

# Вредные вещества в пластиковой посуде

Доказательство наличия веществ, содержание которых контролируется согласно директиве WEEE (Утилизация отходов производства электрического и электронного оборудования), в контактирующих с пищей полимерных изделиях (food-contact articles – FCAs)



Рисунок 1: Аналитическое оборудование для анализа разнообразных примесей в пластиках методами XRF, ICP-OES, FT-IR, GC-MS

Объём отходов полимерных материалов неуклонно растёт вследствие непродолжительного времени использования многих технических потребительских товаров. Вот почему переработка полимерных и пластиковых отходов становится всё более и более актуальной задачей. Данный процесс должен быть организован надлежащим образом, в противном случае опасные вещества или материалы могут нанести вред окружающей среде или людям. Переработка полимерных веществ регламентируется в зависимости от их последующего использования. Соответственно, переработка полимеров для последующего производства изделий, контактирующих с пищей (далее FCAs), осуществляется особым образом.

Контроль за полимерными FCAs в Европейском Союзе осуществляется согласно нормам Еврокомиссии 10/2011 [1]. В качестве основного критерия оценки принято считать уровень миграции

нелетучих веществ, выделяющихся из материалов или FCAs. Исследования проводятся на модельных средах пищевых продуктов. В случае оливкового масла допустимое значение количества миграции химических веществ не должно превышать 10 мг с каждого квадратного дециметра.

Мигрирующие нелетучие вещества могут представлять собой мономеры, исходные вещества, олигомеры, красители, добавки или поверхностные добавки, т.е. всё, что составляет основу полимерных FCAs. Попадание их в пищу может повлечь за собой необратимые последствия. Под регулирование попадают также и другие исходные вещества, макромолекулы, полимерные добавки, включённые в так называемый «положительный список» разрешённых полимеров [2, 3].

Все перечисленные химические вещества были индивидуально оценены на токсичность и степень миграции в соответствии

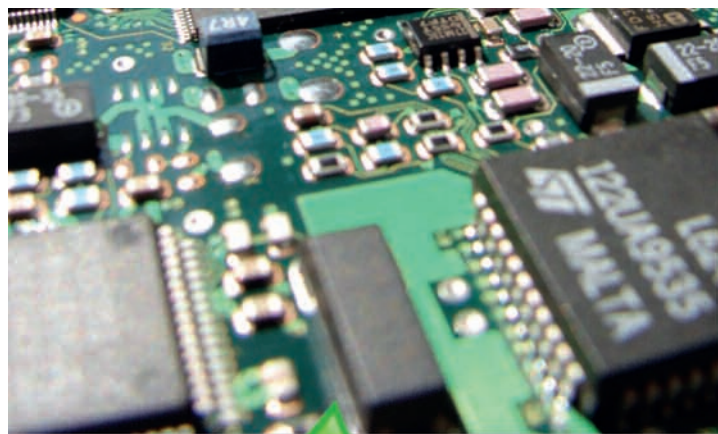


Рисунок 2. Возможно ли присутствие электронных отходов в полимерных изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами?

№	Образец	Цвет	Основной полимер <sup>а</sup>	Обнаруженные мономеры (пиролитическая ГХМС)	Макромолекулярные загрязнители <sup>а</sup>	Содержание брома <sup>б</sup> (мг/кг)	Обнаруженные BFRs <sup>с</sup>
1	Резак для яиц	Чёрный	PP/PE	4-этилциклогексан, стирол, α-метилстирол, бензойная кислота	HIPS/PBT или PET	57	TBBPA, decaBDE
2	Электрическая сковорода	Чёрный	PBT	1,4-бутадиен, 4-этилциклогексан, стирол, α-метилстирол	HIPS или ABS или SAN	5975	TBBPA, DBDPE
5	Крышка для термкружки	Чёрный	ABS	Метилметакрилат, бензойная кислота	PMMA/PBT или PET	504	TBBPA, decaBDE
10	Завинчивающаяся крышка для термкружки	Чёрный	PP/PE	Метилметакрилат, стирол, α-метилстирол	PMMA/PS или PBT или PET	—	—

