (MOAH), siendo estos últimos posibles agentes mutagénicos y carcinogénicos. Aunque no se ha podido fijar una ingesta diaria admisible (IDA) para estos compuestos, su exposición a través de los alimentos se considera una preocupación potencial.

El objetivo de este proyecto consistió en analizar diferentes aceites de uso industrial y estudiar la posible contaminación de envases de uso alimentario con este tipo de aceites, pudiendo cuantificar los MOAH en caso de estar presentes en las muestras. Para ello se utilizó la cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) aplicando el método de Grob.

Los resultados mostraron que la concentración de la fracción de MOAH en los aceites analizados coincidía con la determinada en estudios anteriores. Además, las muestras de PET fueron positivas en cuanto a contaminación con estos compuestos, sin embargo, la concentración fue escasa, por lo que no debería afectar a la seguridad del alimento. Por otra parte, los envases de cartón no mostraron signos de estar contaminados.

## **2. Abstract**

In recent years, numerous studies have proved the presence of mineral oil hydrocarbons (MOHs) in food and food packaging, particularly recycled paper and cardboard packaging.

MOHs are classified into saturated hydrocarbon mineral oils (MOSH) and aromatic hydrocarbon mineral oils (MOAH), these last ones are possible mutagenic and carcinogenic agents. Although it has not been possible to fix an acceptable daily intake (ADI) for these compounds, their exposure via food is considered a potential concern.

The objective of this project was to analyze different oils for industrial uses and to study the possible contamination of food packaging with this type of oils, quantifying MOAH if they were in the samples. For this, gas chromatography with flame ionization detector was used (GC-FID) by applying Grob's method.

The results showed that the concentration of MOAH fraction in the analyzed oils was the same as that obtained in previous studies. In addition, PET samples were positive in contamination with these compounds, however, the concentration was low, so it should not affect food safety. On the other hand, carton packaging samples didn't show signs of being contaminated.

### **3. Introducción**

Los aceites minerales son productos obtenidos de la destilación del petróleo que poseen numerosos usos comerciales en la actualidad, cuya composición se basa mayoritariamente en hidrocarburos. Estos compuestos pueden incluirse en los alimentos como consecuencia de la contaminación ambiental, o bien por vía directa a través de los materiales de envasado, el uso de aditivos y coadyuvantes tecnológicos, lubricantes de la maquinaria de procesamiento del alimento, etc., constituyendo una fuente de exposición para los consumidores (AECOSAN, 2019). Los hidrocarburos procedentes de los aceites minerales (MOHs) están formados por miles de moléculas diferentes procedentes del petróleo crudo mezcladas entre sí, formando alcanos lineales y ramificados (parafinas), cicloalcanos con sustituyentes alquílicos (naftenos) e hidrocarburos aromáticos. Además, los MOHs se clasifican en aceites minerales de hidrocarburos saturados (MOSH) y aceites minerales de hidrocarburos aromáticos (MOAH), siendo estos últimos los más preocupantes debido a la posibilidad de incorporar componentes mutagénicos y carcinogénicos (EFSA, 2012).

#### **3.1. Clasificación de MOHs**

Los hidrocarburos de los aceites minerales son mezclas complejas de diferentes hidrocarburos derivados del petróleo. Además, pueden formarse productos equivalentes a partir de carbón, gas natural o biomasa (EFSA, 2012).

Dada la dificultad del análisis químico de los MOHs, su clasificación se realiza en función de sus propiedades físico-químicas, agrupando productos de diferente composición pero de similares propiedades técnicas (Tabla 1) (EFSA, 2012).

**Tabla 1.** Clasificación de hidrocarburos de aceites minerales altamente refinados de acuerdo con JECFA. (JECFA, 1995) (JECFA, 2002)

Name	Class	Ø Mol. mass	Viscosity [mm <sup>2</sup> /s]	C-atoms at 5% distillation point
Mineral oil, medium- & low viscosity	I	480-500	8.5-11	≥25
	II	400-480	7.0-8.5	≥22
	III	300-400	3.0-7.0	≥17
Mineral oil, high-viscosity		>500	>11	≥28
Wax, microcryst.		≥500	≥11	≥25

Según la EFSA, los aceites minerales se clasifican en dos categorías:

- Aceites minerales de hidrocarburos saturados (MOSH), los cuales incluyen los grupos de parafinas (hidrocarburos de cadena abierta, normalmente ramificados) y naftenos (hidrocarburos saturados cíclicos, que suelen contener uno o más anillos además de sustituyentes alquílicos).
- Aceites minerales de hidrocarburos aromáticos (MOAH), constituidos por moléculas mono- o policíclicas y sustituyentes alquílicos. También pueden incluir pequeñas cantidades de compuestos nitrogenados y azufrados en su composición (AECOSAN, 2019) (EFSA, 2012).

En función de la fuente de petróleo crudo de la que provengan, así como de las etapas de refinado que se les apliquen, el contenido en MOAH puede alcanzar hasta un 35% (EFSA, 2012).

### 3.2. Posibles fuentes de contaminación

Las posibles fuentes de contaminación de aceites minerales en alimentos y piensos según el Panel de la EFSA se agrupan en:

- Materiales en contacto con los alimentos: se consideran una importante fuente de exposición ya que los MOHs pueden migrar fácilmente al alimento. Los MOHs están presentes en muchos materiales de envasado de alimentos como el papel y cartón reciclados, en las tintas de impresión utilizadas sobre papel y cartón, en plásticos, adhesivos, artículos de caucho, y papel de cera (AECOSAN, 2019) (EFSA, 2012). Además, se emplean en el procesado y ablandamiento de las fibras de yute y sisal para producción de sacos, así como en la producción de papel ya que actúan como agentes antiespumantes. (Grob *et al.*, 1991a) (Grob *et al.*, 1991b) (Biedermann & Grob, 2010). Pueden utilizarse también en ceras aplicadas directamente a los alimentos y como lubricantes en la fabricación de latas de conserva y envases de plástico (AECOSAN, 2019) (Grob *et al.*, 1997).
- Contaminantes: contribuyen a la contaminación de los alimentos. Pueden ser de origen medioambiental (aceites lubricantes de motores, combustibles sin quemar, restos de neumáticos, asfalto de carreteras, etc.), procedentes del procesado de alimentos y piensos (aceites lubricantes empleados en bombas, máquinas dosificadoras y otras instalaciones industriales) y de materiales de limpieza a base de disolventes con aceites minerales útiles para el mantenimiento y limpiado de equipos de procesado de alimentos (por ejemplo en cosechadoras, molinos, agitadores, etc.). Los MOHs también pueden provenir de medicamentos y del cuidado personal a través de cremas, lociones, barras de labios, protectores solares, productos para el cabello o aceites para bebés (AECOSAN, 2019) (EFSA, 2012).
- Aditivos alimentarios, coadyuvantes tecnológicos y otros usos: utilizados en la fabricación de alimentos como antiadherentes, aceites para recubrimiento de alimentos, agentes antipolvo en cereales, aceites minerales en piensos,



antiespumantes, ceras parafínicas autorizadas y coformulantes de productos fitosanitarios (AECOSAN, 2019). Además de aditivos y coadyuvantes, los MOHs se emplean como lubricantes y agentes de liberación (EFSA, 2012). Estos compuestos pueden encontrarse en elevadas concentraciones en los materiales en contacto con los alimentos fabricados a partir de papel reciclado y cartón, cuyo origen se debe principalmente a las tintas de impresión aplicadas sobre ellos (Biedermann & Grob, 2010).

