

Российская академия наук

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. Н.М. ЭМАНУЭЛЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК (ИБХФ РАН)

УДК 577.112

№ госрегистрации 1201281168

Ипв.№

УТВЕРЖДАЮ

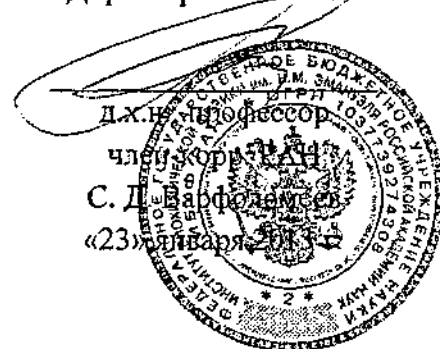
Директор ИБХФ РАН

д.х.н., профессор

член-корр. РАН

С. Д. Варфоломеев

«23» января 2013 г.



АННОТАЦИОННЫЙ ОТЧЕТ

о работах в рамках договора №04-13 от 17 января 2013 г.

по теме:

«ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕХОДА ФТАЛАТОВ
ИЗ ПЭТ-УПАКОВКИ В ПИВО».

Руководитель НИР, д-р ф.-м. наук, проф.

Е. Н. Николаев

23.01.2013 г

Москва 2013

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы,
д.ф.-м.п., проф.,
заведующий Лабораторией масс-
спектрометрии биомакромолекул
ИБХФ РАН, профессор кафедры
молекулярной медицины МФТИ



Е. Н. Николаев

23.01.2013

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Объект исследования	4
Проведенные эксперименты	5
Выводы	5
Список приложений	6

Введение

Задачей проделанной работы является проверка предположения о возможности загрязнения пивной продукции, разливаемой в ПЭТ-бутылки (бутылки из полиэтилентерефталата), среди прочих фталатов, дибутилфталатом.

Объект исследования

Дибутилфталат ($C_6H_4(COOC_4H_9)_2$) — дибутиловый эфир фталевой кислоты, хорошо растворим в органических растворителях (этанол, бензоле, ацетоне). Этанол содержится в алкогольных напитках, включая пивную продукцию.

Дибутилфталат – единственное химическое соединение, полностью запрещенное (содержание которого не допускается вне зависимости от концентрации) для ряда наименований упаковки (укупорочных средств) согласно Техническому регламенту Таможенного союза ТР ТС 005/211 «О безопасности упаковки», утвержденному решением Комиссии Таможенного союза от 16 августа 2011 года №769 (п.п. 1.3 и 1.19 таблицы 1 «Санитарно-гигиенические показатели безопасности и нормативы веществ, выделяющихся из упаковки (укупорочных средств), контактирующих с пищевой продукцией»). Применение этого технического регламента обязательно на территории Российской Федерации, Республикой Беларусь и Республики Казахстан.

Дибутилфталат является вредным химическим веществом. При попадании в организм человека дибутилфталат может наносить вред здоровью человека, в частности – эндокринной и нервной системе, может быть одной из причин онкологических заболеваний, согласно Химической энциклопедии (т.2, Советская энциклопедия, 1990) дибутилфталат - яд, вызывающий токсический гепатит.

Дибутилфталат запрещен, либо его применение ограничено целым рядом европейских и американских законов, как то директивы ЕС 76/768/ЕЕС, 92/59/ЕЕС и акт CPSIA 2008.

В процессе данного исследования были исследованы образцы пива и ПЭТ-упаковки, в которую оно разливается. Также проанализирована информация, полученная при анализе проб пива и ПЭТ-упаковки в Испытательном центре продуктов питания и продовольственного сырья «Ростест-Москва», в Лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (прилагаются к отчету), а так же в Испытательной лаборатории «Алба-тест».

Во всех представленных анализах проб пива выявлено содержание дибутилфталата

Проведенные эксперименты

Основываясь на имеющихся результатах количественного анализа фталатов в пиве, реализуемом в ПЭТ-упаковке, был проведен непосредственный анализ образцов пива, подтвердивший наличие в них дибутилфталата.

Для определения возможности диффузии дибутилфталата из ПЭТ-тары в находящееся в ней пиво был проведен эксперимент, моделирующий процесс хранения пива в пластиковой таре. Для этого образцы бутылок из-под пива были измельчены и помещены в водно-спиртовую смесь, имитирующую пиво. После выдержки образцов пластика в этой смеси в течение 11 суток данная смесь была проанализирована на наличие дибутилфталата и диизобутилфталата и полученные данные сравнивались с данными о содержании фталатов в исходной водно-спиртовой смеси.

