

Bożena Karbowska, Włodzimierz Zembrzski

OCENA ZAWARTOŚCI TALU W WYTYPOWANYM PRZEZ WIELKOPOLSKICH STUDENTÓW – NA PODSTAWIE ANKIETY – NAPOJU ENERGETYZUJĄCYM*)

Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej
Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej
Kierownik: dr hab. inż. G. Milczarek, prof. nadzw. PP

Zastosowana metoda anodowej woltamperometrii pulsowej różnicowej połączonej z analizą wstrzykową FIA umożliwiła oznaczenie talu w napoju energetyzującym, wytypowanym przez studentów województwa wielkopolskiego w wyniku anonimowej ankiety. Średnie stężenie talu wynosiło $0,071 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, przy odchyleniu standardowym równym $0,0095 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wykazano, że zawartość talu w badanych próbkach napojów energetyzujących mieści się w dolnych granicach jego naturalnej zawartości w rzekach, wodach gruntowych i wodach podziemnych wynoszącej od $0,01$ do $14 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Hasła kluczowe: tal, napoje energetyzujące, woltamperometria.

Key words: thallium, energy drinks, voltammetry.

Tal jest szeroko rozpowszechnionym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej ale w bardzo niskich stężeniach ($0,3$ – $0,6 \text{ mg}/\text{kg}$). Jego oddziaływanie na organizm jest bardziej niebezpieczne niż kadmu, rtęci i ołowiu (1). Uznany jest za najbardziej toksyczny metal ciężki, znajdujący się na liście priorytetowych toksycznych zanieczyszczeń, sporządzonej przez Agencję Ochrony Środowiska, (The Environmental Protection Agency – EPA).

Najistotniejszą przyczyną toksycznych właściwości talu jest jego podstawianie się w miejsce potasu w wielu ważnych reakcjach biochemicznych (2, 3). Efekty tych zmian powodują poważne zaburzenie centralnego i obwodowego układu nerwowego, objawiające się bezsennością, nerwowością, brakiem koncentracji, pogorszeniem sprawności intelektualnej, a nawet psychozami czy halucynacjami. Innymi konsekwencjami zmian spowodowanych zatruciem talem są zaburzenia układu pokarmowego, układu sercowo- naczyniowego, a także zmiany dermatologiczne. Zaburzenia dotyczące układu autonomicznego przejawiają się wzrostem ciśnienia krwi, przyspieszeniem pracy serca oraz zmianą obrazu krwi (zmniejszeniem liczby limfocytów, erytrocytów i płytek krwi) (4, 5, 6, 7).

Napoje energetyzujące ze względu na ich specyficzne działanie określa się mianem żywności nowej generacji. Ich podstawową rolą jest szybkie uzupełnienie po-

*) Badania zostały wykonane przy finansowym wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekt badawczy DS/03/31/DS PB/0293.

niesionego wydatku energetycznego oraz poprawa samopoczucia i koncentracji umysłowej. Dostarczają bowiem energii, której źródłem są zwykle krótkołańcuchowe, szybko trawione węglowodany: glukoza, fruktoza, sacharoza. Ich zawartość waha się w przedziale 8–10%. Dodatkowo napoje te zawierają różnego rodzaju biostymulatory, które to właśnie decydują o funkcjonalności napojów energetyzujących (8).

Napoje energetyzujące istnieją na rynku już od początku lat dziewięćdziesiątych XX w. Od tamtej pory popularność tych produktów wciąż rośnie. W 2006 r. sprzedaż napojów energetyzujących w Polsce wzrosła (w porównaniu z 2005 r.) o niemal 30% (9).

