

مطالعه تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی بطری‌های PET طی مدت ماندگاری نوشابه‌های گازدار و اثر آن روی نفوذ گاز کربن دیوکسید

Study on the Variations in the Physico-mechanical Properties of PET Bottles During Shelf-life of Carbonated Beverages and its Effect on Permeation of CO₂

عبدالرسول ارومیه‌ای^۱، سید محمد علی ابراهیم‌زاده موسوی^۲، احمد ربیعی^۱، مهرداد بیگلری^۳

^۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

^۲- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده کشاورزی، گروه صنایع غذایی، صندوق پستی ۳۱۵۸۵/۴۳۱۴

^۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب، دانشکده تحصیلات تکمیلی

دریافت: ۸۲/۲/۲۱، پذیرش: ۸۳/۹/۱۷

چکیده

در این پژوهش تغییرات خواص فیزیکی، مکانیکی و نفوذپذیری گاز کربن دیوکسید از بطری‌های بسته‌بندی نوشابه پلی‌اتیلن ترفاوت‌الات (PET) مطالعه شده است. به این منظور تعدادی از بطری‌های پر از نوشابه بلافلصله بعدازتولید به مدت ۴/۵ ماه امتد زمان ماندگاری در دو دمای ۱۰ و ۲۰°C نگهداری شدند. به فاصله هر دو هفته یکبار در هر دو دور مادوبطری از محیط نگهداری خارج شده، خواص نوشابه نظری چگالی، pH و همچنین فشار گاز کربن دیوکسید درون بطری‌ها اندازه گیری شد. پس از خالی کردن و شستشوی بطری‌ها، خواص مکانیکی نمونه‌های نیز اندازه گیری گردید. نتایج تغییر محسوسی در چگالی و pH نوشابه نشان دهد، ولی میزان کاهش فشار گاز کربن دیوکسید در دمای ۲۰°C افزایش و پس از ۴ ماه به نصف مقدار اولیه کاهش یافته است. ارزیابی خواص مکانیکی نشان می‌دهد که مقاومت در برابر نیروهای مکانیکی خارجی، خاصیت انعطاف پذیری و استحکام پلی‌اتیلن ترفاوت‌الات در اثر واکنش‌های موجود بین نوشابه و بطری کاهش یافته است. از آنجاکه مدول یانگ معیاری برای سنجش میزان استحکام است، کاهش این عامل پس از مدت زمان ماندگاری ۱۰ هفته‌ای نشان دهنده کاهش میزان استحکام پلیمر است.

واژه‌های کلیدی

بطری‌های پلی‌اتیلن ترفاوت‌الات،
دوخانه‌یاری، مکانیکی،
الدوکسیدی، نوشابه‌های گازدار،
مدت ماندگاری

مقدمه

بوجود می‌آید. پلی‌اتیلن ترفاوت‌الات جزو پلیمرهای بسته‌بندی است که انجیراً بطور گسترشده به عنوان مواد غذایی، به حدود یک قرن قبل باز می‌گردد. گرچه این مواد از نظر شیمیایی خشی هستند، اما هنگامی که در تماس مداوم و طولانی با مواد غذایی قرار می‌گیرند، همواره واکنش‌هایی بین ماده بسته‌بندی و مواد غذایی بسته‌بندی شده

Key Words

PET bottles,
physico-mechanical properties,
permeability, carbonated beverages,
shelf-life

