

ВЛИЈАНИЕ НА АМБАЛАЖНИОТ МАТЕРИЈАЛ ВРЗ КВАЛИТЕТОТ И БЕЗБЕДНОСТА НА ПРЕХРАНБЕНИТЕ ПРОИЗВОДИ

¹Тања Силјановска, ²Мирјана С. Јанкуловска, ²Ленче Велкоска – Марковска, ²Биљана Петановска – Илиевска

Факултет за земјоделски науки и храна, Универзитет Св. „Кирил и Методиј“ Скопје, Република Македонија
E-mail: jankulovska_m@yahoo.com

Апстракт

Полиетилен терефталат (ПЕТ) е често користен материјал за пакување на различни прехранбени производи, особено газирани пијалаци и флаширана вода. Цврстината и бариерните својства на ПЕТ се погодни за пакување на пијалаци особено поради неговата отпорност на хемикалии и високиот степен на транспарентност. Формалдехидот и ацеталдехидот се формираат во текот на термоформовањето на садовите од ПЕТ. По ладењето, формалдехидот и ацеталдехидот остануваат заробени во ѕидовите на ПЕТ амбалажата и може да мигрираат во водата за пиење по нивното полнење и во текот на складирањето. Земајќи го сето ова предвид целта на ова истражување е да се определи концентрацијата на формалдехид и ацеталдехид во ПЕТ амбалажа со различна големина, направена од различни производители на шишиња за минерална газирани и не газирани вода, изложени на различна температура. Концентрацијата на на формалдехид и ацеталдехид кои мигрираат од шишињата во кои има минералната газирани и негазирани вода е определна со примена на високоефикасна течна хроматографија. Имајќи во предвид дека формалдехидот и ацеталдехидот немаат УВ активни или флуоресцентни групи, пред хроматографското определување се изведува дериватизација во затворен систем (поради ниската температура на вриење на формалдехидот и ацеталдехидот), пришто карбонилните соединенија се претвораат во УВ активни соединенија.

Клучни зборови: полиетилен терефталат, формалдехид, ацеталдехид, миграција, високоефикасна течна хроматографија.

INFLUENCE OF PACKAGING MATERIAL ON QUALITY AND SAFETY OF FOOD PRODUCTS

Tanja Siljanovska, Mirjana S. Jankulovska*, Lenche Velkoska-Markovska, Biljana Petanovska-Ilievska

Faculty of Agricultural Sciences and Food, Ss. Cyril and Methodius University, Skopje, Republic of Macedonia

*e-mail: jankulovska_m@yahoo.com; jankulovska@zf.ukim.edu.mk

Abstract

Polyethylene terephthalate (PET) is the main packaging material for many food products, particularly carbonated beverages and bottled water. The strength and permeability properties of PET are very good for packaging of beverages, its resistance to chemicals is high and it has a high degree of transparency. Acetaldehyde and formaldehyde are formed during the thermoforming of PET containers. After cooling, acetaldehyde and formaldehyde remain trapped in the walls of a PET bottle and may migrate into the water after filling and storage. Taking into consideration all this, the objective of this investigation is determination the concentration of acetaldehyde and formaldehyde in PET containers of different volumes, made by various manufacturers of bottled mineral carbonated and noncarbonated water, and exposed to different temperatures. The migration of acetaldehyde and formaldehyde from PET bottles into mineral carbonated and noncarbonated water was determined by high performance liquid chromatography. Taking into consideration that formaldehyde and acetaldehyde have no UV active or fluorescent group, the chromatography was preceded by

derivatization in a closed system (due to a low boiling point of acetaldehyde and formaldehyde), which transforms carbonyl compounds into UV active compounds.

Key words: polyethylene terephthalate, formaldehyde, acetaldehyde, migration, high performance liquid chromatography.

Вовед

Пакувањето е од голема корист, бидејќи на тој начин храната се заштитува од надворешните агенци како што се штетници, непосакувани мириси, микроорганизми, светлина и кислород коишто доведуваат до нејзино расипување. Сепак, тоа може да биде извор на хемиска контаминација на храната, па поради тоа има негативно влијание врз квалитетот и безбедноста на храната (Inoue, 2001). Поради оваа причина миграцијата на компонентите од пакувањето и другите материјали коишто доаѓаат во контакт со храната се проучуваат, разгледуваат и контролираат (Barnes, 2007).