Od stycznia do maja 2008 r. Polacy wydali na napoje energetyzujące prawie 240 mln zł, tj. o 60% więcej niż w analogicznym okresie 2007 r. Segment napojów energetyzujących rozwija się bardzo dynamicznie na całym świecie. W USA jest on szacowany na ok. 3,5 mld USD, a tylko w 2006 r. pojawiło się tam niemal 500 nowych produktów tego typu (9). Skład większości napojów energetyzujących jest do siebie bardzo zbliżony. Wszystkie te produkty składają się bowiem z wody, cukrów, regulatorów kwasowości (cytrynianu sodu i kwasu cytrynowego), dwutlenku węgla oraz wielu substancji aktywnych biologicznie. Głównymi składnikami tego rodzaju napojów są tzw. biostymulatory (substancje aktywne biologicznie), które odpowiadają za ich funkcjonalność. Są nimi: kofeina, guarana, tauryna, L-karnityny, glukuronolakton, inozytol oraz witaminy z grupy B (10). Duża konkurencja dotycząca napojów energetyzujących spowodowała, że dodawane są do nich substancje często wywodzące się z tradycyjnej medycyny Wschodu lub Ameryki Północnej, takie jak np. ekstrakty z miłorzębu japońskiego (ginko biloba), liści koki (*Erythroxylon coca*; *Erythroxylon peruvianum*) czy z korzenia żeń-szenia (geinseng) (8).

MATERIAŁ I METODY

W pierwszej części badań przeprowadzono ankietę za pomocą anonimowego kwestionariusza. Została ona opracowana specjalnie do celów niniejszej pracy. Badaniem objęto łącznie 127 studentów województwa wielkopolskiego. Kwestionariusz ankiety zawierał pytania właściwe, dotyczące częstotliwości spożycia napojów energetyzujących, preferencji konsumenckich i stanu wiedzy na temat tego rodzaju specyfików w Polsce. Druga część – doświadczalna, miała na celu dostarczenie informacji o zawartości toksycznego talu w najbardziej popularnym wśród studentów napoju energetyzującym. Próbkę napojów przed oznaczaniem przesączono przez filtry 0,45 μm i utrwalono elektrolitem kompleksującym zawierającym EDTA. Oznaczanie zawartości talu wykonano metodą pulsowo różnicowej woltamperometrii anodowej strippingowej – DP-ASV, przy potencjale $-0,9$ V i amplitudzie pulsu równym 50 mV. Układ pomiarowy był wyposażony w pompę perystaltyczną o szybkości przepływu 20 cm^3/min , która dostarczała elektrolit do naczynka przepływowego wyposażonego w trzy elektrody: roboczą (błonkowa elektroda rtęciowa), odniesienia (elektroda kalomelowa) oraz pomocniczą (elektroda platynowa). Zastosowanie przepływowego układu pomiarowego pozwoliło usunąć problem związany z wyczerpywaniem się talu z roztworu próbki. Układ był odtleniany w sposób ciągły strumieniem oczyszczonego azotu (14). Stężenie talu w próbkach określano metodą trzech dodatków wzorca. Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Spośród wszystkich 127 ankietowanych wielkopolskich studentów aż 79% przyznaje się do picia napojów energetyzujących. W tym 21% badanych pije je bardzo często, a już 44,7% zadeklarowało częste ich spożycie. Jedynie 13,2 % respondentów stwierdziło, że pije je rzadko, natomiast 21% bardzo rzadko lub wcale. Należy zaznaczyć, że wśród tych 73,7% młodych ludzi uprawiających sport większość to osoby dość często spożywające napoje energetyzujące. Ankietowani zapytani o szkodliwość tego rodzaju produktów podzielili się na dwie grupy: 57,9% uważało, że napoje te nie są szkodliwe dla zdrowia, natomiast 42,1% stwierdziło, że mają one negatywny wpływ na ludzki organizm. Z odpowiedzi jakie udzielili studenci wynikało, że aż 44,8% uznaje je za skuteczne, 31,5% za bardzo skuteczne, a 23,7% za mało skuteczne. W pytaniu o wyborze marki napoju energetyzującego przeważająca liczba respondentów wskazała BePowera (31,6%), następnie Tigera wybrało 18,5%, Burna 18,4%, R20+ zaledwie 2,6%, natomiast inną markę lub żadną wybrało 18,4%.