### **3.3. ¿Dónde han aparecido?**

A lo largo de los años, se han realizado estudios científicos que han demostrado la contaminación de alimentos por MOHs:

- 1991: contaminación de avellanas, café, granos de cacao y arroz en bolsas de yute tratadas con aceites de dosificación basados en aceites minerales, para mejorar la flexibilidad del material. Se encontraron niveles de hasta 100 mg/kg de MOHs (Grob *et al.*, 1991a) (Grob *et al.*, 1991b).
- 1997: contaminación de leche en polvo para bebés y cereales en cajas de cartón impresas, cuya capa de plástico interna no evitó la migración. Los resultados demostraron la presencia de niveles de entre 10 y 150 mg/kg de MOSH (Droz & Grob, 1997).
- 2010: contaminación de envases de cartón reciclado sin imprimir (con niveles de 433 mg/kg de MOSH y 132 mg/kg de MOAH) así como en una muestra de arroz envasado en caja de cartón reciclado (con niveles de 15 mg/kg de MOSH y 4mg/kg de MOAH). Estos niveles no procedían de la migración debida a tintas de impresión, barnices o adhesivos, sino que venían del cartón reciclado.

- 2010: análisis de 119 alimentos secos envasados en cartón del mercado alemán después de la recogida, cuatro meses más tarde y en la fecha de caducidad o después de dieciséis meses (Vollmer *et al.*, 2011) (Biedermann *et al.*, 2013). Se observó cómo en este tiempo ascendía la cantidad de MOHs, además de que los niveles de migración máximos fueron de 101 mg/kg de MOSH y 13,2 mg/kg de MOAH (Biedermann *et al.*, 2013).
- 2012: análisis de la contaminación de MOHs en diferentes tipos de pasta a través del envase primario (cartón reciclado), embalaje secundario y de fusión en caliente para cerrar el envase. Se observó que los niveles finales de MOHs estaban determinados por la naturaleza del alimento y que la concentración de MOSH y MOAH aumentaba hasta 14,5 y 2,0 mg/kg respectivamente debido a la contaminación ambiental (Barp *et al.*, 2015).
- 2016: análisis de adhesivos de fusión en caliente (ceras, poliolefinas y resinas de hidrocarburos) debido a su capacidad de liberación de hidrocarburos en los alimentos. Se concluyó que las resinas contribuían a la contaminación de los alimentos con hidrocarburos en el orden de 1 mg/kg de alimento (Lommatzsch *et al.*, 2016).

### **3.4. Toxicidad y exposición**

La toxicidad de los MOHs depende de su composición química, según la cual los MOAH son la fracción más tóxica (Purcaro, Barp y Moret, 2016).

La exposición de MOHs en humanos deriva en la formación de microgranulomas en determinados órganos, así como en el aumento del peso del hígado y del bazo (EFSA, 2012) (Barp *et al.*, 2017a) (Barp *et al.*, 2017b) (Cravedi *et al.*, 2017). Además, se ha demostrado en los últimos años cómo

varias fracciones de MOSH se han ido acumulando en diferentes tejidos, destacando el de los ganglios linfáticos mesentéricos y el del bazo, ambos con concentraciones de hasta 1,4 g de MOSH/kg (Barp *et al.*, 2017a) (Barp *et al.*, 2017b) (Cravedi *et al.*, 2017) (Barp *et al.*, 2014) (Biedermann *et al.*, 2015).

Algunos MOAH se comportan como carcinógenos genotóxicos y mutagénicos, por ello se consideran más preocupantes que los MOSH.

Los valores de exposición crónica de MOHs en Europa se encuentran en el rango de 0,03 a 0,3 mg/kg de peso corporal por día, siendo los consumidores jóvenes los más implicados. El 20% de esas cifras corresponde a los MOAH.

Debido a las deficiencias en las bases de datos sobre dosis-respuesta, la EFSA no ha podido fijar un valor de ingesta diaria admisible (IDA) para estos compuestos. Sin embargo, considera la exposición a los MOAH a través de la alimentación como una preocupación potencial (EFSA, 2012).

### **3.5. Migración**

Para que se produzca la migración de los MOHs no es necesario un contacto directo envase-alimento, ya que se produce a través de la fase gas cuando estos compuestos se evaporan, condensándose posteriormente en los alimentos (Lorenzini *et al.*, 2010) (Biedermann *et al.*, 2013). En la migración están presentes numerosos MOHs de distinta estructura, predominando la ramificada y la cíclica, la identificación y cuantificación de los compuestos individuales es compleja (Droz & Grob, 1997).

Las principales muestras de alimentos sobre las que se miden los MOHs son aquellos que se envasan en papel y cartón reciclado, ya que estos materiales están frecuentemente contaminados con estos compuestos. También suelen

medirse en las cajas de transporte en caso de que el envase primario no proporcione las suficientes propiedades de barrera (Barp *et al.*, 2015).

Los elevados niveles de MOHs detectados en estos materiales han derivado en el desarrollo de alternativas de embalaje más seguras:

- Sustitución de las tintas de impresión a base de aceite mineral por tintas de impresión a base de vegetales.
- Barreras funcionales: bolsas internas o recubrimientos de protección en la parte interna del embalaje que reduzcan la migración en un 99% como mínimo (Biedermann-Brem, Biedermann & Grob, 2016).

En 2014 se estudió la eficacia del uso de barreras en bolsas internas de envasado de diferente composición, frente a determinadas sustancias (diisopropil ftalato, 4-metilbenzofenona, trietil citrato, n-heptadecano y n-octadecano) (Richter *et al.*, 2014). Los resultados concluyeron que los materiales de envasado más adecuados para garantizar la seguridad de los alimentos eran las bolsas con papel de aluminio por su hermeticidad, y las compuestas por materiales poliméricos multicapa (politereftalato de etileno (PET), poliamida (PA), polipropileno (PP), etilvinilacetato (EVA) y alcohol vínlico de polietileno (EVOH)) por su alta eficiencia como barrera frente a los compuestos investigados. Otros estudios recomendaron además el poliestireno (PS), la polilactida (PLA) y el celofán como barreras protectoras contra la migración de aceites minerales (Biedermann-Brem, Biedermann & Grob, 2016) (Ewender & Welle, 2016) (Bandera *et al.*, 2016).

- Uso de carbón activado como adsorbente integrado en el papel y en el cartón, con el fin de atrapar los contaminantes evitando su migración a los alimentos (Smurfit Kappa, 2019).

- Destintado: se emplea para separar las tintas de impresión de las fibras y, posteriormente, retirarlas de la pulpa durante el reciclado del papel y cartón, reduciendo la cantidad de MOHs en un 51-75% (Jamnicki *et al.* 2015).

### 3.6. Métodos de análisis

A pesar de la dificultad que conlleva el análisis cualitativo y cuantitativo de los MOHs, tanto en alimentos como en envases en contacto con los alimentos, el método más eficaz para llevarlo a cabo es la cromatografía líquida (LC) acoplada a la cromatografía de gases (GC) con detector de ionización de llama (FID) (EFSA, 2012) (Biedermann & Grob, 2012a) (Barp *et al.*, 2013).

