

Т.В. ІВАНІШЕНА, О.О. ІВАНІШЕНА
Хмельницький національний університет

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ БЕЗПЕЧНОСТІ ПАКУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Проведені дослідження зі встановлення безпеки використання різних видів упаковки для продуктів харчової промисловості. З метою комплексного порівняльного аналізу використані традиційні фізико-хімічні методи визначення сполук, що здатні мігрувати з пакувального матеріалу та альтернативні методи біологічного моніторингу з використанням *Chlorella vulgaris* Beijer, *Triticum L.*, *Avena satia L.*, *Hordeum vulgare*, які застосовуються для оцінки їх токсикологічного впливу. Розроблена схема проведених досліджень дозволяє визначати рівні міграції шкідливих речовин та їх токсичність з паперової, полімерної та металічної упаковок за показниками допустимої кількості міграції, токсичної кратності розведення, порогового та ефективного розведення витяжок з матеріалів.

Ключові слова: паперова, комбінована металічна упаковка, біотестування, токсична кратність розведення, порогове та ефективне розведення, допустима кількість міграції.

T.V. IVANISHENA, O.O. IVANISHENA
Khmelnyskiy National University

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE SAFETY OF PACKAGING MATERIALS FOR THE FOOD INDUSTRY

Studies have been conducted to establish the safety of the use of different types of packaging for food products. Traditional physicochemical methods for the determination of compounds capable of migrating from packaging material and alternative biological monitoring methods using *Chlorella vulgaris* Beijer, *Triticum L.*, *Avena satia L.*, *Hordeum vulgare*, used to evaluate their toxicology, have been used for the purpose of comprehensive comparative analysis exposure. The developed scheme of the conducted researches allows determining the levels of migration of harmful substances and their toxicity from paper, polymeric and metal packages according to the indicators of permissible amount of migration, toxic multiplicity of dilution, threshold and effective dilution of extracts from materials. Physical-chemical methods have shown that the highest rates of allowable amount of migration are characteristic for metal packaging, and the lowest - for polystyrene packaging. The results obtained on the phyto-test objects are best correlated with the data of the physicochemical analysis, while the least sensitive bio-test object was *Chlorella vulgaris* Beijer.

Keywords: packaging, migration of harmful substances, biomonitoring, toxic breeding rate, threshold and effective breeding, allowable amount of migration.

Постановка проблеми

За останні 30 років пакувальна промисловість, що виробляє матеріали і тару для продуктів харчування, зробила колосальний ривок, з точки зору розширення асортименту матеріалів. У цьому ряду основне місце займають полімери, які використовуються в складі упаковки як в індивідуальному вигляді, так і в сполученні з папером, картоном, металами. Питання безпеки пакувальних матеріалів і тари є предметом найсерйозніших досліджень, як у нас в країні, так і закордоном, оскільки безпосередньо пов'язані з безпекою харчових продуктів і, як наслідок, зі здоров'ям людей, які їх споживають.

Очевидно, що в даний час до вибору пакувальних матеріалів і упаковки треба ставитися надзвичайно відповідально з тим, щоб забезпечити безпеку її використання в контакті з тим чи іншим продуктом. Остаточні висновки, щодо можливості використання тих чи інших матеріалів і виробів для контакту з певними харчовими продуктами можна зробити лише після проведення комплексу досліджень: органолептичних, санітарно-хімічних, мікробіологічних, радіологічних та інших, як самої упаковки, так і харчових продуктів, що в неї пакуються.

Більш широкий спектр досліджень передбачається для синтетичних матеріалів, вироблених з використанням нових інгредієнтів і технологій. При цьому обов'язковим етапом експертизи є санітарно-токсикологічна оцінка токсичності, специфічних і віддалених наслідків за участю лабораторних тварин та інших біологічних об'єктів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Основну небезпеку при використанні упаковки, яка безпосередньо контактує з харчовими продуктами, представляють низькомолекулярні сполуки, які можуть виділятися в навколишнє середовище і мігрувати в продукт. Тому в комплексі гігієнічних випробувань пакування важливе місце займають санітарно-хімічні дослідження. Вони дозволяють оцінити характер і кількість хімічних речовин, що виділяються з самого композиційного матеріалу в модельне середовище або продукт. Об'єктами таких досліджень є також мономери, каталізатори, ініціатори і прискорювачі полімеризації, і звичайно, технологічні добавки (стабілізатори, пластифікатори, барвники, наповнювачі та деякі інші).

