

بررسی میزان نشت آنتیموان از بطری‌های PET به داخل آب معدنی‌های استان فارس

مسعود نوشادی^۱

لیلا عبدالهی^۲

(دریافت ۹۲/۵/۱)

(پذیرش ۹۲/۷/۱)

چکیده

پلی اتیلن ترفتالات رایج‌ترین ماده مورد استفاده در ساخت بطری‌های نگهدارنده آب معدنی است. تری‌اکسید آنتیموان مصرف شده برای شکل‌گیری ظروف PET، ممکن است آب را با مواد تشکیل دهنده خود آلوده نماید. در این پژوهش، تأثیر زمان نگهداری (۱ تا ۸ هفته)، دمای نگهداری (۲۰- تا ۸۰ درجه سلسیوس)، pH (۶/۳ تا ۸/۳)، نور خورشید و اشعه UV بر میزان نشت آنتیموان از بطری‌های PET به داخل ۱۵ نوع آب معدنی موجود در استان فارس، با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی با کوره گرافیتی بررسی شد. میزان آنتیموان در هفته اول و دوم در همه نمونه‌ها پایین‌تر از حداکثر تراز آلودگی استاندارد ایران (۵ ppb) بود ولی در هفته چهارم در یک نمونه (نمونه A) و در هفته هشتم در ۳ نمونه (نمونه‌های F، A و J با غلظت‌های به ترتیب ۵/۴۸، ۵/۰۸ و ۵/۰۶ میکروگرم در لیتر) از حداکثر تراز آلودگی بیشتر شد. نور خورشید، اشعه UV، تغییر pH آب معدنی و نگهداری در دماهای ۲۰-، ۶۰ و ۸۰ درجه سلسیوس باعث شد میزان آنتیموان به بالاتر از حداکثر تراز آلودگی برسد. بنابراین قرار دادن بطری‌های آب معدنی در شرایط نامناسب محیطی باعث نشت آنتیموان به داخل آب شده و تهدیدی برای سلامتی مصرف‌کنندگان است.

واژه‌های کلیدی: آب بطری شده، آنتیموان، پلی اتیلن ترفتالات، نشت

Investigation of Antimony Leaching from Bottles (PET) into the Bottled Waters in Fars Province

M. Noshadi¹

L. Abodollahi²

(Received July, 23, 2013 Accepted Sep. 23, 2013)

Abstract

Polyethylene Terephthalate (PET) is the most common material used in manufacturing mineral water bottles. Antimony trioxide (Sb_2O_3) used to form the PET containers may pollute water with their ingredients. In this research, graphite furnace atomic absorption spectrometry was used to investigate the effects of storage time (1 to 8 weeks), storage temperature (-20 to 80 °C), pH (6.3 to 8.3), exposure to sunlight, and UV radiation on leaching antimony from PET bottles into the mineral water of 15 bottled water brands available in Fars Province. Concentrations of antimony in the first and second weeks were lower than the maximum standard limit (5 ppb) recommended by Iranian regulations. Antimony concentration in one sample (brand A) rose above the standard limit after four weeks and in 3 samples (brands A, F, and J with antimony concentrations of 5.48, 5.08, and 5.06 $\mu\text{g/L}$, respectively) exceeded the standard limit after 8 weeks. Sunlight, UV radiation, changes in pH, and storage at temperatures of -20 °C, 60 °C, and 80°C were also found to increase antimony concentrations to levels above the maximum standard limit. Clearly, storing bottled mineral water in ambient conditions may lead to the release of antimony into bottled water, which is a serious threat to public health.

Keywords: Bottled Waters, Antimony, Polyethylene Terphatalate, Leaching.

1. Assoc. Prof. of Water Eng., College of Agriculture, Shiraz University, Shiraz (Corresponding Author) (+98 71) 32286130
noshadi@shirazu.ac.ir

2. MSc Student of Environmental Eng., Shiraz University, Shiraz

۱- دانشیار بخش مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز (نویسنده مسئول)
noshadi@shirazu.ac.ir (۰۷۱) ۳۲۲۸۶۱۳۰

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشگاه شیراز

ترفتالات و اتیلن گلیکول با کاتالیزور آنتیموان، ژرمانیم یا تیتانیم است [۲۵]. کاتالیزور آنتیموان در ۹۰ درصد تولیدات ظروف PET استفاده می‌شود [۲۶ و ۲۷]. تری اکسید آنتیموان، یک ترکیب پایدار و یکی از با ارزش ترین شکل‌های اقتصادی آنتیموان بوده و به‌طور وسیعی به‌عنوان تأخیر کننده شعله استفاده می‌شود [۲۸]. این پودر سفید رنگ به‌میزان کمی در آب قابل حل بوده و به‌منظور فعالیت کاتالیزوری، رنگ و قیمت مناسب بهترین کاتالیزور پلیمرساز برای شکل‌گیری ظروف PET شناخته شده است [۴]. مهاجرت آنتیموان از PET به داخل آب به چندین فاکتور از جمله زمان نگهداری، دما، غلظت آنتیموان در پلیمر و میزان حلالیت آن در آب بستگی دارد [۱۰].

سازمان بهداشت جهانی^۲، آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده^۳، اتحادیه اروپا، ژاپن و برزیل، حداکثر تراز آلودگی آنتیموان در آب آشامیدنی را به ترتیب ۰.۲، ۰.۵، ۰.۶ و ۰.۵ میکروگرم در لیتر تعیین کرده‌اند [۲۶ و ۳۲]. در کشور ایران، حداکثر میزان مجاز آنتیموان در آب معدنی طبیعی ۵ میکروگرم در لیتر تعیین شده است [۱ و ۲].

آب‌های بسته‌بندی شده باید در جای خنک (کمتر از ۱۸ درجه سلسیوس) و دور از نور خورشید نگهداری شوند اما مصرف‌کنندگان در بیشتر مواقع این توصیه‌ها را رعایت نمی‌کنند [۷]. بر اساس تحقیقات انجام شده، در دمای معمولی میزان آنتیموان در آب بسته‌بندی شده کمتر از حداکثر میزان مجاز آن است ولی اگر بطری‌های آب در شرایط محیطی نامساعد مانند دمای بالا، تماس با نور خورشید و غیره قرار گیرند، آنتیموان به داخل آب نشت می‌کند [۲۹ و ۳۱]. این نتایج با توجه به اثرات سمی آنتیموان بر روی انسان، اهمیت ویژه‌ای دارد [۳۳]. آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده و اتحادیه اروپا، آنتیموان و ترکیبات آن را به‌عنوان آلاینده‌های خطرناک طبقه‌بندی کرده‌اند [۴]. در مسمومیت حاد با آنتیموان علائمی از قبیل معده درد، اسهال، عطش، دردهای ماهیچه‌ای، شوک، افزایش اوره خون و کم خونی دیده می‌شود [۳۴] و [۳۵]. دریافت مقادیر کم آنتیموان در طولانی مدت، باعث تحلیل رفتن ماهیچه‌های قلب شده و دریافت مقادیر بالای آن، ریسک ابتلا به سرطان‌های ریه، کبد و مجاری صفراوی را افزایش می‌دهد [۳۶ و ۳۷].

