



Desarrollo de la metodología de migración específica de bisfenol-A en barnices para hojalata

Srta. Gabrielle Soucy (Ecole Polytechnique de Montréal, Canadá) / Lic. Gabriela Munizza (CITIP-INTI) muni@inti.gov.ar / Lic. Gabriela Fernández (CITIP-INTI) gpfeman@inti.gov.ar / Ing. Alejandro Ariosti (CITIP-INTI) ariostia@inti.gov.ar
CITIP-INTI Parque Tecnológico Miguelete. CC 157 - (1650) San Martín - Provincia de Buenos Aires - República Argentina Tel/fax: 0054-11-4754-0573

SUMMARY

Food cans are internally coated with varnishes to diminish corrosion and other interactions. The varnishes evaluated in this work were epoxy-phenolic resins, bisphenol A (BPA) being one of the starting monomers used.

The EU and MERCOSUR (Southern Common Market) Legislation establish a 3 ppm specific migration limit (SML) for this monomer in food simulants.

The methodology for the evaluation of BPA specific migration into food simulants (aqueous, acidic and fatty simulants) was developed using HPLC.

The stability of the monomer in different conditions was also evaluated.

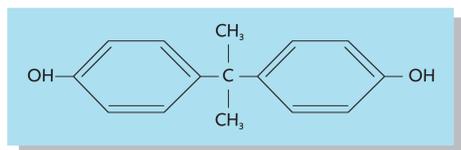
Argentine and Mexican cans of different size were tested. In all the cases, the specific migration of BPA was low (below the SML limit). In general, the stability of the monomer was lower at retortable temperature than at storage temperature.

INTRODUCCION

Los barnices interiores que se usan en envases metálicos de hojalata son principalmente resinas fenólicas, epoxídicas o epoxi-fenólicas, y tienen como objetivo disminuir el fenómeno de corrosión y otras reacciones de interacción envase/producto (por ejemplo el manchado por sulfuros o sulphide-black).

Por otro lado en estos barnices, como en otros polímeros, ocurre el fenómeno de migración de componentes de los mismos hacia los alimentos, por ejemplo monómeros, oligómeros, aditivos, etc.

En cuanto al bisfenol A (BPA), 2,2-Bis(4-hidroxifenil)propano, un monómero usado en la fabricación de este tipo de barnices, se ha encontrado en estudios de toxicidad llevados a cabo en Europa, que posee actividad estrogénica.



2,2-Bis(4-hidroxifenil) propano (= BPA)

La Legislación de la Unión Europea y la Legislación MERCOSUR establecen un límite de migración específica de BPA en resinas del tipo epoxídicas de 3 ppm.

En el presente trabajo, como es usual en las determinaciones de migración específica, no se utilizaron los alimentos en cuestión, sino simulantes de los mismos. En este caso, simulantes de alimentos en conservas.

Las condiciones de tiempo y temperatura, por lo tanto, fueron las equivalentes a esterilización en autoclave y almacenamiento a temperatura ambiente por períodos prolongados.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron los siguientes simulantes:

- I) de alimentos acuosos no ácidos: agua destilada;
- II) de alimentos acuosos ácidos: solución de ácido acético al 3 % m/v en agua destilada;
- III) de alimentos grasos: aceite de girasol.

Las condiciones de tiempo y temperatura de contacto fueron:

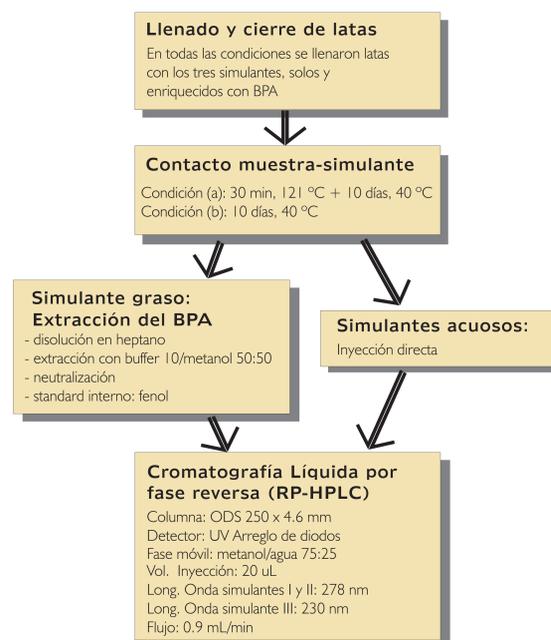
- a) 121°C durante 30 minutos en autoclave (condición de esterilización); seguida de 10 días a 40°C en estufa (condición equivalente a almacenamiento a temperatura ambiente por períodos prolongados);
- b) 10 días a 40°C en estufa (condición equivalente a almacenamiento a temperatura ambiente por períodos prolongados).