Санітарно-хімічні дослідження проводять хіміко-аналітичними методами, оцінюючи інтегральну (сумарну) і специфічну (індивідуальну) міграції сторонніх речовин у харчовий продукт. У кожній країні для проведення таких випробувань розробляються і впроваджуються свої модельні середовища, умови екстракції і відповідна нормативна документація, оскільки поки не узгоджена єдина міжнародна уніфікована методика проведення санітарно-хімічних досліджень пакувальних матеріалів. Критерієм оцінки якості

досліджень є гранично допустима величина інтегральної міграції речовини.

Заключним етапом гігієнічних досліджень пакувальних матеріалів, що контактують з продуктами харчування, є токсикологічні випробування. Для оцінки токсичності речовини використовують такі критерії, як LD_{50} та LC_{50} . Залежно від значень даних показників визначається ступінь токсичності шкідливих речовин і поріг їх міграції в продукт харчування з упаковки. Дослідження токсичності речовин, що містяться в пакувальному матеріалі або продукті харчування, дозволяють встановлювати основний критерій токсикологічної оцінки – допустиму кількість міграції (ДКМ). Показник ДКМ є гігієнічним нормативом і повинен гарантувати безпеку для здоров'я людей при необмежено тривалому контакті з харчовими продуктами упаковки, що містить цю речовину [1].

Для оцінки інтегральної токсичності поряд з методами хімічного аналізу застосовуються методи біотестування. Вони проводяться на різних біотест-об'єктах. Основними показниками за якими здійснюється оцінка є зміна оптичної густини екстрактів водних витяжок та токсична кратність розведення [2].

