

بررسی مهاجرت کلی پلی اتیلن ترفتالات و فلزات سنگین در محلول مدل نوشیدنی مالت گازدار طی زمان نگهداری

مرضیه رسولی^۱، زهرا بیگ محمدی^{۲*}، محمدحسین عزیزی^۳

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
 - ۲- استادیار، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
 - ۳- استاد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
- تاریخ ارسال: ۱۴۰۲/۰۱/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۴

چکیده

پلاستی سایزهای موجود در ماده بسته بندی پلاستیکی، از جمله استرهای ترفتالات، بالقوه طی نگهداری به ماده غذایی مهاجرت می کنند و مشکلاتی را در ایمنی و کیفیت حسی مواد غذایی به وجود می آورند. در این تحقیق، میزان مهاجرت کلی پلی اتیلن ترفتالات از بطری PET به درون نوشیدنی مالت گازدار در دماهای ۵، ۲۰ و ۴۰ درجه سلسیوس طی ۳۰ روز نگهداری در ماده شبیه ساز غذایی اسیدی (اسید استیک ۳ درصد) بررسی گردید. میزان مهاجرت کلی در روزهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ارزیابی شد. داده های تجربی با معادله آرنیوس برازش و انرژی فعال سازی در دماهای ۵، ۲۰ و ۴۰ درجه سلسیوس بررسی گردید. نتایج بررسی ها نشان داد که روند مهاجرت با گذشت زمان و افزایش دما افزایش می یابد. تغییر دمای نگهداری از ۵ به ۱۵ و بعد از آن افزایش دما به ۴۰ درجه سلسیوس تأثیر زیادی در افزایش ضریب نفوذ جزء مهاجرت کننده دارد. میزان مهاجرت در دمای ۵ درجه سلسیوس بسیار کم و برابر ۱/۵۰ میلی گرم بر دسی متر مربع طی نگهداری در دمای ۲۵، ۴۰ درجه سلسیوس و میزان انتشار اجزای مهاجرت کننده به ترتیب ۲/۶۶ و ۴ میلی گرم بر دسی متر مربع گزارش شد ($p < 0.05$). داده های به دست آمده از نتایج تجربی با نتایج معادله آرنیوس برازش مناسبی داشت و این مدل وابستگی ضریب نفوذ با دما را به طور مناسبی توضیح داد. افزایش معنادار انرژی فعال سازی با افزایش دما (۵ به ۴۵ درجه سلسیوس) از ۳/۲۷ به ۵/۶۱ ژول بر مول مشاهده شد ($p < 0.05$). بررسی مهاجرت فلزات سنگین در شرایط سخت گیرانه آزمایش (۴۰ درجه سلسیوس طی ۳۰ روز نگهداری) نشان داد که میزان مهاجرت فلزات (کروم، سرب، آرسنیک، جیوه و کادمیم) کمتر از حد استاندارد تعیین شده توسط استاندارد اروپایی است. از آنجایی که دمای یخچالی دمای معمول نگهداری نوشیدنی مالت گازدار است، با توجه به داده های به دست آمده می توان ظروف PET را بسته بندی ایمن برای نوشیدنی مالت گازدار در نظر گرفت.

واژه های کلیدی: آرنیوس، انرژی فعال سازی، پلی اتیلن ترفتالات، فلزات سنگین، مهاجرت، نوشیدنی مالت گازدار

مقدمه

آرایشی استفاده می‌شوند (Nisticò, 2020). از آنجا که بسته‌بندی نوشیدنی عنصری ضروری برای راحتی مشتری و حفظ کیفیت نوشیدنی است، با توجه به مهاجرت مواد بسته‌بندی به نوشیدنی‌های پُر شده، نیاز به ارزیابی‌های ایمنی ضروری است (Schmid and Welle, 2020). نوشیدنی‌های تخمیری برای رژیم غذایی انسان ضروری قلمداد می‌شوند زیرا تخمیر یک تکنولوژی اقتصادی است که ویژگی‌های حسی را بهبود می‌بخشد، ارزش تغذیه‌ای آن را افزایش می‌دهد و از ماده غذایی محافظت می‌کند. بملت از نوشیدنی‌های تخمیری، غیر لبنی و غیر الکلی برای گروه‌های گیاهخوار و مذهبی و افراد مبتلا به بیماری‌های خاص مانند عدم تحمل لاکتوز و بیماری‌های قلبی عروقی است (Alu'datt et al., 2019).

موادی که از بسته‌بندی مواد غذایی به داخل مواد غذایی مهاجرت می‌کنند به واسطه پیچیدگی بالای آنها مشخص می‌شوند. پدیده انتشار به‌طور عمده مسئول مهاجرت است که در آن حرکت ماکروسکوپی مولکول‌ها از شیب غلظت بالاتر به شیب غلظت پایین‌تر، تا رسیدن به تعادل، رخ می‌دهد. سرعت انتشار مولکولی با قانون دوم فیک^۲ به صورت ریاضی بیان می‌شود (Cruz et al., 2019). اگرچه مدل‌های ریاضیاتی در مرحله توسعه مداوم هستند، اما از قابلیت اطمینان آنها در اندازه‌گیری آلودگی ناشی از مواد شیمیایی بسته‌بندی استقبال می‌شود. درک کامل فاکتورهای مؤثر بر مهاجرت با تعیین متغیرهای بسیار مناسب است که بیشترین تأثیر را در بهبود فرآیندهای کنترل کیفیت دارند. بنابراین، ارزیابی بهبود یافته مهاجرت شیمیایی از بسته‌بندی به ماده

