

УДК 543.054

ПРОБОПОДГОТОВКА ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ТОКСИКАНТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

© М. О. Горбунова¹, Ю. В. Кетова², Н. С. Федик¹

Статья поступила 5 ноября 2014 г.

Оптимизированы условия пробоподготовки и определения методом газовой хроматографии летучих ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов и этилбензола) и одноатомных спиртов (метанола, *n*-пропанола, изопропанола, *n*-бутанола и изобутанола) в полимерных материалах, контактирующих с пищевыми продуктами. Подобраны экстрагенты и оптимальные условия экстракции, способствующие наиболее полному извлечению определяемых веществ: концентрация и объем экстрагента, время извлечения и температурный режим.

Ключевые слова: газовая хроматография; пробоподготовка; полимерные материалы; летучие ароматические углеводороды; одноатомные спирты.

Полимерные материалы благодаря своим свойствам и невысокой стоимости широко используют для изготовления различных предметов хозяйственно-бытового назначения, в том числе одноразовой посуды и упа-

ковочных материалов для пищевых продуктов. Однако материалы, контактирующие с пищевыми продуктами, могут содержать потенциальные токсиканты, способные мигрировать в продукты питания и оказывать негативное воздействие на организм человека. В качестве таких токсикантов могут выступать как компоненты исходного сырья для производства полимеров, например, высокотоксичные летучие аромати-

¹ Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия; e-mail: mg700@mail.ru

² ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области», г. Ростов-на-Дону, Россия.

ческие углеводороды (ЛАО), так и растворители и катализаторы высокомолекулярного синтеза, например спирты. Рекомендательный перечень веществ, подлежащих определению при санитарно-химических исследованиях некоторых полимерных материалов [1], представлен ниже.

Наименование полимера	Выделяющиеся вещества
Полистирол	Стирол, метиловый спирт, бутанол, формальдегид, бензол, толуол
Синтетические каучуки на основе бутадиена	Бутадиен, бензол, толуол, стирол, этилбензол, ксилолы, изопрен, метиловый спирт, ацетальдегид
Полипропилен	Ацетальдегид, метиловый спирт, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, гексан, гелтан
Полиэтилен	Ацетальдегид, ацетон, метиловый спирт, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол

Для оценки безопасности пластиковой посуды и упаковочных пищевых материалов используют метод газовой хроматографии [2]. При этом основные трудности анализа связаны с пробоподготовкой и концентрированием вредных примесей, содержание которых, как правило, ниже порога чувствительности наиболее распространенных детекторов [3, 4]. Кроме того, разработка и уточнение существующих методов газохроматографического анализа материалов в настоящее время являются весьма актуальными в связи с необходимостью приведения этих материалов в соответствие «Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям» [5] и «Техническому регламенту таможенного союза» [6].

Настоящая работа посвящена усовершенствованию пробоподготовки с целью повышения достоверности результатов и чувствительности методик определения ЛАО и одноатомных спиртов с применением парового анализа. В качестве базовых использовали методические рекомендации МР № 01.024–07 [2] и инструкцию № 880–71 [7], которые нуждаются в значительных обновлениях и дополнениях. Исследования проводили с использованием образцов посуды на основе полистирола и полипропилена, пищевых пленок на основе полипропилена и полиэтиленрефталата и других изделий. Из перечня определяемых компонентов в полимерных материалах выбрали:

одноатомные спирты — метанол, изопропанол, *n*-пропанол, изобутанол, *n*-бутанол;

ЛАО — бензол, толуол, этилбензол, ксилолы.

