

МИНИСТЕРСТВО НА ЗДРАВЕОПАЗВАНЕТО
НАЦИОНАЛЕН ЦЕНТЪР ПО ОБЩЕСТВЕНО ЗДРАВЕ И АНАЛИЗИ

Светла Петрова Петрова

СПЕЦИФИЧНА МИГРАЦИЯ НА МОНОМЕРИ ОТ ПОЛИМЕРНИ
МАТЕРИАЛИ ЗА КОНТАКТ С ХРАНИ, ПРЕДЛАГАНИ НА
БЪЛГАРСКИЯ ПАЗАР

АВТОРЕФЕРАТ

На Дисертация за присъждане на образователна и научна степен
„ДОКТОР”

НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ „ХИГИЕНА” – шифър 03.01.32

НАУЧЕН РЪКОВОДИТЕЛ:

Доц. д-р Тери Врабчева, дм

София

2019 г.

Дисертационният труд съдържа 136 страници и е онагледен с 25 таблици, 63 фигури и библиография от 189 литературни източника.

Публичната защита ще се проведе на 26.03.2019 г. отч.

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ

ANSES – Френска национална агенция за храни, околна среда и здравословни и безопасни условия на труд
BADGE (Bisphenol A diglycidyl ether) – бисфенол А диглицил етер
BFDGE (Bisphenol F diglycidyl ether) – бисфенол F диглицил етер
BPA (bisphenol A) – Бисфенол А
CEN – Европейски комитет по стандартизация
EFSA (European Food Safety Authority) – Европейски орган по безопасност на храните
EURL-FCM – Европейска референтна лаборатория за материали в контакт с храни
FDA (Food and Drug Administration) – Администрация по храните и лекарствата
GC-MS – газова хроматография с масспектрометрична детекция
HPLC-FL – високо ефективна течна хроматография с флуоресцентна детекция
HPLC-UV – високо ефективна течна хроматография с ултравиолетова детекция
КЕМИ – Шведска агенция по химикалите
LOD – Граница на откриване
LOQ – Граница на количествено определяне
PC – поликарбонат
PET (polyethylene terephthalate) – полиетилентерефталат
SML – граница на специфична миграция (ГСМ)
TPA (terephthalic acid) – терефталова киселина
UPLC-MS – ултра ефективна течна хроматография с масспектрометрична детекция

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Производството на пластмаси до 2016 г. в световен мащаб възлиза на около 335 милиона тона, от тях 60 милиона тона е производството в Европа. Пластмасите биват термопластични полимери (РЕТ и РС) и терморективни пластмаси (епоксидни смоли и меламин-формалдехидни смоли). Пластмасите имат широка употреба в ежедневието. Данните за Европа показват, че най-голяма е употребата на пластмасите (39,9%) при производството, опаковането, преработката, съхранението, подготовката и сервирането на хранителни продукти.

Изделията за контакт с храни трябва да са достатъчно инертни и да не отделят от своите съставки в хранителните продукти. При пластмасовите материали и предмети, влизащи в контакт с храни степента на миграция от покритието и следователно потенциалната експозиция, зависи от контактната повърхност, времето, температурата и вида на храната.

В България още през 80-те години на ХХ-ти век за целите на хигиенния контрол са разработени и публикувани аналитични методи за определяне на специфична миграция на някои мономери и добавки в пластмасови опаковки за хранителната промишленост като винилхлорид, стирен, акрилонитрил, ξ – копролактан и други.

Разгледаните в дисертациония труд материали за контакт с храни са полимери (поликарбонатни пластмаси, епоксидни смоли, меламин-формалдехидна смола, полиетилентерефталат). Полимерите са високомолекулни съединения, които се състоят от голям брой повтарящи се мономери, свързани помежду си с ковалентни химични връзки. Отделените мономери биха могли да бъдат опасни за човешкото здраве.

1. Бисфенол А

Бисфенол А (ВРА) е химично съединение, използвано основно като мономер при производството на поликарбонатни пластмаси, епоксидни смоли и като неполимерна добавка към други пластмаси. Поликарбонатите, произведени от бисфенол А имат добра оптична чистота, устойчиви са на удар и са еластични при стайна и по-ниска температура. Това ги прави идеални в направата на различни продукти за употреба: съдове за микровълнови фурни, съдове за съхранение на храни, бутилки и контейнери за вода.

Бисфенол А влиза в състава на епоксидните смоли, използвани за вътрешно покритие на металните опаковки за храни и напитки. Този епоксиден слой е необходим за предпазване от корозия и замърсяване на храните и напитките от металите. Помага за предпазване на консервираните храни от бактериално замърсяване, запазвайки качеството и вкуса на хранителните продукти. Основните качества на епоксидните смоли са издръжливост, адхезивност, формоване и химическа резистентност.

Установено е, че има макар и слаба способност да се свързва с естрогенните рецептори, както в ядрото, така и в клетъчната мембрана, поради което се счита, че е „endocrine disruptor”, с действие на ксеноестроген.

2. Меламин и формалдехид

Меламин-формалдехидната смола е полимер, получен при взаимодействие на меламин с формалдехид. Намира широко приложение при производството на различни изделия, предназначени за контакт с храни. Поради високата си водоустойчивост и термостабилност, изделията често се използват за съхранение на гореща храна или при употреба в микровълнови фурни. Меламинформалдехидните пластмаси често се

използват за производство на изделия, предназначени за хранене – чаши, чинии, прибори за сервиране, кутии за съхранение на храна.

В резултат на технологични проблеми (непълно протичане на поликондензацията при производството на полимера, нараняване и надраскване на повърхностите при формоване на изделията), при употребата на тези кухненски съдове е възможна повишена миграция на меламин и формалдеhid в храната. Меламиновите изделия, внос от Китай и Хонг-Конг са с изключително ниско качество и отделянето на меламин и формалдеhid от тях надвишава многократно определените максимално допустими нива. Често продуктите с такъв произход не са етикетирани и не предлагат информация за употреба.

Посочените две съединения оказват вредно токсикологично въздействие върху човека, което прави проблема актуален и налага задълбочено проучване и въвеждане на контрол.

3. Терефталова киселина

Терефталовата киселина е органично съединение, което намира широко приложение в производството на материали, влизащи в контакт с храни. Терефталовата киселина се използва като мономер за производството на полиетилентерефталат (PET). PET намира приложение при производството на бутилки за минерална вода и безалкохолни напитки, синтетични влакна, полиестерни филми и други. Възможна е миграция на остатъчни количества от мономера в храните и напитките, които се съхраняват в PET опаковки.

Тя е с ниска токсичност и е известно, че действа като „endocrine disruptor”. При по-продължителна експозиция може да причини увреждане на уринарния тракт и тестисите.

II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

На базата на направения литературен обзор беше формулирана следната цел на дисертационния труд:

Да се изследва специфичната миграция на мономери от полимерни материали, предназначени за контакт с храни.

За осъществяване на тази цел са поставени следните задачи:

А. За бисфенол А:

1. Да се валидира метод за специфична миграция на бисфенол А от поликарбонатни пластмаси и епоксидни покрития, влизащи в контакт с храни.
2. Да се анализира миграцията:
 - ✓ от поликарбонатни контейнери за диспенсъри за вода;
 - ✓ от епоксидни покрития на метални кенчета за безалкохолни напитки.
3. Да се изследва влиянието на температурата, продължителността на съхранение и използването на различни хранителни симуланти върху миграцията на мономера от епоксидни покрития на алуминиеви туби за съхранение на течен шоколад и на консервни кутии.

Б. За меламина и формалдехид:

1. Да се верифицират методи за специфична миграция на меламина и формалдехид от меламинови кухненски изделия.
2. Да се анализира миграцията на двата мономера от меламинови кухненски изделия, внос от Китай, предлагани на българския пазар.
3. Да се изследва влиянието:
 - ✓ на температурата върху миграцията на меламина и формалдехид от кухненска меламинова посуда;
 - ✓ на продължителността на третиране на кухненска посуда с моделен разтвор на 3% оцетна киселина върху миграцията на меламина.

В. За терефталова киселина:

1. Да се валидира метод за специфична миграция на терефталова киселина от полиетилен терефталат (PET) бутилки.
2. Да се анализира специфичната миграция на терефталова киселина от PET бутилки, предлагани на българския пазар.
3. Да се изследва влиянието на температурата и използването на различни хранителни симуланти върху миграцията на терефталова киселина.

III. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

А. Бисфенол А

1. Методи

Приложени са два обратно фазови течнохроматографски метода с използването на апарат Agilent-Series 1050, на фирма Agilent Technologies, САЩ.

Първият е стандартизиран метод CEN/TS 13130-13:2005 Материали и предмети в контакт с хранителни продукти. Част 13: Определяне на 2,2-бис(4-хидроксифенил)пропан (Бисфенол А) в моделни среди на храни, в който се използва ултравиолетова детекция. Вторият метод е модификация на посочения стандартизиран метод, при който се използва флуоресцентна детекция.

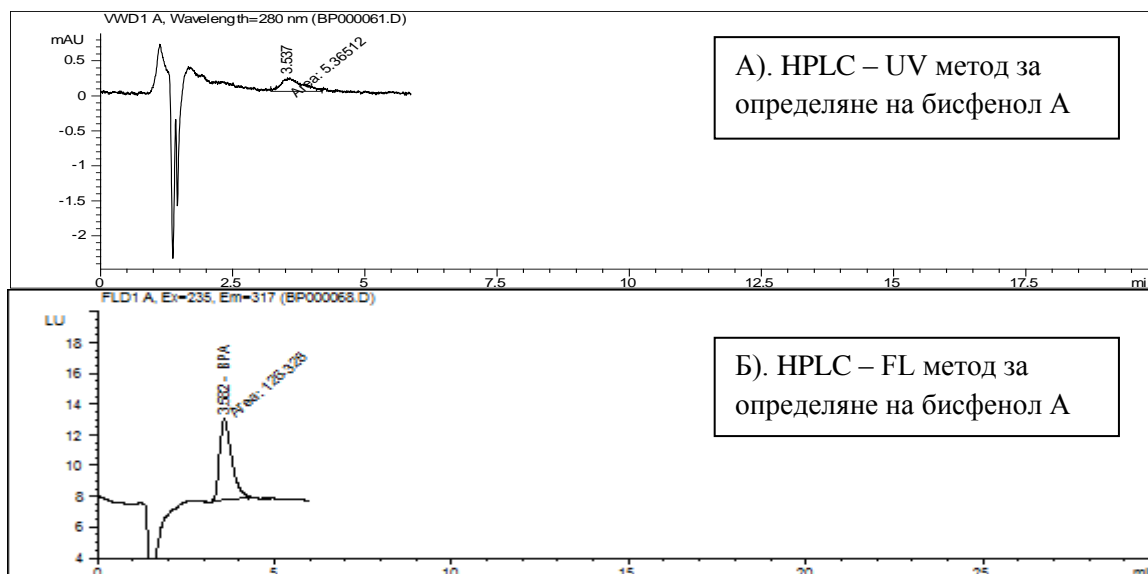
Двата метода са подложени на сравнителна оценка. За количественото определяне на бисфенол А е използван сертифициран референтен материал в разтвор на метанол (2,2-bis (4-hydroxyphenyl) propane, Ultra Scientific's).

Параметрите от сравнителното течнохроматографско проучване на двата метода с UV и FL детекция на водните разтвори на бисфенол А са посочени в таблица 1:

Таблица 1. Аналитични параметри за методите

Параметър	HPLC-UV метод	HPLC-FL метод
Граница на откриване (LOD), mg/l	0,03	0,005
Граница на определяне (LOQ), mg/l	0,06	0,01
Работен обхват, mg/l	(0,06 – 1,20)	(0,01 – 1,20)
Коефициент на корелация	$R^2 = 0,9985$	$R^2 = 0,9994$

Сравнителното течнохроматографско изпитване с UV и FL детекция наложи използването на флуоресцентен детектор поради по-високата чувствителност, която се изразява с по-ниски граници на определяне и откриване. От представените хроматограми, фигура 1 – А) и Б), на един и същ стандартен разтвор при всеки от двата детектора, се вижда по-ясен сигнал на пика и изчистена базова линия при FL детектор в сравнение с UV детектора.



Фигура 1. Хроматограми на стандартен разтвор на бисфенол А с концентрация 0,06 mg/l в дейонизирана вода: А) HPLC – UV и Б) HPLC – FL

Валидиране на аналитичните методи с флуоресцентна детекция за определяне на бисфенол А в моделни разтвори – дейонизирана вода и 50% етанол

В основата на аналитичната процедура е модифициран стандартизиран метод CEN/TS 13130-13:2005 чрез използване на флуоресцентна детекция.

В таблица 2 са посочени постигнатите параметри на методите с флуоресцентна детекция за различните моделни разтвори – дейонизирана вода и 50% етанол.

Валидирането е проведено в три точки от работния обхват за моделен разтвор А (дейонизирана вода) – $(0,042 \pm 0,009)$, $(0,517 \pm 0,034)$ и $(1,043 \pm 0,048)$ mg/l ($\mu\text{g/ml}$) и са определени основните аналитични параметри.

За моделен разтвор D (50% етанол) валидирането е проведено в три точки от работния обхват – $(0,047 \pm 0,005)$, $(0,466 \pm 0,040)$ и $(0,956 \pm 0,067)$ mg/l ($\mu\text{g/ml}$) и са определени основните аналитични параметри.

Таблица 2. Аналитични параметри на двата метода

Параметър	HPLC-FL метод за дейонизирана вода	HPLC-FL метод за 50% етанол
Граница на откриване (LOD), mg/l	0,005	0,015
Граница на определяне (LOQ), mg/l	0,01	0,03
Работен обхват, mg/l	0,01 ÷ 1,20	0,03 ÷ 1,20
Точност/аналитичен добив (n = 10), %	92 ÷ 104	96 ÷ 98
Възпроизводимост (n = 15), mg/l	0,046 ÷ 0,241	0,006 ÷ 0,093
Разширена неопределеност (n = 10), mg/l	0,007 ÷ 0,033	0,004 ÷ 0,066

Постигнатите параметри при валидиране на методите за определяне на бисфенол А за различни моделни разтвори удовлетворяват изискванията на стандартизирания метод (Приложение I).

2. Проучвания върху специфичната миграция на бисфенол А

2.1. Проучване върху поликарбонатни контейнери за бутилирана вода

Описание на пробите. Анализирани са 150 проби от 5 различни търговски марки бутилирана вода. Изследваните води (минерална и трапезна) са съхранявани в поликарбонатни бутилки с обем 19 л. От всеки вид вода са анализирани по 30 проби. Те представляват последните, неизразходвани количества вода от изпразнения контейнер, без да са преминали през системата на диспенсъра и са престояли най-дълго в контакт с поликарбонатната пластмаса.

Постановка: Анализът включва дегазиране на пробите в ултразвукова вана за 15 – 20 минути и директно течнокроматографско определяне на специфичната миграция на бисфенол А, съгласно условията на метода.

2.2. Проучване върху метални кенчета с епоксидно покритие, предназначени за съхранение на безалкохолни напитки

Описание на пробите: Изследвани са 5 вида безалкохолни напитки, по 30 проби от всеки вид (общо 150 проби). Напитките са съхранявани в метални кенчета с обем от 330 ml, със срок на годност 1 година, отбелязан на дъното на всяко изделие.

Постановка: Анализът включва дегазиране на пробите в ултразвукова вана за 15 – 20 минути и последващо директно HPLC определяне на мигриралния бисфенол А съгласно условията на метода.