La cromatografía de gases es una técnica empleada para la separación de los componentes de una mezcla que son arrastrados por un gas inerte (fase móvil), atravesando una columna (fase estacionaria) a distintas velocidades. En función de dicha velocidad, cada molécula tiene una tendencia a interaccionar con la fase estacionaria o a comportarse como un gas desplazándose a la velocidad de la fase móvil. En la cromatografía líquida, sin embargo, la fase móvil es un líquido que circula por la columna (fase estacionaria). Con esta técnica, cada analito interacciona de una forma determinada con las fases estacionaria y móvil, consiguiendo la separación de los componentes de la mezcla y permitir su posterior análisis.

El detector de ionización de llama (FID) se encarga de detectar los electrones y otras partículas cargadas generadas durante la combustión de los compuestos de carbono eluidos de la columna, modificando la conductividad eléctrica de la llama. Dicha llama está compuesta de hidrógeno y aire (Ferreira, 2007).

Para una mayor caracterización de los MOHs se emplea la espectrometría de masas (Biedermann & Grob, 2015). Para conseguir mayor detalle en cuanto a

los subgrupos y las estructuras de anillo de los MOAH, se combina previamente la LC con la GC bidimensional (Biedermann & Grob, 2009).

Dado que la cuantificación de compuestos individuales en las mezclas de MOHs es prácticamente imposible (Biedermann & Grob, 2015), los MOSH se clasifican según sus masas moleculares utilizando n-alcános. De esta forma, aquellos MOSH que presenten el mismo número de átomos de carbono actuarán según los estándares que definen al grupo (Biedermann & Grob, 2012a) (Biedermann & Grob, 2012b).

### **3.7. Legislación**

- Aunque el uso de aceites minerales en los materiales en contacto con los alimentos no tiene una reglamentación específica, todos los materiales destinados al envasado de alimentos deben cumplir el Reglamento CE/1935/2004. Este reglamento establece que cualquier material u objeto destinado a entrar en contacto directa o indirectamente con alimentos ha de ser lo suficientemente inerte para evitar que se transfieran sustancias a los alimentos en cantidades lo suficientemente grandes para poner en peligro la salud humana, o para ocasionar una modificación inaceptable de la composición de los productos alimenticios o una alteración de las características organolépticas de éstos (Reglamento 1935/2004).
- El Reglamento EU/10/2011 sobre materiales plásticos destinados al contacto con alimentos incluye una lista de aditivos y monómeros permitidos en la fabricación de estos materiales. Además, para tratar la superficie de productos de confitería (exceptuando el chocolate, la papaya, los melones, el mango, el aguacate y la goma de mascar) autoriza el uso de las ceras microcristalinas como aditivo E905 (Tabla 2) (Reglamento 10/2011).

**Tabla 2.** MOHs autorizados como aditivos por el Reglamento EU/10/2011.

FCM substance	Substance No.	SML [mg/kg]	Average MW	Viscosity at 100°C [mm²/s]	Hydrocarbons with C<25	Comments
Waxes, paraffinic, refined, derived from petroleum based or synthetic hydrocarbon feedstocks, low-viscosity	93	0.05	>350	>2.5	<40%	Restriction: Not to be used for articles in contact with fatty foods.
Waxes, refined, derived from petroleum based or synthetic hydrocarbon feedstocks, high-viscosity	94	n.d.	>500	>11	<5%	JECFA classification: Wax, microcrystalline
White mineral oils, paraffinic, derived from petroleum based hydrocarbon feedstocks	95	n.d.	>480	>8.5	<5%	JECFA classification: Mineral oil, medium- & low-viscosity, class I
Petroleum hydrocarbon resins, hydrogenated, produced by polymerization of dienes and olefins	97					Restriction: Residual aromatic monomer ≤ 50 mg/kg

n.d. – not defined

- Recomendación UE/2017/84 sobre la vigilancia por parte de los Estados Miembros de los MOHs en los alimentos y en los materiales en contacto con los alimentos: esta norma implanta el seguimiento de las directrices específicas proyectadas por el Centro Común de Investigación (JRC). Sin embargo, en ese momento los Estados Miembros tuvieron que colaborar con el JRC para elaborar dichas directrices, ya que todavía no estaban publicadas. Es en 2019 cuando el JRC publica la guía de muestreo, análisis y presentación de resultados para hidrocarburos de aceites minerales (MOSH y MOAH) (AECOSAN, 2019) (Recomendación 2017/84).
- En estos momentos, en Alemania se debaten dos ordenanzas dirigidas a la prevención de la migración de aceites minerales del papel y cartón reciclados a los alimentos que modifican la Ordenanza sobre bienes de consumo. Por una parte, el proyecto de la Ordenanza 21ª sobre tintas de impresión (versión del 24 de junio de 2016) incluye una lista de sustancias autorizadas en las tintas de impresión (European Commission, 2019). Por otra parte, el proyecto de la Ordenanza 22ª sobre aceites minerales (versión del 7 de marzo de 2017) recomienda establecer un límite de migración de

0,5 mg/kg de MOAH a los alimentos, así como la introducción de barreras funcionales (BMEL, 2019).

- En Suiza está permitido emplear aceites minerales y ceras en la fabricación de tintas de embalaje. Además, la Ordenanza suiza 817.023.21 prohíbe el papel y cartón reciclados como materiales destinados a estar en contacto directo con los alimentos (The Federal Council, 2019).



## **4. Justificación y objetivos**

El objetivo de este proyecto es evaluar la contaminación por aceites minerales de envases alimentarios, que pueden migrar a los alimentos suponiendo un posible riesgo para la salud de los consumidores expuestos si la ingesta es continuada. Dado que los envases de plástico y de cartón son los materiales de envasado de alimentos que están contaminados con mayor frecuencia por aceites minerales, se analizan muestras compuestas por dichos materiales. De las dos fracciones presentes en los aceites minerales el objetivo se ha centrado en la detección de la fracción de MOAH por ser la más tóxica.

Para conseguir el objetivo se aplica la siguiente estrategia:

- Aplicar el método de Grob para analizar distintos aceites minerales mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID). Mediante el método se separaran las dos fracciones de MOSH y MOAH.
- Estudiar la contaminación de aceites minerales en diferentes materiales de envase alimentario (PET y cartón) aplicando a las muestras el método de Grob y GC-FID para detectar su presencia.
- Cuantificación de la fracción de MOAH en las distintas muestras estudiadas.

## **5. Desarrollo experimental**

El método de Grob consiste en la extracción de los hidrocarburos de aceites minerales y separación de las fracciones de MOSH y MOAH mediante columnas de extracción de sílica con nitrato de plata. Una vez separadas las dos fracciones, se analizan mediante cromatografía de gases con detector de llama (FID) para identificarlas y cuantificarlas.

Este proyecto se basó en la aplicación del método analítico de Grob desarrollado por Kantonal Labor Zurich (KLZH) and the National Reference Laboratory for Food Contact Materials at the Federal Institute for Risk Assessment (BfR) (Bundesinstitut Für Risikobewertung, 2019).

### **5.1. Muestras**

Se analizaron 4 muestras de diferentes aceites para poder caracterizarlos y comparar los resultados obtenidos con la posible contaminación de los materiales de envasado analizados. Dichas muestras corresponden a:

- Oil 1: aceite hidráulico.
- Oil 2: aceite lubricante para diésel y gasolina.
- Oil 3: aceite para bombas rotatorias y de vacío.
- Oil 4: aceite de uso industrial.

