

Influence des produits de dégradation des matériaux d'emballage sur les aliments : formation et diffusion du p-méthylbenzaldéhyde dans le polypropylène

Autor(en): **Roth, Thomas / Aebischer, Jean-Nicolas / Dudler, Vincent**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **91 (2000)**

Heft 2

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-981860>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Influence des produits de dégradation des matériaux d'emballage sur les aliments: formation et diffusion du p-méthylbenzaldéhyde dans le polypropylène

Thomas Roth et Jean-Nicolas Aebischer, Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg

Vincent Dudler, Arnold Kuchen et Hans Zimmermann, Office fédéral de la santé publique, Berne

Présenté le 2 février 2000, accepté le 9 mars 2000

Introduction

La fabrication des polymères modernes requiert l'emploi de nombreux additifs. Les matériaux plastiques utilisés dans l'emballage alimentaire ne font pas exception. Les additifs ont généralement une faible compatibilité avec les polymères et ont tendance à diffuser hors de l'emballage et à se retrouver dans les aliments. Ce problème d'origine technique a de toute évidence des conséquences sanitaires. La législation actuelle relative aux matériaux plastiques (européenne (1) et suisse (2)) repose sur le concept de liste positive. Cet inventaire énumère les substances (monomères et additifs) autorisées pour la fabrication de matériaux destinés à l'emballage alimentaire. Elle fixe aussi, pour certains produits, la teneur maximale dans le matériau d'emballage ou la concentration limite acceptable dans l'aliment emballé. D'une manière générale, la législation néglige le fait que, pendant leur fabrication et leur utilisation, les matières plastiques peuvent réagir et/ou se dégrader. En particulier, les additifs qui sont de par leur fonction (p. ex.: antioxydant, stabilisant lumière) prédestinés à réagir et à se transformer. Les fortes contraintes mécaniques et les hautes températures auxquelles sont soumis les matériaux plastiques pendant la mise en œuvre ainsi que certaines conditions d'utilisation (p. ex: chauffage dans un four à micro-ondes) peuvent très bien induire une modification chimique des additifs.

Les produits de réaction et de dégradation des additifs (3–5) ont déjà été bien étudiés dans le but de mieux comprendre les mécanismes de réaction et d'améliorer la stabilité des polymères. Par contre, leurs effets et implications dans le domaine de l'emballage alimentaire n'ont pas suscité un intérêt comparable. La contamination des conserves par les produits de réaction de l'éther bis(2,3-époxypropylique du 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane (BADGE) est un des exemples étudiés qui a montré les lacunes de la législation actuelle (6–7).

Récemment, un problème de contamination a été porté à notre connaissance par un manufacturier de matière plastique. Des morceaux d'ananas frais emballés dans leur jus présentaient un faux-goût provoqué par du *p*-méthylbenzaldéhyde (PMB). Cette substance a été supposée provenir de l'emballage: une coupe thermoformée à partir d'un film multicouche de polypropylène (PP) et de copolymère éthylène alcool vinylique (EVOH). En étudiant la formulation des divers matériaux utilisés dans la fabrication de l'emballage, il s'est avéré que l'utilisation d'un agent nucléant pouvait expliquer la présence de cet aldéhyde. Les agents nucléants sont des additifs qui favorisent la nucléation et provoquent une cristallisation rapide des polymères (8). Utilisés dans des polymères semi-cristallins comme le PP, ils diminuent la taille des cristaux (< 1 µm) et permettent d'augmenter certaines propriétés mécaniques (rigidité), de diminuer le temps des cycles de moulage des pièces. Mais l'avantage principal des agents nucléants pour le PP est d'en améliorer les propriétés optiques (transparence, brillance, ...). Les agents nucléants basés sur le sorbitol tel le bis(*p*-méthylbenzylidène)sorbitol (BMBS) sont une classe de substances organiques utilisées pour clarifier les PP. Ce type de produit possède des fonctions acétal qui peuvent s'hydrolyser à haute température en formant des aldéhydes (voir fig. 1). Ces derniers sont susceptibles de diffuser rapidement et de contaminer les aliments.

Le but de ce travail est de démontrer que le PMB trouvé dans les matériaux d'emballage provenait bien de la dégradation de l'agent nucléant et de mesurer les propriétés physiques de cet aldéhyde afin de modéliser sa migration dans les aliments.

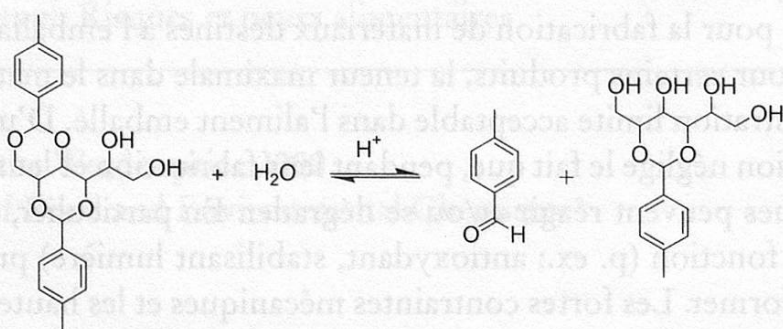


Figure 1 Hydrolyse du bis(*p*-méthylbenzylidène)sorbitol (BMBS)

