



Уровни миграции токсичных элементов из пленочных упаковочных полилактидных материалов с гидроксипатитом в модельные среды, имитирующие пищевые продукты

Докладчик: Кузовкова А.А. ¹, зав. лаб., к.б.н.

Содокладчики: Плешкова А.А. ¹, Велентей Ю.Н. ¹,

Добыш В.А. ², к.х.н.

¹Лаборатория спектрометрических исследований
Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», г. Минск, Республика Беларусь

²Лаборатория органических композиционных материалов, ГНУ «Институт химии новых материалов», г. Минск, Республика Беларусь



Актуальность. Широкое использование в повседневной жизни товаров из полимерных материалов, в частности, упаковки для пищевых продуктов, привело к серьезному загрязнению окружающей среды неразлагаемым или длительно разлагаемым мусором. Для решения данной проблемы необходимы новые биodeградируемые упаковочные материалы.

Полилактид (ПЛ), получаемый из стереоизомеров молочной кислоты, считается наиболее перспективным биodeградируемым полимером. Перед другими биоразлагаемыми полимерами ПЛ имеет четыре существенных преимущества: возобновляемость, биосовместимость, технологичность и энергосбережение.

В настоящее время современные технологии производства ПЛ опираются на химический синтез или биотехнологические процессы. Наиболее распространены технологии химического синтеза. Этот тип синтеза ПЛ использует различные катализаторы на основе органических и неорганических соединений металлов (олова, алюминия, щелочных металлов), в том числе тяжелых (октоат олова, хлорид олова моногидрат и др). Катализаторы на основе тяжелых металлов загрязняют полученный ПЛ, что усложняет его очистку и ограничивает применение для упаковки пищевых продуктов и медицинских изделий. К тому же ПЛ, как правило, не используют в чистом виде, а проводят модификацию различными способами в зависимости от поставленной конечной задачи, например, применяют в качестве основы для биоразлагаемых композиционных материалов. В качестве добавок (наполнителей) используют химические вещества (например, диоксид кремния, карбид кальция), природные минеральные полимеры на основе кремния, алюминия и магния (каолин и тальк) или полимеры растительного происхождения (например, лигнин, целлюлоза, крахмал, древесные опилки).

Очевидно, что подобные биоразлагаемые композиционные материалы требуют обязательного санитарно-гигиенического контроля по миграции из них тяжелых металлов и токсичных веществ.





Цель — исследовать уровни миграции токсичных веществ из отечественных пленочных ПЛ-материалов толщиной 50 мкм без добавок и с 1; 2; 5 % гидроксиапатита (далее — ГА) в модельные среды, имитирующие пищевые продукты.

Объекты исследований — ПЛ-материалы в виде пленки толщиной 50 мкм без добавок и с 1; 2; 5 % ГА, разработанные ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» .

Предмет исследований – уровни миграции токсичных элементов из ПЛ-материалов в модельные среды при комнатной температуре: дистиллированную воду; 0,3% раствор молочной кислоты; 3% раствор молочной кислоты; 2% раствор лимонной кислоты; 20% раствор этилового спирта после экспозиции в течение 1 сут (моделирование контакта пищевых продуктов с ПЛ-материалом до 2 ч).



Методы исследования. Фрагмент ПЛ-материала в виде пленок размером 5×10 см (с учетом площади обеих поверхностей итоговая площадь составила 100 см²) помещали в плотно закрывающийся стеклянный бюкс и заливали модельным раствором из расчета на 2 см² поверхности 1 см³ модельного раствора (50 см³). Концентрации токсичных элементов в модельных вытяжках из ПЛ-материала, за исключением ртути, проводили методом оптической атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Концентрацию ртути в модельных вытяжках из ПЛ-материала определяли методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

Оценочными параметрами служили нормативы ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки» по уровням миграции токсичных элементов и веществ, выделяющихся из биоразлагаемой (бумага, бумага парафинированная, картон, картон мелованный, картон макулатурный, пергамент растительный, подпергамент (бумага с добавками, имитирующими свойства пергамента растительного)) и небiorазлагаемой упаковки (поливинилхлоридные пластики, стекло, фаянс, фарфор, металл), контактирующей с пищевыми продуктами, а также уровни миграции ртути и селена, оцениваемые в биоразлагаемой упаковке согласно ГОСТ 34030.1-2016 и ГОСТ EN 13432-2015. Полученные результаты исследований представлены в таблицах 1-5.



