



Миграция ароматических аминов из пленочной упаковки в пищевые продукты



Д. Банкманн, д-р, Henkel AG&Co KGaA, Г.С. Россихин, ООО «Хенкель Украина»

Общепризнанный факт – распространение и повсеместное внедрение ламинированной пленочной упаковки для пищевой продукции являются наиболее перспективными направлениями для обеспечения максимальной сохранности продуктов при оптимальной цене и минимальном негативном влиянии на окружающую среду. Украина обладает избыточными мощностями по производству пищевой продукции для внутреннего потребления. К качеству такой продукции в пленочной упаковке для европейских рынков предъявляются принципиально новые требования.

Несмотря на то, что крупнейшие украинские производители гибких упаковочных материалов, как, например, ОАО «Укрпластик», выходя на европейские рынки, прошли суровые сертификационные процедуры и испытания своей продукции в рамках законодательства ЕС, ситуация с информированностью широких кругов производителей о специфике этих требований кардинально не меняется.

Данная статья касается одного из основополагающих требований ЕС – токсикологических нормативов по миграции первичных ароматических аминов (ПАА) из упаковки в пищевые продукты. Приведенная информация будет полезна не только производителям упаковочных материалов и упаковки, но и предприятиям пищевой промышленности, которые активно используют ламинированные пленки для упаковывания своей продукции.

История вопроса

В 1988 г. группа журналистов провела анализ ряда пищевых продуктов, купленных в супермаркетах. Было обнаружено, что в продуктах, упакованных в ламинированную пленку, содержатся ПАА. Так возник «Датский пищевой скандал».

Анализ проблемы показал, что ПАА, входящие в состав полиуретановых кашировальных клеев, при определенных условиях способны проникать через внутреннюю монопленку, мигрировать в пищевые продукты и, реагируя с их компонентами, образовывать новые соединения с обнаруженными и доказанными канцерогенными свойствами.

С этого момента проблема миграции ПАА стала актуальной во многих странах мира. Контроль их миграции ведется на основании как международных, так и национальных требований к упаковке для пищевой продукции, к которым можно отнести:

- **Регламент (ЕС) № 1935/2004, пункт 3:**

«...любые материалы и изделия, предназначенные для прямого и непрямого контакта с пищевыми продуктами, должны быть достаточно инертными, чтобы не допустить переноса веществ на пищевые продукты в количестве, представляющем опасность для здоровья человека...»

- **(ЕС) № 10/2011, Приложение II.2:**

«Полимерные материалы и изделия не должны выделять ПАА в пищевые продукты либо имитаторы пищевых продуктов в обнаруживаемом количестве, за исключением полимерных материалов и изделий, указанных в Таблице 1 в Приложении I. Предел обнаружения составляет 0,01 мг вещества на килограмм пищевого продукта либо имитатора пищевых продуктов. Предел обнаружения относится к суммарному количеству выделенных ПАА».



• **Swiss «Verordnung des EDI über Bedarfsgegenstände» (SR 817.023.21), Приложение 1:**

«ПАА (перечислены в принятом законодательном акте) не должны передаваться в обнаруживаемых количествах. Предел обнаружения: 0,01 мг/кг пищевого продукта либо имитатора, включая аналитическую погрешность».

- **Свод правил Турции в отношении материалов и изделий из полимеров, контактирующих с продуктами питания № 2013/34, Приложение 2:**

«Соответствующие требования согласно (ЕС) № 10/2011».

• **Меркокуп GMC/RES № 40/15: Reglamento Técnico sobre materiales, envases y equipamientos celulósicos destinados a estar en contacto con alimentos:**

«Красители / окрашивающие вещества не должны выделять ПАА. Установленный предел обнаружения составляет 0,1 мг/кг бумаги».