کیفیت و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب‌های معدنی، به‌طور گسترده‌ای در بسیاری از کشورها مورد بررسی قرار گرفته

مصرف آب بسته‌بندی شده (آب آشامیدنی و یا آب معدنی) از سال ۱۹۹۰ شروع شد و از آن زمان تاکنون در بیشتر کشورها و همچنین در کشور ایران، مصرف آن علی‌رغم هزینه‌ای که برای خانواده‌ها به همراه دارد، با رشد روزافزون روبرو است [۳-۱]. در کشورهای صنعتی، احتمال وجود ترکیبات جانبی گندزایی در آب، مهم‌ترین علت گرایش مردم به مصرف آب بسته‌بندی شده است و در کشورهای در حال توسعه نیز مهم‌ترین علت مصرف این آب‌ها، پیشگیری از ابتلا به بیماری‌های ناشی از آب آلوده است [۴].

آب‌های بسته‌بندی شده در مراحل مختلف فرایند تولید اعم از تأمین مواد اولیه، نگهداری و توزیع می‌توانند آلوده شوند [۳]. این آلودگی شامل آلودگی آب در منبع، طی فرایند پرکردن بطری و یا ناشی از ترکیبات آلی که تحت شرایط نامناسب نگهداری تشکیل می‌شود، است [۵، ۶ و ۷].

مواد به‌کار رفته در ساخت بطری‌هایی که برای نگهداری این آب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، از کشور به کشور دیگر متفاوت است، اما بیشترین ماده مورد استفاده، پلی‌اتیلن ترفتالات^۱ است [۸]. با توجه به مقاومت بالای بطری‌های PET در برابر شکستگی، دما، نفوذ گازها و همچنین دارا بودن وزن کم، شفافیت و قیمت کمتر نسبت به سایر مواد بسته‌بندی همچون شیشه و فلز، تولید این بطری‌ها کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است [۹ و ۱۰]. با وجود این ویژگی‌ها، بطری‌های PET مانند دیگر ظروف پلاستیکی ممکن است آب را با مواد تشکیل دهنده خود آلوده نماید که حتی برخی از این ترکیبات ممکن است موتاژنیک یا سرطان‌زا باشند [۱۴-۱۰].

منشا موادی که احتمال مهاجرت آنها از ظروف PET به داخل آب وجود دارد شامل افزودنی‌های پلیمر، کاتالیزورها، محصولات تجزیه، ترکیبات جانبی پلیمریزاسیون، مونومرها و یا ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه است. برخی مطالعات وجود مقادیر متغیری از استالید، فرمالدئید، استون و آنتیموان را در برخی از نمونه آب‌های بسته‌بندی شده در بطری‌های PET نشان داده‌اند [۳۱-۱۵]. بر اساس تحقیقات صورت گرفته، بطری‌های ساخته شده از PET معمولاً حاوی صدها میلی‌گرم آنتیموان در هر کیلوگرم پلاستیک خود هستند، در حالی که فراوانی آنتیموان در سنگ‌های کریستال ۰/۵ میلی‌گرم در هر کیلوگرم سنگ بوده و در آب‌های زیرزمینی دست نخورده کمتر از ۰/۰۰۲ ppb است. به‌عبارت دیگر، دلیل وجود صدها نانوگرم در لیتر آنتیموان در آب‌های بطری شده، نشت آن از ظروف PET است [۸].

رایج‌ترین فرایند تولید PET، شامل پلیمریزاسیون دی متیل

² World Health Organization (WHO)

³ United States Environmental Protection Agency (USEPA)

¹ Polyethylene Terphthalate (PET)

است. میسوند و همکاران در سال ۱۹۹۹، ۵۶ مارک آب معدنی بسته بندی شده از سراسر اروپا را به طور تصادفی انتخاب کرده و مورد بررسی قرار دادند. میانگین غلظت آنتیموان در نمونه‌ها ۰/۱۷ ppb بود [۳۸]. دابکا و همکاران در سال ۲۰۰۲، ۴۲ مارک آب معدنی کشور کانادا را مورد آزمایش قرار دادند. به طور میانگین میزان آنتیموان در آب معدنی ۰/۳۲ ppb، در آب چشمه ۰/۳ ppb، در آب مقطر ۰/۱۷ ppb، در آب قلیایی ۰/۲۹ ppb و در آب لوله کشی ۰/۱۷ ppb گزارش شد [۳۹]. روسبورگ و همکاران در سال ۲۰۰۵، ۴۸ مارک آب بسته بندی شده کشور سوئد را خریداری و پس از آزمایش، میزان آنتیموان را در آنها بین ۰/۰۰۱-۰/۸ ppb اعلام کردند [۴۰]. سوپونی و همکاران در سال ۲۰۰۵، نیز ۴ مارک آب بسته بندی شده کشور یونان را بررسی کرده و میزان آنتیموان آنها را بین ۰/۰۰۵-۰/۰۶ ppb گزارش کردند [۴۱]. شوتیک و همکاران در سال ۲۰۰۶، ۱۵ مارک آب از کانادا و ۴۸ مارک از اروپا را بررسی کردند. میزان آنتیموان در نمونه‌های کشور کانادا بین ۰/۳۸-۰/۱۱ ppb و در نمونه‌های اروپا به طور میانگین ۰/۳۴ ppb بود. آنها همچنین اعلام کردند غلظت آنتیموان در بطری‌های از جنس پلی پروپیلن^۱ به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از بطری‌های PET است. میزان آنتیموان در ۳ مارک آب معدنی که به مدت ۳ ماه در دمای اتاق نگهداری شد از ۰/۳۶ ppb به ۰/۶۳ ppb افزایش یافته بود [۲۹]. شوتیک و کراچلر در سال ۲۰۰۷، ۱۳۲ مارک آب معدنی از ۲۸ کشور مختلف را انتخاب کرده و نمونه‌ها را به مدت ۶ ماه در دمای اتاق نگهداری کردند. سرعت افزایش میزان آنتیموان در این نمونه‌ها متفاوت بود. میانگین افزایش غلظت آنتیموان در آب‌های کانادا ۱۹ درصد و در نمونه‌های اروپا به ۹۰ درصد رسید [۳۱]. وسترهاف و همکاران در سال ۲۰۰۸، آبهای بسته بندی شده در منطقه آریزونا واقع در جنوب غربی ایالات متحده را مورد مطالعه قرار دادند. تأثیر دمای نگهداری (۲۲ تا ۸۵ درجه سلسیوس)، pH (۶/۳ تا ۸/۳) و نور خورشید بر میزان نشت آنتیموان از بطری‌های PET به داخل آب مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، در ابتدا میانگین غلظت آنتیموان در ۹ مارک آب بطری شده ۰/۱۱۶±۰/۱۹۵ ppb بود و سپس در نمونه‌هایی که به مدت سه ماه در دمای ۲۲ درجه سلسیوس نگهداری شدند، این میزان به ۰/۱۶۰±۰/۲۲۶ ppb افزایش یافت.

