

WIKTOR SARZYŃSKI, JERZY JASZCZYŃSKI
Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Opakowań
ul. Konstancińska 11, 02-942 Warszawa

Ocena jakości materiałów opakowaniowych żywności metodami analizy sensorycznej i instrumentalnej^{*)}

SENSORY AND INSTRUMENTAL (GC/MS) EVALUATION OF FOOD PACKAGING QUALITY

Summary — Formerly proposed quantitative [1—3] criteria of sensory qualification of plastic packagings for food contact, based on determination of X factor value for real packaging films, have been developed. X values concerning odorants present in packagings can be estimated on the basis of sensory parameters as well as results of instrumental analysis. Parameters determined are: sensory dilution limit of the component investigated P_{vol} and packaging saturation limit $m_{i,x}$, related to the critical values of factor X . Linear relationships between these values [eqns. (2)—(4)] permit straight forward estimation missing parameter provided two others are known, occasionally only P_{vol} -value is needed. Formulated criteria have been experimentally checked by instrumental analysis using GC/MS in SCAN and SIM modes. Eight solvents, common in food packaging overprints and suspected of latent toxicity were analyzed that way both in the sensory and subsensory ranges.

Key words: food packagings, plastic films, migrating odorants, GC/MS analysis, olfactometry.

Duża czułość metod instrumentalnych nie wyklucza stosowania metod badawczych mniej czułych, lecz wysoce specyficznych, zwłaszcza w sytuacjach, gdy na ocenę produktu wpływa subiektywna opinia konsumenta. Nadal trudnymi do zastąpienia zastosowaniami metody sensorycznej (olfaktometrii) pozostaje ocena jakości kompozycji zapachowych i/lub smakowych w takich dziedzinach, jak przemysł perfumeryjny, enologia (wytwarzanie szlachetnych trunków) i przemysł spożywczy.

Ocena sensoryczna stanowi niekiedy ostateczne kryterium akceptacji produktu, mimo spełnienia innych kryteriów możliwych do zanalizowania metodami instrumentalnymi, np. w ocenie przydatności konsumpcyjnej tłuszczów. Tylko tą metodą można ocenić tzw. nutę zapachową — z definicji subiektywną (zapach "obcy", "niemiły", "metaliczny", "duszący" itd.). Obcą nutę smakowo-zapachową wnosić mogą również substancje (rozpuszczalniki, monomery, środki ulepszające) zawarte w opakowaniach i migrujące z nich do produktów podlegających konsumpcji. Nawet gdy zmierzone metodami instrumentalnymi (GC, HPLC) wartości migracji

tych substancji spełniają rygorystyczne wymogi przepisów Unii Europejskiej, to o akceptacji produktów ostatecznie zadecyduje ocena sensoryczna konsumenta wyrażona poprzez orzeczenie wyspecjalizowanego zespołu oceniającego.

Olfaktometria wykazuje cechy metody ilościowej w ocenie zawartości progowych badanych substancji, nie wymaga wyrafinowanego wyposażenia aparaturowego i stanowi cenne dopełnienie metod instrumentalnych — zwłaszcza sprzężona z chromatografią gazową. Wyczuwalne sensorycznie stężenia progowe wielu substancji, w tym rozpuszczalników pozostających w opakowaniach, np. octanów izopropylu i izobutyli, odpowiadają stężeniom submikrogramowym w litrze i zbliżają się do czułości właściwej dla współczesnych metod instrumentalnych.

METODA SENSORYCZNA W OPAKOWALNICTWIE

Walory estetyczne i użytkowe postaci zewnętrznej produktu stanowią podstawowe kryterium oceny jego atrakcyjności. O walorach tych decyduje najczęściej rozwiązanie plastyczne i zalety opakowania. W odniesieniu do opakowań produktów konsumpcyjnych — żywności, kosmetyków, leków itp. — wymogiem szczegól-

^{*)} Zagadnieniu temu był też poświęcony komunikat przedstawiony na VI Ogólnopolskiej Konferencji Chromatograficznej w Toruniu, 13—17 września 1999 r.

nym jest neutralność organoleptyczna opakowania. Materiały te wytwarza się najczęściej na podstawie polimerów i kopolimerów, przede wszystkim polietylenu (PE), polipropylenu (PP), polistyrenu (PS), poliestrów (PET) i in.

Badania przeprowadzone w COBRO w latach 1995—97 [1] wykazały, że istotna część materiałów opakowań żywności nie spełnia wyżej wymienionych wymogów. W szczególności zdyskwalifikowano 60% folii sztywnych PS, 23% pojemników PP, lecz tylko 4,4% folii PE, 3,4% folii OPP (orientowany PP) oraz 5,7% folii wielowarstwowych OPP/PE. Badane organoleptycznie w warunkach określonych szczegółowymi normami materiały te przekazywały niepożądany i wyraźnie wyczuwalny smak i/lub zapach mediom zastępującym produkty żywnościowe (woda, olej jadalny, mąka). Najczęściej stwierdzano gorzki, "tworzywowy", "rozpuszczalnikowy" smak i zapach medium przekazany przez opakowanie, a o warunkowej akceptacji lub dyskwalifikacji materiałów decydowano na podstawie szczegółowych kryteriów ilościowych [2, 3].

