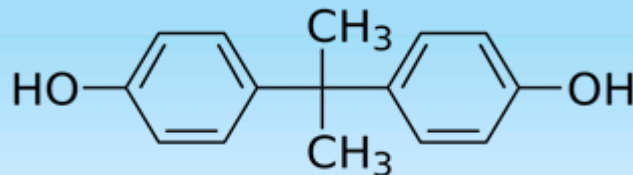


ИМА ЛИ МИГРАЦИЯ НА БИСФЕНОЛ А ОТ ПОЛИКАРБОНАТНИ БУТИЛКИ ЗА ДИСПЕНСЪРИ НА ВОДА?

Светла Чавдарова, доц. д-р Тери Врабчева, дм, Таня Баракова
Национален център по общественото здраве и анализи
Бул. „Акад. Иван Гешов” № 15, София
Тел. 02/8056 391, e-mail: t.vrabcheva@ncpha.government.bg



Химична структура и свойства



- Бисфенол А е химическо съединение с наименование по IUPAC 4,4-дихидрокси-2,2- дифенилпропан;
- Той е под формата на бели твърди кристали или люспи, с точка на топене 150 - 158 °C;
- Разтворим е в етанол, ацетон, ледена оцетна киселина, изопропилов етер и бензен.
- Бисфенол А флуоресцира и това свойство се използва в аналитичната химия за неговото определяне.



Употреба на Бисфенол А

- Използва се основно като мономер в производството на поликарбонатни пластмаси, епоксидни смоли и като неполимерна добавка към други пластмаси;
- Повече от 95 % от производството му в световен мащаб за 2009 г. е за тези цели.
- Поликарбонатите, произведени от бисфенол А обикновено имат добра оптична чистота, устойчиви са на удар и са еластични при стайна и по-ниска температура.
- Това ги прави идеални в направата на различни продукти за употреба: бебешки шишета за хранене, съдове за микровълнови печки, съдове за съхраняване на храни, бутилки и контейнери за минерална и обикновена вода.
- Бисфенол А може да присъства в питейната вода, като резултат от индустриалното замърсяване или поради миграция от пластмасовите тръби или покритията, използвани при водните резервоари.



Токсичност на ВРА

- Бисфенол А е с ниска остра токсичност при всички пътища на експозиция;
- Той се определя като дразнещ респираторната система и е в състояние да предизвика сериозно увреждане на очите. Също така ВРА провокира кожно-сензитивен отговор при хората;
- Доказано е, че ВРА има макар и слаба способност да се свързва с естрогенните рецептори, поради което се счита, че е „ендокринен нарушител”, с механизъм на действие като ксеноестроген;
- Някои епидемиологични изследвания свързват експозицията към ВРА с възможни здравни проблеми, като диабет, напълняване, промени в чернодробните ензими и сърдечно-съдови заболявания.



Законодателство

- **Регламент (ЕС) № 10/2011** относно материалите и предметите от пластмаси, предназначени за контакт с храни.

Бисфенол А е разрешен в Европейския съюз за употреба в материалите в контакт с храните при граница на специфична миграция от 0,6 mg/kg храна, съгласно регламента.

- **Директива 2002/72/ЕС** относно пластмаси и артикули, предназначени за контакт с храни.

ВРА е разрешен за използване в материали, предназначени за контакт с храни в ЕС с Директива 2002/72/ЕС от 6 август 2002 (Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002), отнасяща се до пластмаси и артикули, предназначени за контакт с храни. Разрешен е за използване и в други страни, например САЩ и Япония.



Роля и дейност на EFSA

- В оценката си за риска от Бисфенол А, през януари 2007, EFSA определя допустим дневен прием (TDI) от 0,05 mg/kg телесно тегло за това вещество.
- В резултат на проучвания на експозицията на ВРА върху населението и основно при кърмачетата, на 17.01.2014 г. EFSA приема проект за ново становище и пълна преоценка на допустимия дневен прием на веществото.
- Като резултат от това, към днешна дата допустимия дневен прием (TDI) на бисфенол А е намален от 50 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ (или 0,05 mg/kg/bw/day) на 5 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ (0,005 mg/kg bw/day).