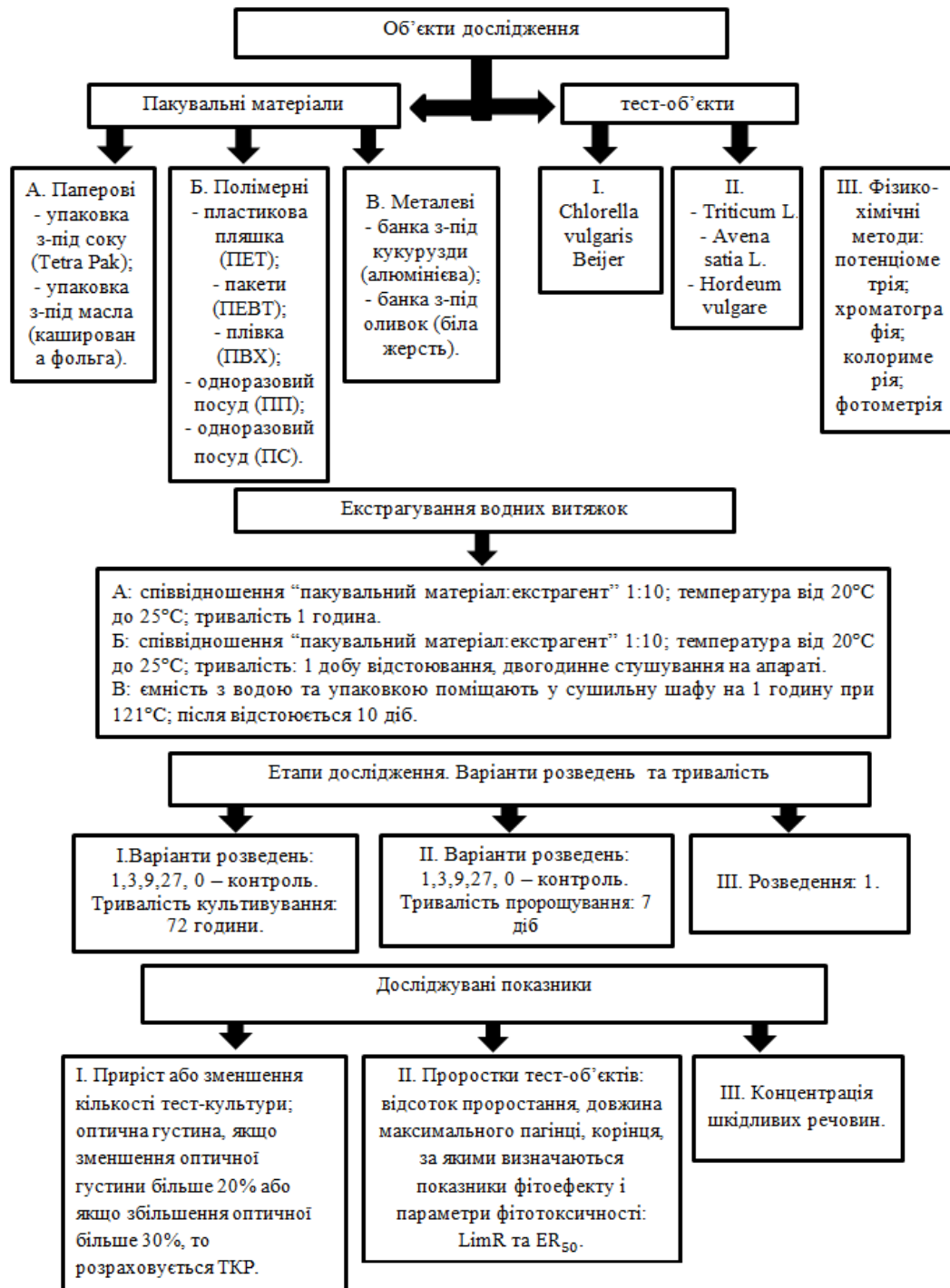


Рис. 1. Схема експериментальних досліджень

Застосування біотестування має ряд переваг перед фізико-хімічним аналізом, засобами якого часто не вдається виявити нестійкі сполуки або кількісно визначити малі концентрації екоотоксикантів. Доволі частими є випадки, коли виконаний сучасними засобами хімічний аналіз не показує наявності токсикантів, тоді як використання біологічних тест-об'єктів свідчить про їх присутність в досліджуваному середовищі [3].

Одним із різновидів біотестування є фіто тестування, яке рекомендовано для оцінки фітотоксичної дії хімічних речовин при обґрунтуванні їх гранично-допустимих концентрацій (ГДК).

Встановлення класу небезпеки та рівня нешкідливості досліджуваної речовини за фітотоксичною дією здійснюється за параметрами фітотоксичності: середньоефективне ER_{50} (розведення, за якого фіто ефект становить 50%) і порогове розведення екстракту $LimR$ (розведення водної витяжки пакувального матеріалу, які перевищують його величину, будуть безпечні для росту і розвитку вищих рослин) [4].

Мета і завдання досліджень

Метою дослідження є порівняльний аналіз безпечності пакувальних матеріалів, виготовлених з різної сировини.

Проведений моніторинг ринку пакувальних матеріалів показав, що найбільше для пакування використовується полімерна упаковка (полістирол (ПС), поліетилентерефталат (ПЕТ), поліетилен високого (ПЕВТ) та низького тисків (ПЕНТ), поліпропілен (ПП), полівинилхлорид (ПВХ)). Як показали дослідження безпечності пакувальних матеріалів [5, 6] полімерне, картонно-паперове та металеве пакування становлять основну небезпеку з екологічної точки зору.

На підставі вимог, що встановлюються для пакувальних матеріалів для проведення досліджень були обрані методи фізико-хімічного аналізу (визначення концентрації шкідливих речовин згідно з нормативними документами), фітотестування (фіто ефект та токсичність), біотестування (зміна оптичної густини екстрактів водних витяжок пакувальних матеріалів та ТКР).

Схема експериментальних досліджень, яка відображає об'єкти та методи проведених досліджень, зображена на рис. 1.

Виклад основного матеріалу

Для порівняльної характеристики різних типів пакувальних матеріалів за результатами біотестування побудовано діаграму (рис. 2), на якій зображені значення відносної різниці оптичної густини екстрактів водних витяжок досліджуваних зразків упаковок.

Як видно на рис. 2, для водної витяжки алюмінієвої упаковки відбувається стимуляція росту тест-культури, завдяки наявності у водній витяжці мікроелементів алюмінію, який використовується для виготовлення банки та цинку, який міститься у сплаві. Збільшення оптичної густини не перевищує встановлених норм (не більше 30%). Також невелика стимуляція росту спостерігається для водної витяжки ПЕВТ. Для водних витяжок упаковок з-під соку, масла, ПЕТ, ПВХ, ПП, ПС, упаковки з білої жерсті спостерігається зменшення оптичної густини, тобто відбувається пригнічення росту *Chlorella vulgaris* Beijer, але цей показник не перевищує 20%.

