

KAZIMIERA ĆWIEK-LUDWICKA, AGNIESZKA STELMACH, MAŁGORZATA MAZAŃSKA,  
MAŁGORZATA JURKIEWICZ, HANNA PÓŁTORAK

OZNACZANIE MIGRACJI GLOBALNEJ Z OPAKOWAŃ ZYWNOCI  
DO WODNYCH PYNW MODELOWYCH METODAMI ZALECANYMI  
W UNII EUROPEJSKIEJ

DETERMINATION OF THE OVERALL MIGRATION FROM FOOD PLASTIC  
PACKAGING INTO THE AQUEOUS FOOD SIMULANTS USING THE EU METHODS

Zakład Badania ywnoci i Przedmiot Użytku  
Państwowy Zakład Higieny  
00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24  
Kierownik: doc. dr hab. K. Karłowski

*Zbadano migracj globalną z wybranych opakowań z tworzyw sztucznych z zastosowaniem wodnych pynw modelowych imitujących działanie środków spożywczych metodami zalecanymi w Unii Europejskiej. Warunki badania (czas i temperatura kontaktu powierzchni opakowania z płynem modelowym) odpowiada rzeczywistym warunkom użytkowania badanych opakowań. Oznaczona migracja globalna z próbki badanych opakowań byla niska, znacznie poniżej dozwolonego limitu migracji globalnej (10 mg/dm<sup>2</sup>).*

WSTEP

Opakowania ywnoci, zgodnie z przepisami, powinny być wytwarzane z przestrzeganiem zasad dobrej praktyki produkcyjnej (GMP). Nie mogą one powodowa niekorzystnych zmian cech organoleptycznych stykającej się z nimi ywnoci, zmian w jej składzie oraz uwalnia do ywnoci składników materiału opakowaniowego w ilościach stanowiących zagrożenie dla zdrowia [4, 13, 14]. W celu ochrony zdrowia konsumenta w przepisach określono dopuszczalne limity migracji globalnej i specyficznej substancji przenikających z materiałów opakowaniowych do ywnoci lub ich pozostaoci w finalnym wyrobie [2-4, 6-8, 13].

Migracja globalna stanowi sumę nielotnych niskocząsteczkowych składników opakowania uwalnianych do ywnoci lub płynu modelowego imitującego działanie określonego rodzaju ywnoci. Dopuszczalny jej limit wynosi 10 mg/dm<sup>2</sup> powierzchni wyrobu lub 60 mg/kg środka spożywczego [3, 13]. Migracja specyficzna dotyczy danej substancji dozwolonej do stosowania.

W badaniach migracji substancji z materiałów opakowaniowych przeznaczonych do kontaktu z ywnoci wykorzystywane są płyny modelowe (woda destylowana, 3% kwas octowy, 10% etanol, oliwa z oliwek) imitujące działanie środków spożywczych. Zgodnie

z przyjętymi zasadami, płyn modelowy powinien odpowiadać rodzajowi produktu spożywczego, który będzie miał kontakt z opakowaniem, natomiast czas i temperatura badania powinny uwzględniać rzeczywiste warunki wykorzystywania opakowań [1, 3, 13]. Wybór metody badania migracji (torebkowa, komorowa, napełniania, zanurzeniowa) wg norm PN-EN serii 1186 powinien uwzględniać zasadę, że z płynem modelowym ma kontaktować się tylko ta powierzchnia opakowania, która w warunkach wykorzystywania będzie stykać się z żywnością [9–12].

Badanie migracji globalnej polega na wagowym oznaczeniu pozostałości niskocząsteczkowych substancji wchodzących w skład badanego materiału opakowaniowego, po działaniu na powierzchnię próbki badanego wyrobu płynem modelowym w określonych warunkach czasu i temperatury.

Celem pracy było oznaczanie migracji globalnej z wybranych opakowań wykonanych z różnych tworzyw sztucznych do wodnych płynów modelowych imitujących żywność, metodami zaleceniami w Unii Europejskiej. Zbadane opakowania oceniono pod względem jakości zdrowotnej i spełniania wymagań w zakresie dopuszczalnego limitu migracji globalnej.

## MATERIAŁ I METODY

### Materiał do badań

Materiał do badań stanowiły następujące opakowania z tworzyw sztucznych:

- 1) osłonki poliamidowe (bezbarwne i barwione) stosowane do pakowania wędlin,
- 2) kubeczki polistyrenowe (białe i zielone) przeznaczone do pakowania przetworów mleczarskich (kefir, jogurt, śmietana),
- 3) woreczki polietylenowe (bezbarwne) do pakowania artykułów spożywczych,
- 4) folia wielowarstwowa barierowa (biała), matowa od strony przeznaczonej do kontaktu z żywnością.

