

УДК 615.9:351.773

DOI <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.3469916>

РАЗРАБОТКА СХЕМЫ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Большой Д.В.

*Украинский НИИ медицины транспорта, Одесса;
dbyv@rambler.ru*

РОЗРОБКА СХЕМИ ЕКСПРЕС-КОНТРОЛЮ МІГРАЦІЇ МЕТАЛІВ ІЗ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Большой Д.В.

*Український НДІ медицини транспорту, Одеса;
dbyv@rambler.ru*

DEVELOPMENT OF EXPRESS CONTROL SCHEME OF METALS MIGRATION FROM POLYMERIC MATERIALS

Bolshoy D.V.

*Ukrainian Research Institute of Transport Medicine, Odessa;
dbyv@rambler.ru*

Резюме / Summary

The normative document on the procedure for studying the migration of metals from polymer products in contact with food, as well as from synthetic clothing, shoes and children's polymer toys (SanPiN 42-123-4240-86) is outdated and does not meet the requirements of the time. The procedure established by him is time-consuming, lengthy and does not provide the necessary quality of analysis.

We have proposed a rapid analysis technique that allows us to reduce research time and labor costs. Replacing outdated methods of analysis (thin-layer chromatography, photometry) with modern spectral methods can significantly increase the expressness of the procedure and the reliability of the final conclusions.

Keywords: *polymers, metal migration, atomic emission analysis*

Нормативний документ про порядок дослідження міграції металів з полімерних виробів, що контактують з харчовими продуктами, а також з синтетичного одягу, взуття та дитячих полімерних іграшок (СанПіН 42-123-4240-86) застарів і не відповідає вимогам часу. Встановлена ним процедура трудомістка, тривала і не забезпечує необхідну якість аналізу.

Нами запропонована методика експрес-аналізу, що дозволяє скоротити час дослідження і трудові витрати. Заміна застарілих методів аналізу (тонкошарова хроматографія, фотометрія) сучасними спектральними методами дозволяє значно підвищити експресність процедури і надійність кінцевих висновків.

Ключові слова: *полімери, міграція металів, атомно-емісійний аналіз*

Нормативный документ о порядке исследования миграции металлов из полимерных изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, а также из синтетической одежды, обуви и детских полимерных игрушек (СанПиН 42-123-4240-86) устарел и не отвечает требованиям времени. Установленная им процедура трудоёмка, длительна и не обеспечивает необходимое качество анализа.

Нами предложена методика экспресс-анализа, позволяющая сократить время исследования и трудовые затраты. Замена устаревших методов анализа (тонкослойная хроматография, фотометрия) современными спектральными методами позволяет значительно повысить экспрессность процедуры и надёжность конечных выводов.

Ключевые слова: полимеры, миграция металлов, атомно-эмиссионный анализ

В 1986 г. был разработан и утверждён СанПиН 42-123-4240-86 «Допустимые количества миграции (ДКМ) химических веществ, выделяющихся из полимерных и других материалов, контактирующих с пищевыми продуктами, и методы их определения» [1], в котором для санитарно-химического контроля за полимерными материалами были установлены ДКМ (допустимые количества миграции) химических веществ, выделяющихся из готовых изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, и были указаны документы с методами их определения. В то время это был революционный документ, который на многие годы стал настольным для специалистов санэпидслужбы.

За прошедшие 33 года, естественно, существенно изменился ассортиментный состав применяемых полимеров и значительно вырос объём материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами. Сегодня практически вся пищевая продукция фасуется в комбинированные многослойные полимерные материалы с разными функциональными качествами. Даже «бумажная» упаковка и одноразовая посуда покрыты, как правило, слоем полимерного материала (чаще всего полиэтилена), улучшающего их потребительские качества.

Использование полимерных упаковочных материалов позволило существенно увеличить сроки годности продуктов за счёт модифицированной газовой среды, увеличило эстетическую привлекательность и удобство транспортировки и хранения. Сегодня в полимерную тару фасуется более 80 % всех напитков и пищевых жидкостей, 94 % молочной продукции, что позволило снизить затраты на транспортировку и хранение, снизило потери от боя. Полимерные материалы в пищевой упаковке – это требование и реалии современной пищевой промышленности.

