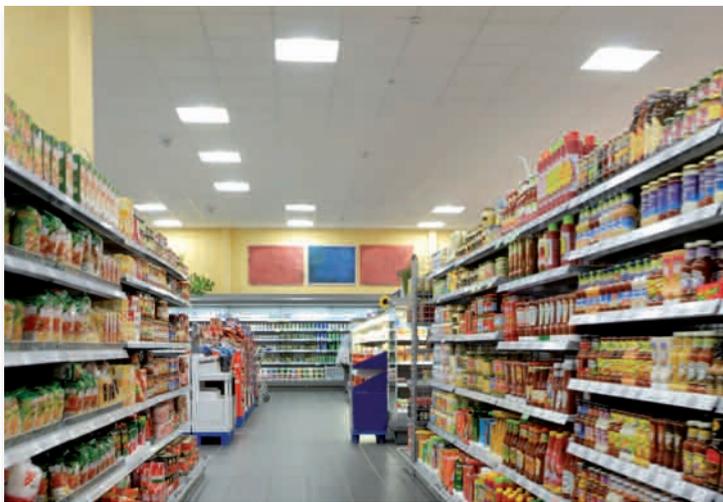




# Продукты питания и упаковка для пищевых продуктов: случайные вещества-загрязнители

Методики для FTIR, EDX и LC-GC-online для цветной непрозрачной пластиковой упаковки



**З**агрязнение пищи может происходить не только при контакте с упаковкой, но и в процессе производства и реализации.

До сих пор законодательство о миграции веществ из пластмассовой упаковки в пищу по сути учитывало только исходные материалы, используемые в производстве пластмасс. Если говорить о рисках для здоровья, связанных с переносом загрязняющих веществ, то следует сосредоточить внимание на так называемых «непреднамеренно добавленных веществах (NIAS)», которые попадают в полимерные упаковочные материалы при производстве.

Упаковка может включать примеси, присутствующие в сырье, продукты реакции и деградации при производстве, а также загрязняющие вещества, присоединяющие-

ся при транспортировке и в течение технологического процесса.

## Загрязнение во время производственного процесса

Возможным источником загрязнения может стать сам производственный процесс, например,

во время консервации и розлива металлы могут мигрировать в продукты питания и напитки.

Обычно сырье, а также и продукты переработки находятся в длительном контакте с такими материалами, как нержавеющая сталь, медь, стекло, и с другим оборудованием

## Примеси в упаковочном материале

Ещё одним источником загрязнения является упаковочный материал. Упаковка непосредственно контактирует с пищей – во время транспортировки и хранения как в магазине, так и дома.

В настоящее время широко обсуждается проблема содержания в пищевой упаковке минеральных масел с насыщенными и ароматическими углеводородами (MOSH – насыщенные углеводороды ми-

неральных масел и MOAH – ароматические углеводороды минеральных масел).

Фракция MOSH состоит из линейных и разветвленных алканов, а также алкилзамещенных циклоалканов, тогда как фракция MOAH – это алкилированные полиароматические углеводороды, содержащие до четырех ароматических колец. Углеводороды минеральных масел (MOSH) являются химическими соединениями, которые в основном получают из сырой нефти, но их также производят синтетическим методом из угля, природного газа и биомассы. Основное внимание уделяется ароматической фракции, которая, как предполагается, потенциально канцерогенна и мутагенна [2]. Доля ароматической фракции составляет приблизительно 15 - 30 % от всей фракции минерального масла. В дополнение к фракциям минерального масла MOSH и MOAH есть так называемые POSH (полиолефиновые олигомерные насыщенные углеводороды), то есть олигомеры, которые могут мигрировать из пластиковой упаковки (PE, PP).

## Сфера применения нового Регламента по применению пластмасс

Регламент Европейской комиссии N 10/2011 о материалах и изделиях из пластмассы, предназначенных для контакта с продуктами питания, предусматривает, что загрязняющие вещества, а также продукты реакции и распада





Рисунок 2: ПЭТ-лоток для помидоров; Образец 08

должны оцениваться производителем в соответствии с международно признанными научными принципами управления рисками.

По состоянию на 1 января 2016 года внесенные поправки к условиям испытаний полностью выполняются. В дополнение к общей миграции (предел миграции: 60 мг/кг пищи) для некоторых веществ установлены специальные пределы миграции, которые также необходимо соблюдать.