Pytanie dotyczące wyboru opakowania napoju pozwoliło stwierdzić, że preferowane są zdecydowanie butelki plastikowe. Zostały one wskazane aż przez 55,2% studentów. Butelkę szklaną wybrało tylko 7,9%, a puszkę 36,9%. Może to świadczyć, że przy wyborze ankietowani kierowali się przede wszystkim praktycznością opakowań. Ankietowani poproszeni o zadeklarowanie wielkości opakowania napoju energetyzującego najchętniej wybierali opakowanie o pojemności 0,5 dm³ (34,3%) i 1,0 dm³ (31,6%). Znaczna część respondentów wybrała również opakowanie o pojemności 0,3 dm³ (18,3%). W pytaniu o czynniki wpływające na wybór danego napoju 34,3% stwierdziło, że najważniejszym z nich jest cena produktu, 28,9% uznało, że w największym stopniu na ich wybór wpływa opakowanie, zaś 21%, zaznaczyło markę.

Na wyniki przeprowadzonej analizy wpłynął niewątpliwie fakt, że znaczna część studentów nie posiada wystarczającej wiedzy dotyczącej napojów energetyzujących. Ponad połowa respondentów nie zwraca uwagi na skład tych specyfików, a jak wiadomo wiele substancji zawartych w tego rodzaju napojach, a w szczególności w nadmiernym ich spożyciu może wywołać niepożądane dla organizmu efekty (11, 12, 13). Dodatkowo, znaczna grupa studentów stwierdziła, że sięga po tego rodzaju napoje dość często. Może być to dowodem na chęć przyporządkowania się panującej modzie.

Część studentów myli je także z napojami izotonicznymi. Warto więc wspomnieć, że picie zbyt dużej ilości napojów energetyzujących może doprowadzić do zwężenia naczyń krwionośnych i „sztucznego” podniesienia ciśnienia. Dzieje się to na skutek zawartych w nich substancji aktywnych.

Pytanie dotyczące czynnika, którym kierują się studenci przy wyborze napoju energetyzującego pozwoliło stwierdzić, że najważniejsze dla nich aspekty to cena i ogólna dostępność. Przeważająca odpowiedź dotycząca wyboru BePowera może więc być nimi uwarunkowana. BePower jak wiadomo znajduje się w niższej klasie cenowej niż przykładowo Burn, Tiger, czy RedBull, co na pewno zwiększa jego popyt wśród młodych ludzi. Dodatkowo jest on dostępny w wielu sklepach.

R20+ natomiast jest obecnie słabo rozreklamowanym produktem, nie występującym we wszystkich marketach. Prawdopodobnie wpłynęło to na tak nieliczny jego wybór.

Ponadto, wybór butelki plastikowej jako najdogodniejszej formy opakowania mówi o tym, że studenci nie są świadomi, iż napoje sprzedawane w plastiku zawierają więcej konserwantów, których obecność tłumaczy to, że w przeciwieństwie do np. puszek nie mogą być one konserwowane termicznie.

Badania dotyczące zawartości talu skupione zostały na analizie próbek BePowera – jednego z najbardziej popularnych (wśród ankietowanych) ogólnodostępnych napojów energetyzujących.

Oznaczanie zawartości talu wykonano metodą voltamperometrii impulsowej różnicowej (14).

Badaniom poddano 9 próbek napoju energetyzującego – BePowera (tab. I).

Tabela I. Całkowita zawartość talu w napoju energetyzującym (BePower)

Table I. Total thallium content in BePower energy drink

Liczba próbek	Średnia zawartość talu ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	Mediana ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	SD ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) RSD*	Zakres ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)
9	0,071	0,074	0,0095 13,38*	0,057–0,082

W celu kontroli prawidłowości wybranej metody analitycznej wykorzystano certyfikowany materiał odniesienia GBW 07408, zawierający $1\pm 0,2 \mu\text{g}/\text{g}$ talu.

