

BIODEGRADOWALNE I ZDATNE DO RECYKLINGU MATERIAŁY DO KONTAKTU Z ŻYWNOŚCIĄ – INTERAKCJE Z ŻYWNOŚCIĄ I ICH ZNACZENIE DLA BEZPIECZEŃSTWA KONSUMENTÓW

BIODEGRADABLE AND RECYCLABLE FOOD CONTACT MATERIALS: INTERACTIONS WITH FOOD AND THEIR IMPLICATIONS FOR CONSUMER SAFETY

**Karolina Brończyk^{1,*}, Agata Dąbrowska¹,
Małgorzata Majcher²**

¹*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

²*Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Technologii Żywności i Żywnienia, ul. Wojska
Polskiego 31, 60-624 Poznań*

**e-mail: karolina.bronczyk@amu.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Metodologia

1.1. Materiał badawczy

1.2. Charakterystyka symulantów żywności

1.3. Badania migracji

1.4. Przygotowanie próbek do analizy chromatograficznej

1.5. Chromatografia gazowa w układzie z detektorem wychwytu elektronów
(GC-ECD)

2. Wyniki i dyskusja

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Karolina Brończyk uzyskała stopień doktora inżyniera w dyscyplinie nauki chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w 2025 roku. W trakcie pracy badawczej zajmowała się oceną bezpieczeństwa materiałów biodegradowalnych oraz zdolnych do recyklingu, które są szeroko popularyzowane na rynku konsumenckim jako materiały do kontaktu z żywnością (*ang. Food Contact Materials, FCMs*). Obecnie jest adiunktem w Zakładzie Analizy Śladowej UAM. Jej badania koncentrują się na rozwoju nowoczesnych metod analitycznych do oznaczania zanieczyszczeń środowiskowych. W pracy naukowej łączy chemię analityczną, elektrochemię oraz metody przetwarzania sygnałów. Jest współautorką publikacji w czasopiśmie międzynarodowych (m.in. *Food Packaging and Shelf Life, Food Chemistry*) oraz licznych wystąpień konferencyjnych. Odebrała pięć staży naukowych, w tym zagraniczny na University of Bath. Zrealizowała cztery projekty badawcze, finansowane przez firmę Giract oraz w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza. Obecnie kieruje grantem Preludium 23 Narodowego Centrum Nauki dotyczącym opracowania szybkiej metody oceny bezpieczeństwa materiałów opakowaniowych. Jest laureatką wielu nagród, w tym konkursu "Młodzi pracownicy Nauki" oraz "Wielkopolska dla Planety 2030".



<https://orcid.org/0000-0001-9100-8670>

Prof. UAM dr hab. inż. Agata Dąbrowska uzyskała stopnie doktora i doktora habilitowanego oraz tytuł profesora na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu – odpowiednio w latach 1999, 2015 i 2019. Jest autorką lub współautorką dwóch książek oraz ponad 40 publikacji w międzynarodowych czasopiśmie naukowych. W latach 2020–2023 była członkiem Komitetu Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk. Jej doświadczenie zawodowe obejmuje badania z zakresu ochrony środowiska i chemii analitycznej.



<https://orcid.org/0000-0002-9121-4586>

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Majcher specjalizuje się w chemii żywności, ze szczególnym uwzględnieniem analizy związków lotnych oraz badań profilu smakowo-zapachowego produktów spożywczych. Jest autorką lub współautorką ponad 70 publikacji w międzynarodowych czasopiśmie naukowych. Odebrała staże naukowe w Philips Environmental Lab w Reading (USA) oraz w dziale badań i rozwoju firmy Unilever we Vlaardingen (Holandia). Jej doświadczenie zawodowe obejmuje badania z zakresu chemii żywności, analizy instrumentalnej i sensorycznej.



<https://orcid.org/0000-0003-4234-7881>

ABSTRACT

Food contact materials (FCMs) manufactured from plant-based raw materials and bio-based plastics are increasingly used as sustainable alternatives to conventional plastics. However, information on the migration of low-molecular-weight organic contaminants from these materials remains limited. The aim of this study was to evaluate the migration of carbonyl compounds from selected plant-based FCMs (wheat bran, palm leaf, bamboo, sugarcane, wood, plant residues, recycled paper and bleached paper) and bio-based plastics (polylactic acid, biopolypropylene, thermoplastic starch and expanded polypropylene) into food simulants representing neutral, acidic, alcoholic, fatty, dry and frozen foods. Migration tests were performed under conditions corresponding to 2 h of contact at 70 °C. Carbonyl compounds were determined using a validated gas chromatography method with an electron capture detector (GC–ECD) following derivatization with O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine. The results demonstrated that both the type of FCMs and the type of food significantly affected intensity of migration. Plant-based materials, particularly wheat bran, palm leaf and bamboo, exhibited the highest total migration of carbonyl compounds, whereas bio-based plastics generally released considerably lower amounts of migrants. Among the tested simulants, the highest migration was observed for Tenax, followed by fatty and alcoholic food simulants. Formaldehyde was one of the most frequently detected carbonyl compounds, while hexanal, heptanal, nonanal and decanal were identified as dominant markers for selected materials. Exposure assessment based on the estimated daily intake (EDI) and comparison with the tolerable daily intake (TDI) for cancerogenic formaldehyde indicated no health concern for adults under the adopted exposure scenario. In contrast, the calculated EDI values for children reached or exceeded the TDI for several materials, highlighting the importance of considering sensitive population groups in the safety assessment of new FCMs. The findings demonstrate that, besides overall migration, the qualitative profile of migrating carbonyl compounds provides valuable information for evaluating the safety of plant-based and bio-based plastic FCMs.

Keywords: food contact materials, biodegradable materials, bio-based plastics, migration studies, food simulants, carbonyl compounds

Słowa kluczowe: materiały do kontaktu z żywnością, biodegradowalne materiały, biotworzywa, badania migracji, symulanty żywności, związki karbonylowe

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

BAM	– miska z bambusa
BIOPP	– kubek z biopolipropylenu
EDI	– szacowane dzienne pobranie
EFSA	– Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności
EPP	– miska ze spienionego polipropylenu
FCMs	– food contact materials
GC-ECD	– chromatografia gazowa z detektorem wychwyty elektronów
GOZ	– gospodarka obiegu zamkniętego
GMP	– dobra praktyka produkcyjna
IAS	– intentionally added substances
LOD	– granica wykrywalności
LOQ	– granica oznaczalności
MB	– kubek ze skrobi termoplastycznej
NIAS	– non-intentionally added substances
PC	– kubek papierowy
PCW	– kubek papierowy, bielony
PFBHA	– O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroksyloamina
PLA	– kubek z polilaktydu
PLB	– miska z liścia palmowego
PLR	– miska z pozostałości roślinnych
PPB	– miska z biopolipropylenu, barwiona
PSC	– talerz z trzciny cukrowej
PWB	– talerz z otrębów pszennych
RSD	– względne odchylenie standardowe
SML	– limit migracji specyficznej
SUP	– Single-Use Plastics
TDI	– tolerowane dzienne pobranie
WB	– miska z drewna
WHO	– World Health Organisation

WPROWADZENIE

Konwencjonalne tworzywa sztuczne należą do najważniejszych materiałów opracowanych w XX wieku i obecnie znajdują zastosowanie w niemal wszystkich gałęziach przemysłu. Ich powszechne wykorzystanie wynika z pożądanych właściwości, takich jak niewielka masa, przezroczystość, łatwość formowania, stosunkowo niskie koszty produkcji oraz wygoda transportu [1]. Globalna produkcja tworzyw sztucznych systematycznie wzrasta i w 2024 r. przekroczyła 430 mln ton [2]. Największym producentem jest Azja, odpowiadająca za ponad 54 % światowej produkcji, następnie Ameryka Północna (około 16 %) oraz Europa (12 %). Najważniejszym odbiorcą tworzyw sztucznych pozostaje opakownictwo, które odpowiada za prawie 40 % ich całkowitego zużycia. Dynamiczny rozwój tego sektora był związany przede wszystkim z upowszechnieniem opakowań jednorazowego użytku. Jednak narastająca ilość odpadów z tworzyw sztucznych, przy jednocześnie ograniczonych możliwościach ich recyklingu i biodegradacji, doprowadziła do globalnego kryzysu zanieczyszczenia środowiska, obejmującego ekosystemy lądowe i wodne oraz stanowiącego jedno z najważniejszych wyzwań ekologicznych XXI wieku [3].