• **Индийский стандарт IS 9833:2014: Перечень пигментов и окрашивающих веществ, используемых в полимерных материалах, предназначенных для контакта с продуктами питания, лекарственными препаратами и питьевой водой:**

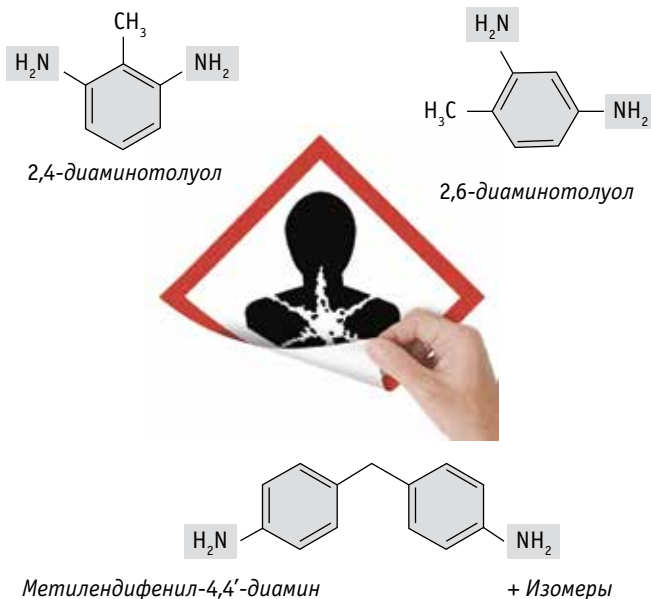
«Максимальное допустимое содержание ПАА в пигментах».

Итак, что же такое ПАА? Термин «*первичный ароматический амин*» обозначает определенные химические вещества, представляющие более широкую химическую группу аминов и имеющие в своем составе так называемое ароматическое кольцо. Их используют в промышленности в качестве прекурсоров при производстве определенных пигментов и полимеров.

Ряд ПАА относят к канцерогенам, которые способны вызывать у человека раковые заболевания. Таким образом, необходимо избегать включения любого измеряемого количества данной группы химических веществ.

Проблема ПАА широко обсуждалась на протяжении нескольких десятилетий и остается актуальной и сегодня. Основной темой обсуждения является определение наиболее целесообразных предельно допустимых уровней воздействия ПАА (Заключение Федерального института оценки рисков (BfR) № 021/2014).

Таким образом, во многих странах мира законодательными органами были установлены допустимые уровни в отношении миграции ПАА из материалов, контактирующих с продуктами питания, непосредственно в пищу. Можно предположить, что в итоге подобные ограничения будут введены на международном уровне, поскольку количество стран, признающих важность регулирования в области использования данных веществ, возрастает.



Экстрагированный ПАА, часть/млрд

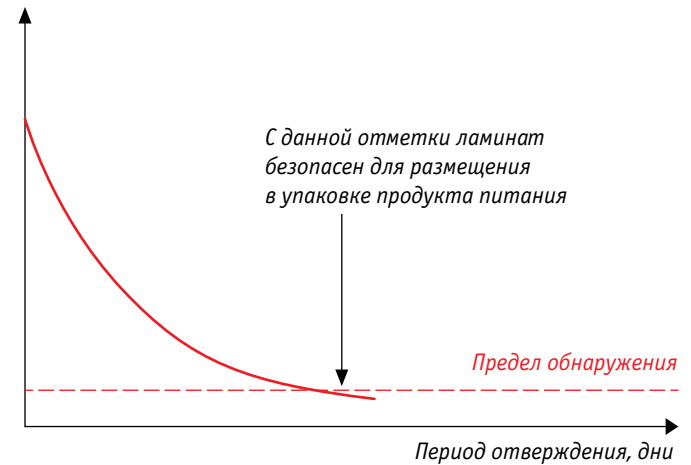


Рис. 1. Изменение миграции ПАА в течение отверждения адгезива

ПАА в упаковочных материалах

Наличие ПАА в составе упаковочного материала любого типа производителями не предусматривается. Тем не менее они могут появляться в составе как прекурсоры, nežелательные примеси или продукты распада определенных компонентов материала упаковки.