Posteriormente se analizaron 5 muestras, dos de envases de cartón de diferentes marcas que estaban en contacto directo con los diferentes alimentos y tres muestras de PET reciclado proporcionadas por una empresa dedicada al envase alimentario. Las muestras son las siguientes:

- Muestra 1: envase de cartón para cuscús.
- Muestra 2: envase de cartón para tapioca.
- Muestra 3: PET 1

- Muestra 4: PET 2
- Muestra 5: PET 3

## 5.2. Reactivos

### 5.2.1. Mix de patrones internos

El método utiliza un mix de patrones durante todo el proceso con diferentes finalidades. Estos patrones analíticos son los incluidos en la Tabla 3 y fueron adquiridos en Sigma-Aldrich (Madrid, España).

**Tabla 3.** Tabla de patrones analíticos y concentración final de cada uno en el mix.

Reactivo	Abreviación	Concentración en el mix
1-metilnaftaleno	1 MN	350 ppm
2-metilnaftaleno	2 MN	350 ppm
1,3,5-triterbutilbenzeno	TBB	350ppm
Perileno	PER	700 ppm
Pentilbenceno	5B	350 ppm

El 1 MN y el 2 MN son los patrones de mayor importancia dado que se emplean para el cálculo de los MOAH. Ambos compuestos se añaden a la misma concentración y deben de tener áreas idénticas. Si esto no ocurre, se emplea para el cálculo el pico de menor tamaño.

La finalidad de la adición de TBB es controlar la separación de la fracciones MOSH/MOAH y la incorporación del 5B determina la posible pérdida de sustancias volátiles. Para identificar el final de la fracción de los MOAH se utiliza el PER.

### 5.2.2. *Disolventes para la extracción de muestras*

Para la extracción de muestras de cartón, se preparó una disolución de etanol y hexano 1:1 (v/v). Sin embargo, para las muestras de PET y la dilución de los aceites se empleó solo hexano. Ambos disolventes fueron adquiridos en Scharlab S.L. (Barcelona, España).

### 5.2.3. *Gel y eluyentes para la preseparación de la muestra*

Para el proceso de extracción y separación de los hidrocarburos en las columnas, se hizo uso de dos disoluciones diferentes (A y B), así como de un gel de sílica con nitrato de plata suministrado por Sigma-Aldrich (Madrid, España).

El eluyente A era hexano, mientras que el eluyente B se elaboró con 20 mL de diclorometano y 5 mL de tolueno enrasando con hexano hasta los 100 mL en el matraz. Estos disolventes fueron comprados en Scharlab S.L. (Barcelona, España).

Para obtener el gel de sílice final, se empleó un 10% de gel de sílica altamente activado mezclado con un 0,33% de un gel de sílica recubierto de nitrato de plata. Esta mezcla se introdujo en crisoles de porcelana, los cuales fueron introducidos en un horno de mufla a 300°C durante 24 horas.

## 5.3. **Técnicas de análisis**

Para el análisis de las muestras se empleó el modelo de GC-FID Trace GC Ultra (Thermo Electron Corporation, Milán, Italia) que incluía un detector de ionización de llama (FID), además de un automuestreador AS 300.

Se inyectó 1 µL de cada muestra a 250°C en modo *splitless*, empleando una columna analítica HP-5 de Agilent Technologies de 60 m x 0,25 mm i.d. y 0,25 µm de espesor de película.

La temperatura del horno permaneció 2 minutos a 50°C al inicio del programa, aumentando posteriormente hasta los 320°C con una velocidad de 20°C/minuto y manteniéndose a dicha temperatura durante 15 minutos. Se empleó helio al 99,999% como gas portador, cuyo caudal fue de 2,0 mL/minuto. Finalmente, el recorrido íntegro del programa se completó en 30,5 minutos.

Para poder obtener y analizar los datos de dicho proceso, se empleó el software Chrom-Card GC (Thermo Electron). A partir de este programa, se obtuvieron los cromatogramas de cada muestra y se calcularon las áreas necesarias para conocer la concentración de MOAH en la muestra, en base a la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración}_{\text{MOAH muestra}} (\text{ppm}) = \frac{(\text{Área}_{\text{MOAH}} \cdot \text{Concentración}_{1 \text{ MN}})}{\text{Área}_{1 \text{ MN}}}$$

Donde 1 MN es el patrón interno 1-metilnaftaleno.

## 5.4. Desarrollo experimental

### 5.4.1. Tratamiento previo de la muestra

Dado que las muestras estaban compuestas por diferentes materiales, cada tipo de material tuvo un tratamiento previo y se llevó a cabo un blanco para cada muestra.

- Aceites: las muestras de aceite se diluyeron en hexano, por lo que se tomaron 50 mg de aceite para cada réplica, añadiendo hexano hasta llegar a 1000 mg, además de 20 µL del mix.

El blanco se realizó siguiendo el mismo proceso pero sin añadir muestra.

- Cartón: de cada muestra se pesaron 2 g de cartón para cada réplica, el cual se recortó en cuadrados de aproximadamente 0,5 cm de lado, evitando los trozos que pudieran contener adhesivos ya que modificarían el contenido en hidrocarburos (Imagen 1). Una vez recortados, se pesaron en tubos de vidrio

con tapón de rosca y se les añadió 20  $\mu\text{L}$  del mix y 18 mL de disolución etanol/hexano 1:1 (v/v) a cada uno. Los tubos se agitaron en el ultrasonidos durante 10 minutos y se dejaron reposar durante 2 horas (Imagen 2). Una vez pasado ese tiempo, se separó el cartón del líquido (Imagen 3), se tomaron 4 mL del extracto y se agitaron con 10 mL de agua ionizada para eliminar el etanol. Una vez separadas las fases (Imagen 4), se tomó la capa de hexano sobrenadante (Imagen 5).

Para el blanco, se llevó a cabo el mismo procedimiento sin añadir cartón en los tubos.

**Imágenes 1, 2, 3, 4 y 5.** Proceso de tratamiento de las muestras de cartón.



- PET reciclado: el tratamiento de las muestras de plástico reciclado se realizó mediante un extractor Soxhlet. Para ello, se pesaron 35 g de muestra para cada réplica, repartidos en 3 cartuchos de celulosa (Imagen 6) y se le adicionaron 20  $\mu\text{L}$  del mix a uno de ellos. A continuación, se introdujeron en el extractor con 250 mL de hexano, donde permanecieron 24 horas (Imagen 7). Pasado este tiempo, se colocaron los balones de cristal que contenían la muestra en el rotavapor a 40°C para concentrarlas hasta 1 g (Imagen 8). Los cartuchos de celulosa se adquirieron en Scharlab S.L. (Barcelona, España).

Para obtener el blanco, se siguieron los mismos pasos pero se introdujeron en el Soxhlet los cartuchos de celulosa vacíos.

### Imágenes 6, 7 y 8. Proceso de tratamiento de las muestras de PET.



#### 5.4.2. Extracción y separación de los MOAH

Antes de comenzar con el proceso de extracción y separación, se limpió todo el material para eliminar la posible contaminación del mismo, de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Lavado con jabón y agua destilada a partir del sistema de purificación de agua Ultramatic GR (Wasserlab, España). Secado en estufa.
2. Lavado con metanol, suministrado por Scharlab S.L. (Barcelona, España).
3. Lavado con acetona, abastecido por Scharlab S.L. (Barcelona, España).
4. Lavado con hexano y secado en estufa.

A continuación, se prepararon las columnas introduciendo fibra de vidrio al fondo, 3 g de sílica y 1g de sulfato de sodio anhidro para absorber la humedad de la muestra, en este orden. La parte de la columna que contenía la sílica se envolvió en papel de aluminio para evitar su oxidación durante el procedimiento y se colocaron debajo los tubos de vidrio que recogían las distintas fases (Imagen 9). La fibra de vidrio fue comprada en Supelco (Bellofonte, USA), mientras que el sulfato de sodio anhidro se obtuvo de Scharlab S.L. (Barcelona, España).