Partie expérimentale

Matériaux d'essai et réactifs

bis(p-méthylbenzylidène)sorbitol (Irgaclear® DM, Ciba Specialty Chemicals Inc., Bâle)

p-méthylbenzaldéhyde 98 % (Fluka, Buchs)

iso-octane, hexane, acétone et diéthyléther de qualité *pro analysi*

film co-extrudé trois couches (PP-EVOH-PP), épaisseur 1,5 mm (Alma SA, Pensier)

film PP extrudé, épaisseur 300 µm (Alma SA, Pensier)

Appareillage

Thermobalance TGA/SDTA851° (Mettler-Toledo, Greifensee) couplée à un spectromètre de masse ThermoStar (Balzers Instruments)

GC Carlo Erba MegaSerie «MFC500» couplé à un spectromètre de masse VG autospec

Spectromètre infra-rouge FTIR (Perkin Elmer 1600)

Dosage du p-méthylbenzaldéhyde

0,1 g de l'additif est pesé dans un tube à essai. Le tube à essai est purgé, fermé et placé dans un bain d'huile à température constante pendant exactement 1 h. Après refroidissement, l'échantillon solide est extrait avec 4 ml d'acétone à température ambiante. La solution est placée 5 min dans un agitateur mécanique, 15 min dans un bain à ultrasons, puis est centrifugée pendant 5 min à 2500 t/min. 100 µl du centrifugat sont prélevés et complétés à 2 ml avec de l'hexane. Après filtration (chromafil PET 45/25), la concentration en PMB est analysée par CG-MS.

Stabilité thermique du bis(p-méthylbenzylidène)sorbitol

0,1 g de l'additif est pesé dans un tube à essai. Le tube à essai est purgé, fermé et placé dans un bain d'huile à température constante pendant exactement 1 h. Après refroidissement, l'échantillon solide est extrait avec 4 ml d'acétone à température ambiante, 5 min dans un agitateur mécanique et 15 min dans un bain à ultrasons. La solution est centrifugée pendant 5 min à 2500 t/min. 100 µl du centrifugat sont complétés à 2 ml avec de l'hexane, filtrés (chromafil PET 45/25). La concentration en PMB est analysée par CG-MS.

Préparation de films PP sursaturés en PMB

Des échantillons de 1 cm de côté sont découpés dans un film de PP et immergés dans du PMB pur. Le récipient est inertisé à l'argon, clos et étuvé à 110 °C pendant env. 90 min. Après refroidissement, les échantillons sont rincés brièvement à l'éther. Pour éviter toute oxydation de l'aldéhyde et sa transformation en acide p-méthylbenzoïque, les films sursaturés en PMB sont conservés sous atmosphère inerte.

Mesure du coefficient de diffusion du PMB dans le PP

Un film de PP vierge est placé entre deux films-source (sursaturé en PMB) et serré dans un étau à vis. Une pression constante est appliquée sur les films à l'aide d'une clef dynamométrique (moment de force 7 Nm). La cellule de diffusion est ensuite placée dans un four à température constante pendant une durée déterminée. Le film central est ensuite retiré, lavé à l'éther et son épaisseur contrôlée. La teneur en PMB dans le film est mesurée par spectrométrie infrarouge (FT-IR), en transmission, en utilisant les vibrations asymétriques (stretch) du noyau benzénique (1600 cm^{-1}). La mesure est recommencée (env. $10\times$) avec de nouveaux films en augmentant à chaque expérience le temps de diffusion jusqu'à ce que la concentration de PMB dans le film atteigne un plateau. Le coefficient de diffusion est ensuite calculé à partir des temps et concentrations en utilisant l'équation mathématique appropriée à cette géométrie (9) (voir résultats et discussion).

Mesure de la solubilité du PMB dans le PP

Après un temps de diffusion suffisamment long, la concentration dans le film égale la solubilité. Le dernier point mesuré dans les expériences de diffusion a été utilisé pour estimer la solubilité du PMB dans le PP. La teneur en PMB dans les films a été mesurée par thermogravimétrie (TG) en mode isotherme à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Résultats et discussion

Teneur en *p*-méthylbenzaldéhyde dans les matériaux

La concentration de PMB a été mesurée dans les matériaux ayant servis à la fabrication de l'emballage contaminé: une coupe de forme hémisphérique (diamètre: 70 mm, hauteur: 50 mm) produite par thermoformage d'un film thermoplastique. Celui-ci est réalisé par coextrusion simultanée de quatre matériaux et est formé de trois couches (fig. 2). Les deux couches externes en PP sont collées au film central de EVOH (10) par un film adhésif thermofusible (copolymère greffé de PP et d'anhydride maléique).

Les résultats figurant dans le tableau 1 montrent que le PMB est bien un contaminant du film coextrudé et qu'on le trouve aussi dans le PP formant la surface interne du film PP-1. Il est par contre absent du second type de PP et des autres matériaux.

