

بررسی مهاجرت نرم کننده دی اتیل هگزیل آدیپات از بطری PET به محلول مدل آبلیمو به کمک روش میکرو استخراج مایع-مایع بهینه شده

لادن رحیمی^۱، بابک قنبرزاده*^۲، مونا رحیمی^۳، علی مرتضوی^۴، جلال دهقان نیا^۲ و لیلا ابوالقاسمی فخری^۱

تاریخ دریافت: ۹۴/۹/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۵/۵/۲۴

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد و دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

^۲ به ترتیب استاد و دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

^۳ دانشجوی دکتری گروه صنایع غذایی دانشگاه آزاد سبزوار

^۴ استاد گروه صنایع غذایی دانشگاه آزاد واحد سبزوار

*مسئول مکاتبه: Email: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

چکیده

پلی اتیلن ترفتالات (PET) از جمله پلاستیک‌هایی می‌باشد که به صورت گسترده در بسته بندی مواد غذایی و به ویژه نوشیدنی‌ها و روغن‌های خوراکی کاربرد دارد. در این پژوهش، مهاجرت دی اتیل هگزیل آدیپات (DEHA)، از نرم کننده‌های رایج در PET، به محلول مدل آبلیمو بررسی می‌شود. طبق قوانین اتحادیه اروپا (EC) مقدار مجاز مهاجرت ویژه^۲ (SML)، برای این ماده ۱۸ (لیتر/میکروگرم) می‌باشد. در کار پژوهشی حاضر، یک روش جدید میکرو استخراج مایع-مایع به کمک هوا به منظور آنالیز DEHA ارائه گردید. در این روش، اثر برخی از پارامترهای مهم مانند نوع و حجم حلال استخراج کننده و مقدار نمک بهینه گردید. طبق قوانین EC می‌توان اسید استیک ۳ درصد (وزنی/حجمی) را به عنوان محلول مدل غذایی آبلیمو انتخاب کرد. محلول مدل غذایی تهیه شده در دماهای ۵، ۲۵ و ۴۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت سه ماه در بطری‌های PET نگهداری شده و در بازه‌های زمانی ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز با دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مورد آنالیز قرار گرفتند و سپس ضریب انتشار مهاجرت این مواد، به داخل PET با استفاده از قانون فیک محاسبه شد. با افزایش دما و زمان نگهداری، مقدار مهاجرت این مواد افزایش یافت. بعد از ۹۰ روز در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتیگراد حداکثر مقدار مهاجرت به SML رسید ولی در دمای ۵ و ۲۵ درجه‌ی سانتیگراد بعد از به تعادل رسیدن مهاجرت، حداکثر مقادیر اندازه‌گیری شده زیر SML بود. ضریب انتشار بدست آمده برای DEHA در دماهای ۵، ۲۵ و ۴۰ درجه‌ی سانتیگراد عبارت بودند از ۰/۱۰۹، ۰/۱۲ و ۰/۰۹۲×۱۰^{-۹} (ثانیه/سانتی‌متر مربع). نگهداری آب لیمو در بطری PET بیش از ۳ ماه در مناطق با آب و هوای گرم، می‌تواند موجب ایجاد ریسک از ناحیه مهاجرت DEHA گردد ولی در دماهای پایین‌تر، چندان مشکل زا نیست و بنابراین نگهداری بطری محتوی آبلیمو در یخچال می‌تواند تا حدودی این مشکل را حل کند.

واژگان کلیدی: مهاجرت، پلی اتیلن ترفتالات، دی اتیل هگزیل آدیپات، محلول مدل آبلیمو، ضریب انتشار

1. Diethylhexyl adipate

2. Specific migration limit

مقدمه

(نظیر تأثیر بر وزن بدن، وزن و رنگ کبد و ...) گزارش شده است (کریستینا و همکاران ۲۰۱۲). اندازه‌گیری کمی مهاجرت، ابزار مفیدی در شناسایی عوامل مؤثر در میزان مهاجرت، درک بهتر فرایند مهاجرت و کنترل و محدود کردن آلودگی شیمیایی مواد غذایی و ارائه بهترین نوع بسته بندی برای یک ماده غذایی است. از طرفی آزمایش‌های تعیین میزان مهاجرت، زمانبر و گران می‌باشند و در بیشتر موارد، یافتن روش‌های آنالیز آزمایشگاهی، برای تعیین حضور مواد مهاجر در مواد غذایی بسیار سخت 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 روند فیزیکی مهاجرت مواد از پلاستیک به ماده غذایی، با استفاده از مدل‌سازی ریاضی قابل پیش بینی می‌باشد. در ایالات متحده آمریکا، سازمان غذا و دارو (FDA) از تخمین مهاجرت مواد مهاجر به داخل ماده غذایی توسط مدل‌های ریاضی، به عنوان ابزار کمکی در تایید تصمیمات نظارتی، استفاده می‌کند. در حال حاضر، تخمین و مدل‌سازی مهاجرت در قوانین اتحادیه اروپا (EC) نیز پذیرفته شده است. البته اگر مقادیر تخمین زده شده برای مهاجرت اجزا به داخل ماده غذایی، بیش از مقادیر استاندارد باشد باید آزمایش‌های تجربی نیز صورت گیرد. اکثر فرایندهای مهم مهاجرت به داخل ماده غذایی خواه مولکول بزرگ باشد یا کوچک، از طریق معادلات انتشار فیک^۴ توصیف می‌شود (پوکاس و همکاران ۲۰۰۷). مطالعات متعددی بر روی مهاجرت مواد افزودنی یا پایه از بطری PET به داخل سیالات غذایی صورت گرفته است. کیم و همکاران (۱۹۹۰)، توسط روش استخراج با سوکسله، مقدار DEHA در بطری‌های PET رنگی را $560 \mu\text{g/L}$ برآورد کرده و گزارش کردند که این میزان نرم کننده، می‌تواند مقادیر بالای مهاجرت به داخل ماده غذایی را موجب

