

بررسی مهاجرت ترفتالات از بطری های PET روغن آفتابگردان، تولیدی کارخانه پارس

کتایون ابراری*^۱، پروین زندی^۲، مجتبی قدیری^۳، محمد تقی مظلومی^۴

تاریخ پذیرش: ۸۷/۹/۱۷

تاریخ دریافت: ۸۷/۳/۱۲

چکیده

اغلب کارخانجات روغن نباتی را در بطری PET بسته بندی می نمایند. با توجه به قابلیت انحلال بالای اولیگومرهای PET در روغن ها و عمر انباری روغن های مایع، پیش بینی می شود که بخشی از مواد مهاجر از PET به داخل روغن انتقال یابند. این مطالعه جهت تعیین میزان مهاجرت ترفتالات ها از PET به داخل روغن آفتابگردان و تاثیر دما و مدت نگهداری بر آن انجام گرفت. ۴۲ نمونه روغن مایع آفتابگردان بسته بندی شده در بطری های یک لیتری PET از یک بچ تولیدی کارخانه روغن نباتی پارس تهیه و در دماهای ۲۰°C و ۴۰°C نگهداری و آزمایشات بر روی ۳ بطری از هر دما در زمانهای مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ روز) انجام گرفت. با روش Castle هیدرولیز قلیایی اولیگومرهای PET به ترفتالیک اسید و سپس متیلاسیون آن به دی متیل ترفتالات صورت گرفت و نهایتاً اندازه گیری کمی دی متیل ترفتالات با روش Reeves و اسپکتروفتومتر UV و متد طیف بینی مشتقی انجام شد. نتایج نشان داد که مقدار کل مهاجرت کمتر از حد مجاز (کمتر از ۶۰ ppm) بوده و روغن پس از حد نهایی مهاجرت قابل مصرف می باشد. میزان مهاجرت تابع دما و مدت نگهداری است، یعنی میزان مهاجرت با گذر زمان افزایش یافته، در حد نهایی متوقف شده و سرعت مهاجرت با افزایش دما بیشتر می شود. ارتباط خطی بین میزان مهاجرت و جذر زمان تماس (\sqrt{t}) وجود دارد. نتیجه اینکه مهاجرت اولیگومرهای PET با ازدیاد مدت زمان تماس و زمان نگهداری افزایش می یابد تا به حد نهایی و تعادلی خود برسد.

واژه های کلیدی: بطری پلاستیکی، مهاجرت، روغن آفتابگردان، پلی اتیلن ترفتالات (PET)، اسپکتروفتومتری ماوراء بنفش مشتقی، اولیگومرهای PET.

مقدمه

ممانعت از خروج گاز، به عنوان پلی مر بسته بندی مواد غذایی مورد توجه خاص کارخانجات صنایع غذایی قرار گرفته است (۴،۳،۲،۱). در PET ترکیباتی که دارای پتانسیل مهاجرت به داخل ماده غذایی می باشند شامل ترکیبات اولیه (نومر ترفتالیک اسید، دی متیل ترفتالات و اتیلن گلیکول) ، محصولات جانبی واکنش و محصولات تخریبی پلی مری (استالدید) و اولیگومرهای با وزن مولکولی کم (حلقوی و از دی مر تا پنتا مر) است. نتایج تحقیقات نشان می دهد که ۸۱٪ میزان مهاجرت از PET مربوط به تریمرهای حلقوی ترفتالات و سایر اولیگومرهای با وزن مولکولی کم و خطی

PET به علت شفافیت، قابلیت انعطاف و مقاومت بالا و

* نویسنده مسئول مکاتبات: Email: K_abrari@yahoo.com

۱- کارشناس ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی شهید بهشتی. دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی k_abrari@yahoo.com.

۲- استاد دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی شهید بهشتی. دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی

۳- استاد دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی شهید بهشتی. دانشکده علوم، گروه شیمی

۴- کارشناس ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی شهید بهشتی، انستیتو تحقیقات تغذیه ای و صنایع غذایی کشور

می‌باشد (۴، ۵، ۶).

کمیت مشترک کشورهای اروپایی برای میزان کل مهاجرت به داخل ماده غذایی حد مجازی برابر 10 mg/dm^2 یا 60 mg/kg تعیین کرده است (۸، ۷). در مورد منومرها در PET، حد مهاجرت خاص برای ترفتالیک اسید برابر $7/5$ و برای اتیلن گلیکول برابر 30 ppm معرفی شده است (۸).

