

بررسی مهاجرت استرهای فتالات از پلی اتیلن ترفتالات محلول مدل آبلیمو

لادن رحیمی^۱، بابک قنبرزاده^{۲*}، جلال دهقان نیا^۳

تاریخ دریافت ۱۳۹۲/۱۰/۱۳

تاریخ پذیرش ۱۳۹۳/۰۸/۲۴

چکیده

نرم کننده‌ها (پلاستی سایزرها) از جمله مواد افزودنی مورد استفاده در پلاستیک‌ها هستند که می‌توانند بطور بالقوه طی نگهداری مواد غذایی در بسته بندیهای پلاستیکی، به مواد غذایی مهاجرت کرده و مشکلاتی را در ایمنی و کیفیت حسی مواد غذایی ایجاد کنند. استرهای فتالات از جمله این نرم کننده‌ها هستند که در تولید پلی اتیلن ترفتالات (PET) بکار می‌روند. در این تحقیق، مهاجرت مهمترین آنها شامل دی متیل فتالات (DMP)، دی اتیل فتالات (DEP)، دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP)، دی ایزوبوتیل فتالات (DIBP) و دی بوتیل فتالات (DBP) از پلی اتیلن ترفتالات PET به مدل غذایی آبلیمو (اسید استیک (w/v) ۳٪) بررسی گردید. مدل غذایی (سیمولانت) تهیه شده در دماهای ۵، ۲۵ و ۴۰°C به مدت ۳ ماه در بطریهای PET نگهداری شدند و در بازه های زمانی ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز، توسط روش کروماتوگرافی گازی (GC) مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با افزایش دما و زمان نگهداری، مقدار مهاجرت این مواد افزایش یافت و در تمامی دماهای نگهداری، بعد از ۹۰ روز، مقادیر مهاجرت بیش از حد مهاجرت ویژه (SML) (تعیین شده توسط استاندارد کمیسیون اروپایی) بود که نشان می‌داد بطری PET نمی‌تواند بسته بندی مناسبی برای آبلیمو باشد. ضریب انتشار مهاجرت استرهای فتالات، به داخل مدل غذایی با استفاده از قانون فیک محاسبه شد. ضریب انتشار در دماهای ۵، ۲۵ و ۴۰°C برای DEHP به ترتیب ۰/۱۵۹، ۰/۱۱۵ و ۰/۱۱۵×۱۰^{-۹} cm²/s و برای DBP به ترتیب ۰/۰۸۴، ۰/۱۰۵ و ۰/۱۰۵×۱۰^{-۹} cm²/s و برای DIBP در دمای ۵°C مهاجرتی نشان نداد و ضریب انتشار آن در دماهای ۲۵ و ۴۰°C به ترتیب ۰/۱۷۷ و ۰/۱۲۵×۱۰^{-۹} cm²/s بود. همچنین در تمامی دماها، مهاجرت DEP بعد از گذشت ۹۰ روز تشخیص داده نشد و DMP مقادیر بسیار جزئی را نشان داد. وابستگی ضریب انتشار به دما با استفاده از قانون آرنیوس محاسبه شد و مقدار انرژی فعالسازی برای DBP، DIBP و DEHP به ترتیب ۲/۸۲، ۲/۰۶ و ۱/۳۰۲ kJ/molK به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: مهاجرت، پلی اتیلن ترفتالات، استر فتالات، محلول مدل غذایی آبلیمو، ضریب انتشار، انرژی فعالسازی

مقدمه

باشد و عاری از هر گونه طعم خارجی می باشد. بوی آبلیمو باید فاقد هر گونه بوی خارجی ناشی از گندیدگی و اکسید شدگی باشد و بوی خاص آبلیمو را دارا باشد. رنگ آبلیمو باید زرد کم رنگ تا زرد مایل به کرم باشد و در آبلیمو نباید ذراتی از قبیل پوست، برگ و سایر گیاهان و هسته وجود داشته باشد. ماده جامد محلول در آبلیمو نباید کمتر از ۱۶٪ باشد. pH فراورده در دمای ۲۵-۲۰°C، باید ۲/۸-۲/۳ باشد. کمینه درصد اسیدیته کل برحسب اسید سیتریک باید ۵/۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر باشد. ویژگی و روشهای آزمون آبلیمو در استانداردهای ملی ایران به شماره ۱۱۷ آمده است.

PET از واکنش دی متیل ترفتالات یا اسید ترفتالیک خالص با اتیلن گلیکول در یک واکنش پلیمریزاسیون تراکمی بدست می آید (نوربخش، ۲۰۰۹). هنگام فراورش یا شکل دهی، برای بهبود خواص و افزایش عمر مصرف PET افزودنی های شیمیایی متنوعی به آن افزوده می شود. نرم کننده ها (پلاستی سایزرها) جزئی از این دسته مواد هستند که به منظور بهبود انعطاف پذیری، کشش پذیری و فرایند پذیری به پلاستیک افزوده می شوند. این مواد با قرار گرفتن

امروزه پلاستیک جایگاه خاصی در صنعت بسته بندی دارد. پلی اتیلن ترفتالات یکی از پلاستیک های بسته بندی می باشد که بصورت گسترده در بسته بندی نوشیدنیها و روغنهای خوراکی کاربرد دارد. یکی از مواد غذایی که اخیرا بسته بندی آن در پلی اتیلن ترفتالات در ایران مرسوم شده، آبلیمو می باشد.

