

УДК 678.746.2; 543.38:547.538

*Ісаєв С. Д., Плугатир А. Є., Ісаєва С. С.,
Кульомін Г. П., Харченко Т. Ф.*

КІЛЬКІСНА ОЦІНКА МІГРАЦІЇ СТИРЕНУ У ВОДУ З ПОЛІСТИРЕНОВОГО ПОСУДУ

З використанням методу рівноважної парової фази у поєднанні з газорідною хроматографією доведено, що з полістиренового стакана, виготовленого фірмою "Nov Chemical" (США), при 24-годинній експозиції і темпера турі 100 °С—20 °С у воду виділяється стирен у концентрації $0,006 \pm \pm 0,0006$ мг/дм³, що майже вдвічі нижче ГДК стирену у воді (0,01 мг/дм³). Згідно зі стандартами України про допустиму кількість міграції стирену у воду даний посуд є безпечним і може бути використаний за призначенням.

Вступ

У колишньому Радянському Союзі була створена система, що запобігала масовому використанню небезпечних матеріалів і передбачала їх атестацію підприємствами-виробниками. Після відкриття кордонів для ввезення продуктів і товарів ситуація значно ускладнилася. Для захисту користувачів довелося терміново вводити систему дозволів і гігієнічних висновків для товарів і матеріалів на рівні продавця. Ефективній дії нової системи суттєво заважають як анархічність нашої ринково-базарної системи з великою кількістю нелегально ввезених товарів, так і матеріальна та методична неготовність установ, які здійснювали перевірки, у короткий строк організувати контроль широкої гами нових для нас матеріалів, виробів, добавок тощо.

Наш оптимізм у подоланні тимчасових труднощів базується на успішному використанні для сертифікації імпортованих товарів попереднього досвіду досліджень щодо безпечності використання, наприклад, полімерних матеріалів.

Одним з таких продуктів, що все ширше впроваджуються в усьому світі, є стирен і полімери, сополімери і армовані матеріали на його основі. Згідно з розрахунками Chemical Market Review [1] щорічне виробництво стирену зростає на 5,1 % і становить сьогодні приблизно 21,5 млн т/рік. Розподіл шляхів використання стирену продемонстровано на прикладі його найбільшого виробника — США. Тут 45 % його використовується для одержання полістирену, 20 % — акронітрил-бутадиєн-стиренових та стирен-акрилонітрильних полімерних матеріалів,

8 % — бутадиєн-стиренового каучуку і ще 6 % — бутадиєн-стиренового латексу, 4 % — інших сополімерів і 17 % експортується.

Промислові джерела виробництва стирену є найбільш вірогідною причиною впливу цієї речовини на населення в цілому. Стирен потрапляє у довкілля на підприємствах-виробниках, а також при його переробці на полістирен і сополімери. Полістирен використовується для виготовлення посуду, опорядження трюмів суден, холодильників, рефрижераторних камер тощо [2]. Експлуатація виробів з полімерних матеріалів за нормальних умов може супроводжуватись виділенням в навколишнє середовище шкідливих речовин, що зумовлено наявністю в них залишкових кількостей мономерів та здатністю полімерів до деструкції в результаті дії світла, а також теплового, механічного, хімічного впливів тощо [3]. Кількість стирену, що виділяється з стиренвмісних полімерних матеріалів (лінолеум, килимові покриття, меблі тощо) в природних умовах їх використання, коливається від 10 мг/м³ до 0,01 мг/м³ [4]. На особливу увагу заслуговує застосування полістирену для виробництва посуду та пакувальних матеріалів, що використовуються для зберігання харчових продуктів. При цьому з посуду та пакетів за певних умов може виділятися стирен, який легко накопичується в харчових продуктах та спричиняє їх забруднення, зміну смакових властивостей та появу сторонніх запахів [5].

Хоча токсичні впливи інших ароматичних сполук (бензену, толуену, поліароматичних сполук тощо) були добре вивчені, стирену приділя-

ди дещо меншу увагу. Він менш токсичний, ніж бензен та ПАВ, що вважаються канцерогенами. Експериментально доведено, що стирен є мутагеном, і тому розглядався лише як потенційний канцероген. Однак останні лабораторні дослідження підтвердили канцерогенні властивості стирену [6]. За оцінками Toxic Release Inventory (США), стирен посідає 23 місце серед 25 найнебезпечніших канцерогенних речовин [7, с. 182].

