

**ITEM 2: METHODS FOR THE GLOBAL
MIGRATION DETERMINATION**

Contribution à l'étude de la détermination de la migration globale des matériaux destinés à l'emballage des denrées alimentaires ayant un contact gras

M. PALLIERE

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, France

INTRODUCTION

L'usage de nouveaux matériaux pour l'emballage des aliments a conduit les Autorités gouvernementales, ainsi que les Industries intéressées, à la recherche d'essais permettant de vérifier l'inertie du matériau ouvré vis-à-vis des aliments conditionnés.

A cet effet ont été mis au point des tests, souvent dénommés « tests de migration globale », dans lesquels, par convention, des solvants simulant les aliments sont mis au contact du matériau ouvré pendant un certain temps. La migration du matériau dans le solvant considéré est ensuite déterminée par la mesure d'un résidu sec obtenu après évaporation du solvant. Ces tests conduisent à des résultats assez satisfaisants lorsqu'il s'agit de la détermination de la migration d'un matériau dans les aliments ayant un contact aqueux, alcoolique ou acide mais, lorsqu'il s'agit d'un contact gras, les tests effectués avec des solvants jusqu'alors considérés comme représentant les corps gras, se sont heurtés à de nombreuses difficultés d'interprétation et ne se sont pas révélés représentatifs de la migration réelle.

Plusieurs méthodes simples utilisent comme simulant des substances pouvant être évaporées afin de pouvoir assimiler la migration à la masse d'un résidu sec. C'est la raison pour laquelle le n-pentane, l'hexane, l'heptane sont encore préconisés dans diverses réglementations, les températures de contact étant fixées pour éviter une action trop agressive de ces solvants sur les matériaux (^{1,4}). Il est également tenu compte de cette agressivité en appliquant un facteur correctif (souvent 1/5) au résultat de la migration (^{1,4}).

D'autres méthodes, se rapprochant des conditions réelles d'emploi, utilisent des huiles alimentaires comme simulant conventionnel. Le calcul de la migration à partir des extraits par solvants légers, obtenus avant et après contact avec l'huile est effectué en tenant compte de la teneur en huile du résidu après contact avec l'huile.

Le dosage de l'huile dans les résidus peut-être effectué par diverses méthodes: mesure de l'indice d'iode, précipitation à l'alcool et néphélométrie, spectres IR, etc. (5-11).

A noter qu'une méthode utilisant les éléments marqués a permis de déterminer la migration des additifs aux emballages alimentaires (12) dans une série de simulants gras.

Diverses études, auxquelles nous avons participé, ont conduit la Commission « Analyses et Extraction » des Bureaux Internationaux Techniques des Matières Plastiques (BIT/MP) (*) à adopter dans le courant de l'année 1971 le principe de dosage énoncé ci-après, principe qui a été mis en application selon le mode opératoire que nous décrivons dans la partie expérimentale.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Simulant

On utilise un corps gras alimentaire ou un triglycéride synthétique à nombre de carbone similaire.

Echantillon

Les expérimentations doivent être effectuées sur le matériau ouvré lui-même ou, à défaut, sur un échantillon le plus représentatif possible du matériau ouvré, en particulier d'épaisseur identique et ayant subi le traitement complet que nécessite l'obtention du matériau ouvré.

Méthode

La migration dans le simulant à partir d'un échantillon d'un matériau est égale à la différence de masse de cet échantillon avant et après contact avec le simulant, augmentée de la masse de simulant retenue par l'échantillon.

Si on désigne par :

A, la masse en g de l'échantillon avant contact avec le simulant,

B, la masse en g de l'échantillon après contact avec le simulant, dans des conditions conventionnellement définies de durée et de température,

P, la masse en g de simulant retenue par l'échantillon,

M, la migration réelle en g dans le simulant, on obtient la relation:

$$B = A + P - M \text{ d'où } M = A - B + P.$$

(*) Organisme groupant les producteurs de matières plastiques du Marché Commun à Bruxelles.

Si on désigne par:

S , la surface totale en dm^2 mise en contact avec le simulant, on peut écrire:

$$M = \frac{A + P - B}{S} \times 1000$$

où M est alors exprimé en mg/dm^2 .

La mesure de M se ramène donc à 2 pesées, A et B , sur un même échantillon et à la détermination de P , quantité de simulant retenu par l'échantillon. P est déterminé suivant une méthode appropriée.

Ce principe est utilisé depuis 1968, par les laboratoires d'Ethylène Plastique à Mazingarbe, France, pour l'examen des parois en polyoléfines, P étant déterminé pour la méthode infrarouge directe (Annexe II).

PARTIE EXPERIMENTALE

L'expérimentation a été effectuée sur les matériaux suivants (*): PVC bouteilles, PVC rigide, PVC plastifié, PE basse densité, PE haute densité, polystyrène cristal, polystyrène choc, cellophane enduite, A.B.S., boîte aluminium verni, papier enduit PVDC, polypropylène.

Simulant

Huile de tournesol raffinée. Le fort indice d'iode (132) de l'huile de tournesol est à l'origine du choix de ce simulant qui est par ailleurs une huile alimentaire.

Matériel

- Tubes en verre Pyrex à fond rond, \varnothing intérieur 35 mm, longueur sans rodage 200 mm, munis d'un bouchon rodé normalisé type (34/35).
- Supports pour éprouvettes, en acier inoxydable (Fig. 1);
- Surface polie, verre ou métal, de quelques dm^2 ;
- Rouleau de caoutchouc, type rouleau d'essorage photographique;
- Papier filtre Whatman ou éventuellement de qualité correspondante;
- Pinces brucelles, en acier inoxydable.

Réactif

— Trichlorotrifluoroéthane (Flugène 113, Fréon 113, Forane 113, Frigen 113, Algofrene 113, etc.).

(*) Abréviations — PVC: chlorure de polyvinyle; PE: polyéthylène; A.B.S.: copolymère acrylonitrile, butadiène, styrène; PVDC: polychlorure de vinylidène.

*Mode opératoire**Préparation des éprouvettes.*

Les expérimentations doivent être effectuées sur le matériau ouvré lui-même ou, à défaut, sur un échantillon le plus représentatif possible du matériau ouvré, en particulier d'épaisseur identique et ayant subi le traitement complet que nécessite l'obtention du matériau ouvré.

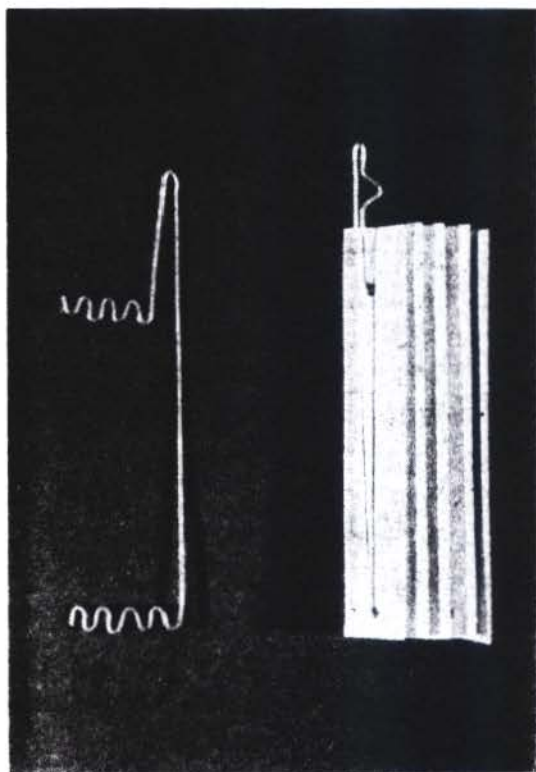


Fig. 1. — Support pour éprouvettes

Découper dans le matériau ouvré un nombre d'éprouvettes tel que la masse totale de ces éprouvettes soit d'environ 10 g. Noter la surface de ces éprouvettes (S) exprimée en dm^2 à mettre en contact avec l'huile et les peser avant contact à 0,1 mg près: soit A g.

Contact avec l'huile.

Introduire le support portant les éprouvettes dans le tube en verre Pyrex. Verser dans le tube la quantité d'huile de tournesol nécessaire pour

recouvrir les éprouvettes et fermer le tube au moyen d'un bouchon rôdé (Fig. 2). Si le nombre des éprouvettes est trop élevé pour un seul support, utiliser le nombre de supports et de tubes nécessaires pour traiter la totalité de l'échantillon.

Placer dans une enceinte thermostatée à $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ les tubes ainsi préparés et les laisser pendant 8 jours ($8 \times 24 \text{ h}$).

Effectuer en parallèle un essai à blanc dans les mêmes conditions (même quantité d'huile et un support pour éprouvettes non garni d'éprouvette).

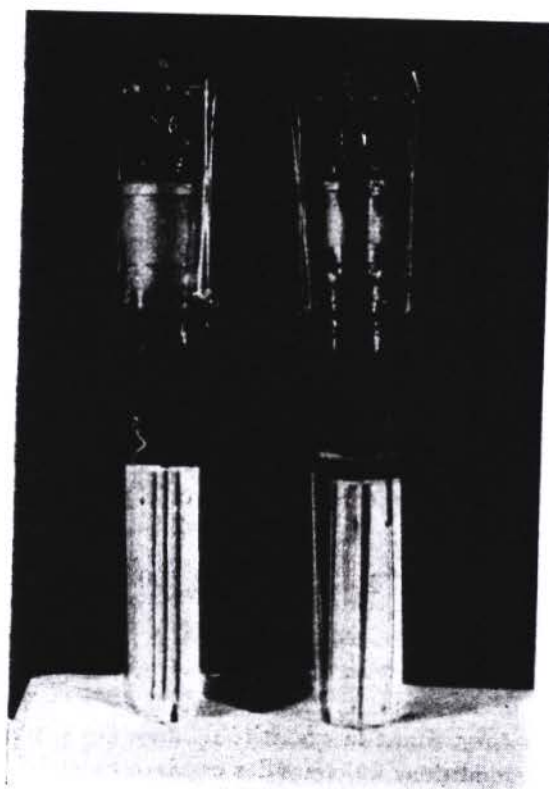


Fig. 2. — Tubes pour la mise en contact

Essorage des éprouvettes.

Après contact, retirer du tube le porte-échantillon, laisser égoutter, enlever les éprouvettes au moyen des pinces brucelles, essorer par pression à l'aide du rouleau sur la plaque polie les éprouvettes placées entre 2 doubles feuilles de papier filtre Whatman. Renouveler cette opération jusqu'à ce que les feuilles de papier filtre ne présentent plus de tache grasse.

Pesée des éprouvettes après contact.

Poser sur le plateau d'une balance un bécher de 100 ml, y placer les éprouvettes essorées, peser l'ensemble à 0,1 mg près.

Enlever les éprouvettes au moyen des pinces brucelles et les introduire dans un tube rôdé. Repeser à 0,1 mg près le bécher resté sur le plateau de la balance. La différence entre les 2 pesées représente la masse des éprouvettes après contact: soit B g.

Lavage des éprouvettes.

Dans le tube contenant les éprouvettes essorées et pesées, ajouter 90 ml environ de trichlorotrifluoroéthane et boucher le tube. Laisser en contact 48 h à la température ambiante en agitant de temps en temps afin de renouveler les surfaces de contact.

Effectuer en parallèle un essai à blanc sur un même nombre d'éprouvettes n'ayant pas été mises en contact avec l'huile de tournesol.

Détermination de l'huile retenue par les éprouvettes.

Poursuivre les opérations selon le mode opératoire décrit dans l'annexe I, relative à l'application de la méthode de Wijs.

*Expression des résultats**Calcul de la quantité d'huile retenue par les éprouvettes.*

La quantité d'huile retenue P est donnée par la relation:

$$P = \frac{F - E}{I_R} \times 100$$

F, exprimé en g, étant la quantité d'halogènes exprimée en iode fixée par la solution de lavage;

E, exprimé en g, étant la quantité d'halogènes exprimée en iode fixés dans les mêmes conditions au cours des essais à blanc sur un même nombre d'éprouvettes n'ayant pas été mises en contact avec l'huile.

Dans la majorité des cas, la valeur trouvée pour E est nulle.

E peut ne pas être nul pour les polyéthylènes. L'expérience montre que, dans ce cas, on ne doit pas tenir compte de E dans le calcul de P car les substances fixant de l'iode qui migrent dans le solvant de lavage migrent également dans l'huile.

Cette interprétation résulte de la détermination de la quantité d'huile de tournesol retenue par les éprouvettes effectuée, d'une part, par dosage à l'iode des fonctions éthyléniques et, d'autre part, par dosage en infrarouge des fonctions C = O (annexe II).

Le Tableau 1 illustre ces conclusions.

TABLEAU 1

Comparaison entre Wijs et I.R. au but de la correction dans le cas du PE

Matériaux	A	E		M, mg/dm ²				S dm ²
		Wijs	IR	Wijs		IR		
				Corrigé E	Non corrigé	Corrigé E	Non corrigé	
PE spécial * 0.2 mm	9,1068	0,047	0	6	11	11	11	10
	9,2006			6	11	11	11	
	9,5463			7	13	11	11	
PE spécial 0.5 mm	11,1670	0,054	0	3	15	17	16	5
	11,0000			7	20	16	16	
	11,1837			10	22	19	19	

* PE volontairement souillé avec des bas poids moléculaires.