### Warunki badania migracji

Badania migracji globalnej z badanych próbek opakowań żywności do wodnych płynów modelowych wykonywano zgodnie z procedurą badawczą podaną w serii norm PN-EN 1186 – części 1, 5, 7, 9 [9–12].

Warunki badania migracji oraz płyny modelowe dobierano w taki sposób, aby odpowiadały one warunkom rzeczywistego wykorzystywania badanych opakowań w kontakcie z określonymi produktami spożywczymi lub grupami produktów. Zastosowane płyny modelowe, warunki i metody badania podano w tabeli I.

W przypadku próbek osłonek poliamidowych do wędlin, w badaniach uwzględniono czas i temperaturę obróbki termicznej produktów po zapakowaniu produktu (1h w 80 °C), a następnie dalej kontynuowano badania w standardowych warunkach przez 10 dni w temperaturze 40 °C oraz w odpowiadających im warunkach alternatywnych przez 2 dni w temperaturze 70 °C.

Do badania osłonek poliamidowych i woreczków polietylenowych wykorzystano metodę torebkową. Z badanych próbek materiałów opakowaniowych poprzez zgrzanie boków przygotowywano torebki o powierzchni 1 dm<sup>2</sup>, napełniano płynem modelowym (woda destylowana) i po zamknięciu umieszczano w suszarce.

Osłonki pozostawiano w temperaturze 80 °C przez 1 godzinę, a następnie w temperaturze 40 °C przez 10 dni. Dodatkowo, torebki po napełnieniu płynem modelowym pozostawiano w temperaturze 80 °C przez 1 godzinę i dalej kontynuowano ogrzewanie w temperaturze 70 °C przez 2 dni.

Torebki z próbek woreczków polietylenowych, przygotowane w identyczny sposób, po napełnieniu płynem modelowym (woda destylowana) pozostawiono przez 2 dni w temperaturze 40 °C. Po upływie

Tabela I. Warunki i metody badania migracji  
Conditions and methods of migration testing

Rodzaj opakowania	Metoda oznaczania	Płyn modelowy	Czas i temperatura badania
Oślonki poliamidowe	wg PN-EN 1186-7 (torebkowa)	woda destylowana	1 h – 80 °C + 10 dni – 40 °C oraz 1 h – 80 °C + 2 dni – 70 °C
Kubeczki polistyrenowe	wg PN-EN 1186-9 (napełniania)	3% kwas octowy	10 dni – 40 °C oraz 2 dni – 70 °C
Woreczki polietylenowe	wg PN-EN 1186-7 (torebkowa)	woda destylowana	2 dni – 40 °C
Folia wielowarstwowa	wg PN-EN 1186-5 (komorowa)	woda destylowana 3% kwas octowy	2 dni – 70 °C 2 dni – 70 °C

określonego czasu płyn modelowy z torebek przenoszono do parownic, odparowywano na łaźni wodnej do sucha i pozostałość suszono do stałej masy.

Próbki kubków polistyrenowych badano stosując metodę napełniania. Próbki badanych kubków o pojemności 180 ml (białe) i 160 ml (zielone) napełniano do poziomu 5 mm poniżej górnej krawędzi 3% kwasem octowym, przy czym, aby zgodnie z procedurą badawczą, uzyskać do jednego oznaczania odpowiednią ilość płynu modelowego, napełniano po 2 kubki. Po napełnieniu kubki przykrywano szkiełkami zegarkowymi i pozostawiano przez 10 dni w temperaturze 40 °C oraz w odpowiadających im warunkach alternatywnych przez 2 dni w temperaturze 70 °C. Następnie odpowiednio po 2 i 10 dniach płyn modelowy z obu kubków zlewano do jednego naczynia szklanego i pobierano 200 ml do oznaczania migracji.

Folię wielowarstwową badano stosując metodę komorową, w której z płynem modelowym kontaktowała się tylko ta powierzchnia badanego materiału, która w rzeczywistości ma kontakt z żywnością. Próbki folii umieszczono w specjalnie przeznaczonych do tego celu komorach pomiarowych, napełniano odpowiednimi płynami modelowymi (woda destylowana i 3% kwas octowy) i pozostawiono na 2 dni w temperaturze 70 °C. Następnie płyn modelowy z każdej komory przenoszono do oddzielnych parownic, odparowywano na łaźni wodnej i pozostałość suszono do stałej masy.

Równolegle przygotowywano próbki odczynnikowe, które stanowiły płyny modelowe (woda destylowana i 3% kwas octowy) i po odparowaniu ich do sucha suszono do stałej masy.

### Oznaczanie migracji globalnej

Oznaczanie migracji globalnej z badanych opakowań żywności do wodnych płynów modelowych (woda destylowana oraz 3 % kwas octowy) wykonywano postępując zgodnie z procedurą badawczą opisaną w normie PN-EN 1186 – części 1, 5, 7, 9 [9–12].

Po 2 i 10 dniach kontaktu badanych wyrobów z płynami modelowymi, płyny przenoszono do parowniczek, uprzednio wysuszonych do stałej masy, odparowywano do sucha, a suche pozostałości po wysuszeniu do stałej masy ważono z dokładnością do 0,1 mg.

Migrację globalną z badanych materiałów oznaczano dla każdego rodzaju próbek przygotowanych w trzech powtórzeniach. Masę suchej pozostałości oznaczano również dla próbek odczynnikowych po odparowaniu płynu modelowego.

### Kontrola jakości wyników

Wiarygodność wyników uzyskanych w niniejszych badaniach zastosowanymi metodami została potwierdzona uczestnictwem z wynikiem pozytywnym w międzynarodowych badaniach porównawczych

w zakresie badania migracji globalnej, organizowanych w ramach FAPAS (*Food Analysis Performance Assessment Scheme*) przez Centralne Naukowe Laboratorium (*Central Science Laboratory*) w Anglii.

### Obliczanie wyników

Wyniki podano w  $\text{mg}/\text{dm}^2$  powierzchni wyrobu, jako średnią z trzech oznaczeń.

Wielkość migracji globalnej obliczano wg wzoru:

1) w badaniu przy zastosowaniu metody komorowej i torebkowej [10, 11]

$$M = \frac{(m_a - m_b) \cdot 1000}{S}$$

gdzie:

$M$  – migracja globalna do płynu modelowego, w  $\text{mg}/\text{dm}^2$  powierzchni próbki przeznaczony do kontaktu z żywnością [ $\text{mg}/\text{dm}^2$ ]

$m_a$  – masa pozostałości otrzymanej po odparowaniu płynu modelowego, którym była napełniona torebka [g]

$m_b$  – masa pozostałości otrzymana po odparowaniu płynu modelowego (ślepa próba) [g]

$S$  – pole powierzchni badanej próbki, która pozostawała w kontakcie z płynem [ $\text{dm}^2$ ]

2) w badaniu przy zastosowaniu metody napełniania wyrobów, których pojemność jest mniejsza niż 200 ml [12]

$$M = \frac{(m_a - m_b) \cdot 1000}{s \cdot N}$$

gdzie:

$M$  – migracja globalna do płynu modelowego [ $\text{mg}/\text{dm}^2$ ]

$m_a$  – masa pozostałości z badanej próbki po odparowaniu płynu modelowego, którym był napełniony wyrób [g]

$m_b$  – masa pozostałości z płynu modelowego (ślepa próba), którego ilość odpowiadała ilości płynu modelowego użytego do napełnienia badanej próbki [g]

$s$  – pole powierzchni jednego badanego wyrobu [ $\text{dm}^2$ ]

$N$  – liczba wyrobów poddanych działaniu płynu modelowego

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Uzyskane wyniki oznaczania migracji globalnej z badanych opakowań z tworzyw sztucznych przeznaczonych do żywności przedstawiono w tabelach II – V.

Otrzymane wyniki oznaczania migracji globalnej do wodnych płynów modelowych z badanych próbek opakowań z tworzyw sztucznych w warunkach badania odpowiadających rzeczywistemu wykorzystaniu opakowania były niskie (0,1 – 2,9  $\text{mg}/\text{dm}^2$ ), znacznie poniżej dopuszczalnego limitu (10  $\text{mg}/\text{dm}^2$ ), z wyjątkiem bardzo wysokiej migracji globalnej do 3% kwasu octowego z folii wielowarstwowej stwierdzanej w zakresie 238,4 – 262,2  $\text{mg}/\text{dm}^2$ .

Zbadana migracja globalna z próbek osłonek poliamidowych (bezbarwnych i barwionych) do wody destylowanej wynosiła 0,5  $\text{mg}/\text{dm}^2$  – 2,9  $\text{mg}/\text{dm}^2$ .

W przypadku kubków polistyrenowych oznaczona migracja globalna do 3 % kwasu octowego mieściła się w zakresie 0,1  $\text{mg}/\text{dm}^2$  – 0,3  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , przy czym niższa (0,1  $\text{mg}/\text{dm}^2$ ) w standardowych warunkach badania przez 10 dni w temperaturze 40 °C, a wyższa (0,3  $\text{mg}/\text{dm}^2$ ) w warunkach uznanych za alternatywne przez 2 dni w temperaturze 70 °C.

Tabela II. Migracja globalna z osłonek poliamidowych do wody destylowanej (mg/dm<sup>2</sup>)  
Overall migration from polyamide casings to distilled water (mg/dm<sup>2</sup>)

Osłonki poliamidowe	Migracja globalna (mg/dm <sup>2</sup> )	
	Warunki badania 1 h – 80 °C + 2 dni – 70 °C	Warunki badania 1 h – 80 °C + 10 dni – 40 °C
GB1 (bezbarwna)	1,9	0,5
GB1 (niebieska)	1,8	1,3
GB3 (czerwona jasna)	2,6	1,1
GB3 (zielona)	2,9	1,5
GB5 (bezbarwna)	2,7	1,1
GB5 (czerwona ciemna)	2,1	1,3
K1 (bezbarwna)	0,9	0,7
K2 (żółta)	0,8	0,9
K3 (niebieska)	1,2	1,4
K4 (zielona)	0,7	2,0

Tabela III. Migracja globalna z kubków polistyrenowych do 3% kwasu (mg/dm<sup>2</sup>)  
Overall migration from the polystyrene cups to 3% acetic acid (mg/dm<sup>2</sup>)

Rodzaj opakowania	Migracja globalna (mg/dm <sup>2</sup> )	
	Warunki badania 2 dni – 70 °C	Warunki badania 10 dni – 40 °C
Kubki białe	0,2	0,1
Kubki zielone	0,3	0,1

Tabela IV. Migracja globalna z woreczków polietylenowych do wody destylowanej (mg/dm<sup>2</sup>)  
Overall migration from the polyethylene bags to distilled water (mg/dm<sup>2</sup>)

Rodzaj opakowania	Migracja globalna (mg/dm <sup>2</sup> )
	Warunki badania 2 dni – 40 °C
Woreczki HDPE-1	0,3
Woreczki HDPE-2	0,6
Woreczki LDPE	1,3
Woreczki HDPE-FB	0,6
Woreczki HDPE-BB	1,5

Tabela V. Migracja globalna z folii wielowarstwowej do wody destylowanej i 3% kwasu octowego (mg/dm<sup>2</sup>)  
Overall migration from multilayers foil to the distilled water and 3% acetic acid (mg/dm<sup>2</sup>)

Rodzaj opakowania	Migracja globalna (mg/dm <sup>2</sup> )	
	woda destylowana 2 dni – 70°C	3% kwas octowy 2 dni – 70°C
Folia wielowarstwowa	0,5	262,2
Folia wielowarstwowa	0,6	238,4
Folia wielowarstwowa	1,1	253,3

Migracja globalna z woreczków polietylenowych do wody destylowanej w warunkach badania (2 dni w temperaturze 40 °C) wynosiła 0,3 mg/dm<sup>2</sup> – 1,5 mg/dm<sup>2</sup>. W badaniach wykonanych w temperaturze 70°C otrzymano nieznacznie wyższe wyniki w porównaniu z wynikami uzyskanymi w temperaturze 40 °C.

Migracja globalna z badanych próbek folii wielowarstwowej po 2 dniach kontaktu z płynem modelowym (wodą destylowaną) w temperaturze 70 °C była niska i mieściła się w zakresie 0,5 mg/dm<sup>2</sup> – 1,1 mg/dm<sup>2</sup>. Natomiast migracja globalna z takich samych próbek folii do 3% roztworu kwasu octowego, w takich samych warunkach badania, mieściła się w zakresie 238,4 – 262,2 mg/dm<sup>2</sup> i wielokrotnie przekraczała dopuszczalny limit (10 mg/dm<sup>2</sup>). Wyniki badań wykazały, że folia ta nie spełnia wymagań w zakresie obowiązującego limitu migracji globalnej do płynu modelowego imitującego żywność kwaśną i nie może być stosowana do pakowania żywności o pH ≤ 4,5. Różnice między wielkością migracji stwierdzanej do wody destylowanej i do 3% kwasu octowego można tłumaczyć obecnością w badanej folii substancji łatwo wymywanych w warunkach obniżonego pH, co wpływa na ograniczenie zakresu stosowania badanego materiału opakowaniowego.

#### WNIOSKI

1. Zbadane próbki opakowań z tworzyw sztucznych przeznaczonych do żywności spełniają obowiązujące wymagania w zakresie dopuszczalnego limitu migracji globalnej (10 mg/dm<sup>2</sup>).