Результаты этих экспериментов прилагаются к отчету. Полученные данные согласуются с результатами исследований, проведенных независимыми исследователями.

Выводы

Дибутилфталат запрещен для ряда наименований упаковки (укупорочных средств) согласно Техническому регламенту Таможенного союза ТР ТС 005/211 «О безопасности упаковки», при этом указанным техническим регламентом не установлено его содержание в ПЭТ-упаковке, а также нормативы его выделения из ПЭТ-упаковки, контактирующей с пищевой продукцией. Это можно отнести к существенным недоработкам указанного технического регламента ввиду широкого распространения тары из полиэтилентерефталата (ПЭТ-тара, ПЭТФ-тара) для упаковки и хранения пищевой продукции.

Результаты проведенного исследования не только подтверждают факт присутствия дибутилфталата в пиве, реализуемом в ПЭТ-упаковке, но и свидетельствуют о попадании этого вещества в пиво непосредственно из ПЭТ-упаковки (тары), в которой оно хранится. Длительное хранение и воздействие повышенных температур может вызывать увеличение степени диффузии фталатов из полиэтилентерефталата в пиво.

СПИСОК ПРИЛОЖЕНИЙ

1. Результаты экспериментов, проведенных в рамках работ по договору №04-13 (на 3 листах).
2. Протоколы проведения испытаний в Испытательном центре продуктов питания и продовольственного сырья «Ростест-Москва» (на 6 листах).
3. Протокол проведения испытаний в Лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (на 3 листах).
4. Протоколы проведения испытаний в Испытательной лаборатории «Алба-тест» (на 24 листах).

Результаты экспериментов проведенных в рамках работ по договору №04-13

Перечень образцов:

Таблица 1. Перечень образцов пива в ПЭТ-таре

№	Наименование образца
1	«Афанасий премиум светлое», упаковка – ПЭТ-бутылка емкостью 1,0 л., страна-производитель – Россия, розлито 20.12.12, 10:10
2	«Ячменный колос живое», упаковка – ПЭТ-бутылка емкостью 1,0 л., страна-производитель – Россия, розлито 04.12.12, 22:45
3	«Ярпиво янтарное», упаковка – ПЭТ-бутылка емкостью 1,0 л., страна-производитель – Россия, розлито 09.09.12, 09:48
4	«Оболонь белое», упаковка – ПЭТ-бутылка емкостью 1,0 л., страна-производитель – Украина, розлито 24.11.12, 07:50
5	«Alstein», производитель – упаковка – ПЭТ-бутылка емкостью 1,0 л., страна-производитель – Россия, розлито 14.12.12, 10:02
6	«Крыница-1», упаковка – ПЭТ-бутылка емкостью 1,0 л., страна-производитель – Республика Беларусь, розлито 12.12.12, 17:49

Пробоподготовка:

К образцам пива объемом 1 мл добавлялись 200 мкл хлороформа. После интенсивного перемешивания органическая фаза отделялась, и анализировалось 5мкл экстракта.

Для определения диффузии фталатов из пластиковой упаковки образцы бутылок нарезались на прямоугольники со стороной 1-1,5 см, которые взвешивались и помещались в стеклянную тару. Образцы пластика заливались 10 кратным (по массе) количеством водного раствора пропан-2-ола с концентрацией 5% и подкислялись раствором муравьиной кислоты (до окончательной концентрации кислоты в 0,5%). Образцы выдерживались при температуре 30С в течение 10 суток. Затем образцы нагревались до 50С и помещались в ультразвуковую баню на 5 минут. После этого образцы выдерживались в течение суток при температуре 30С. Из полученного раствора отбирался 1 мл образца, к которому добавлялось 200 мкл хлороформа. После интенсивного перемешивания органическая фаза отделялась, и анализировалось 5мкл экстракта.

Методика анализа:

Образцы анализировались на хромато-масс-спектрометрической системе, включающей газовый хроматограф Thermo Focus GC и масс-спектрометр Thermo DSQ II при нижеследующих условиях: капиллярная кварцевая колонка 60 м x 0,25 мм с неподвижной фазой 100% диметилполисилоксана толщиной 0,25 мкм. Программирование термостата хроматографа от 150С (термостатирование в течении 10 минут) до 250С (нагрев со скоростью 10С/мин с последующим термостатированием в течении 10 минут). Температура инжектора 250С, интерфейса 250С, ионизация электронным ударом при

энергии электронов 70эВ в режиме сканирования масс-спектра в диапазоне 25-225 а.е.м. Газ носитель He, 1 мл/мин. Идентификацию соединений проводили по масс-спектрам.

