



# Контроль содержания токсичных химических ингредиентов в упаковочных материалах

Л.В. Горцева, к.х.н., О.С. Зульфигаров, к.х.н., Т.В. Шутова, Т.П. Костюченко, Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя, г. Киев

Полимерная упаковка широко применяется для пищевых продуктов и напитков и пользуется большим спросом и популярностью у потребителя. Преимущества полимерной упаковки, помимо превосходных защитных свойств при хранении и транспортировании различной продукции, заключаются в возможности герметичного укупоривания, легкости вскрытия и возможности повторного закрытия, а также качественного дизайна и художественного оформления.

Современные технологии позволяют создавать упаковочные материалы с заданным комплексом свойств, способствующих значительному увеличению сроков хранения пищевых продуктов, допускающих использование высоких и низких температур при приготовлении пищи, обеспечивающих инертность по отношению к упаковываемому продукту и т. д. Это влагопоглощающие, антимикробные и другие многослойные упаковочные материалы нового поколения с высокими барьерными свойствами, характеризующиеся влаго- и паронепроницаемостью, хорошей свариваемостью, прочностью на разрыв, истирание и т. д. Эти упаковочные материалы изготавливаются путем соединения пленок из полиэтилентерефталата, полиэтилена, полипропилена, винила и винилиденхлорида, сополимеров

этилена и винилового спирта, фольги. Пленки, пакеты, лотки, контейнеры и другие изделия, изготовленные из таких материалов, используются для хранения большого ассортимента свежих и готовых пищевых продуктов, в том числе скоропортящихся, а также для приготовления в них пищи. При длительном хранении продуктов в такой упаковке не происходит деструкции полимера и снижения его функциональных свойств [1].

В то же время в некоторых случаях эти материалы могут служить источником загрязнения пищевых продуктов токсичными химическими соединениями их многокомпонентного состава и другими токсикантами, попадающими в продукты при использовании некачественного сырья, несоблюдении технологии переработки сырья и изготовления упаковки, условий ее эксплуатации, хранения и ряда других факторов.

Известно, что ингредиенты, входящие в состав упаковочных материалов, разнообразны по своему химическому строению, физико-химическим свойствам, токсичности и представляют собой большую группу органических и неорганических веществ, используемых в качестве как основных, так и вспомогательных, придающих готовым изделиям определенные свойства. Это альдегиды, кетоны, спирты, простые и сложные эфиры органиче-

ских кислот, амины, тяжелые металлы, их окислы и т. д.

Особенности контроля за уровнем выделения ингредиентов, входящих в состав упаковочных материалов, состоят в тщательном изучении их физико-химических свойств, токсичности, содержания в упаковочном материале и способности переходить как в упакованную продукцию, так и в объекты окружающей среды.

Контроль осуществляется путем проведения целого ряда исследований: органолептических, санитарно-химических, микробиологических, радиологических и других, позволяющих сделать вывод о возможности использования конкретных полимерных материалов для изготовления упаковки для пищевых продуктов [2].

Цель таких исследований — выявить токсичные химические вещества, определить уровень их выделения из полимерного материала в пищевую продукцию с учетом ее возможного загрязнения.

Многочисленные исследования упаковочных материалов с привлечением методов газожидкостной (ГЖХ), высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ) хроматографии, масс-спектрометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии позволили определить группу токсикантов, способных выделяться в объекты окружающей среды (воду, воздух, пищевые продукты) и тем





**CHEMOSVIT  
ЛУЦЬКХІМ**

- ▲ Флексографічний та глибокий друк на гнучких пакувальних матеріалах для харчової і промислової продукції
- ▲ Ламінування, виготовлення матеріалів з підвищеними бар'єрними властивостями
- ▲ Розробка оригінал-макету
- ▲ Пакети для хлібобулочних виробів та морозива

ТзОВ СП "Хемосвіт Луцькхім"  
Україна, 43020, м. Луцьк, вул. Рівненська, 76а  
тел.: (0332) 77-97-56, 77-97-54, тел./факс: (0332) 78-59-95  
E-mail: komerz@plastmas.lutsk.ua

самым оказывать неблагоприятное воздействие на организм человека. Установлено, что из упаковочных полимерных материалов и упаковки из них в модельные растворы, имитирующие пищевые продукты, наиболее часто мигрируют такие соединения, как формальдегид, стирол, фенол, дифенилолпропан, акрилонитрил, хлористый винил, спирты, тяжелые металлы. Тяжелые металлы попадают в полимерные материалы и упаковку из них с различными добавками: стабилизаторами, антиоксидантами, наполнителями, инициаторами полимеризации и другими. Эти добавки входят также в состав некоторых печатных красок и могут попадать вместе с токсичными растворителями в контактирующие среды при нанесении на материал или упаковку печатного рисунка [3]. Уровень выделения вышеуказанных токсичных соединений в некоторых случаях превышает их гигиенический норматив — допустимое количество миграции (ДКМ), в связи с чем необходимо тщательный аналитический

контроль за их содержанием как в самих пищевых продуктах, так и при проведении контрольных испытаний в растворах, их имитирующих. В последнее время полимерные материалы, которые предназначены для упаковки чипсов, печенья, соусов, майонеза, сахара и др., изготавливают посредством ламинирования пленок с помощью полиуретановых клеев нового поколения на основе изоцианатов. Лидером среди производителей таких полиуретановых клеев является немецкая фирма Henkel.

