

onder redactie van het Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek TNO - Zeist

commissie van advies

O. IJ. van Bochove
maandblad Verpakking
Dr. C. Engel
Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek TNO - Zeist
Drs. J. C. Gerritsen
Economisch-Technische Afdeling TNO - Den Haag
C. Hillenius
Instituut TNO voor Verpakkingen - Delft
Dr. A. Schors
Centraal Laboratorium TNO - Delft
Dr. G. J. Schuringa
Vezelinstituut TNO - Delft
Drs. R. Tunteler
Kunststoffen- en Rubberinstituut TNO - Delft
Dr. O. Wouters
Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek TNO - Zeist

secretaris van de redactie

F. Smit
Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek TNO
Utrechtseweg 48 - Zeist (03404) 18411

Migratieproeven met verpakkingsmateriaal voor levensmiddelen

door D. van Battum en O. Wouters

zie publ. no. 570 CIV.O

Samenvatting

Er wordt een overzicht gegeven van de overwegingen die aanleiding geven tot het uitvoeren van een migratieonderzoek aan een bepaald type verpakkingsmateriaal. Als voorbeeld wordt een beschrijving gegeven van een migratieproef aan een weekgemaakt PVC en van de daaraan verbonden kwantitatieve bepaling van de hoeveelheid weekmaker die is gemigreerd.

Résumé

Investigations de migration aux matériaux d'emballage pour denrées alimentaires

Un résumé des motifs est donné à propos desquels une investigation de migration chez un certain type de matériau d'emballage est exécutée.

Comme exemple une recherche de migration avec un PVC plastifié et par conséquent une détermination quantitative du plastifiant migré, est décrite.

Summary

Migration tests on food packaging materials

A survey is given of considerations leading to the performance of migration tests on certain types of food packaging materials.

As an example a migration test on plasticized PVC is described and a method is given for the determination of the relevant plasticizer migrated into fatty foodstuffs.

Zusammenfassung

Migrationsversuche an Packstoffe für Lebensmittel

In einer Uebersicht werden die Erwägungen dargelegt, die zur Durchführung einer Migrationsuntersuchung an einem bestimmten Packstofftyp Veranlassung geben.

Als Beispiel wird ein Migrationsversuch an weichgemachtem PVC beschrieben wie auch die quantitative Bestimmung der gewanderten Weichmachermenge.

Inleiding

Verpakkingsmateriaal voor levensmiddelen zal binnenkort worden onderworpen aan het Verpakkingen- en Gebruiksartikelenbesluit (Warenwet) dat als Ontwerp is verschenen in de Staatscourant nr. 143 van 25 juli 1968 (zie Verpakking februari 1969, blz. 391-394 en maart 1969, blz. 402-406). Dit besluit is verdeeld in een aantal hoofdstukken, waarin de onderscheidenlijke groepen verpakkingsmateriaal zijn ondergebracht. Zo behelst hoofdstuk 1 de groep Kunststoffen, hoofdstuk 2 Papier, terwijl in de overige hoofdstukken Glas- en Metaal-emballage, Rubber e.d. zullen worden omschreven. De detailering is het verst gevorderd in hoofdstuk 1, dat, zoals reeds vermeld, de groep Kunststoffen omvat.

Dit hoofdstuk is onderverdeeld in een aantal ontwerpregelingen voor de afzonderlijke soorten kunststof, zoals bijvoorbeeld polystyreen (PS), polyetheen (PE), polyamide (PA), polyvinylchloride (PVC), enz. In deze regelingen zijn specificaties voor de betreffende kunststoffen opgenomen, die als richtlijnen zijn bedoeld voor de controle op „good manufacturing practice” bij de bereiding van de kunststoffen. In deze specificaties zijn grenzen gesteld aan de extraheerbaarheid van kunststofcomponenten door bepaalde, voorgeschreven, extractievloeistoffen. Deze grenzen dienen slechts om de kunststof te karakteriseren en zijn geen maatstaf voor een eventuele overgang van componenten in verpakte levensmiddelen. De resultaten van de extractieproeven geven echter wel een indruk hoe „los” de betreffende stoffen zich in de polymeerstructuur bevinden.

Het stellen van een grenswaarde aan de extraheerbaarheid van stoffen uit een bepaald polymeer betekent soms dat het uit dat polymeer vervaardigde verpakkingsmateriaal, op grond van de verkregen extractieresultaten, moet worden afgekeurd voor contact met levensmiddelen. Met name is dit het geval voor soorten verpakkingsmateriaal, die – om technologische redenen – relatief grote hoeveelheden van een bepaalde hulpstof bevatten, zoals bijvoorbeeld een monomere weekmaker in weekgemaakt PVC of PVDC, of een vochtretentiemiddel in bijvoorbeeld geregenereerde cellulose. Een dergelijke stof is meestal goed oplosbaar in één of meer van de voorgeschreven extractiemiddelen; de extractielimiet wordt dan ook vrijwel altijd overschreden.

Een star vasthouden aan de gestelde grenswaarde(n) zou betekenen, dat een bepaalde, in technologisch opzicht dikwijls zeer aantrekkelijke, groep verpakkingsmaterialen integraal wordt afgekeurd voor alle categorieën voedingsmiddelen. Op grond echter van de volgende overwegingen kan men in dergelijke gevallen tot een meer genuanceerde beoordeling komen:

1. de bij de standaard-extractieproeven toegepaste oppervlak/volume-verhouding* is niet noodzakelijkerwijze dezelfde als de oppervlak/volume-verhouding** die onder praktijkomstandigheden wordt toegepast;
2. de bij de standaard-extractieproeven toegepaste temperatuur van de extractievloeistof en de tijdsduur van de extractie zullen in het algemeen niet dezelfde zijn als in het temperatuur/tijd-programma dat het verpakte produkt doorloopt;
3. het vermogen tot extraheren van de in de standaardproeven voorgeschreven extractiemiddelen zal in het algemeen niet hetzelfde zijn als dat van een bepaald verpakt levensmiddel.

Op grond van deze overwegingen is met name voor PVC en PVDC, waarin soms vrij aanzienlijke hoeveelheden monomere weekmakers worden toegepast, de volgende „ontsnappingsclausule” in de regelingen opgenomen:

„Indien ten genoegen van de Minister van Sociale Zaken en Volksgezondheid kan worden aangetoond dat, bij een bepaalde toepassing van het verpakkingsmateriaal, niet meer dan 100 mg van de daarin verwerkte weekmakers per kg van het verpakte levensmiddel

* oppervlak van het materiaal/volume van het extractans

** oppervlak van het verpakkingsmateriaal/volume van het levensmiddel

overgaan, kan ontheffing van het in 8.2.3 en 8.2.4 (resp. 9.2.3 en 9.2.4) bepaalde worden verleend."

Voert dus de extractie volgens de standaardmethode tot onaanvaardbare waarden, dan kan, op grond van de bovengenoemde clausule, met behulp van migratieproeven onder praktijkomstandigheden een hernieuwde beoordeling van het materiaal plaatsvinden. Als voorbeeld wordt een dergelijk migratieonderzoek hieronder beschreven.

Doel en principe van de bepaling

Er wordt gevraagd te beoordelen of een PVC foelie, met een dikte van 16 tot 18 μm , die o.a. 12 % dioctyladipaat bevat, geschikt is om te worden gebruikt voor de verpakking van mager vlees (vetgehalte $\leq 30\%$). De maximale omlooptijd van het verpakte vlees zal 5 dagen zijn en de bewaartemperatuur ca 4°C .

Bij de normale controle (extractie met 3 % azijnzuur en heptaan) is gebleken, dat de droogrest van de extractie met heptaan 8,5 % bedraagt. In eerste instantie is het materiaal dus afgekeurd voor contact met levensmiddelen.

De migratieproef verloopt nu als volgt. Mager vlees wordt gemalen en in contact gebracht met de foelie. Om technische redenen wordt de gehaktlaag zo dun mogelijk gehouden. Na 5 dagen bewaren bij ca 4°C wordt het vet uit het gehakt geëxtraheerd. Met behulp van dunnelaagchromatografie wordt de in het vet gemigreerde weekmaker dioctyladipaat van het vet gescheiden en kwantitatief bepaald door middel van gaschromatografie.

Werkwijze

1. PROEFOPZET. Ongeveer 100 g mager gehakt (ca 30 % vet) wordt in een 3 à 5 mm dikke laag op de te onderzoeken foelie gebracht en ook weer afgedekt met de foelie. Het oppervlak van de film dat in aanraking is met het gehakt bedraagt twee maal $20 \times 30 \text{ cm}^2$. Het pakket (of een aantal pakketten) wordt tussen twee metalen platen gelegd; de druk uitgeoefend op het pakket bedraagt $2,5 \text{ g/cm}^2$. Het geheel wordt 5 dagen bij 4°C bewaard.
2. EXTRACTIE. Na de bewaarperiode wordt het gehakt van de film verwijderd (de laatste resten met een watje) en overgebracht in een mortier. De totale hoeveelheid wordt met twee maal zoveel zand en ca 50 g watervrij natriumsulfaat samengewreven. Een afgewogen deel hiervan wordt in een Soxhlet-apparaat gedurende 4 uur geëxtraheerd met dichloormethaan. Het oplosmiddel wordt afgedampt en de indamprest wordt gewogen. Hieruit wordt het vetgehalte van het gehakt berekend. Van het vet wordt 1 g afgewogen in een maatkolpje van 10 ml. Het kolpje wordt met ether aangevuld tot 10 ml. Deze oplossing wordt gebruikt voor de dunnelaagchromatografie.

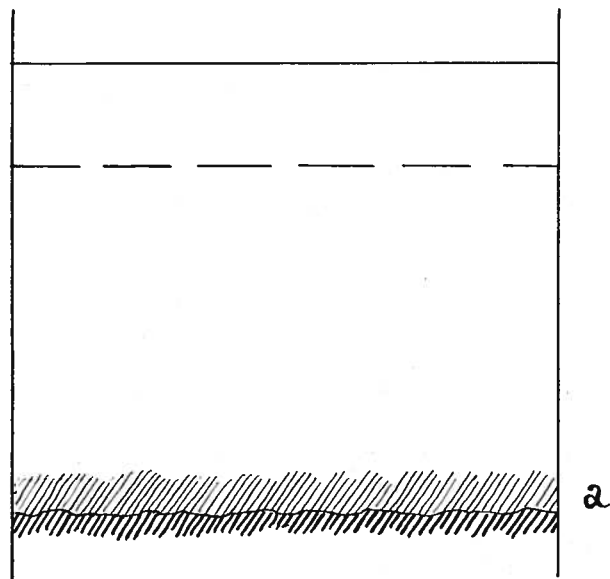


Fig. 1 - Dunnelaagchromatogram van uit gehakt geëxtraheerd vet: a = vetband.

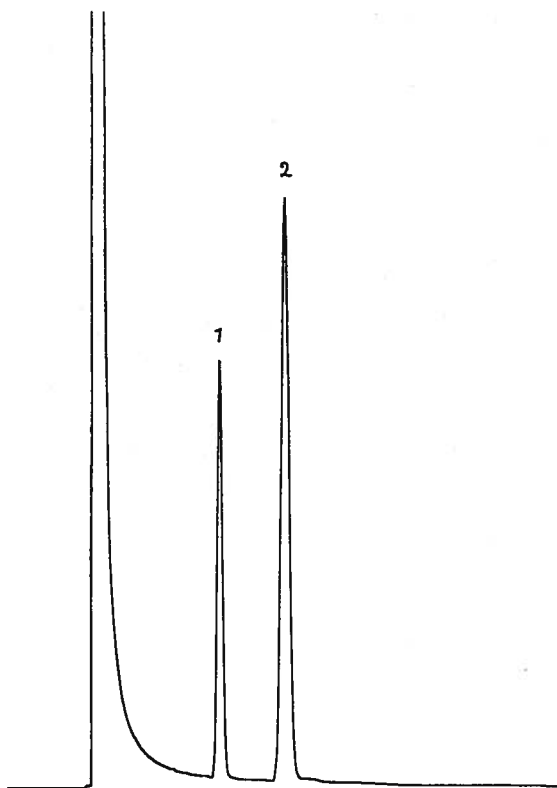


Fig. 2 - Gaschromatogram van een standaard-oplossing van dioctyladipaat (100 mg/l), waaraan dioctylftalaat (200 mg/l) als interne standaard is toegevoegd.

1 = dioctyladipaat, 2 = dioctylftalaat.

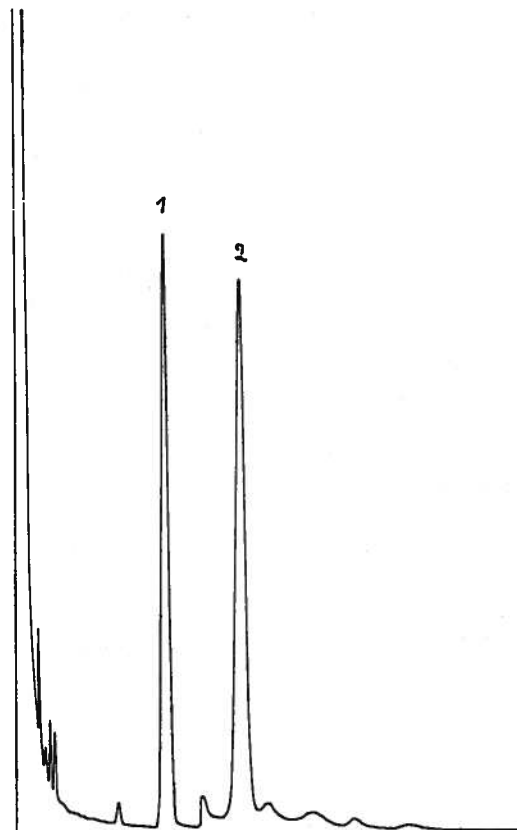


Fig. 3 - Gaschromatogram van een extract van in PVC folie verpakt gehakt.

