

Л.А.Р.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКЕ КРЕМНИОРГАНИЧЕСКИХ И ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКЕ КРЕМНИОРГАНИЧЕСКИХ И ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ, ПРИНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГИТЕРАОС
ПРОЦЕССАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 1000°С

ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора
Информационный ресурс

Методические указания предназначены для использования: институтами гигиенического и технического профиля, а также санитарно-эпидемиологическими станциями, осуществляющими гигиеническую оценку изделий, покрытых кремнийорганическими и фторорганическими полимерами, в функциях контроля качества выпускаемого санитарного надзора за выпуском изделий, покрытых кремнийорганическими и фторорганическими полимерами.

Методические указания предназначены для использования: институтами гигиенического и технического профиля, а также санитарно-эпидемиологическими станциями, осуществляющими гигиеническую оценку изделий, покрытых кремнийорганическими и фторорганическими полимерами, в функциях контроля качества выпускаемого санитарного надзора за выпуском изделий, покрытых кремнийорганическими и фторорганическими полимерами.

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель Главного Государственного санитарного врача Союза ССР



В.Е.Ковшилов

1984 г.

№ 3043-84

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по гигиенической оценке кремнийорганических и фторорганических покрытий, предназначенных для использования в пищевой промышленности при температуре выше 100°C

ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические и фторорганические полимеры находят все более широкое применение в пищевой промышленности в качестве антиадгезионных покрытий, предотвращающих прилипание сырья, полуфабрикатов и пищевых продуктов к поверхности форм и оборудования. Особенно перспективны они для использования при высоких температурах.

Хотя эти материалы являются термостойкими, не исключена возможность загрязнения продуктов питания незаполимеризовавшимися мономерами, загрязнителями исходного сырья, а также продуктами деструкции полимера, которые могут образоваться при высоких температурах.

С целью профилактики возможного неблагоприятного воздействия на человека новые полимерные материалы подлежат гигиенической оценке и могут быть использованы для контакта с пищевыми продуктами только с разрешения Главного санитарно-эпидемиологического управления Минздрава СССР.

В настоящее время основным руководящим материалом при гигиенической оценке полимерных материалов является "Инструкция

ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора
Информационный ресурс

по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами" № 880-71.

Однако данная инструкция не предусматривает методические особенности исследования кремнийорганических и фторорганических полимерных покрытий, вытекающие из условий применения их при температурах, превышающих 100°.

Между тем, при высоких температурах не исключена возможность термоокислительной деструкции кремнийорганических (полиорганосилоксанов) и фторорганических (фторопластов) покрытий с выделением вредных для здоровья веществ.

Настоящие методические указания составлены с учетом этих особенностей и служат для использования при гигиенической оценке изделий, покрытых фторорганическими и кремнийорганическими полимерными материалами, предназначенных для использования в пищевой промышленности при температуре выше 100°^{х)} и при текущем санитарном надзоре за выпуском таких изделий.

1. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ИЗДЕЛИЯМ

1.1. Поверхность изделий должна быть чистой, ровной, с тонким сплошным слоем покрытия, без значительных наплывов /для кремнийорганических покрытий допускается незначительная шероховатость/.

1.2. Покрытие должно обладать высокой химической и термической стойкостью, не отторгаться и не изменять своего внешнего вида при воздействии модельных сред и при нагревании до температуры, превышающей на 50°С рабочую температуру.

^{х)} Изделия, покрытые фторорганическим и кремнийорганическим полимерным материалом, в дальнейшем именуется "изделия".

1.3. При контакте с модельными средами покрытие не должно придавать им постороннего запаха и привкуса интенсивностью более I балла.

1.4. Из изделий не должны выделяться в контактирующие модельные среды химические вещества в количествах, превышающих действующие нормативы (ДКМ).

1.5. Покрытие должно наноситься только на материалы, разрешенные Министерством здравоохранения СССР для контакта с пищевыми продуктами.