پلی اتیلن ترفتالات (PET) یکی از پلاستیک‌های ترموپلاستیک می‌باشد که بصورت گسترده در بسته بندی نوشیدنی‌ها و روغن‌های خوراکی کاربرد دارد. ظرافت، شفافیت، سبکی وزن، شکل و سطح ظاهری فوق العاده، دمای تخریب بالا (در حدود 300°C)، ویژگی‌های مکانیکی خوب، ویژگی‌های عایق الکتریکی، استحکام دینامیکی در مقابل فرسودگی، استحکام خوب در مقابل ضربه، استعداد کم نسبت به ترک خوردن در اثر فشار، شکل پذیری بالا، رطوبت پذیری بسیار کم، مقرون به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی از جمله ویژگی‌هایی هستند که باعث رشد سریع تولید و مصرف تجاری PET نسبت به سایر پلاستیک‌های ترموپلاست شده‌اند (ارومیه‌ای ۱۳۸۹). پلی اتیلن ترفتالات از واکنش دی متیل ترفتالات یا اسید ترفتالیک خالص با اتیلن گلیکول در یک واکنش پلیمریزاسیون تراکمی بدست می‌آید (نوربخش و همکاران ۱۳۸۷).

هنگام فرآورش یا شکل‌دهی، برای بهبود ویژگی‌های و افزایش عمر مصرف ظروف PET، مواد شیمیایی متنوعی به آن افزوده می‌شود. نرم کننده‌ها (پلاستی‌سایزرها) جزئی از این افزودنی‌ها هستند که به منظور بهبود انعطاف پذیری، کشش پذیری و فرایند پذیری به پلاستیک افزوده می‌شوند. این مواد با قرار گرفتن بین زنجیرهای پلیمری و ایجاد فضاهای خالی، باعث افزایش حجم آزاد و کاهش چشمگیر دمای انتقال شیشه‌ای می‌شوند. از طرفی، به دلیل وزن مولکولی کم و پیوندهای ضعیف با زنجیرهای پلیمری، آن‌ها می‌توانند به داخل ماده غذایی مهاجرت کنند (پیوتروسکا ۲۰۰۴). یکی از نرم کننده‌های رایج در تولید پلاستیک PET، دی اتیل هگزیل آدیپات (DEHA) است که استری از ۲-اتیل هگزانول با آدیپک اسید می‌باشد. با این که اثر سرطانزایی آن اثبات نشده ولی اثرات مضر و مزمن آن

2. Food and Drug Administration

3. European Commission

4. Fick

1. Di-2-Ethyl Hexyl Adipate

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 ۱۰/۲۵ و نرم افزار Lab Solution نسخه ۲,۳ برای جمع آوری داده‌های GC Postrun GC نسخه ۲,۳ برای پردازش داده‌های GC استفاده شد.

تهیه محلول استاندارد استرآدیپات و استاندارد داخلی
محلول استاندارد DEHA و DEP، به غلظت ۲۵۰ میکروگرم در لیتر، با برداشتن مقدار مناسب از این مواد (با توجه به چگالی آن‌ها) در ۲۵۰ میلی لیتر استون نیتریل، به صورت مخلوط در یکدیگر تهیه شد.

تهیه و آنالیز نمونه‌ها

در بطره‌های PET، یک لیتر اسید استیک ۲ درصد (مدل آبلیمو) ریخته شد و در سه دمای ۵، ۲۵ و ۴۰°C نگهداری گردید و سپس در بازه‌های زمانی ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز مورد آنالیز توسط GC قرار گرفتند (EU Commission Directive 85/572/EEC). به منظور دستیابی به حداکثر تفکیک در سیستم کروماتوگرافی گازی، جداسازی آنالیت‌ها در شرایط بهینه باید صورت گیرد. شرایط بهینه برای جداسازی استر آدیپات در جدول ۱ خلاصه شده‌اند که بر اساس آزمایشات تجربی به دست آمدند.

شود. مطابق تحقیق سرجیو و همکاران (سرجیو و نوگیرا ۲۰۰۶) مقدار DEHA در آب بسته بندی شده در بطری PET (۰/۱۵۰µg/L) کمی بیشتر از آب لوله کشی بود (۰/۰۹µg/L) و در بررسی کاوو (۲۰۰۸) بر روی مقدار DEHA در نوشیدنی‌های گازدار و بدون گاز، حداقل مقدار اندازه گیری شده ۱۷ng/L به دست آمد.

تاکنون، مهاجرت نرم کننده‌ها از ساختار PET به داخل آبلیمو مورد بررسی قرار نگرفته است. از طرفی، یکی از پرسش‌هایی که در سازمان های نظارتی ایران مانند اداره نظارت بر مواد غذایی و اداره استاندارد وجود دارد این است که آیا بسته بندی آبلیمو در بطری‌های PET می‌تواند از لحاظ مهاجرت مواد تشکیل دهنده بطری موجب ایجاد خطراتی برای مصرف کننده گردد؟ لذا هدف از این تحقیق، اندازه گیری میزان مهاجرت DEHA به سیستم مدل آبلیمو در طی مدت نگهداری و در شرایط مختلف دمایی و پیش بینی میزان مهاجرت با مدل‌های ریاضی بود.

مواد و روش‌ها

بطری‌های PET از محل توزیع بطری‌های PET تهیه شده با گرانول‌های درجه بطری از پتروشیمی شهید تندگویان، گاز هلیوم با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹٪ از شرکت Gulf Cryo امارات متحده عربی برای کروماتوگرافی گازی، دی اتیل فتالات (DEP) و دی اتیل هگزیل آدیپات (DEHA) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شدند. کلروفرم، تترا کلرید کربن، ۱،۱،۲،۲-تترا کلرو اتان و ۱،۲-دی برمواتان و سایر مواد از شرکت مواد شیمیایی مرک (Merck Chemical Co. Darmstadt, Germany) تهیه شدند.

