مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران
سال هشتم، شماره 3، پاییز 1392، صفحات 34-27

بررسی مهاجرت پلاستی سایرز دی اتیل هگزیل آدیپات (DEHA) از بطری PET به داخل محلول مدل غذایی اسیدی: تخمین ضریب نفوذ و انرژی فعال‌سازی نفوذ

مهدی فرهودی[1]، بهزاد رحمت‌زاده[2]، امیر فلاح[3]، مریم سلیمانی[4]

1- نویسنده مسئول: دکترای علوم و مهندسی صنایع غذایی، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، ایران
پست الکترونیکی: farhoodi@ut.ac.ir

2- کارشناس گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قزوین، قزوین، ایران

3- کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، سازمان غذا و دارو، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

4- کمیته تحقیقات دانشجویان، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: 92/4/2 تاریخ پذیرش: 92/6/25

چکیده

سابقه و هدف: یکی از واکنش‌هایی که بین ماده غذایی و ماده بسته‌بندی در تماس با آن صورت می‌گیرد مهاجرت اجزاء بسته‌بندی به داخل ماده غذایی است. اهمیت مطالعه این واکنش‌ها از این نظر است که برخی از ترکیبات مهاجرت کننده ممکن است از لحاظ سم شناسی سرطان‌زا بوده و ایمنی مصرف کننده را به خطر بیاندازد.

مواد و روش‌ها: در این میزان مهاجرت پلاستی سایزر دی اتیل هگزیل آدیپات (DEHA) به داخل محلول مدل غذایی با استفاده از کروماتوگرافی گازی اندازه گیری شد. روش کالریمیتری روبشی افتراقی (DSC) جهت بررسی تأثیر محلول مدل اسیدی بر روی ساختار PET مورد استفاده قرار گرفت. ضریب نفوذ پلاستی سایزر DEHA در بطری PET با استفاده از رابطه Piringer محاسبه شد و انرژی فعال‌سازی نفوذ در دمای 45 درجه سانتی‌گراد با استفاده از رابطه آرنیوس تخمین زده شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که روند مهاجرت با گذشت زمان و افزایش دما افزایش می‌یابد. تغییر دمای نگهداری از 25 به 45 درجه سانتی‌گراد تأثیر زیادی در افزایش ضریب نفوذ جزء مهاجرت کننده داشت. استفاده از روش DSC نشان داد که دمای انتقال شیشه ای پلیمر در یک دمای نگهداری معین با گذشت زمان تغییر نمی کند. این مطلب نشان دهنده عدم تغییر ساختاری پلیمر بسته‌بندی در نتیجه تماس با محلول اسیدی است.

نتیجه‌گیری: میزان مهاجرت پلاستی سایزر DEHA به داخل محلول مدل غذایی اسیدی کمتر از حد تعیین شده توسط استاندارد اروپایی بود که نشان دهنده ایمن بودن بسته‌بندی های PET مورد استفاده برای دو غ است.

واژگان کلیدی: مهاجرت، دی اتیل هگزیل آدیپات، پلی اتیلن ترفتالات، محلول مدل غذایی اسیدی، ضریب نفوذ

• مقدمه

پلی اتیلن ترفتالات (PET) یک ماده بسته‌بندی پلاستیکی است که دارای کاربرد فراوانی در صنایع غذایی است. ماهیت خنثی بودن این ترکیب از نظر شیمیایی همراه با دیگر خواص فیزیکی، این ماده را برای بسته‌بندی مواد غذایی بسیار مناسب ساخته است. PET بطور معمول برای بسته‌بندی آب معدنی، نوشابه‌ها، ماء الشعیر و روغن‌های خوراکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. نکته قابل توجه در هنگام ساخت بطری‌های PET توسط بطری‌سازهای صنعتی این است که این بطری‌ها نباید دارای باقیمانده ترکیبات مضر در حد بالایی باشند. PET ممکن است پس از تولید ترکیباتی با وزن ملکولی کم (منومر تا پنتامر) را به همراه داشته باشد. مقدار این ترکیبات به نوع PET مورد استفاده بستگی دارد. مطالعات بسیاری در زمینه مهاجرت مواد از بطری‌های PET به داخل مواد غذایی/محلول‌های مدل غذایی

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-18]