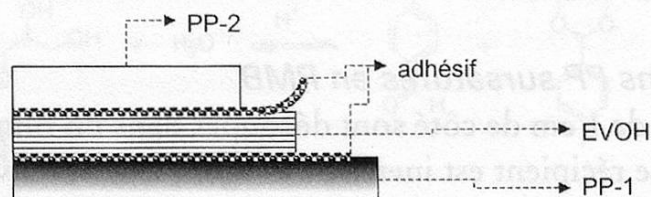


Figure 2 Structure du film coextrudé

Tableau 1

Concentration du p-méthylbenzaldéhyde dans les matériaux de départ

	<i>n</i>	Concentration (ppb)
Film coextrudé PP/EVOH/PP	5	163 ± 30
PP (1)	2	173 ± 28
PP (2)	2	n.d.
EVOH	2	n.d.
PP modifié (adhésif)	2	n.d.

légende: *n* = nombre d'échantillons; n.d. = non détecté (limite de détection: 40 ppb)

En comparant les compositions déclarées par les fabricants pour chaque matière première, il s'est avéré que seul le PP(1) contenait du BMBS. Cet agent nucléant possède des fonctions acétal qui peuvent s'hydrolyser à haute température en présence d'acide. La mise en œuvre des thermoplastes se fait à des températures nettement supérieures au point de fusion (entre 230–280 °C pour l'extrusion de PP). A cette température une dégradation oxydative partielle des chaînes de polymère est inévitable. Elle produit rapidement des fonctions acides et des traces d'eau (11). Une formation de PMB selon la réaction décrite à la figure 1 est donc une hypothèse plausible.

La concentration nominale du BMBS dans le PP-1 est de 2000 ppm. On en déduit qu'environ 0,01 % de la masse de l'additif se dégrade pendant la première extrusion nécessaire à l'incorporation des additifs dans le PP. Les concentrations mesurées dans le film varient de 120 à 190 ppb. L'écart-type (16–18 %) est quelque peu élevé ; il peut s'expliquer par l'hétérogénéité des matériaux analysés qui influence le taux d'extraction. En effet, le PP est par nature un matériel semi-cristallin et les additifs inclus dans la phase cristalline sont difficiles à extraire. La teneur en PMB dans le film PP/EVOH/PP et dans PP-1 est similaire. Comme le PP-1 ne représente que 1/3 environ de la masse totale du film, ce résultat indique que le PMB continue de se former lors de la coextrusion du film et soutient l'hypothèse de départ d'une réaction à haute température.

Stabilité thermique du bis(p-méthylbenzylidène)sorbitol

Afin de démontrer l'hypothèse de l'hydrolyse de l'agent nucléant lors de l'extrusion, nous avons étudié la stabilité thermique de la substance pure par différentes approches expérimentales. La thermogravimétrie (TG) couplée à la spectrométrie de masse (MS) permet de mesurer les pertes de masse sur une thermobalance et d'analyser simultanément les composés volatils avec un spectromètre de masse. Lors du chauffage du bis(p-méthylbenzylidène)sorbitol, une perte de masse est observée à partir de 200 °C. La diminution du poids s'accélère avec l'augmentation de la température jusqu'à la disparition complète du produit (fig. 3A). Le courant ionique mesuré sur le pic moléculaire du PMB ($m/z = 120$) reste stable jusqu'à 250 °C environ puis augmente de manière exponentielle (fig. 3B). En répétant l'expérience en

