

*Marzena Pawlicka, Kazimiera Ćwiek-Ludwicka, Andrzej Starcki,
Hanna Póltorak, Agnieszka Stelmach*

OZNACZANIE MIGRACJI PIERWSZORZĘDOWYCH AMIN AROMATYCZNYCH (PAAs) Z WYROBÓW KUCHENNYCH PRZEZNACZONYCH DO KONTAKTU Z ŻYWNOSCIĄ

Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego – Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie
Kierownik: doc. dr hab. K. Karłowski

Oznaczono migrację pierwszorzędowych amin aromatycznych (PAAs) z wyrobów kuchennych wielokrotnego użytku do kontaktu z żywnością wykonanych z czarnego i szarego poliamidu metodą spektrofotometryczną. Migracja PAAs do 3% wodnego roztworu kwasu octowego z badanych wyrobów była różnicowana i mieściła się w zakresie od poniżej 0,003 mg/kg do 3,519 mg/kg (dla pierwszej migracji) i do 2,927 mg/kg (dla trzeciej migracji). Porównanie uzyskanych wyników z dopuszczalnym limitem dla PAAs ustanowionym przepisami UE w odniesieniu do materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych (0,01 mg/kg) wykazało znaczne przekroczenia.

Hasła kluczowe: pierwszorzędowe aminy aromatyczne, wyroby do kontaktu z żywnością, migracja.

Key words: primary aromatic amines (PAAs), food contact articles, migration.

Pierwszorzędowe aminy aromatyczne (PAAs – *Primary Aromatic Amines*) należą do związków, które mogą być obecne w materiałach opakowaniowych i wyrobach przeznaczonych do kontaktu z żywnością m.in. jako produkty rozkładu barwników azowych lub jako produkty hydrolizy izocyjanianów zawartych w klejach wykorzystywanych do łączenia wielowarstwowych folii z tworzyw sztucznych.

Niektóre z PAAs uznane zostały przez Międzynarodową Agencję ds. Badań nad Rakiem (IARC – *International Agency for Research on Cancer*) za substancje potencjalnie kancerogenne dla człowieka (grupa 2B) (1). Przykładem takiej substancji jest 4,4'-metylenodianilina (MDA), której migrację z wyrobów kuchennych do kontaktu z żywnością stwierdzano ostatnio dość często (2).

Zgodnie z przepisami Unii Europejskiej (Dyrektywa 2002/72/WE) materiały i wyroby z tworzyw sztucznych przeznaczone do kontaktu z żywnością, nie mogą uwalniać PAAs w ilości wykrywalnej metodą analityczną o granicy wykrywalności 0,01 mg/kg żywności lub płynu modelowego imitującego żywność (3, 4).

W ostatnich latach w systemie RASFF (*Rapid Alert System for Food and Feed*) odnotowano wiele powiadomień dotyczących wyrobów wykonanych z nylonu, w związku ze stwierdzeniem przekroczenia dopuszczalnego limitu migracji PAAs, w tym także MDA (5). Liczba takich powiadomień w systemie RASFF w latach

2004–2008 wyniosła 119, przy czym w każdym kolejnym roku obserwowano ich wzrost (6). Powiadomienia te pochodziły z różnych krajów Unii Europejskiej i dotyczyły głównie wyrobów pobranych z obrotu handlowego. Były to wyroby kuchenne wielokrotnego użytku (różnego rodzaju łyżki, łopatkki i ubijaki) wykonane z czarnego poliamidu, pochodzące z Chin.

Wyroby z poliamidu (tworzywa sztucznego znanego także pod nazwą nylon) są powszechnie wykorzystywane w gospodarstwach domowych podczas gotowania i smażenia, ze względu na wiele zalet m.in. stosunkowo niską cenę, małą masę (lekkość), odporność na wysoką temperaturę oraz średnią twardość, dzięki której nie powodują mechanicznego uszkodzenia powierzchni naczyń kuchennych pokrytych powłokami nieprzywieralnymi np. z politetrafluoroetyleny znanego pod nazwą Teflon.

Do oznaczania migracji PAAs z materiałów i wyrobów do kontaktu z żywnością najczęściej stosowane są metody: spektrofotometryczna i chromatograficzne (HPLC, GC).

Metoda spektrofotometryczna pozwala na oznaczenie całkowitej zawartości pierwszorzędowych amin aromatycznych (w przeliczeniu na anilinę) i jest wykorzystywana jako metoda skринingowa do stwierdzania zgodności wyrobu z wymaganiami w zakresie dozwolonego limitu. Metoda HPLC daje możliwość identyfikacji i ilościowego oznaczania zawartości poszczególnych PAAs migrujących z wyrobu do żywności lub płynu modelowego. Może być ona także stosowana do potwierdzania wyników uzyskanych metodą spektrofotometryczną.

Ze względu na udowodnione szkodliwe działanie PAAs oraz ustanowiony przepisami dozwolony limit migracji, uznano za celowe podjęcie badań w zakresie oznaczania migracji tych związków z wyrobów kuchennych wykonanych z czarnego poliamidu oraz ich ocenę pod względem spełniania wymagań ustawodawstwa.

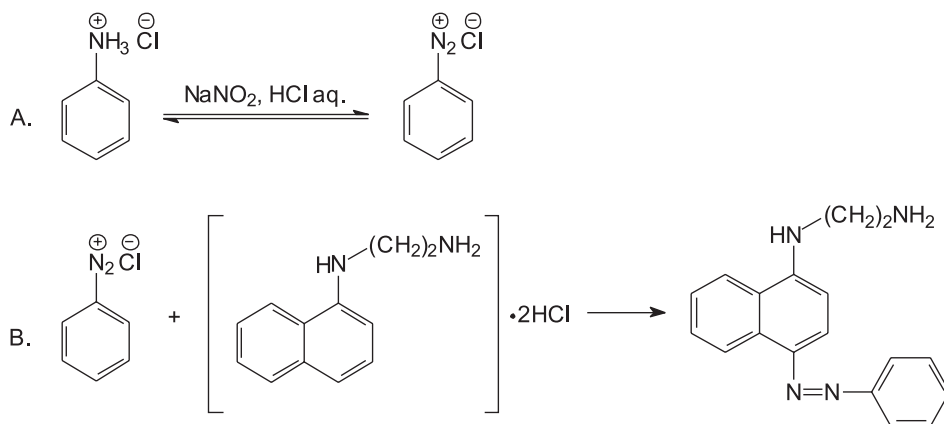
MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły próbki wyrobów kuchennych (tj. łyżki wazowe, łyżki cedzakowe, szumówki, łopatkki, ubijaki) wykonane z poliamidu w kolorze czarnym i szarym znajdujące się w obrocie handlowym. Wszystkie wyroby przeznaczone były do wielokrotnego użytku i wykorzystywane do kontaktu z żywnością gorącą. Uwzględniając zakres ich stosowania próbki wyrobów poddawano 3-krotnemu działaniu 3% wodnego roztworu kwasu octowego, płynu modelowego imitującego działanie żywności kwaśnej, w temperaturze 100°C przez 2 godziny, stosując za każdym razem świeży płyn modelowy. Do badania migracji wykorzystywano metodę całkowitego zanurzenia (7). Płyn migracyjny uzyskany z pierwszego i trzeciego badania poddawano reakcji diazowania i sprzęgania, a następnie zateżano w fazie stałej na kolumnkach (SPE) z wypełnieniem oktadecylosilanowym (8).

Krzywą kalibracyjną chlorowodoru aniliny przygotowano w 3% wodnym roztworze kwasu octowego i poddawano reakcji diazowania i sprzęgania tak jak w przypadku roztworów uzyskanych dla próbek badanych. Roboczy zakres stężeń dla krzywej kalibracyjnej wynosił 0,004–0,072 mg/l. Krzywa kalibracyjna miała charakter prostoliniowy ($R^2 = 1$) o równaniu prostej: $y = 9,1226x - 0,0021$.

Do oznaczania zawartości PAAs w roztworach stosowano metodę spektrofotometryczną, która uprzednio została zwalidowana (granica wykrywalności (LOD) – 0,003 mg/kg, granica oznaczalności (LOQ) – 0,007 mg/kg i średni odzysk – 91%).

Metoda spektrofotometryczna oznaczania pierwszorzędowych amin aromatycznych w wodnych roztworach polega na oznaczaniu barwnych związków diazowych uzyskanych w wyniku reakcji sprzężania amin poddanych diazowaniu z dichlorowodorkiem N-(1-naftylo)-etylenodiaminy (8). Schemat przebiegu reakcji przedstawiono na rycinie 1.