Результаты анализа:

В каждом из проанализированных образцов пива (1-6) обнаружено присутствие фталатов, в частности, дибутилфталат и диизобутилфталат (рис. 1). Для каждого из образцов (1-6) отмечается различное соотношение количества дибутил- и диизобутил фталатов.

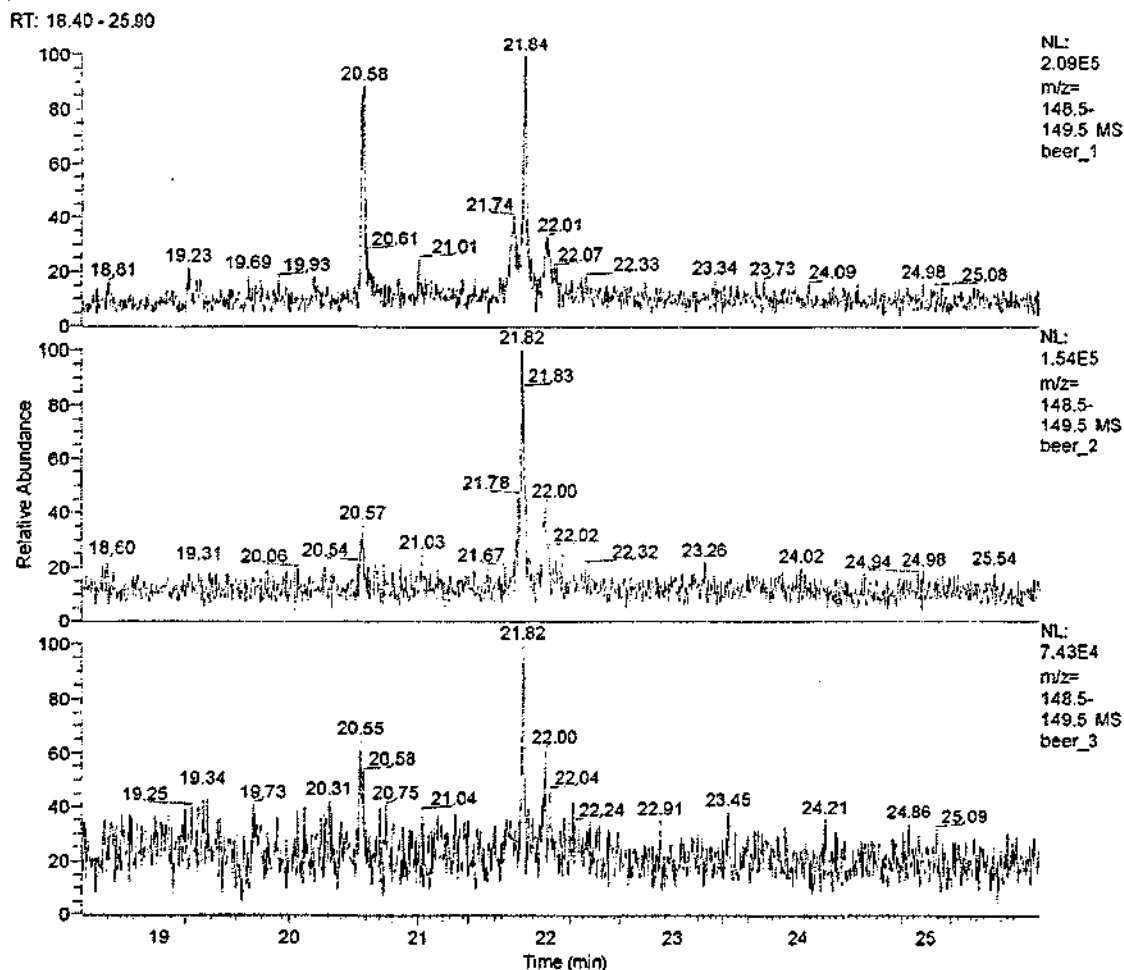


Рис. 1. Масс-хроматограммы образцов пива 1-3 (сверху вниз) по иону 149 (характерному для фталатов). Пики 20,5 и 21,8 соответствуют диизобутилфталату и дибутилфталату соответственно.

В результате анализа образцов спирто-водной смеси, в которой выдерживалась упаковка из полиэтилентерефталата, было обнаружено увеличение концентрации дибутилфталата и диизобутилфталата после помещения упаковки из полиэтилентерефталата в смесь. Изменение концентрации определялось на основе сравнения площади под пиками 20,5 и 21,8 на масс-хроматограмме соответствующих экстрактов с площадью под пиком хлороформа в данном образце и образце холостого эксперимента.