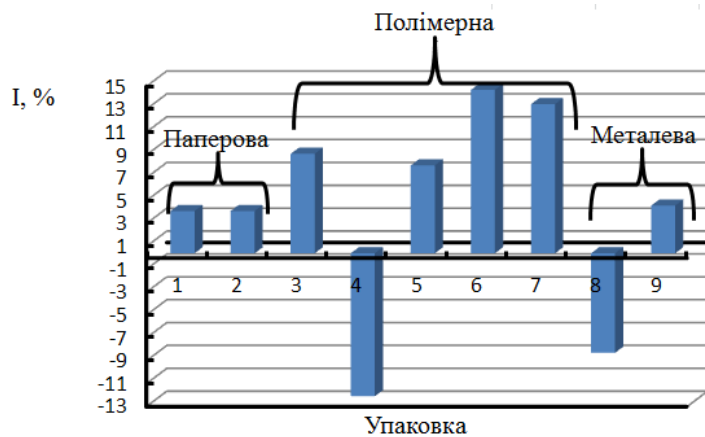


Рис. 2. Оптична густина екстрактів водних витяжок пакувальних матеріалів: (біотест-об'єкт – *Chlorella vulgaris* Beijer): 1 – упаковка Tetra Pak; 2 – упаковка з кашированої фольги; 3 – ПЕТ упаковка; 4 – ПЕВТ упаковка; 5 – ПВХ упаковка; 6 – ПП упаковка; 7 – ПС упаковка; 8 – алюмінієва упаковка; 9 – упаковка з білої жерсті

За результатами фітотестування встановлені параметри фітотоксичності ER_{50} , що являє собою середньоефективне розведення (рис. 3).

На рисунку 3 видно, що значення ER_{50} для усіх упаковок не перевищують 1 та фітотоксичний ефект зафіксований тільки при дії нативного екстракту, а його розведення не мають впливу на тест-об'єкти, тому усім упаковкам присвоюється 4 клас небезпечності – малонебезпечні.

При проведенні фітотестування встановлено, що найчутливішим тест-об'єктом до шкідливих речовин у водних витяжках є *Triticum L.* Тому цей тест-об'єкт найкраще підходить для проведення досліджень пакувальних матеріалів.

Для порівняльної характеристики різних типів пакувальних матеріалів за результатами фізико-хімічних методів визначено концентрації шкідливих речовин в екстрактах водних витяжок, значення яких перевищують ДКМ та їх основі розраховано сумарний показник токсичності ($\sum \frac{C_i}{ГДК_i}$) для кожного виду

упаковки рис. 4.

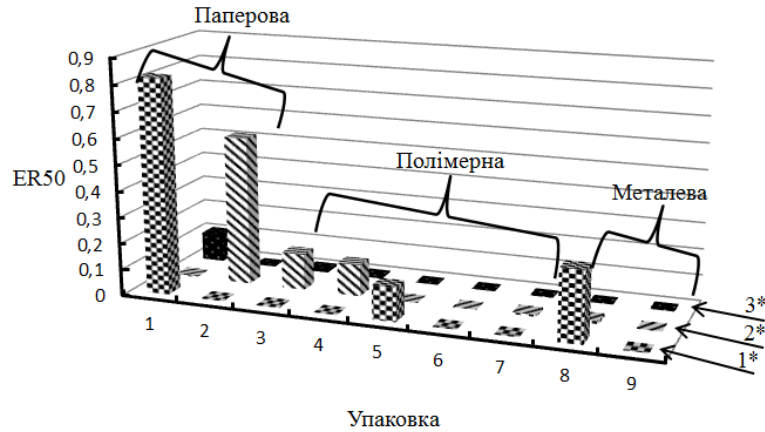


Рис. 3. Показники фітотоксичності пакувальних матеріалів: вид упаковки: 1 – упаковка Tetra Pak; 2 – упаковка з кашированої фольги; 3 – ПЕТ упаковка; 4 – ПЕВТ упаковка; 5 – ПВХ упаковка; 6 – ПП упаковка; 7 – ПС упаковка; 8 – алюмінієва упаковка; 9 – упаковка з білої жерсті; вид фітотест-об'єкту: 1* – Triticum L.; 2* – Avena satia L.; 3* – Hordeum vulgare