Естественно, что с бурным развитием химической промышленности, производящей полимерную посуду, тару и упаковку, СанПиН 42-123-4240-86 безнадежно устарел, и уже не может обеспечивать должный контроль качества полимерных материалов, контактирующих с водой и пищевыми продуктами. В большинстве постсоветских стран взамен этого документа были разработаны новые нормативные документы, учитывающие инновационные технологии производства современных полимерных материалов и продукции из них. Например, в России такой документ был принят в 2000 г. ГН 2.3.3.972-00 «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактиру-

ющих с пищевыми продуктами» [2], в Белоруссии он был имплементирован 2001 г. как СанПиН № 13-3 РБ 01 [3, 4].

В нашей стране СанПиН 42-123-4240-86 продолжает действовать [5], хотя о необходимости его существенной переработки много лет говорят гигиенисты и пищевые технологи [6]. Так, в соответствии с СанПиН 42-123-4240-86 надлежит исследовать миграцию оловоорганических стабилизаторов из ПВХ методом ТСХ, и это единственный подлежащий контролю металл. Свинец и цинк подлежат определению в лакированной таре, где они должны быть «не обнаружены» методом ТСХ (причём парадоксально, что для свинца предельно допустимый уровень миграции, обусловленный чувствительностью метода, установлен 0,25 мг/л [7], а для цинка почему-то 0,01 мг/л [8]). Из фторопластов нормируется только миграция свинца на уровне 0,01 мг/л.

Понятно, что эти методики были адаптированы для поточного контроля подразделениями санэпидслужбы, не обеспеченными в 80-х годах прошлого века современной аналитической аппаратурой, но сегодня референс-методом являются атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия с гораздо более низкими пределами обнаружения, поэтому ДКМ должны быть нормированы количественно, например, на уровне ПДК для питьевой воды. При этом должны быть прописаны и установлены ДКМ для основных химических элементов, а морально устаревшие методы контроля миграции химических элементов заменены на современные.

В продолжение двух последних десятилетий в области индустрии полимерных материалов наблюдается технологическая революция, выражающаяся не только в появлении новых видов пластиков и производственных

приёмов, но и в качественно новом подходе к реализации технологического цикла, начиная от молекулярных механизмов полимеризации до комбинирования различных полимерных материалов в конечном изделии, создания «умных» пластиков и полимеров с заданными специальными свойствами [9].

Одним из следствий такой революции стало широкое использование в производственном процессе соединённых металлов.

Согласно нашим исследованиям, содержание различных металлов в полимерных материалах весьма значительно. В зависимости от типа ПМ в содержание металлов может достигать 5-10 % по массе, а в некоторых видах инженерных пластиков даже до 40 %.

При определённых условиях эти металлы из пластиковой упаковки или посуды могут мигрировать в пищевые продукты и напитки. Пластмассовые игрушки дети часто берут в рот, что также имеет санитарно-гигиенические последствия.

Нельзя не отметить тот факт, что в мире наблюдается тенденция к замене наиболее токсичных (кадмий, свинец) металлов менее токсичными. Однако и их миграцию необходимо изучать и нормировать.

Например, в Европейском Союзе контроль за гигиенической безопасностью полимерных изделий и материалов уделяется самое пристальное внимание:

В отношении безопасности материалов и изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, в Европейском Союзе существует ряд обязательных норм, закреплённых в следующих правовых актах:

- Регламент ЕС №1935 / 2004 по материалам и изделиям, предназначенным для контакта с пищевы-

- ми продуктами,
- Регламент комиссии ЕС №2023 / 2006 от 22 декабря 2006 г. по надлежащей производственной практике для материалов и изделий, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами,
 - Регламент ЕС № 10/2011 об использовании пластмассы
 - Директива №84 / 500 / ЕЕС об использовании керамики,
 - Директива №2007 / 42 об использовании реконструированной целлюлозы
 - Регламент ЕС №282 / 2008 относительно использования переработанной пластмассы
 - Регламент ЕС №450 / 2009 относительно активных и «умных» материалов, контактирующих с пищевыми продуктами,
 - Регламент ЕС №10 / 2011 по винилхлоридмономерам,
 - Регламент № 93/11 / ЕЕС по высвобождению нитрозаминов,
 - Регламент № 1895/2005 / ЕС по использованию определённых оксидных производных и тому подобное.