Ryc. 1. Schemat reakcji diazowania chlorowodoru aniliny (A) i sprzężania soli diazoniowej z dichlorowodorkiem N-(1-naftylo)-etylenodiaminy (B).

Fig. 1. Reaction of diazotation of aniline hydrochloride (A) and coupling reaction of diazosalts with N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride (B).

Pomiar absorbancji wykonywano na spektrofotometrze UV-VIS Spectronic 20 Genesis w kuwetach szklanych o długości drogi optycznej 2 cm przy $\lambda = 550$ nm. Zawartości PAAs, w przeliczeniu na anilinę, w roztworach dla badanych próbek wyrobów odczytywano z krzywej kalibracyjnej. W przypadku próbek o stężeniu PAAs powyżej zakresu roboczego badane roztwory rozcieńczano.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczania migracji PAAs z badanych wyrobów wykonanych z poliamidu do 3% wodnego roztworu kwasu octowego przedstawiono w tabeli I.

Zawartość PAAs oznaczona dla zbadanych próbek wyrobów w pierwszej migracji była zróżnicowana i mieściła się w zakresie od poniżej 0,003 mg/kg do 3,519 mg/kg. Oznaczona zawartość PAAs dla zbadanych próbek w trzeciej migracji była niższa i maksymalnie wynosiła 2,927 mg/kg. Zgodnie z wymaganiami przepisów UE w przypadku wyrobów do wielokrotnego użytku, wynik z trzeciej migracji brany jest pod uwagę przy ocenie zgodności wyrobu z dopuszczalnym limitem.

Tabela I. Migracja PAAs w przeliczeniu na anilinę z przyborów kuchennych wykonanych z poliamidu do płynu modelowego (3% roztwór wodny kwasu octowego)

Tabela I. PAAs migration calculated as aniline from cooking utensils made of polyamide to food simulant (3% acetic acid)

Nr Próbkí	Rodzaj wyrobu	Barwa	Zawartość PAAs w przeliczeniu na anilinę (mg/kg) (Migracja I)	Zawartość PAAs w przeliczeniu na anilinę (mg/kg) (Migracja III)
1	łopatka ażurowa	czarna	3,080	1,502
2	łyżka wazowa	czarna	2,532	1,206
3	łopatka	czarna	2,861	1,786
4	łyżka szumówka	czarna	2,203	1,114
5	łyżka szumówka	czarna	2,751	1,475
6	łyżka szumówka	czarna	2,861	1,787
7	łyżka ażurowa	czarna	3,519	2,927
8	łyżka	czarna	3,299	1,749
9	łyżka cedzakowa	czarna	0,198	0,101
10	łyżka cedzakowa	czarna	2,094	1,067
11	łyżka	czarna	0,122	0,078
12	łyżka wazowa	czarna	1,655	0,838
13	łyżka	czarna	1,952	0,986
14	łopatka	czarna	0,527	0,313
15	łopatka	czarna	<0,003	<0,003
16	łopatka	czarna	2,142	1,246
17	łyżka szumówka	czarna	0,297	0,158
18	ubijak	czarna	0,005	<0,003
19	ubijak	czarna	0,008	<0,003
20	łopatka cedzakowa	czarna	0,407	0,231
21	łopatka	szara	0,004	<0,003
22	łyżka do spaghetti	szara	0,004	<0,003

W 17 próbkach wyrobów z poliamidu w kolorze czarnym, spośród 20 zbadanych, stwierdzono przekroczenie dozwolonego limitu (0,01 mg/kg), przy czym w 10 próbkach zawartość PAAs była powyżej 1 mg/kg (ponad 100-krotne przekroczenie dozwolonego limitu), a maksymalna zawartość wynosiła 2,927 mg/kg (300-krotne przekroczenie). Niskie zawartości PAAs (poniżej 0,01 mg/kg) stwierdzono w przypadku różgowych ubijaków, co wynikało z mniejszej powierzchni wyrobu, która miała kontakt z płynem modelowym.