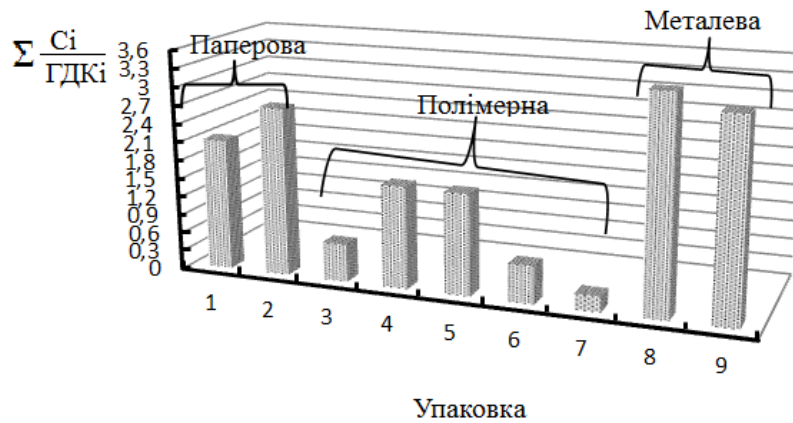


Рис. 4. Безпечність пакувальних матеріалів за вмістом шкідливих речовин: 1 – упаковка Tetra Pak; 2 – упаковка з кашированої фольги; 3 – ПЕТ упаковка; 4 – ПЕВТ упаковка; 5 – ПВХ упаковка; 6 – ПП упаковка; 7 – ПС упаковка; 8 – алюмінієва упаковка; 9 – упаковка з білої жерсті

Таблиця 1

Ранжування показників екобезпеки пакувальних матеріалів

Біотестування		Фітотестування		Фізико-хімічні методи	
Пакувальний матеріал	I, %	Пакувальний матеріал	Lim R	Пакувальний матеріал	$\Delta \frac{C_i}{ДКМ_i}$
ПП упаковка	14,29	Tetra Pak ЕГ	3,75	алюмінієва упаковка	3,437
ПС упаковка	13,04	алюмінієва упаковка	3	упаковка білої жерсті ³	3,186
ПЕВТ упаковка	-12,50	упаковка кашированої фольги ³	0,67	упаковка кашированої фольги ³	2,73
ПЕТ упаковка	8,70	ПВХ упаковка	0,34	Tetra Pak	2,13
ПВХ упаковка	7,69	упаковка білої жерсті ³	0,13	ПЕВТ упаковка	1,656
алюмінієва упаковка	-8,70	ПС упаковка	0,08	ПВХ упаковка	1,640
упаковка білої жерсті ³	4,17	ПЕТ упаковка	0,0725	ПП упаковка	0,615
Tetra Pak	3,70	ПП упаковка	0,002	ПЕТ упаковка	0,614
упаковка кашированої фольги ³	3,70	ПЕВТ упаковка	0,0012	ПС упаковка	0,259

На рис. 4 видно, що у металевій упаковці знайдено шкідливі речовини, які перевищують ДКМ. Фізико-хімічними методами встановлено, що такою речовиною є свинець. Важливо контролювати термін придатності продуктів в металевій упаковці. У сплаві для виготовлення консервних банок в невеликих дозах присутні важкі метали, в тому числі свинець, здатний викликати важкі і незворотні процеси в організмі людини. У звичайному стані він не може виділятися з упаковки, але чим довше така упаковка зберігається, тим вище ймовірність переходу шкідливого металу в продукт.

У табл. 1 наведена порівняльна характеристика результатів досліджень екологічності пакувальних матеріалів різними методами. У таблиці наведено перелік пакувальних матеріалів у порядку спадання токсичності (за I , $\text{Lim } R$, $\Delta \frac{C_i}{\text{ДКМ}_i}$).