بررسی نفوذپذیری گازهای نیتروژن، آرگون، هلیم، اکسیژن و کربن دیوکسید روی فیلم های پلی استر توسط مک گانیگل و همکارانش در سال ۲۰۱۰ [۱] انجام شده و نتایج آن نشان داده است که نشر گازها نه فقط تحت تأثیر تغییرات فضای خالی و میزان آن در بعد مولکولی است، بلکه تحت تأثیر ساختار بلوری ماتریس نیز قرار دارد. بنابراین، نفوذپذیری یکی از مهمترین واکنش‌های بین نوشابه و بطری بسته‌بندی پلی اتیلن ترفتالات است. مقاومت این پلیمر در برابر نفوذ و خروج گاز کربن دیوکسید به علت نقص حیاتی این گاز در طعم دهنده مطلوب به نوشابه و همچنین جلوگیری از تخمیر و فساد نوشابه اهمیت بسزایی دارد. بنابراین، ماندگاری نوشابه تحت تأثیر مستقیم میزان گاز موجود در نوشابه است. در این پژوهش، تغییرات خواص فیزیکی، مکانیکی و نفوذپذیری گاز کربن دیوکسید در بطری‌های پلی اتیلن ترفتالات مورد استفاده در بسته‌بندی نوشابه‌های گازدار بررسی شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش به منظور هرچه واقعی‌تر کردن محیط آزمایش، بجای استفاده از محلول‌های شبیه‌سازی، مستقیماً از بطری‌های بسته‌بندی پلی اتیلن ترفتالات حاوی نوشابه‌های کولا و پرتقالی استفاده شده است. بدین منظور بطری‌های نوشابه در دو دمای ۱۰ و ۲۰°C بمدت ۴/۵ ماه نگهداری شدند و هر دو هفته یکبار در هر دمای دو عدد بطری انتخاب و آزمایش‌های روزی آنها انجام شد.

دستگاه‌ها

دستگاه‌های استفاده شده در این پژوهش به قرار زیر است: ۲۰ متر الکتریکی کورنینگ مدل ۲۰۰ برای اندازه گیری قدرت اسیدی محلول‌های نوشابه طی مدت ماندگاری، هیدرومتر برای اندازه گیری چگالی نوشابه طی مدت ماندگاری، فشارسنج برای اندازه گیری فشار درون ظروف بسته‌بندی و دستگاه کشش اینسیترون مدل ۲۵۰ برای اندازه گیری پارامترهای مکانیکی مانند تنش، کرنش و مدول یانگ. سرعت حرکت فک‌ها در این ازمون ۵۰ mm/min تنظیم شد. همچنین، نیروی کشش و درصد افزایش طول اندازه گیری شدند.

روش‌ها

اندازه گیری چگالی و قدرت اسیدی محلول نوشابه و نفوذپذیری گاز کربن دیوکسید از بطری‌های PET چگالی نوشابه طی مدت ماندگاری به کمک هیدرومتر و تغییرات

بی اثر است، ولی تماس مداوم در زمان‌های طولانی، باعث ایجاد کنش و واکنش‌های بین ماده غذایی و ماده بسته‌بندی می‌شود. این واکنش‌ها شامل نقل و انتقال ترکیبات و اجزای مختلف بین ماده غذایی، ماده بسته‌بندی و محیط اطراف است. بطوزی که این واکنش‌ها علاوه بر تغییر طعم، کیفیت و سلامت ماده غذایی، خواص فیزیکی و مکانیکی ماده بسته‌بندی را نیز دستخوش تغییرات می‌کند [۱,۲]. این واکنش‌ها بطور کلی، به سه گروه دسته بندی می‌شوند:

مهاجرت، که شامل انتقال ترکیبات مختلف از ماده بسته‌بندی به درون ماده غذایی یا محیط اطراف است. مهاجرت در واقع فرایندی نفوذی است که به شدت تحت تأثیر واکنش‌های بین ماده بسته‌بندی و ماده غذایی قرار می‌گیرد، این واکنش‌ها خواص ماده بسته‌بندی نظری استحکام مکانیکی را کاهش و تغییر می‌دهد. از طرفی مهاجرت ذرات و ترکیبات مواد غذایی نظری چربی‌ها به درون پلاستیک باعث افزایش حرکت اجزای پلاستیک و در نتیجه مهاجرت این اجزا به داخل ماده غذایی می‌شود.

