

مهاجرت دی متیل فتالات و دی بوتیل فتالات در گلاب بسته‌بندی شده در ظروف پلی اتیلن ترفتالات

سید جواد حسینی¹، عزیز همایونی راد²، بابک قنبرزاده³، زهرا سبحانی⁴، غلامحسین یوسفی⁵

- 1- کارشناس ارشد علوم و صنایع غذایی، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، آذربایجان شرقی، ایران.
- 2- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، آذربایجان شرقی، ایران.
- 3- استاد تمام گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، آذربایجان شرقی، ایران.
- 4- آزمایشگاه مرجع کنترل غذا و دارو، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، فارس، ایران.
- 5- نویسنده مسئول: دانشیار گروه فارماسیوتیکس، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، فارس، ایران
پست الکترونیکی: ghyousefi@sums.ac.ir

تاریخ دریافت: 94/7/30

تاریخ پذیرش: 94/10/16

چکیده

سابقه و هدف: پلی اتیلن ترفتالات (Poly ethylene terephthalate) PET از پرکاربردترین ظروف در صنعت بسته‌بندی و غذا است. با وجود ویژگی‌های مناسب، ترکیبات موجود در ساختار بسیار ممکن است به داخل ماده‌ی غذایی مهاجرت کنند که تجمع این مواد در بدن انسان سبب بروز مشکلاتی در سلامتی می‌گردد.

مواد و روش‌ها: 27 نمونه یک لیتری گلاب تهیه شد و در دماهای 4، 25 و 42°C و زمان‌های 2 روز، 2 هفته و 2 ماه، میزان مهاجرت فتالات‌ها به‌وسیله کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنج جرمی (GC-MS) با سه تکرار به روش میکرو استخراج مایع کمک شده با هوا (Air assisted liquid extraction (AALLME) اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: با افزایش دما از 4 به 25°C، میزان مهاجرت دی‌متیل‌فتالات (Di methyl phthalate) DMP و دی‌بوتیل‌فتالات (Di butyl phthalate) DBP در روز دوم به ترتیب از 14/76 به 19/55 و از 131/90 به 149/6 ppb افزایش یافت؛ با افزایش دوباره دما به 42°C، میزان مهاجرت به ترتیب به میزان 5/62 و 29/4 ppb دیگر افزایش یافت. در نهایت، در انتهای ماه دوم مهاجرت DMP و DBP به ترتیب در دمای 4، 25 و 42 درجه سانتی‌گراد به 38/6، 49/45، 64/50، 193/7، 201/1 و 258/7 ppb رسید. مهاجرت کلی نیز 1/7 mg/dm² بود.

نتیجه‌گیری: ظروف PET برای نگهداری گلاب مناسب نیستند. همچنین اندازه‌گیری مهاجرت در ظروف شیشه‌ای نشان داد که مخازن پلاستیکی که عرقیاتی مانند گلاب را در آن نگهداری می‌کنند، نیز از عوامل مهم در مهاجرت فتالات‌ها است؛ بنابراین توصیه می‌شود برای ارتقای سلامت جامعه از مخازنی از جنس استیل زنگ نزن یا ظروف شیشه‌ای استفاده شود.

واژگان کلیدی: مهاجرت، دی متیل فتالات، دی بوتیل فتالات، گلاب، پلی اتیلن ترفتالات (PET)

• مقدمه

غذایی است (1) و به علت سهولت تولید، سبکی، ارزانی، شفافیت، عدم شکنندگی، بازدارندگی مناسب در برابر گازها و در نهایت قابلیت بازیافت، بسیار متداول شده است (2).

گل محمدی با نام علمی *Rosa damascene Mill* از مهم‌ترین گونه‌ها برای تولید عطر گل سرخ هست. استخراج اسانس (عطرمایه) به‌وسیله روش تقطیر با آب مرسوم‌ترین روش تولید گلاب در کشورمان است. در پزشکی سنتی ایران گلاب برای درمان دردهای رماتیسم قلبی، تقویت اعصاب، رفع

بسیاری از افراد به علت خواص درمانی و گوارا بودن، عرقیاتی مانند گلاب را مصرف می‌کنند ولی ممکن است بر اثر نگهداری و فرآیند نامناسب تولید، مهاجرت مواد شیمیایی سرطان‌زا مثل نرم‌کننده‌ها (پلاستی‌سایزر) و تکیپارها، از ظرف عرقیات به درون آن‌ها صورت بگیرد و نه تنها باعث بهبود فرد نشود، بلکه به سلامتی او نیز لطمه وارد کند.

ظروف پلاستیکی PET (پلی اتیلن ترفتالات) از پرکاربردترین ظروف در صنایع بسته‌بندی به‌خصوص صنایع

liquid micro extraction) را دادند و بالاخره در سال 2012 فرج زاده و افشار، با ابداع یک روش میکرو استخراج آسان و سریع تر به نام AALLME، مشکلات مربوط به سایر روش‌ها را مرتفع کردند. در این روش، حجم بسیار کمی در حد چند میکرو لیتر از حلال آلی به عنوان حلال استخراج کننده به جای حلال پخش کننده استفاده می‌شود (11).

با توجه به نگرانی‌ها و هشدارهای کارشناسان تغذیه درباره مهاجرت تکپارها و مواد شیمیایی مضر و بیماری‌زا مانند مواد نرم کننده بسیار، به درون غذا یا مایعاتی که درون ظروف PET نگهداری می‌شوند، تصمیم گرفته شد تا به صحت و سقم این نگرانی‌ها پرداخته و مهاجرت این مواد مورد ارزیابی قرار گیرد تا از سلامت محصول اطمینان حاصل شود. از آنجا که طیف سنج جرمی دقت بالاتری نسبت به یونیزاسیون توسط شعله FID (Flame ionization detector) دارد، از دستگاه GC-MS جهت تعیین مقدار فتالات‌ها استفاده شد.

• مواد و روش‌ها

مواد: برای این پژوهش استانداردهای DMP و DBP با خلوص 99.9% به ترتیب از شرکت سیگما (آلمان) و مرک (آلمان) خریداری شدند. آب مخصوص HPLC محصول شرکت کالدون (کانادا) نیز برای تهیه محلول‌های استاندارد مورد استفاده قرار گرفت.

