

# БЕЗОПАСНОСТ НА ЗАТВАРЯЩИТЕ УСТРОЙСТВА И МЕТАЛНИТЕ ОПАКОВКИ ЗА ХРАНИ

Д-р инж. Александър Петров  
Изпитвателен център АЛМИ ТЕСТ

# РЕГЛАМЕНТ (ЕО) № 1935/2004

- Съгласно основополагащият документ относно материалите и предметите, предназначени за контакт с храни, Регламент (ЕО) № 1935/2004, за контакт с храни се използват само материали и предмети, включително активни и интелигентни материали и предмети, произведени в съответствие с добрата производствена практика по такъв начин, че при нормални и предвидими условия за употреба:
  - *да не пренасят в храната свои съставни части в количества, които представляват опасност за човешкото здраве,*
  - *да не водят до неприемливи промени в състава на храната,*
  - *или до влошаване на органолептичните характеристики на храната.*

# ГРАНИЦА НА ОБЩА МИГРАЦИЯ

- Определена е максимално допустимата граница на обща миграция на нискомолекулни вещества от опаковката към опакованата храна, която важи за **всички материали и изделия, предназначени да влязат в контакт с храна.**
- Тази граница е  $10 \text{ mg/dm}^2$  от опаковъчния материал или  $60 \text{ mg/kg}$  храна или моделна среда.

# ГРАНИЦА НА ОБЩА МИГРАЦИЯ


- Тя е определена на базата на общоприетото допускане, че:
- Човек с телесно тегло от 60 kg консумира дневно по 1 kg храна и че тази храна е пакетирана в кубична опаковка с повърхност от 6 dm<sup>2</sup>, от която се отделят мигриралите вещества,
- Мигрантът винаги мигрира в най-голямо количество,
- Границата на специфична миграция (SML) е в съответствие с дневния безопасен прием за всички опаковки и всички храни. Следователно, миграцията на 1 mg/kg е равна на поемането на 1 mg/човек/ден.

# ОБЩА И СПЕЦИФИЧНА МИГРАЦИЯ

- За оценката на съответствието не е достатъчно само определянето на общата миграция, тъй като сама по себе си тя не дава базата за еднозначна оценка.
- На първо място трябва да се оценяват резултатите за специфичната миграция на неполимеризирани мономери и други вещества, характерни за съответния материал.




- Тези изисквания се отнасят и за затварящите устройства на опаковките за храни, защото те също влизат в контакт с опакованата храна.
- В други случаи те са подложени на контакт с парите на опакованата храна.
- Това са причините затварящите устройства да се изпитват по същите правила, както самите опаковки.



■ За да бъдат получени сравними резултати при проверката на съответствието с границата на специфичната и общата миграция, изпитванията се провеждат при стандартизирани условия, Те зависят от декларираните от потребителя на опаковката най-тежки условия на реален контакт:

- *Продължителност на контакт с храната*
- *Температура на контакт с храната*
- *Вид на опакованата храна*

- 
- Въз основа на тези данни се определят параметрите на изпитването:
    - *Вид на моделните среди*
    - *Продължителност и температура на експозицията.*
  - Пример: При срок на съхранение над 10 дни най-тежкото изпитване за **обща миграция** е 10 дни при 40 °С




# РЕЖИМИ ЗА ИЗПИТВАНЕ ЗА СПЕЦИФИЧНА МИГРАЦИЯ

- Изпитването за 10 дни при 20 °C обхваща всяка продължителност на съхранение в замразено състояние.
- Изпитването за 10 дни при 40 °C обхваща всяка продължителност на съхранение в охладено и замразено състояние, включително условията на горещо пълнене и/или загряване до  $70^{\circ}\text{C} \leq T \leq 100^{\circ}\text{C}$  за максимум  $t = 120/2^{((T - 70)/10)}$  мин.
- Изпитването за 10 дни при 50 °C обхваща всяка продължителност на съхранение до 6 месеца, включително условията на горещо пълнене и/или загряване до  $70^{\circ}\text{C} \leq T \leq 100^{\circ}\text{C}$  за максимум  $t = 120/2^{((T - 70)/10)}$  мин., в охладено и замразено състояние.
- Изпитването за 10 дни при 60 °C обхваща дългосрочно съхранение над 6 месеца при стайна или по-ниска температура, включително условията на горещо пълнене и/или загряване до  $70^{\circ}\text{C} \leq T \leq 100^{\circ}\text{C}$  за максимум  $t = 120/2^{((T - 70)/10)}$  мин.


