

## Аспекты влияния упаковки для напитков на здоровье

Исследование по поручению Рабочей палаты г. Вены



185




ÖSTERREICH

Вена, 2011г.

ISBN 978-3-7062-0115-5

Информация об  
экологической политике  
№ 185



# **Аспекты влияния упаковки для напитков на здоровье**

Исследование по поручению  
Рабочей палаты г. Вены





Авторы: Маг. Эльмар Шварцрльмюллер  
ДИ (СВУЗ) Харальд Бруггер

Редактирование и  
поддержка исследований: Маг. Катарина Фоглар-Дайнхардштайн  
Экологический консалтинг „„ди Умвельтбератунг““ Вена  
1100 Вена, Бухенгассе 77  
[service@umweltberatung.at](mailto:service@umweltberatung.at)

Макет вёрстки: Кристине Швед (РП-Вена)

Распространитель: Палата для рабочих и служащих г. Вены  
Департамент охраны окружающей среды и транспорта  
1040 Вена, Принц Ойген-Штрассе 20-22  
Тел: +43 / 1 / 501 65/2698  
Факс: +43 / 1 / 501 65/2105  
[christine.schwed@akwien.at](mailto:christine.schwed@akwien.at)

Эта работа защищена авторским правом. Все связанные с этим права, в том числе на частичное использование, защищены, в особенности, права на перевод, перепечатку, репродуцирование иллюстраций, передачу по радио и телевидению, воспроизведение фотомеханическим или аналогичными способами и сохранение в системах обработки данных.

© 2011, Федеральная палата для рабочих и служащих, 1041 Вена, Принц-Ойген-Штрассе 20-22

**Немецкая Библиотека – СІР-модуль записи**

Выходные данные этой публикации можно получить в Немецкой Библиотеке

Владелец СМІ, издатель, размножение копий: Федеральная палата для рабочих и служащих, Принц-Ойген-Штрассе 20-22, 1041 Вена. Мнения, выраженные в опубликованных в «Информации об экологической политике» статьях, не обязательно совпадают с мнением Федеральной палаты для рабочих и служащих.



# Предисловие

Упаковка продуктов питания существенно влияет на качество упакованных продуктов. Она должна как можно лучше защищать их от внешних воздействий и никоим образом не влиять отрицательно на качество продуктов питания.

Сегодня все больше и больше растет озабоченность по поводу применения пластиковых компонентов упаковки и влияния на здоровье веществ этих компонентов, которые могут переходить из упаковки в продукт питания. Эта озабоченность проявляется не только в отношении упаковки, но и пластиков в целом, с которыми мы постоянно сталкиваемся в повседневной жизни, как в частной, так и в профессиональной сфере. Документальный фильм «Пластиковая планета» («Plastic Planet») наглядно показал природу этих опасений, что, в свою очередь, привлекло пристальное внимание к данной тематике средств массовой информации. С другой стороны, наблюдаемые изменения в динамике рынка упаковки напитков дают дополнительный толчок к написанию данной работы: стекло в качестве упаковочного материала находится под постоянным давлением. Стеклянные бутылки все больше и больше заменяются другой тарой. Говоря конкретно, сегодня на рынке наблюдается все более активный рост присутствия как ПЭТ-бутылок, так и тары с внутренним пластиковым покрытием (металлические банки для напитков, комбинированный картон).

Данная работа основана не на собственных данных и проведенных исследованиях. Ее цель – что может служить первым шагом – обсудить и дать оценку известной на сегодня литературе, которая затрагивает аспекты влияния на здоровье перехода веществ из упаковки в случае упаковки для напитков.

В принципе, потребителям должны предлагаться напитки в упаковке как можно более высокого качества. В этом аспекте, исходя из имеющихся на сегодня знаний, уже первое впечатление свидетельствует о том, что стеклянные бутылки с усовершенствованными упорочными колпачками, являются, скорее всего, однозначно лучшим вариантом решения этой задачи.

Широкой публике вряд ли известен тот факт, что ПЭТ-бутылки не должны храниться при высоких температурах и что они ни в коем случае не должны наполняться горячими напитками, т.к. в противном случае, в напитки может мигрировать сурьма.

Между тем, появляется все больше вопросов, остающихся без ответа, которые затрагивают возможности оптимизации качества и безопасности продуктов. Во всяком случае, сохраняется потребность в обсуждениях и исследованиях, что настоящей работой адресуется также различным игрокам в цепочке производства напитков. Доступные сегодня для широкой публики результаты исследований, касающиеся миграции из упаковки для напитков, не указывают на распространенное превышение предельных значений отдельных исследованных веществ. Однако некоторые из обнаруженных веществ являются потенциально эндокринно-активными (например, бисфенол А, трехвалентные соединения сурьмы) или канцерогенными (например, трехвалентные соединения сурьмы). Загрязнение эндокринно-активными и канцерогенными веществами, переходящими из упаковки в продукт, в любом случае, необходимо предотвращать настолько это возможно.

В этом случае искать дальнейшие пути усовершенствования должны не только компании, занимающиеся розливом, и производители упаковки, но и представители торговли (в качестве потребителей). Требуется также и поддержка государства: необходимы не только исследования,

и, прежде всего, фундаментальные научные работы – началом здесь служит недавно представленное «Исследование биомониторинга человека в Австрии»-, но и усиление контроля находящейся на рынке упаковки и упаковочных материалов (в том числе, пластикового рециклата) на предмет мигрирующих веществ (например, добавок), с тем, чтобы быстрее и эффективнее распознавать и устранять проблемы.

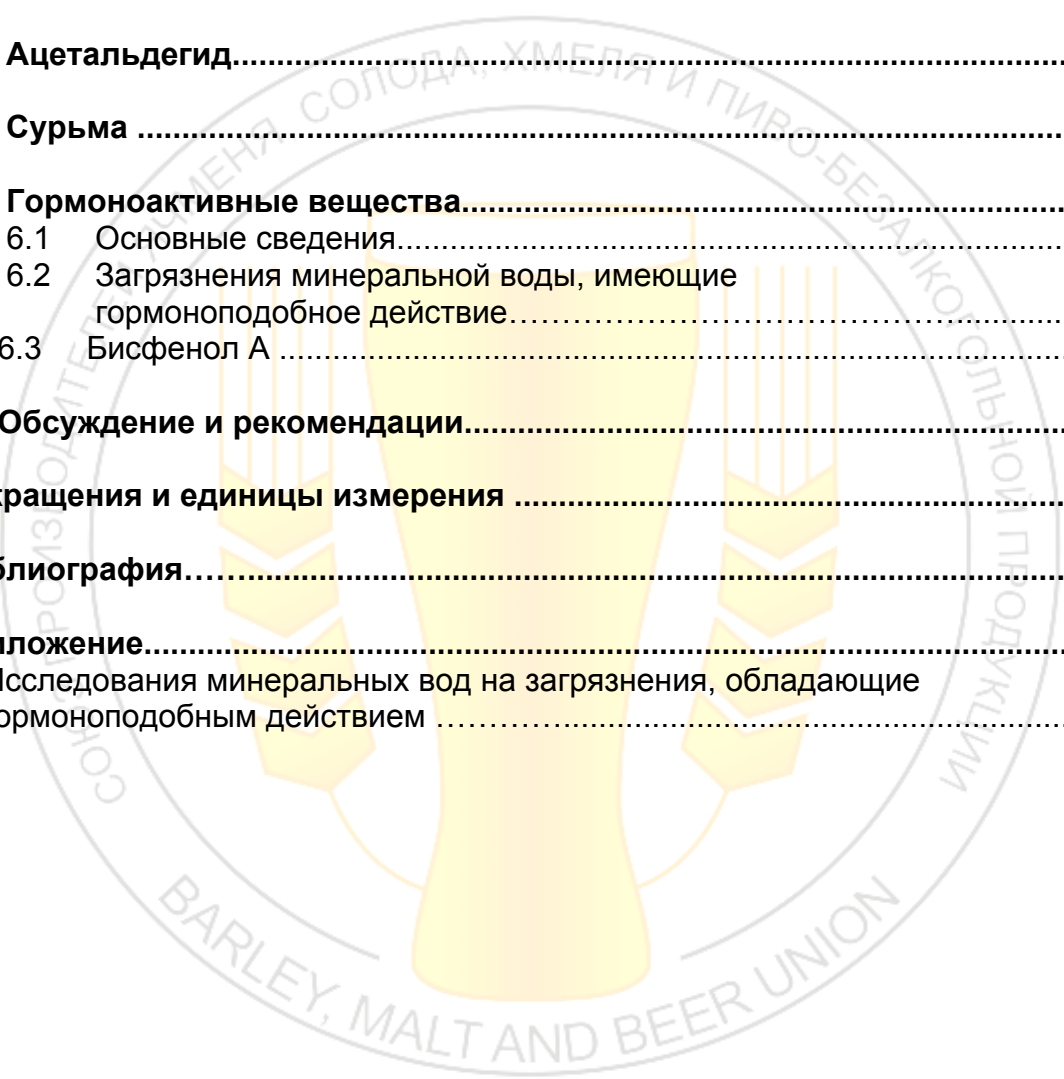
Предлагаемая работа призвана дать толчок в осуществлении данной деятельности. Отдельную благодарность хотелось бы выразить отделу защиты окружающей среды города Вены и Венской природоохранной прокуратуре за их вклад в поддержку этого проекта.

Вернер Хохрайтер  
(Рабочая палата г. Вены)



# Оглавление

Краткое содержание .....	1
1. Введение.....	5
2. Свойства упаковки.....	7
3. Предельные и рекомендованные значения.....	13
4. Ацетальдегид.....	15
5. Сурьма .....	19
6. Гормоноактивные вещества.....	25
6.1 Основные сведения.....	25
6.2 Загрязнения минеральной воды, имеющие гормоноподобное действие.....	27
6.3 Бисфенол А .....	30
7. Обсуждение и рекомендации.....	35
Сокращения и единицы измерения .....	43
Библиография.....	45
Приложение.....	53
Исследования минеральных вод на загрязнения, обладающие гормоноподобным действием .....	53









# Краткое содержание

Качество упакованных продуктов питания в значительной степени зависит от их упаковки.

Она должна максимально защищать продукты питания от внешних воздействий и не влиять негативно на качество упакованных продуктов. При этом все большее внимание уделяется элементам пластиковой упаковки, а именно содержанию в них вредных для здоровья веществ, способных к переходу (мигрированию) из упаковки в продукт питания. В данной работе на примерах ацетальдегида, сурьмы, бисфенола А и других гормоноактивных веществ рассматриваются аспекты влияния на здоровье такого перехода веществ из пластиковой упаковки для напитков.

Тематика перехода веществ из пластиковой упаковки для напитков, в свете развития рынка за последние годы, приобретает в Австрии все большее значение: наряду с сокращением применения стеклянной тары наблюдается резкий рост использования пластиковой тары (бутылок из полиэтилентерефталата (ПЭТ)) и тары с внутренним пластиковым покрытием (металлических банок для напитков, комбинированной картонной тары).

Миграция ацетальдегида из ПЭТ-бутылок, несмотря на потенциальное канцерогенное действие вещества, едва ли может быть опасной для здоровья, так как количество мигрирующего из упаковки ацетальдегида на несколько порядков величин меньше того, что уже содержится в натуральных продуктах питания. Тем не менее, в напитках, почти не имеющих собственного вкуса, уже малые доли ацетальдегида ведут к ощутимым вкусовым изменениям. Понижение уровня миграции ацетальдегида до значений ниже порога восприятия технически возможно, однако – видимо, из соображений затрат – не все производители упаковки идут на это. С точки зрения качества продуктов питания здесь существуют явные возможности для оптимизации.

Соединения сурьмы используются в производстве ПЭТ в качестве катализатора и в незначительном количестве могут переходить в напиток. Оксид сурьмы(III) классифицируется как возможно канцерогенный, существуют также подозрения на возможное гормональное влияние. Результаты измерений показывают, что миграция сурьмы из ПЭТ-бутылок происходит однозначно в количестве ниже допустимого законом уровня. Однако при высоких температурах в напитке может обнаруживаться значительный рост содержания сурьмы, а в экстремальных случаях может превышать и предельное значение для содержания сурьмы в питьевой воде. Поэтому обязательно следует избегать хранения ПЭТ-бутылок при высоких температурах и наполнения их горячими напитками.

Пластик может содержать и вещества, влияющие на гормональную систему и тем самым отрицательно действующие на организм. Эти вещества называют «эндокринными деструкторами». Кроме пластика, они могут находиться, например, в пестицидах, медикаментах и промышленных отходах. Многочисленные исследования ясно указывают на то, что такие синтетические гормоноактивные вещества могут вызывать у человека нарушения

способности к воспроизводству, раковые заболевания, нарушения развития, неврологические расстройства, нарушения функции щитовидной железы и расстройства иммунной системы. Сила воздействия во многом зависит от момента экспозиции в ходе развития организма: маленькие дети и эмбрионы / беременные женщины особенно подвержены опасности такого воздействия. Все больше результатов исследований свидетельствуют также о том, что эндокринные деструкторы уже в очень низких дозах могут оказывать отрицательное влияние и что до сих пор последствия влияния таких низких доз при токсикологическом анализе рассматривались в недостаточной мере. Для гарантированной защиты такой уязвимой группы населения как маленькие дети, в токсикологической практике в срочном порядке необходим более углубленный анализ и учет таких последствий.

Многочисленные вещества, гормональная активность которых известна или подозревается, в настоящее время разрешены в ЕС к использованию в упаковке для продуктов питания.

Во многих исследованиях минеральной воды была установлена гормоноподобная активность, что явно свидетельствует о загрязнении синтетическими гормоноактивными веществами. Результаты отдельных исследований сильно отличаются друг от друга, и причиной этого отличия может быть, прежде всего, разница в методике проведения измерений. Однозначного мнения о природе происхождения гормоноактивных веществ в воде на настоящий момент не существует. Частично уже в воде из минерального источника обнаруживается гормоноподобная активность. Дополнительно возможно внесение гормоноактивных веществ через оборудование или другие производственные средства при наполнении упаковки, а также при миграции из нее гормоноактивных веществ. Гормональная активность была обнаружена в водах из всех исследованных форм упаковки. На сегодня вопрос, в какой мере миграция гормоноактивных веществ из упаковки способствует гормональной активности, остается спорным. Эндокринные деструкторы в малых количествах могут, в принципе, мигрировать в напиток из пластиковой упаковки или из отдельных компонентов упаковки (например, прокладочного материала укупорочного колпачка), но знания об известных на сегодняшний день веществах не могут в достаточной мере объяснить результаты измерений. Полностью идентифицировать вещества, отвечающие за выявленную гормональную активность, до сих пор, не удалось. Результаты научных работ свидетельствуют о срочной необходимости проведения исследований и испытаний упаковки для продуктов питания на гормоноподобные действия и на выявление ответственных за это веществ.

Гормоноактивное вещество бисфенол А содержится в эпоксидных смолах, которые используются для внутреннего покрытия металлических банок для напитков. Результаты измерений миграции бисфенола А из металлических банок для напитков показывают уровень бисфенола А значительно ниже допустимого законом предельного значения. В свете полученных недавно результатов исследований последствий низких доз бисфенола А, в вопросе о том, являются ли действующие до сих пор предельные значения гарантией достаточной защиты уязвимых групп населения, таких как маленькие дети, ясности, однако, пока нет. Именно по этой причине в целях предосторожности в 2011 году комиссия ЕС запретила использование бисфенола А в бутылочках для грудных детей.

Полная оценка риска для здоровья, возникающего в результате миграции веществ из пластиковой упаковки, невозможна ввиду большого количества добавок в пластиках и непреднамеренно внесенных веществ (загрязнения, продукты реакции и разложения).

Точный состав синтетического материала обычно не разглашается. В этом отношении представляется необходимым введение обязательной доступности и открытости информации.

Использование в упаковке для продуктов питания потенциально опасных для здоровья материалов, которые могут перейти в продукт, необходимо, по возможности, исключать в принципе. И при соблюдении существующих на сегодня предельных значений нужно обратить внимание на то, что нижней границы канцерогенных эффектов не существует. Уровень потребления канцерогенных веществ должен быть максимально низким. Это относится и к потенциально эндокринным деструкторам.

Бисфенол А в металлических банках для напитков и сурьма в ПЭТ-бутылках должны быть заменены более безопасными альтернативами. Существующие альтернативы должны пройти испытания, также необходимо разрабатывать новые альтернативы.

Укупорочные колпачки должны быть усовершенствованы благодаря использованию экологически чистых и неядовитых, как можно более инертных прокладочных материалов.

Стеклянные бутылки с усовершенствованными укупорочными колпачками с точки зрения здоровья человека представляют собой ценнейшую тару для напитков. Система торговли должна предлагать их потребителю повсеместно и во всех сегментах напитков.

Кроме того, с точки зрения экологии, стеклянные бутылки должны предлагаться в системе многократного использования, т.к. одноразовая тара способствует очень плохому экологическому балансу. Многократные пластиковые бутылки также экологически предпочтительнее, чем одноразовые пластиковые бутылки или другая одноразовая тара.

В актуальной дискуссии, посвященной упаковке для напитков в Австрии, при разработке плана действий в политике и в экономике, наряду с экологическими и хозяйственными аспектами должны учитываться и взвешенно рассматриваться еще и аспекты безопасности и качества продуктов питания.



# 1. Введение

Ежегодно в системе австрийской розничной торговли продовольственными товарами продается почти пять миллиардов упакованных напитков. Качество упаковки является существенным фактором, определяющим качество и безопасность упакованных напитков. Взаимодействия между упаковкой и ее содержимым могут привести к изменениям в напитке, что, в свою очередь, может влиять на качество продукта и, в определенной мере, на здоровье потребителей.

Состав тары на австрийском рынке значительно изменился за последние двадцать лет: были освоены пластиковые бутылки из полиэтилентерефталата (ПЭТ) и они пока остаются самой распространенной упаковкой для минеральной воды. Комбинированная картонная тара для напитков используется преимущественно для молока, молочных напитков и фруктовых соков. Газированный лимонад предлагается почти исключительно в ПЭТ-бутылках. Стеклобутылки как упаковка для молока, лимонада и фруктовых соков за последние двадцать лет были почти полностью вытеснены с рынка, для минеральной воды они также все больше становятся нишевым сегментом. Для пива стеклянная бутылка пока еще остается самым распространенным видом упаковки, однако и здесь наблюдается увеличение использования металлической банки.

В настоящей работе мы хотим предложить вниманию обзор актуальных проблем, результатов исследований и дискуссий, связанных со значением для здоровья человека упаковки для напитков. Естественно, в пределах этой работы данная тема не может быть отражена в исчерпывающем виде. Мы ограничимся описанием тех аспектов, которые, по причине их предметной значимости или их значения при освещении в СМИ, представляются нам наиболее важными. Будут затронуты и аспекты качества продуктов.

Основное внимание уделено видам упаковки для напитков, важнейшим для австрийского рынка в сфере розничной торговли продуктами питания. Рассматриваются исключительно те важные для здоровья аспекты, которые напрямую связаны с потреблением напитков покупателем, при котором вещества переходят из упаковочных материалов в напитки. Влияющее на здоровье загрязнение окружающей среды, являющееся следствием процессов производства, реализации или переработки упаковки, в данной работе не рассматривается, однако в общей оценке упаковки для напитков и этому аспекту будет уделено внимание.