**Imagen 9.** Preparación de las columnas para la extracción y separación de los hidrocarburos de aceites minerales.



Una vez preparadas las columnas, se llevaron a cabo los siguientes pasos:

- 1) **Acondicionamiento.** Se adicionaron 5 mL de eluyente A (hexano) en la columna y, antes de que se secase la sílica, se añadieron otros 5 mL de la misma disolución.
- 2) **Adición de la muestra.** Una vez pasados los 10 mL de eluyente A por la columna, se incorporaron 0,2 g en el caso del extracto de cartón, y 1g tanto para las muestras de PET como para los aceites.
- 3) **Extracción del volumen muerto.** Pasada la muestra por la sílica, se adicionaron 2 mL de eluyente A.
- 4) **Extracción de MOSH.** A continuación, se cambiaron los tubos de cristal que recogían el extracto por otros identificados para la recogida de los MOSH. La extracción de esta fase se llevó a cabo añadiendo 4 mL de eluyente A y, una vez recogidos, se introdujeron 6 mL de eluyente B (5 mL de tolueno, 20 mL de diclorometano y enrasar hasta los 100 mL con hexano).



**5) Extracción de MOAH.** Con la fase de MOSH ya recogida, se cambiaron de nuevo los tubos de cristal por otros identificados para la recogida de los MOAH. Esta nueva fracción se extrajo mediante la adición de 12 mL de eluyente B realizada en dos partes (2 x 6 mL), y recogiendo el extracto hasta que la sílica quedara seca.

Con ambas fases ya separadas, se pesaron todos los tubos de MOAH obtenidos y se concentraron hasta 1 g en un evaporador a 40°C con flujo de nitrógeno bajo.

#### *5.4.3. Análisis de MOAH*

El siguiente paso a la concentración de los extractos de MOAH de las distintas muestras fue llenar los viales con cada muestra para cuantificarlos en el GC-FID sacando las áreas de los MOAH en los cromatogramas (Imágenes 10, 11 y 12). Dichos viales se compraron en Scharlab S.L. (Barcelona, España).

**Imágenes 10, 11 y 12.** Análisis de muestras en el GC-FID.

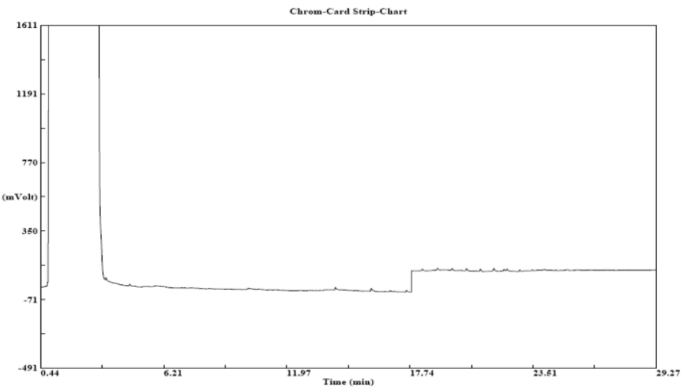


# 6. Resultados y discusión

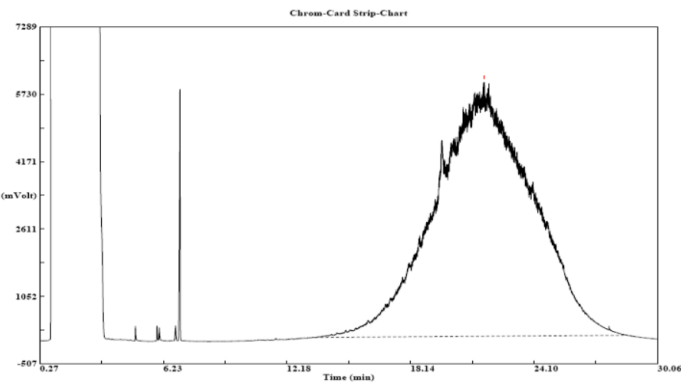
## 6.1. Resultados muestras de aceites

### 6.1.1. Cromatogramas

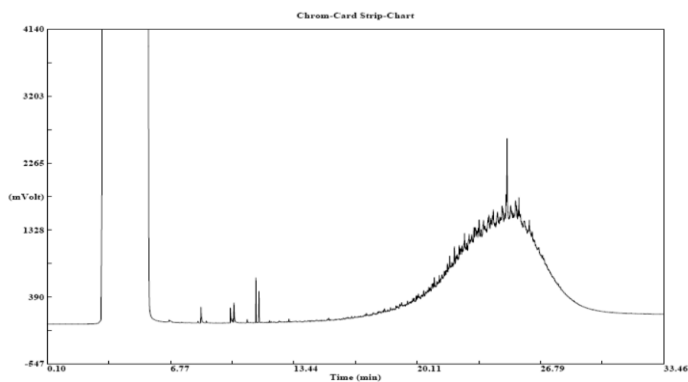
**Figura 1.** Cromatograma del blanco obtenido para las muestras de aceites.



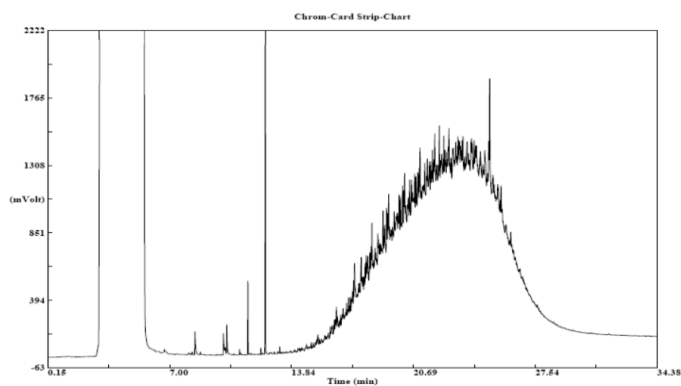
**Figura 2.** Cromatograma obtenido del análisis de la muestra Oil 1.



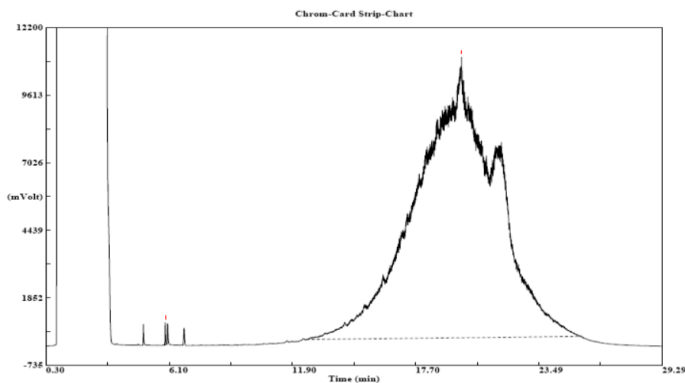
**Figura 3.** Cromatograma obtenido del análisis de la muestra Oil 2.



**Figura 4.** Cromatograma obtenido del análisis de la muestra Oil 3.



**Figura 5.** Cromatograma obtenido del análisis de la muestra Oil 4.



### 6.1.2. Tabla de resultados y discusión

A partir de los cromatogramas de las muestras de aceites, se obtuvo el área de los MOAH que contenía cada una de ellas, así como la del patrón 1 MN. Estos datos se recogieron en una hoja de cálculo junto con las concentraciones de 1 MN para sustituirlos sobre la fórmula citada anteriormente y conseguir la concentración de MOAH presente en cada muestra. A continuación, se calculó el porcentaje de los MOAH presente en 1  $\mu\text{L}$  de muestra introducida en el cromatógrafo (Tabla 4).