E n'est jamais nul dans le cas du PS, PS choc et ABS. Il y aura lieu alors de tenir compte de *E* car les substances contenues dans ces matériaux et consommant de l'iode sont extraites par le solvant de lavage mais, par contre, ne migrent pas dans l'huile.

Ceci peut-être mis en évidence en déterminant la solubilité ou l'insolubilité dans l'huile des substances extraites par le $C_2Cl_3F_3$ dans l'essai à blanc. Dans le cas où ces substances sont solubles dans l'huile, on ne doit pas tenir compte de *E*; dans le cas contraire, on doit en tenir compte.

On peut aussi comparer la perte de masse (exprimée en pourcentage) d'un lot d'éprouvettes après traitement complet (contact avec l'huile, traitement au solvant de lavage de l'huile, séchage) et la migration obtenue en tenant compte ou non de la valeur de *E*.

Si le résultat obtenu par la perte de masse ne peut-être utilisé seul pour la détermination de la migration par suite de la variation de l'extraction après le contact avec l'huile, il peut donner toutefois une indication sur l'opportunité de faire intervenir la correction *E* comme le montre l'exemple du Tableau 2.

La migration calculée (0,42 %) sans tenir compte de *E* est supérieure à la perte de masse (0,28 %) ce qui est impossible alors que la migration calculée (0,18 %) en tenant compte de *E* est compatible.

Dans les cas douteux pour lesquels il n'est pas possible de vérifier la nécessité de tenir compte ou de ne pas tenir compte de *E*, il est préférable, pour des raisons de sécurité, de ne pas en tenir compte au risque d'éliminer des matériaux valables.

TABLEAU 2

Influence de la correction *E* dans le cas du polystyrène choc

Matériaux et solvants	Essai témoin		Contact avec l'huile			
	sans contact avec l'huile		puis lavage avec $C_2Cl_2F_3$		Migration sans tenir compte de <i>E</i> (g)	Migration en tenant compte de <i>E</i> (g)
	Masse (g)	Perte de masse (g)	Masse (g)	Perte de masse (g)		
Polystyrène choc . . .	8,2572	0,0126	8,0914	0,0221	0,0340	0,0148
	8,4224	0,0122	8,0647	0,0210	0,0316	0,0128
	8,2090	0,0132	8,1670	0,0225	0,0332	0,0144
Solvant: $C_2Cl_2F_3$. . .	—	—	8,2041	0,0252	0,0376	0,0188
TOTAUX . . .	24,8886	0,0380	35,5272	0,0908	0,1364	0,0608
%	—	0,15	—	0,28	0,42	0,18

Calcul de la migration globale.

La migration *M*, exprimée en mg/dm², est donnée par la relation:

$$M = \frac{A + P - B}{S} \times 1000$$

d'où *A*, *P* et *B* sont exprimés en g et *S* en dm².

Remarques

Essais sur l'objet fini.

Dans certains cas il pourra paraître préférable ou nécessaire d'appliquer la méthode à l'objet fini lui-même; ce pourra être le cas des bouteilles ou flacons de petites capacités ou de récipients vernis. On devra modifier, en conséquence, certaines prescriptions du mode opératoire, mais le principe reste en tout point valable. Dans de tels cas la migration *M* pourra ne plus être rapportée à la surface si celle-ci est difficile à déterminer avec exactitude, mais au volume de liquide simulant en contact, ce qui reviendra à exprimer la migration en ppm de ce liquide dont on précisera alors la masse volumique.

Cas des matériaux composites.

Dans ce cas, on devra rechercher une mise en contact avec l'huile de la face qui sera réellement mise en contact avec les denrées alimentaires, à l'exclusion des autres faces, par exemple:

a) — Pour les matériaux composites souples on pourra constituer un sachet étanche par thermoscellage ou tout autre moyen permettant de le remplir d'huile. On pourra également, par retournement du sachet, faire passer à l'extérieur les faces intérieures destinées au contact; en plongeant le sachet ainsi retourné, on reviendra au cas des éprouvettes.

b) - Pour les matériaux composites rigides, le découpage des éprouvettes dans la masse de l'objet fini fera apparaître des tranches qui normalement ne sont pas en contact avec la denrée alimentaire. Ces tranches risquent de provoquer des anomalies si la méthode est appliquée à de tels échantillons. Il y aura donc lieu de préparer des éprouvettes dont les tranches seront soit inertes en utilisant un support inerte (métal par exemple), soit recouvertes avec le matériau constituant les faces en utilisant les techniques industrielles d'application.

Estimation de l'erreur

Rappelons que la migration (M mg/dm²) est donnée par la formule:

$$M = \frac{A + P - B}{S} \times 1000$$

dans laquelle:

A , la masse en g de l'éprouvette avant contact avec l'huile,

B , la masse en g de l'éprouvette après contact avec l'huile,

S , la surface totale en dm² mise en contact avec l'huile,

P , la masse en g de l'huile retenue par l'éprouvette.

L'erreur sur la détermination de la migration peut être calculée de la façon suivante:

$$\Delta M = \frac{\Delta A + \Delta P + \Delta B}{S}$$

Les erreurs de pesées A et B résultant de l'utilisation d'une balance au 1/100^e de mg peuvent être estimées individuellement à 0,1 mg.

L'erreur sur la détermination, par mesure de l'indice d'iode, de la quantité d'huile P retenue par l'éprouvette, peut être évaluée par excès, compte tenu des diverses manipulations, à 2 mg (2 mg d'huile correspondent dans le dosage final à environ 0,2 ml de Na₂S₂O₃ 0,1 N).

A partir de ces erreurs individuelles estimées, l'erreur globale calculée sera:

$$\Delta M = \frac{0,1 + 2 + 0,1}{S} = \frac{2,2}{S}$$

Pour une surface de 2 dm², par exemple,

$$\Delta M = \pm \frac{2,2}{2} = \pm 1,1 \text{ mg.}$$

Ces estimations ont été faites en supposant une manipulation très soignée à température constante lors de la mise en solution dans le trichlorotrifluoroéthane.

Dans le cas du dosage de l'huile par infrarouge, l'évaluation de l'erreur est plus complexe, et n'a pas été déterminée ⁽¹³⁻¹⁵⁾

Cette erreur peut paraître importante mais, dans la pratique, il importe surtout de savoir si la migration est inférieure à 10 mg/dm², et à ce niveau, une erreur absolue de 1 mg n'amène qu'une erreur relative de $\pm 10\%$, précision convenable pour ce genre de détermination qui n'a pas pour objet d'effectuer un classement absolu.

La détermination de l'erreur systématique n'a pas pu être réalisée par manque de produit de référence ou de méthode absolue.

JUSTIFICATIONS TECHNOLOGIQUES

Choix du simulant

L'huile de tournesol, corps gras alimentaire, permet d'effectuer l'essai de migration dans les conditions réelles d'emploi et son indice d'iode élevé diminue l'importance relative des essais à blanc.

Choix du solvant d'extraction de l'huile

Le trichlorotrifluoroéthane (p. eb. = 45,8°) est ininflammable, un bon solvant de l'huile de tournesol et peu agressif vis-à-vis des matériaux plastiques usuels (PE, PVC, PS, PS choc, ABS). Il peut être utilisé comme solvant pour la détermination de l'indice d'iode.

Choix de la méthode de détermination de la quantité de huile retenue par les éprouvettes

A défaut de méthodes éliminant totalement les risques de valeurs à blanc importantes, nous avons utilisé la mesure de l'indice d'iode, technique bien connue ⁽¹¹⁾ et susceptible d'être appliquée par tous les laboratoires. Cette détermination a été effectuée selon la méthode de Wijs, méthode officielle sur le plan international ⁽¹⁶⁾.

Les résultats des essais donnés dans les Tableaux 3 et 4 nous ont autorisés à effectuer directement le dosage sur les 100 ml de solvant d'extraction.

TABLEAU 3

Indice d'iode de l'huile de tournesol en présence de trichlorotrifluoroéthane

Essais effectués sur 15 ml de C₂Cl₃F₃
et 20 ml de réactif de Wijs.

Huile de tournesol (mg)	Iode 0,1 N consommé (ml)	Indice d'iode de l'huile de tournesol
10	1,05	132
20,2	2,1	132
50,5	5,35	134
101	10,7	134

TABLEAU 4

Influence du volume de C₂Cl₃F₃ sur l'indice d'iode de l'huile de tournesol

Essais effectués sur 20 mg d'huile de tournesol et 20 ml de réactif de Wijs

Volume de C ₂ Cl ₃ F ₃	Iode 0,1 N consommé (ml)	Indice d'iode de l'huile de tournesol
20	2,1	132
40	2,1	132
80	2,1	132
100	2,1	132

Interférences des additifs

Lubrifiants.

L'évolution de la technologie s'oriente vers l'utilisation de lubrifiants à point de fusion élevé, aux dépens des dérivés des acides gras aliphatiques non saturés. L'apparition de l'utilisation de monoglycérides, de sucroglycérides d'acides gras saturés tendra également à diminuer l'importance de l'essai à blanc E.

Stabilisants.

Pour évaluer l'éventuelle interférence des stabilisants, et bien que n'ayons pas relevé dans les « Summary Data Sheets » utilisés à Noordwijk de produits dont la migration soit supérieure à 1 mg/dm², nous avons mesuré, dans les conditions du mode opératoire, la consommation d'halogènes (exprimés en iode de plusieurs stabilisants courants), consommation que nous avons exprimée en mg d'huile de tournesol par mg de produit.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5.

TABLEAU 5

Influence théorique de certains stabilisants sur la détermination de M

Stabilisant	mg d'huile de tournesol correspondant à 1 mg de produit extrait
BHA	1,55
BHT	1,7
Irganox 1076	0,75
TNPP	0,46
DLTP	0,44
Santonox R (*)	2,75

(*) Le Santonox R est insoluble dans le trichlorotrifluoroéthane, le dosage est possible grâce à la solubilité réciproque avec l'acide acétique du réactif.

Ces résultats montrent que l'interférence due aux stabilisants peut être considérée comme négligeable (**).

Etude de l'extraction de l'huile retenue par les éprouvettes

Nous avons vérifié que toute l'huile retenue par les éprouvettes est totalement extraite après un contact de 48 h à la température ambiante:

a) en effectuant des extractions successives, suivies de la mesure de la consommation d'halogènes, par le réactif de Wijs.

b) dans le cas des polyéthylènes, par examen IR direct de l'éprouvette lavée au solvant et séchée.

(**) En se reportant à la formule de la page 372, une variation de P de 1 mg n'entraîne qu'une variation de M de 0,5 mg/dm².

Influence de l'humidité

Soit un matériau de 10 g, d'une surface de 2 dm², ayant une teneur en eau de 0,2 %. La migration dans l'huile de cette eau pourra éventuellement atteindre 10 mg/dm².

Doit-on alors considérer l'humidité comme un produit migrant à inclure dans la limite de migration globale autorisée? Dans le cas négatif, il faudra trouver le moyen d'effectuer la correction due à la présence d'eau.

Des essais sont en cours:

- a) en éliminant l'humidité au départ et en évitant toute reprise d'humidité au cours de l'expérimentation.
- b) en équilibrant l'humidité avant chaque pesée en enceinte à 20°C et 65 % d'humidité.
- c) en titrant l'eau avant et après le contact avec l'huile.

RESULTATS OBTENUS

Les résultats de nos essais sont groupés dans les Tableaux 6 et 7. A la lecture de ces tableaux on voit que pour tous les matériaux examinés, la valeur de la correction E est faible.