در پژوهش‌هایی که تاکنون درباره مهاجرت از ظروف پلی اتیلن ترفتالات انجام گرفته است، مهاجرت کلی ترکیبات مختلف مورد نظر بوده است. در این پژوهش‌ها، ابتدا نمونه مورد آزمایش با ترکیبات بصور مصنوعی الوده گردیده و سپس میزان ترکیبات مهاجرت یافته در محلول‌های شبیه سازی شده ردیابی می‌گردد [۳]. فرانز و همکارانش در سال ۱۹۹۶ [۴] و پیرینگر و همکارانش در سال ۱۹۸۸ [۵]، مهاجرت در فیلم‌های پلی اتیلن ترفتالات بازیافتی تک لایه و سه لایه را مطالعه کرده‌اند، همچنین کار مشابهی توسط کومولپراسرت و همکارانش در سال ۱۹۹۷ [۶] روی بطری‌های دو لیتری پلی اتیلن ترفتالات انجام گرفت. نتایج نشان داده است که شستشوی ظروف قبل از استفاده مجدد اثر بسزایی در کاهش میزان الودگی و در واقع میزان مهاجرت آنها دارد.

دسته دوم پدیده جذب است، که به انتقال اجزای ماده غذایی به درون ماده بسته‌بندی اطلاق می‌گردد. این اجزا صولاً ترکیبات معطره فرار هستند. گرچه مهمترین اثر جذب، کاهش کیفیت عطر و طعم ماده غذایی است، ولی این پدیده روی خواص مکانیکی پلیمر نیز اثر می‌گذارد. در زمینه جذب دی‌لیمونبین به وسیله پلی اتیلن ترفتالات و اثر آن روی خواص مکانیکی پلیمر، پژوهش‌های توسط تافیک و همکارانش در سال ۱۹۹۸ انجام شده است [۷]. اما دسته سوم نفوذ است، که شامل عبور مولکول‌ها و ترکیبات کوچکی از ماده غذایی از درون غشای پلیمری و انتقال آنها به فضای ازاد است. بطور کلی، تابعیت دمایی نفوذ گازها از قانون گاز آرنسیوس پیروی می‌کند، بنابراین میزان نفوذپذیری با افزایش دمای محیط افزایش می‌یابد. نفوذپذیری اکسیژن در پلیمرهای البازی توسط کربایدی و همکارانش در سال ۱۹۹۵ [۸] و فیلم‌های متیل سیلوولوز توسط جانسون و همکارانش در سال ۱۹۹۷ [۹] نمونه‌هایی از کارهای انجام شده در زمینه نفوذپذیری اند.

جدول ۲- تغییرات خواص مکانیکی نمونه‌ها در دمای نگهداری ۱۰°C.

تش تشیلیم (MPa)	کرنش تشیلیم (%)	مدول یانگ (GPa)	مدت نگهداری (هفته)
۱۷۲/۱۴	۵۵	۲/۸۱	دو
۱۶۸/۳	۶۷/۰۵	۲/۸۲	چهار
۱۷۳/۶۷۵	۶۶/۷۲	۲/۷۴	شش
۱۷۳/۱۲۵	۶۳/۳۶	۳/۰۱	هشت
۱۶۴/۰۴	۶۳/۰۸	۲/۸۹	ده

نحو استه ای انجام نشده است.

خواص مکانیکی

همانطور که نتایج جدول‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهد، نیروی تشیلی بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات طی مدت نگهداری ۱۰ هفته‌ای کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته است. این نتایج کاهش میزان مقاومت بطری‌ها در برابر نیروهای مکانیکی را پس از طی مدت ۱۰ هفته نشان می‌دهد. این کاهش نیز احتمالاً از تغییر ساختار پلی‌اتیلن ترفتالات در مدت زمان نگهداری ناشی می‌شود که طی مجموعه‌ای از واکنش‌های درون مولکولی مقداری استالدیید آزاد می‌گردد و باعث تغییر ساختار آن می‌شود.

اما، نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان تغییر کرنش نمونه‌ها در دو دمای ۱۰ و ۲۰°C (جدول‌های ۲ و ۳) از دیاد طول نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این از دیاد طول بیانگر کاهش خواص مکانیکی ظروف پلی‌اتیلن ترفتالات طی مدت نگهداری است. درنتیجه بتدریج از خاصیت انعطاف‌پذیری و کشسانی بطری‌ها دربرابر نیروهای وارد بر آن کاسته شده است.

میزان کاهش مدلول یانگ در نمونه‌ها در جدول‌های ۲ و ۳ و شکل ۱

جدول ۳- تغییرات خواص مکانیکی در دمای نگهداری ۲۰°C.

تش تشیلیم (MPa)	کرنش تشیلیم (%)	مدول یانگ (GPa)	مدت نگهداری (هفته)
۱۷۹/۴	۵۷/۱	۳/۲۷	دو
۱۶۶/۴۴	۶۴/۵۵	۳/۱۱	چهار
۱۷۳/۶۴	۶۶/۱	۳/۲۴	شش
۱۵۸/۸۴	۶۲/۳۱	۳/۳۸	هشت
۱۷۶/۳۶	۶۵/۷	۲/۷۰	ده

اسیدیته آن به وسیله pH متر اندازه‌گیری شد، همچنین فشار گاز کربن دیوکسید درون بطری‌ها نیز با وارد کردن فشارسنجی به درون بطری نوشابه از طریق درب آن اندازه‌گیری شد. کلیه این آزمایش‌ها در آزمایشگاه کنترل کیفی شرکت زمزم تهران انجام گرفت.

خواص مکانیکی

پارامترهای تشیلی، کرنش و مدلول یانگ توسط دستگاه کشش و در شرایط آزمایشگاه طبق استاندارد بین‌المللی ASTM D ۶۳۸M انجام گرفت. نمونه‌ها به ابعاد ۳۵×۵ mm از بطری پلی‌اتیلن ترفتالات بریده شدند و برای افزایش صحت و دقت آزمایش و گرفتن مقادیر متوسط از هر بطری، پنج نمونه آزمایش گردید. کلیه این آزمایش‌ها، در آزمایشگاه خواص مکانیکی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام شد.

نتایج و بحث

خواص فیزیکی

با بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها هیچ گونه تغییرات محسوسی در قدرت اسیدی (pH) و چگالی نوشابه‌ها و تغییر رنگ بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات طی مدت نگهداری مشاهده نشده است. در جدول ۱ تغییرات pH نوشابه‌های کولا و پرتقالی در دماهای ۱۰ و ۲۰°C نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که در محیط تماس، واکنش شیمیایی

جدول ۱- تغییرات pH نوشابه‌های کولا و پرتقالی در زمان ماندگاری در دماهای ۱۰ و ۲۰°C.

زمان ماندگاری	پرتقالی		کولا		نمونه
	۲۰°C	۱۰°C	۲۰°C	۱۰°C	
بعد از تولید	۲/۹	۲/۹	۲/۴	۲/۴	
دو هفته	۲/۹	۲/۹	۲/۴	۲/۴	
یک ماه	۲/۹	۲/۹	۲/۴	۲/۴	
یک ماه و نیم	۲/۹	۲/۹	۲/۴	۲/۴	
دو ماه	۲/۹۸	۲/۹۸	۲/۴۴	۲/۴۴	
دو ماه و نیم	۲/۷۵	۲/۷۵	۲/۳۱	۲/۳۵	
سه ماه	۲/۷۵	۲/۷۵	۲/۳۴	۲/۳۴	
سه ماه و نیم	۲/۷۳	۲/۷۸	۲/۳۵	۲/۳۲	
چهار ماه	۲/۷۵	۲/۷۵	۲/۳۶	۲/۳۵	
چهار ماه و نیم	۲/۹۸	۲/۹۸	۲/۳۹	۲/۴	

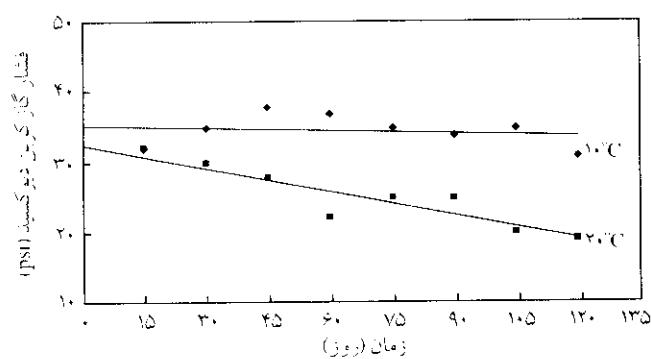
جدول ۴- تغییرات وزن بطری PET نوشابه‌های کولا و پرتقالی ۷۵ لیتری در دمای ۲۰°C.

