ORIGINAL ARTICLE

Effect of Sunlight Exposure and Storage Duration and Temperature on Release of Heavy Metals from Polyethylene Terephthalate Drinking Water Bottles

Ahmad Jonidi Jafari[1],
Mojtaba Ehsanifar[2],
Hossein Arfaeinia[2]

[1] Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[2] PhD Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

(Received May 4, 2016 ; Accepted July 10, 2016)

Abstract

Background and purpose: Bottled water is widely packaged and distributed in PolyethyleneTerphthalate (PET) bottles with plastic caps. Plastic materials in bottles, and other additives such as heavy metals, can leak into water during manufacturing or storage process in different ambient conditions. The main objective of this study was to investigate the effect of sunlight and environmental temperature on the release of heavy metals from PET bottles into water.

Materials and methods: The study was conducted in six brands of bottled water (0.5 L) in five provinces of Iran, 2015. The levels of Pb, Ni, Cd and Sb were determined in bottled waters in different conditions including room-temperature of 27±2°C, sun exposure to 45±3°C, and with/without foil coating. Different temperatures (45°C, 60°C and 75°C) were also used in specified time ranges from 5 to 50 days. Measurement was done by ICP- AES and data was analyzed in Minitab.

Results: Concentrations of Pb, Ni and Cd in bottled water did not show any significant changes in direct sunlight exposure and ambient temperature but Sb concentration was found to be higher in all samples when storage duration increased. In some samples, it even exceeded the maximum allowed value (5 ppb).

Conclusion: Direct radiation exposure to sunlight, increasing the ambient temperature and storage duration, lead to increase in concentration of antimony in bottled water.

Keywords: bottled water, heavy metals, PolyethyleneTerphthalate, sunlight

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26 (142): 155-166 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و ششم شماره ۱۴۲ آبان سال ۱۳۹۵ (۱۶۶-۱۵۵)

بررسی اثر نور خورشید، مدت زمان نگهداری و دمای محیط بر آزاد سازی فلزات سنگین از ظروف پلی اتیلن به آب های بطری شده

احمد جنیدی جعفری[۱]
مجتبی احسانی فر[۲]
حسین ارفعی نیا[۲]

چکیده

سابقه و هدف: آب بطری شده به طور گسترده‌ای در بطری های پلی‌اتیلن‌تری فتالات PolyethyleneTerphthalate (PET) با درپوش پلاستیکی بسته‌بندی و توزیع می‌شود. مواد پلاستیکی موجود در این بطری‌هاو نیزسایر مواد افزودنی مانند فلزات سنگین، می‌توانند در طول فرآیند تولید و یا ذخیره‌سازی در شرایط محیطی مختلف، از بطری به درون آب نشت کنند. در این مطالعه اثر نور خورشید و درجه حرارت محیط بر آزادسازی فلزات سنگین از ظروف PET به درون آب‌های بطری شده مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: تغییر مقادیر سرب و نیکل و کادمیوم و آنتیموان آب‌های بطری شده در شرایط مختلف شامل: اتاق با دمای ۲۷±۲°C، در معرض تابش نورخورشید در محیط با دمای ۴۵±۳°C با پوشش فویل و بدون پوشش فویل، و نیز شرایط دمایی ۴۵°C، ۶۰°C و ۷۵°C، در بازه‌های زمانی تعیین شده از ۵ تا ۵۰ روز در ۶ مارک آب بطری شده ۰/۵ لیتری از ۵ استان در سال ۱۳۹۴ در ایران، به روش ICP-AES اندازه‌گیری و آنالیز نتایج با نرم افزار Minitab انجام شد.

یافته‌ها: غلظت فلزات سرب و نیکل و کادمیوم آب‌های بطری شده در شرایط دمایی و در زمان‌های مختلف و تحت تابش مستقیم نور خورشید دارای تغییرات قابل توجه و معنی‌داری نبود ولیکن غلظت آنتیموان با افزایش زمان نگهداری در تمام شرایط افزایش یافت و در برخی موارد نیز از حداکثر مجاز (۵ میکروگرم درلیتر) فراتر رفت.

استنتاج: قرارگرفتن در معرض تابش مستقیم نورخورشید، افزایش دمای محیط و مدت زمان نگهداری، موجب افزایش غلظت آنتیموان در آب‌های بطری شده می‌گردد.

واژه های کلیدی: آب‌های بطری شده، فلزات سنگین، ظروف PET، نورخورشید

مقدمه

آب‌های بطری شده به علت سهولت دسترسی، هزینه نسبتاً پایین، طعم بهتر و میزان پایین ناخالصی ها در بسیاری از مناطق مصرف می‌شوند(۱). هم‌چنین در مناطقی که آب آشامیدنی با کیفیت مناسب در دسترس نباشد و امکان تصفیه آب نیز فراهم نباشد، استفاده از آب‌های بطری شده انتخاب مناسبی است، به‌همین علت

مولف مسئول: مجتبی احسانی فر- کاشان: بلوار قطب راوندی، دانشگاه علوم پزشکی، مجتمع مسکونی E-mail:Ehsanifar@gmail.com
۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۲. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۵/۲/۱۵ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۵/۲/۱۹ تاریخ تصویب : ۱۳۹۵/۴/۲۰