بسته‌بندی مواد غذایی به منظور ایمنی محصولات غذایی و حمل و نقل آسان با جلوگیری از آلودگی شیمیایی و افزایش ماندگاری، که راحتی را برای مصرف‌کنندگان فراهم می‌کند، حائز اهمیت است (Alamri et al., 2021). ایمنی بسته‌بندی عموماً شامل کنترل ورود ترکیبات مضر سلامتی از بسته‌بندی به ماده غذایی تحت عنوان مهاجرت است. برهم‌کنش بسته - غذا و نفوذ ترکیبات مهاجر با وزن مولکولی پایین مانند پلاستی‌سایزرها و سایر آلاینده‌های حاصل از تجزیه مونومرها، مواد افزودنی و آلاینده‌های محیطی از بسته به ماده غذایی، ویژگی‌های ارگانولپتیکی ماده غذایی را تغییر می‌دهند و عامل زیان‌آور برای سلامتی شناخته می‌شوند (Cruz et al., 2019). ماهیت مواد غذایی، نوع تماس (مستقیم یا غیر مستقیم)، زمان و دمای تماس، ماهیت مواد بسته‌بندی، ویژگی‌های مواد مهاجر و میزان آن در بسته‌بندی، فاکتورهای مؤثر بر این پدیده هستند (Deshwal et al., 2019). پلی‌اتیلن ترفتالات که به اختصار PET یا PETE نامیده می‌شود یکی از متداول‌ترین پلیمرهای ترموپلاستیک در تجارت است. بر طبق آخرین گزارش‌های انجمن تولیدکنندگان پلاستیک اروپا^۱، PET در میان رایج‌ترین مواد پلاستیکی مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی رتبه سوم را دارد و استفاده از این ماده روز به روز در حال افزایش است. این پلیمر در صنعت برای تولید بطری‌ها/قوطی‌ها برای نوشیدنی‌هایی مانند آب، نوشیدنی‌های غیر الکلی گازدار، سایر نوشیدنی‌ها/آبمیوه‌ها، به شکل ورقه/فیلم، در صنعت غذا، همچنین صنعت غیر غذایی مانند لوازم

² Fick's second law¹ Plastic Europe

آزمون‌ها

اندازه‌گیری مهاجرت کلی

ابتدا شیشه‌های دردار درون آون (فن آزماگستر- ایران) گذاشته شد تا کاملاً خشک شوند. نوارهای بریده شده PET درون شیشه‌های خشک شده ریخته شد و ۱۰ میلی‌لیتر محلول اسید استیک ۳ درصد (آب + اسید سیتریک به نسبت ۳:۹۷) به شیشه‌ها اضافه گردید. نمونه‌ها درون آون با دماهای ۵، ۲۵ و ۴۰ درجه سلسیوس در دوره‌های زمانی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ روز قرار داده شدند. پس از گذشت زمان مورد نظر، شیشه‌ها خارج و محلول در تماس با نوارهای پلاستیکی درون بشرهای شیشه‌ای که از قبل خشک شده بودند، ریخته و وزن شدند (m_a). شیشه‌های حاوی مشابه غذایی (اسید استیک ۳ درصد) روی هیتر (Fisher Scientific- آمریکا) گذاشته و پس از خشک شدن، وزن شدند (m_b). مهاجرت کلی (M) به روش وزن‌سنجی بر اساس فرمول زیر تعیین و گزارش شد (Hosseini *et al.*, 2016):

$$M = \frac{m_a - m_b}{S} \times 100 \quad (1)$$

S: مساحت نوار PET (برحسب دسی‌متر مربع) است.

برازش داده‌ها در معادله آرنیوس

مدل آرنیوس رایج‌ترین مدل برای پیش‌بینی اثر دما بر پارامترهای فیزیکی از جمله ضریب انتشار است. در این پژوهش نیز پارامترهای مدل آرنیوس و مقادیر ضریب انتشار در دماهای مختلف تعیین شد (Manzanarez-López *et al.*, 2011).

غذایی به محدود کردن و کنترل آلودگی مواد غذایی کمک می‌کند و ایمنی مواد غذایی را بهبود می‌بخشد (Gavriil *et al.*, 2018). در زمینه مهاجرت اجزای بسته‌بندی‌های PET به درون ماده غذایی مطالعات مختلفی (Bhardwaj, 2022; Mukhopadhyay *et al.*, 2022; Hosseini *et al.*, 2016) شده است، اما در زمینه مهاجرت کلی به ویژه از بسته‌بندی پلی اتیلن ترفتالات به نوشیدنی مالت گازدار در نمونه مدل در دماهای مختلف در کشور تحقیق نشده است. این تحقیق با هدف بررسی مهاجرت کلی ترفتالات‌ها در این نوشیدنی پُرطرفدار و با هدف بررسی سلامت محصول اجرا شده است.

مواد و روش‌ها

تهیه مواد اولیه

PET (تهیه شده با گرانول‌های درجه بطری، تولید شده در پتروشیمی شهید تندگویان)، محلول استاندارد استرهای فتالات (Sigma-Aldrich- آلمان) و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.

آماده‌سازی نمونه PET

PET نوشیدنی مالت در ابعاد 10×1 سانتی‌متر مطابق دستورالعمل‌های موجود با کاتر بریده شدند و در محلول‌های مدل غذایی مشابه نوشیدنی مالت (استیک اسید ۳ درصد)، در سه دمای ۵، ۲۵ و ۴۰ درجه سلسیوس در بازه‌های زمانی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ روز به‌منظور آزمون مهاجرت قرار گرفتند (Hosseini *et al.*, 2016).

خالص و کلریدریک اسید ۶۵ درصد (به نسبت ۱:۴) قرار داده شد. محلول نهایی به مدت ۱۵ دقیقه درون بطری‌های هضم تفلونی (با قابلیت تحمل فشار و دمای بالا) با دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند و پس از سرد شدن به منظور اندازه‌گیری فلزات سنگین به دستگاه ICP OES Spectro (Perkin elmer، مدل ARCOS FHS12، آمریکا) تزریق شدند. میزان فلزات سنگین بعد از ۳۰ روز به روش اسپکتوفتومتری جرمی پلاسمایی جفت شده القایی ICP-MS1 تعیین شد (EN-1186, 2011).