نوشابه پرتقالی			نوشابه کولا			تغییرات وزن نمونه
۶	۵	۴	۳	۲	۱	
۱۶۳۱	۱۶۱۷	۱۶۱۱	۱۶۰۶	۱۶۰۷	۱۶۰۱	*G (۰)
۱۵۸۱۰	۱۵۷۰/۲	۱۵۶۱/۳	۱۵۰۹/۱	۱۵۶۰/۴	۱۵۵۳/۳	**N (۰)
۱۶۳۰	۱۶۱۶	۱۶۱۰	۱۶۰۵	۱۶۰۶	۱۶۰۰	G (۱)
۱۶۳۰	۱۶۱۶	۱۶۱۰	۱۶۰۵	۱۶۰۶	۱۵۹۹	G (۵)
۱۶۲۹	۱۶۱۵	۱۶۱۰	۱۶۰۴	۱۶۰۶	۱۵۹۹	G (۱۱)
۱۶۲۸	۱۶۱۴	۱۶۰۸	۱۶۰۴	۱۶۰۶	۱۵۹۹	G (۱۴)
۱۶۲۷	۱۶۱۳	۱۶۰۸	۱۶۰۳	۱۶۰۵	۱۵۹۷	G (۱۸)
۱۶۲۷	۱۶۱۲	۱۶۰۷	۱۶۰۲	۱۶۰۳	۱۵۹۶	G (۳۵)
۰/۰۶۳	۰/۰۶۴	۰/۰۶۴	۰/۰۶۴	۰/۰۶۴	۰/۰۶	درصد کاهش وزن در ۱ روز
۰/۰۶۳	۰/۰۶۴	۰/۰۶۴	۰/۰۶۴	۰/۰۶۴	۰/۱۲۸	درصد کاهش وزن در ۵ روز
۰/۱۲۶	۰/۱۲۷	۰/۰۶۴	۰/۱۲۸	۰/۰۶۴	۰/۱۲۸	درصد کاهش وزن در ۱۱ روز
۰/۱۸۹	۰/۱۹۰	۰/۱۹۰	۰/۱۲۸	۰/۰۶۴	۰/۱۲۸	درصد کاهش وزن در ۱۴ روز
۰/۲۵۳	۰/۲۵۵	۰/۱۹۰	۰/۱۹۲	۰/۱۲۸	۰/۲۵۷	درصد کاهش وزن در ۱۸ روز
۰/۲۵۳	۰/۳۱۸	۰/۲۵۶	۰/۲۵۶	۰/۲۵۶	۰/۳۲	درصد کاهش وزن در ۳۵ روز

*: وزن ناخالص بطری، درب و محتویات آن قبل از گرمادهی درون اون (g) و **: وزن ناخالص نمونه مورد ازمایش داخل بطری قبل از قرار دادن درون اون (g)، اعداد داخل پرانتز نمایانگر واحد زمان بر حسب روز است.

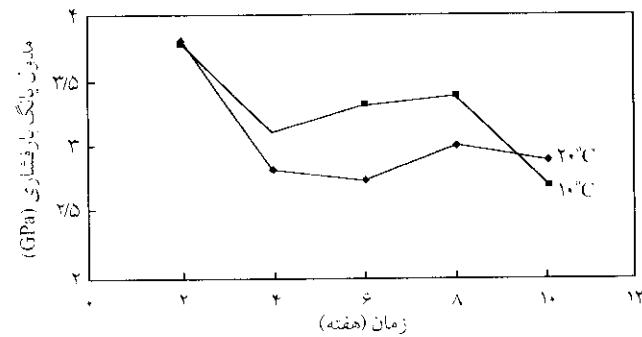
ترفتالات در اثر واکنش‌های بین نوشابه و پلیمر طی مدت زمان نگهداری آنها ناشی می‌شود.

