

*IDALIA LEWANDOWSKA, AGNIESZKA STELMACH, URSZULA BIERNAT,
MAŁGORZATA JURKIEWICZ*

**METODYKA OZNACZANIA MIGRACJI GLOBALNEJ Z TWORZYW
SZTUCZNYCH DO PŁYNÓW MODELOWYCH IMITUJĄCYCH ŚRODKI
SPOŻYWCZE Z ZAWARTOŚCIĄ TŁUSZCZU Z OPAKOWAŃ, ZGODNIE
Z ZALECENIAMI KOMISJI EWG**

**THE METHOD OF DETERMINATION OF GLOBAL MIGRATION FROM PLASTIC
PACKING MATERIALS INTO MODEL FLUIDS SIMULATING FOOD PRODUCTS
CONTAINING FAT ACCORDING TO THE DIRECTIVES OF THE EEC COMMITTEE**

Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku
Państwowy Zakład Higieny
00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24
Kierownik: doc. dr hab. *K. Karłowski*

Opisano metodykę oznaczania migracji globalnej do płynów modelowych imitujących środki spożywcze z zawartością tłuszczu z próbek folii i laminatów przeznaczonych do produkcji opakowań żywności, stosując metodę zgodną z zaleceniami Dyrektyw EWG 82/711/EEC, 85/572/EEC, 93/9/EEC.

Zagadnienia związane z oceną jakości zdrowotnej materiałów przeznaczonych do wytwarzania opakowań żywności zostały szeroko omówione w pracy dotyczącej oznaczania migracji globalnej z opakowań żywności do wodnych płynów modelowych [1].

Opracowane przez kraje Unii Europejskiej wymagania dotyczące kryteriów oceny tworzyw sztucznych do produkcji ww. opakowań oraz zalecane metody badań przedstawione są w Dyrektywach EWG [2-15].

Jednym z podstawowych badań wykonywanym w celu określenia jakości zdrowotnej opakowań, jest oznaczanie migracji globalnej, tj. oznaczanie ilości składników wyekstrahowanych z badanego materiału w określonych warunkach (czas i temperatura), przy użyciu odpowiednich płynów modelowych imitujących środki spożywcze.

W przypadku materiałów opakowaniowych wytwarzanych z tworzyw sztucznych, przeznaczonych do bezpośredniego kontaktu ze środkami spożywczymi zawierającymi tłuszcz, oprócz oznaczania migracji globalnej do wodnych płynów modelowych, wykonuje się również badanie takiej migracji do płynów modelowych imitujących tłuszcz. Jest to konieczne ze względu na łatwą penetrację tłuszczu w głąb materiału opakowaniowego oraz na możliwość rozpuszczania się w tłuszczach różnych substancji pomocniczych (takich jak np. przeciwutleniacze, stabilizatory, barwniki, zmiękczacze itp.), stosowanych do produkcji tworzyw sztucznych.

Zgodnie z zaleceniem Dyrektyw EWG 82/711/EEC i 85/572/EEC jako płyny modelowe mogą być stosowane: rektyfikowana oliwa z oliwek, rektyfikowany olej słonec-

znikowy lub mieszanina syntetycznych trójglicerydów. Wymagania dla oliwy z oliwek stosowanej do badań, są bardzo wysokie i dokładnie określone w Dyrektywie EWG 85/572/EEC. W Polsce, gdzie produkt ten jest importowany w opakowaniach jednostkowych o bardzo zróżnicowanej jakości, w praktyce bardzo trudne byłoby zapewnienie odpowiednio dużej partii tego płynu modelowego, który byłby zgodny z wymaganiami ww. Dyrektywy.

Również stosowanie syntetycznych trójglicerydów (np. HB-307), do rutynowej kontroli migracji globalnej do tłuszczów nie jest możliwe, ze względu na bardzo wysoką cenę tego odczynnika.

