

KAZIMIERA WIEK-LUDWICKA, AGNIESZKA STELMACH, MALGORZATA JURKIEWICZ,
MALGORZATA MAZAŃSKA, HANNA PLTORAK

**BADANIA MIGRACJI GLOBALNEJ Z ZASTOSOWANIEM
ALTERNATYWNYCH PYŃWÓW MODELOWYCH YWNOCI
ZAWIERAJCEJ TUSZCZ**

**OVERALL MIGRATION TESTING WITH ALTERNATIVE
FATTY FOOD SIMULANTS**

Zakład Badania ywnoci i Przedmiot Uzytku
PaŃstwowy Zakład Higieny
00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24
Kierownik: doc. dr hab. K. Karłowski
cwludwicka@pzh.gov.pl

Zbadano migracj globaln z opakowaŃ ywnoci do izooktanu i 95% etanolu – alternatywnych pyŃw modelowych imitujcych działanie ywnoci zawierajcej tuszcz. W badaniach uwzgldniano czas i temperatur kontaktu ywnoci z opakowaniem. Oznaczona migracja globalna z badanych opakowaŃ wykonanych z PP, PE, PA i PET była niska, z wyjtkiem folii z plastyfikowanego polichlorku winylu, z ktorych znacznie przekraczała ona dozwolony limit (10 mg/dm²).

Słowa kluczowe: migracja globalna, warunki badania, pyliny modelowe ywnoci, alternatywne pyliny modelowe, izooktan, etanol

Key words: overall migration, test conditions, food simulants, alternative fatty food simulants, iso-octane, ethanol

WSTEP

Do produkcji opakowaŃ ywnoci powszechnie stosowane s materiały wytwarzane z tworzyw sztucznych, ktorych składniki – monomery i substancje dodatkowe – uwalniane do ywnoci, mog by Ńródłem jej zanieczyszczenia, a wówczas gdy migracja globalna przekroczy dozwolony limit mog one nawet stanowić zagroźenie dla zdrowia.

Przepisy majc na wzgldzie bezpieczeŃstwo i ochron zdrowia konsumenta określaj wymagania, jakie musz spełnia finalne wyroby przeznaczone do kontaktu z ywnoci [7, 11, 12]. Dopuszczalny limit migracji globalnej dla materiał i wyrob z tworzyw sztucznych, przyjtych postanowieniem dyrektywy Komisji nr 2002/72/WE [7] wynosi 10 mg/dm². Limit ten, zgodnie z Rozporzdzeniem Ministra Zdrowia [11], obowizuje takźe w Polsce.

Przepisy Unii Europejskiej ustanawiają także zasady i sposób badania migracji globalnej z zastosowaniem odpowiednich płynów modelowych, w celu sprawdzenia zgodności finalnych wyrobów z dozwolonym limitem migracji oraz potwierdzenia, że są one odpowiednie do kontaktu z określoną grupą żywności [3, 4, 5, 6]. Identyczne zasady badania migracji globalnej z zastosowaniem płynów modelowych stosowane są także w Polsce [1, 2, 11].

Badania migracji globalnej do wodnych płynów modelowych, takich jak: woda destylowana, 3% kwas octowy i 10% etanol [3], wykonywane w przypadku opakowań przeznaczonych do żywności uwodnionej o odczynie obojętnym, kwaśnej czy zawierającej alkohol, z reguły nie następują większych trudności. Natomiast oznaczanie migracji globalnej do płynów modelowych imitujących działanie żywności zawierającej tłuszcz – oliwy z oliwek, oleju słonecznikowego lub oleju kukurydzianego – oprócz tego, że jest czasochłonne i kosztowne, wymaga odpowiedniej aparatury i przeszkolonego personelu, może także dawać rozbieżne wyniki. Niekiedy też zdarza się, że oznaczenie migracji z zastosowaniem oliwy z oliwek jest niemożliwe do wykonania z powodu trudności technicznych [9]. Trudności te mogą wynikać m.in. z niecałkowitej ekstrakcji tłuszczu zaabsorbowanego przez próbkę, oznaczania ilości wyekstrahowanego tłuszczu, występowania interferencji składników próbki przy oznaczaniu metodą chromatografii gazowej, a także pojawienia się innych problemów technicznych.