Для идентификации и определения спиртов и ЛАО в предметах, контактирующих с пищевыми продуктами

ми, использовали аппаратно-программный комплекс на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» (исполнение 2; фирма производитель — ЗАО «СКБ ХРОМАТЭК», Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, Россия) с дозатором равновесного пара (ДРП) для определения летучих компонентов методом статического равновесия паровой фазы (принцип действия «кран-петля», объем дозирующей петли 2,0 см³). В ходе подготовительных испытаний подобраны условия хроматографирования определяемых веществ. Установлено, что оптимальной для проведения газохроматографического определения ЛАО является температура колонки 60 °С (TR-Wax, 30 м/0,32 мм, Thermo Electron, USA). При выбранных условиях происходит полное разделение пиков, что позволяет рассчитать концентрации определяемых веществ с высокой точностью за приемлемый промежуток времени. При определении спиртов (колонка ZB-Wax, 60 м/0,53 мм, Phenomenex, USA) был выбран режим с программированием температуры. С целью оптимального разделения определяемых компонентов анализ начинали с изотермического режима при 45 °С в течение 7 мин, затем повышали температуру со скоростью 5 °С/мин до 140 °С и выдерживали изотермический режим еще 5 мин.

Для проведения исследований использовали метод абсолютной градуировки. Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площади хроматографического пика (мВ · с) от концентрации (мг/дм³), строили по шести сериям градуировочных растворов, для приготовления которых использовали вещества гарантированной степени чистоты для хроматографии.

При анализе реальных объектов для пробоподготовки подбирали такую модельную среду, которая не только имитировала реальные условия эксплуатации изделия из полимерного материала, но и способствовала наиболее полному извлечению определяемых веществ из исследуемого образца.

Так как в реальных условиях с посудой чаще всего контактируют пищевые продукты, имеющие кислую среду, то в качестве модельных растворов выбрали 2 %-ные растворы молочной, лимонной и уксусной кислот. Установлено, что выбранные кислоты не влияют на времена удерживания веществ, но степень извлечения и спиртов, и ЛАО резко отличается в зависимости от модельной среды. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Степень извлечения спиртов и ЛАО в различных модельных средах

Модельная среда (кислота, 2 %-ный раствор)	Степень извлечения, %								
	метанол	изопропанол	<i>n</i> -пропанол	изобутанол	<i>n</i> -бутанол	толуол	<i>m</i> -, <i>n</i> -ксилолы	этилбензол	<i>o</i> -ксилол
Лимонная	86,3	93,8	83,9	89,0	88,4	98,9	97,4	99,4	98,7
Молочная	88,6	80,6	81,3	76,0	76,0	53,2	72,6	68,0	88,3
Уксусная	98,9	98,6	96,7	96,2	97,4	63,9	46,5	47,3	49,5