Двухкомпонентные полиуретановые клеи торговой марки Liofol на основе растворителей и без них характеризуются коротким временем полимеризации и низким содержанием изоцианатов (< 1 %). Следует отметить, что в Украине зачастую для ламинации пленок используют дешевые клеи технического назначения, представляющие большую опасность в случае использования этих пленок для упаковки пищевых продуктов. Такие пленки могут служить источником загрязнения пищевых продуктов токсикантами вследствие миграции из клея ароматических диаминов — продуктов гидролиза изоцианатов. Поэтому, исходя из требований экологической безопасности, вопрос об определении остаточного содержания ароматических диаминов в пищевых продуктах чрезвычайно актуален. С целью контроля за уровнем выделения токсичных компонентов клея в пищевые продукты разработана методика определения массовой концентрации

ароматических диаминов (2,4-диаминотолуола (2,4-ТДА); 2,6-диаминотолуола (2,6-ТДА); 4,4'-диаминодифенилметана (4,4'-МДА); 2,4'-диаминодифенилметана (2,4'-МДА); 2,2'-диаминодифенилметана (2,2'-МДА)) в миграционных растворах с использованием метода ВЭЖХ в обращенно-фазовом варианте с фотометрическим детектированием [4].

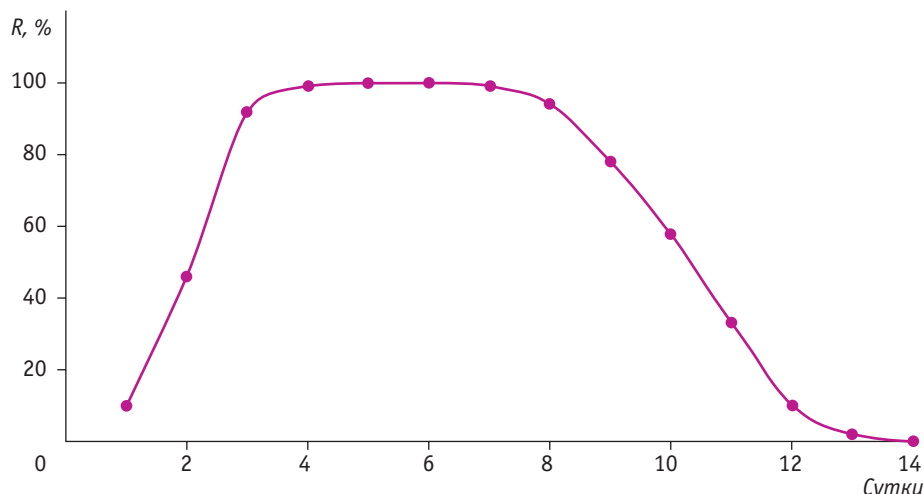
Метод измерения массовой концентрации первичных ароматических диаминов в миграционных растворах состоит в концентрировании их на патроне фирмы «Вариан», с последующим элюированием буферной смесью растворителей, состоящей из 70 % 0,1 М раствора цитрата натрия и 30 % раствора метилового спирта. Хроматографирование осуществляют на жидкостном хроматографе Waters 600 с диодно-матричным фотометрическим детектором Waters 996 (колонка Waters Nova Pak C18, 3,5 мкм (150x2,1 мм)).

Идентификацию исследованных ароматических диаминов проводили по времени удерживания (мин) их в колонке, которое при суммарной относительной ошибке  $10 + d, \%$  ( $P = 0,95$ ;  $n = 2$ ) в диапазоне содержания ароматических диаминов от 2 до 200 мкг/дм<sup>3</sup> составляет:

- 2,4-ТДА — 1,4;
- 2,6-ТДА — 1,0;
- 4,4'-МДА — 3,1;
- 2,4'-МДА — 3,3;
- 2,2'-МДА — 3,6.

Разработанная методика легла в основу исследований ряда многослойных пленок отечественного производства, используемых для упаковывания майонеза, чипсов, сухариков. Такие пленки изготавливаются ламинированием различных полимерных материалов с использованием двухкомпонентных полиуретановых клеев производства немецких фирм Henkel и Rohm and Haas.

