

У роботі представлені дослідження з екологічної безпечності полімерних пакувальних матеріалів. У якості об'єктів дослідження використані пакувальні матеріали, які найбільш широко представлені на ринку України. Запропонована комплексна методика оцінки екобезпечності упаковки з використанням фізико-хімічних та біологічних методів. Дослідження проводились з використанням біо-тест-об'єктів: *Chlorellavulgaris* Beijer, *Triticum L.*, *Avena satia L.*, *Hordeumvulgare*. Оцінка та аналіз екологічної безпечності проводили за такими критеріями: токсична кратність розведення, порогове ($Lim R$) та ефективне розведення ($ER50$) і допустима кількість міграції.

Ключові слова: пакувальні матеріали, біотестування, токсична кратність розведення, порогове та ефективне розведення, допустима кількість міграції.

T.V. IVANISHENA, M.V. KHRUSH

Khmelnytsky National University

RESEARCH OF THE SAFETY OF POLYMERIC PACKAGING MATERIALS

The purpose of research is to studies on the ecological safety of polymer packaging materials. As objects of research, the packaging materials are used, which are most widely represented in the Ukrainian market. The proposed complex methodology for assessing the integrity of packaging using physical-chemical and biological methods. The studies were carried out using bio-testobjects: *Chlorellavulgaris* Beijer, *Triticum L.*, *Avenasatia L.*, *Hordeumvulgare*. As a result of the studies, the safety indicators of polymer packaging materials were determined, namely, the increase or decrease in the amount of the culture test of *Chlorellavulgaris* Beijer, the change in the optical density of solutions with culture; percentage of germination, length of maximum shoots, roots of phyto-testobjects; concentration of harmful substances in extracts. Assessment and analysis of environmental safety were carried out according to the following criteria: toxic dilution multiplicity, threshold ($Lim R$) and effective dilution ($ER50$) and allow able migration amount.

Keywords: packaging materials, biotesting, toxic multiplicity of breeding, threshold and effective dilution, allow able amount of migration.

Сучасна упаковка є обов'язковим компонентом розвинутого промислового виробництва. Одержання пакувальних матеріалів охоплює практично всі галузі промисловості від металургії до виготовлення полімерів.

Для отримання пакувальних матеріалів можуть використовуватися різні складові: полімери, папір, картон, метал, скло, дерево, текстиль. Найбільша частка використання припадає на полімерні матеріали, асортимент виробів з яких безперервно розширюється. Але така упаковка не завжди є безпечною та не завжди відомий її склад.

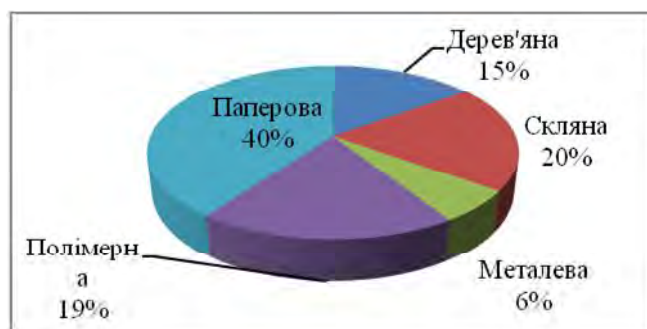
Основні гігієнічні вимоги до виробів, що контактують з харчовими продуктами, полягають в тому, що матеріал не повинен впливати на органолептичні властивості харчового продукту, тобто змінювати колір, надавати сторонній запах або присмак їжі; не повинна відбуватися міграція в харчовий продукт складових пакувальних матеріалів у кількостях, небезпечних для здоров'я [1].

Щороку в Україні накопичується близько 600 мільйонів тонн відходів, у тому числі значна частина використаної тари та упаковки.