# КАК СЕ ПРОВЕЖДАТ ИЗПИТВАНИЯТА

- Когато опаковката се състои от 1 елемент- напр. подложка, се ползват директно резултатите от изпитване
- При оценяване на съответствието на многоелементна опаковка, напр. при комбинираните опаковки- бутилка с капачка и уплътнение, **резултатът за миграция е сумата от резултатите за миграцията на отделните части на цялата опаковка, в случая от бутилката, капачката и уплътнението и този резултат се използва за оценяване на съответствието на цялата опаковка**
- Стойностите на специфична миграция (SML) се изразяват в mg/kg, като се прилага реалното съотношение на повърхност към обем при действителната или предвидената употреба

- 
- Границата на специфична миграция за капачки, уплътнения, тапи и подобни приспособления за затваряне се изразява в:
    - *mg/kg, като се използва действителното съдържание на контейнера, за който е предназначено приспособлението*
    - *mg/dm<sup>2</sup> на базата на общата контактна повърхност на приспособлението за затваряне и затворения контейнер, ако употребата по предназначение на предмета е известна*
    - *mg/предмет, ако употребата по предназначение на предмета не е известна*

# КАК СЕ ПРОВЕЖДАТ ИЗПИТВАНИЯТА НА ЗАТВАРЯЩИТЕ УСТРОЙСТВА

- При капачките PCO<sub>2</sub> „Омния“, „Пилфер Пруф“, „Twist Off“ и др. опаковката, за която са предназначени, се напълва с номинално количество моделна среда, затваря се с капачката и се поставя за експозиция при съответната температура и време обърната наопаки- с капачката отдолу. Тази постановка осигурява контакт само с вътрешната страна на капачката

- 
- При алуминиево фолио със слой от полимерен лак, предназначен за осигуряване на заваряването на капачката към кофичката (напр. капачките за киселото мляко) експозицията се осъществява в специални клетки, които осигуряват контакт само с лаковото покритие, нанесено на вътрешната повърхност, а не с напечатаната страна, за да се избегне миграцията от мастилата на печата

# КАКВО Е ПОЛОЖЕНИЕТО В СТРАНАТА С ХИМИЧЕСКАТА БЕЗОПАСНОСТ НА ТЕЗИ ЗАТВАРЯЩИ УСТРОЙСТВА

- Представените резултати са от изследвания, проведени в АИЦ АЛМИ ТЕСТ през 2017 г.
- Изследвани са следните видове затварящи устройства:
  - Капачки пластмасови PCO за безалкохолни напитки и олио от ПЕ и ПП;
  - Успокоители и дозатори от ПЕ, ПП и ПС;
  - Капачки метални тип „Twist Off” за консерви (за контакт с всички видове храни).



■ Бяха определени:

- *Общата миграция на нискомолекулни и неполимеризирани примеси при продължителност на експозиция, температура и моделни разтвори, които съответстват на декларираните най-тежки условия на реален контакт с определени видове храни*
- *Специфичната миграция на някои от характерните за всеки материал вещества отново при продължителност на експозиция, температура и моделни среди съгласно изискванията на Регламент (ЕС) 10/2011.*

# КАПАЧКИ ПЛАСТМАСОВИ ТИП РСО ОТ ПЕ И ПП

- Тези капачки бяха изпитани с моделните среди, характерни за съответните видове храни, за които са предназначени тези капачки:
  - за безалкохолни напитки -В (3% оцетна киселина) и С (20% етанол) – 13 вида капачки;
  - за олио (по технически съображения) - с моделна среда D - 95% етанол или изо-октан като заместващи моделни среди на растителното масло съгласно изискванията на Регламент 10/2011 и серията стандарти 1186 и 13130 – 3 вида капачки.
- Не бяха открити отклонения в резултатите от границите за специфична и обща миграция.
- Същата е картината при изследваните успокоители и дозатори- не бяха установени отклонения



# КАПАЧКИ „TWIST OFF”

- Картината при капачките „Twist Off” е доста тревожна.
- Преди години проблемите бяха с огромните стойности на общата и специфичната миграция и използването на лимитираните фталатни пластификатори.
- Сега можем да кажем, че проблемът с общата миграция остава и е **много сериозен**. Но се появи и допълнителен проблем с новите разрешени пластификатори, използвани от фирмите производители на пластизол, а именно надвишаване на границите на специфичната им миграция.