دستگاه‌ها و نرم افزارهای مورد استفاده

دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل GC-15A ساخت شرکت Shimadzu ژاپن مجهز به دکتور یونیزاسیون شعله‌ای (FID)، دریچه تزریق از نوع Split/Splitless و

جدول ۱- شرایط بهینه GC به منظور آنالیز استرهای آدیپات

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 ۱۰۰ °C
ستون	۲۹۰ (نگهداری ۴ دقیقه)
نوع ستون	SPB-1, l=۳۰ m, ID=۰/۲۵ μm, ضخامت فیلم = ۰/۲۵ μm
دریچه تزریق	Split, تحت فشار = روش کنترل جریان، دما = ۳۰۰ °C، دما، دقیقه = ۱، Split/Splitless, Splitless (Purge Time) Ratio = ۱:۱۰
دکتور	FID، دما = ۳۰۰ °C
گاز حامل	۳۰ cm s ⁻¹ = سرعت، (۹۹/۹۹۹٪) هلیوم
گاز سوخت	۴۰ mL min ⁻¹ = سرعت جریان، هیدروژن
اکسیدانت	۳۰۰ mL min ⁻¹ = سرعت، هوا

روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی

روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی (اسدی و همکاران ۲۰۰۶) در حالت کلی از دو مرحله تشکیل می‌شود. در مرحله اول یک حلال آلی غیر قابل اختلاط با آب با دانسیته بیشتر یا کمتر از آب به عنوان حلال استخراج کننده با یک حلال آلی قابل اختلاط با آب مانند متانول مخلوط می‌شود. سپس این مخلوط به داخل محلول حاوی آنالیت‌ها به سرعت تزریق می‌شود. در اثر این فرایند یک آشفنگی در محلول ایجاد می‌شود که باعث ایجاد قطره‌های امولوسیونی ابر مانند می‌شود. بعد از سانتریفوژ محلول ابر مانند در ته لوله‌ی مخروطی ظاهر می‌شود و برای تکنیک‌های تجزیه‌ای مناسب استفاده می‌شود. در این تحقیق از روش میکرو استخراج مایع-مایع به کمک هوا (فرج‌زاده و مقدم ۲۰۱۲) استفاده شده که مشابه روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی می‌باشد با این تفاوت که به جای حلال پخش کننده از سرنگ دیسپرس کننده استفاده می‌شود. چندین بار مکش و تزریق مجدد حلال استخراج کننده و محلول حاوی آنالیت‌ها، باعث پخش شدن حلال استخراج کننده و تشکیل امولوسیونی می‌شود که باعث استخراج آنالیت‌ها می‌شود.

روش میکرو استخراج مایع - مایع به کمک هوا در

استخراج DEHA

به ۵ میلی لیتر از محلول مدل اسید استیک ۳ درصد حاوی آنالیت‌ها، ۲۷ μL از حلال‌های کلروفرم، تترا کلرید کربن، ۱،۱،۲،۲- تترا کلرو اتان و ۱،۲- دی برمو اتان در قسمت مخروطی شکل ویال مخروطی اضافه شده و مخلوط با استفاده از سرنگ دیسپرسیون چهار بار دیسپرس شد 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 سانتریفوژ - گردید تا آنالیت با حلال شسته شده و در قسمت مخروطی شکل ویال ته نشین گردد، ۵ μL از فاز ته نشین شده با ۵ μL از محلول استاندارد داخلی (Diethyl phthalate 250 mg.L⁻¹) مخلوط شده و در نهایت ۱ μL از مخلوط نهایی به دستگاه کروماتوگرافی تزریق گردید.

برآزش داده‌ها در مدل فیک

قانون دوم فیک به صورت زیر است:

$$(۱) \quad \frac{\partial C_F(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_F(x,t)}{\partial x^2}$$

$C_F(x,t)$: غلظت ماده مهاجر (mg.cm⁻³) از فیلم بسته

بندی در مکان x و زمان t و D : ضریب انتشار

بررسی اثر دما بر ضریب انتشار

برای بررسی تاثیر دما بر ضریب انتشار از معادله آرنیوس استفاده می‌شود (فرهودی و همکاران ۱۳۹۲ و لوپز و همکاران ۲۰۱۱):

(۴)

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_d}{RT}\right]$$

D_0 : ضریب انتشار معین در دمای معین، E_d : انرژی فعالسازی (J/mol)، R : ثابت گازها (۸/۳۱۴ J/molK) و T : دمای مطلق (K) می‌باشد. اگر از طرفین معادله، لگاریتم طبیعی بگیریم معادله به شکل زیر در می‌آید:

(۵)

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

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

نتایج و بحث

اثر نوع حلال استخراج کننده

در روش میکرو استخراج مایع - مایع به کمک هوا، از حلال‌های آلی به منظور جمع آوری آنالیت‌ها استفاده می‌شود. این حلال با استفاده از سرنگ دیسپرسیون به صورت قطرات بسیار ریز در فاز آبی پخش می‌شود. از اینرو حلال استخراج کننده باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:

- دانسیته بیشتری نسبت به آب داشته باشد؛
- قابلیت استخراج آنالیت‌ها را داشته باشد؛
- حلالیت کمتری در آب داشته باشد؛
- رفتار کروماتوگرافیکی مناسبی داشته باشد.

