

# اثر مهاجرت n-اكتان بر کیفیت امولسیونهای نوشیدنی

## در بسته بندی های HDPE

کتایون محمدی\*<sup>۱</sup>، سید محمد علی ابراهیم زاده موسوی<sup>۲</sup>، ماندانا طایفه<sup>۳</sup>

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد، واحد علوم و تحقیقات تهران

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران

۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد، واحد علوم و تحقیقات تهران

### چکیده

انتقال جرم بین ماده بسته بندی و محتویات آن در طی شرایط نگهداری بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی غذا ها تأثیر اساسی دارد. واکنش های احتمالی بین ظرف HDPE (پلی اتیلن با وزن مخصوص بالا) و عصاره های نوشیدنی های غیر الکلی (Soft (Drink) در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از روشهای استاندارد و با کمک ابزار اندازه گیری دقیق به روش GC-HS (Gas chromatography head space) ماده مهاجرت کننده احتمالی از ظرف HDPE مورد شناسایی قرار گرفت. عصاره های بسته بندی شده در ظروف HDPE در درجه حرارت های ۴، ۲۵ و ۴۸ درجه سانتی گراد نگهداری شدند. مهاجرت خاص (Specific Migration) n-اكتان به عنوان ماده مهاجرت کننده احتمالی توسط دستگاه اندازه گیری دقیق کروماتوگرافی headspace و اسپکترومتر جرمی (headspace chromatography coupled with mass spectrometer) تعیین شد. پارامترهای کیفی عصاره ها در طول زمان های مختلف نگهداری در درجه حرارت های فوق اندازه گیری شد. n-اكتان در نمونه های نگهداری شده در ۴ و ۲۵ درجه سانتی گراد شناسایی نشد، و در ۴۸ درجه سانتی گراد برابر با ۷/۱۰۰ ppb بود که خیلی کمتر از مقدار مجاز (۳۰۰ PPM) ذکر شده توسط اداره غذا و داروی آمریکا (FDA) بود. کمترین تغییرات ارگانولپتیکی در دمای ۴ درجه سانتی گراد، شرایط تاریکی و در ظروف HDPE قابل مشاهده بود، لذا بسته بندی HDPE بسته بندی مناسبی جهت امولسیونهای طعم دهنده در صنعت نوشابه و کنترل دما مؤثرترین عامل در نگهداری بهینه امولسیونهای طعم دهنده معرفی گردید. کلید واژگان: n-اكتان، امولسیونهای نوشیدنی، HDPE، مهاجرت خاص.

### ۱- مقدمه

پیچیده ای است. انتشار پدیده ای است که طی آن انتقال مواد به خارج صورت می گیرد و طبق تعریف از محیط با غلظت این پدیده به دو عامل چگالی و نفوذپذیری از طریق خلل و مرها به وسیله تجزیه<sup>۱</sup> حرارتی در طی ساخت بسته بندی حاصل شوند. این مولکولهای کوچک از قبیل اتیلن، پروپیلن و وینیل کلراید قادرند از میان پلی مر حرکت کنند. طبق تئوری نرنست<sup>۲</sup>

بسته بندی امولسیونهای طعم دهنده مورد استفاده در صنعت نوشابه سازی بر روی خواص کیفی آنها می تواند تأثیر داشته باشد. مطالعات نشان می دهد تا حال حاضر هیچگونه اطلاعاتی در خصوص احتمال وجود واکنش های شیمیایی و مهاجرت بین بسته بندی و امولسیون های طعم دهنده نوشابه وجود ندارد. [۱] انتقال مولکولهای آلی از مواد بسته بندی به غذا بدون شک پدیده

\* مسئول مکاتبات: [ladan\\_mm@yahoo.com](mailto:ladan_mm@yahoo.com)

1.Degradation  
2.Nernst

بیر،<sup>۴</sup> فیگ<sup>۵</sup> و ومبروک<sup>۶</sup> تصویر دیگری از فرایند مهاجرت ارائه دادند [۵،۶،۷]. آنها مطرح نمودند که مهاجرت بطور کلی یک فرایند نفوذ است که به میزان زیاد به وسیله واکنش ترکیبات غذا با ماده بسته بندی تحت تأثیر قرار می گیرد. واکنش های انجام شده خواص بسته بندی را تغییر داده و از طرف دیگر قدرت حرکت ترکیبات پلاستیک را افزایش می دهند.

مهاجرت آنتی اکسیدان ایرگانکس<sup>۷</sup> از HDPE و پلی پروپیلن<sup>۸</sup> به محیط الکی و مهاجرت ایرگانکس<sup>۷</sup> ۱۰۱۰ به محلولهای آبی اتانل و روغن های خوراکی با استفاده از ماده غذایی شبیه سازی شده<sup>۹</sup> غذاهای چرب پیشنهادی توسط اداره غذا و داروی آمریکا بوسیله لیکلی<sup>۱۰</sup> مورد مقایسه قرار گرفت. [۸] نتایج بدست آمده حاکی از مهاجرت کمی بیشتر آنتی اکسیدان به اتانل ۹۵٪ نسبت به روغن های خوراکی و مهاجرت نسبتاً کمتر به اتانل ۵۰٪ نسبت به روغن های خوراکی گزارش شده است. مهاجرت آنتی اکسیدان به الکل های حاوی ۴ کربن یا بیشتر خیلی بیشتر از مهاجرت مشاهده شده در روغن های پختنی بود. در بسیاری از آزمایشات قبل از اتمام زمان تماس کوتاه و درجه حرارت بالا (یعنی ۲ ساعت در ۲۵۰ درجه فارنهایت) با الکل های بالاتر پلی مر از آنتی اکسیدان تخلیه می شود. همچنین در مورد تمام آزمایشاتی که در همان زمان، درجه حرارت و شرایط ماده غذایی شبیه سازی شده انجام شده اند، مهاجرت آنتی اکسیدان از پلی پروپیلن بیشتر از HDPE بود. ضراب انتشار<sup>۱۱</sup> بدست آمده از این اطلاعات برای اتانل ۹۵٪ و روغن ذرت با اطلاعات بدست آمده مقایسه شدند.

از آنجاییکه جداسازی و اندازه گیری غلظت های کم مواد در مواد غذایی حقیقی کاری مشکل است، روش های آزمون بر محلولهای مشابه سیستمهای غذایی انجام می گیرد. در این مورد طبق توصیه اداره غذا و داروی آمریکا بدلیل پوشش دادن دسته غذاهای چرب از ماده غذایی شبیه سازی شده روغن زیتون استفاده شد [۹]. در تحقیق حاضر تلاش برای تعیین مقدار n-کتان موجود در ظرف HDPE و بررسی امکان مهاجرت آن از ظرف HDPE به محصول صورت خواهد گرفت. n- اکتان ترکیبی است که از تجزیه حرارتی HDPE در حین تولید ظرف

نفوذ از محیطی با بالاترین پتانسیل شیمیایی به محیطی رخ می دهد که پایین ترین پتانسیل شیمیایی را داراست. در عمل همیشه نفوذ طولانی مدت منومرها وجود دارد. چون بطور عملی حصول تعادل با محیط داخلی به قابلیت حل پذیری منومر یا ظرفیت جذب محصول بسته بندی شده بستگی دارد. مطابق قانون مقدار باقیمانده نباید از ۱٪ افزایش یابد (به استثنای وینیل کلراید: 1ppm) [۲]. میزان نفوذ  $\frac{dm}{dt}$  منومرها بین دو فاز از قانون اول فیک<sup>۱</sup> پیروی می کند:

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

که در آن m مقدار ترکیبی است که در زمان t مهاجرت می کند، c غلظت ترکیب در پلاستیک، D ثابت نفوذ، S سطح ناحیه دیواره بسته بندی و مقدار  $m_t$  که از میان سطح S مهاجرت می کند که می تواند بصورت زیر محاسبه می شود [۳]:

$$m_t = 2c_0 S \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t} \quad (2)$$

که در آن  $c_0$  غلظت اولیه می باشد. بنابراین در مراحل اولیه مقدار موادی که از طریق نفوذ مهاجرت می کند با غلظت اولیه و ریشه دوم زمان متناسب است. این معادله برای مهاجرت منومرهای گازی شکل و تعدادی از افزودنی های مایع از یک پلی مر در تماس با مایع که در پلی مر نفوذ می کند آزمایش شده است. بدلیل آنکه غلظت مواد در حال مهاجرت در پلی مر بصورت سیستماتیک در برابر زمان کاهش پیدا می کند و در محیط خارجی طی زمان افزایش می یابد، مهاجرت در زمان طولانی تر از عبارت  $\sqrt{t}$  پیروی نمی کند و به ثابت شدن تمایل دارد، بنابراین غلظت مواد مهاجرت کننده به حالت تعادل بین دو فاز می انجامد. [۳]