3. Експерименти относно специфичната миграция на бисфенол А от изделия с вътрешно епоксидно покритие

3.1. Алуминиеви туби

Описание на пробите: Изследваните изделия (20 броя проби) са празни алуминиеви туби, чието търговско предназначение е за съхранение на течен шоколад с предвидено нетно тегло 20 g. Всяка туба е с вътрешно покритие от епоксидна смола. Пробите са от една и съща партида (AS20) и са произведени в Турция.

Постановка на експеримента:

1) Подбор на моделен разтвор:

Моделен разтвор А – дейонизирана вода е избран в съответствие с Наредба № 2/2008, където е посочен като заместваща среда за течен шоколад;

Моделен разтвор D1 – 50% етанол е в съответствие с Регламент (ЕС) № 10/2011, където едно от предназначенията му е като за заместваща среда за течен шоколад;

2) Условия на провеждане:

В продължение на 3 месеца са изследвани две групи алуминиеви туби (по 10 броя във всяка група). Всички проби по време на експеримента са съхранявани на стайна температура. Анализът на пробите е извършен с HPLC съгласно условията на метода.

3.2. Консервни кутии

Описание на пробите: Проведен е експеримент върху празни консервни кутии (40 броя проби) с епоксидно покритие за определяне на специфичната миграция на бисфенол А в 50% етанол (моделен разтвор D1). Металните изделия са с обем 120 ml, произведени в България.

Постановка на експеримента (Табл. 3):

Таблица 3. Условия на анализ

10 дни при 50 ⁰ С	10 дни при 60 ⁰ С
Изпитване в условията на стерилизация/горещо пълнене и съхранение до 6 месеца на стайна температура.	Изпитване в условията на стерилизация/горещо пълнене и съхранение над 6 месеца на стайна или по-ниска температура.
След 10-тия ден и при двата температурни режима, кутиите се оставят на стайна температура и продължава отчитането по описаната схема.	
На 2 месец	На 2 месец
На 4 месец	На 4 месец
На 6 месец	На 6 месец
-	На 8 месец
-	На 10 месец

1) В експеримента е използван моделен разтвор D1, който се препоръчва за алкохолни храни с алкохолно съдържание над 20 % и за масло във водни емулсии. Използва се също като заместваща хранителна среда за консервирано месо и за консервирани плодове и зеленчуци в алкохолна среда.

2) Две групи артикули (по 20 кутии всяка) са третирани при избраните температурни условия (10 дни при 50⁰С и 10 дни при 60⁰С). Пробите са анализирани с HPLC съгласно условията на метода.

4. Междулабораторно изпитване за специфична миграция на бисфенол А в моделен разтвор D1 (50% етанол) – Европейска референтна лаборатория за материали и предмети, влизащи в контакт с храни (EURL – FCM) ILC01-2017 BPA in can coating Proficiency Test.

Проби:

✓ 5 броя метални кена – три, от които са предвидени за обработване с моделен разтвор D1; един е за осъществяване на температурен контрол; един е за резервна проба. Изделията са с обем 390 ml, отчетен на 0,5 cm под ръба.

✓ Два готови разтвора на бисфенол А в моделен разтвор D1 (50% етанол), всеки от които с обем от 50 ml.

Постановка: Металните кутии (4 броя) са напълнени с моделния разтвор до 0,5 cm под ръба. Три от тях са предвидени за изследване на миграцията и една е предвидена за осъществяване на температурен контрол. Поставени са в термостат при контролирана температура (70 ± 2)°C в продължение на 2 часа. В кутията за температурния контрол е поставен термометър с електронно отчитане на температурата. Отчитането се осъществява от 0 мин, на всеки 5 мин. в рамките на 2 часа. Извършен е директен течнохроматографски анализ за миграция на бисфенол А на моделния разтвор, извлечен от трите метални кутии, както и на двата предоставени разтвора.

Б. Меламин и формалдехид

1. Методи

1.1. Спектрофотометричен метод за определяне на формалдехид

За количественото определяне на формалдехид в 3%-ен воден разтвор на оцетна киселина е приложен стандартизиран метод CEN/TS 13130-23:2005 Материали и предмети в контакт с хранителни продукти. Вещества в пластмаси, подлежащи на ограничение. Част 23: Определяне на формалдехид и хексаметилентетрамин в моделни среди на храни.

Използван е сертифициран референтен материал на формалдехид (Formaldehyde solution, Ultra Scientific's) с концентрация 300 000 mg/l, воден разтвор. След получаване на цветно съединение е отчитена на екстинцията веществото при $\lambda = 574 \text{ nm}$, на апарат „Спекол 11“, производство на CARL ZEISS JENA.

Верифициране на аналитичния метод

Приложеният стандартизиран метод CEN/TS 13130-23:2005 е верифициран за моделен разтвор на 3%-на оцетна киселина. Верифицирането е извършено в три точки от работния обхват ($6,76 \pm 0,87$), ($16,17 \pm 1,36$) и ($26,95 \pm 2,41$) mg/l ($\mu\text{g/ml}$). Определени са следните аналитични параметри (Табл. 4):

Таблица 4. Аналитични параметри на метода за определяне на формалдехид

Параметър	Спектрофотометричен метод, $\lambda=574 \text{ nm}$
Граница на откриване (LOD), mg/l	0,7
Граница на определяне (LOQ), mg/l	1,5
Работен обхват, mg/l	(1,5 ÷ 30,0)
Точност/аналитичен добив (n = 10), %	(90 ÷ 92)
Възпроизводимост (n = 15), mg/l	(0,41 ÷ 6,58)
Разширена неопределеност (n = 10), mg/l	(0,29 ÷ 2,40)

Постигнатите параметри при верифициране на метода за определяне на формалдехид удовлетворяват изискванията на стандартизирания метод (Приложение I).

1.2. Течнохроматографски метод за определяне на меламина

За количественото определяне на мигрирания меламина в 3%-ен воден разтвор на оцетна киселина е приложен стандартизиран метод DD CEN/TS 13130-27:2005. Материали и предмети в контакт с храни. Вещества в пластмаси, подлежащи на ограничение.; част 27: Определяне на 2,4,6-триамино-1,3,5-триазин в моделни разтвори.

За количествено определяне е използван стандартизиран референтен материал на меламина (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine, Ultra Scientific's).

Верифициране на аналитичния метод

Методът е верифициран за моделен разтвор на 3%-ен воден разтвор на оцетна киселина. Верифицирането е извършено в три точки от работния обхват ($1,37 \pm 0,09$), ($2,38 \pm 0,19$) и ($6,29 \pm 0,52$) mg/l ($\mu\text{g/ml}$). Определени са следните параметри (Табл. 5):

Таблица 5. Аналитични параметри на метода за определяне на меламина

Параметър	HPLC-UV метод
Граница на откриване (LOD), mg/l	0,5
Граница на определяне (LOQ), mg/l	1,0
Работен обхват, mg/l	(1,00 ÷ 8,00)
Точност/аналитичен добив (n = 6), %	(97 ÷ 101)
Възпроизводимост (n = 10), mg/l	0,29 ÷ 0,75
Разширена неопределеност (n = 6), mg/l	0,07 ÷ 0,24

Постигнатите параметри при верифициране на метода за определяне на меламина удовлетворяват зададените за стандартизирания метод (Приложение I).

2. Проучвания върху миграцията на меламина и формалдехид

Описание на пробите: В проучването са изследвани 68 асортимента меламинови изделия, за периода 2011 – 2015 г. за миграция на меламина и формалдехид. При 45% от тях са обозначени препоръчителни условия за употреба. Останалите, които са без обозначение, се анализират въз основа на описаните процедури в Ръководствата на Европейската референтна лаборатория за материали в контакт с храни (EURL-FCM).

Постановка: Меламиновите съдове са третирани с моделен разтвор В (3%-ен воден разтвор на оцетна киселина), който се използва за храни с кисел характер (с рН под 4,5).

3. Експерименти относно миграцията на меламина и формалдехид от меламинови изделия, произведени в Китай.

3.1. Влияние на температурата и времето на експозиция върху миграцията на меламина и формалдехид

Описание на пробите: Анализът е проведен върху 20 броя меламинови изделия с обем от 100 ml, без обозначени препоръчителни условия на употреба.

Постановка: Използван е хранителен симулант В (3%-ен разтвор на оцетна киселина). Експериментът е проведен при пет различни температурни режима (20°C, 40°C, 60°C, 80°C и 100°C) и при два различни времеви режима – 15 мин. и 30 мин.

Пробите са разделени в 5 групи (според петте различни температури на изпитване) по 4 изделия. Количеството на мигрирания формалдехид е отчетено след получаване на цветно съединение и спазване на стъпките по описания спектрофотометричен метод. Количеството на мигрирания меламина е отчетено директно по описания течно-хроматографски метод.

3.2. Влияние на многократното използване на изделията върху миграцията на меламина и формалдехид

Описание на пробите: Експериментът е проведен върху 8 броя меламинави купи за определяне на специфичната миграция на меламина и формалдехид. Всяка купа е с обем от 180 ml. Изследваните меламинави изделия са с препоръчителни условия на употреба, отбелязани на дъното на всяко от тях и са предназначени за контакт с храни.

Постановка: Използваният хранителен симулант е 3%-ен разтвор на оцетна киселина (моделен разтвор В). Експериментът е извършен в термостат при контролирана температура 70°C за 2 часа. Отчитането на резултатите е след 3-тата, 5-тата, 10-тата, 15-тата и 20-тата експозиция на изделията с моделния разтвор.

Количеството на мигрирания формалдехид е отчетено след получаване на цветно съединение и спазване на стъпките по описания спектрофотометричен метод. Количеството на мигрирания меламина е отчетено директно по описания течно-хроматографски метод.

В. Терефталова киселина

1. Течно-хроматографски метод

За количествено определяне на терефталовата киселина е приложен стандартизиран метод EN 13130-2:2004. Материали и предмети в контакт с хранителни продукти. Вещества в пластмаси, подлежащи на ограничение. Част 2: Определяне на терефталова киселина в моделни среди на храни.

За количествено определяне е използван референтен материал на терефталова киселина (Terephthalic acid, 98%, Merck).

Валидиране на аналитичния метод за терефталова киселина

Стандартизираният аналитичен метод е модифициран за количествено определяне на терефталова киселина чрез използване на външен стандарт.

Методът е валидиран в три точки от работния обхват – (1,00 ± 0,07), (2,97 ± 0,15) и (7,47 ± 0,39) mg/l (µg/ml). Определени са следните параметри (Табл. 6):

Таблица 6. Аналитични параметри за определяне на терефталова киселина

Параметър	HPLC-UV метод
Граница на откриване (LOD), mg/l	0,1
Граница на определяне (LOQ), mg/l	0,5
Работен обхват, mg/l	(0,80 ÷ 8,00)
Точност/аналитичен добив (n = 6), %	(99 ÷ 100)
Възпроизводимост (n = 10), mg/l	0,13 ÷ 0,38
Разширена неопределеност (n = 6), mg/l	0,06 ÷ 0,35

Постигнатите параметри при валидиране на метода за определяне на терефталова киселина удовлетворяват изискванията на стандартизирания метод (Приложение I).

2. Проучване върху миграцията на терефталова киселина в бутилки от PET

Описание на пробите: Изследвани са бутилирани води (общо 132 проби) в прозрачни PET бутилки от 500 ml (4 вида минерална, 2 вида изворна и 1 вид трапезна вода).

Постановка: Бутилките са съхранявани на стайна температура при непряка слънчева светлина. Анализът на пробите включва дегазиране на всяка изследвана вода и директно течнохроматографско определяне на миграцията на терефталова киселина.

3. Експеримент върху бутилки от полиетилен терефталат за миграция на терефталова киселина

Описание на пробите: Проведен е експеримент върху 30 проби празни бутилки (с обем от 500 ml) от полиетилен терефталат за миграция на терефталова киселина. Изделията са предназначени за съхранение на вода, бистри плодови и зеленчукови сокове, плодови нектари, безалкохолни напитки, овкусена вода, алкохолни напитки с алкохолно съдържание между 6% и 20% и над 20%.

Постановка: Използвани са три различни хранителни симуланта – 3%-ен разтвор на оцетна киселина (моделен разтвор В), 20% етанол (моделен разтвор С) и 50% етанол (моделен разтвор D1).

Моделен разтвор В се използва за храни с рН под 4,5. Моделен разтвор С се използва за алкохолни храни със съдържание на алкохол до 20% и за храни, които съдържат съответно количество органични съставки, които правят храната полипофилна. Моделен разтвор D1 се използва за алкохолни храни с алкохолно съдържание над 20% и за масло във водни емулсии.

Експериментът е проведен в термостат при два различни температурни режима (40°C и 60°C), приложени на всеки симулант и при един и същи период на съхранение на пробите (10 дни). Изпитването в продължение на 10 дни при температура от 40°C обхваща всички времена на съхранение в охладено или замразено състояние, включително условията на горещо пълнене при и/или загряване до 100°C. Изпитването в продължение на 10 дни при температура от 60°C обхваща съхранението в продължение над 6 месеца на стайна или по-ниска температура.

Пробите са разделени на две групи (по 15 бутилки в група) за всеки температурен режим (общо 30 проби) (Табл. 7). На 10-ия ден от началото на експеримента бутилките са извадени от термостата и резултатите са отчетени чрез валидирания течнохроматографски метод.

Таблица 7. Температурни условия и симуланти, използвани в експеримента

	10 дни при 40°C			10 дни при 60°C		
	В	С	D1	В	С	D1
Брой бутилки	5	5	5	5	5	5

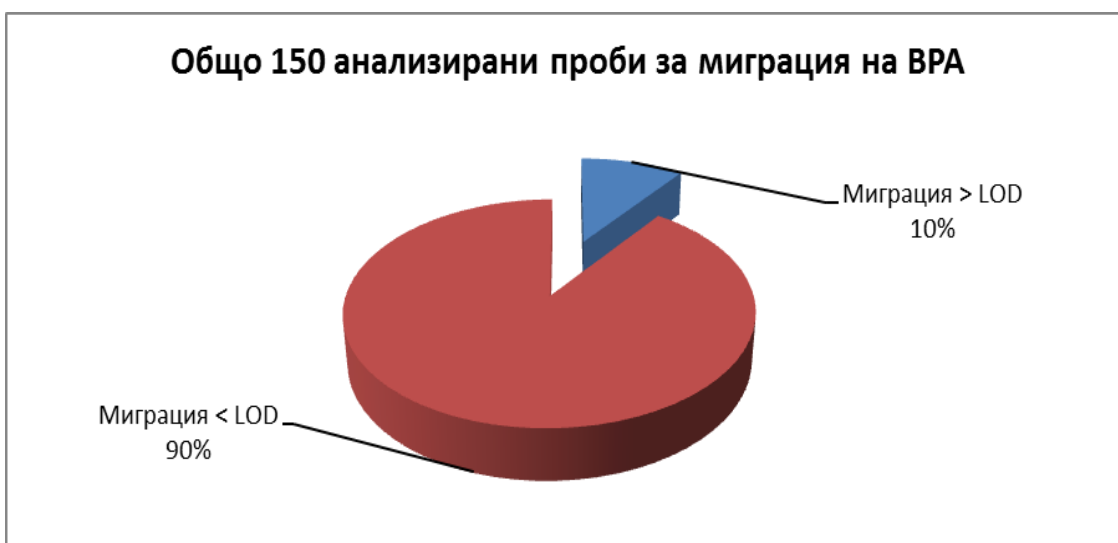
IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

А. Специфична миграция на бисфенол А (ВРА)

1. Резултати от проучването върху поликарбонатни контейнери за бутилирана вода

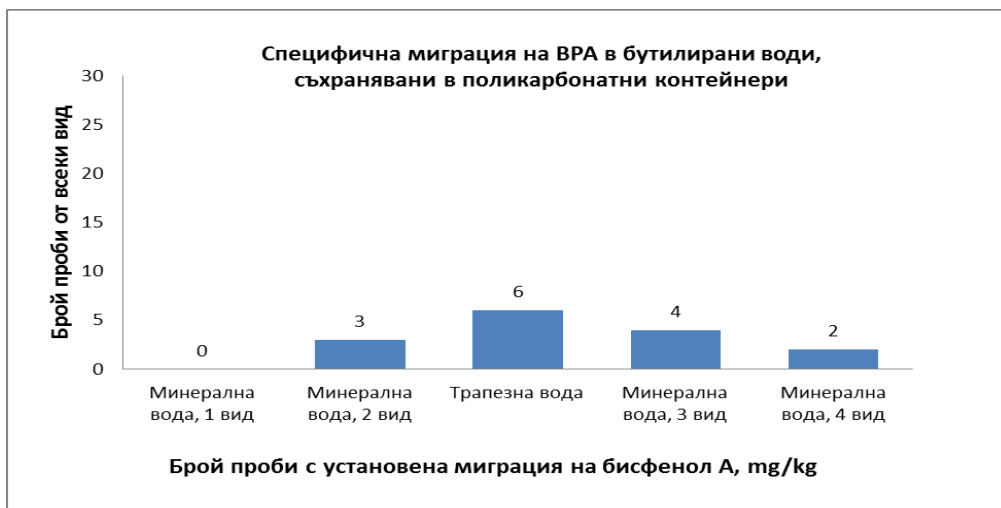
Контейнерите за бутилирана вода, използвани в проучването са изработени от поликарбонатна пластмаса, от която е възможна миграция на бисфенол А във водите, съхранявани в тях.