Правовая основа, действующая в Европейском Союзе, достаточно широка и может быть адаптирована к стремительно развивающимся технологиям с учётом развернутых требований к различным видам материалов, упаковки и веществ для них. Обязательные требования к материалам, контактирующим с пищевыми продуктами, заключаются в следующем:

Миграция химических веществ. Согласно требованиям ЕС миграция опасных для здоровья веществ не допускается, а миграция других химических веществ не должна вызывать никаких изменений в составе и органолептических свойствах пищевых про-

дуктов. В нормах ЕС указано, что вредная для здоровья миграция химических веществ не должна происходить “ни при каких условиях”, то есть при любых условиях, в которых предсказуемо будет находиться упаковка пищевых продуктов, не должна происходить миграция химических веществ.

Вторичная переработка. Регламент ЕС №1935 / 2004 устанавливает, что переработка является желательной. Переработка упаковки, контактирующей с продуктами, как одного из видов материалов, описывается в Директиве № 94/62 / ЕС, касающейся упаковки и обращения с отходами. Также есть отдельные директивы, в которых описываются конкретные требования к переработанной пленке из целлюлозы и переработанной пластмассы.

Маркировка пищевых материалов. Средства обозначения принадлежности определённого материала или изделия к классу пищевых в ЕС включают применение надписей, инструкций и символа “бокал и вилка” [10].

Таким образом, очевидна необходимость при определённых обстоятельствах контроля миграции металлов из полимеров (при производстве или импорте полимерной посуды и тары, предназначенной для контакта с пищевыми продуктами, а также детских игрушек и в некоторых других случаях).

При этом, однако, существующая нормативная база устарела, а регламентированные методы контроля неспособны обеспечить качество и охват ассортимента полимерной продукции.

Исследование миграции металлов из полимерных изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, а также из синтетической одежды, обуви и детских полимерных игрушек — трудоёмкая и длительная аналитическая процедура, предусматривающая в общем случае экспозицию образца



Рис. 1. Схема проведения исследования миграции металлов из полимерных изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, а также из синтетической одежды, обуви и детских полимерных игрушек согласно СанПиН 42-123-4240-86.

полимера в модельной среде (иногда в нескольких модельных средах) в течение нескольких суток (от трёх до семи), после чего модельная среда, пройдя этап пробоподготовки, поступает собственно на анализ. Анализ

подразумевает последовательное измерение содержания большого перечня химических элементов. И лишь по завершению всех процедур и расчётов можно сделать вывод о том какие металлы из полимера мигрируют и в каком количестве (рис. 1).

Безусловно, такой длительный и трудоёмкий анализ не отвечает требованиям времени.

Нами предложена методика экспресс-анализа, позволяющая сократить время исследования и трудовые затраты. Она заключается в следующем.

При наличии атомно-эмиссионного спектрометра с дуговой атомизацией (в нашем случае это ЭМАС-200 ССД) в лунку графитового электрода помещается небольшой образец исследуемого пластика (10-30 мг), который сжигается в вольтовой дуге. Регистрируемый при этом эмиссионный спектр сразу качественно (не количественно) показывает наличие или отсутствие в составе полимера тех или иных химических элементов (рис. 2).

Как видно из рис. 2, исследуемый образец полимера содержит заметные количества лишь титана и кальция.