در زمینه میزان مهاجرت از PET به داخل روغن‌های خوراکی تحقیقات محدودی در سطح بین‌المللی انجام گرفته است که در زیر به چند مورد اشاره می‌شود. Castle و همکاران در سال ۱۹۸۹ میزان مهاجرت اولیگومرهای PET را از بسته بندیهای PET به داخل نوشابه‌ها و غذاهای مختلف و روغن زیتون با دستگاه GC/MS اندازه‌گیری نمودند که میزان مهاجرت بسته به نوع غذا و دمای به کار رفته در حین پخت در محدوده $2/3 - 0/02 \text{ ppm}$ بوده است (۶).

Begley و Hollified در یکی از تحقیقات خود در سال ۱۹۹۰ نشان دادند که سرعت مهاجرت تریمر حلقوی PET به طور خطی با جذر زمان تماس وابسته است و سرعت مهاجرت به ترتیب در تترامر، پنتامر و هگزامر حلقوی PET نسبت به سرعت مهاجرت در تریمر حلقوی PET کمتر بوده است (۲). تحقیق بعدی نمایانگر آن بود که میزان مهاجرت اولیگومرهای حلقوی PET از سینی PET آلومینه شده به داخل غذاهای مختلف طی پخت در میکروویو در محدوده $7 - 0/012 \text{ mg/g}$ بوده است (۹).

Reeves در سال ۱۹۹۷، میزان مهاجرت کل اولیگومرهای PET را به داخل روغن ساختگی HB ۳۰۷ با دستگاه اسپکتروفتومتر UV و روش طیف بینی مشتقی و همچنین GC/MS و HPLC اندازه‌گیری و نتایج را با هم مقایسه کرد. او نیز 80% مهاجرت کل از PET را مربوط به اولیگومرهای حلقوی تریمر دانسته و از لحاظ آماری نتایج

بدست آمده از روشهای اسپکتر و فوتومتری، GC/MS و HPLC را با اطمینان 90% قابل انطباق دانسته است (۱۰).

Lopez-Cervantez و همکاران در سال ۲۰۰۳ میزان مهاجرت کل اولیگومرهای PET را از کیسه‌های مخصوص میکروویو به داخل روغن زیتون با دستگاه HPLC-UV تحت حرارت میکروویو 850°C به مدت ۷ دقیقه، برابر 27 mg/dm^2 و در حرارت دهی با اجاق خانگی در دمای 200°C به مدت ۶۰ دقیقه برابر $4/1 - 3/5 \text{ mg/dm}^2$ تعیین نمودند که در هر دو مورد میزان مهاجرت کل کمتر از حداکثر مجازی یعنی 10 mg/dm^2 بوده است (۱۱).

Stoermer و همکاران در سال ۲۰۰۴ میزان مهاجرت کل اولیگومرهای PET و میزان مهاجرت خاص دی اتیلن گلیکول و ترفتالیک اسید را از 34 نوع بطری PET به داخل نوشابه اندازه‌گیری نمودند و در تمام موارد میزان مهاجرت کل و مهاجرت خاص ترکیبات مهاجر را بسیار جزئی و نزدیک به حد تشخیص تکنیکهای آنالیز دستگاهی دانستند (۱۲).

در ایران تاکنون گزارشی از میزان مهاجرت PET به داخل روغن منتشر نشده است. از آنجائیکه بسیاری از کارخانجات از بطری PET جهت بسته بندی روغن مایع استفاده می‌کنند و مواد مهاجر قابلیت انحلال بالایی در روغن دارند (۹) و از طرفی تاریخ مصرف روغن‌های فوق ۱۸ ماه می‌باشد که امکان مهاجرت را فراهم می‌سازد و با توجه به اینکه برای میزان کل مهاجرت در سطح بین‌المللی حد مجازی قائل شده‌اند، آگاهی از میزان کل مهاجرت از PET به داخل روغن نباتی مایع امری ضروری به نظر می‌رسد.

مواد و روشها:

نمونه‌ها و مواد شیمیایی:

نمونه‌های مورد بررسی شامل روغن مایع آفتابگردان

خطی بین غلظت متغیرهای جذب و مشتق اول جذب تهیه شد.

جهت کاهش اثر مداخله گرها که در روغن آفتابگردان طبیعتاً بیشتر از روغن ساختگی HB307 که Reeves در تحقیق خود بکار برده، می باشد و همچنین افزایش دقت آنالیز کمی با اسپکتروفتومتر علاوه بر نمونه های ۳ گرمی روغن که در روش Castle مطرح شده است، نمونه هایی با ۱/۵ گرم روغن آفتابگردان مطابق روش Castle و سپس Reeves فراهم گردید و طیف $(\frac{d(A)}{d(\lambda)})$ مربوط به این دو نمونه (۳ و ۱/۵ گرمی) با دستگاه اسپکتروفتومتر UV تهیه شد.