Substancjami odpowiedzialnymi za te efekty są monomery i oligomery pozostałe w tworzywie, dodatki poprawiające jego właściwości (przeciwutleniacze, plastyfikatory, środki antystatyczne), a także produkty rozkładu pirolitycznego. Koszinowski i Piringer [3a] udowodnili powstawanie szeregu nienasyconych ketonów acyklicznych C6 o ostrym lub niemiłym zapachu w procesach termicznego formowania opakowań i wyczuwalnych w stężeniach znacznie mniejszych od umownej granicy zawartości 1 mg substancji zapachowej na m² znormalizowanej folii opakowaniowej (o gramaturze 100 mg/m²). Znaczne ograniczenie wpływu tych czynników jest możliwe pod warunkiem ścisłego przestrzegania parametrów technologicznych lub modyfikacji procesów technologicznych.

Odrębny problem stanowi pozostałość rozpuszczalników w tworzywach opakowaniowych. Znaczna ich część pochodzi z nadruków, a większość opakowań badanych w COBRO i zdyskwalifikowanych — w tym aż 32—39% opakowań kartonowych — posiadała nadruki wielobarwne. Przeprowadzone przez nas wcześniej badania instrumentalne potwierdziły ten związek. Wśród substancji migrujących z opakowań do produktów stwierdziliśmy obecność typowych rozpuszczalników poligraficznych: octanu etylu, niższych alkoholi i ketonów oraz etero-alkoholi (typu Cellosolve, np. metoksypropanolu). Niektóre z nich, jako podejrzane o utajone długofalowe działanie toksyczne, winny być definitywnie eliminowane z użycia w materiałach opakowaniowych żywności. W takich wypadkach zachodzi konieczność oznaczania ich zawartości nawet w stężeniach sensorycznie podprogowych. Dlatego właśnie badania sensoryczne rozszerzyliśmy o analizę instrumentalną metodą chromatografii gazowej i spektrometrii masowej zgodnie z aktualnymi tendencjami badawczymi.

Zakładaliśmy, że metoda sensoryczna jako prostsza

instrumentalnie i tańsza znajdzie podstawowe zastosowanie na etapie monitoringu tych składników w opakowaniach żywności na poziomie stężeń dopuszczalnych w zaleceniach Unii Europejskiej [4] oraz na listach substancji wykluczonych [5], a jej odniesienie do bardziej czulej instrumentalnej metody analitycznej pozwoli na obiektywizację danych sensorycznych.

Oprócz formułowania coraz ściślejszych ilościowych kryteriów metod sensorycznych, sprzęga się je coraz częściej z metodami instrumentalnymi — zwłaszcza z chromatografią gazową i spektrometrią masową (GC, MS) jako techniki sprzężone (ang. *hyphenated techniques*) [6, 7 i cytowane tam prace].

CEL PRACY

Celem pracy było porównanie czułości (progów wykrywalności) metody instrumentalnej (chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową, GC/MS) z metodą sensoryczną (smakowo-zapachową) w wykrywaniu wybranych rozpuszczalników organicznych stosowanych w farbach nadruków opakowań żywności.

W zakresie analizy sensorycznej cele szczegółowe obejmowały:

— wyznaczenie progów wyczuwalności zapachu rozpuszczalników nieujętych dotychczas w normie [8], a stosowanych w produkcji materiałów opakowaniowych i opakowań żywności;

— obliczenie wartości krytycznych (granicznych) wysycenia materiałów opakowaniowych rozpuszczalnikami, bezpiecznych w odniesieniu do pakowanych produktów.

Analiza instrumentalna posłużyła natomiast do obliczenia progów oznaczalności rozpuszczalników w fazie ponadpowierzchniowej roztworów wodnych (metodą *headspace*/GC/MS).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Analiza sensoryczna

Wyznaczono progi wyczuwalności zapachu rozpuszczalników nieujętych w załączniku do normy [8], a zgodnie z Dyrektywą Wspólnoty Europejskiej [9] dopuszczonych do stosowania w technologii i uszlachetnianiu materiałów opakowaniowych do żywności. Intensywność zapachu rozpuszczalników określa się najczęściej za pomocą metody rosnących rozcieńczeń. Polega ona na wielokrotnym rozcieńczaniu badanego rozpuszczalnika wodą aż do osiągnięcia stężenia progowego [10].

Za wartość progową przyjęto takie stężenie rozpuszczalnika w roztworze wodnym, kiedy to jego zapach po kolejnym rozcieńczeniu o 10% był już niewyczuwalny.

