

Изследване процеса на миграция на олово от метални опаковки в хранителни продукти

Амелия Букулей, Мариана Йонеску, Стефан Стефанов, Йорданка Стефанова, Адриана Бирка

Study the migration of lead from cans into food. The article discussed one of contemporary issues in the field of packaging, migration of heavy metals from packaging materials in food products. Investigated is the amount of lead changes in products of animal origin, in particular pork in its own sauce and pork liver for storage in cans of tinfoil, having undergone a heat treatment for sterilization of prolonged storage under normal conditions. As a result of the studies found that the process of migration of lead occurs in a linear law, which allows to determine with high accuracy in the use of such packaging and protective varnish quantities of lead, which they migrated after a certain period of storage products of similar origin. The survey results make it possible to easily implement in practice and to optimize the storage periods, types of paint finishes and types of tinfoil in the planning of the package.

Keywords: packaging, migration, heavy metals, lead, health

ВЪВЕДЕНИЕ

Човешкият организъм приема ежедневно разнообразни и различни по количество вредни вещества. Начините за тяхното приемане са различни, но най-вече това става чрез хранителните продукти и напитки, които човек консумира. Въпреки стремежа на производителите да предлагат на потребителите си само безвредни храни, постъпването в човешкия организъм на вредни за неговото здраве вещества е неизбежно. Във връзка с това законодателят е предвидил известни норми максимален прием на вредни вещества, които са обусловени от възможността на организма да бъдат преработени и да не предизвикват изменения в човешкото здраве.

Част от вредните вещества постъпват в хранителните продукти още на етапа на производството на суровините-растенията поемат от почвата намиращите се в нея вредни за човека вещества, а животните консумират тези растения. При преработването на суровините до хранителни продукти в тях се внасят част от вредните вещества-това са наличните в елементите на технологичното оборудване вещества, които при различни условия в процеса на обработка попадат в хранителните продукти и напитки.

Един от рисковите етапи при които попадат вещества, влияещи негативно на здравето на човека е периода на съхранението на храните и напитките в опаковките. Многобройни изследвания показват, че в опаковъчните материали и опаковки се съдържат определени количества вредни вещества, които при дългото време на контакт с храните и напитките мигрират в тях. Това са неизбежни масообменни процеси, които се подчиняват на теорията и на втория закон на Фик, който дава връзката между пространственото и времево изменение на концентрацията на мигриращото вещество в мигранта, в случая опакования хранителен продукт (уравнение на дифузията):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

където C е концентрацията, а D -коэффициент на дифузията;

Коефициентът на дифузия D зависи от температурата. В случаите когато не зависи и от концентрацията, горното уравнение може да се запише като:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

На някои етапи от жизнения цикъл на опаковките, тези процеси могат да се интензифицират и това да доведе до невъзможност хранителните продукти и напитки да се консумират.

В тази връзка в законодателството на всички страни на ЕС са разработени и клинично доказани норми на прием и на тяхна основа норми за допустимо съдържание на вещества, вредни за човешкото здраве. Като най-вредни за човек се разглежда наличието над определени количества в опаковъчните материали и опаковки на живак (Hg), олово (Pb), кадмий (Cd) и шествалентен хром Cr (VI).

Влияние на процесите на миграция на тежки метали от опаковъчните материали в хранителните продукти оказват характера на хранителния продукт като среда, в която попадат мигрантите, съдържанието на мигранти в опаковката, температурата и времето за контакт (фиг. 1).



Фиг. 1. Параметри, свързани с миграцията

Към хранителните отравяния се отнасят заболявания с различна природа, възникващи при употреба на храни и напитки, съдържащи болестотворни микроорганизми или техни токсини или други отровни за организма вещества с немикробна природа.

Токсичните количества соли на тежките метали се натрупват в случаите когато използваните съдове, апаратура, оборудване съдържат повишени концентрации на тези вещества, т.е. когато те не съответстват на хигиенните изисквания или се използват такива не по предназначение.

В хранителните продукти токсичните метали могат да попаднат и от почвата, в резултат на интензивно замърсяване от отпадъци от промишлени източници, нерядко съдържащи значителни количества олово Pb, мед Cu, цинк Zn, калай Sn, флуор F, антимон Sb, арсен As и др. Тези вещества постъпват от външната среда с продуктите от изгаряне на горивата, химичните добавки и отровни химикали, прилагани в селското стопанство. Степента на токсично въздействие на солите на металите зависи от тяхното количество и механизма на въздействие на организма. Отравянето често протича остро, съпроводено с рязко изразени местни или общи симптоми на нарушения на здравословното състояние. Някои соли на металите притежават кумулативна способност т.е способност постепенно да се натрупват в организма и да предизвикват хронична форма на отравяне.

За целите на настоящата работа е изследваната специфичната миграция на оловото като един от най-опасните за човешкото здраве тежки метали.