(Food Stimulants) صورت گرفته است (8-1). با توجه به فعل و انفعالاتی که ممکن است بین ماده غذایی و بسته‌بندی صورت گیرد، مقادیر زیاد مهاجرت می‌تواند مربوط به تأثیر ماده غذایی بر روی ساختار ماده بسته‌بندی باشد. برخی از محققان برای بررسی تأثیر ماده غذایی بر روی ماده بسته‌بندی از روش کالریمتری روبشی افتراقی (DSC) Differential Scanning Calorimetry استفاده کردند (6، 5). در این راستا Pennarun و همکاران نیز تأثیر محلول‌های مدل غذایی را بر روی ضریب نفوذ ملکول‌های مهاجرت کننده مورد بررسی قرار دادند (4). بطور کلی ترکیباتی که جهت بررسی مهاجرت به داخل غذا در نظر گرفته می‌شوند یا ترکیباتی هستند که اثر سمی برای انسان دارند و یا ترکیباتی هستند که به مقدار زیاد در بسته‌بندی مورد نظر وجود داشته و این ترکیبات جهت بررسی روند مهاجرت و نیز مدل سازی چگونگی مهاجرت انتخاب می‌شوند. پلاستی سایرزها اساساً استرهای با نقطه جوش بالا هستند که با هدف افزایش انعطاف پذیری و کارایی در یک بسته‌بندی مورد استفاده قرار می‌گیرند (11-9). این ترکیبات معمولا وزن ملکولی پایینی داشته و تمایل دارند از ماده بسته‌بندی به داخل ماده غذایی مهاجرت کنند (12).

دی اتیل هگزیل آدیپات دارای جرم ملکولی 370 گرم بر مول و نقطه جوش $360^{o}C$ است. این ترکیب در الکل، اتر، استون و اسید استیک محلول بوده و به عنوان پلاستی سایزر در ساختار پلی اتیلن ترفتالات، پلی وینیل کلراید، پلی وینیلیدین کلراید، کاغذ و پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. نگرانی در مورد کاربرد دی اتیل هگزیل آدیپات از سال 1980 آغاز شده است. در این زمان برنامه سم شناسی ملی(National Toxicology Program) آمریکا نتایجی را منتشر کرد که نشان می‌داد DEHA در دزهای بالا اثرات سرطان‌زا روی موش‌ها دارد. موشهایی که به مدت دو سال با دزهای بالای DEHA در رژیم غذایی شان تغذیه شدند شیوع پیشرفته تومورهای کبدی را به دنبال داشتند (14-12). هدف اصلی این مطالعه بررسی ایمنی محصولات لبنی نظیر دوغ که بسته‌بندی شده در بطری‌های PET می‌باشد. بنابراین پس از اندازه گیری مقدار اولیه DEHA در بطری‌های PET، روند مهاجرت این پلاستی سایزر به داخل اسید استیک 3% (محلول مدل غذایی مورد استفاده برای دوغ) در شرایط دمایی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. سپس ضریب نفوذ این پلاستی سایزر در بطری PET در دمای 25 و 45 درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. در نهایت انرژی فعال‌سازی نفوذ با استفاده از رابطه آرنیوس تعیین شد.

• مواد و روش‌ها

مواد: بطری‌های مورد استفاده در این آزمایش از تولیدکننده تجاری بطری‌های PET (شرکت ناب نوش، ایران) خریداری شد. رزین‌های مورد استفاده در تولید بطری‌ها دارای ویسکوزیته ذاتی 0/82 (دسی لیتر بر گرم) بودند. استاندارد کروماتوگرافی گازی (GC) ترکیب دی اتیل هگزیل آدیپات از شرکت فولکا (آلمان) خریداری شد. ویژگی‌های پلاستی سایزر DEHA و حد مهاجرت ویژه برای این ترکیب که توسط اتحادیه اروپا تعیین شده در جدول 1 نشان داده شده است. اسید استیک 3% (وزنی- حجمی) با رقیق سازی محلول استاندارد اسید استیک (درجه خلوص > 97%، فولکا، آلمان) با آب مقطر ساخته شد.

در آزمایشات مربوط به اندازه‌گیری مهاجرت مواد به علت عدم سهولت جداسازی و اندازه‌گیری غلظت‌های کم مواد مهاجرت کننده (در حد ppm یا کمتر) در مواد غذایی از محلول‌های مدل سیستم‌های غذایی استفاده می‌شود. در این بررسی به علت ماهیت آبی و اسیدی دوغ، ترکیب نوع B (اسید استیک 3% وزنی- حجمی) به عنوان محلول مدل غذایی انتخاب شد (جدول 2).