افزایش دمای نگهداری نیز منجر به افزایش سرعت نشت آنتیموان از بطری به داخل آب می‌شود [۲۶]. کرزت و همکاران در سال ۲۰۰۹، ۱۰ مارک آب معدنی کربناته و غیرکربناته از کشور مجارستان را بررسی کردند. میانگین میزان آنتیموان در آب‌های

¹ Polypropylene(PP)

غیرکربناته ۰/۱۶±۰/۲۶ ppb و در آب‌های کربناته ۰/۲۲±۰/۴ ppb بود. بعد از ۳ روز نگهداری در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، میزان آنتیموان به ۲ ppb رسید [۸]. شوتیک و کراچلر در سال ۲۰۰۹، ۲۳ عنصر را در ۱۳۲ مارک آب بسته بندی شده از ۲۸ کشور مختلف بررسی کردند. بر اساس این تحقیقات میزان فلزات کمیاب در اکثر نمونه‌ها کمتر از میزان رهنمود بود ولی میزان آنتیموان بین ۰/۰۰۱-۲/۵۷ ppb یعنی در حدود ۲ برابر میزان طبیعی آنتیموان در منابع آبی بود و این گونه نتیجه گیری شد که این میزان به دلیل نشت آنتیموان از بطری‌های PET بوده است [۴۲]. ریمان و همکاران در سال ۲۰۱۰، ۲۹۴ نمونه آب بسته بندی شده در اروپا را مورد آزمایش قرار دادند. از هر نمونه یکی در ظروف PET و دیگری در ظرف شیشه‌ای قرار داشت. میانگین میزان آنتیموان در ظروف PET، ۰/۳۳ ppb و در ظروف شیشه‌ای ۰/۰۲ ppb بود [۴۳]. آندرا و همکاران در سال ۲۰۱۲، در ایالات متحده آمریکا، به منظور بررسی تأثیر نوع بطری و همچنین ماهیت آب و زمان نگهداری بر روی میزان نشت آنتیموان، تحقیقاتی را انجام دادند. در پژوهش یاد شده، انواع مختلف بطری‌های پلاستیکی شامل پلی اتیلن ترفتالات، پلی اتیلین با چگالی بالا^۲، پلی استایرن^۳ و پلی کربنات^۴ و انواع نمونه آب از نوع غیرکربناته^۵، کربناته^۶ و غیرکربناته غنی شده^۷ انتخاب شدند. نمونه‌ها در دمای اتاق یعنی ۲۳ درجه سلسیوس و شرایط ۱۲ ساعت روشنایی و ۱۲ ساعت تاریکی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که آب‌های نگهداری شده در ظروف PET نسبت به ظروف پلی استایرن، پلی اتیلین با چگالی بالا و پلی کربنات، میزان نشت بیشتری داشتند. کمترین و بیشترین میزان آنتیموان نشت کرده به ترتیب مربوط به آب‌های غیرکربناته و آب‌های غیرکربناته غنی شده بود [۴۴]. علی محمدی و همکاران در سال ۱۳۹۱، نشت آنتیموان و کبالت از ظروف PET به آب را در شرایط مختلف دمایی (۴۰، ۶۵، ۸۰ درجه سلسیوس) بررسی کردند و نتیجه گرفتند که در دماهای ۶۵ و ۸۰ درجه سلسیوس میزان آنتیموان در آب بیش از حد مجاز است [۴۵].

این پژوهش با هدف اندازه گیری و تعیین غلظت آنتیموان در آب‌های معدنی استان فارس که در سطح شهر شیراز به فروش می‌رسد، انجام شد و تأثیر زمان نگهداری (۱ تا ۸ هفته)، دمای نگهداری (۲۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس)، pH (۶/۳ تا ۸/۳)، تابش

² High-density polyethylene (HDPE)

³ Polystyrene (PS)

⁴ Poly Carbonate (PC)

⁵ Non-Carbonated (NCR)

⁶ Carbonated (CR)

⁷ Non-Carbonated and enriched (NCRE)

نور خورشید و اشعه UV بر میزان نشت آنتیموان از بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات به داخل آب معدنی مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

برای انجام آزمایش‌ها، باید نمونه‌هایی تهیه می‌شد که حداقل زمان ممکن از تاریخ تولید آنها گذشته باشد و همچنین از زمان تولید تا خریداری، در شرایط مناسب محیطی نگهداری شده باشند. بنابراین با مراجعه به مراکز پخش اولیه هر مارک آب معدنی، نمونه‌هایی با تاریخ تولید کمتر از سه روز خریداری شد. تمام نمونه‌ها از نوع آب معدنی طبیعی بدون گاز بوده و در بطری‌هایی از جنس پلی‌اتیلن ترفتالات بسته‌بندی شده بودند. در این تحقیق تأثیر زمان نگهداری در میزان نشت آنتیموان، بر روی ۱۵ مارک و تأثیر pH، دما، نور خورشید و اشعه UV، بر روی ۲ مارک آب معدنی که بیشترین فروش را در شهر شیراز داشتند (مارک‌های A و D)، بررسی شد. به دلیل احتمال تأثیر نسبت سطح به حجم بطری، در میزان نشت آنتیموان، همه نمونه‌ها در بطری‌هایی با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر خریداری شدند. پس از خریداری هر مارک، نمونه بلافاصله به آزمایشگاه منتقل شده و با توجه به تاریخ تولید آن، برای انجام آزمایش‌های مربوطه، برنامه‌ریزی صورت گرفت.

۲-۱- بررسی تأثیر زمان نگهداری

به منظور بررسی تأثیر زمان نگهداری در میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب، نمونه‌های مورد نظر در اتاقی با دمای ۲۴ درجه سلسیوس به دور از تابش نور خورشید نگهداری شده و سپس در هفته اول، دوم، چهارم و هشتم پس از تولید، میزان آنتیموان اندازه‌گیری شد.

۲-۲- بررسی تأثیر دما و نور خورشید

به منظور بررسی تأثیر دما بر میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب، محدوده دمایی از ۲۰- تا ۸۰ درجه سلسیوس، در نظر گرفته شد و برای آزمایش‌های مربوطه به تأثیر نور خورشید، از پشت بام آزمایشگاه استفاده شد. برای این منظور، از هر کدام از مارک‌های A و D، ۷ بطری به مدت یک هفته در شرایط دمایی متفاوتی قرار داده شد. بطری اول در فریزر با دمای ۲۰- درجه سلسیوس، بطری دوم در یخچال با دمای ۵ درجه سلسیوس، بطری سوم به عنوان نمونه شاهد در اتاق با دمای ۲۴ درجه سلسیوس، بطری چهارم در انکوباتور با دمای ۴۰ درجه سلسیوس، بطری پنجم در انکوباتور با دمای ۵۰ درجه سلسیوس، بطری ششم در انکوباتور با دمای ۸۰ درجه سلسیوس و بطری هفتم پس از برداشتن برچسب، بر روی پشت بام آزمایشگاه در مجاورت نور خورشید قرار گرفت. پس از

طی این مدت زمان، میزان آنتیموان هر بطری آزمایش شد.

