

Бутилированная вода в Испании*

(миграция компонентов полимерной упаковки)

А. Гарт^{а,б}, Ф. Боно-Блэй^{а,б}, А. Боррелл^а, С. Лакорте^б, Лаборатория д-ра Оливера-Родеса^а, Департамент экологической химии, Институт энвироники и исследований воды (IDAEA) – Испанский исследовательский совет (CSIC)^б, Испания

Бутилированная вода является питьевой водой, которая сохраняет первозданную чистоту природных минеральных вод и во многих местностях, где ощущается нехватка хозяйственно-бытовой воды, становится единственной водой, которую может употреблять человек. Существует несколько категорий бутилированной воды в зависимости от её происхождения: природная минеральная вода, ключевая вода и бутилированная питьевая вода (так называемая «обработанная вода»). Все эти виды бутилированных вод регламентируются Директивой 2009/54/ЕС (Европейский Союз, 2009) и Директивой 98/83/ЕС (Европейский Союз, 1998) в отношении химического анализа и микробиологических тестов.

История проблемы

Индустрия бутилированных вод стремится к производству вод высокого качества. Однако на качество воды могут влиять несколько факторов:

- попадание загрязнений из незащищенных сельскохозяйственных и промышленных районов, которое можно избежать путем установки защиты по периметру источников природной минеральной и ключевой воды для сохранения первозданной чистоты (Боно-Блэй и др., 2012);
- процесс бутилирования, при котором компоненты полимерных композиций (КПК) могут мигрировать в воду из резервуаров для хранения и трубопровода;
- хранение, при котором КПК могут мигрировать в воду в зависимости от упаковочного материала и формата (Дидуч, Полковска и Намисник, 2011).

Бутилирование должно быть газовым барьером, который препятствует взаимодействию с окружающей средой, но не является функциональным барьером как, например, слой алюминия (ЕС, 2011). Полимерный материал, используемый для производства бутылок для воды, состоит из полимера и нескольких добавок, таких как ускорители, катализаторы, стабилизаторы, антиоксиданты, связующие агенты и пластификаторы (Болгар, Хаббол, Грегер и Меронек, 2008). Бах, Дочи, Шаньон и Этьенн (2012) установили, что антиоксиданты (алкилфенолы) могут контактировать с водой во время производства полиэтилен-



терефталата (ПЭТФ) или на стадии мытья тары. Высокие температуры и присутствие O_2 в процессе переработки ПЭТФ могут способствовать термомеханическим и термоокислительным реакциям (Пачи и Ла Мантуа, 1998; Ромао и другие, 2009; Дзянг и Ворд, 1995), что повышает миграцию КПК. Фталаты могут образовываться на линиях фасования (Хигучи и другие, 2004), в укупочных средствах (Хираяма, Танака, Кавана, Тани и Наказава, 2001), водоочистительных установках (Лейвадара, Николаоу и Леккас, 2008); Монтуори, Ховер, Моргантини, Байона и Триасси, 2008) или в результате миграции во время хранения (Бах и другие, 2012; Касахуана и Лакорте, 2003; Дидуч и другие, 2011). Несколько авторов выявили такие

алкилфенолы, как нонилфенол и октилфенол в бутилированной воде (Амириду и Вутса, 2011; Ли, Йинг, Су, Янг и Ванг, 2010) и после миграционных анализов (Гарт, Боно-Блэй, Боррелл и Лакорте, 2011). Другие исследования свидетельствуют о том, что поликарбонат (ПК) и эпоксидные смолы могут быть источником бисфенола А в воде (Амириду и Вутса, 2011; Галлар-Айала, Мойано и Гальсеран, 2011; Ле, Карлсон, Чуа и Бельхер, 2008; Нерин, Фернандес, Доменьо и Салафранча, 2003). Целью данного исследования является всесторонняя оценка качества бутилированной воды и определение влияния бутилирования, материала и типа упаковки, а также времени хранения на качество воды (табл. 1–3).

* Напечатано с сокращением из журнала Food Chemistry (2014) <http://dx.doi.org/10/1016/j.foodchem.2014.01.075>



Таблиця 1.

Исследованные образцы бутылок из стекла*

Объем бутылки, л	Количество, шт		
	Металлическая кронен-пробка	Металлический резьбовой колпачок	Колпачок из ПЭВД
0,10	1	–	–
0,25	18 (9)	2 (1)	–
0,33	13 (7)	1 (1)	–
0,50	23 (4)	3 (2)	–
0,75	4 (4)	4 (2)	–
0,92	3 (1)	–	–
1,00	23 (6)	10 (6)	1 (0)
8,00	–	–	2
Всего	85 (31)	20 (12)	3 (0)

* В скобках количество образцов с газированной водой

Таблиця 2.

Исследованные образцы бутылок из ПЭТФ*

Объем, л	Количество, шт
0,15	1 (1)
0,20	1
0,25	3
0,33	34
0,50	39 (2)
1,25	3 (2)
1,50	61 (3)
2	5
5	56
6,50	1
8	18
10	1
20	1
Всего	224 (8)

* В скобках количество образцов с газированной водой

Таблиця 3.

Исследованные образцы бутылок из ПП, ПК и ПЭВД

Объем бутылки, л	Количество, шт		
	ПП/ПЭВД*	ПК/ПЭВД	ПЭВД/ ПЭВД
5,0	–	–	3
8,0	1	–	3
10,0	–	–	1
11,0	–	2	–
13,0	–	1	–
18,9	–	12	–
20,0	–	5	–
Всего	1	20	7

* Числитель — бутылка, знаменатель — колпачок



жимом постоянного потока 1,2 мл/мин. Кварцевая капиллярная колонка DB-5MS (30 м×0,25 мм×0,25 μм) от J&W Scientific (Фолсом, Калифорния, США) была подключена к обесточенной предохранительной колонке. Сбор данных был выполнен с использованием контроля заданных ионов (SIM). Было подсчитано количество искомым соединений с помощью внутренней стандартной квантификации, выбрав базовый пик каждого соединения с использованием программы Xcalibur 1.4. Метод ТФЭ-ГХ/МС описан в предыдущем исследовании (Бонно-Блэй и другие, 2012), которое предусматривало получение масс-спектральных характеристик, параметров контроля и обеспечения качества. Вкратце, из-за бланкового вклада фталатов пределы квантификации были рассчитаны с использованием среднего арифметического холостой концентрации и десятикратной погрешности (n=50). Стандарты суррогатов дали возможность оценить эффективность выделения в каждом образце (Бонно-Блэй и другие, 2012). Оценивали содержание диметилфталата (ДМФ), диэтилфталата (ДЭФ), ди-н-бутилфталата (Д-н-БФ), бутилбензилфталата (ББФ), диэтилгексилфталата (ДЭГФ), бис (2-этилгексил) адипата (Б2ЭГА), октилфенола (ОФ), нонилфенола (НФ) и бисфенола А (БФА).

Обобщенные данные

Влияние воды (негазированной и газированной), её бутилирования и хранения было измерено для 8 упаковочных материалов через призму миграции контаминантов. В табл. 4 показан диапазон концентрации всех контаминантов в воде в исследуемых бутылках до и после 1 года хранения. С учетом всех 724 проанализированных образцов, 5,6 % измерений общего их количества (9 соединений × 362 образца × 2 периода анализа = 6516) были положительными. Минимальная и максимальная концентрация 0,002 и 24,2 μг/л. Наблюдалась незначительная разница между концентрацией искомым соединений в образцах до и после 1 года хранения. Только стеклянные бутылки с металлической кронен-пробкой, бутылки из ПЭТФ с колпачками из ПЭВД и бутылки из ПК с крышками из ПЭВД

Материалы и методы

Образцы

Было проанализировано 362 образца бутылок различного типа и материала с водой из 131 источника (природных минеральных и ключевых вод), а также 3 вида обработанной воды. Проанализированные воды представляют собой испанские коммерческие бренды. Было изучено содержание пяти фталатов, бис(2-этилгексил) адипата, двух алкилфенолов и бисфенола А в образцах сразу же после фасования воды и после 1 года хранения.

По 2 образца каждого материала и объема бутылок (всего 724 образца) с водой для хранения в течение 1 года, были размещены на внешнем складе в надворных постройках лаборатории доктора Оливера Родеса (Эль-Прагд-де-Льобрегат, Барселона, Испания),

защищенные от дождя и солнечных лучей. Среднемесячная минимальная и максимальная температура хранения: 14,7 °С и 28,0 °С; 12,4 °С и 28,9 °С; 12,5 °С и 30,1 °С в 2007, 2008 и 2009 гг. соответственно.

Инструментальный анализ

Образцы были проанализированы нефилтрованными и концентрированными с использованием метода ТФЭ (твердофазной экстракции), последующей хроматографии, связанной с квадрупольным масс-спектрометром (ГХ-МС) с помощью инструмента Tracе GC 2000 от компании Thermo Electron Corporation (Сан-Хосе, Калифорния, США). Электронная ионизация была выполнена при 70 эВ. Использованный при этом газ-носитель — гелий с ре-

Таблица 4.

Интервал концентраций всех контаминантов для каждого типа тары до и после хранения в течение 1 года

Концентрация, мкг/л															
0,004–9,34	0,003–11,9	0,003–5,78	0,007–2,58	0,063	0,219	0,002–20,5	0,002–13,0	0,085–0,23	2,06–9,46	0,004–24,2	0,002–22,2	0,021–1,84	0,002	-	1,16–6,98
Исходный образец (N=765)	После 1 года хранения (N=765)	Исходный образец (N=180)	После 1 года хранения (N=180)	Исходный образец (N=36)	После 1 года хранения (N=36)	Исходный образец (N=2016)	После 1 года хранения (N=2016)	Исходный образец (N=63)	После 1 года хранения (N=63)	Исходный образец (N=180)	После 1 года хранения (N=180)	Исходный образец (N=9)	После 1 года хранения (N=9)	Исходный образец (N=9)	После 1 года хранения (N=9)
Стекло		Стекло		Стекло		ПЭТФ		ПЭВД		ПК		ПП		ПЭНД (пакет)	
Металл, кронен-пробка		Металл, резьбовой колпачок		ПЭВД		ПЭВД		ПЭВД		ПЭНД		ПЭВД		-	