При отсутствии сигнала свинца, кадмия, хрома и других значащих химических элементов, регламентируемых норма-

тивными документами, собственно саму миграцию можно не исследовать. При обнаружении в пластике нормируемых металлов эксперимент по миграции следует провести, но при этом измерять не весь перечень химических

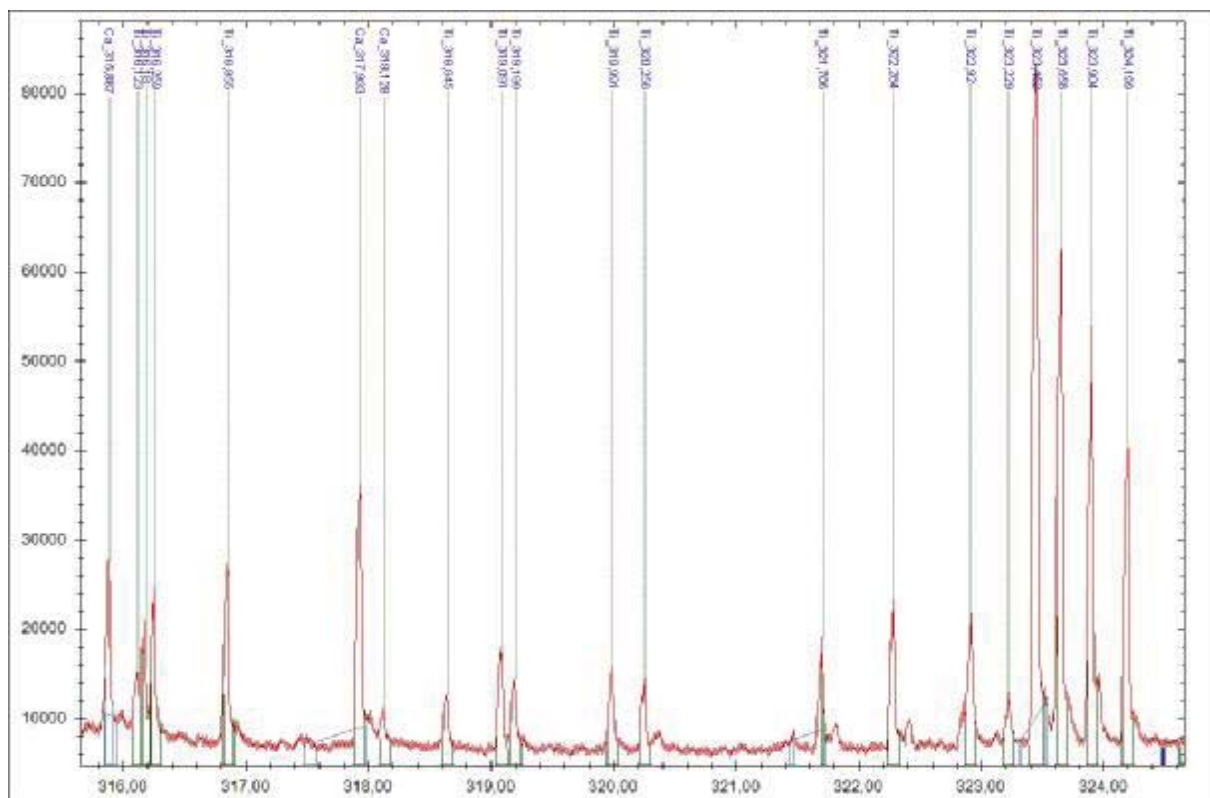


Рис. 2. Пример эмиссионного спектра полимера (ПЭТФ, бутылка для молока «Простоквашино»).

элементов, а лишь те, которые обнаружены в спектре эмиссии.

Практика показала, что заметной миграции подвержены лишь те металлы, содержание которых в составе пластика велико, поэтому минорные пики в эмиссионном спектре при экспресс-анализе можно не учитывать.

Разумеется, вышеобозначенная методика не требует наличия именно атомно-эмиссионного спектрометра ЭМАС-200 ССД — она может быть легко адаптирована для любого современного спектрального аналитического прибора.

Литература

1. СанПиН 42-123-4240-86 «Санитарные нормы. Допустимые количества миграции (ДКМ) химических веществ, выделяющихся из полимерных и других материалов, контактирующих с пищевыми продуктами и методы их определения» № 4240 от 31 декабря 1986 г.
2. ГН 2.3.3.97200. Гигиена питания. Тара, посуда, упаковка, оборудование и другие виды продукции, контактирующие с пищевыми продуктами. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. — М., 2000.
3. СанПиН 133 РБ 01. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. Санитарные правила и нормы. — Минск, 2001.
4. О внесении изменений и дополнений в Санитарные правила и нормы «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами» № 133 РБ 01: Постановление КМ Республики Беларусь № 263.
5. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/>

v4240400-86

6. Подрушняк, А.Е. Безопасность использования полимерных материалов для упаковки пищевых продуктов [Текст] / А.Е. Подрушняк, Н.Г. Проданчук, Л.В. Горцева, Т.В. Шутова // Продукты и ингредиенты. – 2004. – № 4 – С. 54–55
7. “Методические рекомендации по определению катионов свинца в воде и модельных средах, имитирующих пищевые продукты”; № 2444-81 от 14.09.81
8. “Определение цинка, свинца и меди в водных растворах, имитирующих пищевые продукты”, Ж. Пластические массы, 1984, № 3, с. 45
9. Ушмарин Н.Ф., Григорьева Е.С., Плеханова А.Ю., Кольцов Н.И. Влияние технологических добавок CALSEC на свойства резин. / «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – Сб. тезисов научно-практ. конф. – Казань, 2011. Издательство Казанского национального исследовательского технологического университета. – 155 с.
10. С. Барбелюк, Л. Старикова, Ю. Слива, І. Мацелюх, І. Краснов, М. Коваль, В. Барбелюк. Забезпечення безпечності і якості аграрної та харчової продукції відповідно до вимог Угоди про асоціацію (базовий аналітичний матеріал до семінарів у регіонах). Громадська організація «Агромегаполіс», 2018, 36 С.

References

1. SanPiN 42-123-4240-86 “Sanitary standards. Permissible quantities of migration (DCM) of chemicals released from polymeric and other materials in contact with food and methods for their determination “No. 4240 dated December 31, 1986 Approved by the Chief State Sanitary Doctor of the USSR G.N. Khlyabich.
2. GN 2.3.3.97200. Food hygiene. Containers, dishes, packaging, equipment and other types of products in contact with food. Maximum allowable quantities of chemicals released from materials in contact with food. - M., 2000.
3. SanPiN 133 RB 01. The maximum allowable amount of chemicals released

from materials in contact with food. Sanitary rules and regulations. - Minsk, 2001.

4. On amendments and additions to the Sanitary Rules and Norms “Maximum allowable quantities of chemicals released from materials in contact with food” No. 133 RB 01: Resolution of the Cabinet of Ministers of the Republic of Belarus No. 263.
5. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/v4240400-86>
6. Podrushnyak, A.E. Safety of the use of polymer materials for food packaging [Text] / A.E. Podrushnyak, N.G. Prodanchuk, L.V. Gortseva, T.V. Shutova / Products and ingredients. - 2004. - No. 4 - S. 54–55
7. “Guidelines for the determination of lead cations in water and model media simulating food products”; N 2444-81 dated 09/14/81
8. “Determination of zinc, lead and copper in aqueous solutions that mimic food products”, J. Plastic masses, 1984, N 3, p. 45
9. Ushmarin N.F., Grigoryeva E.S., Plekhanova A.Yu., Koltsov N.I. The influence of CALSEC technological additives on the properties of rubbers. / “Theoretical and experimental chemistry of liquid-phase systems.” - Sat abstracts of scientific and practical. conf. - Kazan, 2011. Publishing house of the Kazan National Research Technological University. - 155 p.
10. S. Barbeluk, L. Starikov, Y. Sliva, I. Matselukh, I. Krasnov, M. Koval, V. Barbeluk. Ensuring the safety and quality of agricultural and food products in accordance with the requirements of the Association Agreement (basic analytical material for seminars in the regions). Agromegapolis NGO, 2018, 36 p.

*Впервые поступила в редакцию 27.06.2019 г.
Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования*