KAZIMIERA CWIEK, KRYSTYNA STARSKA, HALINA MAZUR

OZNACZANIE MIGRACJI WYBRANYCH SUBSTANCJI DODAWANYCH PRZY PRODUKCJI PAPIERU OPAKOWANIOWEGO *

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie
Kierownik: doc. dr hab. *H. Mazur*

Metodami kolorymetrycznymi badano migrację formaldehydu i pięciochlorofenolu do wyciągów wodnych z papieru opakowaniowego przeznaczonego do pakowania żywności.

Przy produkcji papierów i tektur stosuje się wiele substancji dodatkowych [4, 8]. Między innymi formaldehyd i pięciochlorofenol jako związki o silnych właściwościach grzybobójczych znajdują na świecie zastosowanie przy produkcji papieru zabezpieczając drewno, pulpę lub produkt finalny przed rozwojem drobnoustrojów [4, 8, 12, 19]. Ponadto formaldehyd może być dodawany do papieru w celu poprawienia jego wytrzymałości mechanicznej oraz zwiększenia odporności na wodę [13].

Obecność obu tych związków w papierach i tekturach używanych do pakowania żywności jest niepożądana, ze względu na ich znaną toksyczność [2, 5, 9, 13, 21]. Figurują one na liście IARC (International Agency for Research on Cancer) jako substancje o udowodnionym działaniu rakotwórczym dla zwierząt oraz podejrzane o takie działania dla ludzi [1].

Brak jak dotychczas krajowych wymagań dotyczących zawartości substancji dodatkowych i zanieczyszczeń w papierze przeznaczonym do pakowania żywności spowodował, że ten powszechnie stosowany materiał opakowaniowy nie był badany pod kątem zawartości szkodliwych dla zdrowia dodatków ani ich ewentualnej migracji do żywności.

Badania papieru wykonane przez *Gilewską* w latach 1957 i 1960 dotyczyły jedynie oznaczania zawartości niektórych metali ciężkich [10, 11]. Znalazło to wyraz w normie branżowej dla pergaminu, do której wprowadzono tolerancje dla tych zanieczyszczeń [20].

Celem pracy było stwierdzenie czy używane w kraju do pakowania artykułów żywności różne gatunki papieru zawierają formaldehyd i pięciochlorofenol. Związki te można oznaczać różnymi metodami [3, 14, 15, 16]. W niniejszej pracy posłużono się metodami kolorymetrycznymi zalecanymi przez Federalny Urząd Zdrowia RFN do oznaczania zanieczyszczeń papieru opakowaniowego [7]

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przedmiotem badań był papier przeznaczony do pakowania żywności. Próbki tektury, pergaminu, półpergaminu, papieru parafinowanego, papieru pakowego siarczynowego bielonego oraz papieru pakowego natronowego produkcji Zakładów

---

* Praca wykonana w ramach problemu MR-12.

Przemysłu Papierniczego w Świeciu, Włocławku, Konstancinie-Jeziornie, Żywcu, Szczecinie, Janowicach, Pabianicach i Bardzie Śląskim otrzymano bezpośrednio od ww. producentów bądź pobrano z magazynów WSS „Społem" oraz ze sklepów spożywczych.

I. Oznaczanie form aldehydu

Zasada metody

Formaldehyd reaguje z kwasem chromotropowym lub jego solą sodową tworząc w środowisku silnie kwaśnym kompleks o zabarwieniu fioletowym, trwałym przez kilka godzin. Reakcja ta jest bardzo czuła i specyficzna dla formaldehydu. Wykorzystywana jest również przy oznaczaniu tego związku w wyrobach z niektórych tworzyw sztucznych [22] oraz w tkaninach [17].

Intensywność powstałego zabarwienia mierzy się kolorymetrycznie.

Odczynniki i roztwory

1) sodu tiosiarczan cz. d. a. — 0,1 n roztwór; 2) sodu węglan cz. d. a.; 3) potasu dwuchromian cz. d. a.; 4) potasu jodek cz. d. a.; 5) kwas solny 0,5 n i 2 n roztwór; 6) wskaźnik skrobiowy — 0,1% roztwór; 7) jod cz. d. a. — 0,1 n wodny roztwor; 8) sodu wodorotlenek — 1 n roztwór; 9) formalina cz. d. a.; 10) sól sodowa kwasu chromotropowego — 0,5% wodny roztwór; 11) kwas siarkowy — 81% roztwór; 12) potasu wodorotlenek — 0,5 n roztwór.

Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wzorcowy roztwór formaldehydu sporządzano z formaliny, w której oznaczano procentową zawartość formaldehydu metodą jodometryczną [6, 18]. Odmierzoną odpowiednią ilość wodnego roztworu formaliny zawierającą 1 g formaldehydu umieszczano w kolbie miarowej poj. 1000 cm³, uzupełniano do kreski wodą destylowaną i dokładnie mieszano Następnie 100 cm³ tego roztworu przenoszono do kolby miarowej poj. 1000 cm³ i uzupełniano wodą destylowaną do kreski. Uzyskany w ten sposób roztwór zawierał 0,1 mg formaldehydu w 1 cm³ roztworu. Po dokładnym jego wymieszaniu pobierano: 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; ..... 10,0 cm³ roztworu i umieszczano w kolbach miarowych poj. 100 cm³ dopełniając do kreski wodą destylowaną. Uzyskane roztwory wzorcowe zawierają odpowiednio 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; .... 10/μg HCHO w 1 cm³ roztworu. (Roztwory te należy przygotowywać w dniu oznaczania). Z każdego roztworu pobierano do probówki po 1 cm³, dodawano 1 cm³ 0,5% wodnego roztworu soli sodowej kwasu chromotropowego i z biurety wprowadzano powoli 8 cm³ 81% kwasu siarkowego. Próbę zerową stanowił 1 cm³ wody destylowanej. Po wymieszaniu zawartości, probówki wstawiano na 20 minut do łaźni wodnej o temperaturze 60° C i pozostawiano na 1 godzinę w temperaturze pokojowej po czym mierzono absorpcję powstałego kompleksu w 1 cm kiuwecie przy długości fali $\lambda = 565$ nm. Sporządzono wykres zależności wartości absorpcji od stężenia formaldehydu.

Przygotowanie wyciągu wodnego z papieru

20 g próbki papieru pociętego na kawałki o powierzchni około 2 cm² umieszczano w kolbach stożkowych poj. 500 cm³, dodawano 350 cm³ wody destylowanej o temperaturze pokojowej i po wymieszaniu pozostawiano na 24 godziny. Następnie wyciąg dekantowano i sączono przez watę szklaną do kolb stożkowych poj. 500 cm³ z doszlifowanym korkiem.

Wykonanie oznaczenia

Do probówki pobierano 0,5 cm³ wyciągu wodnego z papieru, dodawano 0,5 cm³ wody destylowanej, 1 cm³ 0,5% wodnego roztworu soli sodowej kwasu chromotropowego i powoli z biurety 8 cm³ 81% kwasu siarkowego. Dalej postępowano identycznie jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Po zmierzeniu absorpcji zawartość formaldehydu w badanej próbce odczytywano z krzywej wzorcowej.

II. Oznaczanie pięciochlorofenolu

Zasada metody

Pięciochlorofenol tworzy z aminoantypiryną w obecności słabo utleniającej substancji żelazocyjanku potasu charakterystyczne zielone zabarwienie nietrwałe w roztworze wodnym. Powstały barwny kompleks ekstrahuje się natychmiast benzenem, a intensywność zabarwienia mierzy kolorymetrycznie.

Odczynniki i roztwory

1) pięciochlorofenol — o nazwie handlowej — Preventol P prod. f-my Bayer; 2) 1,5% wodny roztwór aminoantypiryny (przygotowywany bezpośrednio przed oznaczeniem); 3) 6% wodny roztwór $K_3[Fe(CN)]_6$ (trwałość 10 dni); 4) bufor o pH około 8 (14,15 g czteroboranu sodu i 8,17 g KH_2PO_4 rozpuścić w kolbie miarowej poj. 100 cm³ w wodzie destylowanej wolnej od kwasu węglowego i uzupełnić do kreski); 5) eter etylowy do narkozy; 6) sodu siarczan bezwodny cz. d. a.; 7) 0,1 n etanolowy roztwór KOH; 8) 0,1 n roztwór NaOH; 9) benzen cz. d. a.; 10) czerwień Kongo; 11) 0,02 n HCl.

Sporządzanie krzywej wzorcowej

100 mg pięciochlorofenolu umieszczano w kolbie miarowej poj. 100 cm³, dodawano 80 cm³ wody destylowanej i wstrząsano do całkowitego rozpuszczenia. Następnie kroplami dodawano 0,1 n wodny roztwór NaOH aż do zniknięcia zmętnienia roztworu i uzupełniano wodą destylowaną do kreski. 10 cm³ tego roztworu, zawierającego 10 mg pięciochlorofenolu przenoszono do kolby miarowej poj. 500 cm³ i uzupełniano do kreski wodą destylowaną. Z tak przygotowanego roztworu wzorcowego przenoszono 0, 1, 2, 3, ... 8 cm³ roztworu zawierającego odpowiednio 0, 20, 40, 60, ... 160/μg pięciochlorofenolu do rozdzielaczy poj. 250 cm³ i dodawano p 250 cm³ wody destylowanej. Po zakwaszeniu 0,02 n HCl wobec czerwieni Kongo roztwór ekstrahowano 5 porcjami po 30 cm³ eteru etylowego. Połączone wyciągi eterowe suszono nad bezwodnym siarczanem sodu, sączono przez watę szklaną do kolby okrągłodennej poj 250 cm³ i po dodaniu 5 cm³ 0,1 n etanolowego roztworu KOH i dokładnym wytrząśnięciu oddestylowano eter pod zmniejszonym ciśnieniem. Do wilgotnej pozostałości dodawano 5 cm³ buforu, przenoszono do cylindra poj. 50 cm³ popłukując porcjami buforu tak aby łącznie uzyskać 20 cm³ płynu z popłukania. Wówczas po dodaniu 1 cm³ 6% $K_3[Fe(CN)]_6$ uzupełniano buforem do objętości 25 cm³, dodawano 10 cm³ benzenu, 1 cm³ 1,5% roztworu aminoantypiryny i wytrząsano przez 30 sekund. Po rozdzieleniu się warstw, warstwę benzenową przenoszono do zlewki poj. 25 cm³ i po osuszeniu płynu bezwodnym siarczanu sodu mierzono absorpcję przy długości fali $\lambda = 585$ nm wobec benzenu. Z uzyskanych wartości wykreślono krzywą wzorcową w zakresie stężeń od 0—160 μg pięciochlorofenolu.

Wykonanie oznaczenia

250 cm³ wodnego wyciągu uzyskanego z próbek badanego papieru, w sposób identyczny jak podano przy oznaczaniu formaldehydu, przenoszono do rozdzielacza poj. 500 cm³, zakwaszano 0,02 n HCl wobec czerwieni Kongo i ekstrahowano porcjami eteru etylowego postępując dalej identycznie jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Zawartość pięciochlorofenolu w wyciągach wodnych z papieru oznaczano kolorymetrycznie.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Badaniami objęto podstawowy asortyment papierów przeznaczonych do pakowania artykułów żywności. Ogółem poddano analizie 28 próbek różnych rodzajów papieru, uzyskanego od krajowych producentów oraz pobranego z magazynów WSS „Społem" i bezpośrednio ze sklepów spożywczych.

W żadnym z wodnych wyciągów sporządzonych z badanych rodzajów papieru opakowaniowego nie wykryto obecności pięciochlorofenolu, a w przypadku formaldehydu jedynie w niektórych próbkach stwierdzono jego śladowe ilości — poniżej 0,5 μg/cm³ wyciągu.

Brak migracji tych związków jest korzystny z higienicznego punktu widzenia. Istnieje jednak możliwość obecności w papierze innych substancji dodawanych podczas procesu technologicznego. Celowe jest zatem kontynuowanie badań dotyczących oceny higienicznej papieru opakowaniowego przeznaczonego do pakowania żywności.

К. Цьвек, К. Старска, Х. Мазур

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИГРАЦИ ИЗБРАННЫХ СУБСТАНЦИИ ДОБАВЛЕННЫХ ПРИ ПРОДУКЦИИ УПЛАКОВОЧНОЙ БУМАГИ

Резюме

Исследовано содержание формалдегида и 5-хлорофенола в разных типах упаковочной бумаги предназначенной к упаковке продовольственных продуктов. При обозначении этих субстанции в водных экстрактах из бумаги применено колометрические методы рекомендированы федеральным Учреждением Здоровя ФРГ. Вообще анализировано 28 проб упаковочной бумаги полученной от производителей и кроме того из складов ВСС „Сполем" и из продовольственных магазинов. В никаким из водных экстрактов полученных из исследованных типов упаковочной бумаги не обнаружено пристуствия 5-хлорофенола, но формальдегид контатировано только в некоторых пробах в минимальном количестве.

K. Ćwiek, K. Starska, H. Mazur

DETERMINATION OF THE MIGRATON OF CHOOSEN SUBSTANCES ADDED IN PRODUCTION OF WRAPPING PAPER

Summary

The contents of formaldehyde and pentachlorophenol were determined in various types of wrapping paper used for wrapping food. For the determination of these substances in aqueous extracts of paper colorimetric methods were used as suggested by the Federal Health Office of the Federal Republik of Germany. 28 samples of wrapping paper were analysed. The samples were obtained from the producers and from the stores of the Społem Consumpion Cooperative as well as from groceries. In none of these aqueous extracts obtained from the studied types of wrapping paper presence of pentachlorphenol was demonstrated and formaldehyde was found only in certain samples in trace amounts (below 0.5 μg/cm³ of extract).

PIŚMIENNICTWO

1. Annual Report 1982, IARC, WHO, Lyon, 1983. — 2. *Braun H. W., Young I. D.:* The pharmacokinetics and metabolism pentachlorophenol in rats and monkeys. Toxicol. Appl. Pharmacol., 1976, 37, 94. — 3. *Challen S. B., Kučera M.:* Chromatographic studies on preservatives in the wood of some conifers especially of the genus Abies. Picea and Pinus. J. of Chromat. 1967, 31, 345. — 4. Code of Federal Regulations. 21 Food and Drugs. Parts 10 to 129. Washington 1973. — 5. Evaluation of the toxicity of a number of antimicrobials and antioxidants. Sixth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committeee on Food Additives, Rome, 1962. — 6. Farmacopea Polska III, 1954, 267. — 7. *Franck R.:* Konststoffe im Lebensmittelverkehr 30 Lief. Stand 30, 182. 1982, Teil XXXVI A, 115. — 9. *Knudsen I., Verschumsen H. G.:* Short-term toxicity of pentachlorophenol in rats. Toxicol. 1974, 2, 141. — 10. *Gilewska C.:* Oznaczanie niektórych metali szkodliwych dla zdrowia w opakowaniach papierowych stosowanych do żywności w Polsce. Roczn. PZH 1957, 8, 469.

11. *Gilewska C.:* Badania nad przechodzeniem metali szkodliwych dla zdrowia (ołowiu, arsenu i miedzi) z opakowań papierowych do żywności. Roczn. PZH, 1960, 11, 63. — 12. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Wood, leather and associated industries. WHO, IARC, Lyon, 1981, 25, 157. — 13. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Some industrial chemicals and dyestufts. IARC, Lyon, 1982, 29, 345. — 14. *Jaworska E.:* Wykrywanie pięciochlorofenolu w lateksie kauczuku naturalnego. Polimery w Medycynie, 1976, 6, 143. — 15. *Langeved H. E. A. M.:* Determination of pentachlorophenol in toy paints. J. AOAC 1975, 58, 19. — 16. *Lewandowska J.:* Wykrywanie i próby ilościowego oznaczania pięciochlorofenolu w lateksie kauczuku naturalnego. Roczn. PZH, 1977, 28, 451. — 17. *Mazur H., Lewandowska I., Stelmach A.:* Metoda oznaczania formaldehydu w tkaninach. Roczn. PZH, 1979, 30, 267. — 18. *Minczewski J., Marczenko Z.:* Chemia analityczna PWN, Warszawa, 1965. — 19. Ministerial Ordinance, March 21, 1973. Sanitary regulations regarding packing materials, containers, and implements destined for contact with foodstuffs or with articles for personal use. Istituto Superiore di Sanita, Roma, 1973. — 20. Norma branżowa BN-67/7326-02. Papiery pakowe pergaminowe. — 21. *Schorr W. F., Keran E., Plotka E.:* Formaldehyde Allergy. The quantitative Analysis of American Clothing for Free Formaldehyde and its Relevance in Clinical Practice. Arch. Dermatol. 1973, 110, 73. — 22. *Służewska L., Piekacz H.:* Ocena higieniczna tworzyw sztucznych. I. Oznaczanie formaldehydu w aminoplastach i fenoplastach. Roczn. PZH, 1960, 11, 557.

Dn. 17 X 1984 r.
00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24.