Определены два основных источника ПАА — пигменты и компоненты упаковочного материала на основе полиуретана. Федеральный институт оценки рисков 28 августа 2014 г. представил краткий обзор сложившейся ситуации с пигментами печатных красок. Второй источник — это полиуретановые материалы, о которых будет идти речь в данной статье. Они могут быть обнаружены в красках, покрытиях и ламинирующих адгезивах.

Адгезивы на основе полиуретана не содержат в своем химическом составе ПАА. Более того, ПАА не могут существовать в компоненте NCO полиуретанового адгезива, поскольку они бы немедленно вступили в реакцию. Однако ПАА могут быть сформированы из определенных изоцианатных мономеров, которые присутствуют в большинстве полиуретановых адгезивов в отвержденной форме. На практике оценка требуемого периода отверждения адгезива осуществляется с учетом имеющейся ламинированной структуры, поскольку другие компоненты структуры, такие как сама пленка и краски, могут повлиять на способности адгезива к отверждению.

Типичным решением для данной ситуации является проведение мониторинга количества ПАА, которое может мигрировать из образца покрытия, на протяжении нескольких дней. Подобный ряд данных может быть изображен в качестве так называемой кривой спада ПАА (рис. 1). При достижении уровня ниже предела обнаружения ПАА по прошествии нескольких дней, адгезив может быть использован для упаковывания пищевых продуктов. Момент времени, в котором ПАА больше не может быть обнаружен, является минимальным периодом отверждения

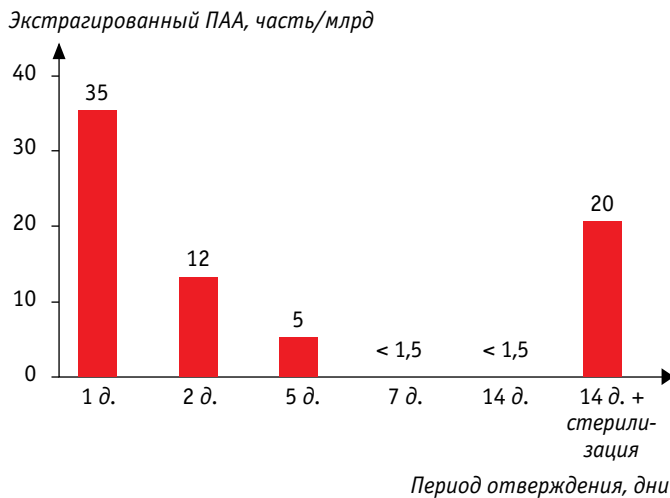


Рис. 2. Образование ПАА в условиях высокотемпературной обработки

для адгезива при данных условиях в отношении безопасности пищевых продуктов.

Помимо предоставления достаточного количества времени для отверждения адгезива, что имеет важное значение, необходимо также учитывать и другой путь образования ПАА из полиуретановых материалов: при высоких температурах механизму отверждения полиуретановых полимеров может быть дан обратный ход, т. е. полиуретаны могут частично распадаться в условиях теплового напряжения. При температуре выше 100 °С небольшие объемы изоцианатных мономеров могут высвобождаться из полностью отвержденного полиуретанового полимера. Данный процесс зависит от температуры и продолжительности воздействия. В таких случаях при наличии достаточного количества влаги в упаковке с пищевым продуктом ПАА будут образованы из высвобожденных изоцианатов и могут мигрировать в пищу. Следовательно, в условиях применения при высоких температурах, например, при производстве пастеризованных и стерилизованных продуктов питания, а также упаковки для использования в термокамере, важно убедиться в отсутствии ПАА не только посредством достаточного периода отверждения адгезива, но и в реальных условиях их использования.