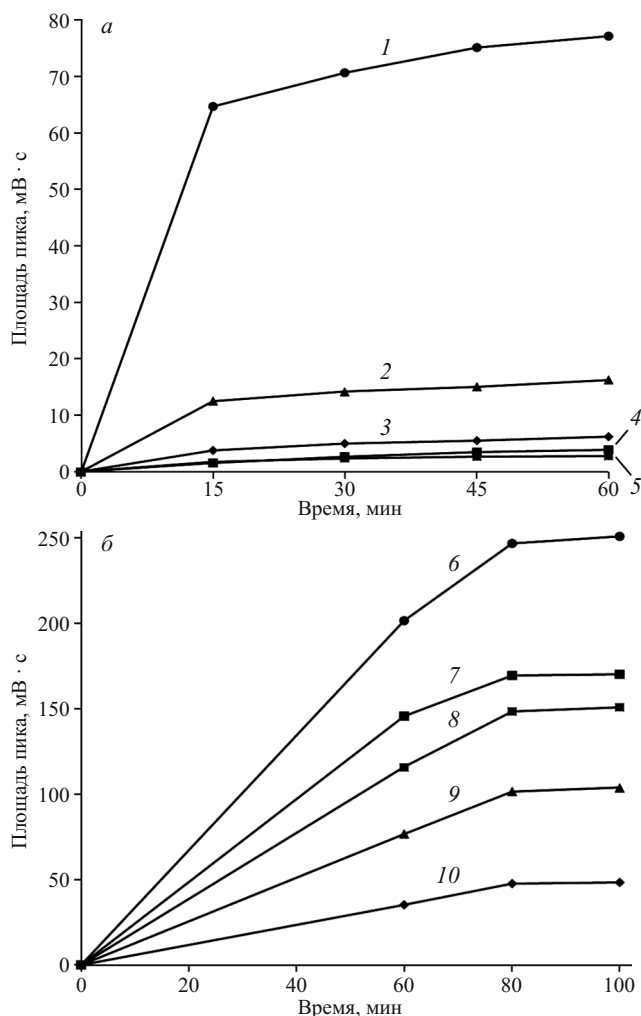


Рис. 1. Зависимость площади хроматографического пика от продолжительности контакта при определении спиртов (экстрагент — 2 %-ный раствор уксусной кислоты) (а) и ЛАУ (экстрагент — 2 %-ный раствор лимонной кислоты) (б): 1 — *n*-бутанол; 2 — *n*-пропанол; 3 — метанол; 4 — изопропанол; 5 — изобутанол; 6 — *o*-ксилол; 7 — толуол; 8 — *m*-, *p*-ксилолы; 9 — этилбензол; 10 — бензол

На основании полученных данных сделаны следующие выводы:

1) в качестве модельного раствора для анализа полимерных материалов при определении метанола, изопропанола, *n*-пропанола, изобутанола, *n*-бутанола следует использовать 2 %-ный раствор уксусной кислоты, которая способствует наиболее полному извлечению веществ;

2) в качестве модельного раствора для анализа посуды при определении толуола, *m*-, *p*-, *o*-ксилолов и этилбензола следует использовать 2 %-ный раствор лимонной кислоты, которая способствует наиболее полному извлечению ЛАУ;

3) при применении выбранных кислот в качестве модельных растворов, имитирующих пищевые продукты, определение бензола оказывается невозможным, что связано с наложением пиков кислоты и бензола, поэтому в дальнейшем для определения бензола

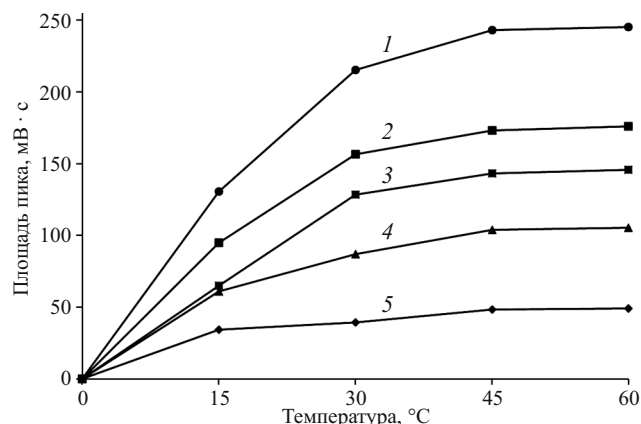


Рис. 2. Зависимость площади хроматографического пика от температуры экстрагента при определении ЛАУ (экстрагент — 2 %-ный раствор лимонной кислоты): 1 — *o*-ксилол; 2 — толуол; 3 — *m*-, *p*-ксилолы; 4 — этилбензол; 5 — бензол

использовали дистиллированную воду. При этом степень извлечения бензола составляет 94,3 %.

Объем модельного раствора, который необходим для полного извлечения определяемых веществ, зависит от площади исследуемого образца, которую рассчитывают по обычным геометрическим формулам. Наиболее полное извлечение достигается при добавлении 1 см³ модельного раствора на каждые 2 см² поверхности.

Продолжительность контакта полимерного изделия с модельным раствором устанавливали в зависимости от условий эксплуатации. Для того чтобы убедиться в полноте извлечения определяемых веществ из анализируемых образцов, модельные растворы вводили в контакт с исследуемым образцом на время от 15 до 120 мин, далее их анализировали паровым методом. Графические зависимости площади хроматографического пика от продолжительности контакта представлены на рис. 1.

Установлено, что оптимальное время экспозиции при определении спиртов составляет 60 мин, а при определении ЛАУ — 45 мин.

Изучение влияния температуры модельного раствора на степень извлечения аналитов показало, что при определении спиртов можно использовать уксусную кислоту комнатной температуры, а при определении ЛАУ лимонную кислоту и дистиллированную воду следует подогреть до 80 °C (рис. 2).

Таким образом, подобраны оптимальные условия для наиболее полного извлечения спиртов и ЛАУ из образцов посуды. Исследуемые образцы — посуда на основе полистирола (ПС) и полипропилена (ПП), пищевые пленки на основе полипропилена, рукава для запекания на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Для определения спиртов образцы заливали модельным раствором 2 %-ной уксусной кислоты с температурой 20 °C в соотношении 1 см³ раствора на 2 см² поверхности образца, герметично закрывали и выдерживали 60 мин при комнатной температуре. За-

Таблица 2. Результаты определения одноатомных спиртов в образцах полимерных материалов ($n = 5$; $P = 0,95$)

Объект	$\mu \pm \delta$, мкг/дм ³ , S_r				
	метанол	изопропанол	<i>n</i> -пропанол	изобутанол	<i>n</i> -бутанол
Миска ПП	153 ± 11; 0,06	27 ± 3; 0,08	41 ± 2; 0,04	4,3 ± 0,5; 0,09	38 ± 2; 0,04
Лоток ПС	131 ± 10; 0,06	23 ± 3; 0,10	40 ± 2; 0,04	1,2 ± 0,2; 0,13	11 ± 1; 0,07
Тарелка ПС одноразовая	47 ± 3; 0,05	15 ± 1; 0,05	21 ± 3; 0,11	2,9 ± 0,4; 0,11	42 ± 5; 0,09
Стакан ПС одноразовый	74 ± 5; 0,05	9 ± 1; 0,09	10 ± 1; 0,08	1,8 ± 0,2; 0,09	4,9 ± 0,6; 0,10
Пленка пищевая ПП (Home Queen)	122 ± 10; 0,07	15 ± 2; 0,11	73 ± 9; 0,10	8 ± 1,0; 10	79 ± 7; 0,07
Пленка пищевая ПП (Фрекен Бок)	111 ± 8; 0,06	29 ± 4; 0,11	65 ± 5; 0,06	16 ± 2,0; 10	86 ± 7; 0,06
Рукав для запекания ПЭТ (Home Queen)	234 ± 7; 0,02	18 ± 1; 0,04	—	1,9 ± 0,2; 0,08	3,8 ± 0,5; 0,11
Рукав для запекания ПЭТ (Фрекен Бок)	168 ± 9; 0,04	23 ± 3; 0,10	—	9 ± 1,0; 0,09	8,3 ± 0,9; 0,09
Пакеты для хранения и заморозки продуктов ПНД (You'll love)	167 ± 8; 0,04	75 ± 8; 0,08	—	4,1 ± 0,6; 0,12	17 ± 1; 0,05
ПДК, мкг/дм ³	300	250	250	150	100

Таблица 3. Результаты определения ЛАУ в образцах полимерных материалов ($n = 5$; $P = 0,95$)