در بین این ویژگی‌ها، داشتن دانسیته بزرگتر نسبت به آب از اهمیت بیشتری برخوردار است. از طرف دیگر هرچه حلال استخراج کننده حلالیت کمتری در داخل آب داشته باشد حجم‌های کمتری از آن نیاز خواهد بود و در این صورت از نظر زیست محیطی مضرات کمتری دارد

ضریب انتشار، پویایی فرایند مهاجرت را نشان می‌دهد، یعنی هر قدر D بزرگتر باشد، زمان رسیدن به حالت تعادل کمتر است.

بسته به شرایط مختلف فیلم پلیمری، حل‌های مختلفی برای 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 (پوکاس و همکاران ۲۰۰۷ و لوپز و همکاران ۲۰۱۱):

(۲)

$$\frac{M_{s,t}}{M_{s,\infty}} = \frac{\alpha}{1-\alpha} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} e^{\left[-\frac{Dq_n^2 \pi t}{l^2}\right]}$$

$M_{s,t}$: مقدار ماده مهاجر در محلول مدل غذایی (mg) در زمان t (s)، $M_{s,0}$: مقدار ماده مهاجر (mg) در مدل غذایی در هنگام تعادل، α : نسبت جرمی ماده مهاجر در محلول مدل به فیلم پلیمری در لحظه تعادل و q_n ریشه n ام معادله $\tan q_n l = -\alpha q_n$

زمانیکه $\alpha \gg 1$ باشد می‌توان از معادله ساده‌تر زیر استفاده کرد. زمانی $\alpha \gg 1$ خواهد بود که حجم محلول مدل (ماده غذایی) خیلی بیشتر از حجم پلیمر باشد ($V_s \gg V_f$) و یا به سرعت و به مقدار زیاد ماده مهاجر در مدل غذایی حل شود ($K < 1$) باشد (لوپز و همکاران ۲۰۱۱):

(۳)

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

M_t : مقدار ماده مهاجر در ماده غذایی در زمان t ، M_∞ : مقدار ماده مهاجر در محلول مدل غذایی در زمان تعادل، D : ضریب انتشار (m²/s)، L : ضخامت فیلم (m) و t زمان (s) است.

با استفاده از کولیس ضخامت ورقه بطری PET، ۰/۰۳ میلی متر اندازه گیری شد.

نشین شده کمتر از $10 \mu\text{L}$ می‌شد که برداشتن آن برای مخلوط کردن با استاندارد داخلی تکرار پذیر نبود.

بررسی اثر نمک زنی

یکی از راه‌های افزایش بازده استخراج در روش میکرو استخراج مایع - مایع، افزودن نمک به فاز آبی می‌باشد. حضور نمک باعث افزایش نیروی یونی فاز آبی شده و باعث کاهش حلالیت آنالیت‌ها در فاز آبی و انتقال آن‌ها به داخل حلال استخراج کننده می‌شود. ترکیبات مختلفی نقش "اخراج با نمک زنی" را می‌توانند ایفا کنند ولی ترکیباتی بیشتر مؤثر هستند که با تعداد بیشتری از مولکول‌های آب آبیوشی شوند و هر چه یون‌های نمک پتانسیل یونی بیشتری داشته باشد در این صورت میزان آبیوشی آنها بیشتر می‌شود و اثر اخراج با نمک شدیدتر می‌گردد. از طرف دیگر نمک زنی باعث کاهش حلالیت حلال استخراج کننده در فاز آبی شده و در نتیجه مقدار حلال استخراج کننده بیشتری بعد از سانتریفیوژ، ته نشین شده و باعث کاهش غلظت آنالیت‌های استخراج شده می‌شود. بسته به اینکه کدامیک از اثرات بر دیگری برتری داشته باشد در این صورت آن اثر غالب خواهد بود. از این رو بررسی اثر افزایش نمک در این مطالعه ضروری به نظر می‌رسید. در این روش به منظور بررسی اثر نمک بر کارایی استخراج، آزمایش‌های مشابه ولی با درصد نمک متفاوت در فاز آبی (از ۰ تا ۱۰ درصد) مورد ارزیابی قرار گرفت. افزایش درصد نمک از یک طرف منجر به افزایش حجم فاز ته نشین شده از $10 \mu\text{L}$ میکرولیتر به $23 \mu\text{L}$ میکرولیتر (به دلیل کاهش حلالیت $1,1,2,2$ -تترا کلرو اتان در فاز آبی) گردید و از طرف دیگر باعث اثر اخراج با نمک زنی شد. همانطور که در شکل ۱-ج مشاهده می‌شود، نتیجه این دو فرایند متقابل، کاهش جزئی سیگنال‌های تجزیه‌ای در حضور نمک نسبت به حالتی است که نمک اضافه نشده بود. بنابراین در ادامه مطالعات، از افزایش نمک صرف‌نظر شد.

که عمدتاً حلال‌های کلره دارای چنین ویژگی‌هایی می‌باشند از این رو در کار پژوهشی حاضر نیز از حلال‌های کلروفرم، تترا کلرید کربن، $1,1,2,2$ -تترا کلرو اتان و $1,2$ -دی برمواتان استفاده شد و با توجه به نتایج که در شکل ۱-الف مشاهده می‌شود، در بین حلال‌های مورد بررسی، راندمان استخراج با $1,1,2,2$ -تترا کلرو اتان بیشتر بود و از این رو این حلال به عنوان حلال استخراج کننده برای مراحل بعدی انتخاب شد.

