

Małgorzata LATOS^{a)}, Anna MASEK^{a)}, Marian ZABORSKI^{a)}

^{a)}Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

e-mail: małgorzata.latos@dokt.p.lodz.pl

Migracja pomocniczych środków modyfikujących z polimerowych materiałów opakowaniowych

Streszczenie: Tworzywa sztuczne są powszechnie stosowane w produkcji opakowań, przeznaczonych do kontaktu z produktami spożywczymi. Opakowania muszą spełniać szereg wymagań sanitarno-higienicznych, dlatego istotna jest ocena migracji substancji, zawartych w opakowaniach, do żywności. Polimery, jako związki wielkocząsteczkowe, nie wykazują zdolności migracji do artykułów spożywczych i są uznawane za nietoksyczne. Środki modyfikujące, m. in. antyutleniacze i stabilizatory, mogą migrować do zapakowanej żywności, stwarzając zagrożenie dla zdrowia konsumentów. Podstawowym badaniem, któremu podlegają materiały mające kontakt z żywnością, jest oznaczenie migracji globalnej i specyficznej. Migracja substancji szkodliwych nie może przekroczyć dozwolonych limitów i musi być ściśle kontrolowana.

Słowa kluczowe: polimerowe materiały opakowaniowe, migracja

MIGRATION OF MODIFYING AGENT FROM POLYMER PACKAGING MATERIALS

Abstract: Polymers are commonly used in the manufacture of packaging intended to contact with food products. Packaging should be adjusted to current sanitary and hygienic standards, so it is important to evaluate migration of substances, contained in packaging, into food. Polymers, as macromolecular compounds, do not exhibit ability to migrate to foodstuff and are considered non-toxic. Modifying agents, such as antioxidants and stabilizers, can migrate to packaged foods, endangering health of consumers. The basic test, subject to materials in contact with food, is determine global and specific migration. Migration of harmful substances do not exceed permitted limits and must be strictly controlled.

Keywords: polymer packaging materials, migration

1. WPROWADZENIE

Wzrost zastosowań tworzyw sztucznych w produkcji opakowań, przeznaczonych do kontaktu z żywnością, sprawia, że coraz większe znaczenie ma ich ocena z punktu widzenia wymagań sanitarno-higienicznych.

Polimery jako związki wielkocząsteczkowe nie wykazują zdolności migracji do żywności i są uznawane za nietoksyczne. Zagrożenie dla zdrowia konsumenta stwarzają natomiast substancje małowcząsteczkowe, które we wzajemnym kontakcie produktu spożywczego z opakowaniem mogą migrować z materiału opakowaniowego do żywności. Dotyczy to monomerów wykorzystanych w procesie polimeryzacji oraz po-

mocniczych środków modyfikujących, takich jak np. antyutleniacze i stabilizatory ultrafioletu. Substancje te są dodawane do tworzyw sztucznych w celu ich zabezpieczenia przed foto- lub termooksydacją przez unieszkodliwienie wolnych rodników oraz nadtlenczków powstających w wyniku rozkładu np. poliolefin. Mogą być to pochodne fenoli, związki fosforu trójwartościowego, tioestry [1]

Migracja składników materiałów opakowaniowych

Opakowania żywności wykorzystywane zgodnie z przeznaczeniem nie mogą stanowić zagrożenia dla zdrowia konsumenta. W Unii Europejskiej bezpieczeństwo takich opakowań określają odpowiednie regula-

cje prawne. Zawarte są one w rozporządzeniach dotyczących materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu żywnością [2].

Wyroby mające kontakt żywnością, zgodnie z przepisami, nie mogą wpływać niekorzystnie na cechy organoleptyczne opakowanej żywności, a także nie powinny uwalniać do niej składników materiału opakowaniowego w ilościach przekraczających dopuszczalne limity migracji globalnej i specyficznej [3].

Migracja globalna określana łączną masę nielotnych i zwykle nierozpuszczalnych substancji zawartych w tworzywie, uwalnianych z wyrobu do płynów modelowych imitujących żywność, w ściśle określonych warunkach badania. Dozwolony limit to 10 mg/dm² powierzchni i 60 mg/kg żywności lub płynu modelowego.