На фигура 2 са представени пробите от изследваните води. При LOD < 0,005 mg/kg 90% от пробите (135 броя) са отрицателни. Останалите 15 (10%) от общия брой проби (150 броя) са с установена миграция на бисфенол А във водата.



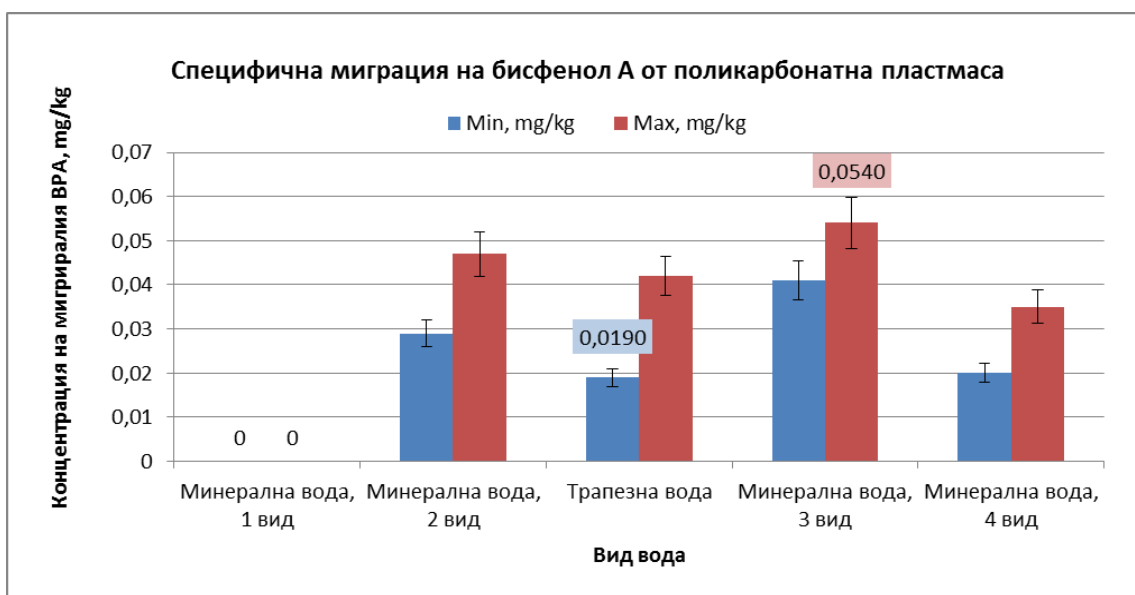
Фигура 2. Резултати от анализ за миграция на ВРА от поликарбонатни контейнери за бутилирана вода

Фигура 3 илюстрира зависимост между вида на бутилираната вода и броя проби с установена миграция на бисфенол А. От всеки вид вода са изследвани по 30 проби. При трапезната вода са отчетени най-голям брой проби – 6 от 30 (20%) с установена миграция на мономера. От изследваните минерални води, най-голям е броят проби при минерална вода, 3-ти вид, където е отчетена и най-високата концентрация ($0,054 \pm 0,006$) mg/kg. От петте вида вода (4 вида минерална и 1 вид трапезна) само в минерална вода, 1-ви вид, във всички 30 проби миграцията на ВРА е под границата на откриване на метода (LOD = 0,005 mg/kg). В останалите видове минерална вода (вид 2, 3 и 4) е установена миграция на ВРА съответно за вид 2 – 3 от 30 проби (10%), за вид 3 – 4 от 30 проби (13%) и за вид 4 – 2 от 30 проби (7%).



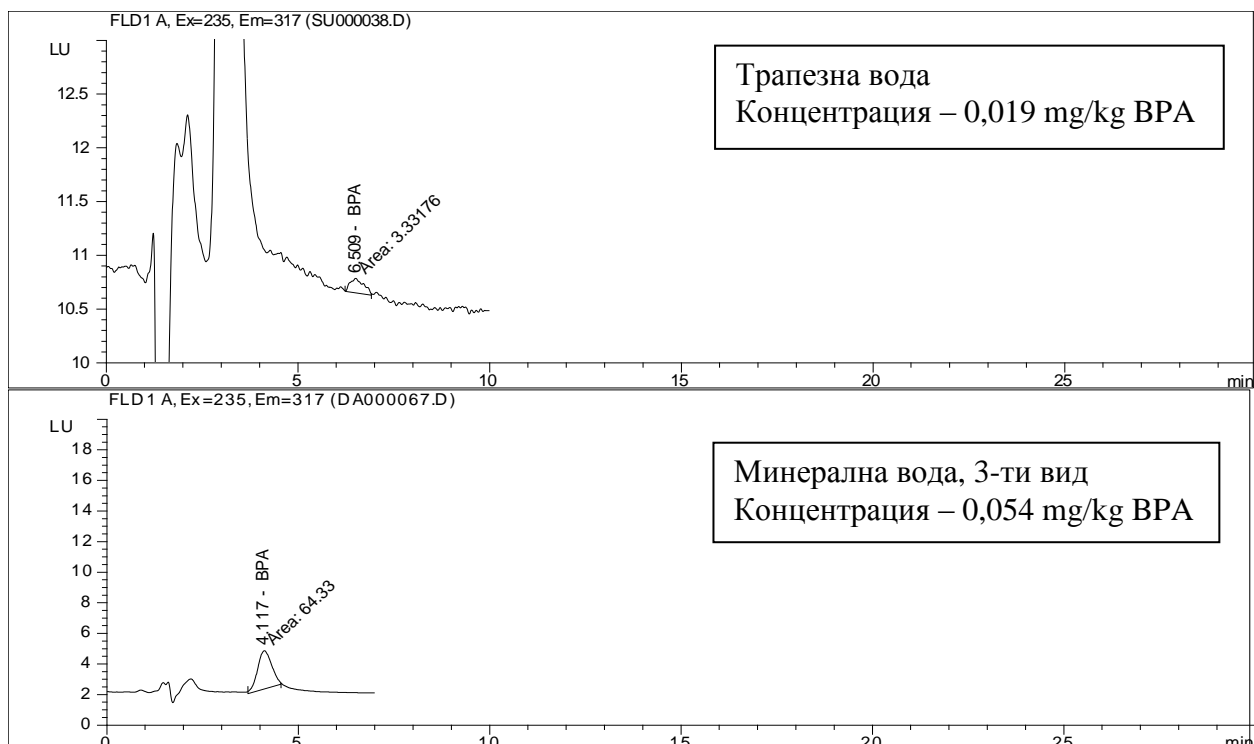
Фигура 3. Миграция на ВРА в бутилирани води

На фигура 4 са изобразени минималната и максималната концентрация на миграция на бисфенол А с неопределеността на метода (при максимално допустимо ниво на специфична миграция – 0,6 mg/kg). От всички води с миграция на ВРА най-ниската концентрация е отбелязана при трапезна вода ($0,019 \pm 0,002$) mg/kg, а най-високата концентрация е при минерална вода, 3-ти вид ($0,054 \pm 0,006$) mg/kg.



Фигура 4. Минимална и максимална концентрация на ВРА

На фигура 5 са представени хроматограмите на най-ниската и най-висока отчетена концентрация на веществото в изследваните води.



Фигура 5. Хроматограми, показващи отчетените най-ниска и най-висока стойности на бисфенол А

2. Резултати от проучването върху метални кенчета с епоксидно покритие, предназначени за съхранение на безалкохолни напитки

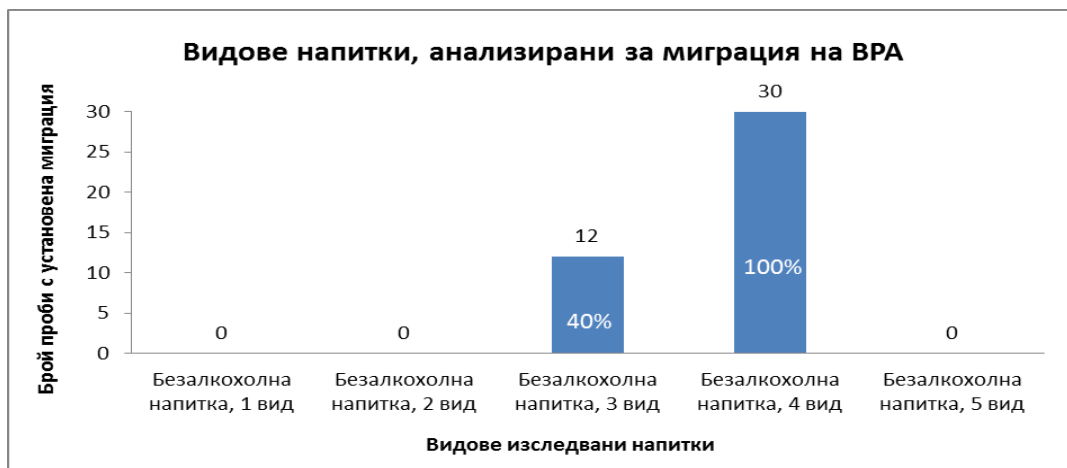
Бисфенол А влиза в производството на епоксидни смоли, използвани за вътрешно покритие на метални опаковки за съхранение на храни и напитки. Поради дългия срок на годност за консервираните храни, има вероятност да настъпи миграция на бисфенол А от покритието на опаковката.

В настоящето проучване при LOD = 0,005 mg/kg, 42 проби (28%) от общия брой (150) е установена миграция на бисфенол А от епоксидното покритие на опаковката (Фиг. 6).



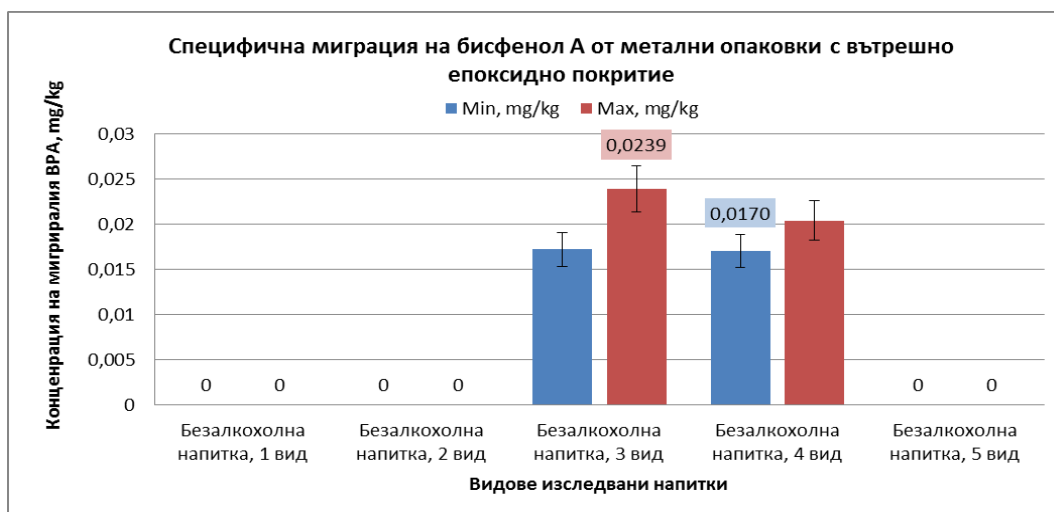
Фигура 6. Общ брой анализирани проби за миграция на BPA

Фигура 7 изобразява напитките, при които е отчетена миграция на веществото в напитката, престояла в контакт с епоксидното покритие на металната опаковка. При безалкохолна напитка, 4 вид, всички изследвани 30 проби (100%) показват миграция на бисфенол А. При напитката от 3 вид, 12 проби (40%) от общо 30 са с установена миграция.



Фигура 7. Напитки, анализирани за миграция на ВРА

На фигура 8 са представени най-ниската ($0,0170 \pm 0,0018$) mg/kg и най-високата ($0,0239 \pm 0,0025$) mg/kg концентрация на мигрирал бисфенол А с неопределеността на метода. Миграцията на ВРА при напитките от 1, 2 и 5 вид е под границата на откриване на метода (LOD = 0,005 mg/kg).



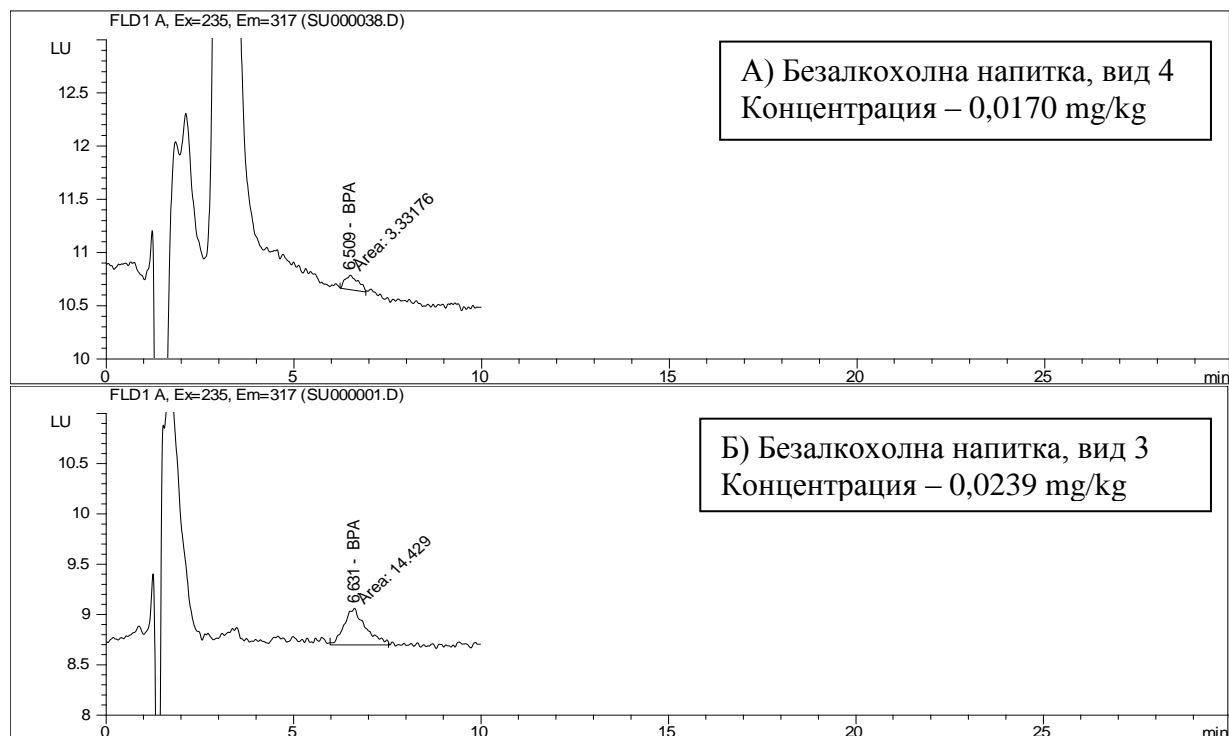
Фигура 8. Минимална и максимална концентрация на ВРА

Към периода на провеждане на проучването резултатите не надвишават 0,6 mg/kg, което е ГСМ на бисфенол А до 6 септември 2018 г.

С Регламент (ЕС) 2018/213 въз основа на временна приемлива дневна доза е определена нова граница на специфична миграция (ГСМ) от 0,05 mg ВРА kg храна (mg/kg) (12 пъти по-ниска от предходната), което би могло да доведе до несъответствие и предполага предприемане на мерки по отношение на качеството на опаковките с епоксидно покритие, с цел безопасност за човешкото здраве. В

настоящото проучване резултатите са 2 пъти по-ниски от новите законодателни изисквания за миграция на мономера от епоксидни покрития.

Следващата фигура 9 – А) и Б) показва хроматограмите, получени от изследването на безалкохолните напитки, при използване на валидирания течнохроматографски метод с флуоресцентна детекция. Ясно се виждат пиковите на минималната и максималната концентрация на веществото, отчетени в съответните напитки.



Фигура 9. Хроматограми, показващи най-ниска и най-висока стойност на ВРА

На фигура 10 е посочена зависимостта между броя проби, при които е открита миграция на бисфенол А и продължителността на контакт на епоксидното покритие на кенчето. Статистически такава зависимост е установена при напитката от вид 3, но за да се направят по-сериозни заключения, е необходим по – продължителен период на наблюдение и обхващането на по-голям брой проби.



Фигура 10. Зависимост между броя положителни за ВРА проби и продължителността на контакт с епоксидното покритие

При нито една от пробите със срок на годност до 2016 г. не е открита миграция на мономера. Те са с по-кратък период на съхранение, тъй като напитките са приготвени през 2015 г. (1 година е срокът на годност за тези безалкохолни напитки). Проучването ги обхваща в началото на тяхното съхранение. За разлика от тях всички проби, при които е отбелязана миграция на ВРА са със срок на годност до 2015 г., т.е. те по-дълго време са престояли в металните опаковки (произведени са през 2014 г.) и проучването ги обхваща в по-късен етап на тяхното съхранение.

В литературата наличната информация за миграция на ВРА в безалкохолни напитки, съхранявани в кенчета, е много ограничена и варира значително по отношение на намерените концентрации.

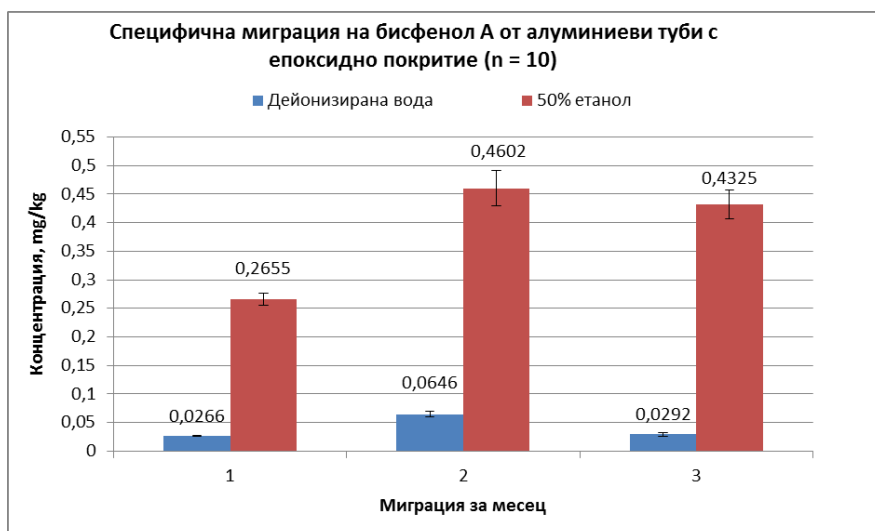
3. Резултати от експерименти за специфична миграция на бисфенол А от изделия с вътрешно епоксидно покритие

Епоксидното покритие е необходимо за предпазване от корозия и замърсяване на храните и напитките от металите. Помага за предпазване на консервираните храни от бактериално замърсяване, запазвайки качеството и вкуса на хранителните продукти. При подходяща обработка на епоксидните смоли с фенолни-, amino-, акрилни- или анхидридни смоли, същите могат да се използват като покрития на консервни кутии. Остатъчно количество на ВРА от покритието има потенциал да мигрира в храната или напитката. Степента на миграция от покритието и следователно потенциалната експозиция, зависи от контактната повърхност, времето, температурата и вида на храната.

3.1. Алуминиеви туби

Резултатите за миграция на бисфенол А в моделен разтвор А (дейонизирана вода) и за моделен разтвор D1 (50% етанол) са представени на фигура 11. Миграция на веществото във всеки от двата хранителни симуланта се наблюдава при всички изследвани проби (100%). Изследваните изделия по време на експеримента са от една и съща партида. За определяне на концентрацията на бисфенол А в края на всеки месец е взета средна стойност ($n = 10$) и е изчислен доверителния интервал (при степен на вероятност $P = 95\%$).

При използване на 50% етанол като моделен разтвор D1, мигриралният ВРА е многократно по-висок в сравнение със симулант А. За първия месец концентрацията на ВРА е близо 10 пъти по-висока при 50% етанол, за втория месец – около 7 пъти и за третия месец – близо 15 пъти. По-високите стойности на ВРА при използването на симулант D1 се дължат на неговата по-голяма агресивност в сравнение с дейонизираната вода. И при двата моделни разтвора най-високата получена концентрация на ВРА е в края на втория месец (Фиг. 11), която леко спада в края на третия месец. Много ниска е концентрацията на ВРА в края на първия месец.



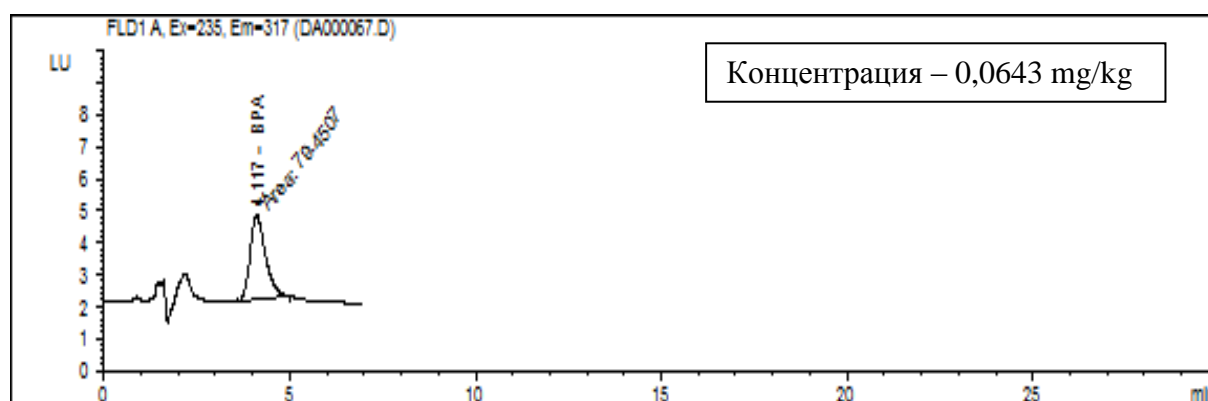
Фигура 11. Миграция на ВРА от алуминиеви туби с епоксидно покритие

Към периода на провеждане на експеримента резултатите не надвишават 0,6 mg/kg, което е ГСМ на бисфенол А до 6 септември 2018 г.

а) При използването на моделен разтвор А (дейониизирана вода) са анализирани 10 проби в продължение на три месеца (проведени са 30 анализа).

За първия месец, от получените стойности от измерванията е изчислена средна концентрация за ВРА ($0,0266 \pm 0,0013$) mg/kg, която е около 20 пъти по-ниска от границата за специфична миграция (0,6 mg/kg), определена в Регламент № 10/2011 г.

При резултатите в края на втория месец, се вижда повишаване на количеството на мономера до 2,4 пъти в сравнение с предходната получена стойност. Средно количество ($0,0646 \pm 0,0053$) mg/kg е около 9,2 пъти по-ниско от границата на специфична миграция на ВРА. Този резултат е най-високата изчислена концентрация на мигрирал бисфенол А при използване на моделен разтвор дейониизирана вода. На фигура 12 е представена хроматограма на най-близката стойност до изчислената концентрация на мономера в моделен разтвор А (дейониизирана вода).



Фигура 12. Проба алуминиева туба с епоксидно покритие за специфична миграция на бисфенол А в моделен разтвор дейониизирана вода

При последното отчитане на резултатите, в края на третия месец, се наблюдава намаляване на миграцията на мономера от епоксидното покритие. Установените

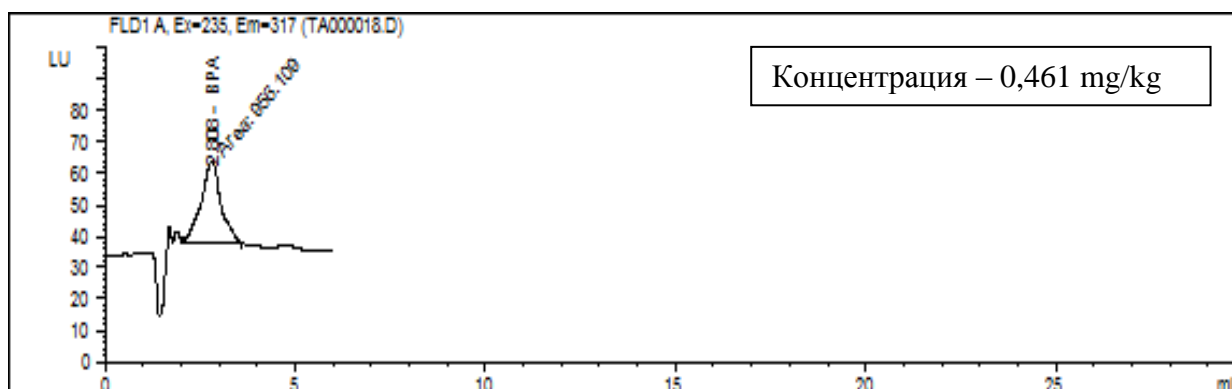
концентрации от измерванията са близки по стойност, поради което средното количество за бисфенол А е $(0,0292 \pm 0,0032)$ mg/kg.

С въвеждането на нова граница на специфична миграция от 0,05 mg ВРА kg храна (mg/kg) с Регламент (ЕС) 2018/213 резултатите за моделен разтвор дейонизирана вода за първия и за третия месец са 2 пъти по-ниски от новите законодателни изисквания за миграция на мономера от епоксидни покрития. Надвишаване на новата граница на миграция на мономера с 1,2 пъти има на втория месец от анализите.

б) При използването на моделен разтвор D1 (50% етанол) са анализирани 10 проби в продължение на три месеца (извършени са 30 анализа).

За първия месец средната стойност за концентрацията на мономера е $(0,266 \pm 0,011)$ mg/kg, която е около 2 пъти по-ниска от допустимата граница на миграция на бисфенол А (0,6 mg/kg), съгласно действащото към момента европейско законодателство.

В края на втория месец се наблюдава значително повишение на миграцията на мономера от епоксидното покритие на пробите. Изчислена е средна стойност за ВРА $(0,460 \pm 0,032)$ mg/kg, която доближава границата на миграция от 0,6 mg/kg. Резултатът е най-високата концентрация при използване на моделен разтвор 50% етанол. На фигура 13 е представена хроматограма на най-близката стойност до изчислената концентрация на мономера в моделен разтвор D1 (50% етанол).



Фигура 13. Проба алуминиева туба с епоксидно покритие за специфична миграция на бисфенол А в моделен разтвор 50% етанол

При третото отчитане на миграцията в хранителния симулант, в края на третия месец, изчислената средна стойност от измерванията е $(0,433 \pm 0,025)$ mg/kg.

Най-високите стойности на веществото за втория и за третия месец се доближават до границата на миграция на мономера от 0,6 mg/kg. Наблюдава се зависимост между количеството мигрирал бисфенол А и периода на съхранение на пробите.

Съгласно Регламент (ЕС) 2018/213 резултатите при използване на моделен разтвор 50% етанол за първия месец са 5 пъти над новата граница на специфична миграция (0,05 mg/kg). За втория месец от анализа резултатът е около 9 пъти над нея, а за третия месец – около 8 пъти.

3.2. Консервни кутии

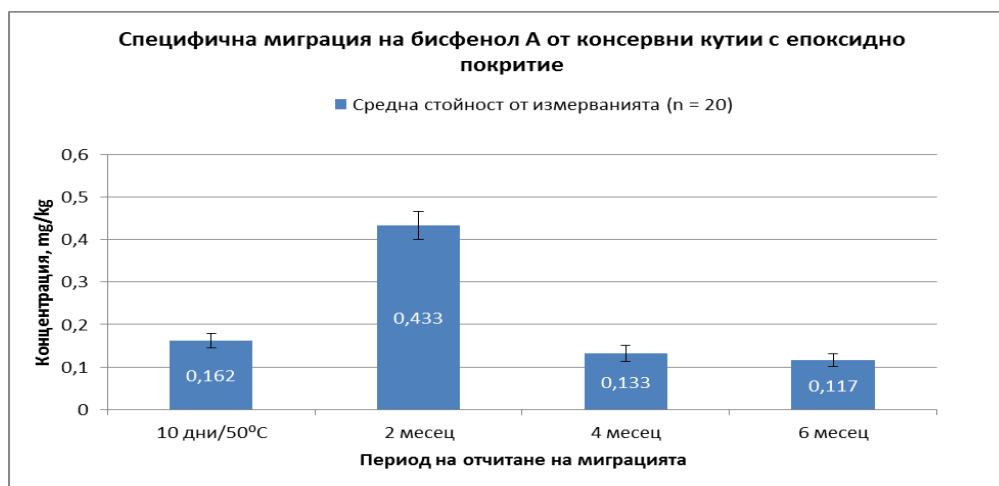
Резултатите от проведения експеримент са обособени в две части според двата вида експериментални условия, имитиращи условията на стерилизация/горещо пълнене. Съгласно европейското законодателство изпитването в продължение на 10 дни при температура от 50°C следва да обхване всички времена на съхранение до 6 месеца на стайна температура, включително условията на горещо пълнене при и/или загряване. Изпитването в продължение на 10 дни при температура от 60°C следва да обхване съхранението в продължение над 6 месеца на стайна или по-ниска температура, включително условията на горещо пълнене и/или загряване.

За определяне на концентрацията на бисфенол А при различните условия на анализ е взета средна стойност ($n = 20$) и е изчислен доверителния интервал (при степен на вероятност $P = 95\%$).

При двата температурни режима (50°C и 60°C) максимално отчетената концентрация се наблюдава в края на втория месец, като при 50°C тя е по-висока ($0,433 \pm 0,033$) mg/kg в сравнение с тази при 60°C ($0,354 \pm 0,049$) mg/kg. През следващите месеци се отбелязва рязък спад в концентрациите на ВРА, като той продължава до 10-я месец включително при 60°C. Не се наблюдава съществена разлика в концентрациите на ВРА при 4-я и 6-я месец при двата температурни режима.

Съгласно новите европейски изисквания за миграция на бисфенол А от епоксидни покрития получените резултати и при двата температурни режима надвишават новата граница на специфична миграция (0,05 mg/kg) – от 3 до 8 пъти при температура от 50°C и от 2 до 7 пъти при температура от 60°C.

а) На фигура 14 са изобразени данните за миграция на бисфенол А след експозиция при постоянно контролирана температура 50°C за 10 дни и последващо съхранение на пробите при стайна температура за 2, 4 и 6 месеца. Анализирани са 20 броя проби за всеки период на отчитане (проведени са 80 анализа).



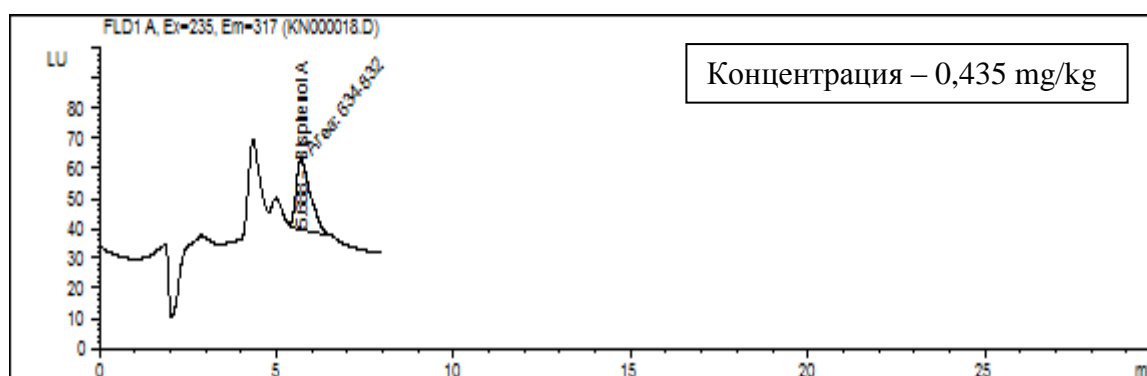
Фигура 14. Миграция на бисфенол А от консервни кутии с епоксидно покритие при 50°C

След експозиция на изделията при контролирана температура 50°C в продължение на 10 дни, отчетената миграция е със средна стойност ($0,162 \pm 0,017$) mg/kg. Съгласно европейското законодателство този режим съответства на етапа на

стерилизация / горещо пълнене при консервните кутии, съхранявани до 6 месеца при стайна температура.

През останалия период до края на първата част на експеримента пробите са оставени при стайна температура в контакт с моделния разтвор (50% етанол) за последващо отчитане на миграцията, с цел проследяване на динамиката ѝ при удължен период на съхранение (до 6 месеца) при стайна температура.

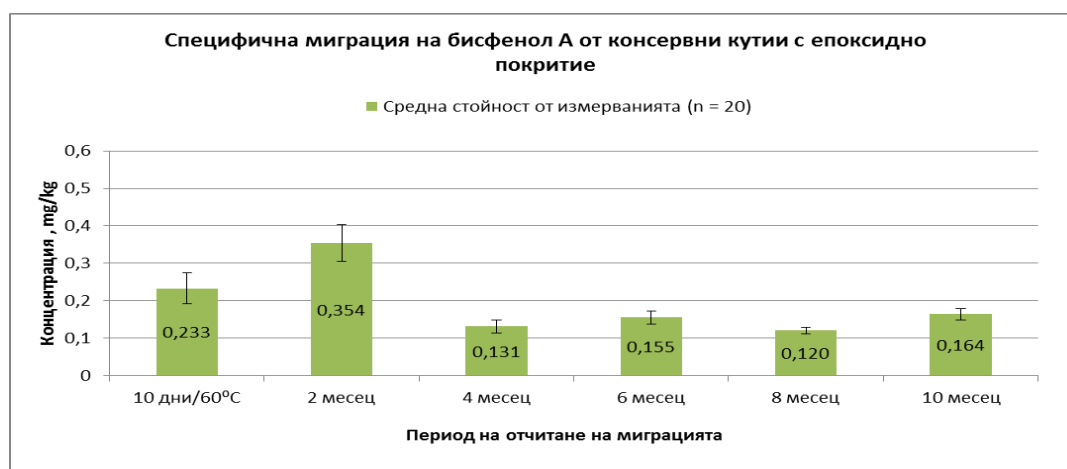
След два месеца получената концентрация на бисфенол А е със средна стойност ($0,433 \pm 0,033$) mg/kg, която е най-високата изчислена миграция на веществото за разглеждания период. На фигура 15 е представена хроматограма, която се отнася за съдържанието на ВРА в проба консервна кутия, измерено след експозиция при постоянно контролирана температура 50°C за 10 дни и последващо съхранение 2 месеца на стайна температура.



Фигура 15. Хроматограма от анализ на изделието с най-висока концентрация на ВРА

След 4 и 6 месеца, вероятно поради протичането на равновесни процеси между покритието и моделния разтвор, се установява постоянна по-ниска стойност на ВРА в моделната среда.

б) Фигура 16 показва резултатите след експозиция при постоянно контролирана температура при 60°C за 10 дни и последващо съхранение на пробите при стайна температура в продължение на 2, 4, 6, 8 и 10 месеца. Анализирани са 20 броя проби за всеки период на отчитане (проведени са 120 анализа).

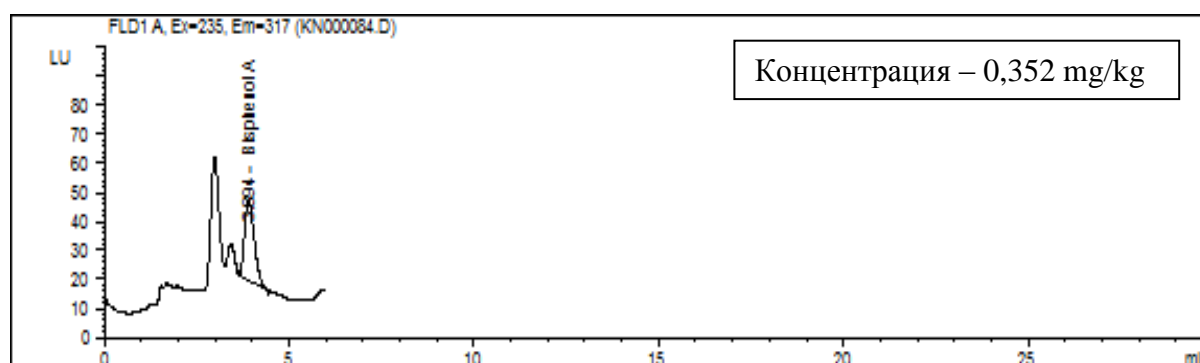


Фигура 16. Миграция на бисфенол А от консервни кутии с епоксидно покритие при 60°C

След експозиция на изделията при контролирана температура 60°C в продължение на 10 дни, отчетената миграция е със средна стойност (0,233 ± 0,041) mg/kg. Съгласно европейското законодателство този режим съответства на етапа на стерилизация / горещо пълнене при консервните кутии, съхранявани над 6 месеца при стайна температура.

През останалия период до края на втората част на експеримента пробите са оставени при стайна температура в контакт с моделния разтвор (50% етанол) за последващо отчитане на миграцията, с цел проследяване динамиката ѝ при удължен период на съхранение (над 6 месеца) при стайна температура.

След втория месец средната стойност на ВРА е (0,354 ± 0,049) mg/kg. На фигура 17 е представена хроматограма, която се отнася за съдържанието на ВРА в проба консервна кутия, измерено след експозиция при постоянно контролирана температура 60°C за 10 дни и последващо съхранение 2 месеца на стайна температура.



Фигура 17. Хроматограма от анализ на изделието с най-висока концентрация на ВРА при посочените условия (60°C за 10 дни), последвано от съхранение при стайна температура

От 4-я месец, вероятно поради протичането на равновесни процеси между покритието и моделния разтвор, се установява постоянна по-ниска стойност на ВРА в моделната среда.

Информацията за миграция на ВРА от метални опаковки с епоксидно покритие в храните по време на съхранение при стайна температура е много ограничена и изводите от достъпните изследвания не винаги са последователни.

4. Резултати от междулабораторно изпитване за специфична миграция на бисфенол А в моделен разтвор D1 (50% етанол) – Европейска референтна лаборатория за материали и предмети, влизащи в контакт с храни (EURL – FCM) ILC01-2017 BPA in can coating Proficiency Test.

Проведеното изпитване и включването му в настоящата разработка има за цел да покаже достоверността на получените резултати относно миграцията на ВРА от епоксидни смоли, използвани за вътрешни покрития на консервни кутии. При използване на валидираният метод за определяне на бисфенол А в 50%-ен воден разтвор на етанол (моделен разтвор D1) са постигнати задоволителни резултати.

4.1 Температурен контрол

Проведен е експеримент за осъществяване на температурен контрол при използване на хранителен симулант. Изискването на EURL – FCM е температурата на

изпитване да е $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$, а отчитането ѝ да е на всеки 5 минути от началото на анализа. В продължение на 2 часа е отчетена температурата на моделния разтвор в металните кутии, по време на престоя им в термостата. Установено е, че след 25 минута температурата в симуланта е 70°C .

4.2. Изпитване за миграция

Получени са данни за специфичната миграция на бисфенол А от метални кутии (3 еднакви тестови артикула) с вътрешно покритие от епоксидна смола, както и за два готови разтвора на ВРА – Solution 1 и Solution 2. Резултатите за концентрацията на бисфенол А са представени в таблица 8.

Хроматографският анализ показва сходни резултати за трите изделия. Всяко от тях е отчетено по три пъти и е взета средна стойност за проба № 1 ($0,036 \pm 0,004$) mg/kg; за проба № 2 ($0,031 \pm 0,003$) mg/kg и за проба № 3 ($0,033 \pm 0,004$) mg/kg.

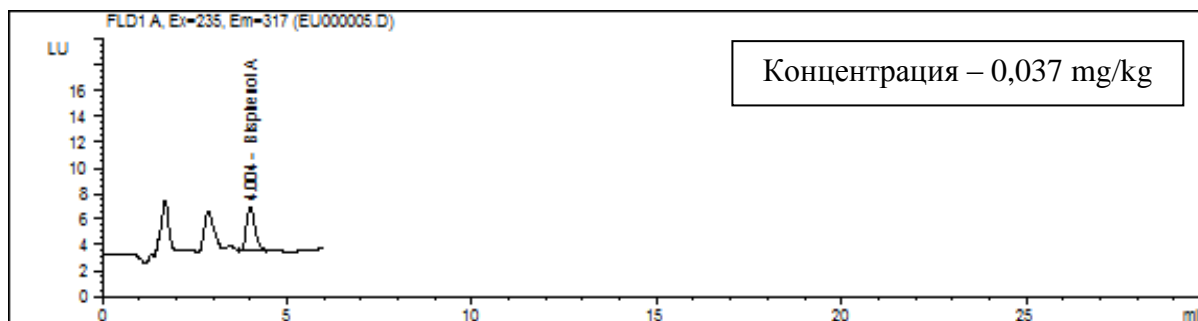
Крайният резултат за концентрацията на бисфенол А в моделния разтвор е усреднен от средните стойности на трите проби: ($0,033 \pm 0,004$) mg/kg. Полученият резултат е с *z-score* (-1,02), при целева стойност на изпитването 0,044 mg/kg.

На директен течнхроматографски анализ са подложени двата готови разтвора, получени за целта на междулабораторното изпитване. Данните за всеки от тях са отчетени по три пъти и са взети техните средни стойности: ($0,060 \pm 0,006$) mg/kg за Solution 1 и ($0,029 \pm 0,003$) mg/kg за Solution 2. Получените резултати са с *z-score* (-2,08) за Solution 1, при целева стойност на изпитването 0,087 mg/kg и *z-score* (-1,32) за Solution 2, при целева стойност на изпитването 0,036 mg/kg.

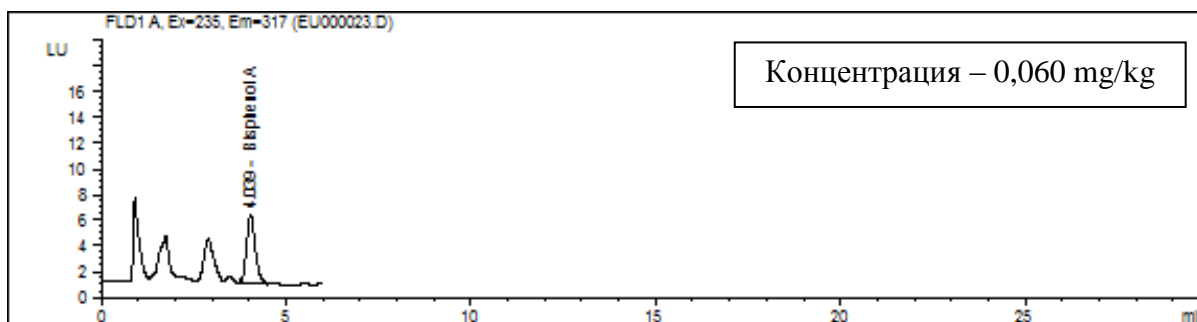
Таблица 8. Концентрация на бисфенол А

	Концентрация на бисфенол А, mg/kg				<i>z-score</i>	Целева концентрация, mg/kg	
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Средна стойност			
Проба 1	0,035	0,035	0,037	0,036	0,033	-1,02	0,044
Проба 2	0,033	0,030	0,031				
Проба 3	0,033	0,034	0,034				
Solution 1	0,060	0,061	0,058	0,060	-2,08	0,087	
Solution 2	0,030	0,029	0,028	0,029	-1,32	0,036	

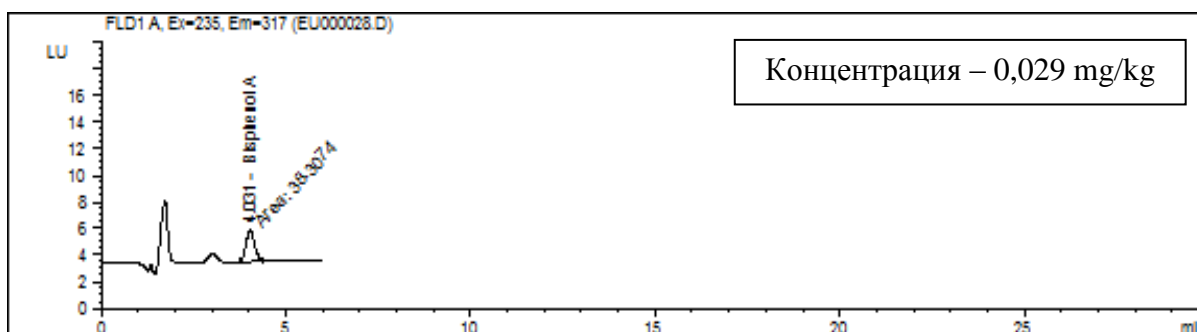
Хроматограми от проведените анализи са представени на фигури 18, 19 и 20.



Фигура 18. Хроматограма на проба № 1 с получена най-висока концентрация на бисфенол А 0,037 mg/kg



Фигура 19. Хроматограма на Solution 1



Фигура 20. Хроматограма на Solution 2

Б. Меламин и формалдехид

1. Резултати от проучванията върху миграцията на меламин и формалдехид

Артикулите, които имат описани препоръчителни условия за употреба, са анализирани съгласно тях. Останалите изделия са третирани при най-лошите предвидими условия на употреба съгласно Ръководствата на Европейската референтна лаборатория за материали за контакт с храни (EURL-FCM).

1.1. През 2011 г са анализирани 15 асортимента кухненски изделия (по 3 от всеки асортимент – общо 45 проби) (Табл. 9) от различни региони на България – Кюстендил (Кю), Търговище (Т), Шумен (Ш), Кърджали (К), Враца (Вр), Видин (Вн), Монтана (М) и Разград (Р). Проведени са анализи за миграция на формалдехид и на меламин.

От 15 изследвани асортимента при 13 от тях (87%) концентрацията на формалдехид е над $LOD = 0,7 \text{ mg/kg}$. При 7 асортимента (47%) е установена миграция на формалдехид, надвишаваща допустимото ниво на миграция от 15 mg/kg или $2,5 \text{ mg/dm}^2$ от 2 до 10 пъти. Най-високата концентрация от $(151,15 \pm 13,52) \text{ mg/kg}$ е отчетена при купа, доставена от гр. Видин.

При анализа на меламин от 15 изследвани асортимента при 7 от тях (47%) концентрацията на меламин е над $LOD = 0,5 \text{ mg/kg}$. Най-високата отчетена стойност на меламин е $(9,95 \pm 0,38) \text{ mg/kg}$ при купа доставена от гр. Монтана. Към момента на проучването границата на миграция за меламин е 30 mg/kg съгласно Регламент 10/2011. Следователно всички изследвани проби не надхвърлят тази граница.

От 15 изследвани асортимента 12 (80%) нямат обозначени условия за употреба и това би могло да доведе до здравен риск, поради неправилното им използване.

Таблица 9. Меламинови кухненски изделия за миграция на формалдехид и меламина за 2011 г.

№	Асортимент/ град доставчик	Обозначени условия за употреба	Условия на анализ	Миграция на формалдехид, средна стойност (n = 3), mg/kg (mg/dm ² *)	Миграция на меламин, средна стойност (n = 3), mg/kg (mg/dm ² *)
1.	Купи (Кю)	Без обозначение	24 ч. / 70°C	132,00 ± 11,80	< LOQ
2.	Чинии (Кю)	Без обозначение	24 ч. / 70°C	< LOQ	7,61 ± 0,29
3.	Купи (Т)	Без обозначение	24 ч. / 70°C	93,65 ± 8,37	3,64 ± 0,14
4.	Купи(Т)	Без обозначение	24 ч. / 70°C	< LOD	< LOD
5.	Чаши (Ш)	Без обозначение	24 ч. / 70°C	104,53 ± 9,35	< LOD
6.	Детска чаша (Ш)	Без обозначение	24 ч. / 70°C	< LOD	< LOD
7.	Чинии (К)	До 70°C	2 ч. / 70°C	3,72 ± 0,33	< LOD
8.	Купи (К)	До 70°C	2 ч. / 70°C	12,20 ± 1,09	< LOD
9.	Поднос (Вр)	Без обозначение	24 ч. / 40°C	< LOQ	< LOQ
10.	Лопатка за готвене* (Вн)	Без обозначение	2 ч./ 100°C	11,52 ± 1,03	< LOD
11.	Купи (Вн)	Без обозначение	24 ч. / 70°C	151,15 ± 13,52	< LOD
12.	Купи (М)	Без обозначение	24 ч. / 70°C	65,73 ± 5,88	9,95 ± 0,38
13.	Купи (М)	Без обозначение	24 ч. / 70°C	30,28 ± 2,71	7,80 ± 0,30
14.	Чаша (М)	От (- 10)°C до (+40)°C	24 ч. / 40°C	< LOQ	1,33 ± 0,05
15.	Съд за храна (Р)	Без обозначение	24 ч. / 70°C	40,00 ± 3,58	7,12 ± 0,27

„*” при изделия, чиято миграция се определя чрез потапяне на изделието в моделен разтвор, същата се представя като mg/dm².

LOD (формалдехид) = 0,7 mg/kg (0,12 mg/dm²)

LOQ (формалдехид) = 1,5 mg/kg (0,25 mg/dm²)

LOD (меламин) = 0,5 mg/kg (0,08 mg/dm²)

LOQ (меламин) = 1,0 mg/kg (0,17 mg/dm²)

1.2. Въвеждането на нова граница на специфична миграция за меламина – 2,5 mg/kg (12 пъти по-ниска от предходната) с Регламент (ЕС) № 1282/2011 г., е повод за допълнително проучване през 2013 г. Анализирани са 10 асортимента кухненски изделия (общо 46 проби) за специфична миграция на меламина, доставени от областите – София – област (СО), София – град (С), Перник (П), Кюстендил (Кю) и Благоевград (Бл) (Табл. 10).

При анализа на меламина от 10 изследвани асортимента при 9 от тях (90%) концентрацията на меламина е над LOD = 0,5 mg/kg. Най-ниската средна стойност е (1,90 ± 0,07) mg/kg при чиния от Благоевград, а най-високата средна стойност е (51,93 ± 1,98) mg/kg при чиния от Кюстендил. От 11 тествани асортимента при 7 (70%) е установена средна стойност на специфична миграция на меламина над допустимото ниво от 2,5 mg/kg. Средните наднормени стойности са от 1,3 до 20,7 пъти над границата на специфична миграция за меламина.

Повечето от анализирани асортименти (60%) нямат обозначения за тяхната употреба, което може да доведе до неправилното им използване и поради това до риск за здравето на потребителя.

Таблица 10. Меламинови кухненски изделия за миграция на меламин за 2013 г.

№	Асортимент/ град доставчик	Брой анализи- рани изделия	Обозначени условия за употреба	Условия на анализ	Миграция на меламин, mg/kg, (mg/dm ² *)		
					Min	Max	Средна стойност
1.	Поднос (СО)	n = 3	Без обозначение	24 ч. / 40°C	2,58	4,20	3,39 ± 0,13
2.	Лъжички (СО)*	n = 3	Без обозначение	2 ч. / 70°C	<LOD	<LOD	< LOD
3.	Купа (С)	n = 5	1 ч. / 70°C	1 ч. / 70°C	<LOD	35,26	17,63 ± 0,67
4.	Чинии (С)	n = 5	1 ч. / 70°C	1 ч. / 70°C	1,35	10,98	4,48 ± 0,17
5.	Чинии (П)	n = 5	Без обозначение	2 ч. / 70°C	2,50	84,10	20,72 ± 0,79
6.	Чинии (П)	n = 5	Без обозначение	2 ч. / 70°C	2,88	14,02	7,22 ± 0,28
7.	Чинии (Кю)	n = 5	Без обозначение	2 ч. / 70°C	22,77	93,09	51,93 ± 1,98
8.	Купа (Кю)	n = 5	Без обозначение	2 ч. / 70°C	1,33	2,85	1,97 ± 0,08
9.	Чинии (Бл)	n = 5	1 ч. / 70°C	1 ч. / 70°C	1,36	2,19	1,90 ± 0,07
10.	Чинии (Бл)	n = 5	1 ч. / 70°C	1 ч. / 70°C	2,91	37,12	16,86 ± 0,64

„*“ при изделия, чиято миграция се определя чрез потапяне на изделието в моделен разтвор, същата се представя като mg/dm².

LOD (меламин) = 0,5 mg/kg (0,08 mg/dm²)

Освен тях са анализирани три асортимента изделия, които са по 1 брой и нямат обозначени условия на употреба. Получените стойности за миграция на меламин за тези 3 асортимента са:

- ✓ Купа с капак (П) 2 ч. / 70°C (8,03 ± 0,31) mg/kg
- ✓ Поднос (П) 24 ч. / 40°C (3,90 ± 0,15) mg/kg
- ✓ Лъжица (П)* 2 ч. / 70°C < LOD

1.3. През 2014 г. е извършено ново проучване, насочено само към детски меламинови изделия за хранене. Анализирани са 21 асортимента (по 3 от всеки асортимент – общо 63 проби) за специфична миграция на меламин и формалдехид (Табл. 11).

От изследваните за миграция на меламин от 21 асортимента детски меламинови изделия 15 от тях (71%) са с нива над LOD = 0,5 mg/kg, като само при 2 асортимента (10%) е установено незначително надвишаване на максимално допустимото ниво от 2,5 mg/kg – (3,01 ± 0,11) mg/kg за поднос с три отделения „Влакче и самолет“ и (2,57 ± 0,10) mg/kg за купа „Пеперуда с лалета“.

Относно миграцията формалдехид от 21 асортимента 15 от тях (71%) са с нива над LOD = 0,7 mg/kg. Най-високата отчетена средна стойност е (7,97 ± 0,67) mg/kg при поднос с три отделения „Жираф“. При нито един асортимент не се установява миграция на формалдехид, която да надхвърля границата на специфична миграция от 15 mg/kg.

Повечето изследвани детски асортименти (71%) имат обозначени условия за употреба, като само 6 (вилници и лъжици) са без обозначение.

Таблица 11. Детски меламинови изделия за миграция на меламин и формалдехид за 2014 г.

№	Асортимент	Обозначени условия за употреба	Условия на анализ	Миграция на меламин, mg/kg, (mg/dm ²)*			Миграция на формалдехид, mg/kg, (mg/dm ²)*		
				Min	Max	Средна стойност, n = 3	Min	Max	Средна стойност, n = 3
1.	Поднос с три отделения "Жираф"	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	1,15	1,70	1,40 ± 0,05	6,17	9,17	7,97 ± 0,67
2.	Поднос с три отделения "Малката русалка"	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	2,09	2,31	2,19 ± 0,08	6,32	6,93	6,65 ± 0,56
3.	Поднос с три отделения "Влакче и самолет"	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	2,33	3,57	3,01 ± 0,11	5,80	6,57	6,07 ± 0,51
4.	Купа "Момче с косачка"	70-100°C за < 15 мин	2 ч. / 70°C	1,78	2,34	2,03 ± 0,08	< LOQ	< LOQ	< LOQ
5.	Купа "Кола Disney Pixar"	Без обозначение	2 ч. / 70°C, посл. от 10 дни / 40°C	1,41	2,54	2,14 ± 0,08	1,98	2,48	2,17 ± 0,18
6.	Купа "Лъвче"	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	1,46	2,17	1,91 ± 0,07	< LOQ	< LOQ	< LOQ
7.	Купа "Пеперуда с лалета"	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	2,39	2,89	2,57 ± 0,10	1,75	4,67	2,96 ± 0,25
8.	Купа "Син кит"	70-100°C за <15 мин	2 ч. / 70°C	1,57	3,07	2,25 ± 0,09	< LOQ	2,04	1,62 ± 0,14
9.	Купа "Жираф"	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	1,20	2,59	1,80 ± 0,07	1,94	2,23	2,10 ± 0,18
10.	Купа "Принцеса с корона"	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	1,65	2,21	1,86 ± 0,07	< LOD	< LOQ	< LOQ
11.	Купа "Малката русалка"	70-100°C за <15 мин	2 ч. / 70°C	1,36	3,40	2,36 ± 0,09	< LOQ	1,75	1,50 ± 0,13
12.	Чаша "Пеперуда с лалета"	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	1,04	1,61	1,35 ± 0,05	2,25	2,44	2,32 ± 0,20
13.	Чаша "Влакче и камионче"	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	< LOQ	2,41	1,70 ± 0,06	1,83	2,13	1,95 ± 0,16
14.	Чаша "Жираф"	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	1,08	1,43	1,21 ± 0,50	1,98	2,27	2,17 ± 0,18
15.	Чаша "Мече"	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	1,26	1,31	1,29 ± 0,05	1,83	2,46	2,04 ± 0,17
16.	Вилица за сервиране, жълта *	Без обозначение	2 ч. / 70°C	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
17.	Вилица за сервиране, зелена *	Без обозначение	2 ч. / 70°C	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
18.	Лъжица, синя (голяма)*	Без обозначение	2 ч. / 70°C	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
19.	Лъжица, синя (малка)*	Без обозначение	2 ч. / 70°C	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
20.	Лъжица "Жираф" (голяма)*	Без обозначение	2 ч. / 70°C	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
21.	Лъжица "Жираф" (малка)*	Без обозначение	2 ч. / 70°C	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

„*” са анализирани чрез потапяне в моделния разтвор и концентрацията на двата мономера е изчислена като mg/dm².

1.4. В табл. 12 са представени резултатите, отчетени при анализа на специфичната миграция на меламин и на формалдехид за 2015 г. Анализирани са 19 асортимента (по 3 изделия от всеки асортимент – общо 57 проби) съдове за хранене от меламин.

Всички изследвани за меламин проби (19 асортимента) имат концентрации над $LOQ = 1,0 \text{ mg/kg}$. При 37% (7 броя) миграцията на меламин е над допустимото ниво от $2,5 \text{ mg/kg}$. Средните стойности на концентрациите над границата на миграция са в диапазона от $(3,17 \pm 0,12)$ до $(4,55 \pm 0,17) \text{ mg/kg}$.

Относно миграцията на формалдехид всички проби имат нива над $LOQ = 1,5 \text{ mg/kg}$. Миграция на мономера над максимално допустимото ниво е установена в 21% (4 броя) от изследваните асортименти. Средните стойности на концентрациите над границата на миграция варират в диапазона от $(18,64 \pm 1,67)$ до $(57,68 \pm 5,16) \text{ mg/kg}$. При един и същи асортимент (№ 5) е отчетена най-високата концентрация на меламин и на формалдехид.

При 16 асортимента от общия брой (84%) нямат описани условия за употреба, което може да представлява здравен риск. Пробите показали миграция над допустимите нива след третирането си с моделния разтвор имат нарушен повърхностен слой. Те са грапави, пожълтели и видимо увредени.

Таблица 12. Миграция на меламин и формалдехид от меламинови кухненски съдове

№	Асортимент	Обозначени условия за употреба	Условия на анализ	Миграция на меламин, mg/kg			Миграция на формалдехид, mg/kg		
				Min.	Max.	Средна стойност, n = 3	Min.	Max.	Средна стойност, n = 3
1.	Купа, голяма	Без обозначение	2 ч. / 70°C	2,00	4,33	3,17 ± 0,12	7,01	15,87	11,44 ± 1,02
2.	Купа, средна	Без обозначение	2 ч. / 70°C	1,27	1,56	1,42 ± 0,05	4,46	23,35	13,91 ± 1,24
3.	Купа, малка	Без обозначение	2 ч. / 70°C	1,52	1,93	1,73 ± 0,07	3,95	5,87	4,91 ± 0,44
4.	Купа, къдрава	Без обозначение	2 ч. / 70°C	1,26	1,50	1,38 ± 0,05	8,57	10,31	9,44 ± 0,84
5.	Купа с капак	Без обозначение	2 ч. / 70°C	2,34	6,49	4,42 ± 0,17	48,72	66,64	57,68 ± 5,16
6.	Голяма купа с рози	Без обозначение	2 ч. / 70°C	4,07	5,03	4,55 ± 0,17	6,88	8,21	7,55 ± 0,67
7.	Голяма чиния	Без обозначение	2 ч. / 70°C	1,47	3,15	2,31 ± 0,09	9,33	16,43	12,38 ± 1,11
8.	Малка чиния	Без обозначение	2 ч. / 70°C	1,54	5,61	3,58 ± 0,14	2,53	4,98	3,76 ± 0,34
9.	Бяла чиния	Без обозначение	2 ч. / 70°C	1,38	2,26	1,82 ± 0,07	8,25	10,04	9,15 ± 0,82
10.	Голяма купа с цветя	Без обозначение	2 ч. / 70°C	2,09	4,27	3,18 ± 0,12	41,42	46,12	43,77 ± 3,91
11.	Голяма купа, зелена	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	1,22	1,72	1,47 ± 0,06	16,98	47,28	32,13 ± 2,87
12.	Голяма купа, червена	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	1,24	2,06	1,65 ± 0,06	0,06	0,51	0,29 ± 0,03
13.	Малка купа, червена	2 ч. / 70°C	2 ч. / 70°C	1,54	2,43	1,99 ± 0,08	3,14	4,05	3,60 ± 0,32
14.	Поднос "Коледна звезда"	Без обозначение	24 ч. / 40°C	1,67	5,43	3,55 ± 0,14	4,13	6,65	5,39 ± 0,48
15.	Поднос "Коледна украса"	Без обозначение	24 ч. / 40°C	1,35	2,69	2,02 ± 0,08	3,14	5,16	4,15 ± 0,37
16.	Поднос квадратен	Без обозначение	24 ч. / 40°C	1,83	2,82	2,33 ± 0,09	3,11	5,85	4,48 ± 0,40
17.	Поднос елипса	Без обозначение	24 ч. / 40°C	2,07	2,14	2,11 ± 0,08	5,14	6,50	5,82 ± 0,52
18.	Поднос "Звезда"	Без обозначение	24 ч. / 40°C	1,98	2,22	2,10 ± 0,08	<LOD	4,99	2,50 ± 0,22
19.	Поставка за лъжица	Без обозначение	24 ч. / 40°C	3,31	5,42	4,37 ± 0,17	15,83	21,45	18,64 ± 1,67

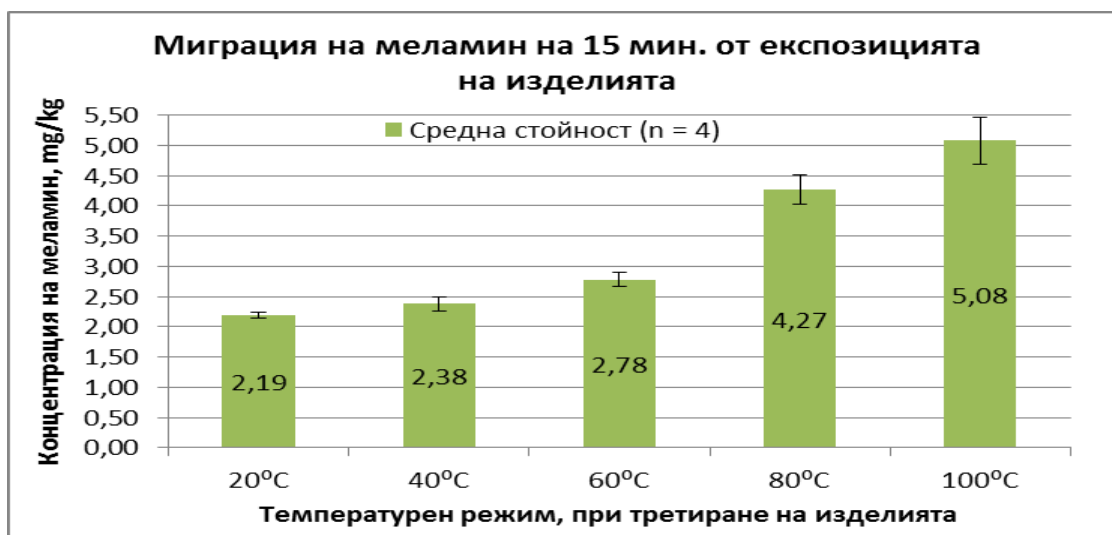
2. Резултати от експериментите за специфична миграция на меламин и формалдехид от меламинови изделия, внос от Китай

2.1. Влияние на температурата и времето на експозиция върху миграцията на меламин и формалдехид

Резултатите за миграция на меламин са представени на фигури 21 и 23 за двата времеви режима при различни температури на нагряване на пробите.

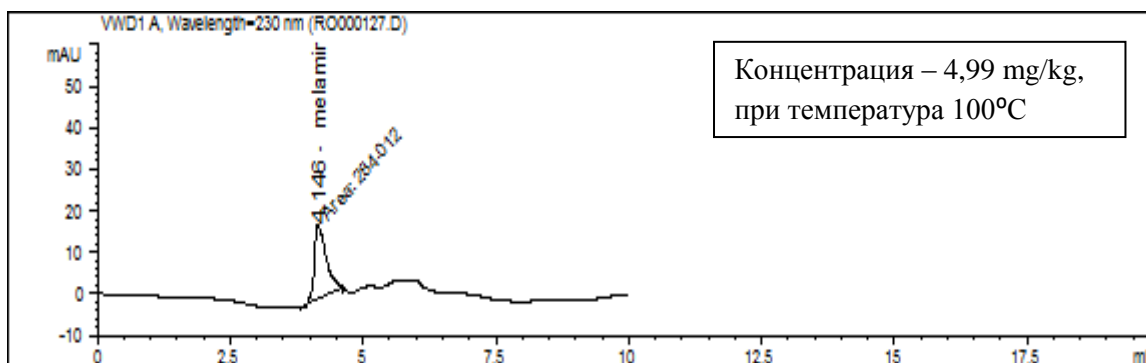
По време на експеримента при пет различни температурни режима (20°C, 40°C, 60°C, 80°C и 100°C) на 15 минута (Фиг. 21) и на 30 минута (Фиг. 23) от експозицията е отчетена миграция на меламин. Анализирани са 20 изделия (по 4 броя за всеки режим на нагряване).

а) При 15 минута от експозицията се наблюдава нарастване на миграцията на меламин с увеличаване на температурата. За определяне на концентрацията на меламин при всеки режим е взета средна стойност ($n = 4$) и е изчислен доверителния интервал (при степен на вероятност $P = 95\%$).



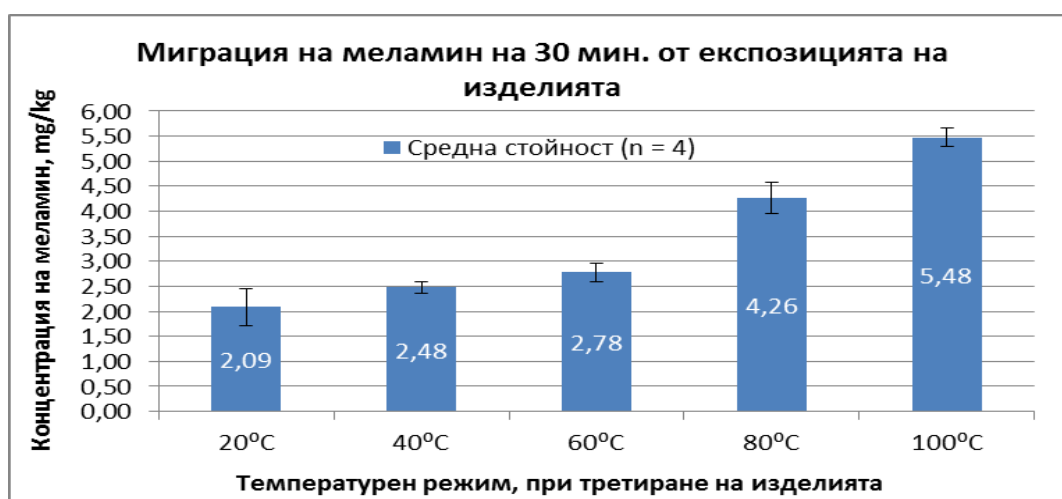
Фигура 21. Миграция на меламин на 15-тата мин. от експозицията при различни температурни режими

Получените резултати при температура на нагряване 60°C, 80°C и 100°C надвишават границата на специфична миграция на мономера (2,5 mg/kg), съгласно европейското законодателство. Най-високата средна концентрация (5,08 ± 0,63) mg/kg е получена при температура от 100°C. От проведения течнохроматографски анализ на меламиновите изделия са получени хроматограми, отразяващи количествено мигриралния меламин в моделния разтвор при различно нагряване. Фигура 22 показва хроматограма на най-близката концентрация до средната най-висока, изчислена за мономера.



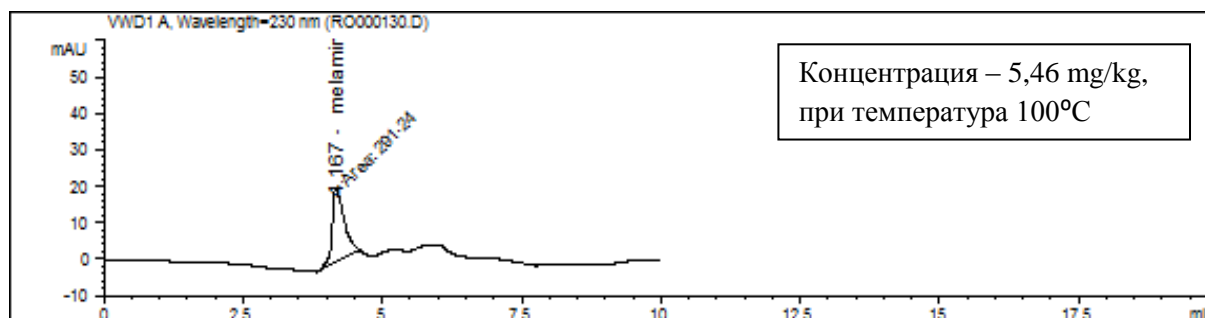
Фигура 22. Хроматограма на най-близката концентрация до средната най-висока, изчислена за мономера

б) На 30 минута от експозицията също се наблюдава нарастване на миграцията на меламина с увеличаване на температурата. За определяне на концентрацията на меламина при всеки режим е взета средна стойност ($n = 4$) и е изчислен доверителния интервал (при спетен на вероятност $P = 95\%$).



Фигура 23. Миграция на меламина на 30-тата мин. от експозицията при различни температурни режими

Получените резултати при температура на нагряване 60°C, 80°C и 100°C надвишават границата на специфична миграция на мономера (2,5 mg/kg), съгласно европейското законодателство. Най-високата средна концентрация (5,48 ± 0,19) mg/kg е получена при температура от 100°C. Фигура 24 показва хроматограма на най-близката концентрация до средната най-висока, изчислена за мономера.



Фигура 24. Хроматограма на най-близката концентрация до средната най-висока, изчислена за мономера

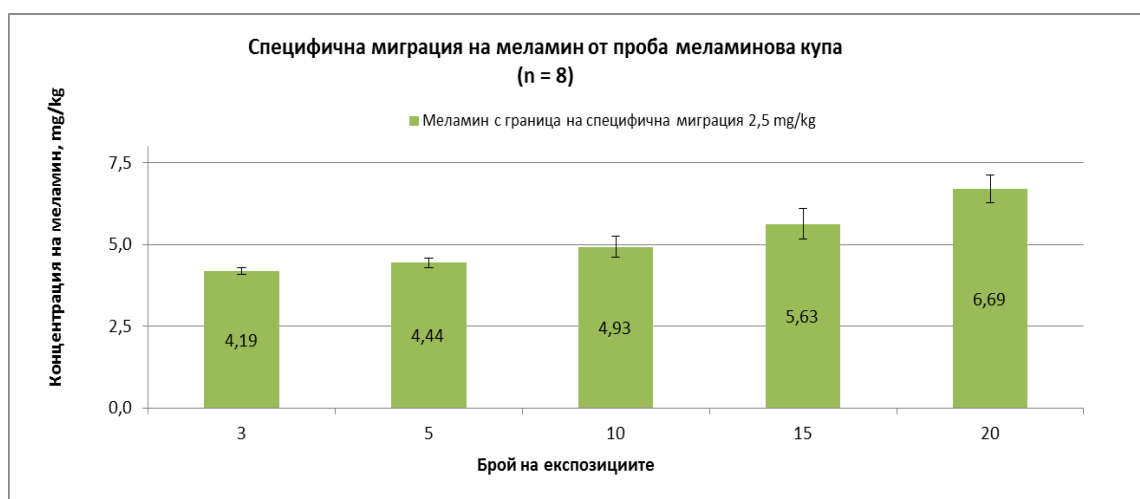
От получените в нашето изследване резултати ясно се вижда, че при 15-тата и 30-тата мин. от експозицията, не се наблюдава съществена разлика в концентрациите на меламин при различните температурни режима. При температури 20 и 40°C концентрациите са под границата на специфична миграция, докато при температури 60, 80 и 100°C те надвишават границата (до 2 пъти). Следователно нагряването на меламинави кухненски съдове над 40°C води до повишаване миграцията на мономера.

Концентрацията на мигрирал формалдеhid в моделния разтвор по време на експеримента при температура 60°C е под границата на определяне на метода (LOQ = 1,5 mg/kg) за 15 минутна експозиция. При останалите температури (20, 40, 80 и 100°C) резултата е под границата на откриване (LOD = 0,7 mg/kg).

При изпитване за 30 минути количеството мигрирал формалдеhid при температура 20 и 40°C е под LOD, а при останалите температури е под LOQ.

2.2. Влияние на многократното използване на изделията върху миграцията на меламин и формалдеhid

Изделията са третирани с 3%-ен разтвор на оцетна киселина (моделен разтвор В) при различен брой експозиции. На фигури 25 и 27 са представени резултатите за специфична миграция на меламин и формалдеhid.