Badania prowadzono w Pracowni Sensorycznej COBRO z udziałem pracowników o sprawdzonej

uprzednio wrażliwości sensorycznej. Spośród 19 kandydatów, którzy przeszli pomyślnie próby wstępne (dotyczące daltonizmu smakowego, progów wrażliwości smakowo-zapachowej i progów różnicy) zgodnie z wymogami norm [10] i [11], do zespołu oceniającego zakwalifikowano 7 osób. Spełniały one na poziomie co najmniej 86% ocen trafnych szczegółowe kryteria wrażliwości smakowo-zapachowej, które dotyczyły:

— określenia progów wrażliwości sensorycznej kandydatów w zakresie czterech podstawowych rodzajów smaku,

— określenia progów najmniejszej różnicy pomiędzy próbkami tego samego rodzaju substancji wzorcowych,

— definiowania zapachów występujących w materiałach opakowaniowych,

— węchowego określania progu różnicy.

Do określenia wartości progowych wyczuwalności zapachu badanych rozpuszczalników zastosowano metodę trójkątową opisaną szczegółowo w cytowanej normie [10] oraz w publikacji [3].

Analiza instrumentalna

Analizę instrumentalną prowadzono metodą chromatografii gazowej w wariacie *headspace*, sprzężoną ze spektrometrią masową (GC/MS). Posługiwano się następującą aparaturą: HP 5890 GC Series II Plus, Headspace Varian Genesis, HP 5971 Mass Selective Detector.

Mieszanie rozpuszczalników przygotowano metodą wagową, pobierając po 500 μ l każdego składnika do fiołki pojemności 10 ml. Do analizy GC/MS [system SCAN w zakresie mas m/e (m/z) 30–250] pobierano po 5 μ l ciekłej mieszaniny do hermetycznie zamykanej fiołki pojemności 20 ml i kondycjonowano przez 30 min w temp. 80°C. Do kolumny chromatograficznej wprowadzano strzykawką "gas tight" 100 μ l fazy gazowej z siedmiu powtórzeń; wartości splitu wynosiły 1:12, 1:80 oraz 1:95. Stosowano następujące warunki analizy: kwarcowa kolumna kapilarna "Supelcowax 10" firmy Supelco o średnicy wewnętrznej 0,20 mm i długości 30 m; program temperatury pieca chromatograficznego: 10 min w temp. 50°C, po czym ogrzewanie z szybkością 4 deg/min do temp. 100°C; następnie 12,5 min w temp. 100°C; czas analizy 35 min, temperatura komory nastroikowej 200°C, temperatura linii transferowej GC 280°C.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Analiza sensoryczna

Ryzyko przekazania obcego zapachu z opakowania do produktu można ocenić obliczając współczynnik potencjalnego skażenia produktu X [2, 3] wg wzoru:

$$X = \sum_{i=1}^{i=n} m_i \cdot P_{vol,i} / a \quad (1)$$

gdzie: m_i — ilość składnika i w materiale opakowaniowym w g/m^2 , $P_{vol,i}$ — maksymalna krotność rozcieńczenia (g/g) składnika w wodzie (liczba naturalna) odpowiadająca progowi wyczuwalności sensorycznej $1/P_{vol,i}$, a — gramatura opakowania w g/m^2 .

W badaniach przeprowadzonych uprzednio stwierdziliśmy, że wartości m_i dotyczące resztkowych rozpuszczalników w foliach opakowaniowych zawierają się w przedziale od ułamka do kilkunastu mg/m^2 folii znormalizowanej (gramatura 100 g/m^2), natomiast wartości $P_{vol,i}$ wynoszą od 10^2 do 10^6 .

Wartość współczynnika potencjalnego skażenia produktu składnikami lotnymi opakowania nie przekraczająca $X = 3,0$ dopuszcza jego stosowanie bez ograniczeń (prawdopodobieństwo przeniesienia zapachu mniejsze od 64%), natomiast wartość współczynnika X przekraczająca 8,2 (prawdopodobieństwo przeniesienia zapachu przekracza 99%) wyklucza dane opakowanie do stosowania w bezpośrednim kontakcie z żywnością. Wartości pośrednie ($3,0 < X < 8,2$) pozwalają na stosowanie opakowań z ograniczeniami wynikającymi z rodzaju i przeznaczenia produktu [2, 3].

Po prostych przekształceniach wyrażenia (1) można przyjąć, że wskaźnik X liczbowo wyraża stopień nasycenia (% mas.) materiału opakowaniowego składnikiem o $P_{vol} = 100$. Właściwość taką wykazuje 2-metyloacetamid ($P_{vol} = 100$; [3], tabela 1), którego zawartość w folii w przypadku wartości krytycznych $X = 3,0$ oraz $X = 8,2$ wynosiłaby odpowiednio 3% mas. oraz 8,2% mas. Składniki o innych — z reguły większych — wartościach $P_{vol,i}$ miałyby wartości wskaźnika X_i proporcjonalne do ilorazu $100/P_{vol,i}$. Na przykład dopuszczalne stężenia n -propanolu w tych samych granicach ($P_{vol,i} = 15\ 000$) wynosiłyby $3\%/150 = 0,02\%$ oraz $8,2\%/150 = 0,55\%$, natomiast cykloheksanol ($P_{vol,i} = 1\ 000\ 000$) odpowiednio $3 \cdot 10^{-4}\%$ oraz $8,2 \cdot 10^{-4}\%$. Przytoczone przykłady pokazują zastosowanie parametrów sensorycznych $P_{vol,i}$ do określania krytycznych poziomów X nasycenia materiałów opakowaniowych lotnymi pozostałościami