برای بهینه سازی شرایط افزایش استاندارد و بهینه سازی شرایط استخراج، از محلول استاندارد DMT در هیدروکسید پتاسیم متانولیک (۲۰۰ mg/l) در حجم های مشخصی به روغن شاهد اضافه گردید و پس از هیدرولیز، متیلاسیون و استخراج بر روی فاز استونیتریل استخراجی، اعداد جذب در ۲۴۰ nm و D_{244}^1 و D_{254}^1 اندازه گیری شد.

با بهینه سازی شرایط استخراج در چند مرحله با تدابیری مانند: (الف) افزایش در مقدار DMT اضافه شده به روغن، (ب) اشباع کردن حلال های استخراجی (هگزان و استونیتریل) با یکدیگر در قیف جداکننده قبل از استفاده در مرحله استخراج، (پ) خشک کردن تمام ظروف مورد استفاده در گرمخانه قبل از مجاورت با نمونه، ضریب همبستگی مورد قبول بدست آمد و روش آماده سازی نمونه روغن جهت آنالیز فوق به ترتیب زیر اصلاح گردید:

۱/۵ گرم روغن آفتابگردان به اضافه ۱/۵ ml از محلول استاندارد DMT در هیدروکسید پتاسیم ۰/۲ مولار همراه با ۱۰ ml از هیدروکسید پتاسیم متانولیک ۰/۲ مولار در ارلن ۲۵ ml در 65°C به مدت ۵ ساعت هیدرولیز شد. سپس ۳ ml از محلول اتری بورون تری فلوراید جهت متیلاسیون به محلول اضافه گردید و مجدداً در 65°C به مدت ۵ ساعت

تصفیه شده و بی رنگ، بی بو، زمستانه شده، تولیدی کارخانه روغن نباتی پارس، بسته بندی شده در بطری PET شفاف یک لیتری (از یک سری تولید) و به تعداد ۴۲ بطری که به طور تصادفی انتخاب شدند، می باشد. نمونه روغن شاهد نمونه ای از همان روغن در بطری شیشه ای و بدون تماس با PET می باشد. مواد شیمیایی مورد استفاده از نوع مخصوص آنالیز کمی بود و نیز استاندارد DMT با درجه خلوص ۹۹٪ تماماً از نمایندگی مرک تهیه شد.

روش ها:

در این تحقیق مطابق با روش Castle (۶، ۱۳)، جهت آماده سازی نمونه ها، هیدرولیز قلیایی و متیلاسیون انجام شد و ارزیابی مهاجرت کل ترفتالات ها مطابق با روش Reeves (۱۰) و با دستگاه اسپکتروفتومتر ماورا بنفش مدل ۲۱۰۰-UV ساخت شرکت Shimadzu ژاپن و روش طیف بینی مشتقی و بر حسب دی متیل ترفتالات انجام گرفت.

برای بررسی نوار جذبی دی متیل ترفتالات محلولی با غلظت ۱۰ ppm از ماده استاندارد DMT در استونیتریل تهیه گردید و طیف جذب نوری حلال خالص (استونیتریل) و محلول DMT در استونیتریل در طول موج ۳۰۰-۱۹۰ نانومتر تهیه شد. طیف مشتق اول جذب نسبت به طول موج $(\frac{d(A)}{d(\lambda)})$ برای محلول DMT در استونیتریل فراهم گردید. طول موج ماکزیمم جذب برای DMT برآورد و با تریمر حلقوی PET مقایسه شد.

برای بررسی پیروی جذب دی متیل ترفتالات از قانون کمی بیر-لامبرت محلول های استاندارد با غلظت ۰/۱ تا ۱۵ ppm از DMT در استونیتریل (بدون فاز روغنی) تهیه شد و مقدار جذب و مشتق اول جذب نسبت به طول موج به ترتیب در ۲۴۰ و ۲۵۴ nm با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد (D_{254}^1) و ضرایب همبستگی برای بررسی ارتباط

انحراف معیار محلول شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون

$$DL = \frac{k_{sb}}{m} \quad \text{است:}$$

نتایج و بحث:

دی متیل ترفتالات همانند تریمر حلقوی PET در ناحیه نور ماوراء بنفش در ۲۴۰ نانومتر ماکزیم جذب دارد و در طیف $\left(\frac{d(A)}{d(\lambda)}\right)$ دی متیل ترفتالات همانند تریمر حلقوی PET در ۲۵۴ نانومتر دارای می نیمم است.

