Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

1.2. ГИГИЕНА, ТОКСИКОЛОГИЯ, САНИТАРИЯ

Порядок и методы проведения контроля миграции наночастиц из упаковочных материалов

Методические указания
МУ 1.2.2637—10

Издание официальное

Москва • 2010

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

1.2. ГИГИЕНА, ТОКСИКОЛОГИЯ, САНИТАРИЯ

Порядок и методы проведения контроля миграции наночастиц из упаковочных материалов

Методические указания
МУ 1.2.2637—10

ББК 51.2
П59

П59 **Порядок** и методы проведения контроля миграции наночастиц из упаковочных материалов: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—27 с.

ISBN 978—5—7508—0947—9

1. Разработаны Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Г. Г. Онищенко, И. В. Брагина, Т. Ю. Завистяева), Учреждением Российской академии медицинских наук научно-исследовательским институтом питания РАМН (В. А. Тутельян, И. В. Гмошинский, С. А. Хотимченко, Е. А. Арианова, В. В. Бессонов, В. М. Верников, М. М. Гаппаров, Р. В. Распопов, В. В. Смирнова, А. А. Шумакова, О. И. Передеряев), Государственным образовательным учреждением высшего и профессионального образования Московским государственным университетом пищевых производств (Д. А. Еделев, К. И. Попов, Н. В. Осташенкова, Н. Н. Котова, О. В. Красноярова, Р. Х. Иксанов, Н. М. Султанова), Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС») (С. А. Кононогов, С. С. Голубев), Федеральным государственным учреждением здравоохранения «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (ФГУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора) (А. И. Верещагин, В. Г. Сенникова, М. В. Зароченцев, А. А. Гарбузова, Н. В. Зарипов, М. В. Калиновская, О. В. Гревцов), Учреждением Российской академии наук Центром «Биоинженерия» РАН (К. Г. Скрябин, О. А. Зейналов, Н. В. Равин, С. П. Комбарова).

2. Разработаны в рамках реализации Федеральной целевой программы «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2010 годы».

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г.Онищенко 24 мая 2010 г.

4. Введены в действие с 24 мая 2010 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.2

ISBN 978—5—7508—0947—9

© Роспотребнадзор, 2010
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010

Содержание

I. Область применения 4
II. Общие положения 5
III. Процедура определения миграции наночастиц и наноматериалов из упаковочных материалов 10
IV. Идентификация и количественное определение наночастиц, мигрировавших из упаковочных материалов 14
Приложение 1. Время экспонирования образца упаковочного материала при оценке миграции наночастиц в зависимости от условий его эксплуатации 16
Приложение 2. Температурные режимы исследования миграции наночастиц из упаковочных материалов 16
Приложение 3. Состав модельных сред, предназначенных для тестирования миграции наночастиц из упаковочных материалов в отдельные пищевые продукты 17
Приложение 4. Жидкие модельные среды для тестирования миграции наночастиц из бытовых упаковочных материалов пищевого назначения, универсальной пищевой посуды и коммерчески доступных тарных материалов 18
Приложение 5. Список наноматериалов, приоритетных для существующих видов упаковочных материалов пищевой продукции и их перспективных аналогов, и соответствующие им маркёрные химические элементы при определении методом MS-ICP 19
Приложение 6. Краткая характеристика наночастиц и наноматериалов, применяемых в упаковке сельскохозяйственного сырья и пищевой продукции 20
Приложение 7. Термины и определения 23
Приложение 8. Нормативные ссылки 24
Приложение 9. Обозначения и сокращения 27

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
24 мая 2010 г.
Дата введения: 24 мая 2010 г.

1.2. ГИГИЕНА, ТОКСИКОЛОГИЯ, САНИТАРИЯ

Порядок и методы проведения контроля миграции наночастиц из упаковочных материалов

Методические указания МУ 1.2.2637—10

I. Область применения

1.1. Настоящие методические указания устанавливают требования к порядку и методам контроля миграции наночастиц из упаковочных материалов, предназначенных для использования в пищевой промышленности и сельском хозяйстве, на стадии их разработки, производства, ввоза в страну, хранения и применения. В настоящее время приоритетными наноматериалами являются наночастицы диоксида титана, наночастицы серебра, наночастицы оксида цинка, наноглины, наноструктурированные органическиие полимеры, углеродные нанотрубки.

1.2. Требования, изложенные в настоящих методических указаниях, применяются:

- при осуществлении государственной регистрации упаковочных материалов, полученных с использованием нанотехнологий или содержащих наноматериалы, впервые разрабатываемых и внедряемых в производство на территории Российской Федерации – на стадии подготовки к производству, а также впервые ввозимых и ранее не применявшихся – до их ввоза на территорию Российской Федерации;
- в ходе контроля за искусственными наноматериалами в составе производимой или импортируемой пищевой и сельскохозяйственной продукции, упакованной в материалы, произведённые с использованием

нанотехнологий и (или) содержащие наноматериалы, в целях принятия решений по оценке рисков, связанных с поступлением наноматериалов искусственного происхождения в организм человека вместе с потребляемыми продуктами питания.

1.3. Методические указания разработаны с целью обеспечения единой, научно-обоснованной системы измерений в области оценки безопасности наноматериалов, применяемых в сельском хозяйстве и пищевой промышленности.

1.4. Методические указания предназначены для специалистов органов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, а также могут быть использованы научно-исследовательскими организациями гигиенического профиля, медицинскими учебными заведениями, производителями нанотехнологической продукции и иными организациями и учреждениями, проводящими оценку безопасности наноматериалов для здоровья человека, производителями и поставщиками нанотехнологической продукции.

