

PET-palackokból kioldódó antimon és ftálsavészterek mennyiségének meghatározása hazai ásványvizekben

Doktori értekezés tézisei

Keresztes Szilvia, MSc



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Kémia Doktori Iskola

Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia program

Iskolavezető:

Dr. Inzelt György, DSc

Programvezető:

Dr. Zárny Gyula, DSc

Témavezetők:

Dr. Mihucz Viktor Gábor

egyetemi adjunktus, PhD

Dr. Tatár Enikő

egyetemi docens, PhD

Budapest, 2015

1. Bevezetés

A víz minden földi élet alapja. A felnőtt emberi szervezet tömegének kb. 70%-át víz alkotja, ami az életkor előrehaladtával fokozatosan csökken. A szervezetben lévő víz biztosítja a vérkeringést, szabályozza a vérnyomást, lehetővé teszi a tápanyagok oldódását, felszívódását és szállítását, továbbá befolyásolja a vér összetételét, hőszabályzó szerepet tölt be, eltávolítja az anyagcsere során keletkezett bomlástermékeket, fenntartja a sejtekben az ozmózisnyomást és szabályozza a test hőmérsékletét. A felnőtt emberi szervezetnek megközelítőleg napi két és fél liter folyadékra van szüksége. A televíziós reklámok és újsághirdetések, a tiszta forrásokat és hegyi patakokat idéző címkék azt sugallják, hogy a palackozott víz fogyasztása megóvja egészségünket. Ennek köszönhetően az ásványvízfogyasztás jelentős növekedésnek indult az elmúlt évtizedben, amibe közrejátszik a víz fertőtlenítéséhez használt vegyszerek bomlástermékei iránt táplált ellenérzések is. Az elmúlt három évtizedben az egy főre eső ásványvízfogyasztás 3 liter/év körüli értékről fejenkénti 116 liter/év fogyasztásra nőtt hazánkban. A hazai ásványvízfogyasztás a 2012-es adatok alapján Olaszország, Németország, Belgium és Spanyolország után az ötödik helyet foglalja el Európában. A poliészterek családjába tartozó polietilén-tereftalát (PET) az egyik legkedveltebb csomagolóanyag élelmiszerekre. A PET-et folyadékok palackozására elterjedten használják. Az üveggel ellentétben a PET nem törékeny, és kevesebb toxikus elem oldódhat ki belőle. Ilyen toxikus elem lehet az antimon (Sb), mivel a PET gyártásánál Sb(III)-oxidot alkalmaznak a polikondenzációs reakció katalizátoraként. Az Sb-t és vegyületeit igen fontos szennyezőknek minősíti mind a Környezetvédelmi Hivatal (EPA), mind az Európai Unió (EU). Így az 98/83/EK irányelv az Sb koncentrációját ivóvizekben legfeljebb $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ értékben állapítja meg. Más műanyagokkal (pl. PVC) ellentétben a PET-hez nem szükséges lágyítószerket (pl. endokrinaktivitással rendelkező ftálsavésztereket) hozzáadni. Noha az élelmiszer csomagolóanyagok az élelmiszerral való kölcsönhatás következtében bekövetkező kioldódást szigorúan ellenőrzik az EU-ban a 10/2011/EK rendelet által, Sb és ftálsavészterek jelenlétét is igazolták már PET-palackokban tárolt vizek esetén. Noha egyes kutatók nem tartják szükségesnek kioldódási vizsgálatok végzését PET-palackban tárolt vizekre magasabb hőmérsékleten, a PET-palackokba töltött ásványvizek nyáron ki lehetnek téve extrém, akár 65°C -ot meghaladó hőmérsékletnek napon parkoló személygépkocsikban, azok garázsában vagy légkondicionálással nem ellátott zárt tároló helyiségekben. Így indokoltá válik, hogy rövidtávú hőmérséklet, illetve mesterséges fény stresszhatásnak tegyük ki PET-be palackozott ásványvizeket.

2. Célkitűzések

Számos tudományos közlemény feldolgozása során nem találtam arra vonatkozó adatot, hogy pl. Magyarországon PET-palackokban forgalmazott ásványvízben vizsgálták-e Sb és/vagy ftálsavészterek jelenlétét. Az óriási léptékkel bővülő palackozott vizek piacának egyik következménye az az igény, hogy a különféle csomagolóanyagokból kioldódó potenciálisan egészségkárosító vegyületek mennyisége korszerű analitikai mérés technikákkal megbízhatóan meghatározható legyen. Figyelembe véve a szakirodalomban PET-be palackozott ásványvizek Sb- és ftálsavészter-tartalmára vonatkozó külön-külön közzétett, és néha ellentmondásos információkat, doktori munkám céljaul az alábbi, szisztematikus és integrált vizsgálatokat tűztem ki:

- Sb-koncentráció meghatározását kettős fókuszálású induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-SF-MS) analitikai mérés technikával PET-csomagolóanyagokban mikrohullámú (MW)-sugárzással támogatott savas feltárás módszerének kidolgozását követően;
- PET-palackokban előforduló ftálsavészterek kimutatását pirolízis gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS) technikával;
- palackozott ásványvizek csomagolóanyagából esetlegesen kioldódó Sb,- és ftálsavészterkoncentrációk változásának vizsgálatát különböző PET-palackban forgalmazott szénsavmentes és szénsavas ásványvizekben ICP-SF-MS-, valamint ftálsavészter-meghatározáshoz folyadék-folyadék extrakciót követő GC-MS-mérés technika alkalmazásával;
- szakszerűtlen tárolást célzó modellkísérletek végzése annak érdekében, hogy vizsgáljam az Sb és a ftálsavészterek koncentrációjának változását a vízmintákban a következő szempontok/paraméterek figyelembe vételével:
 - (a) Magyarországon kereskedelmi forgalomba hozott ásványvízmárkák vizsgálata;
 - (b) új és újrahasznosított PET-anyagot is tartalmazó palackok vizsgálata;
 - (c) szénsavtartalom;
 - (d) űrtartalom;
 - (e) tárolási idő;
 - (f) tárolási hőmérséklet.

Munkám célja ugyanazon ásványvizek Sb és ftálsavészter meghatározása révén információszerzés nemcsak a vizek szakszerűtlen tárolásának következményeiről, hanem a palack gyártására használt PET-nyersanyagok minőségére vonatkozóan is.

3. Alkalmazott módszerek

3.1. Minták eredete és jelölése

Doktori munkámat PET-palackokban forgalmazott tízféle, különböző úrtartalmú (0,5 dm³, 1,5 dm³, 2,0 dm³) Magyarországon forgalmazott ásványvízminták vizsgálatával kezdtem. Ezt követően szisztematikusan vizsgáltam három, kizárólag új vagy újrahasznosított PET-granulátumból is gyártott palackozott ásványvízfajtát, amelynél az ásványvíz gyártója palackozás előtti vízmintát is a rendelkezésemre bocsátott.

3.2. PET-palackok és bennük forgalmazott ásványvizek Sb-tartalmának meghatározása

A PET-palackok Sb-tartalmának meghatározására MW-sugárzással támogatott savas feltárási módszert fejlesztettem ki teflon feltáró edényekben HPR 1000/10s Ethos (Milestone, Minnesota, USA) típusú készüléket alkalmazva. Az feltárt oldatok visszamaradó szerves széntartalmát Analytik Jena MULTI N/C 2100 S típusú TOC/TN-mérésekkel ellenőriztem. A PET-palackok Sb-tartalmának meghatározására Element2 típusú Thermo Finnigan ICP-SF-MS-készüléket alkalmaztam. Az ásványvizek Sb koncentrációjának meghatározását szintén ICP-SF-MS-méréstechnikával végeztem.

3.3. PET-palackok pirolízis gázkromatográfia-tömegspektrometriás vizsgálata

A PET-palackok ftálsavészterre vonatkozó vizsgálatait Agilent 6890 GC – 5973 típusú tömegszelektív detektorhoz (Agilent Technologies, Wilmington, USA) *on-line* kapcsolt Pyroprobe 2000 (Chemical Data System, New Jersey, USA) pirolizátorral végeztük. A PET-palackok pirolízis-GC-MS-vizsgálatához a palack nyakából, a palackok vízzel nem érintkező részéről vett pontosan lemerített mintát használtam.

3.4. PET-palackban tárolt ásványvizek ftálsavészter-koncentrációjának meghatározása

Az ásványvizek ftálsavészter-tartalmának meghatározását Varian gyártmányú (Varian, Walnut Creek, USA) GC-MS/MS-készüléken végeztük. A készülékegyüttes automata mintaadagolóval és szeptummal ellátott programozható injektorral (Varian 1079) felszerelt Varian 3800-as GC-ből és Varian 4000 típusú ionsapda analizátorral ellátott MS-ből áll. Minta-előkészítési eljárásként CH₂Cl₂-nal végrehajtott folyadék-folyadék extrakciót alkalmaztam. Mindkét esetben, az MS a ftálsavészterekre leginkább jellemző 149-es fragmentum intenzitását regisztrálta. A mintákat származékképzés nélkül vizsgáltam.

4. Új tudományos eredmények

1. A $2,3 \text{ ng/dm}^3$ kimutatási határral jellemezhető kettős fókuszálású induktív csatolású plazma tömegspektrometria analitikai rendszerrel az ásványvíz gyártó és palackozó üzeméből származó friss vízminták antimon (Sb) koncentrációja a meghatározási határ alatt volt. A rendre $3,0 \text{ ng/dm}^3$, $6,6 \text{ ng/dm}^3$, $6,0 \text{ ng/dm}^3$ és $16,0 \text{ ng/dm}^3$ diizobutil-ftalát (DiBP), di-n-butyl-ftalát (DBP), benzil-butyl-ftalát (BBP) és bisz(2-etil-hexil)-ftalát (DEHP) meghatározási határral bíró vegyületek a meghatározási határt többszörösen meghaladó, de reprodukálhatóan mérhető vakértékkel rendelkeztek.

2. A vizsgált polietilén-tereftalát (PET)-palackok anyagában az Sb koncentrációja 210 és 290 mg/kg érték között változott, míg pirolízis gázkromatográfia-tömegspektrometria (Py-GC-MS)-mérésekkel csak DEHP, DiBP és DBP voltak kimutathatók. Számításaim szerint a 30%-ban újrahasznosított és kizárólag új PET-granulátumból készült palackok DEHP-ra vonatkozó csúcsterület arányai 3,2 és 4,2 között változtak.

3. Megállapítottam, hogy $0,5 \text{ dm}^3$, $1,5 \text{ dm}^3$ és $2,0 \text{ dm}^3$ űrtartalmú PET-palackból kioldódó Sb koncentrációja tíz különböző márkájú szénsavas és szénsavmentes ásványvíz esetén $0,03 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ és $0,8 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ tartományban változik, így a vizsgált vizek Sb koncentrációja nem haladta meg az Európai Unió 98/83/EK irányelvében az ivóvizekre megállapított $5 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ -es egészségügyi határértékét. Továbbá megállapítottam, hogy a szénsavas ásványvizekben az Sb koncentrációja körülbelül másfélszer nagyobb volt, mint az ugyanolyan szavatosságú és körülmények között tárolt szénsavmentes vízmintákban.

4. Azonos tárolási időt követően a szénsavas ásványvizekben ftálsavésztert nem lehetett kimutatni egyetlen mintában sem. Az "A" fajta ásványvíz (csak új PET-granulátumból készített palackban tárolt víz) esetén a ftálsavészterek koncentrációja elhanyagolható volt. DiBP, DBP, BBP és DEHP voltak kimutathatók rendre $<3,0 \text{ ng/dm}^3 - 0,2 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$, $<6,6 \text{ ng/dm}^3 - 0,8 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$, $<6,0 \text{ ng/dm}^3 - 0,1 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ és $<16,0 \text{ ng/dm}^3 - 1,7 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ koncentrációtartományban kizárólag 90 napig a különböző hőmérsékleten ($22 \text{ }^\circ\text{C} - 60 \text{ }^\circ\text{C}$) tárolt szénsavmentes ásványvizekben. A DEHP fordult elő a legnagyobb koncentrációban a vizsgált mintákban, azonban koncentrációja nem haladta meg az EPA által élelmiszerekre meghatározott $6 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ -es értéket.

5. Megállapítottam, hogy a 0,5 dm³-es PET-palackokban tárolt ásványvíz Sb-tartalma vízzel való nagyobb fajlagos érintkezési felületének köszönhetően a 1,5 és 2,0 dm³-es palackokban tároltakéhoz képest 40 – 80%-kal volt nagyobb. A 0,5 dm³-es PET-palackokban tárolt ásványvíz DEHP-tartalma 20%, illetve 50%-kal volt nagyobb, mint a vizsgált nagyobb térfogatú ásványvizek esetén. Továbbá lineáris korrelációt állapítottam meg az Sb és a DEHP kioldódására.

6. A tárolási időnek a kioldódási folyamatokra gyakorolt hatásának a vizsgálata során megállapítottam, hogy az Sb-koncentráció növekedése jó közelítéssel telítési görbével jellemezhető, egy év alatt elérve a 0,7 – 0,8 µg Sb/dm³ értéket. A vizsgált ftálsavészterek közül a DEHP kioldódása másodfokú polinomiális függvénnyel volt jellemezhető. Azonban a DEHP kioldódása több mint 1200 napot követően érte el az 1,2 µg/dm³-es maximális értéket.

7. A vizsgált ásványvizek tárolási hőmérsékletének emelése növelte a minták Sb koncentrációját. Így például, 60 °C-on 72 óráig, illetve 70 °C-on 9 óráig termosztált minták Sb koncentrációja elérte a 2 µg/dm³ értéket. Hasonlóképpen a DEHP vonatkozásában a 60 °C-on végzett tárolás eredményeként jelentős mértékű koncentrációnövekedést tapasztaltam, azonban ezen a hőmérsékleten 72 óra elteltével feltehetően bomlás következtében jelentősen csökken a ftalátészter detektált mennyisége.

5. Következtetések, összefoglalás

Doktori munkám során először PET-palackban forgalmazott tiszta, hazai szénsavmentes és szénsavas ásványvizek Sb-tartalmát térképeztem fel a tárolási idő függvényében. A vizsgált szénsavas mintákban az Sb koncentrációja a szénsavasokéhoz képest nagyobb volt, de a meghatározott értékek egyik esetben sem haladták meg az 98/83/EK irányelv által Sb-ra ivóvízben megállapított $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es értéket. Ezt követően kiválasztottam összesen három, kizárólag új vagy újrahasznosított PET-granulátumból is gyártott palackozott ásványvízfajtát, amelynél az ásványvíz gyártója palackozás előtti vízmintát is a rendelkezésemre bocsátott. Szakszerűtlen tárolást modellező kísérletekkel vizsgáltam az Sb-koncentráció változását rövid idejű (legfeljebb 72 órás) hőmérséklet (legfeljebb 70°C -on) és mesterséges megvilágítás stresszhatásnak kitett vizekben. A három ásványvízfajtában meghatároztam a műanyagiparban lágyítóként leggyakrabban használt ftálsavészterek koncentrációját is. A szénsavmentes mintákban BBP, DBP, DiBP és DEHP ftálsavésztereket határoztam meg $\text{ng}/\text{dm}^3 - \mu\text{g}/\text{dm}^3$ koncentrációtartományban. Azonban még a vizsgált vizekben legnagyobb mennyiségben jelenlévő DEHP koncentrációja sem érte el az EPA által élelmiszerekre meghatározott $6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es értéket. Ftálsavészterek szénsavas vizekben nem voltak kimutathatók, ami többek között a sav-bázis katalizált észterhidrolízissel magyarázható. A legnagyobb Sb- és ftálsavészter-koncentrációt a félliteres PET-palackban határoztam meg, mivel ezekben a palackokban a legnagyobb az egységnyi belső palackfelületre jutó folyadéktérfogat. A szénsavmentes vízmintákban az Sb-koncentráció változása a tárolási idő függvényében telítési görbével, míg a hőmérsékleti stresszhatás vizsgálatokat kiterjesztve ftálsavészterekre is, a DEHP időbeni kioldódása másodfokú polinomiális illesztéssel volt jellemezhető. A vízmintákat 60°C -on termosztálva, az Sb-koncentráció nőtt és megközelítette a $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es értéket. Ugyanakkor a ftálsavészterek-koncentrációváltozása nem mutatott egyértelműen hasonló tendenciát a vizsgált mintákban feltehetően az egymással ellentétes hatású kioldódás és a hő- vagy fotolitikus bomlás miatt. A PET-palack gyártásához csak új granulátumot felhasználó víz jellemezhető a legkisebb Sb- és ftálsavészter-tartalommal, ami a felhasznált polimer minőségével hozható összefüggésbe.