اندازه گیری مقدار جذب و مشتق اول جذب برای محلول های استاندارد DMT در استونیتریل بدون فاز روغنی و محاسبه ضرایب همبستگی مربوط به متغیرهای فوق و متغیر غلظت، ارتباط خطی بین غلظت را با جذب و مشتق اول جذب نشان داد.

کیفیت طیف مشتق اول جذب نسبت به طول موج مربوط به نمونه های ۱/۵ و ۳ گرمی روغن نشان داد که مقدار نویز^۱ در گراف مربوط به نمونه روغن ۱/۵ گرمی کمتر از روغن ۳ گرمی می باشد.

مقدار جذب و $\left(\frac{d(A)}{d(\lambda)}\right)$ برای استونیتریل استخراجی از روغن حاوی مقادیر معلوم افزوده شده دی متیل ترفتالات در جدول ۱ نشان داده شده است. مقدار مشتق اول جذب برای مقادیر معلوم DMT در استونیتریل استخراجی پس از بهینه سازی شرایط: (الف) افزایش مقدار استاندارد، (ب) اشباع کردن حلالهای استخراجی با یکدیگر قبل از استفاده و (پ) خشک کردن ظروف در جدول ۲ نشان داده شده است.

روش مورد استفاده در این تحقیق دارای تکرارپذیری یا انحراف معیار نسبی برابر ۳/۲۱٪ و حد تشخیص برابر ۰/۲۱ ppm می باشد.

نتایج حاصل از اندازه گیری میزان مهاجرت ترفتالات‌ها به داخل روغن مایع آفتابگردان در دماها و زمان های متوالی

نمونه حرارت داده شد. سپس محلول متیله شده در ۴۰ ml دی اتیل اتر حل شده و در قیف جداکننده با آب مقطر دوبار تقطیر شده (۲ × ۵۰ ml) استخراج روی آن صورت گرفت. فاز اتری با محلول نیمه اشباع سولفات سدیم (۱۵۰ ml) در قیف جداکننده استخراج شد. فاز آلی با استفاده از سولفات سدیم خشک و اتر تحت خلاء تبخیر گردید. باقیمانده روغن در ۵۰ ml استونیتریل (اشباع شده با هگزان) حل گردید و با ۷۵ ml هگزان (اشباع شده با استونیتریل) استخراج شد. سپس فاز استونیتریل بدون تغلیظ در دستگاه اسپکتروفتومتر UV مورد سنجش قرار گرفت و در فاصله مشتق گیری برابر ۵ نانومتر و پهنای شکاف برابر ۲ نانومتر، اعداد مشتق اول جذب نسبت به طول موج در ۲۵۴ نانومتر ثبت گردید که با منحنی کالیبراسیون مربوطه مقایسه و مقدار دی متیل ترفتالات در نمونه محاسبه شد.

برای ارزشیابی تکرار پذیری روش پنج نمونه یکسان، محتوی ۱/۵ گرم روغن شاهد به اضافه ۱/۵ ml از محلول استاندارد DMT در هیدروکسیدپتاسیم متانولیک (۲۰۰ mg/l) تهیه شد و مطابق روش منتخب آماده آنالیز با اسپکتروفتومتر گردید و اعداد مشتق اول جذب اندازه گیری شد و انحراف معیار نسبی (RSD) مطابق معادله زیر محاسبه گردید (۱۴، ۱۵):

$$RSD = \frac{100 s}{|\bar{x}|}$$

S در فرمول بالا میزان انحراف معیار و X میانگین مقادیر داده‌ها را نشان می دهد. برای ارزشیابی حد تشخیص (DL) روش پنج نمونه یکسان محتوی ۱/۵ گرم روغن شاهد بدون افزودن محلول استاندارد DMT، مطابق روش منتخب آماده آنالیز گردید و نهایتاً اعداد مشتق اول در طول موج ۲۵۴ نانومتر اندازه گیری و حد تشخیص از معادله زیر محاسبه شد (۱۴، ۱۵). در این معادله k ضریب اطمینان و در کارهای آزمایشگاهی معادل ۳ است، Sb

۱- نوین

نتایج آنالیز واریانس دو عاملی جهت تاثیر دماها و زمانهای نگهداری و اثر متقابل آنها بر میزان مهاجرت در جدول ۴ نشان داده شده است و نتایج بدست آمده برای مقایسه میانگین مهاجرت ترفتالاتها در هر مقطع زمانی بین دماهای C ۲۰، C ۴۰ با استفاده از روش t-test مستقل در جدول ۳ ملاحظه می شود.