На рис. 2 изображен пример, демонстрирующий стерилизуемую упаковку, в которой количество экстрагируемого ПАА падает ниже предела, равного 10 частям/млрд (ppb), по прошествии 5 дней, а через 7 дней опускается ниже 1,5 частей/млрд – предела обнаружения при используемом методе испытания. После термической обработки обнаруживается высокий уровень концентрации ПАА, следовательно, данный ламинат не может быть использован для стерилизуемых продуктов питания, хотя при температуре окружающей среды он безопасен для использования. В связи с этим необходимо подобрать подходящий адгезив, специально предназначенный для применения при высоких температурах обработки.

Испытания – гарантия соответствия требованиям по миграции ПАА

Для обеспечения безопасности упаковочных материалов и соответствия их стандартам любой новый разработанный упаковочный материал перед использованием должен проходить практическую проверку, доказывающую отсутствие миграции ПАА. Любая упаковка, для которой существует вероятность миграции ПАА под воздействием неблагоприятных условий согласно документации поставщиков компонентов, должна подвергаться испытанию. Тестирование проводится после планируемого периода отверждения, а также в условиях применения в случае, если ламинат предназначен для использования при высоких температурах.

Существует 2 основных метода испытания миграции ПАА. Наиболее общим методом является так называемое фотометрическое измерение. Данный метод основывается на немецком стандарте для потребительских товаров, применяемом также и для упаковки из гибких упаковочных материалов. Такое измерение предоставляет возможность оперативного и достоверного определения присутствия ПАА во многих химических составах, а также является отличным способом контроля качества.

Компания Henkel придает большое значение обучению и обмену знаниями между всеми участниками цепочки создания добавленной стоимости упакованной пищевой продукции как неотъемлемого условия для обеспечения безопасности пищевых продуктов. При поддержке Henkel данный метод был внедрен в лабораториях контроля качества многих предприятий.

Основными этапами использования метода фотометрического измерения (рис. 3) являются:

- взятие репрезентативных образцов ламината;
- заполнение имитирующим веществом (как правило, 3 % уксусной кислотой) небольшого пакета;



Рис. 3. Основные этапы фотометрического измерения ПАА

- фаза миграции;
- химическая реакция имитирующего вещества с маркерным реагентом;
- концентрат имитирующего вещества (в некоторых случаях);
- измерение интенсивности маркера при помощи УФ спектрофотометра.

Второй метод — метод жидкостной хроматографии высокого давления (ЖХВД) — является более точным и мощным. Последние три этапа в нем заменяются хроматографическим анализом. Это чрезвычайно мощный инструмент для диагностики комплексной упаковки, а также для проверки безопасности упаковки при использовании в условиях высоких температур.

Поскольку данный метод дорогостоящий и к нему предъявляются особые требования, к нему прибегают, как правило, в научно-исследовательских институтах. Аналитический центр Henkel первым использовал данный метод исследования и продолжает применять его в рабочем порядке.

Сравнение методов обнаружения ПАА

Фотометрический метод	
+	Высокая скорость
+	Низкая стоимость
+	Эффективный метод отсева
—	Возможен ошибочно-положительный результат*
—	Ограниченная точность
—	Не различает отдельные типы ПАА
→	Используется компанией Henkel для измерения кривых спада ПАА
→	Эффективное решение для контроля качества
* Например, испытания стерилизуемой упаковки могут иметь ошибочно-положительный результат	

Метод ЖХВД	
+	Высокая скорость
+	Почти полное отсутствие помех*
+	Различает типы ПАА
+	Может быть автоматизирован
—	Более высокие стоимость и затраты на обслуживание
—	Доступность эталонных материалов
→	Используется компанией Henkel для разработки новых адгезивов и диагностики недостатков
→	Оптимальное решение для разработки упаковки
* Использование определенных имитирующих веществ может приводить к ошибочно-отрицательному результату. Причиной этому является свойство материала, а не особенность применяемого метода	

Минимизация риска миграции ПАА

Перед производством упаковочного материала новой структуры требуется определение времени, необходимого для полного отверждения адгезива. При внесении изменений в структуру материала или в адгезив необходимо провести перерасчет времени отверждения.