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

مصرف آب‌های بطری شده در قسمت‌های مختلف جهان به علت تقاضای مردم برای آب سالم و گوارا و بهداشتی، رشد قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد. که این امر توجه به بهداشت و ایمنی شیمیایی و میکروبی آب‌های بطری شده را دوچندان نموده است(۳،۲). احتمال آلودگی آب‌های بسته‌بندی در مراحل مختلف فرآیند تولید اعم از تأمین مواد اولیه، نگهداری و توزیع وجود دارد(۴). آلودگی آب در منبع، طی فرآیند پرکردن بطری و یا در اثر ترکیباتی که تحت شرایط نامناسب نگهداری، ایجاد می‌شود، از جمله این موارد است. بنابراین رعایت دقیق اصول نگهداری و انتقال محصول نهایی علاوه بر اجرای راه‌کارها و مقررات بهداشتی در طی استحصال و بسته‌بندی آب‌های بطری شده، نظیر رعایت پاکیزگی تجهیزات و نگهداری صحیح مواد و ترکیبات بسته‌بندی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است(۸- ۵).مواد به کار رفته در ساخت بطری‌هایی که برای نگهداری این آب ها مورد استفاده قرار می گیرد از کشوری به کشور دیگر متفاوت است، اما بیشترین ماده مورد استفاده در آن‌ها پلی اتیلن تری فتالات (PET) PolyethyleneTerphthalate می باشد که دارای برخی از ترکیبات سمی و خطر ناک نظیر فتالیک اسیدها و فلزات سنگین هستند و در برخی موارد این ترکیبات به داخل آب وارد شده و سلامت انسان را به خطر می‌اندازد(۹). استحکام بالای بطری‌های PET در برابر شکستگی، دما، نفوذ گازها و هم‌چنین وزن کم و شفافیت و قیمت مناسب نسبت به سایر مواد بسته بندی از جمله شیشه و فلزات، موجب گسترش تولید این ظروف شده است. بطری‌های PET از پلیمریزاسیون منومرهای اسید ترفتالیک و اتیلن گلیکول با کاتالیست‌های آنتیموان- تیتانیوم یا ژرمانیوم تولید می‌شوند. به طور متداول از کاتالیزور آنتیموان در بیش از ۹۰ درصد ظروف تولیدی و بطری‌های PET استفاده می گردد. افزودنی‌های پلیمر، کاتالیزورها، محصولات تجزیه، ترکیبات جانبی پلیمریزاسیون، منومرها و یا ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه می تواند منشأ اصلی ورود مواد از بطری های PET به درون آب باشد(۱۳-۹). مطالعات متعدد در سراسر جهان، وجود مقادیر مختلفی از استالدهید، فرمالدهید استون و آنتیموان و برخی فلزات سنگین را در برخی از نمونه‌های آب های بطری شده نشان داده اند به طوری که میزان این آلاینده ها در برخی از موارد بالاتر از حد استاندارد گزارش شده است(۱۵،۱۴).آنتیموان علاوه بر شیوه طبیعی، از طریق فعالیت‌های انسانی هم وارد محیط زیست می‌شود(۱۴). طبق آنالیزهای انجام شده، بطری‌های PET حاوی مقادیر قابل توجهی آنتیموان در هر کیلوگرم وزن خود هستند و این درحالی است که فراوانی آنتیموان در سنگ‌های کریستال ۰/۵ میلی‌گرم در هر کیلوگرم سنگ بوده و در آب های زیرزمینی دست نخورده کمتر از ۰/۰۰۲ میکروگرم در لیتر است. لذا وجود صدها نانو گرم آنتیموان در آب‌های بطری شده می‌تواند به دلیل نشت از ظروف و بطری‌های PET باشد(۱۶). تری اکسید آنتیموان (Sb_2O_3) یک ترکیب پایدار و یکی از با ارزش ترین اشکال اقتصادی آنتیموان است که بیش‌ترین کاربرد را به عنوان کاتالیست در تولید PET دارد و به عنوان تأخیر کننده شعله استفاده می‌گردد و در مقادیر ۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم در هر کیلو گرم در بطری‌های PET یافت می‌شود(۱۸،۱۷). تری اکسید آنتیموان پودر سفید رنگی است که به میزان کمی در آب قابل حل است و به دلیل رنگ، قیمت مناسب و فعالیت کاتالیستی خوب، بهترین کاتالیزور پلیمرساز برای شکل گیری ظروف PET شناخته شده است(۱۹،۱۸). مهاجرت آنتیموان از ظروف PET به داخل آب به عوامل مختلفی از جمله مدت زمان نگهداری، دما، غلظت آنتیموان در پلیمر و میزان حلالیت آن در آب بستگی دارد(۲۰). در اثر نگهداری در دماهای بالا و در معرض تابش نور خورشید امکان نفوذ آنتیموان از بطری به آب افزایش می‌یابد(۲۱). بررسی‌های اپیدمیولوژیکی نشان دهنده وجود ارتباط بین بروز بیماری‌ها و وجود عناصر کم

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

مقدار سمی نظیر سرب و نیکل و کبالت و آرسنیک و آنتیموان همانند مقادیر زیاد میکرونوترینت‌های ضروری مثل روی و کبالت و سلنیوم است. هرچند برخی از عناصر کم مقدار مانند کرم و کبالت و سلنیوم برای انسان ضروری است اما تجمع آن ها به میزان بیش از حد قطعاً زیان آور خواهد بود(۲۳،۲۲). بر اساس مطالعات صورت گرفته، غلظت آنتیموان در آب‌های بطری شده در دمای معمولی کم‌تر از حداکثر مجاز آن است ولی در صورتی که بطری‌های آب در شرایط محیطی و دمایی نامساعد و در معرض تابش نور خورشید و دمای بالا قرار گیرند، آنتیموان به داخل آب نشت می کند(۲۴). آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا و نیز اتحادیه اروپا، آنتیموان و ترکیبات آن را در گروه آلاینده‌های خطرناک طبقه‌بندی کرده‌اند(۱۹). در مسمومیت حاد با آنتیموان علایمی از قبیل معده درد، اسهال، عطش، دردهای ماهیچه‌ای، شوک، افزایش اوره خون و نیز کم خونی دیده می‌شود(۲۵). دریافت مقادیر کم آنتیموان در طولانی مدت، باعث تحلیل ماهیچه‌های قلب شده و دریافت مقادیر زیاد آن، ریسک ابتلا به سرطان‌های ریه، کبد و مجاری صفراوی را افزایش می‌دهد(۲۶). این پژوهش با هدف بررسی اثر نور خورشید و دمای محیط بر آزاد سازی فلزات سنگین از ظروف PET به آب‌های بطری شده در بهار و تابستان سال ۱۳۹۴ انجام شد.