Цел на проучването

Първо за България проучване върху различни видове минерални и трапезни води, съхранявани в поликарбонатни контейнери, предназначени за диспенсьри.

- Цел на изследването бе миграцията на бисфенол А и влиянието на различни фактори върху този процес.

Материали

- Изследвани бяха пет различни вида води (минерална и трапезна), съхранявани в поликарбонатни бутилки с обем 19 л;
- Част от бутилките бяха стари, с надраскана повърхност, видимо захабени и пожълтели от многократната им употреба, а друга част бяха нови;
- От всеки вид вода бяха доставени по 30 проби от 20 ml последни порции вода.



Видове вода, изследвани за миграция на бисфенол А

Асортимент	Вид вода	Местоположение/ Извор	Обща минерализация*	Електропроводимост, $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH
Преподобна Стойна	Минерална	Град Мелник	Много ниска	396	9.04
Велинград	Минерална	Град Велинград	Ниска	210	9.20
Савина	Трапезна	Обл. Софийска	Много ниска	99.4	6.5÷7.5
Ком	Минерална	Обл. Монтана	Ниска	260	9.30
Княжево	Минерална	София	Ниска	142	9.04

* Степен на минерализация съгласно Наредба № 6 от 1995 г. за бутилираните натурални минерални, изворни и трапезни води, предназначени за питейни цели (на Министерство на здравеопазването).

- много ниска минерализация - до 50 mg/l
- ниска минерализация - до 500 mg/l
- висока минерализация - над 1500 mg/l



Апаратура и хроматографски условия

1. Течнохроматографски метод с UV детектор

Определянето се извършва с апарат AGILENT-SERIES 1050, с UV детектор, произведен от фирма Agilent Technologies, САЩ.

- Колона - обратнофазова колона Purospher RP-18 (5 μ m);
- Мобилна фаза - метанол : вода = (70:30);
- UV детекция при 280 nm;
- Инжекционен обем – 50 μ l;
- Скорост на потока – 0,8 ml/min.
- Границата на откриване на метода (LOD) е 0,03 mg/l.
- Границата на определяне (LOQ) е 0,06 mg/l.

2. Течнохроматографски метод с FL детектор

Определянето се извършва с апарат AGILENT-SERIES 1050, но с FL детектор, произведен от фирма Agilent Technologies, САЩ.

- Колона – обратнофазова колона Purospher RP-18 (5 μ m);
- Мобилна фаза - метанол : вода = (70:30);
- FL детекция: E_x = 235 nm и E_m = 317 nm;
- Инжекционен обем – 50 μ l;
- Скорост на потока – 0,8 ml/min.
- Границата на откриване на метода (LOD) е 0,005 mg/l.
- Границата на определяне (LOQ) е 0,01 mg/l.



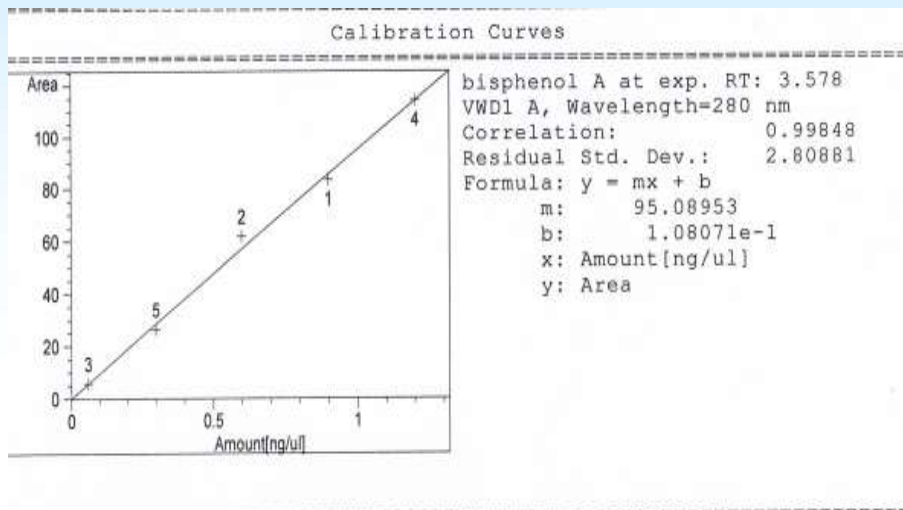
Сравнително течнохроматографско изпитване

1. Калибрационна крива на метода с UV детектор

$R^2 = 0,99848$

LOD = 0,03 mg/l

LOQ = 0,06 mg/l

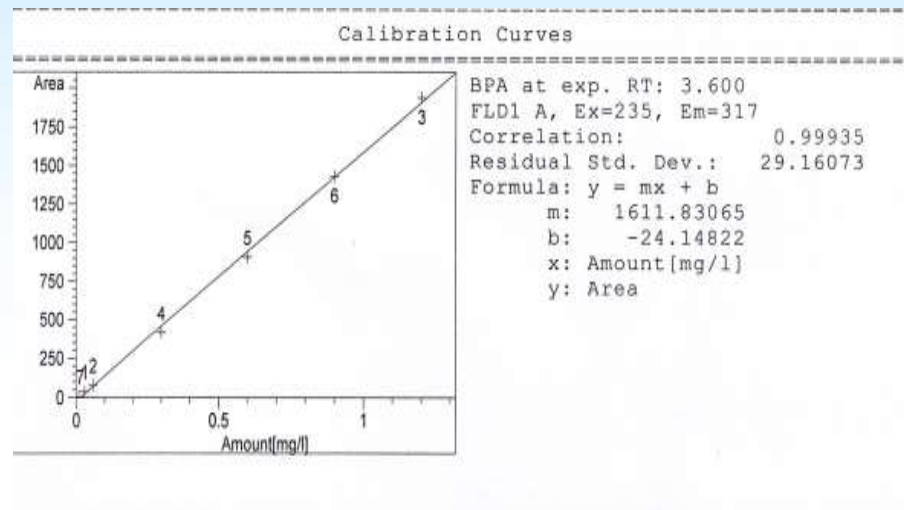


2. Калибрационна крива на метода с FL детектор

$R^2 = 0,99935$

LOD = 0,005 mg/l

LOQ = 0,01 mg/l



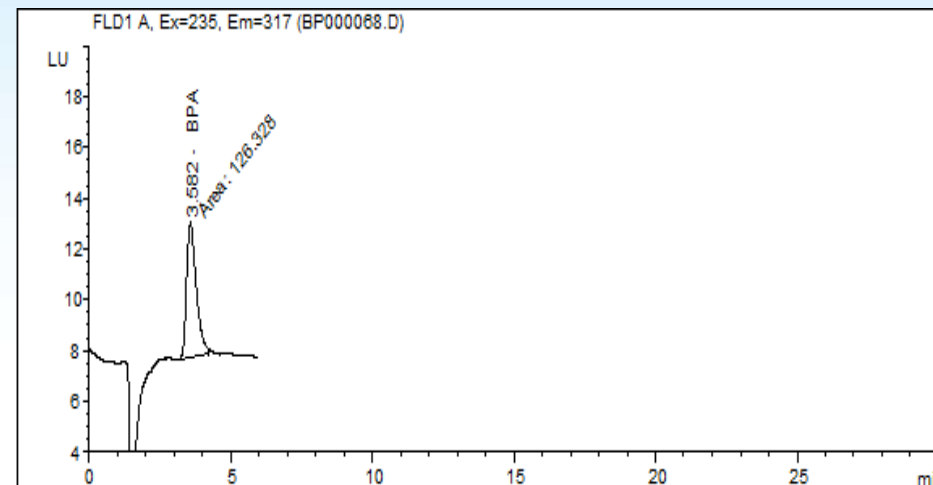
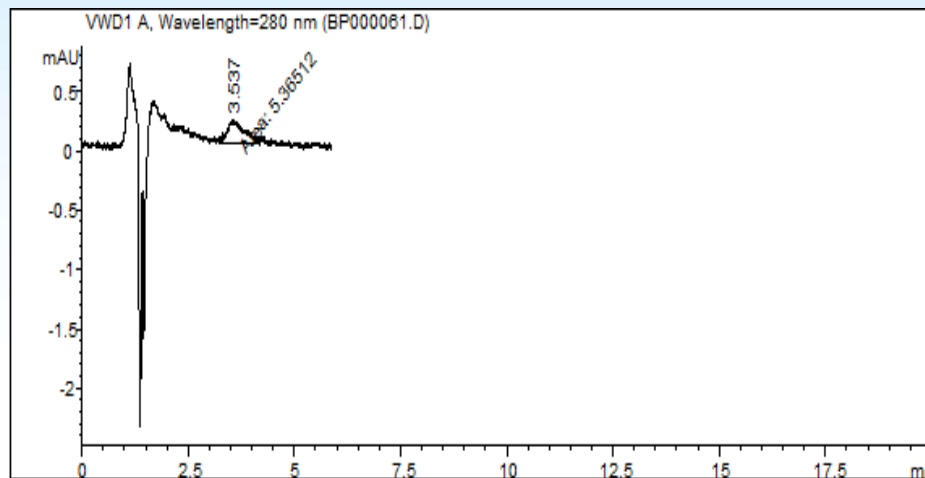
Сравнително течнохроматографско изпитване

Метод с UV детекция

Стандартен разтвор с концентрация на
Бисфенол А 0,06 $\mu\text{g/ml}$

Метод с FL детекция

Стандартен разтвор с концентрация на
Бисфенол А 0,06 $\mu\text{g/ml}$



Проучване на води, съхранявани в поликарбонатни бутилки, предназначени за диспенсъри, за миграция на бисфенол А

№	Асортимент	Бр. анализ. проби/ (Брой положителни)	Mean, mg/l	Min, mg/l	Max, mg/l
1	Преподобна Стойна	30/0	ND*	ND*	ND*
2	Велинград	30/3	0,036	0,029	0,047
3	Савина	30/6	0,029	0,019	0,042
4	Ком	30/4	0,046	0,041	0,054
5	Княжево	30/2	0,028	0,020	0,035

ND* < LOD (граница на откриване на метода 0,005 mg/l)



Изследване на води (минерална и трапезна) за съдържание на ВРА, mg/l

Проба	Асортимент				
	Преподобна Стойна Минерална вода	Велинград Минерална вода	Савина Трапезна вода	Ком Минерална вода	Княжево Минерална вода
1	-	-	-	-	-
2	-	0,029*	0,026*	-	0,020
3	-	-	-	.*	-
4	-	-	-	.*	-
5	-	-	-	.*	-
6	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-
9	-	0,033	-	.*	-
10	-	-	-	.*	-
11	-	.*	.*	.*	-
12	-	-	-	.*	-
13	-	-	-	.*	-
14	-	-	0,019	.*	-
15	-	-	0,028	-	-
16	-	-	-	-	-
17	-	-	0,042	-	-
18	-	-	-	0,054	-
19	-	-	0,030	.*	-
20	-	-	-	-	-
21	.*	-	-	-	-
22	.*	-	-	.*	-
23	-	-	-	-	0,035
24	-	-	-	.*	-
25	-	-	-	0,045	-
26	-	-	0,031	-	-
27	-	0,047	-	-	-
28	-	-	-	-	-
29	-	-	-	0,041	-
30	-	-	-	0,042	-

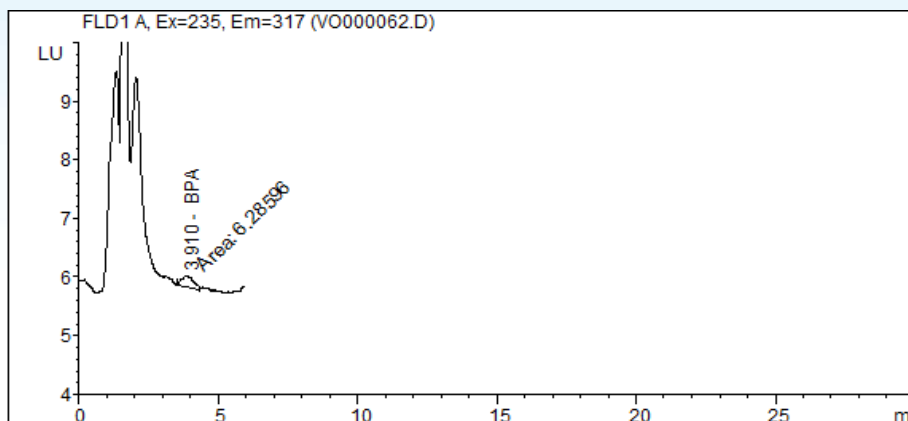
*Стари, захабени, пожълтели и с надраскана повърхност
бутилки

