

Elżbieta Jolanta Bielińska

Migracja substancji szkodliwych z opakowania do żywności

Migration of harmful substances from food packaging

ABSTRACT. A substantial amount of chemical substances considered harmful to both man and the environment are part of the raw material from which packaging is made. The process of the migration of food packaging components to food depends on temperature, contact time, the contact surface between packaging and the food product and the product chemical composition. Plastics are widely used for the manufacture of packaging, due to their favourable properties and low production costs. Trace amounts of monomers from which a given polymer is produced together with auxiliary and refining substances added to plastics can permeate food products. The migration of low-molecular substances is also caused by the processes of depolymerisation, degradation and material destruction under the influence of such factors as: temperature, mechanical stresses and the influence of other chemicals. Heavy metals or their compounds are the most frequent inorganic compounds in packaging materials that pose a potential danger both to people and environment. Heavy metals in packaging materials can originate from raw materials used for production, or they can be introduced during processing. Also, auxiliary and refining substances or recycled materials used in the production of packaging materials such as recycled paper or aluminium, cullet or plastic re-granulates can be the source of heavy metals. Studies on the migration of harmful substance from packaging to food products are significant both from the point of view of health protection and the protection of the natural environment.

KEY WORDS: food packaging, harmful substances, migration

Świadomość potencjalnych zagrożeń oraz postęp techniczny sprawiły, że zdecydowanie zaostrzyły się wymagania dotyczące jakości opakowań stosowanych do żywności. Wymagania te zostały w krajach Unii Europejskiej opraco-

wane w formie odpowiednich aktów prawnych (Dyrektywa 94/62/EC), [Fołtynowicz 2000].

Zgodnie z definicją podaną w normie ISO 14021 „opakowanie, jest to materiał, który jest użyty do zabezpieczenia lub umieszczenia w nim wyrobu w czasie transportowania, przechowywania, obrotu handlowego lub użytkowania. Termin ten obejmuje również każdą rzecz, która jest fizycznie dołączona do wyrobu lub zawarta w jego opakowaniu w celach marketingowych lub informowania o wyrobie”.

Stosowanie opakowań do żywności może powodować zagrożenia środowiska przyrodniczego, a w szczególności zdrowia ludzi, co wiąże się zarówno z wpływem materiałów opakowaniowych na jakość towarów, jak i z problemem bezpiecznej utylizacji zużytych opakowań. Wiele substancji chemicznych uznanych za niebezpieczne dla człowieka i środowiska zawartych jest w surowcach i materiałach, z których wykonywane są opakowania [Urbaniak i in. 2000].

MIGRACJA SUBSTANCJI SZKODLIWYCH Z OPAKOWANIA DO ŻYWNOCI

Proces migracji składników opakowania do żywności zależy od temperatury, czasu kontaktu, powierzchni kontaktu opakowania z produktem żywnościowym oraz składu chemicznego produktu [Czerniawski 1998].

W normach Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego (CEN) zawarte są metody badania następujących zjawisk: migracji globalnej, określanej jako sumaryczna ilość substancji, niekoniecznie rozpoznanych, migrujących z opakowania do żywności w ściśle określonych warunkach i migracji specyficznej, związanej z migracją ściśle określonej, zidentyfikowanej substancji, w zdefiniowanych warunkach czasu i temperatury z opakowania do żywności [Czerniawski 1998].

Konieczność analizy związków chemicznych migrujących z opakowania do produktu, często na bardzo niskim poziomie stężeń, wymaga rozszerzenia możliwości analitycznych wielu laboratoriów, a także wymusza rozwój nowych metod analitycznych [Makuch, Wolska 2000]. Najczęściej stosowane w laboratoriach techniki analizy oznaczeń śladowych ilości związków nieorganicznych migrujących z opakowań do produktu to: spektrofotometria absorpcji atomowej (AAS), emisyjna spektrometria atomowa (ICP-AES), spektrometria mas (ICP-MS), elektroforeza kapilarna (HPCE); elektrochromatografia; chromatografia cieczowa – jonowymienna (HPLC-IE), [Makuch, Wolska 2000]. Metodami wykorzystywanymi do rozdzielania śladowych ilości związków organicznych i ich jednoczesnego oznaczania są metody chromatograficzne, takie jak: spektrometria absorpcyjna (AS); spektrometria mas (MS) w połączeniu z chro-

matografem gazowym (układ GC-MS); detektor emisji atomowej (AED); detektor z matrycą diod (DAD), [Wolska i in. 2001].

