

KRYSTYNA STARSKA, HALINA MAZUR, IDALIA LEWANDOWSKA

WYKRYWANIE I IDENTYFIKACJA PRZECIWIUTLENIACZY W POLISTYRENIU*

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku
Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie
Kierownik: prof. dr M. Nikonorow

Polistyren krajowej produkcji ekstrahowano plynami modelowymi. Wyciągi badano metodą chromatografii cienkowarstwowej stwierdzając migrację BHT do płynu imitującego tłuszcz.

Polistyren ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne jest obok poliolefin tworzywem o szerokim zastosowaniu, zarówno w produkcji opakowań jak i innych przedmiotów użytku, stykających się ze środkami spożywczymi. Podczas przetwórstwa, a także w czasie użytkowania na skutek procesów destrukcyjnych, pod wpływem temperatury, światła lub tlenu polistyren, podobnie jak i szereg innych tworzyw, może ulegać częściowemu rozkładowi. Obniżają się wówczas właściwości mechaniczne tworzywa, staje się ono kruche i łatwo pęka. Dodatek przeciwutleniaczy zabezpiecza tworzywo przed niekorzystnym działaniem tych czynników [6, 9]. Związki te, najczęściej o charakterze substancji małowcząsteczkowych, mogą migrować z tworzywa do produktów spożywczych, będących z nim w kontakcie [12]. Publikowane wyniki badań działania toksycznego przeciwutleniaczy wskazują na potrzebę oceny możliwości ich przenikania do żywności [1, 3, 7, 14].

Do stabilizacji polistyrenu stosuje się cały szereg związków, jak pochodne fenoli, amin, benzofenonu, benzotriazoli, estry kwasów organicznych i inne [6]. Nie wszystkie mogą być dodawane do opakowań żywności oraz przedmiotów użytku stosowanych w gospodarstwie domowym. Przepisy prawne różnych krajów dotyczące tworzyw sztucznych przeznaczonych do w/w celu zawierają listy pozytywne substancji pomocniczych. Na listach tych znajdują się również niektóre przeciwutleniacze [2, 4, 5, 10].

Niniejsza praca stanowi próbę sprawdzenia jakiego typu przeciwutleniacze dodawane są aktualnie do polistyrenu produkcji krajowej, przeznaczonego do wyrobu przedmiotów stykających się ze środkami spożywczymi.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badano próbki polistyrenu wysokoudarowego produkowanego i dostarczonego przez Zakłady Chemiczne w Oświęcimiu o symbolach: KB, KT, KM, KO i KR oraz GA 1007 P, GT 3030 K, GM 1007 P. Próbkę w postaci granulatu w ilości 5 g ekstrahowano 125 cm³ płynów modelowych, imitujących poszczególne rodzaje środków spożywczych. Sposób ekstrakcji był zgodny z obowiązującą metodyką [11]. Uzyskane wyciągi odparowywano, a suche pozostałości rozpuszczano w 2 ml benzenu lub chloroformu. W uzyskanych w ten sposób roztworach wykrywano i identyfikowano migrujące z tworzywa przeciwutleniacze metodą chromatografii cienkowarstwowej [8, 13].

* Praca wykonana w ramach problemu MR-12.

Jako wzorce użyto najczęściej stosowane w kraju przeciwutleniacze (grupa I): 1) 3,5-dwu-III rz. butylo-4-hydroksytoluen-BHT (biały krystaliczny proszek, temp. topn. 69—70°C), 2) cztero(metylo)3,5 dwu-III rz. butylo-4-hydroksy) cynamonian metanu — Irganox 1010 (biały krystaliczny proszek, temp. topn. 110—125°C), 3) ester oktadecylo(3,5 dwu-III rz. butylo-4-hydroksy) hydroksycynamonowy — Irganox 1076 (biały proszek, temp. topn. 49—54°C). Związki te rozpuszczano w chloroformie w stężeniu 1 mg/1 cm³. Pozostałe wzorce stanowiły stabilizatory UV pochodne benzotriazolu (grupa II); 4) 2-(2'-hydroksy-3,5,dwu-III rz. butylofenylo)-5-chlorobenzotriazol — Tinuvin 327 (lekko żółty, krystaliczny proszek, temp. topn. 140—141°C), 5) 2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)-benzotriazol — Tinuvin P (biały krystaliczny proszek, temp. topn. 128—132°C).

Stabilizatory te rozpuszczano w benzenie w stężeniu jak wyżej.