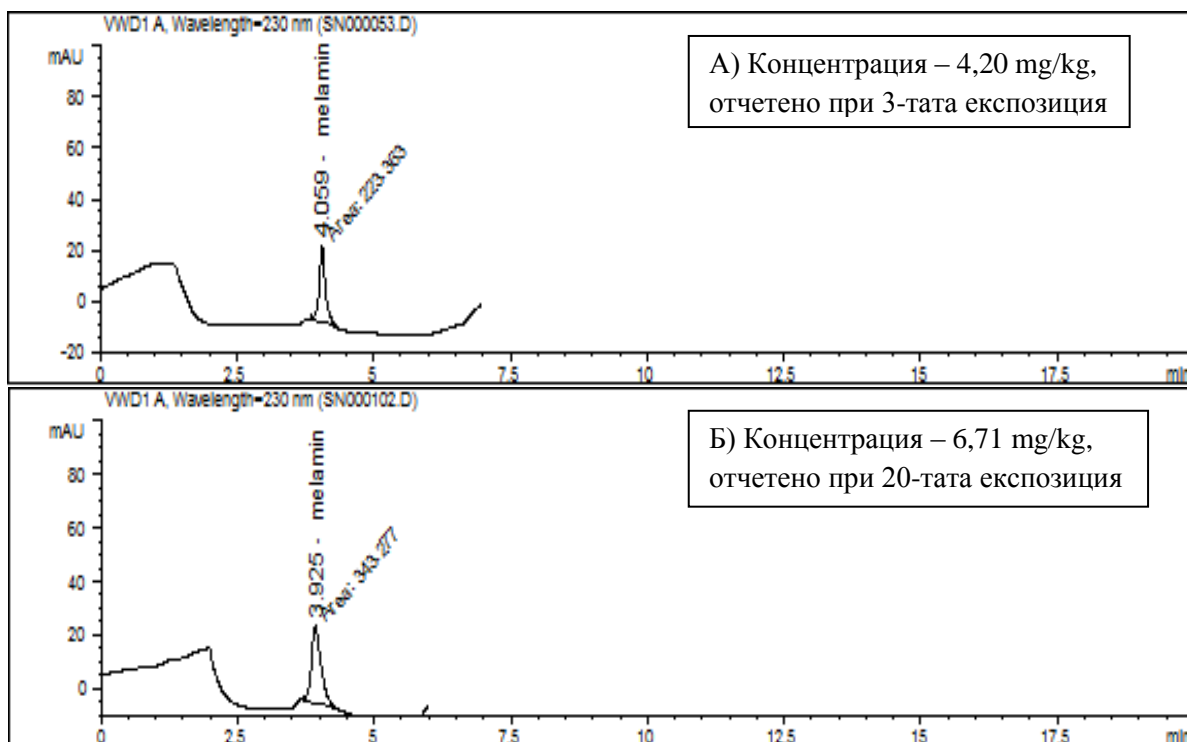


Фигура 25. Специфична миграция на меламин при различен брой експозиции

За определяне на концентрацията на меламин при всяка от петте експозиции е взета средна стойност ($n = 8$) и е изчислен доверителния интервал (при степен на вероятност $P = 95\%$) (Фиг. 25).

Получените резултати при всички експозиции надвишават границата на специфична миграция на мономера от 1,68 до 2,68 пъти. Наблюдава се постепенно нарастване на миграцията на меламин с увеличаване на броя експозиции на изделията.

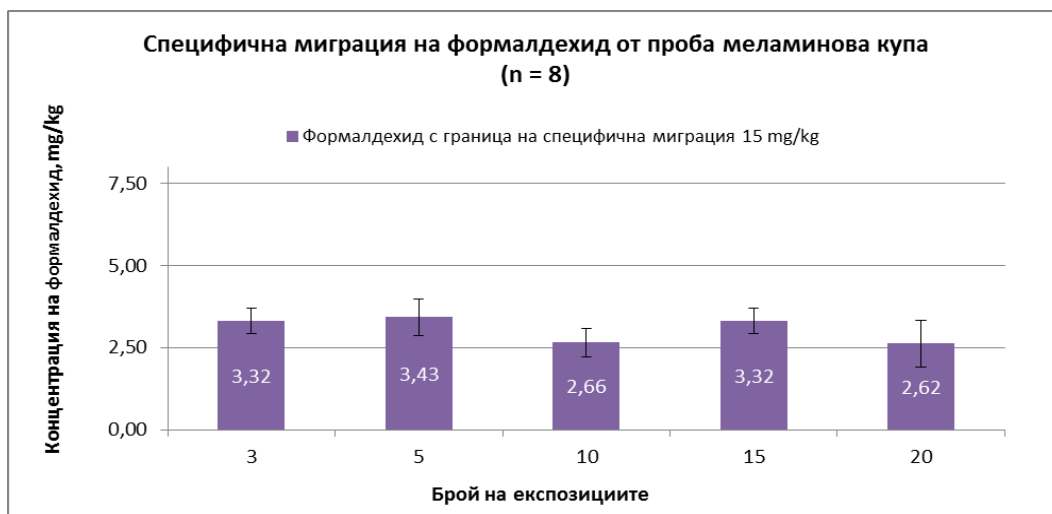
При анализа на изделията по време на 3-тата експозиция е изчислена най-ниската средна стойност на миграция ($4,19 \pm 0,11$) mg/kg. Най-висока средна стойност на миграция е изчислена по време на 20-тата експозиция ($6,69 \pm 0,43$) mg/kg. На фигура 26 – А) и Б), са показани хроматограми, показващи количествено най-близките получени концентрации до средната най-ниска и най-висока изчислена стойност на миграция на меламин.



Фигура 26. Хроматограми, показващи най-близките получени концентрации до средната най-ниска и най-висока изчислена стойност на миграция на меламина

Относно формалдехида концентрацията при всяка от петте експозиции е представена чрез средната стойност ($n = 8$) и доверителния интервал (при степен на вероятност $P = 95\%$) (Фиг. 27).

Не се наблюдава зависимост между миграцията на мономера и многократната употреба на изделието. Всички резултати за формалдеhid не надвишават границата на специфична миграция на веществото. Няма съществени разлики в концентрациите на формалдехида при различния брой на експозициите.



Фигура 27. Специфична миграция на формалдеhid при различен брой експозиции

Най-ниската стойност на миграция е изчислена при анализа на изделията по време на 20-тата експозиция ($2,62 \pm 0,70$) mg/kg, за разлика от меламина, при който на 20-тата експозиция се отчита най-високата стойност. Най-високата концентрация на формалдехид е установена при анализа на изделията по време на 5-тата експозиция ($3,43 \pm 0,55$) mg/kg.

В. Терефталова киселина

1. Резултати от проучването върху миграцията на терефталова киселина във вода, съхранявана в PET бутилки

Изследвани са 7 асортимента вода (общо 132 проби). Резултатите от проведеното проучване показват, че при всички проби миграцията на терефталова киселина е под границата на количествено определяне на метода (Табл. 13).

Таблица 13. Миграция на терефталова киселина в бутилирана вода

№	Асортимент	Брой анализирани проби/ Брой проби с установена миграция	Резултат, mg/kg
1.	Минерална вода, вид 1	24/0	< LOQ*
2.	Минерална вода, вид 2	24/0	< LOQ*
3.	Минерална вода, вид 3	18/0	< LOQ*
4.	Минерална вода, вид 4	6/0	< LOQ*
5.	Изворна вода, вид 1	24/0	< LOQ*
6.	Изворна вода, вид 2	12/0	< LOQ*
7.	Трапезна вода	24/0	< LOQ*

* Граница на количествено определяне = 0,5 mg/kg

В литературата наличната информация за миграция на терефталова киселина от PET бутилки е ограничена и посочва, че миграцията е с много ниски стойности или не се открива.

2. Резултати от експеримента върху бутилки от полиетилентерефталат за миграция на терефталова киселина

Анализирани са 30 проби по 10 броя за всеки от трите хранителни симуланта при използване на два температурни режима (Табл. 14).

Анализът на пробите посочва, че миграцията на терефталова киселина е под границата на количествено определяне (LOQ = 0,5 mg/kg). Според резултатите температурният режим не оказва влияние върху преминаването на мономера от пластмасата, третирана с подобрите моделни разтвори, но води до нейното деформиране.

Таблица 14. Миграция на терефталова киселина при различни температурни режими и различни симуланти

	20% етанол за 10 дни		50% етанол за 10 дни		3% оцетна киселина за 10 дни	
	При 40°C	При 60°C	При 40°C	При 60°C	При 40°C	При 60°C
1.	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
2.	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
3.	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
4.	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
5.	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

V. ИЗВОДИ

A. Бисфенол А

1. Приложен е модифициран стандартизиран метод за течнохроматографско определяне на бисфенол А във водни разтвори и в разтвори на 50% етанол с използване на флуоресцентна детекция.

2. За първи път в България са извършени проучвания за специфична миграция на ВРА в реални проби – води, съхранявани в бутилки от поликарбонатна пластмаса и безалкохолни напитки, съхранявани в метални кенчета с епоксидно покритие. Доказана е миграция на мономера от поликарбонатната пластмаса в бутилираните води. Наблюдавана е зависимост между миграцията на бисфенол А и по-продължителен контакт на напитката с епоксидното покритие на кенчето.

3. Установена е агресивната роля на хранителен симулант 50% етанол при изделия с епоксидно покритие при максимална концентрация на втория месец.

Б. Меламин и формалдеhid

1. За първи път в България е извършено проучване на меламинови кухненски изделия за миграция на меламин и формалдеhid. Извършените анализи показват, че при някои изделия може да има миграция на мономерите, която многократно да надхвърля границите на специфична миграция за двете вещества.

2. Проследено е влиянието на температурата и времето на контакт на изделията с моделния разтвор и е установено при меламина повишаване на миграцията с покачване на температурата над 60°C при по-продължителен контакт. При формалдехида такава зависимост не се наблюдава.

3. При многократна експозиция на меламинови съдове за хранене е наблюдавана зависимост между повишаване миграцията на меламин и увеличаване броя на експозициите. Не е установена такава зависимост при миграцията на формалдеhid.

В. Терефталова киселина

1. За първи път в България е извършено проучване върху реални проби – води, за специфична миграция на терефталова киселина от PET бутилки. Получените резултати показват минимален риск от миграция на мономера.

2. Изследвано е влиянието на различни температурни и времеви режими върху миграцията на терефталова киселина. Получените данни потвърждават информацията от литературата за ниска миграция на мономера.

VI. ПРИНОСИ

1. Приложени са аналитични методи за количествено определяне на мономери от полимерни материали и опаковки, предназначени за контакт с храни:
 - Модифициран е стандартизиран течнохроматографски метод за определяне на бисфенол А чрез флуоресцентна детекция;
 - Верифицирани са методики за течнохроматографско определяне на меламина и спектрофотометрично определяне на формалдехид;
 - Модифициран е стандартизиран течнохроматографски метод за определяне на терефталова киселина чрез външен стандарт.
2. За първи път в България са извършени проучвания за специфична миграция на мономери в реални проби:
 - води, съхранявани в бутилки от поликарбонатна пластмаса (за ВРА);
 - безалкохолни напитки, съхранявани в метални кенчета с вътрешно епоксидно покритие (за ВРА);
 - меламинови кухненски изделия (за меламина и формалдехид);
 - бутилирани води, съхранявани в РЕТ бутилки (за терефталова киселина).
3. Получените данни за специфична миграция могат да послужат за оценка на експозицията за потребителите от полимерни материали, влизащи в контакт с храни.
4. Доказано е влиянието на температурата, продължителността на експозицията и използването на различни моделни разтвори върху миграцията на изследваните мономери от полимерни материали за контакт с храни.
5. Модифицираният стандартизиран метод за определяне на бисфенол А може да бъде приложен за анализ на мономера в питейни води, предвид включването му в Директива 2017/0332 (COD) относно качеството на водите, предназначени за консумация от човека.

VII. СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ по темата на дисертацията

1. Вrabчева, Т., Чавдарова, С., Баракова, Т., Първи проучвания на българския пазар за миграция на меламина и формалдехид от вносна кухненска посуда, сп. Българско списание за обществено здраве, том 6, кн. 3, 2014, стр. 4 – 13
2. Чавдарова, С., Вrabчева, Т., Баракова, Т., Проучване миграцията на бисфенол А от поликарбонатни бутилки за диспенсъри на вода, сп. Хранително-вкусова промишленост, 2015, брой 1-2, стр. 41 – 45
3. Чавдарова, С., Вrabчева, Т., Баракова, Т., HPLC метод за определяне на бисфенол А в безалкохолни напитки, съхранявани в метални кенчета, сп. Българско списание за обществено здраве, том 7, кн. 3, 2015, стр. 3 – 12
4. Чавдарова, С., Вrabчева, Т., Баракова, Т., Проучване върху миграцията на терефталова киселина в бутилки от полиетилентерефталат, сп. Хранително-вкусова промишленост, 2015, брой 12, стр. 25- – 28

VIII. УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ПРОЯВИ във връзка с дисертацията

1. Чавдарова, С., Вrabчева, Т., Баракова, Т., Миграция на бисфенол А от поликарбонатни бутилки за диспенсъри на вода, VII-мата Национална научна конференция на Българския фокален център на EFSA, София, 30 октомври 2014 г. (доклад)
2. Чавдарова, С., Вrabчева, Т., Баракова, Т., Миграция на меламина и формалдехид от пазарни меламинави изделия, II-ра Национална научна конференция „Храни“ с международно участие, София, 20 март 2015 г. (доклад)
3. Чавдарова, С., Вrabчева, Т., Баракова, Т., HPLC метод за определяне миграцията на терефталова киселина в бутилки от полиетилентерефталат, VIII-ма Национална научна конференция на Български фокален център на EFSA към Център за оценка на риска, София, 22 – 23 октомври 2015 г. (постер)
4. Чавдарова, С., Баракова, Т., Вrabчева, Т., Проблемът Бисфенол А в България – първи проучвания, Научно-практическа конференция „Съвременни тенденции и нови технологични решения в опаковането на храни и напитки“, София, 20 октомври 2016 г. (доклад)
5. Чавдарова, С., Вrabчева, Т., Миграция на меламина от кухненска посуда – първи проучвания за България, X-та Юбилейна научна конференция на Българския контактен център на EFSA, организирана съвместно с Националния център по обществено здраве и анализи, София, 31 октомври, 01 – 02 ноември 2017 г. (постер)
6. Чавдарова, С., Вrabчева, Т., Промени в миграцията на меламина и формалдехид при многократна експозиция, Научно-практическа конференция „Безопасност и екологичност на опаковките, предназначени да влизат в контакт с храни“ на ЦОРХВ, София, 26 юли 2018 г. (доклад)
7. Чавдарова, С., Вrabчева, Т., Оценка на качеството на металните опаковки с епоксидно покритие съгласно новите изисквания към специфичната миграция на бисфенол А (Регламент № (ЕС) 2018/213), X-та Конференция „Тенденции в опаковането на храни и напитки – технологии, материали, екология и нормативна уредба“, София, 16 октомври 2018 г. (доклад)

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Изисквания на стандартизирания метод		Постигнати стойности на параметрите	
CEN/ TS 13130-13 – бисфенол А			
При UV-детектор			
Коеф. на корелация при калибриране $R^2 \leq 0,996$	$R^2 = 0,9985$	За симулант дейонизирана вода	
LOD да е в интервала (0,05 ÷ 0,7) mg/kg симулант	LOD = 0,03 mg/kg		
При FL-детектор			
Коеф. на корелация при калибриране $R^2 \leq 0,996$	$R^2 = 0,9994$	За симулант дейонизирана вода	
	$R^2 = 0,9998$	За симулант 50% етанол	
LOD да е в интервала (0,05 ÷ 0,7) mg/kg симулант	LOD = 0,005 mg/kg	За симулант дейонизирана вода	
	LOD = 0,015 mg/kg	За симулант 50% етанол	

Изисквания на стандартизирания метод		Постигнати стойности на параметрите	
CEN/ TS 13130-23 – формалдехид			
Коеф. на корелация при калибриране $R^2 \leq 0,996$	$R^2 = 0,9976$	За симулант 3% оцетна киселина	
LOD да е в интервала (0,5 ÷ 3,0) mg/kg симулант	LOD = 0,7 mg/kg		

Изисквания на стандартизирания метод		Постигнати стойности на параметрите	
DD CEN/ TS 13130-27 – меламина			
Коеф. на корелация при калибриране $R^2 \leq 0,996$	$R^2 = 0,9996$	За симулант 3% оцетна киселина	
LOD да е в интервала (0,6 ÷ 1,6) mg/kg симулант	LOD = 0,5 mg/kg		

Изисквания на стандартизирания метод		Постигнати стойности на параметрите	
EN 13130-2 – терефталова киселина			
Коеф. на корелация при калибриране $R^2 \leq 0,997$	$R^2 = 0,9997$	За всички симуланти	
LOD да е около 0,2 mg/kg симулант	LOD = 0,1 mg/kg		