2. ПОРЯДОК НАПРАВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ НА ИССЛЕДОВАНИЕ

2.1. Для гигиенической оценки изделий заинтересованные организации представляют не менее 10 изделий, изготовленных по рецептуре и технологии, которые будут использованы при массовом /промышленном/ производстве, а также не менее 100 пластин размером 25 мм x 50 мм, покрытых со всех сторон исследуемым материалом по той же рецептуре и технологии, что и изделия^{х)}.

Одновременно с образцами заинтересованные организации представляют следующие сведения:

- Наименование покрытия, его рецептуру с перечнем всех ингредиентов, входящих в его состав. Нормативно-техническую документацию на покрытие и отдельные ингредиенты.

- Наименование и марку материала, на который нанесено покрытие, а также ГОСТ, ОСТ, ТУ или другую нормативно-техническую документацию на него. Номер и дату разрешения Минздрава СССР на использование этого материала для контакта с пищевыми продуктами.

^{х)} В случае необходимости количество изделий и пластин, необходимых для исследования, может быть увеличено.

- Технологическую инструкцию нанесения покрытия с указанием времени и температур отдельных операций.

- Сведения о том, с какими пищевыми продуктами и при каких условиях предполагается использовать изделие / температура, время контакта и т.д./.

- Результаты испытаний, выполненных производственными лабораториями по настоящим Методическим указаниям, а также отчеты об опытах, если таковые проводились заинтересованными организациями.

- Режим мойки изделий.

- Предполагаемое время "работы" покрытия / через какое время предполагается нанесение нового покрытия?/.

- Норму расхода полимерного материала и толщину покрытия.

- Технологическую инструкцию по использованию изделий.

2.2. Для текущего санитарного контроля санэпидстанция в присутствии представителя предприятия-изготовителя изделий производит сбор образцов в количестве не менее 2 шт.

Предприятие-изготовитель изделий должен представить при этом следующие сведения:

- Наименование покрытия, её рецептуру с перечнем всех ингредиентов, входящих в его состав. ИТД на покрытие и отдельные ингредиенты.

- Наименование и марку материала подложки, на которую нанесено покрытие, а также ГОСТ, ОСТ, ТУ или другую нормативно-техническую документацию на него. Номер и дату разрешения Минздрава СССР на использование этого материала для контакта с пищевыми продуктами.

- Краткую технологию нанесения покрытия с указанием времени и температур отдельных операций.

- Дату изготовления изделий и номер партии.

3. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ

3.1. Образцы изделий и пластин моют водопроводной водой, имеющей температуру 40-45°, затем тщательно споласкивают дистиллированной водой и сушат на воздухе до полного удаления влаги.

3.2. Для получения вытяжек в изделия наливают модельные растворы, доведенные до кипения, покрывают стеклом и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 90°. Одновременно в аналогичных условиях, но в стеклянной посуде, выдерживаются контрольные модельные растворы.

Экспозиция устанавливается в зависимости от длительности контакта исследуемого покрытия с пищевым продуктом, как указано в "Инструкции по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами" № 880-71. Выбор модельных растворов производится также согласно данной инструкции.

3.3. После термостатирования образцы извлекают из сушильного шкафа, объем их доводят соответствующими модельными средами до первоначального. Полученные вытяжки переливают в колбы с притертыми пробками.

3.4. Из образцов пластин с антиадгезионным покрытием получают комбинированную вытяжку, содержащую как водорастворимые соединения так и летучие вещества, миграция которых возможна из покрытия при температуре эксплуатации изделий на практике / с некоторой агравацией/. При этом используются следующие приборы и оборудование:

- Широкгорлая колба с насадками № 1 и № 2;
- электронагревательный прибор, терморегулируемый;
- воздуходувка /или аспиратор/;
- термометры стеклянные ртутные лабораторные /ГОСТ 215-73/;

или электроконтактные /ГОСТ 9871-75/.

- поглотители Петри;
- поглотители с пористой пластинкой № 1

3.4.1. Для получения вытяжки из пластин используется специальная установка, представляющая широкогорлую емкость /колбу/, снабженную двумя сменными насадками и системой поглотителей.

