

KAZIMIERA ĆWIEK, HALINA MAZUR, STANISŁAW BERGER

OZNACZANIE MIGRACJI BUTYLOHYDROKSYTOLUENU (BHT) Z POLISTYRENU I POLIPROPYLENU DO PŁYNÓW MODELOWYCH METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ *

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu
Higieny w Warszawie

Kierownik: doc. dr hab. H. Mazur

Z Zakładu Programowania i Ekonomiki Wyżywienia Ludności Instytutu Żywności
Człowieka SGGW-AR w Warszawie

Kierownik: prof. dr hab. S. Berger

Wykorzystując metodę chromatografii gazowej przedstawiono różnice w stopniu migracji EHT z opakowań polistyrenowych i polipropylenowych do płynów modelowych imitujących działanie tłuszczu.

Polistyren i polipropylen należą do tworzyw sztucznych powszechnie stosowanych w kraju do wyrobu opakowań środków spożywczych [4].

Przy produkcji i przetwórstwie obu tych tworzyw dodaje się przeciwutleniacze, najczęściej butylohydroksytoluen (BHT) w celu zabezpieczenia przed ich starzeniem się. Stwarza to niebezpieczeństwo przenikania tej substancji, jako łatwo rozpuszczalnej w tłuszczach, z opakowań do żywności.

Ze względu na udowodnione w badaniach na zwierzętach szkodliwe działanie BHT [1—3, 6, 9—14] związek ten, zgodnie z obowiązującym w kraju ustawodawstwem [16, 18] nie może być dodawany do żywności, natomiast stosowanie go w tworzywach opakowaniowych jest dozwolone pod warunkiem braku migracji [16].

Celem pracy było sprawdzenie przydatności zaadaptowanej metody chromatografii gazowej, z zastosowaniem destylacji BHT w separatorze Clevengera [7], do oznaczania migracji tego związku z polistyrenu i polipropylenu do płynów modelowych oraz porównanie stopnia migracji BHT z obu tych tworzyw sztucznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiał do badań stanowiły: 1) kubki wykonane z folii polistyrenowej o nazwie Senosan H 22F typ PS-HSKA produkcji austriackiej, stosowane w kraju jako jednorazowe opakowania masła roślinnego, otrzymane bezpośrednio od krajowego producenta ww. opakowań; 2) kubki z polipropylenu J-400 produkcji Mazowieckich Zakładów Rafineryjnych i Petrochemicznych w Płocku, wykonane specjalnie dla potrzeb tej pracy w Zakładzie Doświadczalnym przy Centralnym Ośrodku Opakowań w Konstancinie-Jeziornie* o kształcie i masie takich samych jak kubki z polistyrenu.

* — praca wykonana w ramach problemu MR-12

** Autorzy dziękują Zakładowi Doświadczalnemu przy Centralnym Ośrodku Opakowań w Konstancinie-Jeziornie za przygotowanie kubków z polipropylenu.

Odczynniki i roztwory

1) eter etylowy do narkozy, 2) eter naftowy o temp. wrz. 40—60°C cz.d.a. f-my BDH (Anglia), 3) alkohol n-butyłowy cz.d.a. — destylowany. 4) chlorek sodu cz.d.a. — nasycony roztwór w wodzie destylowanej, 5) kwas askorbinowy cz.d.a., 6) węgiel sodu bezwodny 7) tymol cz., 8) BHT f-my *Shell Chemical Co* (USA), 9) podstawowy roztwór wzorcowy BHT — odważano 10 mg BHT, umieszczano w kolbie miarowej poj. 100 cm³ i rozpuszczano w alkoholu n-butyłowym uzupełniając do kreski (1 cm³ tego roztworu zawiera 100 µg BHT), 10) podstawowy roztwór standardu wewnętrznego (tymolu) — odważono 10 mg tymolu umieszczano w kolbie miarowej poj. 100 cm³ i rozpuszczano w alkoholu n-butyłowym uzupełniając do kreski (1 cm³ tego roztworu zawiera 100 µg tymolu).

Roztwory robocze BHT i tymolu uzyskiwano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworów podstawowych.