جدول1. ویژگی‌های پلاستی سایرز DEHA

نام ترکیب	وزن ملکولی (g/mol)	نقطه جوش (°C)	ساختار	حد مهاجرت ویژه (mg/L)
DEHA	370	417	$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-O-CH_2-CH(C_2H_5)-C_4H_9$	18

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-18]

جدول 2، محلول مدل غذایی پیشنهاد شده توسط اتحادیه اروپا (15)

نوع ماده غذایی	محلول مدل غذایی (Simulant)	مشخصه
مواد غذایی آبکی با pH 4/5 یا بیشتر	آب مقطر یا آب دیونیزه	A
مواد غذایی آبکی اسیدی با pH کمتر از 4/5	اسید استیک 3% وزنی/حجمی	B
مواد غذایی آبکی الکلی	اتانول 10% حجمی/حجمی	C
چربی‌ها و روغن‌های طبیعی	مخلوط استاندارد شده ای از تری گلیسیریدهای مصنوعی، چربی‌ها و روغن‌های طبیعی	D

زمان ماندگاری متوسط دوغ ایرانی حدود دو ماه است لذا شرایط نگهداری آزمایشی سه ماهه می‌تواند جهت اطمینان از صحت انجام آزمایش مدنظر قرار گیرد. دوغ‌ها معمولاً در دمای محیط نگهداری می‌شوند که این دما ممکن است بر حسب موقعیت تغییر کند. در این بررسی برای تعیین اثر دمای نگهداری سه دمای 4، 25 و 45 درجه سانتی‌گراد انتخاب شده‌اند که دمای 45ºC بعنوان نمایانگر دمای مناطق گرمسیری کشور ایران (شرایط نامساعدی برای نگهداری محصولات غذایی) در نظر گرفته شده است.

اندازه‌گیری ترکیبات قابل مهاجرت موجود در بطری‌های PET: حدود 20 گرم از نمونه بطری PET به قطعات کوچکی بریده شد و با محلول اتانول خالص به مدت 24 ساعت با استفاده از دستگاه سوکسله استخراج شد. در این آزمایش اتانول خالص مورد استفاده قرار گرفت تا ترکیبات قابل مهاجرت را برای شناسایی نهایی ایزوله نماید. محلول‌های استخراجی حاصل از سوکسله با روش تقطیر و بدنبال آن استفاده از نیتروژن خنثی تغلیظ شدند و در نهایت به حجم 2ml رسیدند (16). دو میکرولیتر (2 µl) از محلول استخراجی فوق به داخل یک کروماتوگراف گازی مجهز به دتکتور Flame Ionization Detector(FID) تزریق شد. دستگاه مورد استفاده Chrompack cp9000 و ستون مورد استفاده از cp-sil 8 به ابعاد 30m × 0/52 mm بود. سرعت جریان هلیم، هیدروژن و هوا به ترتیب 4، 30 و 300 میلی لیتر در دقیقه بود. دماهای دریچه تزریق و دتکتور در 250 و 280 درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. برنامه دمایی دستگاه به این ترتیب بود که ابتدا در 50°C به مدت سه دقیقه نگهداری شد و سپس با سرعت 15°C در دقیقه تا 260°C افزایش یافت و سپس تا به دست آمدن کروماتوگرام نهایی در شرایط ایزوترم نگهداری شد. منحنی کالیبراسیون هر ترکیب با تزریق هر کدام از محلول‌های استاندارد تحت همان شرایط بکار برده شده برای آنالیز نمونه به دست آمد.

اندازه‌گیری میزان مهاجرت از بطری‌های PET به داخل محلول مدل غذایی: همان طور که گفته شد در این مطالعه محلول اسید استیک 3% به عنوان محلول مدل غذایی مورد استفاده قرار گرفت. هر کدام از بطری‌ها با 1/5 لیتر محلول اسید استیک پر شده، درب آنها محکم بسته شد و در شرایط دمایی مختلف (4، 25 و 45 درجه سانتی‌گراد) به مدت 3 ماه نگهداری شدند. نمونه‌های 75 میلی‌لیتری با هیدروکسید سدیم 10 مولار خنثی شدند. سپس 20 گرم کلریدسدیم افزوده شد و محلول در یک ظرف بسته با سه میلی‌لیتر (3 ml) دی کلرومتان به مدت 12 ساعت استخراج شد. محلول‌های استخراجی مستقیما به دستگاه GC-FID با شرایط فوق تزریق و کروماتوگرام‌های نهایی به دست آمد (16)

کالریمتری روبشی افتراقی (DSC): جهت بررسی وجود یا عدم وجود فعل و انفعال بین بطری‌های PET و محلول در تماس (اسید استیک 3%) با استفاده از دستگاه DSC (مدل 2010 ساخت کشور آمریکا) پارامترهای دمای انتقال شیشه ای (T_g)، آنتالپی ذوب (ΔH_m)، دمای ذوب (T_m) و دمای کریستالیزاسیون (T_c) اندازه گیری شدند. آزمایش در محدوده دمایی 25 تا 270 درجه سانتی‌گراد و با سرعت 10 ± °C/min انجام شد. درجه بلورینگی نمونه‌ها با استفاده از معادله ذیل به دست آمد:

$$X_C = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}}\right) \times 100 \qquad \text{رابطه (1)}$$

در این معادله ΔH_{m0} آنتالپی ذوب پلی اتیلن ترفتالات با درجه بلورینگی 100% (ΔH_{m0}=135.8 J/g) است (17). آزمون DSC در 3 تکرار انجام شده و میانگین آنها به عنوان نتایج آزمون گزارش شده است.

اندازه‌گیری ضریب نفوذ: ضریب نفوذ یک ملکول آلی در یک پلیمر را می‌توان به صورت تابعی از وزن ملکولی و دما با استفاده از رابطه Piringer به دست آورد (18, 19):

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-18]

رابطه (2)

$$D_P = 10^4 \exp\left[A_p - 0.1351 M_r^{2/3} + 0.003 M_r - \frac{R.10454}{R.T}\right]$$

رابطه (3)

$$A_p = A_p^{'} - \frac{\tau}{T}$$

که در این رابطه M_r وزن ملکولی جزء مهاجرت کننده (دالتون)، T دما (درجه کلوین)، A'_P حد بالایی پارامتر نفوذ ویژه پلیمر، τ پارامتر انرژی فعال‌سازی ویژه پلیمر (کلوین)، R ثابت گازها ($8/3145\ J\ mol^{-1}K^{-1}$) و 10454 R انرژی فعال‌سازی مرجع برای نفوذ در پلیمر است.

مقدار A_p یکی از مهم‌ترین پارامترها در محاسبه ضریب نفوذ جزء مهاجرت کننده در پلیمر است و نشان دهنده سنتیک فرایند مهاجرت است. معمولاً مقادیر بالای A_p نشان دهنده تحرک زیاد پلیمر و ضرایب نفوذ بزرگ است. بطور کلی پلیمرهای نرم با ضرایب نفوذ بالا دارای مقادیر A_p بالاتر هستند، درحالی که زنجیره های پلیمری سخت نظیر پلی‌استرها با ضرایب نفوذ کم مقدار A_p پایین تری دارند. پارامتر A_P وابسته به دماست درحالی که پارامتر A'_P به عنوان یک پارامتر مستقل از دما تلقی می‌شود. لازم به ذکر است که این مفاهیم در واقع تخمین کننده مقادیر حد بالا بوده و در واقع بیش برآوردی از مهاجرت را نشان می‌دهند. هر دو پارامتر τ و ثابت 10454 مربوط به انرژی فعال‌سازی نفوذ هستند $E_A\ (kJ\ mol^{-1}) = R\ (10454 + \tau)$ (20). در مورد بسیاری از پلاستیک‌های متداول مورد استفاده برای بسته‌بندی مواد غذایی نظیر پلی اتیلن ترفتالات مقادیر انرژی فعال‌سازی بالایی گزارش شده است. جدول 3 پارامترهای مورد نیاز برای محاسبه ضریب نفوذ DEHA در PET و انرژی فعال‌سازی نفوذ را نشان می‌دهد.

جدول 3. پارامترهای مورد استفاده برای تعیین ضریب نفوذ و انرژی فعال‌سازی

پارامتر	مقدار	واحد
بطری PET		
A'p -	2/2	
τ -	1577	
DEHA		
- وزن ملکولی (M_r)	370/57	g/mole
ثابت گاز (R)	8/314	j/g.mol. K

اندازه گیری انرژی فعال‌سازی نفوذ: پس از اندازه‌گیری مقادیر ضریب نفوذ در دو دمای 25 و 45 درجه سانتی‌گراد، با استفاده از رابطه آرنیوس میزان انرژی فعال‌سازی لازم برای نفوذ برآورد شد (رابطه (4)):

$$D = D_0.e^{-\frac{E}{RT}}$$ رابطه (4)

که در این رابطه R ثابت گازها (8/314 j/g.mol.k)، T دمای مطلق (K)، D_0 ضریب نفوذ در دمای مرجع و D ضریب نفوذ در دمای مورد نظر است. با در نظر گرفتن D_0 به عنوان ضریب نفوذ در دمای مرجع (25 °C) و رسم منحنی ln (D/D_0) نسبت به عکس دما (1/T)، انرژی فعال‌سازی از شیب منحنی (E/R–) قابل محاسبه است (5، 6).