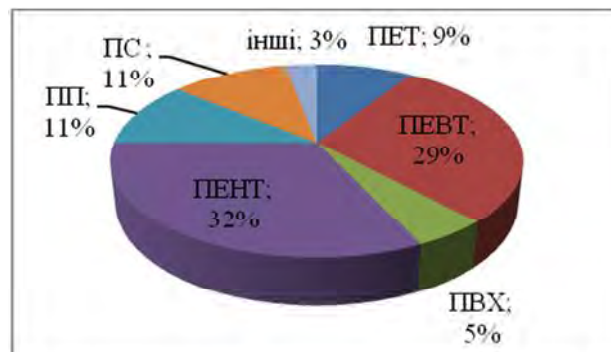
На рис. 1 наведено спектр використання різних видів пакувальних матеріалів у світі [2].

Полімери становлять вагому і всезростаючу частку у виготовленні пакувальних матеріалів [3]. Споживання полімерної упаковки зростає високими темпами, це пов'язано з низкою таких переваг: низька питома маса при відносно високій щільності; хімічна інертність; низька крихкість; легкість фарбування; висока технологічність; взаємозамінність [3].

На рис. 2 наведена кількісна характеристика використання полімерної упаковки у світі [3].



. 1.



. 2.

Однак у цього виду тари є деякі недоліки: старіння під дією кисню повітря, агресивних середовищ, сонячного світла (фотостаріння); поява стороннього запаху у продукції від даного виду упаковки; труднощі розпізнавання полімерів при утилізації; можливість міграції органічних сполук в продукт (полівінілхлориду, полістиролу тощо).

Полімерні матеріали, з яких в процесі синтезу і переробки отримують упаковку, являють собою багатокомпонентну систему, що містить, зокрема, і шкідливі для людського організму продукти. Навіть у композиції моноплівок присутній не тільки базовий полімер, але й низькомолекулярні продукти його синтезу: залишкові мономері, каталізатори, ініціатори та інше. Крім того, можуть містити різні цільові добавки, що вводяться в процесі переробки: пластифікатори, стабілізатори, інгібітори, наповнювачі, барвники, пом'якшувачі, а також сполуки важких металів.

При тривалому контакті упаковки з продуктом всі перераховані вище компоненти можуть мігрувати в продукт, а з нього – в шлунок людини. Наслідки такої міграції, на жаль, можуть виявлятися тільки через тривалий час. І щоб відчувати себе в безпеці, необхідно знати про вплив компонентів упаковки на фізіологію людини. Це особливо важливо при виборі упаковки для продуктів, що є екстрагентами для низькомолекулярних сполук, як, наприклад, жировмісні продукти [4].

Гігієнічні вимоги, які висуваються до полімерної упаковки, що контактує з харчовими продуктами, визначаються різними факторами.

По-перше, токсичність. У склад полімерного пакувального матеріалу не повинні входити речовини, що володіють високою токсичністю.

По-друге, кумулятивними властивостями і специфічною дією на організм людини (канцерогенною, мутагенною, алергенною).

По-третє, хімічно інертним по відношенню до продукту пакувальним матеріалом (він не повинен змінювати органолептичних властивостей продукту і виділяти хімічних речовин в дозах, що перевищують допустимі рівні).

Основні параметри, що впливають на міграцію компонентів пакувального матеріалу: природа пакувального матеріалу і контактуючого середовища, площа контакту упаковки, час контакту і температура. Також міграції сприяють механічне напруження (зокрема, вібрація під час транспортування) [5].

Основними етапами санітарно-гігієнічних досліджень нових пакувальних матеріалів є органолептична оцінка, санітарно-хімічні дослідження, токсикологічна оцінка на тваринах.

Метою даної роботи є визначення екологічної токсичності полімерних матеріалів різними методами включаючи біотестування пакувальних матеріалів для харчових продуктів. Для цього необхідно вирішити ряд завдань:

- 1) розглянути асортимент сучасних пакувальних матеріалів;
- 2) проаналізувати існуючі методи та обрати методики визначення екологічності матеріалів;
- 3) провести експериментальні дослідження спектру упаковок з використанням різних тест-об'єктів;
- 4) провести порівняльний аналіз результатів та надати рекомендації щодо безпечності упаковки.