Ekstrakcja butylohydroksytoluenu

Do ekstrakcji butylohydroksytoluenu z opakowań jako płyny modelowe imitujące żywność o charakterze tłuszczu używano eter etylowy w przypadku polipropylenu i eter naftowy w przypadku polistyrenu, ze względu na rozpuszczalność tego tworzywa w eterze etylowym. Sposób ekstrakcji próbek był zgodny z obowiązującą w kraju metodyką stosowaną przy oznaczaniu ekstrakcyjności niskocząsteczkowych składników tworzyw [8]. Po zakończeniu ekstrakcji płyn przenoszono ilościowo do kolby destylacyjnej poj. 500 cm³ i odparowywano do sucha na łaźni wodnej. Następnie suchą pozostałość rozpuszczano dodając 1 cm³ roztworu standardu wewnętrznego, 8 cm³ alkoholu n-butyłowego, 150 cm³ nasyconego roztworu chlorku sodu i 0,5 g kwasu askrobinowego i poddawano destylacji w separatorze *Clevengera* [7] w celu oddzielenia BHT od innych substancji przeszkadzających w analizie chromatograficznej. W tym celu kolbę destylacyjną podłączano do separatora połączanego z chłodnicą zwrotną i zawartość jej utrzymywano w stanie łagodnego wrzenia przez 3 godziny. W tym czasie przedestylowaniu ulegała cała objętość alkoholu n-butyłowego łącznie z obecnym w próbce BHT. Po zakończeniu ogrzewania destylat zbierano do probówki z korkiem szlif popłukując separator 1—2 cm³ alkoholu n-butyłowego i dołączając płyn z popłukania do poprzedniej porcji. Zebrane łącznie 10 cm³ destylatu suszono bezwodnym węglanem sodu i oznaczano zawartość BHT metodą chromatografii gazowej.

Wykonanie oznaczenia

Oznaczenia wykonywano posługując się chromatografem gazowym f-my *Pye Unicam* 105, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny z zachowaniem następujących warunków:

- kolumna szklana długości 150 cm i średnicy wewn. 4 mm wypełniona 10% OV-101 osadzonym na Gas-Chrom Q 80-100 mesh,
- temperatura kolumny 170°C,
- gaz nośny — argon, szybkość przepływu 40 cm³/min,
- inne gazy — wodor, szybkość przepływu 40 cm³/min, powietrze, szybkość przepływu około 400 cm³/min.

Przy każdej serii oznaczeń na kolumnę wstrzykiwano, obok destylatów uzyskanych z próbek tworzyw, odpowiednie roztwory standardowe BHT i porównywano czasy retencji oraz wielkości pików odpowiadające butylohydroksytolenu. W przypadku stwierdzenia zbyt wysokiego stężenia badanego związku destylat odpowiednio rozcieńczano alkoholem n-butyłowym, uwzględniając stopień rozcieńczenia przy obliczaniu wyników. Uzyskane wyniki wyrażano w mg/opakowanie jednostkowe lub w mg/100 g tworzywa (tabele I i II).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki migracji butylohydroksytoluenu przedstawiono w tabelach I i II podając wartości średnie ± odchylenie standardowe. Ekstrakcja próbek opakowań polistyrenowych i polipropylenowych płynami mode-

Tabela I. Migracja BHT z kubków polistyrenowych do eteru naftowego*

Nr próbki	Wykryta ilość BHT	
	mg/kubek	mg/100 g tworzywa
1	0,885	11,80
2	0,952	12,70
3	1,087	14,50
4	0,952	12,70
5	0,997	13,30
6	0,840	11,20
7	0,907	12,10
8	0,780	10,40
9	0,780	10,40
10	0,802	10,70
Średnio	$0,898 \pm 0,101$	$11,98 \pm 1,35$

* Wszystkie podane wartości liczbowe stanowią średnią z trzech oznaczeń.

lowymi wykazała w obu przypadkach migrację badanego przeciwutleniacza do płynów modelowych.

Podane w tabeli I wyniki migracji BHT wskazują, że w czasie ekstrakcji w przyjętych warunkach doświadczenia z jednostkowego opakowania z polistyrenu o masie 8 g do płynu modelowego (eteru naftowego) migruje średnio 0,898 mg BHT, czyli 11,980 mg tego związku w przeliczeniu na 100 g tworzywa.

Tabela II. Migracja BHT z kubków polipropylenowych do eteru etylowego*

Nr próbki	Wykryta ilość BHT	
	mg/kubek	mg/100 g tworzywa
1	4,48	56,00
2	4,16	52,00
3	4,16	52,00
4	4,32	54,00
5	4,16	52,00
6	4,64	58,00
7	4,40	55,00
Średnio	$4,33 \pm 0,187$	$54,14 \pm 2,340$

* Wszystkie podane wartości liczbowe stanowią średnią z trzech oznaczeń.