Результати лабораторних дослідів на тваринах та людині показали, що стирен, який потрапляє в їх організм, швидко всмоктується, поширюється по всьому організму та відкладається в жирових депо. Вивільняється він з тканин повільно, що свідчить про можливість його накопичення в біологічних субстратах внаслідок багаторазового щоденного впливу. Стирен має наркотичний вплив, викликає сонливість, нудоту, порушення рівноваги, негативно впливає на нервову систему, знижує точність виконання психомоторних та зір-моторних психологічних тестів, впливає на печінку. Він подразнює слизову оболонку очей та верхніх дихальних шляхів [8]. Гранічно допустима концентрація (ГДК) стирену у воді водойм $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Допустимі кількості міграції (ДКМ) в модельні середовища та харчові продукти — $0,01 \text{ мг/дм}^3$ [9].

Полістирен та його сополімери, наприклад акрилонітрил — бутадієн — стирен (ABS), широко використовують як упаковку для харчових продуктів. Проведені аналітичні обстеження харчових продуктів та упаковки показали, що стирен-мономер мігрує в їжу як з жорстких, так і з еластичних полістиренових контейнерів. За даними Withey & Collins (1978), мінімальна концен-

трація стирену в жорстких контейнерах становила — 700 ч/млн , максимальна — 3300 ч/млн . Мінімальна концентрація мономера у спіненому стирені становила 87 ч/млн . Найвищий рівень міграції $0,245 \text{ ч/млн}$ виявлено в пробах сметани, що зберігалась в жорсткій полістиреновій упаковці [10]. Інші дослідники показали, що міграції стирену відбуваються з чашок, виготовлених зі спіненого полістирену, в воду, чай та каву й становили відповідно $0,0077$, $0,0078$ та $0,0078 \text{ мг/дм}^3$. Як правило, концентрації стирену в харчових продуктах на 3—4 порядки нижчі, ніж в упаковці [11]. Однак навіть незначні концентрації стирену можуть негативно впливати на здоров'я населення [8].

Матеріали і методи

Як об'єкт дослідження рівня міграції стирену з полістиренових виробів було обрано стакан, виготовлений фірмою "Nov Chemical" (США) із спіненого полістиролу, модифікованого каучуком. Вирішальними обставинами, що вплинули на такий вибір, були:

— стакани із пластмаси у наших умовах часто використовуються повторно;

— ці стакани за інструкцією дозволено використовувати для приготування гарячих напоїв (їжі), тобто допускається заповнення їх окропом з температурою 100°C , внаслідок чого збільшується можливість термічної деструкції полімеру та вивільнення додаткових кількостей мономерного стирену.

З метою визначення характеру сполук, здатних до міграції зі спіненого полістиролу "Nov Chemical", на першому етапі нами визначено