مواد و روش ها

مطالعه از نوع توصیفی- مقطعی و تحلیلی همراه با اعمال شرایط مختلف نگهداری و عرضه آب‌های بطری شده با توجه به شرایط واقعی در انبارها و فروشگاه‌های سطح شهرها بود. لذا قبل از شروع آزمایشات، ابتدا نسبت به بررسی اجمالی شرایط واقعی نگهداری و توزیع آب‌های بطری شده در انبارها و فروشگاه‌های سطح شهرها و سایر اماکن و مراکز عرضه و مصرف نظیر رستوران‌ها و مراکز تفریحی، از جمله میزان متوسط درجه حرارت محل، و تاریخ تولید آب‌های بطری شده موجود و شرایط فیزیکی محل، اقدام گردید و در برخی موارد دمای محیط با دماسنج دیجیتال ثبت شد. سپس با توجه به نتایج حاصل از این بررسی نسبت به انتخاب نمونه‌ها و تعیین شرایط انجام آزمایشات اقدام گردید. جهت انتخاب نمونه‌ها سعی شد از مارک‌های متفاوت و معروف که در نقاط مختلف کشور تولید و با تعداد بالا در شهرهای مختلف توزیع می گردد، استفاده گردد. پس از انتخاب تصادفی ۶ مارک آب بطری شده نیم لیتری در بطری‌های بی‌رنگ و آبی رنگ PET از تولیدات ۵ استان تهران، مازندران، فارس، اردبیل، چهارمحال و بختیاری از هر مارک به تعداد ۳۰ عدد با تاریخ تولید کم‌تر از پنج روز خریداری گردید. جهت اطمینان از وجود فلزات سنگین نظیر آنتیموان در بطری‌های PET، قبل از انجام سنجش مقادیر فلزات سنگین موجود در آب، از هر مارک یک بطری به قطعات ۵ در ۵ میلی‌متر بریده شد. یک گرم از آن برای هضم در محلول ۴ به ۱ اسید نیتریک خالص و اسید کلریدریک ۶۵ درصد قرار داده شد. سپس محلول نهایی وارد بطری‌های هضم تفلونی با قابلیت تحمل فشار و دمای بالا شد و در دمای ۱۸۰°C به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد. پس از سرد شدن، جهت اندازه‌گیری فلزات سنگین موجود در بطری، محلول به دستگاه ICP تزریق شد. برای تعیین میزان مقادیر سرب و نیکل و کادمیوم و آنتیموان آب‌های بطری شده در زمان صفر از هر مارک یک نمونه مورد سنجش قرار گرفت. هم‌چنین از هر مارک یک نمونه در شرایط مختلف شامل: اتاق با دمای ۲±۲۷ درجه سلسیوس در زمان‌های ۱۵، ۳۰ و ۵۰ روز، در معرض تابش مستقیم نور خورشید در محیط با دمای ۳±۴۵ درجه سلسیوس، با استفاده از پوشش فویل و بدون پوشش، و نیز در شرایط آزمایشگاهی و انکوباتور با دماهای ثابت ۴۵°C در زمان‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ روز، ۶۰°C در زمان‌های ۷، ۱۵ و ۲۰ روز و ۷۵°C در زمان‌های ۵، ۱۰ و ۱۵روز، قرار داده شد و اندازه‌گیری

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

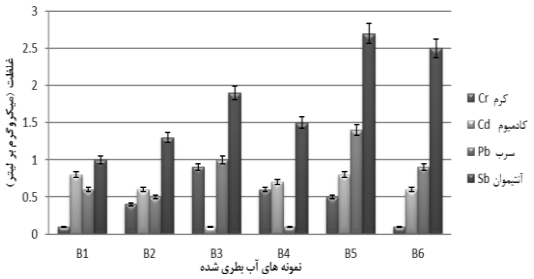
میزان فلزات سنگین در زمان‌های تعیین شده به روش اسپکترومتری جرمی پلاسمای جفت شده القایی InductivelyCoupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)، انجام شد و آنالیز نتایج با نرم‌افزار Minitab17 صورت گرفت. کنترل کیفیت آنالیز دستگاهی با استفاده از آنالیز روزانه محلول‌های استاندارد و آنالیز سه تکراری نمونه‌ها و محلول‌های شاهد انجام شد. دقت و حساسیت آنالیز دستگاهی نیز با استفاده از مواد رفرانس استاندارد تأیید شده مورد ارزیابی قرار گرفت و بر اساس آن درصد خطای نسبی یا RE (Relative Error) در این آب‌ها کم‌تر از ۵ درصد برای تمام عناصر آنالیز شده بود که در حد قابل قبول قرار داشت.

یافته ها

۱- میزان فلزات سنگین نمونه ها در زمان صفر و آغاز مطالعه

میزان فلزات سنگین سرب، نیکل، کادمیوم و آنتیموان نمونه‌ها در ابتدای مطالعه در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. با توجه به جدول شماره ۱، غلظت اولیه فلزات مذکور در محدوده استانداردهای ملی و بین‌المللی قرار دارد و مشکلی برای مصرف‌کنندگان نخواهد داشت. در اندازه‌گیری‌های بعدی در شرایط تابش نور خورشید و مدل‌سازی تیمارهای دمایی و زمانی مختلف در آزمایشگاه، غلظت فلزات سنگین سرب و نیکل و کادمیوم در آب‌های بطری شده دارای تغییرات قابل توجه و معنی‌داری نبود. ولیکن غلظت آنتیموان با افزایش زمان نگهداری در تمام شرایط افزایش یافت و در برخی موارد نیز از حد استاندارد (۵ میکروگرم درلیتر) فراتر رفت.

