

IDALIA LEWANDOWSKA-MALINOWSKA, AGNIESZKA STELMACH,
MAŁGORZATA JURKIEWICZ, URSZULA BIERNAT

ZASADY OCENY HIGIENICZNEJ I METODY BADAŃ GUMY
SILIKONOWEJ STOSOWANEJ DO KONTAKTU Z ŻYWNOŚCIĄ
CZ. I. OZNACZANIE SUBSTANCJI ROZPUSZCZALNYCH
W WODNYCH PŁYNACH MODELOWYCH

HYGENIC EVALUATION AND THE ANALYTICAL METHODS FOR THE SILICON
RUBBER INTENDED TO COME INTO CONTACT WITH FOOD
PART I. DETERMINATION OF THE MIGRATION OF THE SOLUBLE
SUBSTANCES IN THE AQUEOUS MODEL FLUIDS

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

Na podstawie dostępnych przepisów legislacyjnych i zaleceń obowiązujących w niektórych krajach Europy i USA dokonano zestawienia wymagań i metod badania dla elastomerów silikonowych stykających się ze środkami spożywczymi. Wobec braku krajowego ustawodawstwa dla ww. materiału podano propozycje zasad oceny i metod badań parametrów jakości zdrowotnej umożliwiających sprawowanie nadzoru nad wyrobami z gumy silikonowej przez Państwową Inspekcję Sanitarną.

Krzem należący do tej samej grupy czteropodstawionych pierwiastków co węgiel, w przyrodzie występuje głównie w postaci nieorganicznych połączeń z tlenem, takich jak krzemionka i krzemiany. Związki te, stanowiące około 25% skorupy ziemskiej, zbudowane na szkielecie siloksanowym, ze względu na swą wyjątkową odporność na wysoką temperaturę są od wieków wykorzystywane przez człowieka i stanowiły materiał do otrzymywania pierwszych tworzyw nieorganicznych jak szkło i różne typy spiekanych materiałów ceramicznych.

Połączenie doskonałej termoodporności nieorganicznych związków krzemu z dobrą plastycznością tworzyw organicznych, będących wielkocząsteczkowymi związkami węgla, stało się podstawą uwiecznionych sukcesem poszukiwań w kierunku tworzenia syntetycznych tworzyw krzemooorganicznych – polisiloksanów, zwyczajowo nazywanych silikonami.

Blisko 100 lat minęło od podjęcia pionierskich prac, w wyniku których uzyskano etylowe i etoksyłowe pochodne nieorganicznych związków krzemu, do chwili wdrożenia w 1943 r. przemysłowych metod wytwarzania silikonów [21, 23, 31].

Stabilność chemiczna i termiczna, szczególnie właściwości fizyczne, mechaniczne, reologiczne, elektryczne i optyczne, zdolności wybiórczego przepuszczania cieczy

i gazów, duża hydrofobowość i aktywność powierzchniowa, a także obojętność fizjologiczna, to cechy które znacznie przekroczyły oczekiwania pierwszych odkrywców materiałów silikonowych.

Cechy te bezsprzecznie przyczyniły się do systematycznego rozszerzania się zakresu stosowania i znaczącego wzrostu produkcji silikonów od 40 ton w 1947 r. do aktualnego poziomu 400 tys. ton w skali roku dla tej grupy materiałów [22, 31].

Już samo zestawienie takich dziedzin działalności człowieka jak astronautyka, elektronika i elektrotechnika, konserwacja zabytków, przemysł zbrojeniowy, odlewniczy, papierniczy, włókienniczy, kosmetyczny, spożywczy, farmaceutyczny i medycyna, w których od wielu lat praktycznie stosowane są różne produkty silikonowe, najlepiej ilustruje dużą wszechstronność wykorzystywania olejów, smarów, szczeliw, żywic, polimerów i kauczków wywodzących się z połączenia szkieletu siloksanowego z różnymi ugrupowaniami atomów węgla.

Tak szeroki zakres stosowania silikonów, zwłaszcza w medycynie i farmacji oraz przemyśle spożywczym i kosmetycznym, wymagał wykonania odpowiednich badań toksykologicznych, pozwalających na określenie wpływu ww. materiałów na organizm człowieka.