۲-۳- بررسی تأثیر pH و اشعه UV

در بسیاری از شهرهای ایران از جمله در شیراز از بطری‌های آب معدنی برای نگهداری سایر مایعات به جز آب مانند آب لیمو، آب غوره و غیره نیز استفاده می‌شود. به همین دلیل برای بررسی اثرات نگهداری این مایعات در نشت آنتیموان، pH‌های مختلف آزمایش شدند.

ضد عفونی به روش UV یک روش غیر شیمیایی است که به طور روز افزونی استفاده می‌شود. اشعه UV باعث تعداد زیادی فعل و انفعالات شیمیایی می‌شود که این خاصیت در موج‌های کوتاه UV شدیدتر است. مواد پلیمری صنعتی مانند PET توسط انواع تابش‌های فرا بنفش می‌تواند تخریب شده و باعث واکنش با مواد موجود در ظرف شود.

به منظور بررسی تأثیر pH و اشعه UV، بر میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب، ۳ سطح pH در نظر گرفته شد. در ابتدا میزان pH در دو مارک A و D به وسیله دستگاه pH متر اندازه‌گیری شد. میزان pH در مارک A و D به ترتیب ۷/۳ و ۸ بود. سپس با استفاده از اسید هیدروکلریک و نیترات سدیم، pH نمونه‌ها به ۶/۳، ۷/۳ و ۸/۳ تغییر داده شد. ۱۵ بطری از مارک‌های A و D برداشته و در یک ماتریس ۵ × ۳ نمونه‌ها گروه‌بندی شده و در شرایط مختلفی قرار داده شدند. pH در ۵ بطری به ۶/۳، در ۵ بطری دیگر به ۷/۳ و در ۵ بطری دیگر به ۸/۳ رسانده شد. از هر ۵ سری بطری، بطری اول به عنوان نمونه شاهد به مدت ۷۲ ساعت در اتاق در دمای ۲۴ درجه سلسیوس، بطری دوم به مدت ۷۲ ساعت در فریزر با دمای ۲۰- درجه سلسیوس، بطری سوم به مدت ۷۲ ساعت در انکوباتور با دمای ۸۰ درجه سلسیوس، بطری چهارم پس از برداشتن برچسب آن، به مدت ۷۲ ساعت در پشت بام آزمایشگاه در مقابل نور خورشید و بطری پنجم در اتاقی به مدت ۶ ساعت در مقابل یک لامپ اشعه UV با طول موج ۲۵۴ نانومتر قرار داده شدند.

پس از طی این مدت زمان، میزان آنتیموان هر بطری اندازه‌گیری شد. معمولاً دو نوع لامپ UV استفاده می‌شود: (۱) لامپ‌های کم فشار (LP)، (۲) لامپ‌های با فشار متوسط (MP). لامپ‌های کم فشار منوکروماتیک بوده و در طول موج ۲۵۴ نانومتر کار می‌کنند و لامپ‌های با فشار متوسط پلی کروماتیک بوده و در طول موج‌های بین ۴۰۰- ۱۸۵ نانومتر کار می‌کنند. معمولاً اگر غلظت جامدات معلق در آب زیاد باشد از لامپ‌های MP استفاده می‌شود. در این تحقیق به دلیل ناچیز بودن جامدات معلق، از لامپ LP استفاده شد.

هرچه طول موج اشعه کوتاه‌تر باشد، انرژی آن بیشتر خواهد

منحنی واسنجی تهیه شد. بر روی هر نمونه، سه تکرار در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج بررسی تأثیر زمان نگهداری

مقادیر آنتیموان اندازه‌گیری شده در هفته اول، دوم، چهارم و هشتم پس از تولید در نمونه‌های مورد بررسی که در اتاقی با دمای ۲۴ درجه سلسیوس نگهداری شده بودند، در جدول ۱ و شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس این نتایج در هفته اول، دوم، چهارم و هشتم، حداکثر غلظت آنتیموان به ترتیب در آب معدنی‌های (F) ۴/۷ و (A) ۴/۸۵ ppb، (A) ۵/۰۹ و (A) ۵/۴۸ ppb و حداقل غلظت آنتیموان به ترتیب در آب معدنی‌های (J) ۱/۵، (H) ۲/۴، (H) ۳/۲ و (B) ۳/۵۳ ppb بوده است. طبق جدول ۱ و شکل ۱ در کلیه آب معدنی‌ها با گذشت زمان، غلظت آنتیموان در آب افزایش یافت. بیشترین و کمترین افزایش در هفته هشتم نسبت به هفته اول به ترتیب ۲۳۷/۵ درصد (مارک J) و ۳/۵ درصد (مارک B) بود. در مارک‌های A, H, G, I, J, K, L, M, N و O افزایش غلظت آنتیموان در هفته هشتم نسبت به هفته اول در سطح ۵ درصد معنی دار بود. در هفته‌های چهارم و هشتم، میزان آنتیموان در آب معدنی A و در هفته هشتم در آب معدنی‌های A حداکثر تراز آلودگی استاندارد ایران (۵ ppb) رسید.

بود. بنابراین برای افزایش روند انجام واکنش بطری با آب معدنی درون آن و در نتیجه افزایش سرعت نشت آنتیموان از ظرف به داخل آب، نمونه‌ها به مدت ۶ ساعت در مقابل لامپ اشعه با طول موج ۲۵۴ نانومتر قرار داده شدند.

۲-۴- روش کار

معمولاً غلظت آنتیموان در نمونه‌های آب معدنی بسیار ناچیز است، بنابراین روش‌های آنالیز با دقت بالا از جمله روش اسپکترومتری جرمی پلاسمای جفت شده القایی^۱ و یا اسپکترومتری جذب اتمی با کوره گرافیتی^۲ باید مورد استفاده قرار گیرد [۳۷]. در این پژوهش غلظت آنتیموان نمونه‌ها طبق استاندارد شماره B3113 کتاب استاندارد متد، توسط دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی با کوره گرافیتی مدل آوانتا^۳ P ساخت شرکت GBC از کشور استرالیا در طول موج ۲۱۷/۶ نانومتر اندازه‌گیری شد. دقت اندازه‌گیری دستگاه ۰/۰۱ PPb بود. ابتدا محلول استاندارد آنتیموان با غلظت ۱۰۰ تهیه و به دستگاه داده شد. پس از انجام تنظیمات نرم‌افزاری دستگاه به‌طور خودکار از این محلول، محلول‌های استاندارد ۵، ۱۰ و ۲۰ میکروگرم در لیتر ساخته و میزان جذب اندازه‌گیری شد و

¹ Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

² Graphitfurnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS)