С целью определения уровней миграции ароматических диаминов в пищевые продукты использовали имитирующие их модельные среды. Образцы пленок отбирали из разных участков рулонного многослойного упаковочного материала. Из этих образцов изготавливали пакеты в виде конвертов (14x14 см), в которых размещали 100 мл 3 % водного раствора уксусной



**Рисунок.** Кинетика миграции диаминов в модельную среду в зависимости от времени полимеризации клея

| Таблица.<br>Миграция ароматических диаминов<br>из многослойных полимерных материалов в модельную среду |             |                                             |                                                |               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------|
| Упаковочный материал                                                                                   |             | Содержание ароматических диаминов,<br>мкг/л |                                                | ДКМ,<br>мкг/л |
|                                                                                                        |             | Сразу после<br>изготовления<br>пленки       | Через 14 суток<br>после изготовлення<br>пленки |               |
| Пленка TM SOLAN                                                                                        | Образец № 1 | 19,5                                        | < 2,0                                          | 2,0           |
|                                                                                                        | Образец № 2 | 20,5                                        | < 2,0                                          | 2,0           |
|                                                                                                        | Образец № 3 | 21,1                                        | < 2,0                                          | 2,0           |
| Пленка для упаковывания майонеза<br>«Родина»                                                           |             | 8,4                                         | < 2,0                                          | 2,0           |

кислоты (имитирует йогурты, простоквашу, сливки, сметану, бескорковый сыр, натуральное мясо, паштетное пюре, овощи, закуски, джемы, повидло, варенье, безалкогольные напитки, вина, пиво, наливки и др. продукты) и которые выдерживали в термошкафу при температуре 70 °С в течение двух часов. Полученные таким образом вытяжки концентрировали и анализировали на содержание ароматических диаминов с использованием метода ВЭЖХ. Содержание ароматических диаминов в модельном растворе определяли в пленках сразу после их изготовления, а также через 14 суток.

Кинетика миграции ароматических диаминов в модельную среду представлена на рисунке. Видно, что уже на 3-и сутки наблюдается максимальное количество аминов, мигрирующих в модельную среду, а спустя 14 суток их количество уже не обнаруживается.

Проведенные исследования показали, что уровень содержания ароматических диаминов в пленках сразу после их изготовления превышает ДКМ в 5–10 раз и более. Однако уже спустя 14 дней после изготовления пленок с использованием двухкомпонентного полиуретанового клея миграция компонентов клея сквозь слои упаковки в раствор, имитирующий пищевой продукт, отсутствует.

Полученные результаты представлены в таблице.

### Выводы

Разработана методика, дающая возможность контролировать уровни выделения ароматических диаминов из многослойных ламинированных пленок, изготовленных с использованием полиуретановых клеев.

В ходе проведенных исследований установлено отсутствие миграции ароматических диаминов из ламиниро-

ванных пленок в модельный раствор, имитирующий пищевой продукт, через 14 суток после изготовления пленок.

### Литература

1. Фриче В. Растущий рынок упаковок // Тара и упаковка. — 2011. — № 1. — С. 20.
2. Киринова М.П., Суханов Б.П., Кочергина Л.Л. Актуальные вопросы санитарного надзора и контроля за безопасностью применения полимерных материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами // Вопросы питания. — 2001. — № 1. — С. 36–41.
3. Подрушняк А.Е., Проданчук Н.Г., Горцева Л.В., ШUTOва Т.В., Костюченко Т.П. Безопасность использования полимерных материалов для упаковки пищевых продуктов // Проблемы харчування. — 2004. — № 1(2). — С. 60–62.
4. Подрушняк А.Е., Зулфигаров О.С., Юрченко В.В., Каширина Н.В. // Методика выполнения измерений массовой концентрации ароматических диаминов. — Свидетельство № МВВ 081/12-0469-07; аттестовано: «Всеукраїнський державний науково-виробничий центр стандартизації, метрології, сертифікації та захисту прав споживачів» (Укрметрестстандарт).

### Контроль вмісту токсичних хімічних інгредієнтів у пакувальних матеріалах

Л.В. Горцева, к.х.н., О.С. Зулфигаров, к.х.н., Т.В. ШUTOва, Т.П. Костюченко

Авторами розроблені методичні підходи до аналізу токсичних хімічних сполук, що входять до складу пакувальних полімерних матеріалів. Для визначення рівнів міграції компонентів поліуретанового клею, що застосовується для ламінації плівок, був використаний метод високоефективної рідинної хроматографії.

Ключові слова: багатoshарові плівки; міграція ароматичних діамінів; клеї для ламінування плівок.

### Control of toxic chemical ingredients in packaging materials

L.V. Gortseva, Ph.D., O.S. Zulfigarov, Ph.D., T.V. Shutova, T.P. Kostyuchenko

New methodical approaches were developed to analyze toxic chemical compounds contained in packing polymeric materials. We have applied a high-performance liquid chromatography method to detect migration level of polyurethane glue components used for tape lamination.

Key words: multi-layer film; migration of chemical compounds; adhesives for films laminating.