SUBSTANCJE NIEBEZPIECZNE ZAWARTE W MATERIALE OPAKOWANIOWYM DO ŻYWNÓŚCI

Opakowania wykonywane są z bardzo różnorodnych surowców i materiałów, zawierających zarówno substancje organiczne, jak i nieorganiczne. Niektóre z nich po przekroczeniu pewnego stężenia mogą niekorzystnie wpływać na organizm człowieka oraz środowisko, a nawet wykazywać działanie silnie toksyczne [Urbaniak i in. 2000]. Wśród najsilniejszych toksyn są przede wszystkim substancje organiczne (m.in. dioksyny, polichlorowane bifenyle, benzo[a]piren, chlorofenole).

Substancje organiczne stosowane w opakowaniach to między innymi drewno, papier, włókna naturalne oraz przede wszystkim tworzywa sztuczne w różnej postaci. Materiały naturalne, które stwarzają niewielkie zagrożenie dla człowieka i środowiska przyrodniczego, zwykle są uszlachetniane różnymi preparatami zwiększającymi odporność na mikroorganizmy, zmniejszającymi palność itp., a także bardzo często są barwione, lakierowane czy zadrukowywane [Urbaniak i in. 2000].

Dioksyny stanowią uboczny produkt reakcji chlorowania w przemyśle celulozowo-papierniczym. Wśród substancji migrujących z białej tektury stwierdzono obecność polichlorodibenzi-p-dioksyny (PCDD), [Makuch, Wolska 2000]. Toksyczność PCDD jest kilka tysięcy razy silniejsza od toksyczności cyjanku potasu [Biłyk, Głomba 2000]. Z oddziaływaniem kancerogennym PCDD łączone jest występowanie mięśniaków tkanki miękkiej i raka wątroby. Współczynnik kancerogenności przyjęty przez US EPA (Agencji Ochrony Środowiska USA), wynosi $1,5 \cdot 10^5$ ($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$) [US EPA. 1994. Guidance for Performing Screening Level Risk Analyses at Combustion Facilities Burning Hazardous Wastes Office of Emergency and Solid Waste August, Washington D.C.]. Dawka niepowodująca szkodliwych efektów w organizmie ludzkim, odniesiona do 1 kg masy ciała ludzkiego, oszacowana została na poziomie 10^{-9} g. Badania prowadzone we Włoszech na początku lat 90. wykazały migrację diizopropylnaftalenu, który jest stosowany jako plastyfikator i dodatek do farb przy produkcji tekturowych opakowań [Urbaniak i in. 2000]. Wykazano [Makuch, Wolska 2000; Urbaniak i in. 2000], że biała tektura, stosowana między innymi do pakowania ryżu, wpływa niekorzystnie na jakość zapakowanego produktu.

W 1996 roku Unia Europejska wydała Dyrektywę 96/59/WE. Zgodnie z tą Dyrektywą materiały zawierające powyżej 0,005% polichlorowanych bifenyli (PCB) zostały uznane za odpady niebezpieczne, stwarzające szczególne zagro-

żenie dla ochrony środowiska przyrodniczego i zdrowia ludzi. Takie definicje zamieszczone zostały także w polskiej Ustawie o Odpadach z 1997 roku, jak i w rozporządzeniu (DzU 145/1998) nowej Ustawy o Ochronie Środowiska i Ustawie o Odpadach z 1998 roku.

Tworzywa sztuczne ze względu na korzystne właściwości (m. in.: łatwość formowania, małą gęstość właściwą, odporność na korozję, słabą przewodność cieplną i elektryczną) i mały koszt wytwarzania znalazły szerokie zastosowanie do produkcji opakowań [Huzar, Trzeszczyński 2000; Wolska i in. 2001]. Do cech ujemnych tworzyw sztucznych należą: niska wytrzymałość mechaniczna, mała odporność termiczna, możliwość przemian chemicznych pod wpływem powietrza i światła słonecznego, przepuszczalność w stosunku do pary wodnej i gazów, zdolność do pochłaniania substancji z roztworu, oddawanie zawartych w tworzywie składników do roztworu będącego z nim w kontakcie, trudności z zagospodarowaniem odpadów [Juśkiewicz, Panfil-Kuncewicz 1999].