³ Avanta P

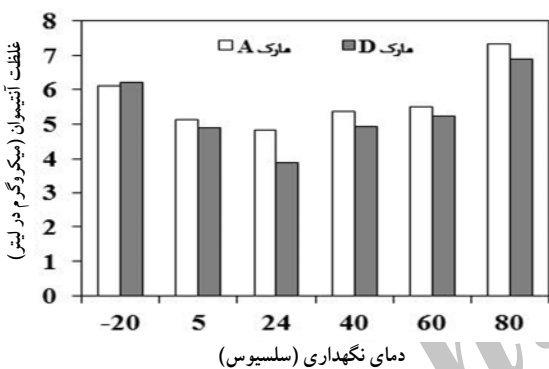
جدول ۱- میزان آنتیموان در طی ۸ هفته و درصد افزایش آن نسبت به هفته اول در نمونه‌های مورد آزمایش

مارک آب معدنی	غلظت آنتیموان (ppb)						
	هفته اول	هفته دوم	هفته چهارم	هفته هشتم	هفته دوم نسبت به هفته اول	هفته چهارم نسبت به هفته اول	هفته هشتم نسبت به هفته اول
A	۳/۰۹ ^{cde}	۴/۸۵ ^a	۵/۰۹ ^a	۵/۴۸ ^a	۵۷	۶۴/۷	۷۷/۴
B	۳/۴۱ ^{bcd}	۲/۶۵ ^{de}	۳/۲۴ ^{de}	۳/۵۳ ^b	-۲۲	-۵	۳/۵
C	۳/۸۲ ^{abc}	۴/۲۱ ^a	۴/۴۴ ^{bc}	۴/۶۲ ^{ab}	۷/۹	۱۶/۲	۲۱
D	۳/۷۱ ^{abc}	۳/۸۹ ^b	۴/۳۰ ^{bcde}	۴/۸۶ ^a	۴/۹	۱۶	۳۱
E	۳/۷۰ ^{ab}	۳/۴۵ ^{bcd}	۳/۷۰ ^{cde}	۴/۷۰ ^{ab}	-۶/۸	۰	۲۷
F	۴/۷ ^a	۴/۸۳ ^a	۴/۹۶ ^b	۵/۰۸۰ ^a	۲/۸	۵/۵	۸/۱
G	۲/۳ ^{efg}	۳/۱۵ ^{bcde}	۳/۹۵ ^{bcde}	۴/۶۱ ^{ab}	۳۷	۷۱/۸	۱۰۲/۷
H	۲/۳ ^{efg}	۲/۴ ^e	۳/۲ ^e	۴/۳۸ ^{ab}	۴/۵	۳۹/۱	۹۰/۴
I	۱/۵۹ ^{fg}	۲/۹۵ ^{cde}	۴/۱۵ ^{bcde}	۴/۹۶ ^a	۸۵/۵	۱۶۱	۲۱۲/۱
J	۱/۵ ^g	۳/۴۳ ^{bcd}	۴/۸۳ ^{bc}	۵/۰۶۳ ^a	۱۲۹	۲۲۲	۲۳۷/۵
K	۲/۱ ^{efg}	۳/۲ ^{bcde}	۴/۳۷۱ ^{bcd}	۴/۵۵۲ ^{ab}	۵۲/۵	۱۰۸/۱	۱۱۶/۸
L	۲/۳ ^{efg}	۲/۹ ^{cde}	۳/۷۲۰ ^{cde}	۴/۲۸۶ ^{ab}	۲۶	۶۱/۸	۸۶/۴
M	۲ ^{fg}	۳/۷ ^{bc}	۴/۷۶۳ ^{bc}	۴/۹۰۶ ^a	۸۵	۱۳۸/۱	۱۴۵/۳
N	۲/۵ ^{def}	۲/۶۵ ^{de}	۳/۸۵ ^{bcde}	۴/۳۸ ^{ab}	۶	۵۴	۷۵/۲
O	۱/۷ ^{fg}	۳/۲۱ ^{bcde}	۴/۲۸ ^{bcde}	۴/۵۳۷ ^{ab}	۸۹	۱۵۱/۸	۱۶۷

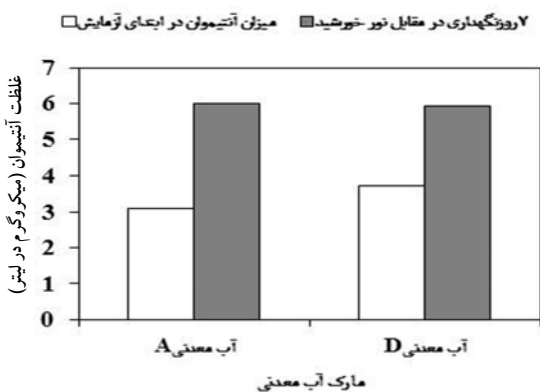
بود (شکل ۳). میزان آنتیموان در هر دو مارک به بالاتر از حداکثر تراز آلودگی بر اساس استاندارد ایران (۵ ppb) رسید.

۳-۳- تأثیر pH و اشعه UV

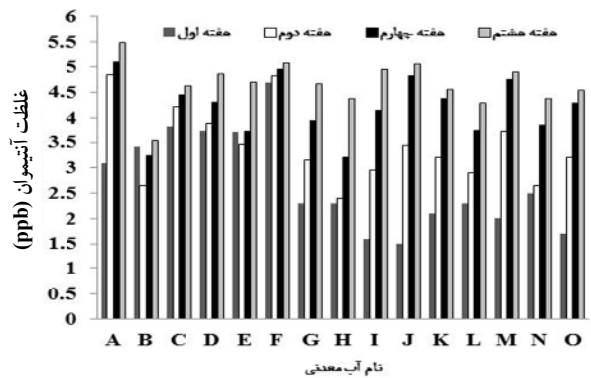
نتایج آزمایش‌های مربوط به بررسی تأثیر pH، دما و اشعه UV بر میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب معدنی مارک A و D در جدول‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. در pH برابر ۶/۳، ۷/۳ و ۸/۳ در هر دو مارک A و D، حداکثر غلظت آنتیموان در ۸۰ درجه سلسیوس وجود داشت که برای مارک A به ترتیب ۵/۴۸، ۶/۸۹ و ۶/۲۶ میکروگرم در لیتر و برای مارک D به ترتیب ۷/۳۱، ۶/۲۶ و ۶/۸۵ میکروگرم در لیتر بود. این مقادیر در کلیه مقادیر pH و برای هر دو مارک A و D نسبت به غلظت آنتیموان در درجه حرارت ۲۴ درجه سلسیوس در سطح ۵ درصد معنی دار بود. در مارک A با تغییر pH در شرایط مختلف به جز ۲۴ درجه سلسیوس تغییر معنی داری در سطح ۵ درصد در غلظت آنتیموان رخ نداد ولی در ۲۴ درجه سلسیوس با تغییر pH از ۶/۳ به ۷/۳، غلظت به طور معنی داری از ۵/۱۷۰ به ۳/۶۷ میکروگرم در لیتر کاهش یافت. در



شکل ۲- مقایسه نتایج تاثیر دما در دو مارک A و D



شکل ۳- بررسی تأثیر نور خورشید در میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب معدنی A و D



شکل ۱- تغییرات غلظت آنتیموان در آب‌های معدنی مختلف در طول دوره اندازه‌گیری

۳-۲- نتایج بررسی تأثیر دما و نور خورشید

نتایج آزمایش‌ها مربوط به بررسی تأثیر دما و نور خورشید بر میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب در آب معدنی مارک A و D در جدول ۲ و شکل ۲ نشان داده شده است. بیشترین درصد افزایش میزان نشت آنتیموان، ۱۳۷/۵ درصد و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و در مارک A رخ داد. کمترین درصد افزایش میزان آنتیموان، ۵۷ درصد و در دمای ۲۴ درجه سلسیوس و مربوط به نمونه شاهد بود (جدول ۲). افزایش غلظت آنتیموان در دمای ۲۰- و ۸۰ درجه سلسیوس و همچنین در مقابل نور خورشید در هر دو مارک A و D در سطح ۵ درصد معنی دار بود. میزان آنتیموان پس از یک هفته نگهداری در فریزر (با دمای ۲۰- درجه سلسیوس)، یخچال (با دمای ۵ درجه سلسیوس)، انکوباتور (با دمای ۴۰ درجه سلسیوس)، انکوباتور (با دمای ۶۰ درجه سلسیوس) و انکوباتور (با دمای ۸۰ درجه سلسیوس)، به بالاتر از حداکثر تراز آلودگی بر اساس استاندارد ایران (۵ ppb) رسید. در آب معدنی مارک D نیز مانند مارک A، بیشترین درصد افزایش میزان نشت آنتیموان (۸۵/۳ درصد) در دمای ۸۰ درجه سلسیوس رخ داد. کمترین درصد افزایش میزان آنتیموان (۵/۱ درصد) در دمای ۲۴ درجه سلسیوس و مربوط به نمونه شاهد بود. میزان آنتیموان پس از یک هفته نگهداری در فریزر (با دمای ۲۰- درجه سلسیوس)، انکوباتور (با دمای ۶۰ درجه سلسیوس) و انکوباتور (با دمای ۸۰ درجه سلسیوس)، به بالاتر از حداکثر تراز آلودگی بر اساس استاندارد ایران (۵ ppb) رسید. قرار دادن بطری آب معدنی در مقابل نور خورشید در هر دو مارک A و D در طی یک هفته، منجر به افزایش میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب شد ولی درصد میزان این افزایش در آب معدنی A بیشتر از آب معدنی D

جدول ۲- نتایج تأثیر دما و نور خورشید بر میزان نشت آنتیموان در آب معدنی‌های مارک A و D

نام بطری	شرایط نگهداری	مدت زمان نگهداری (روز)	غلظت آنتیموان (ppb)		درصد افزایش آنتیموان نسبت به غلظت اولیه
			مارک A	مارک D	
بطری اول	فریزر ۲۰- درجه سلسیوس	۷	۶/۱۲۵ ^b	۶/۲۲۳ ^{ab}	مارک A: ۹۸/۲ مارک D: ۶۷/۷
بطری دوم	یخچال ۵ درجه سلسیوس	۷	۵/۱۵ ^{bc}	۴/۸۹۲ ^{bc}	مارک A: ۶۶/۷ مارک D: ۳۱/۹
بطری سوم	اتاق ۲۴ درجه سلسیوس (نمونه شاهد)	۷	۴/۸۵ ^c	۳/۸۹۸ ^c	مارک A: ۵۷ مارک D: ۵/۱
بطری چهارم	انکوباتور ۴۰ درجه سلسیوس	۷	۵/۳۸۰ ^{bc}	۴/۹۳۰ ^{bc}	مارک A: ۷۴/۱ مارک D: ۳۲/۹
بطری پنجم	انکوباتور ۶۰ درجه سلسیوس	۷	۵/۵۱ ^{bc}	۵/۲۴۴ ^{bc}	مارک A: ۷۸/۳ مارک D: ۴۱/۳
بطری ششم	انکوباتور ۸۰ درجه سلسیوس	۷	۷/۳۳۸ ^a	۶/۸۷۶ ^a	مارک A: ۱۳۷/۵ مارک D: ۸۵/۳
بطری هفتم	پشت بام مقابل نور خورشید	۷	۶/۰۱۲ ^b	۵/۹۴۱ ^{ab}	مارک A: ۹۴/۶ مارک D: ۶۰/۱

جدول ۳- بررسی تأثیر pH و اشعه UV بر میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب معدنی مارک A و D

شرایط نگهداری	مدت زمان نگهداری (ساعت)	غلظت آنتیموان در پایان آزمایش (ppb)					
		آب معدنی مارک A			آب معدنی مارک D		
		۷/۳	۸/۳	۶/۳	۷/۳	۸/۳	۶/۳
دمای ۲۴ درجه سلسیوس	۷۲	۵/۱۷۱ ^b	۳/۶۷۱ ^c	۴/۸۹۵ ^b	۵/۰۱۲ ^c	۳/۸۵۱ ^c	۴/۲۱۸ ^a
دمای ۲۰ - درجه سلسیوس	۷۲	۵/۱۵۶ ^b	۴/۸۳۱ ^b	۴/۹۵۰ ^b	۷/۴۰۵ ^a	۵/۱۶۳ ^{ab}	۶/۵۳۵ ^a
دمای ۸۰ درجه سلسیوس	۷۲	۶/۸۹۱ ^a	۵/۴۸۳ ^a	۶/۲۶۲ ^a	۷/۳۰۶ ^a	۶/۲۵۶ ^a	۶/۸۵۳ ^{ab}
پشت بام، مقابل نور خورشید	۷۲	۵/۸۴۰ ^{ab}	۴/۷۴۱ ^b	۵/۱۰۶ ^b	۶/۹۶۳ ^a	۵/۱۷۷ ^{ab}	۶/۱۴۴ ^b
مقابل لامپ اشعه UV با طول موج ۲۵۴ نانومتر	۶	۵/۳۶۶ ^b	۴/۲۵ ^{bc}	۴/۹۲۲ ^b	۶/۱۱۶ ^b	۴/۵۱۰ ^{bc}	۵/۲۰۶ ^c

جدول ۴- تأثیر pH و دما در افزایش غلظت آنتیموان

نام آب معدنی	شرایط نگهداری	درصد افزایش میزان آنتیموان در آب معدنی نسبت به غلظت اولیه									
		مارک A					مارک D				
		۲۴°C	-۲۰°C	۸۰°C	نور خورشید	اشعه UV	۲۴°C	-۲۰°C	۸۰°C	نور خورشید	اشعه UV
pH	۶/۳	۶۷/۳	۶۶/۹	۱۲۳	۸۹	۷۳/۷	۳۵/۱	۹۹/۶	۹۶/۶	۸۷/۷	۶۴/۹
	۷/۳	۱۸/۸	۵۶/۳	۷۷/۴	۵۳	۳۵/۵	۳/۸	۳۹/۲	۶۸/۶	۳۹/۵	۲۱/۶
	۸/۳	۵۸/۴	۶۰/۲	۱۰۲/۷	۶۵/۲	۵۹/۳	۱۳/۷	۷۶/۱	۸۴/۷	۶۵/۶	۴۰/۳

در آب معدنی A بیشتر از آب معدنی D بود (جدول ۴). تغییر pH و نگهداری بطری آب به مدت ۷۲ ساعت روی پشت بام در مقابل نور خورشید نیز در هر دو مارک منجر به افزایش میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب شد و به طور میانگین درصد این افزایش در آب معدنی A و D اختلاف قابل توجهی نداشت (جدول ۴).

در هر دو مارک A و D و در کلیه شرایط از نظر دما، نور خورشید و اشعه UV، بیشترین درصد افزایش در pH برابر ۶/۳ رخ داد.

۴- نتیجه گیری

طبق نتایج آزمایش‌های انجام شده، میانگین میزان آنتیموان اندازه‌گیری شده در نمونه‌های مورد آزمایش از ابتدای هفته اول تا

مارک D، تغییر pH به جز در ۲۴ درجه سلسیوس و اشعه UV تغییر معنی داری نیافت ولی در ۲۴ درجه سلسیوس با تغییر pH از ۶/۳ به ۷/۳، غلظت آنتیموان به طور معنی داری از ۵/۰۱ به ۳/۸۵ میکروگرم در لیتر و در مقابل اشعه UV با تغییر pH از ۶/۳ به ۸/۳ غلظت از ۶/۱۲ به ۵/۲۱ میکروگرم در لیتر تغییر کرد (جدول ۳). تغییر pH در دماهای مختلف در طی ۷۲ ساعت در هر دو مارک A و D، منجر به افزایش میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب شد ولی درصد این افزایش در آب معدنی A بیشتر از آب معدنی D است (جدول ۴).

تغییر pH و نگهداری بطری آب به مدت ۶ ساعت در مقابل لامپ اشعه UV، در هر دو مارک A و D، منجر به افزایش میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب شد ولی درصد این افزایش

شد ولی این افزایش در آب معدنی A، ۸۶ درصد بیشتر از آب معدنی D بود. میزان آنتیموان پس از یک هفته نگهداری بطری‌های هر دو مارک آب معدنی A و D در ۲۰-، ۶۰ و ۸۰ درجه سلسیوس، به بالاتر از حداکثر تراز آلودگی بر اساس استاندارد ایران (۵ ppb) رسید. نگهداری در یخچال (با دمای ۵ درجه سلسیوس) و همچنین در درجه حرارت ۴۰ درجه سلسیوس، میزان آنتیموان در آب معدنی A را به بالاتر از حداکثر تراز آلودگی بر اساس استاندارد ایران رساند، ولی در آب معدنی مارک D، این میزان پایین‌تر از حداکثر تراز آلودگی بر اساس استاندارد ایران بود. تغییر pH آب معدنی و قرار دادن آن در شرایط دمایی مختلف، مقابل نور خورشید و نگهداری آن به مدت ۶ ساعت در مقابل لامپ اشعه UV در هر دو مارک D و A، منجر به افزایش میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب شد ولی به طور میانگین، درصد میزان این افزایش در آب معدنی مارک A بیشتر از آب معدنی مارک D بود.

پایان هفته هشتم، دامنه‌ای از ۱/۵ ppb تا ۵/۴۸ ppb داشت. میانگین غلظت آنتیموان در هفته اول و هشتم به ترتیب در بین ۱۵ مارک، ۲/۷۱ و ۴/۶۹ میکروگرم در لیتر در دمای ۲۴ درجه سلسیوس بود. میزان آنتیموان در هفته اول و دوم در همه نمونه‌ها پایین‌تر از حداکثر تراز آلودگی استاندارد ایران (۵ ppb) بود ولی در هفته چهارم در یک نمونه (مارک A) و در هفته هشتم در ۳ نمونه (مارک‌های A، F و J) از حداکثر تراز آلودگی استاندارد ایران بیشتر شد. میانگین غلظت آنتیموان در ۱۵ مارک آب معدنی در هفته‌های اول، دوم، چهارم و هشتم پس از تولید به ترتیب ۲/۷۱، ۳/۴۲، ۴/۱۹ و ۴/۶۹ میکروگرم در لیتر بود. قرار دادن بطری آب معدنی در مقابل نور خورشید و اشعه UV به مدت یک هفته، تغییر pH آب معدنی و نگهداری آن در دماهای مختلف در طی ۷۲ ساعت منجر به افزایش میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب شد. افزایش دمای نگهداری در هر دو مارک D و A در طی یک هفته، منجر به افزایش میزان نشت آنتیموان از بطری به داخل آب

۵- مراجع

1. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. (2001). "Water-packaged (bottled) drinking waters-specifications." SIRI Number 6694, 1st Revision. <Available at: www.isiri.org.> (In Persian)
2. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. (2004). "Natural mineral water-Specifications." ISIRI Number 441, 1st Revision. <Available at: www.isiri.org.> (In Persian)
3. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. (2010). "Drinking water -physical and chemical specifications." SIRI Number 1053, 5th revision. <Available at: www.isiri.org.> (In Persian)
4. Gerald, B.L., Marin, J.A., Pope J.F., and Murini, M.W. (2007). "Bottled water practices of Louisiana healthcare facilities." *J. Am. Diet. Assoc.*, doi: 10.1016/j.jada. 2007. 05.163.
5. Biscardi, D., Monarca, S., De Fusco, R., Senatore, F., Poli, P., Buschini, A., Rossi, C., and Zani, C. (2003). "Evaluation of the migration of mutagens/carcinogens from PET bottles in to mineral water by Tradescantia/micronuclei test." Comet assay on leukocytes and GC/MS." *Science of the Total Environ.*, 302, 101-108.
6. Strube, A., Guth, H., and Buetter, A. (2009). "Identification of a medicinal off-flavour in mineral water." *Water Res.*, 43 (20), 5216-5224.
7. Diana, A., and Dimitra, V. (2011). "Alkylphenols and phthalates in bottled waters." *J. of Hazardous Material*, 185, 281-286.
8. Keresztes, S., Tatar, E. Mihucz, V.G., Virag, I., MaJdik, C., and Zaray, G. (2009). "Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water." *Science of the Total Environment*, 407(16), 4731-4735.
9. Spangenberg, J. E., and Vennemann, T.W. (2008). "The stable hydrogen and oxygen isotope variation of water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottled." *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 22(5), 672-676.
10. WelleF., and Franz, R. (2010). "Migration of antimony from PET bottles into beverages: Determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared to literature data." *Food Additives and Contaminants*, 1, 115.

11. Tice, P.A., and McGuinness, J.D. (1987). "Migration from food contact plastics. Part I. Establishment and aims of the PIRA project." *Food Additives and Contaminants*, 4 (3), 267-276.
12. Ashby, R. (1988). "Migration from polyethylene terephthalate under all conditions of use." *Food Additives and Contaminants*, 5, 485-492.
13. Gilbert, J., Castle, L., Jickells, S.M., Mercer, A.J., and Sharman, M. (1988). "Migration from plastics into food-stuffs under realistic conditions of use." *Food Additives and Contaminants*, 5, 513-523.
14. Begley, T.H., Dennison, J.L., and Hollifield, H.C. (1990). Migration into food of polyethylene terephthalate (PET) cyclic oligomers from PET microwave susceptor packaging." *Food Additives and Contaminants*, 7 (6), 797-803.
15. Mutsuga, M., Kawamura, Y., Sugita-Konishi, Y., Hara-Kudo, Y., Takatori, K., and Tanamoto, K. (2006). "Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles." *Food Additives and Contaminants*, 23(2), 212-218.
16. IARC. (1999). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. re-evaluation of some organic chemicals*, Hydrazine and Hydrogen Peroxide. vol. 71, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
17. Feron, V.J., Til, H.P., and de VriJer, F. (1991). "Aldehydes: Occurrence, carcinogenic potential, mechanism of action and risk assessment." *Mutation Research*, 259 (3-4), 363-385.
18. Nawrocki, J., Dabrowska, A., and Borcz, A. (2002). "Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland." *Water Research*, 36 (19), 4893-4901.
19. Darowska, A., Borcz, A., and Nawrocki, J. (2003). "Aldehyde contamination of mineral water stored in PET bottles." *Food Additives and Contaminants*, 20 (12), 1170-1177.
20. Mutsuga, M., Tojima, T., Kawamura, Y., and Tanamoto, K. (2005). "Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in polyethylene terephthalate food-packaging materials." *Food Additives and Contaminants*, 22 (8), 783-789.
21. Wegelin, M., Canonica, S., Alder, A.C., Marazuela, D., Suter, M.J.F., Buchell, T.H.D., Haefliger, O.P., and Zenobi, R. (2001). "Does sunlight change the material and content of polyethylene terephthalate (PET) bottles." *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, 50 (3), 125-133.
22. Mutsuga, M., Kawamura, Y., Sugita-Konishi, Y., Hara-Kudo, Y., Takatori, K., and Tanamoto, K. (2006). "Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles." *Food Additives and Ontaminants*, 23 (2), 212-218.
23. Speit, G., and Merk, O. (2002). Evaluation of mutagenic effects of formaldehyde in vitro: Detection of crosslinks and mutations in mouse lymphoma cells." *Mutagenesis*, 17 (3), 183-187.
24. IARC. (2006). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert- Butoxypropan-2-ol*, vol. 88, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
25. Fakirov, S. (2002). *Handbook of thermoplastic polyesters*, Vol. 1, Wiley- CH , Weinheim.
26. Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E., and Hillaireau, A. (2008). "Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water." *Water Res.*, 44, 551-556.
27. Bach, C., Dauchy, X., and Etienne, S.(2009). "Characterization of poly(ethylene terephthalate) used in commercial bottled water." *Materials Science and Engineering*, doi:10.1088-1757
28. Butterman, W.C, and Carlin, J.F. Jr. (2004). *Mineral commodity profiles: Antimony*, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, USA.

29. Shotyk, W., Krachler, M., and Chen B. (2006). "Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers." *J. Environ Monit*, 8, 288-292.
30. Hansen, H.R., and Pergantis, S.A. (2006). "Detection of antimony species in citrus juices and drinking water stored in PET containers." *J. of Analytical Atomic Spectrometry*, 21, 731-733.
31. Shotyk, W., and Krachler, M. (2007). "Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) increases upon storage." *Environmental Science and Technology*, 41, 1560-1563.
32. JETRO. (2009). *Specification and standards for food, food additives etc. under the food sanitation act*, Japan External Trade Organisation.
33. Greathouse, D.G., and Craun, G.F. (1978). "Cardiovascular disease study- occurrence of inorganics in household tap water and relationships to cardiovascular mortality rates." Hemphill, D.D, (Ed.), *Trace substances in environmental health XII- 12th Annual Conference on Trace Substances in Environmental Health*, Columbia, Missouri. 31-39.
34. Stemmer, K.L. (1976). "Pharmacology and toxicology of heavy metals: Antimony." *Pharmacology and Therapeutics, Part A*, 1(2), 157-160.
35. Werrin, M. (1963). "Chemical food poisoning. Association of food and drug officials." *Q Bull – Hussock Food and Drug Off, US.*, 27, 28-45.
36. Schnorr, T.M, Steenland, K., Thun M.J, and Rinsky R.A. (1995). "Mortality in a cohort of antimony smelter workers." *Am. J. Ind. Med.*, 27, 759-270.
37. Eaton, A.D., Clesceri, L.S, and Rice, EW. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21th, Ed., American Water Works Association (AWWA), Washington, D.C.
38. Misund, A., Frengstad, B., Siewers, U., and Reimann, C. (1999). "Variation of 66 elements in European bottled mineral waters." *Sci. Total Env.*, 243/244, 21-41.
39. Dabeka, R.W., Conacher, H.B.S., Lawrence, J.F., Newsome, W.H., McKenzie, A., Wagner, H.P., Chadha, R.K.H., and Pepper, K. (2002). "Survey of bottled drinking waters sold in Canada for chlorate, bromide, bromate, lead, cadmium and other trace elements." *Food Additives and Contaminants*, 19(8), 721-732.
40. Rosborg, I., Nihlgard, B., Gerhardsson, L., Gernersson, M.L., Ohlin, R., and Olsson, T. (2005). "Concentrations of inorganic elements in bottled waters on the Swedish market." *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 217-227.
41. Soupioni, M.J., Symeopoulos, B.D., and Papaefthymion, H.V. (2005). "Determination of trace elements in bottle water in Greece by instrumental and radiochemical neutron activation analysis." *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 268(3), 441-444.
42. Krachler, M., and Shotyk, W. (2009). "Trace and ultratrace metals in bottled waters: Survey of sources worldwide and comparison with refillable metal bottles." *Science of the Total Environment*, 407, 1089-1096.
43. Reimann, C., Birke, M., and Filzmoser, P. (2010). "Bottled drinking water: Water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), the influence of colour and acidification." *Applied Geochemistry*, 25(7), 1030-1046.
44. Andra, S.S., Makris, K.C., Shine, J.P, and Chensheng, L.U. (2012). "Co-leaching of brominated compounds and antimony from bottled water." *Environment International*, 38, 45-53.
45. Alimohamadi, M., Aghaee Molaei, E., Nabizadeh R., Jahed G. R., Rezaee, S., Goldasteh, A., Nazmara S., and Aslani, H. (2012). "Survey of antimony and cobalt leaching into bottled waters packaged." *Iranian Journal of Health and Environment*, 5(2), 225-234.