W związku z obserwowanym kryzysem środowiskowym w ciągu ostatnich kilku lat w Unii Europejskiej wprowadzono szereg regulacji, których nadrzędnym celem jest wspieranie zrównoważonego rozwoju. Jedną z nich jest Dyrektywa (UE) 2019/904 z 5 czerwca 2019 r., powszechnie znana jako dyrektywa SUP (ang. *Single-Use Plastics*) [4], której głównym założeniem jest ograniczenie negatywnego wpływu produktów jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych na środowisko oraz wspieranie rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) [5]. Podstawowe zasady GOZ opierają się na maksymalizacji wykorzystania zasobów, ponownym wykorzystaniu odpadów oraz zwiększaniu udziału surowców i źródeł energii odnawialnej [6]. W konsekwencji obserwowany jest dynamiczny rozwój alternatywnych materiałów opakowaniowych. Coraz częściej wykorzystywane są materiały biodegradowalne (np. otręby pszenne), zdatne do recyklingu (np. papier) oraz biotworzywa (np. polilaktyd), które postrzegane są jako bardziej zrównoważone substytuty dla konwencjonalnych polimerów ze względu na możliwość biodegradacji, kompostowania lub wykorzystania surowców odnawialnych przy zachowaniu pożądanych właściwości użytkowych [7].

Wdrażanie materiałów biodegradowalnych, nadających się do recyklingu i biotworzyw wiąże się jednak z wyzwaniami, które obejmują wysokie koszty produkcji, konieczność rozwoju infrastruktury gospodarki odpadami oraz nadal ograniczone możliwości recyklingu wielu grup polimerów [8-10]. Dodatkowym ograniczeniem pozostaje wykorzystanie surowców rolniczych do produkcji biotworzyw, co może zwiększać presję na użytkowanie gruntów [11]. Jednocześnie coraz szersze stosowanie nowych materiałów jako materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością (FCMs) (ang. *Food Contact Materials*) rodzi pytania dotyczące ich bezpieczeństwa.

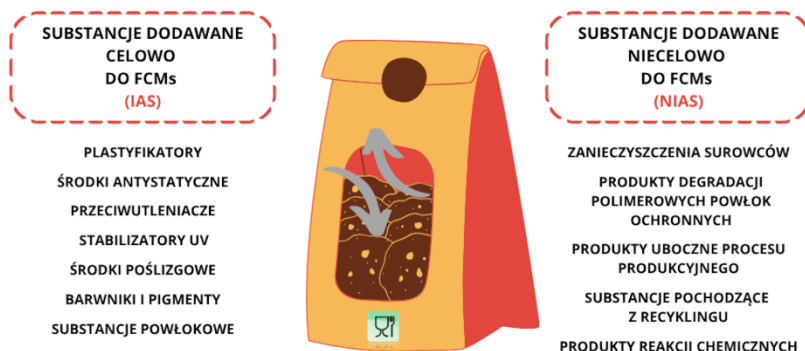
FCMs powinny być wytwarzane zgodnie z zasadami dobrej praktyki produkcyjnej (GMP), aby ograniczyć przenoszenie substancji do żywności w ilościach mogących stanowić zagrożenie dla zdrowia konsumentów lub powodować niedopuszczalne zmiany w składzie oraz właściwościach produktów spożywczych [12]. Jednak interakcje zachodzące pomiędzy FCMs a żywnością mogą prowadzić do jej zmian jakościowych i sensorycznych. Szczególnie niepożądanym zjawiskiem są migracje zachodzące głównie w przypadku substancji o niskiej masie cząsteczkowej, które mogą łatwo przenikać z materiału do żywności [13]. Zgodnie z prawem Ficka migracja zachodzi na drodze dyfuzji pomiędzy ośrodkami o różnym stężeniu aż do osiągnięcia stanu równowagi [13-15].

Ze względu na możliwość migracji związków chemicznych z FCMs do żywności ich bezpieczeństwo podlega ścisłej kontroli prawnej. W Unii Europejskiej ocenę ryzyka substancji stosowanych w FCMs prowadzi Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA), natomiast wymagania dotyczące materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością określa Komisja Europejska. Podstawowym aktem prawnym jest rozporządzenie Komisji (UE) nr 10/2011 (wraz z nowelizacją z dnia 23 września 2020 r.) [16,17], które ustanawia unijny wykaz substancji dopuszczonych do stosowania w produkcji materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych. Mimo że dla wielu FCMs wykonanych z surowców pochodzenia roślinnego, zdalnych do recyklingu i biotworzyw nie opracowano dotąd szczegółowych przepisów, podlegają one ogólnym wymaganiom dotyczącym bezpieczeństwa FCMs. Jednym z podstawowych elementów oceny zgodności FCMs z obowiązującymi regulacjami są badania migracji substancji do żywności lub symulantów żywności, wykonywane zgodnie z wytycznymi rozporządzeń Komisji (UE) nr 10/2011, 213/2018 oraz 1245/2020 [16-18]. W tych badaniach warunki czasu i temperatury kontaktu dobierane są tak, aby odzwierciedlały najbardziej niekorzystne przewidywane warunki użytkowania materiału, np. 2 h w temperaturze 70 °C dla krótkotrwałego kontaktu FCMs z gorącą żywnością.

Substancje migrujące z FCMs do żywności mogą pochodzić zarówno z zastosowanych surowców, jak i z procesów zachodzących podczas wytwarzania materiałów. Wyróżnia się substancje dodawane celowo (IAS) (ang. *intentionally added substances*) oraz niecelowo (NIAS) (ang. *non-intentionally added substances*), których przykłady przedstawiono na Rysunku 1. Dla wielu substancji IAS określono limity migracji specyficznej (SML) (ang. *specific migration limit*), wyznaczające maksymalną dopuszczalną ilość substancji mogącej migrować do żywności (wyrażone w µg/g żywności). Ponadto w procesie oceny ryzyka związanego z substancjami migrującymi z FCMs wykorzystywane są wskaźniki narażenia i toksyczności, takie jak szacowane dzienne pobranie (EDI) oraz tolerowane dzienne pobranie (TDI). Wartość EDI odzwierciedla przewidywane narażenie konsumenta na daną substancję, natomiast TDI określa ilość substancji, która może być pobierana codziennie przez całe życie bez istotnego ryzyka dla zdrowia. Zestawienie wartości EDI z TDI umożliwia ocenę bezpieczeństwa narażenia konsumentów na substancje migrujące z FCMs.

Sz szczególnie ważną grupę związków migrujących z FCMs do żywności stanowią niskocząsteczkowe związki karbonylowe, które mogą być obecne w roślinnych surowcach wykorzystywanych do produkcji oraz powstawać spontanicznie w wyniku degradacji składników materiałów opakowaniowych lub polimerowych powłok ochronnych [19-22]. Ich migracja jest zjawiskiem niepożądanym i wymaga stałego monitorowania. Niektóre aldehydy, w tym przede wszystkim formaldehyd, wykazują właściwości rakotwórcze, mutagenne lub uczulające [23], dlatego klasyfikowane są do grupy IAS. Zalecana wartość SML dla formaldehydu wynosi 15 µg/g żywności, a TDI ustalono na poziomie 150 µg/kg masy ciała/dobę (150 µg/kg m.c./dobę) [16]. Ponadto obecność mieszaniny nasyconych i nienasyconych aldehydów oraz ketonów w żywności może wskazywać na niepożądane zmiany profilu sensorycznego produktów, ponieważ związki te charakteryzują się bardzo niskimi progami wyczuwalności sensorycznej [24-27]. Do tej pory niskocząsteczkowe związki karbonylowe były oznaczane głównie w wodach mineralnych pakowanych w butelki z tworzyw sztucznych pochodzących z różnych rynków, m.in. japońskiego, brazylijskiego i irańskiego, przy czym ich stężenia zwykle mieściły się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu µg/l [28-30]. Rosnące zainteresowanie FCMs wytwarzanych z surowców pochodzenia roślinnego, zdalnych do recyklingu oraz biotworzyw wymaga rozszerzenia badań nad ich bezpieczeństwem chemicznym. Ze względu na niewielką

masę cząsteczkową, wysoką reaktywność oraz zdolność do migracji do żywności niskocząsteczkowe związki karbonylowe mogą stanowić użyteczne markery procesów migracji oraz zmian zachodzących w materiałach podczas ich użytkowania.



Rysunek 1. Przykłady substancji celowo (IAS) oraz niecelowo (NIAS) dodanych w materiałach przeznaczonych do kontaktu z żywnością (FCMs), stanowiących potencjalne źródło migracji do żywności.

Figure 1. Examples of intentionally added substances (IAS) and non-intentionally added substances (NIAS) in food contact materials (FCMs), representing potential sources of migration into food.

Celem badań była ocena migracji niskocząsteczkowych związków karbonylowych z nowych FCMs wykonanych z surowców pochodzenia roślinnego, zdalnych do recyklingu oraz biotworzyw do symulantów imitujących żywność o różnym charakterze: neutralną, kwaśną, alkoholową, tłustą oraz suchą i mrożoną, zgodnie z warunkami odpowiadającymi kontaktowi materiału z żywnością przez 2 h w temperaturze 70 °C. Ponadto oceniono wpływ wybranych czynników na intensywność procesów migracji. Zastosowanie zoptymalizowanej metody chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD), poprzedzonej etapem derywatyzacji, umożliwiło czułe oznaczanie śladowych stężeń związków karbonylowych migrujących z badanych materiałów do symulantów. Dla wybranych związków karbonylowych o szczególnym znaczeniu toksykologicznym przeprowadzono również ocenę narażenia konsumentów, opartą na obliczeniu EDI oraz jego porównaniu z wartościami TDI, co pozwoliło na ocenę potencjalnego ryzyka zdrowotnego wynikającego z migracji tych substancji do żywności.

