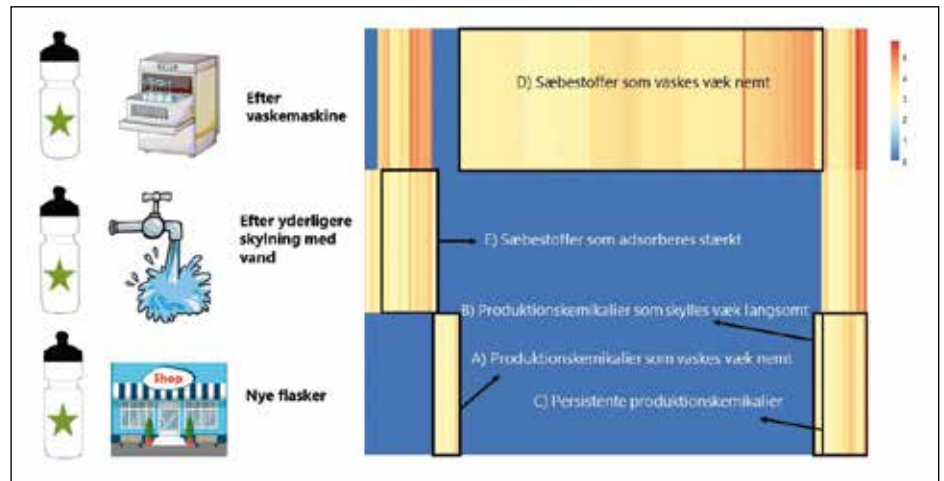


Migration af kemikalier fra genanvendelige plastdrikkedunke til drikkevand

Kemiske fingeraftryksanalyser afslører tusindvis af kemikalier, som kan migrere ind i drikkevandet.

Af Selina Tisler (adjunkt) og Jan H. Christensen (professor), Analytisk Kemi-gruppen, Institut for Plante og Miljøvidenskab, Københavns Universitet

Genanvendelige plastdrikkedunke er populære, især under sport, da de er lette, fleksible og ikke nemt går i stykker under brug. Der kan ske migration af kemiske stoffer fra plasten ud i drikkevandet, men det er vanskeligt at forudsige, hvilke stoffer som vil være mest relevante at monitorere. Dette skyldes, at information om ingredienser, der er blevet anvendt i produktionen, og stoffer, som tilføjes uforsættelig til plasten, er



Figur 1. Oversigt over de mere end 2.000 kemiske stoffer som blev detekteret i drikkevand opbevaret i nyindkøbte plastflasker, flasker vasket i opvaskemaskinen og i flasker efter efterfølgende skylning med postevand. Hver lodret linje repræsenterer ét kemisk stof; blå = ikke detekteret, jo mere rød farven er jo højere var indholdet af stoffet i drikkevandet.

yderst begrænset. Kemiske stoffer som bisphenol A (BPA) analyseres regelmæssigt, og der er regler for indhold af disse stoffer i materialer til fødevarerbrug. Der er dog et stort behov for mere bredspektrede screeninger efter stoffer, som der ikke er reguleret for, og som ikke er i databaser.

I dette studie undersøgte vi migration af kemiske stoffer fra plastdrikkedunke til drikkevand opbevaret i 24 timer i nye flasker, brugte flasker og flasker vasket i opvaskemaskinen. Vi anvendte en bredspektret analysemetode (såkaldt non-target screening, NTS) baseret på væskechromatografi og højt opløst massepektrometri til detektion og identifikation af stoffer, som er migreret over i drikkevandet. Studiet var designet til at være så tæt som muligt på typisk forbrugradfærd. Den kemiske sammensætning

af drikkevandet blev undersøgt efter de forskellige behandlinger, og stoffer som ikke fjernes efter maskinopvask eller yderligere vask, eller som dannes ved øget brug af flaskerne, blev prioriteret til yderligere undersøgelser. Studiet er publiceret i det internationale tidsskrift *Journal of Hazardous Materials* [1].