آبلیموی ترش، طبق تعریف استاندارد ۱۱۷ ملی ایران، فراورده ای است تخمیر نشده ولی قابل تخمیر که با روشهای مکانیکی از آندوکارپ میوه تازه، رسیده و سالم لیمو ترش، گونه آیورانتی فولیا - سیتروس از خانواده روتاسیا بدست می آید و به روش حرارتی پاستوریزه می شود. آبلیمو باید طعم مخصوص لیموترش را داشته

۱، ۲ و ۳. به ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشیار و استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز
* نویسنده مسئول: (Email: Babakg1359@yahoo.com)

$(SML)^2$ نیز میزان مجاز مهاجرت فقط یکی از مواد مهاجر موجود در بسته بندی را به داخل ماده غذایی، مشخص می‌کند (2006/141/EC, 2006/125/EC).

آزمایش‌های تعیین میزان مهاجرت زمانبر و گران می‌باشند و همچنین در بیشتر موارد، یافتن روش‌های آنالیز آزمایشگاهی مواد مهاجر در مواد غذایی بسیار دشوار می‌باشد چرا که اولاً این مواد با غلظت کم در داخل ماده غذایی حضور دارند، ثانیاً ساختار مواد غذایی بسیار پیچیده و متنوع می‌باشد. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که مهاجرت از پلاستیک به ماده غذایی، با استفاده از مدل‌سازی ریاضی قابل پیش‌بینی می‌باشد. در حال حاضر سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA³) و کمیسیون اروپایی (EC) از تخمین مهاجرت توسط مدل‌های ریاضی، به عنوان ابزار کمکی در تایید تصمیمات نظارتی، استفاده می‌کند. فرایند مهاجرت، توسط قوانین اول و دوم انتشار فیک قابل توصیف است (Pocas et al., 2007. Sanches et al., 2007).

قانون دوم فیک برای انتشار ناپایا که در آن سرعت انتشار علاوه بر مکان به زمان وابسته است بکار می‌رود که بصورت زیر است:

$$\frac{\partial C_F(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_F(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

در مکان x و زمان t : $C_F(x, t)$: غلظت ماده مهاجر ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$) از فیلم بسته بندی

ضریب انتشار، پویایی فرایند مهاجرت را نشان می‌دهد، یعنی هر قدر D بزرگتر باشد، زمان رسیدن به حالت تعادل کمتر است (Sanches et al., 2007).

یکی از سوالاتی که در سالهای اخیر برای تولید کنندگان و ادارات نظارتی مطرح بوده است این است که آیا بسته‌بندی آلیومو در بطری‌های PET ایمن است یا ممکن است خطراتی برای سلامتی داشته باشد؟ لذا هدف از این تحقیق، تعیین میزان مهاجرت یکی از مواد اصلی مهاجرت کننده از PET یعنی استرهای فتالات به سیستم مدل آلیومو و بررسی اثر دما بر آن بوده و همچنین کارایی قانون دوم فیک و مدل آرنیوس برای پیش‌بینی مهاجرت و اثر دما بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد

بطری‌های PET (تهیه شده با گرانول‌های درجه‌بندی بطری، تولید شده در پتروشیمی شهید تندگویان)، گاز هلیوم برای کروماتوگرافی گازی (با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪، شرکت Gulf Cryo امارات متحده عربی) و استرهای فتالات شامل دی متیل فتالات (DMP)،

بین زنجیرهای پلیمری و ایجاد فضاهای خالی، باعث افزایش حجم آزاد و کاهش چشمگیر دمای انتقال شیشه ای می‌شوند (Piotrowska., 2004). استرهای فتالات از نرم کننده های رایج در تولید PET هستند که با ورود به داخل بدن انسان باعث برخی خطرات برای سلامتی انسان شامل ناهنجاری های مادرزادی، سرطان سینه، مشکلات هورمونی تولید مثل، چاقی، اختلال در عملکرد آنزیم هایی که در بلوغ سلول های جنسی نقش دارند (Parmar et al., 1985) و کاهش فعالیت آنزیم لاکتات دهیدروژناز و غلظت روی، پتاسیم و منیزیم می باشد. میزان آسیب های ناشی از این مواد به دوز و میزان تماس با این مواد وابسته می باشد (Oishi., 1999).

برهم کنش های مختلفی بین پلاستیک های بسته بندی با محیط اطراف و مواد غذایی صورت می‌گیرد که در سه دسته جذب، نفوذ و مهاجرت تقسیم بندی می شوند (ارومیه ای، ۱۳۸۹). طی فرایند جذب، ترکیباتی نظیر آروما،

چربی ها، اسیدهای آلی و رنگدانه‌ها از درون ماده غذایی وارد ساختار پلیمر می شوند که منجر به کاهش شدت آروما، ایجاد طعمی نامتعادل و آسیب دیدن ماده بسته‌بندی می شود. نفوذ، شامل عبور گازها (مانند اکسیژن، بخار آب، دی اکسید کربن و آروما) از میان ضخامت بسته بندی و ورود به ماده غذایی و یا از آن خارج شده و وارد محیط می گردند و نتیجه آن اکسایش، رشد میکروب ها و کپک‌ها و گاز زدایی (در نوشابه های گازدار) است. در فرایند مهاجرت، مواد موجود در ساختار بسته‌بندی (مونومرها، الیگومرها و مواد افزودنی) بر اثر پدیده انتشار، که ناشی از تمایل حرکت مولکول‌ها از مکانی با غلظت بیشتر به مکانی با غلظت کمتر است، از ساختار بسته‌بندی وارد ماده غذایی در تماس با آن می‌شوند. نتیجه این امر، ایجاد عطر و طعم نامطلوب در ماده غذایی و نیز مجموعه‌ای از مشکلات مربوط به ایمنی است زیرا، بسیاری از این ترکیبات مهاجر، می‌توانند بطور بالقوه، سمی، تومورزا و جهش‌زا باشند. عوامل مختلفی سرعت این پدیده را تحت تاثیر قرار می‌دهند که مهمترین آنها عبارتند از متغیرهای مربوط به ماده بسته‌بندی (دمای انتقال شیشه‌ای و درجه بلورینگی پلیمر)، متغیرهای مربوط به عامل نفوذکننده (غلظت ماده مهاجر، ساختار و وزن مولکولی، درجه قطبیت) و عوامل محیطی (دما، شبکه یا ماتریس غذا و رطوبت نسبی) (piotrowska., 2004. Cristina et al., 2012). کمیسیون اروپا (EC)¹ استانداردهایی را برای میزان مهاجرت از بسته بندی های پلاستیکی، تدوین کرده است: حد مهاجرت کلی حداکثر میزان مهاجرت کل مواد موجود در ساختار بسته‌بندی را تعیین می‌کند و نباید بیشتر از ۶۰ mg به ازای کیلوگرم ماده غذایی باشد. حد مهاجرت ویژه

