

KAZIMIERA ĆWIEK-LUDWICKA

POLITEREFTALAN ETYLENU (PET) – ASPEKTY ZDROWOTNE  
I ZASTOSOWANIE DO PAKOWANIA ŻYWNOSCI

POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) – HEALTH ASPECTS AND FOOD  
PACKAGING APPLICATION

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

*Omówiono otrzymywanie politereftalanu etylenu (PET), jego właściwości i zastosowanie do wytwarzania opakowań żywności. Zwrócono uwagę na aspekty zdrowotne wynikające z migracji składników opakowania do żywności oraz konieczność sprawdzania zgodności wyrobów z ustalonymi wymaganiami.*

Politereftalan etylenu (PET) jest tworzywem sztucznym należącym do poliestrów, który w ciągu ostatnich lat, dzięki korzystnym właściwościom fizycznym, znalazł szerokie zastosowanie jako opakowanie przeznaczone do żywności.

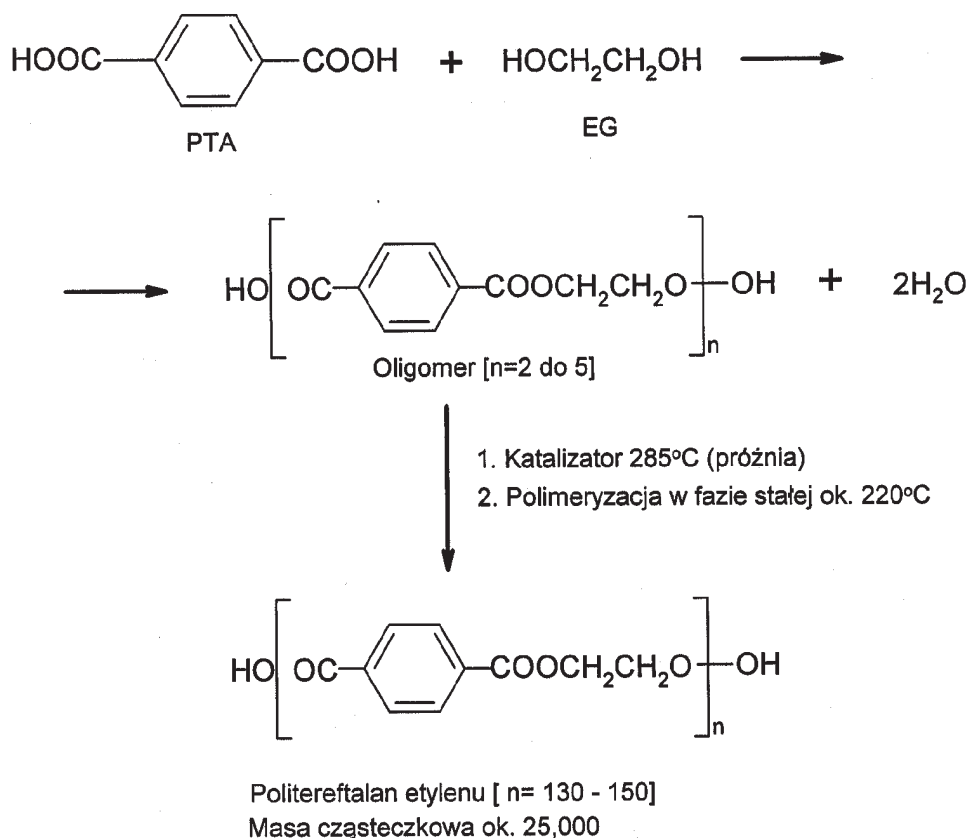
Popularność PET jako materiału opakowaniowego wynika z szeregu istotnych właściwości tego polimeru, a szczególnie przezroczystości podobnej do szkła i niewielkiej masy, co w połączeniu z elastycznością i odpornością mechaniczną sprawia, że opakowania z tego tworzywa są odporne na stłuczenia. Stanowi dobrą barierę dla gazów co umożliwia wykorzystywanie PET do produkcji opakowań przeznaczonych do pakowania i przechowywania napojów gazowanych. PET może być także stosowany w połączeniu z innymi materiałami m. in. z surowcami tekstylnymi, co wpływa na wzmocnienie wytrzymałości tkanin [11, 13].