Таблица 1. Результаты определения макромолекулярных загрязнителей, BFR и содержания брома в анализируемых образцах FCAs (выборка)

Примечания: <sup>а</sup>Основной полимер и возможные полимерные загрязнители были определены с помощью ИК-Фурье спектроскопии, а также аналитических данных, полученных с помощью пиролитической ГХМС. <sup>б</sup>Измерено с помощью РФА; “—” означает, что содержание элемента или соединения ниже предела обнаружения в 40 мг/кг. <sup>с</sup>Измерено с помощью термодесорбционной ГХМС.

с требованиями организации EFSA (Европейское управление по безопасности продуктов питания), которая определила допустимый уровень миграции компонентов FCA. Этот «положительный список» обновляется по мере получения новых токсикологических данных о веществах [2, 3].

### Исследуемые образцы

Проводили анализ десяти полимерных образцов FCA. Для анализа отбирали изделия, имеющие только чёрную окраску, т.к. считается, что пластик этого цвета с большей вероятностью содержит переработанные полимеры. С технической точки зрения расплавленное переработанное сырьё не выглядит привлекательно, однако после смешивания с чёрными пигментами материал вновь приобретает приглядный вид.

Все десять чёрных полимерных образцов FCA были приобретены случайным образом в Европе в период 2012–2013 гг. Три образца относятся к различной кухонной утвари, а другие семь – это крышки для термкружек (рис. 2). Образцы были отобраны по следующим двум критериям:

- напрямую контактируют со ртом;
- использование их с горячими напитками ускоряет миграцию вредных веществ в пищу или напиток.

### Бромсодержащие антипирены в FCAs?

В настоящее время бромсодержащие антипирены (далее BFRs, антипирены – компоненты, добав-

ляемые в материалы органического происхождения с целью обеспечения огнестойкости) не включены в список разрешённых компонентов («положительный список»), и, следовательно, их не разрешается использовать в качестве исходных веществ для производства FCAs, поставляемых на европейский рынок. Но BFRs часто добавляют в техническую продукцию в целях снижения её воспламеняемости.

Присутствие BFRs в готовой продукции является индикатором того, что для производства изделий, контактирующих с пищей, в качестве сырья использовали отходы электрического и электронного оборудования (далее WEEE – waste from electrical and electronic equipment).

Рентгенофлуоресцентный анализ на спектрометре EDX-7000 проводили с целью проверки полимерных образцов на наличие брома (Br). Данный метод чрезвычайно эффективен, он позволяет проводить быстрый неразрушающий анализ различных участков одного образца без трудоёмкой пробоподготовки. Пробы с концентрацией брома выше 40 мг/кг рассматривались в дальнейшем как образцы, которые потенциально могут содержать BFRs.

Для идентификации бромсодержащих антипиренов, а также подтверждения принадлежности брома к группе BFR, в дополнение к рентгенофлуоресцентному анализу проводили исследование с помощью газовой хроматомасс-спектрометрии в сочетании с термической десорбцией (для чего использовалась пиролитическая при-

ставка Py-2020iD компании Frontier Laboratories, установленная с хроматомасс-спектрометром Shimadzu серии GCMS-QP2010).

Метод термической десорбции – это способ ввода пробы с использованием тепла для извлечения (испарения) добавок из полимерной матрицы или экстракта. В рамках настоящего исследования экстракты полимерных образцов готовили путём 24-часового выдерживания в толуоле, при котором происходила статическая миграция добавок. В качестве экстрагента использовали толуол, т.к. большинство коммерчески доступных BFRs легко в нём растворяются.

Результаты определения брома суммированы в таблице 1 (представлена выборка). Семь образцов из десяти содержали BFRs.

