

## Читайте и узнаете:

- что может вызывать частичную деструкцию полимера с образованием формальдегида и ацетальдегида;
- какие в России существуют требования по оценке миграции вредных веществ из пластиковой тары;
- почему в отдельных случаях в бутилированной воде можно обнаружить значительное количество сурьмы

## Ключевые слова:

вода питьевая, пластиковая тара, поликарбонат, полиэтилентерефталат, фталаты, формальдегид, дифенилолпропан, сурьма

# Безопасность материалов, контактирующих с питьевой водой. Контроль качества упаковки

**Н.К. Куцева**

начальник отдела физико-химических методов анализа Аналитического центра ЗАО «РОСА», канд. хим. наук

**Н.О. Пирогов**

начальник сектора хроматографии АЦ ЗАО «РОСА», канд. хим. наук

**З.Н. Кудрякова**

ведущий инженер сектора хроматографии АЦ ЗАО «РОСА»

**Е.В. Рассказова**

инженер сектора спектрофотометрии АЦ ЗАО «РОСА»

Бутылки для воды и других напитков обычно производятся из полиэтилентерефталата (ПЭТ) или поликарбоната (ПК). Чистый ПЭТ нетоксичен, однако в нем могут в незначительных количествах присутствовать токсичные химические соединения, например триоксид сурьмы, который используется как катализатор при его получении. Кроме этого, свойства ПЭТ-тары зависят от условий ее изготовления. Заготовки — преформы, внешне напоминающие пробирки, размягчают нагреванием, и из них с помощью наддува воз-

Использование пластиковой тары для напитков началось в 1970 г. в США. Теперь, спустя почти полвека, она настолько прочно вошла в нашу жизнь, что даже невозможно представить, как без нее обходились прежде. Преимущества пластиковой тары неоспоримы, однако время от времени поднимается вопрос о безопасности ее использования

духа изнутри формируют бутылки. Сами преформы производят литьем под давлением при 280–300 °С, что может вызывать частичную деструкцию полимера с образованием формальдегида и ацетальдегида.

Часто говорят о вероятности загрязнения воды в пластиковой таре мигрирующими из ПЭТ фталатами. Специалисты опровергают подобные высказывания, утверждая, что полиэтилентерефталат — химически и биологически инертный материал, не вступающий в реакцию с содержимым бутылки и устойчивый к атакам микроорганизмов. Фталаты, которые применяются в качестве пластификаторов при производстве некоторых пластиков, в процессах синтеза и переработки ПЭТ не образуются и не используются, и высокомолеку-

лярный полимер ПЭТ не имеет с низкомолекулярными фталатами ничего общего, кроме корня в своем названии [1].

Другой материал, который используется для производства больших (19 л) бутылок для воды — поликарбонат (ПК). Такие бутылки прочны, удобны, не бьются, имеют длительный срок службы и выдерживают мойку при повышенной температуре. Обычно их используют многократно. В отличие от ПЭТ изделия из поликарбоната могут представлять опасность для здоровья, так как в ПК возможно присутствие остаточных количеств бисфенола-А (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан, дифенилолпропан, диан, ДФП), добавка которого вводится для затвердевания пластмассы. Марка «А» применяется для получения поликарбонатов и эпок-

# Испытания, измерения, анализ

сидных смол высшего сорта (высокой степени чистоты). Бисфенол вреден для человека, так как по действию схож с женским половым гормоном эстрогеном и его высокая концентрация в крови приводит к сбою в гормональной системе.

## Исследования безопасности материалов тары

Учитывая серьезность проблемы, российские и зарубежные специалисты провели серию независимых исследований, подтвердивших безопасность ПЭТ-тары для хранения пищевых

продуктов. В 2014 г. в Институте технологии и упаковки *Fraunhofer IVV* (Германия) ПЭТ всех марок производства российских изготовителей: «Алко-Нафта», «ПОЛИЭФ», «Сибур-ПЭТФ», «Сенеж» и полученные из этого полимера бутылки были проанализированы на содержание фталатов, бисфенола, метанола и формальдегида. Согласно официальному заключению института, «ни одно из исследованных веществ в образцах ПЭТ и ПЭТ бутылок обнаружено не было, образцы соответствуют всем требованиям безопасности» [2]. Исследования поликарбоната в рамках данных работ не проводились.

Время от времени в средствах массовой информации появляются публикации о токсичности пластиковой тары для розлива напитков. Поэтому возникает желание выяснить, насколько подобные опасения справедливы.