روش: در این پژوهش که در آزمایشگاه مرجع غذا و داروی فارس انجام گرفت، از روش AALLME استفاده شد (شکل 1) (12). ابتدا 5 میلی‌لیتر از گلاب داخل یک فالكون با انتهای مخروطی با حجم 10 تا 15 میلی‌لیتر وارد گردید. سپس به وسیله سرنگ مخصوص کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا HPLC (high performance liquid chromatography)، 40 میکرولیتر کلروفرم که حلال فتالات‌ها است را برداشته و 10 بار در نمونه‌ی گلاب موردنظرمان پر و خالی کرده تا تمام کلروفرم با تمام گلاب مخلوط شده و بتواند تکپارها و مواد نرم کننده را که به داخل گلاب مهاجرت کرده، استخراج کند. چون کلروفرم چگال تر از آب است، به وسیله سانتریفوژ کردن با سرعت 5000 دور در دقیقه کاملاً ته‌نشین شد. سپس 2 میکرولیتر از کلروفرم ته‌نشین شده به دستگاه GC-MS تزریق شد (11).

پاره‌ای از سردردها کاربرد فراوانی داشته است. هم‌چنین از گلاب در پخت انواع شیرینی‌ها، بستنی‌ها، پختن غذا و شربت استفاده می‌شود (3).

یکی از مسائل مهمی که در ارتباط با انتخاب ماده بسته‌بندی در نظر گرفته می‌شود تأثیر متقابل ماده غذایی و بسته‌بندی بر یکدیگر می‌باشد که این برهم‌کنش‌ها به سه صورت مهاجرت، نفوذ و جذب رخ می‌دهد. مهاجرت به فرایند انتشار اجزای بکار رفته در ساخت پلاستیک (تکپارها، افزودنی‌ها و غیره) گویند (4).

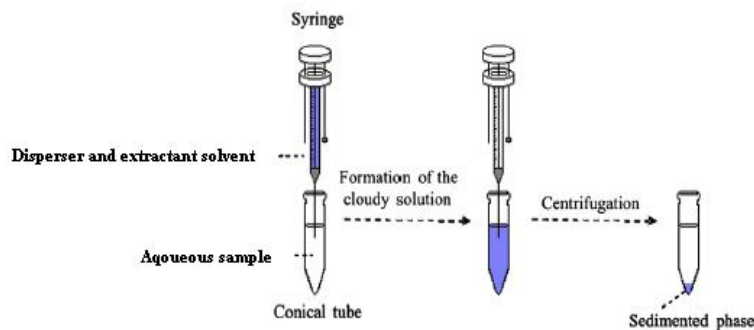
مهاجرت کلی OM (overall migration)، مجموع مواد منتقل شده از بسته‌بندی به ماده غذایی می‌باشد (5)، ولی مهاجرت ویژه SM (specific migration) انتقال یک ترکیب مشخص از بسته‌بندی به ماده غذایی است (5).

حد مهاجرت کلی OML (Overall migration limit)، بیشینه حد مجاز مهاجرت برای مجموع مواد مهاجرت کننده به ماده غذایی در بسیار می‌باشد و میزان آن برابر با 60 mg به ازای هر کیلوگرم از ماده غذایی یا 10mg به ازای هر دسی متر مربع از بسته‌بندی مواد غذایی است (6)؛ ولی حد مهاجرت ویژه از بسته‌بندی مواد غذایی است (6)؛ ولی حد مجاز SML (Specific migration limit)، بیشینه حد مجاز مهاجرت فقط برای یکی از مواد مهاجرت کننده به غذا است.

عوامل مؤثر بر مهاجرت: افزایش دما، قرار گرفتن در معرض نور، افزایش چربی (در ترکیبات لیپوفیل)، قند (از طریق افزایش گروه‌های OH)، آب ماده غذایی، سطح و زمان تماس ماده غذایی و سطح ماده بسته‌بندی و کاهش pH موجب افزایش مهاجرت می‌گردد (7، 8).

روش‌های استخراج: برای استخراج فتالات‌ها روش‌های گوناگونی وجود دارد که از جمله‌ی آن‌ها روش میکرو استخراج فاز جامد SPME (Solid phase micro extraction) است که توسط Pawliszyn در سال 1997 ابداع شد (9). روش دیگر میکرو استخراج مایع مایع پخشی DLLME (Dispersive liquid-liquid micro extraction) است (10)؛ که باعث افزایش سرعت، دقت و کاهش هزینه‌ی مصرف حلال می‌شود و توسط اسدی و همکاران در سال 2006 ابداع شد (9).

Yiantzi و همکاران در سال 2010 پیشنهاد یک روش میکرو استخراج جدید به نام میکرو استخراج مایع - مایع کمک شده با گرداب VALLME (Vortex-assisted liquid-)

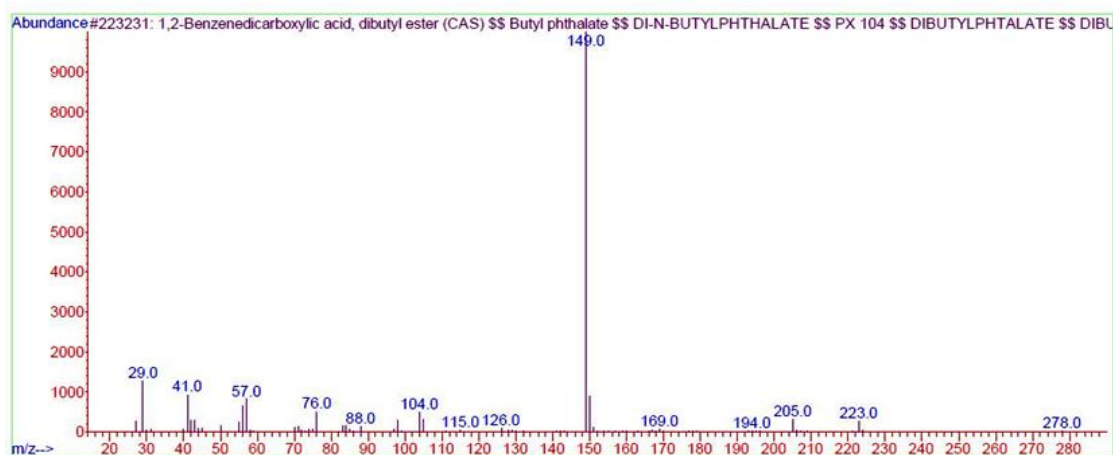


شکل 1. نمایش مراحل میکرو استخراج مایع - مایع پخشی (15)