2 Specific Migration Limit

3 Food and Drug Administration

4 Diffusion coefficient

1 European Commission

استخراج استرهای فتالات از محلول مدل غذایی آبلیمو توسط روش میکرو استخراج مایع - مایع به کمک هوا

به ۵ میلی لیتر از ماده مشابه آبلیمو (اسید استیک ۳ درصد) حاوی آنالیت‌ها ۲۷ میکرو لیتر از حلال ۱،۱،۲،۲-تتراکلرواتان در قسمت مخروطی شکل ویال مخروطی اضافه شده و مخلوط با استفاده از سرنگ دیسپرسیون چهار بار مخلوط می‌شود تا حلال به صورت قطرات ریز در آمده و رنگ مخلوط کدر شود، سپس مخلوط حاصله به مدت ۵ دقیقه و با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ می‌گردد تا آنالیت‌ها با حلال شسته شده و در قسمت مخروطی شکل ویال ته نشین گردند، ۵ μL از فاز ته نشین شده با ۵ μL از محلول استاندارد داخلی (۲۵۰ Diethyl phthalate mg/L) مخلوط شده و در نهایت ۱ μL از مخلوط نهایی به دستگاه کروماتوگرافی تزریق می‌گردد (Farajzadeh et al., 2012).

آنالیز توسط کروماتوگرافی گاز

دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل GC-15A ساخت شرکت Shimadzu ژاپن - مجهز به دتکتور یونیزاسیون شعله‌ای (FID) و دریچه تزریق از نوع Split/Splitless و پردازش کننده ABH-201. با ستون کاپیلاری PTE-5 خریداری شده از شرکت Supelco (آمریکا) به طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی متر و ضخامت فیلم ۰/۲۵ μm و نرم افزار Lab Solution نسخه ۲.۳ برای جمع‌آوری داده‌های GC. نرم‌افزار GC Postrun نسخه ۲.۳ برای پردازش داده‌های GC استفاده شدند. به منظور دستیابی به حداکثر تفکیک در سیستم کروماتوگرافی گازی، جداسازی آنالیت‌ها در شرایط بهینه باید صورت گیرد. شرایط بهینه برای جداسازی استرهای فتالات در جدول ۲ خلاصه شده‌اند (Farajzadeh et al., 2012).

دی اتیل فتالات (DEP)، دی ایزو بوتیل فتالات (DIBP)، دی بوتیل فتالات (DBP) و دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP) (از شرکت Sigma-Aldrich) خریداری شدند. سایر مواد از شرکت مواد شیمیایی مرک (Germany) تهیه شدند.

روش‌ها

آماده سازی نمونه‌ها

PETهای حاوی یک لیتر اسید استیک ۳ درصد (محلول مدل غذایی آبلیمو)، در سه دمای ۵، ۲۵ و ۴۰°C در بازه‌های زمانی ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز مورد آنالیز قرار گرفتند.

تهیه محلول استاندارد استرهای فتالات

با توجه به جدول ۱ محلول مادر به غلظت 250 mg L^{-1} از هر یک از فتالات‌های مورد مطالعه DEP، DIBP، DBP، DMP، DEHP با برداشتن مقادیر مناسب از هر یک از این استرها با توجه به دانسیته آنها در ۲۵۰ میلی لیتر استو نیتریل با درجه خلوص تجزیه‌ای به صورت مخلوط در یکدیگر تهیه شد.

جدول ۱. چگالی فتالات‌های مختلف

آنالیت	DMP	DBP	DIBP	DEP	DEHA
چگالی (g.cm ⁻³)	۱/۱۹	۱/۰۵	۱/۰۴	۱/۱۲	۰/۹۳
حجم (μL)	۱۰/۵	۱۱/۹	۱۲/۰۲	۱۱/۱۶	۱۳/۴۴

جدول ۲: شرایط بهینه GC به منظور آنالیز استرهای فتالات

برنامه دمایی	۹۰°C (نگهداری ۲ دقیقه)، افزایش دما با سرعت ۲۰°C/min تا دمای ۱۹۰°C، افزایش دما با سرعت ۱۰°C/min تا دمای ۲۹۰°C (نگهداری ۴ دقیقه)
ستون	
نوع ستون	SPB-1, l=۳۰ m, ID= ۰/۲۵ μm, ضخامت فیلم
دریچه تزریق	Split Ratio= ۱:۱۰, تحت فشار=روش کنترل جریان, C=۳۰۰°C=دما دقیقه ۱, Split/Splitless, Splitless (Purge Time)
دتکتور	FID, دما= ۳۰۰°C
گاز حامل	۳۰ cm s ⁻¹ = سرعت, (99/999 %) هلیوم
گاز سوخت	۴۰ mL min ⁻¹ = سرعت جریان, هیدروژن
اکسیدانت	۳۰۰ mL min ⁻¹ = سرعت, هوا