Przeprowadzone badania w zakresie migracji PAAs dotyczyły wyrobów kuchennych wykonanych z poliamidu w kolorze czarnym, ponieważ wcześniejsze doniesienia sugerowały, że źródłem PAAs jest prawdopodobnie czarny barwnik stosowany do barwienia tworzywa sztucznego (9, 10). Wykonane dodatkowo badania 2 takich

samych wyrobów z poliamidu w kolorze szarym wykazały niską migrację PAAs (0,004 mg/kg), co potwierdzałoby wcześniejsze przypuszczenia innych autorów, że ich źródłem jest czarny barwnik.

Uzyskane w niniejszych badaniach wyniki zawartości PAAs oraz liczne zgłoszenia do systemu RASFF wyrobów z czarnego poliamidu z powodu przekroczenia dozwolonego limitu dla tych związków potwierdzają, że wyroby kuchenne przeznaczone do stosowania przy termicznej obróbce żywności nie zawsze spełniają wymagania przepisów i mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla zdrowia.

WNIOSKI

1. Migracja PAAs z badanych wyrobów kuchennych wykonanych z czarnego poliamidu do 3% wodnego roztworu kwasu octowego wynosiła maksymalnie 3,519 mg/kg, w przypadku pierwszej migracji i 2,927 mg/kg w przypadku trzeciej migracji. W 17 wyrobach z poliamidu w kolorze czarnym, na 20 zbadanych, stwierdzono przekroczenie dozwolonego limitu PAAs (0,01 mg/kg). W takich samych wyrobach w kolorze szarym zawartość PAAs była niska i wynosiła 0,004 mg/kg, co potwierdza wcześniejsze przypuszczenia, że źródłem tych związków był czarny barwnik.

2. Ze względu na ochronę zdrowia konsumenta wskazane jest objęcie urzędową kontrolą wyrobów wykonanych z czarnego poliamidu przeznaczonych do stosowania w gospodarstwie domowym, zwłaszcza przy termicznej obróbce żywności.

M. Pawlicka, K. Ćwiek-Ludwicka, A. Starski, H. Półtorak, A. Stelmach

DETERMINATION OF PRIMARY AROMATIC AMINES (PAAS) MIGRATION FROM COOKING UTENSILS

Summary

Primary aromatic amines (PAAs) migration from black and grey polyamide cooking utensils was analyzed. The spectrophotometric method was applied for determination PAAs. The obtained results of PAAs migration into 3% acetic acid ranged from below 0.003 to 3.519 mg/kg (for the first migration) and to 2.927 mg/kg (for the third migration). Comparison of this results with the legislative limit for PAAs related to food contact plastics materials (0.01 mg/kg) showed considerable exceeding.

PIŚMIENNICTWO

1. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans. 1998, Vol. 27. – 2. *Brede C., Skjevrak I., Herikstad H.*: Determination of primary aromatic amines in water food simulant using solid-phase analytical derivatization followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 2003; 983: 35-42. – 3. Dyrektywa Komisji 2002/72/WE z dnia 6 sierpnia 2002 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi (ze zmianami). – 4. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 czerwca 2007 r. w sprawie wykazu substancji, których stosowanie jest dozwolone w procesie wytwarzania lub przetwarzania materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych, a także sposobu sprawdzania zgodności tych materiałów i wyrobów z ustalonymi limitami. *Dz. U.* 2007, nr 129, poz. 904 (ze zmianami). – 5. http://ec.europa.eu/food/food/rapidalert/index_en.htm. – 6. *Ćwiek-Ludwicka K., Stelmach A., Półtorak H.*: Bezpieczeństwo wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością w systemie RASFF. *Roczn. PZH* 2007; 58: 599-607.

– 7. PN-EN 13130-1:2005 Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi. Substancje w tworzywach sztucznych podlegające ograniczeniom. Część 1: Wytyczne doboru metody badania migracji specyficznej substancji z tworzyw sztucznych do żywności i płynów modelowych imitujących żywność oraz oznaczanie ich zawartości w tworzywach sztucznych i dobór warunków oddziaływania płynem modelowym imitującym żywność. – 8. prEN 13130:2006 Determination of primary aromatic amines (PAAs) in food simulants. – 9. *Brede C., Skjevraak I.*: Migration of aniline from polyamide cooking utensils into food simulants. *Food Addit. Contam.* 2004; 21: 1115-1124. – 10. *Mortensen S., Trier X., Foverskov, Petersen J.*: Specific determination of 20 primary aromatic amines in aqueous food simulants by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 2005; 1091: 40-50.

Adres: 00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24.