Храната стапува во контакт со материјалот за пакување во речиси секоја фаза на производството, како и при транспортот, складирањето, подготовката и консумирањето. Тоа се однесува на материјали коишто се користат за производство на садови за складирање, подвижни ленти, цевки, површини за подготовка на храна, како и за прибор за готвење и јадење (Audic, 2003). Храната и пијалците може да предизвикаат силна реакција со материјалот со којшто стапуваат во контакт и се означуваат како “агресивни“. Киселата храна може да предизвика корозија на металното пакување при контакт и премин на металите во неа. Пијалците можат да ја дезинтегрираат незаштитената хартиена и картонска амбалажа. Всушност, кога не се во контакт со храната материјалите се целосно инертни, но кога храната е пакувана хемиските состојки може да мигрираат во пакуваната храна. Металите, стаклото, керамиката, пластиката, гумата и хартијата при контакт со храната под одредени услови особудуваат извесни количества од составните компоненти (Ehlert, 2008). Преносот на хемиски загадувачи од амбалажата во храната како резултат на директен контакт помеѓу нив се нарекува миграција (Katan, 1996). Разликуваме два вида миграција, вкупна миграција (вкупната вредност на сите компоненти коишто од амбалажата

преминуваат во храната) и специфична миграција (поединечна вредност за секоја компонента што мигрира од амбалажата во храната). За хемиска детекција и квантификација на компонентите коишто може да мигрираат се користат специфични методи (спектофотометриски и хроматографски методи) коишто се различни за секое хемиско соединение и се посебно работени или прилагодени за одреден вид храна. При испитување на миграција потребно е да се знаат сите компоненти коишто можат да мигрират од амбалажата во храната (Karen, 2007).

Полиетилен терефталат (PET) поради неговата отпорност и висок степен на транспарентност е најпогоден за пакување на многу прехранбени производи, особено за газирани пијалаци и вода, како и за пакување на производи од хемиската индустрија. PET се добива со реакција на постепена полимеризација на терефтална киселина и етилен гликол. Ацеталдеhidот и формалдеhidот се добиваат при термоформирање на PET контејнери. По ладењето, ацеталдеhidот и формалдеhidот остануваат на ѕидовите од шишето и може да мигрираат во водата, откако ќе се наполнат и складираат.

При производство на PET амбалажа, може да се појават ацеталдеhidот и формалдеhidот како несакани споредни производи во процесот на негово термичко распаѓање. Ако процесот на производство не е строго контролиран во однос на температурата и притисокот во текот на формирање на шишето, или ако чистотата на суровините не е задоволителна може да има присуство на мономери во крајниот производ. Поради високата нестабилност на ацеталдеhidот и формалдеhidот, постои можност за миграција од шишињата формирани од PET во водата, и како последица на тоа може да дојде до промена во вкусот и мирисот на флашираната вода (Castle, 1989).

За определување на концентрацијата на формалдеhid и ацеталдеhid се користат спектофотометриски и хроматографски методи (Cristova, 2014).

Со цел да се покаже влијанието на амбалажниот материјал врз квалитетот и безбедноста на прехранбените производи во оваа дипломска работа е даден пример за определување на концентрацијата на ацеталдехидот и формалдехидот коишто може да мигрираат во водата за пиење (газирана и негазирана) пакувана во PET амбалажа (James, 1992). За нивно определување се користат методите на високоефикасна течна хроматографија (High Performance Liquid Chromatography, HPLC). Употребувани се шишиња од 0,33 L и 2 L на различни производители. Шишињата се набавени од локалните продавници, миграцијата на ацеталдехидот и формалдехидот е проценета во однос на времетраењето на складирањето (1 ден, 15 дена, 3 месеци, 6 месеци и 8 месеци) изложеноста на сончева светлина, присуство на јаглерод диоксид и примена на различни полиетиленски капачиња.

Експериментален дел

Подготовка на примерокот

Тестовите за миграција се спроведени на флаширана газирана и негазирана минерална вода пакувана во пластични шишиња со различна маса и волумен (0,33 mL и 2 L), купени од локални продавници, со различен датум на полнење (Redžepović, 2012).

Метод за определување на содржина на ацеталдехид и формалдехид во вода

Начин на работа: 100 mL од примерокот (вода за пиење) е дериватизиран во кисела средина на $\text{pH} = 3$ (6 M HCL) со 6 mL 70 % 2,4 динитрофенил хидразин (DNPH) раствор. Контејнерот веднаш се поставува на грејно тело со магнетна мешалка на температура од 40 °C, 550 вртежи во минута во времетраење од 1 час. Добиените деривати, динитрофенил хидразини, потоа се екстрахирани од растворот со цврсто-фазна екстракција на колона Supelco SPA -

C18 (SPE-C18). Колоната е кондиционирана со 10 mL цитратен пуфер, а потоа примерокот низ којшто претходно се додадени 10 mL натриум хлорид, се пропушта квантитативно во истата. Елуирање на дериватите од SPE-C18 колоната се врши со 8 mL ацетонитрил. Потоа примерокот се префрла во вијала со волумен од 1,5 mL и се анализира со помош на HPLC (Redžepović, 2012).

Валидација на методот

Линеарност: Врз основа на параметрите за линеарност (Табела 1), може да се забележи дека калибрациските криви на формалдехид и ацеталдехид се линеарни при концентрација од 1,5 до 300 $\mu\text{g/L}$ во две калибрациски подрачја и тоа пониско: (1,5-60 $\mu\text{g/L}$), 1,5, 7,5, 15, 30 и 60 $\mu\text{g/L}$ и повисоко: (7,5-300 $\mu\text{g/L}$), 7,5, 15, 75, 150 и 300 $\mu\text{g/L}$ со коефициент на корелација којшто е во согласност со условите на валидација ($> 0,9990$). **Точност и повторливост:** Во 800 mL дестилирана вода се додадени 0,8 mL од стандарден раствор DNPH-формалдехид и DNPH-ацеталдехид со концентрација од 15 $\mu\text{g/mL}$. Измерени се шест проби и е извршено определување на концентрацијата на формалдехид и ацеталдехид во подготвените примероци пришто нивната вредност достигнува 15 $\mu\text{g/mL}$. Релативната стандардна девијација за формалдехид и ацеталдехид (Табела 2) е во согласност со критериумите за валидација ($\text{RSD} \leq 20\%$), за формалдехид изнесува 4,878% а за ацеталдехид 2,604%.

Лимит на детекција и лимит на квантификација: Лимитот на детекција (Limit of detection, LOD) и лимитот на квантификација (LOQ) на методот се дефинирани како трикратна односно, десеткратна вредност на стандардната девијација на резултатите во однос на слепата проба (Табела 3).

Табела 1. Параметри за линеарност на формалдехид (FA) и ацеталдехид (AA)

Аналити	Концентрациско подрачје ($\mu\text{g/L}$)	Регресиска равенка	R^2
FA	1,5-60	$A = 1,66697345 \cdot x + 0,0618378$	0,99997
AA	1,5-60	$A = 1,00626839 \cdot x - 0,292929327$	0,99993
FA	7,5-300	$A = 1,71464253 \cdot x - 4,2994569$	0,99991
AA	7,5-300	$A = 1,2722231 \cdot x - 3,1696415$	0,99991

Табела 2. Параметри за точност и повторливост на методот за формалдехид (FA) и ацеталдехид (AA)

Параметри за точност и повторливост	FA	AA
Стандардна девијација	0,70	0,396
Релативна стандардна девијација, %	4,878	2,604
Аналитички принос, %	89,24	92,99

Табела 3. Лимит на детекција и лимит на квантификација, во на методот за формалдехид (FA) и ацеталдехид (AA)

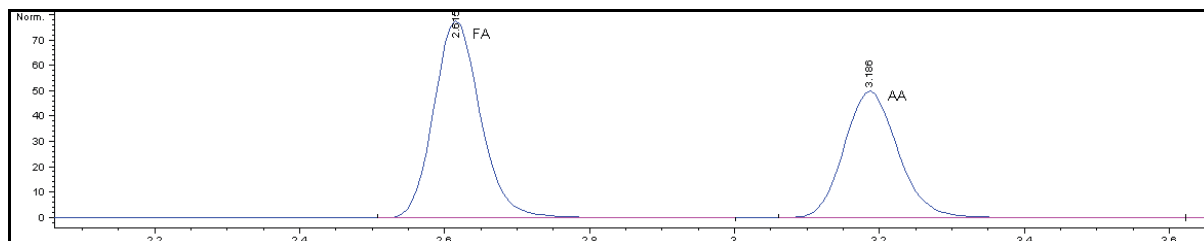
Параметри	FA	AA
Лимит на детекција, LOD ($\mu\text{g/L}$)	0,3	0,3
Лимит на квантификација, LOQ ($\mu\text{g/L}$)	1	1

Резултати и дискусија

Миграција на формалдехид и ацеталдехид во минерална вода пакувана во PET

Како што е веќе спомнато, со примена на хроматографски методи може да се определи концентрацијата на карбонилни соединенија (ацеталдехид и формалдехид) коишто може да мигрираат од PET

амбалажа во газирани и негазирани минерална вода. Наведените мигранти можат да предизвикаат хемиски и сензорни промени во пакуваната вода за пиење во PET шишињата (Lazić, 1997). Хроматограмот при дадените експериментални услови (експериментален дел) е даден на слика 1.



Слика 1. Хроматограм на формалдехид и ацеталдехид

Од слика 1 може да се види дека ретенциското време на формалдехидот изнесува 2,615 min, додека за ацеталдехид изнесува 3,185 min.

За определување на миграцијата на формалдехид и ацеталдехид коишто се сретнуваат во амбалажата на газирани минерална вода се употребувани пластични шишиња со различен волумен (0,33 mL и 2 L). Времето на чување на водата е 24 часа

или три месеци. Во девет PET шишиња од 2 L (примероци од O1-1 до O1-9), минералната вода е чувана еден ден (24 часа). Во PET шишиња од 2 L, примероци A1-1, A1-2 и во PET шишиња од 0,33 L (примероци од B1-1 до B1-7), минералната вода е чувана 3 месеци. Добиените резултати се прикажани во следната табела 4:

Табела 4. Концентрација на формалдехид (FA) и ацеталдехид (AA) од PET шишиња во газираната минерална вода; означени со O - минерална вода складирана во PET амбалажа од 2 L за еден ден; означени со A - минерална вода складирана во 2 L PET амбалажа за три месеци; означени со B - минерална вода складирана во 0,33 mL PET шишиња за три месеци (секоја вредност е средна вредност од три мерења)

Примерок	Волумен на водата [L]	Период на чување [денови]	Концентрација [$\mu\text{g/L}$]	
			FA	AA
O1-1	2	1	1,34	1,82
O1-2	2	1	1,45	1,62
O1-3	2	1	1,27	1,78
O1-4	2	1	1,47	2,09
O1-5	2	1	1,28	2,18
O1-6	2	1	1,73	1,99
O1-7	2	1	1,78	2,22
O1-8	2	1	1,55	2,16
O1-9	2	1	1,52	2,22
A1-1	2	90	8,61	13,94
A1-2	2	90	12,38	17,68
B1-1	0,33	90	35,36	60,90
B1-2	0,33	90	35,23	53,57
B1-3	0,33	90	39,17	64,85
B1-4	0,33	90	26,56	59,80
B1-5	0,33	90	22,56	55,86
B1-6	0,33	90	32,03	82,06
B1-7	0,33	90	28,25	78,05

Врз основа на добиените резултати (табела 4) може да се забележи дека по изминувањето на 24 часа, чувањето на минерална вода во пластични шишиња од 2 L (O1-1 до O1-9) резултира со миграција на формалдехид и ацеталдехид во водата. Во секое шише, концентрацијата на формалдехид е секогаш помала во споредба со концентрацијата на ацеталдехид. По тримесечното чување на минерална вода во PET шишиња од 2 L (A1-1 и A1-2) концентрацијата на двата мигранти значително се зголемила. И во овој случај, концентрацијата на формалдехидот е помала во споредба со концентрацијата на ацеталдехид (Redžerović, 2012). Најголема концентрација на ацеталдехид се појавува во минералната вода чувана три месеци во шишиња од 0,33 L (од B1-1 до B1-7). Таа е четири пати поголема од концентрацијата на ацеталдехид во минералната вода којашто исто така, е чувана три месеци во шишиња од 2L (A1-1 и A1-2) и скоро триесет пати поголема од концентрацијата на ацеталдехид во минералната вода чувана еден ден во шишиња од 2L (O1-1 до O1-8). Исто така, концентрацијата на

формалдехид во минералната вода чувана во шишиња од 0,33 L (од B1-1 до B1-7) е околу три до четири пати повисока од концентрацијата на формалдехид во газираната минерална вода чувана три месеци во шишиња од 2 L (A1-1 и A1-2) и околу дваесет и три пати поголема од концентрацијата на формалдехид во газираната минерална вода чувана еден ден во шишиња од 2 L (O1-1 до O1-8).