Установка с насадкой № 1 служит для улавливания летучих веществ. Насадка имеет две отводные трубки с кранами для протягивания воздуха. Длинная трубка не должна доходить до дна емкости на 0,5 - 0,7 см.

Термометр в насадке закрепляется при помощи шлифа или помещается в отросток, который не доходит до дна емкости на 0,5 см.

Насадка № 2 представляет обратный 5 - 6-шариковый холодильник и используется для улавливания водовываемых соединений.

Установка с насадкой № 1 показана на рис. 1, а с насадкой № 2 - на рис. 2.

3.4.2. Подготовка установки к работе. В три поглотителя Петри наливают по 10 см³: концентрированной серной кислоты /1-й поглотитель 10% раствор едкого натрия, содержащего 4% марганцевокислого калия /2-й поглотитель/ и дистиллированную воду /3-й поглотитель/. Поглотители соединяют между собой, а последний - к верхней части длинного отростка насадки. Эти растворы предназначены для очистки поступающего в емкость воздуха.

Три поглотителя с пористой пластинкой заполняют по 10 см³ модельного раствора и соединяют между собой. Первый поглотитель с модельным раствором присоединяют к короткой трубке насадки № 1, а последний - к воздуходувке /или аспиратору/.

24 пластины, подготовленные согласно п. 3.1 помещают в емкость и закрывают её насадкой № 1. Емкость помещают в нагревательный прибор так, чтобы она не касалась стенок и дна термонагревателя.

После того как все части установки будут соединены, образец нагревают, включают воздуходувку /или аспиратор/ и открывают краны: сначала между поглотителями с модельным раствором и емкостью, затем - между емкостью и поглотителями, служащими для очистки поступающего воздуха.

Воздух из емкости аспируется со скоростью 0,5 дм³/мин. Отсчет времени ведется с момента нагрева образца до заданной температуры.

Температура и продолжительность нагревания устанавливается согласно режиму эксплуатации изделия на практике с аэрацией температуры на 50°С.

После окончания аспирации краны закрывают в обратном порядке. Воздуходувку /или аспиратор/ отключают. Модельный раствор из поглотителей переливают в колбу с притертой пробкой. Каждый поглотитель ополаскивают модельным раствором /по 5 см³/, который сливают в ту же колбу.

Затем в емкость с обратным холодильником наливают доведенный до кипения модельный раствор, закрывают насадкой № 2 и кипятят в течение 15 мин. с момента закипания раствора. Модельный раствор должен полностью покрывать пластины. Вытяжку /содержащую водовываемые вещества / сливают в колбу с модельными растворами из поглотителей /содержащими летучие соединения/. Образец 2 - 3 раза промывают новой порцией модельного раствора /примерно, по 40 - 50 см³/, которую сливают в ту же колбу. Вытяжку доводят модельным раствором до объема, при котором площадь поверхности образца и количество вытяжки будут находиться в соотношении 1 : 1.

4. ОБЪЕМ И ПОРЯДОК ИССЛЕДОВАНИЙ

Гигиеническая оценка изделий с целью решения вопроса о возможности использования их в пищевой промышленности предусматривает:

- органолептическое исследование образцов;
- органолептическое исследование вытяжек, полученных после контакта исследуемых образцов с модельными растворами;
- химические исследования вытяжек;
- токсикологические исследования на животных.

Текущий санитарный надзор включает:

- установление соответствия рецептуры и технологии нанесения покрытия, имеющемуся разрешению Минздрава СССР;
- органолептические исследования изделий.

4.1. Органолептические исследования.

4.1.1. Исследования начинают с визуального осмотра образца. Обращают внимание на состояние покрытия до- и после контакта его с модельными растворами.

При наличии отслоения покрытия, появления вздутия или коррозии подложки дальнейшие исследования не проводят, и образец в гигиеническом отношении признается неудовлетворительным.

4.1.2. При органолептических исследованиях вытяжек обращают внимание на появление осадка, мути, опалесценций, цвета, определяют интенсивность запаха, а в водных вытяжках и вкуса.