Przedstawiona w tabeli II migracja tego związku do płynu modelowego (eteru etylowego) z jednostkowego opakowania z polipropylenu o masie 8 g wynosiła średnio 4,33 mg czyli 54,14 mg/100 g tworzywa. Była ona więc 4,8-krotnie wyższa niż z identycznych opakowań z polistyrenu.

Wykazana w poprzedniej pracy [5] migracja tego przeciwutleniacza z folii polipropylenowej do eteru etylowego wynosiła średnio 5,43 mg BHT/100 g tworzywa i była stosunkowo niska w porównaniu z uzyskaną obecnie. Ta znaczna różnica może wynikać z faktu, że folia polipropylenowa stosowana w poprzednich badaniach wykonana była z innego typu polipropylenu, zawierającego obok BHT dodatek innego przeciwutleniacza. Jak wiadomo, zgodnie z deklaracją producenta, łączna ilość przeciwutleniaczy dodawanych do polipropylenu może wynosić od

0,05 до 0,3%. Истnieje zatem przypuszczenie, że butylohydroksytoluen występował в tym tworzywie в znacznie mniejszej ilości.

Również *Uhde* i wsp. [15] в подобных badaniach stwierdzili większą migrację БНТ до płynu modelowego з виробів поліпропиленових (26,2—30,9 мг БНТ/100 г tworzywa) niż в polistyrenowych (8,8—22,2 мг БНТ/100 г tworzywa). Wyniki te jednak trudno porównywać з uzyskanymi в niniejszej pracy з względu на stosowanie przez autorów innych niż в tej pracy warunków ekstrakcji i rozpuszczalnika ekstrahującego.

Cytowane wyniki badań [5, 15] dotyczą oznaczania БНТ metodą kolorymetryczną. Zastosowana в niniejszej pracy metoda chromatografii gazowej zapewnia wykrywalność wynoszącą 0,2 мг БНТ/kg tworzywa, uwarunkowaną jednak uzyskaniem odpowiednio czystego ekstraktu podawanego następnie analizie. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu podobnie jak *Jędrych* i *Karłowski* [8] alkoholu n-butyłowego jako odczynnika ekstrahującego БНТ oraz destylacji ciągłej в separatorze *Clevenger*.

WNIOSKI

1. Stwierdzono migrację butylohydroksytoluenu do płynów modelowych з obu badanych tworzyw sztucznych, przy czym з polipropylenu była ona 4,8-krotnie wyższa niż з polistyrenu

2. Wykazana migracja tego przeciwutleniacza з obu tworzyw wskazuje на konieczność badania ewentualnej zawartości tego związku в opakowanej żywności, zwłaszcza że krajowe przepisy sanitarne nie zezwalają на obecność БНТ в środkach spożywczych

3. Opisana metoda pozwala на oznaczenie 0,2 мг БНТ в kilogramie tworzywa i może być przydatna в лабораторiach kontrolnych przy ocenie higienicznej opakowań з tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu з żywnością.

К. Цъвек, Г. Мазур, С. Бергер

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИГРАЦИИ БУТИЛОГИДРОКСИТОЛУЭНА (БНТ) ИЗ ПОЛИСТИРЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА К МОДЕЛЬНЫМ ЖИДКОСТЯМ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Резюме

Сравнено степень передвижения бнт из полистиренных и полипропиленых упаковок к модельным жидкостям, имитирующим действие жиров. Экстракцию противокислителя проведено согласно с обязывающей в стране методикой, применяемой при определении экстракции низкомолекулярных элементов пластмассы. Полученный экстракт очищено в процессе продолжительной дистилляции в сепараторе Клевенджер. При количественном определении бнт применено газовой хроматограф с пламенно-ионизирующим детектором.

Констатировано, что в принятых условиях эксперимента с единичной упаковки из полистирена к модельной жидкости (нефтяный эфир) передвигалось среднее 0,0898 мг бнт, но из таких же упаковок из пропилена к этиловому эфиру передвигалось 4,33 мг бнт. Описанный метод разрешает определять 0,2 мг бнт в килограмме пластмассы и может пригодиться в контрольных лабораториях при гигиенической оценке упаковок из пластмассы, предназначенных к соприкосновению с продовольственными продуктами.

K. Cwiek, H. Mazur, S. Berger

DETERMINATION OF BUTYLATED HYDROXYTOLUENE (BHT) MIGRATION FROM POLYSTYRENE AND POLYPROPYLENE INTO MODEL FLUIDS BY THE METHOD OF GAS CHROMATOGRAPHY

Summary

The degree of BHT migration from polystyrene and polypropylene packing materials into model fluids simulating the action of fat was compared. The extraction of the antioxidant was performed by the method obligatory in this country in the determination of the extractibility of low-molecular components of plastic materials. The obtained extract was purified by means of continuous distillation in a Clevenger separator. For quantitative determination of BHT gas chromatography with a flame-ionization detector was used.