На сегодняшний день дискуссия по поводу структуры упаковки на австрийском рынке напитков сильно сфокусирована на аспектах поведения потребителей, экономических аспектах и на экологических оценках. Проблемам качества и безопасности продуктов питания, появляющимся в результате взаимодействия между упаковкой и содержимым, до сих пор не уделялось должного внимания. Поэтому, в заключительной дискуссии, мы сознательно выносим контекст данной работы на общее рассмотрение и обсуждение, в свете актуальных проблем тары для напитков в Австрии.

В рамках настоящей работы мы занимались поиском и собирали информацию из первоисточников и обзоров научных журналов и специальных изданий, просматривали базы данных о токсикологических веществах и оценках риска, изучали правовые нормы и специальные издания индустрий упаковки и напитков. Все это дополнялось информацией, найденной в интернете и полученной из бесед с экспертами. Основное внимание уделялось исследованиям, которые были опубликованы за последние пять лет.





## 2. Свойства упаковки

### Взаимодействие между упаковкой и содержимым

Качество упаковки для напитков во многом определяется степенью обмена веществами между упаковкой и напитком или между внешней средой и напитком. Вещества могут проникать через упаковку (пермеация, из внешней среды в напиток или наоборот), переходить из упаковки в напиток (миграция), или переходить из напитка в упаковку (абсорбция).

Как правило, упаковка тем ценнее, чем меньше она изменяет состав и вкус напитка<sup>1</sup>, и чем дольше она может обеспечить высокое качество продукта (срок годности).

Миграция играет важную роль для качества и безопасности продукта. Она, прежде всего, важна для пластиковой упаковки и компонентов пластиковой упаковки (крышки, пластиковые покрытия). Сами по себе синтетические полимеры существенной опасности для здоровья не представляют. Добавки в пластики с малым молекулярным весом или исходные компоненты, не полностью вступившие при синтезе пластмасс в химическую реакцию или совсем не среагировавшие, могут, однако, представлять опасность для здоровья, если они мигрируют в содержимое упаковки (Регламент (ЕС) № 10/2011, Обоснование (8))<sup>2</sup>. В соответствии с Регламентом (ЕС) для пластика, имеющего контакт с продуктами питания (Регламент (ЕС) № 10/2011), допускается миграция из упаковки в продукт питания не более 10 мг веществ на дм<sup>2</sup> упаковки (общий предел миграции). Для упаковки, предусмотренной для грудных и маленьких детей, миграция ограничена максимумом 60 мг на кг продукта питания. Кроме того, существуют удельные пределы миграции, которые устанавливаются для определенных веществ на основе оценки риска. Если для какого-либо вещества удельный предел миграции не определен, то имеет силу общий удельный предел миграции 60 мг/кг (Регламент (ЕС) № 10/2011, Статья 11(2)).

При пермеации решающую роль играет, прежде всего, способность упаковки пропускать кислород и углекислый газ. Процессы окисления в напитке и выделение углекислого газа могут негативно влиять на качество продукта и ограничивать срок его годности.

---

<sup>1</sup> Исключением может быть, например, хранение вина в специальных бочках, когда определенные изменения бывают желательны.

<sup>2</sup> Регламент (ЕС) № 10/2011 Комиссии от 14 января 2011 о материалах и предметах из пластика, предназначенных для контакта с продуктами питания.

Процессы абсорбции могут понижать качество продукта, забирая из напитка такие ингредиенты, как ароматы, и тем самым изменяя состав и вкус напитка. Абсорбция ароматов является также причиной, почему многоразовые ПЭТ-бутылки без сортировки не применяются для напитков с разным ароматом. При неправильном использовании ПЭТ-бутылок процессы абсорбции могут привести к загрязнениям ПЭТ-материала. Такие загрязнения должны выявляться и устраняться в процессе производства годной для продуктов питания вторичной ПЭТ-продукции (ПЭТ-рециклата) и с помощью контроля многоразовых ПЭТ-бутылок.

### **Пластиковые добавки и непреднамеренно внесенные вещества (NIAS)**

Для составления полного суждения о потенциальном влиянии миграции из упаковки в содержимое важно знать, какие вещества находятся в упаковке. С целью изменения свойств материала, в пластики добавляют многочисленные вещества, так называемые добавки. Например, в качестве добавок для пластиков применяются антиокислители, УФ-стабилизаторы, антистатики, вещества, придающие скользкость, пластификаторы и др. Как правило, не дается никакой информации о содержащихся в определенной упаковке добавках. В настоящее время перечень разрешенных в ЕС мономеров, добавок и вспомогательных веществ для пластика, предназначенного для контакта с продуктами питания, насчитывает 885 веществ, остальные вещества пока еще находятся в предварительном списке и подлежат тестированию. Кроме этого, пластик содержит многочисленные непреднамеренно внесенные вещества (NIAS, non-intentionally added substances). Это могут быть загрязнения исходного материала или продукты реакции и разложения мономеров или добавок. Большая часть непреднамеренно внесенных веществ до сих пор не установлена (Bradley und Coulier, 2007), действие на здоровье некоторых установленных непреднамеренно внесенных веществ известно (напр., нонифенол, тримеры стирола). Даже когда исходный материал двух пластиковых упаковок один и тот же (например, ПЭТ-бутылок), по своему химическому составу они могут очень сильно отличаться друг от друга. Это может относиться даже к кажущейся внешне одинаковой упаковке одинакового продукта и происходить, например, в результате различий в процессе переработки или изменений, зависящих от непосредственного поставщика. При использовании ПЭТ-рециклата для бутылочной продукции также возможны изменения состава добавок. Из-за огромного разнообразия возможных ингредиентов общая оценка влияния на здоровье человека миграции добавок для пластиков и непреднамеренно внесенных веществ (NIAS) невозможна.

### **Стеклянные бутылки**

Стекло практически непроницаемо. Благодаря этому оно подходит как упаковочный материал для газированных и чувствительных к наличию кислорода напитков, т.к. пермеация  $\text{CO}_2$  /  $\text{O}_2$  через стекло не происходит. Взаимодействие между стеклом и содержимым практически не происходит совсем или происходит в ничтожной форме по сравнению с другим упаковочным

материалом (Fellinger, 2002). При анализе упаковки в совокупности, конечно же, нельзя забывать и о пробках, которые на поверку могут оказаться слабым звеном. Впрочем, они занимают лишь небольшую часть площади упаковки, контактирующей с напитком. Недостатками стеклянных бутылок являются их большой вес и хрупкость. Благодаря своей инертности и неизменяемости формы, стеклянные бутылки очень часто применяются повторно и имеют большое число ротаций в системе многоразового использования. Кроме того, стекло очень хорошо подходит для вторичного использования. Благодаря использованию стеклоотходов можно существенно снизить энергетические и сырьевые расходы при производстве стекла. Стекло-рециклат имеет положительную сторону и с экологической точки зрения. Однако, процессы расплавления стеклосырья и формования новых бутылок также ведут к высоким энергетическим затратам. Поэтому одноразовые стеклянные бутылки, несмотря на их утилизацию, с точки зрения экологического баланса, менее предпочтительны, чем аналогичные многоразовые стеклянные бутылки (Krüger et al., 2010, Plinke et al., 2000).

Обычной укупоркой для стеклянных бутылок являются пластиковые навинчивающиеся колпачки (из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полипропилена (ПП)) или металлические пробки, кроненпробки, корковые пробки, механические керамические и пластиковые пробки. Навинчивающиеся металлические колпачки содержат вспененный или вставленный пластиковый прокладочный материал, пластиковые навинчивающиеся пробки также частично снабжены уплотнительными прокладками. Для кроненпробок и металлических навинчивающихся пробок в качестве уплотнительного материала используется полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), поливинилхлорид (ПВХ) и поливинилиденхлорид (ПВДХ). В Австрии большинство производителей, занимающихся розливом, перешло за последние двадцать лет на прокладки без ПВХ, однако поливинилхлоридные прокладки все-таки пока еще применяются. В механических пробках в качестве прокладки используются резиновые уплотняющие кольца.

### **Металлические банки для напитков**

Металлическую упаковку для продуктов питания обычно изнутри покрывают пластиком, иначе частицы металла могут раствориться в продукте питания.

Так, например, в качестве внутреннего покрытия применяются эпоксидные смолы. Благодаря этому напиток не вступает в непосредственный контакт с металлом, а взаимодействует с пластиковым покрытием. Поэтому, что касается миграции и абсорбции веществ, металлическая банка для напитков ведет себя как пластиковая упаковка. Процент пермеации, благодаря практически непроницаемому, как у стекла, металлическому слою, очень низок. Преимущества металлических банок заключаются в их малом весе и светонепроницаемости. С экологической точки зрения, при производстве металлических банок внушают опасения высокие энергозатраты и ядовитые побочные продукты (красный шлам) алюминиевого производства, а также экологические проблемы, связанные с разложением бокситов.

## Комбинированная картонная тара для напитков

Комбинированная картонная тара для напитков состоит из картонного слоя, который снаружи и внутри покрыт слоем полиэтилена (ПЭ). В упаковках преимущественно для фруктовых соков внутри предусмотрен еще и дополнительный барьерный слой из алюминия, который, в свою очередь, отделен от содержимого еще одним ПЭ-слоем. Укупорочные колпачки состоят из ПЭВП или ПП. Преимуществами комбинированной картонной тары для напитков являются, например, светонепроницаемость, малый вес, небольшая занимаемая площадь при складировании и высокая прочность, а комбинированная картонная тара с алюминиевым слоем обеспечивает хороший барьер для пермеации газов. В Австрии комбинированная картонная тара явно доминирует как форма упаковки для молока и молочных продуктов. Фруктовые соки тоже наполняются преимущественно в комбинированную картонную тару, однако, в последние годы, наблюдается и увеличение доли ПЭТ-бутылок для фруктовых соков. Комбинированная картонная тара не пригодна для газированных напитков. Что касается влияния комбинированной картонной тары на здоровье, то исследований в этой области проводилось мало. Так как внутренний, находящийся в прямом контакте с напитком, слой сделан из пластика, то и здесь появляются трудности в оценке, вызванные наличием многообразия добавок и непреднамеренно внесенных веществ.

Абсорбция в полиэтиленовом слое ароматических веществ из напитка может привести к вкусовым изменениям содержимого (Siegmund et al., 2003).

В Австрии комбинированную картонную тару для напитков можно перерабатывать вторично, при этом картонная часть утилизируется как материал, а остаточные компоненты используются промышленностью в качестве заменителя топлива. В экологическом плане комбинированная картонная тара имеет положительные отклики (Plinke et al., 2000; Detzel und Böß, 2006), хотя актуальные исследования по этому поводу либо не опубликованы, либо опубликованы только в выдержках.

## ПЭТ-бутылки

ПЭТ-бутылки присутствуют на европейском рынке примерно с 1900-го года и являются в Австрии в рыночном отношении основной формой упаковки для минеральной воды и газированных освежительных напитков. К преимуществам ПЭТ-бутылок относят малый вес и то, что эта тара не бьющаяся.

При производстве ПЭТ-бутылок сначала способом литья под давлением из ПЭТ-гранулята делается преформа. Затем методом выдувания она формируется в ПЭТ-бутылку.

Укупорочные колпачки ПЭТ-бутылок состоят, в основном, из полиолефина (ПЭВП, ПП). Уплотнение колпачков может осуществляться с помощью отдельных уплотнительных вставок или входящих в колпачки уплотнительных материалов (уплотнительные кольца или шайбы).

Пластиковая упаковка обнаруживает более сильное взаимодействие с продуктами питания, чем стеклянная (Fellinger, 2002). Пермеация газов через упаковку у пластика выше, чем

в стеклянной и металлической упаковке. У газированных минеральных вод это обуславливает, например, меньший срок годности из-за выхода углекислоты. Высокая проницаемость кислорода являлась причиной того, почему фруктовые соки долгое время не предлагались в ПЭТ-бутылках. Окисление изменяет цвет и снижает качество (например, уменьшение содержания витаминов) фруктовых соков и тем самым обуславливает уменьшенный срок годности. Альтернативное решение представляют собой бутылки из полиэтиленнафталата (ПЭН), чья пропускная способность кислорода примерно в 2-3 раза меньше чем у ПЭТ. Также в отношении потерь  $\text{CO}_2$  и по характеру миграции и вкусоустойчивости ПЭН лучше, чем ПЭТ (Orzinski, 2007, Marsh und Bugusu, 2007). Недостатками ПЭН являются однозначно более высокие материальные расходы по сравнению с ПЭТ. Поэтому такой материал используется преимущественно для многоразовых бутылок. Благодаря техническим усовершенствованиям барьерный эффект ПЭТ-бутылок тоже был улучшен. Например, применяют покрытия из  $\text{SiO}_x$ . Плазменным методом в вакууме, в основном, на внутреннюю и, частично, на внешнюю поверхности бутылки наносится слой  $\text{SiO}_x$  толщиной примерно 10-100 нм. Внутренние покрытия, наряду с пермеацией газов, могут уменьшить миграцию определенных веществ из ПЭТ-материала в напиток (Franz and Welle 2008). Примерами синтетических барьерных слоев являются модифицированный полиамид (найлон-MXD6) или этиленвинилалкоголь. Такие «пассивные» барьерные слои уменьшают улетучивание углекислого газа, для сокращения проницаемости эффективнее действуют «активные» барьерные слои. Эти так называемые «поглотители  $\text{O}_2$ » активно связывают кислород из окружающей среды и из содержимого упаковки. Сополимеры (например, ПЭТ и ПЭН) и полимерные смеси также применяются для уменьшения пермеации. В многослойных бутылках барьерные слои наносятся между внешним и внутренним ПЭТ-слоями (Orzinski, 2007). Однако барьерные материалы могут находиться и непосредственно в ПЭТ-материале. Это может происходить после вторичной ПЭТ-переработки, при которой барьерные слои не отделяют, а перерабатывают вместе с остальными слоями.

ПЭТ-бутылки могут содержать и наночастицы. Для искусственно созданных наночастиц в ЕС должна быть проведена специальная оценка риска, даже если оценка риска этого же вещества, исходя из обычного размера частиц, уже проводилась. Подобная оценка была сделана для нитрида титана (TiN) в форме наночастиц. При проверке миграция нано-TiN в содержимое упаковки установлена не была, поэтому Европейским агентством по безопасности продуктов питания данное вещество, в отсутствие других токсикологических данных, было одобрено к применению в ПЭТ-бутылках и включено в перечень разрешенных добавок ЕС. Нано-TiN используется в ПЭТ-бутылках для улучшения их термических свойств (Franz, 2010). Закладываемые в полимерную матрицу наноразмерные слоистые силикаты (наноглина) способствуют улучшению барьерных качеств (газпроницаемости) ПЭТ-бутылок, однако пока разрешения на их применение в ПЭТ-бутылках нет. К наноразмерной области относятся и покрытия  $\text{SiO}_x$  для ПЭТ-бутылок.

Повторная переработка ПЭТ-бутылок за последние годы усовершенствовалась благодаря техническим нововведениям. Раньше ПЭТ-рециклат нельзя было использовать в упаковках для продуктов питания из-за загрязнений и изменений в молекулярной структуре. На сегодня

в Австрии производится в основном ПЭТ-рециклат, пригодный для продуктов питания. ПЭТ-рециклат, используемый в упаковке для продуктов питания, должен отвечать всем законодательным требованиям, предусмотренным на случай контакта с продуктами питания. Способ переработки по производству ПЭТ-рециклата, годного к использованию с продуктами питания, в ЕС должен быть разрешен к применению Европейским агентством по безопасности продуктов питания, согласно Регламенту (ЕС) № 282/2008. В Регламенте также установлены требования к обеспечению качества перерабатывающих установок. Если исходный материал не происходит из контролируемого замкнутого производственного цикла, способы переработки должны быть проверены посредством провокационного теста, при котором тестируется эффективность очистки от намеренно загрязненных ПЭТ хлопьев (флексов). В так называемых «суперчистых» способах переработки перерабатываемый материал, кроме обычной техники переработки (предварительная сортировка<sup>3</sup>, измельчение, отделение этикеток и укупорочного материала, промывка, сушка), подвергается дополнительным способам очистки (фильтрация расплава или деполимеризация поверхности). Благодаря этому, загрязнения, появляющиеся, например, из-за неправильного использования бутылок, эффективно удаляются (Franz et al., 2004). В работе с многоразовыми бутылками, бутылки с такими загрязнениями обнаруживают с помощью специальных контрольно-измерительных приборов («распознавателей» - от англ. Sniffer) перед повторным наполнением и удаляют из производственного цикла.

---

<sup>3</sup> Предварительная сортировка важна, прежде всего, когда в исходный материал входят также бутылки из поливинилхлорида (ПВХ), так как ПВХ способом флотации/погружения от ПЭТ не отделяется.

### 3. Предельные и рекомендованные значения

#### Допустимое суточное потребление (TDI)

Допустимое суточное потребление – это выраженное относительно веса тела значение количества вещества, которое можно без значительного риска потреблять на протяжении всей жизни. Его устанавливает Европейское агентство по безопасности продуктов питания (EFSA) или Всемирная организация здравоохранения (WHO). В основе лежит показатель NOAEL – максимальная доза вещества, не приводящая к развитию наблюдаемых нежелательных эффектов. Это максимальная концентрация, определяемая в результате исследований наивысшей степени релевантности, при которой в экспериментальных условиях не было обнаружено вредное воздействие. Показатель NOAEL пересчитывается в TDI с использованием коэффициента безопасности. (EFSA, 2010b)

#### Удельный предел миграции (SML)

Удельный предел миграции – это установленная европейским законодательством максимально допустимая концентрация, разрешенная для перехода из пластика в пищевой продукт. При этом должен быть исключен риск для здоровья потребителей. Производитель обязан, кроме этого, обеспечить, чтобы эти предельные значения не превышались также и при неблагоприятных и предсказуемых условиях.

Различают два удельных предела миграции:

- удельный предел миграции (SML):  
*«предельно допустимое количество определенного вещества, которое передается из материала или предмета в пищевой продукт или имитанты пищевого продукта»* (Регламент (ЕС) № 10/2011, Статья 3(13)).<sup>4</sup>
- общий удельный предел миграции (SML(T)):  
*«предельно допустимая сумма определенных веществ, которые передаются в пищевой продукт или имитанты пищевого продукта, рассчитанная как общее содержание указанных веществ»* (Регламент (ЕС) №10/2011, Статья 3(14)).

В отличие от (SML) показатель SML(T) устанавливается для нескольких веществ, которые не должны превышать SML(T) ни по отдельности, ни в сумме; пример: общий SML(T) ацетальдегида и винилпропионата.

---

<sup>4</sup> Регламент (ЕС) № 10/2011 Комиссии от 14 января 2011 в отношении материалов из пластика и товаров, предназначенных для контакта с пищей

## **Общий предел миграции (OML)**

В Регламенте ЕС № 10/2011 определен общий предел миграции. Допускается передача пластиками своих компонентов в количествах, не превышающих 10 мг от всех выделяемых компонентов на  $\text{дм}^2$  площади контакта с пищевым продуктом. Для упаковки пищевых продуктов, предназначенных для грудных и маленьких детей, для количества всех ингредиентов, переносимых из упаковки в пищевой продукт, установлен предел 60 мг на кг пищевого продукта.

(Verordnung (EU) №10/2011, Artikel (Статья) 12)

## **Предел обнаружения**

Предел обнаружения – это наименьшая концентрация вещества в пробе, которая позволяет определить его наличие. Наименование на английском языке: «limit of detection (LOD)» или «lower detection limit (LDL)». «Надежность обнаружения» определяется, как правило, в зависимости от точности метода измерения при нулевом или холостом измерении. Часто измерение считается достоверным, если измеренное значение превышает значение нулевого измерения не менее чем на три стандартных погрешности.

(Wellmitz, 2005)

## **Предел определения**

Предел определения – это наименьшая концентрация вещества в пробе, которая может быть определена количественно. Предел определения является более точным параметром, чем предел обнаружения. Наименование на английском языке: «limit of quantitation (LOQ)». В грубом приближении предел определения соответствует трехкратному значению предела обнаружения.

(Wellmitz, 2005)



## 4. Ацетальдегид

Ацетальдегид может образовываться во всех ферментативных процессах, например, в молочных продуктах, таких, как йогурт, кефир или сыр (Lachenmeier et al., 2010). В качестве продукта окисления ацетальдегид образуется в теле человека при обмене веществ под действием алкоголя (разложение этанола алкоголь-дегидрогеназой). Дрожжевые клетки также производят ацетальдегид - при углеводном обмене веществ. (Hammer, 2008). Большие количества ацетальдегида содержат спелые фрукты (Lachenmeier et al., 2010). По оценке Комиссии по безопасности пищевых продуктов Японии суточное потребление ацетальдегида составляет от 9,2 до 19,2 мг на человека. (Food Safety Commission, 2005).

### Ацетальдегид и ПЭТ

Ацетальдегид образуется в производстве ПЭТ-преформ. Обычно ПЭТ-преформа содержит примерно 3 - 8 мг ацетальдегида /кг. За счет использования блокаторов ацетальдегида значения могут быть понижены до 1 - 1,5 мг ацетальдегида/кг. Производители гарантируют максимальное содержание 4 мг/кг (PRS, 2006 (PRS - Союз переработчиков вторичного ПЭТ Швейцарии)).

При производстве ПЭТ процессу экструзии предшествует стадия деконтаминации, во время которой происходит удаление летучих загрязнений, таких, как ацетальдегид (Hell, 2010).

Миграция ацетальдегида из ПЭТ-материала зависит от концентрации ацетальдегида в стенке ПЭТ-бутылки, времени хранения, температуры во время хранения, веса бутылки, геометрических параметров бутылки и свойств ее содержимого (Hammer, 2008).

### Другие источники ацетальдегида

Основными источниками ацетальдегида считаются сигареты, напитки, содержащие алкоголь, и пищевые продукты. Ацетальдегид внесен в европейский реестр ароматических веществ и поэтому разрешен для применения в пищевых продуктах в качестве ароматизатора (Lachenmeier et al., 2010). Он используется во многих продуктах (фруктовых соках, хлебобулочных изделиях, молочных продуктах...) в концентрациях до 0,047 % и является согласно перечню Управления по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных средств США соединением со статусом GRAS («generally regarded as safe» - «в целом признан безопасным»). Ацетальдегид содержится в обычных пищевых продуктах в следующих концентрациях: 0,02 - 0,45 мг/кг в масле, 0,7 - 76 мг/кг в йогурте, 7 - 116 мг/кг в красном вине и 20 - 1060 мг/кг в уксусе (Leitner et al., 2001).

Согласно Lachenmeier, до 2010 г. систематические и актуальные исследования естественного происхождения ацетальдегида в пищевых продуктах не проводились (Lachenmeier et al., 2010).

## Предельные и рекомендованные значения

Органолептический порог восприятия ацетальдегида очень низкий. Фруктовый ароматический вкус ацетальдегида может ощущаться уже при 10 - 20 мкг/л (Mauer et al., 2008). Удельный предел миграции<sup>5</sup> ацетальдегида в пластиковой упаковке составляет 6 мг/кг (это означает, что из пластиковой упаковки должны переходить не более 6 мг ацетальдегида в 1 кг или 1 л пищевых продуктов) (Регламент ЕС № 10/2011, Приложение 1). Это значение совпадает также с европейским значением TDI (допустимого суточного потребления) для ацетальдегида, которое указано как 0,1 мг/кг веса тела (Scientific Committee on Food, 1998 (Научный комитет по пищевым продуктам ЕС)), т.е. значение TDI для человека весом 60 кг составляет 6 мг.

## Влияние ацетальдегида на здоровье

Ацетальдегид как канцерогенное вещество отнесен Международным агентством по изучению рака (IARC) к группе 1 (Lachenmeier et al., 2010). При средней ежесуточной дозе 0,2 мг / кг веса тела расчетный долгосрочный риск заболевания раком составляет 14:10000. Федеральный институт оценки риска Германии считает в отношении зачисления ацетальдегида в эту группу следующее: «Анализ канцерогенного потенциала ацетальдегида, проведенный национальными (МАК (Комиссией по определению максимально допустимых концентраций на рабочем месте)) и международными (IARC) экспертными организациями основывается, главным образом, на исследованиях последствий при ингаляции вещества. Результаты этих исследований не могут быть экстраполированы на ситуацию после орального потребления» (BfR, 2010 (Федеральный институт оценки риска Германии)). Согласно EFSA (European Food Safety Authority - Европейское агентство по безопасности продуктов питания), до 2010 была выполнена только одна единственная работа, посвященная канцерогенному действию при оральном приеме ацетальдегида. Эти исследования не позволили, однако, вывести зависимость «доза/действие» или сделать однозначные выводы (EFSA, 2010a).

## Ацетальдегид в воде, розлитой в ПЭТ-бутылки

Союзом по информированию потребителей Австрим в 2009 г. были проведены исследования 52 натуральных минеральных вод, содержащих и не содержащих углекислоту. Во всех минеральных водах, не содержащих углекислоту (бутылки из ПЭТ и стекла), и во всех водах с углекислотой, розлитых в стеклянные бутылки, содержание ацетальдегида было ниже аналитического предела определения, составляющего 5 мкг/л. Интересным оказался результат определения ацетальдегида в содержащей углекислоту воде, которая была розлита в ПЭТ-бутылку : у 21 из 25 проб установлено превышение предела определения. Значения достигали от 8 мкг/л до 58 мкг/л (Konsument, 2009).

В 2009 г. Ceretti исследовал шесть проб негазированной и содержащей углекислоту минеральной воды из ПЭТ - и стеклянных бутылок на ацетальдегид.

---

<sup>5</sup> Общий удельный предел миграции SML(T) для ацетальдегида и винилпропионата : предельное значение действительно как для ацетальдегида и винилпропионата, так и для суммы обоих веществ.

В соответствии со стандартом Европейского экономического сообщества исследования на полную миграцию (82/711/ЕЕС) пробы хранились также несколько дней при 40°C. Содержание ацетальдегида во всех пробах было ниже предела обнаружения, составляющего 2 мкг/л (Ceretti et al., 2010).

Leitner проанализировал в 2001 г. сто проб минеральной воды из розничной торговой сети, которая была розлита в ПЭТ-бутылки. Из исследованных проб 21 проба дала результат ниже предела определения, составляющего 5 мкг/л. Содержание ацетальдегида в 27 из всех проб превышало 20 мкг/л, при максимальном значении 33 мкг/л. Бутылки хранились при высоких температурах (45°C) и под УФ светом. Среднее содержание ацетальдегида увеличилось при этом до максимальных значений 52 мкг/л (Leitner et al., 2001).

Журнал Ökotest уже в 2002 г. рекомендовал из соображений принципа предосторожности отказаться от минеральной воды в ПЭТ-бутылках для грудных детей (Ökotest, 2002).

### **Блокаторы ацетальдегида**

Т.к. ацетальдегид является фруктовым ароматизатором, ПЭТ-промышленность стремится уменьшить содержание ацетальдегида в бутылках для минеральной воды путем оптимизации процесса производства ПЭТ-бутылок, а также с помощью блокаторов ацетальдегида. Использование блокаторов ацетальдегида может, однако, при рециклинге приводить к пожелтению вторичного полимера (PRS, 2006). В качестве блокаторов ацетальдегида используются, например, такие соединения, как амиды антаниловой кислоты (Welle, 2007).

### **Интерпретация**

Ацетальдегид встречается во многих естественных источниках в диапазонах мг/кг. Полученные при исследовании минеральной воды максимальные значения составили около 50 мкг/л. Это явно меньше, чем значения у естественных источников, таких, как фрукты, молочные продукты и, прежде всего, алкогольные напитки. Измеренные значения также явно ниже всех предельных значений для ацетальдегида. Т.к. порог вкусового восприятия ацетальдегида в воде очень низкий (20 мкг/л), производители ПЭТ стремятся свести к минимуму содержание и миграцию ацетальдегида. Потенциально канцерогенное действие ацетальдегида подлежит более тщательным исследованиям, но, тем не менее, именно из-за этого аспекта ставится под сомнение использование ацетальдегида в качестве ароматизатора в пищевых продуктах (а, значит, и в напитках).



## 5. Сурьма

### Влияние сурьмы на здоровье

Известно токсическое влияние сурьмы на людей, контактирующих с этим веществом в профессиональной деятельности. Международное агентство по изучению рака (IARC) классифицирует триоксид сурьмы как вещество с возможным канцерогенным воздействием на человека. (Bundesamt für Gesundheit, 2007 (Федеральное ведомство здравоохранения)). Сурьма представляет собой потенциально ядовитый микроэлемент. По действию ее часто сравнивают со свинцом или мышьяком (Shotyk et al., 2006).

Согласно Laut Sax (2010a), в 2003 г. Choe et al. установили в двух исследованиях высокое эстрогенное действие хлорида сурьмы. Ralph Vasami (2010) подверг этот результат критике, ссылаясь на то, что в данных исследованиях в качестве катализатора использовался триоксид сурьмы, а не хлорид сурьмы и поэтому нельзя делать заключение о гормональном действии соединений сурьмы из ПЭТ. Sax (2010b) парировал на это в открытой дискуссии, что для активности решающей является валентность сурьмы. Трехвалентная сурьма (каковой она является в хлориде сурьмы и триоксиде сурьмы) считается более токсичной для человека, чем пентавалентные соединения сурьмы.

### Использование сурьмы в производстве ПЭТ

Триоксид сурьмы ( $Sb_2O_3$ ) используется в производстве ПЭТ как катализатор процесса поликонденсации. Содержание сурьмы в рыночном ПЭТ-материале составляет 100-300 мг/кг (Hansen et al., 2010; Welle et al., 2011).  $Sb_2O_3$  обладает высокой каталитической активностью и низкой тенденцией к катализу побочных реакций (Welle et al., 2011). В производстве ПЭТ как катализатор применяется также триацетат сурьмы (Garban et al., 2010). Более 97% катализаторов, используемых при производстве полимеров, - катализаторы на основе сурьмы. Альтернативные не содержащие сурьму катализаторы – это соединения германия, титана, магния, алюминия, причем соединения германия занимают второе место после катализаторов на основе сурьмы по объемам использования. По применению не содержащих сурьму катализаторов всех опережают японские компании (Thiele, 2006). Альтернативные катализаторы, однако, дороже катализаторов на основе сурьмы (Westerhoff, 2008).

Триоксид сурьмы используется как катализатор также в производстве нетканых материалов (Krachler, 2010). Кроме этого,  $Sb_2O_3$  применяется во многих изделиях из пластика как антипирен (корпуса компьютеров, телевизоры, мониторы, полы, пластиковые занавески...).

При сжигании отходов, содержащих пластиковые изделия, образуются очень мелкие частицы (< 1 мкм). Они в недостаточной степени задерживаются фильтрами для очистки отходящих газов и поэтому тонкие частицы сурьмы попадают в атмосферу.

Трисульфид сурьмы ( $Sb_2S_3$ ) используется в тормозных накладках в качестве смазки. Мелкодисперсная пыль, выделяющаяся при торможении, содержит значительное количество сурьмы. По данным Krachler, по объемам сурьма значительно опережает другие элементы по накоплению в городских зонах (Krachler, 2010).

### **Предельные и рекомендованные значения**

Всемирная организация здравоохранения рекомендует предельное значение для сурьмы для питьевой воды 20 мкг/л, US EPA (Агентство по охране окружающей среды США) и Министерство окружающей среды штата Онтарио - 6 мкг/л (6 ppb), Министерство окружающей среды Германии - 5 мкг/л (Shotyk et al., 2007). В соответствии с предписаниями ЕС, предельно допустимая концентрация сурьмы в питьевой воде составляет 5 мкг/л (Hansen et al., 2010), это соответствует также значению, установленному турецким законодательством (Keresztes, 2009). В японском стандарте питьевой воды были разрешены всего лишь 2 мкг/л, но позднее предел был поднят до 15 мкг/л (Yanagibashi (не датировано)).

Всемирной организацией здравоохранения установлено предельно допустимое суточное потребление сурьмы 6 мкг/кг веса тела, что соответствует 360 мкг для взрослого человека весом 60 кг (Bundesamt für Gesundheit, 2005 (Федеральное ведомство здравоохранения)), (Bundesamt für Gesundheit, 2007).

В «Регламенте Европейской комиссии от 14 января 2011г. в отношении материалов из пластика и товаров, предназначенных для контакта с пищей» установлен «удельный предел миграции» (SML) 40 мкг/кг. Интересно то, что в Регламенте есть примечание, что это значение может превышать при высоких температурах. (Регламент (ЕС) Nr. 10/2011, Приложение 1(3)). Кодекс качества пищевых продуктов Австрии предписывает для сурьмы в бутылированной натуральной минеральной воде предельное значение 5 мкг/л (Österreichisches Lebensmittelbuch, 2008 (Кодекс качества пищевых продуктов Австрии)).

### **Естественное содержание в воде**

Shotyk и Krachler (2006) доказали, что фоновое загрязнение естественных источников воды очень низкое (например, около 2 нг/л воды из скважины в штате Онтарио/Канада) (Shotyk et al., 2006).

### **Содержание сурьмы в воде, розлитой в ПЭТ-бутылки**

Содержание сурьмы в воде, розлитой в ПЭТ-бутылки, колеблется в пределах нескольких сотен нг/л. Shotyk и Krachler (2006) исследовали большое количество образцов воды, розлитой в ПЭТ-бутылки, из Канады и Европы. Канадские пробы воды содержали от 112 до 375 нг/л. Вода в полипропилене (ПП) содержала 8,2 нг/л. Была исследована немецкая вода, пробу которой взяли непосредственно перед розливом и фильтрацией. Она содержала 3,8 нг/л. Та же самая вода, хранившаяся в ПЭТ, содержала 359 нг/л, после трехмесячного хранения - 626 нг/л. Shotyk в своей научной работе говорит о росте скорости выщелачивания 100 нг/л в месяц.

В воде пяти торговых марок из Германии содержание сурьмы составило от 32 до 60 нг/л. Можно предположить, что производители либо использовали для ПЭТ катализатор не на основе сурьмы, либо вторичный материал подвергался рециклингу столько много раз, что сурьма больше не могла диффундировать в жидкость. То, что причина такого содержания сурьмы заключается не в воде, а в бутылке, косвенно подтверждают также параллельные исследования свинца и урана. Свинец и уран показали намного больший диапазон измеренных концентраций в проанализированной бутилированной в ПЭТ воде. Это объясняется геологическим и минералогическим многообразием, что к сурьме не относится (Shotyk et al., 2006). Shotyk и Krachler исследовали в 2007 г. содержание сурьмы в бутилированной питьевой воде из 132 предлагаемых на рынке ПЭТ-бутылок из 28 стран. Две из проб были выше действующего на тот момент в Японии предельного значения для питьевой воды 2 мкг/л.

Shotyk и Krachler исследовали также изменения содержания сурьмы при хранении воды в ПЭТ-бутылках. В среднем содержание сурьмы в воде канадских марок повысилось на 19 % за 6 месяцев хранения. Средний рост содержания сурьмы во время шестимесячного хранения европейской питьевой воды при комнатной температуре составил 90 %. В Японии часть объемов воды бутилируют в ПЭТ, произведенный с использованием катализатора на основе титана, а не на основе сурьмы. Поэтому многие японские пробы дают результаты по сурьме в диапазоне всего нескольких 10 нг/л. Канадская вода в бутылках из полипропилена (ПП) содержала около 10 нг сурьмы на литр (в 10 - 100 раз ниже, чем у ПЭТ-бутылок) (Shotyk et al., 2007).

Perić-Grujić et al. (2010) исследовали 9 торговых марок розлитой в ПЭТ-бутылки минеральной воды из Сербии и несколько марок из европейского региона. Измеренное содержание сурьмы у всех было ниже 5 мкг/л (максимальное содержание: 1,8 мкг/л). Сравнение с водой до бутилирования однозначно подтвердило, что сурьма диффундирует в воду из ПЭТ-бутылок. При температуре ниже 60°C сурьма выщелачивается очень медленно. При температурах от 60° до 80°C содержание сурьмы, однако, резко возрастает, достигая максимума (Perić-Grujić, 2010).

Shotyk и Krachler исследовали в 2007 г. концентрацию германия в японских ПЭТ-бутылках. Хотя и была обнаружена тенденция, что максимальное содержание германия имеют бутылки с наименьшим содержанием сурьмы, это не позволило сделать заключение о взаимосвязи с миграционным поведением германия (Shotyk et al., 2007).

### **Различия между минеральной водой, содержащей и не содержащей углекислоту**

Keresztes (2009) исследовал 10 различных минеральных вод, содержащих и не содержащих углекислоту, которые были приобретены в венгерских супермаркетах. Концентрация сурьмы в ПЭТ-материале колебалась в диапазоне от 210 до 290 мг/кг. Было обнаружено, что после хранения менее года миграция сурьмы в негазированных водах была ниже (в среднем 260 нг/л), чем в водах с углекислотой (400 нг/л). Это объясняется низким pH значением

минеральной воды, содержащей углекислоту. Максимальное значение всех проб составило 800 нг/л. Даже после трехлетнего хранения одной из минеральных вод максимальное значение сурьмы не превысило 1 мкг/л. Также были отобраны пробы воды непосредственно на предприятиях, занимающихся розливом, в которых сурьма не была обнаружена. Те же самые пробы содержали после двухнедельного хранения от 100 до 300 нг/л сурьмы. Воды в более мелкой таре имели также более высокий уровень загрязнения сурьмой вследствие большей площади контакта (0,5 л -> 270 нг/л, 1,5 л -> 200 нг/л, 2 л -> 150 нг/л). Рост содержания сурьмы при высоких температурах (60°C) в негазированных водах сопоставим с ростом в водах, содержащих углекислоту (Keresztes, 2009).