## Техническое регулирование

В России целый ряд документов регламентирует вопросы производства пластиковой тары и ее использования для упаковки воды (см. ГОСТинг). В табл. 1 приведены установленные требования по оценке миграции вредных веществ из пластиковой тары. Из этих данных следует, что перечни контролируемых веществ для ПЭТ и ПК различны по номенклатуре показателей, а в документах отражены различные подходы к такому перечню для одного и того же полимера, что, на наш взгляд, свидетельствуют о разногласиях в этом вопросе даже среди специалистов.

Прежде чем начать специальные, требующие больших затрат эксперименты по контро-

## ГОСТинг

**ГОСТ Р 51695-2000** «Полиэтилентерефталат. Общие технические условия» введен в действие Постановлением Госстандарта России № 403-ст от 22.12.2000 г.

**ГОСТ 32686-2014** «Бутылки из полиэтилентерефталата для пищевых жидкостей. Общие технические условия» введен в действие Приказом Росстандарта № 504-ст от 04.06.2014 г.

**ГОСТ Р 51760-2011** «Тара потребительская полимерная». Введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 599-ст от 24.11.2011 г.

**ТУ 2297-002-18548253-2005** «Бутылки для питьевой воды из поликарбоната».

«Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)» утверждены Решением Комиссии ТС № 299 28.05.2010 г. (табл. 2, разд., 16 гл. 2).

**ГОСТ Р 50962-96** «Посуда и изделия хозяйственного назначения из пластмасс. Общие технические условия» введен в действие Постановлением Госстандарта России № 598 от 25.09.1996 г. (ред. от 16.11.2012 г.).

**МУ 2.1.4.1184-03. 2.1.4** «Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Методические указания по внедрению и применению санитарно-эпидемиологических правил и нормативов СанПиН 2.1.4.1116-02 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества» утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ 15.01.2003 г. (ред. от 07.07.2010 г.)

**ТР ТС 005/2011** «О безопасности упаковки» принят Решением Комиссии ТС № 769 от 16.08.2011 г. (ред. от 15.11.2016 г. с изм. и доп., вступ. в силу с 21.05.2017 г.).

**ГН 2.3.3.972-00** «Гигиена питания. Тара, посуда, упаковка, оборудование и другие виды продукции, контактирующие с пищевыми продуктами. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. Гигиенические нормативы» утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ 29.04.2000 г. (ред. от 13.02.2001 г.).

## Безопасность материалов, контактирующих с питьевой водой. Контроль качества упаковки

лю непосредственно пластиковой тары, реальная угроза загрязнения бутилированной питьевой воды формальдегидом, ди-2-этилгексилфталатом и сурьмой была оценена по обобщенным данным о результатах анализа проб (см. табл. 2).

Как следует из табл. 2, наиболее вероятно присутствие в бутилированной воде формальдегида, поэтому было принято решение оценить вероятность миграции из пластиковой тары в воду прежде всего формальдегида и ацетальдегида, а также фталатов и бисфенола. Отметим, что допустимые концентрации миграции (ДКМ) для пластиковой тары установлены лишь для отдельных веществ<sup>1</sup> (табл. 3) из довольно большого списка, а в соответствии с ТР ТС 005/2011 содержание вредных химических веществ, выделяющихся из ПЭТ и ПК пищевого назначения в модельные среды (для полимеров, как правило, модельной средой служит вода), не должно превышать ДКМ, установленные даже в отношении веществ, не нормируемых в бутилированной воде).

Исследования проводились на двух образцах тары, используемой производителями бутилированной воды, в соответствии с аттестованными методиками анализа воды [3–5]. Фталаты определялись на газовом хроматографе *Agilent 7890A* с

**Перечни показателей для оценки миграции вредных веществ из пластиковой тары (см. ГОСТинг)**

[табл. 1]

Показатель	Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)	ГОСТ Р 50962-96	МУ 2.1.4.1184-03	ТР ТС 005/2011 ГН 2.3.3.972-00
<b>Полиэтилентерефталат (ПЭТ)</b>				
Ацетальдегид	+	+		+
Этиленгликоль	+			+
Диметилтерефталат	+			
Формальдегид	+		+	+
Спирты:				
метилловый	+			+
бутиловый				+
изопропиловый				+
Этилацетат			+	
Фталаты			+	
Ацетон			+	+
Толуол			+	
Бензол			+	
Ксилолы			+	
<b>Поликарбонат (ПК)</b>				
Формальдегид			+	
Спирты:				
метилловый			+	
бутиловый			+	
Ксилолы			+	
Гексан			+	
Гептан			+	
Толуол			+	
Бензол			+	
Дифенилпропан				+
Фенол	+	+		+
Метилхлорид	+			+
Хлорбензол				+