Отравяне с олово

Отравянето протича при попадане на олово в храната от глинени съдове, покрити с глазура от оловен оксид или с оборудването покрито с калай с повишено съдържание на олово, а също така от емайлирани съдове при нарушена рецептура на изготвяне на емайла.

При съхраняване на храна с повишена киселинност в такива съдове е възможен преход на олово в продукта. Установено е, че продължителното въвеждане в организма на 1 g олово Pb довежда до хронично отравяне. При това в началото се появява общо неразположение, отпадналост, повръщане, а след това - «оловна линия» по краищата на устата и венците, запек, колики в стомаха, малокръвие,

бледост. Откритите форми на хранително отравяне се наблюдават изключително рядко и могат да се развиват само при едновременно въвеждане в организма на олово до 10 mg/denонощие.

За превенция на отравянето с олово, съдържанието му в съдовете се ограничава със строги санитарни норми. Така например, съдържанието на олово в калайдисани съдове за готвене и котлите за варене на храна може да е не повече от 1 %, в алуминиевото фолио – не повече от 0,1 % заедно с цинк. Дневната пределно допустима концентрация на олово, която може да постъпва в организма заедно с храната, не трябва да превишава 0,2—0,25 mg.

Специфичната миграция може да се определи съгласно препоръките, дадени в EN 13130, а общата миграция съгласно EN 1186.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

За целите на изследването са използвани два вида продукти-консерви на месна основа: Свинско месо в собствен сос и пастет от свински черен дроб.

Опаковките са изработени от бяла ламарина-горещо валцована, електролитно покалаена с два вида лакови покрития-бял и златист лак.

Съдържанието на олово е определяно с помощта на спектрофотометричен метод. За анализа е използван пламъков спектрофотометър AAS (пламък въздух-ацетилен), с корекция на фоновата абсорбция (лампа D2).

Минерализацията на пробата (по сухия метод) е проведена съгласно STAS 5954/1-86. Органическите вещества са разрушени посредством карбонизация и след това са изгорени в електрическа пещ при 400 – 500 °C, а получената пепел е обработена с разтвор на солна киселина.

От получения разтвор, разреден с дестилирана вода до определеното ниво, е определено съдържанието на олово.

Измерването на характеристиките на оловото е проведено при стандартни условия - при 283,3 nm. След това е определено съдържанието на елемента с помощта на крива за еталониране, изхождайки от количеството работна проба и произведените разтвори.

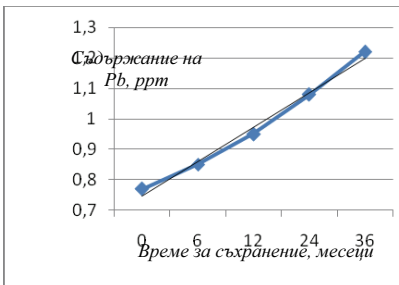
Резултатите са изразени в ppm (mg/kg продукт).

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

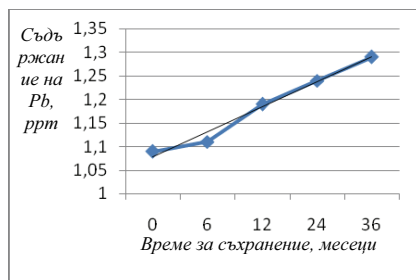
На фигури 2-5 са изобразени зависимостите на концентрацията на олово в продукта от времето за неговия контакт с опаковката. Изследването е проведено за два вида хранителен продукт-свинско месо в собствен сос и пастет от свински черен дроб и опаковки с два вида вътрешно лаково покритие-бяло и златисто.



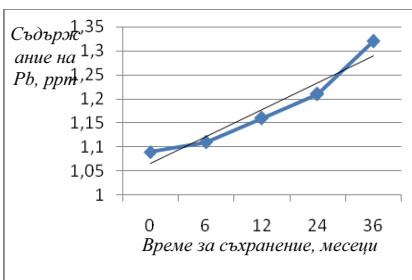
Фиг. 2. Съдържание на олово в продукт „Свинско месо в собствен сос-бял лак



Фиг. 3. Съдържание на олово в продукт „Свинско месо в собствен сос-златист лак



Фиг. 4. Съдържание на олово в продукт пастет от свински черен дроб-бял лак



Фиг. 5. Съдържание на олово в продукт пастетот свински черен дроб-златист лак

Зависимостта на концентрацията на олово от времето на контакт на хранителния продукт с опаковката е линейна и е от вида:

$$C = a + b \cdot t,$$

където C е концентрацията на олово в хранителния продукт, намиращ се в опаковката, t е времето, което продуктът е престоял в опаковката, a - първоначалното съдържание на олово в продукта, b е коефициент, който показва скоростта на натрупване на олово в хранителния продукт при контакта му с опаковката. Или $dC/dt = b$

Изведеният експериментално математически модел на изменението на концентрацията на олово в изследваните четири вида опаковки е с достатъчно висока точност. За четирите вида опаковки и хранителни продукти в тях са изведени конкретните стойности на коефициентите a и b . Математическите модели са показани в табл. 1.

