

# Zastosowanie spektrometrii mas w identyfikacji zanieczyszczeń procesowych i źródeł ich pochodzenia

Emilia Fornal\*

## Wprowadzenie

Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z żywnością i/lub wodą pitną powinny posiadać atest higieniczny PZH na kontakt z żywnością i/lub wodą pitną. Załącznik I do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1935/2004 z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG (Dz. Urz. UE L.338/4 z 13.11.2004 z późn. zm.) określa 17 grup materiałów oraz wyrobów, dla których mogą zostać przyjęte szczególne środki prawne [1]. Są to: materiały i wyroby aktywne i inteligentne, kleje, wyroby ceramiczne, korek, guma, szkło, żywice jonowymienne, metale i stopy, papier i tektura, plastik, tusze drukarskie, regenerowana celuloza, silikon, wyroby włókiennicze, lakiery i powłoki, woski parafinowe, drewno. Regulacje prawne dla materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością określa Rozporządzenie WE nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucz-

nych przeznaczonych do kontaktu z żywnością (Dz. Urz. UE L 12 z 15.1.2011) [2].

W chwili obecnej nie ma szczegółowych uregulowań prawnych Unii Europejskiej dotyczących materiałów i wyrobów wykonanych z gumy przeznaczonych do kontaktu z żywnością (za wyjątkiem kontroli nitrozoamin w smoczkach dla dzieci) [3,4]. Z tego względu wszystkie materiały muszą wykazywać zgodność z Dyrektywą 89/109/EEC tak, żeby w normalnym stosowaniu nie uwalniały i nie przenosiły do żywności swoich składników w ilościach zagrażających zdrowiu oraz powodujących nieakceptowane zmiany składu żywności lub pogorszenie jej właściwości organoleptycznych (tj. smaku, tekstury, aromatu, czy wyglądu).

Rada Europy wprowadziła w 2004 roku rezolucję i powiązane z nią dokumenty techniczne dotyczącą elastomerów pozostających w kontakcie z żywnością (APRes 2004) [5]. Dokumenty wymienia inwentarzową listę dodatków oraz posiadają krótką sekcję poświęconą produktom rozpadu – nitrozoaminom i aminom. Dokumenty Rady Europy nie są prawnie wiążące, ale oczekuje

się, że kraje które mają status członka porozumienia Partial Agreement in The Social And Public Health Field będą je respektować. Polska nie jest krajem-członkiem porozumienia. Niemiecki Federalny Urząd ds. Ochrony Środowiska (Umwelt Bundes Amt – UBA) ogłosił Rekomendację dotyczącą higienicznej oceny elastomerów pozostających w kontakcie z wodą pitną pt. „Guideline for hygienic assessment of elastomers in contact with drinking water (Elastomer Guideline)” [6] wypełniając zobowiązania wynikające z dyrektywy 98/34/EC Parlamentu Europejskiego, z uwzględnienie poprawki Dyrektywa 2006/96/EC. Rekomendacja nie stanowi normy prawnej i nie jest wiążąca. Rekomendacja przedstawia aktualny stan naukowy i technologiczny dotyczący sanitarnych wymagań stawianym elastomerom wykorzystywanym do kontaktu z wodą pitną w celu spełnienia wymogów jakości wody pitnej (Rozporządzenie TrinkwV 2001).

Rekomendacja Niemieckiego Federalnego Urzędu ds. Ochrony Środowiska dotycząca higienicznej oceny elastomerów pozostających w kontakcie z wodą pitną poda-

je graniczne stężenia w wodzie pitnej substancji uwalnianych z elastomerów (DWPLL, od ang. *drinking water positive list limit*) wyznaczone w oparciu o dane toksykologiczne. DWPLL odpowiada 10% dopuszczalnego dziennego spożycia (*Tolerable Daily Intake* – TDI) substancji przez osobę o masie ciała 60 kg w 2 litrach wody. Rekomendacja wskazuje, że graniczne sumaryczne stężenie w wodzie pitnej (DWPLL) dla drugorzędowych amin uwalnianych z elastomerów wynosi 250 µg/l, niezależnie od indywidualnych limitów migracyjnych poszczególnych amin. Następujące aminy drugorzędowe powinny być oznaczane: dibutyloamina, dietyloamina, dimetyloamina, dicykloheksyloamina, cykloheksyloetyloamina, difenyloamina, dibenzyloamina, benzylo-n-metyloamina, benzilidenobenzyloamina, N-metyloanilina, N-etyloanilina, N-butyloanilina.

Celem przeprowadzonych badań była identyfikacja zanieczyszczeń (związków) uwalnianych do obiegu wody w myjce prowadzących do wzrostu pH wody oraz dokonanie oceny szkodliwości uwalnianych związków.



## Metoda

Analizy prowadzono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas. Wykorzystano chromatograf cieczowy sprzężony ze spektrometrem mas typu kwadrupol analizator czasu przelotu (Agilent Technologies LC/Q-TOF 6538) wyposażony w źródło jonów chip-cube oraz ultra wysokosprawny chromatograf cieczowy sprzężony ze spektrometrem mas typu potrójny kwadrupol (Agilent Technologies LC/QQQ 6460) wyposażony w źródło jonów JetStream. Rozdział chromatograficzny prowadzono w układzie odwróconych faz z zastosowaniem kolumny C18, jako fazę ruchomo stosowano mieszaninę wody i acetonitrylu z 0,1% dodatkiem kwasu mrówkowego.

## Wyniki

W pierwszym etapie badań próbki wody pobrane z ujęcia wody (P1) oraz z myjki po 2 godzinach jej pracy w trybie zamkniętego obiegu wody (P2) poddano analizie LC/Q-TOF. W próbce P2 stwierdzono obecność związku elu-

jącego w 5,2 minucie. Masa jonów wykrytego związku wynosiła 198,1275 Da (rys. 1). Ustalono wzór sumaryczny wykrytego związku jako  $C_{14}H_{15}N$  (tab. 1).

Wykonano widmo LC/Q-TOF związku (rys. 2) i na jego podstawie stwierdzono, że wykryty związek  $C_{14}H_{15}N$  zawiera grupy benzyloawe. Związek zidentyfikowano jako dibenzyloaminę. Potwierdzenia identyfikacji dokonano poprzez

porównanie czasów retencji i widma LC-Q/TOF zanieczyszczenia obecnego w próbkach wody oraz wzorca dibenzyloaminy (SigmaAldrich).

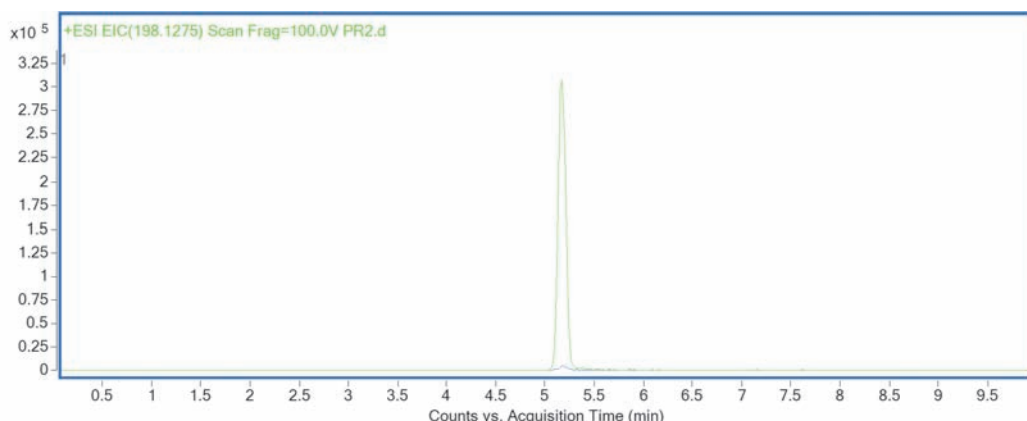
W celu ilościowego oznaczenia zawartości dibenzyloaminy w próbkach wody wykonano analizy UHPLC/QQQ w trybie monitoringu charakterystycznych jonów fragmentacyjnych (MRM, ang. *multiple reaction monitoring*), limit detekcji metody (LOD) wynosił 1 ng/ml.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

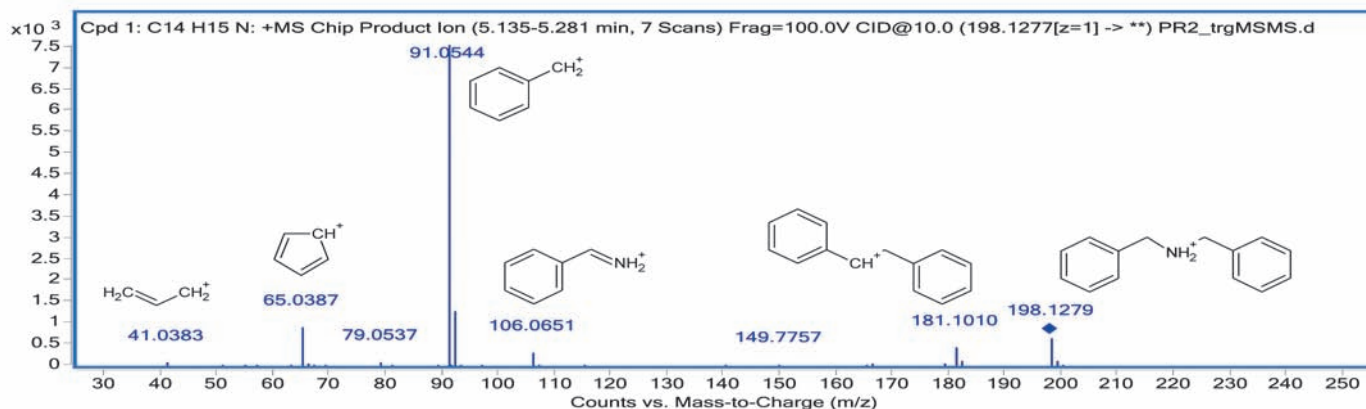
W celu zidentyfikowania źródła zanieczyszczeń poddano badaniu elementy myjki podejrzane o uwalnianie dibenzyloaminy do obiegu wody: P5 (fiszbina), P6 (obejma fiszbiny), P7 (wąz gumowy). Próbki P5 i P6 zanurzono w wodzie dejonizowanej (600 ml) o temperaturze 60°C. Po 3,5 godzinie oraz 24 godzinach pobrano próbkę wody

Tabela 1. Parametry dopasowania wzoru

Wzór	m/z	Masa zmierzona	Masa teoretyczna	Różnica [ppm]	Czas retencji [min]	Dopasowanie
$C_{14}H_{15}N$	198,1276	197,1203	197,1204	0,96	5,184	99,61



Rys. 1. Chromatogram EIC (ang. extracted ion chromatogram) dla próbki P1 (mały pik) i P2 (wysoki pik)



Rys. 2. Widmo LC/Q-TOF związku  $C_{14}H_{15}N$ ,  $[M+H]^+$ , m/z 198.1279, energia kolizji 10 eV

Tabela 2. Stężenia dibenzylloaminy (DBA) w próbkach wody

Próbka wody	Stężenie dibenzylloaminy [ng/ml]
P1 (z ujęcia, dzień A)	< LOD
P2 (2 godz. pracy myjki, dzień A)	74,8
P3_0 (z ujęcia, dzień B)	< LOD
P3_1 (1 godz. pracy myjki, dzień B)	23,2
P3_2 (2 godz. pracy myjki, dzień B)	27,7
P4_0 (z ujęcia)	< LOD
P4_1 (1 godz. pracy myjki, dzień C)	98,7
P4_2 (1 godz. pracy myjki, dzień C)	129,95

do analizy UHPLC/QQQ i oznaczono stężenie DBA. Z próbki P7 wycięto wewnętrzną część węży (12x65x2mm) mającą kontakt z wodą i zanurzono w wodzie dejonizowanej (100 ml) o temperaturze 60°C. Po 3,5 godziny oraz 24 godzinach pobrano próbkę wody do analizy UHPLC/QQQ i oznaczono stężenie DBA. W tabeli 3 przedstawiono uzyskane wyniki pomiaru ilości uwalnianej dibenzylloaminy przez badane materiały, elementy myjki.

Zarówno materiał P5 jak i P6 uwalniał DBA. Przyczyn materiału P5 uwalniał znacząco więcej dibenzylloaminy. Uwzględniając pole powierzchni elementów P5 – 1220 sztuk fiszbinów w myjce x 160 cm<sup>2</sup> = 195200 cm<sup>2</sup> i P6 – 1220 sztuk obejm w myjce x 140 cm<sup>2</sup> = 170800 cm<sup>2</sup> stwierdzono, że głównym źródłem dibenzylloaminy uwalnianej do wody w myjce przy zamkniętym obiegu wody są fiszbin (P5).

**Wnioski**

Dawka powodująca zgon połowy osobników (LD<sub>50</sub>) dla dibenzylloaminy przy doustnym podaniu (karta charakterystyki substancji MSDS Lanxess Corporation, Pittsburgh, PA, USA) wynosi: LD<sub>50</sub> – 632 mg/kg (szczur, samica), LD<sub>50</sub> > 200 mg (szczur, samiec), LD<sub>50</sub> – 395 mg/kg (szczur). Graniczne stężenie dibenzylloaminy w wodzie pitnej (DWPLL), wg Niemieckiej Rekomendacji UBA wynosi DWPLL<sup>a)</sup> 250 µg/l<sup>a)</sup> w nieobecności pozostałych amin drugorzędowych objętych badaniem. Zgodnie z rekomendacją sumaryczne graniczne stężenie w wodzie pitnej DWPLL dibutyloaminy, dietyloaminy, dimetyloaminy, dicykloheksyloaminy, cykloheksyloetyloaminy, difenyloaminy, dibenzylloaminy benzylo-n-metyloaminy, benzilidenobenzylloaminy, N-metyloaniliny, N-etyloaniliny, N-butyloaniliny nie może przekraczać 250 µg/l. W próbkach

kontrolnych wody (z ujęcia) nie stwierdzono obecności dibenzylloaminy (limit detekcji metody 1 ng/ml). W próbkach wody pobieranych w trakcie płukania przy zamkniętym obiegu wody, stwierdzono obecność dibenzylloaminy. Wraz z wydłużeniem czasu płukania stężenie DBA w wodzie wzrasta. W przypadku próbki wody, w której obserwowano najwyższe stężenie DBA (P4\_2) dawka LD<sub>50</sub>: 395 mg/kg przy założeniu wagi ciała szczura 0,25 kg zostanie osiągnięta po spożyciu 760 l badanej wody. Spożycie 1 l tej wody dostarczy 0,130 mg DBA, ilość ta w przypadku szczura o wadze 0,25 kg stanowi 0,13% dawki LD<sub>50</sub>. W badanych próbkach wody nie stwierdzono obecności pozostałych amin drugorzędowych objętych badaniem w ramach rekomendacji UBA tj. dibutyloaminy, dietyloaminy, dimetyloaminy, dicykloheksyloaminy, cykloheksyloetyloaminy, difenyloaminy, benzylo-n-metyloaminy, benzilidenobenzylloaminy, N-metyloaniliny, N-etyloaniliny oraz N-butyloaniliny. Wobec nieobecności powyższych drugorzędowych amin graniczne stężenie dibenzylloaminy w wodzie (DWPLL<sup>a)</sup> – 250 µg/l) nie jest przekroczone w żadnej z badanych prób wody. Jednakże wraz z wydłużeniem czasu płukania limit ten może zostać przekroczony. Aby zapobiec przekroczeniu

limitu granicznego stężenia dibenzylloaminy w wodzie (DWPLL<sup>a)</sup>) należy: zastąpić materiały uwalniające dibenzylloaminę materiałami charakteryzującymi się niższym wskaźnikiem migracji DBA i/lub wyznaczyć i przestrzegać granicznego (maksymalnego) czasu płukania w obiegu zamkniętym wody.

**Literatura**

[1] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1935/2004 z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG (Dz. Urz. UE L338/4 z 13.11.2004 z późn. zm.).

[2] Rozporządzenie Komisji WE nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością (Dz. Urz. UE L 12 z 15.1.2011).

[3] Dyrektywa Komisji 93/11/EWG z dnia 15 marca 1993 r. dotycząca uwalniania N-nitrozamin i substancji zdolnych do tworzenia N-nitrozamin ze smoczków do karmienia niemowląt i smoczków do uspokajania wykonanych z kauczuku naturalnego lub elastomerów syntetycznych.

[4] Norma PN-EN 12868:2001. Artykuły do pielęgnowania i użytkowania dla dzieci. Metody oznaczania N-nitrozamin i związków ulegających N-nitrozowaniu uwalnianych ze smoczków do karmienia i smoczków do uspokajania wykonanych z elastomeru lub gumy.

Dokończenie na str. 21.

Tabela 3. Ilość uwolnionej dibenzylloaminy (DBA)

Próbka	objętość elementu [cm <sup>3</sup> ]	waga elementu [g]	uwolniona ilość DBA [µg]	
			3,5 h	24 h
P5	72	71,85	490,2	537,4
P6	32	38,33	10,6	23,7
P7	1,56	2,02	< LOD	< LOD



wyrobu TEX/6 widoczne są piki masowe oddalone od siebie o 192 m/z. Ustalona struktura włókien: poli(tereftalan etylenowy)  $[-C(O)-C_6H_4-C(O)O-(CH_2)_2-O-]$ , jest zgodna z propozycją biblioteki w badaniach FTIR. Na rysunkach 7-10 zamieszczono nałożone widma FTIR wyrobów, wyrobów z dodatkiem substancji i substancji.

### Wnioski

Dla wybranych substancji SVHC wykonano pomiar spektralny FTIR zgodny z wymaganiami rejestracji REACH. Ustalono możliwość wykorzystania techniki FTIR w badaniach skryningowych na zawartość w wyrobach tekstylnych substancji z listy SVHC. Na tle widm analizowanych wyrobów widoczne są pasma pochodzące od analizowanych substancji dichromianu potasu ( $Cr_2O_7^{2-}$ , 950-900  $cm^{-1}$ )

oraz 4,4'-diaminodifenylometanu (3443 i 3413  $cm^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ), 1630  $cm^{-1}$  ( $\delta_{N-H}$ ), 810  $cm^{-1}$  ( $\delta_{C-H}$ ).

### Literatura

- [1] Wytyczne RIP 3.10 „Identyfikacja i nazewnictwo substancji w REACH”, <http://echa.europa.eu>.
- [2] Wytyczne RIP 3.8 „Substancje w wyrobach”, <http://echa.europa.eu>.
- [3] Lista kandydacka substancji SVHC, <http://echa.europa.eu>.
- [4] F.D. Munteanu, N.Dinca, A. Cavaco-Paulo, *Applications of Mass Spectrometry in Life Safety*, 13 (2008) 193.
- [5] G. Montaudo, F. Samperi, M.S. Montaudo, *Progress in Polymer Science*, 31 (2006) 277.

\* Barbara Krzysiak-Warzała, Izabela Semeniuk, Renata Kulesza, ICSO „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle

Dokończenie ze str. 16.

[5] Martin J. Forrest, *Food Contact Materials - Rubbers, Silicones, Coatings and Inks*, ISBN:978-1-84735-141-8, Smithers Rapra Publishing, 2009, rozdział 3.

[6] Guideline for hygienic assessment of elastomers in contact with drinking water. Elastomer Guideline, <http://www.umweltbundesamt.de/en/topics/water/drinking-water/drinking-water-distribution-guidelines-evaluation>.

Temat został przedstawiony w postaci wykładu na VII

Ogólnopolskim Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, 10-12 czerwca 2014, Lublin oraz w monografii „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” pod red. Z. Hubicki, Lublin, 2014.

\* Emilia Fornal, *Pracownia Zastosowań Metod Separacji i Spektroskopii, Interdyscyplinarne Centrum Badań Naukowych, Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II*, e-mail: [efornal@poczta.onet.pl](mailto:efornal@poczta.onet.pl)



## najwyższa jakość sprzętu, obsługi i serwisu



**NOWOŚĆ!!!** Konferencje i warsztaty szkoleniowe

## WYPOSAŻAMY I OBSŁUGUJEMY LABORATORIA W BRANŻACH:

- Tworzywa sztuczne;
- Przemysł metalurgiczny;
- Przemysł petrochemiczny;
- Przemysł chemiczny;
- Farmacja i kosmetyka;
- Przemysł spożywczy;
- Przemysł paszowy;
- Badanie środowiska;
- Biologia/biotechnologia;
- Mikrobiologia;
- Jednostki naukowo-badawcze.

DONSERV ul. Michała Spisaka 31, 02-495 Warszawa

☎ 22 863-19-30, fax: 22 863-19-33

@ info@donserv.pl

[www.donserv.pl](http://www.donserv.pl)