در جدول شماره ۱، حداکثرغلظت مجاز عناصر شیمیایی سرب، نیکل، کادمیوم و آنتیموان در آب‌های آشامیدنی معدنی و بسته‌بندی شده و شبکه توزیع بر اساس استاندارد ملی، استاندارد سازمان جهانی بهداشت و استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا آمده است. بر اساس استاندارد اتحادیه اروپا نیز حداکثر مجاز آنتیموان در آب آشامیدنی همانند استاندارد ملی ایران، به میزان ۵ میکروگرم در لیتر تعیین شده است. در کشور ژاپن حداکثر مجاز آنتیموان در آب شرب به میزان ۲ میکروگرم در لیتر می باشد(۲۷).



تصویر شماره ۱: غلظت فلزات سنگین در نمونه های آب بطری شده در زمان صفر برحسب میکروگرم در لیتر (ppb)

۲- تغییرات میزان فلزات سنگین نمونه ها در دمای اتاق ۲ ± ۲۷ درجه سلسیوس

برای بررسی تأثیر زمان ماند بر تغییرات غلظت فلزات سنگین، نمونه‌های آب بطری شده در آزمایشگاه و در اتاقی با درجه حرارت ۲ ± ۲۷ در طول شبانه روز، بدون مواجهه مستقیم با تابش نور خورشید، قرار گرفت

جدول شماره ۱: حداکثرغلظت مجاز برخی عناصرشیمیایی درآب های آشامیدنی معدنی و بسته بندی شده و شبکه توزیع(ppb)(۲۷-۲۹)

عنصر	استاندارد ملی ایران			استاندارد سازمان جهانی بهداشت	استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا
	آب معدنی طبیعی	آب بطری شده	آب شبکه توزیع		
سرب	۱۰	۵	۱۰۰	۱۰	۱۵
نیکل	۲۰	۲۰	-	۲۰	۱۰۰
کادمیوم	۳	۳	۱۰	۳	۵
آنتیموان	۵	۵	۵	۲۰	۶

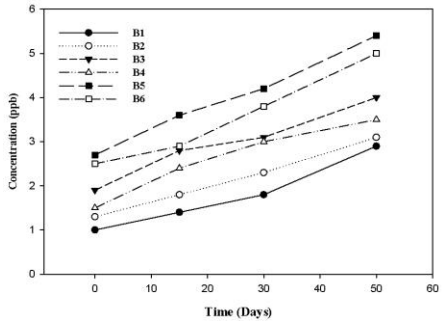
*ردیف هایی که با خط تیره مشخص شده،استانداردی برای آنها اعلام نشده است.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

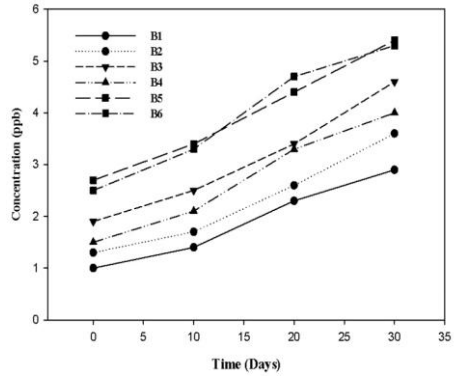
و غلظت فلزات سنگین در زمان‌های تعیین شده ۱۵ روز، ۳۰ روز و ۵۰ روز اندازه گیری شد. پس از بررسی نتایج از بین فلزات سرب و نیکل و کادمیوم و آنتیموان، فقط تغییرات غلظت آنتیموان قابل توجه بودکه روند این تغییرات در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. با توجه به تصویر شماره ۲، در دمای ۲±۲۷ درجه سلسیوس اتاق پس از ۱۵روز، غلظت آنتیموان در نمونه‌های آب بطری شده نسبت به زمان صفر از درصد در نمونه B6 تا ۶۰ درصد در نمونه B4 افزایش یافته است. هر چند غلظت آنتیموان هم‌چنان در حد استاندارد قرار دارد. پس از طی ۳۰ روز، غلظت از ۵۲ درصد در نمونه B6 تا ۱۰۰ درصد در نمونه B4 نسبت به زمان صفر افزایش می‌یابد و لیکن هم‌چنان کم‌تر از ۵ میکروگرم در لیتر است و در حد استاندارد قرار دارد. پس از گذشت ۵۰ روز غلظت آنتیموان در نمونه‌های B5 و B6 با افزایش ۱۰۰ درصدی نسبت به زمان صفر از حداکثر مجاز فراتر می رود.

۳- تغییرات میزان فلزات سنگین نمونه ها در دمای ۴۵ درجه سلسیوس

در بررسی شرایط دمایی محل نگهداری آب‌های بطری شده در محیط خارج از فروشگاه‌ها و در حاشیه پیاده رو و خیابان‌ها، با توجه به متوسط دمای هوای ۴۵ درجه سلسیوس در روز، علاوه بر بررسی اثر نور خورشید، شرایط محیط با دمای ۴۵ درجه سلسیوس در آزمایشگاه و با استفاده از انکوباتور شبیه‌سازی گردید و نمونه‌های آب بطری شده در انکوباتور با دمای ۴۵°C قرار گرفتند و تغییرات غلظت فلزات سنگین در زمان های تعیین شده ۱۰ روز، ۲۰ روز و ۳۰ روز مورد بررسی قرارگرفت. پس از بررسی نتایج از بین فلزات سرب و نیکل و کادمیوم و آنتیموان، فقط تغییرات غلظت آنتیموان در طول زمان نگهداری قابل توجه بود. روند این تغییرات در تصویر شماره ۳ نشان داده شده است. که بر اساس آن، در دمای ۴۵ درجه سلسیوس پس از ۱۰روز غلظت آنتیموان در نمونه‌های آب بطری شده از ۲۵ درصد در نمونه B5 تا ۴۰درصد در نمونه‌های B1 و B4 نسبت به زمان صفر افزایش یافت. هرچند غلظت آنتیموان هم‌چنان در حد استاندارد قرار دارد. پس از ۲۰ روز نیز این افزایش غلظت آنتیموان در تمام نمونه‌ها وجود داشت. به عنوان مثال در نمونه B6 غلظت آنتیموان از ۲/۵ppb در زمان صفر به ۴/۶ppb افزایش یافت. ولیکن در هیچ‌کدام از نمونه‌ها از ۵ ppb فراتر نرفت. پس از گذشت ۳۰ روز افزایش غلظت آنتیموان در دو نمونه B5 و B6 از حداکثر مجاز ۵ ppb فراتر رفت.