T a b e l a 1. Rozcieńczenia graniczne w wodzie (P_{vol}) typowych rozpuszczalników i wartości wysycenia nimi materiałów opakowaniowych żywności ($m_{i,x}$) dotyczące wartości krytycznych współczynnika X [2, 3] w badaniach sensorycznych

T a b l e 1. Dilution limits in water P_{vol} and packaging saturation limit $m_{i,x}$ for typical solvents, related to the critical values of factor X [2, 3], in sensory investigations

Rozpuszczalnik	$P_{vol,i}$	$m_{i,X=3}$ mg/m ²	$m_{i,X=8,2}$ mg/m ²
Octan n -butylu	1 500 000	0,2	0,55
Octan etylu	200 000	1,5	4,1
Keton etylowo-metylowy	150 000	2,0	5,5
n -Butanol	100 000	3,0	8,1
Etanol	20 000	15,0	41,0
n -Propanol	15 000	20,0	54,7
Metoksypropanol	10 000	30,0	81,0

oraz odpowiedniej kwalifikacji opakowań na podstawie wyznaczonych wartości m_i zidentyfikowanych składników. Jeżeli znany jest jeden z trzech parametrów: P_{vol} , $m_{i,X=3}$ lub $m_{i,X=8,2}$, to można określić pozostałe.

Wynika to z danych przedstawionych w tabeli 1, ponieważ wszystkie przytoczone tam rozpuszczalniki spełniają zależności:

$$P_{vol,i} \cdot m_{i,X=3} = 300\ 000 \quad (2)$$

$$P_{vol,i} \cdot m_{i,X=8,2} = 820\ 000 \quad (3)$$

$$m_{i,X=8,2}/m_{i,X=3} = 2,7 \quad (4)$$

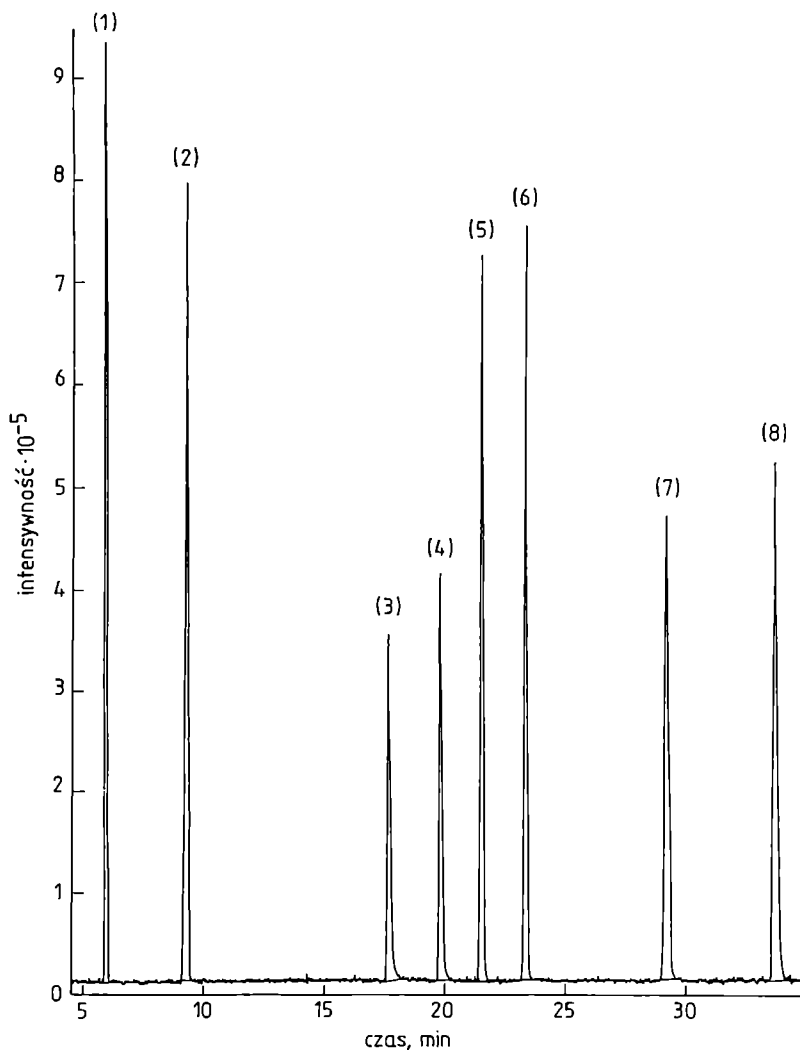
Ocenie sensoryczno-instrumentalnej poddaliśmy 8 wybranych rozpuszczalników, często występujących w foliach z tworzyw sztucznych, farbach, lakierach oraz klejach, mających kontakt z żywnością i wywierających dominujący wpływ na zapach produktu ze względu na ich niski próg wyczuwalności sensorycznej. Grupa ta uzupełnia listę rozpuszczalników stosowanych w technologii i poligrafii opakowań żywności (łącznie 35 substancji przez nas analizowanych).

