

Kaedah pengesanan sebatian kimia mudah bermigrasi daripada pembungkus ke makanan (Method to detect easy migrate chemical from packaging material to food)

Mohd Nazrul Hisham Daud, Mohd Lip Jabit,
Syarajatul Erma Khalid, Hasnisa Hashim, Sharizan Ahmad
dan Nurul Nabilah Mohd Fiteri

Pengenalan

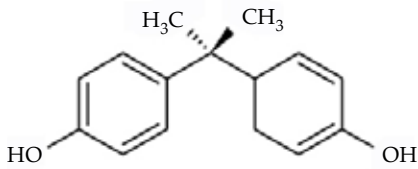
Aplikasi pembungkusan produk makanan sangat penting untuk memanjangkan jangka hayat produk dan memastikan keselamatan makanan daripada agen semula jadi seperti udara yang boleh menyebabkan kemerosotan kualiti produk. Dalam proses pembuatan bahan pembungkusan makanan secara komersial, bahan kimia sampingan biasanya digunakan untuk menambah kekuatan fizikal, fleksibiliti, warna, jangka hayat dan rupa bentuk produk pembungkus. Oleh kerana bahan kimia ini tidak terikat dalam rangkaian utama komponen bahan pembungkusan, maka ia boleh bermigrasi ke dalam makanan yang berhubung dengannya. Walaupun kombinasi bahan kimia di dalam bahan pembungkus berada pada fasa pepejal, faktor seperti peningkatan suhu, kepolaran cecair, pH dan tekanan mekanikal boleh menggalakkan proses migrasi sebatian kimia ke dalam produk makanan.

Terdapat banyak kajian menerangkan sebatian kimia ini boleh memberi kesan kepada kesihatan manusia. Secara umumnya, terdapat sebahagian sebatian kimia yang bersifat toksik serta memberi kesan negatif kepada sistem tubuh manusia. Oleh yang demikian, pengesanan migrasi bahan kimia daripada bahan pembungkus ke dalam makanan adalah penting bagi memastikan makanan yang dibungkus selamat untuk dimakan. Oleh itu, teknik analisis bagi tujuan pengesanan bahan kimia ini perlu dititikberatkan bagi menjamin keselamatan makanan.

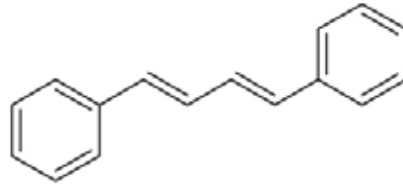
Sebatian kimia mudah bermigrasi

Antara sebatian kimia utama yang telah dilaporkan mudah bermigrasi daripada pembungkus ke dalam makanan ialah bisphenol A, *trans,trans*-1,4-difenil-1,3-butadiena, 12-aminododekanolaktam, irganoks 1076 dan irgafos 168. Struktur kimia bagi kesemua bahan kimia ini ditunjukkan seperti dalam *Gambar rajah 1*.

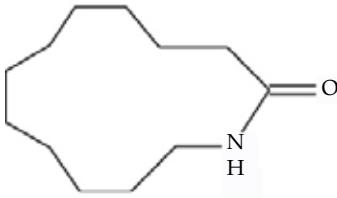
Antara bahan kimia utama tersebut, bisfenol A (BPA) merupakan monomer bagi plastik mendominasi sebagai bahan kimia yang kerap dilaporkan bermigrasi daripada bahan pembungkus ke dalam produk makanan. BPA telah digunakan secara meluas di dalam pembungkus makanan