Se ensayaron 50 latas de 130 mL de origen argentino recubiertas con el mismo tipo de barniz, 20 latas de 220 mL y 12 latas de 200 mL, ambas de origen mexicano.

Las latas se llenaron con los simulantes y se cerraron por remachado de los extremos superiores en una planta fabril de Argentina.

Para cuantificar la concentración de BPA en los extractos se utilizó HPLC (cromatografía líquida de alta performance).

Las distintas muestras se ensayaron con simulantes y con simulantes enriquecidos con BPA (1.5 y 3 ppm).

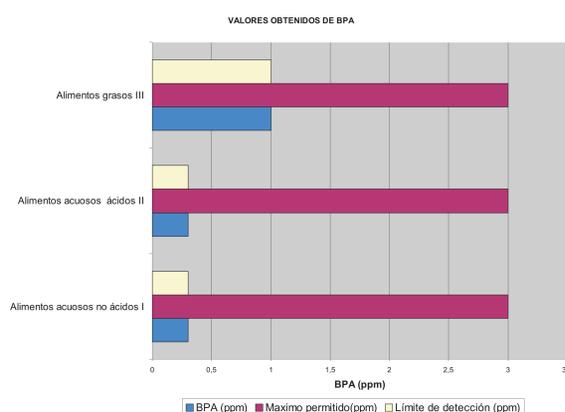


RESULTADOS Y DISCUSION

Se cuantificó el BPA en cada simulante y para cada condición obteniéndose los siguientes valores:

| MUESTRAS | Sim. | BPA (a)(ppm) | BPA (b)(ppm) |
|---------------|------|--------------|--------------|
| Argentina 130 | I | < 0.3 | < 0.3 |
| | II | < 0.3 | < 0.3 |
| | III | < 1 | < 1 |
| Mexicana 220 | I | < 0.3 | < 0.3 |
| | II | < 0.3 | < 0.3 |
| Mexicana 200 | III | < 1 | < 1 |

En todas las muestras, la migración específica de BPA es menor que el límite de detección del método en los tres simulantes, en las dos condiciones de

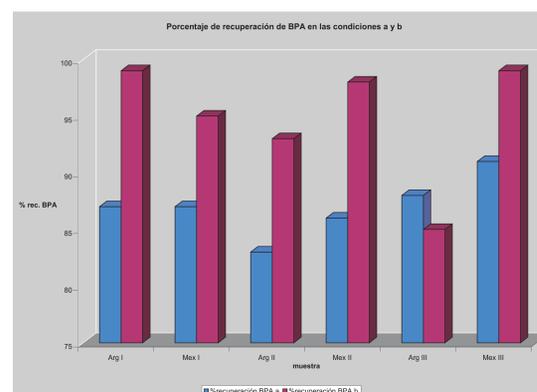


Se realizaron estudios de estabilidad de BPA en las condiciones (a) y (b), para los distintos simulantes, utilizando muestras enriquecidas con el monómero, por duplicado.

En la siguiente tabla se observan los porcentajes de recuperación promedio obtenidos en cada simulante

| MUESTRAS | Sim. | BPA (a) (% rec.) | BPA (b) (% rec.) |
|---------------|------|------------------|------------------|
| Argentina 130 | I | 87 | 99 |
| | II | 83 | 93 |
| | III | 88 | 85 |
| Mexicana 220 | I | 87 | 95 |
| | II | 86 | 98 |
| Mexicana 200 | III | 91 | 99 |

En general se observa que el porcentaje de recuperación de BPA es mayor en el simulante acuoso no ácido (I) que en el ácido (II) y que el porcentaje de recuperación de BPA es mayor en la condición (b) que en la (a).



CONCLUSIONES

Las muestras ensayadas cumplen el límite de migración específica de BPA establecido por la Legislación MERCOSUR vigente.

Se debería completar el estudio de estabilidad de BPA con distintos tipos de muestras y de materiales, pero en principio se considera conveniente evaluar el porcentaje de recuperación cada vez que se realice el ensayo.

BIBLIOGRAFIA

- Determination of BPA in reusable PC food-contact plastics and migration to food-simulating liquids. Biles, J.E., Mc.Neal, T.P., Begley, T.H. Y Hollifield, H.C. J. Agric. Food Chem. 1997, 45, 3541-3544.
- Stability of plastics monomers in food-simulating liquids under EU migration test conditions. Philo, M.R., Jickells, S.M., Damant, A.P. y Castle, L. J. Agric. Food Chem., 1994, 42, 1497-1501.
- CEN method "Determination of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (Bisphenol A) in food simulants".