**Обобщенные данные анализа бутилированной воды (2015–2017 гг.)**

[табл. 2]

Показатель	Предел определения, мкг/л	Общее количество проб, шт.	Количество проб, в которых показатель обнаружен (выше предела определения), %	ПДК (1 категория), мкг/л	Макс. содержание, мкг/л
Формальдегид	2	93	72	25	30
Ди-2-этилгексилфталат	0,2	37	14	6 (0,1 — высшая кат.)	0,44
Сурьма	0,5	38	3	5	5,8

<sup>1</sup> Глава II «Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)» (утверждены Решением Комиссии ТС № 299 28.05.2010 г.). Раздел 16 «Требования к материалам и изделиям, изготовленным из полимерных и других материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами и средами». Таблица 2. «Гигиенические показатели безопасности и нормативы веществ, выделяющихся из материалов, изделий, контактирующих с пищевыми продуктами».

# Испытания, измерения, анализ

Допустимые концентрации миграции и предельно допустимые концентрации органических веществ

[табл. 3]

Показатель	ДКМ, мг/л	ПДК, мг/л	
		СанПиН 2.1.4.1116-02 [10]	СанПиН 2.1.4.1074-01[11]
Полиэтилтеререфталат (ПЭТ)			
Формальдегид	0,10	0,025	0,05
Спирты:			
метилловый	0,20	—	3
бутиловый	0,50	—	1
изопропиловый	0,50	—	0,25
Ацетон	0,10	—	2,2*
Поликарбонат (ПК)			
Дифенилолпропан	0,010	—	0,01
Фенол	0,050	0,0005 (фенолы летучие)	0,001

\* ГН 2.1.5.1315-03

Результаты исследования образцов ПЭТ-тары, мкг/л

[табл. 4]

Показатели	Образец № 1	Образец № 2
Бутилбензилфталат	<0,2	<0,2
Ди(2-этилгексил)фталат	<0,2	<0,2
Дибутилфталат	<0,2	<0,2
Диизобутилфталат	<0,2	<0,2
Диметилфталат	<0,2	<0,2
Диэтилфталат	<0,2	<0,2
Диоктилфталат	<0,2	<0,2
Бисфенол (Дифенилолпропан)	<0,01	<0,01
Формальдегид	<0,002	0,0037
Ацетальдегид	<0,005	<0,005

Методики определения ди-2-этилгексилфталата и формальдегида [табл. 5]

Идентификация методики (шифр или номер в Федеральном реестре аттестованных методик измерения [12])	Предел определения, мг/л
<b>Ди-2-этилгексилфталат</b>	
МУК 4.1.738-99	0,1
ФР.1.31.2013.16764	0,01
ФР.1.31.2010.08835	0,0008
ФР.1.31.2006.02150	0,0005
ФР.1.31.2001.00368	0,0002
<b>Формальдегид</b>	
ГОСТ Р 55227-2012	0,002
ФР.1.31.2016.23505	0,002
ФР.1.31.2012.12307	0,01
ФР.1.31.2008.05308	0,002
ФР.1.31.2008.04498	0,025
ФР.1.31.2013.13910	0,002

масс-детектором *Agilent 5975C*, а альдегиды — на жидкостном хроматографе *Agilent 1260 Infinity II*. Результаты приведены в табл. 4.

В результате эксперимента установлено, что миграция фта-

латов, бисфенола и ацетальдегида в воду из данных образцов бутылок отсутствует. Лишь в одном случае было зафиксировано незначительное количество формальдегида, мигрирующего в модельную среду.

## Методическая база

Особо хотелось бы остановиться на методиках определения миграции вредных веществ из пластика в воду, а также методиках анализа бутилированной воды. В нашей стране для определения показателей качества воды практикуется использование различных аттестованных методик, в основу которых положен один и тот же метод анализа. Например, для определения ди-2-этилгексилфталата и формальдегида методом хроматографии действуют не менее пяти методик (табл. 5) с различными пределами измерения, поэтому перед проведением исследований необходимо оценить возможность применения той или иной методики для определения содержания вещества на уровне ДКМ или ПДК. Однако определение ди-2-этилгексилфталата на уровне норматива, установленного для бутилированной питьевой воды высшей категории, — 0,0001 мг/л — не обеспечивает ни одна из аттестованных в РФ методик анализа.