Pierwsze badania toksykologiczne silikonów wykonane przez *Rowe'a*, *Spencera* i *Bassa* [21, 23] na przełomie lat 40-tych i 50-tych, były to doświadczenia na szczurach, królikach i świnkach morskich. Zwierzętom tym podawano doustnie, dootrzewnowo, drogą oddechową, a także testowano dermatologicznie i oftalmicznie szereg preparatów takich jak polimetylo- i metylofenylosiloksany oraz metylo- i metylofenylopolisiloksany. Wyniki tych badań pozwoliły na stwierdzenie, że oceniane związki krzemorganiczne z grupy olejów i żywic silikonowych, nie powodują istotnych zmian histopatologicznych w obrębie narządów wewnętrznych oraz niekorzystnych zmian w obrazie krwi, a także charakteryzują się niską toksycznością dla zwierząt użytych do doświadczeń.

Kolejne cytowane przez *Levin'a* [23] wyniki badań wykonanych przez kilkunastu autorów na myszach, szczurach, kotach, psach, królikach i świnkach morskich, którym podawano oprócz olejów i żywic różne typy kauczków silikonowych, a także implantowano pewne rodzaje gumy silikonowej, wykazały, że produkty te podobnie jak inne wysokopolimeryzowane tworzywa sztuczne nie stanowią zagrożenia dla zdrowia poddawanych badaniom zwierząt.

Spośród licznych dziedzin, w których stosuje się elastomery silikonowe dość istotne jest wykorzystanie kauczków silikonowych w przemyśle spożywczym [24, 31].

Elastomery i kauczuki silikonowe są wykorzystywane do produkcji wyrobów stykających się z żywnością od których wymagana jest odporność na wysoką temperaturę, przy jednoczesnym zachowaniu pełnej elastyczności i małej przyczepności (np. uszczelki, membrany, przewody, powłoki do przemysłowych urządzeń dla przemysłu piekarniczego, taśmy transportowe), co w przypadku gumy na bazie kauczuku naturalnego jest zadaniem często niemożliwym do zrealizowania.

W kraju mimo prowadzonej od 1962 r. doświadczalnej produkcji silikonów [32] nie produkuje się kauczków i elastomerów silikonowych do wytwarzania wyrobów stykających się bezpośrednio z żywnością. Aktualnie znajdujące się w obrocie przedmioty użytku o ww. przeznaczeniu, wykonane z gumy silikonowej, w całości pochodzą z importu.

Dotychczas ze względu na brak krajowej produkcji kauczuków silikonowych o ww. przeznaczeniu i ich stosunkowo wysoką cenę w porównaniu z gumą tradycyjną lub innymi elastycznymi polimerami (np. zmiękczonej polichlorkiem winylu), udział tego materiału w opiniowanych przez Państwowy Zakład Higieny wyrobach był bardzo ograniczony.

W związku z powyższym tworzone w przeszłości przepisy [35] nie zawierały wymagań i metod badania wyrobów z gumy silikonowej.

Aktualnie obserwowane szerokie otwarcie rynku na materiały i wyroby pochodzące z importu oraz wyraźnie zwiększona współpraca krajowych firm wytwarzających przedmioty użytku do kontaktu z żywnością z największymi producentami elastomerów silikonowych w Europie i USA, wymaga ustalenia kryteriów oceny i metod badań, które będą mogły być stosowane przez Państwową Inspekcję Sanitarną do kontroli wyrobów z gumy silikonowej, w ramach bieżącego nadzoru nad jakością zdrowotną przedmiotów użytku stykających się ze środkami spożywczymi.

Uregulowania prawne dotyczące elastomerów silikonowych o różnym przeznaczeniu, znane są w takich krajach jak: Niemcy [18], Francja [6, 28], USA [1, 2, 3]. Istnieją również przepisy europejskie [8] i projekty rezolucji [7] uzgodnionych przez kraje Unii Europejskiej oraz projekty norm europejskich [9, 10, 11, 12] zawierające wymagania i metody badań dla gumy silikonowej lub gotowych wyrobów wykonanych z tego materiału.

Przepisy niemieckie dotyczące wymagań dla elastomerów silikonowych używanych w bezpośrednim kontakcie z żywnością [18] precyzyjnie określają jakie substancje wyjściowe i pomocnicze oraz w jakich ilościach, mogą być używane przy produkcji tego materiału.

W odniesieniu do gotowych wyrobów z gumy silikonowej limitowana jest m.in. zawartość katalizatorów pochodnych platyny, utwardzaczy i katalizatorów pochodnych związków tytano- i cyanoorganicznych oraz pozostałość nie przereagowanych środków sieciujących: z grupy nadtlenków, cykloheksyloaminy, butyloaminy i butanonoksydu.

Szczególną grupę stanowią smoczki i gryzaki dla niemowląt oraz ochraniacze sutkowe.

Dla tych wyrobów określone zostały specjalne środki sieciujące oraz wymagania w zakresie pozostałości katalizatorów platynowych, zawartości substancji lotnych, substancji rozpuszczalnych w wodzie i nadtlenków, a także zawartość N-nitrozoamin i prekursorów N-nitrozoamin. Istotnym warunkiem dla elastomerów silikonowych jest zastrzeżenie, że nie mogą one wpływać niekorzystnie na smak i zapach stykających się z nimi środków spożywczych. Zestawienie ww. wymagań, a także informacje dotyczące zalecanych metod badania elastomerów silikonowych podano w Tabeli I.

Francuskie zalecenia dotyczące wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością [6] obejmują swym zakresem takie badania jak: migrację globalną do płynów modelowych zgodnie z Dyrektywą Unii Europejskiej 85/572/EEC [5], obecność nadtlenków i migrację związków cyanoorganicznych. W Stanach Zjednoczonych elastomery silikonowe zgodnie z Code of Federal Regulations, są włączone do grupy wyrobów z naturalnego i syntetycznego kauczuku [3], a także występują jako substancje pomocnicze przy produkcji powłok [2] oraz papieru przeznaczonego do kontaktu z żywnością [1]. Przepisy dotyczące wyrobów z naturalnego i syntetycznego kauczuku precyzują, że

Tabela I. Zestawienie obowiązujących w Niemczech wymagań dla elastomerów silikonowych przeznaczonych do kontaktu z żywnością [18] wraz z danymi dotyczącymi zalecanych metod badania [16, 17, 19, 20]

1) Niekorzystny wpływ na smak i zapach stykających się z gumą	niedopuszczalny
2) Zawartość substancji rozpuszczalnych w wodzie, 3% kwasie octowym i 10% etanolu [20]	0,5%
3) Zawartość substancji lotnych [20]	0,5%
4) Zawartość katalizatorów pochodnych związków platyny [19]	50 mg/kg
5) Zawartość utwardzaczy i katalizatorów pochodnych związków tytano- i cynoorganicznych [19]	1,5%
6) Pozostałość środków sieciujących z grupy nadtlenuków [20]	niedopuszczalna
7) Pozostałość środków sieciujących: cykloheksyloaminy, butyloaminy, butylenonoksydu [20]	niedopuszczalna
8) Zawartość N-nitrozoamin w smoczkach silikonowych [16]	10 µg/kg
9) Zawartość prekursorów N-nitrozoamin w smoczkach silikonowych [16]	200 µg/kg
10) Zawartość N-nitrozoamin w wyrobach z gumy silikonowej (z wyjątkiem smoczków) [17]	1 µg/dm ²

w przypadku elastomerów silikonowych dozwolone są do stosowania w bezpośrednim kontakcie ze środkami spożywczymi pochodne: metylowo-fenylowe, metylowo-winyłowe, metylowo-fluorowe oraz fenylowo-metylowo-winyłowe. Zawartość katalizatorów platynowych w ww. polimerach nie może przekraczać 100 mg/kg, a migracja globalna do wody destylowanej i heksanu może wynosić odpowiednio 20 i 175 mg w przeliczeniu na stopę kwadratową (9,29 dm²) powierzchni badanego wyrobu.

Ponadto projekt rezolucji uzgodnionej przez kraje Unii Europejskiej dotyczący pozostałości substancji pomocniczych w polimerach przeznaczonych do kontaktu z żywnością [7] i kolejne projekty Normy Europejskiej dla smoczków dla niemowląt [9, 10, 11, 12] również zawierają propozycje wymagań dla gumy silikonowej w zakresie: zawartości składników lotnych i rozpuszczalnych związków metali ciężkich (Sb, As, Ba, Cd, Pb, Cr, Hg, Se), a także N-nitrozoamin i prekursorów N-nitrozoamin. Dość istotny problem wymagań i metod oznaczania N-nitrozoamin i związków chemicznych będących prekursorami tworzenia się N-nitrozoamin w elastomerach lub kauczukach, w tym również silikonowych, używanych do wyrobu smoczków, znajduje swoje uregulowania w ustawodawstwie kilku krajów [27] oraz w postaci Dyrektywy Unii Europejskiej z 1993 r. [4]. Dopuszczalne poziomy zawartości tych substancji ilustruje Tabela II.

Tabela II. Dopuszczalne zawartości N-nitrozoamin oraz prekursorów N-nitrozoamin w elastomerach lub kauczukach stosowanych do wyrobu smoczków dla niemowląt [25]

Kraj	Zawartość N-nitrozoamin (µg/kg)	Zawartość prekursorów N-nitrozoamin (µg/kg)
Niemcy	10	200
Szwajcaria	10	200
Dania	5	100
Australia	20	400
Holandia	1	100
USA	60 ^a	–
Kanada	60 ^a	–
Anglia	30 ^b	–
EEC	10	100

a – dopuszczalna zawartość poszczególnych N-nitrozoamin może wynosić nie więcej niż 10 µg/kg

b – dopuszczalna zawartość poszczególnych N-nitrozoamin może wynosić nie więcej niż 15 µg/kg

Na podstawie przepisów dotyczących wymagań dla gumy silikonowej obowiązujących w różnych krajach można stwierdzić, że zakres wymaganych badań jest dość zróżnicowany w zależności od przeznaczenia finalnego wyrobu.

W przypadku elastomerów silikonowych stosowanych do kontaktu z żywnością, najczęściej limitowanymi parametrami określającymi jakość zdrowotną gotowych przedmiotów użytku są:

- 1) ocena organoleptyczna,
- 2) zawartość (%) lub migracja globalna (mg/dm²) substancji rozpuszczalnych w wodzie i wodnych płynach modelowych,
- 3) zawartość substancji lotnych,
- 4) zawartość katalizatorów pochodnych platyny
- 5) zawartość utwardzaczy lub katalizatorów, pochodnych związków tytano- i cynoorganicznych
- 6) pozostałość nie przereagowanych środków sieciujących z grupy nadtlenuków
- 7) pozostałość nie przereagowanych środków sieciujących (cykloheksyloaminy, butyloaminy, butanonoksydu)

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SUBSTANCJI ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE I WODNYCH PŁYNACH MODELOWYCH

Jednym z podstawowych badań zalecanych przy ocenie jakości zdrowotnej gumy silikonowej, jest zawartość lub migracja globalna substancji rozpuszczalnych w wodzie oraz wodnych płynach modelowych. Przepisy niemieckie dotyczące metod badania migracji substancji rozpuszczalnych w wodzie i wodnych płynach modelowych ulegały pewnym zmianom na przestrzeni lat. Początkowo od 1961 r. obowiązującą metodą była

ekstrakcja 10 gramowej próbki rozdrobnionego materiału, przy użyciu 250 ml płynu modelowego (wody destylowanej, 3% kwasu octowego i 10% etanolu) w czasie 5 godzin pod chłodnicą zwrotną, a następnie po przesączeniu i odparowaniu ww. rozpuszczalników, wysuszenie pozostałości do stałej masy w temperaturze 105°C [13, 14].

W 1981 r. w związku z tendencjami do podawania ilości migrujących substancji jako migracji globalnej wyrażonej w mg/dm², do badań elastomerów silikonowych zalecono metodę stosowaną do gumy na bazie kauczuku naturalnego i syntetycznego [19], w której masa próbki była mniej istotna, natomiast ważne było zachowanie stosunku powierzchni próbki do objętości płynów modelowych (1:2) przy czym zalecano, aby objętość płynu modelowego nie była mniejsza od 200 ml. Przepis ten opracowany dla wyrobów z gumy tradycyjnej, dla której obowiązujące dopuszczalne normy migracji określone są w mg/dm² powierzchni [15] sprawiał pewną trudność w odniesieniu do normy migracji dla elastomerów silikonowych wyrażanej w procentach, gdyż nie zawierał adnotacji odwołującej się do wielkości masy próbki, o której wiadomo było tylko, że musi mieć powierzchnię nie mniejszą niż 100 cm². Od roku 1991 [20] przywrócono jako obowiązującą metodę ekstrakcji rozdrobnionej 10 gramowej próbki wyrobów z gumy silikonowej, zachowując dotychczas obowiązującą normę migracji wynoszącą 0,5% w odniesieniu do masy próbki użytej do badań.

PODSUMOWANIE

Na podstawie dokonanego przeglądu wymagań dotyczących jakości zdrowotnej wyrobów z gumy silikonowej przeznaczonych do kontaktu z żywnością, celowe wydaje się objęcie badaniami analitycznymi takich parametrów jak:

- ocena organoleptyczna
- zawartość substancji rozpuszczalnych w wodzie, 3% kwasie octowym i 10% etanolu, a także heksanie, dla wyrobów stykających się z tłuszczami lub środkami spożywczymi zawierającymi tłuszcz
- zawartość substancji lotnych
- zawartość katalizatorów pochodnych związków platyny
- zawartość utwardzaczy i katalizatorów pochodnych związków tytano- i cynoorganicznych
- pozostałość środków sieciujących z grupy nadtlenuków
- pozostałość środków sieciujących: cykloheksyloaminy, butyloaminy, butanonoksydu
- zawartość rozpuszczalnych związków metali ciężkich (As, Pb, Cd, Cr, Sb, Hg, Ba, Se) dla wyrobów barwionych w masie lub wytwarzanych z udziałem wypełniaczy
- zawartość N-nitrozoamin i prekursorów N-nitrozoamin

Konkretne normy zawartości lub migracji poszczególnych składników, powinny być uzgodnione z udziałem przedstawicieli krajowych producentów wyrobów z gumy silikonowej i instytucji reprezentujących resort zdrowia, z uwzględnieniem norm obowiązujących w innych krajach i dokumentów międzynarodowych.

W odniesieniu do metod badania migracji związków rozpuszczalnych w wodzie i wodnych płynach modelowych można stwierdzić, że zalecany w przepisach niemieckich tok postępowania przy badaniu elastomerów silikonowych [20] jest spójny z metodą opublikowaną w kraju [25] dla potrzeb Wojewódzkich Stacji Sanitarno-

Epidemiologicznych. Metoda ta polecana do badania większości tworzyw sztucznych, może być stosowana również przy ocenie wyrobów z gumy silikonowej, w ramach nadzoru nad wyrobami przeznaczonymi do kontaktu z żywnością, sprawowanego przez Państwową Inspekcję Sanitarną.

Do oceny organoleptycznej przedmiotów użytku stykających się ze środkami spożywczymi mogą być wykorzystane metody opublikowane w Wydawnictwach Metodycznych Państwowego Zakładu Higieny [26] lub zawarte w odpowiednich normach przedmiotowych np. dla smoczków [29]. Pozostałe metody zalecane do badania gumy silikonowej będą przedmiotem drugiej części opracowania.

I. Lewandowska-Malinowska, A. Stelmach, M. Jurkiewicz,
B. Biernat

HYGIENIC EVALUATION AND ANALYTICAL METHODS FOR THE SILICON RUBBER INTENDED TO COME INTO CONTACT WITH FOOD. PART I. DETERMINATION OF THE MIGRATION OF THE SOLUBLE SUBSTANCES INTO THE AQUEOUS MODEL FLUIDS

Summary

The review of the regulations for the silicon rubber intended to come into contact with food in some European countries and USA was performed.

On the basis of these regulations the principles of the hygienic evaluation and the analytical models for the testing of silicon rubber and elastomers contacting with food in Poland was presented.

The testing include:

- sensoric analysis
- migration of the soluble substances into aqueous model fluids
- volatile substances
- hardeners
- catalyzers
- migration of certain heavy metals
- N-nitrosamines and N-nitrosatables

Some of these methods have been published in Polish Standards or in the Methodical Publications of the National Institute of Hygiene.

PIŚMIENICTWO

1. Code of Federal Regulations 176.170 „Components of paper and paperboard in contact with aqueous and fatty foods”, 1995, 175.
2. Code of Federal Regulations 175.300 „Resinous and polymeric coatings”, 1995, 146.
3. Code of Federal Regulations 177.2600 „Rubber Articles Intended for Repeated Use” 1995, 306.
4. Commission Directive 93/11/EEC of 15 March 1993 concerning the release of the N-nitrosamines and N-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers, OJ No L 93, 17.04.1994.
5. Council Directive of 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.
6. Decrets et Circulaire du Ministere de l'Agriculture, Brochure J.O. 1227, Janvier 1994.

7. EEC 1992 „Draft resolution on control of aids to polymerisation (technical adjuvans) for plastic materials intended to come into contact with foodstuffs. Adopted by Committee of Ministers at the 482 nd meeting on 19.10.92.
8. European Pharmacopoeia PA/PH/Exp. 3(82)57 Definitive, 22 January 1985, Silicone Elastomers for Closures and Tubing.
9. European Standard, Draft (2) prEN...CEN/TC 252/WG 5/N 76 (E), Soothers for babies and young children. Requirements and test methods, February 1993.
10. European Standard, Draft prEN 1400: 1994E Child care articles. Soothers for babies and young children. Safety requirements and test methods, March 1994.
11. European Standard, Draft (2) prEN 1400 rev, Child care articles. Soothers for babies and young children. Safety requirements and test methods, June 1995.
12. European Standard, Draft (E) prEN 1400, 3 rev, Child care articles. Soothers for babies and young children. Part 3: Chemical requirements and tests, July 1998.
13. *Franck R.*: *Kunststoffe im Lebensmittelverkehr, Empfehlung XV A "Silicone"*, 1966, 6, 51.
14. *Franck R.*: *Kunststoffe im Lebensmittelverkehr, Empfehlung XV B „Untersuchung von Bedarfsgegenstaende aus Silikon-elastomeren"*, 1969, 10, 7.
15. *Franck R.*: *Kunststoffe im Lebensmittelverkehr, Empfehlung XXI A „Bedarfsgegenstaende auf Basis von Natur- und Synthetikgummi"*, 1979, 26, 63.
16. *Franck R.*: *Kunststoffe im Lebensmittelverkehr, Empfehlung XXI B II „Untersuchung von Bedarfsgegenstaenden aus Gummi"*, 1995, 45, 92.
17. *Franck R.*: *Kunststoffe im Lebensmittelverkehr, Empfehlung XXI B „Untersuchung von Bedarfsgegenstaenden aus Gummi"*, 1995, 44, 60.
18. *Franck R.*: *Kunststoffe im Lebensmittelverkehr, Empfehlung XV A „Silicone"*, 1995, 44, 47.
19. *Franck R.*: *„Kunststoffe im Lebensmittelverkehr" Empfehlung XV B „Untersuchung von Bedarfsgegenstaende aus Silikon"*, 1981, 28, 1–14.
20. *Franck R.*: *Kunststoffe im Lebensmittelverkehr, Empfehlung XV B „Untersuchung von Bedarfsgegenstaende aus Silikon Elastomeren"*, 1991, 41, 15.
21. *Freeman G.G.*: *„Silicones. An introduction to their chemistry and applications"*, The Plastics Institute, London 1962.
22. *Guliński J.*: *„Silikony produkty przyszłości"*, *Polimery*, 1996, 41, 58–61.
23. *Levin R.*: *„The Pharmacy of Silicones and their Uses in Medicine"*, London 1958.
24. *Maciejewski J.*: *„Silikony w przemyśle spożywczym"*, WNT Warszawa, 1969.
25. *Metody Badania Wyrobów z Tworzyw Sztucznych*, Wydawnictwa Metodyczne PZH. 1965, Nr 1(12), 5–9.
26. *„Metody Badania Wyrobów z Tworzyw Sztucznych"* 31. Wydawnictwa Metodyczne PZH 1972, Nr 1(40), 49–50.
27. *Morris M.D.*: *„Nitrosoamines in latex and latex vulcanisates"*, *Rubber Consultants*, 22 33. October 1993.
28. *Pharmacopée Française*, Edition No IX „Silicone – Elastomere Reticule a Chaud”.
29. *Polska Norma PN-85/C-94210/03 „Smoczki gumowe. Wymagania i badania"*.
30. *Praca zbiorowa*: *„Tworzywa sztuczne w medycynie"*, WNT Warszawa, 1970.
31. *Rościszewski P.*: *„Zastosowania silikonów"*, WNT Warszawa 1964.
32. *Rościszewski P.* i wsp.: *„Udział prac badawczych i produkcji doświadczalnej IChP w 43. rozpowszechnieniu zastosowań silikonów w Polsce"*, *Polimery* 1997, 42, 288–293.
33. *United States Pharmacopoeia (USP) XXII, Class VI, „Biological Tests – Plastics"*.
34. *„Untersuchung von Kunststoffen soweit sie als Bedarfsgegenstaende im Sinne des 47. Lebensmittelgesetzes verwendet werden"*, *Bundesgesundhbl.* 1961, 4, 189.

35. Wytyczne Ministerstwa Zdrowia i Opieki Społecznej w sprawie wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do produkcji niektórych przedmiotów użytku oraz wyrobu tych przedmiotów, luty 1967.

Otrzymano: 1998.06.14