نگهداری به صورت میانگین و انحراف معیار در جدول ۳ مقایسه شده است.

روند افزایش میزان مهاجرت ترفتالاتها به داخل روغن مایع آفتابگردان در دماهای C ۲۰ و C ۴۰ نسبت به جذر زمان تماس بطری PET با روغن، ارتباط خطی بین میزان مهاجرت و جذر زمان تماس (\sqrt{t}) را نشان داد.

جدول ۱- مقدار جذب و مشتق اول جذب نسبت به طول موج برای مقادیر معلوم دی متیل ترفتالات در استونیتریل استخراجی از روغن آفتابگردان

$(^1D_{254})$	$(^1D_{244})$	جذب در ۲۴۰ نانومتر	غلظت DMT در استونیتریل استخراجی از روغن آفتابگردان
+۰/۰۲۲	-۰/۸۱۰	۲/۰۲۴	۰/۴
+۰/۱۰۳	-۰/۷۵۱	۲/۱۲۹	۱
-۰/۰۵۷	-۰/۸۱۱	۲/۱۱۷	۲
-۰/۰۸۴	-۰/۸۳۲	۲/۲۰۳	۳
-۰/۲۰۱	-۰/۸۷۵	۲/۲۹۸	۴
$r=-۰/۸۷$	$r=-۰/۸۰$	$r=۰/۹۵۱$	ضریب همبستگی (r)

جدول ۲- مقدار مشتق اول جذب نسبت به طول موج برای مقادیر معلوم دی متیل ترفتالات در استونیتریل استخراجی از روغن آفتابگردان پس از بهینه سازی شرایط افزایش استاندارد و بهینه سازی شرایط استخراج

$(^1D_{254})$ (پ)	$(^1D_{254})$ (ب)	$(^1D_{254})$ (الف)	غلظت DMT در استونیتریل استخراجی از روغن آفتابگردان (ppm)
-	-	-۰/۲۰۲	۲
-۰/۱۱۴	-۰/۰۸۶	-۰/۱۹۲	۴
-۰/۲۰۴	-۰/۲۰۳	-۰/۲۲۵	۶
-۰/۳۳۵	-۰/۲۷۹	-۰/۳۴۵	۸
-۰/۴۶۷	-۰/۴۳۳	-۰/۴۵۲	۱۰
$r=-۰/۹۹۶$	$r=-۰/۹۹۱$	$r=۰/۹۱۷$ برای تمامی نقاط $r=-۰/۹۷۷$ برای ۴ استاندارد غلیظ تر	ضریب همبستگی (r)

الف : افزایش مقدار DMT اضافه شده به روغن

ب : الف + اشباع کردن حلالهای استخراجی با یکدیگر

پ : ب - خشک کردن کامل ظروف در گرمخانه

جدول ۳- میانگین و انحراف معیار میزان مهاجرت ترفتالاتها به داخل روغن مایع آفتابگردان در دماها و زمانهای نگهداری و آزمون t-test مستقل برای میانگین مهاجرت ترفتالاتها در هر مقطع زمانی بین دماهای ۲۰°C، ۴۰°C

مشخصه آماری زمان (روز)	دمای ۲۰°C		دمای ۴۰°C		t بدست آمده	= / ۰.۵ قضاوت معنی دار
	SD	X	SD	X		
۱۰	۲۱/۲۵	۶/۲۵	۲/۵۲۵	۲/۵۲۵	-۲/۶۵	۰/۰۵۷
۲۰	۲/۴۵	۸/۱۲	۲/۵۶	۲/۵۶	-۲/۲۵	۰/۰۸۸
۳۰	۸/۶۸	۲/۵۶	۲/۴۴	۲۰/۴	-۵/۷۵	۰/۰۰۵
۷۰	۲۰/۴۴	۲/۵۷	۲/۳۳	۲۹/۳۰	-۴/۳۸	۰/۰۱۲
۱۴۵	۲۹/۰۲	۱/۶۹	۱/۴۸	۲۹/۴۱	-۰/۳۰	۰/۷۸۱
۲۰۲	۲۹/۴۳	۰/۹۳	۱/۱۵	۲۹/۵۸	-۰/۱۸۷	۰/۸۶۱

جدول ۴- نتایج آنالیز واریانس دو عاملی جهت بررسی تاثیر دماها و زمانهای نگهداری و اثر متقابل آنها بر میزان مهاجرت