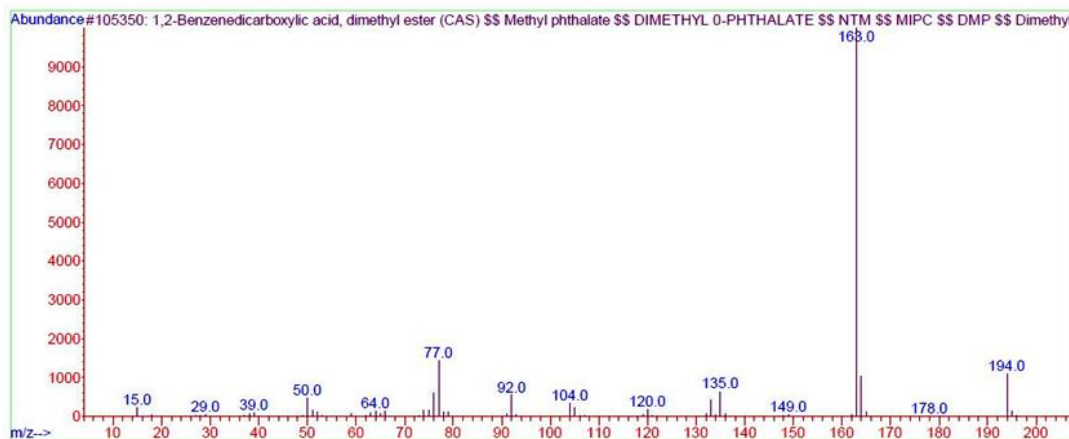
در دمای نهایی نگهداری شد (کل زمان تزریق 22/3 دقیقه بود).

پارامترهای جرمی که در حالت مشاهده یون انتخابی (Selected ion monitoring) انجام شد بدین گونه بود: 7 دقیقه تأخیر در ولتاژ تکثیرکننده الکترون EMV (Electron Multiplier voltage) مطلق وجود داشت، زیرا در این مدت هیچ گونه پیکی از فتالاتها که مورد نظر ما بود، ظاهر نشد. تجزیه کننده چهار قطبی (MS quadruple) و منبع طیف سنج جرمی به ترتیب روی 230 و 150 درجه تنظیم شد. بهترین نسبت جرم به بار (m/z) به دست آمده برای DBP 149 و برای DMP 163 بود که جهت تعیین مقدار آنها مورد استفاده قرار گرفت. (شکل 2 و 3) محلول های استاندارد با رقیق کردن متوالی محلول هایی با غلظت 1000 mg/ml از DBP و DMP به وسیله آب مقطر در غلظت 5-1000 ppb تهیه و به GC-MS تزریق شد و منحنی استاندارد رسم گردید.

تجزیه های کروماتوگرافی بر روی دستگاه GC MS Agilent Technologies 7890A, 5975c inert MSD with (triple-axis detector) انجام شد. در این پژوهش از تزریق کننده با حالت split less و گاز هلیوم با خلوص 99.999% به عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای قسمت تزریق کننده 290°C و ستون موئین HP-5MS به طول 30 متر و قطر 0/25 میلی متر با فاز ساکن 5% فنیل متیل پلی سیلوکسان به ضخامت 0/25 میکرومتر انتخاب شد. زمان پارامتر نشان دهنده (dwell time) برای تمامی یون ها 100 میلی ثانیه در نظر گرفته شد. دمای محل تزریق 180°C بود. برنامه دمایی ستون به این صورت بود که ابتدا به مدت یک دقیقه در دمای 50°C نگهداری شد، سپس با سرعت 30°C بر دقیقه دما افزایش یافته تا به 90°C رسید، پس از دو دقیقه، دما با سرعت 20°C بر دقیقه افزایش یافت تا به 190°C رسید و بی درنگ با سرعت 10°C بر دقیقه به 280°C افزایش یافت و 4 دقیقه



شکل 2. m/z به دست آمده از GC-MS برای دی بوتیل فتالات



شکل 3. m/z به دست آمده از GC-MS برای دی متیل فتالات

0001/ گرم وزن شد (m_a). سپس شیشه‌های حاوی مشابه غذایی روی بن‌ماری گذاشته شد و پس از خشک شدن، وزن شد (m_b). با روش وزن‌سنجی به شیوه زیر میزان ماده مهاجرت کرده که به مهاجرت کلی (M) معروف است، تعیین گردید. (13).

$$M = \frac{m_a - m_b \times 1000}{S} \quad (1)$$

m_a : وزن ظرف کوارتز قبل از تبخیر برحسب گرم.

m_b : وزن ظرف کوارتز بعد از تبخیر برحسب گرم که برابر است با جرم مواد باقیمانده پس از تبخیر مشابه غذایی که در محلول غوطه‌ور بوده است.