تجزیه و تحلیل آماری

میانگین داده‌ها با استفاده از روش تجزیه واریانس یک‌طرفه (ANOVA) و با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۲۱ مقایسه شدند. به منظور کاهش خطا، کلیه آزمایش‌ها در سه مرحله و سطح معنی‌داری ۰/۰۵ تکرار شدند. میانگین داده‌ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن مقایسه شدند.

$$D_f = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2)$$

که در آن، D_f : ضریب نفوذ جرمی ($\frac{m^2}{s}$)، D_0 : ضریب انتشار معین در دمای معین ($\frac{m^2}{s}$)، E_D : انرژی فعال‌سازی واکنش ($\frac{Kj}{mol}$)، R : ثابت جهانی گازها ($\frac{J}{K.mol}$)، و T : دمای مطلق (K) است.

اگر از طرفین معادله لگاریتم گرفته شود، معادله به شکل زیر در می‌آید:

$$\ln D = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ab}}\right) + \ln D_0 \quad (3)$$

$\ln D_0$ عرض از مبدأ معادله است. بنابراین، هرگاه مقادیر $\ln D$ را در مقابل عکس دمای مطلق رسم کنیم، شیب نمودار حاصل E_a/R خواهد بود.

اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین

ابتدا بطری‌های PET نگهداری شده در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ روز، در ابعاد ۵×۵ میلی‌متر بریده شدند. یک گرم از آنها برای هضم درون محلول نیتریک اسید

جدول ۱- تیمارهای تحقیق

Table 1- Research treatments

ردیف	زمان (روز)	دما (درجه سلسیوس)
Line	Time (Day)	Temperature (°C)
1	10	5
2	20	5
3	30	5
4	10	25
5	20	25
6	30	25
7	10	40
8	20	40
9	30	40

¹ Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

نتایج و بحث

بطری PET به طور گسترده برای نوشیدنی‌ها استفاده می‌شود، امروزه، مهاجرت ترکیبات آلی از دیواره بطری PET به محیط تماس مورد توجه محققان قرار گرفته است. خواص نفوذپذیری بطری PET که در دمای اتاق به صورت یک پلیمر شیشه‌ای است شدیداً تحت تأثیر محلول در تماس با آن و همچنین ماهیت و غلظت ترکیبات مهاجرت کننده گزارش شده است (Schmid and Welle, 2020). شبیه‌سازهای غذایی مانند اسید استیک ۳ درصد، مواد دیواره بطری PET را متورم نمی‌کنند و منجر به سطوح مهاجرتی مشابه نوشیدنی‌ها می‌شوند (Franz and Welle, 2008).

مهاجرت کلی از بطری PET

حد استاندارد میزان مهاجرت کلی PET برابر با ۱۰ میلی‌گرم بر دسی‌متر مربع به ازای ماده بسته‌بندی است. نتایج جدول ۲ میزان مهاجرت کلی استرهای ترفتالات را در سه دمای ۵، ۲۰ و ۴۰ درجه سلسیوس طی روزهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ نشان می‌دهد. با توجه به نتایج واریانس دو عاملی در

نرم افزار SPSS می‌توان دریافت که شرایط مختلف اعمال شده تأثیر معناداری ($p < 0.05$) بر مهاجرت استرهای فتالات دارد و طی ۱۰ روز نگهداری در دمای یخچال (۵ درجه سلسیوس) بسیار کم و برابر ۱/۵۰ میلی‌گرم بر دسی‌متر مربع است که توانست شرایط مناسب‌تری برای نگهداری نوشیدنی مالت گازدار بطری شده فراهم کند به گونه‌ای که کمترین میزان آزادسازی فتالات‌ها در این دما بود ($p < 0.05$). طی نگهداری در دمای ۲۵، ۴۰ درجه سلسیوس میزان انتشار اجزای مهاجرت کننده به درون اسید افزایش یافت و به ترتیب ۲/۶۶ و ۴ میلی‌گرم بر دسی‌متر مربع گزارش شد ($p < 0.05$). همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، افزایش زمان نگهداری منجر به افزایش میزان مهاجرت شده است ($p < 0.05$). بیشترین میزان مهاجرت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس طی ۳۰ روز نگهداری گزارش شد. نتایج به‌خوبی نشان داد فاکتور دما و زمان تأثیر مستقیمی بر میزان مهاجرت فتالات‌ها دارد. با این حال، میزان مهاجرت کلی در تمامی موارد اندازه‌گیری شده مجاز و کمتر از حد استاندارد بود.

جدول ۲- میزان مهاجرت (برحسب میلی‌گرم بر دسی‌متر مربع) استرهای ترفتالات از PET در دما و روزهای مختلف
Table 2- The migration rate (mg/dm^2) of terephthalate esters from PET at different temperatures and days

روزهای آزمایش			تیمار Treatment
روز ۳۰ Day 30	روز ۲۰ Day 20	روز ۱۰ Day 20	
Test days			
$1.66 \pm 0.23^{\text{Ab}}$	$1.00 \pm 0.04^{\text{Aab}}$	$0.75 \pm 0.03^{\text{Aa}}$	نمونه PET نگهداری شده در دمای ۵ درجه سلسیوس PET sample kept at 5 °C
$2.50 \pm 0.35^{\text{Bb}}$	$1.66 \pm 0.47^{\text{Ba}}$	$1.33 \pm 0.47^{\text{Ba}}$	نمونه PET نگهداری شده در دمای ۲۰ درجه سلسیوس PET sample kept at 20 °C
$3.00 \pm 0.00^{\text{Cb}}$	$2.83 \pm 0.23^{\text{Cb}}$	$2.00 \pm 0.81^{\text{Ca}}$	نمونه PET نگهداری شده در دمای ۴۰ درجه سلسیوس PET sample kept at 40 °C

*حروف بزرگ متفاوت نشان دهنده تفاوت معنادار در هر ستون است ($P < 0.05$).

