

## MIGRACJA GLOBALNA ZWIĄZKÓW NISKOCZĄSTECZKOWYCH Z MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH

*Monomery i substancje dodatkowe mogą w określonych warunkach migrować z materiałów opakowaniowych do żywności. Migrację globalną z laminatów poliamidowo-polietylenowych oraz folii polilaktydowych badano z zastosowaniem płynów symulujących działanie twarogu. Jako płyn modelowy zastosowano wodę destylowaną. Zawartość metabolitów mikroflory w kwasowych serach twarogowych spowodowała konieczność włączenia do badań migracji globalnej 3-procentowego roztworu kwasu octowego oraz 10-procentowego roztworu etanolu. Natomiast zawartość tłuszczu w twarogach determinowała zastosowanie izooktanu jako płynu modelowego imitującego żywość zawierającą tłuszcz. Największą migrację z opakowań poliamidowo-polietylenowych obserwowano do izooktanu. Wartości migracji globalnej nie przekroczyły jednak dozwolonego limitu 10 mg/dm<sup>2</sup>. Obie folie polilaktydowe wykazały nieznaczną migrację globalną do płynów modelowych, co jest niewątpliwą zaletą badanych materiałów opakowaniowych przeznaczonych do kontaktu z żywnością.*

**Słowa kluczowe:** opakowania do żywności, migracja ogólna.

### WSTĘP

W Polsce kwasowy ser twarogowy pakowany jest głównie systemem próżniowym z zastosowaniem laminatów poliamidowo-polietylenowych. Wymagania związane z ochroną środowiska determinują jednak poszukiwania coraz to nowszych materiałów opakowaniowych pochodzących z odnawialnych źródeł. Przykład biodegradowalnych materiałów opakowaniowych stanowi polilaktyd. Wiele prac w aktualnym piśmiennictwie dotyczy zastosowania opakowań na bazie tego polimeru do pakowania produktów mleczarskich [2, 3, 5].

W ostatnich latach w związku z zapotrzebowaniem rynku na wysokobarieryne opakowania biodegradowalne do żywności pojawiła się folia polilaktydowa pokryta tlenkami krzemu SiO<sub>x</sub>. Wykorzystanie tego rozwiązania znacznie rozszerzyło obszar zastosowań polilaktydu w opakownictwie żywności.

Składniki opakowań, takie jak monomery i substancje dodatkowe, mogą w określonych warunkach migrować z opakowania do żywności. W tym celu zbadano migrację globalną z wybranych opakowań z tworzyw sztucznych z zastosowaniem wody oraz wodnych i imitujących tłuszcze płynów modelowych, symulujących działanie twarogu.

Dyrektywa 85/572/EWG dotycząca sposobu sprawdzania zgodności materiałów i wyrobów z dopuszczalnymi limitami na podstawie badania migracji [1]

nie uwzględnia wyczerpująco złożonego składu chemicznego przetworów mlecznych. W wytycznych brakuje danych dotyczących postępowania w wypadku badań serów twarogowych kwasowych i podpuszczkowo-kwasowych. W dyrektywie nie uwzględniono faktu, że w produktach mlecznych, oprócz fermentacji mlekowej, zachodzi również fermentacja alkoholowa. Twaróg jest produktem wykazującym wartość  $\text{pH} < 5$ , zawierającym wodę i tłuszcz. Śladowe ilości etanolu, będące metabolitem bakterii obecnych na powierzchni twarogu, mogą wpływać na ekstrakcję niektórych składników z materiału opakowaniowego.

Kwasowy ser twarogowy należy do grupy żywności o wysokiej zawartości wody, niskiej wartości  $\text{pH}$  i zawierającej tłuszcz. W badaniach Steinki [7], dotyczących serów twarogowych pakowanych próżniowo, kwasowość kształtuje się na poziomie  $\text{pH}$  od 4,26 do 5,15. Dyrektywa 85/572/EWG stanowi, że w wypadku żywności uwodnionej, której wartość  $\text{pH}$  przekracza 4,5, wystarczy zastosować wodę destylowaną. Symulowanie kwasowego sera twarogowego za pomocą wody destylowanej i badanie migracji globalnej z jej użyciem może nie oddawać faktycznego stanu migracji.