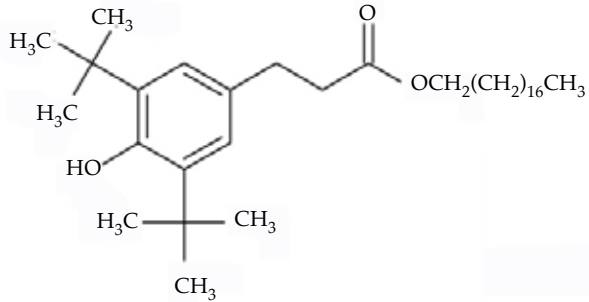
Bisfenol A



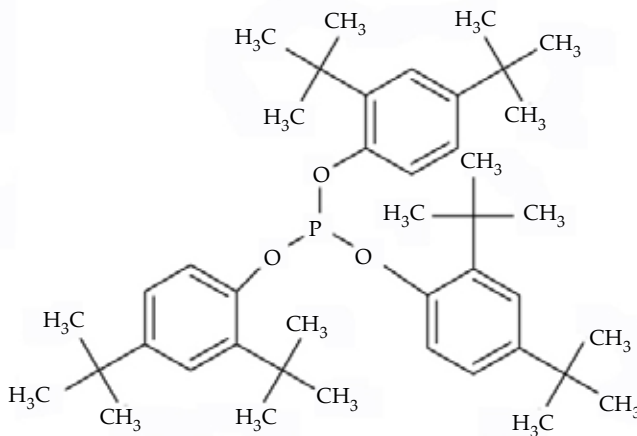
Trans,trans-1,4-difenil-1,3-butadiena



12-Aminododekanolaktam



Irganoks 1076



Irgafos 168

Gambar rajah 1. Struktur kimia bagi sebatian kimia utama yang mudah bermigrasi daripada pembungkus ke makanan

sejak tahun 1960-an. Secara umumnya, BPA digunakan dalam pembuatan plastik polikarbonat (sifat yang lut sinar dan keras), seperti botol susu kanak-kanak, bekas simpanan makanan, botol minuman, bekas makanan gelombang mikro dan cawan (Gambar 1).

Selain itu, BPA juga digunakan dalam pembuatan resin epoksi yang digunakan pada saduran tin yang melindungi makanan/minuman daripada terus menyentuh permukaan logam dan bahan berasaskan plastik seperti paip air dan



Gambar 1. Contoh bekas plastik polikarbonat

barang permainan. Kajian menunjukkan BPA boleh bermigrasi daripada bekas makanan secara mudah dalam keadaan biasa dan kuantitinya meningkat apabila terdapat kenaikan suhu atau bekas tersebut mengandungi cecair berasid. Migrasi BPA juga boleh berlaku sekiranya air panas dimasukkan terus ke dalam bekas polikarbonat atau permukaan plastik polikarbonat tersebut calar atau rosak. Kehadirannya boleh dikesan di dalam tubuh manusia melalui serum, air kencing, darah dan tisu. BPA yang mudah larut pada suhu panas amat membahayakan kesihatan jika terminum. BPA walaupun pada dos yang rendah, boleh menyebabkan gangguan sistem hormon yang menyebabkan gangguan sistem fungsi tubuh, mampu merosakkan fungsi imunisasi dan menyebabkan obesiti.

Selain BPA, sebatian kimia *trans,trans*-1,4-difenil-1,3-butadiena sering ditemui di dalam bekas plastik. Bahan ini tidak berwarna dan dikategorikan sebagai sejenis laktam yang sering digunakan dalam industri sebagai monomer dalam pembuatan plastik seperti nilon-12 dan bahan-bahan kopoliamida seperti filem pembungkus poliamida (Gambar 2) yang juga digunakan oleh industri dalam penghasilan



Gambar 2. Contoh filem pembungkus nilon

dakwaat secara komersial. Bahan yang dikenali sebagai laurolaktam atau 12-aminododekanolaktam boleh ditemui dalam makanan hasil daripada proses migrasi apabila wujud kenaikan suhu semasa penyimpanan dan migrasi dakwaat ataupun cat daripada label pembungkus. Bahan ini dilaporkan berkemungkinan memberi kesan pada kesihatan sistem penghadaman dan memudaratkan jika dimakan.