اثر حجم حلال استخراج کننده

حجم حلال استخراج کننده از دیگر پارامترهایی است که در روش میکرو استخراج مایع - مایع به کمک هوا نیاز به بهینه‌سازی دارد. حجم حلال استخراج کننده در قبل و پس از سانتریفیوژ متفاوت از یکدیگر می‌باشند. به طوریکه اگر حجم حلال ته نشین شده کمتر از حجم حلال اولیه باشد در این صورت حلال استخراج کننده در فاز آبی حل شده که میزان کاهش در حجم، بستگی به حلالیت حلال استخراج کننده در آب خواهد داشت. همچنین هر چه حجم حلال استخراج کننده اولیه بیشتر باشد در این صورت حجم حلال ته نشین شده نیز در انتهای لوله آزمایش بیشتر خواهد بود و فاکتور تغلیظ در این صورت کاهش خواهد یافت. برعکس هرچه حجم حلال ته نشین شده کمتر باشد در این صورت فاکتور تغلیظ بیشتر شده و سیگنال تجزیه‌ای بیشتر خواهد بود. در کار پژوهشی حاضر تاثیر حجم حلال استخراج کننده در میزان سیگنال تجزیه بررسی و بهینه شده است. به منظور بهینه سازی حجم $1,1,2,2$ -تترا کلرو اتان در میکرو استخراج مایع - مایع به کمک هوا، به داخل 5 mL از محلول مدل آبلیمو حجم‌های 27 ، 35 ، 45 و $50 \mu\text{L}$ از $1,1,2,2$ -تترا کلرو اتان به طور جداگانه اضافه شد. نتایج بدست آمده نیز در شکل ۱-ب، نشان دهنده بیشترین پاسخ در حجم $27 \mu\text{L}$ می‌باشد. از این رو حجم $27 \mu\text{L}$ از حلال $1,1,2,2$ -تترا کلرو اتان به عنوان حجم بهینه انتخاب شد. در مقادیر کمتر از این مقدار، حجم فاز ته

بهینه سازی دفعات استخراج

در این پژوهش منظور از دفعات استخراج، تعداد تکرار کشیدن مخلوط حلال استخراج کننده و محلول نمونه مورد مطالعه، در یک سرنگ شیشه‌ای ۱۰mL و تزریق مجدد آن به داخل لوله آزمایش می‌باشد. واضح است که با افزایش دفعات استخراج، مقدار آنالیت‌های استخراجی نیز افزایش می‌یابد تا حدی که حلال استخراج کننده اشباع می‌شود. به طوریکه پس از آن، تکرار مجدد این عمل تأثیری در میزان استخراج ندارد. به منظور دستیابی به تعداد دفعات استخراج بهینه، آزمایش‌های مشابه با تغییر تعداد دفعات استخراج از ۱ تا ۶ بار انجام شد. شکل ۱- نشان می‌دهد که با افزایش تعداد دفعات استخراج تا ۳ بار، مقدار استخراج آنالیت‌ها افزایش یافته و سپس ثابت می‌ماند. با انتخاب ۳ بار استخراج، اگر خطایی در یکی از دفعات استخراج انجام شود، باعث کاهش راندمان می‌شود. بنابراین ۴ بار استخراج برای انجام آزمایش انتخاب می‌شود.

بررسی مهاجرت دی اتیل هگزیل آدیپات به محلول مدل آلایمو

تأثیر دما و زمان

با افزایش زمان و دمای نگهداری از ۵ به ۴۰°C، میزان مهاجرت DEHA افزایش یافت و بخش زیادی از مهاجرت در هر سه دمای ۵، ۲۵ و ۴۰°C بعد از ۶۰ روز رخ داد (شکل ۲). همانطور که در شکل ۲ دیده می‌شود، مهاجرت، ابتدا با سرعت بالا شروع شده و تا ۶۰ روز ادامه پیدا کرده ولی بعد از آن، سرعت کاهش یافته و در ۹۰ روز به تعادل رسیده است. حداکثر میزان مهاجرت در دماهای ۵، ۲۵ و ۴۰°C، به ترتیب عبارت بودند از: ۱۲، ۱۵ و ۱۸ µg/l. در تحقیقی مشابه، فرهودی و همکاران (۱۳۹۲) گزارش کردند که مهاجرت DEHA از PET به محلول مدل (اسید استیک ۳٪) در دمای یخچال (۴°C) ناچیز بوده و روند مهاجرت در دماهای ۲۵ و ۴۰°C تا روز ۲۵ام با شیب تند پیش می‌رود و سپس شیب منحنی مهاجرت کاهش یافته و روند مهاجرت بعد از حدود ۷۰

روز به حالت تعادل می‌رسد. در تحقیقی مشابه، ویدن و همکاران (۲۰۰۴) نشان دادند که مقدار مهاجرت بنزآلدهید از PET به محلول مدل ۳٪ اسید استیک، با افزایش دما از ۳۰°C به ۴۰°C، حدود ۳ برابر افزایش می‌یابد. همچنین، پناروم و همکاران (۲۰۰۳) به این نتیجه رسیدند که با افزایش دما به میزان ۲۰°C مقدار ضریب انتشار می‌یابد. سانچز و همکاران (۲۰۰۷) نیز نشان دادند که با افزایش دما و چربی گوشت، میزان مهاجرت دی فنیل بوتادی ان به گوشت افزایش می‌یابد.

مقایسه مقادیر مهاجرت اندازه‌گیری شده در این تحقیق، با استاندارد اروپا (EU Commission Directive 2002/72/EC) نشان می‌دهد که مقادیر DEHA در دمای ۴۰°C، بعد از ۹۰ روز، به SML خود یعنی ۱۸ µg/l رسیده ولی در دماهای ۵ و ۲۵°C، مقدار مهاجرت آن کمتر از SML بود. دما یکی از عوامل بسیار مؤثر در سرعت انتشار از پلیمرهاست. افزایش دما می‌تواند با افزایش تحرک و فاصله بین زنجیرهای پلیمر و کاهش ویسکوزیته ماده مهاجرت کننده، موجب تسریع عمل انتشار شود ولی بر هم کنش بین ماده مهاجر و پلیمر نیز بر نوع اثر دما بر مهاجرت مواد از پلیمر مؤثر باشد.