2. Standardowe warunki badania (10 dni, 40 °C) oraz odpowiadające im alternatywne warunki, w krótszym czasie i wyższej temperaturze (2 dni, 70 °C), nie miały istotnego wpływu na uzyskane wyniki migracji globalnej, co potwierdza, że mogą być one stosowane zamiennie.

3. Zbadana folia wielowarstwowa, dla której w badaniach z zastosowaniem 3% roztworu kwasu octowego, stwierdzano wielokrotne przekroczenie dopuszczalnego limitu migracji globalnej, nie może być wykorzystywana jako opakowanie kwaśnych produktów spożywczych o pH ≤ 4,5.

K. Ćwiek-Ludwicka, A. Stelmach, M. Mazańska, M. Jurkiewicz,  
H. Półtorak

## DETERMINATION OF THE OVERALL MIGRATION FROM FOOD PLASTIC PACKAGING INTO THE AQUEOUS FOOD SIMULANTS USING THE UE METHODS

### Summary

Overall migration from food plastic packaging to aquatic food simulants (distilled water, 3% acetic acid) was determined according to the EU methods. Testing conditions (time and temperature) reflected normal use of tested food packaging. The overall migration studies using different food simulants (distilled water, 3% acetic acid) shows that the migration rate was very low, far below the allowed limit (10 mg/dm<sup>2</sup>). The high results of overall migration into 3% acetic acid (average 250.2 mg/dm<sup>2</sup>), markedly exceeding the allowed limit, was found in the case of multilayer film.

It means that the multilayer film tested does not comply with the migration limit and it can not be used as a food packaging for the sour foodstuffs of pH below 4,5. Differences between the magnitude of overall migration into distilled water (0,5–1,1 mg/dm<sup>2</sup>) and 3% acetic acid are probably due to the presence of easy washable substances into the sour medium. From that reason the application of such food packaging materials must be limited.

### PIŚMIENNICTWO

1. Ćwiek-Ludwicka K., Jurkiewicz M., Stelmach A., Półtorak H., Mazańska M.: Badania migracji i ocena jakości zdrowotnej opakowań żywności. Roczn. PZH 2002, 53, 47–58.
2. Ćwiek-Ludwicka K., Jurkiewicz M., Stelmach A., Mazańska M., Półtorak H.: Opakowania jako potencjalne źródło zanieczyszczenia żywności. Sympozjum Gdańsk 18–19.09.2003. Bromat. Chem. Toksykol. 2003.
3. Ćwiek-Ludwicka K., Jurkiewicz M., Stelmach A., Półtorak H., Mazańska M.: Materiały i wyroby do kontaktu z żywnością. Tworzywa sztuczne. Cz. 2. Badanie migracji globalnej i specyficznej. Zasady ogólne. Wydawnictwa Metodyczne PZH, Warszawa 2002.
4. Directive 89/109/EEC, 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.
5. Directive 2002/72/EC, Commission Directive of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs.
6. Directive 85/572/EEC, 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.
7. Directive 82/711/EEC, 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.
8. Directive 97/48/EC, Commission Directive of 29 July 1997 amending for the second time Council Directive 82/711/EEC laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs.
9. PN-EN 1186-1. Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z żywnością. Tworzywa sztuczne. Część 1. Przewodnik dotyczący wyboru warunków i metod badania migracji globalnej.
10. PN-EN 1186-5. Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z żywnością. Tworzywa sztuczne. Część 5. Metody badań migracji globalnej do wodnych płynów modelowych przy zastosowaniu komory pomiarowej.
11. PN-EN 1186-7. Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z żywnością. Tworzywa sztuczne. Część 7. Metody badań migracji globalnej do wodnych płynów modelowych przy zastosowaniu torbki.

12. PN-EN 1186-9 Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z żywnością. Tworzywa sztuczne. Część 9. Metody badań migracji globalnej do wodnych płynów modelowych przez napełnienie wyrobu.
13. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 11 lipca 2003 r. w sprawie wykazu substancji, których stosowanie jest dozwolone w procesie wytwarzania lub przetwarzania materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych, a także sposobu sprawdzania zgodności tych materiałów i wyrobów z ustalonymi limitami (Dz. U. z 2003 r., nr 158, poz. 1535).
14. Ustawa z dnia 6 września 2001 r. o materiałach i wyrobach przeznaczonych do kontaktu z żywnością (Dz. U. z 2001 r., nr 128, poz. 1408 i Dz. U. z 2003 r., nr 171, poz. 1662).

Otrzymano: 2003.12.03