Таблица 1 – Уровни миграции токсичных элементов из ПЛ-материалов в дистиллированную воду в течение 1 сут контакта (моделирование контакта пищевых продуктов с ПЛ-материалами до 2 ч)

Модельная среда / условия моделирования	Токсичный элемент	Уровни миграции (мг/дм ³) из				Требования ТР ТС 005/2011, ДКМ, мг/дм ³	Соответствие нормативу
		ПЛ-материала без добавок толщиной 50 мкм	ПЛ-материала с 1 % ГА	ПЛ-материала с 2 % ГА	ПЛ-материала с 5 % ГА		
Дистиллированная вода / 2 см ² / 1 см ³ , 1 сут, комнатная температура	Свинец	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,03	соответствуют
	Мышьяк	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	0,05	соответствуют
	Ртуть (мкг/кг)	менее 2,5	менее 2,5	менее 2,5	менее 2,5	–	–
	Кадмий	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	0,001	соответствует
	Хром	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,1	соответствуют
	Барий	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,1	соответствуют
	Селен	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	–	–
	Цинк	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	1,0	соответствуют
	Олово	менее 0,5	менее 0,5	менее 0,5	менее 0,5	2,0	соответствуют
	Медь	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	1,0	соответствуют
	Никель	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,1	соответствуют
	Титан	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,1	соответствуют
	Алюминий	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,5	соответствуют
	Железо	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,3	соответствуют
	Марганец	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	0,1	соответствуют
Молибден	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,25	соответствуют	



Таблица 2 – Уровни миграции токсичных элементов из ПЛ-материалов в 0,3% раствор молочной кислоты в течение 1 сут контакта (моделирование контакта пищевых продуктов с ПЛ-материалами до 2 ч)

Модельная среда / условия моделирования	Токсичный элемент	Уровни миграции (мг/дм ³) из				Требования ТР ТС 005/2011, ДКМ, мг/дм ³	Соответствие нормативу
		ПЛ-материала без добавок толщиной 50 мкм	ПЛ-материала с 1 % ГА	ПЛ-материала с 2 % ГА	ПЛ-материала с 5 % ГА		
0,3% раствор молочной кислоты / 2 см ² / 1 см ³ , 1 сут, комнатная температура	Свинец	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,03	соответствуют
	Мышьяк	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	0,05	соответствуют
	Ртуть (мкг/кг)	менее 2,5	менее 2,5	менее 2,5	менее 2,5	–	–
	Кадмий	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	0,001	соответствуют
	Хром	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,1	соответствуют
	Барий	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,1	соответствуют
	Селен	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	–	–
	Цинк	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	1,0	соответствуют
	Олово	менее 0,5	менее 0,5	менее 0,5	менее 0,5	2,0	соответствуют
	Медь	менее 0,005	менее 0,005	0,006±0,002	менее 0,005	1,0	соответствуют
	Никель	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,1	соответствуют
	Титан	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,1	соответствуют
	Алюминий	менее 0,05	0,128±0,031	менее 0,05	менее 0,05	0,5	соответствуют
	Железо	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,3	соответствует
Марганец	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	0,1	соответствуют	
Молибден	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,25	соответствуют	



Таблица 3 – Уровни миграции токсичных элементов из ПЛ-материалов в 3,0% раствор молочной кислоты в течение 1 сут контакта (моделирование контакта пищевых продуктов с ПЛ-материалами до 2 ч)

Модельная среда / условия моделирования	Токсичный элемент	Уровни миграции (мг/дм ³) из				Требования ТР ТС 005/2011, ДКМ, мг/дм ³	Соответствие нормативу
		ПЛ-материала без добавок толщиной 50 мкм	ПЛ-материала с 1 % ГА	ПЛ-материала с 2 % ГА	ПЛ-материала с 5 % ГА		
3,0% раствор молочной кислоты / 2 см ² / 1 см ³ , 1 сут, комнатная температура	Свинец	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,03	соответствуют
	Мышьяк	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	0,05	соответствуют
	Ртуть (мкг/кг)	менее 2,5	менее 2,5	менее 2,5	менее 2,5	–	–
	Кадмий	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	0,001	соответствуют
	Хром	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,1	соответствуют
	Барий	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,1	соответствуют
	Селен	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	–	–
	Цинк	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	1,0	соответствуют
	Олово	менее 0,5	менее 0,5	менее 0,5	менее 0,5	2,0	соответствуют
	Медь	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	1,0	соответствуют
	Никель	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,1	соответствуют
	Титан	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,1	соответствуют
	Алюминий	менее 0,05	0,171±0,041	0,102±0,025	менее 0,05	0,5	соответствуют
	Железо	0,086±0,023	0,095±0,024	менее 0,05	менее 0,05	0,3	соответствует
	Марганец	менее 0,001	0,002±0,001	менее 0,001	менее 0,001	0,1	соответствуют
Молибден	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,25	соответствуют	