# ТАБЛИЦА 1: ОБЩА МИГРАЦИЯ, НОРМАТИВ 10 mg/dm<sup>2</sup>

Код	Моделна среда А (10% етанол) (mg/dm <sup>2</sup> )	Моделна среда В (3% оцетна киселина) (mg/dm <sup>2</sup> )	Заместваща моделна среда D (95% етанол) (mg/dm <sup>2</sup> )
6208	7,2	25,1	205,7
6447	1,0	1,59	324,0
6448	1,3	13,3	163,2



- Както се вижда от цитираните резултати от нашето изследване, количеството на общата миграция в моделни среди В и D надвишава многократно разрешеното. За съжаление по този показател сме изпитали само 3 вида капачки на 3 предприятия, и то с  $\varnothing 82$
- За съжаление до момента не сме изпитвали капачки за бебешки храни, защото не сме имали достъп до такива нови капачки.
- Получените резултати показват, че изпитаните капачки „Twist Off” не отговарят на изискването за граница на обща миграция.



- Когато се разглежда въпросът за използваните пластификатори в уплътнителите на капачки за стерилизирани храни, разумно е да се вземе предвид и народопсихологията на нашия народ. В бита на българина дълбоко е залегнала традицията у дома да се правят консерви, без да сме наясно дали капачките, които купуваме, са годни за контакт с храна.
- Това означава, че би трябвало да се помисли за някакви национални рестрикции по отношение на **състава на уплътнителите** не само на бебешките капачки, а за всички капачки за подлежащи на стерилизация храни, още повече, че по пазарите се продават капачки без никаква индикация за производител

# ПЛАСТИФИКАТОРИ

- В Регламент (ЕС) 10/2011 SML на пластификатори освен в основната таблица, са описани и в забележка 32, където са изброени 20 вида пластификатори и ограничението е за цялата група.
- Има конкретни SML само за някои от тях. Това предизвиква трудности в оценката на съответствието. Например: за епоксидирано соево масло ESO SML е 60 mg/kg, а ESO за бебета – SML е 30 mg/kg. Но този пластификатор е само част от 20-те броя, което означава, че не трябва да има друг пластификатор в пластизола, а действителното положение не е такова. Същото важи и за пластификатора ди-етилхексил терефталат DEHT
- SML за антиоксидантите олеамид е 60 mg/kg, за ерукамид също е 60 mg/kg.

## ТАБЛИЦА 2 КАПАЧКИ „TWIST OFF” С КОД 5710

Капачки „Twist Off” с код 5710	Специфична миграция на олеамид, mg/kg	Специфична миграция на ерукамид, mg/kg	Специфична миграция esbo, Mg/kg
Моделна среда D изооктан	0,66	0,75	<2

# ТАБЛИЦА 3 КАПАЧКИ „TWIST OFF” С КОД 6208

Капачки „Twist Off” с код 6208	Специфична миграция на АТВС mg/kg	Специфична миграция на ДЕНТ mg/kg	Специфична миграция на ОЛЕАМИД mg/kg	Специфична миграция на ЕРУКАМИД mg/kg
Моделна среда А	< LOD	-	-	-
Моделна среда В	<LOD	-	-	--
Моделна среда D -95% етанол	-	87,9 (168,5 mg/dm <sup>2</sup> )	0,16	0,54
Моделна среда D ИЗООКТАН	-	54,9	-	-

# ТАБЛИЦА 4 КАПАЧКИ „TWIST OFF” С КОД 6447

Капачки „Twist Off” с код 6447	Специфична миграция на АТВС mg/kg	Специфична миграция на ДЕНА mg/kg	Специфична миграция на ОЛЕАМИД mg/kg	Специфична миграция на ЕРУКАМИД mg/kg	Специфична миграция на ESBO mg/kg
Моделна среда А	0,39	-	-	-	
Моделна среда В	0,25	-	-	-	
Моделна среда D 95% етанол	14,01	-	4,57	13,57	< 2
Моделна среда D изооктан	-	0,02	0,32	0,63	< 2



# ТАБЛИЦА 5 КАПАЧКИ „TWIST OFF” С КОД 6448

Капачки „Twist Off” с код 6448	Специфична миграция на АТВС mg/kg	Специфична миграция на ДЕНА mg/kg	Специфична миграция на ОЛЕАМИД mg/kg	Специфична миграция на ЕРУКАМИД mg/kg	Специфична миграция на ЕСВО mg/kg
Моделна среда А	< LOD	-	-	-	-
Моделна среда В	< LOD	-	-	-	-
Моделна среда D - 95% етанол	-	0,14	< 0,1	0,14	-
Моделна среда D изооктан	-	1,1	-	0,75	< 0,2

# ИЗВОДИ ОТ ПОКАЗАНИТЕ ДАННИ

- На първо място в таблиците резултатите са дадени на база **общата изчислена площ на капачките** при обем на моделната среда 300 ml. Ако резултатите бяха изчислени на база **площта само на уплътнителя**, те щяха да бъдат чувствително по-големи и примерът е даден в таблица 3 (**168,5 mg/dm<sup>2</sup>**).
- Заключение на базата на получените резултати е, че използваните в страната уплътнители са подходящи/ безопасни за затваряне само на храни без участие на мазнини.
- Показаните резултати доказват колко важен е въпросът с контрола на спомагателните опаковъчни средства- капачки, дозатори, уплътнители, тапи и др. подобни.