II. Общие положения

2.1. Методические указания устанавливают порядок и методы проведения контроля миграции наночастиц из упаковочных материалов.

2.2. Определение миграции наночастиц из упаковочных материалов, предназначенных для использования в пищевой промышленности и сельском хозяйстве, проводится в ходе санитарно-гигиенической экспертизы упаковочных материалов при их постановке на производство и ввозе в страну, а также при санитарно-эпидемилогической экспертизе импортируемой сельскохозяйственной и пищевой продукции, упакованной с использованием нанотехнологий и (или) наноматериалов.

2.3. Санитарно-эпидемиологическая экспертиза упаковочных материалов, контактирующих с пищевыми продуктами и сельскохозяйственным сырьём, а также пищевой продукции, упакованной с использованием нанотехнологий и наноматериалов, проводится органами Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (далее – органы Роспотребнадзора) в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 30.06.2004 г. № 322 «Об утверждении Положения о Федеральной службе в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека».

2.4. Санитарно-эпидемиологическая экспертиза продукции наноиндустрии, предназначенной для упаковки пищевой продукции, осуществляется в случаях:

• разработки и постановки на производство на территории Российской Федерации новых видов упаковочных материалов;

• ввоза упаковочных материалов или продукции, упакованной с их использованием, из-за рубежа.

По результатам проведённой санитарно-эпидемиологической экспертизы выдаётся свидетельство о государственной регистрации продукции, которое заносится в Реестры санитарно-эпидемиологических заключений и свидетельств государственной регистрации на продукцию, изготовленную с использованием наноматериалов и нанотехнологий.

Санитарно-эпидемиологическая экспертиза может проводиться также в порядке санитарно-эпидемиологического надзора в ходе изготовления, хранения и реализации пищевой и сельскохозяйственной продукции, для упаковки которой применяются нанотехнологии и наноматериалы.

2.5. Определение миграции наночастиц из упаковочных материалов проводится в ходе оценки безопасности продукции наноиндустрии для здоровья человека, которая осуществляется в соответствии с постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 23 июля 2007 г. № 54 «О надзоре за продукцией, полученной с использованием нанотехнологий и содержащей наноматериалы» и постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 31 октября 2007 г. № 79 «Об утверждении Концепции токсикологических исследований, методологии оценки риска, методов идентификации и количественного определения наноматериалов».

2.6. Целью определения миграции наночастиц из упаковочных материалов, контактирующих с пищевой и сельскохозяйственной продукцией, является получение доказательств того, что применяемые упаковочные материалы соответствуют установленным гигиеническим нормативам и показателям безопасности, и упакованная в них продукция в целом является безопасной для здоровья человека при её использовании по назначению.

2.7. Санитарно-эпидемиологическая экспертиза упаковочных материалов, произведённых с использованием нанотехнологий и (или) содержащих наноматериалы, помимо определения величины миграции наноразмерного компонента из упаковочного материала, включает в обязательном порядке стадии оценки:

• органолептических показателей упаковочного материала и упакованной в него продукции;

• определение миграции из упаковочного материала вредных химических веществ традиционной степени дисперсности (стабилизаторов, пластификаторов, мономеров), уровни которых в продукции устанавливаются в соответствии с требованиями ГН 2.3.3.972—00 «Пре-

дельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами».

2.8. Оценке миграции наночастиц подлежит вся продукция наноиндустрии, предназначенная для упаковки сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов, производимая на территории Российской Федерации или импортируемая в Российскую Федерацию, если она содержит в своем составе в значимых количествах искусственные наночастицы (то есть частицы с размером менее 100 нм в любом измерении) и (или) иные искусственные наноматериалы, характеризуемые искусственно создаваемыми элементами пространственной структуры размером 100 нм или менее.

2.9. Исследования (экспертизы) миграции наночастиц из упаковочных материалов осуществляются по согласованию с органами Роспотребнадзора, научно-исследовательскими учреждениями (испытательными лабораториями), аккредитованными на проведение исследования безопасности наноматериалов и нанотехнологической продукции в установленном порядке. Аккредитованные научно-исследовательские учреждения (испытательные лаборатории) в соответствии с законодательством Российской Федерации несут ответственность за недостоверность или необъективность результатов исследований (испытаний) и измерений.

2.10. Роспотребнадзор осуществляет периодический контроль за деятельностью научно-исследовательских организаций (испытательных лабораторий), получивших право на проведение исследований по миграции наночастиц из материалов, применяемых в упаковке сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов, включающие оценку соответствия проведения исследования требованиям законодательства Российской Федерации, соблюдение правил надлежащей лабораторной практики, сравнение исходных данных и заключительного отчета, анализ результатов исследования, рассмотрение материалов архива.

2.11. Для проведения исследований миграции наночастиц из упаковочного материала производитель (поставщик) дополнительно к комплекту документов, предоставляемых для государственной регистрации продукции, направляет в органы Роспотребнадзора следующие сведения, документы и образцы:

2.11.1) наименование (название) упаковочного материала на русском языке и, при необходимости, на языке производителя;

2.11.2) в случае, когда при упаковке продукции, подлежащей государственной регистрации, применяется произведённый на основе нанотехнологий упаковочный материал сторонних производителей, приводятся сведения об организации (лице) – производителе или поставщике

упаковочного материала (полное официальное название, юридический адрес, телефон, факс и адрес электронной почты; телефонный номер и ФИО контактного лица);

2.11.3) сведения о содержании наночастиц или наноматериалов в составе упаковочного материала:

• наименование наночастиц и наноматериалов на русском языке и на языке изготовителя;

• удельное содержание частиц твёрдой фазы (масса или число частиц в расчёте на единицу массы/площади поверхности продукции) с размером по всем трём измерениям менее 100 нм (наночастиц) или протяжённых структур с размером хотя бы по одному измерению менее 100 нм (нановолокна, нанотрубки, нанонити, нанофиламенты, нанопластины, наноплёнки);

• химический состав наноразмерной фазы по систематической (IUPAC) или тривиальной номенклатуре;

• эмпирическая и структурная формулы (при наличии);

• средний размер частиц;

• распределение частиц по размерам, удельная поверхность в расчёте на единицу массы фазы и продукции, фазовый состав (наличие кристаллической либо аморфной фазы) (при наличии данных);

2.11.4) декларация об отсутствии в составе представляемого упаковочного материала наночастиц и наноматериалов, состоящих из веществ, признаваемых канцерогенными в соответствии с СанПиН 1.2.2353—08 «Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности»: кристаллического диоксида кремния (кварца), асбеста, аморфного углерода (сажи), никеля – металлического и его соединений;

2.11.5) образец (образцы) упаковочного материала, произведённого с использованием нанотехнологий и (или) содержащего наночастицы и наноматериалы, а также вспомогательных компонентов упаковки (пробки, крышки) в количествах, определяемых действующими нормативно-методическими документами по отбору проб данных видов продукции;

2.11.6) акты отбора проб упаковочных материалов, оформленные в установленном порядке;

2.11.7) для упаковочных материалов, произведённых с использованием наноматериалов, ранее не зарегистрированных в Российской Федерации в качестве компонентов упаковочных материалов для пищевой и сельскохозяйственной продукции, образцы этих наноматериалов в количествах, определяемых действующими нормативно-методическими документами по отбору проб соответствующих видов наноматериалов;

2.11.8) в случаях, предусмотренных п. 2.11.7 – акты отбора проб наноматериалов, оформленные в установленном порядке;

2.11.9) меры предосторожности при работе с материалом, учитывающие возможность образования аэрозольных частиц (при необходимости).

2.12. Производитель (поставщик) несёт ответственность за недостоверность и неполноту сведений, предоставляемых в орган Роспотребнадзора, осуществляющий оценку безопасности продукции. Сокрытие информации о свойствах продукции наноиндустрии, существенных для оценки её безопасности, не допускается и, в случае выявления, влечёт за собой отказ в регистрации продукции.

2.13. Если сведения о наличии и свойствах определенных компонентов продукции наноиндустрии, применяемой в упаковке пищевых продуктов, являются конфиденциальными, то следует руководствоваться требованиями специальных нормативных и законодательных актов. Свойства продукции должны быть представлены производителем (поставщиком) продукции в той мере, которая, безусловно, гарантирует безопасность потребителей.

2.14. Документы на иностранных языках, предоставляемые для цели проведения санитарно-эпидемиологической экспертизы продукции наноиндустрии, должны быть переведены на русский язык, копии документов и их переводы должны быть заверены в установленном порядке.

2.15. Образцы упаковочных материалов, предназначенные для исследования, должны быть изготовлены по той же технологии, которая будет применяться при массовом производстве данных материалов, и представлены для исследования не менее чем через 10 дней после их изготовления.

2.16. Образцы не должны иметь визуально определяемых дефектов. Поверхность должна быть чистой, гладкой, без раковин, трещин, наплывов, неровностей, не липкой. Образцы не должны иметь запаха выше 1 балла (проверка согласно «Инструкции по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»).

2.17. Результаты определения миграции наночастиц и наноматериалов из упаковочных материалов, предназначенных для использования в сельском хозяйстве и пищевой промышленности, оформляются аккредитованной лабораторией в форме экспертного заключения, направляемого в органы Роспотребнадзора. В экспертном заключении приводятся:

• основание для проведения экспертизы (реквизиты обращения органа Роспотребнадзора в испытательную лабораторию);

• наименование испытательной лаборатории и её реквизиты (данные об аккредитации);

• наименование продукции, наименование производителя (поставщика), его реквизиты (юридический и фактический адрес, телефон, факс, электронная почта);

• перечень наночастиц (наноматериалов) – компонентов продукции, по которым проводилось тестирование;

• перечень методов, использованных при определении миграции компонентов из упаковочных материалов, с обязательными ссылками на нормативные документы;

• состав применяемых модельных сред;

• условия проведения тестирования (температура, время инкубации);

• результаты определения миграции наночастиц (наноматериалов) из упаковочного материала;

• значения гигиенических нормативов (показателей) миграции тестируемых компонентов, на соответствие которым проверяется упаковочный материал (при их наличии).

2.18. Экспертное заключение оформляется на бланке организации, осуществляющей экспертизу, подписывается руководителем организации или лицом, уполномоченным на выполнение его функций, и скрепляется печатью организации.

2.19. Экспертное заключение может быть оформлено только на один вид упаковочного материала или упакованной продукции.

III. Процедура определения миграции наночастиц и наноматериалов из упаковочных материалов

3.1. Образцы упаковочных материалов поступают в лабораторию в виде фрагментов листов (рулонов), целых единиц тары (пакеты, мешки, бутылки, банки) или, при вместимости более 5 $дм^3$ – их фрагментов. При исследовании образцов тары (банки, бутылки) дополнительно исследуются её пробки или крышки.

3.2. Образцы поступают на исследование запечатанными в сейф-пакеты, маркированные в установленном порядке и опломбированные. Каждый сейф-пакет сопровождается описью вложения образцов. Перед началом работ персонал лаборатории проверяет целостность сейф-пакета, отсутствие признаков его несанкционированного вскрытия, о чём делается отметка в лабораторном журнале.

3.3. При обнаружении нарушений целостности сейф-пакета, свидетельствующих о его несанкционированном вскрытии, составляется акт,

который в течение не более 24 ч доводится до сведения органа Роспотребнадзора, осуществляющего санитарно-эпидемиологическую экспертизу продукции.

3.4. Исследуемые образцы, извлечённые из сейф-пакетов, хранят до завершения исследования в чистых сухих емкостях из некоррозирующих, неагрессивных материалов (стекло, полиэтилен), исключающих воздействие на образец влаги, паров и газов, пыли, аэрозольных частиц. При наличии риска образования аэрозольных частиц при работе с образцами (что должно быть указано в документации, предоставляемой производителем), хранение и препарирование образцов производится под тягой или в ламинарном шкафу (боксе). Лабораторная посуда, предназначенная для хранения образца, маркируется с указанием названия образца и даты его поступления.

3.5. Препарирование образцов упаковочных материалов производится с использованием чистых сухих инструментов (пинцетов, ножниц), изготовленных из коррозионно-стойких материалов (нержавеющая сталь, полиолефины).

3.6. Перед началом исследования образцы упаковочных материалов подвергают внешнему осмотру на соответствие требованиям п. 2.16 настоящих методических указаний. В случае выявления в образце выраженного постороннего запаха, механических повреждений (надрывов, трещин, раковин, расслаивания), видимых поверхностных загрязнений, признаков биологической порчи (заплесневение, ослизнение) дальнейшее тестирование образца не проводят, о чём составляется акт, направляемый в орган, осуществляющий санитарно-эпидемиологическую экспертизу.

3.7. По завершении внешнего осмотра образцы упаковочных материалов моют дистиллированной водой, после чего осторожно удаляют влагу чистой сухой фильтровальной бумагой по ГОСТ 12026—76 или стерильной марлей по ГОСТ 9412—93.

Примечание 1: влагу удаляют методом промакивания, но не вытирая образцы.

Примечание 2: образцы упаковочных материалов на основе целлофана (ацетата целлюлозы) и других гидрофильных (набухающих) полимерных материалов исследуют без предварительной мойки.

3.8. Миграцию наночастиц из упаковочного материала изучают путём его инкубации с жидкими модельными средами определённого состава при температуре и времени инкубации, определяемыми условиями эксплуатации данного вида упаковочного материала (прилож. 1, 2).

3.9. Для материалов, предназначенных для упаковки одного определённого вида продукта или ряда однородных по составу и свойствам продуктов, состав модельной среды должен быть максимально прибли-

жен по своим параметрам (pH, ионная сила, полярность) к составу целевого продукта. Рекомендуемые составы модельных сред для ряда распространённых продуктов приведены в табл. (прилож. 3).

3.10. Для производимых в Российской Федерации или импортируемых упаковочных материалов, выводимых на рынок в качестве продукции широкого назначения (бытовые упаковочные материалы для горячих и холодных пищевых продуктов, одноразовая посуда, коммерчески доступная тара) модельные среды для оценки миграции должны выбираться с учётом максимального разнообразия продукции, заключаемой в упаковочный материал данного вида. На практике рекомендуется пользоваться ограниченным набором четырёх модельных сред, соответствующих наиболее распространённым группам пищевых продуктов (прилож. 4).

3.11. При приготовлении модельных сред необходимо использовать дистиллированную или деионизованную воду и химические реактивы квалификации хч или осч, соответствующие требованиям ГОСТ 6709—72; ГОСТ 61—75; ГОСТ 4233—77; ГОСТ Р51652—2000; ГОСТ 908—2004; ГОСТ 490—2006; ГОСТ Р 52465—2005. Допускается также применение эквивалентных по показателям качества импортных реактивов квалификации Analytical grade, имеющих сертификаты соответствия от производителя. После растворения реактивов модельные среды (за исключением сред на основе растительного масла) подвергают дополнительной очистке от эндогенных микро- и наночастиц путем ультрафильтрации через мембраны с размером пор не более 5 нм.

3.12. Образцы тестируемого упаковочного материала нарезают на фрагменты точно определённого размера, которые двукратно ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой, после чего немедленно помещают в модельные растворы.

Примечание: без предварительного ополаскивания (в сухом виде) исследуют упаковочные материалы на основе ацетата целлюлозы (целлофана) и других гидрофильных (набухающих) полимеров, а также образцы, для которых в качестве модельной среды применяется растительное масло.

Обработка модельными растворами проводится при определённом времени экспозиции (прилож. 1), температурном режиме (прилож. 2) и с учётом всей поверхности образца, контактирующей с модельным раствором. Эту поверхность рассчитывают по обычным геометрическим формулам. При использовании плёнок с двумя рабочими поверхностями величина расчётной площади поверхности плёнки, вносимой в модельную среду, должна быть удвоена.

3.13. Соотношение между объёмом модельного раствора и поверхностью тестируемого упаковочного материала составляет 1 $см^3$ раствора

на 2 $см^2$ поверхности. Возможно исследование упаковок в виде тары путём помещения в неё модельных сред в соответствующих условиях.

3.14. Инкубацию образцов с модельными средами проводят при непрерывном перемешивании (встряхивании) последних с помощью магнитной мешалки или лабораторного встряхивателя (вортекса).

3.15. По окончании инкубации модельную среду отделяют от образца упаковочного материала, перемешивают и направляют на анализ мигрировавшего наноматериала.

3.16. Качественную идентификацию и количественное определение наноматериала в составе модельной среды проводят с помощью аттестованных, стандартизованных методик, как описано в главе V.

3.17. При недостаточной для выявления и количественного определения концентрации наноматериала в модельных средах они могут быть подвергнуты дополнительному концентрированию. С этой целью рекомендуются методы вакуумного упаривания раствора в лабораторном роторном испарителе или ультрафильтрации через мембрану с задерживаемой молекулярной массой более 5 килоДальтон.

3.18. При определении миграции наночастиц из упаковочного материала в жидкие модельные среды в обязательном порядке выполняют контрольную пробу. Контрольная проба представляет собой модельную среду, взятую в том же объёме, что и при обработке упаковочного материала, и подвергнутую всем последовательным процедурам обработки в его отсутствии. При обнаружении в контрольной пробе анализируемого наноматериала, величину его миграции в опытную пробу корректируют с учётом данного фонового значения.

3.19. Миграцию компонента из упаковочного материала рассчитывают по соотношению:

$$m = \frac{c}{V}, \text{ где}$$

m – миграция ($мг/дм^3$);

c – количество аналита (мг), обнаруженное в аликвоте объёмом V ($дм^3$).

При представлении результатов тестирования в отчёте полученный результат рекомендуется сравнивать с соответствующим нормативом для содержания традиционного аналога изучаемого наноразмерного компонента (при наличии такового норматива) в соответствии с ГН 2.1.5.1315—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» и ГН 2.1.5.2307—07 «Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». При исследова-

нии материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, оценку проводят в соответствии с ГН 2.3.3.972—00 «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами».

IV. Идентификация и количественное определение наночастиц, мигрировавших из упаковочных материалов

4.1. При идентификации наночастиц и наноматериалов, мигрировавших из упаковочных материалов, необходимо использовать данные о составе и свойствах наноразмерного компонента, предоставляемые изготовителем продукции. При отсутствии таких данных идентификация может быть выполнена лабораторией, проводящей экспертное исследование, самостоятельно.

4.2. Идентификация наночастиц и наноматериалов в составе твёрдых пищевых продуктов, твёрдых поглотителей и жидких модельных сред может быть проведена с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии с дополнительными опциями (дифракция электронов в выбранной области, СХПЭЭ). Исследования проводят в соответствии с методиками, содержащимися в методических рекомендациях по электронно-микроскопическому анализу наноматериалов, утверждённых в установленном порядке.

4.3. Параметрами, подлежащими определению при электронно-микроскопической идентификации наноматериала, являются:

- химический состав нанодисперсной фазы;
- фазовый состав нанодисперсной фазы (кристаллическая/аморфная фаза);
- размер частиц;
- форма частиц.

Процедура идентификации состоит в сравнении показателей, определённых для мигрировавшего материала (вид частиц на электронной микрофотографии, средний размер частиц и распределение по размеру, положение максимумов поглощения в СХПЭЭ, наличие и положение рефлексов на электронограмме группы частиц) с соответствующими характеристиками, определёнными для образца наноматериала, предоставленного производителем (поставщиком) продукции или, при его отсутствии, для стандартного образца наноматериала данного вида, аттестованного в установленном порядке.

4.4. Для жидких модельных сред на основе растворов этилового спирта и органических кислот в дистиллированной воде для определения содержания количества наночастиц допустимо также применение

атомно-силовой микроскопии. В этом варианте аликвота контактировавшей с упаковочным материалом жидкости объемом 10 мкл наносится на подложку из слюды, сушится на воздухе при комнатной температуре и затем анализируется в атомно-силовом микроскопе класса Ntegra, Solver Next с кантилевером (Visker) или в аналогичном, имеющем радиус кривизны иглы порядка 1 нм. Число анализируемых изображений и методы их обработки принимаются теми же, что и в варианте просвечивающей электронной микроскопии.

4.5. Количественный состав наноматериала в составе образцов определяют методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (MS-ICP). При проведении анализов следует использовать квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой. Определение проводят путём измерения содержания маркёрных для данного наноматериала химических элементов после внесения поправок на возможные эффекты со стороны полиатомных интерференций. При выборе маркёрного химического элемента, подлежащего определению, следует ориентироваться на данные таблицы (прилож. 5). При расчёте содержания определяемого наноматериала в анализируемом образце вводят поправочный коэффициент, учитывающий процентное содержание индикаторного элемента в изучаемом наноматериале. Поправочный коэффициент устанавливают расчётным методом, ориентируясь на химическую брутто-формулу наноматериала, предоставляемую производителем (поставщиком) в соответствии с п. 2.11.3.

В случае сложного или неопределённого состава исследуемой нанодисперсной фазы поправочный коэффициент может быть установлен экспериментально, путём элементного анализа методом MS-ICP образца наноматериала, предоставляемого производителем (поставщиком) упаковочного материала.

Подготовка к анализу методом ICP-MS проб водных, водно-солевых и водно-органических экстрактов тестируемых образцов осуществляется методом сухой минерализации согласно ГОСТ 26929—94 «Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб». Подготовка к анализу проб растительного (подсолнечного) масла, обработанного тестируемыми упаковочными материалами, осуществляется также в соответствии с ГОСТ 26929—94 методом «мокрой» (кислотной) минерализации. Во всех случаях при проведении анализа наночастиц в целях повышения точности и воспроизводимости анализа, сокращении возможных потерь анализируемых наноматериалов рекомендуется пользоваться системой микроволновой пробоподготовки.

Приложение 1
(рекомендуемое)

Время экспонирования образца упаковочного материала при оценке миграции наночастиц в зависимости от условий его эксплуатации

№№ п/п	Наиболее вероятное время контакта материала с продуктом	Время экспонирования модельной средой
1	Менее 10 минут	2 часа
2	10 минут—2 часа	1 сутки
3	2—48 часов	3 суток
4	Более 2 суток	10 суток
5	То же, для металлических консервных банок	Автоклавирование 121 °С 1 час + выдержка 10 суток
6	Более 2 суток для тары стерилизованных продуктов	Автоклавирование 121 °С 2 часа + выдержка 10 суток

Приложение 2
(рекомендуемое)

Температурные режимы исследования миграции наночастиц из упаковочных материалов

№№ п/п	Условия эксплуатации	Температурный режим тестирования
1	Хранение при температуре окружающей среды	20 °С*
2	Контакт с горячей пищей	заливают водой при 80 °С, затем выдерживают при комнатной температуре
3	Затаривание горячих продуктов	заливают водой при 80 °С, затем выдерживают при комнатной температуре
4	Тепловая стерилизация	121 °С в автоклаве*
5	Формы для выпечки	кипячение в течение часа

* время обработки приведено в приложении 1 к настоящим методическим указаниям.

Приложение 3
(рекомендуемое)

Состав модельных сред, предназначенных для тестирования миграции наночастиц из упаковочных материалов в отдельные пищевые продукты

№№ п/п	Наименование продукта	Состав модельного раствора
1	Мясо, рыба свежие	0,3 % раствор молочной кислоты по ГОСТ 490—2006 в дистиллированной воде по ГОСТ 6702—72
2	Мясо, рыба солёные и копчёные	5 % раствор NaCl по ГОСТ 4233—77 в дистиллированной воде
3	Молоко, молочные и кисломолочные напитки и молочные консервы	0,3 и 3 % раствор молочной кислоты в дистиллированной воде
4	Колбаса варёная, консервы: мясные, рыбные, овощные; овощи маринованные и квашеные, томат-паста	2 % раствор NaCl с 2 % уксусной кислоты по ГОСТ 61—75 в дистиллированной воде
5	Фрукты, ягоды, фруктово-овощные соки, консервы фруктово-ягодные, безалкогольные напитки, пиво	2 % раствор лимонной кислоты по ГОСТ 908—2004 в дистиллированной воде
6	Слабоалкогольные напитки, вина	2 % раствор лимонной кислоты, 20 % раствор этилового спирта по ГОСТ Р1652—2000 в дистиллированной воде
7	Водки, коньяки	40 % раствор этилового спирта в дистиллированной воде
8	Спирт пищевой, ликёры, ром	Этиловый спирт (96 %)
9	Готовые блюда и горячие напитки (чай, кофе, молоко и др.)	1 % раствор уксусной кислоты в дистиллированной воде
10	Жиры, растительные масла, маргарин, майонез	Подсолнечное масло

Приложение 4
(рекомендуемое)

Жидкие модельные среды для тестирования миграции наночастиц из бытовых упаковочных материалов пищевого назначения, универсальной пищевой посуды и коммерчески доступных тарных материалов

Модельная среда	Состав
Среда инкубации № 1	Дистиллированная вода
Среда инкубации № 2	Дистиллированная вода (90 % по объёму), спирт этиловый (10 % по объёму)
Среда инкубации № 3	Дистиллированная вода (50 % по объёму), спирт этиловый (50 % по объёму)
Среда инкубации № 4	Подсолнечное масло

Приложение 5
(справочное)

Список наноматериалов, приоритетных для существующих видов упаковочных материалов пищевой продукции и их перспективных аналогов, и соответствующие им маркёрные химические элементы при определении методом MS-ICP

№№ п/п	Тип наноматериала	Индикаторный химический элемент	Предел обнаружения, мг/кг образца	Содержание индикаторного элемента в наноматериале, % *
1	Наночастицы серебра	Ag	1×10^{-6}	более 99
2	Наночастицы диоксида титана (анатаз, рутил)	Ti	1×10^{-6}	59,9
3	Наночастицы диоксида кремния (кварц, кремнезём)	Si	5×10^{-6}	не более 46,8
4	Наночастицы оксида алюминия	Al	1×10^{-6}	52,9
5	Наночастицы глин	Al	1×10^{-6}	20,9
6	Наночастицы оксида цинка	Zn	1×10^{-6}	78,4
7	Наночастицы оксида железа	Fe	1×10^{-6}	не более 77,7
8	Одностенные углеродные нанотрубки**	Fe Co Ni Cu	1×10^{-6}	не более 3

Примечания:

* для уточнения показателя рекомендуется проведение элементного анализа образца наночастиц, предоставленного производителем (поставщиком) упаковочного материала;

** представлены данные для легирующих микроэлементов-катализаторов.

Приложение 6
(справочное)

Краткая характеристика наночастиц и наноматериалов, применяемых в упаковке сельскохозяйственного сырья и пищевой продукции

Ведущей по объёму производства сферой применения нанотехнологий в производстве упаковочных материалов для пищевой промышленности является производство наноматериалов, увеличивающих сроки годности продуктов. Согласно прогнозным оценкам доля таких материалов в общем массиве применяемых упаковочных материалов будет составлять к 2015 году не менее 25 %.

Увеличение сроков годности пищевых продуктов при использовании нанотехнологий достигается за счёт повышения барьерных функций тары в двух основных аспектах: а) снижение воздействия УФ-излучения на продукт (за счет введения в упаковочный материал наночастиц, поглощающих УФ-излучение) и б) повышение газобарьерных свойств упаковочного материала (снижении проницаемости для газов).

Плёнки органических полимеров, модифицированные наночастицами диоксида титана (TiO_2) размером 10—25 нм, характеризуются практически равномерным поглощением УФ-лучей в ближней (290—350 нм) и дальней (250—290 нм) области.

В целях придания упаковочным материалам газобарьерных свойств предлагается использование наноглин для модификации полимерных плёнок из полиэтилентерефталата. Достигаемый эффект базируется на эффекте значительного удлинения пути диффузии молекул газов в упаковочном материале. Частицы наноглин, являющиеся в химическом отношении алюмосиликатом (близкий химический аналог каолина), представляют собой пластинки диаметром около 1 мкм и толщиной порядка 1 нм. Ламинарное расположение этих пластинок в массиве полимерного нанокомпозита позволяет данному материалу препятствовать процессам диффузии молекул O_2 из внешней среды в продукт, что способствует предохранению от перекисного окисления такие продукты, как, например, растительные масла, и молекул CO_2 из продукта во внешнюю среду, что увеличивает длительность сохранения газированных безалкогольных напитков и пива. Имеются разработки композитных барьерных упаковочных материалов на основе наноглин и крахмала, характерным свойством которых является лёгкая биодеградация в окружающей среде,

что позволяет в значительной мере снять существующую проблему утилизации упаковочных материалов.

Новыми полезными свойствами могут обладать упаковочные материалы со встроенными наноинкапсулированными антиоксидантами, противомикробными препаратами, ферментами, молекулярными кислородными и CO_2 насосами. Основным материалом, применяемым для наноинкапсулирования, являются органические полимеры.

Предлагается также включение в полимерные упаковочные материалы в качестве модификаторов соответствующим образом наноструктурированных или наноинкапсулированных пищевых или вкусоароматических добавок в целях улучшения или сохранения органолептических показателей пищевого продукта (запах, вкус, цвет). Введённые наноструктурированные добавки могут постепенно мигрировать из упаковочного материала в продукт, способствуя поддержанию его привлекательных органолептических свойств в течение более длительного времени, чем при применении тары обычного типа.

С целью увеличения сроков хранения пищевой продукции и повышения безопасности её использования предлагается применять при упаковке наночастицы веществ, обладающих антимикробным (бактерицидным или бактериостатическим) действием. Предполагается, что применение этих материалов в наноструктурированном виде не исключает миграции определённого количества антисептика из упаковочного материала в поверхностный слой предохраняемого продукта или в его объём (если речь идёт о жидкости). Для этих целей возможно использование наночастиц серебра и оксида цинка, антимикробный эффект которых в настоящее время хорошо изучен.

Отдельной областью применения нанотехнологий является производство съедобных упаковочных материалов. Предполагается, что многие продукты (такие как фрукты, овощи, сыры и пр.) могут предохраняться от порчи и высыхания путём их покрытия тонкими плёнками восков или парафинов, представляющих собой разрешенные пищевые добавки Е908—Е910 и Е905 (а также их модификации). Значительное количество материала покрытия при этом может попадать в организм, что рассматривается как нежелательное явление. Использование плёнок нанометровой толщины позволяет снизить количество поглощаемых восков или парафинов как минимум на порядок, и соответственно снизить наносимый вред потребителю. Органические плёночные покрытия нанометровой толщины могут применяться на таких видах продуктов, как хлебобулочные изделия, фрукты и ягоды, кондитерские изделия.

В настоящее время интенсивно развивается область использования в упаковочных материалах наномаркеров и наноиндикаторов с целью доведении до потребителя информации о соответствии продукта требуемым показателям (особенно показателям безопасности). Это информирование должно осуществляться наглядным образом (например, изменением цвета определённых меток, наносимых при упаковке) и не требовать специального оборудования, то есть информацию с метки сможет легко снимать конечный потребитель или продавец розничной сети. Наномаркеры могут контролировать температуру хранения, степень воздействия УФ-излучения, влажность воздуха при хранении, появление микробной контаминации. Принцип их действия базируется на применении сенсоров, представляющих собой гибридные наноструктуры, включающие антитела, ферменты и неорганические наноматериалы, такие, как углеродные нанотрубки.

Другим аспектом использования наномаркеров является изготовление уникальных этикеток, позволяющих, например, проще и лучше отследить путь сырья, полуфабриката, конечного продукта, а также эффективнее бороться с контрафактными товарами. В качестве приоритетных объектов наноиндустрии, используемых при маркировке пищевых продуктов, следует рассматривать наноструктурированные органические полимеры, их гибридные структуры с биополимерами и углеродные нанотрубки.

Таким образом, приоритетными наноматериалами при упаковке пищевых продуктов следует признать наночастицы диоксида титана, наночастицы серебра, наночастицы оксида цинка, наноглины, наноструктурированные органическиие полимеры, углеродные нанотрубки.

Приложение 7
(справочное)

Термины и определения

Безопасность продукции, процессов производства, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации – состояние, при котором отсутствует недопустимый риск, связанный с причинением вреда жизни или здоровью граждан, имуществу физических или юридических лиц, государственному или муниципальному имуществу, окружающей среде, жизни или здоровью животных и растений.

Маркировка – информация в виде надписей, цифровых, цветовых и условных обозначений, наносимая при упаковке на этикетку или ярлык для обеспечения идентификации и ускорения обработки при погрузочно-разгрузочных работах, транспортировании и хранении.

Наноматериалы – материалы и продукция, существенным компонентом, определяющим их свойства и назначение, являются входящие в их состав наночастицы.

Нанотехнологии – совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм хотя бы в одном измерении, и в результате этого получившие принципиально новые качества, позволяющие осуществить их интеграцию в полноценно функционирующие системы большого масштаба.

Наночастицы – частицы, линейные размеры которых по каждому из трех измерений более 1 и менее 100 нм.

Продукция наноиндустрии (синоним: нанотехнологическая продукция) – продукция и изделия, произведенные с использованием нанотехнологий и наноматериалов, и (или) содержащие наночастицы.

Риск (риски) – вероятность наступления вредных (неблагоприятных) последствий в результате воздействия рассматриваемого фактора на организм человека, домашних и сельскохозяйственных животных, культурные растения, компоненты природных биоценозов, окружающую среду в целом.

Тара – основной элемент упаковки, предназначенный для размещения продукции.

Упаковка – средство или комплекс средств, обеспечивающих защиту продукции от повреждения и потерь, окружающей среды от загрязнений, а также обеспечивающих процесс обращения продукции.

Упаковочный материал – материал, предназначенный для упаковки, изготовления тары, и вспомогательных упаковочных средств.

Приложение 8
(справочное)

Нормативные ссылки

1. Закон Российской Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»

2. Федеральный закон Российской Федерации от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании».

3. Федеральный закон Российской Федерации от 30 марта 1999 г. № 52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения».

4. Федеральный закон Российской Федерации от 2 января 2000 г. № 29-ФЗ «О качестве и безопасности пищевых продуктов».

5. Федеральный закон Российской Федерации от 10.01.2002 № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды».

6. Постановление Правительства Российской Федерации от 22 ноября 2000 г. № 883 «Об организации и проведении мониторинга качества, безопасности пищевых продуктов и здоровья населения».

7. Постановление Правительства Российской Федерации от 2 февраля 2006 г. № 60 «Об утверждении Положения о проведении социально-гигиенического мониторинга».

8. Постановление Правительства Российской Федерации от 21 декабря 2000 г. № 987 «О государственном надзоре и контроле в области обеспечения качества и безопасности пищевых продуктов».

9. Постановление Правительства Российской Федерации от 21 декабря 2000 г. № 988 «О государственной регистрации новых пищевых продуктов, материалов и изделий».

10. Постановление Правительства Российской Федерации от 30.06.2004 № 322 «Об утверждении Положения о Федеральной службе в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека».

11. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 23 июля 2007 г. № 54 «О надзоре за продукцией, полученной с использованием нанотехнологий и содержащей наноматериалы».

12. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 31 октября 2007 г. № 79 «Об утверждении Концепции токсикологических исследований, методологии оценки риска, методов идентификации и количественного определения наноматериалов».

13. Административный регламент Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека исполнения государственной функции по государственной регистрации впервые

внедряемых в производство и ранее не использовавшихся химических, биологических веществ и изготовляемых на их основе препаратов, потенциально опасных для человека (кроме лекарственных средств); отдельных видов продукции, представляющих потенциальную опасность для человека (кроме лекарственных средств); отдельных видов продукции, в том числе пищевых продуктов, впервые ввозимых на территорию Российской Федерации. Утверждён приказом Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 19 октября 2007 г. № 657.

14. Приказ Министерства здравоохранения Российской Федерации от 19 июня 2003 г. № 267 «Об утверждении Правил лабораторной практики» (зарегистрирован Минюстом России 25.06.2003 № 4809).

15. Приказ Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека от 19 июля 2007 г. № 224 «О санитарно-эпидемиологических экспертизах, обследованиях, исследованиях, испытаниях и токсикологических, гигиенических и иных видах оценок» (зарегистрирован Минюстом России 20.07.2007 № 9866).

16. СанПиН 2.3.2.1078—01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов» (утв. постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 14.11.2001 № 36).

17. СанПиН 1.2.2353 08 «Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности» (утв. постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 21.04.2008 № 27).

18. ГН 2.3.3.972—00 «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами», утв. постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации, 2000 г.

19. ГН 2.1.5.2307—07 «Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» (утв. постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации 19 декабря 2007 г.).

20. ГН 2.1.5.1315—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 27 апреля 2003 г.)

21. МУ 1.2.2520—09 «Токсиколого-гигиеническая оценка безопасности наноматериалов» (утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 05.06.2009).

22. МР 1.2.2522—09 «Выявление наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека» (утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 01.07.2009).

23. МР 1.2.2566—09 «Оценка безопасности наноматериалов in vitro и в модельных системах in vivo» (утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 29.12.2009).

24. Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами. М.: МЗ СССР, 1972.

25. ГОСТ 30333—2007 «Паспорт безопасности химической продукции. Общие требования».

26. ГОСТ 12.1.007—76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».

27. ГОСТ 6709—72 «Вода дистиллированная. Технические условия».

28. ГОСТ 61—75 «Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия».

29. ГОСТ 4233—77 «Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия».

30. ГОСТ Р51652—2000 «Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия».

31. ГОСТ 908—2004 «Кислота лимонная моногидрат пищевая. Технические условия».

32. ГОСТ 490—2006 «Кислота молочная пищевая. Технические условия».

33. ГОСТ Р 52465—2005 «Масло подсолнечное. Технические условия».

34. ГОСТ 12026—76 «Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия».

35. ГОСТ 9412—93 «Марля медицинская. Общие технические условия».

36. ГОСТ 17527—2003 «Межгосударственный стандарт. Упаковка. Термины и определения».

37. ГОСТ 26929—94 «Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов».

Приложение 9
(справочное)

Обозначения и сокращения

ГН	Гигиенические нормативы
ДСД	Допустимая суточная доза
МНД	Максимальная недействующая доза
МР	Методические рекомендации
МС-ИСП	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
МУ (МУК)	Методические указания
ПАВ	Поверхностно-активное вещество
СанПиН	Санитарные правила и нормы
СХПЭЭ	Спектр характеристических потерь энергии электронов
УФ	Ультрафиолетовое излучение
IUPAC	Международный союз чистой и прикладной химии
MS-ICP	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Порядок и методы проведения контроля миграции наночастиц из упаковочных материалов

Методические указания
МУ 1.2.2637—10

Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 23.09.10

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,75

Тираж 200 экз. Заказ 72

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

gost.e-ecolog.ru