Głównymi składnikami tworzyw sztucznych są substancje makromolekularne organiczne i krzemoorganiczne, otrzymywane z substancji niskocząsteczkowych w wyniku polireakcji lub przez modyfikację polimerycznych surowców naturalnych lub syntetycznych. Tylko nieliczne z nich są rozpuszczalne w wodzie lub pospolitych rozpuszczalnikach organicznych. Ponadto polimery o znaczeniu handlowym są mało reaktywne, co w połączeniu z ich trudną rozpuszczalnością decyduje o tym, że na ogół nie stanowią problemu toksykologicznego w kontakcie z żywnością. Jednakże tworzywa sztuczne, używane do wyrobu opakowań, muszą być uszlachetniane przez dodatek pigmentów, napełniaczy, plastyfikatorów, stabilizatorów itp. Poza tymi dodatkami często zawierają śladowe ilości monomerów, z których otrzymywany jest dany polimer. Wszystko to powoduje, że w gotowym opakowaniu jest wiele substancji, niebezpiecznych dla ludzkiego zdrowia, które mogą migrować do opakowanego produktu. Dotychczasowe badania [Schnabel 1981; Huzar, Trzeszczyński 2000] wykazały, że substancje małowielkularne niezwiązane w polimerze mogą przenikać z opakowań do produktów żywnościowych.

Chlorek winylu, monomer, z którego otrzymuje się PCW, początkowo nie budził obaw (na skalę przemysłową produkowany jest ponad 60 lat) i był uważany za substancję mało toksyczną. Obecnie w sposób bezsporny zostały udowodnione jego właściwości mutagenne i rakotwórcze [Nowicki, Kłós 1980]. Obecny stan techniki oraz duża konkurencja ze strony innych tworzyw spowodowały, że zawartość resztkowego monomeru w polimerze nie przekracza 2–5 ppm. Mimo to PCW jest systematycznie wypierany jako materiał opakowaniowy przez inne tworzywa i obecnie stosowany jest głównie jako materiał konstrukcyjny. W przypadku pakowania żywności stosowany jest (coraz rzadziej) do pakowania

towarów bardzo krótko przechowywanych, np. świeżego mięsa, tak więc migracja chlorku winylu jest w praktyce wyeliminowana [Urbaniak i in. 2000].

Polistyren otrzymuje się w procesie polimeryzacji styrenu, którego część pozostaje w tworzywie na skutek niepełnej polimeryzacji. Styrenowi bardzo często towarzyszy etylobenzen, gdyż styren otrzymuje się wskutek katalitycznego odwodornienia tej substancji [Huzar, Trzeszczyński 2000]. Obecność styrenu i etylobenzenu w tworzywie jest spowodowana również procesami depolimeryzacji, degradacji i destrukcji materiałów pod wpływem takich czynników, jak: temperatura, naprężenia mechaniczne i oddziaływanie związków chemicznych [Schnabel 1981; Huzar, Trzeszczyński 2000]. Badania prowadzone przez Huzar i Trzeszczyńskiego [2000] wykazały znaczny wpływ temperatury kontaktu na wartości specyficznej migracji styrenu i etylobenzenu z tworzyw poliestrowych do żywności. Naczynia polistyrenowe są powszechnie stosowane jako kubki jednorazowego użytku, opakowania jogurtów, lodów, deserów mlecznych, margaryn itp. Zarówno styren, jak i etylobenzen mają szkodliwy wpływ na organizmy żywe. Styren wykazuje negatywne działanie na centralny układ nerwowy, a także zwiększa częstotliwość aberracji chromosomalnych obserwowanych w ludzkich limfocytach [Huzar, Trzeszczyński 2000].