«Мультикомпозиционные, многослойные материалы» также включены в новый Регламент о материалах и изделиях из пластмассы наряду с изделиями, состоящими из двух или более слоев различных материалов, из которых по крайней мере один состоит из пластика [3]. В номере Shimadzu News 1/2017 рассказано об исследовании 32 прозрачных, бесцветных и 50 опечатанных пищевых упаковок. В этой статье основное внимание уделяется анализу цветной, непрозрачной пластиковой тары. Пластмассы были проанализированы методом ИК-спектроскопии, при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX и хроматографической онлайн-системы ВЭЖХ-ГХ. Спектроскопические методы позволяют провести неразрушающий анализ образцов за короткое время. Хроматографический анализ можно полностью автоматизировать.

В рамках исследования было проанализировано 43 образца различного происхождения. В качестве образцов были выбраны: колпачки или крышки бутылок и чашек, овощные сетки и подносы. Сначала образцы идентифицировали с помощью ИК-спектроскопии, а затем проанализировали на при-

сутствие непреднамеренно добавленных веществ, таких как тяжелые металлы и углеводороды минеральных масел.

### Идентификация пластмасс методом ИК-спектроскопии

На первом этапе все образцы анализировали методом ИК-спектроскопии, что позволило провести неразрушающий анализ внешней и внутренней поверхности пластиковой тары и идентифицировать основные компоненты. Измерения проводили на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRTaser-100 в комплекте с приставкой НПВО с алмазной призмой. В данном исследовании проводилось измерение только поверхности пищевой тары, так как глубина проникновения инфракрасного излучения составляет до 2 мкм.

На втором этапе проводили рентгенофлуоресцентный анализ на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-8000P корпорации Shimadzu.



Рисунок 4: Хроматографическая MOSH/MOAN система

При соответствующем возбуждении каждый элемент испускает характеристическое рентгеновское излучение, которое даёт возможность идентифицировать этот элемент. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ позволяет определять элементы от углерода до урана на уровне концентраций от единиц ppm.

При анализе образцов в общей сложности было измерено 48 ИК-

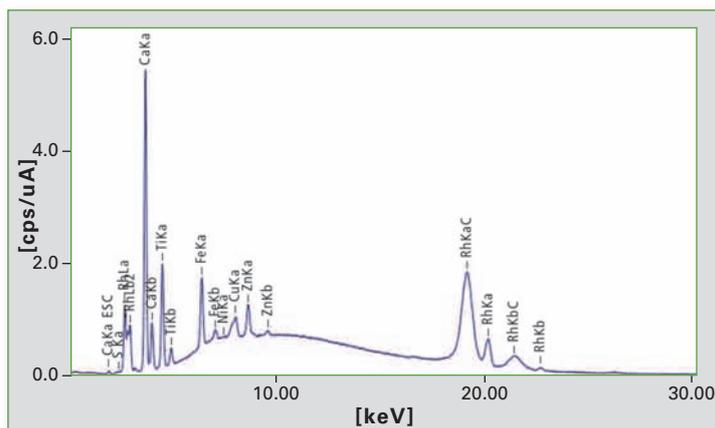


Рисунок 3: Рентгеновский спектр образца 08 (напряжение на трубке 50 кВ). Образец содержит большие количества кальция, титана и железа

спектров и 40 рентгеновских спектров. В таблице 1 приведены образцы, упаковка которых состоит из одного или двух основных полимеров. У большинства образцов упаковка черного или белого цвета, но в то же время встречались и цветная упаковка (голубая, желтая, оранжевая, зеленая или золотистая). При производстве пищевой тары чаще используют полипропилен (ПП), полиэтилен (ПЭ) и полистирол (ПС).

Благодаря высокой термостойкости ПП применяют для упаковки горячих блюд или стерилизованных продуктов, в то время как ПС из-за хрупкости в основном используют при производстве одноразовых изделий [4].

На рисунке 1 показан состав микрочастиц пластика, обнаруженных в прибрежной морской воде удаленного острова на Мальдивах. Исследования, проведенные в Байройтском университете, показали, что микрочастицы пластика в основном состоят из ПЭ, ПП и ПС [5].

### Определение тяжёлых металлов с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия позволяет идентифицировать наполнители и регулируемые директивой RoHS элементы, которые могут присутствовать в образце. Большинство образцов содержит значительные количества кремния, кальция, титана и алюминия. Это подтверждает присутствие

наполнителей, таких как каолинит ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ). Титан присутствует в виде оксида и служит не только в качестве белого пигмента, но и в качестве стабилизатора. Поглощая УФ-излучение, он защищает полимер от фотоокисления [6].

При производстве ПЭТ в качестве катализатора используют триоксид сурьмы [7]. По этой причине ПЭТ-содержащие образцы проверяли на наличие остатков сурьмы, используя быстрый метод скрининга, специально оптимизированный для проверки элементов в соответствии с директивой RoHS, а также для выявления сурьмы и хлора. В таблице 2 приведены результаты анализа образца № 08. Он содержит сурьму в концентрации 311,3 ppm. В других ПЭТ-содержащих образцах также найдена сурьма в концентрациях порядка нескольких сотен ppm.

Образец 08 (таблица 1) содержит остаточные количества сурьмы. Многие исследованные образцы пищевой упаковки изготовлены из двухслойного полимерного материала: внешний ПЭТ-слой и внутренний ПЭ-слой. Таким образом, содержащаяся в упаковке пища не находится в непосредственном контакте с загрязненным сурьмой ПЭТ-слоем. Примеры показывают, что сочетание ИК-Фурье-спектроскопии и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа служит источником обширной информации о полимерных материалах и их химическом составе. Оба метода не нарушают целостность образца и требуют минимальных затрат времени.

**Анализ MOSH/МОАН с использованием технологии онлайн-ВЭЖХ-ГХ**

Нежелательные остатки минеральных масел, которые находят в пищевых продуктах и упаковке, часто попадают туда при использовании печатных красок на масляной основе, применяющихся для нанесения информации на пищевые продукты и тару. Этот эффект был обнаружен не только в упаковке из переработанного сырья, но и в упаковке из первичного сырья. Во многих продуктах концентрация насыщенных (MOSH) и ароматических (MOAH) углеводородов была особенно высока.

Для проведения данного анализа разработана хроматографическая система MOSH/МОАН в соответствии с EN 16995:2016 «Определение насыщенных углеводородов минеральных масел (MOSH) и ароматических углеводородов минеральных масел (МОАН) методом онлайн высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) – газовой хроматографии (ГХ) с пламенно-ионизационным детектированием (ПИД) (HPLC-GC-FID). Немецкая и английская версии FprEN 16995:2016».

№.	Образец	Цвет	Тип полимера (внутренняя поверхность)	Тип полимера (внешняя поверхность)	Код переработки	Добавка
01	Быстрое питание	Белый	ПЭ	ПЭ	06 ПЭ	Si, Al
02	Столовые приборы	Золотой		ПП	—	Si, Al, Cu, Ti, Zn, K
03	Негазированные напитки	Серебристый		ПЭ	—	Ca, Ti, Al, Si, K
04	Кофе	Черный	ПЭ	ПЭТ	—	Al, Si, S, Fe, K, Ba
05	Молоко	Синий		ПЭ	—	Ti, Al, Si, S, Ca
06	Конфеты	Черный		ПП	01 ПЭТ	Ca
07	Картофель	Желтый		ПЭ	—	Ti, Al, Ca, Si
08	Томаты	Черный	ПЭТ	ПЭТ	01 ПЭТ	Ca, Ti, Si
09	Груши	Черный	ПЭ	ПЭ	06 ПЭ	Si, Al, Ca, S, Ti
10	Сосиски	Черный	ПЭ	ПА 6	—	Si

Таблица 1: Органические и неорганические компоненты, обнаруженные в отобранной пищевой таре

Элемент	результат	3-sigma [м.д.]
Cd	элемент не обнаружен	[18,0]
Pb	элемент не обнаружен	[10,8]
Cr	3,9 м.д.	[4,4]
Hg	элемент не обнаружен	[2,0]
Vr	элемент не обнаружен	[2,1]
Cl	53,5 м.д.	[59,5]
Sb	311,3 м.д.	[62,0]

Таблица 2: Результаты рентгенофлуоресцентного скрининга элементов, регулируемых директивой ROHS, сурьмы и хлора образца 08

**Конфигурация системы:**

- Насос LC 20 ADxg, дегазатор и спектрофотометрический детектор;
- GC-2010 Plus с двумя пламенно-ионизационными детекторами (ПИД);

- CTC автосамплер;
- Semrau CHRONECT® LC-GC, (Рисунок 4)

Данный метод обеспечивает высокую скорость обработки образцов, воспроизводимые результаты и хорошую чувствительность. Система позволяет проводить измерения ВЭЖХ-ГХ с воспроизводимостью, сопоставимой с обычным вводом образца с делением/без деления потока в газовый хроматограф. Прямое соединение приборов снижает риск загрязнения по сравнению с ручным вводом образца. Преимуществом данного приборного решения является комбинация двух ПИД детекторов, позволяющая параллельно определять MOSH и МОАН, проведя однократный ввод пробы. Типичные хроматограммы показаны на рисунке 5.

**Резюме**

Регламент Европейской комиссии N 10/2011 о материалах и изделиях из пластмассы, предназначенных для контакта с продуктами питания, также известный как PIM (меры по использованию пластика), вступил в силу с 4 февраля 2011 года. По состоянию на 1 января 2016 года условия испытаний, предписанные в нём, полностью

применяются. В дополнение к общей миграции (предел миграции: 60 мг/кг пищи) для некоторых веществ установлены специальные пределы миграции, которые также необходимо соблюдать. Шимадзу предлагает комплексное решение для анализа непреднамеренно добавленных веществ, включая тяжелые металлы (триоксид сурьмы) и компоненты минеральных масел (MOSH/МОАН).

**Literature**

- [1] [www.vzh.de/ernaehrung/368577/lebensmittelverpackungen-unbeabsichtigte-eingebrachte-stoffe.aspx](http://www.vzh.de/ernaehrung/368577/lebensmittelverpackungen-unbeabsichtigte-eingebrachte-stoffe.aspx)
- [2] R. Lorenzini, M. Biedermann, K. Grob, D. Garbini, M. Barbanera, I. Braschi, Food Addit Contam 30 (2013) 760-770
- [3] VERORDNUNG (EU) Nr. 10/2011 DER KOMMISSION vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- [4] Dr. H. Saechtling: Kunststoff Taschenbuch. 31. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, München 2013
- [5] Hannes K. Imhof et al., Spatial and temporal variation of macro-, meso- and microplastic abundance on a remote coral island of the Maldives, Indian Ocean, Marine Pollution Bulletin (2017)
- [6] Dr. H. Zweifel: Plastics Additives Handbook. 6. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, München 2009
- [7] DLG: [www.dlg.org/verpackungsmaterial\\_pet.html](http://www.dlg.org/verpackungsmaterial_pet.html)

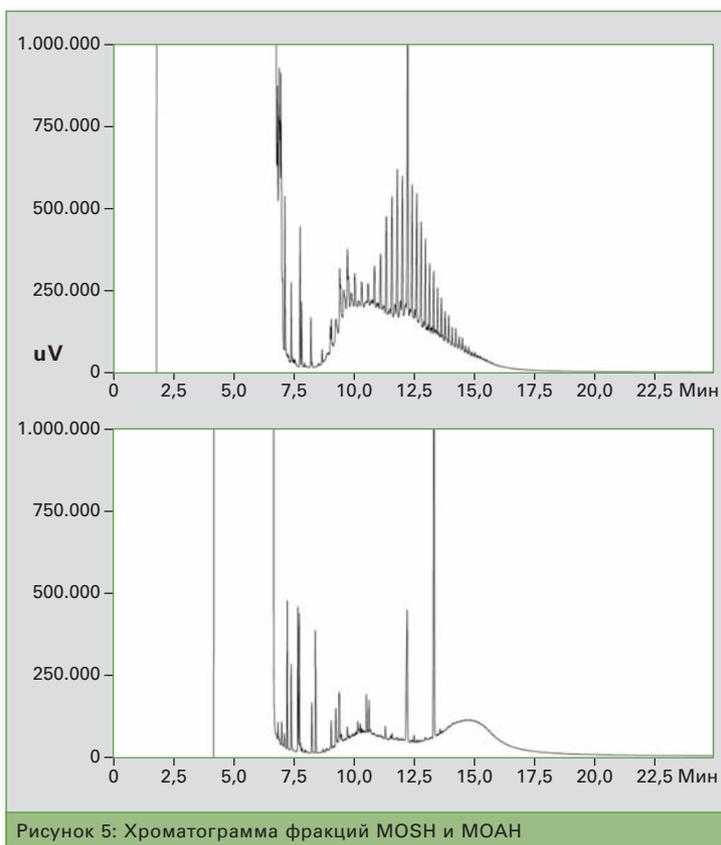


Рисунок 5: Хроматограмма фракций MOSH и МОАН

Больше информации по этой статье

- Флаер MOSH/МОАН-анализатор