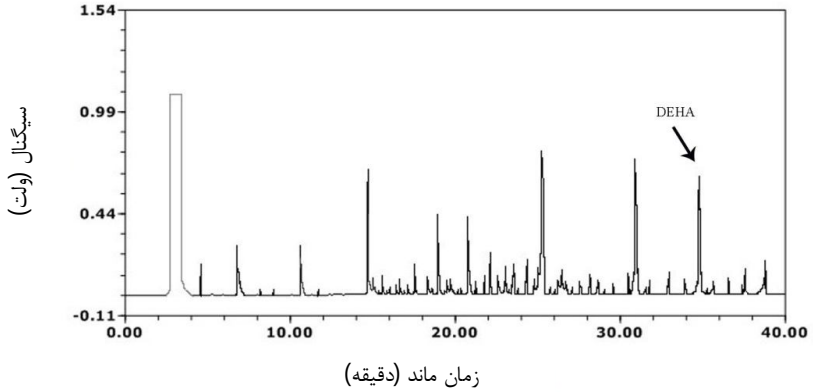
• یافته‌ها

غلظت اولیه جزء مهاجرت کننده در بطری PET: شکل 1 کروماتوگرام مربوط به محلول استخراجی از بطری PET را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود پیک مربوط به پلاستی سایزر DEHA در شکل نشان داده شده است. نتایج آنالیز دستگاهی نشان دهنده این است که مقدار اولیه این ترکیب در بطری 510 میکروگرم در هر گرم پلیمر می‌باشد.

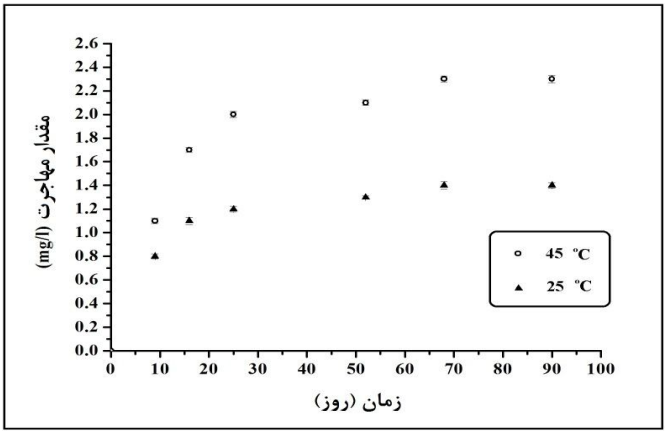
مهاجرت از بطری‌های PET به داخل محلول مدل غذایی: خواص نفوذی بطری PET که در دمای اتاق به صورت یک پلیمر شیشه‌ای است شدیداً تحت تاثیر محلول در تماس با آن و همچنین ماهیت و غلظت ترکیبات مهاجرت کننده است. درجه حرارت محیط نگهداری نیز اثر تشدید کننده بر روی میزان فرایند مهاجرت دارد. نتایج این بررسی نشان داد که در شرایط نگهداری در یخچال (دمای 4°C) میزان مهاجرت ترکیب DEHA بسیار ناچیز و غیر قابل تشخیص است. شکل 2 میزان مهاجرت پلاستی سایزر DEHA را به داخل محلول اسید استیک در دمای 25 و 45 درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. نگهداری در دمای 45 درجه سانتی‌گراد میزان انتشار جزء مهاجرت کننده از بطری به داخل محلول اسیدی را افزایش می‌دهد.

همان طور که در شکل مشاهده می‌شود افزایش زمان نگهداری منجر به افزایش میزان مهاجرت می‌شود. هم در دمای 25 و هم در دمای 45 درجه سانتی‌گراد بیشترین حد مهاجرت پس از گذشت حدود 70 روز از شروع دوره نگهداری مشاهده شد.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-18]



شکل 1. کروماتوگرام مربوط به محلول استخراجی بطری PET



شکل 2. مهاجرت پلاستی سایزر DEHA در دمای 25 و 45 درجه سانتی‌گراد

کالریمتری روبشی افتراقی (DSC): در این بررسی اثر محلول در تماس با پلیمر (اسید استیک 3%) بر روی ساختار بطری PET در طی نگهداری با استفاده از روش DSC مورد ارزیابی قرار گرفت تا اثر این پدیده بر روی روند مهاجرت مشخص شود. نتایج نشان داد که دمای انتقال شیشه ای (T_g) برای نمونه های نگهداری شده در 25 درجه سانتی‌گراد در محدوده 73-71 درجه سانتی‌گراد و برای نمونه های نگهداری شده در 45 درجه سانتی‌گراد در محدوده 83-81 درجه سانتی‌گراد است (جداول 4 و 5).