Выбор упаковочной пленки, а также других компонентов упаковки может оказать влияние на количество времени, необходимого для полного отверждения адгезива. Например, использование полиамидной пленки может привести к увеличению периода отверждения на несколько дней.

Неизменные производственные условия играют важную роль в стабильности процесса отверждения. Важными факторами являются температура и влажность. Температура хранения рулонов с пленкой не должна опускаться ниже 18 °С во время процесса отверждения. Если в течение года наблюдаются значительные колебания температуры и влажности, время отверждения устанавливается таким образом, чтобы гарантировать полное отверждение даже в самых неблагоприятных условиях сухой холодной зимы. Быстроотверждающиеся адгезивы значительно сокращают необходимое время хранения и характеризуются самой высокой безопасностью. Компания Henkel предлагает быстроотверждающиеся адгезивы, адгезивы с технологией «умного» отверждения, а также адгезивы с низким и ультранизким содержанием мономеров. Благодаря данным технологиям время отверждения во многих случаях для исключения миграции ПАА может составлять менее одного дня, а для многих структур, содержащих полиамид, — менее 3 дней.

ПАА могут быть также образованы в результате термодеструкции полиуретановых адгезивов. Данный фактор важно учитывать при стерилизации и использовании в термокамерах. При высоких температурах во внутренних слоях материала упаковки необходимо использовать специально разработанные адгезивы. Безопасным решением является использование адгезива, основу которого составляют исключительно алифатические изоцианаты, которые не способны образовывать ПАА вне зависимости от температуры.

Предложения Henkel с высочайшим уровнем безопасности в отношении миграции ПАА (рис. 4):

— От комнатной температуры до пастеризации:

- адгезивы с технологией «умного» отверждения, не содержащие растворитель;
- адгезивы с ультранизким уровнем мономеров, не содержащие растворитель;
- адгезивы на основе растворителя с (ультра) низким уровнем мономеров;
- 1 и 2-компонентные составы на водной основе;
- технология FastOne (не содержит NCO).

— Все области применения, включая стерилизацию и использование в термокамере:

- алифатические адгезивы, не содержащие растворитель;
- алифатические адгезивы на основе растворителя;
- алифатические адгезивы на водной основе.