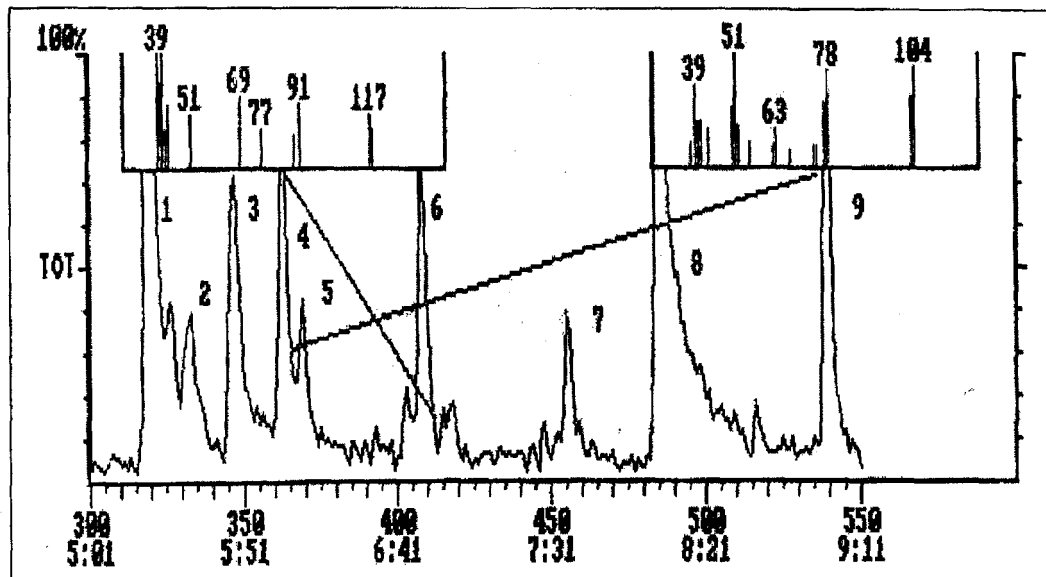


Рис. 1. Хроматограма повітряної суміші зі спектрами стирену та α -метилстирену. Діапазон мас: 35—225. 1 — ксилен; 2 — 1,3-пентадієн; 3 — 4-метил-1-пентен; 4 — стирен; 5 — 2,3-диметил-1-пентен; 6 — α -метилстирен; 7 — 2-пропеніл бензен; 8 — бензальдегід; 9 — фенол

якісний склад компонентів, що мігрують у повітря. Для дослідження використаний газовий хроматограф GC 3400 фірми Varian у комбінації з мас-спектрометром ITD 800 фірми Finnigan та персональним комп'ютером IBM PC AT з бібліотекою спектрів Національного бюро стандартів США, яка містить близько 42 тис. мас-спектрів різних речовин. Для кількісної обробки комп'ютеризованих хроматограм використано метод внутрішнього калібрування.

Частину зразка площею 25 см² розрізано та покладено у герметичну склянку, об'ємом 100 см³. Зразок термостатовано при температурі 80 °С протягом 3 годин. У хроматограф вводили 2 см³ газоповітряної суміші. На рисунку показано хроматограму летких продуктів міграції із розшифровкою відповідності піків та фрагментами мас-спектрів стирену й α-метилстирену. Хроматограма свідчить про досить широкий асортимент мігруючих із полістирену хімічних речовин, що включає алкени, алкенілбензени і оксигенвмісні ароматичні вуглеводні.

Хроматомас-спектрометр, використаний при якісному аналізі міграції, не був пристосований до визначення малих концентрацій стирену (концентрація 0,005 мг/дм³, що становить 0,5 ГДК, не реєструвалась цим приладом), а його модернізація визнана недоцільною.

Для визначення стирену можуть бути використані колориметричні методи, що включають попереднє нітрування або сульфування мономеру [8], а також спектрофотометричний метод. Основними недоліками колориметричних, а також йодометричного методів є неспецифічність та досить низька чутливість визначення (0,05—0,075 мг/дм³), що не дозволяє аналізувати вміст стирену у зразках, в яких його концентрація нижче 2 %. Чутливість прямого спектрофотометричного визначення стирену у витяжках з полістиренів або екстрактах з витяжок становить лише 0,02—0,04 мг/дм³ (домішки поглинають світло у тій же області спектра). Хроматографічні

методи визначення стирену у воді, засновані на екстракції стирену різними розчинниками з подальшим упарюванням екстракту, мають чутливість від 0,007мг/дм³ до 0,02 мг/дм³ [12].

Газохроматографічний аналіз рівноважної парової суміші — один з найбільш оптимальних методів визначення летких компонентів у рідких та твердих матеріалах, який дозволяє значно підвищити чутливість (0,003 мг/дм³) визначення стирену порівняно з прямим аналізом [13]. Цей метод було обрано для аналізу водних екстрактів також із врахуванням його швидкості і відсутності вагомих втрат стирену.

За основу взято методичні рекомендації щодо визначення стирену та α-метилстирену в полімерних матеріалах, воді та водних витяжках з полімерних матеріалів шляхом газохроматографічного аналізу парової фази, що перебуває в термодинамічній рівновазі з пробною, термостатованою в скляній герметично закритій ємності, які запропоновані проблемною комісією “Научные основы гигиены и токсикологии пестицидов, полимеров и пластических масс” Міністерства охорони здоров'я СРСР [9]. Для цих визначень рекомендовано хроматограф з полум'яно-іонізаційним детектором та набивною колонкою завдовжки 3 м та внутрішнім діаметром 3 мм. Межа визначення стирену в полімерних матеріалах — 0,002 мг/кг, у воді — 0,003 мг/л. Метод є селективним: бензен, толуен, ізопрен, акрилонітрил, етанол, ацетон, диетилбензен не заважають виявленню.

Нами використаний хроматограф “Цвет-100” з полум'яно-іонізаційним детектором, обладнаний колонкою 2 м × 3 мм, 15 % Carbowax 20M на Supelcort 80/100 меш.

Результати й обговорення

Оптимальні умови концентрування проби (таблиця 1, дослід 4), які передбачають встановлення термодинамічної рівноваги між рідкою та газовою фазами, знайдено на основі залежностей

Таблиця 1

Результати підбору умов хроматографування та термостатування проб

Номер досліду	Температура колонки, °С	Температура випарувача, °С	Температура термостата, °С	Час утримання	Час термостатування	Площа піка (мм ²) / проба			Середнє значення (мм ²)	Стандартне відхилення	Відносне ст. відхилення, %
						S1	S2	S3			
1	80	130	80	15'15"	30"	5	4,25	6	5,083	0,878	17,272
2	120	150	80	4'35"	30"	5,25	4	8,75	6	2,462	41,037
3	120	150	90	4'35"	30"	22,5	10	14	15,5	6,384	41,184
4	120	170	90	4'35"	60"	13	11,5	12	12,2	0,764	6,278

тей площ піків від температури та часу термостатування. Для уникнення конденсації стирену введено попереднє термостатування шприца перед набором проби (2 см³) та введення її у хроматограф.

Найкраще розділення компонентів суміші нами спостерігалось за таких умов: $t_{\text{колонки}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{випаровувача}} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{детектора}} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, швидкість потоку газу-носія — 30 мл/год, потоку водню — 30 мл/год, потоку повітря — 300 мл/год. Час утримання становив 4' 35". Калібрувальний графік побудовано на основі даних хроматографування пароповітряної суміші (2 см³ з 40 см³) над стандартними розчинами стирену: 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 мкг/см³ у 20 см³ після 60-хвилинного термостатування при 90 °C у закритій склянці. Залежність площі піків (см²) від часу затримки (хв.) має пряmlinійний характер і описується рівнянням: $y = 844x + 3,1475$ з високим ступенем достовірної апроксимації ($R^2 = 0,9977$).

Водні витяжки готувались відповідно до методичних вказівок стосовно санітарно-хімічного дослідження виробів, виготовлених з полімерних та інших синтетичних матеріалів і призначених для харчових продуктів [14]. Зразок площею 25 см² заливали 250 мл води з температурою 100 °C, накривали хімічним склом, витримували в ексікаторі протягом 24 год. Після цього у склянку об'ємом 50 см³ з ексікатора відбирали 20 мл і термостатували протягом 60 хв. при температурі 90 °C. Потім відбирали 2 см³ газоповітряної суміші та вводили в хроматограф.

Кількісний аналіз проводили вимірюванням стандартними методами площі піка. При цьому похибка не перевищувала $\pm 2\%$.

За допомогою комп'ютерних методів обробки даних були обчислені основні статистичні

параметри отриманих даних. Середнє значення стандартного відхилення для концентрації стирену 0,01 мкг/см³ становило — 0,0012 мкг/см³, зразка — 0,0006 мкг/см³. Значення відносного стандартного відхилення становили відповідно — 10,89 % та 11,06 %.

За допомогою рівняння калібрувальної кривої визначили концентрацію стирену, що відповідає площі піка 8,33 мм² — вона дорівнює 0,006 мкг/см³ (табл. 2). Отримана концентрація стирену вдвічі перевищує межу визначеної концентрації стирену у водних витяжках, тому можна бути переконаним у правдивості цих результатів. Отже, відповідно до вимог щодо гранично допустимих рівнів міграції мономерів стирену в водні середовища, що становить 0,01 мкг/см³, перевищення не спостерігалось, а міграція стирену дорівнювала — 0,006 мкг/см³.

Отримані результати порівнювали з результатами подібних експериментів інших дослідників, які показали, що міграція стирену в воду з чашок, виготовлених зі спіненого полістирену, становить 0,0077 мкг/см³ [15].

Висновки

Експериментально доведено, що з полістиренового стакану, який виготовлено фірмою "Nov Chemical" (США), при 24-годинній експозиції при температурі 100—20 °C у воду виділяється стирен у концентрації $0,006 \pm 0,0006$ мг/дм³, що майже вдвічі нижче ГДК стирену у воді (0,01 мг/дм³, [16]). Згідно зі стандартами України про допустиму кількість міграції стирену у воду даний посуд є безпечним і може бути використаний за призначенням.