**Tabla 4.** Tabla de resultados de las muestras de aceites.

Muestra	Área MOAH	Área 1 MN	Concentración MOAH ( $\mu\text{g/g}$ )	%
Oil 1	20707420000	8127039,67	231538,40	$23,15 \pm 7,00$
Oil 2	3431564333	4084805,67	102740,69	$10,27 \pm 1,91$
Oil 3	5460785667	4128910,33	156078,13	$15,61 \pm 1,62$
Oil 4	27734730000	14130915	199178,63	$19,92 \pm 6,58$

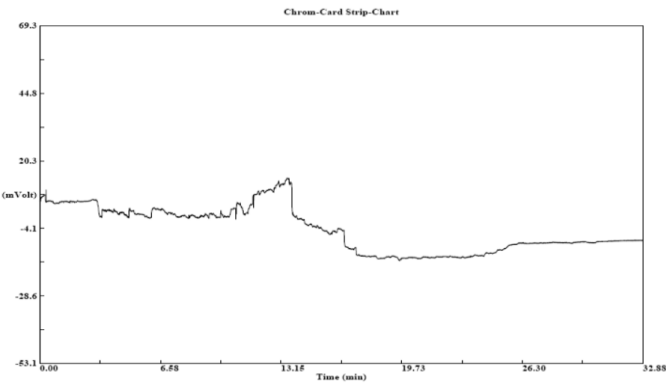
Los resultados obtenidos mostraron que la concentración de MOAH en los distintos aceites minerales de uso industrial variaba considerablemente. Las desviaciones de los datos fueron considerables debido a la probabilidad de error que conlleva el uso de un método tan manual como es el de Grob.

Finalmente, estas concentraciones reafirmaron que la cantidad de MOAH en los aceites puede llegar a ser de hasta un 35%, ya que ninguna de muestras analizadas superó ese límite.

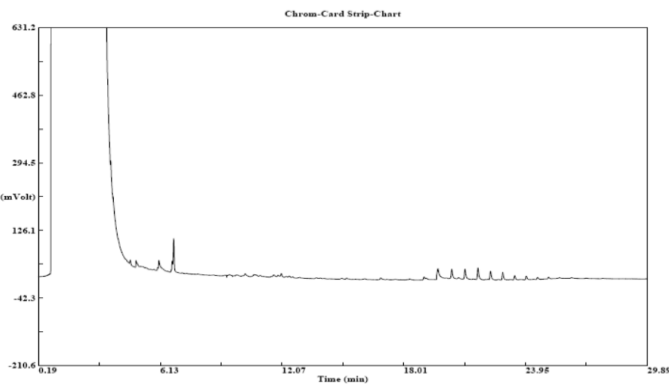
# 6.2. Resultados muestras de envases

## 6.2.1. Cromatogramas

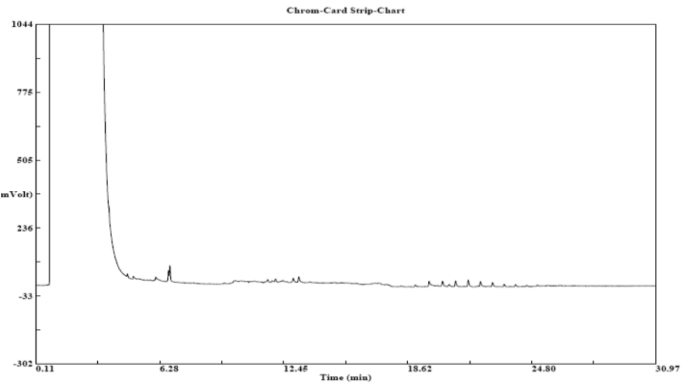
**Figura 6.** Cromatograma del blanco obtenido para las muestras de cartón.



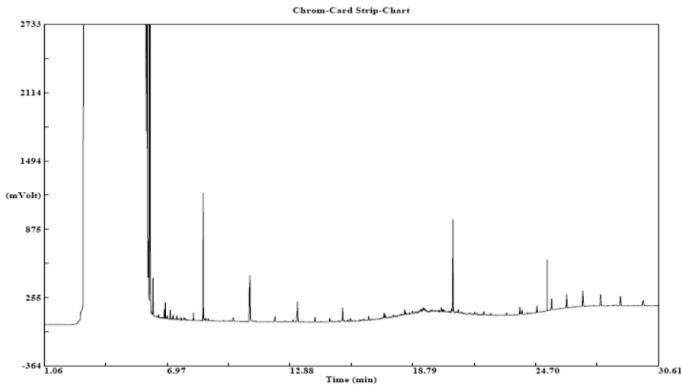
**Figura 7.** Cromatograma obtenido del análisis de la muestra 1 (envase de cartón para cuscús).



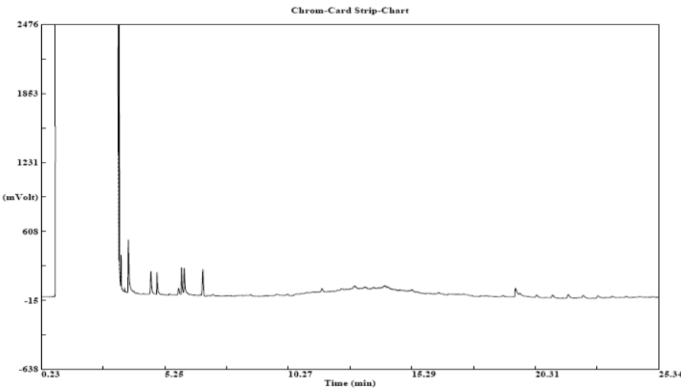
**Figura 8.** Cromatograma obtenido del análisis de la muestra 2 (envase de cartón para tapioca).



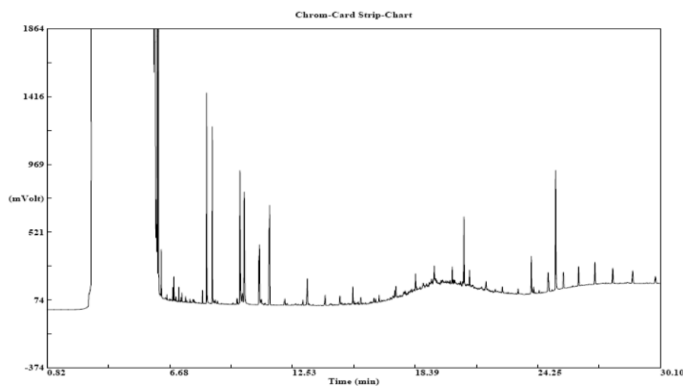
**Figura 9.** Cromatograma del blanco obtenido para las muestras de PET.



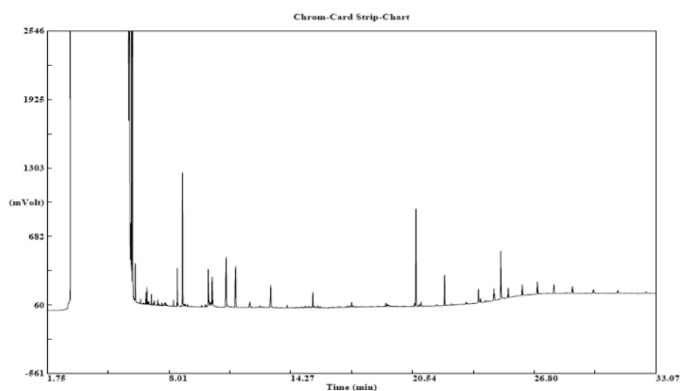
**Figura 10.** Cromatograma obtenido del análisis de la muestra 3 (PET1).