TABLEAU 6

Résultats obtenus pour la migration dans l'huile de tournesol par matériaux différents

A (g)	S (dm ³)	F (g d'iode)	E (g d'iode)	Migration (mg/dm ²)		
				Méthode de Wijs		IR
				corrigée	non corrigée	
<i>PE basse densité</i>						
4,800	2	0,0286	0,002	— 0,5	+ 0,3	—
4,846	2	0,0290	0,002	— 0,5	+ 0,2	—
<i>PE haute densité</i>						
3,928	2	0,0127	0,000	—	— 0,2	—
3,966	2	0,0133	0,000	—	— 1	—
4,078	2	0,0422	0,002	— 0,6	0,15	0,2
3,895	2	0,0303	0,002	— 0,4	0,4	0,5
3,994	2	0,0416	0,002	— 0,4	0,4	—
3,967	2	0,0367	0,002	— 0,3	0,4	0,2
<i>Polystyrène cristal échant. I</i>						
3,806	2	0,018	0,000	—	2,5	—
3,982	2	0,012	0,000	—	1,0	—
<i>Polystyrène cristal échant. II</i>						
2,841	2	0,040	0,000	—	0,6	—
2,777	2	0,039	0,000	—	0,75	—
<i>Polystyrène choc</i>						
4,633	2	0,029	0,004	5	6,5	—
4,739	2	0,027	0,004	5	6,5	—

Suite TABLEAU 6

A (g)	S (dm ²)	F (g d'iode)	E (g d'iode)	Migration (mg/dm ²)		
				Méthode de Wijs		IR
				corrigée	non corrigée	
Cellophane enduite						
0,564	2	0,045	0,000	—	0,6	—
0,575	2	0,046	0,000	—	0,75	—
Papier enduit PVDC						
2,762	2	0,228	0,004	0	1,5	—
1,953	2	0,216	0,004	1	2,5	—
Polypropylène						
2,659	2	0,022	0,008	2	6	—
2,621	2	0,022	0,008	2	7,5	—
Boîtes aluminium verni						
8,7744	(*) 2	0,08451	0,000	—	0,7	1,75
8,3541	(*) 2	0,05583	0,000	—	0,5	0,75
8,6565	(*) 2	0,06281	0,000	—	— 0,25	1
8,8526	2	0,05330	0,000	—	1	—
8,8225	2	0,03807	0,000	—	0,8	—
8,2893	2	0,03172	0,000	—	0,8	—
10,6745	(**) 1	0,08629	0,000	—	— 1	—
10,705	(**) 1	0,07550	0,000	—	0,5	—
PVC bouteilles						
6,105	2	0,0463	0,000	—	0,5	—
4,861	2	0,0355	—	—	0,5	—
5,648	2	0,0457	0,000	—	1,5	—
5,568	2	0,0406	—	—	— 0,5	—
5,847	2	0,0419	0,000	—	1	—
5,315	2	0,0390	—	—	1,5	—
PVC plaque rigide ép. 25/100						
4,253	2	0,0523	0,000	—	3	—
4,322	2	0,0737	0,000	—	2	—
Film PVC plastifié (8 % D.O.P.) (ép. 2/100)						
0,797	4	0,0413	0,001	1,5	1,8	—
0,737	4	0,0737	0,001	1,4	1,6	—
PVC plastifié (47 % D.O.P.)						
3,787	2	0,1085	0,009	263	267	—
3,713	2	0,1080	0,009	272	276	—
3,597	2	0,2513	0,004	286	288	—
3,654	2	0,250	0,004	290	292	—

(*) Le tétrachlorure de carbone a été utilisé comme solvant d'extraction.

(**) Boîtes testées, remplies (non découpées).

Suite TABLEAU 6

A (g)	S (dm ²)	F (g d'iode)	E (g d'iode)	Migration (mg/dm ²)		
				Méthode de Wjys		IR
				corrigée	non corrigée	
ABS (32)						
10,1183	2	0,0750	0,00137	— 0,8	— 0,3	— 0,7
10,1352	2	0,07375	0,00187	— 0,9	— 0,2	—
10,2018(*)	2	0,0550	0,0031	— 0,7	0,5	—
ABS (T)						
6,5583	2	0,03062	0,0006	— 1,8 (**)	— 1,6	— 0,25
6,4788	2	0,030	—	— 1,8	— 1,7	— 1
6,7427	2	0,0387	0,0006	— 0,2	0,05	—
6,6586	2	0,03687	—	— 0,3	— 0,1	—
6,6534(*)	2	0,0356	0,00187	— 0,4	0,3	—

(*) Essai effectué avec équilibrage avant pesée en enceinte à 65 % d'humidité à 20° C.

(**) Les chiffres déficitaires obtenus peuvent s'expliquer par une extraction incomplète de l'huile et par l'erreur de ± 1 mg/dm² due à la méthode elle-même.

Note: la complète extraction de l'huile n'a pas été vérifiée pour les ABS

TABLEAU 7

Essais de migration supplémentaires sur d'autres types de matières plastiques

A (g)	B (g)	Ep. m/m	S dm ²	F	E	Migration mg/dm ²		IR
						Corrigée	non corr.	
PE Spécial								
9,1068	9,1167	0,2	10	0,163	0,075	6	11	11
9,2006	9,2116	0,2	10	0,166	0,075	6	11	11
7,2412	7,2984	0,2	8	0,1908	0,0579	5,6	11	—
7,7457	7,7801	0,2	8	0,1553	0,0579	5,1	11	—
9,1129	9,1535	0,5	4	0,1689	0,0672	9,4	22	—
9,0918	9,1485	0,5	4	0,1857	0,0672	8,7	22	—
PVC Plastifié								
4,7979	4,5682	—	16	0,6556	0,0091	45,4	45,8	—
4,8511	4,5423	—	16	0,5532	0,0091	45,4	45,9	—
Polyamide 11								
11,1929	11,2313	1	2	0,0467	0	—	— 1,2	—
10,9863	10,0313	1	2	0,0556	0	—	— 1	—
ABS								
8,7316	8,7937	—	3	0,0852	0	—	1,2	—
8,8413	8,8975	—	3	0,0780	0	—	1,3	—

CONCLUSION

Le mode opératoire que nous avons expérimenté et que nous avons proposé aux organismes français et aux BIT/MP nous ont permis de contrôler de façon satisfaisante les matériaux courants déjà utilisés pour conditionnement des huiles alimentaires ou des corps gras concrets (huiles hydrogénées), et des denrées alimentaires pour lesquelles divers pays ont jugé nécessaire d'appliquer le « Test matières grasses ».

Des essais restent à faire pour examiner les possibilités de contrôle des matériaux plus particuliers (caoutchouc, polyesters, etc.). Ces essais permettront de juger si on peut leur appliquer le principe de la méthode et le mode opératoire décrit ci-dessus, adaptés ou non, ou si l'on doit étudier une méthode plus spécifique à la nature du matériau.

ANNEXE I

MESURE DE LA FIXATION D'IODE SUR LES DOUBLES-LIAISONS

(Méthode de Wijs)

Principe

Après extraction par le $C_2Cl_3F_3$, la quantité d'huile retenue sur les éprouvettes est calculée à partir de la consommation d'iode obtenue en utilisant la méthode de Wijs pour la détermination de l'indice d'iode des corps gras.

Matériel

- *Erlenmeyers à collerette*, de 500 cm³, à bouchon rôdé.
- *Agitateur électromagnétique et tiges de fer doux enrobées de verre*.
- *Matériel courant de laboratoire*.

Reactifs et solutions

- *Eau pure*, distillée ou déminéralisée.
- *Solution de $Na_2S_2O_3$ 0,1 N*. Il est conseillé de vérifier le titre exact de cette solution lors de chaque série de dosages et au moins une fois par semaine.
- *Solution de KI* à environ 100 g/l.
- *$C_2Cl_3F_3$, trichlorotrifluoroéthane* (Flugène 113, Fréon 113, Forane 113, Frigen 113, Algofrene 113, etc.).
- *Empois d'amidon* à 5 g/l. Le thiodène ou le Vitex, indicateurs pour iodométrie, conviennent également.
- *Liqueur de Wijs* environ 0,2 N.

*Mode opératoire**Prélèvement de l'échantillon.*

Cas de l'huile de tournesol. — Peser, à 0,1 mg près, directement dans un erlenmeyer à collerette environ 100 mg d'huile de tournesol traitée pour l'essai à blanc comme décrit à la page 369. Ajouter 100 ml de $C_2Cl_3F_3$, boucher et dissoudre l'huile.

Cas du trichlorotrifluoroéthane de lavage des éprouvettes. — Décanté dans un erlenmeyer à collerette la totalité du solvant fluorochloré mis en contact avec les éprouvettes, rincer le tube et les éprouvettes par agitation avec 10 ml de solvant, qui seront à nouveau décantés dans la fiole.

Titrage de la liqueur de Wijs. — Prélever à la pipette 100 ml de trichlorotrifluoroéthane vierge et les introduire dans un erlenmeyer à collerette.

Détermination de la consommation d'iode.

Traiter le contenu de chaque erlenmeyer à collerette, en se servant de la même pipette pour tous les prélèvements de liqueur de Wijs, de la façon suivante:

Prélever 20 ml de liqueur de Wijs et les introduire dans l'erlenmeyer à collerette contenant les 100 ml de $C_2Cl_3F_3$.

Boucher convenablement au moyen du bouchon rôdé, homogénéiser et garnir la collerette de 5 ml, mesurés à l'éprouvette, de solution de KI. Placer l'erlenmeyer à l'abri de la lumière et laisser reposer pendant 2 heures \pm 5 minutes.

Après ce temps de repos, déboucher prudemment l'erlenmeyer en permettant à la solution de KI de s'écouler à l'intérieur. Ajouter en rinçant le bouchon, encore 15 ml de solution de KI et 150 ml d'eau pure.

Agiter et titrer l'iode par $Na_2S_2O_3$ 0,1 N en présence de l'indicateur ajouté en fin de titrage. A la fin du titrage, il est nécessaire d'agiter vigoureusement pour extraire l'iode dissous dans la phase organique.

Remarque

Il est indispensable d'avoir un excès de réactif de Wijs correspondant à un volume final en $Na_2S_2O_3$ 0,1 N d'au moins 28 ml. S'il n'en était pas ainsi recommencer le dosage en réduisant la prise d'échantillon. Ce cas ne se présente en principe jamais si la quantité d'huile de tournesol ne dépasse pas 100 — 110 mg.

Expression des résultats

Désignons par:

n , la normalité exacte de la solution de $Na_2S_2O_3$.

p , g , la masse d'huile de tournesol mise en oeuvre pour déterminer son indice d'iode.

a , ml, le volume de $Na_2S_2O_3$ utilisé lors du titrage de p g d'huile de tournesol.

b, ml, le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisé lors du titrage des 100 ml de $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ ayant servi au lavage des éprouvettes qui ont subi le contact avec l'huile.

c, ml, le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisé lors du titrage des 100 ml de $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ ayant servi au lavage des éprouvettes témoins.

d, ml, le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisé pour le titrage de la liqueur de Wijs.

La quantité d'iode fixée par l'huile de tournesol, I_H , exprimée en g d'iode/100 g d'huile, est donnée par:

$$I_H = (d - a) n \frac{100}{P} 0,1269 = \frac{12,69 n (d - a)}{P}$$

La quantité d'iode fixée par l'extrait au $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ effectuée sur les éprouvettes qui ont subi le contact avec l'huile, *F*, exprimée en g d'iode sur la totalité des 100 ml, est donnée par:

$$F = 0,1269 n (d - b).$$

La quantité d'iode fixée par l'extrait au $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ effectué sur les éprouvettes témoins *E*, exprimée en g d'iode sur la totalité des 100 ml, est donnée par:

$$E = 0,1269 n (d - c).$$

ANNEXE II

DÉTERMINATION PAR ABSORPTION INFRAROUGE DE LA QUANTITÉ D'HUILE RETENUE PAR LES ÉPROUVETTES

Généralités

Choix de la bande caractéristique de l'huile.

Le spectre de l'huile présente trois bandes d'absorption plus ou moins intenses à 1744 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , et 1160 cm^{-1} . Les deux dernières ont dû être abandonnées par suite de leur interférence avec les bandes des polyoléfinés ou de leur trop faible intensité lors des dosages sur films.

Il ne restait donc que la bande à 1744 cm^{-1} due aux groupements $\text{C}=\text{O}$.

Vérification de la composition de l'huile absorbée par les polyoléfinés.

Le coefficient d'extinction appliqué dans les calculs n'est valable que si la composition de l'huile absorbée est la même que celle de l'huile d'origine. A cet effet, on extrait l'huile du film de PE par du CCl_4 , on évapore à siccité et on enregistre le spectre sur le résidu. Le spectre doit être identique à celui de l'huile d'origine. Nos essais ont montré qu'il en était bien ainsi.

Cette vérification est également nécessaire pour une autre raison: l'huile peut s'oxyder avec le temps et par conséquent fausser les résultats si on n'utilise pas le coefficient d'extinction déterminé sur l'huile usagée. On prélève donc un peu d'huile dans le récipient chaque fois qu'on prélève des films et on détermine le nouveau coefficient d'extinction.

Nous avons constaté que la variation du coefficient d'extinction de l'huile maintenue à 40°C pendant 8 jours ne dépassait pas les erreurs de mesures habituelles, mais il faut noter que notre récipient se trouvait sous une légère pression d'azote. Certains constituants particulièrement volatils de l'huile peuvent être perdus au cours de l'évaporation des solvants.

Méthode de dosage IR de l'huile dans les films

Méthode directe (dosage de l'huile directement sur le film) ().*

Enregistrement des spectres. — Après avoir retiré le film du bain d'huile et l'avoir essoré, on le place sur un pont-échantillon spécial qui permet de déplacer le film de telle façon que toutes ses parties puissent être traversées par le faisceau lumineux. Ces translations du film se font mécaniquement.

Les enregistrements sur le même film permettent non seulement d'obtenir une valeur moyenne de la densité optique, mais également de se rendre compte que la répartition de l'huile dans le film (et sur le film) est homogène.

Le domaine du spectre enregistré est 1900 — 1650 cm^{-1} . A partir de ces spectres on calcule la densité optique à 1744 cm^{-1} . Connaissant le coefficient d'extinction et la densité optique, on peut déterminer la quantité de huile dans le film.