تصویر شماره ۲: غلظت آنتیموان در نمونه های آب بطری شده در دمای اتاق ۲ ±۲۷ درجه سلسیوس برحسب میکروگرم در لیتر (ppb)



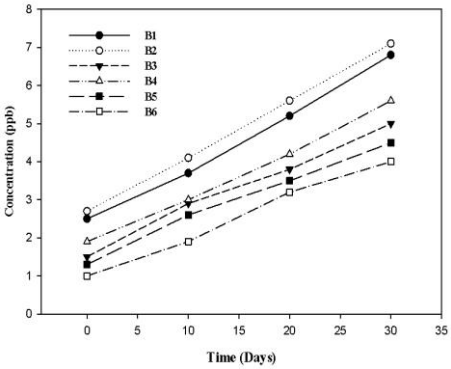
تصویر شماره ۳: غلظت آنتیموان در نمونه های آب بطری شده در دمای ۴۵ درجه سلسیوس برحسب میکروگرم در لیتر (ppb)

۴- تغییرات میزان فلزات سنگین نمونه ها در اثر تابش نور خورشید در محیط بادمای ۳ ±۴۵ درجه سلسیوس

برای بررسی اثر نور خورشید، نمونه‌ها به دو صورت بدون پوشش (برچسب بطری نیز جدا شد) و با پوشش فویل در معرض تابش مستقیم نور خورشید قرار

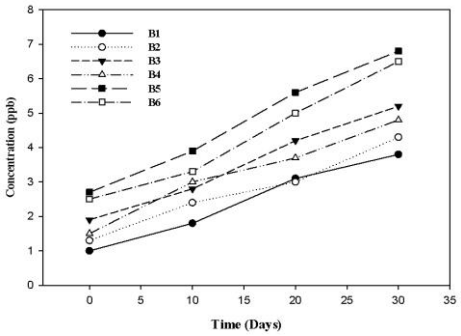
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

گرفتند. ثبت دمای محیط و نیز دمای آب درون بطری در نمونه شاهد، چند نوبت در طول روز صورت می‌گرفت. دمای محیط در طول روز در محدوده ۳ ±۴۵ درجه سلسیوس ثبت گردید. و غلظت فلزات سنگین در زمان‌های تعیین شده ۱۰ روز، ۲۰ روز و ۳۰ روز اندازه‌گیری شد. پس از بررسی نتایج، از میان فلزات سرب و نیکل و کادمیوم و آنتیموان، فقط تغییرات غلظت آنتیموان قابل توجه بود. روند این تغییرات در تصویر شماره ۴ برای نمونه‌های بدون پوشش و تصویر شماره ۵ برای نمونه‌های با پوشش فویل نشان داده شده است. با توجه به نمودارهای مربوط به تغییر غلظت آنتیموان در نمونه‌های آب بطری شده در دمای ۳°C ±۴۵ محیط در معرض تابش نور خورشید در تصویر شماره ۴، پس از ۱۰ روز غلظت آنتیموان در نمونه B2 با ۱۰۰درصد افزایش از ۱/۳ ppb به ۲/۶ ppb رسید.



تصویر شماره ۴: غلظت آنتیموان در نمونه های آب بطری شده در معرض نور خورشید و دمای ۳ ± ۴۵ درجه سلسیوس محیط (ppb)

پس از ۲۰روزغلظت آنتیموان در نمونه‌هایB5 و B6، و پس از گذشت ۳۰ روز غلظت آنتیموان در نمونه‌های B5،B3 و B6 از حداکثر مقدار مجاز ۵ ppb عبور کرد و در نمونه B4 نیز به ۵ ppb رسید. در مورد نمونه‌های با پوشش فویل که در دمای ۳°C ±۴۵ محیط و در معرض تابش مستقیم نور خورشید قرار گرفتند، نیز تقریباً وضعیت مشابهی رخ داد. با توجه به نمودارهای تصویر شماره ۵، پس از ۱۰روز غلظت آنتیموان در نمونه B4 با ۱۰۰درصد افزایش از ۱/۵ ppbبه ۳ ppb رسید. و در سایر نمونه‌ها نیز از ۳۲درصد تا ۸۴درصد افزایش غلظت مشاهده گردید. پس از ۲۰ روز غلظت آنتیموان در نمونه B5 از حداکثر مجاز گذشت و غلظت در نمونه B6 به ۵ ppb رسید. هم‌چنین پس از ۳۰ روز، غلظت در نمونه‌های B3، B5 و B6 از حداکثر مقدار مجاز عبور کرد.



تصویر شماره ۵: غلظت آنتیموان در نمونه های آب بطری شده با پوشش فویل در معرض نور خورشید و دمای ۳ ± ۴۵ درجه سلسیوس محیط (ppb)

نکته قابل توجه در مورد نمونه‌های در معرض تابش مستقیم نور خورشید، افزایش دمای آب درون بطری‌ها است. به‌طوری که در ساعت ۱۲الی ۱۶برخی از روزها در طول مدت آزمایش، دمای آب درون بطری های در معرض تابش نور خورشید افزایش قابل توجهی نسبت به دمای محیط داشت. به عنوان مثال در ساعت ۱۴:۲۰ روز ۱۲ تیرماه درحالیکه دماسنج در زیر تابش مستقیم خورشید دمای محیط را۴۶°C را نشان می داد، دمای آب درون بطری در نمونه شاهد،۵۹°C ثبت گردید. این موضوع، به دلیل تأثیر تابش نورخورشید در افزایش درجه حرارت آب درون بطری و به تبع آن احتمال افزایش نشت فلزات سنگین از بطری به درون آب، خصوصا در شهرهاو مناطق گرمسیر کشور، منجر به ادامه انجام آزمایشات و بررسی اثر درجه حرارت در تغییرات غلظت فلزات سنگین به ویژه آنتیموان در نمونه‌های آب بطری شده در دو تیمار دمایی ۶۰ و ۷۵ درجه سلسیوس گردید.