#### **Otrzymywanie**

Politereftalan etylenu odkryty został w latach 50. Początkowo stosowany był do wyrobu cienkich folii, a następnie modyfikowany i wzmacniany poprzez dodatek włókna szklanego. Na początku lat 70. w procesie produkcji PET zastosowano nowe technologie umożliwiające uzyskanie tworzywa o trójosiowej orientacji struktury polimeru, dzięki czemu udało się otrzymać produkt z wyglądu przypominający szkło, lecz znacznie lżejszy i nietłukący. Zapoczątkowało to szerokie wykorzystanie tego tworzywa jako materiału opakowaniowego zastępującego opakowania szklane.

PET otrzymuje się w wyniku reakcji kwasu tereftalowego (PTA) lub jego estru – dimetylotereftalanu (DMT) z glikolem etylenowym (EG) w obecności katalizatora metalicznego. Jako katalizator najczęściej używany jest trójtlenek antymonu, chociaż mogą być także wykorzystywane sole tytanu, germanu, kobaltu, manganu, magnezu

i cynku. Pewne ilości katalizatora mogą pozostawać w finalnym wyrobie, co należy brać pod uwagę przy ocenie jakości zdrowotnej wyrobów wytwarzanych z użyciem tego polimeru. Schemat reakcji otrzymywania PET podano na ryc. 1 [11].



Ryc. 1. Schemat otrzymywania PET z kwasu tereftalowego (PTA) i glikolu etylenowego (EG)  
Scheme of formation of PET from terephthalic acid (PTA) and ethylene glycol (EG)

PET, polimer o wysokiej masie cząsteczkowej wynoszącej około 25000, otrzymywany jest w drugim etapie polikondensacji. W procesie tym usuwane są lotne zanieczyszczenia – aldehyd octowy i wolne glikole. Pozostałości glikolu etylenowego usuwane są w procesie destylacji próżniowej, natomiast kwasu tereftalowego w wyniku wielokrotnej krystalizacji. Po uformowaniu polimeru usunięcie z niego pozostałości zanieczyszczeń jest bardzo trudne, dlatego też, podstawowe znaczenie ma stosowanie do produkcji tego tworzywa surowców wyjściowych o odpowiednio wysokiej czystości, co jest niezbędne do otrzymania polimeru o jakości jaka jest wymagana w przypadku produkcji opakowań żywności.

### Właściwości i zastosowanie

Politereftalan etylenu dzięki wysokiej masie cząsteczkowej charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi zapewniającymi mu odpowiednią giętkość [11,13]. Ponadto charakteryzuje się twardą powierzchnią, dobrymi właściwościami poślizgowymi i dielektrycznymi oraz odpornością chemiczną na słabe kwasy i roztwory zasad, oleje i tłuszcze. Nie jest odporny na stężone kwasy i roztwory zasad, długotrwałe działanie gorącej wody. Sterylizację wyrobów z PET prowadzi się a atmosferze tlenu etylenu lub poprzez napromienianie [13]. PET jest przetwarzany głównie metodą wtrysku w temperaturze 260–290°C, natomiast metodą wytłaczania formuje się folie, płyty i włókna. W celu zwiększenia wytrzymałości mechanicznej folię poddaje się orientacji dwuosiowej przez rozciąganie.