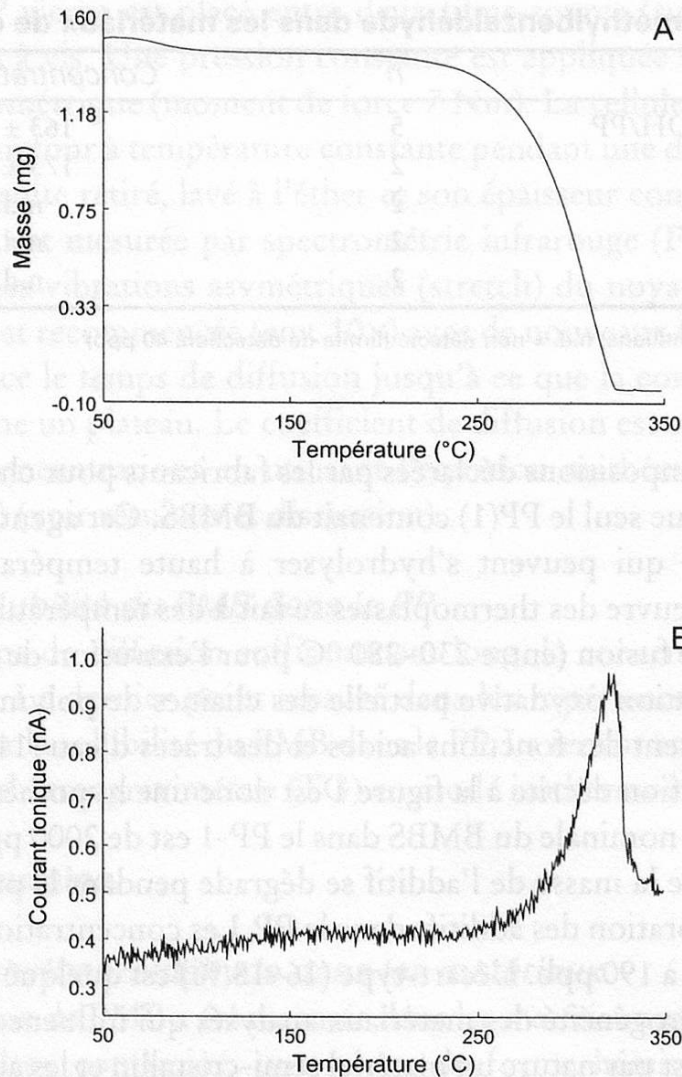


Figure 3 Stabilité thermique du BMBS mesurée par TG-MS

A) thermogramme obtenu avec une rampe cinétique de 5 °C/min

B) courant ionique mesuré par MS du pic $m/z = 120$

mode isotherme à 250 °C, on observe une perte de masse linéaire (fig. 4A). Cette observation est typique d'une évaporation à température constante. Comme le point de fusion de l'agent nucléant se situe entre 250–265 °C, on peut estimer que la perte de masse est due principalement à l'évaporation de l'agent nucléant. Le courant ionique simultané (fig. 4B) atteint un maximum au départ du mode isotherme, puis décroît et se stabilise. Ces mesures TG-MS soutiennent l'hypothèse de la dégradation. Néanmoins, elles ne permettent pas de confirmer la formation de PMB. En effet, le spectre MS du BMBS recouvre celui du PMB. Comme le quadrupôle de l'appareil mesure uniquement les masses inférieures à $m/z = 300$, il n'est pas possible d'observer le pic moléculaire du BMBS à $m/z = 386$. Il est donc impossible de savoir si le courant ionique enregistré sur $m/z = 120$ est réellement dû à un dégagement de PMB dans la thermobalance. La possibilité que le pic à $m/z = 120$ provienne de BMBS

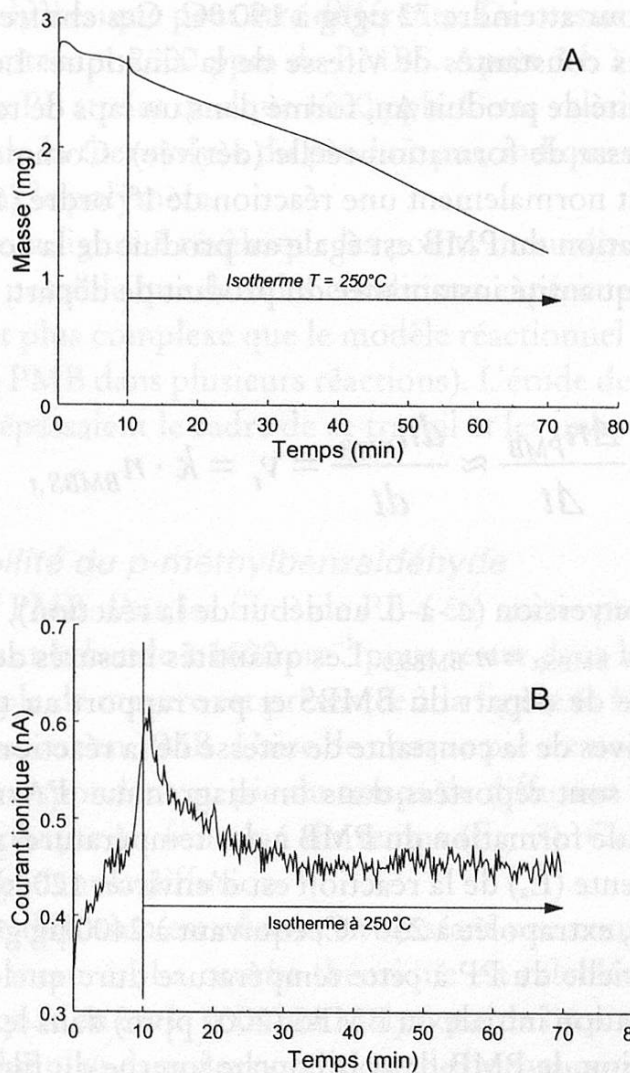


Figure 4 **Stabilité thermique du BMBS mesurée par TG-MS**

A) thermogramme en mode isotherme à 250 °C

B) courant ionique mesuré du pic $m/z = 120$

fragmenté dans la chambre de ionisation du MS ne peut pas être exclue. De plus, la faible sensibilité de ce spectromètre de masse limite la comparaison de la perte de poids et du courant ionique à des températures élevées.

Dans une autre série de mesures, du BMBS a été chauffé pendant 1 heure dans un tube à essai hermétiquement fermé. Après refroidissement, le mélange réactionnel est extrait, puis analysé par CG-MS. Cette méthode permet non seulement de mesurer avec une grande sensibilité la quantité de PMB formé, mais aussi d'estimer la constante de vitesse de la réaction aux conditions expérimentales. Les résultats représentés graphiquement sur la figure 5 confirment les indications apportées par les expériences TG-MS et démontrent que le BMBS se décompose bien en formant du PMB.