Détermination du coefficient d'extinction. — Etant donné la très forte absorption de la bande à 1744 cm^{-1} , nous avons déterminé son coefficient d'extinction sur une solution d'huile dans le CCl_4 .

Méthode indirecte (dosage de l'huile extraite du film par le CCl_4).

Examen de l'échantillon. — A la sortie du bain d'huile, le film est soumis à une extraction par le CCl_4 pendant 24 heures. Pour un film de 1 dm^2 , utiliser 100 ml de solvant.

Remplir une cellule de 1 cm de trajet optique avec cette solution. Enregistrer le spectre dans le domaine de 1900 à 1650 cm^{-1} .

Calculer la densité optique à 1744 cm^{-1} et, en se reportant à une courbe d'étalonnage, déterminer la quantité d'huile absorbée par le film.

Courbe d'étalonnage. — Préparer des solutions d'huile dans le CCl_4 dont les concentrations couvrent le domaine de 0 à 300 mg/l de CCl_4 .

(*) Cette méthode a été étudiée dans le cas des polyéthylènes dans les laboratoires d'Éthylène Plastique à Mazingarde, France.

Enregistrer les spectres dans des cuves de 1 cm. Calculer la densité optique à 1744 cm^{-1} et tracer la courbe: densité optique à 1744 cm^{-1} en fonction de la concentration d'huile dans le CCl_4 .

Des solutions plus concentrées peuvent être nécessaires pour les indices d'iode. On pourrait sans doute utiliser des solutions de concentration double avec une cellule de 5 mm de trajet optique.

Interférences.

Les interférences que l'on risque de rencontrer lors du dosage de l'huile extraite du film de PE peuvent provenir soit des additifs (antioxydants, anti-UV, agents glissants, charges, etc.), soit de l'oxydation de la résine.

Dans le méthode directe sur film, l'influence de ces facteurs sur le dosage sera pratiquement négligeable.

Dans la méthode indirecte (extraction), le DLTD (*) peut introduire une erreur maximale de 2 à 3% sur le résultat final, mais seulement si on considère que l'extraction de cet additif est complète.

Conclusion

Cette méthode, appliquée sans difficulté dans le cas du polyéthylène, a permis de vérifier certains points particuliers de l'interprétation des résultats de la méthode générale. Son extension possible à d'autres matières plastiques nécessitera certains travaux pour la mise au point de modalités particulières.

Résumé. — Dans le cadre des Commissions française et européenne, nous avons participé à l'étude des modes opératoires permettant d'étudier le comportement des emballages vis-à-vis des denrées alimentaires ayant un contact gras.

Nous décrivons un mode opératoire utilisant le principe adopté par la Commission Analyses et Extractions du BIT/MP et pour lequel nous avons choisi:

- l'huile de tournesol comme simulant conventionnel.
- le trichlorotrifluoroéthane comme solvant d'extraction de l'huile retenue par les éprouvettes.
- la méthode de Wijs pour le dosage de l'huile extraite.

Nous envisageons plusieurs causes d'erreur (essai à blanc, présence de humidité, interférence des antioxydants dans la méthode de Wijs) et nous comparons les possibilités de dosage de l'huile par la méthode de Wijs et par spectrométrie infra-rouge.

Les résultats obtenus permettent de justifier le mode opératoire retenu et d'apprécier l'importance des diverses causes d'erreur.

(*) DLTD : dilaurylthiodipropionate.

Summary (*Contribution to the study of the global migration from food packaging materials into fatty foodstuffs*). — As members of French and European Committees, we have contributed to the study of the migration of packaging material into fatty foodstuffs.

A method is described, founded upon the principle of the BIT/MP Committee.

1,1,2 trichloro-1,2,2 trifluoroéthane has been used as a solvent for extracting the oil retained by the test piece. The extract is then analyzed according to the Wijs method.

Several sources of errors are discussed (blank, humidity, interference of antioxydants in the Wijs method). The results of an infrared method for the determination of the oil are compared with those of the Wijs method.

The procedure is supported by the results obtained which also allow a good appreciation of the different sources of errors.

REFERENCES

- (¹) FDA subpart F 121.2501 et FDA subpart F 121.2514.
- (²) Livre suisse des denrées alimentaires, projet préliminaire, Berne 5/09/1966.
- (³) BAUMGARTNER, E. *Kunststoffe Plastics*, **15**, 3 (1968).
- (⁴) D. M. 15/4/1966, publié sur la *Gazz. Uff. Ital.*, n. 111, du 7/5/1966.
- (⁵) ROBINSON-GORNHARDT, L. *Kunststoffe in der Lebensmittel Verpackung*, **48**, 10, 463, (1958).
- (⁶) DE WILDE, J. H. *Deut. Lebensm. Rundschau*, **11**, 369 (1966).
- (⁷) FLUCKIGER, E. & C. RENTSCH. *Alimenta*, **2**, 41 (1968).
- (⁸) Laboratoire cantonal de Berne. Détermination de la solubilité d'un plastique dans l'huile comestible, non publié (1969).
- (⁹) PFAB, W., *Lebensm. Unters. Forsch*, **115**, 428 (1961).
- (¹⁰) ROBINSON, L. & K. BECKER. *Kunststoffe*, **55**, 233 (1965).
- (¹¹) BRUGGER, U. Thèse présentée à l'Université de Berne le 2/7/1971.
- (¹²) BRUCK, C. G., K. FIGGE, H. PIATER & V. WOLF. *Deut. Lebensm. Rundschau*, **12**, 444 (1971).
- (¹³) MARTIN, A. E. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1182 (1951).
- (¹⁴) POTTS, W. J. *Chemical infrared spectroscopy*, Vol. 1, J. Wiley and Sons., New York 1963, p. 170.
- (¹⁵) STROBEL, H. A. *Chemical instrumentation: a systematic approach of instrumental analysis*, Reading (Mass.) Addison-Wesley Publ. Co., 1960.
- (¹⁶) Norme ASTM, D 1959-20 - Norme AFNOR, T 60-203.

Méthodes de détermination de la migration globale dans les produits alimentaires gras

- W. PFAB

BASF - Ludwigshafen Rhein, Germany

On envisage depuis plusieurs années de fixer à 60 ppm la quantité maximum de substances pouvant migrer des emballages en matière plastique dans les produits alimentaires. Peu importe ce que l'on pense de ce chiffre, si cette limite doit être admise dans tous les cas ou si certaines exceptions paraissent conseillées; il est nécessaire de disposer d'une méthode pour la détermination de la migration globale. C'est alors que surgit la première difficulté: il est impossible de mesurer la quantité globale de toutes les substances ayant migré dans des produits alimentaires emballés. On doit donc se contenter d'examiner le matériau d'emballage avant son utilisation et de le soumettre à un essai à l'aide de substances jouant le rôle des denrées alimentaires.

Comme chacun sait, il n'est pas difficile de simuler les aliments aqueux en recourant à l'eau elle-même, à des solutions aqueuses alcooliques ou à des solutions aqueuses acides. Il en est autrement des aliments gras. Il est pratiquement impossible de faire évaporer la graisse; la méthode consistant à analyser les résidus est donc exclue. Certains services se sont longtemps efforcés de remplacer la graisse par des solvants organiques volatils; parfois ils procèdent même encore ainsi. Ceci conduit, dans presque tous les cas, à des résultats qui déforment la réalité, ainsi qu'on s'en est aperçu entre-temps.

Il nous suffira de mentionner ici deux exemples. Le premier se rapporte au cas du polystyrène et se borne à résumer les éléments d'une publication antérieure ⁽¹⁾.

D'après le Tableau 1, on constate que les quantités fournies par l'extraction à l'éther, de même que par l'extraction au pentane normal, sont des multiples des quantités de lubrifiants ayant effectivement passé dans le produit alimentaire gras, ici dans la graisse de coco. Ces chiffres ne tiennent même pas compte du fait que dans le cas de la véritable migration spécifique, le temps de stockage était presque 100 fois plus long que dans le cas de l'extraction, et que la température était supérieure de 5°C. Si l'on considère que le styrène oligomère ne migre pratiquement pas dans la graisse, il est clair que la simulation des graisses par des solvants n'est pas possible dans le cas des produits à base de styrène.

Notre second exemple se rapporte à l'évolution de la diffusion dans le cas du système PVC plastifié/huile de tournesol. On a étudié la diffusion en

TABLEAU 1

Comparaison de l'extraction et de la migration

Matériau plaques de 1 mm	Extraction (5 heures, reflux)		Migration des lubrifiants (14 jours, 40 °C) sur graisse de coco %
	avec éther %	avec pentane normal %	
Polystyrène standard avec 1,5 % de alcool octadécylique	4,5/4,6	0,64/0,70	0,0005/0,0006
Polystyrène standard avec 1,75 % de stéarate de butyle	4,7/4,4	0,70/0,77	< 0,0005/< 0,0005
Polystyrène standard avec 4,5 % de phtalate de dibutyle	5,1/5,1	0,84/0,84	< 0,0005/0,0005
Polystyrène choc avec 3,5 % d'alcool octadécylique	8,3/7,3	2,66/2,44	0,0070/0,0067
Polystyrène choc avec 3,5 % de stéa- rate de butyle	7,2/7,5	2,05/2,13	0,0031/0,0049
Polystyrène choc avec 3,5 % de phta- late de dibutyle	7,0/6,3	1,40/1,45	< 0,0005/0,0019

fonction de la température et de la concentration en plastifiant. Ce n'est pas ici le lieu de décrire les essais en détail. Nous nous contenterons de quelques indications nécessaires à la compréhension.

On a examiné des fragments d'éprouvettes semblables à celui de la Fig. 1, en PVC enrobé de résine de polyester. Les blocs ont été immergés

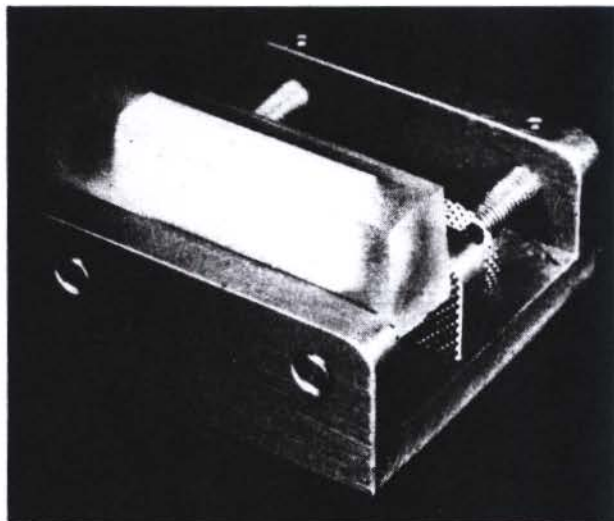


Fig. 1. - Epreuve en PVC enrobé de résine de polyester montée dans le traineau d'un macro-tome.

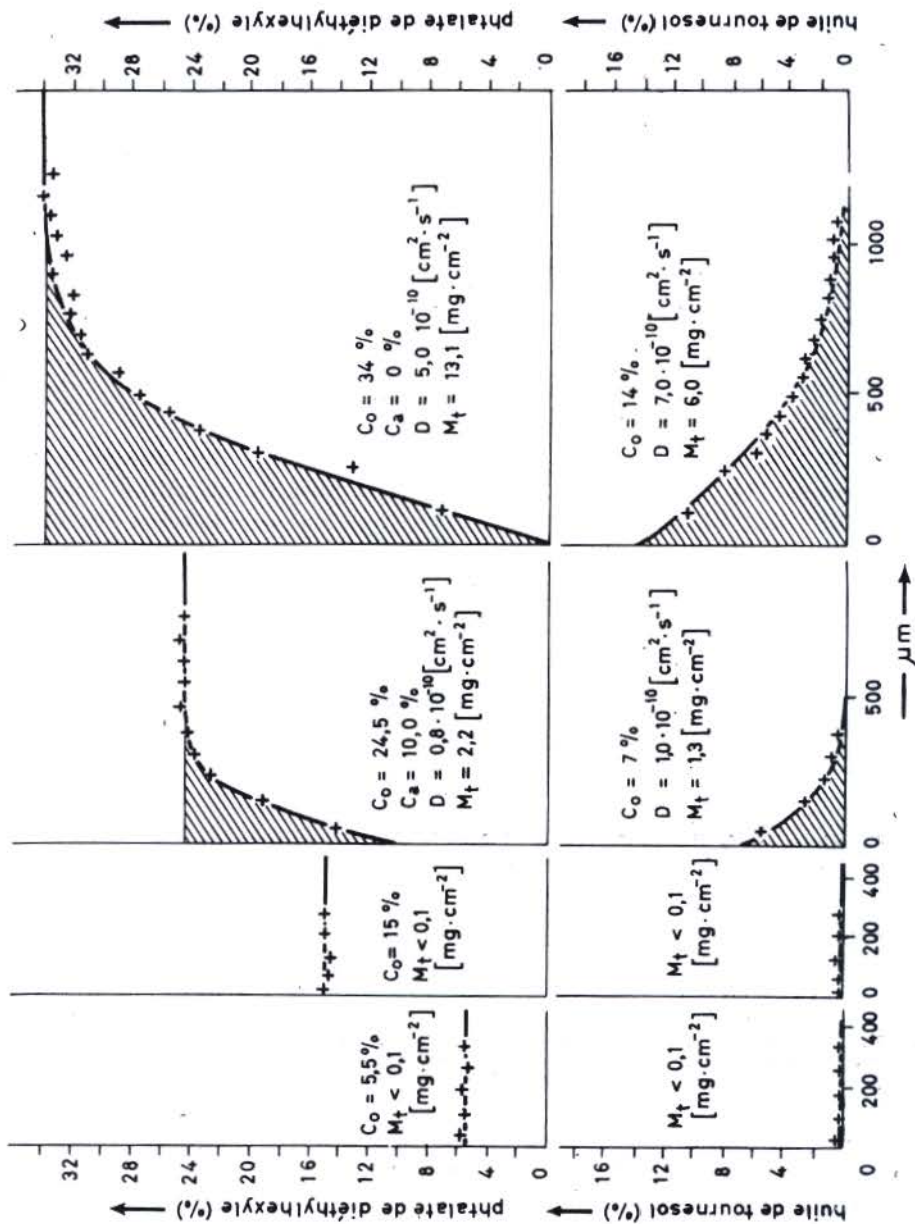


Fig. 2. — Concentration du phthalate de diéthylhexyle résiduel et de l'huile de tournesol ayant migré dans le PVC après 16 jours à une température de 40°C en fonction de l'épaisseur de la couche pour des PVC de différentes teneurs en plastifiant.

dans l'huile de tournesol, dans les conditions de température et de temps indiquées sur les Fig. 2 et 3.