Metodą kolejnych rozcieńczeń określiliśmy wartości wskaźników wyczuwalności zapachu rozpuszczalników (sensoryczne wartości progowe rozcieńczeń) P_{vol} i na podstawie zależności (2) — (4) obliczyliśmy zawarte

T a b e l a 2. Granice wyczuwalności sensorycznej wybranych rozpuszczalników w wodzie i modelowym materiale opakowaniowym żywności [progowe* i krytyczne**]

T a b l e 2. Sensory detection limits of some selected solvents in water and model food packaging material; threshold (*) and critical (**) values

Rozpuszczalnik	$P_{vol,i}$	$m_{i,X=3}^*)$ mg/m ²	$m_{i,X=8,2}^*)$ mg/m ²	$m_{min}^{**})$ mg/m ²	$C_{min}^{**})$ ng/μl
2-Etoksyetanol	1900	158	427	0,53	530
1-Acetoksy-2-etoksyetan	2100	143	386	0,48	480
1-Acetoksy-2-butoksyetan	2900	103	279	0,34	340
2-Butoksyetanol	3300	91	245	0,30	300
1-Acetoksy-2-metoksyetan	3500	86	231	0,29	290
2-Metoksyetanol	3600	83	225	0,28	280
Octan izopropylu	46 000	6,5	17,6	$2 \cdot 10^{-5}$	0,02
Octan izobutyłu	1 700 000	0,18	0,48	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-4}$