Таблица 4 – Уровни миграции токсичных элементов из ПЛ-материалов в 2,0% раствор лимонной кислоты в течение 1 сут контакта (моделирование контакта пищевых продуктов с ПЛ-материалами до 2 ч)

Модельная среда / условия моделирования	Токсичный элемент	Уровни миграции (мг/дм ³) из				Требования ТР ТС 005/2011, ДКМ, мг/дм ³	Соответствие нормативу
		ПЛ-материала без добавок толщиной 50 мкм	ПЛ-материала с 1 % ГА	ПЛ-материала с 2 % ГА	ПЛ-материала с 5 % ГА		
2,0% раствор лимонной кислоты / 2 см ² / 1 см ³ , 1 сут, комнатная температура	Свинец	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,03	соответствуют
	Мышьяк	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	0,05	соответствуют
	Ртуть (мкг/кг)	менее 2,5	менее 2,5	менее 2,5	менее 2,5	–	–
	Кадмий	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	0,001	соответствуют
	Хром	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,1	соответствуют
	Барий	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,1	соответствуют
	Селен	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	–	–
	Цинк	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	1,0	соответствуют
	Олово	менее 0,5	менее 0,5	менее 0,5	менее 0,5	2,0	соответствуют
	Медь	менее 0,005	0,005±0,002	0,006±0,003	менее 0,005	1,0	соответствуют
	Никель	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,1	соответствуют
	Титан	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,1	соответствуют
	Алюминий	0,07±0,02	0,138±0,033	0,187±0,045	менее 0,05	0,5	соответствует
	Железо	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,3	соответствуют
	Марганец	менее 0,001	0,003±0,001	менее 0,001	менее 0,001	0,1	соответствуют
	Молибден	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,25	соответствуют



Таблица 5 – Уровни миграции токсичных элементов из ПЛ-материалов в 20,0% раствор этилового спирта в течение 1 сут контакта (моделирование контакта пищевых продуктов с ПЛ-материалами до 2 ч)

Модельная среда / условия моделирования	Токсичный элемент	Уровни миграции (мг/дм ³) из				Требования ТР ТС 005/2011, ДКМ, мг/дм ³	Соответствие нормативу
		ПЛ-материала без добавок толщиной 50 мкм	ПЛ-материала с 1 % ГА	ПЛ-материала с 2 % ГА	ПЛ-материала с 5 % ГА		
20,0% раствор этилового спирта / 2 см ² / 1 см ³ , 1 сут, комнатная температура	Свинец	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,03	соответствуют
	Мышьяк	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	0,05	соответствует
	Ртуть (мкг/кг)	менее 2,5	менее 2,5	менее 2,5	менее 2,5	–	–
	Кадмий	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	0,001	соответствуют
	Хром	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,1	соответствуют
	Барий	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,1	соответствуют
	Селен	менее 0,005	0,015±0,004	менее 0,005	менее 0,005	–	–
	Цинк	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	1,0	соответствуют
	Олово	менее 0,5	менее 0,5	менее 0,5	менее 0,5	2,0	соответствуют
	Медь	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,005	1,0	соответствуют
	Никель	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,1	соответствуют
	Титан	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,1	соответствуют
	Алюминий	менее 0,05	0,055±0,013	менее 0,05	менее 0,05	0,5	соответствуют
	Железо	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,3	соответствуют
	Марганец	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	0,1	соответствуют
Молибден	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	менее 0,05	0,25	соответствуют	



ВЫВОД

Все исследуемые химические элементы при комнатной температуре мигрируют из отечественных пленочных ПЛ-материалов толщиной 50 мкм без добавок и с 1; 2 и 5% ГА в выбранные модельные среды после экспозиции в течение 1 сут и 3 сут на уровнях ниже нормативов, установленных в ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки».

Исследования выполнены в рамках НИР «Изучить санитарно-химические показатели гигиенической безопасности образцов отечественных биоразлагаемых материалов на основе полилактидов на этапе разработки технологий их производства». ГПНИ 2 «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (подпрограмма «Лесохимия-2»).