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	نسبت (F)	سطح معنی داری
اثر دمای نگهداری	۲۳۵/۷۲۵	۱	۲۳۵/۷۲۵	۷۲۰/۰۷۰	P<۰/۰۵
اثر زمان نگهداری	۴۰۰۸/۴۷۸	۵	۸۰۱/۶۹۶	۱۱۵/۲۲۳	P<۰/۰۰۱
اثر متقابل دما و زمان نگهداری	۱۵۷/۲۲۳	۵	۳۱/۴۴۵	۱۲/۰۷۸	P<۰/۰۰۱

نتیجه گیری

در جدول ۲ ستون پ مشخصات نقاط مربوط به خط منحنی کالیراسیون نهایی و مورد قبول را بدست می‌دهد که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است (معادله خطی کالیراسیون): $Y = 0.1356 - 0.0595x$ که x بیانگر غلظت DMT در استونیتریل استخراجی (ppm) و Y بیانگر عددی D_{254}^1 است.

قدر مطلق ضریب همبستگی (r) در غلظت های پایینتر از ۴ ppm از DMT در استونیتریل استخراجی از روغن همانطور که در جدول ۱ و ستون الف از جدول ۲ ملاحظه می‌گردد کم است و در غلظت های بالاتر از ۴ ppm، قدر مطلق ضریب همبستگی به یک بسیار نزدیک می‌شود. بنابراین به تمام نمونه‌ها، مقداری معادل ۶ ppm از DMT در استونیتریل استخراجی اضافه شد. اشباع کردن حلال های استخراجی با یکدیگر (ستون ب جدول ۲) و خشک کردن ظروف (ستون پ جدول ۲) باعث بهبود ضریب همبستگی تا مقدار ۰/۹۶۶- گردید. با عنایت به تکرارپذیری یا

رفتار جذب نوری مشابه در دو ترکیب DMT و تریمر حلقوی PET، امکان استفاده از روش طیف سنجی مشتقی جهت ارزیابی کمی دی متیل ترفتالات را مطابق روش Reeves فراهم ساخت.

در محدوده غلظت ۰/۱ تا ۱۵ ppm از محلول DMT در استونیتریل، ارتباط خطی بین متغیرهای غلظت و مشتق اول جذب نسبت به طول موج وجود دارد. بنابراین با تبعیت جذب این ماده از قانون کمی بیر- لامبرت می‌توان ارزیابی کمی DMT را انجام داد. Reeves نیز به ارتباط خطی بین غلظت تریمر حلقوی PET و D_{254}^1 پی برد (۱۰).

از آنجایی که نویز حاوی اطلاعات فرعی (غیراصلی) بوده و دقت و صحت آنالیز و مقدار آنالیزی را که قابل تشخیص است کاهش می‌دهد جهت افزایش دقت آنالیز کمی در آزمایشات، ۱/۵ گرم روغن (به جای ۳ گرم در روش Caste) توزین شد.

دما بر میزان مهاجرت نیز تفاوت معنی دار مشاهده می گردد، بدین معنی که میزان مهاجرت به داخل روغن، تابع دما و مدت زمان تماس پلی مر بسته بندی با غذا است.

در خاتمه می توان چنین استدلال نمود که تا حدود ۲۰ روز مهاجرت بطئی است و در طی این مدت زمان، روغن به تدریج به داخل پلی مر نفوذ کرده و نقش خود را به عنوان یک ماده کمک فرایند به انجام رسانده و متعاقب آن ضریب انتشار مهاجرت در پلی مر افزایش یافته و به همین دلیل در ۳۰ و ۷۰ روز میزان مهاجرت افزایش قابل ملاحظه ای یافته و پس از رهایی منومرها و اولیگومرهای آزاد، سطح مهاجرت بعد از ۷۰ روز در ۴۰°C و بعد از ۱۴۵ روز در ۲۰°C به حالت ثابت رسیده است. اثر تشدید کننده افزایش دما بر میزان مهاجرت بخوبی مشهود است، که این امر نگهداری در دماهای پایین را ضروری می سازد.

نتایج این تحقیق، تحت تاثیر عواملی نظیر نحوه تولید پلی مر، درصد وزنی منومرها و اولیگومرهای آزاد، ضخامت ظروف بسته بندی و همچنین میزان روغن یا چربی در محصول بسته بندی شده و نحوه ساخت ظروف PET است که در این تحقیق ثابت نگهداشته شده است و بایستی به تک تک این عوامل توجه خاص داشت که هر یک به نوبه خود زمینه تحقیقات بیشتری را فراهم می سازد.