### **Температурные условия и влияние на содержание сурьмы в ПЭТ-бутылках**

Westerhoff (2008) установил, что при комнатной температуре росло содержание сурьмы в 9 водах из США, розлитых в ПЭТ-бутылки. Среднее содержание сурьмы составило 0,195 ppb (соответствует 195 нг/л) в начале исследований и 0,226 ppb после трехмесячного хранения при 22°C. После инкубации при 70°C содержание сурьмы увеличилось до 6 ppb за 12 дней, при 80°C - за 2,3 дня. Через 7 дней при 80°C содержание сурьмы достигло 14,4 ppb (соответствует 14,4 мкг/л). Westerhoff et al. указали на то, что при транспортировке и хранении вполне возможно кратковременное воздействие высоких температур. Температура внутри автомашин, находящихся на парковке, вполне может превысить 60°C. В отличие от этого замерзание воды к увеличению содержания сурьмы не приводило.

Для того, чтобы получить отправную точку для качества воды, было определено «значение «кальций плюс магний»». При этом была установлена следующая корреляция: если содержание солей высокое, то есть тенденция к более высокому содержанию сурьмы. Westerhoff предлагает, однако, провести дополнительные исследования о взаимосвязи между качеством воды и содержанием сурьмы (Westerhoff, 2008). Согласно расчетным моделям Welle, содержание сурьмы в ПЭТ-бутылках при хранении при комнатной температуре даже и через 3 года никак не может быть выше 2,5 ppb (Welle et al., 2011). Keresztes также подтверждает скачкообразный рост сурьмы при температурах выше 60°C (Keresztes, 2009).

### **Сурьма в стеклянных бутылках**

Shotyk и Krachler указывают также на сурьму в стеклянных бутылках. Триоксид сурьмы используется в стекольном производстве как средство для замутнения стекломассы. Было также доказано увеличение значений сурьмы после хранения в течение нескольких месяцев. Shotyk считает, однако, что содержание сурьмы в стеклянных бутылках вследствие использования ее в качестве средства для замутнения или осветления в стекольном производстве несопоставимо с содержанием сурьмы в ПЭТ (Shotyk et al., 2007). Содержание сурьмы в стекле составляет 7 - 10 мг/кг, а в ПЭТ - 300 - 400 мг/кг (Shotyk et al., 2006). ПЭТ-гранулят содержит сурьму в количествах от 100 до 300 мг/кг (Sax, 2010a).



В воде, розлитой в стеклянные бутылки, было обнаружено содержание сурьмы до 12 нг/л. (Krachler, 2010).

### **Сурьма из ПЭТ во фруктовых соках**

Одна из наиболее высоких концентраций сурьмы была обнаружена в предлагаемых на рынке напитках и фруктовых соках. Фруктовые соки содержат большие количества различных органических кислот (лимонной, яблочной и аскорбиновой), известных как экстракционные среды сурьмы и как стабилизаторы соединений сурьмы (III) (Hansen et al., 2010).

Hansen et al. исследовали более 40 фруктовых соков из упаковки из комбинированного картона, ПЭТ – и стеклянных бутылок на сурьму. Загрязнения сурьмой были обнаружены во многих фруктовых соках, при этом, однако, не было установлено, была ли она занесена из упаковки или производственного процесса. Было зафиксировано очень высокое загрязнение сурьмой напитка из черной смородины, независимо от того, был ли он розлит в комбинированный картон или ПЭТ. Сурьма встречалась в виде трехвалентного соединения или органического пентавалентного комплекса. От того, в каком виде представлена сурьма, зависит и ее токсичность. Трехвалентные соединения сурьмы считаются более токсичными, чем пентавалентные соединения сурьмы (Hansen et al., 2010).

### **Интерпретация**

Получаемая доза сурьмы и при употреблении больших количеств воды, содержащей сурьму (3 литра с содержанием 2 мкг/л), очень мала, и составляет 2 % от допустимого суточного потребления (1 %:  $3 \times 2 \text{ мкг/л} \rightarrow 6 \text{ мкг/л} \rightarrow 2 \%$  от допустимого суточного потребления 360 мкг/л) (Bundesamt für Gesundheit, 2005 (Федеральное ведомство здравоохранения)). Измеренные максимальные значения сурьмы 2 мкг/л на порядок ниже предела миграции, установленного Европейским агентством по безопасности продуктов питания EFSA. Даже если ПЭТ-бутылки с минеральной водой, содержащей углекислоту, имеют немного более высокие значения миграции сурьмы, влиянием низкого pH можно пренебречь.

Не следует, однако, забывать, что триоксид сурьмы, наиболее часто используемый в качестве катализатора в производстве ПЭТ, классифицируется Международным агентством по изучению рака IARC как потенциально канцерогенное вещество и что также имеются признаки гормональной активности. Исходя из этого, сурьма из ПЭТ может способствовать суммарному действию канцерогенных или гормонально активных веществ.

Следует информировать потребителей о том, что жидкости в ПЭТ нельзя хранить слишком долго и хранение допустимо, прежде всего, только при комнатной температуре, а также что в ПЭТ тару нельзя наливать горячие напитки. Миграция сурьмы возрастает с увеличением

температуры. При температурах выше 60°C исследования показали очевидное возрастание содержания сурьмы, которое может превышать международные предельные значения.



# 6. Гормоноактивные вещества

## 6.1 Основные сведения

Упаковка для напитков может содержать так называемые «эндокринные деструкторы» и выделять их в находящийся в ней продукт в результате миграционных процессов.

Эндокринные деструкторы – это вещества, которые влияют на эндокринную систему человека (или животных) и, таким образом, могут оказывать вредные воздействия на здоровье. Их действие проявляется, например, в том, что они оказывают влияние на гормональную регуляцию, связываются с гормональными рецепторами или влияют на синтез, транспортировку или метаболизм гормонов.

Понятия «гормональный» и «эндокринный» используются как синонимы. Эндокринные деструкторы часто называют также «ксеногормонами», «гормонами из окружающей среды», «гормоноактивными веществами» или «EDCs» (соединения, разрушающие эндокринную систему).

Эндокринные деструкторы не являются единой группой химических веществ. К ним относятся как природные (например, фитоэстрогены), так и синтетические химические соединения. Эндокринные деструкторы находятся в различных продуктах и группах веществ, например, в пестицидах, полимерных материалах (например, в виде фталатов и огнезащитных средств), медикаментах, гормональных противозачаточных средствах, промышленных отходах, сточных водах, и т.д. Некоторые гормоноактивные вещества могут перемещаться в окружающей среде на большие расстояния и обнаруживаются практически во всех экосистемах (пример: DDT (дихлордифенилтрихлорэтан) в снегу Антарктики). Некоторые вещества могут накапливаться в окружающей среде, а также в пищевой цепи и в итоге в человеческом организме.

Активность гормонов из окружающей среды, известных в настоящее время, на несколько порядков ниже, чем натуральных гормонов, встречающихся в организме (например, бисфенол А 1:15000, нонилфенол 1:5000 (BfR, 2011 (Федеральный институт оценки риска Германии)), но, тем не менее, по многим причинам возможны воздействия на здоровье : натуральные гормоны уже имеются в человеческом организме в биологически активных концентрациях, причем изменения концентрации частично уже в интервале фг/л (10-15 г/л) вызывают биологический эффект. Эндокринные деструкторы попадают в организм дополнительно к имеющимся в организме натуральным гормонам. Это значит, что даже небольшие количества могут вызывать биологические эффекты. Гормональное действие отдельных веществ, кроме того, может суммироваться. Если имеется несколько веществ в количестве, по отдельности не вызывающем опасений, в сумме они вполне могут привести к значительному влиянию на здоровье. Некоторые результаты исследований показывают, что кривые доза-воздействие для эндокринных деструкторов частично изменяются неравномерно, и что очень малые дозы могут вызвать эффекты, которые при более высоких дозах не встречаются или проявляются

в меньшем масштабе (Myers et al. 2009). До сих пор при определении предельных значений из результатов экспериментов с высокими дозами часто делали вывод о воздействии при более низких дозах (полагая, что меньшая доза вызывает меньшее воздействие). При таком подходе не учитываются возможные эффекты малых доз эндокринных деструкторов, и, таким образом, возможно, недооценивается опасность для здоровья.

Поэтому оценки риска в любом случае должны распространяться также на исследования, в которых анализируются воздействия типичных концентраций, которым подвержен человек (интервал малых доз) (Myers et al., 2009; Myers und vom Saal, 2008).

Действие эндокринных деструкторов на организм в значительной степени зависит от времени воздействия. На различных стадиях развития воздействие может полностью различаться как по масштабу, так и по типу. Ксеногормон, который не оказывает влияния на взрослых, вероятно, может вызывать у эмбрионов, зародышей или маленьких детей драматические повреждения, даже в меньших дозах. Воздействия в период развития эндокринной системы могут привести к необратимым нарушениям. Во взрослом возрасте часть воздействий проявляется с задержкой, продолжающейся десятилетия. (Diamanti-Kandarakis et al., 2009; IPCS, 2002). Эмбрионы, зародыши, младенцы, дети, подростки и беременные женщины по отношению к эндокринным деструкторам в любом случае представляют собой восприимчивые группы населения, и при оценках риска должны учитываться особо, принимая во внимание как возможную более высокую подверженность воздействию, так и возможную более высокую восприимчивость.

Эндокринные деструкторы рассматриваются как возможная причина нарушений репродуктивной функции у людей, возникновения определенных видов рака (например, рака простаты, рака яичка, рака груди, рака щитовидной железы), неврологических нарушений (нарушений развития), нарушений полового развития, нарушений функций щитовидной железы, а также нарушений иммунной системы.

Многочисленные вещества, воздействующие на эндокринную систему, могут встречаться также в упаковках для пищевых продуктов. Muncke (2009) приводит 28 веществ, которые разрешены в ЕС для применения в упаковках для пищевых продуктов, и эндокринное воздействие которых известно или предполагается. Непреднамеренно внесенные вещества<sup>6</sup>, потенциально обладающие эндокринным действием, при этом еще не учтены.

При изучении вопроса, имеют ли вещества из упаковки для напитков гормоноподобное действие, влияющее на здоровье, в настоящее время, прежде всего, активно обсуждаются две темы, на которых мы подробно остановимся в следующих разделах: гормоноподобное действие минеральной воды и роль упаковки, а также действие бисфенола А - вещества, которое находится в центре внимания, прежде всего, в связи с сосками-пустышками,

---

<sup>6</sup> Непреднамеренно внесенные вещества (NIAS): загрязнения основного материала или продукты реакции и разложения мономеров или добавок

жевательными кольцами для грудных детей, но встречается также в лаке для внутреннего покрытия банок для напитков.

## 6.2 Загрязнения минеральной воды, имеющие гормоноподобное действие

Для лучшей наглядности ниже мы обсуждаем сначала общие важные сведения, постановку вопросов и требования, которые вытекают из актуальных исследований на гормоноподобное действие минеральной воды. Ввиду особой важности темы и активного обсуждения результатов исследований, мы дополнительно составили подробное описание и интерпретацию отдельных исследований в Приложении.

От природных веществ, входящих в состав минеральной воды, нельзя ожидать эстрогенного действия. Поэтому минеральная вода как объект исследования имеет по сравнению с другими напитками то преимущество, что обнаружение эстрогенного действия может расцениваться как ясное указание на наличие загрязнений.

Если некая субстанция (например, минеральная вода) должна исследоваться на содержание в ней эндокринных деструкторов, две серии исследований должны быть принципиально различными: методы оценки воздействия с использованием биологических тест-систем (клеточных культур) и инструментальные методы анализа для идентификации или количественной оценки определенных веществ, обладающих эндокринным действием. Ниже рассматриваются, прежде всего, современные исследования, которые основаны на анализе эстрогеноподобного<sup>7</sup> действия при помощи биологических тест-систем. Эта аналитическая оценка воздействия рассматривает действие всей пробы на тест-систему и относится не только к отдельным веществам в пробе. Это имеет то преимущество, что может быть учтено также действие веществ, присутствие которых не ожидается в данной пробе или от которых до сих пор не ожидается никакого гормонального воздействия. Правда, с помощью данных тестов эти вещества не могут быть идентифицированы, для этого затем требуются другие анализы.

По нашим сведениям, при исследованиях на переход эндокринных деструкторов из упаковки для напитков с помощью биологических тест-систем до сих пор анализировалась только вода. В соответствии с этим результаты репрезентативны, прежде всего, для стеклянных бутылок и ПЭТ-бутылок. Количество данных по упаковке для напитков из комбинированного материала на основе картона, напротив, очень мало, а по миграции эндокринных деструкторов из банок для напитков, по нашим сведениям, до сих пор еще не было опубликовано никаких исследований с использованием биологических тест-систем.

В некоторых исследованиях (Böhmler et al., 2006; Pinto und Reali, 2009; Wagner und Oehlmann, 2009; Wagner und Oehlmann, 2010) на пробах, полученных из различных стран, было

---

<sup>7</sup> По нашим сведениям, в контексте упаковки для напитков до сих пор проводились исследования исключительно эстрогенного действия. Исследования на другое гормоноподобное действие (например, действие, подобное андрогенам или гормонам щитовидной железы) в этой связи нам неизвестны. Термин «Estrogen» соответствует термину «Östrogen», употребляемому в литературном языке.

подтверждено эстрогеноподобное действие минеральной воды. Эстрогеноподобное действие в этих исследованиях количественно оценивается по-разному и находится, в зависимости от метода исследования, в интервале от пикограмма до нанограмма на литр EEQ (эквивалентное количество естественного гормона 17 $\beta$ -эстрадиола). В принципе от минеральной воды не должно исходить никакого гормоноподобного действия. Установленное гормоноподобное действие воды может быть обусловлено загрязнением родниковых вод, загрязнением в процессе производства и розлива или миграциями веществ из упаковки. К возможным источникам загрязнения и загрязняющим веществам относят, например, ПЭТ и содержащиеся в нем добавки и непреднамеренно внесенные вещества (загрязнения, продукты разложения и т.д.), укупорочные колпачки и уплотнительные материалы для них, материалы труб, системы насосов, емкости для хранения, чистящие и дезинфицирующие средства, пестициды, гуминовые вещества, фталаты, и т.д.

Вследствие большого различия методик, проведенные до сих пор исследования эстрогенного действия воды можно сопоставить друг с другом лишь очень условно (сравните Ворр et al., 2010). Используемые тест-системы отображают различные аспекты эстрогенного действия (тест на антиэстрогенное действие на культурах дрожжевых клеток: тест на блокирование рецепторов; анализ E-Screen: тест для оценки пролиферации клеток). Выбор метода экстракции оказывает большое влияние на результат, к тому же до сих пор еще нет стандартной методики. Пределы обнаружения в исследованиях различаются на несколько порядков. Результаты представлены в различных единицах (эквивалентное количество естественного гормона 17 $\beta$ -эстрадиола (EEQ), относительный эффект пролиферации (RPE)) и очень по-разному интерпретируются, например, в отношении вопроса, с какого момента можно говорить об эстрогенном действии.

На основании результатов исследований сочетание нескольких путей внесения представляется очевидным. Значение внесения через упаковку оценивается в исследованиях очень по-разному. Так как эстрогенное действие также было установлено уже у минеральных вод, набранных непосредственно в источнике (Böhmler et al., 2006), упаковка наверняка является не единственным путем внесения. Если исходить из представлений миграционной теории, это также было бы маловероятно (Franz и Welle, 2009). Полученные до сегодняшнего дня результаты делают очевидным то, что различие между водой разных производителей больше, чем между водой в различных упаковках, однако, упаковка вполне может вносить свой вклад в эстрогенное воздействие. Эстрогенная активность была обнаружена в воде из всех исследованных видов упаковки (ПЭТ-бутылки, стеклянные бутылки, упаковка для напитков из комбинированного материала на основе картона<sup>8</sup>). В отношении возможного внесения из упаковки рассматривается, прежде всего, миграция веществ из пластмасс (ПЭТ-материал для бутылок или различные полимерные материалы, входящие в состав укупорочных колпачков и уплотнительных материалов для них), миграция из стекла в значениях, о которых стоило бы говорить, неизвестна.

---

<sup>8</sup> Также частично было установлено эстрогенное действие воды в упаковке из комбинированного материала на основе картона. Однако эти результаты не дают представления о том, играет ли при этом роль упаковка, так как воды этого производителя в других упаковках в распоряжении не имелось. Более того, было исследовано слишком мало вод из упаковки из комбинированного материала на основе картона, чтобы можно было сделать общие выводы.

Для лучшего понимания необходима идентификация потенциальных ксеногормонов. При прежних исследованиях известные ксеногормоны в больших концентрациях найдены не были. Правда, были обнаружены загрязнения на уровне мкг/л веществами, которые с высокой долей вероятности происходят из упаковки, и в отношении возможного эндокринного действия которых в настоящее время еще не имеется данных (Bopp et al., 2010; BfR, 2011 (Федеральный институт оценки риска Германии)).

В выяснении вопроса о пути передачи помогает ступенчатый контроль, при котором исследуется вода непосредственно из источника, после процесса обработки непосредственно на предприятии, занимающемся розливом, а также бутилированная вода из торговой сети. Дополнительно должна исследоваться бутилированная вода после различных сроков хранения. При этом должны быть проведены исследования с различными биологическими тест-системами и материалами различного химического состава. Биологические тест-системы должны отображать различные аспекты цепи эстрогенного воздействия (BfR, 2011 (Федеральный институт оценки риска Германии)). Это также является целесообразным, учитывая большие различия между результатами прежних исследований на дрожжевых клетках по сравнению с результатами анализа E-Screen. При исследованиях должно также определяться влияние различных материалов упаковки. Учитывая возрастающее значение повторного использования ПЭТ, должно исследоваться также возможное влияние доли рециклата в ПЭТ- материале на эстрогенное действие.

Данные, имеющиеся в распоряжении до сих пор, еще недостаточны для обоснованной и достоверной оценки возможного риска для здоровья потребителей. Для этого важна идентификация веществ, благодаря которой может быть объяснено наблюдаемое эстрогенное действие воды. Кроме того, это позволило бы точно установить, может ли наблюдаемое *in vitro* эстрогенное действие быть подтверждено также в токсикологических исследованиях *in vivo*.

Говоря о важности для здоровья эндокринных деструкторов из упаковки для напитков, следует подчеркнуть, что они должны рассматриваться в контексте общего загрязнения. Между тем, многочисленные ксеногормоны повсеместно распространены в окружающей среде и представляют собой основное загрязнение, которого мы можем избежать лишь в ограниченных пределах. Мы поглощаем вещества, обладающие эндокринным действием, с пищей (как натуральные или синтетические компоненты пищи или из упаковки), из наружного воздуха и воздуха помещений (например, через загрязненную домашнюю пыль), через предметы первой необходимости, гигиенические средства или медикаменты. Общее загрязнение и взаимодействие различных гормоноактивных веществ определяют степень воздействия на организм. Общее загрязнение известными ксеногормонами должно постоянно исследоваться при биомониторинге человека<sup>9</sup>. При этом уязвимые группы населения, например, младенцы, дети, беременные женщины и т.д. должны учитываться особо.

В качестве профилактических мер для защиты здоровья следует предотвращать любое излишнее загрязнение веществами, потенциально оказывающими эндокринное действие.

---

<sup>9</sup> При биомониторинге человека исследуются жидкости человеческого организма (кровь, моча, слюна, материнское молоко) и ткани (жировая ткань, волосы и т.д.) на загрязнение определенными вредными веществами или продуктами их разложения.

## 6.3 Бисфенол А

### Использование бисфенола А

Бисфенол А считается одним из чаще всего изготавливаемых химикатов в мире. Согласно оценке Ванденберга (Vandenberg), сделанной в 2009 г., ежегодно производится более 6 миллиардов «фунтов» («фунт» соответствует 0,45 кг). Бисфенол А наиболее известен как мономер для производства поликарбоната. Также он используется в качестве добавки к изделиям из ПВХ. Металлические банки, например, банки для напитков и продуктов питания, защищаются от ржавчины и коррозии с помощью внутренних покрытий из эпоксидных смол. Многие из этих смол изготавливаются с использованием бисфенола А (Vandenberg et al., 2009).

### Предельные значения для бисфенола А

Допустимое суточное потребление (TDI) бисфенола А, установленное Европейским агентством по безопасности продуктов питания (EFSA) и утвержденное в 2010г., составляет 50 мкг/кг веса тела (соответствует 3 мг для человека весом 60 кг) (EFSA, 2010b). Агентство по охране окружающей среды США (EPA) также устанавливает это значение. Но имеются мнения ученых, что обычное соотношение воздействие-доза химиката для бисфенола А не подтверждается. В результате экспериментов над животными негативные воздействия были выявлены уже при значительно меньших концентрациях, чем концентрации, установленные EPA. Значения, при которых известны воздействия на здоровье, составляют от 0,025 мкг/кг веса тела в день до 500 мкг/кг веса тела в день (Halden et al., 2010). Органы здравоохранения в Канаде ввели временное значение «допустимого суточного потребления» - 25 мкг/кг веса тела (Сао et al., 2009). Для материалов на основе пластмасс, контактирующих с пищевыми продуктами, для всей Европы было установлено удельное значение миграции 0,6 мг/кг пищевого продукта (Richtlinie 2011/8/EU (Директива ЕС)).



<b>Нормативная база для бисфенола А</b>		
Допустимое суточное потребление (TDI), установленное Европейским агентством по безопасности продуктов питания (EFSA)	50 мкг	на кг веса тела
Допустимое суточное потребление (TDI), Канада	25 мкг	на кг веса тела
Удельное значение миграции	600 мкг/кг	РЕГЛАМЕНТ (ЕС) № 10/2011 КОМИССИИ от 14 января 2011 г. в отношении материалов и изделий из пластика, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами
Запрет бисфенола А (поликарбоната) в бутылочках для грудных детей		Канада: апрель 2008 Франция: июль 2010 Дания: март 2010
ДИРЕКТИВА 2011/8/EU КОМИССИИ от 28 января 2011 г. по ограничению применения бисфенола А в пластмассовых бутылочках для грудных детей		ЕС: с 1 марта 2011 г.: запрет изготовления с 1 июня 2011 г.: запрет оборота и ввоза

Источник: (EFSA, 2010b) (foodnavigator.com, 2011) (Cao et al., 2009) (Richtlinie 2011/8/EU)

### **Биомониторинг бисфенола А**

При обследовании детей на влияние факторов окружающей среды, в ходе которых исследовалась моча как можно большего числа детей, в Германии и США в 99 % пробах мочи был обнаружен бисфенол А. Максимальные значения составляли до 15,9 мкг/л (Wölfle, 2002). Vandenberg et al. (2010) проанализировали более 80 результатов биомониторинга на наличие бисфенола А и сделали из этого заключение о широко распространенном воздействии на все население.

### **Измерение количества бисфенола А в банках для напитков**

Braunrath исследовал бисфенол А в пищевых продуктах из банок и в банках для напитков. Значения бисфенола А напитков в банках составляли от 0,1 до 3,4 мкг/л. Общее содержание бисфенола А в материале банки колеблется от 0,03 мкг на банку до 0,85 мкг на банку (Braunrath et al., 2005). При этом следует учитывать, что речь идет о банках разной вместимости. Союз охраны окружающей среды и защиты природы Германии (BUND) в 2009 г. провел выборочные анализы бисфенола А в банках для напитков и в напитках из банок. Значения бисфенола А в материале банки составляли 0,3 - 8,3 мкг на банку. Содержание бисфенола А в напитке в пяти банках из 11 было ниже предела обнаружения. Максимальное измеренное значение бисфенола А в напитке из банки составило 3,9 мкг/л (Labor für Rückstandsanalytik Bremen, 2009 и 2010 г. (Лаборатория аналитики следовых содержаний веществ, г. Бремен)). Ху- Liang Cao исследовал безалкогольные напитки в 72 банках на наличие бисфенола А. Он был обнаружен во всех, за исключением трех, пробах. Значения составили от 0,032 мкг/л до 4,5 мкг/л. 85 % проверенных продуктов имели уровень содержания бисфенола А ниже 1 мкг/л (Cao et al., 2009). Интересным является указание на то,

что в Японии в период с 1998г. по 2003г. производители постепенно заменили внутренние эпоксидные покрытия банок для напитков на ПЭТ-покрытия (foodnavigator.com, 2011). Управление по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных средств (США) также рекомендует использование или разработку альтернативных, не содержащих бисфенола А внутренних покрытий (FDA, 2010).

### **Измерение количества бисфенола А в ПЭТ-бутылках**

Casajuana и Lacorte (2003) проанализировали вещества, оказывающие гормональное воздействие, в испанской водопроводной воде и предлагаемой в торговой сети воде из ПЭТ-бутылок, полиэтиленовых и стеклянных бутылок. Максимальные измеренные значения бисфенола А в бутылках с водой, имеющих в продаже, составили 0,011 мкг/л. Установлено небольшое увеличение количества бисфенола А после 10 дней хранения. Внесение бисфенола А в воду происходит предположительно еще до розлива через внутренние эпоксидные покрытия водопроводных труб или цистерн для воды. Это предположение подкрепляется максимальными измеренными значениями. Вода, набранная в открытых источниках, содержала максимальные значения до 0,025 мкг/л.

### **Сравнение со значениями миграции из поликарбонатных молочных бутылочек для грудных детей**

Так как европейское законодательство соответственно реагирует на содержание бисфенола А в бутылочках для грудных детей из поликарбоната, интересно точнее рассмотреть значения, измеренные в этих бутылочках. Ehlert анализировал содержание бисфенола А в воде из молочных бутылочек для грудных детей 18-ти различных марок после разогревания в микроволновой печи. Значения колебались между 0,1 и 0,7 мкг/л (Ehlert et al., 2008). Анализы остатков бисфенола А в материале бутылочек для грудных детей дают значения от 4,01 мг/кг до 141 мг/кг (Wong et al., 2005).

Агентство по вопросам здоровья и безопасности пищевых продуктов Австрии (AGES) провело в 2010 г. важную кампанию по исследованию имеющихся в продаже 30 бутылочек для грудных детей на миграцию бисфенола А. В 26 из 30 проб не было обнаружено бисфенола А во втором смыве (по сравнению с одним споласкиванием) (все значения были ниже предела определения 2 мкг/кг). Первый смыв также исследовался на бисфенол А. При этом были получены значения между 2 мкг/кг и 3,7 мкг/кг (AGES, 2010a; AGES 2010b).

### **Интерпретация**

Измеренные значения бисфенола А в напитках из банок явно ниже рекомендованного европейского значения допустимого суточного потребления (TDI) 0,05 мг/кг веса тела (50 мкг/кг веса тела). Чтобы превысить это предельное значение, человек весом 60 килограмм в пересчете должен был бы выпивать 667 литров самого загрязненного напитка в день.

В ПЭТ-бутылках количество обнаруженного бисфенола А настолько мало, что им можно пренебречь. Все значения, явно, ниже установленного нормами ЕС значения миграции.

Однако остается открытым вопрос, в какой мере бисфенол А из банок для напитков способствует общему загрязнению химикатами организма потребителей или окружающей среды. Это связано, в первую очередь, с тем, что бисфенол А классифицируется как вещество, оказывающее гормональное воздействие. Даже если его эстрогеноподобное действие является слабым, прежде всего, должны быть защищены восприимчивые группы населения, например, дети. С июня 2011г. в Европе вводится запрет на бутылочки для грудных детей из поликарбоната. Этот шаг был предпринят, так как на основании новых результатов исследований ставится под сомнение, что прежнее предельное значение обеспечивает достаточную защиту для маленьких детей.





## 7. Обсуждение и рекомендации

Высококачественная упаковка для напитков отличается тем, что она оптимально защищает напиток от внешних воздействий, и обмен веществами между упаковкой и напитком является незначительным, насколько это возможно. Вещества, потенциально вредные для здоровья, которые могут мигрировать в пищевые продукты, не должны содержаться в упаковках для пищевых продуктов. Использование по возможности инертных и не содержащих вредных веществ видов упаковки с хорошими барьерными свойствами позволяет уменьшить излишние потенциальные воздействия на здоровье в соответствии с законодательно закрепленными в ЕС принципами профилактики.

Возникает также вопрос, достаточно ли только соблюдения предельных значений, установленных законодательно, с точки зрения профилактических мер охраны здоровья. Исследования по миграции из упаковок для напитков, представленные в этой работе, не указывают на распространенные превышения предельных значений отдельных исследованных веществ. Некоторые вещества, для которых в результате широко проводимых международных исследований была обнаружена миграция из упаковки для напитков, являются веществами, потенциально оказывающими эндокринное (например, бисфенол А, соединения трехвалентной сурьмы), или канцерогенное действие (например, соединения трехвалентной сурьмы). Даже и при соблюдении предельных значений, действующих в настоящее время, следует учитывать, что не существует нижнего порога канцерогенного воздействия. Потребление потенциально канцерогенных веществ должно быть как можно меньшим. Это же касается веществ, оказывающих эндокринное воздействие. Здесь многочисленные исследования дают ясное указание, что уже при очень малых концентрациях могут обнаруживаться негативные воздействия, прежде всего, для восприимчивых групп населения, например, детей младшего возраста. Эти эффекты малых доз, по мнению многочисленных авторов, недостаточно учитываются в современной практике токсикологической оценки. Также до сих пор могло отчасти недооцениваться общее загрязнение восприимчивых групп населения веществами, воздействующими на эндокринную систему. Законодательство в определенной мере уже реагирует на сигналы о том, что предельные значения, действующие на сегодняшний день, возможно, не могут обеспечить достаточную защиту восприимчивых групп населения. Примером этого является запрет в ЕС с марта 2011г. бисфенола А, оказывающего гормональное воздействие, для изготовления бутылочек для грудных детей. Предельное значение, действовавшее до сих пор, было увеличено для этой группы изделий на основании принципа профилактики.

Загрязнение веществами из упаковки для напитков, оказывающими воздействие на эндокринную систему, или способными вызвать раковые заболевания, в любом случае следует предотвращать или уменьшать, насколько это возможно. Это может быть достигнуто или путем замены веществ, потенциально вредных для здоровья, на безопасные, проверенные альтернативные вещества, или путем максимально возможного снижения содержания вредных веществ или миграции вредных веществ. Следует учитывать, что использование заменителей для потенциально вредных для здоровья веществ, безусловно, предполагает основательную, всестороннюю и учитывающую динамику оценку риска альтернативных веществ. Всесторонняя и учитывающая динамику оценка риска должна

охватывать также долговременные воздействия и хроническое действие, и ее следует актуализировать, если в распоряжении имеются новые важные сведения.

Во многих современных исследованиях были подтверждены *in vitro* воздействия минеральной воды на эндокринную систему. Хотя эти воздействия не следует, несомненно, объяснять исключительно миграцией веществ из упаковки, имеются, однако, явные указания на то, что она вносит свой вклад в эндокринное воздействие. Пластмассовая упаковка содержит большое количество различных добавок и непреднамеренно внесенные вещества (NIAS), по эндокринному воздействию которых во многих случаях еще не имеется данных. Относящихся к отдельным веществам регламентов недостаточно для оценки риска эндокринного воздействия. Следует шире применять и совершенствовать биологические тест-системы для упаковки пищевых продуктов, которые учитывают эндокринное воздействие как суммарный показатель. Эти результаты должны также больше учитываться в оценке риска.

Общая оценка риска для здоровья вследствие миграции веществ, добавляемых в пластики, невозможна из-за большого количества добавок и непреднамеренно внесенных веществ (NIAS), содержащихся в пластике. Хотя все ингредиенты должны быть разрешены к применению в упаковке для пищевых продуктов как отдельные вещества, при этом не учитывается, как они действуют одновременно в виде смеси при возможной миграции. Точный состав пластиков, как правило, изготовителями не раскрывается. Для защиты потребителей нужна более высокая степень прозрачности рецептур пластмасс. Производители напитков несут ответственность за безопасность своих продуктов для здоровья, за соблюдение и контроль правовых норм, регулирующих производство продовольственных товаров.

Кроме аспектов, важных для здоровья, выбор упаковки оказывает также решающее влияние на качество продукта. Барьерные свойства упаковки являются, например, решающими для срока годности продукта; такие ценные ингредиенты, как витамины или антиоксиданты быстрее разрушаются при плохих барьерных свойствах. Ацетальдегид, который мигрирует из ПЭТ-бутылок в напиток, представляет проблему для качества напитка из-за своих ароматических свойств, прежде всего, при розливе напитков с невыраженным собственным вкусом (например, минеральной воды). Вкус ацетальдегида ощущается при очень малых концентрациях. При этом, с помощью оптимизации производства ПЭТ-бутылок и использования блокаторов ацетальдегида можно уменьшить количество ацетальдегида, мигрирующего в напиток, до значений, которые существенно ниже порога восприятия. Однако эти возможности недостаточно используются для многих ПЭТ-бутылок - предположительно, по причине возникновения дополнительных затрат.

Чем менее инертным является самый внутренний слой упаковки, тем более возможны также вкусовые изменения напитка. Фирмы-производители напитков, которые претендуют на признание высокого качества своих продуктов, должны предлагать их по возможности в инертных и не содержащих вредных веществ упаковках с хорошими барьерными свойствами. При высоких требованиях к качеству продукта чисто экономические соображения не могут являться решающими при выборе упаковки.

Пластмассы имеют не такие высокие барьерные свойства, как стекло, а также являются менее инертными. Хотя упаковка для напитков из картона с алюминиевым покрытием и банки для напитков имеют очень хорошие барьерные свойства, все же непосредственно контактирующий с напитком слой упаковки является полимерным материалом и менее инертен, чем стекло. В результате совершенствования технологии производства удалось значительно улучшить барьерные свойства, прежде всего, ПЭТ-бутылок. Стекло является инертным и непроницаемым упаковочным материалом и с точки зрения здоровья и качества продукции это предпочтительная упаковка для напитков. Однако, следует учитывать также качество укупорочных колпачков для стеклянных бутылок и уплотнительных материалов для них. В этой области возможна дальнейшая оптимизация. В принципе, для всех видов упаковки для напитков укупорочные колпачки из материалов различного состава должны включаться во все токсикологические исследования.

Для качества продукта и безопасности упаковки для напитков решающим является выбор упаковочного материала. Учитывая преимущества, которые имеет в этом отношении стеклянная тара, мы критически относимся к устойчивому сокращению стеклянных бутылок на австрийском рынке напитков. Другие виды упаковки имеют преимущества перед стеклом, например, по весу и прочности. В отношении взаимодействий между упаковкой и ее содержимым по отдельным направлениям у этих видов упаковки также удалось достичь улучшений, но все же по этому показателю стекло является явно более предпочтительным.

При важности для здоровья упаковки для напитков, рассматриваемой в данной работе, решающим является, прежде всего, выбор упаковочного материала. При сравнении упаковки в отношении ее экологичности выбор упаковочного материала также имеет большое влияние. Кроме того, решающим является аспект, производится ли упаковка одноразового или многоразового использования. При этом многооборотная тара имеет лучший экологический профиль, чем аналогичная одноразовая упаковка.

В актуальной дискуссии, посвященной упаковке для напитков в Австрии, при разработке плана действий в политике и в экономике, наряду с экологическими и хозяйственными аспектами должны учитываться и взвешенно рассматриваться еще и аспекты безопасности и качества продуктов питания.

### **Рекомендации для производителей упаковки и напитков**

- Предпочтительное использование по возможности инертных и не содержащих вредных веществ материалов упаковки в целях снижения до минимума миграции веществ из упаковки в содержимое и предотвращения излишнего загрязнения организма потребителей вредными веществами – даже в малых количествах. В этом отношении стеклянные бутылки с оптимальным укупорочным колпачком представляет собой наиболее высококачественную упаковку для напитков. Поэтому производителям напитков следовало бы вновь увеличить их использование.

Кроме этого, с точки зрения экологии должны предлагаться стеклянные бутылки многоразового использования.

- Следует принципиально предотвращать использование веществ, потенциально вредных для здоровья, в упаковках для пищевых продуктов или путем максимально возможного снижения их количества или путем замены на безопасные, проверенные альтернативные вещества. Безопасность альтернативных веществ должна быть гарантирована с помощью основательной, всесторонней и учитывающей динамику оценки риска альтернативных веществ!
- Оптимизация производственного оборудования: аналогично рекомендациям для упаковочных материалов следует оптимизировать также все части производственного оборудования, которые непосредственно контактируют с напитком, для исключения вредных веществ и защиты от миграции.
- Оптимизация закупочных колпачков: Применение не содержащих вредных веществ, по возможности инертных уплотнительных материалов, например, отказ от уплотнительных прокладок, содержащих ПВХ, для металлических колпачков.
- Прозрачность информации о составе упаковки:  
Производители напитков должны в соответствии с Регламентом (ЕС) № 10/2011, абзац 15, требовать от изготовителей упаковки и их поставщиков точных сведений о составе и безопасности упаковочных материалов (например, о применяемых добавках, катализаторах). Для лучшей прозрачности эти данные должны быть общедоступными в полном объеме.
- Исследования загрязнения гормоноактивными веществами: упаковка, контактирующая с пищевыми продуктами, должна исследоваться на гормоноподобные действия (действия, подобные тем, которые оказывают эстрогены, андрогены и гормоны щитовидной железы) независимыми организациями с использованием биологических тест-систем<sup>10</sup>. До сих пор такие тесты проводились только в отдельных исследованиях упаковки минеральной воды. Соответствующие исследования должны проводиться для всех видов упаковки, особенно для таких, по которым пока либо нет, либо мало данных (металлические банки для напитков, упаковка для напитков из комбинированного картона; ПЭТ-бутылки, изготовленные с использованием барьерных технологий; ПЭТ-бутылки с высокой долей рециклата и т.д.). При положительных результатах тестирования ответственные за это вещества должны затем, по возможности, идентифицироваться, и упаковка в любом случае должна быть оптимизирована таким образом, чтобы в максимальной степени исключить гормональное воздействие. При исследованиях должны моделироваться реальные неблагоприятные условия хранения (длительное хранение, высокая температура, воздействие света). Соответствующие исследования должны проводиться также в форме ступенчатого контроля в процессе производства, чтобы исключить возможное загрязнение гормоноактивными веществами из частей оборудования или средств производства.

---

<sup>10</sup> Соответствующие серии тестов уже предлагаются и совершенствуются некоторыми лабораториями, например, в Австрии в настоящее время эта работа проводится в Австрийском научно-исследовательском институте химии и технологии [www.ofi.at](http://www.ofi.at)



Для бутилированной воды должны дополнительно исследоваться пробы, взятые непосредственно из естественных источников.

- Уменьшение миграции из пластмассовых бутылок: контроль и дальнейшая разработка альтернативных инертных материалов.
  - Снижение содержания сурьмы в ПЭТ-материале или применение ПЭТ, не содержащего сурьмы, путем использования (и дополнительной разработки) альтернативных, безопасных катализаторов при производстве ПЭТ.
  - Уменьшение миграции ацетальдегида из ПЭТ-бутылок в напиток, прежде всего для предотвращения изменений вкуса и сохранения качества продукта: уменьшение миграции с помощью технической оптимизации производства бутылок или путем использования соответствующих блокаторов ацетальдегида.
  - ПЭН (полиэтиленафталят) инертен и имеет лучшие барьерные свойства, чем ПЭТ. Из-за более высокой стоимости сырья ПЭН может быть пригоден, прежде всего, для упаковок многоразового использования, это обеспечило бы также их отдельный сбор и собственную систему повторного использования. Замена стеклянных бутылок ПЭН-бутылками имела бы отрицательные последствия с точки зрения миграционных и барьерных свойств.
 

Другую возможность для пластмассовых бутылок представляет внутреннее покрытие инертными материалами, например,  $\text{SiO}_x$ .

В обоих случаях необходима основательная и учитывающая динамику токсикологическая оценка, а в случае наноразмерных внутренних покрытий - при особом учете возможного изменения токсикологических свойств вследствие наноструктуры.
- Контроль альтернативных, не содержащих бисфенола А внутренних покрытий банок для напитков на их пригодность для данного вида напитков, дальнейшие и новые разработки и внедрение альтернативных, безопасных внутренних покрытий.

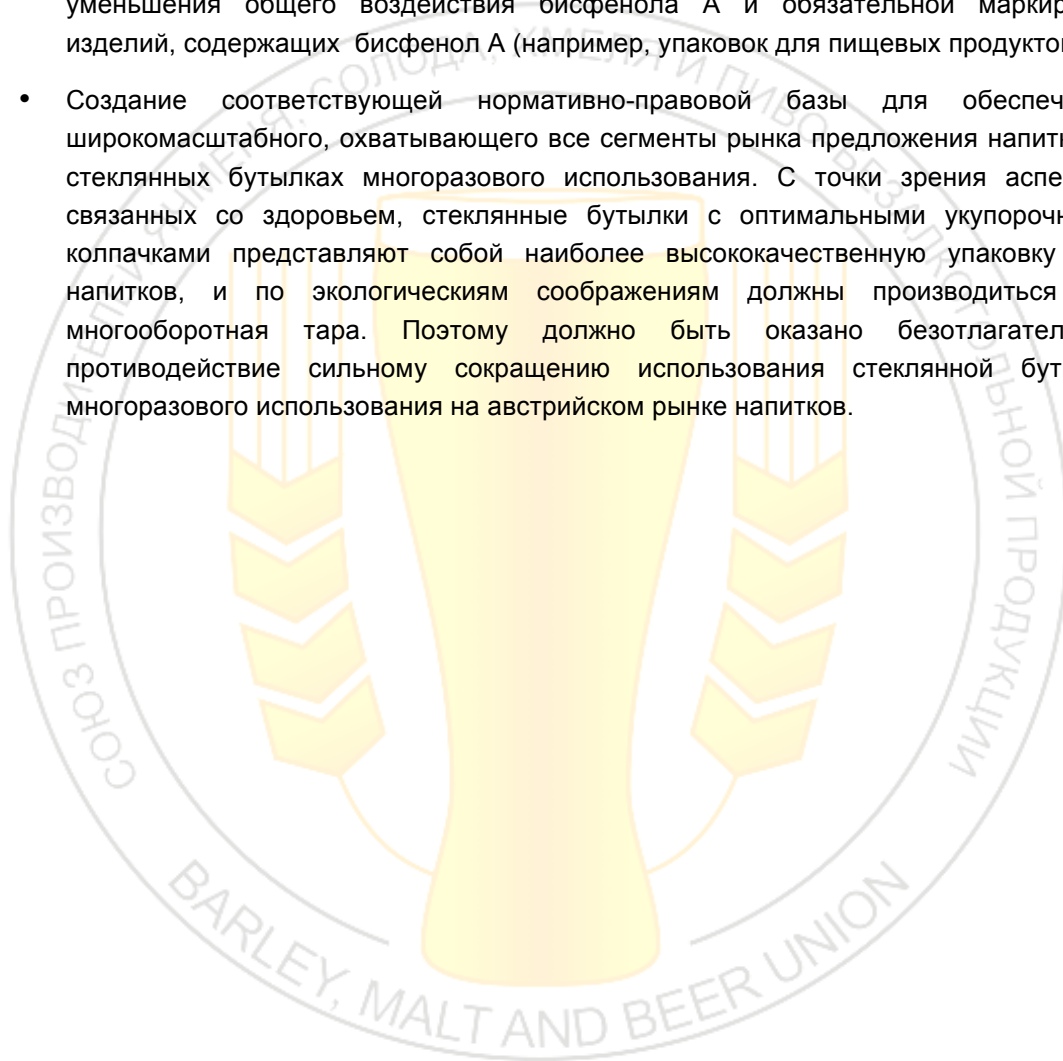
### **Рекомендации для торговли (розничной торговли продовольственными продуктами, специализированной торговли напитками)**

- Широкое предложение напитков в стеклянных бутылках во всех сегментах рынка напитков. При этом следует закупать у предприятий, занимающихся розливом напитков, продукцию в бутылках с укупорочными колпачками, которые содержат как можно меньше вредных веществ и инертны (например, без ПВХ), и отдавать им преимущественные позиции. С точки зрения экологии должны предлагаться только стеклянные бутылки многоразового использования, так как одноразовая стеклянная тара имеет очень плохой экологический профиль.

## Рекомендации для субъектов с правом принятия политических решений / органов государственной власти

- Активное информирование потребителей о миграции веществ, потенциально важных для здоровья, из упаковок для пищевых продуктов, включая конкретные указания для потребителей (например, для ПЭТ-бутылок: не допускать хранения при высоких температурах, не наполнять горячими напитками и т.д.). Важные указания для потребителей в обязательном порядке должны быть напечатаны на упаковках.
- Активный контроль упаковок и упаковочных материалов, имеющих на рынке (включая пластмассы повторного использования) на наличие неразрешенных веществ (например, добавок) в упаковках для пищевых продуктов; контроль деклараций о соответствии согласно Регламенту (ЕС) № 10/2011, абзац 15; прослеживаемость в соответствии с Регламентом (ЕС) № 1935/2004, абзац 17. Для лучшей прозрачности декларации о соответствии обязательно должны быть общедоступными в полном объеме.
- Стимулирование фундаментальных и прикладных исследований, связанных с эндокринными деструкторами:
  - биомониторинговые исследования общего загрязнения организма человека веществами, обладающими эндокринным действием, при особом учете восприимчивых групп населения
  - исследования механизмов действия эндокринных деструкторов (включая потенциально суммирующееся, синергическое или антагонистическое действие) с особым учетом эффектов малых доз
  - скрининговое исследование веществ из упаковок для пищевых продуктов (и других важных в отношении воздействия на потребителя предметов) на гормоноподобные воздействия
  - контроль минеральной воды на эндокринное воздействие: до и после розлива, исследования во время хранения на складе
- Выработка национальной стратегии / плана действий в отношении эндокринных деструкторов: оценка потенциальной угрозы (особенно для восприимчивых групп населения и с особым учетом эффектов от малых доз, важных с точки зрения воздействия), общего воздействия и путей внесения, оценка потенциалов предотвращения и разработка и определение приоритетных мер (включая основную задачу) в отношении эндокринных деструкторов из упаковок для пищевых продуктов.
- В среднесрочной перспективе дополнительно к предельным значениям для отдельных веществ должны устанавливаться предельные значения гормонального воздействия (как суммарный показатель) упаковки для пищевых продуктов. Введение предельных значений эндокринного воздействия для бутилированной воды в Кодексе качества пищевых продуктов Австрии.

- Улучшение защиты восприимчивых групп населения от продуктов, содержащих бисфенол А: в соответствии с принципом профилактики и превентивной минимизации риска в 2011г. в ЕС было запрещено применение бисфенола А в бутылочках для грудных детей. Дополнительно в Австрии в настоящее время разработан проект национального Регламента о запрете применения бисфенола А в сосках-пустышках и детских жевательных кольцах. Потенциальные опасности для здоровья маленьких детей, исходящие от бисфенола А, также важны для еще не родившихся детей (или беременных женщин), которые не получают защиту за счет этих мер. Защита эмбрионов / беременных женщин должна быть улучшена путем уменьшения общего воздействия бисфенола А и обязательной маркировки изделий, содержащих бисфенол А (например, упаковок для пищевых продуктов).
- Создание соответствующей нормативно-правовой базы для обеспечения широкомасштабного, охватывающего все сегменты рынка предложения напитков в стеклянных бутылках многоразового использования. С точки зрения аспектов, связанных со здоровьем, стеклянные бутылки с оптимальными укупорочными колпачками представляют собой наиболее высококачественную упаковку для напитков, и по экологическим соображениям должны производиться как многооборотная тара. Поэтому должно быть оказано безотлагательное противодействие сильному сокращению использования стеклянной бутылки многоразового использования на австрийском рынке напитков.





# Сокращения и единицы измерения

## Использованные сокращения

EEQ	эквивалентное количество естественного гормона 17β-эстрадиола
HDPE	полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)
LDPE	полиэтилен низкой плотности (ПЭВНП)
LOD (=LDL)	предел обнаружения
LOQ	предел определения
NIAS	непреднамеренно внесенные вещества
NOAEL	максимальная доза вещества, не приводящая к развитию наблюдаемых нежелательных эффектов
OML	общий предел миграции
PE	полиэтилен (ПЭ)
PEN	полиэтиленнафталат
PET	полиэтилентерефталат (ПЭТ)
PP	полипропилен (ПП)
PVC	поливинилхлорид (ПВХ)
PVdC	поливинилиденхлорид
RPE	относительный эффект пролиферации
SML	удельный предел миграции
SML(T)	общий удельный предел миграции
TDI	допустимое суточное потребление
TiN	нитрид титана

## Использованные единицы измерения

ppb	миллиардная доля; $10^{-9}$
kg	килограмм, $10^3$ грамма (кг)
mg	миллиграмм, $10^{-3}$ грамма (мг)

µg	микрограмм, $10^{-6}$ грамма (мкг)
ng	нанограмм, $10^{-9}$ грамма (нг)
pg	пикограмм, $10^{-12}$ грамма (пг)
fg	фемтограмм, $10^{-15}$ грамма (фг)
l	литр (л)



# Библиография

- AGES, 2010a: Information zu Schwerpunktaktion Bisphenol A in Babyfläschchen, Pressemitteilung, erstellt 02.07.2010, download 18.02.2011, <http://www.ages.at/ages/ernaehrungssicherheit/thema-ernaehrung/bisphenol-a-und-babyflaeschchen/schwerpunktaktion-bisphenol-a-in-babyflaeschchen/>
- AGES, 2010b: FAQ Bisphenol A, erstellt am 01.10.2009, aktualisiert am 30.09.2010, <http://www.ages.at/ages/ernaehrungssicherheit/thema-ernaehrung/faq-bisphenol-a/>
- BfR, 2011: BfR bewertet Untersuchungen zu hormonähnlichen Wirkungen von in natürlichen Mineralwässern vorkommenden Substanzen, Stellungnahme Nr. 007/2011 des BfR vom 2. Februar 2011, [www.bfr.bund.de](http://www.bfr.bund.de)
- BfR, 2010 Bundesinstitut für Risikobewertung, Gesundheitliche Bewertung von Acetaldehyd in alkoholischen Getränken, aktualisierte Stellungnahme Nr. 022/2010 vom 04. Mai 2010
- BÖHMLER G., Kohnen R., Borowski U., Rühle A., 2006: Einsatz eines biologischen Testsystems (E-Screen) in der amtlichen Lebensmittelüberwachung zum Nachweis estrogen wirksamer Substanzen, Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Vol 1(2006), pp 325-331, doi 10.1007/s00003-006-0055-9
- BÖHMLER G., Kohnen R., Borowski U., Rühle A., 2009: Nachweis östrogen wirksamer Substanzen in Mineralwasser und dazugehörigem Rohwasser mit dem E-Screen, Präsentation, wissenschaftliches Kolloquium "Östrogen wirksame Stoffe in Mineralwasser und Rohwasser", LAVES - LI Braunschweig, 22.04.2009
- BOPP K., Kuch B., Roth M., 2010: Hormonelle Aktivität in natürlichen Mineralwässern? Deutsche Lebensmittel-Rundschau 106, pp 489-500
- BRADLEY E., Coulier L., 2007: An investigation into the reaction and breakdown products from starting substances used to produce food contact plastics, Report FD 07/01, Report for Food Standards Agency Project A03054, Central Science Laboratory, York
- BRAUNRATH R., D. Podlipna, S. Padlesak, M. Cichna-Markl, 2005: Determination of Bisphenol A in Canned Foods by Immunoaffinity Chromatography, HPLC, and Fluorescence Detection, Department of Analytical and Food Chemistry, University of Vienna
- BUNDESAMT FÜR GESUNDHEIT, 2005: Antimon in Mineralwasser: Beurteilung des Gesundheitsrisikos, Bulletin 44/05, Bern
- BUNDESAMT FÜR GESUNDHEIT, 2007: Antimon in Lebensmitteln und Fertiggerichten, die direkt in PET-Schalen zubereitet werden. Risikoanalyse

- CAO Xu-Liang, Jeannette Corriveau and Svetlana Popovic, 2009: Levels of Bisphenol A in Canned Soft Drink Products in Canadian Markets, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 57 (4), pp 1307—1311
- CASAJUANA N., Lacorte S., 2003: Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water, *Chromatographia*, Volume 57, Numbers 9-10, 649-655
- CERETTI, Elisabetta, Claudia Zani, Ilaria Zerbin, Licia Guzzella, Mauro Scaglia, 2010: Comparative assessment of genotoxicity of mineral water packed in polyethylene terephthalate (PET) and glass bottles, *water research* 44 (2010) 1462 — 1470
- DETZEL A., Böß A., 2006: Ökobilanzieller Vergleich von Getränkekartons und PET-Einwegflaschen, *Endbericht, IFEU Heidelberg*
- DIAMANTI-KANDARAKIS E., Bourguignon J.-P., Giudice L.C., Hauser R., Prins G.S., Soto A.M., Zoeller R.T., Gore A.C., 2009: Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement, *Endocrine Reviews*, Vol 30(4), pp 293-342
- EFSA, 2010a: Scientific Opinion on the safety of sucrose esters of fatty acids prepared from vinyl esters of fatty acids and on the extension of use of sucrose esters of fatty acids in flavourings, *EFSA Journal* 8(3): 1512
- EFSA, 2010b: Scientific Opinion on Bisphenol A: evaluation of a study investigating its neurodevelopmental toxicity, review of recent scientific literature on its toxicity and advice on the Danish risk assessment of Bisphenol A, *EFSA Journal*; 8(9): 1829
- EHLERT K.A., Beumer, Groot, 2008: Migration of bisphenol A into water from polycarbonate baby bottles during microwave heating. *Food Additives & Contaminants Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment* Vol. 25, no. 7, 904-910
- FDA, 2010: Update on Bisphenol A for Use in Food Contact Applications: January 2010, Food and Drug Administration, Rockville, MD.
- FELLINGER Rupert, 2002: Glas der gesunde Packstoff. Wechselwirkungen unterschiedlicher Packstoffe mit dem Füllgut und der Umgebung, *Oekoconsult, Wien*
- Food Safety Commission, 2005: Evaluation Report of Food Additives- Acetaldehyde, July 2005
- FOODNAVIGATOR.com, 2011: Consumers fear the packaging - a BPA alternative is needed now, <http://www.foodnavigator.com/Financial-Industry/Consumers-fear-the-packaging-a-BPA-alternative-is-needed-now>, Download 24.02.2011
- FRANZ R., Mauer A., Welle F., 2004: European survey on post-consumer poly(ethyleneterephthalate) (PET) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET, *Food Additives and Conatminants*, Vol. 21(3), pp. 265-286, doi:10.1080/02652030310001655489



- FRANZ R., Welle F., 2009 Can migration of endocrine disruptors from plastic bottles be the cause of estrogenic burden recently determined in bottled mineral water? Deutsche Lebensmittelrundschau, 2009, Vol 105(5), pp 315-318
- FRANZ Roland, 2010: Nano-Anwendungen in der Lebensmittelverpackung, Präsentation, LGL - München, 13.12.2010
- FRANZ Roland, Welle Frank, 2008: SiO<sub>x</sub> Layer as a Functional Barrier of PET bottles towards Potential Contaminants from Post-consumer Recycled PET, Food Additives & Contaminants: Part A, Vol. 25(6), pp. 788-794
- GARBAN Z., Gabriela Garban, G.-D. Ghibu, C. Baltă, Adina-Elena Avacovici, Elisabeta-Mihaela Mitroi, L. Miclău, 2010: Xenobiochemistry at the interface of packaging materials-food. Note I. Packaging materials and specific interactions in vivo, Journal of Agroalimentary Processes and Technologies, 16 (2), 265-275
- GRÖLL S., Engelhardt U.H., 2009: Identifizierung estrogen wirksamer Substanzen in Quellwässern - ein Kooperationsprojekt zwischen LAVES und TU Braunschweig, Präsentation, wissenschaftliches Kolloquium " Östrogen wirksame Stoffe in Mineralwasser und Rohwasser", LAVES - LI Braunschweig, 22.04.2009
- HALDEN Rolf U., 2010: Plastics and Health Risks, Annual Review of Public Health, Vol. 31: 179-194
- HAMMER Daniela, 2008: Beurteilung der Qualität von österreichischen Mineralwässern, Diplomarbeit an der Universität Wien
- HANSEN Claus, Alexandra Tsirigotaki, Søren Alex Bak, Spiros A. Pergantis, Stefan Stürup, Bente Gammelgaard and Helle Rüz Hansen, 2010: Elevated antimony concentrations in commercial juices, Journal of Environmental Monitoring, 2010, 12, 822-824
- HELL Elfriede, 2010: Fast wie neu – Pet Bottle to Bottle Recycling, Brauindustrie 11/2010, pp. 100-102
- IPCS, 2002: Global Assessment of the State-of-the-Science of Endocrine Disruptors, World Health Organization, Geneva, Switzerland
- KERESZTES Szilvia, Enikő Tatár, Victor G. Mihucz, István Virág, Cornelia Majdik, Gyula Zárny, 2009: Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water, Science of the Total Environment 407, 4731—4735
- KONSUMENT, 2009: „Überflüssige Belastung“, Konsument 8/2009
- KRACHLER Michael, 2010: Schwermetalle in der Umwelt, Chemie unserer Zeit, 44, pp. 50-61