La Fig. 2 représente la concentration du phtalate de diéthylhexyle résiduel et de l'huile de tournesol ayant migré dans le matériau, en fonction de l'épaisseur de la couche, pour des PVC de différents teneurs en plastifiant (*). On remarque que les coefficients de diffusion, pour la migration dans les deux sens, vers l'intérieur et vers l'extérieur, sont pratiquement égaux. Dans le cas de la diffusion rapide observée ici, on se trouve donc en présence de deux processus interdépendants. Si l'on examine la figure de droite à gauche, on constate qu'en passant seulement d'un PVC contenant 34% de plastifiant à un matériau en contenant 25%, le coefficient de diffusion apparent tombe approximativement au dixième de sa valeur initiale. Avec un matériau renfermant 15% de plastifiant, et à plus forte raison avec un produit n'en renfermant que 5%, il n'y a plus de diffusion observable à l'intérieur de la marge d'erreur que comporte l'essai.

La Fig. 3 représente de manière analogue la diffusion hors d'un PVC contenant 34% de phtalate de di-éthylhexyle, en fonction des conditions de température (*). Les coefficients de diffusion pour la migration vers l'intérieur et vers l'extérieur sont de nouveau pratiquement égaux. Nous observons aussi une diminution sensible de la diffusion lorsque nous passons de 40 à 20°C, le coefficient de diffusion apparente tombant au tiers de sa valeur initiale. Il devient même dix fois plus petit lorsqu'on passe de 20 à 0°C. Dans ces deux essais, on observe une forte diminution de la tendance à la diffusion lorsqu'on rapproche les conditions d'essai de la température de transition vitreuse, dans un cas en abaissant la concentration en plastifiant, dans l'autre cas en abaissant la température de l'essai.

(*) La migration de l'huile de tournesol dans le PVC est calculée d'après:

$$c/c_0 = 1 - \frac{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} \cdot dy$$

La migration du plastifiant hors du PVC est calculée d'après:

$$\frac{c - c_a}{c_0 - c_a} = \frac{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} \cdot dy$$

c_0 = concentration maximale; c_a = concentration du plastifiant sur la face; D = coefficient apparent de diffusion; x = épaisseur de la couche; t = durée de l'essai; M_t = masse migrée totale;

Il est presque impossible d'imaginer qu'un comportement aussi différencié pourrait être simulé au moyen de solvants organiques quelconques. Pour cette raison, les résultats de la méthode aux solvants sont inutilisables dans tous les cas où l'article à utiliser au contact de produits alimentaires ne

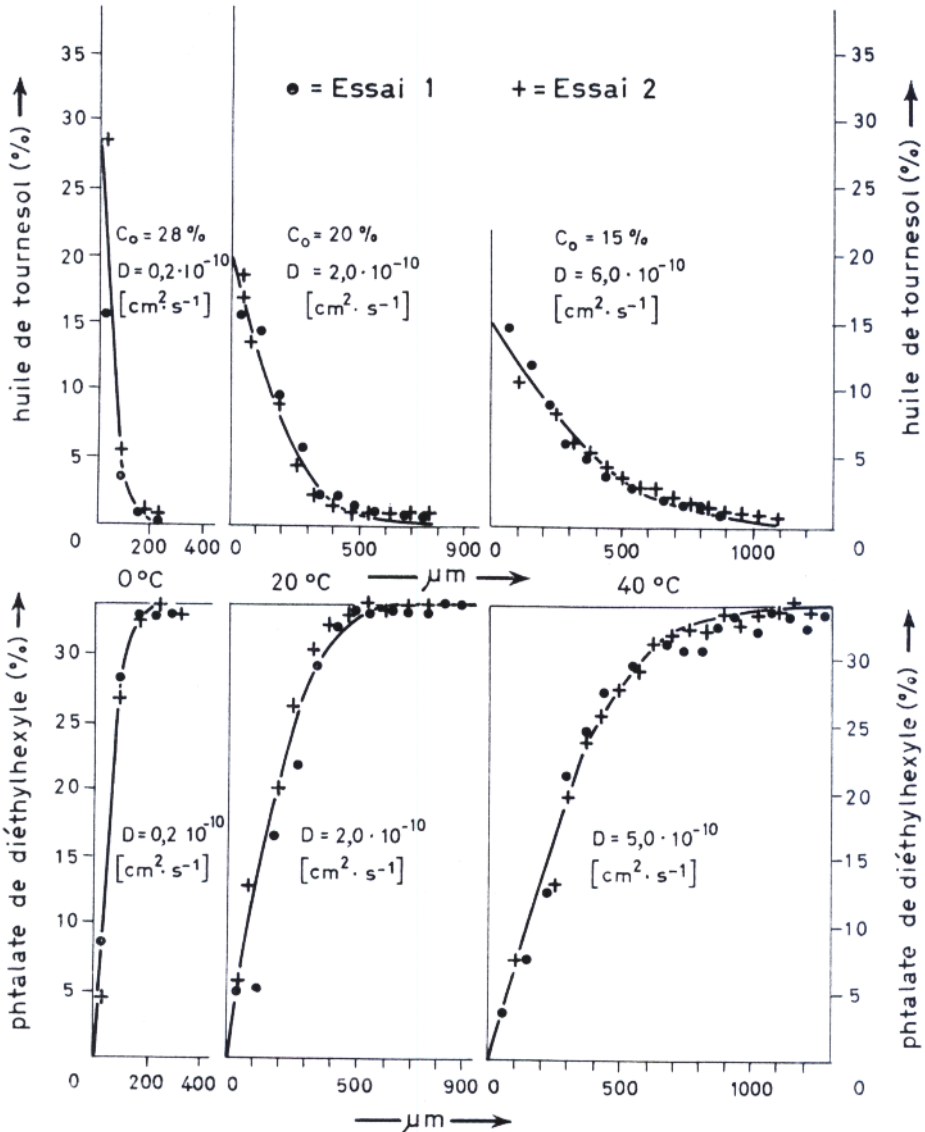


Fig. 3. — Concentration du phthalate de diéthylhexyle résiduel et de l'huile de tournesol ayant migré dans le matériau après 16 jours dans un PVC contenant 34% de phthalate en fonction de l'épaisseur de la couche pour des températures différentes.

répond pas aux spécifications de la législation relative aux valeurs de la migration.

C'est pourquoi le BIT/MP s'intéresse depuis longtemps déjà aux possibilités de détermination de la migration globale. Grâce aux efforts communs de nombreuses entreprises européennes, on est maintenant en possession du principe d'une méthode permettant la détermination relativement simple de la migration globale⁽²⁾. Ainsi qu'on peut le voir d'après cette publication, le méthode repose sur la détermination du poids de l'article à utiliser au contact de produits alimentaires, avant et après le contact avec la graisse ou l'huile. La différence entre les deux poids fournit la migration globale, à condition toutefois que l'on tienne compte de la graisse ou de l'huile restée sur ou dans l'article après le contact. On peut y parvenir de différentes manières.

La possibilité de détermination de la teneur en huile au moyen de le indice d'iode obtenu à partir d'un extrait de l'article examiné constitue le sujet d'un exposé parallèle. Cette méthode doit être corrigée dans tous les cas où l'on peut extraire des objets des substances consommant de l'iode. L'exactitude de ce procédé est limitée, d'une part parce qu'une extraction trop douce ne permet pas d'extraire la totalité de l'huile, d'autre part parce que des agents d'extraction trop énergiques fournissent une valeur à blanc trop élevée. De cette valeur à blanc, déterminée sur le matériau non mis en contact, on ignore à priori la proportion susceptible de migrer. Par conséquent, le résultat final est entaché d'une incertitude fondamentale qui se traduit par des erreurs correspondantes.

Malgré tout, cette méthode peut rendre de grands services dans la majorité des cas, d'autant plus qu'elle n'exige pas l'emploi d'un dispositif expérimental compliqué. Il est cependant nécessaire de disposer, dans les cas limites, d'une méthode de séparation plus sûre. Nous nous sommes efforcés d'élaborer une telle méthode et c'est celle-ci que nous voudrions présenter ici.

Conformément au principe du BIT/MP, notre méthode prévoit l'extraction, à l'aide d'un solvant approprié, d'une partie de l'article à examiner avant le contact avec le corps gras, et de l'autre partie après le contact. Le calcul de la graisse contenue dans les extraits a lieu non par détermination du groupe fonctionnel « double liaison », mais par détermination du groupe fonctionnel « glycerine ». Cette opération est facile du fait que l'oxydation complète à froid, à l'acide periodique, fournit deux moles de formaldéhyde qui peuvent être déterminées photométriquement, par la méthode bien connue de Bremenis, au moyen d'acide chromotropique. En gros, cette méthode reproduit le procédé indiqué, depuis assez longtemps déjà, par Wildbrett et coll. ⁽³⁾ pour la détermination des matières grasses du lait dans les tuyaux de PVC.

Dans le schéma 1 est reporté le mode opératoire.

Une partie aliquote de l'extrait — l'autre partie pouvant servir à la détermination de l'indice d'iode — est concentrée avec de l'éthanol en vue de l'élimination azéotropique de l'agent d'extraction, puis elle est saponifiée à la potasse caustique alcoolique. On sépare ensuite la glycérine des éléments ioniques en filtrant la solution provenant de la saponification sur un échangeur à lit mélangé. Le produit élué contient seulement la solution aqueuse-alcoolique de glycérine et, éventuellement, d'autres constituants hydrophiles non ioniques. On le fait réagir avec de l'acide périodique (+ acide sulfurique),

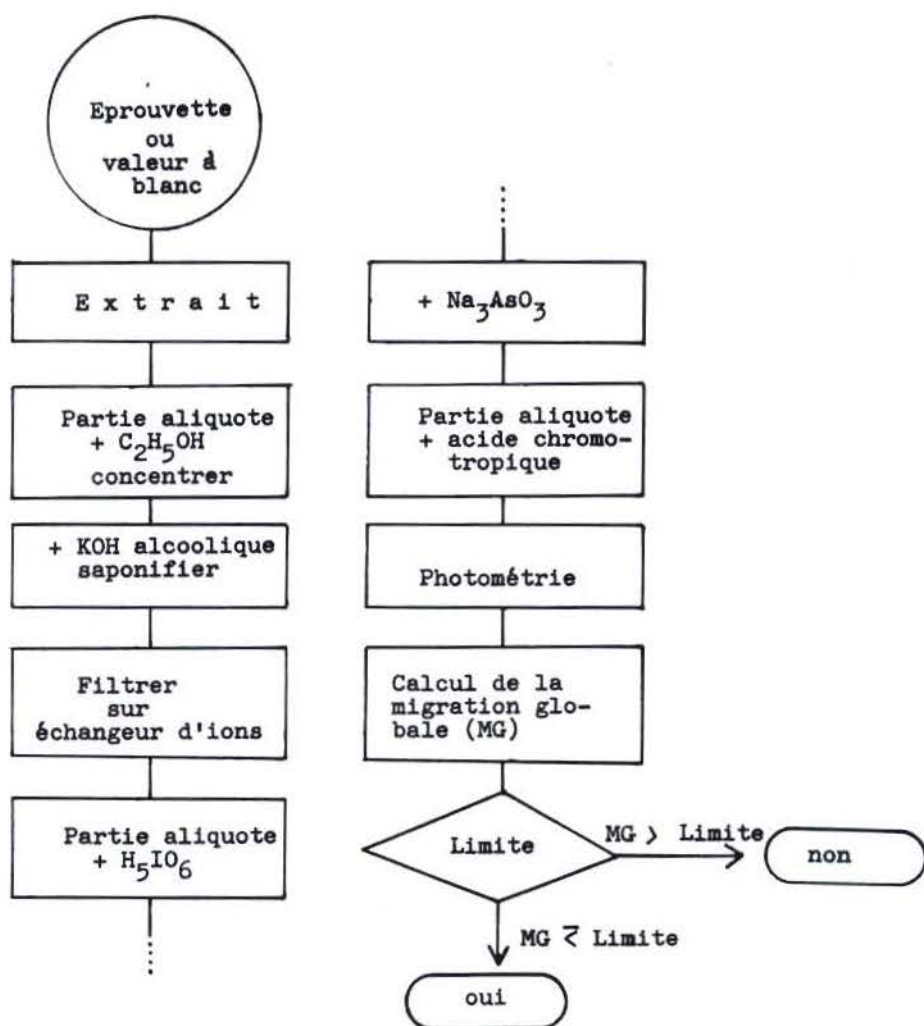


SCHÉMA 1. — Mode opératoire de la méthode de la glycérine.

on en prélève une partie aliquote, on fait réagir cette dernière sur de l'acide chromotropique et on procède aux mesures photométriques.

Il s'agit, à toutes les étapes, de travaux courants, qui peuvent être effectués en série, ce qui réduit sensiblement les frais de main-d'oeuvre lorsqu'on se trouve en présence de plusieurs éprouvettes. Ainsi que l'on peut s'y attendre si l'on considère qu'il s'agit d'un procédé dont chaque étape partielle est bien connue, on obtient des résultats d'une très bonne reproductibilité: ceci ressort également du Tableau 2.

Toutefois, cette méthode n'est pas exempte d'erreurs systématiques. Il convient de mentionner, en premier lieu, la présence de dérivés de graisse

TABLEAU 2

Résultats de la méthode de la glycérine sur différentes matières plastiques.

Feuille plastique Nature	Epaisseur [μ m]	Migration globale (moyenne de 2 essais) [mg/dm ²] deux côtés de la surface		
		avec correction de la valeur à blanc	sans correction de la valeur à blanc	Valeur à blanc
I PVDC/PVC (1)				
avec 5 % sébacate de di- butyle	40	2,0 \pm 0,7	3,4 \pm 0,8	1,4
	80	3,0 \pm 0,5	6,5 \pm 0,5	3,5
II PVDC/PVC (1)				
avec 5 % citrate d'acétyl- tributyle	40	1,2 \pm 0,1	3,0 \pm 0,1	1,8
	80	1,5 \pm 0,0	5,3 \pm 0,1	3,8
III PVDC/PVC (1)				
avec 10 % Palamoll 646 . 3 % sébacate de di- butyle	80	0,9 \pm 0,1	3,8 \pm 0,1	2,9
	—	(CG corrigée)		—
PVC I (2)				
avec 22 % phtalate de diéthylhexyle	80	107,5 \pm 0,5	116,5 \pm 0,5	9,0
PVC II (2)				
avec 22% alkyl (C ₁₃ -C ₂₀) -sulfonate du phénol . .	80	72,3 \pm 0,3	84,8 \pm 0,3	12,5
PSt choc (2)				
avec 4% stéarate de butyle	100	1,8 \pm 0,5	2,0 \pm 0,5	0,2
PE basse densité (2) (Lupo- len 3020 D)	50	-1,0 \pm 0,3	-0,7 \pm 0,3	0,3

Conditions de contact: (1) 3 jours, 4 °C \rightarrow 2 hr, 25 °C, avec Palmin

(2) 10 jours, 40 °C, avec Palmin

dans l'article à examiner lui même, par exemple d'huiles époxydées ou de monoglycérides et de diglycérides. En négligeant les erreurs moins importantes, on obtient, compte tenu de la valeur à blanc, la migration globale de tous les dérivés de substances non grasses, ce qui est, en fin de compte, le plus intéressant. Plus critique est la perturbation provoquée par la présence de diols-1,2, comme l'éthylène-glycol, le propylène glycol 1,2, etc., qui fournissent également du formaldéhyde avec l'acide périodique.

Il est possible de remédier à cette perturbation au moyen d'un chromatogramme en phase gazeuse du produit élué, ce qui permet de déterminer le rapport de la glycérine aux composants perturbateurs. On peut ainsi obtenir la teneur en glycérine de l'éprouvette à blanc et de l'éprouvette à examiner, et donc la valeur véritable de la migration globale. D'après l'expérience actuelle, un véritable échec de cette méthode n'est à prévoir que dans le cas de objets renfermant de trop grandes quantités de glycérine libre, servant par exemple d'humidifiant, ou dans le cas d'objets constitués par du polyformaldéhyde.

Nous avons réuni dans le Tableau 2 une série de résultats obtenus avec la nouvelle méthode sur différentes matières plastiques. Nous sommes en possession de résultats pour différents copolymères PVDC-PVC, pour des PVC plastifiés, pour le polystyrène choc et pour le polyéthylène haute pression. Dans tous les cas, la différence entre les deux déterminations parallèles de la valeur moyenne ne dépasse pas 1 mg/dm². Si l'on calcule que 1 kg de produit alimentaire est enveloppé avec 6 dm² de l'article à examiner, la limite pour la migration atteint 10 mg/dm². Par conséquent, on peut s'attendre avec la nouvelle méthode, à une erreur de l'ordre de 10% de la limite. Cette erreur peut sembler suffisamment petite si l'on considère la difficulté de la matière.

Cette méthode sera vérifiée par un essai circulaire dans la « Kunststoffkommission des Bundesgesundheitsamtes »; on saura alors si ce point se trouve confirmé par les travaux de plusieurs laboratoires.

Résumé. — L'auteur discute brièvement l'emploi de solvants organiques comme simulants des produits alimentaires gras dans la détermination de la migration globale et il prend en considération deux cas particuliers. Il examine ensuite le principe, imaginé par le BIT/MP, de la pesée de l'article à examiner avant et après contact avec la graisse (ou l'huile). En tenant compte de la graisse restant à l'intérieur de l'article ou sur celui-ci on obtient une mesure exacte de la migration globale. La détermination de la graisse à l'aide de l'indice d'iode, qui fait l'objet d'un autre exposé, présente une certaine inexactitude par suite de la valeur à blanc impossible à indiquer exactement. Pour cette raison, on propose comme méthode de séparation une variante reposant sur le principe du BIT/MP, dans laquelle la détermination de la graisse a lieu par l'intermédiaire du composant glycérine.

Summary (*Methods for determining global migration into fatty foods*). — The question of whether organic solvents can be used as simulants for fatty foods in determining global migration is discussed briefly and two examples are reported. The principle of weighing the consumer article before and after storage in fat (oil), as developed by BIT/MP, is also discussed. A true measure of the global migration is obtained, taking into account the fat remaining into or on the article. Determination of the fat using the iodine number, as reported by others, involves using a blank value that cannot be given with accuracy, and there is thus some degree of uncertainty. A variation of the BIT/MP principle, in which determination of the fat is carried out by measuring its glycerol content, is therefore suggested as an arbitration method.

REFERENCES

- (¹) PFAB, W. & K. BERNHART. *Deut. Lebensm. Rundschau*, **64**, 33 (1968).
- (²) BIT/MP. *Deut. Lebensm. Rundschau*, **68**, 37 (1972).
- (³) WILDBRETT, G., K. W. EVERS & F. KIERMEIER. *Z. Lebensm - Untersuch. - Forsch.*, **142**, 205 (1970).

La migration globale dans les denrées alimentaires grasses

E. BAUMGARTNER

Laboratoire cantonal pour le contrôle des denrées alimentaires et les objets usuels, Berne, Suisse

Dans presque tous les pays les autorités officielles de contrôles sont chargées par leur législation de surveiller le commerce des denrées alimentaires sous deux aspects:

- a. les denrées alimentaires ne doivent pas nuire à la santé;
- b. le consommateur ne doit pas être trompé sur la nature et la qualité de la denrée, surtout en ce qui concerne les impuretés.

En vue de la quantité des adjuvants utilisés pour la fabrication des matières plastiques qui peuvent entrer en contact avec les denrées alimentaires, le législateur a dû défendre tout d'abord l'utilisation des substances toxiques; celles-ci pourraient contaminer les denrées pendant le contact entre denrée et matériau plastique. Il a prévu dans un grand nombre de pays l'édition d'une liste positive qui de par sa nature devrait exclure toutes les substances dites nocives ou toxiques dans la mesure des concentrations de contamination.

Beaucoup des matières plastiques utilisées sous forme d'ustensils de fabrication, de ménage ou comme matériau d'emballage sont loin d'être insolubles dans les denrées alimentaires (comme le sont la plupart des produits macromoléculaires purs); il est donc indispensable de porter notre attention sur la solubilité des matériaux plastiques dans les denrées alimentaires et ceci pour la simple raison que le consommateur ne voudrait accepter dans les denrées alimentaires la présence de n'importe quelle quantité de substances même absolument inoffensives. Il découle de cette réflexion que la quantité des substances qui peut migrer dans les denrées alimentaires doit être limitée.

La fixation de cette limite aura toujours un certain caractère arbitraire, car on ne peut pas objectivement définir la limite au-dessus de laquelle le consommateur se sentirait trompé. Cependant il est indiscutable qu'une telle limite doit être fixée. Le conseil de l'Europe discute, dans ce sens, les 60 ppm.

Les deux qualités d'une matière plastique — la composition et la solubilité — dépendent l'une de l'autre par le facteur de la toxicité (ADI) des additifs; en d'autre terme, si on admet une solubilité assez grande, le nombre des additifs admis diminue. Par contre si l'on veut admettre des substances d'une certaine toxicité, il faut restreindre la solubilité.

Ce postulat nous mène directement à la question de la détermination de la quantité globale des substances susceptibles de migrer dans les denrées alimentaires. Il est connu que les denrées acqueuses ainsi que les denrées sèches sans qualités absorbantes ne posent pas de problèmes car on peut facilement trouver des solvants ou des substances simulatrices. En tout cas, personne ne contestera des différences éventuelles et certainement insignifiantes entre la solubilité déterminée en laboratoire dans les conditions standards et la solubilité des conditions pratiques. La situation se présente un peu différemment quand la denrée alimentaire est une graisse, une huile ou une denrée avec une teneur de graisse non-négligeable quant à son pouvoir solvant envers le matériau plastique. Aujourd'hui il est généralement accepté qu'il n'existe pas de solvant simulateur pour les huiles et les graisses et en même temps pour tous les matériaux plastiques. L'expérience de plusieurs années l'a montré clairement.

Il était donc indispensable de recourir aux substances grasses elles-mêmes et de trouver une méthode pour déterminer d'une façon directe ou indirecte la totalité des substances capables de migrer dans ce composant de beaucoup de denrées alimentaires. Cette idée fut déjà énoncée il y a une quinzaine d'années par Robinson (¹⁻⁴) qui recommandait la méthode indirecte. Elle proposa une méthode déterminant la solubilité de la matière plastique dans un solvant avant et après contact avec une huile. La différence peut être interprétée comme quantité soluble de la matière plastique migrée dans l'huile. Une correction a été faite pour l'huile immigrée dans la matière plastique en échange d'une partie des substances solubles.

La situation légale en Suisse nous a poussés à recourir à cette méthode, car nos laboratoires officiels de contrôles devaient de plus en plus disposer d'une méthode irréprochable, représentative et reproductible pour contrôler la migration globale des matériaux plastiques dans les matières grasses. Il fallait en même temps délivrer des certificats attestant qu'une matière plastique répondait aux exigences légales, c'est-à-dire que la migration globale ne dépassait pas la limite de 10 mg/dm².

Nos travaux se basaient sur ceux de Mme Robinson, dont la validité fut confirmée pour la première fois par Flückiger en 1968 (⁵). Surtout les travaux de Flückiger ont montré que les conditions de travail étaient un peu délicates et qu'il fallait bien élaborer les conditions optimales et précises permettant aux laboratoires cantonaux de reproduire facilement la méthode et d'obtenir des résultats juridiquement valables.

Différents chimistes et laborants ont prouvé par de nombreux essais la reproductibilité générale de la méthode. Permettez-moi de vous en rappeler brièvement le principe.

On plonge des pièces de matériau dans l'huile de tournesol à 40°C pendant 4 jours. Après ce traitement on les lave soigneusement avec de l'eau contenant un détergent pour éloigner toutes les traces d'huiles adhérant à la surface de la pièce. Ensuite on détermine la solubilité des deux groupes de pièces-tests dans le n-pentane en pesant le résidu d'évaporation de la solution de n-pentane. Si on dose l'indice d'iode des deux résidus et celui de l'huile de tournesol on peut calculer la teneur en huile immigrée dans le résidu du matériau traité à l'huile. En soustrayant le résidu des pièces traitées à l'huile (et corrigé par la quantité d'huile immigrée) de celui des pièces non traitées on obtient directement la quantité globale des substances migrées dans l'huile.