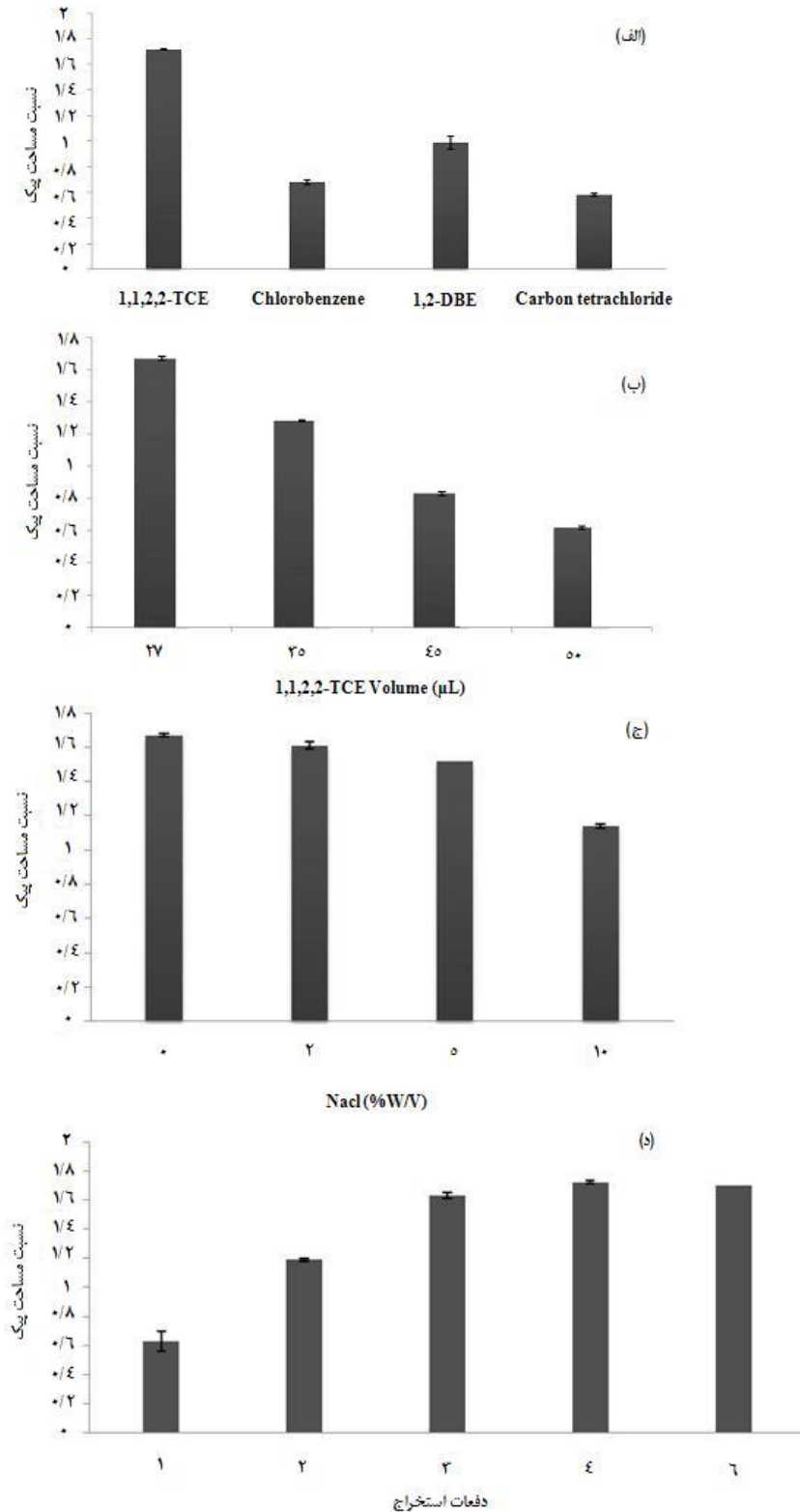
برآزش داده‌های مهاجرت در مدل کرانک

تعیین ضریب انتشار

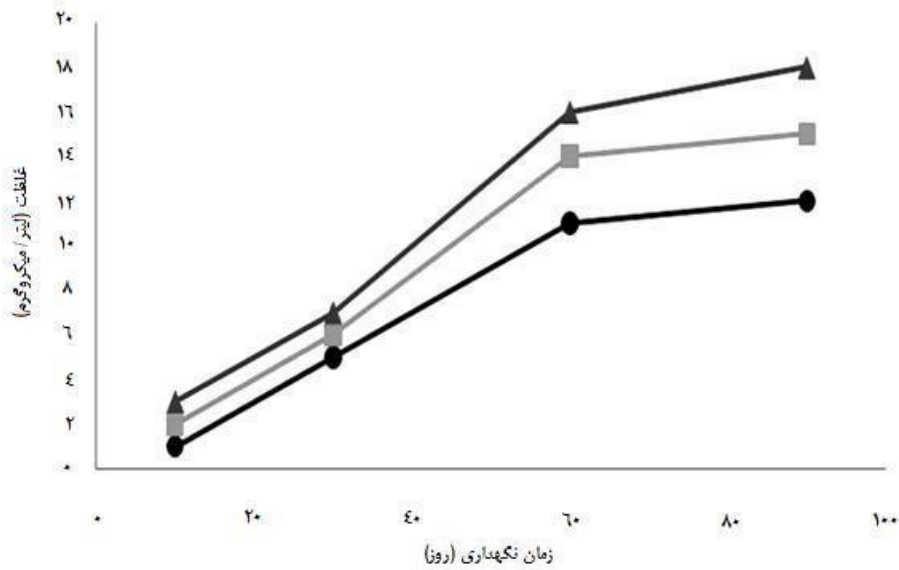
مطابق شکل ۳، داده‌های تجربی مهاجرت DEHA از PET به محلول مدل آلایمو، با داده‌های حاصل از برآزش داده‌های مهاجرت-زمان در مدل کرانک (معادله (۳))، تطابق خوبی را نشان می‌دهد (شکل ۳) و به عبارت دیگر، مهاجرت این نرم کننده توسط قانون فیک قابل پیش بینی می‌باشد. جدول ۲ مقادیر ضریب انتشار محاسبه شده از مدل کرانک را در سه دما نشان می‌دهد.