Dla materiału odniesienia przygotowano 9 niezależnych prób, w których oznaczono badany pierwiastek. Średnia zawartość talu wyniosła $0,90\pm 0,14 \mu\text{g}/\text{g}$; minimalna oznaczona zawartość $0,76 \mu\text{g}/\text{g}$, zaś najwyższa $1,1 \mu\text{g}/\text{g}$; odzysk talu wyniósł 90%. Otrzymane wyniki świadczą o poprawności procesu analitycznego.

Wyznaczono także granicę oznaczalności wykorzystywanej techniki analitycznej, która wyniosła $5,1\times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Analizując zawartość talu w próbkach badanego napoju energetyzującego stwierdzono, że średni poziom metalu wyniósł $0,071 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, przy odchyleniu standardowym równym $0,0095 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wykazano, że zawartość talu w badanych próbkach napojów energetyzujących mieści się w dolnych granicach jego naturalnej zawartości wynoszącej od $0,01$ do $14 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w rzekach, wodach gruntowych i wodach podziemnych.

Oznaczona zawartość talu w próbkach napoju energetyzującego jest w ilościach śladowych, warto mieć jednak na uwadze dużą toksyczność tego pierwiastka. Po tego rodzaju specyfiki należy więc sięgać z rozwagą, gdyż nadmierna ich konsumpcja może wywołać negatywne skutki uboczne, zagrażające ludzkiemu zdrowiu. W publikacjach naukowych można znaleźć wiele artykułów stwierdzających obecność w napojach energetyzujących innych metali ciężkich, takich jak ołów czy kadm. W niektórych z nich zawartość ołowiu przekraczała dopuszczalny limit ($0,050 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) ustalony przez Komisję Wspólnoty Europejskiej (15).

WNIOSKI

1. Napoje energetyzujące cieszą się dużą popularnością wśród badanych studentów, mimo braku dostatecznej wiedzy na temat ich składu.
2. Większość z ankietowanych spożywa napoje energetyzujące przede wszystkim z nadzieją, że pomogą one w nauce, zwiększając jej efektywność, koncentrację, polepszają samopoczucie oraz przyspieszą metabolizm.
3. Metoda anodowej woltamperometrii pulsowej różnicowej połączonej z analizą wstrzykową FIA umożliwia oznaczenie talu w próbkach napoju energetyzującego i wykrycie śladowych jego ilości ($5,1 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{dm}^3$), przy dobrej powtarzalności wykonywanych analiz.
4. Średnie stężenie talu w badanym napoju energetyzującym wynosi $0,071 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.
5. Należy zastanowić się, czy długotrwałe spożywanie napoju energetyzującego z taką zawartością toksycznego pierwiastka może negatywnie wpłynąć na zdrowie i życie człowieka.

B. Karbowska, W. Zembrzuski

EVALUATION OF THE CONTENT OF THALLIUM
IN THE ENERGY DRINK INDICATED AS PREFERRED BY WIELKOPOLSKA PROVINCE
STUDENTS IN A QUESTIONNAIRE SURVEY

Summary

Energy drinks are designed to stimulate human body to prolonged mental and physical exertion. They include, among others, caffeine and taurine, and inositol, glucuronolactone and carnitine. All this makes people willing to use energy drinks. However, many aspects of their use cause that one may doubt whether their consumption is healthy. The effects of toxic thallium contained in the energy drinks can be very harmful. Thallium is highly toxic to the biosphere, its toxicity is higher than that of Hg, Cd, Pb and Cu. Moreover, thallium shows a mutagenic, carcinogenic and teratogenic activity. Stomach and intestinal ulcers, alopecia, and polyneuropathy are considered to represent a classic syndrome of thallium poisoning.