Наибольшее содержание брома было найдено в образце полибутилентерефталата (PBT) и составило 5967 мг/кг. Было определено, что причиной присутствия брома являются тетрабромбисфенол А (ТВВРА) и декабромдифенилэтан (DPDPE). Наименьшее содержание брома (57 мг/кг) было найдено в образце полипропилен/полиэтилена (PP/PE). Обнаружено, что этот бром относится к ТВВРА и декабромдифенилово-му эфиру (decaBDE). Для всех образцов с содержанием брома выше 40 мг/кг установлено, что наиболее распространённым бромсодержащим антипиреном является ТВВРА, который встретился во всех семи образцах, содержащих BFRs. Интересным является факт, что BFRs, регулируемые RoHS [4], обнаружены

не были. Все найденные BFRs оказались лишь загрязнителями. Для достижения огнестойкости материала требуется, чтобы количество бромсодержащих антипиренов составляло 0,8–8 % (по массе). Содержание же найденных в анализируемых изделиях BFRs оказалось крайне неожиданным, т.к. для всех соединений оно составило менее 0,6 % (по массе), что является недостаточным для обеспечения огнестойкости.

### Какой же тип полимеров использовался?

Идентификацию полимерной матрицы проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра IRTacer-100 в сочетании с приставкой НПВО с алмазным кристаллом. Измеренные спектры сравнивали с коммерчески доступными библиотечными спектрами, например, RoHS, ATRPolymer2, IRs Polymer2 и T-Polymer2, которые успешно интегрируются в программное обеспечение LabSolutionsIR, включающее также и собственные библиотеки спектров. Для правильной идентификации полимеров допускалась сходимость с результатами поиска по библиотекам спектров 90 % и выше.

Как и в случае РФА, метод ИК-спектроскопии с техникой НПВО представляет собой неразрушающий анализ, поэтому образцы можно хранить после измерений или использовать для дальнейшего анализа. Помимо идентификации полимерной матрицы с помощью ИК-спектроскопии метод термической десорбции может дать дополнительное представление о присутствии высокомолекулярных загрязняющих веществ. ♦

Это, в свою очередь, будет свидетельствовать о степени чистоты полимеров, из которых изготовлены образцы FCAs. Таким образом, сочетание ИК-спектроскопии с техникой НПВО и газовой хроматомакс-спектрометрией с термической десорбцией представляет собой мощный инструмент для получения полной информации о полимерной матрице.

Присутствие макромолекулярных загрязнений во всех образцах указывает на то, что для производства использовались вторично переработанные полимеры (табл. 2). В связи с тем, что основу образцов составляют переработанные WEEE, необходимо проведение дополнительных исследований для оценки того, какие ещё загрязнения, помимо BFRs, могут в них присутствовать.

### Загрязнения микроэлементами

Сурьма (Sb), безусловно, является ключевым элементом в электронных устройствах, поскольку обычно добавляется в полимеры в виде оксида,  $Sb_2O_3$ , обеспечивая высокоэффективную огнестойкую защиту в комбинации с галогенсодержащими соединениями. Также, помимо определения сурьмы, определяли содержание не относящихся к редкоземельным элементам: As, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb и Zn, поскольку все они используются при производстве электрооборудования.

Также были выполнены измерения некоторых редкоземельных элементов: Ce, Dy, Er, La, Nd, Pr, и Y. Критерием для выбора этих элементов явилась их широкая распространённость в отходах производства электрического и электронного оборудования. После микроволнового разложения проб все измерения выполняли на ИСП-ОЭС спектрометре одновременного действия ICPE-9820. У ИСП-ОЭС спектрометра одновременного действия есть два преимущества:

- двойное – аксиальное и радиальное – наблюдение плазмы
- все элементы определяются одновременно.

Двойное наблюдение плазмы осуществляли в процессе одного из-

Элемент	Образец 1	Образец 2	Образец 5	Образец 10
As	4,0	7,2	4,0	–
Cd	2,0	– <sup>a</sup>	5,5	–
Ce	8,9	7,3	–	–
Cr	19	2,4	6,5	–
Cu	37	–	20	–
Dy	0,42	–	–	–
Fe	1.200	59	75	4,8
Hg	0,14	0,019	0,81	–
La	2,4	–	–	–
Nd	2,5	–	–	–
Ni	3,0	1,9	2,4	0,54
Pb	99	–	26	–
Pr	4,5	–	–	–
Sb	–	500	110	–
Y	2,0	–	–	–
Zn	100	30	38	25

Таблица 2: Элементный состав образцов (выдержки). Все данные приведены в мг/кг.