Най-ниската и най-високата стойност на концентрация на веществото в пробите

Метод с FL детекция

Минерална вода „Савина“, проба 14

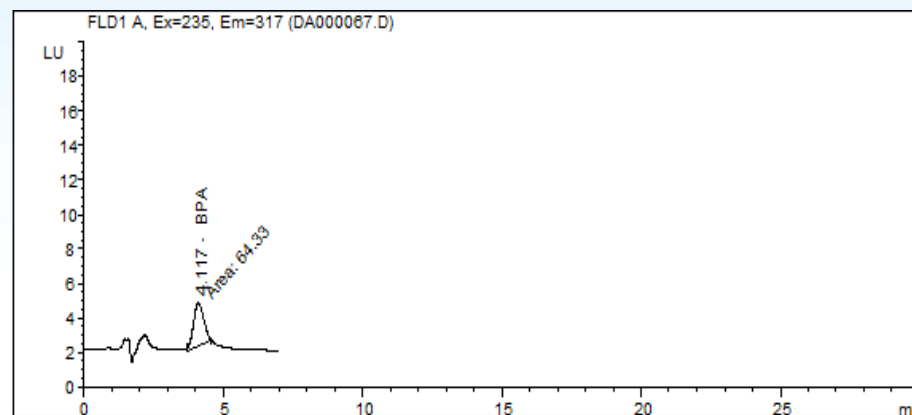
Количество 0,019 $\mu\text{g/ml}$ (mg/l) BPA



Метод с FL детекция

Минерална вода „Ком“, проба 18

Количество 0,054 $\mu\text{g/ml}$ (mg/l) BPA



Зависимост между степента на остаряване на поликарбонатните контейнери и миграцията на Бисфенол А

Асортимент	Миграция на Бисфенол А, mg/l	Външен вид на РС контейнера
Велинград	0,029	Стар
	0,033	Нов
	0,047	Нов
Савина	0,026	Стар
	0,019	Нов
	0,028	Нов
	0,042	Нов
	0,030	Нов
	0,031	Нов
Ком	0,054	Нов
	0,045	Нов
	0,041	Нов
	0,042	Нов
Княжево	0,020	Нов
	0,035	Нов



Зависимост между общата минерализация и миграцията на бисфенол А

№	Асортимент	Вид на водата	Брой анализирани проби/ Брой положителни	Обща минерализация, mg/l
1	Преподобна Стойна	Минерална	30/0	0,33
2	Велинград	Минерална	30/3	195
3	Савина	Трапезна	30/6	под 50
4	Ком	Минерална	30/4	262
5	Княжево	Минерална	30/2	171,33



Зависимост на рН на водата и миграцията на бисфенол А

№	Асортимент	Брой анализирани проби/ Брой положителни	рН
1	Преподавна Стойна	30/0	9,04
2	Велинград	30/3	9,20
3	Савина	30/6	6,5÷7,5
4	Ком	30/4	9,30
5	Княжево	30/2	9,04



Изводи

- Проучването за специфична миграция на бисфенол А във води, съхранявани в поликарбонатни контейнери, показва че ВРА мигрира в количества по-ниски от границата на специфична миграция от 0,6 mg/kg храна, съгласно Регламент (ЕС) № 10/2011.
- Това изследване е първо за България и обхваща ограничен брой води (4 минерални и 1 трапезна).
- В същото време страната е известна с многото минерални и трапезни води, които се предлагат на пазара.
- Проучванията върху евентуалната миграция на мономери и в частност бисфенол А от бутилките, използвани за съхранение на водата, трябва да продължат, за да се установи реалния риск за потребителите от наличието на тези вещества във водата.



Благодаря за вниманието!