Фактори кои влијаат на миграцијата

Со цел да се определи кои фактори влијаат на миграцијата испитана е и миграцијата на формалдехид и ацеталдехид во пакувана газирана и негазирана минерална вода од истиот производител во шишиња со различни волумени (0,33 mL и 2 L) и капачиња од полипропилен (Z-1, Z-2 и Z-3) со датум на пакување и услови на чување (атмосферски услови или изложување на сонце пет дена пред анализирањето и температура на воздухот меѓу 20-38 °C). Добиените резултати се прикажани во следната табела 5.

Табела 5. Концентрација на формалдехид (FA) и ацеталдехид (AA) од PET шишињата во негазирана и газирани минерална вода, изложени на различни температури со различно време на чување и затворени со различни полипропиленски капачиња Z-1, Z-2 и Z-3.

Примерок	газираност	капачиња	волумен [L]	денови*	5 дена**	Концентрација $\mu\text{g/L}$	
						FA	AA
C1-1	Не	Z-2	0,33	240	Да	33,33	56,88
C1-2	Не	Z-1	0,33	180	Да	27,17	37,41
C1-3	Не	Z-2	0,33	15	Да	40,33	53,98
C1-4	Не	Z-1	0,33	15	Да	37,69	53,69
C1-5	Да	Z-3	0,33	15	Да	35,14	54,38
C1-6	Да	Z-2	0,33	15	Да	33,13	51,78
C1-7	Да	Z-2	2	240	Не	32,06	56,87
C1-8	Да	Z-2	2	240	Не	30,72	47,88
C1-9	Да	Z-2	0,33	240	Не	35,13	92,98
C1-10	Да	Z-2	0,33	240	Не	35,42	108,82

* период на чување, ** изложеност на сончева светлина

Врз основа на податоците од табела 5 може да се забележи дека во едно исто шише концентрацијата на формалдехид во минералната вода е секогаш помала од концентрацијата на ацеталдехид. Ова е во согласност со резултатите од претходните експерименти (табела 5). Концентрацијата на формалдехид е поголема во минералната вода чувана во PET шишиња од 0,33 mL (C1-1, C1-3, C1-4, C1-5, C1-6, C1-8 и C1-10) од концентрацијата во минералната вода чувана во PET шишиња од 2 L (C1-7 и C1-9). Покрај тоа, се забележува дека концентрацијата на формалдехид во газирани минерална вода во шишињата коишто биле пет дена изложени на сонце (C1-3, C1-4 и C1-5) е поголема од концентрацијата во негазираната минерална вода во шишињата (C1-1 и C1-2) коишто исто така биле изложени на сонце. Ова укажува на фактот дека концентрацијата на јаглерод диоксид и УВ зрачењето допринесува за миграцијата на формалдехид и ацеталдехид од PET шишињата во минералната вода, што е во согласност со претходните истражувања. Можно е притисокот што го врши јаглерод диоксидот врз сидовите на PET шишињата да ја поттикнува миграцијата на формалдехид и ацеталдехид од PET шишето (Redžerović, 2012). Неочекувано голема миграција на формалдехид и ацеталдехид е добиена во примероците C1-8 и C1-10 на газирани минерална вода чувана осум месеци во пластични шишиња од 0,33 mL.

Познато е дека формалдехидот и ацеталдехидот можат да мигрираат од полипропиленски капачиња. Од влијанието на различните полипропиленски капачиња (Z-1, Z-2 и Z-3) може да се заклучи дека трите различни полипропиленски капачиња немаат значителен ефект врз миграцијата на формалдехид и ацеталдехид во газирани и негазираната минерална вода (Табела 5).

Заклучок

Амбалажата на храната има многу важна улога во заштита на храната од контаминација, физички и механички оштетувања, зачувување на нејзиниот квалитет и безбедност и продолжување на рокот на траење. Со развојот на прехранбената индустрија се одвива и паралелно развојот на материјалите за пакување, при што се добиени голем број различни и комплексни материјали со карактеристични својства коишто се користат самостојно или во комбинација со други материјали во зависност од потребите.

Поради широкиот спектар на материјали за пакување, многу е важно добро да се испитаат својствата на секој материјал, што е клучно за да може да се одреди правилно соодветната намена на секој материјал. При неправилен избор и при неправилна употреба, овие материјали можат да бидат сериозен извор на контаминација на храната.

Пластичната амбалажа содржи молекули со помали молекулски маси, мономери и олигомери, како и адитиви (полнила, УВ стабилизатори, антистатички агенси итн.). Полимерните адитиви и останатите делови на мономерите и олигомерите не се хемиски поврзани со молекулата на полимерот, што им овозможува да се движат слободно во внатрешноста на полимерот. Од таа причина, важно е да се одредат потенцијалните мигранти и нивните токсични ефекти врз здравјето на потрошувачите.

Формалдехид и ацеталдехид се појавуваат како резултат на деградација на полиетилен терефталат и се присутни на сидовите од пластиката. Меѓутоа, тие може да се одржат во пластичните шишиња во многу мали количества во текот на производните процеси контролирајќи ги критичните фази во производствениот процес.

Миграцијата на формалдехид и ацеталдехид од пластичните шишиња во флашираната вода се зголемува со текот на времето.

Миграцијата на ацеталдехид од пластично шише во флаширана вода е значително поголема од миграцијата на формалдехид.

Концентрацијата на формалдехид е поголема во минералната вода чувана во PET шишиња од 0,33 mL од концентрацијата во минералната вода чувана во PET шишиња од 2 L.

Концентрацијата на формалдехид во газираниот минерална вода во шишињата коишто биле пет дена изложени на сонце е поголема од концентрацијата во негазираната минерална вода во шишињата коишто, исто така биле изложени на сонце.

Концентрацијата на јаглерод диоксид и УВ зрачењето допринесува за миграцијата на формалдехид и ацеталдехид од PET шишињата во минералната вода.

Во сите случаи концентрацијата на формалдехид и ацеталдехид е секогаш помала од дозволената миграција од пластичната амбалажа.

Литература

1. Barnes K. A., Sinclair C. R., Watson D. H., (2007), Chemical migration and food contact materials, 434, Cambridge.

2. Castle L., Mayo A., Crews C., Gilbert J., (1989), Migration of poly(ethylene terephthalate) (PET) oligomers from PET plastics into foods during microwave and conventional oven cooking and into bottled beverages, *Journal of Food Protection*, 337–338, USA.
3. Ehlert, K. A., Beumer, C. W. E., Groot, M. C. E., (2008), Migration of bisphenol A into water from polycarbonate baby bottles during microwave heating. *Food Addit Contam*, 25(7): 904–910.
4. Inoue K., Horie M., (2001), Migration of 4-nonylphenol from polyvinyl chloride food packaging films into food simulants and food, 64-65, Japan.
5. Jean-Luc Audic, Reyx D., Jean-Calude Brosse, (2003), Migration of additives from food grade polyvinyl chloride films: Effect of plasticization by polymeric modifiers instead of conventional plasticizers, *Journal of Applied Science*, France.
6. James W. Eichelberger, Bashe W. J., (1992) Determination of carbonyl compounds in drinking water by dinitrophenylhydrazine derivatization and high performance liquid chromatography, *EPA Method 554*.
7. Katan L. L., Leonard L. Katan, (1996), *Migration from Food Contact Materials* Black Academic & Professional, UK.
8. Karen A. Barnes, C. Richard Sinclair, Watson D.H., (2007), *Chemical migration and food contact materials*, Woodhead Publishing, UK.
9. Redžepović A. S., Ačanski M. M., Vujić D. N., Lazić V. L., (2012), Determination of Carbonyl compounds (acetaldehyde and formaldehyde) in polyethylene terephthalate containers designated for water conservation, Faculty of Technology, Serbia.
10. Cristova-Bagdassarian V. L., Tishkova J. A., Georgieva V., (2014), Health Risks Associated with PET Bottled Mineral Waters and Beverages: Overview, Analysis and Evaluation, Bulgaria.
11. Lazić V., Curaković M., Gvozdenović J., Vujković I., (1997), Health Aspect of Food Packaging, *The World of Plastics and Rubber*, 10-11, Novi Sad.