Примечание: <sup>a</sup> “–” означает, что содержание указанного элемента ниже предела обнаружения

мерения, при этом микроследовые содержания измеряли с применением аксиального обзора, а макроэлементы в том же образце – используя радиальный обзор, что расширило динамический диапазон одновременно определяемых концентраций. Для увеличения чувствительности при определении таких токсичных элементов, как Hg и As, применяли технику генерации гидридов.

### Обсуждение результатов

В четырёх случаях из семи концентрация сурьмы была выше в образцах FCAs, содержащих BFRs, что подтверждает использование  $Sb_2O_3$  в качестве компонента, способствующего повышению огнестойкости в комбинации с галогенсодержащими соединениями. Во всех случаях повышенных концентраций брома (> 200 мг/кг), концентрация сурьмы также была повышенной (таблица 2). Например, образец полимера ПБТ (образец № 2), содержащий бром на уровне 5,975 мг/кг, одновременно содержит сурьму в концентрации 504 мг/кг. Присутствие сурьмы в ПБТ может объясняться использованием оксида сурьмы в качестве катализатора для получения этих полимеров, однако одновременное присутствие сурьмы и брома, не характерное для обычных случаев использования ПБТ или ПЭТ, объясняется целью прида-

ния полимерам огнестойкости. В большинстве образцов, содержащих BFRs, обычно применяемые в электронном оборудовании чёрные металлы и некоторые тяжёлые элементы (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb и Zn) присутствовали на следовом уровне или в повышенных концентрациях. Наличие этих элементов ожидалось, поскольку они находят большое применение при производстве электрического и электронного оборудования.

Применяемые в настоящее время в электронном оборудовании редкоземельные элементы (Ce, Dy, La, Nd, Pr и Y) присутствовали в 4-х из 7-ми содержащих бром образцов, при этом в не содержащих бром образцах редкоземельные элементы не были обнаружены.

### Заключение

В полимерных FCAs присутствуют бромсодержащие антипирены, а наличие в FCAs различных макромолекулярных загрязняющих компонентов является свидетельством использования в качестве сырья переработанных материалов, например, отходов производства электрического и электронного оборудования.

Образцы содержат даже такие дешёвые компоненты, как редкоземельные элементы, не имеющие функционального назначе-

ния в полимерах, используемых, например, при производстве крышек термокружек.

Используя комплекс аналитических приборов, состоящий из GCMS-QP2010, IRTTracer-100, EDX-7000 и ICPE-9820, можно получать большой объём информации при анализе всего лишь одного образца. Полученные результаты свидетельствуют о том, что материалы для производства кухонной утвари должны строго контролироваться на содержание опасных веществ для исключения вреда, причиняемого окружающей среде и здоровью человека.

### Авторы

Franky Puype and Jiri Samsonok, ITC, Czech Republic

### Читайте также:

Franky Puype, Jiri Samsonok, Jan Knoop, Marion Egelkraut-Holtus & Markus Ortlieb (2015) "Evidence of waste electrical and electronic equipment (WEEE) relevant substances in polymeric food-contact articles sold in the European market", Food Additives & Contaminants: Part A, 32:3, 410-426

### Литература

- [1] Regulation (EC) No. 10/2011 of 14 January 2011
- [2] Directive (EC) No. 1183/2012/EU of 30 November 2012 amending and correcting Regulation (EU) No 10/2011
- [3] Regulation (EC) No. 202/2014 of 3 March 2014 amending European Commission Regulation (EU) No. 10/2011
- [4] European Commission. 2002. Directive (EC) No. 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. Off J Eur Union L. 37:19.