Selain itu, sebatian kimia irganoks 1076 yang biasanya terdapat pada bekas berasaskan polialkena juga didapati mudah bermigrasi ke dalam produk makanan apabila terdapat kenaikan suhu. Irganoks 1076 digunakan dalam komposisi pembungkus kerana dapat meningkatkan jangka hayat makanan atau minuman. Tris (2,4- di -*t*-butil-fenil) fosfit atau irgafos 168 digunakan dengan meluas dalam pembuatan pelbagai jenis plastik seperti polietilena (HDPE, LLDPE), polipropilena, polibutena, polikarbonat dan poliamida. Bahan ini merupakan organo-fosfit yang stabil pada suhu dan keadaan normal. *Gambar 3* dan *Gambar 4* menunjukkan contoh bekas plastik daripada polialkena. Irganoks 1076 dan irgafos 168 merupakan bahan kimia yang biasa digunakan sebagai antioksidan dalam polimer pembungkusan makanan yang dapat meningkatkan jangka hayat makanan atau minuman. Apabila



Gambar 3. Contoh plastik HDPE (High-density polyethylene)



Gambar 4. Contoh plastik LLDPE (Linear low-density polyethylene)

plastik daripada polialkena digunakan sebagai pembungkusan makanan, bahan-bahan kimia tambahan ini (irganoks 1076 dan irgafos 168) boleh bermigrasi daripada plastik ke dalam makanan semasa pemprosesan atau penyimpanan makanan. Beberapa kajian menunjukkan kandungan lemak di dalam makanan berasid dan peningkatan suhu penyimpanan makanan mampu meningkatkan migrasi irganoks 1076 dan irgafos 168 ke dalam makanan. Pemprosesan makanan yang melibatkan suhu tinggi atau tekanan tinggi juga cenderung menyebabkan bahan kimia tambahan ini bermigrasi ke dalam makanan.

Pengesanan sebatian kimia mudah bermigrasi

Pengekstrakan bahan kimia mudah bermigrasi

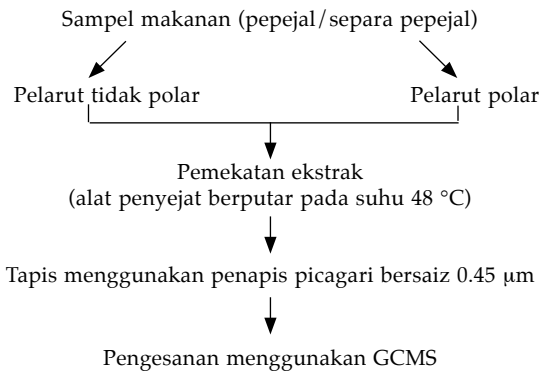
Oleh kerana sifat kekutuban ataupun kepolaran sebatian kimia yang mudah bermigrasi adalah berbeza, maka dua teknik pengekstrakan melibatkan dua pelarut yang berbeza perlu dilakukan. Sampel pepejal dan separa pepejal hendaklah direndam di dalam pelarut tidak polar terlebih dahulu dan diikuti dengan pelarut polar bagi mengekstrak sebatian kimia yang mudah bermigrasi. Dalam uji kaji ini, lima sebatian kimia yang mudah bermigrasi seperti dalam *Gambar rajah 1* dijadikan contoh sasaran.

i) Sebatian tidak polar

Sampel direndam ke dalam pelarut tidak polar (kloroform) pada suhu bilik selama 1 jam. Larutan hasil rendaman dipekatkan menggunakan alat penyejat berputar (*rotary evaporator*) pada suhu 48 °C. Setelah itu larutan ditapis menggunakan penapis picagari bersaiz 0.45 µm sebelum dianalisis menggunakan alat pengesanan kromatografi gas spektrometer jisim (GCMS).