1. METODOLOGIA

1.1. MATERIAŁ BADAWCZY

Badania migracji przeprowadzono z wykorzystaniem dostępnych na rynku FCMs, wykonanych z materiałów pochodzenia roślinnego, zdalnych do recyklingu oraz biotworzyw. Szczegółowy opis analizowanych materiałów wraz z fotografiami przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka badanych FCMs wraz z zastosowanymi skrótami oraz średnią masą naczyńia ($n = 10$) $\pm$ odchylenie standardowe.

Table 1. Characteristics of the FCMs studied, including the abbreviations used and the mean mass of a container ($n = 10$) $\pm$ standard deviation.

Rodzaj analizowanego materiału	Skrót	Średnia masa naczyńia ($n = 10$) [g]
	Talerz z otrębów pszennych PWB	97,3 $\pm$ 6,3
	Miska z liścia palmowego PLB	10,8 $\pm$ 3,4
	Miska z bambusa BAM	5,1 $\pm$ 0,4
	Talerz z trzciny cukrowej PSC	10,6 $\pm$ 0,7
	Miska z drewna WB	1,5 $\pm$ 0,1
	Miska z pozostałości roślinnych PLR	10,3 $\pm$ 0,6
	Kubek papierowy PC	13,2 $\pm$ 0,1
	Kubek papierowy, bielony PCW	7,5 $\pm$ 0,2
	Kubek z polilaktydu PLA	4,5 $\pm$ 0,1

	Kubek biopolipropylenu	z BIOPP	2,8±0,1
	Kubek ze skrobi termoplastycznej	MB	3,0±0,2
	Miska spienionego polipropylenu	ze EPP	12,9±0,1
	Miska biopolipropylenu, barwiona	z PPB	9,8±0,2

1.2. CHARAKTERYSTYKA SYMULANTÓW ŻYWNOŚCI

W badaniach migracji powszechnie stosuje się symulanty żywności, które umożliwiają prowadzenie eksperymentów w kontrolowanych i powtarzalnych warunkach. Każdy z symulantów odpowiada określonej kategorii żywności, zgodnie z rozporządzeniem (UE) nr 10/2011 (Tabela 2). Wodę destylowaną otrzymano poprzez oczyszczenie wody wodociągowej z zastosowaniem urządzenia Spring 25 (HLP Hydrolab Poland). Roztwory etanolu o stężeniach 10 %, 20 % i 50 % (v/v) przygotowano przez rozcieńczenie etanolu absolutnego (EMSURE®, Merck, Darmstadt, Niemcy), natomiast 3% (v/v) roztwór kwasu octowego otrzymano przez rozcieńczenie lodowatego kwasu octowego (EMSURE®, Merck, Darmstadt, Niemcy). Materiał Tenax® TA (polimer porowaty o wielkości cząstek 60–80 mesh, Merck, Darmstadt, Niemcy) przygotowano zgodnie z procedurą opisaną wcześniej [31] z pewnymi modyfikacjami. Przed użyciem 5 g materiału Tenax umieszczono w celulozowej gilzie ekstrakcyjnej i poddano ciągłej ekstrakcji zanieczyszczeń w aparacie Soxhleta przez 6 h, stosując 70 ml metanolu. Następnie materiał suszono przez 5 h w temperaturze 160 °C w laboratoryjnej suszarce, przechowywano w eksykatorze do czasu użycia, a bezpośrednio przed badaniami dokładnie homogenizowano.

Tabela 2. Wykaz symulantów żywności powszechnie stosowanych w badaniach migracji (zgodnie z rozporządzeniem (UE) nr 10/2011)**Table 2.** List of food simulants commonly used in migration testing (in accordance with Regulation (EU) No 10/2011)

Symbol symulantu	Nazwa symulantu	Gęstość symulanta (kg/m ³)	Typ symulowanej żywności	Przykład symulowanej żywności
A*	10 % (v/v) etanol	984,71	Żywność neutralna	Woda mineralna niegazowana, miody
B	3 % (v/v) kwas octowy	1040	Żywność kwaśna	Zupy warzywne, soki owocowe
C	20 % (v/v) etanol	973,56	Żywność alkoholowa	Wina, piwa
D1	50 % (v/v) etanol	930,14	Żywność tłusta, emulsje typu olej w wodzie	Mleko i napoje mleczne
E	Tenax	-	Żywność sucha i mrożona	Makarony, ryż, lody

* w celu symulacji żywności neutralnej zastosowano również wodę destylowaną (gęstość = 1000 kg/m³)

1.3. BADANIA MIGRACJI

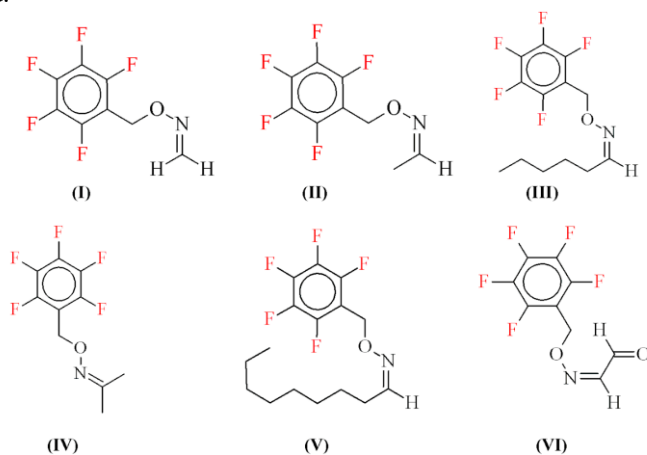
Procedury badań migracji wykonano zgodnie z wymaganiami określonymi w rozporządzeniu Komisji (UE) nr 10/2011 i dostosowano je do rodzaju zastosowanego symulanta żywności. W przypadku ciekłych symulantów, analizowane FCMs zważono, pocięto na fragmenty o wymiarach 1 × 1 cm, a następnie poddano ekstrakcji z użyciem 200 ml odpowiedniego roztworu: A (10 % (v/v) EtOH) oraz dodatkowo wody destylowanej, B (3 % (v/v) kwas octowy), C (20 % (v/v) EtOH) oraz D1 (50 % (v/v) EtOH) w temperaturze 70 °C przez 2 h. Stabilność temperatury w czasie zapewniono za pomocą magnetycznych mieszadeł grzewczych z funkcją regulacji temperatury, przy prędkości mieszania wynoszącej 300 obr./min. Masa materiału wykorzystanego w pojedynczej próbie odpowiadała połowie masy badanego naczynia, przy założeniu, że podczas użytkowania około połowa jego powierzchni pozostaje w kontakcie z żywnością. Po zakończeniu migracji próbki przefiltrowano i odwirowano w celu usunięcia pozostałości materiału.

W przypadku stałego symulanta żywności (Tenaxu) zalecana ilość wynosi 4 g na 1 dm² powierzchni FCMs. W związku z tym analizowane materiały pocięto na kawałki o wymiarach 5 × 5 cm, odpowiadające powierzchni 25 cm². Próbki umieszczono na szkiełkach zegarkowych, a następnie przykrywano 1 g uprzednio oczyszczonego i wysuszonego Tenaxu. W kolejnym kroku próbki owinięto folią aluminiową (w celu wyeliminowania możliwości parowania) i umieszczono w piecu nagrzanym do temperatury 70 °C na 2 h. Następnie Tenax ekstrahowano dwukrotnie przy użyciu 25 ml metanolu w ciągu 1 h w temperaturze otoczenia. Ekstrakty zatężono do objętości 4 ml poprzez odparowanie próżniowe ($p = 850$ hPa) i umieszczono w fiolkach ze szkła oranżowego.

Próbki kontrolne przygotowano analogicznie do próbek badanych, z pominięciem stosowania FCMs. Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach, zarówno dla próbek badanych, jak i próbek kontrolnych.

1.4. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ

Związki karbonylowe są dobrze rozpuszczalne w matrycach polarnych, dlatego ich wyodrębnienie wymaga specjalnego przygotowania próbek do analiz chromatograficznych. Oznaczenie jakościowe i ilościowe migrujących związków karbonylowych przeprowadzono przy użyciu techniki zaproponowanej wcześniej [32], po odpowiedniej optymalizacji. Technika ta opiera się na wstępnej derywatywacji próbki odczynnikiem O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroksyloaminą (PFBHA), co pozwala na przekształcenie związków karbonylowych w mniej polarne i bardziej lotne etery oksymów (Rysunek 2). W przypadku większości aldehydów i ketonów powstają dwa izomery geometryczne: *E*- i *Z*-PFBHA, z wyjątkiem związków o budowie symetrycznej, takich jak formaldehyd.