Объект	$\mu \pm \delta$, мкг/дм ³ , S_r				
	бензол	толуол	этилбензол	<i>m</i> -, <i>n</i> -ксилолы	<i>o</i> -ксилол
Миска ПП	0,21 ± 0,03; 0,11	3,9 ± 0,5; 0,10	—	4,3 ± 0,5; 0,09	4,7 ± 0,4; 0,07
Тарелка ПС одноразовая	0,33 ± 0,03; 0,07	2,4 ± 0,2; 0,06	—	4,5 ± 0,4; 0,07	3,9 ± 0,5; 0,10
Стакан ПС одноразовый	0,74 ± 0,05; 0,05	1,9 ± 0,2; 0,08	1,8 ± 0,2; 0,09	3,8 ± 0,5; 0,11	4,9 ± 0,6; 0,10
Пленка пищевая ПП (Home Queen)	0,50 ± 0,05; 0,08	4,7 ± 0,5; 0,08	—	3,4 ± 0,5; 0,12	5,3 ± 0,7; 0,11
Пленка пищевая ПП (Фрекен Бок)	0,27 ± 0,04; 0,12	2,4 ± 0,3; 0,10	—	1,6 ± 0,2; 0,10	2,6 ± 0,3; 0,09
Рукав для запекания ПЭТ (Home Queen)	0,49 ± 0,07; 0,11	3,8 ± 0,6; 0,13	—	5,9 ± 0,9; 0,12	4,8 ± 0,5; 0,08
ПДК, мкг/дм ³	1	24	2	50	50

тем 5 см³ пробы отбирали в пенициллиновый флакон, который далее герметизировали и помещали в термостат на 5 мин при 80 °С. По истечении времени при помощи дозирующей петли 2 см³ паровой фазы вводили в хроматографическую колонку. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Для определения ЛАУ посуду заливали нагретыми до 80 °С модельными растворами: 2 %-ным раствором лимонной кислоты и дистиллированной водой (для этого исследуемый образец разделяли на две части с равными площадями) в соотношении 1 см³ раствора на 2 см² площади образца, герметично закрывали и выдерживали 45 мин при комнатной температуре. Затем 5 см³ пробы отбирали в пенициллиновый флакон, который далее герметизировали и помещали в термостат на 20 мин при 80 °С. По истечении времени при помощи дозирующей петли 2 см³ паровой фазы вводили в хроматографическую колонку. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Из приведенных результатов можно сделать вывод, что модифицированные методики газохроматографического определения одноатомных спиртов и ЛАУ в полимерных материалах, контактирующих с пищевыми продуктами, имеют высокую воспроизводимость и рекомендуются к использованию в лабораторной практике. Кроме того, следует отметить, что анализируемые объекты могут быть допущены к использованию, так как при их эксплуатации экстрагент, моделирующий пищевой продукт, извлекает спирты и ЛАУ в концентрациях, не превышающих установленные ПДК [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. ГН 2.3.3.972–00. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. — М.: Роспотребнадзор, 2000. — 46 с.
2. Газохроматографическое определение гексана, гептана, ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изопропанола, акрилонитрила, *n*-пропанола, *n*-пропилацетата, бутилацетата, изобутанола, *n*-бутанола, бензола, толуола, этилбензола, *m*-, *n*-, *o*-ксилолов, изопропилбензола, стирола, α -метилстирола в водных вытяжках из материалов различного состава: Методические рекомендации. — М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007. — 19 с.
3. Макаров Е. Д., Столяров Б. В., Березкин В. Г. Новое конструктивное сорбирующее устройство для концентрирования примесей органических соединений и их последующего газохроматографического определения. Журн. аналит. химии, 2005. Т. 60. № 1. С. 11 – 16.
4. Москвин Л. Н., Родинков О. В. Хроматомембранное концентрирование органических загрязнителей природных вод и атмосферного воздуха. Журн. аналит. химии, 2002. Т. 57. № 10. С. 1057 – 1063.
5. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Решение комиссии таможенного союза от 28 мая 2010 года № 299. Раздел 16. С. 1071 – 1106. URL: <http://www.tsouz.ru/db/techregulation/sanmeri/Documents/Contact-s-pischey.pdf> (дата обращения 17.03.14).
6. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки». URL: http://www.tehreg.ru/TR_TC/TR_TC_005_2011/TR_TC_005_2011.htm (дата обращения 17.03.14).
7. Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами № 880-71. — М.: МЗ СССР, 1971. — 31 с.