При изучении загрязнения воды фталатами и формальдегидом особое внимание необходимо уделять количественной оценке фонового содержания определяемых показателей в воздухе лабораторных помещений и используемой деионизованной (дистиллированной) воде, чистоте органических растворителей и тщательному контролю чистоты химической посуды. При несоблюдении этих требований велика вероятность ложноположительных результатов, на что обращают внимание авторы [6–8].

Ложноположительные результаты можно получить и при ис-

следовании бутилированной воды на содержание сурьмы. Как правило, при подготовке проб бутилированной воды для определения металлов методами спектрального анализа азотную кислоту вносят непосредственно во флакон с пробой воды. Проверка 0,5 л ПЭТ-флаконов, проведенная в рамках процедуры оценки возможности их применения для отбора проб питьевой и природной воды, показала, что в 0,1 N азотную кислоту переходит  $(0,00031 \pm 0,00011)$  мг/л сурьмы ( $n = 15, P = 0,95$ ), что ниже предела определения сурьмы по [9]. Однако в отдельных случаях, в частности после подкисления воды, разлитой в окрашенные бутылки, в воде можно обнаружить значительное количество сурьмы. Эти наблюдения пока нельзя назвать систематическими, но следует обращать внимание на вероятность получения завышенных результатов по содержанию сурьмы в бутилированной воде вследствие миграции из пластика в кислую среду.

#### Использованная литература:

1. Росалкогольрегулирование поручило проверить безопасность ПЭТ-тары для алкогольных напитков. URL: [http://www.plastics.ru/index.php?lang=ru&view=news&category\\_id=28&entry\\_id=14539/](http://www.plastics.ru/index.php?lang=ru&view=news&category_id=28&entry_id=14539/) — (Дата обращения: 29.06.2018 г.).
2. АРПЭТ. Исследования ПЭТ-упаковки на опасные вещества. — URL: <http://www.docme.ru/doc/290022/issledovaniya-pet-upakovki-na-opasnye-veshhestva-arpet>. — (Дата обращения: 29.06.2018 г.).
3. НДП 30.1:2:3.68–2009 (ФР 1.31.2001.00368) «Методика измерений массовых концентраций органических соединений в

питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии».

4. НДП 30.1:2:3.118–2012 (ФР.1.31.2013.13897) «Методика измерений массовых концентраций бисфенола А в питьевых и природных водах методом хромато-масс-спектрометрии»

5. ПНД Ф 14.2:4.227–2006 (ФР.1.31.2013.13910) «Методика измерений массовых концентраций альдегидов в питьевых и природных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».

6. Крылов В.А., Крылов В.В., Зайцев С.Д. Особенности газохроматографического определения эфиров о-фталевой кислоты // Аналитика и контроль. — 2013. — Т. 17. — № 3. — С. 295–303.

7. Холова А.Р. Методы определения фталатов в воде // Вестник молодого ученого УГНТУ. — 2016. — № 3(7). — С. 75–83.

8. Методические указания МУК 4.1.3169-14. Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в воде и водных вытяжках из материалов различного состава.

9. НДП 20.1:2:3.132–2015. (ФР.1.31.2015.21528). «Методика определения элементного состава питьевых, природных и сточных вод методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой».

10. СанПиН 2.1.4.1116–02 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества» утверждены Постановлением Главного гос. сан. врача РФ №12 от 19.03.2002 г. (ред. от 28.06.2010 г.).

11. СанПиН 2.1.4.1074–01. 2.1.4. «Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения» утверждены Постановлением Главного гос. сан. врача РФ № 24 от 26.09.2001 г. (ред. от 28.06.2010 г.).

12. Аттестованные методики (методы) измерений. — URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16>. — (Дата обращения: 13.08.2018 г.).



## Резюме

**Полная оценка риска для здоровья вследствие миграции вредных веществ из пластиковой тары невозможна из-за большого разнообразия добавок в пластике, загрязнения тары за счет продуктов разложения при несоблюдении условий производства пластика и условий хранения готовой продукции, но необходимость тщательного контроля содержания альдегидов, фталатов, бисфенола, сурьмы и др. очевидна.**