Cette décomposition est déjà observée à des températures bien inférieures à celles appliquées pendant l'extrusion d'un PP (230–280 °C). A 170 °C, la quantité de

PMB produite est de 15 µg/g BMBS. La formation de PMB augmente rapidement avec la température pour atteindre 72 µg/g à 190 °C. Ces chiffres peuvent aussi être interprétés comme des constantes de vitesse de la cinétique. Lors de la formation d'un produit, la quantité de produit Δn , formé dans un laps de temps Δt , est une approximation de la vitesse de formation réelle (dérivée). Comme la cinétique d'hydrolyse des acétals suit normalement une réaction de 1^{er} ordre (12), on peut estimer que la vitesse de formation du PMB est égale au produit de la constante de vitesse k de la réaction et de la quantité instantanée du produit de départ.

$$\frac{\Delta n_{PMB}}{\Delta t} \approx \frac{dn_{PMB}}{dt} = v_t = k \cdot n_{BMBS,t}$$

A faible taux de conversion (c.-à-d. au début de la réaction), la concentration du BMBS change peu et $n_{BMBS,t} = n_{BMBS,0}$. Les quantités mesurées de PMB, normalisées par rapport à la masse de départ du BMBS et par rapport au temps de chauffage, sont donc représentatives de la constante de vitesse de la réaction. Les valeurs exprimées en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ sont reportées dans un diagramme d'Arrhenius (fig. 5) afin d'extrapoler la vitesse de formation du PMB à des températures plus hautes. L'énergie d'activation apparente (E_a) de la réaction est d'environ 120 kJ/mol. La constante de formation du PMB, extrapolée à 250 °C, équivaut à 2400 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ou $6,7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Une extrusion industrielle du PP à cette température dure quelque 20 s. En tenant compte de la concentration initiale du BMBS (2000 ppm) dans le PP(1), on peut évaluer que la concentration de PMB dans la couche interne du film coextrudé sera de 30 ppb. Cette estimation est bien inférieure aux valeurs mesurées dans les matériaux

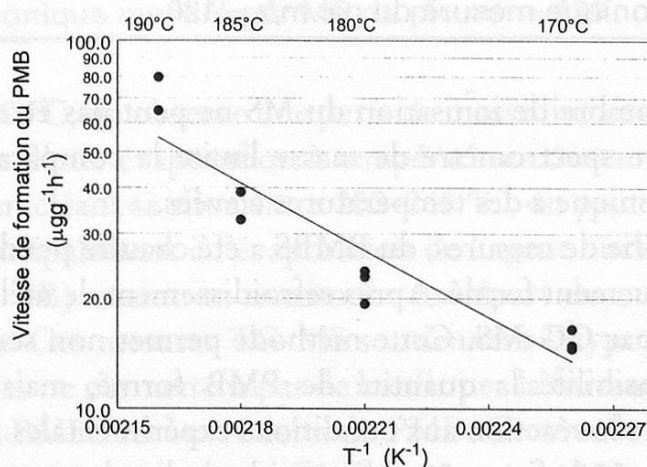


Figure 5 Cinétique de formation de p-méthylbenzaldéhyde en fonction de la température

de départ (cf. tableau 1). La stabilité thermique d'un produit pur ou en «solution» dans une matrice polymérique peut être différente. Des essais similaires ont été réalisés sur le PP(1) contenant 2000 ppm de BMBS. Après 3 h à 180 °C, la concentration du PMB dans le PP atteint quelque 1000 ppb. Cette valeur, comparée aux quantités mesurées lors de la thermolyse du produit pur, indique que la dégradation est plus importante dans le polymère.

L'observation de la figure 5 révèle que les points mesurés s'écartent de la droite de régression. Il est possible que dans les conditions expérimentales utilisées, la formation du PMB soit plus complexe que le modèle réactionnel de 1^{er} ordre considéré (p.ex.: formation de PMB dans plusieurs réactions). L'étude des mécanismes de thermolyse du BMBS dépassaient le cadre de ce travail et les investigations n'ont pas été poursuivies.

Diffusion et solubilité du p-méthylbenzaldéhyde

La diffusion du PMB dans les films de PP a été suivie par spectrométrie infrarouge (IR) en utilisant la bande à 1600 cm⁻¹ pour rester dans la plage dynamique du détecteur. Un exemple de mesure est présentée à la figure 6. L'aire sous le pic IR est proportionnel à la teneur en PMB. L'aire de chaque pic est normalisée par rapport à l'aire maximale (correspondant au pic du temps de diffusion le plus long), puis reportée dans un graphique en fonction du temps (fig. 7). Celui-ci représente l'absorption du PMB pendant la diffusion.

Le coefficient de diffusion est obtenu en ajustant une courbe de diffusion théorique sur les points mesurés. La courbe théorique est calculée avec l'équation de la figure 8 (9). Cette équation est la solution analytique de l'équation de Fick pour une diffusion dans un film plan dans des conditions de bornes correspondantes au montage expérimental utilisé.

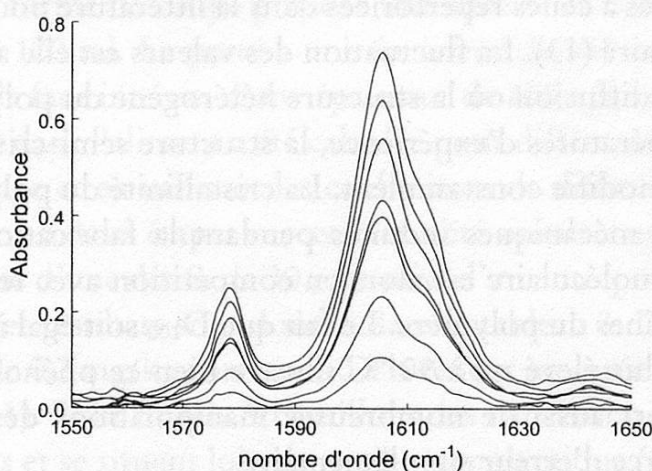


Figure 6 **Spectres IR d'un film de PP pendant la diffusion du PMB à 50 °C.** Mesures à 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5,5 h et 14 h