Интенсивность запаха, вкуса (привкуса) выражают в баллах /приложение I/.

4.1.3. Исследования органолептических показателей проводят согласно "Инструкции по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами" № 830-71.

4.2. ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫТЯЖЕК

4.2.1 В модельных средах, бывших в контакте с изделиями с антиадгезионным покрытием, могут содержаться незаполимеризовавшиеся мономеры, продукты деструкции, соли тяжелых металлов и другие ве-

щества, входящие в рецептуру покрытия.

4.2.2. Вытяжки, полученные после контакта модельных растворов с исследуемыми изделиями, следует анализировать на наличие химических веществ, являющихся лимитирующими, исходя из рецептуры покрытия.

4.2.3. Вытяжки, полученные из изделий с антиадгезионным покрытием на основе кремнийорганического соединения, содержащего метилные группы, подлежат исследованию на содержание формальдегида.

4.2.4. Вытяжки, полученные из изделий с антиадгезионным покрытием на основе кремнийорганического соединения, содержащего метилные и фенильные группы, исследуются на наличие фенола и формальдегида.

4.2.5. Вытяжки, полученные из изделий с адгезионным покрытием на основе фторопласта-4Д, анализируются на содержание органических и неорганических соединений фтора.

4.2.6. Если в рецептуру покрытия входят другие химические вещества, имеющие гигиеническое лимитирующее значение, то проводится определение и этих веществ.

4.2.7. Исследование модельных растворов на наличие в них веществ, имеющих лимитирующее гигиеническое значение, проводится утвержденными Министерством здравоохранения СССР методами /приложение 2/.

4.3. ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.3.1. Необходимость постановки хронического (10-12 мес.) токсикологического эксперимента с целью изучения биологического действия комплекса веществ, мигрирующих из покрытия, возникает только при гигиенической оценке новых видов покрытий.

4.3.2. Для хронического эксперимента отбирают здоровых интактных животных /чаще всего белых мышей и белых крыс/ обоего пола, которых перед началом опыта выдерживают на карантине в течение двух недель.

4.3.3. Опытные животные получают через поилки водные вытяжки из изделий с антиадгезионным покрытием. Контрольные животные содер-

жаты в тех же условиях и потребляют кипяченую охлажденную водопроводную воду.

4.3.4. Для выявления неблагоприятного воздействия комплекса химических веществ, поступающего с вытяжками, в продолжение всего эксперимента следует вести наблюдения за поведением и общим состоянием животных, их внешним видом, состоянием шерстного покрова, количеством выпиваемой жидкости. Не реже одного раза в неделю в первый месяц и один раз в месяц в дальнейшем необходимо определять массу тела.

4.3.5. В процессе эксперимента необходимо изучать функцию центральной нервной системы, печени, почек, морфологический состав периферической крови, активность ряда ферментов и т.д., исходя из особенностей токсического действия веществ, переходящих в вытяжку.

4.3.6. В случае отсутствия данных о полном химическом составе вытяжек или сведений о характере действия на организм животных отдельных веществ, переходящих в вытяжку, в хроническом токсикологическом эксперименте следует изучить функциональное состояние как можно большего количества органов и систем, а также отдаленные последствия и специфические виды действия.

4.3.7. Частота обследования животных — I раз в месяц.

4.3.8. После окончания эксперимента проводятся функциональные нагрузки. Животные забиваются декапитацией. Определяются массовые коэффициенты внутренних органов и проводятся гистоморфологические и гистологические исследования внутренних органов.

5. ОЦЕНКА ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ И ВЫДАЧА ЗАКЛЮЧЕНИЯ

5.1. При гигиенической оценке образцов изделий с антиадгезионным покрытием учитывают весь комплекс проведенных исследований: органолептических, химических, токсикологических.

5.2. Если изучаемые образцы не имеют запаха интенсивностью более

I балла, не изменяют под воздействием модельных растворов своего внешнего вида, модельные растворы после контакта с образцом не приобретают запаха и привкуса интенсивностью более I балла, содержание в вытяжках отдельных ингредиентов не превышает допустимых количеств миграции (приложение 3), а в случае проведения токсикологического эксперимента вытяжки не оказывают неблагоприятного действия на организм экспериментальных животных, образцы признаются удовлетворительными в гигиеническом отношении и пригодными к использованию по назначению.

5.3. Заключение с положительной оценкой образцов изделий направляется в Главное санитарно-эпидемиологическое управление Минздрава СССР для принятия решения о возможности использования изученного покрытия по назначению.

Приложение I

Определение интенсивности запаха и привкуса

Характеристика показателей	Проявление запаха и привкуса	Интенсивность запаха, привкуса, балл
Никакого запаха и привкуса	Отсутствие осязаемого запаха, привкуса	0
Очень слабый	Запах, привкус, обычно не замечаемые, не обнаруживаемые опытным дегустатором	1
Слабый	Запах, привкус, обнаруживаемые неопытным дегустатором, если обратить на них его внимание	2
Заметный	Запах, привкус, легко замечаемые и могущие вызвать неодобрительные ощущения	3
Отчетливый	Запах, привкус, легко обращающие на себя внимание и вызывающие отрицательные ощущения	4
Очень сильный	Запах, привкус, настолько сильные, что вызывают неприятные ощущения	5

Приложение 2

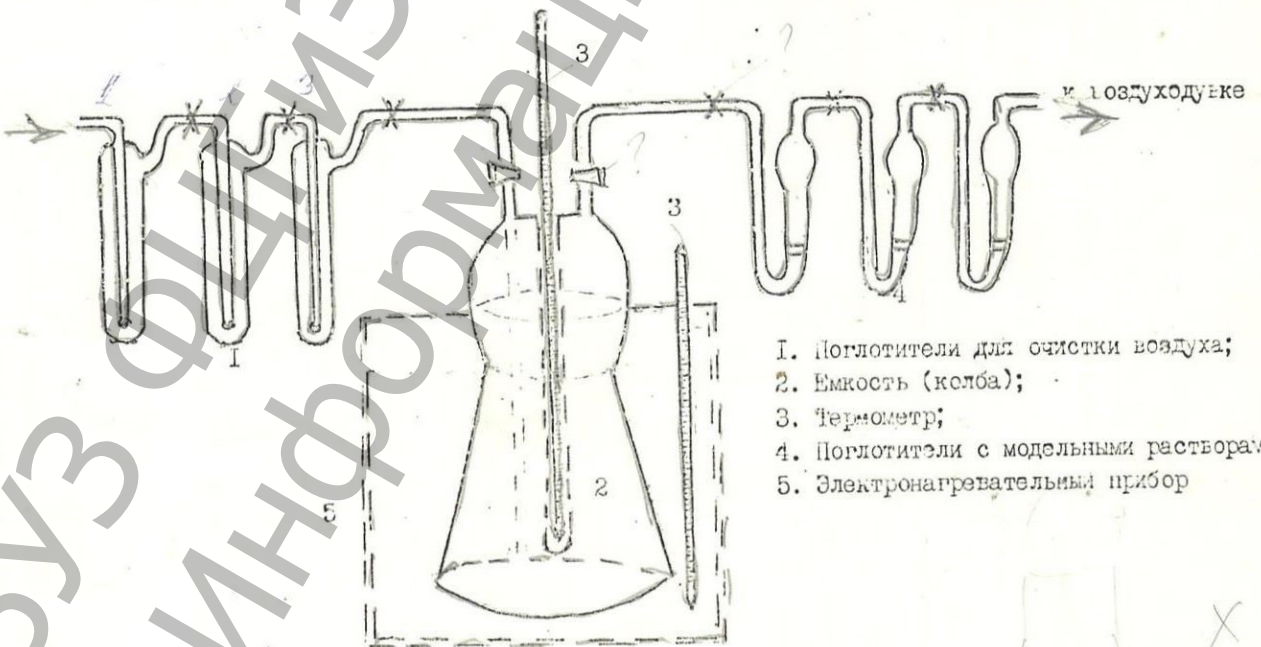
Основные методические материалы, которыми следует пользоваться при санитарно-химических исследованиях изделий с резины- и фторорганическими покрытиями.

- I. Инструкции по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, № 880-71.
 2. Методические рекомендации по определению формальдегида в водных вытяжках и модельных средах, № 1849-78.
 3. Определение формальдегида в вытяжках по реакции с хромотроповой кислотой /описание метода дано в Инструкции № 880-71/.
 4. Определение формальдегида методом тонкослойной хроматографии /описание метода дано в "Методических указаниях по гигиенической оценке лакированной консервной тары" № 2622-82/.
 5. Определение фенола по реакции с диазотированным п-нитроанилином /описание метода дано в Инструкции № 880-71/.
 6. Определение фенола методом тонкослойной хроматографии /описание метода дано в Методических указаниях № 2622-82/.
 7. Инструкция по определению органических соединений фтора в модельных растворах, имитирующих пищевые продукты, при гигиенической оценке изделий из фторопласта-4 и 4Д, № 1155-74.
 8. Методические рекомендации по определению дифенилпропана, а также некоторых фенолов в его присутствии при санитарно-химических исследованиях изделий из полимерных материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, № 1436-76.
 9. Методические рекомендации по спектрофотометрическому определению органических соединений фтора /фторуглеродов и фторкарбонновых кислот/ в водных вытяжках из фторопласта-4 и 4Д, № 1826-78.
 10. Методические указания по определению ионов свинца и цинка при санитарно-химических исследованиях полимерных материалов, № 1724-77.
- II. Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей.
ГОСТ 22648-77.

Приложение 3

Допускаемые количества нитреции / д.т.т. / основных веществ, выделенных из пропитки- и фторорганических покрытий и модельные среды

Наименование вещества	д.т.т., мг/дм ³
Фенол	0,001 (0,05)
Формальдегид	0,1
Фтор-ион + органические соединения фтора	0,5 / в сумме по фтору

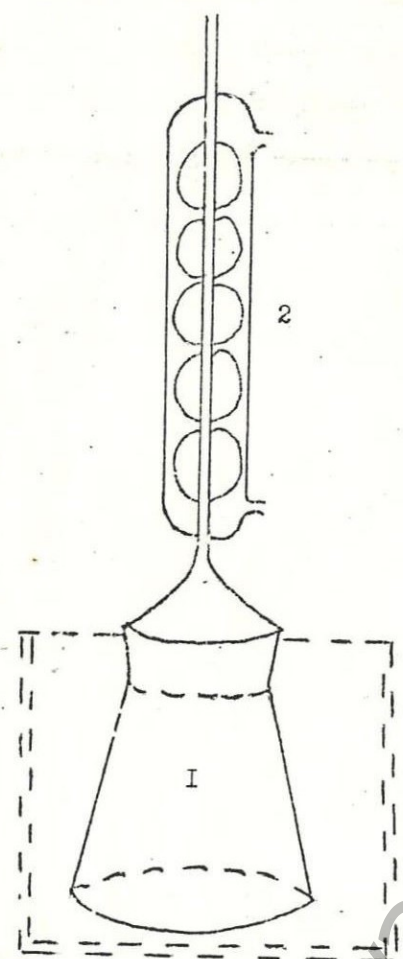


1. Поглотители для очистки воздуха;
2. Емкость (колба);
3. Термометр;
4. Поглотители с модельными растворами;
5. Электронагревательный прибор

Рис. 1. Схема установки для улавливания летучих веществ.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	стр.
Введение	I
1. Гигиенические требования к изделиям	2
2. Порядок направления образцов на исследование	3
3. Подготовка образцов к исследованию	5
4. Объем и порядок исследований	7
5. Оценка полученных данных и выдача заключения	10
6. Приложения	12



1. Емкость (колба)
2. Обратный холодильник

Рис. 2. Емкость с обратным холодильником для вымывания веществ.

ФБУЗ ФГИИЭ Роспотребнадзора
Информационный центр