Nous avons contrôlé la méthode avec les 3 principaux hauts polymères, le PVC plastifié, le PS cristal et choc, le PE et le PP. Les résultats et les expériences peuvent être résumés comme suit.

1) Remarques sur l'exactitude de la méthode

D'abord il est à noter qu'en principe la plus grande exactitude de la méthode doit être exigée pour le domaine des valeurs limites légales, c'est-à-dire pour les 10 mg/dm² de la migration globale.

a) *Gravimétrie.* — Si l'on prend une pièce d'emballage en matière plastique d'une surface de 10 dm², la valeur limite sera 100 mg. Un tel résidu peut être pesé avec une exactitude suffisante. Même des résidus plus petits peuvent être pesés très exactement, si l'on pèse d'après toutes les règles de l'art.

b) *Extractions.* — Elles-mêmes sont d'une reproductibilité plutôt étonnante comme le montrent les résultats suivants, obtenus avec des PE de différentes qualités physiques (Tableaux 1-5).

TABLEAU 1

Densité	Solubilité dans l'huile en mg/dm ²	Valeur moyenne
0,916	17,4	17,6
	17,8	
0,924	9,4	9,6
	9,7	
0,950	0,9	1,1
	1,3	
0,960	0,9	1,2
	1,4	

Dimensions de la pièce 5 × 10 cm — Epaisseur 1,5 mm —
Durée de l'extraction avec le n-pentane 48 h — Meltindex 5.

TABLEAU 2

Meltindex	Solubilité dans l'huile en mg/dm ³	Valeur moyenne
0,3	25,3 26,9	26,1
7,0	42,7 43,6	43,2
20,0	73,4 75,2	74,3

PE d'un poids spécifique de 0,918.

TABLEAU 3

Durée du contact avec le n-pentane	Solubilité dans l'huile en mg/dm ³	Valeur moyenne
6	34,8 35,3	35,1
48	73,4 75,2	74,3
144	81,2 84,8 82,2 82,7	82,7
288	90,4 91,3 92,3 92,4	91,6

PE d'un poids spécifique de 0,918 et d'un meltindex de 20.
(Pour les dimensions des pièces voir Tableau 1)

Cette reproductibilité n'a pas changé après le contact avec l'huile de tournesol pendant 6 jours à 40°C. On a fait des essais analogues à ceux du Tableau 3.

TABLEAU 4

Durée de contact des pièces (traitées à l'huile) avec le n-pentane	Solubilité en mg/dm ³	Valeur moyenne
6	36,7 38,1	37,4
49	82,3 82,8	82,6
144	93,3 90,4	91,9
288	99,0 99,4	99,2

Même matériau que celui du Tableau 3.

c) *Titrimétrie*. — La burette micro permet de doser la solution de brome avec une exactitude suffisante d'au moins 1% relatif. La reproductibilité de la micro-méthode du Kaufmann ⁽⁶⁾ (micro-dosage de l'indice d'iode des extraits de pentane ainsi que de l'huile de tournesol) est très satisfaisante, ainsi que le démontrent les résultats du Tableau 5.

TABLEAU 5

Reproductibilité des indices d'iode

a) Détermination du titre de la solution de brome; volume initial de la solution d'après Kaufmann: 0,50 ml.		
b) Valeurs de titration; ml 0,01 N thiosulfate de sodium.		
	5,12	
	5,10	
	5,06	
	5,01	
	5,03	
Valeur moyenne: 5,06 ml \pm 0,06 ml		
c) Titration d'un résidu PVDC		
Pesée initiale mg	Indice d'iode	Valeur moyenne
77,2	8,5	8,4
	8,4	
	8,4	
	8,4	
	8,4	
38,6	8,4	8,5
	8,5	
	8,4	
	8,6	
	8,5	
7,7	10,5	9,7
	9,0	
	10,7	
	8,5	
3,9	9,9	10,0
	8,9	
	11,2	
	9,9	
	10,2	
d) Huile de tournesol		
Pesée initiale mg	Indice d'iode	Valeur moyenne
8,0	129,2	130,0
	130,2	
	130,0	
	130,9	
	129,9	

De ces valeurs découle que la reproductibilité de l'indice d'iode pour les extraits des matières plastiques est très satisfaisante dans le cas où les pesées initiales sont de quelques 10 mg.

2) Films en PVC et PVDC plastifiés (tuyaux exceptés).

Il ressort des essais d'immigration que dans le cas de ces deux matériaux plastiques, le n-pentane a le même pouvoir solvant que l'huile de tournesol, c'est-à-dire que les denrées alimentaires grasses. Après 2 jours l'huile de tournesol a dissout le même taux de plastifiants que le n-pentane. Il existe une nette différence dans le phénomène de l'immigration. Dans le cas du PVDC il n'y a pas d'immigration d'huile dans le réseau macromoléculaire. Probablement

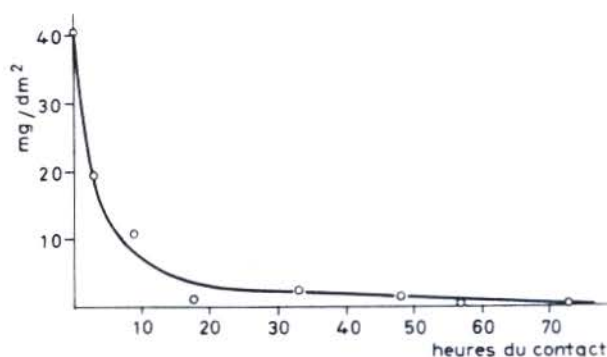


Fig. 1. — Extrait de pentane en fonction du contact d'un fi de PVC plastifié avec l'huile de tournesol.

les atomes de chlore, présents à des teneurs doubles vis-à-vis du PVC, empêchent la diffusion des triglycérides entre les chaînes macromoléculaires. Il aurait été intéressant de savoir pourquoi le n-pentane ne dissout pas le 100% des plastifiants ajoutés au PVC et PVDC et pourquoi l'huile de tournesol dissout exactement le même taux de plastifiant que le n-pentane. Etant donné le but plutôt pragmatique de nos travaux nous n'avons pas poursuivi ce problème plus loin, car la qualité simulatrice du n-pentane était suffisamment démontrée.

Les Figs. 1-3 montrent la migration des plastifiants dans l'huile de tournesol en fonction du temps de contact.

3) *PS cristal et PS choc.*

C'est surtout le PS choc qui a montré clairement qu'il n'y a aucune migration de substances potentiellement solubles du PS choc à l'huile de tournesol, même si la solubilité du PS choc dans le n-pentane atteint les

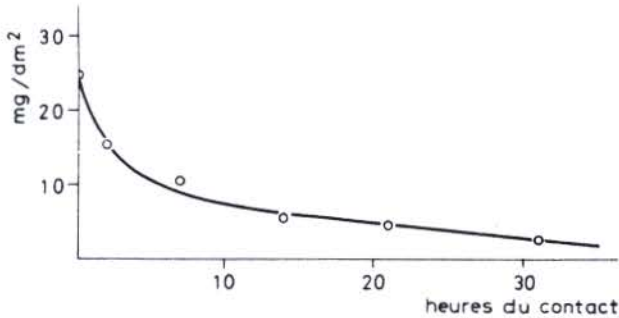


Fig. 2. — Extrait de pentane en fonction du contact d'un film de PVDC avec l'huile de tournesol.

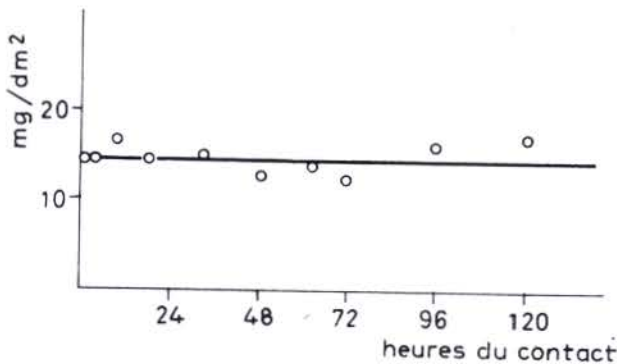


Fig. 3. — Extrait de pentane en fonction du contact d'un film de PS choc avec l'huile de tournesol.

150 mg/dm². Avec la méthode mise au point nous avons pu confirmer d'une façon exacte ce que Flückiger ⁽⁵⁾ avait déjà découvert après ses premiers essais. Du moment où nos essais confirmaient ces faits, nous avons supprimé en Suisse le test de solubilité dans les graisses pour les PS. L'inertie du PS choc contre l'huile de tournesol est démontrée par la Fig. 3.

Les PS choc, dont la solubilité dans le n-pentane est beaucoup plus grande (25 et 150 mg/dm²) se comportent de façon absolument analogue.

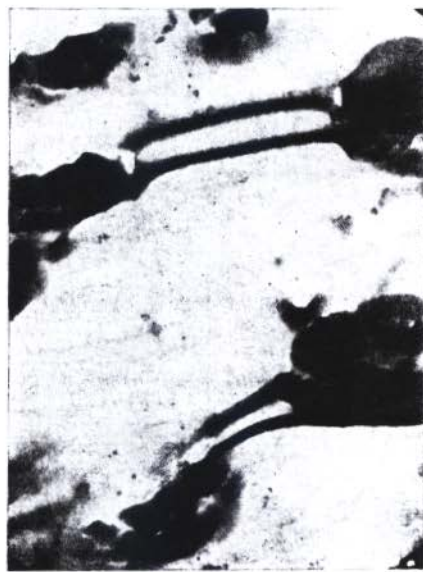
D'après une proposition du Dr. Pfab de la BASF nous avons fait des photos au microscope électronique du PS choc avant et après le traitement avec du n-pentane (Fig. 4). Ces photos montrent les effets plutôt osmotiques que solvant du n-pentane. On peut facilement s'imaginer que les triglycérides ne peuvent avoir cet effet de craquelure entre les particules de polybutadiène. C'était un argument de plus pour laisser tomber les essais de migration dans les denrées alimentaires grasses dans le cas des PS.

Les photos au microscope électronique montrent l'effet osmotique du n-pentane sur le PS choc. On voit clairement les ruptures dans le PS entre les particules de polybutadiène.



Agrandissement 5.000 ×

a



Agrandissement 10.000 ×

b

Fig. 4. — PS choc avant le contact avec le n-pentane (*a*) et après un contact de 6 heures avec le n-pentane à 20°C (*b*).

4) PE HD, PE LD et PP.

Les polyoléfines étaient certainement les matériaux plastiques les plus intéressants à soumettre à cette méthode. Et c'est avec eux qu'on a pu établir finalement la validité générale de la méthode pour les 3 catégories des matières plastiques mentionnées. La solubilité de ces matières est surtout

caractérisée par le taux de polyoléfines à bas poids moléculaire. Cette teneur en molécules relativement petites ne joue pas un rôle pratique chez les autres hauts polymères déjà discutés. Dès les premiers essais avec les polyoléfines nous avons cherché une relation entre la migration globale dans l'huile de tournesol et des qualités plus faciles à déterminer ou à obtenir. C'est ainsi que nous avons essayé d'établir des relations entre la migration globale d'une part et le poids spécifique du PE et son meltindex d'autre part. Dans certains cas nous avons pu déterminer des relations entre la migration globale et ces 2 paramètres. Par contre on a dû constater que ces relations n'étaient valables que pour un PE d'un seul système de polymérisation. De plus il a fallu admettre que même la manière d'après laquelle on fabriquait les pièces standards destinées à la mesure de la migration globale avait une très grande influence sur la solubilité dans l'huile de tournesol. De ce fait nous avons été contraints de renoncer à tout calcul de solubilité partant de paramètres connus. Finalement nous sommes retournés à notre principe primitif, c'est-à-dire à la mesure de la migration globale rien qu'avec le produit fini destiné à être mis dans le commerce.

Nous sommes persuadés que la méthode proposée par Robinson, élaborée par Flückiger et finalement mise au point par Brügger ⁽⁷⁾ nous permet de doser facilement la migration globale du matériau plastique dans la phase grasse d'une denrée alimentaire.

Il est clair et évident que les conditions de la méthode décrite ne seront pas toujours exactement celles de la pratique. Cependant il faut se rendre compte qu'il sera beaucoup plus facile d'établir des exceptions — si elles sont justifiées — que de laisser tous les principes de côté et de traiter chaque cas individuellement. D'après ce que je connais des principes juridiques, le législateur veut toujours établir en première ligne le principe général et ensuite tolérer des exceptions bien fondées.

Il me reste à dire que nous n'avons pas fait d'essais avec d'autres hauts polymères mais nous pensons que nous avons pu éclaircir au moins ce comportement des trois catégories les plus importantes de matières plastiques envers les graisses et ceci avec une méthode qui à notre avis pourra être déclarée comme une des méthodes officielles.