# АКТУАЛНО ПОЛОЖЕНИЕ ПРИ КАЧЕСТВОТО НА МЕТАЛНИТЕ ОПАКОВКИ, КОЕТО ОПРЕДЕЛЯ БЕЗОПАСНОСТТА ИМ


- Метални кутии за консерви
- На първо място вътрешното лаково покритие не осигурява добра защита на опакованата храна от пряк контакт с метала и при експозиция понякога се разтваря дори ако моделната среда е А - дестилирана вода и моделна среда В - 3% оцетна киселина
- Възможните причини са технологични:
  - *Недостатъчното количество положен лак, различно от препоръчаното от производителя, което води до недостатъчна дебелина на готовото лаково покритие*
  - *Недостатъчно втвърден (полимеризирал) лак поради краткото време на изпичане или и най-вече поради изпичането при ниска температура, за да се осъществи икономия на енергия и суровини.*

# МЕТАЛНИ ОПАКОВКИ СЛЕД ЕКСПОЗИЦИЯ



# МЕТАЛНИ ОПАКОВКИ СЛЕД ЕКСПОЗИЦИЯ



- 
- Лошото качество на вътрешното лаково покритие води и до друг проблем при металните опаковки- след моделиране на процеса на стерилизация и съхранение поради прекия контакт на метала с моделните среди, които имитират различни хранителни продукти, в тях се доказват вредни количества кадмий Cd, олово Pb, желязо Fe, хром Cr и калай Sn




- Друг проблем при металните кутии е използването им без лаково покритие. Обяснение, което чухме от производител: „Използваме кутии без вътрешно лаково покритие, защото калаят, отделен при миграцията, придава по-добър вид на плодовете в компота.“ При анализа на храната специално в тази проба открихме желязо в голямо количество. Освен това открихме хром, манган, мед и цинк.
- Освен това бяха открити пластификатори и антиоксиданти над разрешените количества, които вероятно идват от уплътнението в дъната на кутиите

# POLICY STATEMENT CONCERNING METALS AND ALLOYS

- Трябва да отбележим, че в POLICY STATEMENT CONCERNING METALS AND ALLOYS, TECHNICAL DOCUMENT “GUIDELINES ON METALS AND ALLOYS USED AS FOOD CONTACT MATERIALS“ има нормативи за повече от 20 метала с дименсия **mg/kg** храна или моделна среда, които могат да се използват при опакованите храни и с тези нормативи може да се допълни и обогати националното ни законодателство.



- 
- Такъв подход приложихме при скандала с олеамида в лютеницата, тъй като има норматив за специфична миграция на олеамид в моделни среди или храни, който е 60 mg/kg, но няма в законодателството конкретно за храните. Оказа се, че в цитираната лютеница олеамидът е с много по-ниско съдържание от норматива, само че тези нормативи не са широко познати и не се прилагат у нас

# “GUIDELINES ON METALS AND ALLOYS USED AS FOOD CONTACT MATERIALS“ TABLE 1 – SRLS FOR METALS AND ALLOY COMPONENTS

СИМВОЛ	Наименование	SRL [mg/kg food]
Al	Алюминий	5
Sb	Антимон	0,04
Cr	Хром	0,250
Co	Кобалт	0,02
Cu	Мед	4
Fe	Железо	40
Mg	Магnezий	-
Mn	Манган	1,8
Mo	Молибден	0,12
Ni	Никел	0,14
Ag	Серебро	0,08
Sn	Калай	100
Ti	Титан	-
V	Ванадий	0,01
Zn	Цинк	5

# “GUIDELINES ON METALS AND ALLOYS USED AS FOOD CONTACT MATERIALS“ TABLE 2 – SRLS FOR METALS AS CONTAMINANTS AND IMPURITIES

СИМВОЛ	Наименование	SRL [mg/kg food]
As	Арсен	0,002
Ba	Барий	1,2
Be	Бериллий	0,01
Cd	Кадмий	0,005
Pb	Олово	0,010
Li	Литий	0,048
Hg	Живак	0,003
Tl	Талий	0,0001

**БЛАГОДАРЯ ЗА  
ВНИМАНИЕТО!**