*Different capital letters indicate significant differences in each column ($P < 0.05$).

*حروف کوچک متفاوت نشان دهنده تفاوت معنادار در هر سطر است ($P < 0.05$).

*Different lowercase letters indicate significant differences in each row ($P < 0.05$).

بطری‌ها تقریباً ثابت است. بنابراین، مقدار بیشتر مهاجرت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس مرتبط با تغییرات ساختاری بطری‌ها در نتیجه تماس با محلول اسید استیک ۳ درصد نیست، بلکه به مناطق آمورف پلیمرهای نیمه کریستالی در دماهای نزدیک به دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر نسبت داده می‌شود. وقتی پلیمری در دمای نزدیک به دمای انتقال شیشه‌ای و در دمای ثابت نگهداری می‌شود، حجم مخصوص آن کاهش می‌یابد. در اثر نزدیک شدن زنجیره‌های پلیمری و کاهش حجم آزاد، پلیمر بیشتر به سمت حالت شیشه‌ای پیش می‌رود و حالت لاستیکی آن کمتر می‌شود. به دلیل حجم آزاد کمتر سرعت رهایی از تنش و خزش و خواص مربوطه کاهش خواهد یافت. در این حالت اگر در تست خزش تنش ثابتی به پلیمر اعمال شود و کرنش به صورت تابعی از زمان اندازه‌گیری شود مشاهده می‌شود که زمان بازگشت خزش برای پلیمری که متحمل زمانمندی فیزیکی شده است افزایش می‌یابد (Farhoudi *et al.*, 2013; Masmoudi *et al.*, 2020). پنارون و همکاران (Pennarun *et al.*, 2004) در ارتباط با تأثیر دما بر روند مهاجرت نتایج مشابهی به دست آورده‌اند. این محققان گزارش کردند با افزایش دما به میزان ۲۰ درجه سلسیوس، ضریب انتشار در ۱۳ ترکیب مهاجر در PET افزایش می‌یابد. نتایج هم‌راستا با نتایج به دست آمده از این تحقیق بود که با افزایش دما از ۵ به ۴۰ درجه سلسیوس، افزایش ضریب انتشار استرهای ترفتالات را نشان داد. ویدن و همکاران (Widen *et al.*, 2004) نشان دادند با افزایش دما از ۳۰ به ۴۰ درجه سلسیوس، مقدار مهاجرت از PET به

مهاجرت ترکیبات شیمیایی از پلیمرهای بسته‌بندی به مواد غذایی باید ارزیابی شود تا اطمینان حاصل شود که مقدار اجزای مهاجرتی مطابق با استانداردهای تعیین شده توسط سازمان‌های نظارتی است. این مهاجرت تحت تأثیر چندین پارامتر مانند دمای تماس، مدت زمان تماس، سطح تماس، انواع اجزای مواد بسته‌بندی و مهم‌تر از آن نوع مواد غذایی (چرب، اسیدی یا آبی) است. ماکرومولکول‌هایی که مواد پلاستیکی را تشکیل می‌دهند از طریق واکنش شیمیایی مونومرهای مربوط ایجاد می‌شوند. مونومرها و الیگومرها هر دو تمایل دارند از مواد بسته‌بندی به غذا مهاجرت کنند. در نتیجه، زمانی که غلظت مونومرهای واکنش نداده یا مواد با وزن مولکولی کم در مواد غذایی به حد معینی برسد که بالقوه می‌تواند توسط بدن انسان جذب شود، بالقوه خطر برای سلامتی ممکن است ایجاد شود (Hahladakis *et al.*, 2018). با افزایش دما، انتشار مونومرها، الیگومرها و سایر ترکیبات افزایش می‌یابد و می‌تواند منجر به انتشار یا میزان مهاجرت بالاتر از مواد بسته‌بندی شود. ضریب انتشار اجزای مواد بسته‌بندی زمانی که بسته‌ها در معرض نوسان‌های شدید دما قرار می‌گیرند (به عنوان مثال، از دمای فریزر تا دمای پخت و پز) ۶ تا ۷ برابر افزایش می‌یابد. این اثر ممکن است زمانی که دمای پلیمر از دمای گذار شیشه‌ای (Tg) آن بیشتر شود، تشدید گردد. در دمای بالا میزان مهاجرت افزایش می‌یابد و موجب رسیدن هر چه زودتر به تعادل می‌شود (Bhunia *et al.*, 2013). مطالعات حاصل از نتایج آزمون DSC^۱ نشان داد که در دمای نگهداری ۲۵ و ۴۰ درجه سلسیوس، دمای انتقال شیشه‌ای و درصد بلورینگی

^۱ Differential scanning calorimetry

مطالعات متعدد نشان داده‌اند که مهاجرت از پلاستیک به ماده غذایی، با استفاده از مدل‌سازی ریاضی قابل پیش‌بینی است. در حال حاضر سازمان غذا و دارو آمریکا (FDA) و کمیسیون اروپا (EC) از تخمین مهاجرت توسط مدل‌های ریاضی، به عنوان ابزار کمکی در تأیید تصمیمات نظارتی استفاده می‌کند. ضریب انتشار، پویایی فرآیند مهاجرت را نشان می‌دهد، یعنی هر قدر مقدار ضریب انتشار بزرگ‌تر باشد زمان رسیدن به تعادل واکنش کمتر خواهد بود (Sánchez-Alcañiz *et al.*, 2007). در این تحقیق، به دلیل وابستگی ضریب انتشار به دما، از معادله آرنیوس استفاده شد. ضریب انتشار در هر دما طی ۳۰ روز نگهداری با معادله آرنیوس برازش شد. جدول ۳ و نمودارهای ۱ (الف، ب، ج) به ترتیب ضریب انتشار را در دمای ۵، ۲۰ و ۴۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهند. شیب نمودار برابر Ea/R است که برای محاسبه انرژی اکتیواسیون استفاده می‌شود.

محلول شبیه‌ساز غذایی اسید استیک ۳ درصد افزایش می‌یابد. مطالعات داخل کشور نیز نتایج مشابهی با روند به دست آمده از این تحقیق نشان داده است. رحیمی و همکاران (Rahimi *et al.*, 2016) طی بررسی مهاجرت استرهای فتالات از پلی اتیلن ترفتالات محلول مدل آلبیمو طی ۹۰ روز نگهداری در دماهای ۵، ۲۵ و ۴۵ درجه سلسیوس نشان دادند که با افزایش دما و زمان نگهداری، مقدار مهاجرت این مواد افزایش می‌یابد.

پردازش داده‌ها با معادله آرنیوس

آزمایش‌های تعیین میزان مهاجرت زمان‌بر و گران هستند و در بیشتر موارد یافتن روش‌های آنالیز آزمایشگاهی مواد مهاجر در مواد غذایی بسیار دشوار است زیرا اولاً این مواد با غلظت کم در داخل ماده غذایی حضور دارند، ثانیاً ساختار مواد غذایی بسیار پیچیده و متنوع است.

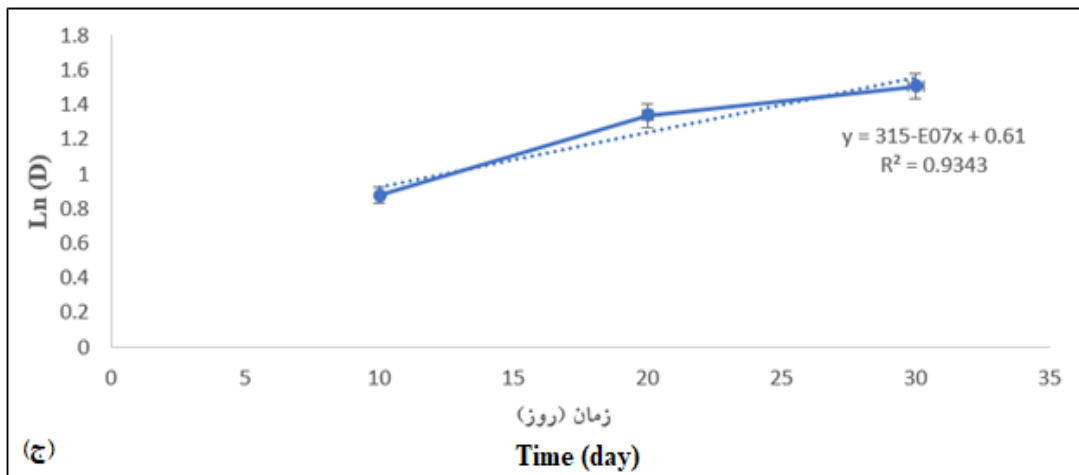
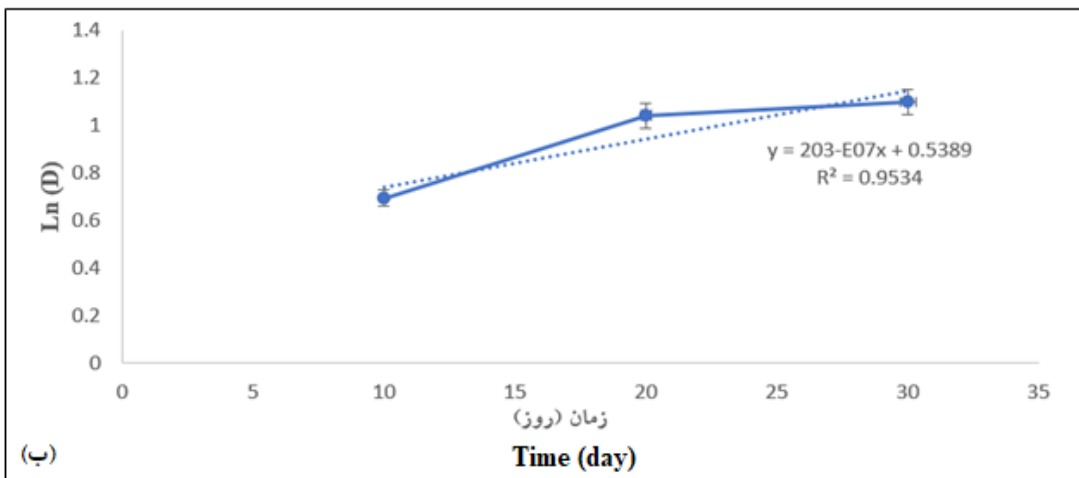
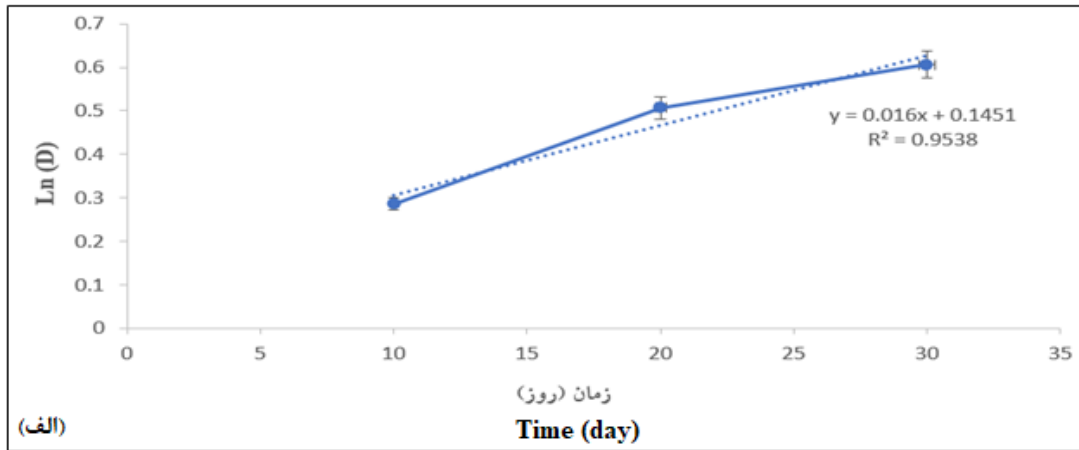
جدول ۳- ضریب انتشار استرهای فتالات (بر حسب متر مربع بر ثانیه) از PET در دما و روزهای مختلف

