

# Сурьма в утренней чашке чая?

Последствия использования современных материалов не всегда можно предусмотреть...



За последние несколько лет изменились дизайн и форма чайных пакетиков, представленных на полках розничных магазинов. В частности, некоторые пакетики изготавливаются из пластика.

В пищевой промышленности полимер ПЭТ (полиэтилентерефталат) широко используется в упаковочных материалах, при этом для его производства используется сурьма (Sb). Последствия влияния сурьмы и её соединений

на здоровье человека и окружающую среду различны. Сурьма может быть как абсолютно безвредной, так и сильно токсичной примесью. Может ли сурьма загрязнять пищевые продукты?

Неразрушающий контроль с использованием ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Shimadzu IRAffinity-1S, оснащённый приставкой однократного НПВО Specac Quest) и рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Shimadzu EDX-8000 может дать

информацию о материале, из которого изготовлен чайный пакетик, и о количественном содержании сурьмы в нём. Кроме того, для высокочувствительного элементного анализа заваренного чая и чайных пакетиков применяют ИСР-спектрометр Shimadzu модели ICPE-9820 с генератором гидридов фирмы Elemental Scientific.

Установлено, что бумага при длительном погружении в горячую воду теряет свою функциональность и может разрушаться. Поэтому новое поколение чайных пакетиков изготавливают из пластика. Конечно, чайные пакетики до сих пор ещё изготавливают и из целлюлозы, но целесообразно ли использование каких-либо других материалов? Чтобы выяснить этот вопрос, были проанализированы разнообразные чайные пакетики.

## ИК-спектроскопия

Исследование такого рода объектов, как чайные пакетики, можно достаточно легко провести с помощью неразрушающего инфракрасного анализа. Специальная подготовка образца не требуется, необходимо лишь поместить материал на призму приставки однократного НПВО. Благодаря прижимному устройству достигается хорошее соприкосновение образца с призмой, а для его последующей идентификации выполняется измерение ИК-спектра.

Были проанализированы разнообразные чайные пакетики, причём полученный результат оказался неожиданным. При анализе небольшой выборки были выявлены абсолютно разные классы материалов чайных пакети-

тивов. Согласно измеренным спектрам, последние представляли собой чистый ПЭТ, целлюлозу плюс ПЭТ и почти 100% целлюлозу (без ПЭТ, нейлона или полипропилена) (рис. 1). ПЭТ зачастую используется либо в качестве покрытия для целлюлозы, либо как основной материал. Удивил исследователей и тот факт, что даже пакетики, которые на первый взгляд имели целлюлозную структуру, на самом деле были сделаны из ПЭТ. При этом, по-видимому, именно данный тип пластика является наиболее ходовым при производстве бутылок для безалкогольных напитков. В процессе синтеза ПЭТ в качестве катализатора применяется сурьма. Недавние исследования показывают, что сурьма присутствует в жидкостях, которые хранятся в ПЭТ-бутылках. Согласно Директиве Совета ЕС 98/83/ЕС жёстко контролируется содержание сурьмы в воде, предназначенной для потребления человеком. Предельно допустимая концентрация сурьмы в воде не должна превышать 5 мкг/л, при этом на безалкогольные напитки в бутылках данное правило не распространяется. Поэтому основной целью проведенного исследования была проверка того, используется или нет сурьма (в виде триоксида сурьмы) в качестве катализатора при производстве ПЭТ-волокон для чайных пакетиков.

## Неразрушающий элементный анализ

Для быстрого скрининга чайных пакетиков на предмет наличия сурьмы использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА). Оба метода анализа – ИК-спектроско-

пия и ЭДРФА – неразрушающие и позволяют анализировать поверхностный слой объектов. В зависимости от образцов, оба метода позволяют исследовать пробу на глубину порядка одного миллиметра, но иногда эта величина составляет всего лишь десятки микрон. ИК-спектроскопия обеспечивает получение информации о соединениях (тип материалов/соединений), а ЭДРФА предоставляет информацию о количественном элементном составе на уровне ppm, то есть в единицах мг/кг.

Проведённый рентгенофлуоресцентный анализ показал, что ПЭТ-пакетики чая содержат сурьму.

До анализа перед измерениями чай удаляли из пакетиков. Восемь пакетиков складывали один на другой для увеличения общей интенсивности аналитического сигнала. Перед началом анализов сложенные пакетики фиксировали в спектрометре с помощью ленты. После измерений в течение 3-х минут в образце помимо титана обнаружили небольшое (231 ppm) количество сурьмы (см. рисунок 2). Целлюлозные чайные пакетики обычно не содержат сурьму; однако пластиковые пакетики её содержат, поскольку в процессе их производства сурьма используется в качестве катализатора. Для энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров проблематично различать близкие органические соединения с одинаковым элементным составом. Од-

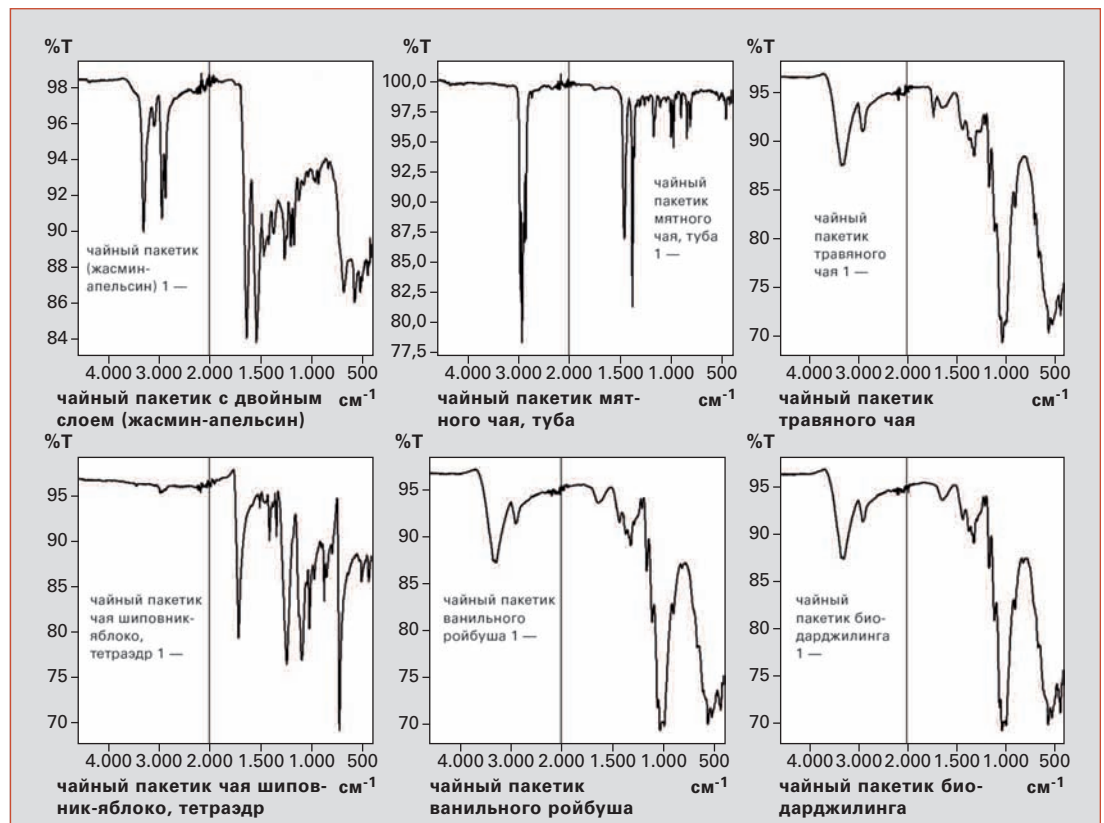


Рисунок 1: ИК-спектры чайных пакетиков, измеренные с помощью приставки НПВО с алмазной призмой, сверху (1-3, слева направо) и снизу (4-6, слева направо): 1 (чай жасмин-апельсин) – нейлон, 2 (мятный чай) – полипропилен, 3 (травяной чай) – целлюлоза плюс ПЭТ, 4 (чай шиповник-яблоко) – ПЭТ, 5 и 6 (ванильный роибуш и био-дарджилинг) – целлюлоза

нако совместная оценка результатов ИК-спектроскопии и ЭДРФА ясно показывает, что чайные пакетики изготовлены из ПЭТ (ИК) и содержат около 200 ppm сурьмы (ЭДРФА). С помощью ЭДРФА можно выполнять количественные измерения как с использованием, так и без использования стандартных образцов на уровне до единиц ppm. Но сравнивая раз-

личные методы анализа, нужно отметить, что пределы обнаружения и правильность методов АА- и ИСП-спектроскопии по-прежнему превосходят ЭДРФА. Большая правильность обычно связана с более сложной пробоподготовкой. Приоритет в выборе метода зависит от потребностей пользователя.

### Шедевр аналитических измерений

Обнаружение сурьмы в пакетиках с помощью ЭДРФА привело к следующему шагу: анализу заваренного чая. Для исследования водных растворов требуется более чувствительный метод анализа, которым является оптическая эмиссионная спектроскопия с индукционно связанной плазмой (ИСП-ОЭС). Пределы обнаружения ИСП-ОЭС находятся на уровне ppb [мкг/л] и ниже. Для определения сурьмы закономерно выбирают технику предварительной генерации гидридов. При использовании этой техники такие элементы в образце как ртуть,

мышьяк, селен, сурьма вступают в реакцию с раствором  $\text{NaBH}_4$ , образуя газообразные соединения (предварительная реакция). На следующей стадии газообразная фаза отделяется от оставшейся жидкости, и в дальнейшем происходит измерение только газовой фазы, содержащей гидриды элементов. В отличие от обычного прямого распыления образцов (при котором только 2-4% образца переходит в аэрозоль), использование техники генерации гидридов позволяет измерять почти 100% гидридообразующих элементов (газовая фаза после предварительной реакции).

Это обеспечивает более высокую чувствительность и, кроме того, позволяет отделить элементы от матрицы. Пакетик, чайный пакетик и рассыпной чай. Были выбраны три чайных пакетика, изготовленных из различных материалов. Чай был удален из пакетиков для того, чтобы оценить, из какого материала будет высвобождаться наибольшее количество сурьмы. ♦



Чайные пакетики в сравнении: целлюлозный без ПЭТ, нейлоновый или полипропиленовый с ПЭТ без целлюлозы

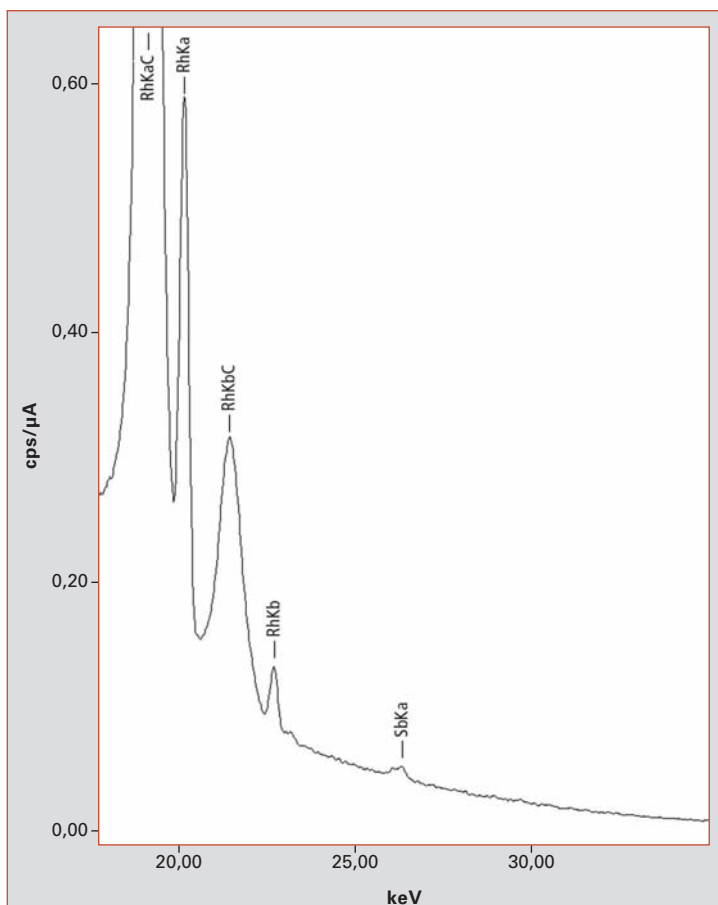


Рисунок 2: Фрагмент рентгеновского спектра с линиями Rh и Sb. Линии Rh представляют собой фон от рентгеновской трубки, имеющей родиевый анод. Сурьму (Sb) используют в производстве ПЭТ, но не применяют при изготовлении целлюлозы

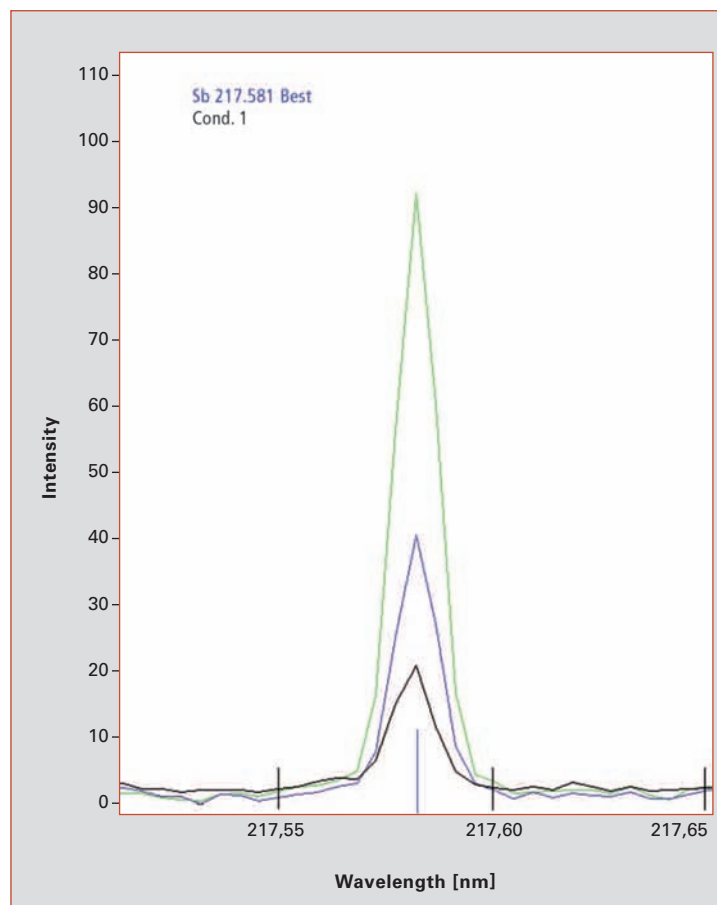


Рисунок 3: Профили линии сурьмы, полученные с помощью ИСП-спектрометра, для растворов с концентрацией сурьмы 5 мкг/л (голубой), 10 мкг/л (зелёный) и пятикратно разбавленного чая, изначально заваренного в пакетике из ПЭТ с тонкой структурой (чёрный)

После этого каждый образец заливали 200 мл кипящей водопроводной воды и заваривали в течение 5 минут. Было установлено, что вода, которой заваривали целлюлозный пакетик (со слоем ПЭТ), содержит  $1,8 \pm 0,5$  мкг/л сурьмы. Вода, которой заваривали другой пакетик (изготовленный из грубой ПЭТ-структуры), содержит  $2,8 \pm 0,3$  мкг/л сурьмы. Результаты показали, что в обоих случаях концентрация сурьмы находится в допустимых пределах, которые не были превышены, так как обычная водопроводная вода может содержать до 3 мкг/л сурьмы, а питьевая вода – до 5 мкг/л. Чайный пакетик, на 100 % изготовленный из целлюлозы, не исследовали. Последним изучали пакетик, изготовленный из ПЭТ с тонкой структурой. Из этого образца в воду перешло наибольшее количество сурьмы, которое составило  $8,4 \pm 0,8$  мкг/л после 5 минут заваривания, что значительно превышает максимальную

концентрацию, заданную Директивой Совета ЕС 98/83/ЕС. Причиной такой значительно более высокой концентрации является то, что образец изготовлен из «тонко структурированного» ПЭТ. Площадь поверхности этого материала значительно больше по сравнению с пакетиком из ПЭТ грубой структуры. Как следствие, из-за тонкой структуры площадь контакта материала с жидкостями сильно возрастает. Целлюлозный пакетик со слоем ПЭТ тоже имеет большую площадь поверхности, но количество ПЭТ в таком материале достаточно мало, поэтому экстракция сурьмы жидкостью ограничена. Поскольку тонкая структура ПЭТ оказалась важным фактором, дальнейшие эксперименты сосредоточились в этом направлении. Пакетик с чаем (шиповник и яблоко) был заварен при вышеуказанных условиях, при этом концентрация сурьмы в жидкости составила  $15,4 \pm 0,5$  мкг/л.

Различные компоненты в чае влияют на свойства поверхности пакетика так, что способствуют увеличению экстракции сурьмы в жидкость.

### Сурьма в самом чае?

Анализ показал, что в том же чае, заваренном без пакетика, концентрация сурьмы составляет только  $2,3 \pm 0,1$  мкг/л. Таким образом, чай является безопасным для потребления. Кроме того, в чае было проверено содержание других элементов, поскольку ИСП-ОЭС позволяет определять все длины волн одновременно. Было подтверждено отсутствие, например, мышьяка, ртути и селена. Были зарегистрированы только линии сурьмы (рисунок 3).

### Заключение

Показано, что последствия использования современных материалов не всегда можно пред-

усмотреть. Чайный пакетик из материала с высоким содержанием сурьмы и высокой степенью экстракции этого элемента в воду во время заваривания (до концентрации  $15,4 \pm 0,5$  мкг/л) внешне больше похож на целлюлозу (см. изображение), чем на пластик. Очевидно, что при его изготовлении была имитирована структура традиционно используемого целлюлозного пакетика. Использование ИК-спектроскопии, ЭДРФА и ИСП-ОЭС позволяет раскрыть и расследовать такие неприятные истории.

### Acknowledgements

Особая благодарность господину Альберт Ван Оуен (Carat) в выявлении сути в этом увлекательном исследовательском проекте