METHODES D'ANALYSE POUR LA DETERMINATION DE LA MIGRATION
GLOBALE DANS LES DENREES ALIMENTAIRES GRASSES (8)

Principe

On établit la solubilité d'une matière plastique dans le pentane avant et après un séjour d'une durée déterminée dans l'huile de tournesol. La quantité d'huile qui a pénétré dans le polymère pendant la durée du contact et qui est dissoute par l'extraction au pentane subséquente peut être calculée à partir des indices d'iode des extraits de pentane et de l'huile de tournesol. La différence entre l'extrait de pentane pur (sans immersion dans l'huile) et celui de l'extrait exempt d'huile obtenu après le séjour dans l'huile indique le degré de solubilité de la matière plastique.

Appareils

- Becher de 250 ml;
- ballon de 250 ml (bord rodé de 29 mm);
- bouchons à conserves de 1 litre avec couvercle rodé et fermeture à étrier;
- microburette de 1 ml (divisions de 1/100) avec dispositif d'admission latéral;
- burette à piston (10 ml) avec agitateur pendulaire pour le titrage du thiosulfate 0,01 N;
- pipettes graduées de 2, 5, 10 et 20 ml;
- pipettes jaugées de 1 ml;
- erlenmeyer de 25 ml à col rodé.

Réactifs

— *N-pentane*. — Le n-pentane épuré vendu dans le commerce contient des quantités considérables d'arômes tels que le benzène, le toluène, etc. Afin que ceux-ci n'exercent pas une influence incontrôlable sur les propriétés de solubilité du n-pentane, il convient de les séparer par distillation fractionnée du pentane.

Les produits de distillation de différentes livraisons et de différentes provenances ne se distinguent plus entre eux que par l'extinction à 200 nm. Du n-pentane optiquement pur (*pro analysi* de Merck) présentait, à 200 nm, une extinction de 0,4. Certains des pentanes vendus dans le commerce ne peuvent pas être purifiés au-delà d'une extinction de 1,5 à 200 nm, même par un traitement à l'acide sulfurique fumant. Nous n'avons trouvé aucune

explication à ces différences mais nous avons pu, en revanche, constater au cours d'un essai que cette impureté n'avait pratiquement aucune influence sur la solubilité de la matière plastique.

Solubilité du PE (en mg par dm²):

dans le pentane *pro analysi* de Merck, à extinction de 0,4 à 200 nm:

48,8; 49,5; 50,4; valeur moyenne: 49,6;

dans le pentane à extinction de 1,5 à 200 nm:

47,6; 46,8; 49,0; valeur moyenne: 47,8.

Les écarts ne dépassent pas la marge de dispersion inhérente à la méthode.

Il suffit donc que le pentane purifié réponde aux conditions suivantes: contrôle par l'ultra-violet (épaisseur de la couche 1 cm):

Longueurs d'ondes	Extinction
240-270 nm	< 0,01
220 nm	< 0,1
205 nm	< 2,0

— *Solution de n-brome d'après Kaufmann* ⁽⁶⁾. — Après un séchage de 12 heures à 130°C, mélanger environ 28 g de bromure de sodium pur à 200 ml de méthanol p.a. et secouer énergiquement afin d'obtenir une solution saturée. Laisser déposer et décanner la solution claire de méthanol. Ajouter goutte à goutte environ 0,6 ml de brome p.a. On obtient le titre, qui correspond à peu près à celui d'une solution d'iode 0,1 N, de la même manière que dans la détermination de l'indice d'iode des essais à blanc (voir page 406).

La solution reste plus longtemps constante si l'on emploie du bromure de sodium exempt d'eau. Si elle s'affaiblit, le titre pourra être ramené à sa valeur initiale par l'adjonction ultérieure de brome.

- solution de thiosulfate 0,01 N;
- solution à 10% d'iodure de potassium;
- solution d'amidon à 1%;
- solution à 0,5% de détergent (Vel);
- chloroforme p.a. de Merck;
- huile de tournesol.

Mode opératoire

Extrait de pentane.

— Découper des feuilles de 10 dm² chacune ou des plaques de 1 dm² (5×10 cm), les frotter soigneusement avec un chiffon et les plonger dans du pentane, où on les laissera reposer 48 heures à 20°C;

— prendre pour récipients des béciers à 250 ml que l'on placera dans des bocaux à conserves munis de couvercles, ce qui évitera, dans une large mesure, l'évaporation du solvant;

— introduire de préférence les feuilles pliées en accordéon dans le bécier, afin que toute la surface du plastique soit mouillée par le solvant;

— placer les feuilles ou les plaques dans le pentane de telle manière que leurs surfaces ne se touchent pas. Pour cela, mettre simplement entre elles des bâtonnets de verre de grosseur adéquate;

— le temps nécessaire écoulé, verser les solutions dans des ballons tarés de 250 ml (rincer une fois avec du solvant pur) et distiller le pentane sur un évaporateur rotatif;

— sécher les résidus 15 minutes à 105°C;

— après refroidissement dans le dessiccateur, peser les ballons. Les conditions de la première pesée ne seront obtenues de façon certaine qu'après un refroidissement de 15 heures (c'est-à-dire d'une nuit).

Traitement à l'huile.

— Préparer le plastique à examiner comme il est dit précédemment et le laisser reposer 6 jours à 40°C dans un bécier de 250 ml où le contact avec l'huile est assuré (à l'abri de la lumière, dans une étuve). La même huile peut être utilisée pour plusieurs examens à condition que l'on vérifie chaque fois l'indice d'iode;

— au moyen de papier Linsoft imbibé de solution détergente active, bien essuyer le plastique afin de le débarrasser de tout résidu d'huile;

— bien rincer au moyen d'eau distillée;

— tamponner soigneusement le plastique au moyen de papier Linsoft sec afin d'ôter toute trace d'eau;

— doser les substances solubles dans le pentane ainsi qu'il est dit précédemment.

Détermination de l'indice d'iode de l'huile comestible.

— Peser exactement, dans un ballon jaugé de 500 ml, 1,5 à 2,0 g d'huile et compléter avec du chloroforme, de sorte que 1 ml de cette solution corresponde à une quantité connue d'huile, entre 3 et 4 mg;

— introduire, au moyen d'une pipette, 2 ml de cette solution huileuse dans un erlenmeyer et ajouter au moyen de la microburette 0,8 à 1 ml de solution de brome exactement mesurée à 0,01 ml près;

— laisser reposer 10 minutes dans l'obscurité, puis mélanger à 0,2 ml de la solution à 10% d'iodure de potassium (utiliser une pipette graduée), puis titrer en retour, en prenant pour indicateur le thiosulfate de sodium et la solution d'amidon, l'iode libéré par l'excédent de brome;

— déterminer de manière analogue les valeurs de l'essai à blanc; pour cela, le séjour dans l'obscurité est naturellement superflu.

Calcul.

$$\text{Indice d'iode} = \frac{1,269 (b - a)}{P}$$

où:

b = solution de thiosulfate 0,1 N utilisée pour l'épreuve à blanc, en ml;*a* = solution de thiosulfate 0,1 N utilisée pour l'essai principal, en ml;*P* = pesée, en g;

poids moléculaire de l'iode = 126,9

Indice d'iode des extraits de pentane.

— Dans le ballon de 250 ml, dissoudre les extraits dans une quantité connue de chloroforme de telle sorte que 5 ml de la solution ainsi obtenue contiennent au moins 10 mg d'extrait;

— au moyen d'une pipette graduée, introduire 5, 10 ou 20 ml respectivement de cette solution de chloroforme dans un erlenmeyer;

— au moyen de la microburette, ajouter une proportion suffisante d'une quantité exactement mesurée de solution de brome pour que la solution de réaction présente encore une légère coloration jaune après le séjour dans l'obscurité. Cette coloration jaune garantit en effet un excédent de brome suffisant;

— laisser reposer les solutions 10 minutes dans l'obscurité, puis ajouter à chacune d'elles 0,2 ml de la solution d'iodure de potassium (utiliser une pipette graduée). Titrer en retour l'iode libéré par l'excédent de brome en utilisant comme indicateur le sulfate de sodium et la solution d'amidon;

— déterminer de manière analogue les valeurs de l'essai à blanc; le séjour dans l'obscurité est naturellement superflu pour cela;

— exécuter au moins 2 fois chaque essai de migration dans l'huile;

— déterminer l'indice d'iode à double pour chaque essai.

Calcul de la teneur en huile des extraits

Le calcul de la teneur en huile des extraits s'effectue d'après la formule suivante:

$$X = \frac{IPh - IP \cdot 100}{IH - IP}$$

$$q = \frac{PH \cdot X}{100}$$

où:

X = teneur en huile, en %, de l'extrait de pentane;*IP* = indice d'iode de l'extrait de pentane sans contact avec l'huile;*IH* = indice d'iode de l'huile pure;*IPh* = indice d'iode de l'extrait après contact avec l'huile;*q* = teneur en huile, en mg/dm²;*PH* = extrait de pentane après contact avec l'huile, en mg/dm².

Calcul de la teneur en substances solubles dans l'huile

$$H = P - (PH - q)$$

où:

- H = substances solubles dans l'huile, en mg/dm²;
 P = extrait de pentane, sans contact avec l'huile, en mg/dm²;
 PH = extrait de pentane après contact avec l'huile, en mg/dm²;
 q = teneur en huile, en mg/dm².

Remarques

La surface indiquée se rapporte toujours aux deux faces d'une plaque ou d'une feuille. La valeur indiquant la solubilité en mg/dm² n'est donc plus entièrement conforme à la réalité dans la mesure où une denrée alimentaire est susceptible de dissoudre, à partir d'un seul côté d'une feuille de plastique mince, toutes les substances sujettes à une migration. Lorsqu'il s'agit d'une feuille mince, la solubilité en mg/dm², calculée sur la base d'un essai au cours duquel les deux faces de la feuille sont mises en contact avec l'huile, est la moitié seulement de la solubilité potentielle dans une denrée alimentaire lors d'un contact avec une seule face de la feuille. En Angleterre on a imaginé, pour éviter ces erreurs, d'indiquer la solubilité des feuilles jusqu'à 0,5 mm d'épaisseur en % du poids du plastique examiné; ce n'est qu'au-delà de 0,5 mm d'épaisseur que la solubilité est indiquée par rapport à la surface. Cette limitation toutefois est arbitraire en raison des différences que présentent les coefficients de diffusion des diverses matières plastiques; en outre, cette formulation en % n'est pas toujours judicieuse car elle ne permet pas de tirer des conclusions quant à l'ampleur de la contamination de la denrée alimentaire en cause.

Les considérations suivantes sont à la base de la préférence accordée, finalement, au matériel à parois de moindre épaisseur:

— des examens de matière plastique exécutés à ce jour il ressort qu'il faut considérer comme techniquement inévitable la solubilité dans l'huile des feuilles de PVC souple et de PVDC qui, compte tenu, pour le calcul, des deux faces de la feuille, accusent une migration de substances solubles dans l'huile voisine de la limite de tolérance de 10 mg/dm²;

— ces feuilles toutefois sont très souvent combinées, pour l'usage pratique, à des récipients d'une autre matière (emballages pour la viande et les fruits), de sorte que la surface de contact entre la matière plastique et la denrée alimentaire est réduite d'au moins 50%;

— les autres feuilles en matière plastique de faible épaisseur comme par exemple le PE, le PP, le polyester, etc. présentent normalement un

degré de solubilité de beaucoup inférieur à la limite fixée de 10 mg/dm². Le risque de contamination dont peut être affecté le consommateur est donc, en moyenne, certainement très restreint.

— ainsi qu'il a été dit précédemment, la solubilité effective peut atteindre tout au plus le double du résultat obtenu en appliquant au calcul les mesures de simplification mentionnées. Ce facteur 2 ne tire pas à conséquence, même au point de vue toxicologique.

Résumé. — On décrit une méthode qui permet facilement et d'une façon simple de déterminer la migration globale des PVC et des polyoléfinés dans les denrées alimentaires grasses. Il est démontré que l'exactitude et la reproductibilité de la méthode correspondent aux exigences d'une méthode officielle. C'est pour cette raison qu'elle est proposée comme telle.

Summary (*Global migration into fatty foods*). — A method is proposed, which allows simple determination of the global migration from PVC and polyolefines into fatty foods. It is shown that the precision and the reproducibility meet the legal requirements. Therefore, this method is proposed as an official method.

REFERENCES

- (¹) ROBINSON, L., *Kunststoffe*, **47**, 265 (1957).
- (²) ROBINSON, L., *Kunststoffe*, **48**, 463 (1958).
- (³) ROBINSON, L., *Kunststoffe*, **55**, 235 (1965).
- (⁴) ROBINSON, L., *Verpackungs-Rundschau*, **12**, 96 (1970).
- (⁵) FLÜCKIGER, E. & C. RENTSCH. *Alimenta*, **2**, 41 (1968).
- (⁶) KAUFMANN, H. P. *Analyse der Fette und Fettprodukte*, Bd I, S. 572, Springer-Verlag, Berlin, 1958.
- (⁷) BRÜGGER, U. Thèse sur la migration globale, Université de Berne, 2-7-1971.
- (⁸) Manuel Suisse des denrées alimentaires, 5e, Vol. II.