Płytki szklane pokrywano w zwykły sposób zawiesiną żelu krzemionkowego G według Stahla, aktywowano przez 1 h w suszarce w temp. 105°C i przechowywano w eksykatorze (dla przeciwutleniaczy grupy I) lub pozostawiano w temp. pokojowej bez uprzedniego aktywowania chroniące przed zanieczyszczeniem (dla stabilizatorów grupy II).

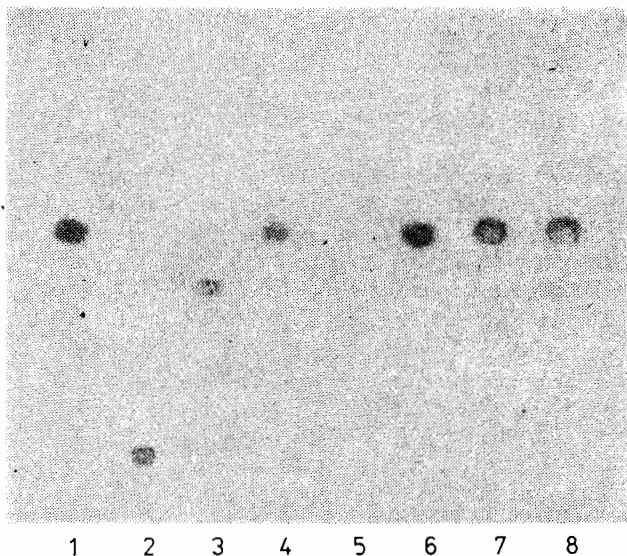
Na odpowiednie płytki nanoszono wzorce przeciwutleniaczy oraz rozpuszczone suche pozostałości wyciągów płynami modelowymi, po czym płytki umieszczano w komorach chromatograficznych w celu rozwinięcia chromatogramów.

Fazy ruchome stanowiły: benzen (grupa I), cykloheksan+octan etylu w stosunku 4 : 1 (grupa II).

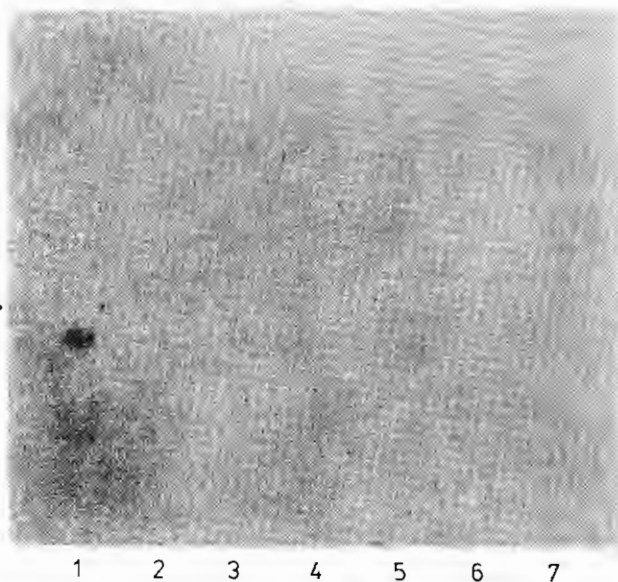
Chromatogramy wywoływano przy użyciu:

- 0,5% roztworu dwuchlorochinonochloroimidu w alkoholu izopropylowym (grupa I).
- 5% wodnego roztworu FeCl₃ (grupa II).

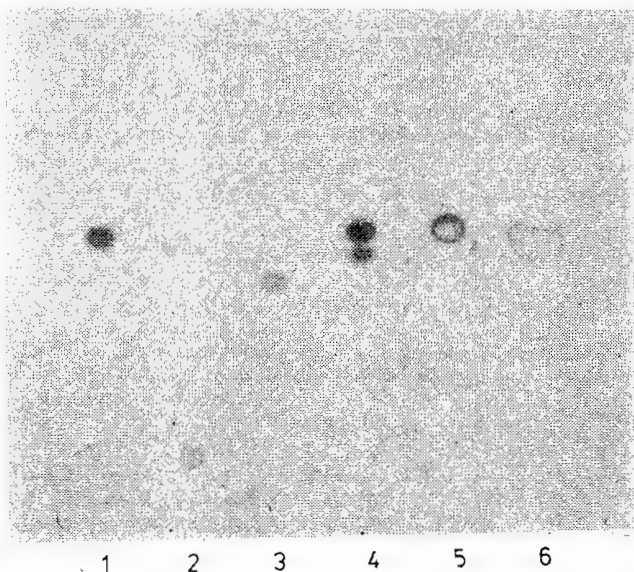
Po spryskaniu chromatogramu umieszczano płytkę na kilka minut w suszarce w temp. 105°C. Po tym czasie obserwowano plamy badanych związków. W celu wykrycia stabilizatorów II grupy dodatkowo sprawdzano rozwinięte chromatogramy w świetle lampy kwarcowej o długości fali 365 nm.



Ryc. 1. Chromatogram wyciągów eterem naftowym z próbek polistyrenu oraz wzorców grupy I. 1 — BHT, 2 — Irganox 1010, 3 — Irganox 1076, 4 do 8 — wyciągi z polistyrenów typ: KB, KT, KO, KR, KM.



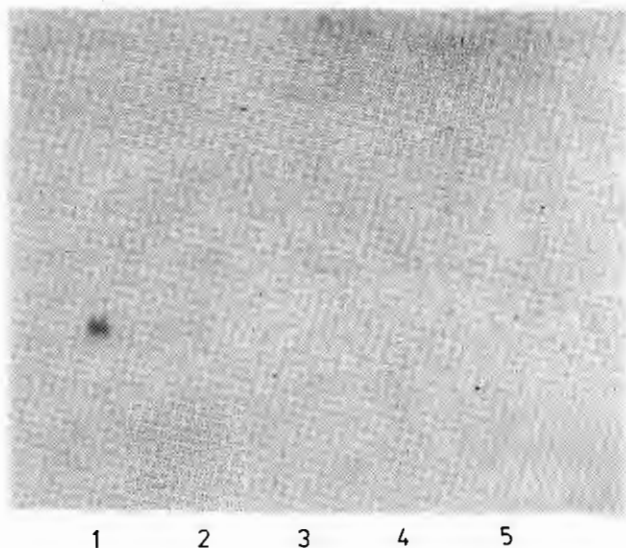
Ryc. 2. Chromatogram wyciągów eterem naftowym z próbek polistyrenu oraz wzorców grupy II. 1 — Tinuvin P, 2 — Tinuvin 327, 3 do 7 — wyciągi z polistyrenów typ: KB, KT, KO, KR, KM.



Ryc. 3. Chromatogram wyciągów eterem naftowym z próbek polistyrenu oraz wzorców grupy I. 1 — BHT, 2 — Irganox 1010, 3 — Irganox 1076, 4 do 6 — wyciągi z polistyrenu typ: GA, GT, GM

WYNIKI

Identyfikacja plam wywołanych na płytkach chromatograficznych (ryc. 1—4) wskazuje, że ze zbadanych próbek wysokoudarowego polistyrenu migruje wyłącznie 3,5-dwu-III rz. butylo-4-hydroksytoluen (BHT). Obecność tego przeciwutleniacza wykrywano w wyciągu eterem naftowym —



Ryc. 4. Chromatogram wyciągów eterem naftowym z próbek polistyrenu oraz wzorców grupy II. 1 — Tinuvin P, 2 — Tinuvin 327, 3 do 5 — wyciągi z polistyrenu typ: GA, GT, GM.

plynem imitującym działanie tłuszczów. Pozostałe płyny modelowe, stosowane zgodnie z obowiązującą metodyką (woda destylowana, 3% kwas octowy, 10% alkohol etylowy) nie ekstrahowały w/w związku z tworzywa. Granulat polistyrenowy o symbolu KT nie wykazał migracji żadnego z badanych stabilizatorów. Uzyskane wyniki wskazują na konieczność kontroli wyrobów z polistyrenu również w kierunku substancji zapobiegających procesom starzenia się tego tworzywa oraz możliwości ich migracji do środków spożywczych.

K. Старска, X. Мазур, И. Левандовска

ОБНАРУЖЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ В ПОЛИСТИРОЛЕ

Резюме

Предметом исследований были пробы высокоударного полистирола польского производства, обозначенные символами KB, KT, KM, KO, KR, GA 1007 P, GT 3030 K, GM 1007 P, изготовленные на химическом предприятии „Освенцим”.

Пластмассу экстрагировали модельными жидкостями, полученные вытяжки упаривали, сухой остаток растворяли в хлороформе или бензоле. Для исследований применили метод тонкослойной хроматографии. На стеклянные пластинки, покрытые кремниевым телом G по Шталою, наносили стандарты антиокислителей а также исследуемые растворы. Подвижными фазами были: 1) бензол, 2) циклогексан + этилацетат (4 + 1). Хроматограммы проявляли: 0,5% раствором дихлорхинонхлоримида в изопропиловом спирте, 5% водным раствором FeCl₃ и рассматривали под кварцевой лампой при длине волны 365 нм. В исследуемых пробах полистирола установили наличие бутилгидрокситолуола (BHT), который экстрагировался только этиловым эфиром. В полистироле обозначенным символом KT не установили миграции антиокислителя.

K. Starska, H. Mazur, I. Lewandowska

DETECTION AND IDENTIFICATION OF ANTIOXIDANTS IN POLYSTYRENE

Summary

The investigated material were samples of Polish polystyrene KB, KT, KM, KO, KR, GA 1007P, GT 3030K, GM 1007P produced in the Oświęcim Chemical Works. The plastic material was extracted with model fluids, the obtained extracts were subjected to evaporation, and dry remnants were dissolved in chloroform or benzene. Thin layer chromatography was used for these investigations. Glass slides covered with silica gel G according to Stahl were used dropping samples of antioxidants on them with the studied solutions. The moving phase were: 1) benzene, 2) cyclohexane+ethyl acetate (4:1). The chromatograms were developed in 0.5% dichloroquinoochlorimide solution in isopropyl alcohol, 5% aqueous FeCl₃ solution and were viewed under a quartz lamp at 365 nm wavelength. In the tested polystyrene samples butylhydroxytoluene was found, which migrated exclusively into the extract made with petrol ether. No migration of the antioxidant was demonstrated in the KT polystyrene.

PIŚMIENICTWO

1. *Branen A.L.*: Toxicology and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. *J. Am. Oil. Soc.* 1975, 2, 59. — 2. Code of Federal Regulations, 21 Food and Drugs, Parts 10 to 129, Revised as of April 1, 1973, U.S. Government Printing Office, Washington 1973, § 121, 2566 Antioxidants and/or stabilisers for polymers. — 3. *Cumming R.B., Walton M.F.*: Modification of the acute toxicity of mutagenic and carcinogenic chemicals in the mouse by prefeeding with antioxidants. *Fd Cosmet. Toxicol.* 1973, 11, 475. — 4. *Empfehlungen der Kunststoffkommissions des Bundesgesundheitsamtes*, 21 Lief. 1975, VI, 22 Lief. 1976, V. — 5. *Gesetzblatt der DDR*, 6.V.1968, Anordnung nr 3 über Plaste und Bedarfsgegenstände vom 22 April 1968. — 6. *Hertz Z., Krajewski B.*: Polistyren, WNT, Warszawa, 1962. — 7. *Howkins R.*: Lung damage and butylated hydroxytoluene. *Fd Cosmet. Toxicol.* 1979, 117, 297. — 8. *Lewandowska I.*: Metody wykrywania pochodnych benzotriazolu, stosowanych w produkcji przedmiotów użytku z tworzyw sztucznych. *Roczn. PZH*, 1976, 27, 525. — 9. *Nejman M.B.*: Starzenie i stabilizacja polimerów, WNT, Warszawa, 1966. — 10. Non-official Translation from Official Gazette of the Italian Republic, Rome, Friday, April 20, 1973. Sanitary Regulations Regarding Packing Materials, Containers and Implements Destined for Contact with Food-Substances or with Articles for Personal Use, Istituto Superiore di Sanita, Roma.

11. Opracowanie zbiorowe: Metody badania wyrobów z tworzyw sztucznych. *Wyd. Met. PZH* 1965, Nr 1 (12). — 12. Praca zbiorowa pod redakcją *M. Nikonorowa*: Higieniczna ocena tworzyw sztucznych w zakresie środków spożywczych, leków i przedmiotów użytku, PZWL, Warszawa, 1972. — 13. *Strzębińska J., Pobudejska A.*: Rozdział i identyfikacja stabilizatorów stosowanych w produkcji polipropylenu. *Roczn. PZH*, 1978, 29, 73. — 14. *Takahashi O., Hiraga K.*: Effects of low levels of butylated hydroxytoluene on the prothrombin index of male rats. *Fd Cosmet. Toxicol.* 1979, 16, 297.

Dn. 1 XII 1981 r.

00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24.