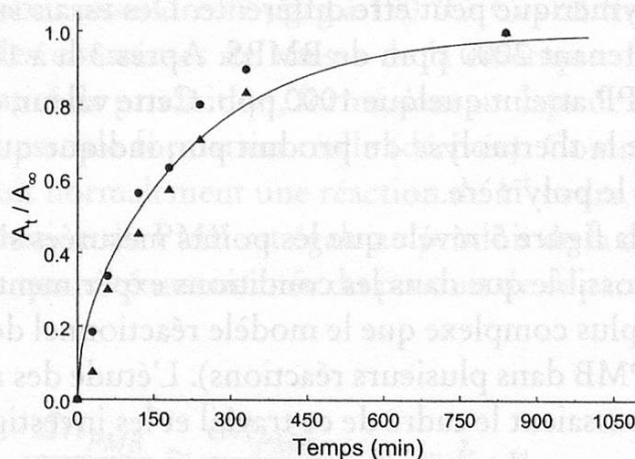


Figure 7 **Courbe d'absorption du PMB par le PP à 50 °C: points mesurés dans deux expériences indépendantes et courbe théorique pour un $D = 6,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$**

$$\frac{A_t}{A_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} D t\right)$$

Figure 8 **Solution analytique de l'équation de Fick pour un film plan.** A_t concentration du diffusant dans le film au temps de diffusion t , A_∞ = concentration du diffusant après un temps de diffusion infini, D = coefficient de diffusion, L = épaisseur du film, t = temps de diffusion

Les coefficients de diffusion mesurés sont répertoriés dans le tableau 2. Les valeurs sont comparables à celles répertoriées dans la littérature pour des molécules de même poids moléculaire (13). La fluctuation des valeurs est elle aussi dans la norme pour des mesures de diffusion où la structure hétérogène du polymère joue un rôle important. Aux températures d'expérience, la structure semi-cristalline du PP n'est pas statique mais se modifie constamment. La cristallinité du polymère augmente et certaines contraintes mécaniques induites pendant la fabrication des films se relaxent. La diffusion moléculaire est alors en compétition avec les mouvements microscopiques des chaînes du polymère. Le fait que D_{100} soit égal à D_{90} et que l'écart-type à 100 °C soit plus élevé qu'à 90 °C illustre bien ce phénomène. La méthode expérimentale requiert aussi de nombreuses manipulations des échantillons, qui peuvent être une source d'erreur supplémentaire.

Les coefficients de diffusion suivent une relation d'Arrhenius. L'énergie d'activation de la diffusion ($E_a = 48,6 \pm 7,6 \text{ kJ/mol}$) et le facteur pré-exponentiel ($\ln D_0 = 0,4 \text{ cm}^2/\text{s}$) ont été obtenus par une régression linéaire sur les valeurs mesurées entre

Tableau 2

Coefficient de diffusion et solubilité du p-méthylbenzaldéhyde dans le PP mesurés à différentes températures

(°C)	n	Diffusion		Solubilité
		D (cm ² /s)	Ecart-type (%)	S (g/gPP)
100	3	4,20 10 ⁻⁸	26,5	–
90	3	4,17 10 ⁻⁸	16,8	–
80	3	1,78 10 ⁻⁸	5,4	–
70	3	2,27 10 ⁻⁸	14,1	0,062
50	2	6,50 10 ⁻⁹	16,9	0,047
40	2	2,53 10 ⁻⁹	7,8	0,039

légende: n = nombre de mesures

40 et 90 °C. Le coefficient de diffusion extrapolé à température ambiante vaut $D_{20} = 8,76 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

La solubilité du PMB dans le PP a été mesurée entre 40 et 70 °C simultanément aux mesures de diffusion en utilisant l'absorption au dernier temps de diffusion. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 2. Les solubilités suivent une relation de Van't Hoff. Par régression linéaire, on obtient l'enthalpie de dissolution du PMB dans le PP ($\Delta H_s = 13,4 \text{ kJ/mol}$) et le facteur pré-exponentiel ($\ln S_0 = 1,91 \text{ g/g}$). Par extrapolation, la solubilité à température ambiante est estimée à: $S_{20} = 0,028 \text{ g/g}$ de PP. Cette valeur est bien supérieure aux concentrations mesurées dans le film coextrudé et le PP d'origine (tableau 1). Elle indique que le PMB n'a pas tendance à migrer spontanément hors du polymère (phénomène de «bloomings»). Une évaporation continue du PMB dans l'air ne peut cependant pas être exclue bien que la pression de vapeur soit faible ($T_{\text{eb}} = 204 \text{ °C}$ à 760 mmHg).

Simulation mathématique de la contamination

L'emballage en forme de coupe possède une surface de contact de 113 cm² pour une contenance de 100 ml. La paroi a une épaisseur de 500 microns et on suppose que seul le PP sur la face interne, d'une épaisseur de 200 microns, est contaminé. La migration du PMB dans l'aliment a été calculée pour différents niveaux de contamination de l'emballage et en utilisant les coefficients de diffusion mesurés du PMB. Une contamination en deux étapes successives a été simulée: un remplissage à chaud (100 °C) de la coupe d'une durée de 30 min suivi d'un entreposage de 24 h à température ambiante. Les résultats sont donnés dans le tableau 3. Le niveau de contamination le plus bas de 0,2 mg/kg correspond à la teneur mesurée dans les matériaux de départ (cf. tableau 1). Pour de tels échantillons, les concentrations finales dans l'aliment restent faibles et se situent loin du seuil organoleptique (14) démontré pour ce produit (100–200 ppb). Les 3 ppb calculés correspondent à 74 % de la masse totale du PMB initialement présent dans l'emballage. Il n'est donc pas possible, même avec une migration complète du contaminant, d'atteindre le niveau détection. Par contre,

Tableau 3

Contamination simulée du PMB. Concentrations calculées en fonction de la teneur de départ dans l'emballage et des conditions de migration

Emballage (mg/kg)		Concentration PMB				
		0,2	1	5	10	20
Aliment (µg/kg)	30 min/100 °C	2	10	50	100	199
	24 h/20 °C	1	5	25	51	102
Total		3	15	75	151	301

à partir d'une concentration de 10 mg/kg dans l'emballage, la teneur simulée en PMB dépasse les 100 ppb.

Comme la teneur en PMB dans le film coextrudé n'est pas suffisante pour expliquer la contamination de l'aliment (200 ppb mesurés (15)) il est possible que les concentrations de PMB mesurées dans les matériaux (tableau 1) soient sous-estimées, à cause d'une évaporation du PMB dans le temps écoulé entre la fabrication des matériaux et l'analyse. Ce laps de temps n'étant pas connu, il n'a pas été possible de tenir compte de cette perte dans les simulations. Une autre hypothèse plausible est que la concentration de PMB ait augmenté lors de la fabrication des coupes (thermoformage). Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir des coupes contaminées et de vérifier cette hypothèse.

Il est intéressant de constater que l'entreposage à température ambiante donne des valeurs presque aussi hautes que lors de l'étape de remplissage à chaud. Cela montre clairement que la diffusion à température ambiante est rapide et qu'une migration de la totalité du PMB dans l'aliment est quasi certaine pour ce type d'emballage.

Conclusion

Les résultats présentés montrent que le BMBS n'est pas stable aux températures utilisées pendant la mise en œuvre des matières plastiques. Au-dessus de 170 °C, le BMBS s'hydrolyse en formant du PMB qui, par diffusion, contamine les aliments. Une simulation mathématique de la migration réalisée avec les coefficients de diffusion mesurés du PMB indique qu'une contamination rapide à température ambiante est possible. La modélisation mathématique montre qu'une concentration d'environ 10 ppm dans le matériau (pour un emballage présentant un rapport surface/volume de 1) est nécessaire pour atteindre une teneur en PMB détectable dans l'aliment. Les conditions expérimentales (mise en œuvre du polymère) permettant d'atteindre cette charge dans le matériau n'ont pas été complètement élucidées et feront l'objet d'une étude ultérieure.

L'importance sanitaire de ce problème particulier doit être relativisée. Les méthyl-benzaldéhydes sont des substances utilisées comme arômes alimentaires (16). Le risque encouru par la consommation d'une petite quantité de PMB est donc insignifiant. Mais la loi spécifie que les matériaux d'emballage ne doivent pas altérer les caractères organoleptiques des denrées alimentaires. Un tel cas n'est donc pas négligeable. Des matières premières différentes ou des paramètres de fabrication moins sévères permettront de résoudre simplement ce problème. D'une manière plus générale, cette étude montre surtout que la dégradation des additifs se pose en problème potentiel. Les additifs ont un rôle de plus en plus important dans les matières plastiques où ils permettent d'obtenir des propriétés nouvelles. L'apparition de cas de contamination similaire est donc prévisible. La législation sur les plastiques néglige le fait que les substances de départ autorisées se transforment. Elle règle le problème de la migration des produits de dégradation en spécifiant des exigences générales pour l'emballage et en fixant une limite de migration globale. Ce concept sécuritaire agit en aval du problème; il est sans doute insuffisant au regard de l'évolution rapide de l'emballage alimentaire plastique. Une approche modifiée, tenant compte des produits de dégradation devra être proposée si l'on veut satisfaire les exigences toujours plus élevées de la sécurité alimentaire.

Remerciements

Les auteurs remercient Monsieur *Michel Pittet* de la maison Alma SA pour l'aide technique apportée et les nombreuses discussions scientifiques.

Résumé

La stabilité thermique d'un agent nucléant du polypropylène, le *bis(p-méthylbenzylidène)sorbitol*, a été étudié entre 170 et 250 °C. Les résultats montrent que cet additif s'hydrolyse aux températures de mise en œuvre du polymère et forme du *p*-méthylbenzaldéhyde (PMB). La solubilité et le coefficient de diffusion du PMB ont été mesurés dans le polypropylène entre 40 et 100 °C. La contamination de l'aliment a été simulée mathématiquement pour les phases de conditionnement et d'entreposage. La migration du PMB à température ambiante dans le PP est rapide et un transfert complet de la substance est probable.

Zusammenfassung

Die thermische Stabilität eines Nukleierungsmittels für Polypropylen, *Bis(p-methylbenzyliden)sorbitol*, wurde im Temperaturbereich von 170–250 °C studiert. Die Resultate zeigen, dass dieses Additiv bei den Verarbeitungstemperaturen des Kunststoffes teilweise zu *p*-Methylbenzaldehyd (PMB) hydrolysiert. Die Löslichkeit und der Diffusionskoeffizient von PMB in Polypropylen wurden bei 40–100 °C bestimmt. In einem mathematischen Modell wurde die Verunreinigung des Lebensmittels als Funktion von Anfangskonzentration, Temperatur und Zeit simuliert. Schon bei Raumtemperatur migriert PMB in Polypropylen rasch und ein

vollständiger Transfer der Substanz von der Verpackung ins Lebensmittel ist wahrscheinlich.

Summary «The Degradation Products of Packaging Materials and Their Influence on Foodstuffs: Formation and Diffusion of p-methylbenzaldehyde in Polypropylene»

The thermal stability of a polypropylene nucleating agent [*bis(p-methylbenzylidene)sorbitol*] was studied between 170–250 °C. Results show that this additive hydrolyses and forms *p-methylbenzaldehyde* (PMB) at processing temperature of polypropylene. The solubility and diffusion coefficient of PMB were measured in the temperature range 40–100 °C. A mathematical simulation of food contamination was carried out for conditioning and storage phase. Even at room temperature, the migration in PP is rapid and a complete transfer of PMB to the food can be predicted.

Key words

Degradation, Nucleating agent, Migration, Additive, Packaging, Off-flavor

Bibliographie

- 1 Directive 90/128/CEE (Journal officiel n° L 075 du 21/03/1990) et ses modifications (92/39/CEE ; 93/9/CEE ; 95/3/CEE ; 96/11/CE ; 99/91/CE).
- 2 Ordonnance sur les matières plastiques du 26 juin 1995 (OPla, RS 817.041.1).
- 3 *Pospíšil, J.*: The key role of antioxidant transformation products in the stabilization mechanisms - a critical analysis. *Polym. Deg. Stab.* **34**, 85–109 (1991).
- 4 *Klemchuk, P.P.* and *Hornig, P-L.*: Transformation products of hindered phenolic antioxidants and colour development in polyolefins. *Polym. Deg. Stab.* **34**, 333–346 (1991).
- 5 *Al-Malaika, S.* and *Issenbuth, S.*: The antioxidant role of α -tocopherol in polymers-III nature of transformation products during polyolefins extrusion. *Polym. Deg. Stab.* **65**, 143–151 (1999).
- 6 *Biedermann, M., Grob, K., Bronz, M., Curcio, R. Huber, M.* and *Lopez-Fabal, F.*: Bisphenol-A-Diglycidyl Ether (BADGE) in edible-oil-containing canned foods:determination by LC-LC-fluorescence detection. *Mitt.Gebiete Lebensm. Hyg.* **87**, 547–558 (1996).
- 7 *Biedermann, M., Bronz, M., Bürchler, B., Grob, K., Keller, F. Neukom, H.-P., Richard, N.* and *Spinner, Ch.*: Reaction products of Bisphenol-A-Diglycidyl Ether (BADGE) and Bisphenol-F-Diglycidyl Ether (BFDGE) with hydrochloric acid and water in canned foods with aqueous matrix - 2. Results from a survey of the swiss market. *Mitt.Gebiete Lebensm. Hyg.* **90**, 195–210 (1999).
- 8 *Jansen, J.*: Plastics additives. In: Gächter, R, and Müller, R.H., (ed.) *Nucleating agents for partly crystalline polymers.* 2nd ed., p. 671, Carl Hanser Verlag, München 1985.
- 9 *Crank, J.*: *The mathematics of diffusion.* Clarendon Press, Oxford 1967.
- 10 Le film central EVOH est utilisé pour ses propriétés de barrière aux gaz.
- 11 *Iring, M.* and *Tüdös, F.*: Thermal oxidation of polyethylene and polypropylene: Effects of Chemical structure and reaction conditions on the oxidation process. *Prog. Polym. Sci.* **15**, 217–262 (1990).
- 12 *March, J.*: *Advanced organic chemistry: Reactions, mechanisms, and structure,* 2nd ed., p. 344. MacGraw-Hill Kogakusha, Tokyo 1977.

- 13 Flynn, J.H.: A collection of kinetic data for the diffusion of organic compounds in polyolefins. *Polymer* **23**, 1235–1344 (1982).
- 14 Piantini, U.: Testing report CAR993. Ecole d'Ingénieurs du Valais, 1999. (communication privée de ALMA SA).
- 15 Nijssen, L.M. and Jetten, J.: Investigation into the cause of an off-flavor in pine apple, TNO, Nutrition and Food Research Institute, Netherlands, 1999. (communication privée de ALMA SA).
- 16 US Code of Federal regulations, 21 CFR §175.515.

Adresse du correspondant: Dr Vincent Dudler, Office fédéral de la santé publique, Section pesticides et matériaux plastiques, CH-3003 Berne, E-mail: vincent.dudler@bag.admin.ch.