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania, zbadano migrację globalną folii współwytłaczanej PA/PE z zastosowaniem wody destylowanej według zalecenia dyrektywy 85/572/EWG. Wartość  $\text{pH}$  oraz zawartość metabolitów mikroflory kwasowych serów twarogowych spowodowały konieczność włączenia do badań migracji globalnej 3-procentowego roztworu kwasu octowego oraz 10-procentowego etanolu. Zawartość tłuszczu w twarogach determinowała użycie izooktanu jako płynu modelowego imitującego żywość zawierającą tłuszcz.

## 1. MATERIAŁ I METODY

Badaniom poddano następujące materiały opakowaniowe:

- laminaty poliamidowo-polietylenowe (PA/PE) o grubości 70  $\mu\text{m}$  (produkowane przez Klöckner Pentaplast);
- folie polilaktydowe PLA o grubości 40  $\mu\text{m}$  (produkowane przez Sidaplast na bazie polilaktydu Nature Works LLC);
- laminat PLA/SiOx/PLA o grubości 40  $\mu\text{m}$  (produkowany przez Alcan Packaging).

Badania wykonano zgodnie z normą PN-EN 1186-7,14. Zastosowano w nich następujące płyny modelowe: wodę destylowaną, 3-procentowy wodny roztwór kwasu octowego, 10-procentowy wodny roztwór etanolu oraz izooktan.

Za migrację globalną (OM) przyjęto ogólną ilość substancji nielotnych, przenikających z opakowania PA/PE, PLA oraz PLA/SiOx/PLA, podczas kontaktu z płynem modelowym. Wynik migracji stanowił średnią arytmetyczną z 6 pomiarów migracji globalnej. Wartość OM wyrażono w  $\text{mg}/\text{dm}^2$ .

Migrację globalną obliczono ze wzoru:

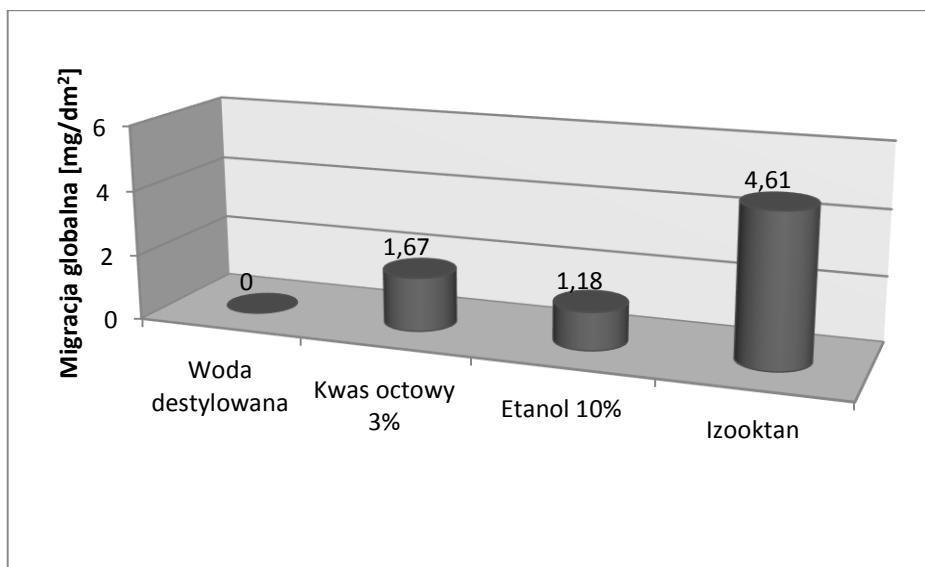
$$OM = \frac{m_a - m_b}{S}, \quad (1)$$

gdzie:

- $OM$  – całkowita masa wyekstrahowana do płynów modelowych z jednostki powierzchni próbki przeznaczonej do kontaktu z produktami spożywczymi [ $\text{mg}/\text{dm}^2$ ],  
 $m_a$  – masa pozostałości z próbki po odparowaniu płynu modelowego, którym była wypełniona torebka z badanego materiału opakowaniowego [ $\text{mg}$ ],  
 $m_b$  – masa suchej pozostałości płynu modelowego w „ślepej próbce” (tzw. tła rozpuszczalnika) [ $\text{mg}$ ],  
 $S$  – powierzchnia badanej próbki [ $\text{dm}^2$ ].

## 2. WYNIKI I DYSKUSJA

Uzyskane wyniki migracji globalnej laminatów poliamidowo-polietylenowych przedstawiono na rysunku 1. Największą wartość migracji globalnej ( $1,67 \text{ mg}/\text{dm}^2$ ) obserwowano po zastosowaniu roztworu kwasu octowego jako płynu symulującego twaróg. Żadne z badanych opakowań nie przekroczyło limitu migracji globalnej. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 22 czerwca 2007 roku (ze zmianami z 30 października 2008 roku) [6] limit migracji globalnej wynosi  $10 \text{ mg}$  na  $1 \text{ dm}^2$  powierzchni materiału lub wyrobu przeznaczonego do kontaktu z żywnością.



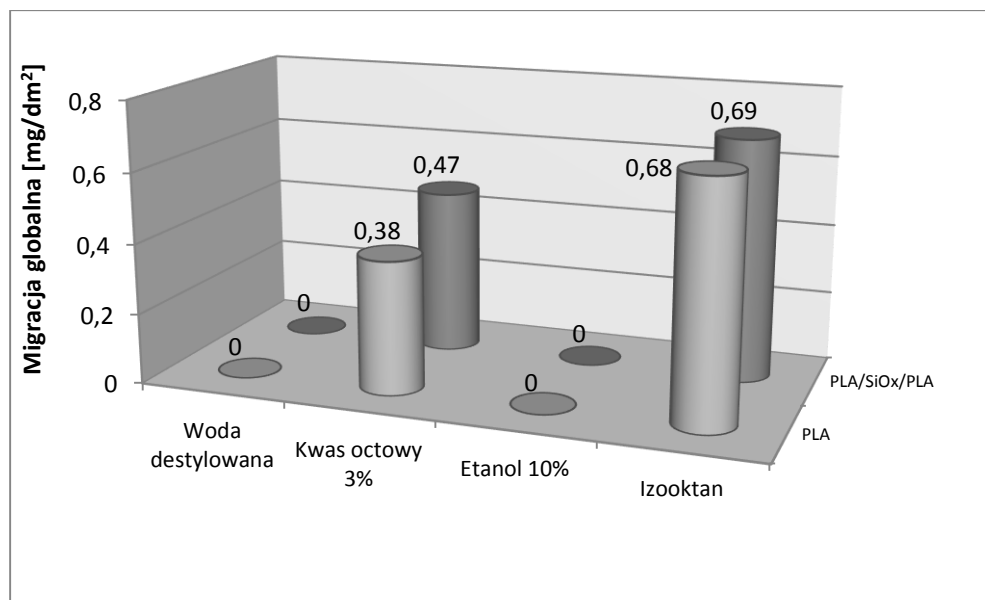
**Rys. 1.** Migracja globalna z laminatów poliamidowo-polietylenowych do wodnych płynów modelowych oraz izooktanu

**Fig. 1.** Overall migration from polyamide/polyethylene laminates into aqueous food simulants and isooctane

Badania migracji globalnej nie wykazały ekstrakcji nietlotnych składników folii PA/PE do wody destylowanej. Potwierdzają to badania Katana [4], opisujące bardzo niską wartość migracji do wody destylowanej z polietylenu niskiej gęstości ( $0\text{--}2\text{ mg/dm}^2$ ), co z kolei świadczy o niskiej zawartości składników polarnych, które mogłyby być wyplukiwane z polietylenu.

Zastosowanie izooktanu jako płynu symulującego działanie tłuszczu na materiał opakowaniowy PA/PE pozwoliło na określenie migracji globalnej na poziomie  $4,61\text{ mg/dm}^2$ . W rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 22 czerwca 2007 roku zalecane jest zastosowanie odpowiednich współczynników redukcyjnych w wypadku użycia izooktanu jako płynu modelowego o większej niż dany produkt pojemności ekstrakcyjnej. Wyniki zatem migracji globalnej do izooktanu, według zaleceń dyrektywy unijnej, należy podzielić przez współczynnik redukcji 3. Uzyskane wyniki nie przekroczyły limitu wynoszącego  $10\text{ mg/dm}^2$ .

Na rysunku 2 zebrano wyniki badań migracji globalnej otrzymanych dla folii biodegradowalnych. Nie obserwowano migracji nietlotnych związków niskocząsteczkowych z folii PLA do wody destylowanej oraz 10-procentowego roztworu etanolu.



**Rys. 2.** Migracja globalna z folii polilaktydowych i laminatów PLA/SiO<sub>x</sub>/PLA do wodnych płynów modelowych oraz izooktanu

**Fig. 2.** Overall migration from polylactide and PLA/SiO<sub>x</sub>/PLA laminates into aqueous food simulants and isoctane

Wartości migracji globalnej dla folii PLA/SiO<sub>x</sub>/PLA (rys. 2) osiągnęły poziom porównywalny z wartościami migracji obserwowanymi w wypadku folii PLA.

## WNIOSKI

Największą migrację z opakowań poliamidowo-polietylenowych obserwowano do izooktanu. Wartości migracji globalnej nie przekroczyły jednak dozwolonego limitu 10 mg/dm<sup>2</sup>. Obie folie polilaktydowe wykazały nieznaczną migrację globalną do płynów modelowych, co jest niewątpliwą zaletą materiałów opakowaniowych przeznaczonych do kontaktu z żywnością.

## LITERATURA

1. Dyrektywa Rady 85/572/EEG z dnia 19 grudnia 1985 roku ustanawiająca wykaz płynów modelowych do zastosowania w badaniach migracji składników materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi.
2. Holm V., Ndoni S., Risbo J., *The stability of poly(lactic acid) packaging*, Journal of Food Science, 2006, No. 71(2), p. 40–44.
3. Holm V., Risbo J., Mortensen G., *Quality changes in semi-hard cheese packaged in a poly(lactic acid) material*, Food Chemistry, 2006, No. 97(3), p. 401–410.
4. Katan L., *Migration from food contact materials*, Chapman & Hal, London 1996.
5. Plackett D., Holm V., Johansen P., *Characterization of l-poly lactide and l-poly lactide–polycaprolactone co-polymer films for use in cheese-packaging applications*, Packaging and Technology Science, 2006, No. 19, p. 1–24.
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 czerwca 2007 roku 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 (DzU nr 129, poz. 904).
7. Steinka I., *Evaluation of changes in properties of PA/PE film used for vacuum – packed lactic acid cheese*, Iranian Polymer Journal, 2005, No. 14(1), p. 5–13.

## OVERALL MIGRATION OF LOW MOLECULAR SUBSTANCES FROM PACKAGING MATERIALS

### Summary

*Monomers and additives may migrate from packaging materials into food products under the specified conditions. Overall migration from polyethylene laminates, polylactides film and polylactides laminates with internal SiO<sub>x</sub> layer was studied. Distilled water, 3% acetic acid solution and 10% ethanol solution were selected for the test. The fat content of lactic acid cheese determined the use of isooctane as a food simulant. The largest value of overall migration into isooctane was observed for PA/PE laminate. The low values of overall migration were observed for polylactides films and polylactides/SiO<sub>x</sub> laminates. The overall migration from the tested packaging materials did not exceed permissible limits 10 mg/dm<sup>2</sup>.*

**Keywords:** food packaging, overall migration.