In the present paper, the evaluation of popularity of energy drinks among students has been presented. The respondents do not have sufficient knowledge regarding the composition of energy drinks. Moreover, the aim of this work was to develop a method for the determination of thallium in energy drinks, as well as the estimation of the levels of this metal. The content of thallium was determined using flow injection analysis (FIA) coupled with differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). The limit of detection, below 0.25 pM, makes this method one of the best among analytical techniques for determination of trace amounts of thallium. The studies demonstrated that the analyzed energy drinks contain thallium. No reports are accessible about the limits for thallium in energy drinks. It was shown that the concentration of the metal is about $0.07 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

This is not a life-threatening concentration for humans. However, the excessive consumption of energy drinks for a long period of time can be detrimental to human health.

PIŚMIENNICTWO

1. *Cyjetko P., Cyjetko I., Pavlica M.*: Thallium toxicity in humans. Archives of Industrial Hygiene and Toxicology. Arh Hig Rada Toksikol., 2010; 61: 111-117. – 2. *Moore D., House I., Dixon A.*: Grand – Rounds – Guys – Hospital – Thallium poisoning. British Medical Journal, 1993; 306: 1527-1529. – 3. *Matuszyński M. J.*: Thallium in environment. Ochrona środowiska i zasobów naturalnych, 2009; 40:

34-35. – 4. *Pushner B., Basso M. M., Graham W. T.*: Thallium toxicosis in a dog consequent to ingestion of Mycoplasma agar plates. *Journal of Veterinary Diagnostic Investigation*, 2012; 24: 227-230. – 5. *Yu-Tai T., Huang C., Kuo H., Wang H., Shen W., Shih T., Chu N.*: Central nervous system effects in acute thallium poisoning. *Neuro Toxicology*, 2006; 27: 291-295. – 6. *Tong-Wen S., Qing-Yan X., Xiao-Juan Z., Qiong W., Zhang-Suo L., Quan-Cheng K., Cheng-Ye S., Lexin W.*: Management of thallium poisoning in patients with delayed hospital admission. *Clinical Toxicology*, 2012; 50: 65-69. – 7. *Al-Hamdi K.I., Al-Mohammadi A. A.*: Thallium poisoning: Clinical observations through two outbreaks in Basrah. *Journal of Clinical and Experimental Investigations*, 2011; 2: 11-15. – 8. *Sikora E.*: Napoje energetyzujące – korzyści i zagrożenia. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2008; 3: 28. – 9. *Bogacz A.*: Analiza światowego rynku napojów funkcjonalnych. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2008; 3: 4-6. – 10. *Hoffmann M., Świdorski F.*: Napoje energetyzujące i ich składniki funkcjonalne. *Przemysł Spożywczy*, 2008; 9: 8-14.

11. *Joachimiak I., Szoltysek K.*: Świadomość, stan wiedzy oraz częstotliwość spożycia napojów energetyzujących i izotonicznych przez osoby młode, czynnie uprawiające sport. *Nauki Inżynierskie i Technologie*, 2013; 26-38. – 12. *Heckman M. A., Sherry K., Gonzalez de Mejia E.*: Energy Drinks: An Assessment of Their Market Size Consumer Demographics, Ingredient Profile, Functionality and Regulations in the United States. *Comprehensive Reviews in food science and food safety*, 2010; 9: 304-305. – 13. *Wolak A.*: Analiza preferencji konsumenckich dotyczących napojów energetyzujących. *Wyd. Naukowe – Instytut Technologii i Eksploatacji PIB*, 2010; 1-6. – 14. *Zembrzusi W., Karbowska B., Wojtkowiak T., Łukaszewski Z.*: Oznaczenie talu metodą pulsowej różnicowej woltamperometrii anodowej strippingowej. *Przemysł Chemiczny*, 2014; 1-3. – 15. *Stasiuk E.*: Zawartość ołowiu i kadmu w napojach energetyzujących kupionych w sklepach trójmiasta. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2011; 44(3): 635-638.

Adres: 60-965 Poznań, ul. Berdychowo 4