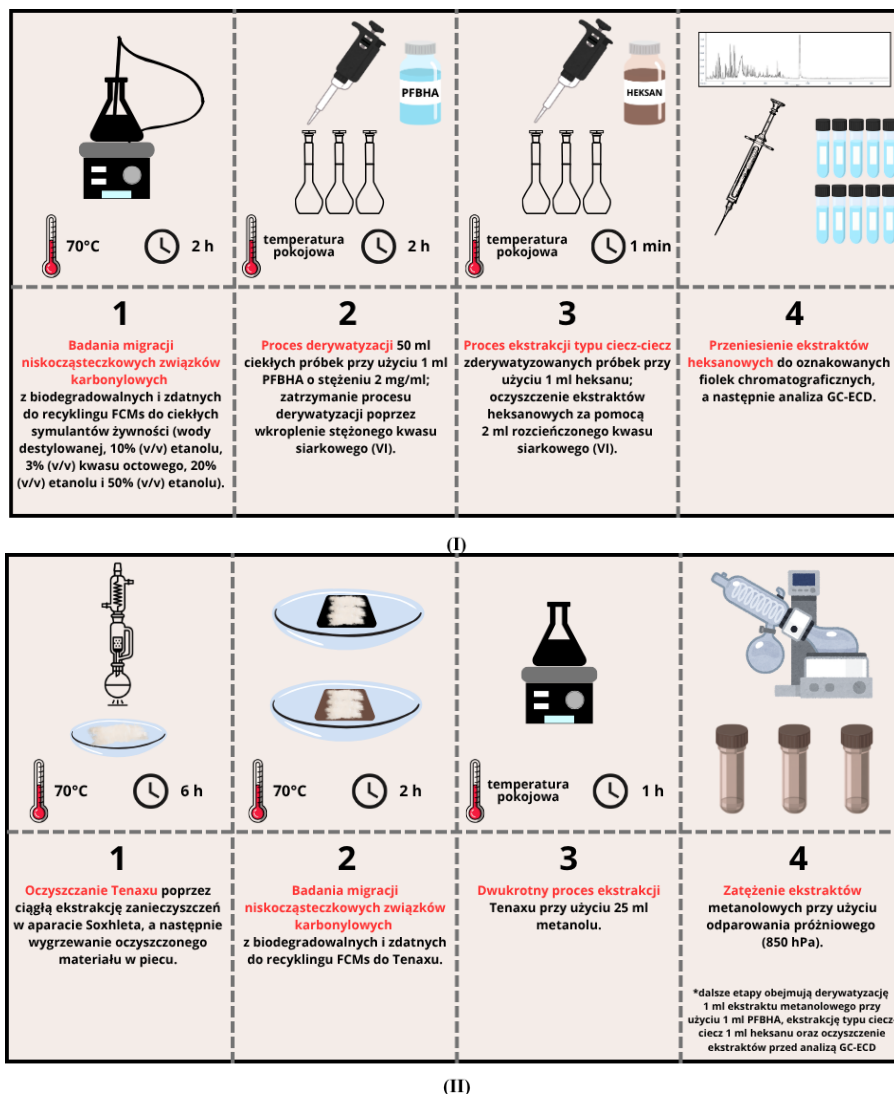


Rysunek 2. Przykładowe struktury eterów oksymów otrzymane w wyniku derywatywacji odczynnikiem PFBHA następujących związków karbonylowych: (I) formaldehydu, (II) acetaldehydu, (III) heksanal, (IV) acetonu, (V) nonanal i (VI) glioksalu.

Figure 2. Examples of oxime ether structures obtained by derivatization of the following carbonyl compounds with PFBHA: (I) formaldehyde, (II) acetaldehyde, (III) hexanal, (IV) acetone, (V) nonanal, and (VI) glyoxal.

Do 50 ml ciekłych symulantów żywności oraz do 1 ml ekstraktu metanolowego dodano 1 ml wodnego roztworu PFBHA o stężeniu 2 mg/ml, a następnie inkubowano przez 1 h w temperaturze pokojowej. W celu zakończenia reakcji derywatywacji dodano 50 μ l stężonego kwasu siarkowego(VI). Powstałe etery oksymów ekstrahowano metodą ekstrakcji ciecz-ciecz (LLE) przy użyciu 1 ml heksanu przez 1 min. Następnie ekstrakt oczyszczono za pomocą 2 ml 0,1 M roztworu kwasu siarkowego(VI).

Ogólny schemat procedury wstępnego przygotowania próbek do jakościowego i ilościowego oznaczania niskocząsteczkowych związków karbonylowych, z uwzględnieniem podziału na ciekłe oraz stałe symulanty żywności, przedstawiono na Rysunku 3.

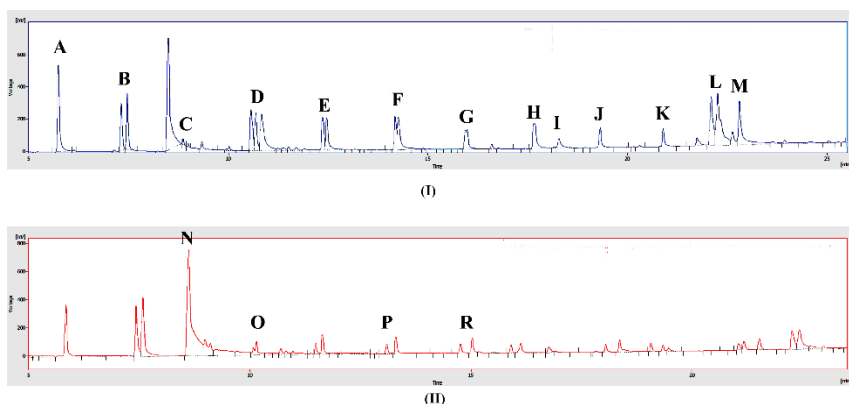


Rysunek 3. Schemat procedury oznaczania niskocząsteczkowych związków karbonylowych migrujących z biodegradowalnych, zdalnych do recyklingu FCMs oraz biotworzyw: (A) z wykorzystaniem ciekłych symulantów żywności, obejmującej badania migracji, derywatyzację, ekstrakcję ciecz-ciecz oraz analizę metodą GC-ECD; (B) z wykorzystaniem sorbentu Tenax, obejmującej kondycjonowanie sorbentu, badania migracji, ekstrakcję sorbentu metanolem, zatężanie ekstraktów oraz analizę metodą GC-ECD.

Figure 3. Schematic of procedures for determining low-molecular-weight carbonyl compounds migrating from biodegradable, recyclable and bio-based plastic FCMs: (A) using liquid food simulants, comprising migration testing, derivatization, liquid-liquid extraction, and GC-ECD analysis; (B) using Tenax sorbent, comprising sorbent conditioning, migration testing, sorbent extraction with methanol, extract concentration, and GC-ECD analysis.

1.5. CHROMATOGRAFIA GAZOWA W UKŁADZIE Z DETEKTOREM WYCHWYTU ELEKTRONÓW (GC-ECD)

Ekstrakty heksanowe analizowano metodą chromatografii gazowej przy użyciu urządzenia Fisons Instruments 8000 wyposażonego w detektor wychwytu elektronów 63 Ni (GC-ECD). Do kolumny chromatograficznej wprowadzano 0,5 µl ekstraktu za pomocą iniektora „on column”. Do analizy zastosowano kapilarne kolumny chromatograficzne wykonane z topionej krzemionki: Rtx-5MS (Restek) (30 m × 0,25 mm średnicy wewnętrznej × 0,25 µm grubości warstwy), a jako kolumnę potwierdzającą Rtx-1301 (Restek) (30 m × 0,32 mm średnicy wewnętrznej × 0,5 µm grubości warstwy). Temperaturę wtryskiwacza ustawiono na 80 °C, natomiast przepływ gazu na 80 kPa. Jako gaz nośny zastosowano hel, a jako gaz uzupełniający dla detektora – azot. Analizy przeprowadzono w programie temperaturowym rozpoczynającym się od 80 °C przez 4 min, w dalszej kolejności zwiększano temperaturę do 240 °C z prędkością 7 °C/min, a następnie do 290 °C z prędkością 20 °C/min. Do gromadzenia i przetwarzania danych chromatograficznych wykorzystano oprogramowanie DataApex, Clarity 6.2, Czechy. Chromatogramy wzorców związków karbonylowych: aldehydów i ketonów przedstawiono na Rysunku 4.



Rysunek 4. Chromatogramy wzorców związków karbonylowych: (I) aldehydów – (A) formaldehyd, (B) acetaldehyd, (C) propanal, (D) butanal, (E) pentanal, (F) heksanal, (G) heptanal, (H) oktanal, (I) benzaldehyd, (J) nonanal, (K) dekanal, (L) glioksal, (M) metyloglioksal oraz (II) ketonów: (N) aceton, (O) pentan-2-on, (P) heksan-2-on, (R) oktan-3-on.

Figure 4. Chromatograms of carbonyl compound standards: (I) aldehydes – (A) formaldehyde, (B) acetaldehyde, (C) propanal, (D) butanal, (E) pentanal, (F) hexanal, (G) heptanal, (H) octanal, (I) benzaldehyde, (J) nonanal, (K) decanal, (L) glyoxal, (M) methylglyoxal, and (II) ketones: (N) acetone, (O) pentan-2-one, (P) hexan-2-one, (R) octane-3-one.

Oznaczenie ilościowe związków karbonylowych przeprowadzono z wykorzystaniem metody krzywej kalibracyjnej. Wszystkie standardy przygotowano metodą grawimetryczną w zakresie stężeń 1–30 µg/l. Liniowość krzywej kalibracyjnej obliczono jako współczynnik korelacji (R), którego wartość dla wszystkich analitów była większa niż 0,9996. Granicę wykrywalności (LOD) i granicę oznaczalności (LOQ) określono dla każdego analitu przy użyciu funkcji

„Statystyki regresji”. Precyzję metody oceniono pod kątem powtarzalności i wyrażono jako względne odchylenie standardowe (RSD %). Wartość RSD% uzyskano poprzez analizę próbek w zoptymalizowanych warunkach, przy użyciu trzech powtórzeń i co najmniej pięciu punktów krzywej kalibracyjnej dla każdego analitu. Parametry analityczne wszystkich badanych substancji migrujących przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Wykaz badanych związków karbonylowych z danymi chromatograficznymi: czasem retencji (min), równaniem krzywej wzorcowej (uwzględniające błędy pomiaru parametrów a i b, przedstawione w postaci $y = a(\pm SE)x + b(\pm SE)$), granicą wykrywalności (LOD), granicą oznaczalności (LOQ) oraz względnym odchyleniem standardowym (RSD)

Table 3. List of tested carbonyl compounds with chromatographic data: retention time (min), standard curve equation (includes measurement errors of parameters a and b and expressed in the form $y=a(\pm SE)x+b(\pm SE)$), limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and relative standard deviation (RSD)

Związek karbonylowy	Czas retencji (min)	Równanie krzywej kalibracyjnej	LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)	RSD (%)
Formaldehyd	5.68	$y=41(\pm 2)x + 291(\pm 24)$	0.003	0.009	9.8
Acetaldehyd	8.10; 8.24	$y=82(\pm 3)x + 457(\pm 42)$	0.005	0.015	9.1
Aceton	8,56	$y=184(\pm 10)x + 1217(\pm 158)$	0.020	0.060	6.5
Propanal	8.94; 9.07	$y=37(\pm 2)x + 502(\pm 65)$	0.015	0.045	9.8
Butanal	10.65; 10.76	$y=51(\pm 3)x + 893(\pm 25)$	0.020	0.060	9.9
Pentan-2-on	11.25; 11.40	$y=8(\pm 1)x + 905(\pm 166)$	0.012	0.040	6.4
Pentanal	12.44; 12.54	$y=57(\pm 3)x + 906(\pm 30)$	0.020	0.080	9.9
Heksan-2-on	12.84; 13.05	$y=7(\pm 1)x + 787(\pm 31)$	0.020	0.080	6.4
Oktan-3-on	14.51; 14.76	$y=5(\pm 1)x + 534(\pm 49)$	0.060	0.190	5.2
Heksanal	15.15; 15.25	$y=210(\pm 4)x + 622(\pm 35)$	0.003	0.009	6.4
Heptanal	16.95; 17.00	$y=41(\pm 1)x + 148(\pm 4)$	0.003	0.009	6.8
Oktanal	17.76	$y=72(\pm 3)x + 215(\pm 28)$	0.010	0.030	9.9
Benzaldehyd	20.12	$y=38(\pm 2)x - 60(\pm 8)$	0.010	0.030	8.8
Nonanal	20.38	$y=26(\pm 1)x + 122(\pm 9)$	0.010	0.030	8.7
Dekanal	21.00	$y=15(\pm 1)x + 148(\pm 6)$	0.020	0.090	9.9
Glioksal	23.23; 23.50	$y=48(\pm 2)x + 851(\pm 28)$	0.015	0.045	6.8
Metyloglioksal	23.84	$y=22(\pm 1)x + 795(\pm 9)$	0.015	0.045	7.5

Wyniki oznaczeń wyrażone w µg/l przeliczano na µg/g symulanta, uwzględniając kolejne etapy przygotowania próbek oraz ilość symulanta zastosowanego w badaniu migracji. W pierwszej kolejności od wyników uzyskanych dla próbek badanych odejmowano wartości oznaczone w próbach zerowych, a następnie stężenia analitów wyznaczano na podstawie odpowiednich krzywych kalibracyjnych.

W przypadku ciekłych symulantów żywności uzyskane stężenia przeliczano na całkowitą ilość analitu w analizowanej próbce z uwzględnieniem objętości ekstraktu, a następnie na 1 g symulanta. W tym celu uwzględniano objętość symulanta zastosowaną w badaniu migracji oraz jego gęstość. Przyjęte wartości gęstości

wynosiły odpowiednio: 1000 kg/m³ dla wody, 984,71 kg/m³ dla 10 % etanolu, 1040 kg/m³ dla 3 % kwasu octowego, 973,56 kg/m³ dla 20 % etanolu oraz 930,14 kg/m³ dla 50 % etanolu.

W przypadku stałego symulanta żywności Tenax dodatkowo uwzględniano 12,5-krotne zateżenie ekstraktu wynikające z jego odparowania z 50 ml do 4 ml. Następnie ilość analitu przeliczano z uwzględnieniem objętości końcowego ekstraktu. Ponieważ do badania migracji stosowano 1 g Tenaxu, końcowe wyniki wyrażano w µg/g symulanta.

2. WYNIKI I DYSKUSJA

Analizowane FCMs podzielono na materiały pochodzenia roślinnego (w tym otręby pszenne, liść palmowy, bambus, trzcina cukrowa, drewno, pozostałości roślinne, papier z recyklingu i papier bielony) oraz biotworzywa (w tym polilaktyd, biopolipropylen (przezroczysty i barwiony), skrobia termoplastyczna oraz spieniony polipropylen) (skrót FCMs podsumowano w Tabeli 1).

W celu całościowej oceny migracji niskocząsteczkowych związków karbonylowych z badanych FCMs do żywności o różnym charakterze, zastąpionej przez odpowiednie symulanty, przedstawiono dwie uzupełniające się heat mapy (Rysunki 5 i 6). Pierwsza z nich obrazuje sumaryczne stężenia związków karbonylowych zidentyfikowane w symulantach żywności (wyrażone w µg/g symulanta). Ze względu na zmianę przepisów dotyczących badań migracji, żywność neutralną reprezentowano dwoma symulantami: wodą destylowaną oraz 10 % (v/v) roztworem etanolu, będącym aktualnie obowiązującym symulantem A.

Na podstawie danych zaprezentowanych na Rysunku 5 można wyraźnie zaobserwować, że zarówno rodzaj FCMs, jak i charakter żywności w istotny sposób determinują intensywność migracji związków karbonylowych. Najwyższe sumaryczne stężenia markerów odnotowano dla materiałów pochodzenia roślinnego, w szczególności dla PWB, PLB i BAM. W przypadku materiału PWB sumaryczne stężenia migrujących związków karbonylowych wynoszą od około 2,5 µg/g do ponad 24 µg/g. Z kolei z materiału PLB może migrować od około 0,5 µg/g do prawie 25 µg/g, podczas gdy z BAM od około 0,5 µg/g do ponad 22 µg/g. Obecność niskocząsteczkowych związków karbonylowych w FCMs pochodzenia roślinnego może być związana z naturalnymi procesami metabolicznymi zachodzącymi w roślinach. Związki te są również składową olejków eterycznych, nadających roślinom charakterystyczny aromat. Obecność niektórych lotnych związków organicznych w roślinach oraz ich emisja w warunkach stresu środowiskowego tworzy system obronny przed szkodnikami i infekcjami bakteryjnymi, a także stanowi sposób na powstrzymanie konkurencji [33]. Z drugiej strony związki karbonylowe mogą również powstawać jako produkty uboczne przetwarzania termicznego [24]. Ponadto mogą one stanowić składniki farb drukarskich lub lakierów oraz powłok ochronnych nakładanych na powierzchnię roślinnych FCMs [34,35]. Na podstawie danych zaprezentowanych na Rysunku 5 można zaobserwować znacznie niższą intensywność migracji markerów organicznych z biotworzyw, w szczególności z EPP oraz PPB, dla których wartości sumarycznej migracji związków karbonylowych nie przekraczały 10 µg/g symulanta.