W celu wyeliminowania tych problemów przepisy UE dają możliwość zastąpienia tradycyjnych płynów modelowych (oliwy z oliwek, oleju słonecznikowego lub oleju kukurydzianego) alternatywnymi płynami modelowymi (izooktanem i 95% etanolem), pod warunkiem, że badana próbka nie ulega zmianom fizycznym pod wpływem ich działania. Wówczas postępowanie przy oznaczaniu migracji globalnej jest identyczne jak przy stosowaniu wodnych płynów modelowych i polega na zważeniu suchej pozostałości z ekstraktu uzyskanego w wyniku działania płynem modelowym na powierzchnię wyrobu, która kontaktowała się z żywnością [9, 10]. Dobór warunków i metod badania migracji globalnej (czas i temperatura) przy stosowaniu izooktanu i 95% etanolu powinien być zgodny z zasadami określonymi w odpowiednich przepisach [1, 6, 11] i zawartymi w Normach Europejskich [9, 10]. Przydatność w badaniach migracji alternatywnych płynów modelowych zastępujących oliwę z oliwek zostało potwierdzone badaniami [8].

Celem niniejszych badań było oznaczenie migracji globalnej do izooktanu i 95% etanolu – alternatywnych płynów modelowych dla oliwy z oliwek – zalecanych do stosowania w Unii Europejskiej przy badaniu materiałów opakowaniowych i opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Ponadto dokonano oceny zbadanych wyrobów w zakresie zgodności z dopuszczalnym limitem migracji globalnej oraz możliwości ich wykorzystania do kontaktu z żywnością zawierającą tłuszcz.

MATERIAŁ I METODY

Próbki do badań

Materiał do badań stanowiły próbki handlowych materiałów opakowaniowych i opakowań z tworzyw sztucznych przeznaczonych do pakowania różnych rodzajów produktów spożywczych. Były to: osłonki do wędlin z folii poliamidowej (jedno- i wielowarstwowe GB, K), folia polietylenowa modyfikowana (PE mod.), folia polipropylenowa (BOPP), tacki i butelki poliestrowe (PET), folia polistyrenowe (PS), folia poliamidowa (PA), laminat polipropylenowy (OPP/OPP) i folie z polichlorku winylu, plastyfikowane (PVC-D i PVC-P).

Warunki badania

Migrację globalną z badanych próbek oznaczano do 95% etanolu i izooktanu – alternatywnych płynów modelowych dla oliwy z oliwek, które imitują działanie tłuszczu. Badania wykonywano zgodnie z zasadami określonymi w dyrektywach UE ustalających zasady badania migracji substancji do płynów modelowych [3-6] zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 8 czerwca 2004 r. [2].

Warunki (czas i temperatura) kontaktu opakowania z płynami modelowymi w badaniach migracji dobierano uwzględniając rzeczywiste lub przewidywane zastosowanie danego opakowania. Temperatura i czas badania odpowiadały warunkom ustalonym dla badań z płynem modelowym imitującym działanie żywności zawierającej tłuszcz (płyn modelowy D) [3, 6].

W przypadku osłonek poliamidowych przeznaczonych do wędlin, w badaniach migracji uwzględniano czas i temperaturę obróbki termicznej produktu po jego zapakowaniu, a następnie kontynuowano badania w warunkach standardowych (10 dni w temperaturze 40°C) w przypadku 95% etanolu lub w warunkach będących ich odpowiednikiem (2 dni w temperaturze 20°C) w przypadku izooktanu. Konwencjonalne warunki badania migracji z dla płynu modelowego D oraz odpowiadające im warunki przy zastosowaniu 95% etanolu i izooktanu określają odpowiednie przepisy [1, 6, 11]. Dokładne warunki badania w zakresie czasu i temperatury stosowane w niniejszych badaniach podano w tabelach I i II wraz z wynikami oznaczania migracji.

Oznaczanie migracji

Do oznaczania migracji globalnej stosowano metody znormalizowane [9, 10], zalecane w Unii Europejskiej do sprawdzania zgodności wyrobów do kontaktu z żywnością z dopuszczalnymi limitami migracji. W zależności od rodzaju wyrobu stosowano odpowiednią metodę badania (napełniania wyrobu, całkowitego zanurzenia w płynie modelowym, z zastosowaniem komory pomiarowej lub formowania torebki), aby z płynem modelowym kontaktowała się tylko ta powierzchnia opakowania, która w warunkach normalnego użytkowania będzie stykać się z żywnością.

Badania wykonywano postępując zgodnie z procedurą analityczną opisaną w normach PN-EN 1186-1 i PN-EN 1186-14. Dla każdej próbki materiału wykonano oznaczenia w trzech równoległych powtórzeniach wobec próby odczynnikowej, którą stanowił zastosowany do ekstrakcji płyn modelowy (95% etanol lub izooktan). Wyniki podano jako średnią z trzech oznaczeń. Wielkość oznaczonej migracji globalnej podano w mg/dm² powierzchni badanej próbki.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zbadano próbki materiałów opakowaniowych i opakowań wykonanych z różnych rodzajów tworzyw sztucznych z zastosowaniem 95% etanolu i izooktanu. Przyjęte warunki badania – czas i temperatura kontaktu powierzchni materiału opakowaniowego z płynami modelowymi – uwzględniały rzeczywiste lub przewidywane wykorzystanie wyrobów.

Uzyskane wyniki oznaczania migracji globalnej do 95% etanolu podano w tabeli I, a do izooktanu w tabeli II.

Oznaczona migracja globalna do obu stosowanych płynów modelowych (95% etanolu i izooktanu) z próbek badanych wyrobów wykonanych z polietylenu, polipropylenu, poliamidu i PET była niska, znacznie poniżej dozwolonego limitu wynoszącego 10 mg/dm². Migracja globalna do 95% etanolu mieściła się w zakresie od 0,4 mg/dm² do 2,0 mg/dm², natomiast do izooktanu od 0,1 mg/dm² do 2,4 mg/dm². Wysoką migrację, znacznie przekraczającą dozwolony limit (10 mg/dm²), stwierdzano z folii plastyfikowanych wykonanych z polichlorku winylu (PVC-D i PVC-P). Dla folii PVC-D i PVC-P wynosiła ona odpowiednio 60,4 mg/dm² i 20,7 mg/dm² przy oznaczaniu migracji globalnej do 95% etanolu oraz 84,7 mg/dm² i 16,6 mg/dm² przy oznaczaniu do izooktanu.

Tabela I. Migracja globalna z materiałów opakowaniowych i opakowań z tworzyw sztucznych do 95% etanolu w warunkach badania uwzględniających przewidywane użytkowanie, w mg/dm²
Overall migration from food packaging into 95% ethanol in test conditions taking into account intended usage, in mg/dm²

Rodzaj materiału	Warunki badania (czas i temperatura kontaktu)	Migracja globalna (mg/dm ²)
Oślonka poliamidowa GB1 bezbarwna	3h w 60°C + 10 dni w 40°C	1,8
Oślonka poliamidowa GB1 niebieska	3h w 60°C + 10 dni w 40°C	1,7
Oślonka poliamidowa GB3 czerwona	3h w 60°C + 10 dni w 40°C	1,5
Oślonka poliamidowa GB3 zielona	3h w 60°C + 10 dni w 40°C	1,8
Oślonka poliamidowa GB5 bezbarwna	3h w 60°C + 10 dni w 40°C	1,6
Oślonka poliamidowa GB5 czerwona	3h w 60°C + 10 dni w 40°C	1,4
Oślonka poliamidowa K1 bezbarwna	3h w 60°C + 10 dni w 40°C	1,1
Oślonka poliamidowa K2 żółta	3h w 60°C + 10 dni w 40°C	1,3
Oślonka poliamidowa K3 niebieska	3h w 60°C + 10 dni w 40°C	1,2
Oślonka poliamidowa K4 zielona	3h w 60°C + 10 dni w 40°C	1,6
Folia PVC-D, plastyfikowana	10 dni w 40°C	60,4
Folia PE modyfikowana	10 dni w 40°C	0,9
Folia BOPP	2 h w 60°C	2,0
Folia PVC-P, plastyfikowana	2 h w 60°C	20,7
Laminat OPP/OPP	10 dni w 40°C	1,3
Tacki PET	6 h w 60°C	0,5
Tacki PS	2 h w 60°C	0,4
Folia PA	10 dni w 60°C	2,0

Dla próbki folii polipropylenowej (BOPP) oznaczona migracja globalna do izooktanu wynosiła 53,9 mg/dm² i była wyższa od dozwolonego limitu, natomiast do 95% etanolu wynosiła zaledwie 2 mg/dm². Wysoka migracja globalna z folii BOPP do izooktanu, znacznie przekraczająca dozwolony limit, przypuszczalnie spowodowana była częściową degradacją folii na skutek działania izooktanu, co zaobserwowano przy dokładnych oględzinach folii po badaniach. Ze względu na zachodzące pod wpływem izooktanu w warunkach badania zmiany wyglądu folii polipropylenowej (BOPP), zgodnie z przyjętymi zasadami badania migracji powinny być wykonywane z zastosowaniem 95% etanolu.

W przypadku osłonek i folii poliamidowej (PA) uzyskano wyższe wyniki migracji globalnej do 95% etanolu niż do izooktanu. Dla folii polietylenowej modyfikowanej (PE) i laminatu polipropylenowego (OPP/OPP) wielkości oznaczonej migracji globalnej do izooktanu były wyższe niż do 95% etanolu. Jest to zgodne z zaleceniami, aby do badania polimerów niepolarnych takich jak np. poliolefiny (PE, PP) stosować jako płyn modelowy izooktan.

Migracja globalna z butelek i tacek poliestrowych (PET) i tacek polistyrenowych (PS) do obu płynów modelowych wynosiła poniżej 1 mg/dm².

Tabela II. Migracja globalna z materiałów opakowaniowych opakowań z tworzyw sztucznych do izooktanu w warunkach badania uwzględniających przewidywane użytkowanie, w mg/dm²
Overall migration from food plastics packaging into iso-octane in test conditions taking into account intended usage, in mg/dm²

Rodzaj materiału	Warunki badania (czas i temperatura kontaktu)	Migracja globalna (mg/dm ²)
Osłonka poliamidowa GB1, bezbarwna	1 h w 60°C + 2 dni w 20°C	0,1
Osłonka poliamidowa GB1, niebieska	1 h w 60°C + 2 dni w 20°C	0,1
Osłonka poliamidowa GB3, czerwona	1 h w 60°C + 2 dni w 20°C	0,1
Osłonka poliamidowa GB3, zielona	1 h w 60°C + 2 dni w 20°C	0,2
Osłonka poliamidowa GB5, bezbarwna	1 h w 60°C + 2 dni w 20°C	0,1
Osłonka poliamidowa GB5, czerwona	1 h w 60°C + 2 dni w 20°C	0,2
Osłonka poliamidowa K1, bezbarwna	1 h w 60°C + 2 dni w 20°C	0,1
Osłonka poliamidowa K2, żółta	1 h w 60°C + 2 dni w 20°C	0,1
Osłonka poliamidowa K3, niebieska	1 h w 60°C + 2 dni w 20°C	0,2
Osłonka poliamidowa K4, zielona	1 h w 60°C + 2 dni w 20°C	0,2
Folia PVC-D plastyfikowana	2 dni w 20°C	84,7
Folia PE modyfikowana	2 dni w 20°C	9,0
Folia BOPP	1 h w 40°C	53,9
Folia PVC-P plastyfikowana	1 h w 40°C	16,6
Laminat OPP/OPP	2 dni w 20°C	2,4
Butelki PET	2 h w 20°C	0,2
Tacki PS	1 h w 40°C	0,5
Folia PA	2 dni w 20°C	0,3

Zastosowanie płynów modelowych alternatywnych dla oliwy z oliwek pozwoliło na znaczne skrócenie czasu analizy i zmniejszenie jej pracochłonności umożliwiając zbadanie większej liczby próbek, co ma istotne znaczenie w przypadku badań wykonywanych w ramach urzędowej kontroli w celu sprawdzenia zgodności wyrobów z wymaganiami przepisów w zakresie migracji globalnej.

WNIOSKI

1. Migracja globalna z próbek badanych materiałów opakowaniowych i opakowań wykonanych z folii poliamidowych (PA), folii polietylenowej (PE), laminatu polipropylenowego (OPP/OPP), opakowań z poliestru (PET) i polistyrenu (PS) do 95% etanolu i izooktanu – alternatywnych płynów modelowych imitujących działanie żywności zawierającej tłuszcz była znacznie niższa od dozwolonego limitu wynoszącego 10 mg/dm², co potwierdza, że opakowania wykonane z ww. tworzyw bez zastrzeżeń mogą być stosowane do żywności zawierającej tłuszcz.

2. Plastyfikowane folie z polichlorku winylu (PVC-D, PVC-P) ze względu na stwierdzoną wysoką migrację do 95% etanolu i izooktanu, znacznie przekraczającą dopuszczalny limit 10 mg/dm² i nie powinny być wykorzystywane jako opakowania żywności zawierającej tłuszcz.

3. Zastosowanie w badaniach migracji globalnej zamiast oliwy z oliwek alternatywnych płynów modelowych (95% etanol, izooktan) pozwala na skrócenie czasu analizy i zmniejszenie jej pracochłonności, co ma istotne znaczenie w badaniach rutynowych.

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

OVERALL MIGRATION TESTING WITH ALTERNATIVE FATTY FOOD SIMULANTS

Summary

Overall migration from commercial samples of food plastics packaging into 95% ethanol and iso-octane – the alternative fatty food simulants – was determined.

Testing conditions – time and temperature of the contact of food packaging material with food simulants reflected real or predicted use of given packaging.

The analytical methods according to European Standard EN 1186 were used. Test methods by filling the articles, total immersion, forming a pouch or using the cell were used for migration as appropriate to allow contact with liquid food simulant only this surface which will come into the contact with food during normal use of the product. The overall migration from the samples of the tested products into both food simulants (95% ethanol and *iso*-octane) was well below the limit (10 mg/dm²), except of the migration from plasticized PVC films which markedly exceeded above limit, showing that these films must not be used for packaging of food containing fat. Application of food simulants as a alternative to olive oil markedly shortens analytical procedure and reduces workload, both important in routine testing.

PIŚMIENNICTWO

1. Ćwiek-Ludwicka K., Jurkiewicz M., Stelmach A.: Materiały i wyroby do kontaktu z żywnością. Tworzywa sztuczne. Cz. 2. Badanie migracji globalnej i specyficznej. Zasady ogólne. Wyd. Met. PZH, Warszawa, 2002.
2. Ćwiek-Ludwicka K., Stelmach A., Mazańska M., Jurkiewicz M., Półtorak H.: Oznaczanie migracji globalnej z opakowań żywności do wodnych płynów modelowych metodami zalecanymi w Unii Europejskiej. Roczn. PZH 2004, 55, 1-8.
3. Dyrektywa Rady nr 85/572/EWG z dnia 19 grudnia 1985 r. w sprawie ujednoczenia wykazu płynów modelowych przewidzianych do stosowania w badaniach migracji składników z materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Off. J. EC L 372, 31.12.1985
4. Dyrektywa Rady nr 82/711/EWG z dnia 18 października 1982 roku w sprawie ustanowienia ogólnych zasad badania migracji z materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Off. J. EU L 297, 23. 10.1982.
5. Dyrektywa Komisji nr 93/8/EWG z dnia 15 marca 1993 roku dotycząca zmiany Dyrektywy Rady nr 82/711/EWG w sprawie ustanowienia ogólnych zasad badania migracji z materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Off. J. EC, L 90, 14.04.1993.
6. Dyrektywa Komisji nr 97/48/WE z dnia 29 lipca 1997 roku zmieniająca po raz drugi Dyrektywę 82/711/EWG w sprawie ustanowienia ogólnych zasad niezbędnych do badania migracji z mate-

- rialów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Off. J. EC, L 222, 12.08.97.
7. Dyrektywa Komisji 2002/72/WE z dnia 6 sierpnia 2002 w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością Off. J. EU L 39 z 13.2.2003.
 8. *Kruij N., Rijk R.*: The suitability of alternative fatty food simulants for overall migration testing under both low- and high-temperature test conditions. *Food Addit. Contam.* 1997, 14, 775-789.
 9. PN-EN 1186:2005 Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi - Tworzywa sztuczne – Część 1: Przewodnik dotyczący wyboru warunków i metod badań migracji globalnej.
 10. PN-EN 1186:2005 Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi – Tworzywa sztuczne – Część 14: Metody badań migracji globalnej z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością tłustą przy użyciu płynów modelowych izooktanu i 95% etanolu, z zastosowaniem testów substytucyjnych.
 11. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 8 czerwca 2004 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 2004 r., nr 157, poz. 1643.
 12. Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 r w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG. *Dz.U.* UE L 338, 13.11.2004, str. 4.