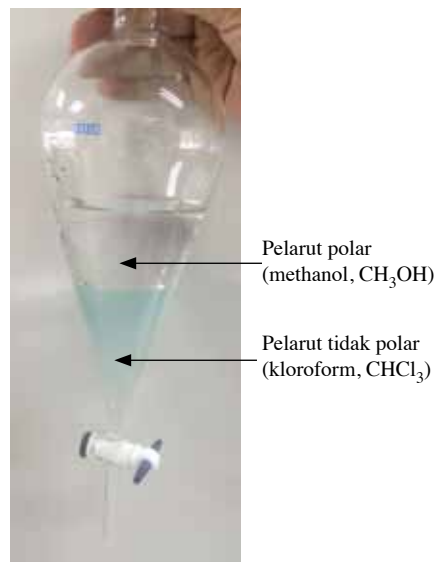
ii) Sebatian kimia polar

Sampel direndam ke dalam pelarut polar (metanol) pada suhu bilik selama 1 jam. Larutan hasil rendaman dipekatkan menggunakan alat penyejat berputar pada suhu 48 °C. Setelah itu larutan ditapis menggunakan penapis picagari bersaiz 0.45 µm sebelum dianalisis menggunakan alat pengesanan GCMS. Kaedah pengesanan bahan kimia mudah bermigrasi daripada bahan pembungkus ke dalam sampel makanan dalam bentuk pepejal dan separa pepejal ditunjukkan seperti dalam *Carta alir 1*.



Carta alir 1. Proses pengesanan bahan kimia mudah bermigrasi daripada pembungkus ke dalam makanan (pepejal/separa pepejal)

Bagi sampel makanan dalam bentuk cecair pula, teknik pemisahan cecair-cecair perlu dilakukan bagi mengekstrak sebatian kimia yang mudah bermigrasi. Sampel cecair ditambah dengan pelarut tidak polar (kloroform), polar (metanol) dan air suling dalam nisbah 1:1:1. Campuran sampel dengan pelarut kemudian dimasukkan ke dalam corong pemisah. Pelarut tidak polar (kloroform) akan berada di bahagian bawah corong pemisah. Kesemua bahan kimia tidak polar yang mudah bermigrasi akan terpisah dan berada di bahagian bawah corong pemisah. Manakala sebatian kimia polar yang mudah bermigrasi akan berada di bahagian atas corong pemisah. Kedua-dua bahagian ini kemudiannya dipisahkan seperti dalam *Gambar 5*. Cecair bahagian bawah corong pemisah yang terdiri daripada pelarut tidak polar dan sebatian kimia yang bermigrasi dipekatkan menggunakan alat penyejat berputar pada suhu 48 °C. Setelah itu, ia ditapis menggunakan penapis picagari bersaiz 0.45 µm sebelum dianalisis menggunakan alat pengesanan GCMS.



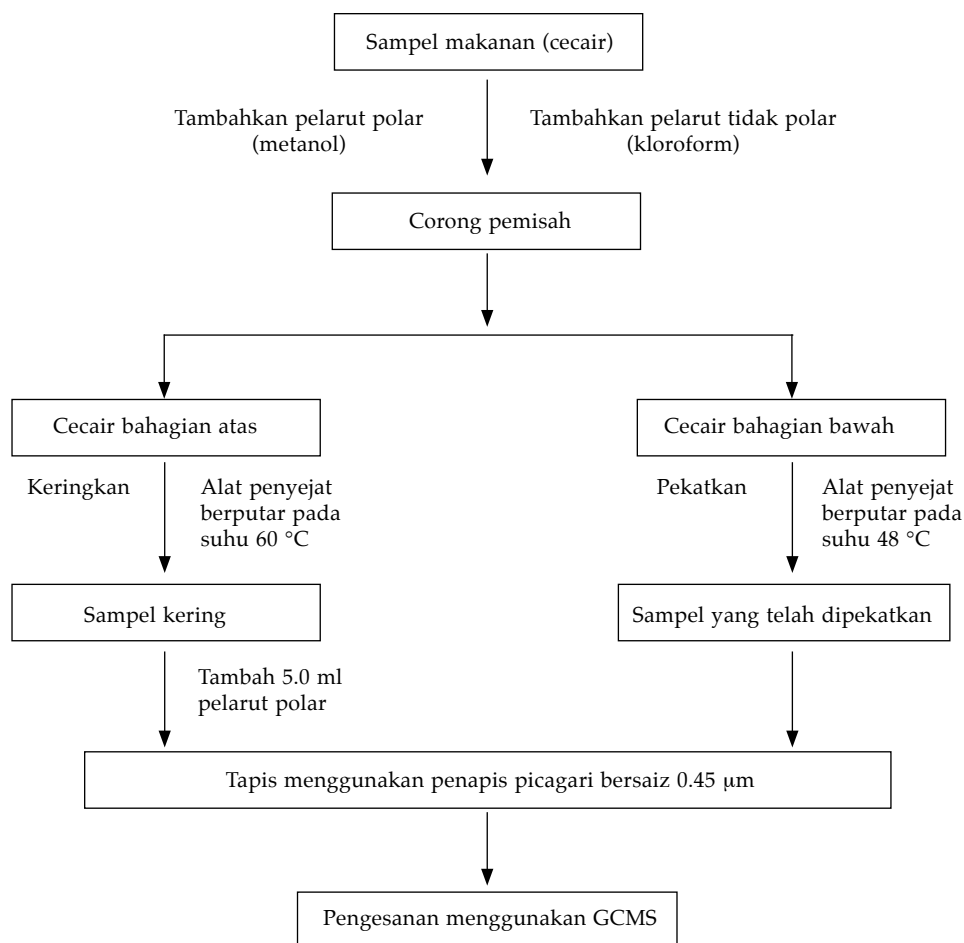
Gambar 5. Bahagian bawah terdiri daripada pelarut tidak polar yang mengandungi bahan kimia tidak polar yang mudah bermigrasi dan manakala bahagian atas terdiri daripada pelarut polar (atas) yang mengandungi bahan kimia polar yang mudah bermigrasi