PET należy do polimerów półkryształicznych, który po ogrzaniu do temperatury powyżej 72°C topi się zmieniając postać z twardego, podobnego do szkła materiału, w strukturę elastyczną, podobną do gumy. W takiej postaci wielkocząsteczkowe łańcuchy polimeru dają się formować poprzez rozciąganie w jednym kierunku tworząc włókna lub w dwóch kierunkach dając w rezultacie folie lub butelki. Szybkie schłodzenie materiału powoduje, że zastygając daje w efekcie trwale uformowane opakowania, np. butelki, słoiki, pojemniki. Przetrzywanie materiału w stanie rozciągnięcia w temperaturze powyżej 72°C prowadzi do jego stopniowej krystalizacji powodującej zmętnienie, zwiększenie kruchości i zmniejszenie elastyczności. W takiej postaci jest on znany jako krystaliczny PET (CPET), tworzywo, które jest bardziej odporne na wysoką temperaturę i znajduje zastosowanie w produkcji tacek i pojemników wykorzystywanych w gastronomii jako opakowania jednorazowego użytku do dań gotowych umożliwiających podgrzewanie np. w kuchenkach mikrofalowych i wyrobów cukierniczych sprzedawanych na wynos [1, 2, 9, 11].

Do celów termoformowania wykorzystuje się PET zawierający niewielką ilość komonomeru – kwasu izoftalowego, czyli APET. Wyroby z APET przy podgrzaniu powyżej temperatury zeszklenia lub gdy są wolno schładzane stopniowo krystalizują.

Amorficznym poliestrem w każdych warunkach jest PETG (kopolimer kwasu tereftalowego z dwoma glikolami etylenowymi i dimetanolocykloheksanem). W odróżnieniu od APET zawartość komonomeru w PETG jest wyższa i może dochodzić nawet do 30%. PETG charakteryzuje się dobrymi właściwościami optycznymi natomiast gorszymi barierowymi, jego przetwórstwo jest łatwiejsze, głównie z powodu niższej temperatury mięknięcia. PETG wykorzystywany jest do produkcji sztywnych folii do termoformowania oraz butelek, otrzymywanych z preform metodą rozdmuchu i rozciągania [5, 13]. Butelki z PET formuje się w dwuetapowym procesie wtrysku i rozdmuchiwania połączonym z dwuosiowym orientowaniem [13].

W procesie wytwórczym stosuje się jednak wiele modyfikacji umożliwiających uzyskanie produktów o właściwościach umożliwiających różnorodne ich zastosowanie. Zwykle dotyczy to modyfikacji formy polimeru w celu uzyskania PET o różnej postaci krystalicznej. Dla przykładu niska zawartość komonomeru kwasu izoftalowego obniża zakres krystaliczności i pozwala uzyskać butelki o grubszych ściankach, arkusze i folie. Podwyższenie zakresu krystaliczności powoduje zmniejszenie deformacji wyrobu w podwyższonych temperaturach [13].

Właściwości fizykochemiczne PET powodują, że dodatek plastyfikatorów, przeciwutleniaczy czy stabilizatorów do tego tworzywa jest zbędny [11, 12].

W zależności od technologii formowania z politereftalanu etylenu uzyskuje się butelki, słoiki, pojemniki, tacki lub cienkie orientowane folie, z których wykonuje się torebki, a właściwości wyrobów zależą od temperatury i czasu w jakim odbywa się ostateczne formowanie wyrobu [1, 2, 5, 10, 13].

Najczęstsze zastosowania opakowań z PET w zależności od rodzaju żywności podano w tabeli I.

Tabela I. Zastosowanie opakowań PET do żywności [11]  
PET packaging in food application [11]

Rodzaj opakowania	Rodzaj żywności (przykłady zastosowania)
Butelki	Napoje, soki owocowe, wody mineralne (niegazowane i gazowane), piwo, oleje jadalne, sosy.
Słoiki	Dżemy, owoce suszone, produkty spożywcze suche, sypkie.
Tacki	Dania gotowe do odgrzewania w kuchenkach mikrofalowych, wyroby cukiernicze i piekarnicze, warzywa, owoce.
Folie i folie metalizowane	Produkty do gotowania w torebkach, przekąski, orzechy, słodczyce, wyroby cukiernicze trwałe, lody.
Wyroby z PET z dodatkową barierą tlenu	Piwo, próżniowo pakowane przetwory mleczarskie np. sery, przetwory mięsne, wino w opakowaniach typu 'bag in box', kawa, ciastka, syropy.