Ponadto uzyskane wyniki wyraźnie pokazują, że charakter żywności (tj. neutralna, kwaśna, alkoholowa, tłusta oraz sucha i mrożona) ma istotny wpływ na intensywność migracji (Rysunek 5). Najwyższe stężenia związków karbonylowych zidentyfikowano w Tenaxie i wynosiły one od prawie 5 $\mu\text{g/g}$ (z PCW) do ponad 24 $\mu\text{g/g}$ żywności (z PLB). Jednak wysokie stężenia migrujących aldehydów i ketonów zidentyfikowane w tych próbkach mogą wynikać z dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej Tenaxu (ponad 27 m^2/g), która jest znacznie wyższa od tej oznaczanej dla rzeczywistej suchej żywności (np. około 3 m^2/g dla płatków owsianych) [36]. Dlatego niektóre badania wskazują tę rozbieżność jako wadę Tenaxu jako symulanta, ponieważ może on prowadzić do przeszacowania stężeń migrujących związków w porównaniu z rzeczywistymi próbkami żywności [37-40]. Raporty te sugerują, że interpretacja wyników badań migracji z użyciem Tenaxu powinna być ostrożna. Należy jednak zauważyć, że wykrycie tych związków w FCMs nie oznacza jednoznacznie, że będą one migrować do rzeczywistych produktów spożywczych w warunkach ich użytkowania. Uzyskane wyniki mogą jednak wskazywać na potencjalną obecność substancji, których migracja do żywności powinna zostać poddana dalszej ocenie. Tym samym mogą stanowić podstawę do podejmowania działań ukierunkowanych na monitorowanie i ograniczenie potencjalnego ryzyka związanego z obecnością tych związków w FCMs.

Generalnie, porównując intensywność migracji związków karbonylowych z FCMs do innych symulantów, można zaobserwować następującą tendencję: żywność tłusta $\approx$ żywność alkoholowa $>$ żywność neutralna - 10 % (v/v) EtOH $>$ żywność kwaśna $>$ żywność neutralna - H_2O . Intensywność migracji niskocząsteczkowych związków karbonylowych z wszystkich analizowanych FCMs była zdecydowanie wyższa do 10 % (v/v) etanolu niż do wody destylowanej, stosowanych jako symulanty żywności neutralnej. Te różnice mogą wynikać z większej zdolności ekstrakcyjnej roztworu etanolu, który intensyfikuje rozpuszczalność związków karbonylowych o bardziej rozgałęzionych strukturach i średniej polarności (np. heptanal, oktanal, nonanal i dekanal) oraz może powodować częściowe pęczniecie struktury materiałów biodegradowalnych, co sprzyja dyfuzji związków. Z tego względu w obowiązującym rozporządzeniu Komisji (UE) nr 10/2011 wodę destylowaną zastąpiono 10 % (v/v) roztworem etanolu jako standardowym symulantem A przeznaczonym do oceny migracji do żywności wodnej. Otrzymane wyniki potwierdzają, że zastosowanie wody destylowanej może prowadzić do niedoszacowania rzeczywistego potencjału migracyjnego związków karbonylowych z badanych FCMs.

Szczegółową analizę jakościową przeprowadzono dla ekstraktów uzyskanych z symulanta żywności suchej i mrożonej (Tenax) (Rysunek 6). Wybór ten wynikał z uzyskania najwyższych stężeń oraz najszerszego spektrum migrujących związków karbonylowych, co umożliwiło ich miarodajną identyfikację i porównanie profili chemicznych poszczególnych materiałów. Uzyskane wyniki wskazują, że FCMs różnią się nie tylko ilością migrujących związków, ale również składem jakościowym. Spośród wszystkich oznaczanych związków karbonylowych najwyższe stężenia zaobserwowano dla formaldehydu (5,67 $\mu\text{g/g}$) i heksanal (8,53 $\mu\text{g/g}$) uwalniane z PLB, heptanal (10,15 $\mu\text{g/g}$) z PLR, nonanal (8,08 $\mu\text{g/g}$) z PC oraz dekanal (5,91 $\mu\text{g/g}$) z PLA, podczas gdy pozostałe aldehydy i ketony

występowały zazwyczaj na znacznie niższych poziomach stężeń. Najbardziej złożonym profilem związków karbonylowych charakteryzowały się materiały PWB, PLB oraz BAM, w których jednocześnie oznaczono formaldehyd oraz szereg liniowych aldehydów alifatycznych. W przypadku PWB najwyższe wartości uzyskano dla heptanal (7,97 $\mu\text{g/g}$) i nonanal (5,77 $\mu\text{g/g}$), natomiast z PLB może migrować do żywności najwięcej pentanal (2,74 $\mu\text{g/g}$) i heksanal (8,53 $\mu\text{g/g}$). Z kolei w BAM dominowały heksanal (3,71 $\mu\text{g/g}$) i heptanal (7,79 $\mu\text{g/g}$). Obecność aldehydów o różnej długości łańcucha węglowego wskazuje na możliwość migracji zróżnicowanej grupy produktów degradacji składników materiałów pochodzenia roślinnego. Odmienny profil jakościowy zaobserwowano dla WB, w którym dominował heptanal w stężeniu 2,48 $\mu\text{g/g}$ oraz podwyższone stężenia heksanal (1,50 $\mu\text{g/g}$) i oktanal (1,43 $\mu\text{g/g}$), podczas gdy formaldehyd oznaczono na niższym poziomie (2,29 $\mu\text{g/g}$). Z kolei materiał PC wyróżnia selektywną migracją nonanal (8,08 $\mu\text{g/g}$), przy jednoczesnym braku większości pozostałych aldehydów, co sugeruje odmienny mechanizm powstawania migrujących produktów degradacji. W przypadku PLA charakterystyczna jest migracja dekanal (5,91 $\mu\text{g/g}$), natomiast materiały MB i PPB wykazywały znacznie uboższy profil związków karbonylowych, ograniczony głównie do formaldehydu, propanal, heptanal oraz niewielkich ilości α -dikarbonyli (gliksal i metylogliksal).

Niezależnie od rodzaju badanego materiału formaldehyd był jednym z najczęściej wykrywanych związków, co wskazuje na jego uniwersalne pochodzenie związane z degradacją polimerów lub dodatków technologicznych stosowanych podczas produkcji FCMs. Jednocześnie aldehydy o średniej długości łańcucha węglowego (C_3 – C_7), stanowiły dominującą grupę migrujących związków. Natomiast aldehydy długołańcuchowe, takie jak nonanal i dekanal, występowały znacznie bardziej selektywnie i mogą stanowić potencjalne markery degradacji określonych typów materiałów. Gliksal i metylogliksal oznaczono w większości próbek, jednak ich stężenia pozostawały niskie (0,01–2,16 $\mu\text{g/g}$), wskazując na ograniczony udział procesów prowadzących do powstawania α -dikarbonyli.

Uzyskane wyniki sugerują, że badane FCMs różniły się przede wszystkim profilem jakościowym migrujących związków karbonylowych, a nie jedynie ich całkowitą ilością. Materiały o porównywalnej intensywności migracji uwalniały odmienne grupy aldehydów i ketonów, co sugeruje różne mechanizmy degradacji ich składników oraz zróżnicowany wpływ na jakość sensoryczną żywności. Z punktu widzenia bezpieczeństwa żywności oznacza to, że ocena FCMs nie powinna opierać się wyłącznie na oznaczeniu migracji całkowitej, lecz również uwzględniać jakościowy profil migrujących związków, który może stanowić bardziej czuły wskaźnik zachodzących procesów degradacyjnych i potencjalnego oddziaływania materiału na żywność.

Rodzaj FCMs	Żywność neutralna-H ₂ O	Żywność neutralna-10% EtOH	Żywność kwaśna	Żywność alkoholowa	Żywność tłusta	Żywność sucha i mrożona	Legenda Stężenie (µg/g żywności)
PWB	2,49	13,72	10,44	18,99	24,53	23,84	
PLB	0,57	5,8	3,91	7,78	6,48	24,72	
BAM	0,49	5,01	3,44	7,05	5,25	22	
PSC	0,26	1,71	2,63	2,88	3,71	8,27	
WB	0,26	3,04	2,38	2,22	3,09	12,74	
PLR	0,37	3,81	0,93	8,6	1,48	22,78	
PC	0,28	1,95	2,74	7,78	3,57	13,42	0
PCW	0,31	1,81	2,66	9,05	2,6	4,83	1
PLA	0,11	0,29	1,1	4,93	2,06	18,65	5
BIOPP	0,24	0,47	1,78	10,51	2,8	9,26	10
MB	0,14	0,49	0,46	13,82	0,9	7,34	15
EPP	0,11	0,33	0,93	1,76	3,36	8,56	20
PPB	0,11	1,07	1,05	2,19	2,83	8,01	25

Rysunek 5. Sumaryczne stężenia niskocząsteczkowych związków karbonylowych migrujących z badanych materiałów do kontaktu z żywnością (FCMs) do symulantów imitujących żywność (µg/g). Intensywność barwy odpowiada wartości oznaczonego stężenia (legenda).

Figure 5. Total concentrations of low-molecular-weight carbonyl compounds migrating from the tested food contact materials (FCMs) into food simulants (µg/g). Color intensity corresponds to the determined concentration value (figure legend).

Rodzaj FCMs	Form- aldehyd	Acet- aldehyd	Aceton	Propanal	Butanal	Pentanal	Heksanal	Heptanal	Oktanal	Nonanal	Dekanal	Glioksal	Metyloglioksal	Legenda Stężenie (µg/g żywności)
PWB	4	<LOD	<LOD	1,82	1,46	0,62	0,81	7,97	<LOD	5,77	<LOD	0,26	1,14	
PLB	5,67	<LOD	<LOD	2,29	1,34	2,74	8,53	2,15	0,96	<LOD	<LOD	<LOD	0,36	
BAM	1,98	<LOD	<LOD	1,7	0,84	1,33	3,71	7,79	0,96	<LOD	<LOD	1,58	0,97	
PSC	1,95	<LOD	<LOD	0,33	0,69	<LOD	0,83	1,37	0,82	<LOD	<LOD	1,23	0,51	
WB	2,29	0,03	0,67	0,08	0,95	0,91	1,5	2,48	1,43	<LOD	<LOD	0,65	1,08	
PLR	2,88	0,02	1,4	<LOD	<LOD	0,35	2,85	10,15	2,22	<LOD	<LOD	1,4	0,86	
PC	1,72	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,47	<LOD	<LOD	8,08	<LOD	0,05	0,72	0,1
PCW	0,46	<LOD	1,09	<LOD	<LOD	<LOD	0,63	1,37	<LOD	<LOD	<LOD	0,15	0,65	0,5
PLA	3,63	0,07	<LOD	1,42	1,62	0,68	0,79	2,03	<LOD	1,1	5,91	0,61	0,79	1
BIOPP	2,1	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,58	1,59	1,4	<LOD	<LOD	2,16	0,89	2
MB	0,87	<LOD	<LOD	0,14	<LOD	<LOD	0,6	2,51	0,22	1,73	<LOD	0,01	0,67	5
EPP	2,08	<LOD	<LOD	1,03	0,69	<LOD	0,6	1,53	<LOD	<LOD	<LOD	0,9	1,08	10
PPB	2,09	<LOD	<LOD	0,52	0,76	<LOD	0,59	1,53	<LOD	<LOD	<LOD	1,53	0,99	15

Rysunek 6. Profil jakościowo-ilościowy niskocząsteczkowych związków karbonylowych migrujących z badanych materiałów do kontaktu z żywnością (FCMs) do żywności suchej i mrożonej (µg/g). Intensywność barwy odpowiada wartości oznaczonego stężenia (legenda).

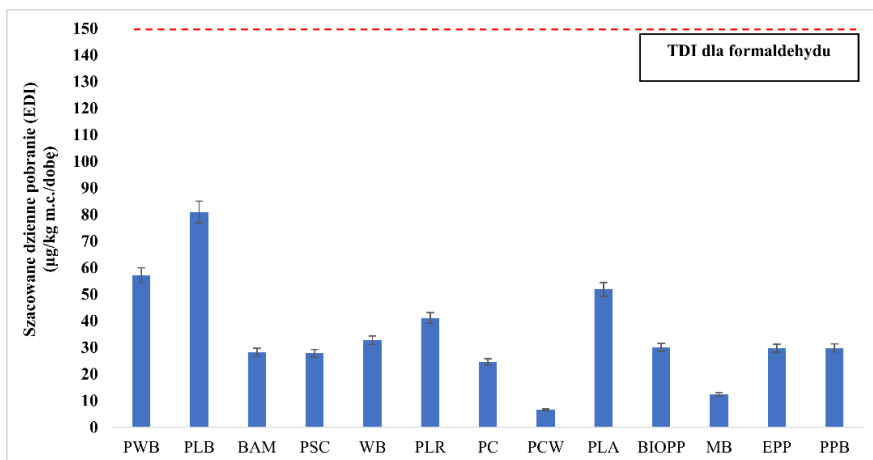
Figure 6. Qualitative and quantitative profile of low-molecular-weight carbonyl compounds migrating from the tested food contact materials (FCMs) into dry and frozen food (µg/g). Color intensity corresponds to the determined concentration value (figure legend).

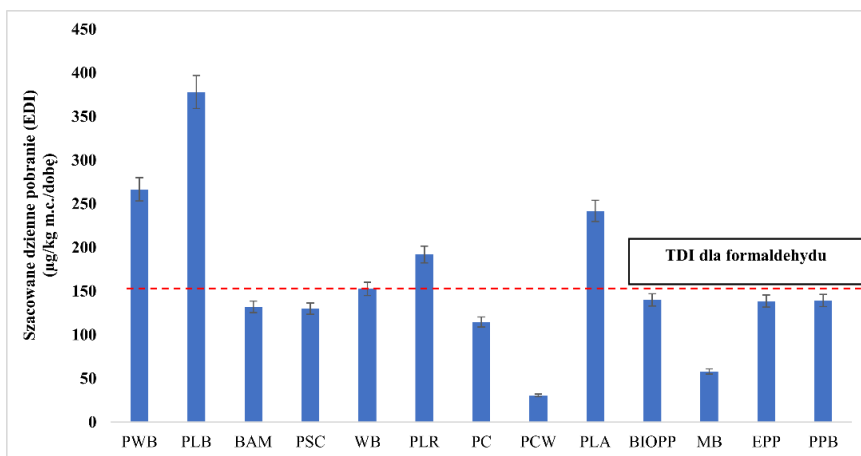
Ze względu na powszechne występowanie formaldehydu we wszystkich analizowanych materiałach oraz jego istotne znaczenie z punktu widzenia bezpieczeństwa toksykologicznego, przeprowadzono ocenę narażenia konsumentów na ten związek (Rysunek 7). W tym celu obliczono EDI przy założeniu spożycia 1000 g żywności mającej kontakt z badanymi FCMs, dla osoby dorosłej o masie ciała 70 kg (Rysunek 7 I) oraz dziecka o masie ciała 15 kg (Rysunek 7 II). Uzyskane wartości EDI porównano z zalecanym TDI dla formaldehydu, wynoszącym 150 µg/kg m.c./dobę. Dla osoby dorosłej wszystkie obliczone wartości EDI znajdowały się znacznie poniżej wartości TDI, osiągając maksymalnie około 80 µg/kg m.c./dobę dla materiału PLB, co wskazuje na niewielkie ryzyko zdrowotne

wynikające z narażenia na formaldehyd w przyjętym scenariuszu ekspozycji. Odminną sytuację zaobserwowano dla dziecka o masie ciała 15 kg. Ze względu na mniejszą masę ciała wartości EDI były prawie 5-krotnie wyższe niż dla osoby dorosłej i dla części materiałów (PWB, PLB, WB, PLR oraz PLA) osiągały lub przekraczały wartość TDI. Wyniki te wskazują, że dzieci mogą stanowić grupę szczególnie narażoną na ekspozycję na formaldehyd migrujący z niektórych FCMs. Należy jednak podkreślić, że przedstawiona ocena ma charakter konserwatywny (worst-case scenario), ponieważ zakłada spożycie 1000 g żywności mającej kontakt z jednym rodzajem materiału oraz wykorzystuje najwyższe oznaczone stężenia migracji. Rzeczywiste narażenie konsumentów jest zazwyczaj niższe i zależy od rodzaju żywności, czasu kontaktu, warunków użytkowania materiału oraz zróżnicowanej diety.

Uzyskane wyniki wskazują, że mimo stosunkowo wysokiej migracji niskocząsteczkowych związków karbonylowych z części materiałów pochodzenia roślinnego, potencjalne ryzyko zdrowotne dla osób dorosłych pozostaje niewielkie. Jednocześnie wyniki podkreślają potrzebę uwzględniania grup szczególnie wrażliwych, zwłaszcza dzieci, podczas oceny bezpieczeństwa nowoczesnych FCMs.

Zaprezentowane rezultaty wraz z dyskusją wyraźnie wykazały, że zarówno rodzaj FCMs, jak i charakter żywności istotnie wpływają na intensywność oraz profil jakościowy migracji niskocząsteczkowych związków karbonylowych. Praca stanowi jednocześnie przykład wykorzystania i rozwoju nowoczesnych technik rozdzielania w analityce FCMs, umożliwiając kompleksową charakterystykę migrantów oraz identyfikację związków o potencjalnym znaczeniu toksykologicznym. Wyniki badań pogłębiają wiedzę na temat dwukierunkowych interakcji w układzie materiał–żywność. Wspierają ocenę bezpieczeństwa nowych opakowań na rynku konsumenckim, zapobiegają powszechnemu zjawisku "greenwashingu" oraz stanowią podstawę do rozwoju szybkich metod przesiewowych służących kontroli jakości różnorodnych materiałów stosowanych do pakowania żywności.