продемонстрировали общее увеличение количества образцов с уровнем, превышающим предел квантификации после хранения. Кроме того, не было конкретной модели миграции контаминантов в соответствии с форматом бутылки, она, скорее, зависела от материала упаковки и типа воды (газированная/негазированная). Бутылки из ПЭВД с колпачками из ПЭВД и пакеты из ПЭНД были единственными видами упаковки с большим ростом концентрации искомого соединения после хранения. Но, поскольку таких образцов было немного, нельзя сделать точные выводы. Среди всех образцов (n=724) БФА был обнаружен в 10,9 % образцов, за ним следует ДЭГФ (10,2 %), НФ (8,1 %), ДЭФ (7,7 %), ОФ (7,3 %), БЭГА (3,6 %), ББФ (1,6 %), ДМФ (0,9 %) и Д-н-БФ (0,1 %). Для ДЭГФ предел квантификации был превышен в 28 образцах до хранения и увеличился до 46 образцов после 1 года хранения. НФ увеличился с 11 до 48 образцов, ДЭФ — с 15 до 42; ОФ — с 19 до 34 образцов; БЭГА — с 10 до 16 образцов; ББФ — с 4 до 8, а БФА — с 38 до 41 образцов после 1 года хранения. Содержание ДМФ снизилось с 6 до 1 образца, а Д-н-БФ — с 1 до нуля. ДЭГФ был обнаружен в стеклянных бутылках с металлической кронен-пробкой, а ДЭФ, ОФ и НФ еще и в бутылках из ПЭТФ. Во всех случаях наблюдался рост количества позитивных образцов после 1 года хранения. БЭГА был обнаружен, в основном, в

бутылках из ПЭТФ после 1 года хранения. БФА по большей части был выявлен в бутылках из ПК, а также в бутылках из ПЭТФ и стеклянных бутылках с металлической кронен-пробкой.

Следует отметить, что разбросанное присутствие искомого соединения можно объяснить двумя причинами. Присутствие контаминантов в воде до её хранения объясняется тем, что в процессе производства бутылок и фасования воды, некоторые из соединений могут мигрировать из материалов резервуаров или труб. Процесс изготовления бутылок также может быть источником попадания пластификаторов, если полимеризация материала не была завершена. В других случаях соединения были обнаружены только в образцах после 1 года хранения, что указывает на их миграцию из полимерной бутылки, колпачка или прокладки в кронен-пробке. В очень немногих случаях одни и те же контаминанты были обнаружены в образцах воды до и после 1 года хранения в зависимости от бренда. И, наконец, объем или формат бутылки не имел значительного влияния на миграцию пластификаторов.

В конечном итоге было установлено, что проблем со здоровьем в связи с употреблением бутилированной воды не существует. *У* (В следующем номере будут детально рассмотрены результаты испытаний для каждого вида упаковки и контаминанта)

Бутилирована вода в Іспанії (міграція компонентів полімерної упаковки)

A. Hart, F. Bono-Bley, A. Borrell, C. Lakorte
Бутиливану воду фасують у скляні пляшки, або, найчастіше, у полімерну тару з металевими та/або полімерними ковпачками з різноманітних матеріалів, відмінних за формою та кольором. Полімерні матеріали виготовляють з одного або більше мономерів й декількох добавок, які з часом можуть мігрувати у воду. Було проаналізовано зразки води з 362 пляшок з водою зі 131 джерела природних мінеральних та джерельних вод, а також 3 види демінералізованої води декількох комерційних брендів в Іспанії одразу після фасування й після 1 року зберігання (усього 724 зразки). Вченими досліджено міграцію 5 сполучень фталатів, діетилгексил адипату, алкілфенолу та бісфенолу А. Ці сполучення у допустимій кількості були виявлені у 5,6 % зразках. При цьому найбільш розповсюдженими були діетилгексил фталат та бісфенол А. Встановлено, що проблем з здоров'ям від вживання бутилированої води не виникає.
Ключові слова: бутилирована вода; міграція; фталат; алкілфеноли; бісфенол А; загальнодобова доза споживання.

Bottled water in Spain (migration of plastic packaging components)

A. Hart, F. Bono-Bley, A. Borrell, C. Lakorte
Bottled waters are packed in glass bottles or in plastic container with metal and/or polymer caps different in shape and color. Plastic materials are made of one or more monomers and a few supplements that may eventually migrate into the water. The scientists analyzed samples of water from 362 water bottles with 131 natural mineral springs and 3 types of demineralized water several commercial brands in Spain immediately after packaging and after 1 year of storage (total 724 samples). The scientists studied the migration of phthalates 5 combinations of phthalates, diethylhexyl adipate, alkylphenols and bisphenol A. These composites were found in 5.6% of samples. The diethylhexyl phthalate and bisphenol A were most common. It is established that health problems from drinking bottled water does not occur.
Keywords: bottled water; migration; phthalate; alkylphenols; bisphenol A; total daily dose consumption.