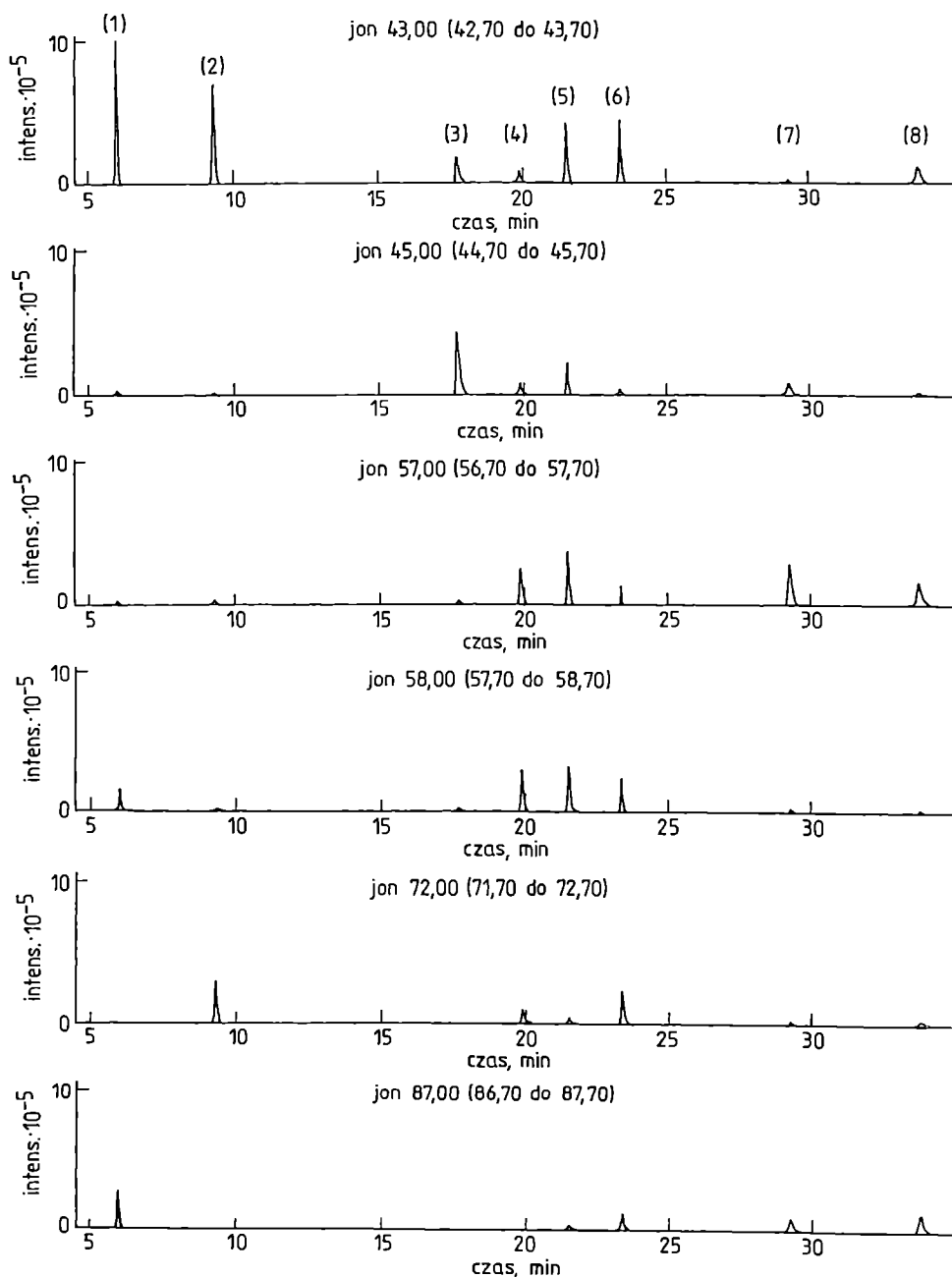


Rys. 1. Chromatogram GC/MS mieszaniny rozpuszczalników 1—8 wg tabeli 3 wykonany metodą SCAN
Fig. 1. GC/MS chromatogram (SCAN mode) of solvents 1—8 mixture (see Table 3)

w tabeli 2 odpowiadające im stężenia graniczne $m_{i,X=3}$ oraz $m_{i,X=8,2}$ rozpuszczalników w modelowej folii opakowaniowej oraz w roztworach wodnych. Dwie ostatnie kolumny w tabeli 2 dotyczą sytuacji teoretycznej, odpowiadającej 100-proc. migracji rozpuszczalnika z folii do środowiska wodnego, w którym jego progowe stężenie sensoryczne wynosi C_{min} , a wskaźnik X jest bliski 0 (ok. 0,01).

Na zakończenie tych rozważań warto dokonać próby korelacji wartości P_{vol} z najmniejszymi obserwowanymi w rzeczywistości wartościami X . Te ostatnie są zbliżone do 0,3, a nasze badania wskazują na liniowość zależno-

ści X od m w całym przedziale $0,3 < X < 8,2$. Należy przypomnieć, że wartości P_{vol} uzyskuje się bez udziału matrycy opakowaniowej w wyniku skrajnego rozcieńczenia analizowanej substancji w wodzie, natomiast obliczenie wartości m wymaga metodyki właściwej dla badań migracyjnych (desorpcja termiczna w oznaczeniach GC, migracja do środowiska wodnego w badaniach sensorycznych). O ile zatem korelacje $X = f(m, P_{vol,i})$ w zakresie średnich wartości X są liniowe, o tyle w zakresie X bliskim wartościom progowym mogą ulegać odchyleniom. Nasze oszacowania wskazują na korelację zbliżoną do liniowej aż do wartości $X = 0,15$. Stwierdzi-



Rys. 2. Chromatogramy GC/MS mieszaniny rozpuszczalników 1—8 wg tabeli 3 wykonane metodą SIM w odniesieniu do wybranych jonów o wartościach m/e 43; 45; 57; 58; 72 i 87

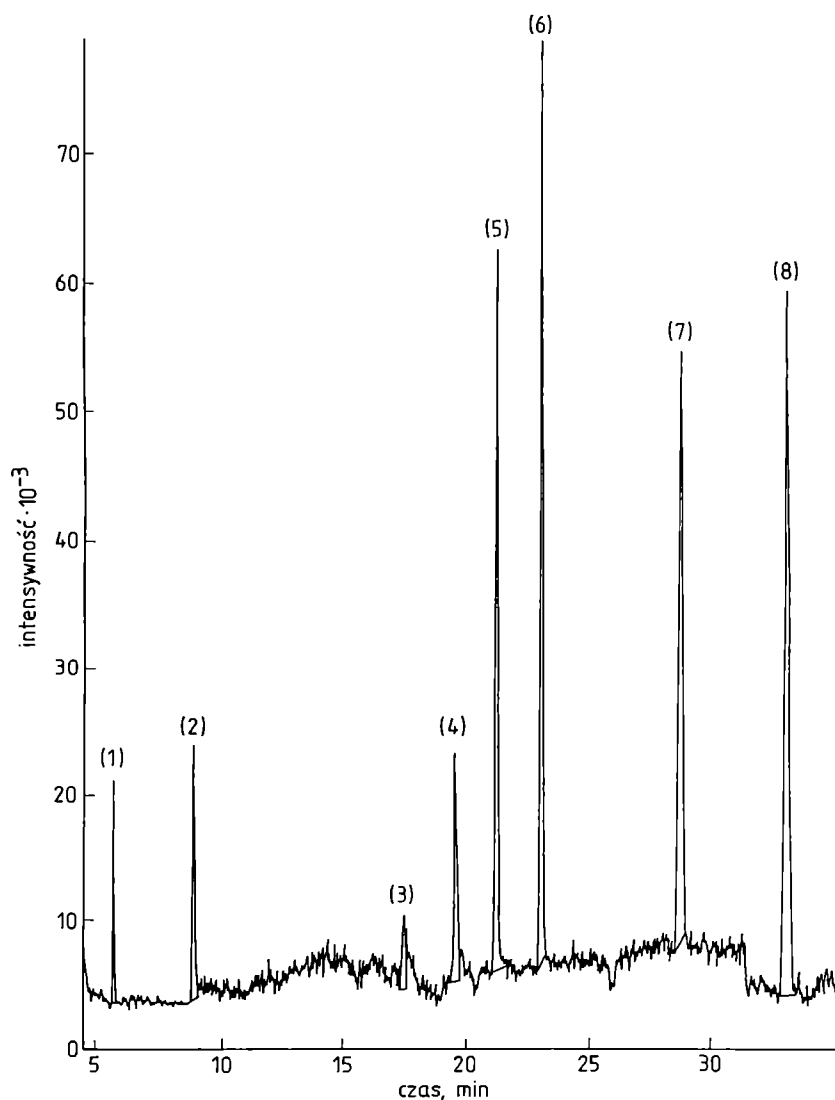
Fig. 2. GC/MS chromatograms (SIM mode) of solvents 1 — 8 mixture (see Table 3) related to selected ions with m/e values: 43; 45; 57; 58; 72 and 87

liśmy już [2, 3], że w przypadku opakowań wykazujących wartości $X < 2,8$ próby sensoryczne zawodzą, ponieważ nie obserwuje się wówczas (w kategoriach sensorycznych) migracji zapachu/smaku do wody. Oznaczanie wartości m_i w odniesieniu do $X < 2,8$ winno zatem wykorzystywać metody instrumentalne — wśród których szczególnie dogodna jest metoda GC/MS. Jest to już jednak obszar niezwiązany z oceną przydatności opakowań do żywności, ponieważ ograniczenia ich stosowalności pojawiają się dopiero wówczas, gdy wartość X przekracza 3. Warto jednak podkreślić, że metoda sensoryczna jest przydatna do takiej oceny w całym interesującym obszarze, a nawet i w przypadkach wartości X oraz m_i mniejszych o rząd. Jak stwierdziliśmy, zapach aktywnych składników w opakowaniach rzeczywistych (migracja do matrycy powietrznej) był wyczuwalny nawet w odniesieniu do wartości $X = 0,04$. Zgodnie z tym można zatem przyjąć wartość $X = 0,28$ jako wartość progową X opakowań (folii), możliwą jeszcze do ilościowego oznaczania metodą sensoryczną; najmniejsze wartości X stwierdzone przez nas w rzeczywistych foliach i oznaczone metodami zarówno sensorycznymi, jak i instrumentalnymi wynosiły ok. 0,31.

T a b e l a 3. Granice oznaczalności wybranych rozpuszczalników metodą GC/MS w systemie SCAN (stosunek sygnał/ha $S/N \geq 5$; współczynnik odpowiedzi $RRF = A_i/m_i : A_{IS}/m_{IS}$ (IS); $RSD =$ współczynnik zmienności)

T a b l e 3. GC/MS detection limits (SCAN mode) of selected solvents (signal-to-noise ratio $S/N \geq 5$; relative response factor $RRF = A_i/m_i : A_{IS}/m_{IS}$ (IS); relative standard deviation RSD)

Lp.	Substancja	Czas retencji min	Ilość wprowadzona na kolumnę ng/pik	Granica oznaczalności ng/pik	RRF	RSD, %
1	Octan izopropylu	5,97	32	2	1,28	17,0
2	Octan izobutyłu	9,30	33	3	1,46	13,2
3	2-Metoksyetanol	17,66	36	8	0,71	7,2
4	2-Etoksyetanol	19,84	34	9	0,73	5,2
5	1-Acetoksy-2-metoksyetan (IS)	21,52	37	4	1,00	—
6	1-Acetoksy-2-etoksyetan	23,36	36	3	1,08	3,5
7	2-Butoksyetanol	29,22	35	4	1,12	4,6
8	1-Acetoksy-2-butoksyetan	33,64	35	3	1,44	5,2



Rys. 3. Chromatogram GC/MS mieszaniny rozpuszczalników 1—8 wg tabeli 3 wykonany metodą SIM w odniesieniu do sumy jonów o wartościach m/e 43; 45; 57; 58; 72 i 87; 1,7—2,7 ng/pik

Fig. 3. GC/MS chromatogram (SIM mode) of solvents mixture 1—8 (see Table 3) related to the sum of ions with m/e values: 43; 45; 57; 58; 72 and 87; 1.7—2.7 ng/peak

Przytoczone przykłady wydają się potwierdzać prawdziwość proponowanej przez nas prostej metody oceny jakości opakowań do żywności w całym obszarze stosowalności tych opakowań.

ANALIZA INSTRUMENTALNA

Zapis chromatogramu z detektorem masowym (GC/MS) mieszaniny rozpuszczalników 1—8 (wg tabeli 3) metodą SCAN przedstawia rys. 1.

Całkowity rozdział uzyskano po upływie mniej niż 35 min.