Table 3- The diffusion coefficient of phthalate esters (m^2/s) from PET at different temperatures and days

R ²	D × 10 ⁻⁷ (m ² /s)	تیمار Treatment
0.95	160 ^A	نمونه PET نگهداری شده در دمای ۵ درجه سلسیوس PET sample kept at 5 °C
0.95	203 ^B	نمونه PET نگهداری شده در دمای ۲۰ درجه سلسیوس PET sample kept at 20 °C
0.93	315 ^C	نمونه PET نگهداری شده در دمای ۴۰ درجه سلسیوس PET sample kept at 40 °C

*حروف بزرگ متفاوت نشان دهنده تفاوت معنادار در ستون است (P<0.05).

*Different capital letters indicate significant differences in column (P<0.05).



شکل ۱- طرح آرنیوسی سرعت انتشار استرهای ترفتالات از PET در الف: دمای ۵ درجه سلسیوس / ب: دمای ۲۰ سلسیوس / ج: دمای ۴۰ سلسیوس
 Fig 1- Arrhenius diagram of the release rate of terephthalate esters from PET at a: temperature of 5 °C / b: temperature of 20 °C / c: temperature of 40 °C

در هر حد قابل قبول و مناسب است. با افزایش دمای واکنش افزایش انرژی فعال سازی واکنش گزارش شد. فرهودی و همکاران (Farhoudi *et al.*, 2013) طی بررسی مهاجرت کلی پلاستی-سایزرهای ترفتالات در محلول مدل غذایی اسیدی در ظروف PET نشان دادند نتایج به دست آمده از آزمایش‌های تجربی برازش خوبی با مدل آرنیوس نشان داد. رحیمی و همکاران (Rahimi *et al.*, 2016) طی بررسی نتایج آزمون تجربی به دست آمده از مهاجرت استرهای فتالات از پلی اتیلن ترفتالات محلول مدل آلیمو نشان دادند داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها برازش خوبی با مدل آرنیوس دارد که با نتایج این مطالعه همخوانی داشت.

میزان مهاجرت ترفتالات‌ها در نوشیدنی‌های بسته‌بندی شده با PET با مجذور زمان متناسب است. البته زمان به تنهایی عامل تاثیرگذار در میزان مهاجرت نیست و در کنار دما تاثیرات بیشتری روی مهاجرت می‌گذارد. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود، میزان مهاجرت تابعی از هر دو عامل زمان و دمای نگهداری است. همان گونه که اشاره شد، در میزان مهاجرت عامل زمان بسیار تاثیرگذارتر از عامل دماست، اما این بدین معنی نیست که دما تأثیر چندانی روی میزان مهاجرت ندارد. نتایج به دست آمده برازش خوبی با نتایج تجربی دارد. با افزایش دما از ۵ به ۴۰ درجه سلیوس میزان ضریب تعیین (R^2) در محدوده ۰/۹۳ تا ۰/۹۵ است که

جدول ۴-مقادیر انرژی فعالساز (بر حسب ژول بر مول) برای اثر دما بر ضریب انتشار استرهای فتالات

Table 4-Activation energy values (J/mol) for the effect of temperature on the diffusion coefficient of phthalate esters

Ea (J/mol)	تیمار Treatment
$3.72^A \pm 0.0$	نمونه نگهداری شده در دمای ۵ درجه سلیوس PET sample kept at 5 °C
$4.84^B \pm 0.0$	نمونه نگهداری شده در دمای ۲۰ درجه سلیوس PET sample kept at 20 °C
$5.61^C \pm 0.0$	نمونه نگهداری شده در دمای ۴۰ درجه سلیوس PET sample kept at 40 °C

استفاده می‌شود. خطر اصلی فلزات سنگین به دلیل خاصیت تجمع‌پذیری آنها در بدن موجودات زنده است که از طریق زنجیره غذایی در کل اکوسیستم به گردش درمی‌آیند و در اثر واکنش‌های شیمیایی به مواد سمی و سرطان‌زا تبدیل می‌شوند (Nemerow *et al.*, 2009). از جمله فلزات سنگین برای بدن می‌توان به سرب، کروم، کادمیم، آرسنیک، جیوه و غیره نام برد.

غلظت فلزات سنگین

ظروف PET با روش‌های مختلف پلیمریزاسیون با افزودن عوامل اتصال متقابل، آنتی‌اکسیدان‌ها، بهبود دهنده‌های پایداری پرتو فرا بنفش و نور، مواد ضد الکتریسیته ساکن، تثبیت کننده‌های حرارتی و پلاستی-سایزرها برای اصلاح شکل پذیری و انعطاف‌پذیری و مواد افزودنی از قبیل فلزات سنگین به عنوان پیگمان رنگ، خشک کننده و کاتالیست

مطابق قانون مدل CONEG در سال ۱۹۹۴ تحت دستور العمل بسته‌بندی و بسته‌بندی‌ها بازاریافتی اتحادیه اروپا (94/62/EC) بیان می‌کنند که مجموع کل سرب، کادمیم، جیوه و کروم شش ظرفیتی نباید از ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم تجاوز کند. مطابق نتایج ارائه شده در جدول ۵،

میزان غلظت فلزات سنگین در بطری‌های ملات گازدار در شرایط سخت‌گیرانه (دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ روز) نشان داده شده است. تمام نمونه‌های تجزیه و تحلیل شده برای کل مقدار فلزات سنگین در این مطالعه بسیار پایین‌تر از سطح آستانه تعیین‌شده توسط CONEG بودند.

جدول ۵- غلظت فلزات سنگین (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر) از ظروف PET طی ۳۰ روز نگهداری در دمای ۴۰ درجه سلسیوس

Table 5- Concentration of heavy metals (mg/l) from PET containers during 30 days' storage at 40 °C

Hg	Cd	As	Pb	Cr	تیمار Treatment
<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.03	نمونه PET PET sample

نگهداری و دما بر میزان مهاجرت فلزات سنگین تأثیری ندارد.

نتیجه‌گیری

نتایج این بررسی نشان می‌دهد که تأثیر دما بر روند مهاجرت کل ترکیبات فتالات قابل توجه است. در دمای ۵ درجه سلسیوس کمترین میزان مهاجرت کلی ترکیبات از بطری به داخل محلول مدل غذایی مشاهده شده است. افزایش دمای ذخیره‌سازی از ۲۰ به ۴۰ درجه سلسیوس سبب افزایش قابل توجه در ضریب نفوذ جزء مهاجرت‌کننده در بطری PET و در نهایت میزان مهاجرت شده است. برازش داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های تجربی، برازش مناسبی با معادله آرنیوس نشان داد. میزان ضریب تعیین (R^2) در دمای ۵، ۲۰ و ۴۰ درجه سلسیوس در محدوده ۰/۹۳ تا ۰/۹۵ است که در حد قابل

نتایج مطالعات مختلف نشان داده است که با افزایش زمان و دما، افزایش فلزات از سطوح ظروف به درون ماده غذایی افزایش می‌یابد که این مهاجرت بسته به غلظت اولیه فلزات موجود در ماده بسته‌بندی و میزان انحلال‌پذیری فلزات متفاوت است. فاکتور pH نیز بر انتقال فلزات تأثیر گذار است زیرا انحلال‌پذیری فلزات در pH های مختلف، متفاوت است و مهاجرت فلزات در شبیه‌سازهای اسیدی از قلیایی و خنثی بیشتر است (Aderemi *et al.*, 2017). جنیدی جعفری و همکاران (Jonidi Jafari *et al.*, 2016) طی بررسی غلظت سرب و نیکل و کادمیم در آب بسته‌بندی شده با بطری‌های PET نشان دادند در شرایط دمایی و در زمان‌های مختلف و تحت تابش مستقیم نور خورشید تغییرات قابل توجه و معنی‌داری ندارد. ویت و همکاران (Whitt *et al.*, 2015) شبیه‌ساز غذایی اسیدی را عامل انتقال بیشتر فلزات سنگین گزارش دادند و اعلام کردند زمان

قبول و مناسب قرار دارند. و گویای آن است که افزایش مهاجرت در دمای بالاتر (۴۰ درجه سلسیوس) به ضریب نفوذ بالاتر اجزای مهاجر وابسته است. افزایش معنادار انرژی فعال سازی با افزایش میزان دما از ۵ به ۴۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۳/۷۲، ۴/۸۴ و ۵/۶۱ ژول بر مول گزارش شده است. بررسی غلظت فلزات سنگین در شرایط سخت گیرانه آزمایش (دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ روز) حد مجاز عناصر در محدوده استاندارد را نشان دادند. از آنجاکه نوشیدنی مالت به طور معمول در یخچال نگهداری می شود می توان گفت که بسته بندی PET برای این نوشیدنی مناسب است.

تعارض منافع

نویسندگان در خصوص مقاله ارائه شده به طور کامل از سوء اخلاق نشر، از جمله سرقت ادبی، سوء رفتار، جعل داده ها و یا ارسال و انتشار دوگانه، پرهیز نموده اند و منافی تجاری در این راستا وجود ندارد.