Виклад основного матеріалу

В якості об'єктів дослідження були вибрані різні види полімерних пакувальних матеріалів, а саме: поліетилентерефталат, поліетилен високого тиску, полівінілхлорид, поліпропілен, полістирол (таблиця 1).

Модельним середовищем (екстрагентом) для екстракції хімічних речовин з упаковки є дистильована вода з початковим рівнем рН від 6,1 до 7,2. Дослідження безпечності пакувальних матеріалів проводили методами біотестування [6, 7] на різних тест-об'єктах (*Chlorellavulgaris* Beijer, *Triticum* L., *Avenasatia* L., *Hordeumvulgare*) та класичними фізико-хімічними дослідженнями [8]. Екстрагування водних витяжок з полімерних пакувальних матеріалів проводили при оптимальному співвідношенні фаз "упаковка: екстрагент" 1:10, після інтенсивного розмішування колби з екстрактом упаковки відстоюються при кімнатній температурі протягом доби, а потім піддаються двогодинному струшуванню на апараті і фільтруванню [7]. Варіанти розведення отриманих проб – 1,3, 9, 27. Тривалість культивування біотест об'єктів у витяжках становить для *Chlorellavulgaris* Beijer – 72 години, для *Triticum* L., *Avenasatia* L., *Hordeumvulgare* – 7 діб. Основними показниками за якими встановлювали безпечність полімерних пакувальних матеріалів обрано приріст або зменшення кількості тест культури *Chlorellavulgaris* Beijer, зміна оптичної густини розчинів з культурою та визначення токсичної кратності розведення [9]. У випадку використання фіто тест об'єктів визначали відсоток їх проростання, довжину максимальних пагінців, корінців за якими встановлювали показники фітоефекту та параметри фіто токсичності $Lim R$ та ER_{50} [9]. При виконання фізико-хімічних досліджень витяжок пакувальних матеріалів встановлювали концентрації шкідливих речовин.

Результати біотестування полімерних пакувальних матеріалів наведені на рис. 3.

Спостерігається однаковий характер спадання значень кривих 1, 2, 4 і крім того, спостерігається залежність "розведення-ефект". Крива 3 має характер зростання у межах похибки. На крива 5 різниця відносної густини зростає, що ймовірно пов'язане зі стимуляцією росту водоростей за рахунок присутніх у водних витяжках речовин, а надалі зі збільшенням розведення характер аналогічний всім іншим кривим. Так як відносна різниця оптичної густини не перевищує нормативні показники токсичності, тому можна припустити, що водні витяжки з полімерних пакувальних матеріалів не містять речовини, здатні викликати токсикологічний ефект у *Chlorellavulgaris* Beijer.

Таблиця 1

Пакувальний матеріал	Назва	Виробник	Зображення
поліетилен терефталат (ПЕТ)	солодка газувана вода "Караван"	Виробнича фірма "Панда", "Урочище кабачок", буд. 8, смт Стрижавка, Вінницька обл., Україна, 23210	
поліетилен високого тиску (ПЕВТ)	пакет поліетиленовий господарський з вирубними ручками	ТОВ "Арка пласт", Україна, м. Київ, вул. Зрошувальна, 5	
полівініл хлорид (ПВХ)	плівка для харчових продуктів	-	
поліпропілен (ПП)	одноразовий посуд (стаканчики для напоїв)	-	
полістирол (ПС)	одноразовий посуд (тарілки)	-	

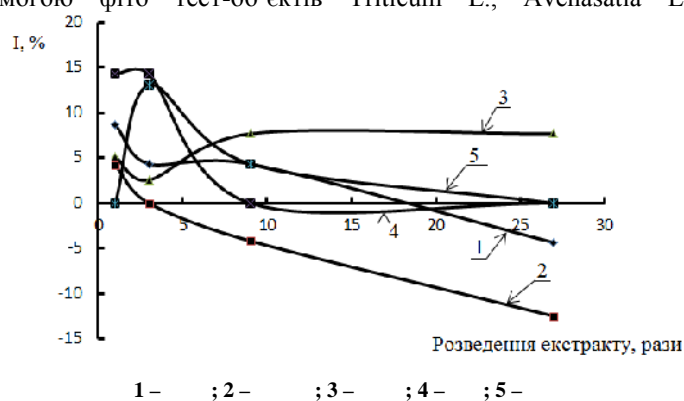
Проведено фітотестування за допомогою фіто тест-об'єктів *Triticum L.*, *Avenasatia L.*, *Nordeumvulgaris* витяжок з пакувальних матеріалів на основі полімерів.