Та блиця2

Результати експериментальних досліджень залежності площі піка від концентрації стирену та їх статистична обробка

Концентрація стирену (мг/дм ³)	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	Зразок
Вимірювання 1 (мг/дм ³)	0,0034	0,0121	0,0215	0,049	0,096	0,0057
Вимірювання 2 (мг/дм ³)	0,0016	0,0098	0,0192	0,0516	0,1027	0,0069
Вимірювання 3 (мг/дм ³)	0,0022	0,0116	0,0221	0,0536	0,0986	0,0057
Середнє значення (мг/дм ³)	0,0024	0,0112	0,0209	0,0514	0,0991	0,0061
Дисперсія	8E-07	1E-06	2E-06	5E-06	1E-05	5E-07
Стандартне відхилення (мг/дм ³)	0,0009	0,0012	0,0015	0,0023	0,0034	0,0006
Відносне ст. відхилення, %	37,25	10,9	7,40	4,5607	3,4169	11,07

1. Chemical Market Review.— 1994.— N 26.
2. Бартнев В. Д., Сонькин М. Е. К вопросу методики определения стирола в пищевых продуктах при контакте с полиэфирными стеклопластками / Материалы IV Всесоюзной научной конференции по гигиене водного транспорта.— М., 1970.— С. 129—131.
3. Тимофеева Л. В., Вихлянец А. В., Новиков Ю. А. Кинетика газовой выделения стирола из стирольных каучуков / Материалы научной конференции молодых ученых.— Л.: Медицина,— 1971.— С. 42—44.
4. Климова Д. М., Рапопорт К. А., Юрасова О. И. и др. Биологическое действие полимерных материалов из химических волокон и синтетических латексов // Гигиенические аспекты охраны окружающей среды.— М., 1976.— Вып. 4.— С. 136—137.
5. Еськова-Сосковец Л. Б., Саутин А. И. и др. К вопросу об изолированном и комбинированном действии хлоропрена, диметилформамида и стирола, мигрирующих из полимерных материалов // Гигиенические аспекты охраны окружающей среды.— М., 1978.— Вып. 6.— С. 222—224.
6. Cushman J. R., Rausina G. A. & others. Ecotoxicity Hazard Assessment of Styrene II Ecotoxicology and environmental safety.— 1997.— N 37.— P. 173—180.
7. Gibbs F. Bernard & others. Styrene toxicity: An ecotoxicological Assessment. II Ecotoxicology and environmental safety.— 1997.— N 38.— P. 181—194.
8. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Стирол,— ВОЗ: Женева, 1987.— С. 10—23.
9. Методические рекомендации по определению стирола и α -метилстирола в полимерных материалах, воде и водных вытяжках из полимерных материалов газохроматографическим методом // Сборник методических рекомендаций.— Киев, 1982.— С. 74—76.
10. Witbey J. R., Collins P. G. Styrene monomer in foods: A limited Canadian survey II Bull. Environmental Contamination. Toxicology.— 1990.— N 19.— P. 86—94.
11. Varner S. L., Breder C. V. Head space sampling and gas chromatographic determination of styrene migration from contact polystyrene caps into beverages and food simulants II J. Assoc. Of. Anal. Chem.— 1995.— N 64.— P. 1122—1130.
12. Санитарно-химический анализ пластмасс.— Л.: "Химия". 1977.— С. 272.
13. Хахенберг Х., Шмидт А. Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы.— М., 1979.
14. Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, № 880—71.— М., 1972.— С. 228.
15. Grob K., The glass Cappillary Column in Gas Chromatography II Chromatographia.— 1975.— N 8.— P. 423—433.
16. Методические указания по санитарно-химическому исследованию резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, № 4077—86.— М., 1986.

*Isayev S. D., Plugatyr A. E., Isayeva S. S.,
Kuliomin G. P., Kcharchenko T. F.*

QUANTITATIVE EVALUATION OF STYRENE MIGRATION IN WATER FROM POLYSTYRENE GLASS

The glassfuls manufactured from frothed polystyrene with caoutchouck by the corporation Nov Chemical were studied on selection styrene in boiling water. The concentration styrene was determined by an equilibrium steam-gaseous method with the help of a gas liquid chromatography. It was revealed, that at 24 hour endurance of a glassful with water with reference temperature 100 °C in water is migrated styrene in an amount $0,006 \pm 0,0006 \text{ mg/dm}^3$. The last value is less, than marginal concentration styrene in water ($0,01 \text{ mg/dm}^3$). The given glass agrees with standards of Ukraine about valid migration styrene in water is safe and can be utilized on assignment.