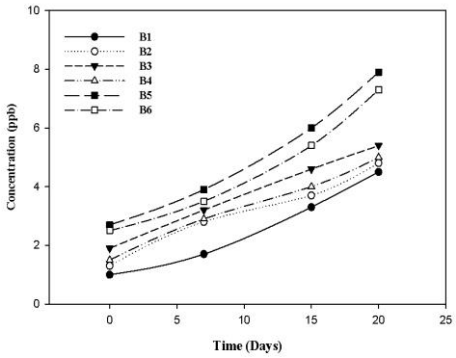
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

۳-۵- تغییرات میزان فلزات سنگین نمونه ها در دمای ۶۰ درجه سلسیوس

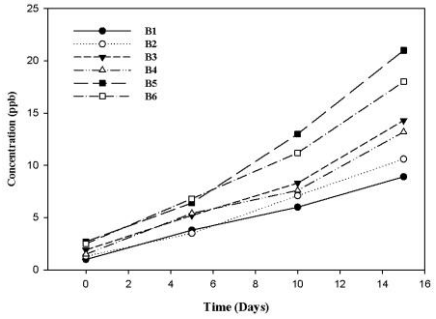
برای بررسی اثر افزایش درجه حرارت، نمونه‌های آب بطری شده در انکوباتور با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند و غلظت فلزات سنگین در زمان‌های تعیین شده ۷ روز، ۱۵روز و ۲۰ روز اندازه‌گیری شد. از میان فلزات سنگین مورد بررسی، هم‌چنان افزایش غلظت آنتیموان قابل توجه بود. روند تغییرات غلظت آنتیموان در نمونه‌ها در دمای ۶۰°C در تصویر شماره ۶ آمده است. بر اساس نمودارهای تصویر شماره ۶، پس از گذشت ۷ روز غلظت آنتیموان در نمونه B2 با افزایش ۱۱۵ درصد از ۱/۳ ppb به۲/۸ ppbرسید و کم‌ترین افزایش غلظت نیز مربوط به نمونه B6 با ۴۰ درصد افزایش بود. پس از ۱۵روز افزایش غلظت آنتیموان از ۱۴۲درصد در نمونه B3تا ۲۳۰ درصد در نمونه B1 نسبت به زمان صفر ثبت گردید و غلظت آنتیموان در دو نمونه B5 و B6 از حداکثر مجاز ۵ ppb بیش‌تر شد.

۳-۶- تغییرات میزان فلزات سنگین نمونه ها در دمای ۷۵ درجه سلسیوس

در آخرین مرحله از انجام آزمایشات، جهت بررسی اثر درجه حرارت در افزایش غلظت نمونه‌های آب بطری شده در انکوباتور با دمای ۷۵°C قرار گرفتند و غلظت فلزات سنگین در زمان های تعیین شده ۵ روز، ۱۰روز و ۱۵روز اندازه‌گیری شد. در بررسی نتایج اندازه گیری میزان فلزات سنگین، افزایش غلظت آنتیموان قابل توجه بود. روند تغییرات غلظت آنتیموان در نمونه‌ها در دمای ۷۵°C در تصویر شماره ۷ آمده است. براساس نمودارهای این تصویر، پس از گذشت ۵ روز غلظت آنتیموان در چهار نمونه B3 و B4 و B5 و B6از حد اکثر مجاز ۵ ppb فراتر رفت. و پس از گذشت ۱۰روز غلظت آنتیموان در تمام نمونه‌های آب بطری شده از حداکثر مجاز استاندارد بیش‌تر شد.



تصویر شماره ۶: غلظت آنتیموان در نمونه های آب بطری شده دردمای ۶۰ درجه سلسیوس برحسب میکروگرم در لیتر (ppb)



تصویر شماره ۷: غلظت آنتیموان در نمونه های آب بطری شده دردمای ۷۵ درجه سلسیوس برحسب میکروگرم در لیتر (ppb)

بحث

براساس تصویر شماره۱، غلظت آنتیموان در نمونه‌های B5 و B6 نسبت به سایر نمونه‌ها اختلاف قابل توجهی دارد که این امر می‌تواند به نوع پلیمر PET و مواد اولیه و پروسه تولید آن مربوط باشد. هرچند احتمال وجود آلودگی در منابع تأمین آب را نیز نمی‌توان نادیده گرفت. در تصویر شماره ۲، نمودارهای تغییرات غلظت فلزات سنگین در ۶ نمونه آب بطری شده، افزایش غلظت آنتیموان در طول مدت نشان می‌دهند. به‌طوری که پس ازگذشت ۵۰ روز غلظت آنتیموان در نمونه‌های B5 و B6 با افزایش ۱۰۰ درصدی نسبت به زمان صفر از حداکثر مجاز فراتر می‌رود. در تصویر شماره ۳ نیز بر اساس نمودارهای تغییرات غلظت فلزات سنگین در ۶ نمونه آب بطری شده، غلظت آنتیموان در طول مدت