Коефициентите на детерминация са в границите $R^2 = 0,9256$ до $R^2 = 0,9874$. Съгласно статистическата теория, използвайки емпирични правила, връзката между концентрацията на олово в хранителния продукт и времето на контакт може да се интерпретира като много висока. На практика това означава, че изведените математически модели за конкретните изследвани хранителни продукти и опаковки показват достоверно и с достатъчно висока точност изменението на концентрацията на олово във времето.

Табл. 1. Зависимости и коефициенти на детерминация на концентрацията на олово

Продукт	Вътрешно лаково покритие	Зависимост	Коефициент на детерминация R^2
Свинско в собствен сос	Бял лак	$y = 0,074x + 0,664$	$R^2 = 0,9454$
Свинско в собствен сос	Златист лак	$y = 0,113x + 0,635$	$R^2 = 0,9874$
Пастет от свински черен дроб	Бял лак	$y = 0,053x + 1,025$	$R^2 = 0,9781$
Пастет от свински черен дроб	Златист лак	$y = 0,056x + 1,01$	$R^2 = 0,9256$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

От направените изследвания за наличието на олово в двата вида продукти, опаковани в опаковки с две различни лакови покрития се установява следното:

- за периода на съхранение, при който има директен контакт между хранителния продукт и опаковката, наличието на тежкия метал в хранителния продукт нараства. Това означава наличие на миграция на олово от опаковката към хранителния продукт.

- нарастването на концентрацията на олово в зависимост от времето на контакт на хранителния продукт с опаковката е по линеен закон.

- И в четирите вида проби има предварително установени количества олово, мигрирало в продуктите още на етапа на производството или дори в суровините.

- В свинското месо в собствен сос предварителните количества олово е по-малко (около 0,8 ppm) от това в пастета от свински черен дроб (около 1,1 ppm).

- И в двата случая златистия лак е източник на по-голяма миграция.

- Скоростта на нарастване на концентрацията на оловов свинското месо в собствен сос е по-висока.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Arvanitoyannis Ioannis S. and LouloudaBosnea. Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods.Critical Reviews in Food Science and Nutrition.Volume 44, Issue 2, 2004.pp 63-76

[2] Baner A, Brandsch J, Franz R, Piringer O (1996). The application of a predictive migration model for evaluating the compliance of plastic materials with European food regulations.Food Add.Contam., 13(5):587-601.

[3] Baner,A, Brandsch J, Franz R, Mercea PV, Piringer O (1995). The estimation of migration potential of additives from polymeric materials into food stuffs. International Symposium on Plastics for Packaging Food, Lucerne, 12-14 June, pp. 11-30.

[4] Borodinsky L (1993). Evaluating food contact materials. Tap. J., 76(8):146-150.

[5] Erika Helmroth, Rinus Rijk, Matthijs Dekker, Wim Jongen.Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes.Trends in Food Science & Technology, Volume 13, Issue 3, March 2002, Pages 102-109.

[6] Kigozi J. B., C. Mulwana, and N. Banadda. Assessing the level of chemical contaminant migration associated with cooking foods in polyethylene bags: A case study of Ugali African Journal of Food Science Vol. 4(10), pp. 655-661, October 2010.

[7] Polymeric food contact materials. Deus.Leben.Rund, 90(5): 137-143.

[8] Van Milligen BP, Bons PD, Carreras BA, Sanchez R (2005). On the applicability of Fick's law to diffusion in inhomogeneous systems. Eur.J. Phys., 26: 913-925.

[9] Gnanasekharan Vivek, John D. Floros and Dr. Jack R. Glacin. Migration and sorption phenomena in packaged foods.Critical Reviews in Food Science and Nutrition.Volume 37, Issue 6, 1997.Pp. 519-559.

[10] Reynier Alain, P. Dole and A. Feigenbaum. Integrated approach of migration prediction using numerical modelling associated to experimental determination of key parameters Food Additives and Contaminants, 2002, Vol. 19, Supplément, 42-55.

[11] Vitrac O. and M. Hayert. Risk assessment of migration from packaging materials into food stuffs. AIChE Journal Volume 51, Issue 4, pages 1080-1095, April 2005.

[12] Vitrac, Olivier; Challe, Blandine; Leblanc, Jean-Charles. Feigenbaum, Alexandre. Contamination of packaged food by substances migrating from a direct-contact plastic layer: Assessment using a generic quantitative household scale methodology. Food Additives and Contaminants, Volume 24, Number 1, January 2007, pp. 75-94(20)

За контакти:

Доц. д-р инж. Стефан Стефанов, Катедра "МАХВП", УХТ-Пловдив
тел.: 359 32 603 814, E-mail: stvstefanov@yahoo.com

Докладът е рецензиран