1 = dioctyladipaat, 2 = dioctylftalaat.

3. DUNNELAAGCHROMATOGRAPHIE. Voor de dunnelaagchromatografische scheiding van dioctyladipaat van de grote overmaat vet worden platen gebruikt, die met een 0,25 mm dikke laag Kieselgel G (E. Merck A.G.) zijn bedekt. De platen zijn aan de lucht gedroogd en niet geactiveerd. Van de etherische vetoplossing wordt 1 ml in een smalle band op de startlijn opgebracht en de plaat wordt, volgens Diemair en Pfeilsticker (1), twee maal ontwikkeld met nitromethaan. Daarna wordt alle silicagel boven de vetband (zie fig. 1) van de plaat gekrabbd en met ether geëxtraheerd. Aan het extract met ether wordt 1 ml van een oplossing van dioctylftalaat in ether (200 mg/l) toegevoegd; de oplossing wordt ingedampt tot ca 1 ml. Het dioctylftalaat dient als interne standaard bij de gaschromatografische bepaling van dioctyladipaat. In modelproeven is gebleken dat op deze wijze 80 - 90 % van de aan gehakt toegevoegde hoeveelheid dioctyladipaat wordt teruggevonden.

4. GASCHROMATOGRAPHIE. Voor de gaschromatografische bepaling van dioctyladipaat wordt een Carlo Erba Fractovap GB gaschromatograaf met vlamionisatiedetector gebruikt. De gaschromatografische omstandigheden zijn:

kolom: glazen kolom: lengte 1 m, i.d. 3 mm
 dragermateriaal: Gaschrom Q, 100 - 120 mesh
 stationaire fase: 3 % JXR
 temperatuur: 230°C

gassnelheden: stikstof (draaggas): 50 ml/min

waterstof: 25 ml/min

lucht: 300 ml/min

grootte van het monster: 1 µl oplossing in ether.

Met behulp van standaardoplossingen van dioctyladipaat waaraan telkens dezelfde hoeveelheid dioctylftalaat wordt toegevoegd, wordt een ijklijn geconstrueerd voor de bepaling van dioctyladipaat in de extracten van gehakt. In fig. 2 is het gaschromatogram weergegeven van één van de standaardoplossingen, in fig. 3 het gaschromatogram van een extract van in PVC folie verpakt gehakt.

Nabeschuwing

De met deze proefopzet verkregen resultaten, uitgedrukt in delen per miljoen (ppm) dioctyladipaat in gehakt, zijn – gezien de extreme gewicht/oppervlak-verhouding, die is toegepast (100 g gehakt in aanraking met 12 dm² folie) – te hoog. Als gemiddelde heeft men namelijk aangenomen dat 1 kg levensmiddel in aanraking komt met 10 dm² verpakkingsmateriaal. De resultaten van de migratieproeven dienen in die zin te worden gecorrigeerd.

Is het gehalte aan dioctyladipaat in het gehakt, uitgedrukt in mg/kg.10 dm² groter dan 100, dan wordt het materiaal niet geschikt bevonden als verpakkingsmateriaal voor levensmiddelen.

Het is duidelijk, dat in voorkomende gevallen, de resultaten van de migratieproef sterk afhankelijk zijn van de opzet van de proef. Hiervoor zijn geen richtlijnen te geven. Van geval tot geval zal, in overleg met de betrokken fabrikant, moeten worden vastgesteld op welke wijze een redelijke indruk kan worden verkregen van de hoeveelheden materiaal die onder praktijkomstandigheden uit de verpakking overgaan in het daarin verpakte levensmiddel.

Adres auteurs:

Drs. D. van Battum, Dr. O. Wouters
Afd. Algemene Technologie en Verpakking
Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek TNO
Utrechtseweg 48, Zeist.

Literatuur

1. Diemair, W. en K. Pfeilsticker jr., Z. Anal. Chem. 212 (1965) 53-63.