با افزایش دما از ۵ به ۲۵°C ضریب انتشار افزایش پیدا کرده است ولی وقتی دما تا ۴۰°C افزایش یافته ضریب انتشار کاهش یافته است که نشان می‌دهد علاوه بر دما عوامل دیگری مانند تغییر در ساختار پلیمر و یا بر هم

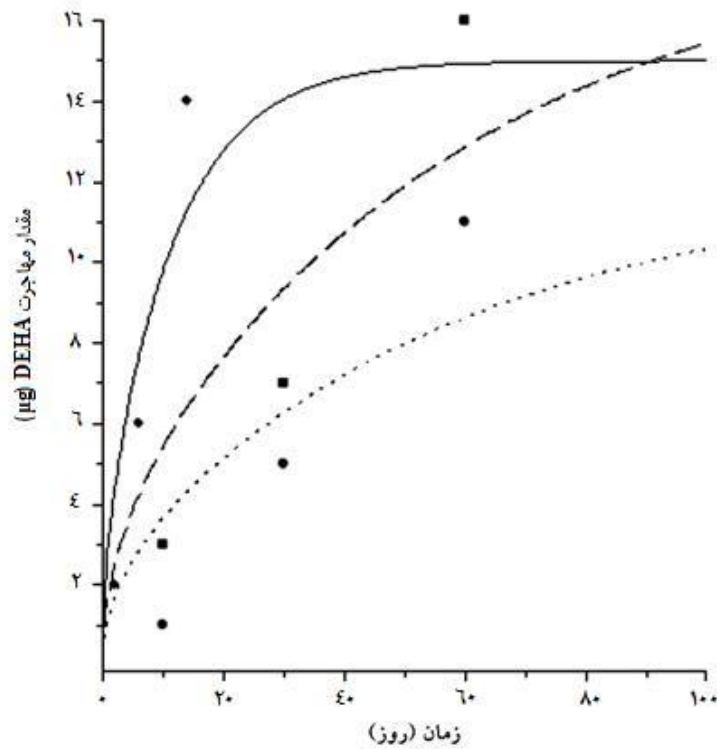
کنش مواد در میزان مهاجرت مؤثر بوده‌اند. فرهودی و همکاران (۱۳۹۲) گزارش کردند که ضریب انتشار DEHA از PET به محلول مدل (اسید استیک ۳٪) در دمای ۴۵°C حدود ۱۲/۶ برابر دمای ۲۵°C بود.



شکل ۱- اثر نوع حلال (الف)، حجم حلال (ب)، نمک زنی (ج) و دفعات استخراج (د) بر راندمان استخراج DEHA در سیمولانت اسید استیک ۳٪



شکل ۲- مقادیر مهاجرت DEHA به محلول مدل غذایی آب لیمو (اسید استیک ۳٪) در دما های ۴۰ °C، (▲)، ۲۵ °C، (■)، ۵ °C (●)



شکل ۳- مهاجرت DEHA از PET به محلول مدل آبلیمو (اسید استیک ۳٪) در دماهای ۴۰ °C و ۲۵ °C و ۵ °C (در دمای ۵ (●)، ۲۵ (■)، ۴۰ °C (◆)) و داده‌های حاصل از مدل فیک به صورت خطوط (۵ نقطه چین)، ۲۵ (خط فاصله) و ۴۰ (خط ممتد) نشان داده شده‌اند.

جدول ۲- مقادیر ضریب انتشار DEHA به داخل محلول مدل غذایی آبلیمو در سه دمای مختلف

دما (°C)	$D \times 10^{-9} (m^2/s)$	R^2
۵	۰/۱۰۹	۰/۹۸
۲۵	۰/۱۲	۰/۸۵
۴۰	۰/۰۹۲	۰/۹۳

این تفاوت می‌تواند مربوط به تفاوت در محلول مدل و گرید پلیمر PET مصرفی مربوط باشد.

نتیجه‌گیری

در کار مطالعاتی حاضر، از روش میکرو استخراج مایع - مایع به کمک هوا برای استخراج دی اتیل هگزیل آدیپات استفاده گردید. نگهداری آب لیمو در بطری PET بیش از ۳ ماه در مناطق با آب و هوای گرم، می‌تواند موجب ایجاد ریسک از ناحیه مهاجرت DEHA گردد ولی در دماهای پایین‌تر، چندان مشکل زا نیست و بنابراین نگهداری بطری محتوی آبلیمو در یخچال می‌تواند تا حدودی این مشکل را حل کند. مطابق نتایج، قانون فیک، مهاجرت آدیپات از PET را به خوبی توصیف می‌کند. روند تغییرات ضریب انتشار در دماهای مختلف آزمون نشان داد که این ضریب تنها به دما وابسته نیست.

برازش در مدل آرنیوس (تعیین انرژی فعال سازی) دما یکی از عوامل محیطی بسیار مؤثر بر مقادیر ضریب انتشار می‌باشد. مدل آرنیوس رایجترین مدل برای پیش بینی اثر دما بر پارامترهای فیزیکی، از جمله ضریب انتشار می‌باشد. با تعیین پارامترهای این مدل یعنی انرژی فعال سازی (E_a) و ضریب پیش نمایی (D_0) می‌توان بدون انجام آزمایش‌های تجربی، مقادیر ضریب انتشار در دماهای مختلف را تعیین کرد. مقدار انرژی فعال‌سازی برای اثر دما بر ضریب انتشار DEHA، 0.7 J/mol (کمتر از یک) به دست آمد. این بدین معنی است که مقادیر ضریب انتشار آن کمتر به دما وابسته است و با افزایش یا کاهش دما کمتر تغییر می‌کند. این موضوع با مقادیر ارائه شده برای ضریب انتشار در دماهای مختلف (جدول ۲) تطابق دارد. بر خلاف این نتایج، فرهودی و همکاران (۱۳۹۲) مقادیر انرژی فعال-سازی ضریب انتشار DEHA از PET به مدل مشابه دوغ (اسید استیک ۳٪) را $1477/1 \text{ J/mol}$ گزارش کردند.

منابع مورد استفاده

- ارومیه‌ای ع، ۱۳۸۹، پلاستیک‌های بسته بندی مواد غذایی و دارویی، اصول و روش‌های آزمون، انتشارات ایده پردازان فن و هنر. نوربخش ک، احمدپور الف، ۱۳۸۷، هفتمین همایش ملی دانشجویی مهندسی شیمی ایران.
- فرهودی مهدی، رحمت زاده بهزاد، فلاح امیر، سلیمانی مریم، ۱۳۹۲، بررسی مهاجرت پلاستی سایرز دی اتیل هگزیل آدیپات از بطری PET به داخل محلول مدل غذایی اسیدی: تخمین ضریب نفوذ و انرژی فعال سازی نفوذ، مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران، ۸(۳)، ۲۷-۳۴.
- Piotrowska B, 2004. Toxic components of food packaging materials. In: Dąbrowski WM, Toxins in food. UK CRC Press.
- Cristina BC, Dauchy X, Chagnon MC and Etienne S, 2012. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. Water Research 46: 571-583.
- Poças MF, Oliveira JC, Oliveira FA and Hogg TA, 2007. Critical survey of predictive mathematical models for migration from packaging. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 48(10): 913-28.

- Kim H, Gilbert S and Jonson J, 1990. Determination of potential migrants from commercial amber polyethylene terephthalate bottle wall. *Pharma Research* 7(2):176-179.
- Serôdio P and Nogueira J, 2006. Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water. *Water Research* 40(13): 2572-2582.
- Cao X, 2008. Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography* 1178(1-2): 231-238.
- EU Commission Directive 85/572/EEC laying down the list of stimulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official journal of the European Union* L372.
- Assadi Y, Hosseini MRM, Aghaee E and Berijani S, 2006. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water. *Journal of Chromatography* 1123(1): 1-9.
- Farzadeh A and Moghadam MR, 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. *Analitica Chemical Acta* 728: 31-38.
- López FM, Valdez HS, Auras R and Peralta E, 2011. Release of a-Tocopherol from Poly(lactic acid) films, and its effect on the oxidative stability of soybean oil. *Journal of Food Engineering* 104(4): 508-517.
- Widen H, Leufven 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.
- Pennarum PY, Dole P and Feigenbaum A, 2003. Determination of diffusion coefficient in bi-orient PET with and without contact with food simulants. *Polymer Science* 92: 2845-2858.
- Sanches A, Cruz JM, Sendo R, Franz R and Paseiro P, 2007. Kinetic migration studies from packaging films into meat products, *Meat Science* 77(2): 238-245.
- EU Commission Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official journal of the European Union* L39/2.

Investigation of DEHA plasticizer migration from PET into lemon juice model system by optimized liquid–liquid microextraction technique

L Rahimi¹, B Ghanbarzadeh², M Rahimi³, A Mortazavi⁴, J Dehghannya² and L Abolghasemi Fakhri¹

Received: December 02, 2015 Accepted: August 14, 2016

¹MSc Grduated and PhD Student, respectively, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

²Professor and Associate Professor, respectively, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

³PhD Student, Department of Food Science and Technology, Azad University –Sabzvar branch, Sabzvar, Iran

⁴ Professor, Department of Food Science and Technology, Azad University –Sabzvar branch, Sabzvar, Iran

*Corresponding author: E mail: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

Abstract

Polyethylene terphthalate (PET) is one of the plastics that are widely used for packaging of foods, especially, beverages and edible oils. In this study, the migration of di (2- ethylhexyl) adipate (DEHA), which is convenient plasticizer in PET, from PET bottles into the lemon juice stimulant was investigated. According to EC directives, specific migration limit (SML) for DEHA is 18 µg/L. In present work, air associate liquid-liquid micro-extraction (AALLM) was offered as extraction method to the DEHA and the effect of some important parameters such as type of extraction solvent, extraction solvent volume, salt amount was optimized. According to EC regulations, 3% acetic acid (w/v) was chosen as simulant. The samples were stored at 5, 25, and 40°C for three months and analyzed at 10,30,60,90 by gas chromatography. The diffusion coefficients of DEHA from PET bottle were calculated by using Fick's second law. The migration of DEHA was increased with increasing of storage temperature and storage time. After 90 days, level of migrated DEHA were below and above of SML in 25°C and 40°C, respectively. The diffusion coefficients (D) determined for DEHA were 0.109, 0.12, and 0.092 ×10⁻⁹ cm²/s at 5, 25, and 40°C, respectively. Storage of lemon juice packaged in PET bottle can potentially cause risk by DEHA migration in warm climate. However, it seems there are not high risks in moderate climate and the storage of it in refrigerator can reduce risks of DEHA migration into lemon juice.

Keywords: Migration, Polyethylen terphthalate, DEHA, Lemon juice simulant, Diffusion coefficient