Podczas procesów syntezy i przerobu tworzyw sztucznych stosowanych jest szereg substancji niezbędnych do prawidłowego przebiegu tych procesów oraz do nadania tworzywom pożądanych właściwości i walorów estetycznych. Substancje te są w przeważającej części związkami niskocząsteczkowymi i łatwo rozpuszczalnymi, co warunkuje możliwość ich penetracji do produktu. W przypadku monomerów i substancji pomocniczych istotne są badania, czy po przeprowadzonych procesach polireakcji i przetwórstwa pozostają one w gotowych wyrobach oraz w jakich ilościach, ponieważ w wielu przypadkach nie są one obojętne dla zdrowia [Wolska i in. 2001]. Przykładowe substancje pomocnicze stosowane w procesie polimeryzacji przedstawiano w tabeli 1.

Plastifikatory migrujące z opakowania są często przyczyną zanieczyszczenia opakowanych produktów, np. w suszonych ziołach pakowanych w torebkach papierowych, wewnątrz laminowanych, stwierdzono obecność ftalanów. Ftalany, głównie dizeoktylu oraz diizobutyli, należą do najczęściej stosowanych plastifikatorów. Ich wpływ na ludzi i środowisko nie jest jednoznacznie określony. Na ogół uważa się, że nie stanowią zagrożenia, jednakże niektóre badania wykazały słabo mutagenne działanie w przypadku ftalanu dibutyli [Urbaniak i in. 2000].

Obecnie prowadzone badania [Urbaniak i in. 2000] wykazały, że migracja małowcząsteczkowych lotnych związków organicznych w przypadku politereftalanu etylenu (PET), z którego wytwarzane są m.in. butelki do napojów, jest bar-

dzo niska. Jednakże w gotowych opakowaniach stwierdzono obecność substancji toksycznych, takich jak ftalany, policykliczne węglowodory aromatyczne (PAH) i ich chlorowane pochodne (PCB), których źródłem był tusz do etykiet oraz dodatki plastyfikujące. Polichlorowane bifenyle (PCB) stosowane są jako dodatki uszlachetniające do farb, środki impregnujące i przeciwpyłowe, plastifikatory do tworzyw sztucznych. Z punktu widzenia oszacowania ryzyka, będące

Tabela 1. Substancje pomocnicze stosowane w procesie polimeryzacji [Wolska i in. 2001]

Table 1. Auxiliary substances used in the polymerisation process [Wolska et al. 2001]

Monomery Monomers	Styren styrene, chlorek winylu vinyl chloride, etylen ethylene, propylen i inne propylene and others
Inicjatory Initiators	nadtlenek benzoilu benzoyl peroxide, wodorotlenek kumenu cumene hydroxide, związki azowe azo compounds
Katalizatory Catalysts	chlorek glinowy aluminium chloride, bromek glinowy aluminium bromide, tetrafluorek boru borum tetrafluoride
Inhibitory Inhibitors	siarka sulphur, miedź copper, aminy aromatyczne aromatic amines
Emulgatory Emulgators	sole kwasów tłuszczowych fatty acids salts, związki sulfonowe sulphuric compounds sole pirydyny i inne pyridine salts and others
Substancje regulujące Regulatory substances	merkaptany mercaptanes, wielosiarczki polysulphides, ksantogeniany xanthogenates, chlorowcoalkany halogen alcanes
Napełniacze Fillers	nieorganiczne: azbest, mika i inne inorganic: asbestos, mica and others, organiczne: mączka drzewna, mączka celulozowa, skrawki papieru organic: wood flour, cellulose flour, paper pieces
Zmiękczacze (plastyfikatory) Plasticizers	ftalany phthalans, fosforany: oktylu i trójkrezylu octyl and tricresyl phosphates, adypiniany adipates
Barwniki i pigmenty Dyes and pigments	Barwniki – związki organiczne dyes – organic compounds, pigmenty nieorganiczne inorganic pigments
Substancje antystatyczne Antistatic substances	pochodne amin alifatycznych derivatives of aliphatic amines
Stabilizatory Stabilizers	organiczne i nieorganiczne sole metali organic and inorganic metal salts, przeciwutleniacze antioxidants
Substancje porotwórcze Pore-forming substances	związki diazowe diazide compounds, nitrozoaminy nitrosamines, pochodne hydrazyny hydrazine derivatives, eter naftowy petroleum ether

go następstwem narażenia na te ksenobiotyki, charakteryzujące się zdolnością do bioakumulacji (w tkance tłuszczowej), wymienić należy przede wszystkim toksyczność reprodukcyjną i rozwojową oraz zaburzenia hormonalne [Biłyk, Głomba 2000].