قانون دوم فیک وجود دارد که معادله زیر توسط کرانک برای حالتی که انتشار از یک بعد صفحه مسطح (فیلم) به داخل یک مقدار محدود محلول (محلول مدل غذایی) صورت می‌گیرد، توسعه داده شده است

برازش در مدل

برازش در قانون دوم فیک و محاسبه ضریب انتشار

بسته به شرایط مختلف فیلم پلیمری، راه‌حل‌های مختلفی برای

(Sanches *et al.*, 2007. EC):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{\alpha}{1-\alpha} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha}{1+\alpha + \alpha^2 q_n^2} e^{-\frac{Dq_n^2 t}{L^2}} \quad (2)$$

M_t : مقدار ماده مهاجرت یافته به محلول مدل غذایی (mg) در زمان t (s):

M_∞ : مقدار ماده مهاجرت یافته (mg) به محلول مدل غذایی در هنگام تعادل؛

L : ضخامت فیلم (m):

D : ضریب انتشار (m^2/s):

t : زمان (s):

α : نسبت جرمی ماده مهاجر در محلول مدل غذایی به فیلم پلیمری در لحظه تعادل و q_n ریشه n ام معادله $\tan q_n = -\alpha q_n$ زمانیکه $\alpha \gg 1$ باشد می توان از معادله ساده‌تر زیر استفاده کرد. زمانی $\alpha \gg 1$ خواهد بود که حجم محلول مدل غذایی (ماده غذایی) خیلی بیشتر از حجم پلیمر باشد ($V_S \gg V_f$) و یا به سرعت و به مقدار زیاد ماده مهاجر در محلول مدل غذایی حل شود ($\alpha < 1$) توزیع) باشد (Bastarrachea *et al.*, 2010):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{(2n-1)^2} \right) \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{L^2} \right) \quad (3)$$

با استفاده از کولیس ضخامت ورقه بطری PET، 0.3 میلی‌متر اندازه‌گیری شد. نرم‌افزار Maple 14، برای محاسبه ضریب انتشار (D) و برازش مدل فیک استفاده شد.

برازش در مدل آرنیوس

برای بررسی وابستگی ضریب انتشار به دما، از معادله آرنیوس استفاده شد (Bastarrachea *et al.*, 2010):

$$D = D_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_d}{RT} \right] \quad (4)$$

در معادله فوق D_0 ، ضریب انتشار معین در دمای معین، E_d : انرژی فعالساز (J/mol)، R ، ثابت گازها ($8.314 J/molK$) و T ، دمای مطلق (K) می باشد. اگر از طرفین معادله لگاریتم طبیعی گرفته شود معادله به شکل زیر در می‌آید:

$$\ln D = -\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln D_0 \quad (5)$$

بنابراین هرگاه مقادیر $\ln D$ در مقابل عکس دمای مطلق رسم شود، شیب نمودار حاصل $-E_d/R$ خواهد بود. از نرم‌افزار Excel 2007 برای برازش مدل آرنیوس استفاده شد.

نتایج و بحث

بررسی اثر دما و زمان بر میزان مهاجرت استرهای فتالات به ماده مشابه آلیمو

نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش دمای نگهداری، میزان

مهاجرت استرهای مورد بررسی افزایش چشمگیری یافت. بطوری که مقدار مهاجرت این ماده در دمای $40^\circ C$ بیشتر از میزان مهاجرت در دماهای 5 و $25^\circ C$ بود. جدول ۳ حداکثر مقدار مهاجرت استرهای فتالات به محلول مدل غذایی آلیمو طی 90 روز نگهداری در دماهای 5 ، 25 و $40^\circ C$ و مقدار مجاز مهاجرت ویژه (SML^1) طبق کمسیون اروپایی (EC) را نشان می دهد. با توجه به نتایج، به غیر از DMP که SML برای آن تعریف نشده، مقادیر اندازه گیری شده برای DIBP، DNBP، DEHP بیش از SML می باشند. با این وجود، DEP بعد از گذشت 90 روز تشخیص داده نشد و مقادیر DMP بعد از گذشت 90 روز بسیار جزئی بود (در دماهای 5 ، 25 و $40^\circ C$ به ترتیب: 2 ، 5 و $7 \mu g/L$). Widen و همکاران (۲۰۰۴) نشان دادند که مقدار مهاجرت بنزآلدئید از PET به محلول مدل غذایی 3% اسید استیک، با افزایش دما از $30^\circ C$ به $40^\circ C$ ، حدود 3 برابر افزایش می یابد. همچنین Pennarun و همکاران (۲۰۰۳) به این نتیجه رسیدند که با افزایش دما از 20 به 40 و سپس $60^\circ C$ مقدار ضریب انتشار ماده مورد مطالعه در PET، حدود $6-29$ برابر افزایش می یابد. Sanches Silva و همکاران (۲۰۰۷) نیز نشان دادند که با افزایش دما میزان مهاجرت دی فنیل بوتادی ان به گوشت افزایش می یابد.

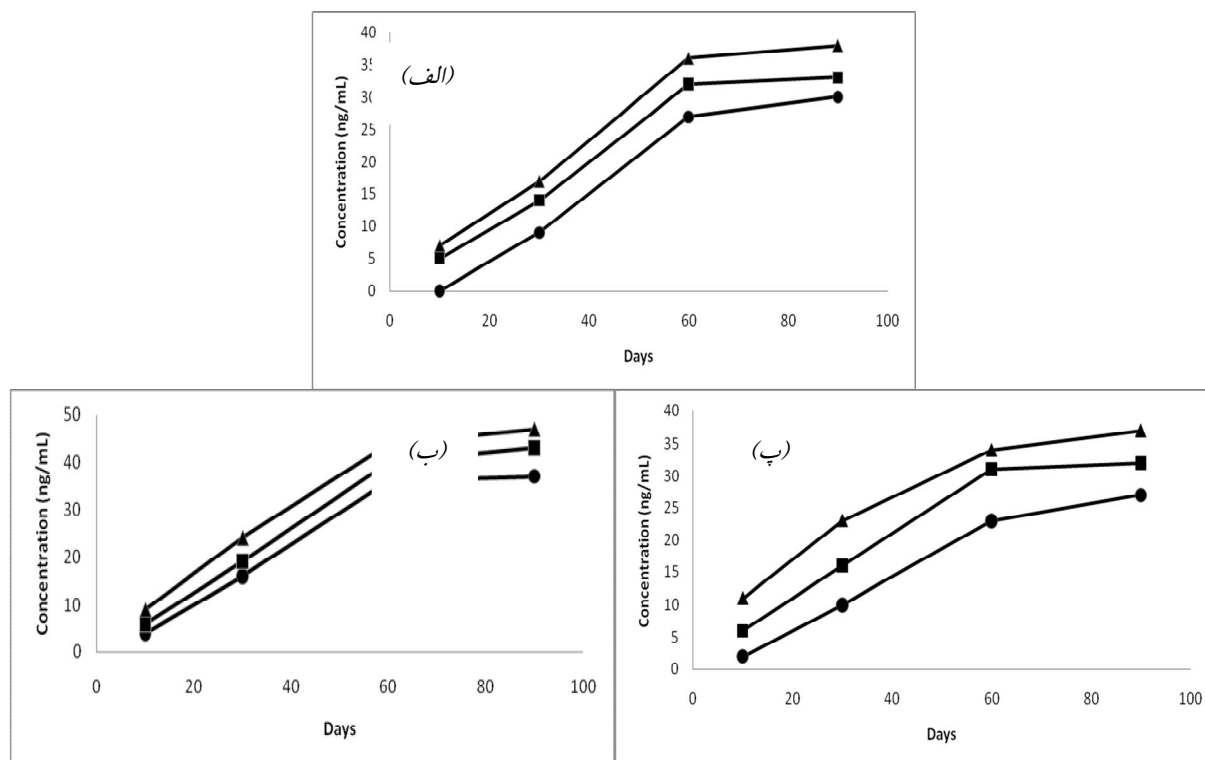
مطابق شکل ۱ که تغییرات غلظت مواد مهاجرت‌کننده را نسبت به زمان نشان می‌دهد، با افزایش مدت زمان نگهداری، مقدار مهاجرت استرهای فتالات افزایش یافت. بخش زیادی از مهاجرت در هر سه دمای 5 ، 25 و $40^\circ C$ تا 60 روز رخ داده است (یعنی جایی که نمودار به اوج رسیده است) ولی بعد از آن سرعت مهاجرت کاهش یافته و در 90 روز به تعادل رسیده است.

یکی از مشکلات عمده در آنالیز فتالات ها، تعدد منابع آلودگی می باشد. Higuchi و همکاران (۲۰۰۴) نشان دادند که دی اکتیل فتالات (DOP) شناسایی شده در آب معدنی، ناشی از آلودگی در خط تولید بطری بوده چرا که در تهیه PET از این ماده استفاده نمی شود. Serodio و همکاران (۲۰۰۶) نیز منبع آلودگی دی بوتیل فتالات (DBP) در آب معدنی را با شک و تردید به بطری PET مربوط دانستند. رزین مورد استفاده در مهر و موم درپوش بطری مواد غذایی نیز در آلودگی ناشی از DEHP را نیز باید موثر دانست. همچنین Cereti و همکاران (۲۰۱۰) و Guart (۲۰۱۱) فتالات‌هایی که بعد از 10 روز انکوبه شدن در دمای $40^\circ C$ در آب بطری شیشه‌ای و PET شناسایی کردند را به امکانات تصفیه آب نظیر لوله، مخازن ذخیره‌سازی و فیلتر مربوط دانستند. با این حال Montuori و همکاران (۲۰۰۸) و Levadara و همکاران (۲۰۰۸) طبق تحقیقاتی که انجام داده اند، مهاجرت از PET را منشأ آلودگی فتالاتی دانستند.

1 Specific Migration Limit

جدول ۳. مقایسه مقدار مهاجرت DEHP، DBP، DIBP و DMP بعد از ۹۰ روز و مقدار مهاجرت ویژه آنها (SML)

آنالیت	مقدار مهاجرت در دمای ۵ °C (µg/L)	مقدار مهاجرت در دمای ۲۵ °C (µg/L)	مقدار مهاجرت در دمای ۴۰ °C (µg/L)	SML
DEHP	۳۷	۴۳	۴۷	۱/۵ µg/L
DIBP	۳۰	۳۳	۳۸	۹ µg/L
DBP	۲۷	۳۲	۳۷	۰/۳ µg/L
DMP	۲	۵	۷	نامعین



شکل ۱. مقادیر مهاجرت DBP (الف)، DIBP (ب) و DEHP (پ) در دمای ۵ °C (●)، ۲۵ °C (■)، ۴۰ °C (▲)

عقیده بودند که pH اسیدی باعث تحریک انتشار فتالاتها می‌شوند. با توجه به مطالعات این محققین، امکان مهاجرت این مواد به آبلیمو نیز می‌تواند بسیار بیشتر از آب معدنی می‌باشد.

برازش مدل

برازش در مدل کرانک و تعیین ضریب انتشار

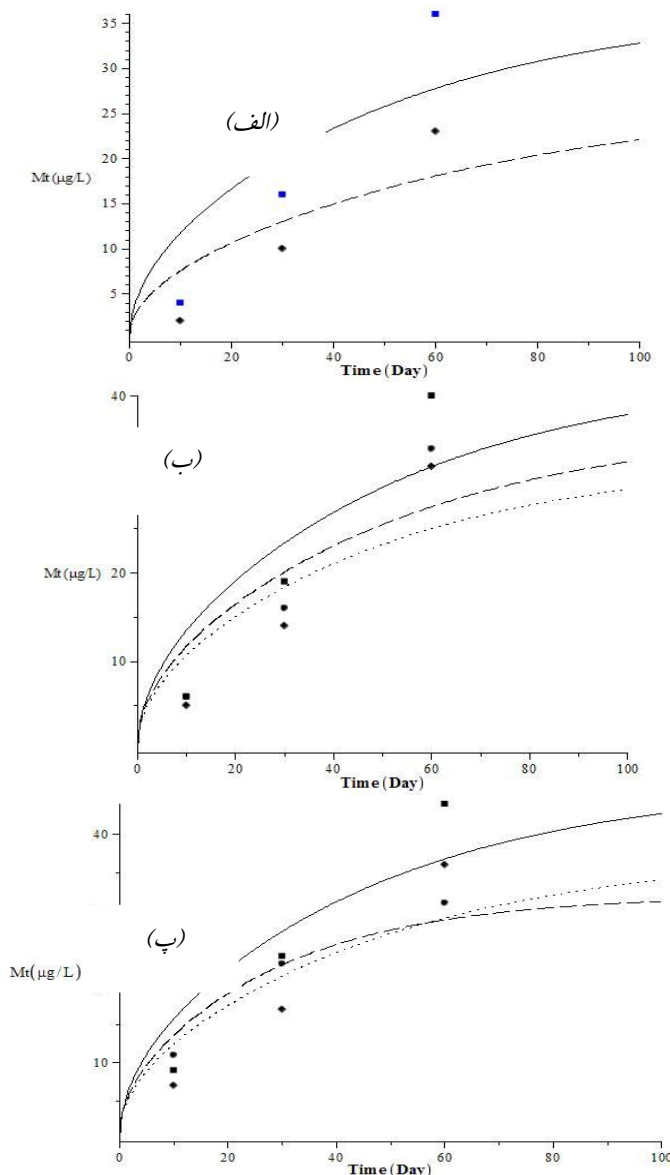
شکل ۲، مقادیر مهاجرت تجربی و تخمین زده توسط مدل استرهای DEHP و DBP و DIBP را به صورت تابعی از زمان، در دمای ۵، ۲۵ و ۴۰ °C نشان می‌دهد. مقادیر تجربی و پیش بینی شده توسط مدل کرانک تطابق خوبی نشان می‌دهند به عبارت دیگر میزان مهاجرت این نرم کننده‌ها در زمان معین توسط قانون فیک به خوبی قابل پیش‌بینی می‌باشد. جدول ۴، ضریب انتشار استرهای

Casajuana و همکاران (۲۰۰۳) به این نتیجه رسیدند که شرایط نامناسب نگهداری بطری های آب (۱۰ هفته دمای ۳۰ °C) باعث افزایش غلظت فتالاتهایی نظیر DBP، DEHP و BBP در آب می‌شود. مقادیر این مواد به ترتیب عبارت بودند از: ۰/۰۴۶، ۰/۰۱ و ۰/۱۳۴ µg/l Montuori و همکاران (۲۰۰۸) که به بررسی مقدار اسید فتالیک در آب بسته بندی شده در بطری‌های PET پرداخته و به این نتیجه رسیده که مقدار این ماده بیشتر از سایر فتالاتها نظیر DIBP، DEHP، DMP، DBP و DEP می‌باشد.

همچنین مقدار فتالاتها در آب بسته بندی شده در PET، ۲۰ برابر بیشتر از مقدار فتالاتها در آب بسته بندی شده در شیشه بود. Bosnir و همکاران (۲۰۰۷) اثر pH را روی مهاجرت فتالاتها را بررسی کردند. آنها نشان دادند که غلظت فتالاتها در نوشیدنی‌های با PH=۳، ۴-۵ برابر بیشتر از آب معدنی با pH=۵ بود. آنها بر این

بیشترین و DIBP تا ۶۰ روز کمترین مقدار مهاجرت را نشان داد. درجه قطبیت و اندازه مولکولی مواد مهاجر مهمترین عوامل در سرعت مهاجرت آنها در یک بستر پلیمری معین هستند و بنابراین این تفاوت‌ها موجب تفاوت در میزان مهاجرت این سه ترکیب گردیده است.