بطور خلاصه بر اساس نتایج این تحقیق می توان دریافت:

- ۱- امکان ارزیابی میزان مهاجرت اولیگومرهای PET در روغن های خوراکی، با روش اسپکتروفتومتری UV و متد طیف بینی مشتقی وجود دارد.
- ۲- میزان نهایی مهاجرت ترفتالات ها از بطری PET به داخل روغن مایع آفتابگردان در این تحقیق حدود ۲۹ ppm و در حد مجاز بین المللی (کمتر از ۶۰ ppm) بوده و پس از حد نهایی مهاجرت روغن فوق قابل مصرف می باشد.

انحراف معیار نسبی روش و حد تشخیص آن، روش فوق جهت ارزیابی کمی مقدار مهاجرت ترفتالات ها از بطری PET به داخل روغن مایع آفتابگردان مناسب تشخیص داده شد.

با توجه به جدول ۳ می توان دریافت که حد نهایی مهاجرت ترفتالات ها از بطری PET به داخل روغن مایع آفتابگردان در این تحقیق در حدود ۲۹ ppm بوده است که پس از ۷۰ روز نگهداری در ۴۰°C و پس از ۱۴۵ روز نگهداری در ۲۰°C به این مقدار رسیده است و مقدار کل مهاجرت اندازه گیری شده در ۲۰°C از ۱۴۵ تا ۲۰۲ روز (۵۷ روز فاصله) و در ۴۰°C از ۷۰ روز تا ۲۰۲ روز (۱۳۲ روز فاصله) تفاوت معنی داری را نشان نداده است. بنابراین منطقی است بپذیریم که دیگر افزایشی در میزان مهاجرت نخواهیم داشت و روغن آفتابگردان پس از حد نهایی مهاجرت نیز قابل مصرف خواهد بود.

در تحقیقات Castle و همکاران (۶) و Reeves (۱۰) نیز میزان مهاجرت اولیگومرهای ترفتالات از PET تحت شرایط مختلف مدت زمان تماس و دما به داخل مواد غذایی مختلف در حد مجاز بین المللی گزارش داده شده است. ضریب همبستگی (r) بین دو متغیر میزان کل مهاجرت و جذر زمان تماس (\sqrt{t}) برای دمای ۲۰°C از زمان صفر تا ۱۴۵ روز برابر ۰/۹۶ و برای ۴۰°C از زمان صفر تا ۷۰ روز معادل ۰/۹۵ محاسبه شده است که ارتباط خطی بین میزان مهاجرت و جذر زمان تماس (\sqrt{t}) را به ثبوت می رساند. این نتایج با یافته های Begley و همکاران (۳ و ۲) نیز مطابقت دارد.

با عنایت به نتایج آنالیز واریانس دو عاملی در جدول ۴ می توان دریافت که در دماهای متفاوت اعمال شده (۲۰°C و ۴۰°C) و همچنین در زمانهای مختلف نگهداری (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۷۰، ۱۴۵ و ۲۰۲ روز) بین میانگین مهاجرت ترفتالات ها تفاوت معنی دار وجود دارد. در بررسی تاثیر متقابل زمان و

صحیح بسته بندی و شرایط نگهداری روغن باشد و زمینه را برای تحقیقات بیشتر فراهم آورد.

* بخشی از این مقاله در پانزدهمین کنگره ملی صنایع غذایی ایران، ۱۵-۱۲ اردیبهشت ۱۳۸۴ در انستیتو تحقیقات تغذیه ای و صنایع غذایی کشور به صورت سخنرانی ارائه شده است.

۳- مهاجرت اولیگومرهای PET با گذر زمان و با افزایش دما، افزایش یافته تا به حد نهایی و حالت تعادل بین روغن و پلاستیک برسد و در این حالت متوقف شده است.

۴- نتایج حاصله ضمن آگاه ساختن مسئولان، محققان و تولید کنندگان فراورده های غذایی از میزان مهاجرت ترفتالات‌ها از بطری PET به داخل روغن، می‌تواند راهنمای برنامه ریزی های دقیق تر در جهت انتخاب روش