NTS til prioritering af kemikalier

Vi fandt hundrevis af kemiske stoffer i drikkevandet, som er migreret ud af plastikken fra nye og brugte sportsplastflasker. Efter maskinopvask detekterede vi derudover tusindvis af sæbestoffer i drikkevand opbevaret i 24 timer i nyvaskede flasker. Figur 1 viser en oversigt over kilderne til de cirka 2.000 forbindelser, der blev detekteret i de nye flasker. Omkring 100 plastrelaterede stoffer fra de nyindkøbte



flasker fjernes ved maskinopvask (A). 50 kemiske stoffer (B) var til stede i drikkevandet efter maskinopvask, men fjernes efter yderligere skylning med vand, mens 175 kemiske stoffer migrerer ud i vandet uanset behandling (C), selv efter gennemskylning af flaskerne. Det er bemærkelsesværdigt, at tilstedeværelsen af nogle af disse stoffer var højere i drikkevandet, efter flaskerne var blevet vasket i opvaskemaskine sammenlignet med indholdet før maskinopvask (indikeret med røde streger på figuren "efter opvaskemaskinen"). De fleste af de påviste stoffer er sæberelaterede og stammer fra opvaskemaskinen (D) - men blev fjernet efter yderligere skylning af flaskerne. Sæbestofferne ser ud til at adsorbere så hårdt til plastmaterialet, at det ikke kan skylles, selv efter omfattende skylning med postevand (E).

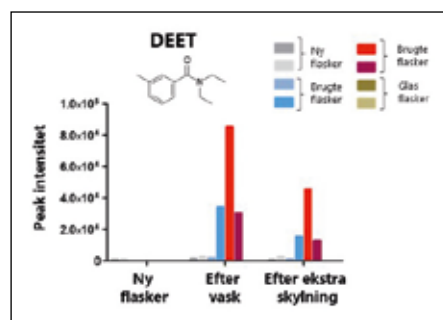
Opvaskesæbe klæber mere til plast end til glas

I studiet fandt vi, ikke overraskende, at omkring 90 procent af de overfladeaktive sæbestoffer, som tilføres drikkevandet under maskinopvask, blev fjernet igen efter grundig skylning med vand. Hvad der dog var mere overraskende og foruroligende var, at omkring 200 stoffer fortsatte med at migrere til drikkevandet selv efter den omfattende skylning med vand. Blandt de 60 stoffer med størst signal var en homolog serie af polyoxyethylen lauryl (C₁₂) ether og polyoxyethylen C14 ether. Udvaskning af de homologe serier viste sig at afhænge af stoffernes polaritet, således at de mest polære stoffer blev udvasket hurtigst. Den mest polære homolog med den højeste masse og flest ethoxygrupper (C₁₂H₂₆O)+(C₂H₄O)₁₃ var næsten fuldstændig fjernet (99 procent fjernelse af den oprindelige intensitet tilbage), hvorimod den mest hydrofobe homolog (C₁₂H₂₆O)+(C₂H₄O)₄ viste i gennemsnit mindre end 30 procent fjernelse efter grundig skylning med vand.

DEET - insektmiddel i plastik?

Detektion af insektmidlet DEET i drikkevandet var ved første øjekast overraskende. DEET blev påvist i vandet fra alle plastflasker, med den højeste tilstedeværelse i vand opbevaret i brugte flasker. DEET blev også detekteret i vand opbevaret i de nye plastflasker, men i langt lavere niveauer; og stoffet blev ikke detekteret i vand opbevaret i glasflasker. Vores hypotese er, at DEET, som findes overalt i miljøet [2], også har en anden oprindelse end brugen som insektmiddel. DEET har egenskaber, som gør, at det kan anvendes

som plastblødgører som en substitut for ftalater [3]. Om hvorvidt det er tilført plasten under produktion, eller stoffet dannes under brug ved nedbrydning af andre kemikalier, er indtil videre uvist. I studiet fandt vi en god korrelation mellem indholdet af DEET og blødgøreren lauroilactam, som har den kemiske formel C₁₂H₂₃NO og kun 6 brintatomer mindre end DEET. Dannelse af DEET ud fra lauroilactam er derfor en mulighed. DEET kunne dog også være blevet dannet ud fra lauroilactam under opvaskeprocessen på grund af tilstedeværelsen af katalyserende forbindelser i plasten som anthraquinon.



Figur 2. Kromatografisk top intensitet af DEET i drikkevand opbevaret i nye plastflasker (grå), gennemsigtige brugte plastflasker (blå) og ensfarvede røde brugte plastflasker (røde). Brun indikerer drikkevand opbevaret i glasflasker, hvor DEET ikke blev detekteret.

Detektion af andre stoffer og stoffernes giftighed

Vi fandt i alt >400 plastrelaterede stoffer såvel som >3.500 stoffer relateret til maskinopvask. Det er indtil videre lykkedes os fuldt at identificere den kemiske struktur af omkring 50 stoffer. De fleste plastrelaterede forbindelser var blødgørere, antioxidant og fotoinitiatører. De højeste kromatografiske toppe blev målt for oligomerer. Vi mistænker, at disse oligomerer er nedbrydningsprodukter af den bionedbrydelige polyesterpolycaprolacton. Identificeringen af en række fotoinitiatører er bekymrende, blandt andet på grund af deres negative effekter på mennesker: Irgacure 369 er en amin-co-initiator; en gruppe, der er velkendt for deres hormonforstyrrende effekter. Stoffet 4-methylbenzophenon har vist sig at være kræftfremkaldende og skadeligt på reproduktionssystemet. Anthraquinon giver anledning til bekymring på grund af dets nedbrydningsprodukter, som kan være giftige og kræftfremkaldende. Dog er toksicitetsdata for materialer i kontakt med fødevarer generelt begrænsede, og det er også tilfældet for stofferne, som er påvist i denne undersøgelse.

I studiet estimerede vi derfor toksiciteten af de identificerede stoffer med basis i deres kemiske struktur (ved den såkaldte Cramers regel). Vi fandt, at maskinopvask forøger migrationen af blødgørere, antioxidant og fotoinitiatører til drikkevandet. Vi fandt derfor, at den højeste estimerede toksikologiske effekt blev beregnet for de brugte plastflasker efter maskinopvask, mens ekstra skylning reducerede giftigheden.

En af de store begrænsninger med NTS i øjeblikket er manglen af kvantitativ information (koncentrationen af de identificerede stoffer), da der ikke altid findes analytiske standarder, og ydermere er kvantificering af hundredvis af stoffer omkostningstungt. Estimering af koncentrationer uden brug af standarder er dog et aktivt forskningsområde, som er vigtigt for brugen af NTS i fremtiden. Om der er en reel risiko for at drikke vand fra de undersøgte genanvendelige plastdrikkedunke, er derfor på nuværende tidspunkt uvist. Mere forskning er nødvendig for at identificere og kvantificere flere af de ukendte forbindelser, der blev påvist, samt toksikologiske tests for at vurdere relevansen og risikoen af disse stoffer. Studiet rejser spørgsmålet, om sportsdrikkedunke af denne type er egnede til genbrug, især når de er mærket som bionedbrydelig plast. Undersøgelsen understreger, at produktionen af bionedbrydelige plastflasker ikke betyder, at flaskerne nødvendigvis er lavet af naturligt forekommende stoffer. I stedet kan det spekuleres i, at blødgørere vil migrere lettere ind i forbrugernes drikkevand, når de biologisk nedbrydelige plastflasker langsomt nedbrydes under brug.

E-mail:

Selina Tisler: seti@plen.ku.dk

Jan H. Christensen: jch@plen.ku.dk

Referencer

1. Tisler, S., & Christensen, J.H. (2022). Non-target screening for the identification of migrating compounds from reusable plastic bottles into drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 429. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128331>.
2. Merel, S., & Snyder, S.A. (2016). Critical assessment of the ubiquitous occurrence and fate of the insect repellent N,N-diethyl-m-toluamide in water. *In Environment International* (Vol. 96, pp. 98-117). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.004>.
3. di Lorenzo, M.L., & Longo, A. (2019). N,N-Diethyl-3-methylbenzamide (DEET): A mosquito repellent as functional plasticizer for poly(L-lactic acid). *Thermochimica Acta*, 677, 180-185. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.02.004>.