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

نگهداری افزایش می‌یابد. و پس از گذشت ۳۰ روز افزایش غلظت آنتیموان در دو نمونه B5 و B6 از حداکثر مجاز ۵ ppb فراتر می رود. تصاویر شماره ۴ و ۵ اثر نور خورشید را بر تغییرات غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های بدون پوشش (برچسب بطری نیز جدا شد) و با پوشش فویل نشان می‌دهند. بر اساس نتایج و مقایسه تصاویر شماره ۴ و شماره ۵ مشاهده می گردد که وجود پوشش فویل بر روی بطری‌ها، سرعت مهاجرت فلزات سنگین به آب را در حد ناچیزی کاهش داده است. به طوری که در نمونه‌های مشابه دو گروه، در زمان‌های تعیین شده، افزایش غلظت آنتیموان در بطری‌های بدون پوشش، از ۱ ppb تا ۴ ppb بیش‌تر از بطری‌های پوشیده شده با فویل رخ داده است. در تصویر شماره ۶، اثر دمای ۶۰ درجه سلسیوس بر روی نمونه‌های آب بطری شده در تغییرات غلظت فلزات سنگین در طول مدت ۷ روز، ۱۵روز و ۲۰ روز مورد بررسی قرار گرفته است که افزایش قابل توجه آنتیموان را نشان می‌دهد. که پس از ۱۵روز غلظت آنتیموان در دو نمونه B5 و B6 از حداکثر مجاز ۵ ppb بیش‌تر شد. تصویر شماره ۷، اثر دمای ۷۵ درجه را در افزایش غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب بطری شده در طول مدت ۵ روز، ۱۰روز و ۱۵روز مورد بررسی قرار گرفته است. که افزایش غلظت آنتیموان قابل توجه بوده و پس از گذشت ۱۰روز غلظت آنتیموان در تمام نمونه‌های آب بطری شده از حداکثر مجاز استاندارد فراتر رفته است.

با توجه به نتایج این بررسی، در اثر قرارگرفتن در معرض تابش نور خورشید و دمای محیط، افزایش غلظت فلزات سرب و کرم و کادمیوم در آب‌های بطری شده ناچیز و در حد استاندارد است ولی افزایش غلظت آنتیموان قابل توجه می‌باشد، که دلیل اصلی آن می‌تواند افزایش دمای آب درون بطری‌ها باشد هرچند که نمی‌توان اثر اشعه نور خورشیدرا در آزادسازی آنتیموان از ظروف PET را نادیده گرفت. افزایش سریع غلظت آنتیموان در نمونه‌های آب در درجه حرارت‌های ۶۰°C و ۷۵°C بیانگر تأثیر قابل توجه دما می‌باشد. همان‌طور که اشاره شد، قرار گرفتن بطری‌های آب در معرض تابش نور خورشید علاوه بر تأثیر اشعه نور خورشید، به دلیل افزایش دمای آب درون بطری، منجر به افزایش شدید غلظت آنتیموان در آب می گردد. بر اساس نتایج این پژوهش، اختلاف غلظت آنتیموان در دو نمونه B5 و B6 نسبت به سایر نمونه‌ها می‌تواند به دلیل نوع مواد اولیه به کار رفته در فرآیند تولید ظروف PET باشد. هم‌چنین بر اساس نتایج حاصل، مقدار افزایش غلظت آنتیموان در نمونه‌های آب بطری شده در طول زمان، در شرایط دمایی مختلف، با مقدار اولیه آن در زمان صفر ارتباط مستقیم دارد و نیز رنگ آب و شفاف بطری‌ها تأثیر معنی‌داری در افزایش غلظت فلزات سنگین آب‌های درون بطری نداشت.

در مطالعه ای که به منظور تعیین میزان فلزات جزئی نظیر آلومینیم، کادمیوم، سرب، آهن و مس و منگنز در آب‌های بطری شده شهر اربیل عراق صورت گرفت، در برخی از نمونه های مورد بررسی، مقادیر فلزات بیش از حد مجاز گزارش شده است(۳۰). در بررسی اثر نور خورشید در آزادسازی مواد از ظروف PET به آب‌های بطری شده، میزان انتشار فلز آنتیموان در اثر نور خورشید افزایش داشته است(۳۱). در بررسی کیفیت میکروبی و میزان عناصر جزئی در ۲۵ مارک آب های بطری شده در ایران، میزان عناصر جزئی در حد استاندارد گزارش شده است(۳۲). در بررسی مقدار آنتیموان و کبالت وارد شده از ظروف PET به آب‌های بسته بندی، با افزایش مدت زمان و دما، میزان نشت آنتیموان به داخل آب زیاد شد(۳۳). در بررسی اثر نور خورشید و مدت زمان نگهداری در نشت آنتیموان و ترکیبات فنولی از ظروف PET به آب‌های بطری شده، در اثر افزایش دمای محیط و مدت زمان نگهداری، میزان نشت آنتیموان و ترکیبات فنولی از دیواره بطری‌ها به درون آب افزایش یافته است(۳۴). بنابراین با توجه به این‌که تابش نور خورشید، دمای محیط و مدت زمان نگهداری،در افزایش غلظت

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

مواد سمی نظیر آنتیموان در آب‌های بطری شده تأثیر دارد، لذا شرایط نامطلوب نگهداری و توزیع می‌تواند تهدیدی برای سلامت مصرف‌کنندگان آب‌های بطری شده باشد. الزام نگهداری آب‌های بطری شده در محیط‌های سرپوشیده و نظارت توسط بازرسان بهداشت محیط، بازنگری در درج تاریخ مصرف یک ساله روی بطری‌های آب و فرهنگ سازی و اطلاع رسانی به مردم در مورد این‌که بطری‌های آب، یک بار مصرف بوده و برای استفاده مجدد جهت نگهداری مواد خوردنی و آشامیدنی خصوصاً مواد اسیدی نظیر آبغوره و آبلیمو مناسب نمی‌باشد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان «بررسی اثر نور خورشید و دمای محیط بر آزادسازی فلزات سنگین از ظروف PET به آب‌های بطری شده» با کد ۳۳۶۵۲-۱۹-۰۱-۹۴ می‌باشد که با حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران در سال ۱۳۹۴ اجرا شده است.