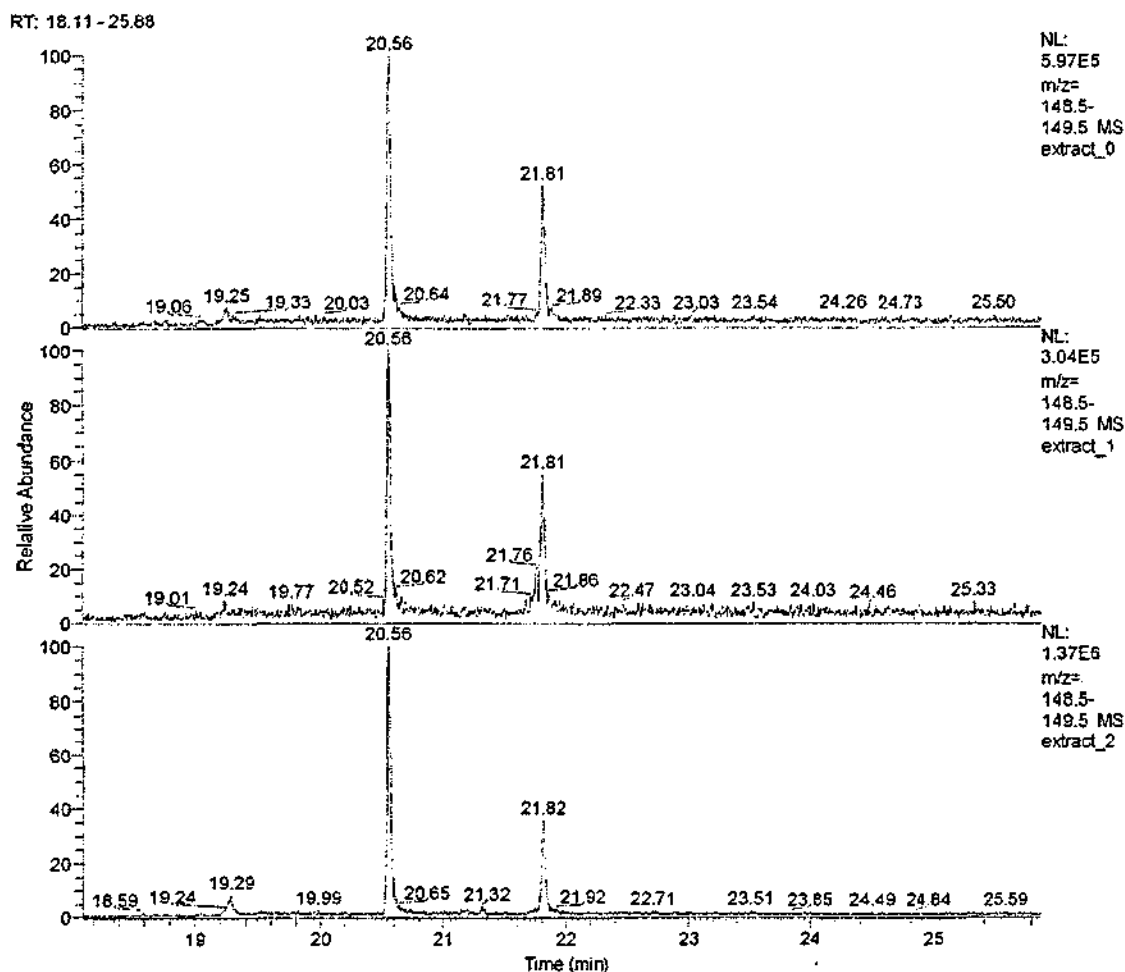


Рис. 2. Масс-хроматограммы образцов холостого эксперимента и образцов экстрактов фталатов из ПТЭ-бутылок образцов №1 и 2 (сверху вниз) по иону 149 (характерному для фталатов). Пики 20,5 и 21,8 соответствуют динозбутилфталату и дибутилфталату соответственно.

Таблица 2. Результаты эксперимента по исследованию диффузии дибутилфталата и динозбутилфталата из ПЭТ-упаковки

№ образца	Увеличение концентрации исследуемого вещества, %	
	Дибутилфталат	Динозбутилфталат
1	5,7	2,9
2	1,7	13,1
3	48,0	25,1
4	91	6,4
5	1,5	12,9
6	3,5	2,1

Результаты относятся только к пробам, подвергнутым анализу.

Руководитель НИР, д-р ф.-м. наук, проф.

Е. Н. Николаев

23.01.2013 г