ضریب نفوذ DEHA در بطری PET: همان طور که در جدول 3 نشان داده شده است برای PET، مقادیر A'_p و τ بترتیب 2/2 و 1577 است (20). بر اساس این مقادیر ضریب نفوذ DEHA در PET در دمای 25 و 45 درجه سانتی‌گراد طبق رابطه (2) محاسبه شده و در جدول 6 گزارش شده اند.

انرژی فعال‌سازی نفوذ DEHA در بطری PET: همانطور که جدول 6 نشان می‌دهد انرژی فعال‌سازی نفوذ پلاستی سایزر DEHA در بطری PET در دمای 45 درجه سانتی‌گراد J/g.mol 1477/1 برآورد شده است.

جدول 4. نتایج مربوط به آزمایشات DSC (بطری‌های PET نگهداری شده در دمای 25°C)

زمان	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	درصد بلورینگی (Crystallinity %)
0	73/26	247/99	38/27	158/55	28/18
10	71/04	247/79	38/98	157/90	28/70
15	71/01	249/60	42/86	161/88	31/56
25	73/67	250/24	38/92	160/37	30/13
45	71/83	250/08	42/82	160/97	31/53

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-18]

جدول 5. نتایج مربوط به آزمایشات DSC (بطری‌های PET نگهداری شده در دمای 45°C)

زمان	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	درصد بلورینگی (% Crystallinity)
10	80/11	249/92	43/45	163/54	31/00
15	83/46	250/33	41/50	159/91	30/56
25	83/03	247/66	37/57	159/61	29/67
45	83/51	247/75	40/93	159/28	30/14
90	83/72	247/70	40/82	159/74	30/06

در دمای 25 و 45 درجه سانتی‌گراد تغییر قابل توجهی در درجه بلورینگی نمونه‌ها با گذشت زمان مشاهده نمی‌شود.

جدول 6. ضریب نفوذ و انرژی فعال‌سازی پلاستی سایزر DEHA در بطری PET

دما	ضریب نفوذ (cm^2/s)	انرژی فعال‌سازی (J/g mol.)
T = 25 °C	$7/75 \times 10^{-16}$	-
T = 45 °C	$97/89 \times 10^{-16}$	1447/1

• بحث

مقدار اولیه بالای پلاستی سایزر DEHA در پلیمر بسته‌بندی (510 ppm) می‌تواند زمینه مهاجرت این ترکیب به داخل ماده غذایی/محلول مدل غذایی را در نتیجه اختلاف غلظت بالا فراهم نماید. با توجه به این که در دمای یخچال (4°C) هیچ گونه مهاجرتی به داخل محلول اسید استیک 3% صورت نگرفت، لذا این دما بهترین دما جهت به حداقل رساندن میزان فعل و انفعالات بطری و محلول در طول دوره نگهداری می‌باشد. همان طور که در شکل 2 مشاهده می‌شود با افزایش دما و زمان نگهداری، مهاجرت جزء مهاجرت کننده به داخل محلول اسید استیک افزایش پیدا کرده است. Pennarun و همکاران (2004) در ارتباط با تأثیر دما برروند مهاجرت نتایج مشابهی را به دست آورده اند. در مطالعه انجام شده توسط این محققان، افزایش دما به اندازه 20 درجه سانتی‌گراد ضریب انتشار 13 ترکیب مهاجرت کننده در PET را بین 29-13 بار افزایش داد (4). با توجه به شکل 2 روند مهاجرت تا روز 25 ام با شیب تند پیش می‌رود و سپس شیب منحنی مهاجرت کاهش یافته و روند مهاجرت بعد از حدود 70 روز به حالت تعادل می‌رسد. بطور کلی بیشینه مقدار مهاجرت DEHA که در دمای 45 درجه سانتی‌گراد رخ داده است، زیر حد تعریف شده توسط استاندارد اروپا (18 mg/l) بوده است. نتایج آزمون DSC نشان داد که در دمای نگهداری 25 و 45 درجه سانتی‌گراد، دمای انتقال شیشه ای و درصد بلورینگی بطری‌ها تقریبا ثابت است بنابراین مقدار بیشتر مهاجرت در دمای 45 درجه سانتی‌گراد مرتبط با تغییرات ساختاری بطری‌ها در نتیجه تماس با محلول اسید استیک3% نمی باشد. Widen و همکاران (2004) گزارش کردند که بطری‌های PET حاوی اتانول دمای انتقال شیشه ای کمتری را نسبت به بطری‌های خالی نشان دادند و همچنین این بطری‌ها درصد بلورینگی بالاتری را دارا بودند. این بطری‌ها میزان مهاجرت بیشتری را به داخل محلول مدل غذایی اتانول نشان دادند در حالی که تفاوت قابل ملاحظه ای در دمای انتقال شیشه ای و درصد بلورینگی بطری‌های در تماس با محلول اسید استیک مشاهده نشد (5). Pennarun در سال 2003 به این نتیجه رسید که تماس اتانول ضریب نفوذ ترکیبات مهاجرت کننده از PET را تا حد قابل توجهی افزایش می‌دهد که این امر ناشی از بادکردگی(Swelling) بخش آمورف پلیمر است (4). دمای انتقال شیشه ای بالاتر بطری‌های نگهداری شده در دمای 45C° به زمانمندی فیزیکی (Physical Ageing) مناطق آمورف پلیمرهای نیمه کریستالی در دماهای نزدیک به دمای انتقال شیشه ای پلیمر نسبت داده می‌شود. وقتی که پلیمری در دمای نزدیک به دمای انتقال شیشه ای و در دمای ثابت نگهداری می‌شود حجم مخصوص آن کاهش می‌یابد. در اثر نزدیک شدن زنجیره های پلیمری و کاهش حجم آزاد، پلیمر بیشتر به سمت حالت شیشه ای پیش رفته و حالت لاستیکی (Rubbery) آن کمتر می‌شود. به خاطر 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 (21). بر اساس محاسبات انجام شده با استفاده از رابطه Piringer، ضریب نفوذ DEHA در بطری PET در دمای 45 درجه سانتی‌گراد 12/6 برابر مقدار