**Figura 11.** Cromatograma obtenido del análisis de la muestra 4 (PET2).



**Figura 12.** Cromatograma obtenido del análisis de la muestra 5 (PET3).



### 6.2.2. *Tabla de resultados y discusión*

A partir de los cromatogramas resultantes del análisis de las diferentes muestras de envases destinados al contacto directo con los alimentos, se tomaron los datos sobre el área de los MOAH y del patrón 1 MN en cada una de ellas. Una vez recogidos, se llevaron a una hoja de cálculo junto con las concentraciones de 1 MN, y se sustituyeron sobre la fórmula citada anteriormente para conseguir la concentración de MOAH presente en cada muestra. Los resultados obtenidos fueron:

**Tabla 5.** Tabla de resultados de las muestras de envases.

<b>Muestra</b>	<b>Área MOAH</b>	<b>Área 1 MN</b>	<b>Concentración MOAH (µg/g)</b>
Muestra 1	-	-	-
Muestra 2	-	-	-
Muestra 3	123182120	3032613	0,1962 ± 0,0400
Muestra 4	10795786	259796650	0,0002 ± 0,0001
Muestra 5	-	-	-

Comparando los cromatogramas de las muestras de cartón 1 y 2 (Figuras 7 y 8) con su blanco correspondiente (Figura 6), se observó que ninguna de ellas contenía MOAH. Por lo tanto, dichas muestras no presentaban signos de estar contaminadas por aceites minerales.

Por otro lado, al comparar los cromatogramas de las muestras de PET 3 y 4 (Figuras 10 y 11) con su blanco (Figura 9), se distinguió una ligera presencia de MOAH. Sin embargo, en la muestra 5 (Figura 12) no se detectó la presencia de estos compuestos.

Las concentraciones de MOAH encontradas en las muestras de PET se encontraron en un rango entre 0,0002 y 0,1961 mg/kg. Comparando estos resultados con los encontrados en envases de cartón reciclado sin imprimir en 2010 (132 mg/kg de MOAH), o en envases de cartón reciclado para pasta en 2012 (2,0 mg/kg de MOAH), las muestras analizadas en este proyecto no supondrían un riesgo para los consumidores.



## **7. Conclusiones**

1. Los resultados obtenidos tras el análisis de diferentes aceites minerales de uso industrial confirmaron que la presencia de MOAH en dichos materiales es de hasta un 35% con respecto al total de los MOHs.
2. La presencia de MOAH en los materiales de envasado analizados fue negativa en el caso del cartón y positiva en dos muestras de PET.
3. La cantidad de MOAH en las muestras de PET presentaban rangos de concentración más bajos con respecto a los encontrados durante estos años en envases alimentarios.
4. El método desarrollado ha resultado ser útil para el estudio de la contaminación de envases alimentarios con aceites minerales. Sin embargo, es un método que precisa mucho tiempo tanto para el tratamiento previo de la muestra como para la extracción y separación de los MOAH en las columnas. Además, al ser un método tan manual, la probabilidad de error es mayor que en los métodos que están más automatizados.

## **8. Conclusions**

1. The results obtained from the analysis of different mineral oils for industrial uses confirmed that the presence of MOAH in these materials is up to 35% of the total MOHs.
2. The presence of MOAH in the analyzed packaging materials was negative in case of carton samples and positive in two PET samples.
3. The amount of MOAH in PET samples showed lower concentration levels compared to the ones found during these years ago in food packaging.
4. The method developed has been useful for the study of food packaging contamination with mineral oils. However, it's a time-consuming method for pretreatment of the samples and also for extraction and separation of MOAH in columns. Moreover, being such a manual method, the probability of error is higher than in methods that are more automatized.

## **9. Valoración personal**

Realizar este proyecto ha sido una oportunidad para poder poner en práctica los conocimientos que he adquirido a lo largo del grado en diversas asignaturas tales como química general, análisis químico, técnicas instrumentales, legislación, tecnología de los alimentos, etc. Además, me ha permitido profundizar en la cromatografía, conocer las distintas formas de extraer los aceites minerales de las muestras y de la importancia que tiene la prevención de la contaminación de estos compuestos sobre la salud de las personas.

Considero que realizar el Trabajo de Fin de Grado de forma experimental es de gran ayuda para poder adquirir una mayor autonomía en el laboratorio, enfrentándote a los diversos problemas que pueden surgir a lo largo de su desarrollo y aumentando tu capacidad de decisión a la hora de resolverlos. También es beneficioso a la hora de mejorar en la búsqueda y selección de información fiable, así como de saber cómo redactarla de forma lógica y ordenada.

## 10. Bibliografía

1. AECOSAN (2019). *Aceites minerales* [en línea]. Disponible en <[http://www.aecosan.msssi.gob.es/AECOSAN/docs/documentos/seguridad\\_alimentaria/gestion\\_riesgos/Aceites\\_minerales.pdf](http://www.aecosan.msssi.gob.es/AECOSAN/docs/documentos/seguridad_alimentaria/gestion_riesgos/Aceites_minerales.pdf)> [consulta 16 junio 2019].
2. BANDERA, D., MEYER, VR., PREVOST, D., ZIMMERMANN, T. & BOESEL, LF. 2016. Polylactide/montmorillonite hybrid latex as a barrier coating for paper applications. *Polymers*, 8, 9.
3. BARP, L., BIEDERMANN, M., GROB, K., BLAS-Y-ESTRADA, F., NYGAARD, UC., ALEXANDER, J. & CRAVEDI, J-P. 2017a. Accumulation of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in female Fischer 344 rats: Comparison with human data and consequences for risk assessment. *Science Total Environment*, 575, 1263-1278.
4. BARP, L., BIEDERMANN, M., GROB, K., BLAS-Y-ESTRADA, F., NYGAARD, UC., ALEXANDER, J. & CRAVEDI, J-P. 2017b. Mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in female Fischer 344 rats; accumulation of wax components; implications for risk assessment. *Science Total Environment*, 583, 319-333.
5. BARP, L., SUMAN, M., LAMBERTINI, F. & MORET, S. 2015. Migration of selected hydrocarbon contaminants into dry pasta packaged in direct contact with recycled paperboard. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 32, 271-283.
6. BARP, L., KORNAUTH, C., WUERGER, T., RUDAS, M., BIEDERMANN, M., REINER, A., CONCIN, N. & GROB, K. 2014. Mineral oil in human tissues, Part I: concentrations and molecular mass distributions. *Food and Chemical Toxicology*, 72, 312-321.