S: مساحت PET (نمونه) که در تماس با مشابه غذایی قرار دارد، برحسب دسی‌متر مربع

• یافته‌ها

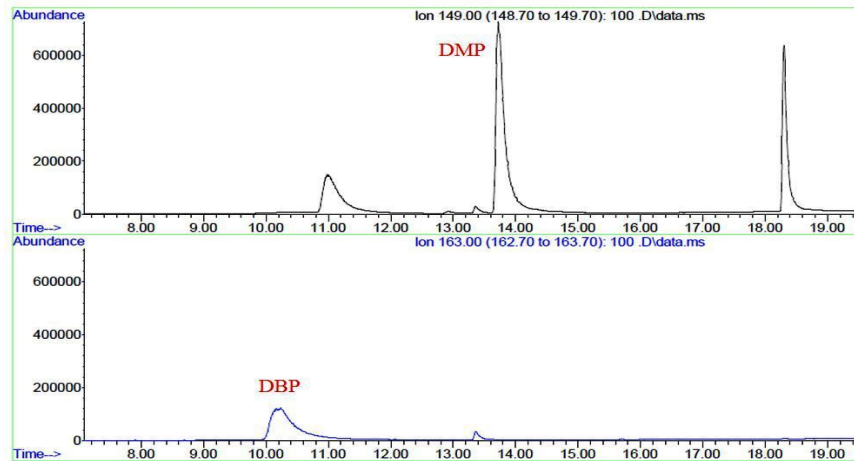
معادله خطی که از تجزیه رگرسیون به دست آمد، ضریب همبستگی بالایی را نشان داد. معادله خط به دست آمده از منحنی استاندارد برای DBP $y = 104053x + 616793$ و ضریب همبستگی آن، 0/9788 به دست آمد. برای DMP نیز معادله خط به صورت $y = 52380x + 535229$ و $R^2 = 0/9994$ محاسبه شد.

چون pH گلاب گاهی بالاتر و گاهی پایین‌تر از 4/5 بود، هر دو نوع اتانول 10% و 20% به‌عنوان مشابه غذایی انتخاب شد.

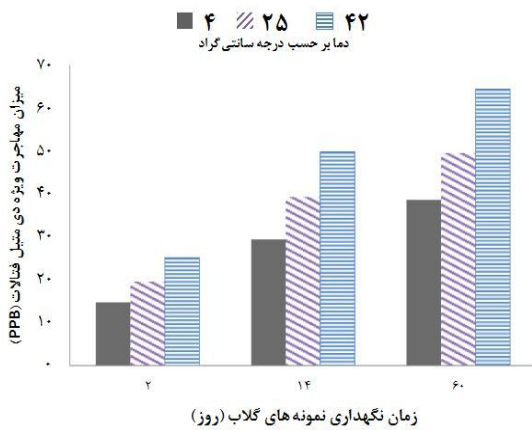
شکل زمان‌های ماند یا بازداری (Retention time) برای DMP و DBP را در شکل 4 مشاهده می‌کنید. (شکل 4).

سیمولانت (شبه غذا): به دلیل پیچیدگی ساختار فیزیکی مواد غذایی، برای قابل‌فهم‌تر شدن مهاجرت، آزمایش‌های مهاجرت کلی با به‌کارگیری سیمولانت‌های غذایی (شبه غذا) انجام می‌شود. سیمولانت‌ها طبق استاندارد اتحادیه اروپا و اداره استاندارد ایران دارای چندین گروه هستند (13). برای مواد غذایی آبکی با $pH > 4/5$ ، از اتانول 10% استفاده می‌شود. برای مواد غذایی و نوشیدنی با ماهیت الکلی از محلول اتانول 20% استفاده می‌شود. همچنین برای مواد غذایی آبکی با ماهیت اسیدی زیاد ($pH > 4/5$) از اسید استیک 3% و برای مواد غذایی چرب از روغن گیاهی استفاده می‌شود.

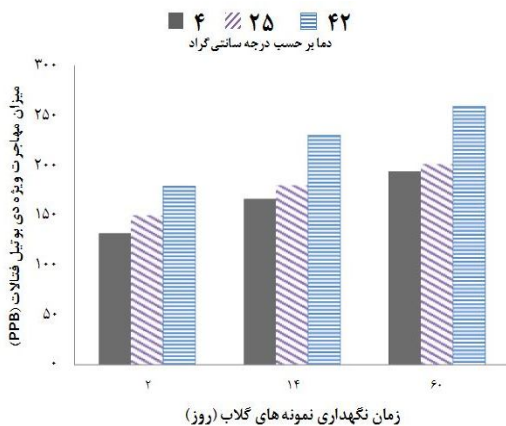
شیوه اندازه‌گیری مهاجرت کلی: ابتدا دو شیشه‌ی درب‌دار را در آون (oven) گذاشته شد تا خشک شود. سپس دو بطری خالی PET که می‌خواستیم مهاجرت کلی را در آن اندازه بگیریم برداشته و 100 cm^2 از آن را بریده و به‌صورت نوارهای باریکی درآورده و درون دو شیشه ریخته شد. pH گلاب مطابق با استاندارد 5957 ملی ایران، 5/5 – 3/8 است و بستگی به منطقه و شرایط گلاب‌گیری دارد. بنابراین 100 میلی‌لیتر از محلول اتانول 10% و اسید استیک 3% را درون شیشه‌ها ریخته و به همراه دو شیشه‌ی کوارتز یا نشکن خالی، 30 دقیقه درون آون 100°C گذاشته شد (شرایط تشدیدشده مشابه 6 ماه C 42°) تا موادی که توانایی مهاجرت در طول 6 ماه را دارند، مهاجرت کنند و شیشه‌های خالی نیز خشک شوند. سپس شیشه‌های کوارتز درون دسیکاتور گذاشته شد تا دمای آن کاهش یافت و ثابت گردید و رطوبت آن به‌طور کامل حذف شد. بعد محلولی را که به نوارهای پلاستیکی در تماس بود، درون شیشه‌ها، کلاه، ریخته و با ترازو، دقیقه با دقت



شکل 4. زمان بازداری (Retention time) برای DMP و DBP



شکل 5. میزان مهاجرت ویژه دی متیل فتالات



شکل 6. میزان مهاجرت ویژه دی بوتیل فتالات

مهاجرت کلی (M)

= مهاجرت کلی برای مواد غذایی آبی با $pH > 4/5$

$$58/5534 - 58/5523 \times 1000 = 1/1 \text{ mg/dm}^2$$

= مهاجرت کلی برای مواد غذایی اسیدی مانند گلاب و آبمیوه ها با $pH < 4/5$

$$56/2783 - 56/2806 \times 1000 = 2/3 \text{ mg/dm}^2$$

مهاجرت ویژه: چون بیشتر مردم عرقیات مصرفی خود را مانند گلاب، در یخچال نگهداری می کنند، دمای 4°C به عنوان نمایانگر دمای یخچال انتخاب شد. میزان میانگین مهاجرت ویژه مونومرها بر حسب قسمت در میلیارد (ppb)، اندازه گیری شد. همچنین بسیاری از افراد گلاب را در دمای محیط گذاشته و هنگام مصرف آن را خنک می کنند؛ بنابراین دما 25°C به عنوان نمایانگر دمای محیط انتخاب شد، در برخی مناطق گرم کشورمان دمای حدود $40-45^\circ\text{C}$ است، حتی در برخی شهرهایی مناطق معتدله نیز دمای محیط در ماه های گرم به حدود 40°C می رسد. بنابراین دمای 42°C به عنوان دمای مکان های گرم انتخاب شد.

مهاجرت ویژه DMP: میزان مهاجرت ویژه دی متیل فتالات در زمان ها و دمای مختلف در شکل 5 قابل مشاهده است.

مهاجرت ویژه DBP: میزان مهاجرت ویژه دی بوتیل فتالات در زمان ها و دمای مختلف را در شکل 6 مشاهده می کنید

(2010) (17) و Guart (2011). فتالات‌های مهاجرت کننده پس از 10 روز در دمای 40°C در بطری‌های آب شیشه‌ای و PET را به امکانات تصفیه آب نظیر لوله، پالایه (filter) و مخازن ذخیره‌سازی مربوط دانستند (18). Casajuana و همکاران (2003) اعلام کردند که شرایط نامناسب نگهداری بطری‌های آب (10 هفته دمای 30°C) باعث افزایش غلظت فتالات‌هایی نظیر بنزیل بوتیل فتالات (BBP Benzyl butyl phthalate) و دی‌اتیل هگزیل فتالات (DEHP diethyl hexyl phthalate) در آب می‌شود (19)؛ همچنین مقدار فتالات‌ها در آب بسته‌بندی شده در PET، 20 برابر بیشتر از مقدار فتالات‌ها در آب بسته‌بندی شده در شیشه بود. در سال 2007 Bosnir و همکاران اثر pH را روی مهاجرت فتالات‌ها را بررسی کردند (20). آن‌ها نشان دادند که غلظت فتالات‌ها در نوشیدنی‌ها با $PH = 3$ ، 40-5 برابر بیشتر از آب معدنی با $PH = 5$ = بود؛ بنابراین pH اسیدی باعث تحریک انتشار فتالات‌ها می‌شود. بر اساس مطالعات این محققین، امکان مهاجرت این مواد به گلاب که مطابق با استاندارد 5957 ملی ایران، 5/5 - $pH = 3/8$ است، می‌تواند بسیار بیشتر از آب معدنی باشد.

نتایج به‌دست آمده از این تحقیق نشان داد که در دماهای نگهداری 25°C و 42°C و حتی 4°C نیز در اکثر موارد مهاجرت ویژه DMP بالاتر از حد مهاجرت ویژه تعیین شده توسط اداره استاندارد و اتحادیه اروپا بوده است، ولی مهاجرت ویژه DBP با اینکه حدود 4/5 برابر DMP است (260ppb بعد از شصت روز) کمتر از حد ویژه مهاجرت استاندارد است. با این حال نگهداری بیش از 2 ماه در دمای 25°C و 42°C می‌تواند مشکل‌زا باشد. پژوهش‌های خارج از کشور (21) که روی شیر کامل تجاری (22)، روغن زیتون (23)، شیر گاو (24)، روغن سبزیجات تجاری (25) انجام شد نیز میزان مهاجرت را بیش از حد استاندارد نشان داد (جدول 2). بر پایه اطلاعات به‌دست آمده در داخل کشور نظیر تحقیق فرهودی و همکاران که در سال 2013 اثر دما، زمان و مشابه غذایی را بر مهاجرت DEHP در دوغ‌های بسته‌بندی شده در ظروف PET اندازه‌گیری کردند (26، 27) مهاجرت کمتر از حد استاندارد بوده است. با این وجود در پژوهش رحیمی و قنبرزاده که در سال 1391 مهاجرت استرهای فتالات و آدیپات که شامل DMP، DBP، دی‌ایزو بوتیل فتالات (DNBP)، دی‌اتیل فتالات (DEP)، دی‌اتیل هگزیل آدیپات (DEHA) و DEHP بود را در

تجزیه و تحلیل آماری: با توجه به تجزیه واریانس دو جهتی (دو عاملی) داده‌ها که در نرم‌افزار SPSS 19 انجام شد، می‌توان این نتیجه را گرفت که در دماهای متفاوت اعمال شده و همچنین زمان‌های متفاوت نگهداری، به علت اینکه $p < 0/05$ است، تفاوت معنی‌داری بین دماها و زمان‌های مختلف در میزان مهاجرت وجود دارد. پس با افزایش دما و افزایش زمان در هر مورد، به‌تنهایی مهاجرت افزایش می‌یابد. همچنین با استفاده از متداول‌ترین آزمون تعقیبی post hoc به نام توکی Tukey (HSD) و همچنین بررسی اثر متقابل دما و زمان به این نتیجه رسیدیم که بین میانگین مهاجرت‌ها تفاوت معنی‌داری وجود دارد؛ پس فاکتور دما و زمان، تأثیر مستقیمی بر مهاجرت دارند.

• بحث

حد استاندارد مهاجرت کلی برای پلی‌اتیلن ترفتالات 10 mg/dm^2 به ازای ماده‌ی بسته‌بندی است که بیشتر از موارد اندازه‌گیری شده در بطری‌های PET مورد آزمایش بود. علت بالا بودن این حد نیز این است که مهاجرت کلی، شامل مهاجرت تمام مواد، حتی موادی که ضرر کمی دارند یا موادی که رسوب می‌کنند، و ضرری برای بدن ندارند نیز است؛ ولی مهاجرت ویژه، میزان مهاجرت یک ماده خاص که سمیت بالایی دارد یا ممکن است بر اندام حساسی از بدن انسان مانند کبد تأثیر بگذارد می‌باشد و حد استاندارد آن پایین است. مهاجرت ویژه که برای تکپارها و مواد نرم‌کننده بسیار PET توسط اتحادیه اروپا تعیین شده است در جدول 1 آمده است (14-16)

جدول 1. ترکیبات دارای پتانسیل مهاجرت از پلی‌اتیلن ترفتالات به

مواد غذایی (15)

| مهاجرت کننده | SML (mg/kg) | مهاجرت کننده | SML (mg/kg) |
|----------------------|-------------|-----------------|-------------|
| دی اتیل هگزیل آدیپات | 18 | دی‌بوتیل فتالات | 0/3 |
| دی اتیل هگزیل فتالات | 1/5 | اتیلن گلیکول | 30 |
| دی‌متیل فتالات | 0/01 | دی اتیل فتالات | 0/01 |
| اسید ترفتالیک | 7/5 | فرم آلدئید | 15 |

یکی از مشکلات عمده در آنالیز فتالات‌ها، تعدد منابع آلودگی است. Higuchi و همکاران در سال 2004 نشان دادند که دی اکتیل فتالات (DOP) شناسایی شده در آب معدنی، ناشی از آلودگی در خط تولید بطری بوده زیرا در تهیه PET از این ماده استفاده نمی‌شود. همچنین Cereti و همکاران

مخازن پلاستیکی نگهداری می‌کنند که بتوانند در کل سال محصول خود را به بازار ارائه کنند.

با جمع‌بندی پژوهش‌های مشابه داخلی و خارجی می‌توان فهمید که اصلی‌ترین عامل در مهاجرت فتالات‌ها دما است و دمای پُرکردن گلاب نیز تأثیر زیادی بر مهاجرت اولیه و در نتیجه مهاجرت نهایی تکپارها می‌گذارد. در این پژوهش با افزایش دما، مهاجرت در تمام زمان‌های چهارگانه نگهداری افزایش یافته و این نتایج مهر تأییدی بر پژوهش‌های گذشته که بر روی آب‌معدنی، آبلیمو و سایر مواد غذایی انجام گرفته، نهاد.

بنابراین برای افزایش سطح ایمنی محصول، بهتر است به‌جای استفاده از مخازن پلاستیکی، از مخازنی از جنس فولاد زنگ‌نزن (stainless steel) استفاده شود. همچنین به‌جای استفاده از ظروف پلاستیکی یا PET می‌توان از بسته‌بندی‌های تتراپک یا چندلایه یا دوی‌پک و یا ظروف شیشه‌ای استفاده نمود. در ظروف چندلایه حتی محلول‌های اسیدی مانند استیک اسید نیز تأثیر چندانی بر لایه در تماس با استیک اسید و لایه آلومینیومی بعدی ندارند (29). به مصرف‌کنندگان نیز توصیه می‌شود که در صورت استفاده از عرقیات بسته‌بندی‌شده در ظروف PET، مانند گلاب، اصل تازه خوری را رعایت کرده و گلاب‌های تازه‌تر را استفاده کنند. همچنین توصیه می‌شود گلاب در دمای پایین (مانند 4°C) نگهداری شود زیرا بر اساس تحقیقات، دماهای بالاتر میزان مهاجرت را افزایش می‌دهد (30).

اگر بحث شفافیت و دیده شدن گلاب درون بسته‌بندی مطرح باشد، می‌توان لایه‌ای نازک از شیشه یا ریز ذره‌ای که اجزای قابل مهاجرت نداشته باشد در قسمت داخلی بطری‌های PET که در تماس با مایع است، ایجاد کرد (31). همچنین می‌توان لایه‌ای نازک از ماده یا فلزی بی‌اثر یا بی‌ضرر یا حتی مفید برای بدن را در قسمت داخلی بطری‌های PET پوشاند (32). به‌علاوه می‌توان از بسپارهای جایگزین استفاده کرد (31) که بی‌ضرر بوده یا حداقل، ضرر قابل‌توجهی برای مصرف‌کننده نداشته باشند (33). بسپارهایی مانند پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن بهترین بسپارهای فعلی از نظر مضر نبودن مواد مهاجرت‌کننده می‌باشند و بدترین بسپارهای فعلی از نظر سلامتی و مهاجرت مونومرها و مواد افزودنی پلی‌استایرن PS

آب‌لیموهای بسته‌بندی‌شده در ظروف PET در شهر تبریز بررسی کردند (6). میزان مهاجرت اختصاصی در بیشتر موارد بالای حد استاندارد بود. پژوهش امام‌جمعه و فرهودی که در سال 2008 مهاجرت مونومر اتیلن گلیکول و نرم‌کننده‌های DEHA و DEHP را اندازه‌گیری و مدل‌سازی کردند (28) و پژوهش انجام‌گرفته در دانشگاه علوم پزشکی شیراز روی عرقیات نشان داد که عوامل اصلی مؤثر بر روند مهاجرت تکپارها، دما، زمان و نوع ماده غذایی هستند. تحقیق دیگر قنبرزاده و پوراسمعیل که در سال 2013 مهاجرت تکپارها و نرم‌کننده‌های PET را در آب‌معدنی‌های بسته‌بندی‌شده در ظروف PET اندازه گرفتند نیز مهر تأییدی بر نامناسب بودن بطری‌های PET بود (15). یکی از تفاوت‌های این پژوهش با پژوهش‌های قنبرزاده و همکاران در پُرکردن گلاب در بطری‌ها بصورت داغ بوده است. زیرا برای گندزدایی و کشتن میکروب‌ها در آب‌معدنی از پالایه و نهایتاً اشعه فرابنفش استفاده می‌شود. در مورد آبلیمو نیز چون pH آن اسیدی و زیر 4/6 است خود یک عامل میکروب‌کش بوده و آلودگی ثانویه خاصی هم که نیاز به استریل کردن آن وجود داشته باشد ندارد و پاستوریزاسیون کفایت می‌کند. ولی در مورد عرقیات و گلاب، هم خود گل و گیاه آلوده می‌شوند و هم چون سطح گیاه و برگ‌های آن در تماس با محیط بیرون است، احتمال آلودگی بیشتری دارد و اگر پُرکردن داغ انجام نشود، در اکثر عرقیات در عرض چند هفته مشکل میکروبی به وجود آمده و فیلم میکروبی روی آن‌ها ظاهر می‌گردد؛ از طرف دیگر اگر پُرکردن داغ انجام شود، مهاجرت به میزان زیادی افزایش می‌یابد. عامل دومی که باعث تشدید مهاجرت تکپارها می‌شود، pH اسیدی عرقیات و به‌ویژه گلاب است. مدت زمان نگهداری نیز تأثیر بسزایی در میزان مهاجرت دارد. همچنین با اندازه‌گیری میزان مهاجرت DMP و DBP به روش AALLME در نمونه‌های شاهد گلاب شیشه شده در همان کارخانه متوجه شدیم که علت چهارم مهاجرت تکپارها مخزن پلاستیکی نگهداری گلاب است، زیرا میزان مهاجرت شیشه تقریباً صفر است. در نتیجه باید گلاب‌هایی که در شیشه نگهداری می‌شدند، هیچ‌گونه مهاجرتی را نشان نمی‌دادند در صورتیکه مهاجرت قابل‌توجهی از DMP و DBP مشاهده گردید. دلیل این امر این است که گلاب را فقط در فصل بهار (فصل رویش گل رز)، به‌صورت تازه تهیه می‌کنند و بعد از آن گلاب را در