Migracja specyficzna to migracja ściśle określonej substancji z materiałów opakowaniowych do płynu modelowego imitującego żywność w zdefiniowanych warunkach czasu i temperatury. Limit migracji specyficznej został ustalony tylko dla niektórych substancji, które mogą być stosowane w procesie produkcji i przetwórstwa tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością [4].

Badania migracji globalnej i specyficznej

Badania migracji, globalnej i specyficznej, są podstawowymi badaniami, którym podlegają materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu żywnością. W badaniach migracji substancji z wyrobów przeznaczonych do kontaktu żywnością zalecane jest stosowanie odpowiednich płynów modelowych imitujących żywność.

Płyny modelowe

Płyny modelowe dobrano na podstawie podobieństwa oddziaływania jednego produktu lub grupy produktów spożywczych. Zgodnie z zaleceniami w tych badaniach stosuje się:

1. wodne płyny modelowe
 - płyn modelowy A: woda destylowana lub inna o równoważnej jakości. Płyn imitujący żywność uwodnioną o pH > 4,5;
 - płyn modelowy B: 3% wodny roztwór kwasu octowego. Płyn imitujący żywność kwaśną o pH ≤ 4,5;

- płyn modelowy C: 10% wodny roztwór etanolu. Płyn imitujący żywność zawierającą alkohol.
2. płyny modelowe imitujące działanie tłuszczu
 - płyn modelowy D: rektyfikowana oliwa z oliwek (płyn referencyjny), olej słonecznikowy, olej kukurydziany, mieszanina syntetycznych tri glicerydów.

W praktyce żywność często stanowi mieszaninę np. żywności uwodnionej i zawierającej tłuszcz. Wówczas w badaniach migracji stosuje się dwa lub więcej płynów modelowych stosując dla każdego płynu oddzielne próbki wyrobu.

Jeśli opakowanie przeznaczone jest do kontaktu z różnymi rodzajami żywności, w badaniach stosuje się wszystkie płyny modelowe (A, B, C i D). Gdy zaś znany jest konkretny rodzaj środka spożywczego jaki będzie miał kontakt z opakowaniem, badania wykonuje się z użyciem jednego lub kilku odpowiednio dobranych płynów modelowych.

Badania migracji z zastosowaniem płynów modelowych mogą być ograniczone do płynów, których działanie jest uznawane za bardziej ostre. Oznacza to, że w przypadku opakowań przeznaczonych do żywności zawierającej mieszaninę tłuszczu, alkoholu i wody badania mogą być wykonane z zastosowaniem płynów D i C z pominięciem badań migracji do wody destylowanej (płyn A) [5].

Warunki badania migracji

Badania migracji do płynów modelowych wykonuje się dobierając czas i temperaturę w taki sposób, aby odpowiadały one najostrzejszym warunkom przewidywanego rzeczywistego kontaktu badanego wyrobu z żywnością, uwzględniając maksymalną temperaturę użytkowania.

Według zasad ustawodawstwa UE, badania migracji do płynów modelowych z opakowań żywności, które przewidziane są do wykorzystywania w różnych warunkach czasu i temperatury powinny być wykonywane tylko przez 10 dni w temperaturze 40°C i przez 2 godziny w temperaturze 70°C. Takie warunki uznane są najostrzejsze dla badań migracji [5].

Metody badania migracji

Kontrola surowców i wyrobów, które mają być zastosowane do pakowania żywności, jest niezbędna, a dla dostosowania się do wymagań UE, konieczne jest dysponowanie odpowiednio czułymi, selektywnymi, szybkimi i ekonomicznymi metodami badania migracji. Takimi metodami mogą być: chromatografia gazowa (GC), chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC/MS). Często stosuje się również wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) [1].

Migracje specyficzną danej substancji oznacza się zdefiniowaną metodą analityczną, o odpowiedniej granicy oznaczalności, uznaną przez UE, CEN lub inne międzynarodowe organizacje, takie jak ISO, AOAC, IUPAC, ASTM.