7. BARP, L., PURCARO, G., MORET, S. & CONTE, LS. 2013. A high-sample-throughput LC–GC method for mineral oil determination. *Journal of Separation Science*, 36, 3135-3139.
8. BIEDERMANN, M. & GROB, K. 2015. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for characterizing mineral oils in foods and distinguishing them from synthetic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 1375, 146-153.
9. BIEDERMANN, M., BARP, L., KORNAUTH, C., WÜRGER, T., RUDAS, M., REINER, A., CONCIN, N. & GROB, K. 2015. Mineral oil in human tissues, Part II: Characterization of the accumulated hydrocarbons by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Science of The Total Environment*, 506–507, 644-655.
10. BIEDERMANN, M., INGENHOFF, JE., DIMA, G., ZURFLUH, M., BIEDERMANN-BREM, S., RICHTER, L., SIMAT, T., HARLING, A. & GROB, K. 2013. Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market. Part II: advancement of migration during storage. *European Food Research and Technology*, 236, 459-472.
11. BIEDERMANN, M. & GROB, K. 2012a. On-line coupled high performance liquid chromatography–gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 1: Method of analysis. *Journal of Chromatography A*, 1255, 56-75
12. BIEDERMANN, M. & GROB, K. 2012b. On-line coupled high performance liquid chromatography–gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 1: Method of analysis. *Journal of Chromatography A*, 1255, 76-99.
13. BIEDERMANN, M. & GROB, K. 2010. Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks. *European Food Research and Technology*, 230, 785-796.

14. BIEDERMANN, M. & GROB, K. 2009. Comprehensive two-dimensional GC after HPLC pre separation for the characterization of aromatic hydrocarbons of mineral oil origin in contaminated sunflower oil. *Journal of Science*, 32, 3726-3737.
15. BIEDERMANN-BREM, S., BIEDERMANN, M. & GROB, K. 2016. Required barrier efficiency of internal bags against the migration from recycled paperboard packaging into food: a benchmark. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 33, 725-740.
16. BMEL (2019). *Twenty-Second Regulation Amending the German Commodities Regulation (Bedarfsgegenständeverordnung)* [en línea]. Disponible en <<http://www.emballagedigest.fr/dotclear/images/2017/BO NUS/AVRIL/Projet%20Ordonnance.pdf>> [consulta 31 julio 2019].
17. Bundesinstitut Für Risikobewertung (2019). *Determination of hydrocarbons from mineral oil (MOSH & MOAH) or plastics (POSH & PAO) in packaging materials and dry foodstuffs by solid phase extraction and GC-FID* [en línea]. Disponible en <<https://www.bfr.bund.de/cm/349/determination-of-hydrocarbons-from-mineral-oil-or-plastics.pdf>> [consulta 2 julio 2019].
18. CONCIN, N., HOFSTETTER, G., PLATTNER, B., TOMOVSKI, C., FIFELIER, K., GERRITZEN, K., FESSLER, S., WINDBICHLER, G., ZEIMET, A., ULMER, H., SIEGL, H., RIEGER, K., CONCIN, T. & GROB, K. 2008. Mineral oil paraffins in human body fat and milk. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 544-552.
19. CRAVEDI, J-P., GROB, K., NYGAARD, UC. & ALEXANDER, J. 2017. Bioaccumulation and toxicity of mineral oil hydrocarbons in rats - specificity of different subclasses of a broad mixture relevant for human dietary exposures. EFSA Supporting Publications, 14, 1090E.

20. DROZ, C. & GROB, K. 1997. Determination of food contamination by mineral oil material from printed cardboard using on-line coupled LC-GC-FID. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*, 205, 239-241.
21. EFSA (2012). Scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food. *EFSA Journal*, 10 (6), 2704.
22. El JECFA. 2002. Evaluación de ciertos aditivos alimentarios: Cincuenta y noveno informe del Comité Mixto FAO / OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios. Serie de Informes Técnicos. 913.
23. El JECFA. 1995. Evaluación de ciertos aditivos alimentarios y contaminantes: Cuarenta y cuarto informe del Comité Mixto FAO / OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios. Serie de Informes Técnicos. 859.
24. European Commission (2019). *Twenty-First Regulation amending the Consumer Goods Regulation* [en línea]. Disponible en <<https://ec.europa.eu/growth/toolsdatabases/tris/en/index.cfm/search/?trisation=search.detail&year=2016&num=333&mLang=EN>> [consulta 31 julio 2019].
25. EWENDER, J. & WELLE, F. 2016. Functional barrier performance of a polyamide-6 membrane towards n-alkanes and 1-alcohols. *Packaging Technology and Science*, 29, 277-287.
26. FERREIRA, V. 2017. *Cromatografía: Fundamentos y práctica*. Zaragoza: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza.
27. GROB, K., HUBER, M., BODERIUS, U. & BRONZ, M. 1997. Mineral oil material in canned foods. *Food Additives & Contaminants*, 14, 83-88.
28. GROB, K., BIEDERMANN, M., CARAMASCHI, A. & PACCIARELLI B. 1991a. LC-GC analysis of the aromatics in a mineral oil fraction: Batching oil for jute bags. *Journal of High Resolution Chromatography*, 14, 33-39.

29. GROB, K., LANFRANCHI, M., EGLI, J. & ARTHO, A. 1991b. Determination of food contamination by mineral oil from jute sacks using coupled LC-GC. *Journal – Association of Official Analytical Chemists*, 74, 506-512.
30. JAMNICKI, S., HANDKE, T., HÄRTING, M., LOZO, B. & JAKOVLJEVIC, M. 2015. Deinking possibilities in the reduction of mineral oil hydrocarbons from recovered paper grades. *Cellulose Chemistry and Technology*, 49, 677-684.
31. LOMMATZSCH, M., BIEDERMANN, M., GROB, K. & SIMAT, TJ. 2016. Analysis of saturated and aromatic hydrocarbons migrating from a polyolefin-based hot-melt adhesive into food. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 33, 473-488.
32. LORENZINI, R., FISELIER, K., BIEDERMANN, M., BARBANERA, M., BRASCHI, I. & GROB, K. 2010. Saturated and aromatic mineral oil hydrocarbons from paperboard food packaging: estimation of long-term migration from contents in the paperboard and data on boxes from the market. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 27, 1765-1774.
33. PURCARO, G., BARP, L. & MORET, S. 2016. Determination of hydrocarbon contamination in foods. A review. *Analytical Methods*, 8, 5755-5772.
34. RICHTER, L., BIEDERMANN-BREM, S., SIMAT, TJ. & GROB, K. 2014. Internal bags with barrier layers for foods packed in recycled paperboard: recent progress. *European Food Research and Technology*, 239, 215-225.
35. Smurfit Kappa (2019). *Catcher Board MB 12* [en línea]. Disponible en <<https://www.smurfitkappa.com/products-and-services/paper-and-board/catcher-board-mb12>> [consulta 20 julio 2019].



36. The Federal Council (2019). *Ordinance of the Federal Department of Home Affairs on materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (Commodities Ordinance)* [en línea]. Disponible en < <https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20143393/index.html>> [consulta 31 julio 2019].
37. Unión Europea. Recomendación (UE) N° 2017/84, de la Comisión de 16 de enero de 2017 sobre la vigilancia de hidrocarburos de aceites minerales en alimentos y en materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos. Diario Oficial de la Unión Europea, 17 de enero de 2017 (12), 95-96.
38. Unión Europea. 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 y por el que se derogan las Directivas 80/590/CEE y 89/109/CEE. Diario Oficial de la Unión Europea, 13 de noviembre de 2004 (338), 4-17.
39. Unión Europea. Reglamento (UE) N° 10/2011, de la Comisión del 14 de enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos. Diario Oficial de la Unión Europea, 15 de enero de 2011 (12), 1-89.
40. VOLLMER, A., BIEDERMANN, M., GRUNDBÖCK, F., INGENHOFF, JE., BIEDERMANN-BREM, S., ALTKOFER, W. & GROB, K. 2011. Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market. *European Food Research and Technology*, 232, 175-182.