Для наочного спостереження за динамікою фітоефекту залежно від розведення екстракту водних витяжок з полімерних упаковок побудовано графіки залежності (рис. 4–8).

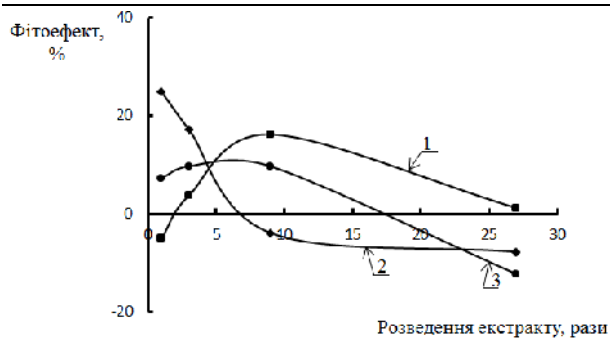
Фітотоксична дія спостерігається в *Avenasatia L.* у нативних екстрактах з ПЕТ та ПЕВТ упаковок, що зумовлена можливим вмістом формальдегіду у витяжках.

Найбільш чутливим тест-об'єктом є *Triticum L.*, а найменшим – *Avenasatia L.*

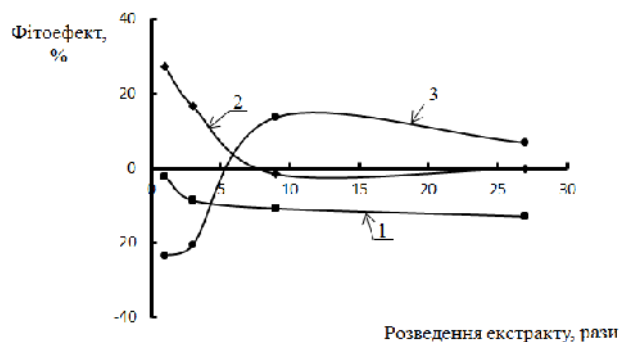
Розраховані параметри фітотоксичності для полімерної упаковки. Результати яких наведені у табл. 2.



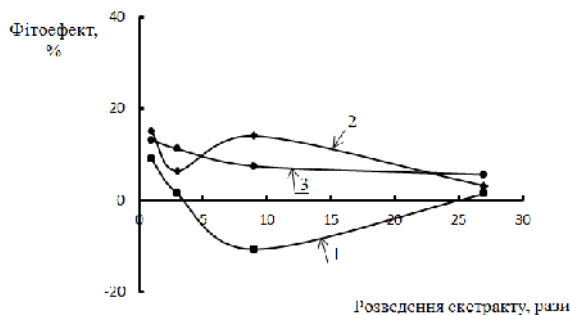
.3.



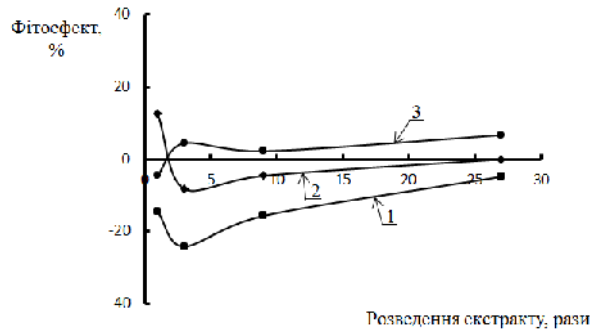
1 – Triticum L.; 2 – Avenasatia L.; 3 – Hordeumvulgare
. 4.