### Aspekty zdrowotne

W powszechnie panującej opinii opakowania z PET uważane są za zupełnie nieszkodliwe, ponieważ wyglądem przypominają szkło, a przy ich produkcji nie stosuje się dodatku przeciwutleniaczy i nie wydzielają wyraźnego zapachu, jak np. polistyren wpływając na zmianę cech organoleptycznych opakowanego produktu [9, 12].

Jednym z podstawowych aspektów oceny ryzyka dla zdrowia, jakie należy brać pod uwagę w przypadku opakowań żywności, jest określenie wzajemnych relacji między materiałem opakowaniowym a żywnością wchodzącą z nim w bezpośredni kontakt. Ze względów zdrowotnych nie jest pożądana zarówno migracja substancji z materiału opakowaniowego do żywności jak również wnikanie składników żywności do struktury wewnętrznej materiału opakowaniowego. Jednak istnieje możliwość przenikania (migracji) składników opakowań do żywności, dlatego w każdym przypadku należy dokonywać oceny jej wielkości w celu określenia istotności zagrożenia z punktu widzenia ochrony zdrowia konsumenta. Proces migracji dotyczy substancji niskocząsteczkowych oraz lotnych. Sam PET jako polimer wielkocząsteczkowy nie budzi zastrzeżeń pod względem zdrowotnym [11].

Mając na względzie zapewnienie bezpieczeństwa dla zdrowia konsumenta przepisy prawne Unii Europejskiej określają dopuszczalne limity migracji substancji chemicznych z materiałów opakowaniowych do żywności wychodząc z podstawowego założenia Dyrektywy ramowej 89/109/EEC, zgodnie z którym z wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością nie mogą migrować substancje w ilościach stanowiących

zagrożenie dla zdrowia lub powodujących niepożądane zmiany składu żywności pozostającej w kontakcie z tymi wyrobami lub zmiany jej cech organoleptycznych [3].

W celu ochrony zdrowia konsumenta ustawodawstwo UE określa:

- 1) wykaz substancji, których stosowanie jest dozwolone w procesie wytwarzania i przetwarzania tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością (lista pozytywna),
- 2) wymagania dla finalnego wyrobu w zakresie:
  - limitu migracji globalnej, stanowiącej masę wszystkich substancji przenikających do żywności lub płynów modelowych, zalecanych w tego typu badaniach,
  - limitu migracji specyficznej (SML – *Specific Migration Limit*) dla tych substancji, których przenikanie z opakowania do żywności w większych ilościach mogłoby stanowić zagrożenie dla zdrowia.

W Unii Europejskiej substancje chemiczne dozwolone do tworzyw sztucznych przewidzianych do kontaktu z żywnością, przed umieszczeniem na liście pozytywnej oceniane są przez Komitet Naukowy ds. Żywności (SCF) Komisji Europejskiej [4]. Dopuszczalny limit migracji globalnej dla wyrobów z tworzyw sztucznych do kontaktu z żywnością wynosi 10 mg/dm<sup>2</sup> powierzchni lub 60 mg/kg żywności lub płynu modelowego imitującego żywność. Limity migracji specyficznej są zróżnicowane, a ich wielkość ustalana jest dla danej substancji na podstawie badania migracji i oceny toksykologicznej [4, 7]

Wszystkie substancje stosowane do produkcji PET, takie jak pochodne kwasu ftalowego, glikol etylenowy lub dietylenowy i rozpuszczalnik organiczny, zazwyczaj 1,4-bis(hydroksymetylo)cykloheksan były oceniane przez SCF i są zamieszczone w dyrektywie 2002/72/EC w Sekcji A dotyczącej wykazu dozwolonych monomerów i innych substancji wyjściowych [4, 6].

Limity migracji specyficznej (SML) dla substancji dozwolonych do stosowania przy produkcji PET określone zostały przez Komisja Europejską i podane są w dyrektywie 2002/72/EC [4]. Wymieniono je w tabeli II.

Tabela II. Limity migracji specyficznej dla substancji dozwolonych w opakowaniach PET do żywności  
Specific migration limits (SMLs) for the authorised substances in food contact PET packaging

Nazwa substancji	Limit migracji specyficznej (SML)
Kwas tereftalowy (nr ref. 24910)	– 7,5 mg/kg
Ester dimetylowy kwasu tereftalowego (nr ref. 24970)	– brak SML
Kwas izoftalowy (nr ref. 19150)	– 5 mg/kg
Ester dimetylowy kwasu izoftalowego (nr ref. 19210)	– 0,05 mg/kg
Glikol etylenowy (nr ref. 16990)	– 30 mg/kg (sam lub łącznie z glikolem dietylenowym)
Glikol dietylenowy (nr ref. 15760)	– 30 mg/kg (sam lub łącznie z glikolem etylenowym)
Aldehyd octowy (nr ref. 10060)	– 6 mg/kg
1,4-bis(hydroksymetylo)cykloheksan (nr ref. 13390)	– brak SML

Badania migracji globalnej i migracji specyficznej substancji z finalnych wyrobów do kontaktu z żywnością przeprowadzane w celu sprawdzenia zgodności z dopuszczalnymi limitami migracji lub zawartości, zgodnie z zaleceniami UE, powinny być wykonywane, w warunkach odpowiadających rzeczywistemu wykorzystywaniu wyrobu oraz z użyciem płynów modelowych imitujących działanie różnych rodzajów żywności [7]. Jako płyny modelowe zalecane są do stosowania:

- woda destylowana lub inna o równoważnej jakości
- 3% kwas octowy
- 10% etanol lub o wyższym stężeniu odpowiadającym rzeczywistej jego zawartości w produkcie
- oliwa z oliwek, olej słonecznikowy, olej kukurydziany.

Niezależnie od potencjalnej migracji substancji z opakowania wykonanego z politereftalanu etylowego, tworzywo to może ulegać termicznej degradacji, w wyniku czego powstają pewne ilości aldehydu octowego ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ). Istotne znaczenie ma zatem kontrola tego związku, gdyż podwyższona jego zawartość może wpływać niekorzystnie na cechy organoleptyczne produktów spożywczych przechowywanych w opakowaniach z tego tworzywa zmieniając ich smak i zapach [11]. Dopuszczalny limit migracji specyficznej dla aldehydu octowego wynosi 6 mg/kg.

Pewien niepokój może także budzić trójtlenek antymonu stosowany jako katalizator w procesie wytwarzania PET, na którego pozostałość w wyrobie może być narażony konsument żywności.

Listy substancji dozwolonych do tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością uwzględniane są także przepisach krajowych, które w pełni implementują wymagania zawarte w przepisach UE [14].

Przy ocenie narażenia na substancje chemiczne przenikające z opakowania istotne znaczenie ma zarówno rodzaj materiału opakowaniowego jak i rodzaj żywności (sucha, kwaśna, zawierająca alkohol lub tłuszcz), a także rzeczywiste warunki (czas, temperatura) wykorzystywania, które wpływają na wielkość zachodzącej migracji.

Istotnym elementem oceny przydatności pod względem zdrowotnym materiału opakowaniowego do kontaktu z żywnością jest badanie migracji globalnej i specyficznej oraz cech sensorycznych, których zmiany mają znaczenie dla oceny ryzyka, mogą bowiem świadczyć o uwalnianiu szkodliwych substancji [8].

W przypadku opakowań z tworzyw sztucznych, a zwłaszcza opakowań z PET, które powszechnie stosowane są do pakowania napojów, jednym z istotniejszych problemów są ograniczenia dotyczące stosowania surowców pochodzących z recyklingu.

W Unii Europejskiej nie istnieją przepisy regulujące stosowanie surowców z recyklingu do wytwarzania wyrobów przeznaczonych do bezpośredniego kontaktu z żywnością. Jednak w praktyce wielu państw nie dopuszcza się możliwości ponownego wykorzystywania opakowań z tworzyw sztucznych, w tym PET, dla celów przemysłu spożywczego. Nie zezwala się także na wykorzystanie wtórnie granulowanego tworzywa do produkcji nowych opakowań żywności.

K. Ćwiek-Ludwicka

## POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) – HEALTH ASPECTS AND FOOD PACKAGING APPLICATION

## Summary

Polyethylene terephthalate (PET) due to its physicochemical properties, especially rigidity and glass-like transparency is widely used as food packaging material. The relevant legislation states that substances may not migrate from food contacting materials in quantities that may cause undesirable changes in organoleptic properties of food coming into contact with such material. The lists of substances authorised for food contact plastic materials and requirements for the final product were established. The requirements concern global migration limits (60 mg/kg or 10 mg/dm<sup>2</sup>) and specific migration limits (SML) set for substances which, when migrate into food in greater quantities may cause risk for human health. For the products manufactured from PET the specific migration limits were set for terephthalic acid (7,5 mg/kg), for isophthalic acid (5mg/kg), for isophthalic acid dimethyl ester (0,05 mg/kg) and for ethylene and diethylene glycol (30 mg/kg). PET may undergo thermal degradation resulting in formation of acetaldehyde, which may influence organoleptic characteristics of packaged foods changing taste and smell.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Ashby R.*: Migration from polyethylene terephthalate under all condition of use. *Fd Add. Contam.* 1988, vol. 5, Supplement No 1, 485–492.
2. *Begley T.H., Hollifield H.C.*: Evaluation of polyethylene terephthalate cyclic trimer migration from microwave food packaging using temperature-time profiles. *Fd Add. Contam.* 1990, Vol. 7, No 3, 339–346.
3. Council Directive Council Directive 89/109/EEC 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. *Official Journal of the European Communities*, No L 40/38, 11.02.1989.
4. Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official Journal of the European Communities*. L 220/18, 15.08.2002.
5. *Czerniawski B., Michniewicz M.* (red.): *Opakowania żywności.*, Agro Food Technology, Czeladź, 1998, 227–228.
6. *Ćwiek-Ludwicka K., Stelmach A., Jurkiewicz M., Karłowski K., Pótorak H., Mazańska M.*: *Materiały i wyroby do kontaktu z żywnością. Tworzywa sztuczne. Cz. 1. Substancje dozwolone do produkcji materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością.* Wydawnictwa Metodyczne Państwowego Zakładu Higieny, Warszawa 2002.
7. *Ćwiek-Ludwicka K., Jurkiewicz M., Stelmach A.*: *Materiały i wyroby do kontaktu z żywnością. Tworzywa sztuczne Cz. 2. Badania migracji globalnej i specyficznej. Zasady ogólne.* Wydawnictwa Metodyczne Państwowego Zakładu Higieny, Warszawa, 2002.
8. *Ćwiek-Ludwicka K., Stelmach A.*: *Chemiczne składniki opakowań żywności a ocena ryzyka dla zdrowia.* Ogólnopolska Konferencja Naukowa pt. *Chemiczne zanieczyszczenia środowiska – szacowanie ryzyka.* Pułtusk 8–9 maj 2003, *Roczn. PZH* 2003, 54, Supl. 71–72.
9. *Janicki A., Ćwiek-Ludwicka K.*: *Opakowania do żywności.* W: *Towaroznawstwo żywności przetworzonej.* F. *Świdorski* (red.). Wydawnictwo SGGW, Warszawa 1999, 48–60.
10. *Jenkins W.A, Harrington J.P.*: *Packaging foods with plastics.* Technomic Publishing Co. Inc. Lancaster, Basel, 1991, 52–55.
11. *Packaging Materials. 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packaging Applications.* ILSI Europe Report Series, Brussels 2000.

12. *Piekacz H.*: Ocena higieniczna politereftalanu etylenowego. *Roczn. PZH* 1974, 25, 281–285.
13. *Szlezynghier W.*: Poliestry. W: *Tworzywa sztuczne. Tom 1*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej. Rzeszów 1996, 379–391.
14. Ustawa z dnia 6 września 2001 r. o materiałach i wyrobach przeznaczonych do kontaktu z żywnością. *Dz. U* z 2001 nr 128, poz. 1408.

Otrzymano: 2003.01.09