(II)

Rysunek 7. Szacowane dzienne pobranie (EDI) formaldehydu w wyniku migracji z badanych FCMs przy założeniu spożycia 1000 g żywności dziennie: **(I)** osoba dorosła o masie ciała 70 kg; **(II)** dziecko o masie ciała 15 kg. Czerwona linia przerywana oznacza wartość tolerowanego dziennego pobrania (TDI) dla formaldehydu.

Figure 7. Estimated daily intake (EDI) of formaldehyde resulting from migration from the investigated food contact materials (FCMs), based on an assumed daily food consumption of 1000 g: **(I)** adult with a body weight of 70 kg; **(II)** child with a body weight of 15 kg. The red dashed line represents the tolerable daily intake (TDI) for formaldehyde.

UWAGI KOŃCOWE

Badania przedstawione w niniejszym artykule stanowią część wyników uzyskanych w ramach nagrodzonej rozprawy doktorskiej pt. *Interaction problem between the environmentally friendly modern food contact materials (FCMs) and food.*, której celem było opracowanie i zastosowanie zaawansowanych metod do oznaczania zanieczyszczeń migrujących z biodegradowalnych materiałów opakowaniowych do żywności. Oryginalność pracy polegała na połączeniu podejścia niecelowanego i celowanego w analizie złożonych układów. Pełny opis badań można znaleźć na stronie: <https://repozytorium.amu.edu.pl/items/7f0c4208-5e19-4111-900d-f2ee49408d5f>.

PODZIĘKOWANIE

Badania prowadzone w trakcie nauki w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych UAM były wspierane przez granty: "European PhD in Flavor Research Awards" finansowany przez szwajcarską firmę Giract (Genewa), mini-grant doktorancki finansowany w ramach programu Inicjatywy Doskonałości-Uczelni Badawczej (102/13/SNŚ/0014) oraz Preludium 23 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (DEC-2024/53/N/ST4/02325), w których dr inż. Karolina Brończyk pełniła funkcję kierownika.

Dr inż. Karolina Brończuk składa wyrazy podziękowania Komitetowi Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk oraz firmie Altium International Sp. z o.o. za przyznanie nagrody w konkursie na najlepszą rozprawę doktorską związaną z rozwojem technik rozdzielania (edycja 2026).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P.G.C.N.T. Pilapitiya, A.S. Ratnayake, *Clean. Mater.*, 2024, 11, 100220.
- [2] Plastics Europe, *Plastics – the Fast Facts 2025: Global and European Plastics Production and Economic Indicators*. [online], Plastics Europe, [dostęp: 2026-07-26].
- [3] R.-S. Yu, S. Singh, *Sustainability*, 2023, 15, 13252.
- [4] European Parliament and the Council, *Directive (EU) 2019/904 of 5 June 2019 on the reduction of the impact of certain plastic products on the environment*. [online], European Union, [dostęp: 2026-07-26].
- [5] A. Di Bartolo, G. Infurna, and N. T. Dintcheva, *Polymers*, 2021, 13, 1229.
- [6] T. D. Moshood, G. Nawansir, F. Mahmud, F. Mohamad, M. H. Ahmad, A. Abdul Ghani, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, 2022, 5, 100273.
- [7] S. Steven, I. Octiano, Y. Mardiyati, *AIP Conf. Proc.*, 2020, 2262, 040006.
- [8] M. Mousavi, E. Kowsari, M. Gheibi, Z. A. Cheshmeh, T. Teymoorian, S. Ramakrishna, *Mater. Circ. Econ.*, 2024, 6, 6.
- [9] M. Mohery, A. Mindil, M. Soliman, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2024, 12, 111887.
- [10] H. Fazal, K. Mehwish, K. A. Iffat, M. Sahid, A. Tariq, H. Muhammad, *Mater. Today Sustain.*, 2025, 29, 101067.
- [11] S. Jeremić, J. Milovanović, M. Mojičević, S. S. Bogojević, J. Nikodinović-Runić, J. Serb. Chem. Soc., 2020, 85, 1507.
- [12] European Commission, *Commission Regulation (EC) No. 2023/2006 of 22 December 2006 on Good Manufacturing Practice for Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food*. [online], European Commission, [dostęp: 2026-07-26].
- [13] L. S. Kato, C. A. Conte-Junior, *Polymers*, 2021, 13, 2077.
- [14] Y. Wang, X. Gao, B. Liu, Q. Lin, Y. Xia, *J. Chromatogr. A*, 2020, 1625, 461274.
- [15] P. Schmid, F. Welle, *Beverages*, 2020, 6, 37.
- [16] European Commission, *Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food*. [online], European Commission, [dostęp: 2026-07-26].
- [17] European Commission, *Commission Regulation (EU) 2020/1245 of 2 September 2020 amending and correcting Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food*. [online], European Commission, [dostęp: 2026-07-26].
- [18] European Commission, *Commission Regulation (EU) 2018/831 of 5 June 2018 amending Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food*. [online], European Commission, [dostęp: 2026-07-26].
- [19] F. Akouesan, I. Paul-Pont, K. Tallec, A. Huvet, P. Doyen, A. Dehaut, G. Duflos, *Sci. Total Environ.*, 2023, 857, 159318.
- [20] M. Aznar, C. Domeño, J. Osorio, C. Nerín, *Food Packag. Shelf Life*, 2020, 26, 100552.
- [21] F. Cincotta, A. Verzera, G. Tripodi, C. Condurso, *Eur. Food Res. Technol.*, 2018, 244, 433.
- [22] V. Dhaka, S. Singh, A. G. Anil, T. S. Sunil Kumar Naik, S. Garg, J. Samuel, M. Kumar, P. C. Ramamurthy, J. Singh, *Environ. Chem. Lett.*, 2022, 20, 1777.

- [23] World Health Organization, *Guidelines for Drinking-water Quality*, 4th ed. [online], World Health Organization, [dostęp: 2026-07-26].
- [24] K. Marín-Morocho, S. Domenek, R. Salazar, *Polymers*, 2021, 13, 3769.
- [25] J. Osorio, M. Aznar, C. Nerín, *Food Chem.*, 2019, 285, 39.
- [26] R. J. McGorin, *J. Agric. Food Chem.*, 2019, 67, 13778.
- [27] P. Miralles, V. Yusà, Y. Sanchis, C. Coscollà, *Molecules*, 2021, 26, 7640.
- [28] M. H. Dehghani, M. Farhang, A. Zarei, *Int. Food Res. J.*, 2018, 25, 876.
- [29] Y. Abe, N. Kobayashi, M. Yamaguchi, M. Mutsuga, A. Ozaki, E. Kishi, K. Sato, *Food Chem.*, 2021, 344, 128708.
- [30] I. M. M. Cardozo, J. Pereira dos Anjos, F. O. Campos da Rocha, J. B. de Andrade, *Food Chem.*, 2021, 365, 130475.
- [31] L. Rubio, L. A. Sarabia, M. C. Ortiz, *Talanta*, 2018, 182, 505.
- [32] M. J. Scimmenti, S. W. Krasner, W. H. Glaze, H. S. Weinberg, *Ozone disinfection by products: Optimization of the PFBHA derivatization method for the analysis of aldehydes*, American Water Works Association Water Quality Technology Conference, San Diego, CA, USA, 1990.
- [33] A. Dabrowska, J. Nawrocki, *Sci. Total Environ.*, 2013, 452, 1.
- [34] M. Wrona, L. Aparicio, V. Alloca, R. Becerril, C. Nerín, E. Asensio, *Food Packag. Shelf Life*, 2024, 45, 101334.
- [35] E. Asensio, L. Montañés, C. Nerín, *Food Chem. Toxicol.*, 2020, 142, 111457.
- [36] K. Bronczyk, A. Dąbrowska, K. Bielicka-Daszkiewicz, K. Milczewska, *Food Chem.*, 2025, 144148.
- [37] L. Rubio, L. Valverde-Som, L. A. Sarabia, M. C. Ortiz, *J. Chromatogr. A*, 2019, 1589, 18.
- [38] M. Baele, A. Vermeulen, M. Claes, P. Ragaert, B. De Meulenaer, *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.*, 2020, 37, 1.
- [39] M. P. Elizalde, J. L. Aparicio, M. Rincón, *Food Packag. Shelf Life*, 2020, 23, 100444.
- [40] D. Almeida Soares, I. Pereira, J. C. Pereira Sousa, R. A. Bernardo, R. C. Simas, B. G. Vaz, A. Rodriguez Chaves, *Food Chem.*, 2023, 400, 134014.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 sierpnia 2026 r.