سیاسگزاری

نویسندگان از آزمایشگاه مرجع کنترل غذا و داروی استان فارس و معاونت آموزشی دانشگاه علوم پزشکی تبریز که هزینه ها و امکان انجام این پژوهش را تامین نمودند کمال قدردانی را بعمل می آورند. همچنین از گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده تغذیه علوم پزشکی تبریز، اداره استاندارد شیراز و بخش علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی شیراز به ویژه استاد محترم جناب آقای دکتر مهرداد نیاکوثری به جهت همکاری در انجام این طرح صمیمانه سپاسگزاری می گردد.

Poly (Poly styrene) ، PET و پلی وینیلیدن کلراید PVC (vinylidene chloride) می باشند (34، 35).

بطور کلی چنین نتیجه گیری می شود که ظروف PET برای نگهداری طولانی مدت گلاب مناسب نیستند ولی با مصرف گلاب بسته بندی در ظروف PET در کوتاه مدت از لحاظ مهاجرت پلاستی سایزرهای آدیپات و فتالات مشکلی برای مصرف کننده پیش نمی آید، ولی در بلندمدت می تواند، به علت انباشتگی این مواد در بدن مشکل ساز باشد؛ بنابراین توصیه می شود برای ارتقای سلامت جامعه در کارخانه از مخازنی از جنس استیل زنگ نزن برای نگهداری گلاب و ظروف شیشه ای برای بسته بندی گلاب استفاده شود.

References

- Ozlem K. Acetaldehyde migration from polyethylene terephthalate bottles into carbonated beverages in Turkiye. *Iran J Nutr Sci Food Technol.* 2008;43(2):333-8.
- Ewender J, Franz R, Mauer A, Welle F. Determination of the migration of acetaldehyde from PET bottles into non-carbonated and carbonated mineral water. *Dtsche Lebensm Rundsch.* 2003;99(6):215-21.
- Asemi Z, Shakeri H, Khajemansori G, Doulati MA, Hossieni A. Determination of essence value of produced and supplied rose-water in Kashan district in spring 2005. *Feyz J of Kash Univ of Med Sci.* 2006;10(3).
- Piotrowska B. Toxic components of food packaging materials. CRC Press: Boca Raton, FL; 2005. 313-33.
- Rosca ID, Vergnaud J-M. Approach for a testing system to evaluate food safety with polymer packages. *Polymer Testing.* 2006;25(4):532-43.
- Ghanbarzadeh b, Rahimi I, Dehgannya J. Migration of Phthalate ester from Polyethylene Terephthalate into a Lemon juice simulant. *Iran J Nutr Sci Food Technol.* 2015.
- Bach C, Dauchy X, Severin I, Munoz J-F, Etienne S, Chagnon M-C. Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. *Food Chem.* 2013;139(1-4):672-80.
- Biscardi D, Monarca S, De Fusco R, Senatore F, Poli P, Buschini A, et al. Evaluation of the migration of mutagens/carcinogens from PET bottles into mineral water by Tradescantia/micronuclei test, Comet assay on leukocytes and GC/MS. *Sci Tot Environ.* 2003;302(1):101-8.
- Pawliszyn J. Solid phase microextraction: theory and practice: John Wiley & Sons; 1997.
- Viñas P, Campillo N, López-García I, Hernández-Córdoba M. Dispersive liquid-liquid microextraction in food analysis. A critical review. *Anal bioanal chem.* 2014;406(8):2067-99.
- Farajzadeh MA, Mogaddam MRA. 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. *Analytica Chimica Acta.* 2012;728(0):31-8.
- Viñas P, Campillo N, Pastor-Belda M, Oller A, Hernández-Córdoba M. Determination of phthalate esters in cleaning and personal care products by dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 2015;1376(0):18-25.
- Organization INS. Plastics - Materials and articles in contact with foodstuffs - part3: Test methods for overall migration into aqueous food simulants by total immersion. 2013(13737-3):20.
- Commission E. Commission Regulation (EU) No. 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. *Off J Eur Comm.* 2011;50:1-89.
- Ghanbarzadeh B, Pouresmail N. Migration of adipate and phthalate plasticizers from Polyethylene Terephthalate bottles to mineral water tabriz: tabriz; 2013[in Persian].
- Laboratory TE. 2011. Available from: <http://www.labexcell.com/wp.../PHthalate-LEVELS-IN-BEVERAGES/>
- Ceretti E, Zani C, Zerbini I, Guzzella L, Scaglia M, Berna V, et al. Comparative assessment of genotoxicity of mineral water packed in polyethylene terephthalate (PET) and glass bottles. *Water Res.* 2010;44(5):1462-70.
- Guart A, Bono-Blay F, Borrell A, Lacorte S. Migration of plasticizers-phthalates, bisphenol A and alkylphenols from plastic containers and evaluation of risk. *Food Addit Contaminants.* 2011;28(5):676-85.
- Casajuana N, Lacorte S. Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water. *Chromatographia.* 2003;57(9-10):649-55.
- Bošnjir J, Puntarić D, Galić A, Škes I, Djijanić T, Klarić M, et al. Migration of phthalates from plastic containers into

- soft drinks and mineral water. *Food Technol Biotechnol*. 2007;45(1):91-5.
21. Moreira MA, André LC, Cardeal ZL. Analysis of Phthalate Migration to Food Simulants in Plastic Containers during Microwave Operations. *Int j environ res public health*. 2013;11(1):507-26.
 22. Casajuana N, Lacorte S. New methodology for the determination of phthalate esters, bisphenol A, bisphenol A diglycidyl ether, and nonylphenol in commercial whole milk samples. *J Agric Food Chem*. 2004;52(12):3702-7.
 23. Cavaliere B, Macchione B, Sindona G, Tagarelli A. Tandem mass spectrometry in food safety assessment: The determination of phthalates in olive oil. *J Chromatogr A*. 2008;1205(1):137-43.
 24. Feng Y-L, Zhu J, Sensenstein R. Development of a headspace solid-phase microextraction method combined with gas chromatography mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cow milk. *Analytica Chimica Acta*. 2005;538(1):41-8.
 25. Nanni N, Fiselier K, Grob K, Di Pasquale M, Fabrizi L, Aureli P, et al. Contamination of vegetable oils marketed in Italy by phthalic acid esters. *Food Control*. 2011; (2)22:209-14.
 26. 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. *Arabian J Sci Eng*. 2008;33(2):279-87.
 27. Farhoodi M, Rahmatzadeh B, Falah A, Soleimani M. Migration of di (2-ethylhexyl) adipate plasticizer from PET bottles into acidic food simulant: determination of diffusion coefficients and activation energy of diffusion. *J Nutr Sci Food Technol*. 2013;8(3):27-34.
 28. Farhoodi M, Emam-Djomeh Z, Ehsani MR, Oromiehie A. Migration of model contaminants (ethylene glycol, DEHA and DEHP) from PET bottles into Iranian yogurt drink. *e-Polymers*. 2008;37: 1-9.
 29. Olafsson G, JÄGerstad M, ÖSte R, WessléN B. Delamination of Polyethylene and Aluminum Foil Layers of Laminated Packaging Material by Acetic Acid. *J Food Sci*. 1993;58(1):215-9.
 30. Zaki GI. Determination of phthalate esters in Egyptian PET-bottled water investigated under different storage conditions. Egypt: American University in Cairo. 2015
 31. Bittner G. A polymeric material void of endocrine disruptive chemicals comprising a monomer (ethylene or propylene) wherein monomer is processed without additon of other additive to form polyethylene or polypropylene; use in baby bottles, baby toys. Google Patents; 2004.
 32. Mejía-García C, Díaz-Valdés E, Ayala-Torres MA, Romero-Ibarra J, López-López M. Influence of the hydrothermal method growth parameters on the zinc oxide nanowires deposited on several substrates. *J Nanomaterials*. 2014;2014:169
 33. Castle L, Mercer AJ, Gilbert J. Chemical Migration from Polypropylene and Polyethylene Aseptic Food Packaging as Affected by Hydrogen Peroxide Sterilization. *J Food Prot*. 1995;58(2):170-4.
 34. Choi JOK, Jitsunari F, Asakawa F, sun Lee D. Migration of styrene monomer, dimers and trimers from polystyrene to food simulants. *Food Addit Contaminants*. 2005;22(7):693-9.
 35. Hakkarainen M. Migration of monomeric and polymeric PVC plasticizers .*Chromatogr Sustainable Poly Mater*: Springer; 2008. p. 159-85.

Migration of Dibutyl Phthalate and Dimethyl Phthalate in Rose water Packaged in Polyethylene Terephthalate Containers

Hosseini S.J¹, Homayouni A², Ghanbarzadeh B³, Sobhani Z⁴, Yousefi GH^{*4,5}

1- MSc, Students' Research Committee, Faculty of Nutrition, Tabriz University of Medical Sciences, East Azerbaijan, Iran

2- Assistant Prof, Dept. of Food Science and Technology, Faculty of Nutrition, Tabriz University of Medical Sciences, East Azerbaijan, Iran

3- Full Prof, Dept. of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, East Azerbaijan, Iran

4- Fars Food and Drug Control Laboratory, Shiraz University of Medical Sciences, Fars, Iran

4,5- *Corresponding author: Associate Prof, Dept. of Pharmaceutics, School of Pharmacy, Shiraz University of Medical Sciences, Fars, Iran, Email: ghyousefi@sums.ac.ir

Received 22 Oct, 2015

Accepted 6 Jan, 2016

Background and Objectives: Polyethylene terephthalate (PET) is one of the most widely used containers in both the packaging and food industries. Despite having convenient features, components of the PET polymer structure including phthalates may migrate into food, and the accumulation of these compounds in the human body may cause health problems.

Material and Methods: 27 samples of rose water with 1 liter volume were collected from one of the factories of Fars Province, Iran. Levels of phthalates migration were measured by air assisted liquid liquid micro-extraction method coupled to gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) at 4, 25 and 42 °C temperatures at 2 days, 2 weeks and 2 months.

Results: On the second day, with an increase of temperature from 4°C to 25°C, the migrations of dimethyl phthalate (DMP) and di-butyl phthalate (DBP) increased from 14.76 to 24.55 ppb and 131.9 to 149.6 ppb, respectively. When the temperature increased further to 42 °C, the migration levels increased by 8.9 and 29.4 ppb, respectively. Finally, at the end of the second month, migration of DMP and DBP at 4, 25 and 42 °C reached to 38.6, 67.8 and 83.05 ppb & 173.7, 181.1 and 268.7 ppb, respectively.

Conclusion: PET containers are not suitable for storing distillates. Additionally, measuring migration in glass containers has demonstrated that the plastic reservoirs, in which distillates are stored are important causes of phthalates migration. Therefore, in order to raise public health levels, it is recommended that alternative reservoirs made of glass and stainless steel be used.

Keywords: Migration, Dimethyl phthalate, Dibutyl phthalate, Rose water, PET