Metoda oznaczania migracji globalnej do tłuszczów przy zastosowaniu ww. płynów modelowych (w tym również dostępnego w kraju oleju słonecznikowego) jest trudna i nie polecana do rutynowej kontroli materiałów opakowaniowych. Polega ona na przygotowaniu kondycjonowanej próbki badanego materiału o powierzchni 1 dm^2 i o masie określonej z dokładnością do dziesięciotysięcznych części grama, którą następnie poddaje się działaniu jednego z ww. płynów modelowych w warunkach odpowiadających rzeczywistemu użytkowaniu wg Dyrektyw EWG 85/572/EEC i 93/8/EEC. Po osuszeniu badanego materiału przy użyciu bibuły filtracyjnej, próbkę ponownie kondycjonuje się i waży, a następnie ekstrahuje trichloro-trifluoroetanem w aparacie *Soxhleta*. Ekstrakt, po odparowaniu rozpuszczalnika, poddaje się procesowi hydrolizy i zmydlenia w obecności alkoholu metylowego w celu uzyskania estrów metylowych kwasów tłuszczowych, które następnie oznacza się ilościowo metodą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizującym. Masę oleju (w gramach) zaadsorbowanego przez badaną próbkę oblicza się ze stosunku powierzchni pików C18 i C16 do powierzchni pików C17. Z różnicy między masą początkową próbki przed kontaktem z olejem, i masą próbki poddanej działaniu oleju, a następnie wyekstrahowanej ww. rozpuszczalnikiem organicznym, podzielonej przez powierzchnię badanego materiału opakowaniowego, oblicza się migrację globalną do tłuszczu. Równolegle należy wykonać sprawdzenie stopnia ekstrakcji tłuszczu z wszystkich próbek badanych, poprzez kolejną 18-to godzinną ekstrakcję badanego materiału nową porcją rozpuszczalnika, przy zastosowaniu tej samej procedury jak dla pierwszego ekstraktu, z próbami odczynnikowymi łącznie. Ponadto różnica między trzema równoległymi próbkami tego samego materiału w przypadku migracji do tłuszczu nie może przekraczać 3 mg/dm^2 .

Wynik badania w zależności od rodzaju środka spożywczego zawierającego tłuszcz, zgodnie z Dyrektywą EWG 85/572/EEC można korygować odpowiednimi współczynnikami redukcyjnymi (od 2 do 5) w celu uzyskania rzeczywistego dla danego produktu poziomu migracji.

Opisana metoda jest pracochłonna i praktycznie trudna do stosowania w rutynowej kontroli materiałów opakowaniowych, ze względu na możliwe źródła błędów.

Opublikowane w 1993 i 1994 roku przez Komisję Wspólnot Europejskich materiały pt. „Practical Guide No 1” oraz Synoptic Document No 6 i Synoptic Document No 7 [16–18] zawierają propozycję stosowania alternatywnych płynów modelowych, takich jak izooktan oraz 50% i 96% etanol.

Powyższe rozpuszczalniki organiczne mogą być stosowane zamiennie, przy czym 50% etanol zalecany jest do oznaczania migracji globalnej z opakowań wykonanych z poli-

chlorku winylu (PCW), poliestrowych (PET) i polistyrenowych (PS), a 96% etanol z opakowań wykonanych z poliolefin, czyli polipropylenu (PP) i polietylenu (PE).

Warunki wykonywania oznaczeń z użyciem izooktanu w porównaniu z warunkami oznaczania z wykorzystaniem oliwy z oliwek podaje Practical Guide No 1 [16] (Tabela I).

Niniejsza praca stanowi opracowanie i adaptację metody oznaczania migracji globalnej do płynów modelowych imitujących środki spożywcze z zawartością tłuszczu, dostosowanej do rutynowej kontroli opakowań żywności. Jest ona kontynuacją pracy dotyczącej oznaczania migracji globalnej do wodnych płynów modelowych [1]

MATERIAŁ I METODYKA

Materiał do badań stanowiły próbki folii jednorodnych i laminatów wielowarstwowych, w których warstwy bezpośrednio stykające się z artykułami spożywczymi, stanowiły folie: polietylenowe (PE), z orientowanego polipropylenu (OPP), z polipropylenu i polistyrenu przeznaczone do produkcji kubków do margaryny, cienkie, samoprzylepne folie typu „Frischhaltefolie” wytwarzane z polietylenu (PE) i polichlorku winylu (PCW) oraz folie poliestrowe. Zbadano 33 próbki materiałów opakowaniowych, oznaczając migrację globalną do izooktanu oraz 50% i 96% etanolu, przy zastosowaniu różnych metody ekstrakcji: komorową, torebkową, wykładania i zanurzeniową, opisane w poprzedniej pracy [1].

Zgodnie z zaleceniem podanym w Dyrektywach EWG 85/572/EEC i 93/8/ EEC, jako warunki oznaczania migracji globalnej dla materiałów stykających się z żywnością w temperaturze od 20°C do 40°C przez okres powyżej 24 godzin, przyjęto temperaturę 40°C i czas 10 dni.

Wyniki oznaczania migracji globalnej (M) obliczono wg wzoru:

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

gdzie:

- m_1 – sucha masa pozostałości po ekstrakcji tworzywa płynem modelowym
- m – sucha masa pozostałości po odparowaniu płynu modelowego (próba odczynnikowa)
- S – powierzchnia badanego materiału

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Warunki wykonywania oznaczeń z użyciem izooktanu w porównaniu z warunkami z wykorzystaniem oliwy z oliwek podano w tabeli I.

Zestawienie uzyskanych wyników oznaczania migracji globalnej do zastosowanych płynów modelowych imitujących tłuszcz (izooktanu, 50% i 96% etanolu) podano w Tabeli II.

Większość zbadanych folii i laminatów (tabela II) nie wykazywała przekroczeń w zakresie ww. parametru jakości zdrowotnej i uzyskane wartości mieściły się poniżej przyjętego w Dyrektywach EWG limitu 10 mg/dm².

Tylko 3 importowane cienkie, zmiękzone, samoprzylepne folie PCW, przeznaczone do owijania surowego mięsa na tackach, wykazywały migrację globalną do 50% etanolu w granicach od 13,0 do 17,8 mg/dm². Zalecany w tym przypadku (zgodnie z Dyrektywą EWG 85/572/EEC) dla grupy produktów mięsnych współczynnik korekcyjny X/4, daje wynik mieszczący się znacznie poniżej poziomu 10 mg/dm².

Tabela I. Warunki badania migracji globalnej do oliwy z oliwek i odpowiadające tym warunkom czas i temperatura kontaktu badanych materiałów opakowaniowych z izooktanem zgodnie z zaleceniami Practical Guide No 1 [16]
Conditions of determination of global migration into olive oil, and meeting these conditions time and temperature of contact of the studied packing materials with isoctane according to the suggestions of the Practical Guide

Płyn modelowy			
oliwa z oliwek		izooktan	
czas i temperatura kontaktu		czas i temperatura kontaktu	
10 dni	5°C	0,5 godz.	5°C
10 dni	20°C	1 godz.	20°C
10 dni	40°C	2 dni	20°C
2 godz.	70°C	0,5 godz.	40°C
1 godz.	100°C	0,5 godz.	60°C
0,5 godz.	121°C	1 godz.	60°C
0,5 godz.	130°C	1 godz.	60°C
2 godz.	150°C	2 godz.	60°C
2 godz.	176°C	3 godz.	60°C

Tabela II. Wyniki oznaczania migracji globalnej do płynów modelowych imitujących tłuszcz: izooktanu, 50% etanolu, 96% etanolu z różnych materiałów opakowaniowych (mg/dm²).
Results of determination of global migration into model fluids simulating fat: isoctane, 50% ethanol, 96% ethanol from various packing materials (mg/dm²)

Metoda	Płyny modelowe			
	izooktan	50% etanol	96% etanol	
	2 dni, 20°C	10 dni, 40°C	10 dni, 40°C	
A. Torebkowa				
1.	PA/EVA/PE	2,2	-	2,1
2.	PA/EVA/PE	3,1	-	3,0
3.	OPP/OPP	0,4	-	0,3
4.	OPP/papier/PE	3,2	-	3,1
5.	PET/Al/PE	2,8	-	2,5
6.	PTEmet/PE	1,9	-	1,7
7.	OPP	0,5	-	0,4
8.	OPP	0,3	-	0,3
9.	PE	1,3	-	1,1
10.	papier/Al/jonomer	0,9	-	0,6
B. Komorowa				
1.	PET/PE	1,3	-	1,2

2.	PA/PE	2,3	-	2,1
3.	PS/PE/PS	-	3,3	-
4.	PS/PS	-	4,1	-
5.	OPP/OPP	1,5	-	1,4
6.	OPP/OPP	2,1	-	2,0
7.	PET/Al/PE	2,8	-	2,7
8.	Al/papier/PE	3,8	-	3,6
C. Wykładania				
1.	PE	2,1	-	1,9
2.	PE	2,3	-	2,1
3.	PE	3,3	-	3,5
4.	PE	2,1	-	2,3
5.	PCW	-	6,2	-
6.	PCW	-	17,8	-
7.	PCW	-	15,7	-
8.	PCW	-	13,0	-
D. Zanurzeniowa				
1.	PS	-	3,9	-
2.	PP	2,4	-	2,6
3.	PP	3,2	-	3,1
4.	PET	1,6	-	1,8
5.	PET	2,1	-	2,0
6.	PCW	-	3,5	-
7.	PCW	-	4,1	-

Zastosowane metody i płyny modelowe imitujące tłuszcz są na tyle proste i dostępne, że badania migracji globalnej do w płynów mogą służyć do rutynowej kontroli opakowań środków spożywczych z zawartością tego składnika żywności. Pozwalają one również dokonać wyboru metody badania i płynu modelowego w zależności od rodzaju badanego materiału.

W porównaniu do dotychczas stosowanych w kraju płynów modelowych imitujących tłuszcz [19], którymi były: eter etylowy i eter naftowy, wysokolotne rozpuszczalniki organiczne wymagające zachowania specjalnych warunków ostrożności ze względu na łatwopalność oraz działanie narkotyczne na ośrodkowy układ nerwowy, zastosowane obecnie płyny są bardziej bezpieczne i dostępne.

Zalecana przez Dyrektywy EWG metoda badania migracji globalnej do wodnych płynów modelowych omówiona w poprzedniej publikacji [1], a także obecnie opisana metoda oznaczania migracji globalnej do płynów modelowych imitujących środki spożywcze z zawartością tłuszczu, jako proste i wygodne, powinny być możliwie szybko wdrożone do rutynowej kontroli materiałów opakowaniowych i opakowań dokonywanej w ramach nadzoru sanitarnego przez laboratoria Wojewódzkich Stacji Sanitarно-Epidemiologicznych.

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

THE METHOD OF DETERMINATION OF GLOBAL MIGRATION FROM PLASTIC PACKING MATERIALS INTO MODEL FLUIDS SIMULATING FOOD PRODUCTS CONTAINING FAT ACCORDING TO THE DIRECTIVES OF THE EEC COMMITTEE

Summary

A method is described for determination of global migration into model fluids simulating food products with fat of isooctane, 50% and 96% ethanol from 33 samples of foils and laminates used for food packing. Bag, chamber, immersion and padding methods were used.

Most samples complied with the requirements of the EEC Directives and the used method is simple and convenient. It should be introduced promptly for routine control of packing materials in the laboratories of the Province Sanitary-Epidemiological Stations.

PIŚMIENNICTWO

1. *Lewandowska I., Stelmach A., Biernat U., Jurkiewicz M.*, Metodyka oznaczania migracji globalnej do wodnych płynów modelowych, z opakowań z tworzyw sztucznych, zgodnie z zaleceniami Komisji EWG. Roczn. PZH 1995, 46, 271 – 2. 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. – 3. 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. – 4. Directive 80/590/EEC, OJ No L 151, 19.06.1980. – 5. 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. – 6. 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. – 7. 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. – 8. 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. – 9. 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 – 10. Directive 86/388/EEC, OJ No L 228, 14.08.1986.

– 11. 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. – 12. Commission Directive of 23 February 1990 relating to plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, 90/128/EEG, OJ No L 75, 21.03.1990. – 13. 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. – 14. Commission Directive 92/39/EEG of 14 May 1992 amending Directive 90/128/EEG relating to plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, OJ No 168, 23.06.1992. – 15. Richtlinie 93/8/EWG der Kommission vom 15 März 1993 zur Änderung der Richtlinie 82/711/EWG des Rates über die Grundregeln

fur die Ermittlung der Migration von Materialien und Gegenstanden aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, OJ No L 90, 14. 04.1993.- 16. 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. – 17. Practical Guide N.1 CS/PM/2024, Commission of the European Communities, Brussels 2 April 1993: A Practical Guide for users of EEC Directives o Material and Articles Intended to Come Into Contact with Foodstuffs. — 18. Synoptic Document N.6 – CS/PM/2064, Commission of the European Communities 2 April 1993. Draft of Provisional List of Monomers and Additives Used in the Manufacture of Plastics and Coatings Intended to Come Into Contact with Foodstuffs. – 19. Synoptic Document N.7 – CS/PM/2356, Commission of the European Communities, Brussels, 15 May 1994: Draft of Provisional List of Manomers and Additives Used in the Manufacture of Plastics and Coatings Intended to Come Into Contact with Foodstuffs. – 20. Wyd. Metodyczne PZH, 1965 Nr 1/12/, Zeszyt Nr 2.

Otrzymano: 1995.11.28