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-18]

این ضریب در دمای 25 درجه سانتی‌گراد است. بنابراین ضریب نفوذ پارامتری وابسته به دما است. مقدار زیاد انرژی فعال‌سازی نفوذ بدست آمده (1477/1 J/g.mol) می‌تواند به وزن ملکولی بالای جزء مهاجرت کننده نسبت داده شود.

نتایج این بررسی نشان می‌دهد که تأثیر دما بر روند مهاجرت قابل توجه بوده است. در دمای 4 درجه سانتی‌گراد هیچ گونه مهاجرتی از پلاستی سایزر DEHA از بطری به داخل محلول مدل غذایی مشاهده نشد. افزایش دمای ذخیره‌سازی از 25 به 45 درجه سانتی‌گراد سبب افزایش قابل توجه در ضریب نفوذ جزء مهاجرت کننده در بطری PET و در نهایت میزان مهاجرت شد. نتایج DSC نشان داد که تماس بین ماده پلیمری و اسید استیک 3% تأثیری بر روی ساختار PET نداشته و میزان مهاجرت بیشتر به ضریب نفوذ بالاتر جزء مهاجرت کننده در دمای 45 درجه سانتی‌گراد وابسته است. ضریب نفوذ منتول در دمای 45 درجه سانتی‌گراد 12/6 برابر مقدار این ضریب در دمای مرجع بود. با استفاده از رابطه آرنیوس انرژی فعال‌سازی نفوذ DEHP در دمای 45 درجه سانتی‌گراد 1447/1 j/g.mol تخمین زده شد.

• References

1. Ashby R. Migration from polyethylene terephthalate under all conditions of use. Food Addit Contam 1988;5(S1):485-92.
2. Castle L, Mayo A, Crews C, Gilbert J. Migration of poly (ethylene terephthalate)(PET) oligomers from PET plastics into foods during microwave and conventional cooking and into bottled beverages. J Food Protect 1989;52(5):337-342.
3. Kashtock M, Breder C. Migration of ethylene glycol from polyethylene terephthalate bottles into 3% acetic acid. J Assoc Off Anal Chem 1980;63(2):168.
4. Pennarun P, Dole P, Feigenbaum A. Functional barriers in PET recycled bottles. Part I. Determination of diffusion coefficients in bioriented PET with and without contact with food simulants. J Appl Polym Sci 2004;92(5):2845-58.
5. Widén H, Leufvén A, Nielsen T. Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulant and functional barrier. Food Addit Contam 2004;21(10):993-1006.
6. Farhoodi M, Emam-Djomeh Z, Ehsani MR, Oromiehie A. Effect of environmental conditions on the migration of di (2-ethylhexyl) phthalate from PET bottles into yogurt drinks: influence of time, temperature, and food simulant. Arab J Sci Eng 2008;33(2):279-87.
7. Welle F, Franz R. Diffusion coefficients and activation energies of diffusion of low molecular weight migrants in Poly (ethylene terephthalate) bottles. Polym Test 2012;31(1):93-101.
8. Farhoodi M, Mousavi SM, Sotudeh-Gharebagh R, Emam-Djomeh Z, Oromiehie A. Migration of Aluminum and Silicon from PET/Clay Nanocomposite Bottles into Acidic Food Simulant. Packag Technol Sci 2013.
9. Kozyrod R, Ziaziaris J. A survey of plasticizer migration into foods. J Food Protect 1989; 52.
10. Sears JK, Darby JR. The technology of plasticizers. 1982.
11. Alfrey Jr T. Structure-property relationships in polymers2nd ed. American Chemical Society, Applied Polymer Science, 1985. p. 241-52.
12. Till D, Reid R, Schwartz P, Sidman K, Valentine J, Whelan R. Plasticizer migration from polyvinyl chloride film to solvents and foods. Food Chem Toxicol 1982;20(1):95-104.
13. Harrison N. Migration of plasticizers from cling-film. Food Addit Contam 1988;5(S1):493-9.
14. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Plasticizers: Continuing Surveillance. London, England: Food Surveillance Paper; 1990. p. 1-25.
15. Commission E. Commission Directive 2007/19/EC of 30 March 2007 amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food and Council Directive 85/572/EEC laying down the list of simulants 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. 2007;31(2007):17-36.
16. Kim H, Gilbert SG, Johnson JB. Determination of potential migrants from commercial amber polyethylene terephthalate bottle wall. Pharm Res 1990;7(2):176-9.
17. Starkweather HW, Zoller P, Jones GA. The heat of fusion of poly (ethylene terephthalate). J Polym Sci: Polym Ph Ed; 1983;21(2):295-9.
18. Begley T, Castle L, Feigenbaum A, Franz R, Hinrichs K, Lickly T, et al. Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics. Food Addit Contam 2005;22(1):73-90.
19. Piringer O. Evaluation of plastics for food packaging. Food Addit Contam 1994;11(2):221-30.
20. Piringer OG, Baner AL. Plastic packaging: interactions with food and pharmaceuticals. In: Wiley-VCH;editor, 2008.
21. Sperling L. Introduction to Physical Polymer Science, 2001. Wiley-Interscience.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-18]

Migration of di (2-ethylhexyl) adipate plasticizer from PET bottles into acidic food simulant: Determination of diffusion coefficients and activation energy of diffusion

Farhoodi M[1], Rahmatzadeh B[2], Falah A[3], Soleimani M[4]*

*1- *Corresponding Author: PhD in Food Engineering, Dept. of Food Science, Technology and Engineering, Faculty of Agricultural Engineering, University of Tehran, Karaj, Iran, E-mail: farhoodi@ut.ac.ir*

2- B.Sc. in Food Science and Technology, Dept. of Food Science & Technology, Faculty of Agriculture, Azad University of Ghazvin, Ghazvin, Iran

3- M.Sc. in Food Science and Technology, Food and Drug Deputy, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4- Students' Research Committee, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty ofNutrition Sciences and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences,Tehran, Iran

Received 23 Jun, 2013 **Accepted 16 Sept, 2013**

Background and Objective: The migration of packaging material constituents into food is a product of the interaction between the food and packaging material. This phenomenon is of importance because some migrating substances may be toxicologically carcinogenic and endanger consumer safety.

Materials and Methods: Gas chromatography was used to determine the migration of di (2-ethylhexyl) adipate (DEHA) into food simulant. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to evaluate the effect of an acidic solution on PET structure. The diffusion coefficient of the DEHA plasticizer into the PET bottles was calculated using the Piringer model and the activation energy of diffusion at 45°C was estimated using the Arrhenius relation.

Results: It was observed that the migration of DEHA increased over time and temperature. An increase in storage temperature from 25°C to 45°C considerably increased the diffusion coefficient of the migrant in PET. DSC results showed that the glass transition temperature (T_g) of the polymer at a given temperature does not change over time, indicating no change in the polymer structure from contact with the acid solution.

Conclusions: The amount of DEHA migration into the acidic food simulant was below the standard limit set by the European Commission for secure PET packaging used for yogurt drinks.

Keywords: Migration, Di(2-ethylhexyl) adipate, Poly(ethylene terephthalate), Acidic food simulant, Diffusion coefficient

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-18]