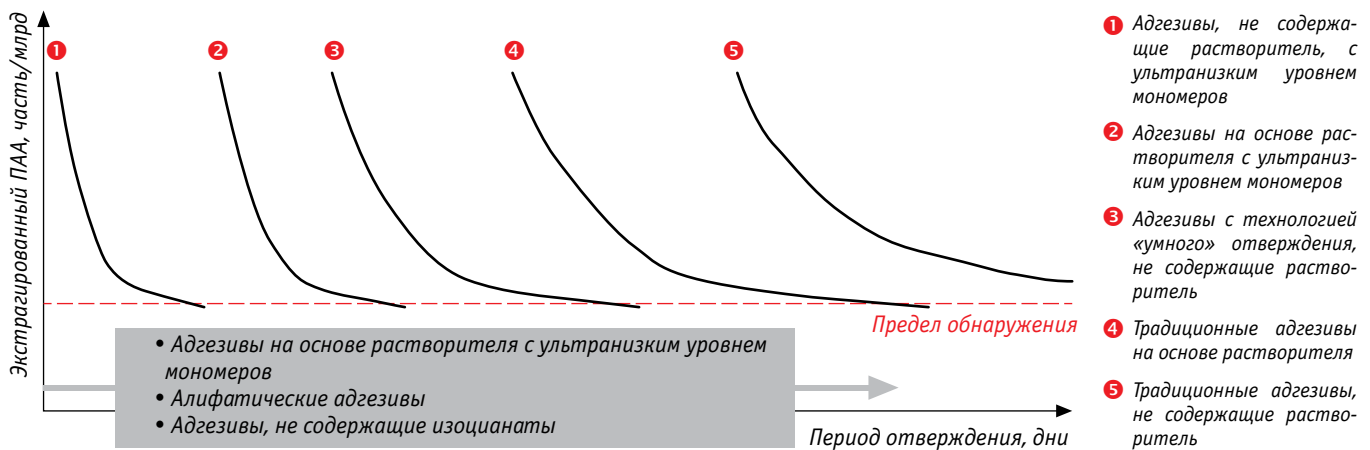


Рис. 4. Кривые изменения содержания ПАА для различных адгезивов

Имплементация контроля миграции ПАА в Украине

Следуя современным тенденциям в вопросах контроля миграции ПАА, соответствующими органами государственной власти была разработана национальная методика выполнения измерений массовой концентрации первичных ароматических диаминов в миграционных растворах как важнейшая составляющая процедуры контроля миграции ПАА. Данная методика основана на методе высокоэффективной жидкостной хроматографии, что позволяет причислить ее к специфическим методикам контроля.

В связи с этим логичным продолжением процесса явилось постановление Главного санитарного врача Украины об утверждении максимально допустимых уровней миграции ПАА из материалов упаковки для пищевой продукции. Данные нормативы соответствуют текущим требованиям ЕС и составляют 0,002 мг/дм² для 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).

Очевидно, что в процессе имплементации европейского токсикологического законодательства в Украине как составной части соглашения об ассоциации с ЕС данному аспекту контроля токсикологии упаковки для пищевой продукции будет уделяться все больше и больше внимания. Внедрение цивилизованных подходов к вопросам токсикологии упаковки для пищевой продукции откроет для украинских производителей новые рынки сбыта и даст новый толчок развитию этого сектора экономики.

Выводы

- Наиболее важным аспектом для безопасного применения полиуретановых адгезивов для ламинирования, а также других упаковочных компонентов на основе полиуретана является вопрос о миграции ПАА.
- Мониторинг ПАА должен быть включен в правила организации производства и контроля качества продукции.
- Компания Henkel предлагает ряд решений для минимизации риска образования ПАА и оптимизации вре-

мени отверждения ламинирующих адгезивов. Использование этих решений для упаковки, применяемой при стерилизации и в термокамере, абсолютно безопасно с точки зрения риска образования ПАА.

Литература

1. Европейское законодательство, представленное на 24 языках [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://eur-lex.europa.eu/>.
2. Резолюция Группы общего рынка Меркосур [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.mercosur.int/t_generic.jsp?contentid=527&site=1&channel=secretaria.
3. Фотометрический метод Федерального института оценки рисков (BfR) // Официальный сборник аналитических методов Федерального ведомства по защите прав потребителей и безопасности продуктов питания согласно § 64 Закона о пищевых продуктах и продовольственных товарах (ранее § 35 Закона об ответственности за продажу населению недоброкачественных продовольственных товаров и предметов первой необходимости), метод № L 00.00-6.
4. Вопросы и ответы на тему «Первичные ароматические амины в типографской краске для бумажных салфеток и упаковки для пищевых продуктов» // Перечень ответов Федерального института оценки рисков на типичные вопросы от 28 августа 2014 г.
5. Первичные ароматические амины из печатных материалов, контактирующих с едой, таких как салфетки либо пакеты для выпечки // Заключение Федерального института оценки рисков № 021/2014.
6. Міністерство охорони здоров'я України, Інститут екології і токсикології ім. Л.І. Медведя, Методика виконання вимірювань масової концентрації первинних ароматичних діамінів у міграційних розчинах з полімерних матеріалів методом вискоєфективної рідинної хроматографії MBV 081/12-0469-07.
7. Науково-виробничий інститут метрологічного забезпечення вимірювань складу, властивостей і кількості речовин і матеріалів, СВДОЦТВО про атестацію MBV № 081/12-0469-07. *Ж*