Jeśli metoda taka aktualnie nie istnieje, należy zastosować inną metodę analityczną sprawdzoną w zakresie podstawowych parametrów charakteryzujących metodę analityczną (oznaczalność, dokładność, precyzja) [5].

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

2.1. OBIEKT BADAŃ

Obiektem badań był poli(hydroksymaślan) PHB (Simagchem, Chiny), jako stabilizatory zastosowano kwercetynę (Sigma Aldrich, Chiny) – naturalny przeciwutleniacz, oraz stosowany na skalę przemysłową stabilizator UV Chimassorb 944 (Ciba, Włochy). Skład próbek przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Skład próbek

Tab. 1. Composition of samples

Składnik	1	2	3
	[cz.wag.]		
PHB	100	100	100
Kwercetyna	-	1	-
Chimassorb 944	-	-	1

W celu otrzymania próbek do badań, wysuszony granulat wymieszano z przeciwutleniaczami i wytłoczono, wykorzystując wyłaczarkę laboratoryjną. Temperatura komory roboczej wyłaczarki wyniosła 160°C.

2.2. METODYKA BADAŃ

Próbki wytłocznym polimerów, o zbliżonej masie, umieszczono w naczynkach wagowych oraz zalano określoną ilością płynów modelowych C - EtOH i D - oleju parafinowego. Zastosowanie środowisk wodnego i olejowego, ma wskazać powinowactwo hydrofilowe lub lipofilowe migrujących przeciwutleniaczy. Naczynka umieszczono w ekscykatorze, bez dostępu światła. Za pomocą spektrofotometru UV-VIS (Termo Scientific Evolution 220) mierzono absorbancję roztworów w zakresie 1100 – 190 nm, pomiary wykonywano co dwa dni.

Sporządzono roztwory wzorcowe przeciwutleniaczy (w EtOH oraz w oleju) o znanych stężeniach. Korzystając ze wzoru (1) obliczono molowe współczynniki absorpcji (współczynniki ekstynkcji) dla poszczególnych roztworów.

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l} \quad (1) [6]$$

ε – molowy współczynnik absorpcji ($\frac{dm^2}{mol \cdot cm}$)
 A – absorbancja roztworów wzorcowych, dla określonej długości fali (-)
 c – stężenia roztworów wzorcowych (mol/dm^3)
 l – grubość kuwety (cm)

Dla roztworów spełniających prawo Lamberta-Beera molowy współczynnik absorpcji jest niezależny od stężenia. Znając współczynniki ϵ roztworów wzorcowych oraz korzystając z przekształconego wzoru (1), obliczono stężenia migrujących do EtOH i oleju przeciwutleniaczy:

$$c_x = \frac{A_x}{l \cdot \epsilon_x} \quad (2)$$

c_x – stężenia migrujących przeciwutleniaczy (mol/dm³)

A_x – absorbancja roztworów, pobranych z naczynek wagowych, dla określonej długości fali (-)

ϵ_x – molowe współczynniki absorpcji roztworów wzorcowych $\frac{dm^2}{(mol \cdot cm)}$

l – grubość kuwety (cm)

2.3. WYNIKI BADAŃ

A) MIGRACJA DO PŁYNU MODELWEGO D

Badania migracji do środowiska olejowego (olej parafinowy) nie wykazały przenikania stabilizatorów, do roztworów, w ciągu 14 dni pomiaru. Migracji nie stwierdzano również dla próbki wzorcowej PHB.

B) MIGRACJA DO PŁYNU MODELWEGO C

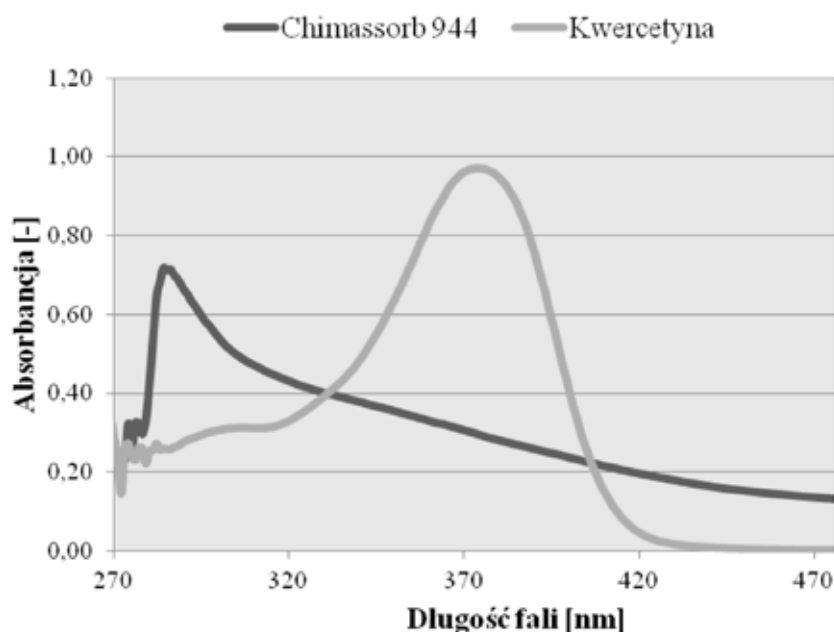
Współczynniki ekstynkcji

W tabeli 2 zestawiono molowe współczynniki ekstynkcji, wyznaczone dla etanolowych

Tab. 2. Molowe współczynniki ekstynkcji dla poszczególnych przeciwutleniaczy

Tab. 2. The molar extinction coefficients for individual antioxidants

Roztwór wzorcowy przeciwutleniacza	Molowy współczynnik absorpcji ϵ [Długość fali, przy której wyznaczono ϵ [nm]
Kwercetyna	2934	374
Chimassorb 944	1434	284



Rys. 1. Widma UV-VIS wzorcowych roztworów przeciwutleniaczy

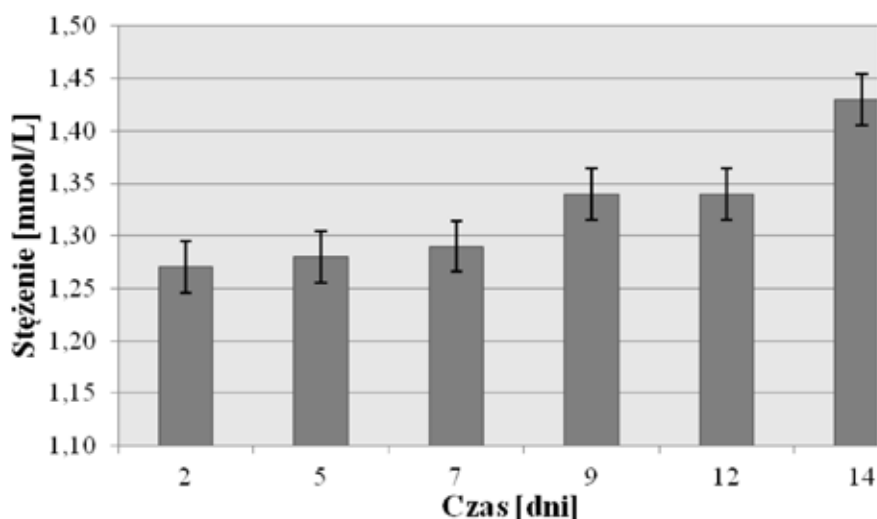
Fig. 1. The UV-VIS spectra of standard antioxidant solutions

roztworów wzorcowych kwercetyny o stężeniu 0,1 mg/ml oraz Chimassorbu 944 (stężenie 1 mg/ml). Rysunek 1 przedstawia widma UV-VIS roztworów przeciwutleniaczy.

Migracja przeciwutleniaczy do środowiska alkoholowego

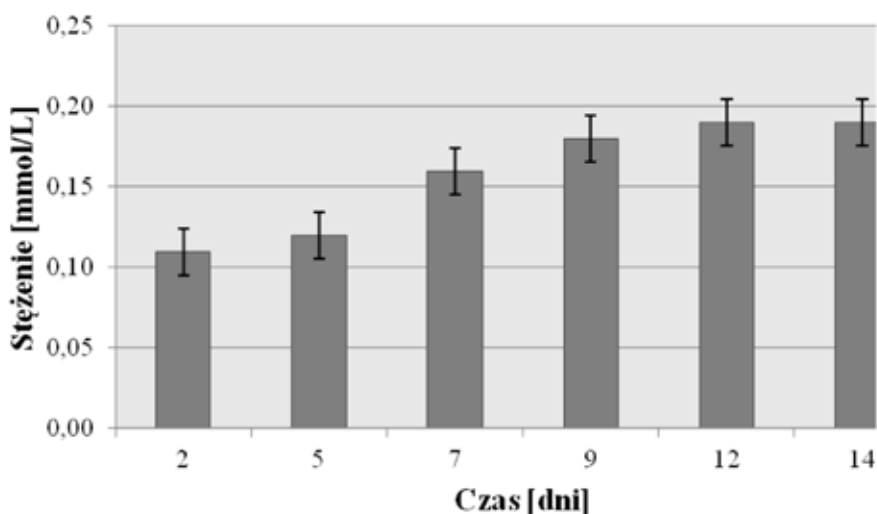
Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zmiany stężeń przeciwutleniaczy migrujących do etanolu, w ciągu 14 dni. Zarówno w przypadku kwercetyny – naturalnego przeciwutleniacza, jak i komercyjnie stosowanego stabilizatora Chimassorb 944, zaobserwowano wzrost

stężeń substancji małocząsteczkowych, wraz z upływem czasu. Kwercetyna migruje z wycłocznym PHB w znacznie większym stopniu (1,25 – 1,40 mmol/l) niż przemysłowy stabilizator UV (0,11 – 0,19 mmol/l). Może to świadczyć o lepszej rozpuszczalności kwercetyny w płynie modelowym C (etanolu). W przypadku wzorcowej próbki PHB, nie stwierdzono migracji, co jest zgodne z oczekiwaniami, ponieważ polimer, jako substancja wielkocząsteczkowa, nie wykazuje zdolności migracji do płynów modelowych.



Rys. 2. Zmiana stężenia kwercetyny w ciągu 14 dni migracji

Fig. 2. The change of concentration of quercetin during 14 days migration



Rys. 3. Zmiana stężenia Chimassorbu 944 w ciągu 14 dni migracji

Fig. 3. The change of concentration of Chimassorb 944 during 14 days migration

3. PODSUMOWANIE

Na podstawie wykonanych badań, należy stwierdzić, że zastosowane stabilizujące substancje małocząsteczkowe nie migrują do płynu modelowego imitującego działanie tłuszczu, natomiast łatwiej przechodzą do środowiska etanolowego. Znacznie większym powinowactwem do środowiska alkoholowego charakteryzuje się naturalny przeciwutleniacz – kwercetyna. Migracja kwercetyny, z materiałów opakowaniowych, do żywności powinna być potencjalnie mniej szkodliwa dla konsumentów, ponieważ jest to substancja pochodzenia naturalnego, powszechnie występująca w roślinach, np. w cebuli oraz pomarańczach.

Praca została wykonana w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) projekt: LIDER/32/0139/L-7/15/NCBR/2016

BIBLIOGRAFIA

1. Bal K., Mielniczuk Z.: *Metody badania migracji szkodliwych substancji z opakowań do żywności*. Przegląd papierniczy 2010, 66, 459 – 462.
2. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością z późn. zm.
3. Ustawa z dnia 6 września 2001 roku o materiałach i wyrobach przeznaczonych do kontaktu z żywnością Dz.U. z dnia 9 listopada 2001, nr 128, poz. 1408 z późn. zm.
4. Łopacka J., Lipińska A., Rafalska U.: *Zamiany zachodzące w materiale opakowaniowym i żywności w trakcie obróbki mikrofalowej*. Problemy Higieny i Epidemiologii 2015, 96(1), 77 -83.
5. Ćwiek-Ludwicka K., Jurkiewicz M., Stelmach A., Półtorak H., Mazanska M.: *Badania migracji i ocena jakości zdrowotnej opakowań żywności*. Roczniki PZH 2002, 53(1), 35 – 44.
6. Cygański A.: *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, WNT, Warszawa 2009.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 06-07-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 24-07-2017