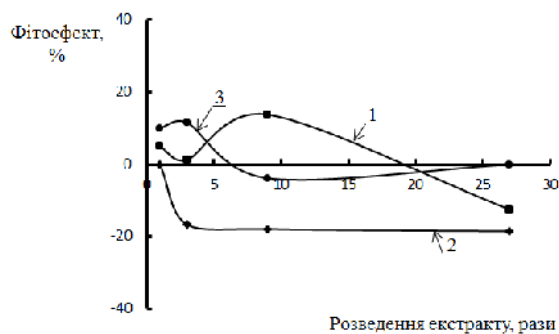
1 – Triticum L.; 2 – Avenasatia L.; 3 – Hordeumvulgare
. 5.



1 – Triticum L.; 2 – Avenasatia L.; 3 – Hordeumvulgare
. 6.



1 – Triticum L.; 2 – Avenasatia L.; 3 – Hordeumvulgare
. 7.



1 – Triticum L.; 2 – Avenasatia L.; 3 – Hordeumvulgare
. 8.

Таблиця 2

Упаковка	Фіто тест-об'єкти	Регресійне рівняння	Коефіцієнт кореляції	LimR	ER ₅₀	Клас небезпеки
ПЕТ	Triticum L.	$y = -0,0442 \cdot x - 0,2556$	0,9885	0,0725	0,0034	4
	Avenasatia L.	$y = -0,0372 \cdot x + 1,0012$	0,9309	1,808	0,1380	4
	Hordeumvulgare	$y = -0,0548 \cdot x - 0,7258$	0,8204	0,4264	0,0097	4
ПЕВТ	Triticum L.	$y = -0,1266 \cdot x - 0,3736$	0,9152	0,0012	≈0	4
	Avenasatia L.	$y = -0,0414 \cdot x + 1,1542$	0,8691	2,1193	0,1214	4
	Hordeumvulgare	$y = -0,0278 \cdot x - 0,877$	0,727	0,0369	0,0054	4
ПВХ	Triticum L.	$y = -0,0473 \cdot x + 0,4767$	0,9808	0,3394	0,1293	4
	Avenasatia L.	$y = -0,1063 \cdot x + 1,5223$	0,8152	0,2491	0,0002	4
	Hordeumvulgare	$y = -0,1765 \cdot x + 2,3801$	0,979	0,0708	≈0	4
ПП	Triticum L.	$y = -0,049 \cdot x - 1,6821$	0,9957	0,0022	0,00007	4
	Avenasatia L.	$y = -0,1157 \cdot x - 1,4443$	0,9966	0,0002	≈ 0	4
	Hordeumvulgare	$y = -0,1074 \cdot x - 0,4762$	0,7038	0,0024	≈ 0	4
ПС	Triticum L.	$y = -0,0783 \cdot x + 0,7735$	0,9829	0,0808	0,0004	4
	Avenasatia L.	$y = -0,0426 \cdot x - 0,0154$	0,808	0,1150	0,0072	4
	Hordeumvulgare	$y = -0,1105 \cdot x + 0,864$	0,5404	0,0451	0,00002	4

Середньоефективне розведення для усіх тест-об'єктів менші за 1 і фітотоксичний ефект зафіксований тільки при дії нативного екстракту, а його розведення не мають впливу на тест-об'єкти, тому полімерній упаковці присвоюється 4 клас небезпеки – малонебезпечні.

Проведено визначення концентрації шкідливих речовин (С) в екстрактах полімерних пакувальних матеріалів фізико-хімічними методами. Основним критерієм, за яким проводилась оцінка екологічної безпечності пакувальних матеріалів, є допустима кількість міграції (ДКМ) (табл. 3).

Таблиця 3

Упаковка	Шкідливі речовини	С, мг/л	ДКМ, мг/л	$\frac{С}{ДКМ}$
ПЕТ	формальдегід	0,0009	0,1	0,009
	етилацетат	0,01	0,1	0,1
	ацетон	0,02	0,1	0,2
	метиловий спирт	0,013	0,2	0,065
	пропіловий спирт	0,01	0,1	0,1
	ізопропіловий спирт	0,01	0,1	0,1
	бутиловий спирт	0,01	0,5	0,02
	ізобутиловий спирт	0,01	0,5	0,02
Разом:				0,614
ПЕВТ	формальдегід	0,0006	0,1	0,006
	етилацетат	0,018	0,1	0,18
	ацетон	0,054	0,1	0,54
	метиловий спирт	0,013	0,2	0,65
	пропіловий спирт	0,012	0,1	0,12
	ізопропіловий спирт	0,012	0,1	0,12
	бутиловий спирт	0,01	0,5	0,02
	ізобутиловий спирт	0,01	0,5	0,02
Разом:				1,656
ПВХ	вініл хлористий	0,007	0,01	0,7
	ацетон	0,044	0,1	0,44
	метиловий спирт	0,01	0,2	0,05
	пропіловий спирт	0,01	0,1	0,1
	ізопропіловий спирт	0,01	0,1	0,1
	бутиловий спирт	0,01	0,5	0,02
	ізобутиловий спирт	0,01	0,5	0,02
	цинк	0,21	1,0	0,21
Разом:				1,64
ПП	формальдегід	0,0005	0,1	0,005
	етилацетат	0,01	0,1	0,1
	ацетон	0,022	0,1	0,22
	метиловий спирт	0,01	0,2	0,05
	пропіловий спирт	0,01	0,1	0,1
	ізопропіловий спирт	0,01	0,1	0,1
	бутиловий спирт	0,01	0,5	0,02
	ізобутиловий спирт	0,01	0,5	0,02
Разом:				0,615
ПС	стирол	0,0016	0,01	0,16
	формальдегід	0,0004	0,1	0,004
	метиловий спирт	0,015	0,2	0,075
	бутиловий спирт	0,01	0,5	0,02
Разом:				0,259

У пакувальних матеріалах на основі полімерів знайдено шкідливі речовини, але їх концентрація менша за ДКМ, що відповідає основним вимогам, які висуваються до полімерних пакувальних матеріалів.

Проаналізовано асортимент сучасних полімерних пакувальних матеріалів, їх властивості, переваги та недоліки.

Встановлено основні санітарно-гігієнічні та токсикологічні вимоги, що висуваються до пакувальних матеріалів, методи їх визначення та критерії оцінки. На підставі проведеного огляду сучасних методик по визначенню екологічності пакувальних матеріалів, для досліджень обрано біо-, фітотестування

та фізико-хімічні методи.

Досліджено вплив водних витяжок з полімерних пакувальних матеріалів на різні тест-об'єкти. З метою встановлення токсичності пакувальних матеріалів обрані показники: відносної різниці оптичної густини при проведенні біотестування; фіто ефекту, порогу фітотоксичності, середньоефективного розведення при проведенні фітотестування; концентрація шкідливих речовин при проведенні фізико-хімічних досліджень.

Проведено біотестування пакувальних матеріалів з використанням *Chlorellavulgaris* Beijer. Встановлено, що показники відносної різниці оптичної густини найвищі у ПП упаковки (14,29%), але значення не перевищує критерій токсичності.

Проведено фітотестування за допомогою *Triticum L.*, *Avenasatia L.*, *Hordeumvulgare*. Встановлено вплив водних витяжок з пакувальних матеріалів на тест-об'єкти. Методом фітотестування встановлено, що найбільший фіто ефект у ПЕВТ упаковки, що становить 27,27%. Найменше значення фіто ефекту у ПП упаковки (12,73%). За критерієм токсичності ER₅₀ встановлено, що полімерна упаковка відноситься до 4 класу небезпеки. Виявлено, що найчутливішим тест-об'єктом є *Triticum L.*, який найкраще підходить для проведення досліджень.

За допомогою фізико-хімічних методів встановлено, що відношення концентрації знайденої речовини у водних витяжках до значень ДКМ найбільше у ПЕВТ упаковки, яке становить 1,656, а найменше у ПС упаковки – 0,259.

1. Сирохман І. В. Товарознавство пакувальних товарів і тари : підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / І. В. Сирохман, В. М. Завгородня. – К. : Центр учбової літератури, 2009. – 616 с.
2. Packaging waste statistic [Електронний ресурс] : стаття. – Режим доступу : http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Packaging_waste_statistics.html.
3. Plastics in Packaging [Електронний ресурс] : стаття. – режим доступу : http://www.eng.buffalo.edu/courses/ce435/2001ZGu/Plastics_Packaging/PlasticsPackagingReport.htm.
4. Любешкина Е.В. Миграционная политика. За безопасность связей с упаковочным материалом / Е.В. Любешкина // Пакет. – 2004. – № 5. – С. 4–11.
5. Франс Локс, Упаковка и экология : учебное пособие / пер. с англ. О.В. Наумовой ; под ред. В.А. Наумова. – М. : Изд-во МГУП, 1999. – 220 с.
6. 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).
7. Методические рекомендации по обоснованию класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности : МР 2.1.7.2297-07. – [Действует с 2007-28-10]. – М., 2007. – 9 с.
8. Методические указания по осуществлению государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами : МУ 4149-86. – [Действует с 1986-20-09]. – М., 1986. – 14 с.
9. Іванішена Т.В. Альтернативні методи санітарно-хімічних досліджень текстильних матеріалів / Т.В. Іванішена, О.О. Гиляка // Вісник Хмельницького національного університету. – 2014. – № 6. – С. 95–100.

References

1. Syrokhman I. V. *Tovarnoznavstvo pakuvalnykh tovariv i tary: pidruchnyk [dlia stud. vyshch. navch. zakl.]* / I. V. Syrokhman, V. M. Zavhorodnia. — K.: Tsentri uchbovoi literatury, 2009. — 616 s.
2. Packaging waste statistic [Elektronnyi resurs]: stattia. — rezhym dostupu do statti: http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Packaging_waste_statistics.html.
3. Plastics in Packaging [Elektronnyi resurs]: stattia. — rezhym dostupu do statti: http://www.eng.buffalo.edu/courses/ce435/2001ZGu/Plastics_Packaging/PlasticsPackagingReport.htm.
4. Liubeshkina E.V. Myhratsyonnaia polytyka. Za bezopasnost sviazei s upakovochnym materyalom / E.V. Liubeshkina // Paket. — 2004. - № 5. — S. 4-11.
5. FransLoks, Upakovka y ekolohiya: Uchebnoe posobyie / Per. sanhl. O.V. Naumovoi pod red. V.A. Naumova. M. : Yzd-vo MHUP, 1999 - 220 s.
6. Biotestuvannia. Suchasnyi stan praktychnoho vykorystannia [Elektronnyi resurs]: stattia. — rezhym dostupu do statti: [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).
7. Metodicheskiye rekomendatsyy po obosnovaniyu klassa opasnosti otkhodov proyzvodstva y potreblyeniya pofytotoksychnosty. : MR 2.1.7.2297-07. — [Deistvuet s 2007-28-10]. — M., 2007. — 9 s.
8. Metodicheskiye ukazaniya po osushchestvleniyu hosudarstvennogo sanyarnogo nadzora za proyzvodstvom y pryomeneniyem polymernykh materyalov klassa polyolefyinov, prednaznachenykh dlia kontakta s pyshchevymy produktamy: MU 4149-86. — [Deistvuet s 1986-20-09]. — M., 1986. — 14 s.
9. Ivanishena T.V. Alternatyvni metody sanitarno-khimichnykh doslidzhen tekstylnykh materialiv / T.V. Ivanishena, O.O. Hyliaka // Herald of Khmelnytsky National University. — 2014. — № 6. - S. 95-100.

Рецензія/Peer review : 21.09.2017 р.

Надрукована/Printed :24.10.2017 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Карван С.А.