میزان نفوذ پذیری گاز کربن دیوکسید در بطری‌های PET نتایج بدست آمده از اندازه گیری کاهش فشار گاز در بطری‌ها در



شکل ۲- کاهش فشار گاز کربن دیوکسید در بطری‌های ۷۵ لیتری پلی‌اتلن ترفتالات در دماهای ۱۰ و ۲۰°C.

بخوبی نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود این کمیت در دو دماهای ۱۰ و ۲۰°C سیر نزولی دارد. با توجه به اینکه مدول یانگ معیاری برای سنجش میزان استحکام مواد جامد است، بنابراین، کاهش یاد شده بوضوح بیانگر کاهش استحکام بطری‌ها طی مدت نگهداری است. در ضمن، افزایش دما باعث تغییر بیشتر عوامل مکانیکی شده است و این خود ناشی از افزایش میزان مهاجرت با افزایش دماست. بطور کلی این تغییرات، از تغییر ساختار مولکولی بطری‌های پلی‌اتلن



شکل ۱- تغییرات مدول یانگ بر حسب زمان در دماهای ۱۰ و ۲۰°C.

نازک آلومینیمی (فویل) و پارا فیلم در آزمایشگاه انجام گرفته است، بنابراین کاهش وزن یا خروج گاز کربن دیوکسید از دیواره بطری ها محرز است.

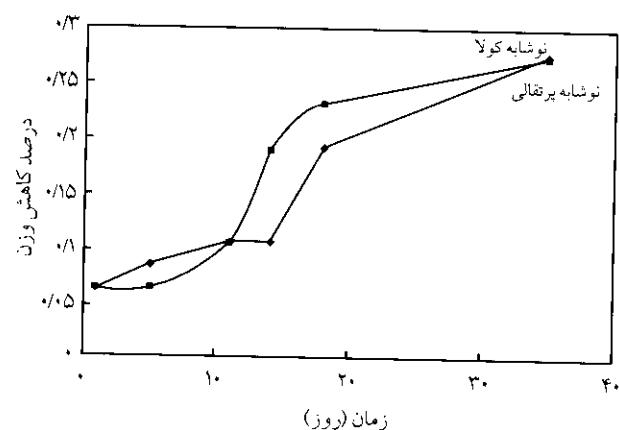
نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان می دهد، گرچه قدرت اسیدی نوشابه و خواص آن از جمله چگالی در طول مدت ماندگاری تغییری نکرده است، ولی در اثر واکنش های موجود بین نوشابه و بطری های پلی اتیلن ترتالات (تغییر ساختار مولکولی و درونی پلیمر) تمامی عوامل مکانیکی تغییر کرده، این تغییرات همگی در مسیر کاهش خواص مکانیکی پلیمر نظری مقاومت در برابر نیروهای مکانیکی خارجی، خاصیت انعطاف پذیری واستحکام پلی اتیلن ترتالات است. از آنجا که مدول یانگ معیاری برای سنجش میزان استحکام است، کاهش این پارامتر پس از مدت زمان ماندگاری ۱۰ هفته ای، نشان دهنده کاهش میزان استحکام پلیمر است. در ضمن، نتایج نشان می دهد که با افزایش دما میزان کاهش عوامل مکانیکی نیز افزایش است. افزون بر این، مشاهده می گردد که همزمان با کاهش خواص یاد شده، میزان کاهش فشار گاز کربن دیوکسید افزایش یافته، در واقع میزان نفوذپذیری گاز کربن دیوکسید با کاهش خواص مکانیکی افزایش یافته است.