فتالات حاصل مدل کرانک در سه دمای فوق را نشان می‌دهد. در دمای ۵°C (الف-۲)، DIBP مهاجرت قابل‌ثبتي را نشان نداد و DEHP مقادير مهاجرت بالاتری نسبت به DBP نشان داد. در دمای ۲۵°C (ب-۲)، بیشترین مهاجرت در DEHP و کمترین آن در DIBP مشاهده گردید. در دمای ۴۰°C (شکل ۲-پ) دوباره DEHP



شکل ۲ (الف، ب و پ): مهاجرت استرهای فتالات از PET به محلول مدل غذایی آبلیمو در دماهای ۵، ۲۵ و ۴۰°C (داده‌های تجربی به صورت نقطه DBP (○)، DIBP (◊) و DEHP (■)) و داده‌های حاصل از مدل فیک به صورت خطوط (خط فاصله، DIBP (نقطه چین) و DEHP (خط ممتد)) نشان داده شده‌اند.

برآزش در مدل آرنیوس و تعیین اثر دما بر ضریب انتشار
دما یکی از عوامل محیطی بسیار مؤثر بر مقادیر ضریب انتشار می‌باشد. مدل آرنیوس رایج‌ترین مدل برای پیش‌بینی اثر دما بر پارامترهای فیزیکی، از جمله ضریب انتشار می‌باشد. با تعیین پارامترهای این مدل یعنی انرژی فعال‌سازی (E_a) و ضریب

بطور کلی آبلیمو یک محیط قطبی است و هرچقدر ماده مهاجر قطبیت بیشتری داشته و اندازه مولکولی آن کوچکتر باشد مهاجرت سریعتر رخ خواهد داد. البته اینکه کدام یک از این دو عامل، تأثیرگذاری بیشتری در مهاجرت استرهای فتالات داشته در اینجا مشخص نیست و به آزمایشات بیشتری نیاز دارد.

این موضوع با مقادیر ارائه شده برای ضریب انتشار در دماهای مختلف (جدول ۳) تطابق دارد.

پیش‌نمایی (D₀) می‌توان بدون انجام آزمایش‌های تجربی، مقادیر ضریب انتشار در دماهای مختلف را تعیین کرد.

جدول ۵. مقادیر انرژی فعالسازی برای اثر دما بر ضریب انتشار استرهای فتالات

نرم کننده	E _a (J/mol)
DIBP	۲/۸۲
DBP	۸/۱۴
DEHP	۱/۴۱

نتیجه‌گیری

با افزایش دما و زمان نگهداری، مقدار مهاجرت استرهای فتالات به محلول مدل غذایی آبلیمو، افزایش یافت بطوریکه بعد از ۹۰ روز، مقادیر آنها بیش از مقادیر SML بود. بنابراین بهتر است که برای کاهش مهاجرت، آبلیمو در یخچال نگهداری شود. همچنین، مقادیر اندازه‌گیری شده نرم‌کننده‌ها (به ویژه DEHP) مقادیر بسیار بالاتری از SML تعیین شده دارند و این مسئله باید مورد توجه سازمانهای نظارتی باشد و اصولاً باید گفت نگهداری آبلیمو در بطریهای ساخته شده از گرانول PET از نظر ایمنی می‌تواند مشکل‌زا باشد و بطریهای شیشه‌ای برای آن مناسب‌ترند. همچنین، حل کرانک قانون دوم فیک، مهاجرت استرهای فتالات را به خوبی می‌تواند توصیف کند.

جدول ۴. ضریب انتشار استرهای فتالات از PET به محلول مدل غذایی آبلیمو

نرم کننده	D × 10 ⁻⁹ (m ² /s)	R ²
دما (۵°C) DBP	-/۰.۸۴	۰/۹۷
دما (۵°C) DEHP	-/۱.۵۹	۰/۹۵
دما (۲۵°C) DIBP	-/۱.۷۷	۰/۹۴
دما (۲۵°C) DBP	-/۱.۰۵	۰/۹۶
دما (۲۵°C) DEHP	-/۱.۱۵	۰/۹۷
دما (۴۰°C) DIBP	-/۱.۲۵	۰/۹۵
دما (۴۰°C) DBP	-/۱.۳۸	۰/۹۹
دما (۴۰°C) DEHP	-/۱.۱۴	۰/۹۸

جدول ۵ مقادیر انرژی فعالسازی برای اثر دما بر ضریب انتشار استرهای فتالات مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج مقادیر انرژی فعالسازی برای اثر دما بر ضریب انتشار DEHP (J/mol) (۱/۴۱) کمتر از دو استر فتالات دیگر می‌باشد. این بدین معنی است که مقادیر ضریب انتشار آن کمتر به دما وابسته است و با افزایش یا کاهش دما کمتر تغییر می‌کند و بر عکس مقادیر Ea برای DBP بالاتر بوده و بنابراین، اثر دما بر مقادیر ضریب انتشار آن بالاتر است.

منابع

ارومیه ای، ع. (۱۳۸۹). پلاستیک های بسته بندی: ایده پردازان فن و هنر. استاندارد ۱۱۷ ملی ایران. تجدید نظر چهارم www.isiri.org

نوربخش، ک.، احمدپور، الف. (۱۳۸۷). هفتمین همایش ملی دانشجویی مهندسی شیمی ایران

- Bastarrachea, L., Dhawan, S., sablani, S. 2010. Release kinetics of nisin biodegradable poly film into water. *Journal of Food Engineering*. 100, 92-101.
- Bošnjir, J., Puntari, D., Gali, A., Škes, I., Dijani, T., Klari, M., Grgi, M., urkovi, M., Šmit, Z. 2007. Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water *Food Technology and Biotechnology* 45(1)91-95
- Casajuana, N., Lacorte, S. 2003. Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water. *Chromatographia*. 57(9-10), 649-655..
- Ceretti, E., Zani, C., Zerbini, I., Guzzella, L., Scaglia, M., Berna, V., Donato, F., Monarca, S., Feretti, D. 2010. Comparative assessment of genotoxicity of mineral water packed in polyethylene terephthalate (PET) and glass bottles. *Water Research* 44(5), 1462-1470.
- Farjzadeh, A., Moghadam, M.R. 2012. Air - assisted liquid-liquid microextraction method as a novel microextraction technique; Application in extraction and preconcentration of phthalate esters in aqueous sample followed by gas chromatography-flame ionization detection. *Anal. Chemical Acta.*, 31-38
- Guart, A., Bonoblay, F., Borrell, A., Lacorte, S. 2011. Migration of plasticizers phthalates, bisphenol A and alkylphenols from plastic containers and evaluation of risk. *Food Additives & Contaminants*. 25(8)1-10.
- Higuchi, A., Yoon, B., Kaneko, T., Hara, M., Maekawa, M., Nohmi, T. 2004. Separation of endocrine disruptors from aqueous solutions by pervaporation: Dioctylphthalate and butylated hydroxytoluene in mineral water. *Journal of Applied Polymer Science*. 94(4), 1737-1742.
- Leivadara, S., Nikolaou, A., Lekkas, T. 2008. Determination of organic compounds in bottled waters. *Food*

- Chemistry. 108(1), 277-286.
- López, F., Valdez, H., Auras, R., Peralta, E. 2011. Release of α -Tocopherol from Poly(lactic acid) films, and its effect on the oxidative stability of soybean oil. *Journal of Food Engineering*. 104, 508-517.
- Montuori, P., Jover, E., Morgantini, M., Bayona, J., Triassi, M. 2008. Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*. 25(4), 511-518.
- Norbakhsh, K., Ahmapor, A. 2009. Industrial Production and Properties of Polyethylene Terephthalate. In: conference name?, pp. 1-8, shiraz, Iran.
- Oishi, S. 1999. Reversibility of testicular atrophy induced by di (2-ethylhexyl) phthalate in rats. *Environ Res*. 36, 160-169.
- Oromiehie, a. 2010. plastic packaging food and drug principle and testing methods. eede pardazane fan o honar.
- Parmar, D., Srivastava, S., Seth, P. 1985. Effect of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on spermatogenesis in adult rats. *Toxicology*. 42, 47-55.
- Pennarum, P., Dole, P., Feigenbaum, A. 2003. Determination of Diffusion Coefficient in Biorient PET with and without Contact with Food Simulants. *Polymer Science*. 92, 2845-2858.
- Piotrowska, B. 2004. Toxic Components of Food Packaging Materials. In Dąbrowski, W. M. *Toxins in food* (p. 355). UK: CRC Press. *CRC Press.*, UK.
- Pocas, M., Oliveira, J., Oliveira, F., Hogg, T. 2008. A Critical Survey of Predictive Mathematical Models for Migration from Packaging. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 48, 913-928 .
- Safety and migration of food contact materials. Principles for EU legislation; 2012 [updated 2012 cited]; Available from: http://ec.europa.eu/food/food/chemical_safety/foodcontact/eu_legisl_en.htm??.
- Serôdio, P., Nogueira, J. 2006. Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water. *Water Research* 40(13), 2572-2582.
- Shefte, V. 2000. *Indirect Food Additives and Polymers: Migration and Toxicology*. CRC.
- Simoneau, C. 2010. Applicability of generally recognised diffusion models for the estimation of specific migration in support of EU Directive 2002/72/EC. European Commission Joint Research Centre Institute for Health and Consumer Protection.??
- Widen, H., Leufven, A., Nielsen, T. 2004. Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulant and functional barrier. *Food Additives and Contaminants*. 21, 993-1006.

Migration of Phthalate Esters from Polyethylene Terephthalate into a Lemon Juice Simulant

L. Rahimi¹, B. Ghanbarzadeh^{2*}, J. Dehghannya³

Received: 2014.01.24

Accepted: 2014.11.15

Introduction: Polyethylene terephthalate (PET) is one of the materials that are widely used for packaging of beverages and edible oils. In this study, the migration of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), di-iso-butylphthalate (DIBP) and di-n-butylphthalate (DBP) from PET bottles into the lemon juice was investigated.

Material and methods: According to European Commission regulations, 3% acetic acid (w/v) was chosen as simulant. The acetic acid samples were stored at 5, 25, and 40°C for three months and analyzed periodically by gas chromatography.

Results and discussion: It was concluded that the storage temperature and time had a large effect on the migration of phthalate ester. The concentrations of migrating substance were more than its specific migration limit. The release kinetics of phthalate ester from PET bottle was described using Fick's second law of diffusion coefficient, and crank model. The diffusion coefficients (D) determined for DEHP have most migration than other, were 0.084, 0.109, and 0.159×10^{-9} cm²/s at 5, 25, and 40°C, respectively. The diffusion coefficients (D) determined for DBP have most migration than other, were 0.084, 0.105, and 0.138×10^{-9} cm²/s at 5, 25, and 40°C, respectively. The diffusion coefficients (D) determined for DIBP have most migration than other, were 0.084, 0.177, and 0.125×10^{-9} cm²/s at 25, and 40°C, respectively. The temperature dependence of D, Arrhenius equation giving values of activation energy (E_a) for DIBP, DBP and DEHP are 2.82, 2.06 and 1.302 J mol⁻¹ respectively.

Keywords: Migration, Polyethylene terephthalate, Phthalate ester, Adipate ester, Lemon juice simulant, Diffusion coefficient, Active energy

1, 2 and 3. M. Sc. Student, Associated Professor and Associated Professors Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
(*- Corresponding author Email: Babakg1359@yahoo.com)