- KRÜGER Martina, Theis Stefanie, Kunze Sybille, Detzel Andreas, 2010: Ökobilanzielle Untersuchung verschiedener Verpackungssysteme für Bier, Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH (IFEU), Heidelberg
- LABOR FÜR RÜCKSTANDSANALYTIK BREMEN GMBH, 2009: Prüfbericht 909546-1, 23.09.2009
- LABOR FÜR RÜCKSTANDSANALYTIK BREMEN GMBH, 2010: Prüfbericht 1001040-1, 04.02.2010
- LACHENMEIER, Dirk. W., Michaela Uebelacker, Kerstin Hensel, Jürgen Rehm, 2010: Acetaldehyd in der menschlichen Ernährung: Ein unterschätzter Krebsrisikofaktor, DLR, Jänner 2010, 106. Jahrgang, pp. 30-35
- LEITNER, Erich, Nina Haar, Werner Pfannhauser, 2001: Acetaldehyd in PET-Flaschen. Analytische und Sensorische Untersuchungen von Proben im Handel, TU-Graz
- MARSH Kenneth, Bugusu Betty, 2007: Food Packaging - Roles, Materials, and Environmental Issues, Journal of Food Science, Vol. 72(3), pp. 39-55
- MAUER Alexandra, Frank Welle, 2008: „Investigation of the acetaldehyd content of PET raw materials, PET preforms and PET bottles“, Fraunhofer Institut Verfahrenstechnik und Verpackung
- MUNCKE Jane, 2009: Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source?, Science of the Total Environment 407 (2009), pp.4549-4559
- MYERS J.P., vom Saal F.S., 2008: Time to Update Environmental Regulations. Should public health standards for endocrine-disrupting compounds be based upon sixteenth century dogma or modern endocrinology?, San Francisco Medicine Vol 81(1) 2008, pp 30-31
- MYERS J.P., Zoeller R.T., vom Saal F.S., 2009: A Clash of Old and New Scientific Concepts in Toxicity, with Important Implications for Public Health. Environ Health Perspect Vol 117, pp 1652-1655, doi:10.1289/ehp.0900887
- ÖKOTEST 2002: “Natürliche Mineralwässer und Babywässer — Ein trübes Ergebnis“, Heft 2, 2002
- ORZINSKI Martin, 2007: Untersuchung der Permeation von anorganischen Gasen und organischen Verbindungen durch barriereverbesserte Kunststoffflaschen und ihre messtechnische Erfassung, Technische Universität Berlin
- ÖSTERREICHISCHES LEBENSMITTELBUCH, 2008: IV. Auflage, Codexkapitel B 17 Abgefüllte Wässer, Veröffentlicht mit Erlass GZ: BMGFJ-75210/0011-IV/B/7/2008 vom 16.6.2008

- Perić-Grujić Aleksandra, Radmanovac Aleksandar, Stojanov Aleksander, Pocajt Viktor, Ristiü Mirjana, 2010: The influence of PET containers on antimony concentration in bottled drinking water, *Hemijska industrija*, 64 (4), 305-310
- PINTO B., Reali D., 2009: Screening of estrogen-like activity of mineral water stored in PET bottles, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, Vol. 212(2), pp 228-232, doi: 10.1016/j.ijheh.2008.06.004
- PLINKE Eckhard, Schonert Marina, Meckel Hermann, Detzel Andreas, Giegrich Jürgen, Fehrenbach Horst, Ostermayer Axel, Schorb Achim, Heinisch Jürgen, Luxenhofer Klaus, Schmitz Stefan, 2000: *Ökobilanz für Getränkeverpackungen II*, Umweltbundesamt, Berlin
- PRS, 2006: Faktenblatt „Systemkonformität PRS — AA Blocker“, Verein PRS Pet-Recycling Schweiz
- RICHTLINIE 2011/8/EU DER KOMMISSION vom 28.01.2011 zur Änderung der Richtlinie 2002/72/EG hinsichtlich der Berschänkung der Verwendung von Bisphenol A in Säuglingsflaschen aus Kunststoff
- SAX Leonard, 2010a: Polyethylene Terephthalate May Yield Endocrine Disruptors, *Environmental Health Perspectives* 118/4
- SAX Leonard, 2010b: Polyethylene Terephthalate: Sax Responds, *Environ Health Perspect* 118:A197-A197, doi:10.1289/ehp.1001986R
- SCIENTIFIC COMMITTEE ON FOOD, 1998: Opinion of the Scientific Committee on Food on an additional list of monomers and additives for food contact materials, adopted 18 September 1998
- SHOTYK William, Michael Krachler, Bin Chen, 2006: Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers, *Journal of Environmental Monitoring*, 2006, 8, 288-292
- SHOTYK William, Michael Krachler, 2007: Contamination of Bottled Waters with Antimony Leaching from Polyethylene Terephthalate (PET) Increases upon Storage, *Environmental Science & Technology*, 2007, 41, 1560-1563
- SIEGMUND Barbara, Derler Karin, Pfannhauser Werner, 2003: Chemical and sensory effects of glass and laminated carton packages on fruit juice products - Still a controversial topic, *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, Vol. 37(4), pp. 481-488, <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2003.11.005>
- THIELE Ulrich K., 2006: Polyester Catalysts: A Critical Analysis of Current Technology and Available Alternatives“, The European PET-Conference, 11.-12. October 2006, Barcelona

- VANDENBERG Laura N., Maricel V. Maffini, Carlos Sonnenschein, Beverly S. Rubin, and Ana M. Soto, 2009: Bisphenol A and the great divide: A Review of Controversis in the Field of Endocrine Disruptors, *Endocrine Reviews*, 30(1):75—95
- VANDENBERG Laura N., Chahoud Ibrahim, Heindel Jerrold J., Padmanabhan Vasantha, Paumgarten Francisco J.R., Schoenfelder Gilbert, 2010: Urinary, Circulating, and Tissue Biomonitoring Studies Indicate Widespread Exposure to Bisphenol A, *Environmental Health Perspectives* 118(8): 1055—1070, doi: 10.1289/ehp.0901716
- VASAMI Ralph, 2010: Polyethylene Terephthalate and Endocrine Disruptors, *Environ Health Perspect* 118:A196-A197, doi:10.1289/ehp.1001986
- VERORDNUNG (EG) Nr. 1935/2004 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 27. Oktober 2004 über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen und zur Aufhebung der Richtlinien 80/590/EWG und 89/109/EWG
- VERORDNUNG (EG) Nr. 282/2008 DER KOMMISSION, vom 27. März 2008 über Materialien und Gegenstände aus recyceltem Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 2023/2006
- VERORDNUNG (EU) Nr. 10/2011 DER KOMMISSION, vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- WAGNER M., Oehlmann J., 2009: Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic burden and migration from plastic bottles, *Environmental Science and Pollution Research* Vol 16(3), pp 278-286, doi: 10.1007/s11356-009-0107-7
- WAGNER M., Oehlmann J., 2010: Endocrine disruptors in bottled mineral water: Estrogenic activity in the E-Screen, *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, Article in Press, doi:10.1016/j.jsbmb.2010.10.007
- WELLE Frank, Roland Franz, 2011: Migration of antimony from poly(ethylene terephthalate) bottles into beverages, *Fraunhofer Institut for Process Engineering and Packaging (IVV)*, January 2011
- WELLE, Frank, 2007: Lebensmittelverpackungen, *Chemie unserer Zeit*, 41, 96-106
- WELLMITZ Jörg, Dr. Michael Gluschke, 2005: Leitlinie zur Methodvalidierung, *Umweltbundesamt Berlin*
- WESTERHOFF Paul, Panjai Prapaipong, Everett Shock, Alice Hillaireau, 2008: Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water, *Water Research* 42, pp.551-556
- WÖLFLE, 2010: *BfR-Forum für Verbraucherschutz*, 28.10.2010

WONG Kwok Onn, Leo Lay Woon, Seah Huay Leng, 2005: Dietary exposure assessment of infants to bisphenol A from the use of polycarbonate baby milk bottles. Food Additives & Contaminants, Vol. 22, no. 3, pp. 280-288

YANAGIBASHI Yasuo, (undatiert): Overview of drinking water quality management in Japan, <http://www.nilim.go.jp/lab/bcg/siryoutnn/tnn0264pdf/ks0264011.pdf>, Download 16.02.2011





# Приложение

## Исследования минеральных вод на загрязнения, обладающие гормоноподобным действием

Wagner und Oehlmann, 2009; Wagner und Oehlmann, 2010

В двух актуальных на сегодняшний день работах (Wagner und Oehlmann, 2009; Wagner und Oehlmann, 2010) ученые из Франкфуртского университета имени Гете исследовали минеральную воду из стеклянных бутылок, ПЭТ-бутылок и комбинированного картона на эстрогеноподобные действия. В обоих исследованиях примерно у 60 % исследованных вод было обнаружено эстрогеноподобное действие.

Исследователи высказывают гипотезу, что существенной причиной гормоноподобного действия миграция эндокринных деструкторов из упаковки является <sup>11</sup>.

В первом исследовании (Wagner und Oehlmann, 2009) были проведены эксперименты с дрожжевыми культурами (in vitro), а также с улитками (in vivo): Исследование с использованием генетически модифицированных дрожжевых клеток (человеческого рецептора эстрогена) показало у 12 из 20 вод значительно повышенную эстрогенную активность. Измеренное среднее значение активности всех проб было 18 нг/л EEQ (EEQ: эквивалентное количество естественного гормона 17 $\beta$ -эстрадиола, которое имело бы такое же эстрогенное действие in vitro). Максимальное измеренное значение составило 75,2 нг/л (измерено у одноразовой ПЭТ-бутылки).

Четыре из исследованных вод были розлиты как в стеклянные, так и ПЭТ-бутылки. У трех проб из одноразовых ПЭТ-бутылок эстрогенное действие было немного, но не существенно, выше, чем у этой же продукции из стеклянной бутылки. При этом применительно к одной из этих вод была также дополнительно исследована многоразовая ПЭТ-бутылка, которая не показала повышенное эстрогенное действие по сравнению с водой в стеклянной бутылке. В четвертом случае значения у продукции из ПЭТ- и стеклянной бутылки были одинаковыми, причем ПЭТ-бутылка также была многоразовой.

Авторы исследований интерпретируют свои результаты как свидетельство того, что эстрогенное действие вызывается эндокринными деструкторами, которые освобождаются из пластиковой упаковки в воду. Этот вывод, однако, подвергается острой критике (BfR 2011 (Федеральный институт оценки риска Германии)), т.к. результаты не позволяют говорить о существенных различиях между водой одного и того же производителя, розлитой ПЭТ- и стеклянной бутылки.

---

<sup>11</sup> В публикациях нет данных о материале укупорочных колпачков, а также о содержании углекислоты в исследованных водах. В распоряжении исследователей не было информации о точном составе укупорочных колпачков. Были исследованы воды с CO<sub>2</sub> и без, зависимость между CO<sub>2</sub> и эстрогенной активностью установлена не была. (личное сообщение M. Wagner, 2011)

Различия в эстрогенном действии между продукцией разных производителей явно более значительные. Так, максимальное измеренное значение (75,2 нг/л EEQ) ПЭТ-бутылки совсем немного выше значения у этого же продукта в стеклянной бутылке (73,0 нг/л EEQ), в то время как все другие измеренные значения независимо от упаковки явно ниже (< 42 нг/л EEQ). Хотя среднее эстрогенное действие всех исследованных вод в ПЭТ-бутылках примерно в два раза выше, чем среднее действие всех исследованных вод в стеклянных бутылках, это различие обусловлено, однако, в первую очередь большими различиями между продукцией предприятий, бутилирующих воду только в ПЭТ-бутылки, и тех, которые производят розлив только в стеклянные бутылки. Во всяком случае, эти результаты не позволяют сделать вывод о том, что миграция из упаковки является основной причиной измеренного эстрогенного действия.

В другом эксперименте Wagner und Oehlmann (2009) разводили улиток в ПЭТ- и стеклянных бутылках. Бутылки были заполнены культуральным раствором, что позволило исключить влияние гормонального загрязнения со стороны воды из источника или процесса розлива. Опыт показал, что улитки в ПЭТ-бутылках продуцировали значительно большее число эмбрионов, чем в стеклянных бутылках. Однако, результаты теста с улитками не коррелировали с анализом этих же бутылок в эксперименте с использованием дрожжевой культуры (например, одна бутылка с очень высоким ростом репродуктивности в тесте с улитками и очень низким эстрогенным действием в тесте на культуре клеток). Объясняются ли результаты этого теста исключительно действием эстрогеноподобных веществ, или на репродуктивность влияют также различные условия жизни улиток в ПЭТ- и стеклянных бутылках (например, эффекты адсорбции на стенке бутылки), на сегодняшний день точно не установлено (BfR 2011 (Федеральный институт оценки риска Германии)).

В другой работе (Wagner und Oehlmann, 2010) ученые исследовали эстрогенную активность минеральных вод с использованием системы клеточной культуры человеческих клеток рака груди (MCF7, анализ E-Screen).

При этом были исследованы воды из Германии, Франции и Италии в упаковке из стекла (5 продуктов), ПЭТ (12) и комбинированного картона (1). У 61,1 % исследованных вод была установлена эстрогенная активность. Один и тот же продукт пяти производителей проанализировали как в ПЭТ-бутылке, так и в стеклянной бутылке. При этом воды двух производителей независимо от упаковки не показали эстрогенную активность, у трех остальных производителей эстрогенная активность вод в ПЭТ-бутылке была значительно выше, чем в стеклянной бутылке. Вода в комбинированном картоне также показала гормональную активность<sup>12</sup>. Средняя эстрогенная активность всех вод в этом исследовании составила  $3,33 \pm 0,30$  пг/л EEQ (максимально  $12,2 \pm 3,57$  пг/л EEQ), что более чем в 1000 раз ниже, чем в первом исследовании. Исследователи предполагают, что причиной этого

<sup>12</sup> Т.к. вода этого производителя не выпускалась в других видах упаковки, невозможно сделать заключение о том, происходят ли гормонально действующие вещества из упаковки.



могут быть методологические проблемы, например, пониженная экстрагируемость эстрогеноподобных веществ из воды<sup>13</sup> и связанная с этим разная чувствительность тест-систем.

### **Pinto und Reali, 2009**

Pinto und Reali (2009) также исследовали минеральные воды с использованием дрожжевой культуры. Эстрогенная активность соответствовала 0,9-23,1 нг/л EEQ, что ниже результатов эксперимента с использованием дрожжевой культуры Франкфуртского университета (до 75,2 нг/л, в среднем 18 нг/л EEQ).

### **Böhmeler et al., 2006 и последующие исследования**

Исследования эстрогенной активности питьевой, минеральной и столовой воды с помощью E-Screen - анализа уже проводились Земельным ведомством по защите прав потребителей и безопасности пищевых продуктов Нижней Саксонии (LAVES) (Böhmeler et al., 2006). Воды были исследованы с применением анализа E-Screen (с клетками рака груди). Пробы питьевой воды стабильно показывали незначительную эстрогенную активность. У минеральных и столовых вод 8 из 37 проб были классифицированы как эстрогенактивные: ПЭТ: 20 отрицательных проб, 7 положительных, стекло: 1 отрицательная, 1 положительная, комбинированный картон для напитков: 7 отрицательных, 1 «подозрительная» (слегка повышенная эстрогенная активность)<sup>14</sup>. Было, однако, выявлено, что вода перед розливом отчасти уже обнаруживала эстрогенную активность, поэтому авторы считают маловероятным, что переход эстрогеноподобных веществ из упаковки играет значительную роль. Во всяком случае, он не может быть единственной причиной измеренной эстрогенной активности. У минеральной воды в бутылке из зеленого стекла наблюдалось, однако, явно выраженное повышение эстрогенной способности с увеличением срок хранения.

Земельное ведомство по защите прав потребителей и безопасности пищевых продуктов Нижней Саксонии (LAVES) в сотрудничестве с Брауншвейгским техническим университетом работает над идентификацией эстрогенактивных веществ в водах из минеральных источников, давших в ходе тестов положительные результаты (Gröll und Engelhardt, 2009; Böhmeler et al., 2009). Вода в упаковке в исследовании не учитывается. Пока в этом исследовании не удалось однозначно идентифицировать вещества, отвечающие за эстрогенную активность. Результаты указывают на то, что речь может идти о веществе/ веществах, обладающих

<sup>13</sup> Исследователи протестировали в ходе предварительных испытаний для анализа E-Screen различные методики подготовки проб и указали на то, что результаты могут очень сильно отличаться друг от друга в зависимости от выбранной методики. Исследователи полагают, что при подготовке проб охватывается только часть гормоноподобных веществ, в то время как некоторые вещества, например, вследствие их слишком высокой полярности или вследствие их высокой летучести, не контролируются.

<sup>14</sup> Результаты выражаются через относительную пролиферационную активность (RPE):  
 относительная пролиферационная активность (RPE):  $PE - 1$  (экстракт) /  $PE - 1$  (17 $\beta$ -эстрадиол)  $\times 100$   
 пролиферационная активность (PE): макс. число клеток (экстракт) / число клеток (отрицательный контроль)  
 Оценка результатов: RPE  $\leq 10$  %: отрицательный результат, RPE = 10-25 %: слабый агонист, RPE=25-80 %: частичный агонист, RPE = 80-100 %: полный агонист

высокой изменчивостью. Содержание в воде фталатов и пестицидов, скорее всего, не играет значительной роли.

### **Vorr et al., 2010**

Штуттгартским центром CUVS (Vorr et al., 2010) были исследованы 18 родниковых вод (непосредственно из источников) и соответственно 15 этих вод, розлитых в стеклянные и ПЭТ-бутылки, на эстрогенную активность. Исследование предусматривало биологическую тест-систему (E-Screen), а также инструментальную аналитику, с помощью которой целенаправленно велся поиск известных ксеноэстрогенов или родственных по структуре соединений. По анализу E-Screen все пробы были классифицированы как не эстрогенактивные. Необходимо отметить, что в этом эксперименте предел обнаружения составил 0,1 нг/л EEQ, что выше результатов других анализов E-Screen<sup>15</sup>. У 33 проб<sup>16</sup> было зафиксировано небольшое изменение роста клеток по сравнению с холостой пробой, что может указывать на наличие эстрогенактивных веществ в очень малых концентрациях, которые, по мнению авторов, не поддаются оценке<sup>17</sup>.

При интерпретации результатов следует учитывать то, что вода исследовалась при самых оптимальных условиях хранения: после розлива она хранилась всего лишь 1-1,5 недели в ПЭТ-бутылках, при температуре 6°C (личное сообщение, Vorr 2011). Через несколько месяцев инструментальная аналитика была проведена повторно и показала очевидный рост мигрировавших количеств некоторых веществ. Повторное исследование на эстрогенную активность после многомесячного хранения не проводилось.

С помощью инструментальной аналитики было обнаружено много органических соединений<sup>18</sup>. Выявленные концентрации составили в большинстве случаев менее 1 мкг/л.

<sup>15</sup> Wagner und Oehlmann (2010) получили значения до 12,2 пг/л EEQ. Результаты Böhmler et al. (2006) указаны не в EEQ, но повторный анализ необработанных данных показывает, что результаты также находятся в диапазоне пг/л EEQ (Wagner und Oehlmann, 2010).

<sup>16</sup> 14 из 18 вод из минеральных источников, 11 из 15 проб из ПЭТ-бутылок, 8 из 15 проб из стеклянных бутылок.

<sup>17</sup> Они соответствовали бы концентрациям в диапазоне ниже, чем примерно 10-20 пг/л EEQ и, следовательно, были бы в диапазоне результатов Wagner und Oehlmann (2010).

<sup>18</sup> 2-аминобензамид (у ПЭТ-бутылок, добавка в процессе производства ПЭТ-бутылок),  
2-аминобензонитрил (назначение неизвестно, возможно, связано с красителями или NIAS -непреднамеренно внесенные вещества при производстве ПЭТ),  
4(Н1)хиназолин (у ПЭТ-бутылок),  
1(3Н)-изобензофуранон (у стеклянных бутылок с алюминиевыми укупорочными колпачками определенных производителей колпачков),  
ди-изо-нонилфталат (DINP) (у стеклянных бутылок с алюминиевыми укупорочными колпачками определенных производителей колпачков),  
антиокислители типа IRGANOX (Игранокс) (например, 2,4-ди-трет-бутилфенол, 7,9-ди-трет-бутил-1-оксаспиро(4,5)дека-6,9-диен-2,8-дион, ди-трет-бутил-бензохинон),  
цитрофлекс А(трибутил-ацетилцитрат) (у стеклянных бутылок с алюминиевыми укупорочными колпачками),  
трибутилаконитат (у стеклянных бутылок с алюминиевыми укупорочными колпачками),  
н-бутилцитрат (у стеклянных бутылок с алюминиевыми укупорочными колпачками),  
бутилгидрокситолуол (ВНТ) (у стеклянных бутылок с алюминиевыми укупорочными колпачками определенных производителей колпачков),  
дизононилэфир 1,2-циклогександикарбоновой кислоты (DINCH) (в стеклянных бутылках с алюминиевыми укупорочными колпачками),  
метиловый эфир 3,5-бис-(1,1-диметилэтил)-4-гидрокси-фенилпропановой кислоты (в стеклянных бутылках с алюминиевыми колпачками),  
2-фенилфенол,  
олеамид (в ПЭТ-бутылках) и другие амиды жирных кислот (во всех бутылках, более высокие концентрации в стеклянных бутылках с алюминиевыми укупорочными колпачками определенных производителей колпачков)

Более высокие значения были зафиксированы у 4(1H)-хиназолинона (до 2 мкг/л) и 2-аминобензамида (до 17 мкг/л). Идентифицированные вещества – это, в основном, добавки к пластикам и продукты их разложения, которые могут попасть в воду отчасти в результате миграции из упаковки, но также и другими путями (например, из шлангов, пластиковых соединительных элементов, пластиковых уплотнений, используемых при розливе). У большинства соединений прослеживается очевидная взаимосвязь с использованной упаковкой (бутылкой или укупорочным изделием), что свидетельствует о том, что для этих соединений решающей является миграция из упаковки. При этом решающую роль играет не только упаковочный материал (стеклянная бутылка/ПЭТ-бутылка, алюминиевый укупорочный колпачок с различными уплотнениями, пластиковая крышка с уплотнительным вкладышем и без вкладыша), но и происхождение (производитель)<sup>22</sup>. При повторных исследованиях после многомесячного хранения были установлены возросшие с течением времени концентрации некоторых веществ<sup>19</sup>, что также ясно указывает на миграцию из упаковки. Обращает на себя то, что ни одно из идентифицированных веществ не было обнаружено в воде из стеклянных бутылок с пластиковым колпачком (без уплотнительного вкладыша). Это указывает на то, что в случае ПЭТ-бутылок идентифицированные вещества с очень большой вероятностью происходят из ПЭТ-материала, а не из укупорочных изделий, а в случае стеклянных бутылок, - все-таки, из укупорочных колпачков (алюминиевые колпачки с различными уплотнительными материалами для ПЭТ-бутылок не используются), а не из материала бутылки.

Федеральный институт оценки риска Германии (BfR) информирует, излагая свою позицию (BfR, 2011) в отношении гормоноподобных действий минеральной воды, об известных токсикологических или гормональных действиях веществ, идентифицированных *Worr et al.* (2010). По мнению BfR и авторов настоящего исследования, основываясь на знаниях, доступных в данный момент, не следует ожидать значительного эстрогенного действия со стороны обнаруженных веществ, хотя, по меньшей мере, есть ограниченные признаки эндокринных действий отдельных веществ (например, ВНТ). Во всяком случае, на настоящий момент отсутствуют исследования возможных гормоноактивных действий в отношении большого числа идентифицированных веществ, в том числе и 4(1H)-хиназолинона и 2-аминобензамида, обнаруженные концентрации которых были самыми высокими.

Т.к. ксеноэстрогены не являются химически однородной группой, маловероятно, что заявленными исследованиями (поиск известных ксеноэстрогенов и родственных по структуре соединений) были в полной мере охвачены все потенциальные ксеноэстрогены в водах.

### **Критика: Размышления в аспекте теории миграции; Franz und Welle, 2009**

Исследователи Фраунгоферовского института технологий и упаковки считают в высшей степени невероятным то, что измеренная в вышеуказанных исследованиях эстрогеничность

<sup>19</sup> 2-аминобензамид, 2-аминобензонитрил, 4(1H)хиназолинон, 1(3H)-изобензофуранон, DINP, ВНТ

может быть обусловлена исключительно переходом веществ из упаковки в напиток (Franz und Welle, 2009). Они приводят аргументы, основываясь на теоретической модели миграции, что для этого потенциальные ксеноэстрогены должны были бы находиться в ПЭТ-материале или укупорочных колпачках для бутылок в концентрациях, которые намного превышают концентрации, известные на данный момент (при допущении, что действие этих веществ в 1000 раз слабее, чем действие 17 $\beta$ -эстрадиола; для сравнения: 4-нонфенол действует примерно в 5000 раз слабее, чем 17 $\beta$ -эстрадиол, бисфенол А слабее в 15000 раз). Wagner und Oehlmann (2010) подтверждают, что действие, измеренное в их исследованиях, не может быть обусловлено отдельными известными эндокринными деструкторами из упаковки, но, тем не менее, считают, что это не противоречит суждению о том, что миграция из упаковки является причиной эстрогенного действия. Они высказывают гипотезу, что измеренная эстрогеничность обуславливается комбинированным действием большого числа слабо эстрогенных веществ или неизвестного вещества с очень высоким потенциалом эстрогенного действия.

### Фталаты в ПЭТ?

К потенциальным ксеноэстрогенам в пластиках относятся, например, фталаты (эферы фталевой кислоты, которые добавляют в пластичные материалы в качестве пластификаторов). В производстве ПЭТ-материала фталаты, однако, не используются (Vasami, 2010). Поэтому на миграцию фталатов из ПЭТ-материала, по всей вероятности, приходится лишь очень малая часть измеренной гормональной активности. Миграция небольших количеств фталатов была обнаружена, однако, во многих исследованиях. Но исследования не дают точной информации о происхождении этих фталатов. Sax (2010a, 2010b) указывает как возможную причину загрязнение фталатами вторичного ПЭТ<sup>20</sup>. Также возможно присутствие фталатов в укупорочных материалах, загрязненность фталатами воды до розлива или занесение их в процессе производства/розлива. Casajuana und Lacorte (2003) обнаружили рост фталатов (DMP, DEP, 4-нонилфенол, DBP, BPA, BBP, BADGE, DEHP<sup>21</sup>) в воде, которая 10 недель хранилась в ПЭТ-бутылках<sup>22</sup>. Montuori et. al. (2008) нашли значительно большие количества фталатов<sup>23</sup> (значения выше почти в 20 раз) в воде из ПЭТ-бутылок, чем из стеклянных бутылок. При этом была исследована 71 вода, как в ПЭТ, так и в стекле. В исследованиях указывается на то, что хотя измеренные загрязнения фталатами вод из ПЭТ-бутылок значительно выше, чем в случае стеклянных бутылок, они настолько малы, что, исходя из уровня знаний на данный момент, не приходится говорить о значительной опасности для здоровья.

<sup>20</sup> Он ссылается при этом на обычный рециклинг, а не на «суперчистый» (который в Австрии применяется при переработке по технологии «бутылка в бутылку»).

<sup>21</sup> Диметилфталат (DMP), диэтилфталат (DEP), 4-нонилфенол, ди-н-бутилфталат (DBP), бисфенол А (BPA), бутилбензилфталат (BBP), ди(2-этилгексил)фталат (DEHP, по DEHP нет данных о росте после хранения, т.к. результаты измерений до хранения не были пригодны для использования)

<sup>22</sup> Дополнительно была исследована одна вода из стеклянной бутылки, в которой после хранения были обнаружены следы DMP и DEP, а также рост содержания 4-нонилфенола, все другие вещества в стеклянной бутылке обнаружены не были. Т.к. была исследована только одна проба воды из стеклянной бутылки, из этого нельзя сделать общий вывод для стеклянных бутылок.

<sup>23</sup> DEHP, DMP, DEP, диизобутилфталат (DiisoBP), DBP

Это следует, однако, рассматривать в контексте того, что на сегодняшний день в дискуссиях пока еще высказываются очень противоречивые мнения о влиянии на здоровье гормоноактивных веществ, прежде всего, в отношении долговременных загрязнений невысокими дозами, а также взаимодействий различных гормоноактивных веществ и их суммарного влияния.





# Информация об экологической политике

Выпуски «Информации об экологической политике» регулярно издаются Институтом экономики и экологии Рабочей палаты и посвящаются актуальным вопросам экологической политики. Их цель – предоставление, в первую очередь, информационного материала и дискуссионной основы для лиц, интересующихся этими вопросами.

Если Вы не смогли получить интересующие Вас выпуски, обращайтесь, пожалуйста, в Общественную научную библиотеку Рабочей палаты Вены.

- 130 *Landwirtschaft und Kulturlandschaft – Zur internationalen Diskussion*  
Waltraud Winkler-Rieder, Dieter Pesendorfer, 1998
- 131 *Wegefreiheit im Wald – Umwelt im Interessenkonflikt*  
Christine Podlipnig, Wolfgang Stock, 1998
- 132 *Abfallpolitik und Konsumenteninteressen – Nationale Erfahrungen im europäischen Vergleich – Künftige Regelungen für Altautos und Elektroaltgeräte am Prüfstand*  
Werner Hochreiter (Hrsg.), 1999
- 133 *Autoverwertung – Fallstudien zur Behandlung von Alt-Pkw in Autoverwertungsbetrieben*  
Renate Gabriel, 1999
- 134 *Verkehrsentwicklung in Österreich. Verkehrsmengen und Emissionen auf wichtigen Straßen*  
Österreichisches Institut für Raumplanung, 1999
- 135 *Verkehrslärmschutz in Österreich Maßnahmen und Aufwände im Vergleich je Verkehrsträger Schienen-, Straßen- und Luftverkehr*  
Manfred T. Kalivoda 2000
- 136 *Verkehrslärmschutz in Österreich – Teil II Anteil des LKW-Verkehrs am Straßenverkehrslärmproblem*  
Manfred T. Kalivoda, 2000
- 137 *Umweltfolgen von Gesetzen Ausländische Erfahrungen mit a priori-Abschätzungen – Möglichkeiten für Österreich?*  
Ralf Aschemann, 1999
- 138 *Deregulierung im Umweltrecht Ein Überblick*  
Christian Onz, 1999
- 139 *Arbeitnehmerbeteiligung am Umweltschutz Die ökologische Erweiterung der industriellen Beziehungen in der Europäischen Union*  
Eckart Hildebrandt, Eberhard Schmidt (Hrsg.), 2000
- 140 *Wegefreiheit im Wald II Historische Entwicklung in Österreich Mit einem Anhang über das Betretungsrecht in Schweden, Schweiz und Deutschland*  
Mario Offenhuber, 2000
- 141 *Verkehrsentwicklung und Schadstoffemissionen im Straßennetz von Wien*  
Österreichisches Institut für Raumplanung, 2001
- 142 *Unternehmensverflechtungen in der österreichischen Entsorgungswirtschaft*  
Klaus Federmair, 2001
- 143 *Werner Hochreiter, Christoph Streissler, Walter Hauer Lenkungswirkung und Verwendung des Altlastenbeitrags – Beiträge zur Umsetzung der Deponieverordnung und zur Reform der Altlastensanierung in Österreich. 2001*
- 144 *Umwelt und Beschäftigung Strategien für eine nachhaltige Entwicklung und deren Auswirkungen auf die Beschäftigung*  
Oliver Fritz, Michael Getzner, Helmut Mahringer, Thomas Ritt, 2001
- 145 *Partizipation und Access to Justice im Umweltbereich – Umsetzung der Aarhus-Konvention in Österreich*  
Michael Hecht, 2001
- 146 *Abfallpolitik zwischen Nachhaltigkeit und Liberalisierung – Das Projekt „Gesamtreform“ aus Arbeitnehmer- und Konsumentensicht*  
Werner Hochreiter (Hrsg.), 2001

- 147 *Umwelt und Arbeit – Integrierter Umweltschutz; Innerbetriebliche Veränderung und Partizipation*  
Beate Littig, Erich Grießler, 2001
- 148 *Kritik der Studie von PricewaterhouseCoopers über Wasserver- und Abwasserentsorgung*  
David Hall, Klaus Lanz, 2001
- 149 *Soziale Nachhaltigkeit  
Von der Umweltpolitik zur Nachhaltigkeit?*  
Thomas Ritt (Hrsg.), 2002
- 150 *Wasser zwischen öffentlichen und privaten Interessen – Internationale Erfahrungen*  
Wolfgang Lauber (Hrsg.), 2002
- 151 *Umwelthaftung – bitte warten.  
Der Vorschlag der EU-Kommission zur Umwelthaftung – Wem nützt er wirklich?*  
Werner Hochreiter (Hrsg.), 2002
- 152 *Das rechtliche Umfeld des Berichts von PricewaterhouseCoopers zur österreichischen Siedlungswasserwirtschaft*  
Michael Hecht, 2003
- 153 *Internationaler Vergleich der Siedlungswasserwirtschaft*  
Wilfried Schönböck et al., 2003
- 153/Band 1: *Länderstudie Österreich.* 2003
- 153/Band 2: *Länderstudie England und Wales.* 2003
- 153/Band 3: *Länderstudie Frankreich.* 2003
- 153/Band 4: *Überblicksdarstellungen Deutschland und Niederlande.* 2003
- 153/Band 5: *Systemvergleich vor europäischem und ökonomischem Hintergrund.* 2003
- 154 *Was kostet die Umwelt? GATS und die Umweltrelevanz der WTO-Abkommen*  
Tagungsband, Wolfgang Lauber (Hrsg.), 2003
- 155 *Ausverkauf des Staates? Zur Privatisierung der gesellschaftlichen Infrastruktur*  
Tagungsband, Wolfgang Lauber (Hrsg.), 2003
- 156 *Umweltschutz- und ArbeitnehmerInnenschutz- Managementsysteme*  
Thomas Gutwinski, Christoph Streissler (Hrsg.), 2003
- 157 *Bestrafung von Unternehmen – Anforderungen an die kommende gesetzliche Regelung aus ArbeitnehmerInnen- und KonsumentInnen-sicht,*  
Tagungsband, Werner Hochreiter (Hrsg.), 2003
- 158 *Was kostet die Umwelt? Wie umweltverträglich ist die EU?*  
Tagungsband. 2004
- 159 *Schutz von Getränkemehrwegsystemen – Aufarbeitung fachlicher Grundlagen anlässlich der Aufhebung der Getränkeziele durch den Verfassungsgerichtshof*  
Walter Hauer, 2003
- 160 *Soziale Nachhaltigkeit*  
Beate Littig, Erich Grießler, 2004
- 161 *Der „Wasserkrieg“ von Cochabamba. Zur Auseinandersetzung um die Privatisierung einer Wasserversorgung in Bolivien*  
Hans Huber Abendroth, 2004
- 162 *Hauptsache Kinder! Umweltpolitik für Morgen*  
Tagungsband. 2004
- 163 *Verkehrsmengen und Verkehrsemissionen auf wichtigen Straßen in Österreich 1985 - 2003*  
Österreichisches Institut für Raumplanung, 2004
- 164 *Einflußfaktoren auf die Höhe der Müllgebühren.* 2005
- 165 *Anteil des LKW-Quell-Ziel-Verkehrs sowie dessen Emissionen an gesamten Straßengüterverkehr in Wien*  
Österreichisches Institut für Raumplanung, 2006
- 166 *Privatisierung des Wassersektors in Europa Reformbedarf oder Kapitalinteressen?*  
Wolfgang Lauber (Hrsg), 2006
- 167 *EU und Wasserliberalisierung*  
Elisa Schenner, 2006
- 169 *REACH am Arbeitsplatz  
Die Vorteile der neuen europäischen Chemikalienpolitik für die ArbeitnehmerInnen*  
Tony Musu, 2006 (vergriffen)
- 170 *Feinstaub am Arbeitsplatz  
Die Emissionen ultrafeiner Partikel und ihre Folgen für ArbeitnehmerInnen*  
Tagungsband, 2006
- 171 *Luftverkehr und Lärmschutz  
Ist-Stand im internationalen Vergleich  
Grundlagen für eine österreichische Regelung*  
Andreas Käfer, Judith Lang, Michael Hecht, 2006
- 173 *Welche Zukunft hat der Diesel?  
Technik, Kosten und Umweltfolgen*  
Tagungsband, Franz Greil (Hrsg), 2007



- 174 *Umsetzung der EU-Umwelthaftungsrichtlinie in Österreich*  
*Tagungsband ergänzt um Materialien und Hintergrunddokumente zum Diskussionsprozess*  
Werner Hochreiter (Hrsg), 2007
- 175 *Klimaschutz, Infrastruktur und Verkehr*  
Karl Steininger et.al., 2007
- 176 *Die Strategische Umweltprüfung im Verkehrsbereich*  
Tagungsband, Cornelia Mittendorfer (Hrsg), 2008
- 177 *Die UVP auf dem Prüfstand*  
*Zur Entwicklung eines umkämpften Instruments*  
Tagungsband, Cornelia Mittendorfer (Hrsg), 2008
- 178 *Die Umsetzung der EU-Umgebungs-lärmrichtlinie in Österreich*  
Tagungsband, Werner Hochreiter (Hrsg), 2008
- 179 *Feinstaubproblem Baumaschine*  
*Emissionen und Kosten einer Partikelfilter-nachrüstung in Österreich.* 2009
- 180 *Mehrweg hat Zukunft!*  
*Lösungsszenarien für Österreich im internationalen Vergleich*  
Tagungsband, Werner Hochreiter (Hrsg); 2010
- 181 *Siedlungswasserwirtschaft in öffentlicher oder privater Hand*  
*England/Wales, die Niederlande und Porto Alegre (Brasilien) als Fallbeispiele*  
Thomas Thaler, 2010
- 182 *Aktionsplanung gegen Straßenlärm – wie geht es weiter?*  
Tagungsband, Werner Hochreiter (Hrsg), 2010
- 183 *Agrotreibstoffe – Lösung oder Problem?*  
*Potenziale, Umweltauswirkungen und soziale Aspekte*  
Tagungsband, Christoph Streissler (Hrsg), 2010
- 184 *Lkw-Templimits und Emissionen*  
*Auswirkungen der Einhaltung der Lkw-Templimits auf Autobahnen auf Emissionen und Lärm.* 2011