



ODREĐIVANJE ČETIRI TEŠKA METALA U RAZLIČITIM AMBALAŽNIM MATERIJALIMA*

DETERMINATION OF FOUR HEAVY METALS IN VARIOUS PACKAGING MATERIALS

dr Mirjana Pavlović¹⁾, mr Maja Kokunešoski²⁾, dr Predrag Popović³⁾, mr Dušan Kićević⁴⁾

Režime: Prema EU Direktivi 94/62/EC, nivo koncentracije olova, kadmijuma, žive i šestovalentnog hroma u ambalaži i u komponentama ambalaže ne bi smeo da pređe 100 µg/g nakon 30. juna 2001. godine. U ovom radu opisane su metode za merenje i kontrolisanje četiri teška metala u različitim vrstama ambalažnog materijala, razvijene u Laboratoriji za fizičku hemiju Instituta za nuklearne nauke "Vinča".

Ključne reči: ambalaža, ambalažni materijal, teški metali, EU Direktiva 94/62/EC

Abstract: According to EU Directive 94/62/EC, the sum of concentration levels of lead, cadmium, mercury and hexavalent chromium in packaging and packaging components should not exceed 100 ppm by weight after 30 June 2001. In this paper procedures for measuring and verifying the four heavy metals in various packaging materials, developed in Laboratory for physical chemistry in "Vinča" Institute of nuclear sciences, are described.

Key words: Packaging, Packaging material, Heavy metals, Directive 94/62/EC.

1. UVOD

Ambalaža je sastavni deo većine proizvoda. Ona svojim izgledom kupcu daje prvu informaciju o proizvodu. Ambalaža kao bitan deo većine proizvoda, naročito je važna kod proizvoda prehrambene industrije. Materijal od koga je ona napravljena utiče na bezbednost proizvoda kao i na njegovu zdravstvenu ispravnost, i na taj način štiti zdravlje potrošača.

Van svoje primarne upotrebe, ambalaža postaje otpad čije nekontrolisano odlaganje može da ugrozi životnu sredinu. U cilju smanjenja količine otpada jedan od važnih zahteva je minimizacija upotrebe sirovina. Evropsko zakonodavstvo Direktivama reguliše usaglašeno funkcionisanje članica Evropske Unije u mnogim oblastima njihovih zajedničkih aktivnosti. U cilju zaštite životne sredine, odnos država članica prema ambalaži i ambalažnom otpadu regulisan je Direktivom 94/62/EC [1]. Osim što reguliše odnos država članica prema ambalaži i ambalažnom otpadu, Direktiva podstiče višestruku upotrebu ambalaže, njenu reciklažu i druge oblike ponovnog iskorišćenja ambalažnog materijala, kao i svođenje na minimum količine ambalažnog otpada koji se

odlaže na deponije. Detaljna analiza zahteva i sadržaja ove Direktive data je u ranije objavljenim radovima i saopštenjima [2-5].

Postupak ocenjivanja usaglašenosti ambalaže, između ostalog, mora da obuhvati i zahteve za ambalažni otpad kojim mora da se upravlja na određeni način. Jedan od bitnih zahteva u proceduri za ocenu usaglašenosti odnosi se na ukupan nivo koncentracije četiri teška metala (kadmijuma, šestovalentnog hroma, olova i žive) u ambalaži i komponentama ambalaže. Zemlje članice Evropske Unije, prema ovom zahtevu Direktive obavezuju se da posle 30. juna 2001. godine, ukupan nivo koncentracije ova četiri teška metala u ambalaži ili komponentama ambalaže ne prelazi vrednost od 100 µg/g.

2. OPIS METODA ZA ODREĐIVANJE ČETIRI TEŠKA METALA U RAZLIČITIM VRSTAMA AMBALAŽE

Za određivanje nivoa koncentracije četiri teška metala: kadmijuma (Cd), ukupnog hroma (Cr), olova (Pb) i žive (Hg) u različitim ambalažnim materijalima primenjena je spektrohemijska metoda, koja omogućava ispitivanje sadržaja

1) dr Mirjana Pavlović, Institut "Vinča", 11001 Beograd, p.p.522 mail: epavlomi@vin.bg.ac.yu

2) mr Maja Kokunešoski, Institut "Vinča", 11001 Beograd, p.p.522 mail: majako@vin.bg.ac.yu

3) dr Predrag Popović, Institut "Vinča", 11001 Beograd, p.p.522 mail: kontelo@vin.bg.ac.yu

4) mr Dušan Kićević, Institut "Vinča", 11001 Beograd, p.p.522 mail: kica@vin.bg.ac.yu

*) Ovaj rad je nastao kao rezultat istraživanja na projektu TD-7054B

koga finansira Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije.

navedenih teških metala u različitim vrstama ambalaže i ambalažnog materijala od stakla, aluminijumskih i drugih metalnih legura, papira i kartona, plastike, drveta i plute.

Sadržaj četiri teška metala u ambalaži i ambalažnim komponentama određuje se spektrometrijski, primenom induktivno spregnute plazme (ICP).

Ove analize se rade prema zahtevima navedenim u Direktivi 94/62/EC [1] i tehničkim izveštajima CR 13695-1:2000 i CEN/TR 13695-2:2004 [6, 7]. Takođe, procedura ocenjivanja usaglašenosti ambalaže, koja se izvodi prema standardu JUS EN 13427:2005 [8], pored ostalih zahteva, obuhvata i kontrolu sadržaja četiri teška metala. Standardom JUS EN 13428 [9] su definisani metodologija i postupak za kontrolisanje sadržaja četiri teška metala. Primena samo ovog dokumenta ne može obezbediti postizanje usaglašenosti. Postupak njegove primene je opisan u standardu JUS EN 13427 [8]. Na ovaj način je olakšano ocenjivanje usaglašenosti ambalaže sa suštinskim zahtevima Direktive.

2.1. Opis uređaja

Optički emisioni spektrometar sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), Slika 1., firme Spectro Analytical Instruments (Nemačka), model Spectro Flame radi na 27,12 MHz i 2,5 kW.



Slika 1. Optički emisioni spektrometar sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES)

Uređaj je povezan sa računarnom, i za akviziciju i obradu podataka (izračunavanje koncentracija iz intenziteta snimljenih spektrograma odabranih analitičkih linija) koristi se softver *Smart Analyzer v. 2.20*.

Kalibracija instrumenata se vrši sintetičkim standardima koji se pripremaju tako da njihov sastav što približnije odgovara sastavu uzoraka koji se određuju. Pripremljeni sintetički standardi povremeno se proveravaju poređenjem sa komercijalnim standardima poznatih svetskih

proizvođača, ili sa komercijalnim referentnim uzorcima koje Laboratorija poseduje.

2.2. Priprema uzorka

Opisani uređaj za analizu koristi tačne uzorke tako da čvrsti uzorci koji se ispituju moraju prvo da se rastvore na odgovarajući način.

Ispitivani uzorak treba da bude reprezentativan za partiju koja se ispituje. Reprezentativna količina uzorka se usitni (cepanjem, seckanjem, mlevenjem, uzimanjem špona ili slično, zavisno od vrste ispitivanog uzorka), vodeći računa o čistoći pribora koji se u tom postupku koristi kako ne bi došlo do kontaminacije.

U cilju izbegavanja kontaminacije, uzorci se čuvaju u odgovarajućim posudama.

Pre merenja uzorak se drži blizu vage najmanje 20 min da bi se uravnotežila vlažnost i temperatura. Sva odmeravanja se izvode analitičkom vagom sa tačnošću od 0,1 mg.

2.3. Razlaganje uzorka i priprema rastvora za ispitivanje

Prema zahtevima navedenim u tehničkom izveštaju [6], razlaganje uzoraka se može vršiti u mikrotalasnoj peći ili u autoklavu, ali se isto tako mogu koristiti i uobičajene konvencionalne metode za razlaganje. Svi reagensi moraju biti najveće moguće čistoće ("pro analysi" ili većeg stepena čistoće). Koristi se sveža bidestilovana ili dejonizovana voda. U daljem tekstu, prema vrsti ambalaze dat je pregled postupaka za razlaganja uzoraka [6, 10]:

- **Staklo:** Od reprezentativnog uzorka za analizu odmeriti probu od 0.5 g i preneti u odgovarajuću teflonsku posudu. Ovlažiti uzorak sa 3-4 kapi destilovane vode i preliti sa 5 mL koncentrovane fluorovodonične kiseline (HF 48%) i lagano, na umerenoj temperaturi, upariti do suva. Postupak ponoviti sa još 5 mL HF kiseline. Suvi ostatak preliti sa 5 mL koncentrovane azotne kiseline (HNO₃) i upariti do suva. Dodati 5 mL koncentrovane hlorovodonične kiseline (HCl) i ponovo upariti do suva. Dobijeni suvi ostatak rastvoriti uz blago zagrevanje u 20 mL 1+1 (v/v) HCl, preneti u plastični odmerni sud od 50 mL i dopuniti vodom do crte.
- **Aluminijumske i druge metalne legure:** Od reprezentativnog uzorka odmeriti probu od 0.5 g i preneti u odgovarajuću posudu za rastvaranje. Ukoliko se radi o aluminijumskoj leguri, uzorak pažljivo preliti sa 20 mL 1+1 (v/v) HCl i blago

zagrijati. Ukoliko je potrebno, dodati 5-6 kapi H_2O_2 i rastvor zagrevati nekoliko minuta da se otera višak peroksida, ohladiti i preneti u odmerni sud od 50 mL i razblažiti vodom do crte. Ako je uzorak od legure na bazi gvožđa, posle tretiranja sa 1+1 (v/v) HCl, oksidacija se najčešće vrši laganim dodavanjem koncentrovane HNO_3 (obično je dovoljno oko 10 kapi).

• **Papir i karton:** Od reprezentativnog uzorka za analizu odmeriti 1 g i preneti u odgovarajuću posudu od PTFE. Dodati 10 mL koncentrovane azotne kiseline i zagrevati oko 16 sati. Ukoliko se koristi mikrotalasna peć postupak se odvija na 160 °C oko 60 min. Dobijeni rastvor razblažiti u što manjoj zapremini (25 mL) i koristiti za dalju analizu.

• **Plastika:** 200 mg reprezentativnog uzorka tretirati uz zagrevanje smešom azotne kiseline (20 ml koncentrovane HNO_3) i vodonik peroksida (5 ml 30% H_2O_2) u PTFE posudi (efikasnost postupka se povećava korišćenjem mikrotalasne peći). Dobijeni rastvor razblažiti do 25 ml i koristiti za dalju analizu.

• **Drvo:** 200 mg reprezentativnog uzorka tretirati koncentrovanom azotnom kiselinom (20 ml koncentrovane HNO_3) u zatvorenoj PTFE posudi uz zagrevanje od oko 16 sati. Dobijeni rastvor razblažiti do 25 ml i koristiti za dalju analizu.

• **Pluta:** 0,5 g reprezentativnog uzorka plute tretirati u teflonskoj posudi smešom $HNO_3/HCl/HF$ (10/5/1). Na peščanom kupatilu zagrevati do suva. Dodati zatim još 10 mL HNO_3 i 5 mL HCl i ponovo upariti do suva. Posle hlađenja, ostatak rastvoriti u 0,5 mL HNO_3 i razblažiti do 25 mL u plastičnom odmernom sudu.

Rastvaranje se uvek vrši u duplikatu (po dve probe), a paralelno se priprema i slepa proba. Za svaku vrstu ambalaže slepa proba se priprema prema odgovarajućem postupku za rastvaranje uzorka, ali ne koristeći uzorak.

Teški metali određuju se ICP tehnikom direktno iz ovako dobijenih rastvora, bez njihovog daljeg razblaživanja. Razblaživanje može biti potrebno jedino ukoliko su ispitivani metali prisutni u neočekivano visokim koncentracijama.

2.4. Priprema standardnih rastvora za kalibrisanje instrumenta

Osnovni standardni rastvori teških metala, čijim se razblaživanjem prave kalibracioni rastvori, pripremaju se na sledeći način:

• **Kadmijum:** Za 1000 mL rastvora koncentracije 1000 $\mu\text{g/mL}$ Cd, treba rastvoriti 1,000 g metalnog kadmijuma u minimalnoj zapremini (1+1) HCl, razblažiti do 1000 mL 1% (v/v) HCl.

• **Hrom:** Za 1000 mL rastvora koncentracije 1000 $\mu\text{g/mL}$ Cr, treba rastvoriti 3,7350 g kalijum hromata, K_2CrO_4 , u dejonizovanoj vodi i dopuniti do 1000 mL.

• **Olovo:** Za 1000 mL rastvora koncentracije 1000 $\mu\text{g/mL}$ Pb, treba rastvoriti 1,5980 g olovo nitrata, $Pb(NO_3)_2$, u 1000 mL 1% (v/v) HNO_3 .

• **Živa:** Za 1000 mL rastvora koncentracije 1000 $\mu\text{g/mL}$ Hg, treba rastvoriti 1,0800 g merkuri oksida, HgO , u minimalnoj zapremini (1+1) HCl i razblažiti destilovanom vodom do 1000 mL.

Sve osnovne standardne rastvore treba čuvati u dobro zatvorenim polietilenskim bocama.

Rastvori za kalibraciju se pripremaju pre svakog merenja odgovarajućim razblaživanjem osnovnih standardnih rastvora razblaženom kiselinom (HCl ili HNO_3 zavisno od načina na koji je pripreman uzorak). Na rezultate utiču razlike u koncentraciji kiselina između standardnih rastvora i rastvora uzorka, pa treba voditi računa da se koncentracija kiselina u standardnim rastvorima podesi prema rastvorima uzorka.

2.5. Merenje sadržaja teških metala

Rastvori se uvode u plazmu ICP spektrometra preko peristaltičke pumpe, koja obezbeđuje stalan protok rastvora, i pneumatičkog raspršivača koji rastvor prevodi u aerosol koji se uvodi u plazmu.

Pri svakom određivanju mere se intenziteti signala kalibracionih rastvora odgovarajuće koncentracije u odnosu na slepu probu. Iz tih podataka dobija se kalibraciona kriva za svaki elemenat koji se određuje. Nakon merenja intenziteta signala nepoznate koncentracije u ispitivanim uzorcima, sa kalibracione krive se preračunava njena koncentracija. Izbor talasnih dužina linija na kojima se vrši merenje zavisi od vrste ispitivanog materijala, odnosno od sastava osnove uzorka i postojanja eventualne interferencije merene linije sa linijama osnove. Najčešće korišćene linije su: Cd - 266.502 nm ili 228.802 nm, Cr - 267.716 nm, Hg - 253.652 nm, Pb - 283.306 nm ili 405.783 nm.

Zavisno od vrste spektrometra, svi elementi se mogu meriti jednovremeno (kod simultanog) ili pojedinačno (kod sekvencionog tipa instrumenta).

Pri korišćenju običnog postupka kalibracije treba proveriti da su svi efekti osnove pod

kontrolom primenjujući tehniku standardnog dodatka.

ICP spektrometar je povezan sa računarom za akviziciju i obradu podataka. Njegov softver automatski izračunava kalibracionu krivu iz intenziteta signala kalibracionih standarda i slepe probe uz korigovanje merenih signala na "background", a zatim sa tako dobijene krive preračunava koncentraciju ispitivanog elementa iz intenziteta njegovog signala.

Pošto proces rastvaranja podrazumeva razblaživanje, obično od 100 puta ili više, neophodne su dovoljno osetljive tehnike određivanja. U Tabli 1. data je osetljivost ispitivanih teških metala (GD-granica detekcije) za navedenu spektrohemijsku tehniku [11]. Navedene granice detekcije odnose se na čiste vodene rastvore. U praksi se obično dobijaju veće vrednosti zbog prisustva različitih složenih osnova u ispitivanim uzorcima.

Element	GD (ng/ml)
Cd	1.7
Cr (ukupan)	4.1
Hg	17
Pb	28

Tabla 1- Granice detekcije ispitivanih teških metala za ICP tehniku

Za određivanje nižih koncentracija olova može se koristiti hidridna tehnika čime se granica detekcije smanjuje na oko 4 ng/ml, a za određivanje nižih koncentracija žive, atomska apsorpciona tehnika hladnih para, čime se postiže granica detekcije od 0,05 ng/ml [12].

Uobičajene analitičke metode rastvaranja ne dozvoljavaju razdvajanje šestovalentnog hroma od trovalentnog, pa se opisanom tehnikom određuje ukupan sadržaj hroma u uzorku.

Kada su Cd i Pb prisutni u pigmentima i punilima koji se ne rastvaraju u azotnoj kiselini pod uslovima ispitivanja ne mogu se odrediti kvantitativno.

Postupak merenja na instrumentu podrazumeva poređenje intenziteta emisije ispitivanog uzorka sa sintetičkim standardima, što znači da se pri svakom merenju vrši rekalkibracija, pa stoga nije potrebno posebno etaloniranje instrumenta.

U analizi metala u tragu, rezultati iz ponovljenih određivanja mogu biti neusaglašeni zbog uticaja nehomogenosti materijala koji se uzima kao uzorak. Pošto preciznost analitičkog postupka za određivanje satojaka u tragu zavisi od sastava osnove i homogenosti ispitivanog materijala u odnosu na sastojke u tragu, ne mogu

se dati opšti podaci za preciznost. Smatra se da je ponovljivost zadovoljavajuća ako se rezultati ponovljenih određivanja nađu u opsegu $\pm 10\%$ u odnosu na njihovu srednju vrednost.

3. ZAKLJUČAK

Materijal od koga je ambalaža napravljena utiče na bezbednost i zdravstvenu ispravnost naročito proizvoda u prehrambenoj industriji. To je razlog zašto je veoma značajan postupak ocenjivanja usaglašenosti ambalaže prema zahtevima odgovarajućih standarda i tehničkih propisa. Od posebne važnosti za potrošače i proizvođače je mogućnost utvrđivanja prisustva i sadržaja teških metala kadmijuma, hroma, olova i žive u svim vrstama ambalaže kao i ambalažnog materijala od stakla, aluminijumskih i drugih metalnih legura, papira i kartona, plastike, drveta i plute.

Imajući u vidu raspoloživu opremu u Laboratoriji za fizičku hemiju Instituta "Vinča" i već postojeće metode za hemijsku i spektrohemijsku analizu, omogućeno je ispitivanje sadržaja navedenih teških metala u različitim vrstama ambalaže i ambalažnog materijala od stakla, aluminijumskih i drugih metalnih legura, papira i kartona, plastike, drveta i plute.

Akreditovano kontrolno telo za proizvode i procese Instituta "Vinča", osposobljeno je da izdaje Sertifikate o kontrolisanju različitih vrsta ambalaže i ambalažnog materijala prema harmonizovanim standardima evropske Direktive za ambalažu.

LITERATURA

- [1] European Parliament and Council Directive 94/62/EC of December 1994 on packagin and packagin waster, Official Journal L 365, 31/12/1994 P. 0010-0023.
- [2] Kokunešoski M., Kićević D., Popović P., Alavantić D.: "Analiza zahteva evropskih propisa i standarda za ambalažu i ambalažni otpad", Kvalitet, 7-8, str. 35-39, 2005.
- [3] Kokunešoski M., Kićević D., Popović P., Alavantić D.: "Analiza zahteva evropskih standarda i propisa za ambalažu i ambalažni otpad - Direktiva 94/62/EC", SQM 2005, Tivat, Septembar 2005.
- [4] Kićević D., Popović P.: "Dijamant inovacija u oblasti ambalaže i ambalažnog otpada", International Journal Total Quality Management and Excellence, No. 3-4. Vol. 34. 2006.
- [5] Kićević D., Pavlović M., Onjia A.: "Analiza teških metala i opasnih materija u postupku ocenjivanja usaglašenosti u oblasti ambalaže i ambalažnog otpada", Zbornik radova, 1. Nacionalna konferencija o kvalitetu života,

- ”Festival kvaliteta 2006”, Kragujevac, 10.-12. maj 2006. str. B-104-108.
- [6] CR 13695-1:2000 - Packaging- Requirements for measuring and verifying the four heavy metals and other dangerous substances present in packaging and their release into the environment - Part 1: Requirements for measuring and verifying the four heavy metals present in packaging, CEN Report, Technical Committee CEN/TC 261, European Committee for Standardization, Brussels.
- [7] CEN/TR 13695-2:2004 - Packaging- Requirements for measuring and verifying the four heavy metals and other dangerous substances present in packaging and their release into the environment - Part 2: Requirements for measuring and verifying dangerous substances present in packaging, and their release into the environment, CEN Report, Technical Committee CEN/TC 261, European Committee for Standardization, Brussels.
- [8] JUS EN 13427:2005 – Zahtevi za primenu evropskih standarda u oblasti ambalaže i ambalažnog otpada, Zavod za standardizaciju, Beograd.
- [9] JUS EN 13428:2005 – Specifični zahtevi za izradu i sastav, Sprečavanje nastajanja otpada smanjenom upotrebom sirovina, Zavod za standardizaciju, Beograd.
- [10] Višekanalni emisijski spektrometar VES 10P, *Uputstvo za korisnika*, INN Vinča, 1990.
- [11] Boumans, P. W. M., *Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, Oxford: Pergamon Press, 1980.
- [12] Thompson, M. and Walsh J. N., *A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, Blackie & Son Ltd., pp. 158, 1983.