Cecair di bahagian atas corong pemisah yang mengandungi pelarut polar, bahan kimia yang bermigrasi dan cecair matriks makanan perlu dikeringkan menggunakan alat penyejat berputar pada suhu 60 °C. Sampel yang telah kering kemudiannya ditambah dengan 5.0 ml pelarut polar (metanol) dan ditapis menggunakan penapis picagari bersaiz 0.45 µm sebelum dianalisis menggunakan alat pengesanan GCMS. Kaedah pengesanan bahan kimia mudah bermigrasi daripada pembungkus ke dalam sampel makanan dalam bentuk cecair ditunjukkan seperti dalam *Carta alir 2*. Hasil analisis sebatian kimia tidak polar dan polar mudah bermigrasi daripada pembungkus ke dalam makanan ditunjukkan seperti dalam *Rajah 1* dan *Rajah 2*.

Pengesanan bahan kimia mudah bermigrasi

Pengesanan bahan kimia mudah bermigrasi boleh ditentukan menggunakan teknik kromatografi gas spektrometer jisim (GCMS) (*Gambar 6*). Secara umumnya, parameter berikut menunjukkan kaedah penggunaan GCMS:

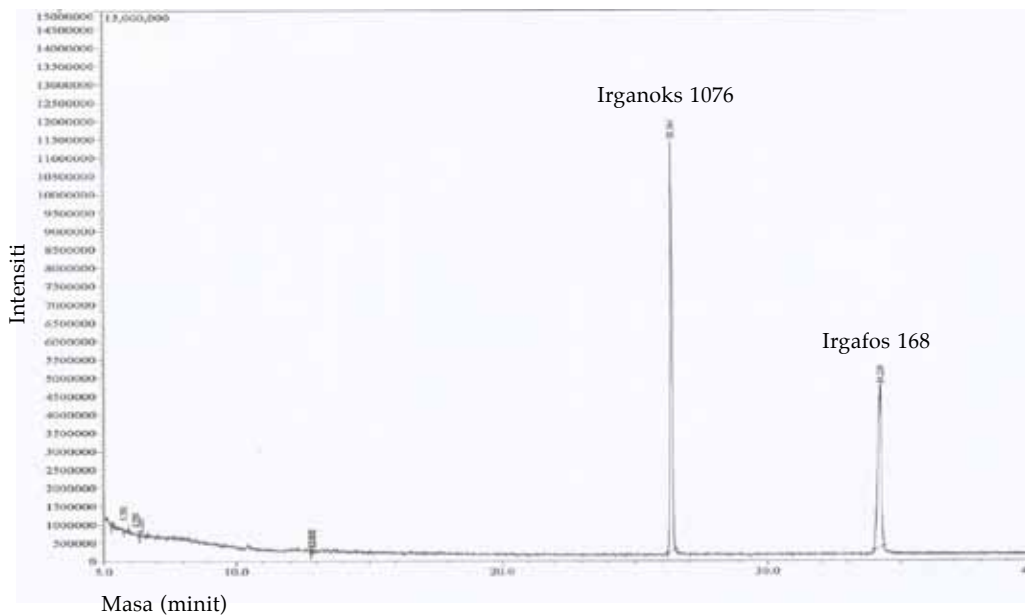
- Pengesan : Kromatografi gas spektrometer jisim (GCMS) Shimadzu GC-17A
- Kolum : Jenama SGE, BPX5, panjang 30 m x 0.25 mm I.D, 0.22 µm tebal
- Parameter : Suhu suntikan 275 °C, suhu pengesanan 325 °C