منابع

- ۱) میلر جی سی، میلر ج ان. آمار برای شیمی تجزیه. ترجمه سید مهدی گلایی. انتشارات دانشگاه تبریز، تبریز، ۱۳۷۳
- 2) Begley TH, Hollifield HC. 1989, Liquid chromatographic determination of residual and reactants reaction by-products in polyethyleneterephthalate. Association of Official Analysis Chemists, 72(3): 468-470.
- 3) Begley TH, Hollifield HC. 1990, Evaluation of polyethyleneterephthalate cyclic trimer migration from microwave food packaging using temperature – time profiles. Food Additives and Contaminants, 7(3): 339 – 346.
- 4) Begley TH, Hollifield HC. 1990, Migration of dibenzoate plasticizers and polyethyleneterephthalate oligomers from microwave susceptor packaging into food simulating liquids and food. , Food Protection, 53(12): 1062 –1066.
- 5) Begley TH, Gay ML, Hollifield HC. 1995, Determination of migrants in and migration from nylon food packaging . Food Additives and Contaminants, 12(5): 671-676.
- 6) Brody AL, Marsh KS. The Wiley encyclopedia of packaging technology . Wiley – Interscience , New York . 1997
- 7) Castle L, Mayo A, Crews C, Gilgert J. 1989, Migration of polyethyleneterephthalate (PET) oligomers from PET plastics into foods during microwave and conventional cooking and into bottled beverages J. Food Protection , 52(5): 337 – 342.
- 8) European Commission . Commission Directive 2002/72/EC , 6 August . 2002 , Official Journal of the European Communities , L 220/18 August 15
- 9) Ashby R, Cooper I, Harrey S, Tice P. Food packaging migration and legislation . Pirea International , Surrey , 1997
- 10) Begley TH, Dennison JL, Hollifield HC. 1990, Migration into food of polyethyleneterephthalate (PET) cyclic oligomers from PET microwave susceptor packaging . Food Additives and Contaminants; 7(9) : 797 – 803.
- 11) Reeves BJ. 1997, An ultraviolet spectrophotometric method as an alternative test for determining overall migration from aromatic polyester packaging materials into fatty food oils . Food Additives and Contaminants . 14(6-7): 591-599.
- 12) Lopez-Cervantes J, Sanchez-Machado DI, Simal-Lozano J, Paseiro-Losada P. 2003, Migration of Ethylene Terephthalate Oligomers from roasting bags into olive oil. Chromatographia. 58(5-6): 321-326.
- 13) Storrer A, Franz R, Welle F. 2004, New concepts for food law compliance testing of polyethylene terephthalate bottles. Deutsche Lebensmittel-Rundschau. 100(2): 47-52.

- 14) Castle C , Jickells MS , Gilbert J, Harrison N. 1990, Migration testing of plastics microwave active materials for high temperature food use application . Food Additives and Contaminants . 7(6) : 772 – 796.
- 15) Ingle DJ, Croch RS. Spectrochemical analysis . Prentice – Hall International, NewYork, 1988.

Study on the Migration of Terephthalates from PET bottles of Sunflower oil, Production of Pars Vegetable Oil

K. Abrari¹, P. Zandi², M. Ghadiri³, M.T.Mazlumi⁴

Abstract

In Iran, the majority of vegetable oil producers, use PET for packaging their products. Due to high solubility of PET oligomers in the oils, and shelf life of liquid oils, it is expected that some compounds migrate into the oil.

This study was carried out to determine the amount of migration of terephthalates from PET bottles into sunflower oil and the effect of temperature and storage time on the degree of migration. 42 samples of liquid sunflower oil packed in one litre PET bottles, from single production batch of pars vegetable oil, were kept at 20°C and 40°C. Experiments were carried out on three bottles taken at different periods of time (10, 20, 30, 70, 145 & 202 days). According to Castle method, alkaline hydrolysis of all PET oligomers to terephthalic acid followed by its methylation to dimethylterephthalate (DMT) for the measurement of DMT, derivative UV spectrophotometer was used according to Reeves. The results showed that the maximum level of migration of terephthalates at 20 °C was 29.43 ± 0.93 and at 40°C was 29.58 ± 1.15 . Therefore the amount of overall migration obtained in this research is lower than the international permitted level (lower than 60 ppm) and sunflower oil after the final migration can be safely consumed. Migration increased with the passage of time until it reached to its highest level and then stopped ($P=0$). Migration is faster when the temperature is increased ($P=0.014$). Therefore, migration is dependant on both temperature and contact time ($P=0.001$). In this research, linear dependence between migration and square root of time (\sqrt{t}) has also been demonstrated ($r = 0.96$ at 20 °C from time zero to 145 days and $r = 0.95$ at 40°C from time zero to 70 days). Reproducibility of the method was evaluated by calculating the relative standard deviation which was equal to 3.21% and the detection limit of the method was 0.21 ppm. In conclusion migration of PET oligomers was dependant on time and temperature, until it reaches an equilibrium.

Keywords: Plastic bottle, Migration, Sunflower oil, Polyethylene terephthalate (PET), Derivative UV Spectrophotometry, PET oligomers.

* - Corresponding Author Email: K_abrari@yahoo.com

1 - MSc, Department of Food Science and Nutrition, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

2 - Professor, Department of Food Science and Nutrition, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

3 - Professor, Department of Chemistry, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

4 - MSc, National Nutrition and food technology research institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran