

IDALIA LEWANDOWSKA, AGNIESZKA STELMACH, URSZULA BIERNAT,
MAŁGORZATA JURKIEWICZ

**METODYKA OZNACZANIA MIGRACJI GLOBALNEJ
DO WODNYCH PŁYNÓW MODELOWYCH, Z OPAKOWAŃ
Z TWORZYW SZTUCZNYCH,
ZGODNIE Z ZALECENIAMI KOMISJI EWG**

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku
Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie
Kierownik: doc. dr hab. K. Karłowski

Wykonano oznaczenia migracji globalnej do wodnych płynów modelowych z próbek folii przeznaczonych do produkcji opakowań żywności stosując metodę zgodną z zaleceniami Dyrektyw EWG 82(7)EEC, 85(572)EEC i 93(9)EEC

Ocena jakości zdrowotnej opakowań żywności wykonanych z tworzyw sztucznych jest istotnym zagadnieniem z punktu widzenia ochrony zdrowia. Ogromne zróżnicowanie typów tworzyw sztucznych w skład których oprócz podstawowych monomerów i substancji wyjściowych wchodzi znaczna ilość różnorodnych substancji pomocniczych powoduje, że w większości krajów materiały opakowaniowe i gotowe opakowania podlegają kontroli władz sanitarnych.

Zróżnicowanie przepisów prawnych, kryteriów oceny oraz metod badań obowiązujących w poszczególnych krajach, które było powodem utrudnień w obrocie międzynarodowym tymi wyrobami, spowodowało że kraje EWG od roku 1976 podjęły współpracę mającą na celu usprawnienie systemu oceny jakości zdrowotnej materiałów na bazie tworzyw sztucznych.

Wynikiem tej współpracy jest jak dotychczas 15 Dyrektyw opublikowanych w Dziennikach Urzędowych Wspólnoty Europejskiej [1–15].

Pierwszym zagadnieniem jakie postawiły sobie kraje EWG, był problem występowania w materiałach opakowaniowych wytwarzanych na bazie polichlorku winylu (PCW) rakotwórczego monomeru – chlorku winylu, dla którego doniesienia o kancerogennym działaniu dla człowieka i zwierząt doświadczalnych ukazały się w połowie lat siedemdziesiątych.

Skala ówczesnej produkcji i stopień narażenia na działanie polimerów polichlorowinylowych spowodowały, że już w roku 1978 jako jeden z pierwszych przyjęto oficjalny dokument w postaci Dyrektywy 78(142)EEC [2], dotyczący zbliżenia przepisów prawnych Krajów Członkowskich w sprawie materiałów i przedmiotów użytku zawierających monomeryczny chlorek winylu, a przeznaczonych do kontaktowania się z artykułami spożywczymi.

W ślad za ww. dokumentem w roku 1980 i 1981 opublikowano dwa kolejne dokumenty z mocą Dyrektyw, oznaczone symbolami: 80(766)EEC [4] i 81(432)EEC [5].

Zawarto w nich szczegółowe przepisy dotyczące metod analitycznych dla urzędowej kontroli zawartości i migracji monomerycznego chlorku winylu z materiałów i przedmiotów użytku przeznaczonych do kontaktowania się z artykułami spożywczymi.

Odkrycie rakotwórczego działania chlorku winylu, a w ślad za nim kancerogennego działania akrylonitrylu spowodowały, że kraje członkowskie EWG przystąpiły do kompleksowego opracowania zagadnień związanych z problemami jakości zdrowotnej polimerów do kontaktu z żywnością.

Rok 1982 przyniósł opracowanie podstawowych reguł, niezbędnych do badania migracji składników materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych, przeznaczonych do zetknięcia z produktami spożywczymi, w postaci Dyrektywy 82(711)EEC [6] wraz z uzupełnieniami 85(572)EEC [8] i 93(9)EEC [15].

Dokumenty te zawierają komplet zasad obowiązujących przy badaniu migracji globalnej i specyficznej. Określają one:

- skład i charakterystykę podstawowych płynów modelowych (w tym płynów modelowych imitujących tłuszcz);

- czas i temperaturę w jakich wykonuje się badania, w zależności od rzeczywistych warunków użytkowania opakowań i przedmiotów użytku;

- rodzaje płynów modelowych jakie należy stosować w zależności od grup środków spożywczych stykających się z opakowaniami i wyrobami z tworzyw sztucznych.

Kolejną grupą bardzo istotnych, systematycznie uzupełnianych przepisów są Dyrektywy dotyczące limitów migracji specyficznej: 90(128)EEC [11], 92(39)EEC [13] i 93(9)EEC [15]. Zawierają one na dwóch podstawowych listach A i B wykazy substancji chemicznych wyjściowych i pomocniczych które mogą być stosowane przy produkcji polimerów do kontaktu z żywnością oraz dane liczbowe określające dopuszczalne limity zawartości i migracji specyficznej konkretnych związków chemicznych, które mogą rzutować na jakość zdrowotną gotowego materiału opakowaniowego lub przedmiotu użytku.

Obserwowany w ostatnich latach duży napływ importowanych materiałów opakowaniowych do kontaktu z żywnością, pochodzących głównie z krajów Wspólnoty Europejskiej spowodował, że stało się rzeczą szczególnie istotną porównanie metod badań ww. materiałów wg. przepisów obowiązujących w kraju [16] oraz opracowanych przez Komisję EWG [6, 8, 14].

Ponieważ spośród trzech podstawowych elementów oceny jakości zdrowotnej opakowań środków spożywczych tzn.: oceny organoleptycznej, migracji globalnej i migracji specyficznej w krajach Wspólnoty Europejskiej jak dotychczas praktycznie całkowicie opracowane zostały zagadnienia związane z badaniami migracji globalnej, podjęto opracowanie i adaptację ww. metod zawartych w Dyrektywach 82(711)EEC [6], 85(572)EEC [8] i 93(8)EEC [14] do stosowania w warunkach krajowego nadzoru nad opakowaniami i wyrobami do kontaktu z żywnością.

W tym celu wykonano badania materiałów opakowaniowych, oznaczając wielkość migracji globalnej do wodnych płynów modelowych imitujących środki spożywcze. Zastosowane płyny modelowe i warunki badania były zgodne z zaleceniami ww. Dyrektyw.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiał do badań stanowiły próbki folii polipropylenowych (PP), polietylenowych (PE), polistyrenowych (PS), zmięczonych folii z polichlorku winylu (PCW) oraz laminatów, w których wewnętrzną warstwę stanowił polietylen lub kopolimer EVA albo jonomer Sulryn.

Ogółem przebadano 37 próbek materiałów opakowaniowych, stosując następujące metody ekstrakcji: komorową, torebkową, zanurzeniową i wykładania, w zależności od rodzaju materiału.

Metodę komorową przy użyciu specjalnej komory ze stali nierdzewnej, stosowano głównie do sztywnych wielowarstwowych laminatów, w których ze środkiem spożywczym styka się tylko warstwa wewnętrzna materiału, a ze względu na jego grubość i strukturę, nie było możliwe zastosowanie pozostałych w/w metod. Wycięte krążki materiału umieszczano między płytkami a korpusem komory, starannie całość skręcano specjalnymi śrubami (zwracając uwagę na właściwe umieszczenie uszczelek teflonowych – PTFE), komorę napełniano wodnymi płynami modelowymi (wg tabeli I) i po dokładnym zamknięciu otworów, umieszczano w cieplarni o temperaturze 40°C, na okres 10 dni.

Tabela I. Płyiny modelowe stosowane do badań migracji, zgodnie z zaleceniami Dyrektywy EWG 82/711/EEC i 85/572/EEC

Model fluids used for the study of migration according to the EEC directives 82/711/EEC and 85/572/EEC.

Płyn modelowy A:	woda destylowana
Płyn modelowy B:	3%-owy wodny roztwór kwasu octowego
Płyn modelowy C:	15%-owy wodny roztwór etanolu
Płyn modelowy D:	rektyfikowana oliwa z oliwek, rektyfikowany olej słonecznikowy lub syntetyczne trójglicerydy

Ww. warunki badania podane w tabeli II są zalecane dla materiałów, które stykają się z żywnością w temperaturze od 20° do 40°C, przez okres powyżej 24 godzin. Odpowiadają one najczęściej występującym warunkom rzeczywistego użytkowania opakowań środków spożywczych.

Metodę torebkową zastosowano do materiałów z wewnętrzną warstwą termozgrzewalną, pozwalającą na uformowanie szczelnej torebki. Po napełnieniu ww. opakowań płynami modelowymi opisanymi powyżej i zgrzaniu otworu, zamknięte torebki umieszczano w cieplarni, w warunkach analogicznych jak podano wyżej.

Metodę zanurzeniową stosowano do sztywnych, jednorazowych materiałów wykonanych w całości z jednego rodzaju surowca, nie wymagających stosowania komory. Próbki materiałów o określonej powierzchni liczonej podwójnie, umieszczano w szklanych słojach z korkiem szlif, napełnianych płynami modelowymi j.w. i przechowywano w cieplarni również przez okres 10 dni w temperaturze 40°C.

Ostatnią metodę wykładania zastosowano do miękkich, bardzo cienkich folii opakowaniowych typu „Frischhaltefolie”, których samoprzylepna struktura pozwala na wyłożenie szklanego naczynia laboratoryjnego o określonej powierzchni. W tym celu zastosowano szerokootworowe naczynia laboratoryjne np. zlewki, krystalizatory o zeszlifowanej krawędzi górnej z dopasowanymi płytkami szklanymi albo szerokie słoiki z korkiem szlif. Po wyłożeniu ww. naczyń foliami i napełnieniu ich płynami modelowymi, przechowywano próby w cieplarni w warunkach j.w.

Po zakończeniu ekstrakcji płyny modelowe przenoszono ilościowo do parownic o znanej masie, odparowywano do sucha na łaźni wodnej, a następnie suszono do stałej masy w temperaturze 105°.

Tabela II. Czas i temperatura kontaktu płynów modelowych z badanymi materiałami opakowanymi, zgodnie z zaleceniami Dyrektyw EWG 85/572/EEC i 93/8/EEC
 Time and temperature of model fluid contact with the tested packaging materials, according to EEC directives 85/572/EEC and 93/8/EEC.

Rzeczywisty czas i temperatura artykułu spożywczego z opakowaniem			Czas i temperatura kontaktu płynu modelowego z opakowaniem
Czas kontaktu (t)			Czas testu
	t <	0,5 godz.	0,5 godz.
0,5 godz.	< t <	1 godz.	1 godz.
1 godz.	< t <	2 godz.	2 godz.
2 godz.	< t <	24 godz.	24 godz.
	t >	24 godz.	10 dni
Temperatura kontaktu (T)			Temperatura testu
	T <	5°C	5°C
5°C	< T <	20°C	20°C
20°C	< T <	40°C	40°C
40°C	< T <	70°C	70°C
70°C	< T <	100°C	100°C lub w temp. wrzenia
100°C	< T <	121°C	121°C *
121°C	< T <	130°C	130°C *
130°C	< T <	150°C	150°C **
	T >	150°C	175°C **

* płyn modelowy C stosuje się w temperaturze wrzenia

** płyn modelowy D stosuje się w temperaturze 150°C lub 175°C, płyny modelowe A, B i C stosuje się w temperaturze 100°C lub w temperaturze wrzenia

Równolegle wykonano próby odczynnikowe, po odparowaniu płynów modelowych i zważeniu suchej pozostałości, w warunkach analogicznych do prób badanych.

Wyniki oznaczenia migracji globalnej obliczano wg wzoru:

$$M = \frac{(m - m_1) 1000}{S} \quad (\text{mg/dm}^2)$$

gdzie: m – sucha masa pozostałości po ekstrakcji tworzywa płynem modelowym

m₁ – sucha masa pozostałości po odparowaniu płynu modelowego (próba odczynnikowa)

S – powierzchnia badanego materiału.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Uzyskane wyniki, wyrażone w miligramach na decymetr kwadratowy powierzchni badanych materiałów opakowaniowych, ilustruje tabela III.

Zbadane próbki opakowań z tworzyw sztucznych nie wykazały przekroczeń w zakresie migracji globalnej do wodnych płynów modelowych, zalecanych przez Dyrektywę EWG do badania bezpośrednich opakowań żywności. Uzyskane wartości mieściły się znacznie poniżej obowiązującego limitu 10 mg/dm².

Zastosowane metody są na tyle zróżnicowane i jednocześnie proste, że pozwalają na wykonywanie badań migracji dla wielu typów materiałów opakowaniowych.

Tabela III. Wyniki oznaczania migracji globalnej do wody destylowanej, 3%-owego kwasu octowego i 15%-owego etanolu dla różnych typów folii opakowaniowych (mg/dm²)
 Results of global migration determinations into distilled water, 3% acetic acid and 15% ethanol for various types of foils used for packaging (mg/dm²).

Metoda	Płyty modelowe		
	woda destylowana	3%-owy kwas octowy	15%-owy etanol
A. torebkowa			
1. folia OPP	0,6	0,4	0,2
2. folia OPP	0,8	0,3	0,3
3. folia OPP	0,9	0,7	0,6
4. folia OPP	0,8	0,7	0,5
5. folia OPP	1,0	0,5	0,5
6. folia OPP	1,3	1,4	0,7
7. folia PE	0,2	1,1	0,3
8. folia PE	0,1	0,2	0,1
9. folia PE	0,1	1,2	1,0
10. folia PE	1,6	0,0	0,0
B. komorowa			
1. folia PA/PE	0,4	0,3	0,3
2. folia PA/PE	0,2	0,2	0,6
3. folia PA/PE	0,4	0,5	0,6
4. folia PA/PE	0,2	0,3	0,3
5. folia OPP	0,5	0,8	0,2
6. folia OPP	1,0	0,6	0,9
7. folia OPP	0,1	0,3	0,3
8. folia OPP	0,2	1,3	0,5
9. folia OPA/PE/EVA	0,1	0,8	0,6
10. Folia 5 warstw Sulryn	1,2	1,7	1,5
11. folia 10 warstw EVA	2,6	2,8	2,5
C. wykładania			
1. folia PE	0,07	0,01	0,21
2. folia PE	0,1	1,0	0,5
3. folia PCW	1,8	1,9	1,7
4. folia PCW	0,6	0,9	0,6
5. folia PCW	0,7	0,5	5,2
6. folia PCW	0,4	0,6	7,8
7. folia PCW	0,4	0,2	0,8
8. folia PCW	0,2	0,5	9,1
9. folia PCW	0,5	0,5	5,3
D. zanurzeniowa			
1. folia PS	1,0	0,9	0,7
2. folia PS	0,8	1,2	0,9
3. folia PP	0,8	1,0	1,0
4. folia PP	0,6	0,9	0,8
5. folia PP	0,8	0,3	0,5
6. folia PP	0,6	0,7	0,6
7. folia PP	1,5	2,4	0,8

Polecane płyny modelowe, nie odbiegają w zasadzie (poza płynem imitującym środki spożywcze z zawartością etanolu) od roztworów stosowanych w kraju do badań ekstrakcyjności.

Zastosowane warunki badania migracji w porównaniu do metody stosowanej dotychczas w kraju (pięciogodzinne ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze wrzenia płynów modelowych), są bardziej zbliżone do rzeczywistych warunków użytkowania opakowań i wyrobów z tworzyw sztucznych.

Również fakt stosowania do badań materiałów opakowaniowych w postaci arkuszy, torebek, folii lub kształtek o określonej powierzchni w miejsce pociętego na kwadratowe kawałki o boku 1 cm opakowania lub wyrobu z tworzywa sztucznego, jak to precyzuje dotychczas obowiązująca w kraju metodyka [16] pozwala na uniknięcie błędów, zwłaszcza w przypadku materiałów wielowarstwowych, gdzie migracja substancji występujących w warstwie zewnętrznej, nie stykającej się z produktem spożywczym, nie powinna być brana pod uwagę.

Wydaje się, że opisana powyżej metoda badania migracji globalnej zalecana przez Dyrektywę EWG powinna być możliwie szybko wdrożona do rutynowej kontroli materiałów opakowaniowych i opakowań, dokonywanej przez Wojewódzkie Stacje Sanitarно-Epidemiologiczne.

Trwająca 10 dni ekstrakcja badanych materiałów, w zakresie temperatury od 5°C do 175°C, jak również najczęściej stosowane warunki badania (10 dni w temp. 40°C), zalecane dla większości standardowych opakowań z tworzyw sztucznych, wymagają zaopatrzenia laboratoriów Działów Higieny Żywności, Żywienia i Przedmiotów Użytku WSSE w odpowiednią ilość ciepłarek oraz specjalnych komór do badań przy jednostronnym kontakcie.

I. Lewandowska, A. Stelmach, U. Biernat, M. Jurkiewicz

THE METHOD FOR DETERMINATION OF GLOBAL MIGRATION INTO MODEL FLUIDS FROM PLASTIC PACKAGING MATERIALS IN ACCORDANCE WITH THE RECOMMENDATIONS OF THE EEC COMMITTEE

Summary

Samples of polypropylene, polyethylene, polystyrene foils, softened polyvinyl chloride foils and laminates, in which polyethylene or EVA copolymer or SULRYN ionomer formed the inner layer were subjected to tests for determination of the global migration to aqueous fluids using model methods: chamber test, bag test, immersion test and lining test.

The tested materials comprised 37 samples of packaging materials. The tested samples were not exceeding the range of permitted global migration into aqueous model fluids as recommended by the EEC directives. The obtained results fell significantly below the accepted limit of 10 mg/dm².

PIŚMIENNICTWO

1. Richtlinie des Rates vom 23 November 1976 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, 76/893/EEC, Official Journal of the European Communities (OJ), No L 340,

09.12.1976. – 2. Directive du conseil du 30 janvier 1978 relative au rapprochement des législations des Etats membres en ce qui concerne les matériaux et objets contenant du chlorure de vinyle monomère destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, 78(142)EEC, OJ No L 44, 15.02.1978. – 3. Directive 80(590)EEC, OJ No L 151, 19.06.1980. – 4. Commission Directive of 8 July 1980 laying down the Community method of analysis for the official control of the vinyl chloride monomer level in materials and articles which are intended to come into contact with foodstuffs, 80(766)EEC, OJ No L 213, 16.08.1980. – 5. Directive de la Commission du 29 avril 1981 portant fixation de la méthode communautaire d'analyses pour le contrôle officiel du chlorure de vinyle cédé par les matériaux et objets aux denrées alimentaires, 81(432)EEC, OJ No L 167, 24.06.1981. – 6. Council Directive of 18 October 1982 laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, 82(711)EEC, OJ No L 297, 23.10.1982. – 7. Directive du Conseil du 25 avril 1983 relative au rapprochement des législations des Etats membres concernant les matériaux et objets en pellicule de cellulose régénérée, destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, 83(229)EEC, OJ No L 123, 11.05.1983. – 8. Council Directive of 19 December 1985 laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, 85(572)EEC, OJ No L 372, 31.12.1985. – 9. Directive 86(388)EEC, OJ No L 228, 14.08.1986. – 10. Council Directive of 21 December 1988 on the approximation of the laws of the Member States relating to materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, 89(109)EEC, OJ No L 40, 11.02.1989.

11. Commission Directive of 23 February 1990 relating to plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, 90(128)EEC, OJ No L 75, 21.03.1990. – 12. Commission Directive 92(15)EEC of 11 March 1992 amending Council Directive 83(229)EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to materials and articles made of regenerated cellulose film intended to come into contact with foodstuffs, OJ No L 102, 16.04.1992. – 13. Commission Directive 92(39)EEC of 14 May 1992 amending Directive 90(128)EEC relating to plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, OJ No 168, 23.06.1992. – 14. Richtlinie 93(8)EWG der Kommission vom 15 März 1993 zur Änderung der Richtlinie 82(711)EWG des Rates über die Grundregeln für die Ermittlung der Migration von Materialien und Gegenständen aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, OJ No L 90, 14.04.1993. – 15. Commission Directive 93(9)EEC of 15 March 1993 amending Directive 90(128)EEC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, OJ No L 90, 14.04.1993. – 16. Wyd. Metodyczne PZH, 1965 Nr 1(12), Zeszyt Nr 2.

Dn. 1994.12.15

00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24