W wytycznych Dyrektywy 94/62/EC Unii Europejskiej opublikowana jest lista substancji używanych przy produkcji i przetwórstwie tworzyw sztucznych. Lista ta nie jest zamknięta i praktycznie co roku jest modyfikowana. Jest to tzw. „lista pozytywna”, co oznacza, że dopuszcza się w opakowaniu obecność wskazanej substancji, ale tylko do pewnego określonego odpowiednimi parametrami poziomu. Brak substancji na liście wyklucza jej obecność w materiałach przewidzianych do kontaktu z żywnością [Urbaniak i in. 2000].

Do związków nieorganicznych, które najczęściej występują w opakowaniach i mogą stanowić zagrożenie dla ludzi i środowiska, należą metale ciężkie lub ich związki [Urbaniak i in. 2000]. Wytyczne Dyrektywy 94/62/EC Unii Europejskiej zobowiązują kraje członkowskie UE do kontroli zawartości czterech toksycznych metali: Pb, Cd, Hg i Cr(VI) w materiałach opakowaniowych i opakowaniach. Suma zawartości wymienionych metali ciężkich, począwszy od 1 lipca 2001 roku, nie może przekroczyć dopuszczalnego progu 100 ppm. Należy podkreślić, że w puszkach z blachy chromowanej nie wykryto obecności jonów Cr(VI) [Urbaniak i in. 2000]. Postanowienia Dyrektywy nie dotyczą również szkła kryształowego (ponad 18% Pb), ponieważ szkło jest materiałem bardzo odpornym chemicznie, co w praktyce całkowicie eliminuje możliwość migracji ołowiu.

Obecność Pb, Cd, Hg i Cr(VI) w żywności, a także innych produktach pochodzenia naturalnego, spowodowana jest przede wszystkim zanieczyszczeniem surowców używanych do przerobu. Może jednakże być spowodowana także migracją z opakowania. Najczęstszym źródłem wymienionych wyżej metali są opakowania metalowe bądź ceramiczne, rzadziej papierowe lub z tworzyw sztucznych [Urbaniak i in. 2000].

Metale ciężkie w opakowaniach mogą pochodzić z surowców używanych do produkcji, mogą być także wprowadzone w trakcie procesów ich przetwarzania. Źródła metali ciężkich w opakowaniach to również substancje pomocnicze i uszlachetniające: katalizatory, stabilizatory, inicjatory, smary, barwniki i pigmenty, wypełniacze, substancje i materiały wykończeniowe (farby do druku, emalie dekoracyjne do szkła, farby i lakiery nawierzchniowe do opakowań stalowych, powłoki uszlachetniające i antykorozyjne do opakowań stalowych i aluminiowych, impregnaty drewna), elementy dodatkowe opakowań (zamknięcia, etykiety, kleje, taśmy, zszywki, gwoździe), [Czerniawski 1998]. Bardzo istotnym źródłem metali ciężkich mogą być surowce wtórne używane w produk-

cji opakowań, takie jak: makulatura, stłuczka szklana, aluminium z recyklingu, regranulaty tworzyw sztucznych [Urbaniak i in. 2000]. Urbaniak i in. [2000] podają, że największą łączną ilość kadmu, chromu i ołowiu stwierdzono w opakowaniach z tektury litej do pakowania towarów przemysłowych, wytwarzanej z makulatury. Relatywnie dużą ilość ołowiu, chromu i kadmu oznaczono także w bogato zadrukowanych opakowaniach z polistyrenu (PS) i tworzyw kompleksowych (laminatów). Natomiast papier stosowany do pakowania towarów przemysłowych, który był w zasadzie pozbawiony nadruku, należał do prawie „czystych” materiałów pod względem zawartości oznaczanych metali.

W wytycznych Dyrektywy 94/62/EC Unii Europejskiej opublikowano wykaz surowców, głównie pigmentów wytwarzanych na bazie związków kadmu, chromu (VI), ołowiu, rtęci, selenu, arsenu i antymonu, które należy wyeliminować przy wytwarzaniu farb graficznych. Wprowadzono także limity zawartości wymienionych metali w barwnikach i pigmentach stosowanych do produkcji tworzyw sztucznych, mających kontakt z żywnością, a więc również opakowań z tych materiałów [Fołtynowicz 2000].

WNIOSKI

Badania dotyczące substancji wydzielających się z tworzyw sztucznych w warunkach ich użytkowania i przetwórstwa są istotne z punktu widzenia ochrony środowiska, a w szczególności ochrony zdrowia ludzi [Huzar, Trzeszczyński 2000]. Literatura naukowa dotycząca zagadnienia opakowań do żywności zawiera liczne informacje na temat materiałów (tworzyw) stosowanych do ich produkcji, ich funkcji oraz rodzajów. Obszerna jest również liczba publikacji na temat zagospodarowania i utylizacji zużytych opakowań. Stosunkowo mało danych dotyczy natomiast tematyki migracji substancji toksycznych z opakowań i metod ich wykrywania, pomimo tego, że problem zanieczyszczenia żywności jest istotny i bardzo złożony. Mogło się to wiązać zarówno z brakiem jednoznaczności słowa „zanieczyszczenie” w odniesieniu do żywności, jak i z koniecznością dysponowania dobrze wyposażonym laboratorium i odpowiednimi metodami analitycznymi, umożliwiającymi uzyskiwanie wiarygodnych wyników [Wolska i in. 2001]. Wraz z rozwojem nowych metod analitycznych, pozwalających na identyfikację związków na coraz to niższym poziomie stężeń, rozpoczęto lub wznowiono badania nad problemem migracji substancji szkodliwych z opakowań do produktów spożywczych [Makuch, Wolska 2000].

PIŚMIENNICTWO

- Biłyk A., Głomba M. 2000. Dioksyny w środowisku jako uboczny efekt rozwoju cywilizacyjnego. *Chem. Inż. Ekol.* 7, 8/9, 823–834.
- Czerniawski B. 1998. *Opakowania żywności.* (red. B. Czerniawski i J. Michniewicz). Wyd. Agro Food Technology, Czeladź.
- Fołtynowicz Z. 2000. Zastosowanie norm serii ISO 14000 w zakresie opakowań i gospodarki odpadami opakowaniowymi. *Opakowanie* 6, 14–20.
- Huzar E., Trzeszczyński J. 2000. Badanie migracji styrenu i etylobenzenu z opakowań polimerowych do żywności. *Chem. Inż. Ekol.* 7, 12, 1319–1325.
- Juśkiewicz M., Panfil-Kuncewicz H. 1999. *Materiały opakowaniowe stosowane w przemyśle spożywczym.* Wyd. ART, Olsztyn.
- Kluska M., Kroszczyński W. 2000. Zawartość niektórych policyklicznych węglowodorów aromatycznych w pobliżu dróg o dużym natężeniu ruchu. *Chem. Inż. Ekol.* 7, 6, 563–573.
- Makuch B., Wolska L. 2000. Nowoczesne metody analityczne w badaniach migracji specyficznej oraz zawartości substancji toksycznych w opakowaniach. *Opakowanie* 6, 34–45.
- Nowicki P., Kłos M. 1980. Certain problems of toxicity assessment of plastic materials used for blood preservation and preparation. *Polish J. Pharmacol.* 32, 77–86.
- Schnabel W. 1981. *Polymer degradation. Principles and practical application,* Carl Huser Verlag, München–Wien.
- Urbaniak W., Wasiak W., Sobczyńska D., Różalska S. 2000. Substancje niebezpieczne w opakowaniach i odpadach opakowaniowych. *Przegląd Komunalny, Dodatek*, 11, 134–138.
- Wolska L., Rawa-Adkonis M., Namieśnik J. 2001. Opakowania do leków – zagrożenia wynikające z interakcji pomiędzy opakowaniem a lekiem. *Chem. Inż. Ekol.* 8, 5, 447–462.