Összehangolt kísérleti paraméteregyüttessel ugyanazon ásványvizek Sb- és ftálsavészter-tartalmának meghatározása újszerű, integrált megközelítést jelent a palackozott ivóvizekben felbukkanó szerves és szervetlen szennyezőkre eddig külön-külön végrehajtott vizsgálatokhoz képest.

6. Közlemények

Az értekezéshez kapcsolódó tudományos közlemények:

1. Szilvia Keresztes, Victor G. Mihucz, Enikő Tatár, István Virág, Gyula Záray:
Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water
Science of the Total Environment 407 (2009) 4731-4735
Impakt faktor: 2,905
2. Szilvia Keresztes, Enikő Tatár, Zsuzsanna Czégény, Gyula Záray, Victor G. Mihucz:
Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water
Science of the Total Environment 458–460 (2013) 451-458
Impakt faktor: 3,163

Az értekezéshez kapcsolódó konferencián elhangzott szóbeli előadások:

1. **PET-palackokban tárolt ásványvizek Sb-tartalmának meghatározása**
Keresztes Szilvia, Mihucz Viktor Gábor, Tatár Enikő, Virág István, Záray Gyula
51. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Nyíregyháza, 2008. június 30. – július 02.
2. **Effect of storage conditions on antimony leaching from PET bottles into mineral water in Hungary**
Szilvia Keresztes, Victor Gábor Mihucz, Enikő Tatár, Gyula Záray
3rd Sino-Hungarian Symposium on „Environmental impact of inorganic and organic pollutants on ecosystems”, Budapest, 03 – 04 September 2009
3. **Az antimon polietilén-tereftalát-palackokból magyarországi ásványvizekbe történő kioldódásának vizsgálata**
Keresztes Szilvia, Mihucz Viktor Gábor, Tatár Enikő, Virág István, Záray Gyula
XV. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Marosvásárhely, 2009. november 12 – 15.
4. **PET-palackokból kioldódó antimon és néhány műanyag lágyító mennyiségének meghatározása hazai ásványvizekben**
Keresztes Szilvia, Mihucz Viktor Gábor, Tatár Enikő, Perlné Molnár Ibolya, Záray Gyula
Fiatal analitikusok előadói ülése, Budapest, 2010. február 25.
5. **Study of leaching of antimony and phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water**

Szilvia Keresztes, Enikő Tatár, Victor G. Mihucz, Ibolya Molnár-Perl, Gyula Záray
Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII, Rio de Janeiro, 28 August – 02
September 2011

6. **Antimon és ftálsavészterek kioldódása polietilén-tereftalátból ásványvizekbe**
Keresztes Szilvia, Perlné Molnár Ibolya, Tatár Enikő, Záray Gyula, Mihucz Viktor Gábor
55. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Veszprém, 2012. július 09 – 11.

Az értekezéshez kapcsolódó konferencián bemutatott poszter előadások:

1. Leaching of Sb from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral waters and soft drinks

Szilvia Keresztes, Victor Gábor Mihucz, Enikő Tatár, István Virág, Jun Yao, Gyula Záray
XIII Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry Environmental Contamination
and Food Safety, Bologna, 20 – 24 April 2008

2. Changes of some phthalate concentration in mineral water as a function of brand and storage

Szilvia Keresztes, Victor Gábor Mihucz, Enikő Tatár, Ibolya Perl-Molnár, Gyula Záray
XIV Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry, Sümeg, 2011. október 5 – 7.