منابع

- Alamri, M.S., Qasem, A.A., Mohamed, A.A., Hussain, S., Ibraheem, M.A., Shamlan, G., Alqah, H.A. and Qasha, A.S. 2021. Food packaging's materials: A food safety perspective. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 28(8): 4490-4499.
- Alu'datt, M.H., Rababah, T., Alhamad, M.N., Gammoh, S., Alkhalidy, H.A., Al-Mahasneh, M.A., Tranchant, C.C., Kubow, S. and Masadeh, N. 2019. Fermented malt beverages and their biomedical health potential: classification, composition, processing, and bio-functional properties. In *Fermented Beverages*. Wood head Publishing. 369-400.
- Bhardwaj, L.K. 2022. Evaluation of Bis (2-ethylhexyl) Phthalate (DEHP) in the PET Bottled Mineral Water of Different Brands and Impact of Heat by GC-MS/MS. *Chemistry Africa*. 1-14.
- Bhunia, K., Sablani, S.S., Tang, J. and Rasco, B. 2013. Migration of chemical compounds from packaging polymers during microwave, conventional heat treatment, and storage. *comprehensive Reviews in food Science and food Safety*. 12(5): 523-545.
- Cruz, R.M., Rico, B.P. and Vieira, M.C. 2019. Food packaging and migration. In *Food quality and shelf life*. Academic Press. 281-301.
- Deshwal, G.K., Panjagari, N.R. and Alam, T. 2019. An overview of paper and paper-based food packaging materials: Health safety and environmental concerns. *Journal of food science and technology*. 56: 4391-4403.
- European Union 2011. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011. *Off J European Union Special ed*:1-89. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content>.
- Farhoodi, M., Rahmatzadeh, B., Falah, A. and Soleimani, M. 2013. Migration of di (2-ethylhexyl) adipate plasticizer from PET bottles into acidic food simulant: Determination of diffusion coefficients and activation energy of diffusion. *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology*. 8(3): 27-34. (in Persian)
- Franz, R. and Welle, F., 2008. Migration measurement and modelling from poly (ethylene terephthalate) (PET) into soft drinks and fruit juices in comparison with food simulants. *Food Additives and Contaminants*. 25(8): 1033-1046.
- Gavriil, G., Kanavouras, A. and Coutelieiris, F.A 2018. Food-packaging migration models: A critical discussion. *Critical reviews in food science and nutrition*. 58(13): 2262-2272.
- Hahladakis, J.N., Velis, C.A., Weber, R., Iacovidou, E. and Purnell, P. 2018. An overview of chemical additives presents in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of hazardous materials*. 344: 179-199.
- Hosseini, S.J., Homayouni, A., Ghanbarzadeh, B., Sobhani, Z. and Yousefi, G.H. 2016. Migration of dibutyl phthalate and dimethyl phthalate in rose water packaged in polyethylene terephthalate containers. *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology*. 11(2): 95-104. (in Persian)
- Jonidi Jafari, A., Ehsanifar, M. and Arfaeinia, H. 2016. Effect of sunlight exposure and storage duration and temperature on release of heavy metals from polyethylene terephthalate drinking water bottles. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 26(142): 155-166. (in Persian)
- Manzanarez-López, F., Soto-Valdez, H., Auras, R. and 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(4): 508-517.

- Masmoudi, F., Alix, S., Buet, S., Mehri, A., Bessadok, A., Jaziri, M. and Ammar, E. 2020. Design and characterization of a new food packaging material by recycling blends virgin and recovered polyethylene terephthalate. *Polymer Engineering and Science*. 60(2): 250-256.
- Mukhopadhyay, M., Jalal, M., Vignesh, G., Ziauddin, M., Sampath, S., Bharat, G.K., Nizzetto, L. and Chakraborty, P. 2022. Migration of plasticizers from polyethylene terephthalate and low-density polyethylene casing into bottled water: a case study from India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 1-7.
- Nemerow, N.L., Agardy, F.J., Sullivan, P.J. and Salvato, J.A. 2009. *Environmental engineering: environmental health and safety for municipal infrastructure, land use and planning, and industry*. John Wiley & Sons.
- Nisticò, R. 2020. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polymer Testing*. 90:106707.
- Pennarun, P.Y., Dole, P. and Feigenbaum, A., 2004. Functional barriers in PET recycled bottles. Part I. Determination of diffusion coefficients in bioriented PET with and without contact with food simulants. *Journal of applied polymer science*. 92(5): 2845-2858.
- Rahimi, L., Ghanbarzadeh, B. and Dehghannya, J., 2016. Migration of phthalate esters from polyethylene terephthalate into a lemon juice simulant. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*, 12(1): 79-87. (in Persian)
- Sánchez-Alcañiz, J.A., Haege, S., Mueller, W., Pla, R., Mackay, F., Schulz, S., López-Bendito, G., Stumm, R. and Marín, O. 2011. Cxcr7 controls neuronal migration by regulating chemokine responsiveness. *Neuron*. 69(1): 77-90.
- Schmid, P. and Welle, F. 2020. Chemical migration from beverage packaging materials—A review. *Beverages*. 6(2): 37.
- Whitt, M., Brown, W., Danes, J.E. and Vorst, K.L. 2016. Migration of heavy metals from recycled polyethylene terephthalate during storage and microwave heating. *Journal of Plastic Film & Sheeting*. 32(2): 189-207.
- Widén, H., Leufvén, A. and Nielsen, T. 2004. Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulant and functional barrier. *Food Additives and Contaminants*. 21(10): 993-1006.



Original Research

Total Migration of Poly Ethylene Terephthalate and Heavy Metals into non-alcoholic Malt Beverage Simulant during Shelf Life

Marzieh Rasouli, Zahra BeigMohammadi*, Mohammad Hossein Azizi

* Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Email: Beigmohammadi.zahra@gmail.com; z.beigmohammadi@iau-tnb.ac.ir

Received:13 April 2023 Accepted: 25 May 2023

<http://doi: 10.22092/FOODER.2023.362013.1364>

Abstract

Plasticizers in plastic packaging materials, including terephthalate esters, can migrate into foods during storage, which can lead to safety and sensory food quality issues. In this study, the total migration rate of terephthalate esters from PET bottles into carbonated malt beverages was investigated at temperatures of 5, 20, and 40 °C during 30 days of storage in an acidic food simulant (acetic acid 3%). The total migration rate was evaluated after 10, 20 and 30 days. The data were in accordance with the Arrhenius equation, and the activation energy was studied at the above temperatures. The results showed that the migration process increased with increasing time and temperature. Changing the temperature from 5 to 45 °C significantly increased the diffusion coefficient of the migrating component ($p < 0.05$). The data had a good fit with the Arrhenius equation, and this model explained the dependence of the diffusion coefficient on temperature. A significant increase in activation energy was observed with increasing temperature. Migration of heavy metals under severe test conditions (40 °C during 30 days' storage) showed that the migration rate of metals (Cr, Pb, As, Hg and Cd) was lower than the value specified by the European standard. In general, it can be said that the obtained data prove the safety of PET packaging containers for carbonated malt beverages, since the refrigerator temperature is the usual storage temperature for carbonated malt beverages.

Keywords: Arrhenius, Activation energy, Polyethylene terephthalate, Heavy metals, Malt beverage, Migration