It was found that under the accepted conditions of the experiment the mean migration of BHT from one polystyrene packing into the model fluid (petrol ether) was 0.898 mg, and from an identical polypropylene packing this migration into ethyl ether was 4.33 mg. The described method makes possible determination of 0.2 mg of BHT in one kg of the material and may be useful in controlling laboratories for the hygienic evaluation of packings made of plastic materials for food products.

PÍSMIENNICTWO

1. Allen J. R., Engblom J. F.: Ultrastructural and biochemical changes in the liver of monkeys given butylated hydroxytoluene and butylated hydroxyanisole. *Fd Cosmet. Toxicol.* 1972, 10, 769. — 2. Boehme M. A., Branen A. L.: Effect of food antioxidants on prostaglandin biosynthesis. *J. Fd Sci.* 1977, 42, 1242. — 3. Collings A. J., Sharratt M.: The BHT content of humans adipose tissue. *Fd Cosmet. Toxicol.* 1970, 8, 409. — 4. Czerniawski B., Nassalski A.: Folie opakowaniowe. WNT, Warszawa, 1970. — 5. Cwiek K., Berger S.: Wykrywanie i oznaczanie butylohydroksytoluenu (BHT) w polipropylenie przeznaczonym do wyrobu opakowań środków spożywczych. *Roczn. PZH* 1983, 34, 71. — 6. Howkins R.: Lung damage and butylated hydroxytoluene. *Fd Cosmet. Toxicol.* 1979, 117, 297. — 7. Jędrych Z., Karłowski K.: Oznaczanie butylohydroksyanizolu (BHA) i butylohydroksytoluenu (BHT) w niektórych środkach spożywczych metodą chromatografii gazowej. *Roczn. PZH* 1979, 30, 39. — 8. Nikonorow M. (red.): Higieniczna ocena tworzyw sztucznych w zakresie środków spożywczych, leków i przedmiotów użytku. PZWL, Warszawa 1972. — 9. Nikonorow M., Karłowski K.: Wpływ obniżenia poziomu białka w diecie na toksyczność butylohydroksytoluenu (BHT) w badaniach na szczurach. *Cz. I. Toksyczność ostra.* *Roczn. PZH* 1976, 27, 605. — 10. Nikonorow M., Karłowski K.: Wpływ obniżenia poziomu białka w diecie na toksyczność butylohydroksytoluenu (BHT) w badaniach na szczurach. *Cz. II. Aktywność wybranych enzymów w badaniach podostrych.* *Roczn. PZH* 1977, 28, 225.

11. Pascal G.: Pysiological and metabolic effects of antioxidant for food additives. *World Review of Nutritional and Dietetics.* Wyd. Karger S., Basel, 1974, 19, 237. — 12. Takahashi O., Hiraga K.: Effect of low levels of butylated hydroxytoluene on the prothrombin index of male rats. *Fd Cosmet. Toxicol.* 1978, 16, 475. — 13. Twenty fourth Report of the Joint FAO/WHO Committee on Food Additives. Evaluation of certain food additives. WHO Technical Report Series N° 653, Geneva, 1980. — 14. Twenty seventh Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives and Contaminants. WHO Technical Report Series N° 696, Geneva 1983. — 15. Uhde W. J., Woggon H.: Beitrag zur Prüfung von Bedarfsgegenständen aus Plasten. Über das Migrationsverhalten von Antioxydantien aus Lebensmittelverpackungen 1971, 67, 257. — 16. Ustawa z dnia 25.XI.1970 r. o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia. *Dz. U.* 1970, nr 29, poz. 245. — 17. Wytyczne Ministerstwa Zdrowia i Opieki Społecznej z dn. 25.II.1967 r. w sprawie wyrobu tworzyw sztucznych przeznaczonych do produkcji niektórych przedmiotów użytku oraz wyrobu tych przedmiotów. — 18. Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dn. 4.VI.1971 r. w sprawie wykazu dozwolonych substancji dodatkowych i zanieczyszczeń technicznych w środkach spożywczych i użytkach oraz na ich powierzchni. (*Dz.U. MZiOS*, 1971, nr 1, poz. 73).

Dnia 1984.10.04.

60-791 Warszawa, ul. Chocimska 24.