Tabela 3 zawiera wyniki analizy GC/MS składników mieszaniny 1—8 i parametry ich rozdziału: czasy retencji, ilości wprowadzone na kolumnę oraz powtarzalność określoną współczynnikiem zmienności *RSD* parametru czułości względnej *RRF* badanych substancji w odniesieniu do umownie przyjętego wzorca wewnętrznego (IS): 1-acetoksy-2-metoksyetanu. Granica oznaczalności poszczególnych rozpuszczalników dotyczy splitu 1:95; obliczano przy tym minimalne ilości tych rozpuszczalników odpowiadające wynoszącym co najmniej 5 ilorazom wysokości sygnałów (*S*) i szumów (*N*) ($S/N \geq 5$).

Na podstawie widm masowych związków 1—8 wybraliśmy grupę charakterystycznych pików wykorzystanych do monitorowania chromatogramów znacznie czulszą metodą SIM (monitorowanie pojedynczych jonów). Rejestracja chromatogramów tą metodą (rys. 2) wskazywała na możliwość dalszego obniżenia granicy oznaczalności badanych rozpuszczalników z wykorzystaniem jonów charakterystycznych o wartościach *m/e* 43, 45, 57, 59, 72, 87. Jon o *m/e* 43 występował w widmach wszystkich analizowanych związków i jako taki okazał się najkorzystniejszy w zastosowaniu SIM. Jest to z reguły najsilniejszy i charakterystyczny jon w przypadku octanów ("rozpad α "), co rzeczywiście zaobserwowaliśmy w odniesieniu do analizowanych octanów izopropylu i izobutyli oraz pochodnej 2-metoksylowej i 2-etoksylowej. Widoczne jest, że granice oznaczalności pochodnych, w których jon o *m/e* = 43 jest mało intensywny (np. związki o czasach retencji 17,7; 19,8 i 29,2 min) można jeszcze znacznie obniżyć, wykorzystując w SIM dodatkowo jony o wartościach *m/e* 45 oraz 57, techniką sumy jonów.

Wprowadzenie na kolumnę po 1,7—1,9 ng badanych rozpuszczalników z rejestracją sumy jonów 43, 45, 57, 59, 72 i 87 pozwoliło na obniżenie granicy wykrywalności większości tych substancji o rząd wartości [0,2 do 0,8 ng/pik, w przypadku 2-metoksyetanolu (próbka 3) — 2,7 ng/pik] (rys. 3).

PODSUMOWANIE

Identyfikacja i oznaczanie metodą chromatograficzną zawartości lotnych substancji zapachowych (zazwyczaj

pozostałości rozpuszczalników organicznych) w materiałach opakowaniowych do żywności bez sensorycznej oceny intensywności ich zapachu nie pozwala na stwierdzenie, czy dany materiał może być stosowany do pakowania produktów żywnościowych, ponieważ każdy z rozpuszczalników wchodzących w skład materiału charakteryzuje się zazwyczaj inną intensywnością zapachu.

Połączenie metody sensorycznej z instrumentalną w celu oznaczania substancji zapachowych w materiałach opakowaniowych żywności dla ich ostatecznej kwalifikacji rozwiązuje ten problem. Metoda instrumentalna ze swoją dużą czułością i łatwością identyfikacji analitów prowadzi wprost do źródła kontaminacji i ustala obiektywnie zawartość kontaminanta, natomiast metoda sensoryczna wnosi czynnik subiektywnej oceny tego materiału, rzutujący na stopień akceptacji końcowego produktu przez potencjalnego odbiorcę.

Autorzy serdecznie dziękują panu Andrzejowi Goździewskiemu za przygotowanie próbek i wykonanie istotnej części analiz oraz zespołowi pod kierownictwem dr. hab. Zbigniewa Mielniczuka za opracowanie warunków analizy GC/MS.

LITERATURA

1. Sarzyński W.: *Opakowanie* 1998, nr 10, 10.
2. Sarzyński W.: "Towaroznawcza ocena jakości zapachu materiałów opakowaniowych produktów spożywczych", praca habilitacyjna, Warszawa 1986.
3. Sarzyński W.: *Polimery* 1988, 33, 335.
- 3a. Koszinowski J., Piringer O.: cyt. wg 1.
4. Synoptic Document (updated 19.09.1998).
5. Huber M.: "Komunikat dla użytkowników farb graficznych: lista surowców wykluczonych", czerwiec 1997.
6. Pollien P., Ott A., Montignon F., Baumgartner M., Muñoz-Box R., Chaintreau A.: *J. Agric. Food Chem.* 1997, 45, 2630.
7. Baek H. H., Cadwallader K. R.: *J. Food Sci.* 1998, 63, nr 2, 234.
8. PN-87/0-79114: "Materiały opakowaniowe i opakowania: oznaczanie przekazywania zapachu i smaku przy bezpośrednim kontakcie".
9. Dyrektywa 93/10/EEC: "Cellulose Regenerated", 15.03.1993.
10. PN-65/A-04021: "Metody sprawdzania wrażliwości sensorycznej w zakresie smaku i zapachu".
11. PN-ISO 8586-1: "Analiza sensoryczna — ogólne wytyczne wyboru, szkolenia i monitorowania oceniających".