Висновки

При проведенні біотестування основним критерієм є визначення гострої токсичної дії, тобто токсичної концентрації окремих речовин або токсичної кратності розведення води і водних витяжок, що містять суміші речовин, що викликають зниження на 20% і більше або збільшення на 30% і більше величини оптичної густини тест-культури водорості в порівнянні з контролем за 72 години світлової експозиції. Результати біотестування (таблиця 1) показали, що відносна різниця оптичної густини не перевищує вказані показники токсичності, тому можна припустити, що водні витяжки пакувальних матеріалів не містять речовин, здатних викликати токсичний ефект у *Chlorella vulgaris* Beijer. Тому цей метод встановлення показників екобезпеки для даних об'єктів дослідження є найменш ефективним.

Метод фітотестування показав, що найбільші значення фіто ефекту характерно для упаковки Tetra Pak та металеві, а найменші – у полімерній упаковці. Результати даного методу найкраще корелюються з даними фізико-хімічного аналізу.

Фізико-хімічними методами встановлено, що найвищі показники відношення суми концентрації речовин до ДКМ у металеві упаковки, де також спостерігається перевищення ДКМ для свинцю, а найменші значення – в ПС упаковці.

Враховуючи результати трьох методів аналізу можна зробити висновок проте, що найбільшу токсичність проявляють металеві пакувальні матеріали, потім паперові, за рахунок того, що обрані паперові пакувальні матеріали у своєму складі мають алюмінієву фольгу, а найменшу – полімерні.

Література

1. Любешкина Е.В. Миграционная политика. За безопасность связей с упаковочным материалом / Е.В. Любешкина // Пакет. – 2004. – № 5. – С. 4–11.
2. Біотестування. Сучасний стан практичного використання [Електронний ресурс] : стаття. – Режим доступу : [www.kdu.edu.ua/statti/2006-6-1\(41\)/142.doc.html](http://www.kdu.edu.ua/statti/2006-6-1(41)/142.doc.html). (дата звернення 9.12.13 р).
3. Исидоров В.А. Введение в химическую экотоксикологию / В.А. Исидоров. – СПб : Химиздат, 1999. – 144 с.
4. МР 2.1.7.2297-07. Методические рекомендации по обоснованию класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности. – [Действует с 2007-28-10]. – М., 2007. – 9 с.
5. Іванішена Т.В. Дослідження безпечності полімерних пакувальних матеріалів / Т.В. Іванішена, М.В. Хрущ // Вісник Хмельницького національного університету. – 2017. – № 5. – С. 71–77.
6. Іванішена Т.В. Дослідження міграції шкідливих речовин із упаковки / Т.В. Іванішена, О.О. Іванішена // Вісник Хмельницького національного університету. – 2018. – № 6. – С. 64–70.

References

1. Lyubeshkina E.V. Migracionnaya politika. Za bezopasnost svyazey s upakovochnym materialom / E.V. Lyubeshkina // Paket. – 2004. – № 5. – С. 4–11.
2. Biotestuvannya. Suchasnyi stan praktychnoho vykorystannia [Elektronnyi resurs] : stattia. – Rezhym dostupu : [www.kdu.edu.ua/statti/2006-6-1\(41\)/142.doc.html](http://www.kdu.edu.ua/statti/2006-6-1(41)/142.doc.html). (data zvernennia 9.12.13 r).
3. Isidorov V.A. Vvedenie v himicheskuyu ekotoksikologiyu / V.A. Isidorov. – SPb : Himizdat, 1999. – 144 s.
4. MR 2.1.7.2297-07. Metodicheskie rekomendacii po obosnovaniyu klassa opasnosti othodov proizvodstva i potrebleniya po fitotoksichnosti. – [Dejstvet s 2007-28-10]. – M., 2007. – 9 s.
5. Ivanishena T.V. Doslidzhennia bezpechnosti polimernykh pakovalnykh materialiv / T.V. Ivanishena, M.V. Khrushch // Herald of Khmelnytskyi National University. – 2017. – № 5. – С. 71–77.
6. Ivanishena T.V. Doslidzhennia mihratsii shkidlyvykh rehovyn iz upakovky / T.V. Ivanishena, O.O. Ivanishena // Herald of Khmelnytskyi National University. – 2018. – № 6. – С. 64–70.

Рецензія/Peer review : 25.05.2019 р.

Надрукована/Printed : 23.07.2019 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Мандзюк І.А.