
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 25
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok IX

Warszawa–Opole 2016

MICHAŁ LENKIEWICZ*
WŁODZIMIERZ PAPROTNY**
EWELINA ŚLĘZAK***

Możliwości zastosowania metody ciekłoscyntylacyjnej oraz ICP-MS w kontroli jakości opakowań ekologicznych

Słowa kluczowe: ^{14}C , spektrometria ciekłoscyntylacyjna, metale ciężkie, ICP-MS, surowce odnawialne.

Coraz więcej produktów na rynku jest znakowanych określeniami, takimi jak: „biodegradowalne”, „nadające się do kompostowania” lub „pochodzenia naturalnego”. Wiele z nich jest przeznaczonych do przechowywania żywności, występując w postaci tzw. opakowań ekologicznych. W ostatniej dekadzie nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania tymi produktami na rynku. Niektóre z przyczyn leżą po stronie konsumenckiej świadomości i przeświadczeniu o pochodzeniu produktów. Toteż niezbędna jest kontrola jakości takich opakowań. W pracy przedstawiono wyniki badań półproduktów i produktów pod kątem zawartości surowców odnawialnych oraz metali ciężkich. Dokonano również porównania uzyskanych wyników z danymi deklarowanymi przez producentów oraz określono zgodność z obowiązującymi danymi normatywnymi.

1. Wstęp

Ropa naftowa i gaz ziemny są głównymi surowcami wykorzystywanymi do produkcji większości tworzyw sztucznych [1]. W roku 2010 produkcja tworzyw biodegradowalnych wynosiła ok. 0,75 mln Mg i stanowiła mniej niż 1% całkowitej produkcji tworzyw sztucznych [2]. Bioplastiki, czyli tworzywa sztuczne pochodzenia naturalnego (*bio-based polimer*) [3], posiadają potencjał, który zmniejsza zależność od paliw kopalnych poprzez wspieranie rozwoju bardziej zrównoważonych produktów, takich jak opakowania ekologiczne.

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, m.lenkiewicz@icimb.pl

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, w.paprotny@icimb.pl

*** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, e.slezak@icimb.pl

Jednakże bioplastiki to także spore wyzwanie i niepewność dla szerokiej gamy interesariuszy. Niespójność w etykietowaniu produktów opakowaniowych z udziałem surowców odnawialnych oraz brak akceptowanych definicji terminów branżowych generuje dezorientację konsumentów w momencie zakupu oraz wyrzucanie pojemników na odpady. Niewłaściwie posortowane bioplastiki mogą zanieczyścić strumień odpadów przeznaczonych do recyklingu, zanieczyszczając surowiec w procesie biodegradacji i kompostowania.

W pojęciu konsumentów opakowania ekologiczne są lepsze dla środowiska ze względu na zrównoważony rozwój. W celu zaspokojenia popytu konsumentów na bardziej odpowiedzialne środowiskowo tworzywa sztuczne, korporacje używają znakowania swoich produktów jako „kompostowalne”, „biodegradowalne” lub z użyciem określenia „biopolimery”. W wielu krajach wprowadzono korzyści podatkowe w celu promowania tworzyw sztucznych z udziałem surowców odnawialnych [4]. Istnieje coraz większe zainteresowanie metodami, które pozwalają odróżnić bioplastiki, poprzez oznaczanie zawartości składników biologicznych [5]. Tym samym sprowadza się to do określenia zawartości surowców odnawialnych w materiałach takich jak bioplastiki. Europejski Komitet Normalizacyjny opublikował w 2014 r. specyfikację techniczną CEN/TS 16640 dotyczącą określania zawartości surowców odnawialnych (*biobased carbon content*) metodą ciekłoscytometryczną [6].

Należy podkreślić, że uzupełnieniem kontroli opakowań jest norma PN-EN 13432:2002, nawiązująca do Dyrektywy 94/62/EC Parlamentu Europejskiego, dotycząca opakowań i odpadów opakowaniowych, co oznacza, że otoczenie technologiczne, proces produkcji, magazynowania oraz dystrybucji i system odzyskiwania materiału zostały również uwzględnione w odniesieniu do wymagań Unii Europejskiej w szerszym ujęciu. Polska norma wyklucza materiały, w których zawartość metali ciężkich wymienionych w tabeli 1 została przekroczona. Co istotne, zaleca się badanie całego opakowania, w przypadku gdy niemożliwe jest bezpośrednie wnioskowanie o stopniu jego rozdrobnienia, na przykład gdy składa się ono z dwóch lub większej liczby materiałów ściśle ze sobą związanych jako uformowana struktura wielowarstwowa [7].

Tabela 1

Maksymalna zawartość pierwiastków w materiale opakowaniowym i w całym opakowaniu [7]

Pierwiastek	Zawartość pierwiastków [mg/kg s.m.]	Pierwiastek	Zawartość pierwiastków [mg/kg s.m.]
Zn	150	Cr	50
Cu	50	Mo	1
Ni	25,0	Se	0,75
Cd	0,5	As	5
Pb	50	F	100
Hg	0,5		

2. Materiały i metody badań








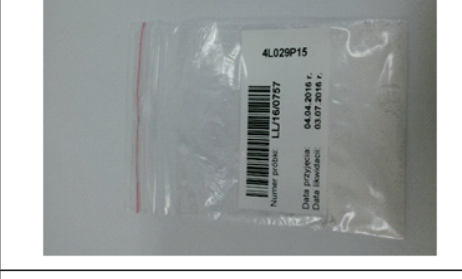

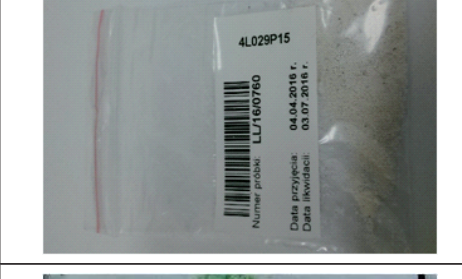


Próbki do badań zostały przygotowane zgodnie z normą PN-EN 15413:2011 [8]. W tym celu zostały one zmielone w młynku kriogenicznym SPEX SamplePrep 6780D, a następnie przesiane, tak aby uzyskać stopień rozdrobnienia $< 250 \mu\text{m}$. Do rozdrobnienia wykorzystano specjalnie zaprojektowane naczynia całkowicie wykonane z poliwęglanu, aby nie zanieczyścić badanych próbek.

W tabeli 2 zestawiono badane próbki przed rozdrobnieniem i po rozdrobnieniu oraz ich skład chemiczny – rodzaj polimeru. Jednakże we względu na fakt, że próbka nr 5 składa się z kilku materiałów, jej identyfikacja była niemożliwa, a producent nie udziela informacji o składzie produktu. Badania przeprowadzono po ich rozdrobnieniu na próbkach półproduktu (próbki 1–3) i produktu (próbki 4–9).

Tabela 2

Materiały wykorzystane do badań

Oznaczenie próbki oraz skład	Przed rozdrobnieniem	Po rozdrobnieniu
Próbka 1 PLA		
Próbka 2 bio-PE + PE		
Próbka 3 PLA		

Próbka 4 bio-PE+PE		
Próbka 5 (brak możliwości identyfikacji składu)		
Próbka 6 PS		
Próbka 7 bio-PE+PE		
Próbka 8 bio-PE+PE		
Próbka 9 PLA		

Źródło: Opracowanie własne.

2.1. Analiza ICP-MS

Każdorazowo próbka była w pierwszej kolejności poddawana analizie na spektrometrze mas z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-MS), by określić zawartość metali ciężkich w próbce. W tym celu zmineralizowano próbki przy użyciu pieca mikrofalowego Microwave Pro firmy Anton Paar, wykorzystując roztwór wody królewskiej. Tak przygotowane próbki poddano analizie według normy PN-EN ISO 17292-2:2006 [9] w analizatorze ICP-MS serii Agilent 7700 firmy Agilent Technologies.

2.2. Analiza ciekłoscyntylacyjna

Aby móc oznaczyć zawartość izotopu węgla ^{14}C techniką ciekłoscyntylacyjną, należy próbkę w pierwszej kolejności odpowiednio spreparować. W tym celu użyto automatycznego systemu preparatyki Oxidizer Model 307 firmy Perkin Elmer. Oznaczenie zawartości izotopu węgla ^{14}C wykonano na analizatorze ciekłoscyntylacyjnym Quantulus 1220 firmy Perkin Elmer. W przypadku określenia zawartości surowców niezbędne jest również oznaczenie zawartości całkowitego węgla organicznego (TOC), użyto do tego urządzenia Vario TOC Cube z detektorem NDIR.

Zawartość surowców odnawialnych wyliczono ze wzoru:

$$x_B^{TOC} = \frac{x_B}{TOC} [\%], \quad (1)$$

gdzie:

x_B – zawartość izotopu węgla ^{14}C [%],

TOC – zawartość całkowitego węgla organicznego [%].

3. Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań próbek półproduktów i produktów zestawiono w tabelach 3 i 4, odpowiednio dla analizy surowców odnawialnych metodą ciekłoscyntylacyjną i analizą metali ciężkich metodą ICP-MS.

Ze względów ekonomicznych w pierwszej kolejności zaleca się przeprowadzić analizę ICP-MS. Analiza ICP-MS jest tańsza dla większej liczby próbek w porównaniu z analizą ciekłoscyntylacyjną. W przypadku przekroczenia zawartości metali ciężkich można odstąpić od pozostałych badań, stwierdzając wykluczenie danego materiału określanego jako ekologiczny. Jednakże wszystkie przebadane próbki nie przekroczyły maksymalnych wartości metali ciężkich zawartych w „Programie badań i kryteriach oceny do ostatecznej akceptacji opakowań” według normy PN-EN 13432:2002.

Próbkami wyróżniającymi się pod względem wysokiej zawartości metali ciężkich były próbki 6 oraz 9. Próbki 1–5, 7–8 charakteryzowały się zawartością kadmu oraz ołowiu poniżej granicy oznaczalności. Producenci opakowań ekologicznych nie podają zawartości metali ciężkich, ograniczając się do stwierdzenia, że deklarują spełnienie założeń podanych w normie PN-EN 13432:2002.

Analiza ciekłoscyntylacyjna potwierdziła informacje producentów o zawartości surowców odnawialnych w badanych próbkach. Należy jednak podkreślić fakt o podawaniu w tym przypadku niepewności pomiaru, co jest bezpośrednio związane ze specyfiką pomiaru. Oznaczanie zawartości węgla biogenego techniką ciekłoscyntylacyjną jest oznaczeniem pośrednim, związanym wprost z aktywnością próbki, czyli z liczbą rozpadów promieniotwórczych na jednostkę czasu (jako liczbę atomów węgla ^{14}C) [10]. Producenci opakowań ekologicznych w żadnym przypadku nie podają wartości niepewności pomiaru, a tylko w jednym przypadku wynik został podany jako „> 98%” (próbka 9).

Tabela 3

Wyniki badań zawartości surowców odnawialnych metodą ciekłoscyntylacyjną

Oznaczenie próbki	Uzyskane wyniki		
	pomiar wykonany w laboratorium		dane podane przez producenta
	wynik oznaczenia	niepewność pomiaru	
%			
Próbka 1	100,0	7,4	100,0
Próbka 2	34,7	4,6	35,5
Próbka 3	100,0	7,4	100,0
Próbka 4	36,0	4,9	39,8
Próbka 5	73,2	6,6	75,8
Próbka 6	<5,0	–	0,0
Próbka 7	22,8	3,3	20,3
Próbka 8	36,2	4,8	36,9
Próbka 9	93,7	7,3	>98,0

Źródło: Opracowanie własne.

Tabela 4

Zawartość metali w badanych próbkach metodą ICP-MS

Pierwiastek	Numer badanej próbki – wynik oznaczenia									Dopuszczalne maksymalne wartości
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	mg/kg s.m.									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cr	0,91	0,14	<0,07	<0,07	<0,07	5,91	<0,07	<0,07	2,91	50
Ni	1,27	7,60	0,12	1,54	1,13	10,27	0,89	2,66	11,27	25
Cu	0,97	14,10	18,60	2,22	8,19	14,97	2,84	2,88	18,97	50

cd. tab. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Zn	50,75	10,10	<0,25	1,11	4,09	100,75	12,12	2,31	80,75	150
As	<0,035	0,130	<0,035	<0,035	<0,035	0,835	<0,035	<0,035	0,935	5
Se	0,31	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	0,51	<0,25	<0,25	0,41	0,75
Mo	<0,01	0,58	0,04	0,09	0,12	0,61	<0,01	<0,01	0,81	1
Cd	<0,045	<0,045	<0,045	<0,045	<0,045	0,119	<0,045	<0,045	0,188	0,5
Pb	<0,10	<0,10	<0,10	0,10	<0,10	8,10	<0,10	<0,10	3,10	50

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

4. Wnioski

Wyniki wykazały, iż badane próbki nie przekraczają dopuszczalnych maksymalnych zawartości metali ciężkich wymienionych w normie PN-EN 13432:2002 oraz potwierdziły informację producentów o zawartości surowców odnawialnych.

Próbki oznaczone numerem 6 i 9 charakteryzowały się wyróżniającą wysoką zawartością metali ciężkich, co prawdopodobnie jest bezpośrednio związane z pigmentem zawartym w nadruku. Toteż niezbędne w procesie kontroli jakości opakowań jest zwrócenie szczególnej uwagi na jakość farb używanych do produkcji. Biorąc po uwagę powyższe stwierdzenie, zaleca się przeprowadzenie kontroli jakości opakowań przed i po wykonaniu nadruku.

Mimo że w normie PN-EN 13432:2002 widnieje informacja o konieczności oznaczania zawartości fluoru i rtęci, to specyfika spektrometrii mas z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-MS) wyklucza stosowanie tej techniki analitycznej ze względu na występujące interferencje. Przykładowymi technikami, które mogą posłużyć do oznaczania rtęci jest metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej z techniką amalgamacji. Natomiast w przypadku oznaczania fluoru jest to metoda chromatografii jonowej według normy PN-EN 15408:2011 [11].

W konkluzji można stwierdzić, że obydwie wymienione metody (ciekłoscyntylicyjna i ICP-MS) znajdują zastosowanie w kontroli jakości opakowań ekologicznych, a wyniki badań mogą posłużyć większej świadomości konsumenckiej o informacji odnośnie do zawartości metali ciężkich oraz surowców odnawialnych w opakowaniach*.

Literatura

- [1] European Bioplastics, „Bioplastics at a Glance”, <http://www.european-bioplastics.org/index.php?id=182> (03.06.2011).
- [2] American Chemistry Council, „Life Cycle of a Plastic Product”, http://www.americanchemistry.com/s_plastics/doc.asp?CID=1571&DID=597 (03.06.2011).

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. W sposób szczególny chcielibyśmy podziękować Pani mgr Irenie Sławińskiej za przeprowadzone analizy TOC.

- [3] Brockhaus S., Petersen M., Kersten W., *A crossroads for bioplastics: exploring product developers' challenges to move beyond petroleum-based plastics*, „Journal of Cleaner Production” 2016, Vol. 127, s. 84–95.
- [4] Zielona Księga UE: Odpady z tworzyw sztucznych w środowisku. Analiza z dnia 13 maja 2013 r., file:///C:/Documents%20and%20Settings/Wydawnictwo/Moje%20dokumenty/Odpady-z-Tworzyw-Sztucznych-w-Srodowisku.pdf (25.05.2016).
- [5] Edler R., Kaihola L., *Differentiation between fossil and biofuels by liquid scintillation beta spectrometry – direct method*, „Nukleonika” 2010, Vol. 55, No. 1, s. 127–131.
- [6] CEN/TS 16640:2014 – Bio-based products. Determination of the bio based carbon content of products using the radiocarbon method.
- [7] PN-EN 13432:2002 – Opakowania – Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację – Program badań i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań.
- [8] PN-EN 15413:2011 – Stałe paliwa wtórne – Metody przygotowania próbki do badań z próbki laboratoryjnej.
- [9] PN-EN ISO 17292-2:2006 – Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków.
- [10] D i j s, I.J., V a n D e r W i n d t E., K a i h o l a L., V a n D e r B o r g K., *Quantitative Determination by ¹⁴C Analysis of the Biological Component in Fuels*, „Radiocarbon” 2006, Vol. 48, No. 3, s. 315–323.
- [11] PN-EN 15408:2011 – Stałe paliwa wtórne – Metody oznaczania zawartości siarki (S), chloru (Cl), fluoru (F) i bromu (Br).

MICHAŁ LENKIEWICZ
WŁODZIMIERZ PAPROTNY
EWELINA ŚLĘZAK

THE APPLICABILITY OF THE METHOD OF LIQUID SCINTILLATION
AND ICP-MS IN THE QUALITY CONTROL OF ECOLOGICAL
PACKAGING

Keywords: ¹⁴C, liquid scintillation spectrometry, heavy metals, ICP-MS, bio-based carbon content.

More and more products in the market is labeled terms such as „biodegradable”, „compostable”, or „natural”. Many of them intended to hold the food appearing in the form of the ecological packaging. In the last decades there has been a sharp rise in interest in the products on the market. Some of the causes lie with the consumer awareness and belief about the origin of the products, in relation to the depletion of fossil resources and climate change. Therefore, it is necessary to control the quality of packaging. This paper presents the results of research semi-finished products and product, in terms of the content of biobased carbon and heavy metals. Also a comparison with the data declared by the manufacturers and determined compliance with the normative data was made.