References

1. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. 4th ed. WHO. 2011. p 294-296, 370-373, 398-403.
2. Salvato J, Nemerow NL, Agardy FJ. Environmental Engineering Sanitation. 5th ed, John Wilely and Sons; 2003.
3. Armas AB, Sutherland JP. survey of the microbiological quality of bottled water sold in the UK and changes occurring during storage. Int J Food Microbiol 1999; 48(1): 59-65.
4. Institute of Standards and Industrial Research of Iran (ISIRI). "Drinking Water -Physical and Chemical Specifications"; 5th revision. 2009.
5. Filho N, Santana AS, Cruz AG. Commercialization conditions and practices influence the microbiological quality of mineral waters. J Food Prot 2008; 71(6): 1253-1257.
6. Biscardi D, Monarca S, De Fusco R, Senatore F, Poli P, Buschini A, et al. Evaluation of the migration of mutagens/carcinogens from PET bottles in to mineral water by Tradescandia/ micronuclei test. Comet assay on leukocytesand GC/MS. Sci Total Environ 2003; 302(1-3): 101-108.
7. Strube A, Guth H, Buetter A. Identification of a medicinal off-flavour in mineralwater. Water Res 2009; 43(20): 5216-5224.
8. Diana A, Dimitra V. Alkylphenols and phthalates in bottled waters. J Hazard Mater. 2011; 185(1): 281-286.
9. Arfaeinia H, Nabipour I, Ostovar A, Asadgol Z, Abuee E, Keshtkar M, et al. Assessment of sediment quality based on acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in heavily industrialized area of Asaluyeh, Persian Gulf: concentrations, spatial distributions, and sediment bioavailability/ toxicity. Environ Sci Pollut Res 2016; 23(10): 1-20.
10. Keresztes S, Tatár E, Mihucz VG, Virág I, Majdik C, Záray G. Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. Science of the Total Environment 2009; 407(16): 4731-4735.
11. Wegelin M, Canonica S, Alder AC, Marazuela D, Suter MJF, Buchell THD, et al. Does sunlight change the material and content of polyethylene terephthalate (PET) bottles. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA 2001; 50(3): 125-133.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

12. Mutsuga M , Kawamura Y, Sugita-Konishi Y, Hara-Kudo Y, Takatori K, Tanamoto K. Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles. Food Addit Ontam 2006; 23(2): 212-218.
13. Speit G, Merk O. Evaluation of mutagenic effects of formaldehyde in vitro: Detection of crosslinks and mutations in mouse lymphoma cells. Mutagenesis 200; 17(3): 183-187.
14. Westerhoff P, Prapaipong P, Shock E, Hillaireau A. Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. Water Research 2008; 42(3): 551-556.
15. Nawrocki J, Dąbrowska A, Borcz A. Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland. Water Research 2002; 36(19): 4893-4901.
16. Keresztes S, Tatar E, Mihucz VG, Virag I, MaJdik C, Zaray G. Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. Science of the Total Environment 2009; 407(16): 4731-4735.
17. Butterman WC, Carlin JF. Mineral commodity profiles: Antimony. USA: U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey; 2004. p. 35.
18. Cheng X, Shi H, Adams C, Yinfa M. Assessment of metal contaminations leaching out from recycling plastic bottles upon treatments. Environ Sci Pollut Res 2010; 17(7): 1323-1330.
19. Gerald BL, Marin JA, Pope JF, Murini MW. Bottled water practices of Louisiana healthcare facilities. J Am Diet Assoc 2007; 107(8): S A68.
20. Welle F, Franz R. Migration of antimony from PET bottles into beverages: Determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared to literature data. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Asses 2010; 28(1): 115-126.
21. Shotyk W, Krachler M. Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) increases upon storage. Environ Sci Technol 2007; 41(5): 1560-1563.
22. Ahmad M, Bajahlan AS. Quality comparison of tap water vs. bottled water in the industrial city of Yanbu (Saudi Arabia). Environ Monit Assess 2009; 159(1-4): 1-14.
23. Soupioni MJ, Symeopoulos BD, Papaefthymiou HV. Determination of trace elements in bottled water in Greece by instrumental and radiochemical neutron activation analyses. J Radioanal Nucl Chem 2006; 268(3): 441-444.
24. Shotyk W, Krachler M, Chen B. Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. J Environ Monit 2009; 8(2): 288-292.
25. Stemmer KL. Pharmacology and toxicology of heavy metals: Antimony. Pharamacology and Therapeutics. Part A. 1976; 1(2): 157-160.
26. Schnorr TM, Steenland K, Thun MJ, Rinsky RA. Mortality in a cohort of antimony smelter workers. Am J Ind Med 1995; 27(5): 759-270.
27. JETRO. Specification and standards for food, food additives etc. under the food sanitation act. Japan External Trade Organisation (JETRO). 2010.
28. ISIRI. Number 6694, Institute of Standards and Industrial Research of Iran, "Water-Packaged (bottled) drinking waters- Specifications"; 1st Revision. 2002.
29. ISIRI. Number 1053. Institute of Standards and Industrial Research of Iran, "Drinking

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

Water-Physical and Chemical Specifications"; 5th revision.2009.

30. JananToma J, Othman MA. Determination of the trace metals in Bottled Water That Available in Erbil City, Iraq. Journal of Environmental Studies [JES] 2011; 6: 31-37.
31. Bach C, Dauchy X, Severin I, Munoz JF, Etienne S, Chagnon MC. Effect of sunlight exposure on the release of intentionally and/or non-intentionally added substances from polyethylene terphthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and in vitro toxicity. Food Chem 2014; 162: 63-71.
32. Miranzadeh MB. et al. Evaluation of Bacterial Quality and Trace Elements Concentrations in 25 Brands of Iranian Bottled Drinking Water. American-Eurasian J Agric & Environ Sci 2011; 11(3): 341-345.
33. Guart A, Bono-bly F, Borrell A, Lacorte S. Effect of bottling and storage on the migration of plastic constituents in Spanish bottled waters. Food Chem 2014; 156: 73-80.
34. Fan YY, Zheng JL, Ren JH, Luo J, Cui XY, Ma LQ. Effect of storage temperature and duration on release of antimony and bisphenol A from polyethylene terephthalate drinking water bottles of China. Environ Pollut 2014; 192: 113-120.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]