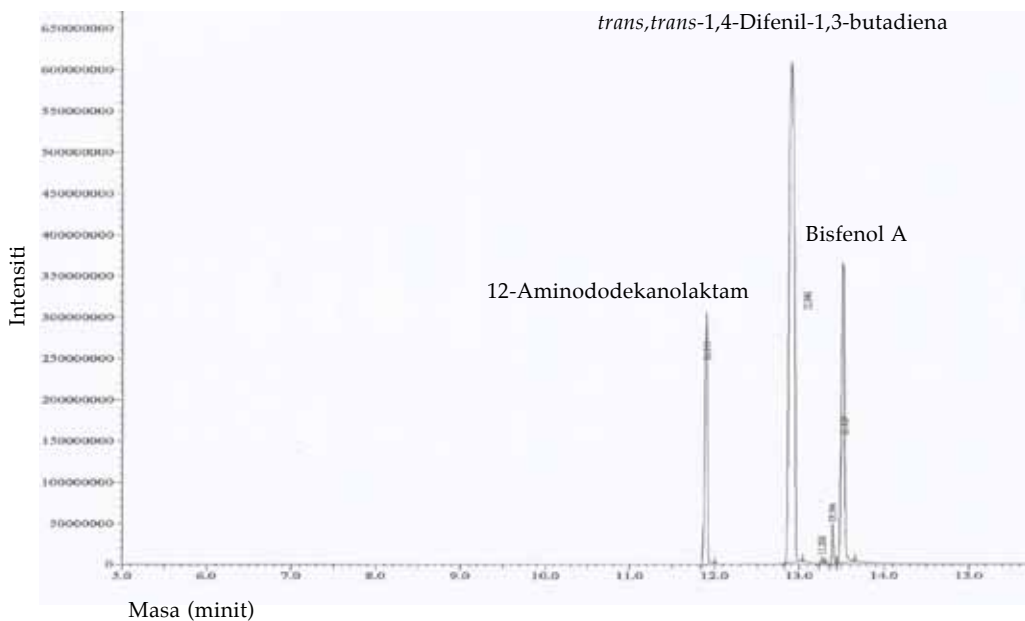
Carta alir 2. Proses pengesanan bahan kimia mudah bermigrasi daripada pembungkus ke dalam makanan (cecair)

Pengenalpastian : Perbandingan dengan Pusat Data Institut Piawai dan Teknologi Virtual (NIST) Gaithersburg

Pengesanan bagi kelima-lima sebatian kimia mudah bermigrasi mengikut kaedah seperti *Carta alir 1* adalah seperti dalam *Rajah 1* dan *Rajah 2*. Dalam *Rajah 1*, sebatian kimia tidak polar mudah bermigrasi iaitu irganoks 1076 dan irgafos 168 dapat dikesan dengan jelas antara minit 26 – 35. Dalam *Rajah 2* pula, sebatian kimia polar mudah bermigrasi iaitu 12-aminododekanolaktam, *trans,trans*-1,4-difenil-1,3-butadiena dan bisfenol A dapat dikesan antara minit 11 – 14. *Jadual 1* menunjukkan perbandingan masa penahanan bagi kelima-lima sebatian kimia tidak polar dan polar mudah bermigrasi. Daripada *Jadual 1*, turutan masa pengesanan bagi kelima-lima sebatian kimia adalah berbeza. Bagi sebatian kimia tidak polar, irganoks 1076 dapat dikesan pada minit yang lebih



Rajah 1. Sebatian kimia tidak polar mudah bermigrasi



Rajah 2. Sebatian kimia polar mudah bermigrasi

awal berbanding dengan irgafos 168. Manakala bagi sebatian kimia polar, sebatian kimia pertama yang dapat dikesan ialah 12-aminododekanolaktam diikuti dengan *trans, trans*-1,4-difenil-1,3-butadiena dan bisfenol A. Sebatian kimia polar yang mudah bermigrasi dapat dikesan dengan lebih cepat berbanding dengan sebatian kimia tidak polar. Ini disebabkan oleh perbezaan berat molekul kedua-dua kelas sebatian kimia tersebut. Sebatian kimia polar yang mudah bermigrasi mempunyai berat molekul yang lebih rendah berbanding dengan sebatian kimia tidak polar seperti dalam *Jadual 1*.



Gambar 6. Gas kromatografi jisim spektrometer (GCMS) yang digunakan bagi tujuan pengesanan bahan kimia berbahaya dari pembungkusan

Jadual 1. Perbandingan masa penahanan bagi kelima-lima sebatian kimia tidak polar dan polar mudah bermigrasi

Masa penahanan (minit)	Sebatian kimia	Berat molekul (g/mol)
11.91	12-Aminododekanolaktam	197.32
12.95	<i>trans,trans</i> -1,4-Difenil-1,3-butadiena	206.28
13.53	Bisfenol A	228.29
26.36	Irganok 1076	530.86
34.24	Irgafos 168	646.92

Keputusan pengesanan migrasi sebatian kimia

Antara keputusan pengesanan migrasi sebatian kimia adalah seperti yang berikut:

- a) Mengesan migrasi sebatian kimia daripada pembungkus ke matriks makanan
- b) Membantu industri memastikan keselamatan makanan pada peringkat akhir aliran pembuatan makanan
- c) Mengawal kualiti makanan sewaktu tempoh penyimpanan

- yang melibatkan interaksi antara pembungkus dan makanan
- d) Memastikan produk makanan selamat digunakan oleh pengguna

Kesimpulan

Pengesanan sebatian kimia mudah bermigrasi daripada pembungkus ke dalam makanan boleh dilakukan menggunakan teknik kromatografi gas spektrometer jisim (GCMS). Dalam kaedah ini, pengekstrakan sebatian kimia secara menyeluruh yang merangkumi sebatian polar dan tidak polar amat diperlukan. Pelarut polar dan pelarut tidak polar seperti metanol dan kloroform boleh digunakan bagi mengekstrak sebatian kimia yang mudah bermigrasi. Bagi sampel pepejal, pengekstrakan sebatian kimia mudah bermigrasi boleh dilakukan secara terus menggunakan pelarut polar dan tidak polar. Manakala bagi sampel cecair, teknik pemisahan cecair-cecair perlu dilakukan bagi mengekstrak dan memisahkan sebatian kimia polar dan tidak polar.

Bibliografi

- Alenazi, N.A., Manthorpe, J.M. dan Lai, E.P.C. (2015). Selective extraction of BPA in milk analysis by capillary electrophoresis using a chemically modified molecularly imprinted polymer. *Food Control* 50: 778 – 783
- Beldia, G., Pastorellia, S., Franchinia, F. dan Simoneaua, C. (2012). Time and temperature dependent migration studies of Irganox 1076 from plastics into foods and food simulants. *Food Additives and Contaminants: Part A* 29 (5): 836 – 845
- Caner, C. dan Harte, B. (2005). Effect of high-pressure processing on the migration of antioxidant Irganox 1076 from polypropylene film into a food simulant. *J. Trop. Agric. and Fd. Sci.* 85(1): 39 – 46
- Chang, N., Zhang, C.H., Zheng, F., Huang, Y.L., Zhu, J.Y., Zhou, Q., Zhou, X. dan Ji, S.J. (2016). Migration of toluene through different plastic laminated films into food simulants. *Food Control* 59: 164 – 171
- Dinescu, L., Hseih, D.T., Shi, M.K., Vaskova, E. dan Huang, Z. (2013). Ink-Receptive Coating Composition. *United States Patent*: US 8,455,578 B2
- Dopico-García, M.S., López-Vilariño, J.M. dan González-Rodríguez, M.V. (2003). Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants. *Journal of Chromatography A* 1018: 53 – 62
- Fasano, E., Bono-Blay, F., Cirillo, T., Montuori, P. dan Lacorte, S. (2012). Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A dan di (2-ethylhexyl) adipate from food packaging. *Food Control* 27: 132 – 138
- Huang, Y.Q., Wong, C.K.C., Zheng, J.S., Bouwman, H., Barra, R., Wahlstrom, B., Neretin, L. dan Wong, M.H. (2012). Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels dan potential human health impacts. *Environmental International* 42: 91 – 99
- Jeon, D.H., Park, G.Y., Kwak, I.S., Lee, K.H. dan Park, H.J. (2007). Antioxidants and their migration into food simulants on irradiated LLDPE film. *LWT - Food Science and Technology* 40: 151 – 156
- Jonas, A. dan Minna, H. (2012). Migration from polycarbonate packaging to food simulants during microwave heating. *Polymer Degradation and Stability* 97: 1387 – 1395

- Vera, P., Canellas, E. dan Nerin, C. (2014). Migration of odorous compounds from adhesives used in market samples of food packaging materials by chromatography olfactometry and mass spectrometry (GC-O-MS). *Food Chemistry* 145: 237 – 244
- Vandenberg, L.N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N. dan Welshons, W.V. (2007). Human exposure to bisphenol A(BPA). *Resproductive Toxicology* 24: 139 – 177

Ringkasan

Sebatian kimia mudah bermigrasi daripada pembungkus ke matriks makanan dapat dikesan menggunakan gas kromatografi spektrometer jisim (GCMS). Sebelum analisis pengesanan dilakukan menggunakan GCMS, pengekstrakan melibatkan pelarut polar dan tidak polar diperlukan bagi mengekstrak sebatian kimia yang berkaitan. Bagi sampel pepejal dan separa pepejal, sampel boleh direndam secara terus menggunakan pelarut tidak polar dan diikuti dengan pelarut polar bagi tujuan pengekstrakan sebatian kimia. Manakala bagi sampel cecair, teknik pemisahan cecair-cecair perlu dilakukan menggunakan pelarut tidak polar dan polar bagi mengekstrak dan memisahkan sebatian kimia mudah bermigrasi.

Summary

Easy migrate chemical constituents of packaging material in food can be detected using gas chromatography mass spectrometer (GCMS). Before detection analysis is carried-out using GCMS, extraction involving non-polar and polar solvents are needed in order to extract chemical constituents involved. For chemical constituents extraction, the solid and semi-solid sample could be directly macerated using non-polar solvent and then, followed by polar solvent. While for liquid sample, liquid-liquid extraction technique needs to be carried out using non-polar and polar solvents for extraction and separation of the easy migrate chemical constituents.

Pengarang

Mohd Nazrul Hisham Daud
Pusat Penyelidikan Sains Teknologi Makanan, Ibu Pejabat MARDI,
Persiaran MARDI-UPM, 43400 Serdang, Selangor
E-mel: nazrul@mardi.gov.my

Mohd Lip Jabit
Pusat Perkhidmatan Teknikal dan Makmal, Ibu Pejabat MARDI,
Persiaran MARDI-UPM, 43400 Serdang, Selangor

Syarajatul Erma Khalid
Pejabat MARDI Negeri Johor,
Johor Bahru, Johor

Hasnisa Hashim, Sharizan Ahmad dan Nurul Nabilah Mohd Fiteri
Pusat Penyelidikan Sains Teknologi Makanan, Ibu Pejabat MARDI,
Persiaran MARDI-UPM, 43400 Serdang, Selangor