از سوی دیگر با افزایش دما، خروج گاز کربن دیوکسید افزایش یافته بطوری که پس از چهارماه به نصف مقدار اولیه کاهش یافته است. ولی، نوع نوشابه اعم از کولا یا پرتقالی اثری در مقدار خروج گاز کربن دیوکسید ندارد. کاهش وزن نمونه ها طی مدت نگهداری نیز تأییدی بر کاهش استحکام و تغییر ساختار بطری های پلی اتیلن ترتالات است.

مراجع

- Risch S.J. and Hotechkiss J.H., Food and Packaging Interactions, ACS, Washington, DC, Chap.2, 1991.
- Gnasekharan V. and Floros J. D., Migration and Sorption Phenomena in Packaged Foods, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **37**, 519-559, 1997.
- Pennarum P.Y., Dole P. and Feigenbaum A., Over Estimated Diffusion Coefficients for the Prediction of Worst Case Migration from PET: Application to Recycled PET and to Functional Barriers Assessment, *Package. Technol. Sci.*, **17**, 307-320, 2004.
- Franz R., Huber M., Piringer O.G., Damant A. P., Jickells and



شکل ۳ - درصد کاهش وزن بطری PET نوشابه های کولا و پرتقالی در دمای 20°C .

دهماهی ۱۰ و 20°C در شکل ۲، نشان می دهد که کاهش فشار گاز در دمای 10°C چندان جدی نیست، ولی در دمای 20°C کاهش فشار به شدت مشاهده می شود، بطوری که فشار گاز پس از مدت چهارماه به نصف کاهش می یابد. این کاهش فشار باعث خروج بیشتر گاز کربن دیوکسید از بطری ها می شود.

با توجه به عدم کاهش محسوس فشار در دمای 10°C ، درصد کاهش وزن نوشابه های کولا و پرتقالی در بطری ها در دمای 20°C برسی و نتایج آن در جدول ۴ و شکل ۳ گزارش شده است. این نتایج نشان می دهد که درصد کاهش وزن در ۱۰ روز اول افزایش ملایمی دارد و پس از آن درصد کاهش وزن با سرعت بیشتری افزایش می یابد. چنانچه انتظار می رود با افزایش زمان، گاز بیشتری از بطری ها خارج شده، در نتیجه افزایش کاهش وزن بیشتری ملاحظه می شود. شایان ذکر است، از آنجا که بسته بودن کامل درب بطری ها به وسیله عایق مطمئن مانند ورقه

Castle L., Study of Functional Barrier Properties of Multilayer Recycled Poly (ethylene terephthalate) Bottles for Soft Drinks, *J. Agricultural and Food Chem.*, **44**, 892-897, 1996.

- Piringer O., Franz R., Huber M., Begley T.H. and McNeal T.P., Migration from Food Packaging Containing a Functional Barrier: Mathematical and Experimental Evaluation, *J. Agricultural and Food Chem.*, **46**, 1532-1538, 1998.
- Komolprasert V. and Lawson A.R., Considerations for Reuse of Poly(ethylene terephthalate) Bottles in Food Packaging: Migration Study, *J. Agricultural and Food Chem.*, **45**, 444-448, 1997.

7. Tawfic M.S., Devlieghere F. and Huyghebaret A., Influence of D-limonene Absorption, *J. Agricultural and Food Chem.*, **61**, 157-162, 1998.
8. Kobayashi M., Kanno T., Hanadak. and Sanai S., Permeability and Diffusivity of D-limonene Vapor in Polymeric Sealant Films, *J. Food Sci.*, **60**, 205 -209, 1995.
9. Johansson E. and Leufven A. Concentration and Interactive Effects on the Sorption of Aroma Liquids and Vapors into Polypropylene, *J. Food Sci.*, **62**, 355-358, 1997.
10. McGonigle, E-A., Liggat, J.J., Pethrick, R.A., Jenkins, S.D., Daly, J.H., and Hayward, D., Permeability of N₂, Ar, He, O₂ and CO₂ through Biaxially Oriented Polyester Films, *Polymer*, **42**, 2413-2426, 2001.