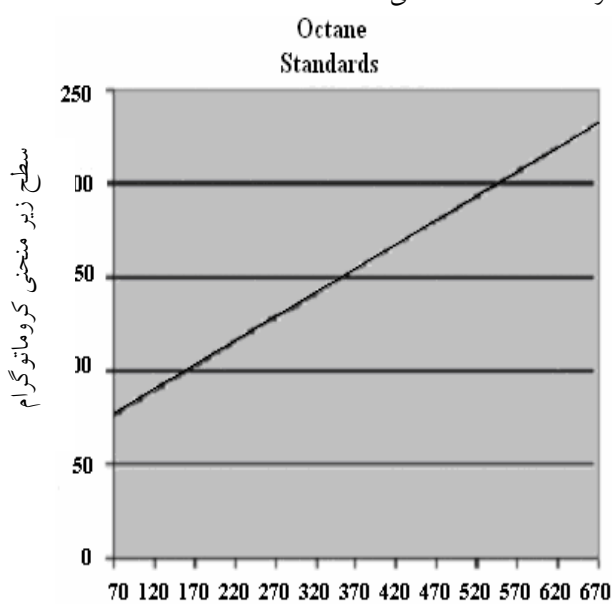
موسوی و دسبری<sup>۲</sup> تصویر واضحی از فرایند مهاجرت ارائه دادند. [۴] مدل اصلی مهاجرت بر روی اندازه گیری نفوذ مواد از فیلم پلی اتیلنی با وزن مخصوص پایین (LDPE)<sup>۳</sup> انجام گرفته است. در این بررسی عنوان گردید که مواد آلی و ترکیبات حاضر در بسته بندی به ماده غذایی مهاجرت می نمایند و تغییرات زیادی را در ماده غذایی باعث می شوند.

4.Bieber  
5.Figge  
6.Vombruck  
7.Irganox1010  
8.Polypropylene (PP)  
9.Stimulant  
10.Lickly  
11.Diffusion

1.Fick  
2.Desobry  
3.Low Density Polyethylene (LDPE)



اندازگیری کمی n- اکتان موجود در ظرف HDPE بود. بدین منظور با استفاده از نتایج بدست آمده از تزریق مقادیر معینی n- اکتان استاندارد (مرک) از طریق Head Space منحنی کالیبراسیون رسم گردید که روندی خطی با معادله  $y = 6/0035 \times 10^7 x + 258533/9$  و  $r^2 = 0/99$  را نشان می دهد. نتایج حاصله از مقایسه سطح زیر منحنی n- اکتان نمونه های HDPE با منحنی کالیبراسیون n- اکتان ( شکل ۱) مقدار حدود ۰/۰۹ ppm را برای n- اکتان در دیواره ظرف HDPE نشان می دهد.



شکل ۱ نمودار منحنی کالیبراسیون n- اکتان

هدف بعدی تحقیق بررسی مهاجرت از ظرف HDPE با امولسیون های طعم دهنده نوشابه بود. بدین منظور همانگونه که ذکر شد اندازگیری n- اکتان بداخل ماده غذایی شبیه سازی شده پس از زمانهای مورد اشاره در روشهای آزمون در سه تیمار حرارتی ۴، ۲۵ و ۴۸ درجه سانتی گراد مد نظر قرار گرفت. پس از انجام آزمون گازکروماتوگرافی در نهایت نتایج حاصل به قرار زیر بدست آمد. در نمونه نگهداری شده در ۴۸ درجه سانتی گراد n- اکتان شناسایی گردید که غلظت آن در ماده غذایی شبیه سازی شده برابر با 0/7 ppb و غلظت کل n- اکتان خارج شده از دیواره ظرف برابر با ۰/۰۱ ppm بود.

در نمونه نگهداری شده در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد مقادیر بدست آمده از سطح زیر منحنی بسیار کوچک و غیر قابل اندازگیری بود و در نمونه نگهداری شده در یخچال هیچ اثری در منطقه زمان احتباس مربوط به n- اکتان مشاهده نگردید.

لازم به توضیح است که امولسیون های طعم دهنده کولا شامل طعم دهنده کولا، کارامل و ضد کف<sup>۱</sup> و امولسیون طعم دهنده پرتقالی شامل طعم دهنده پرتغال، صمغ عربی<sup>۲</sup> و آب می باشند. آزمایش های صورت گرفته بر روی امولسیونهای طعم دهنده کولا عبارتند از آزمایش وزن مخصوص، pH، پایداری<sup>۳</sup>، رنگ و تغییر بو.

۱- آزمایش وزن مخصوص: استاندارد شماره ۱۲۴۹ (چگالی سنج (Calculating Density Meter DMA64) ساخت انگلستان)

۲- آزمایش pH: استاندارد شماره ۱۲۴۹ (pH متر (Consort) ساخت بلژیک)

۳- آزمایش رنگ: استاندارد شماره ۷۴۰ (اسپکتروفوتومتر مدل Spectronic 20D+ ساخت آمریکا)

۴- آزمایش پایداری: استاندارد شماره ۱۲۴۹ (سانتریفوژ (BHG, Rotoumi II) ساخت آلمان)

۵- بررسی تغییر بو: برای این منظور از اعضای آزمایشگاه تحقیقات که از تجربه کافی در این زمینه برخوردار بودند استفاده گردید و میزان تغییر صفت به صورت کیفی بررسی شد (استاندارد شماره ۱۲۴۹).

آزمایش های انجام شده بر روی امولسیون طعم دهنده پرتقالی عبارتند از آزمایش وزن مخصوص، pH، پایداری و تغییر بو که مانند آزمایشات مربوط به امولسیون طعم دهنده کولا انجام می شود.

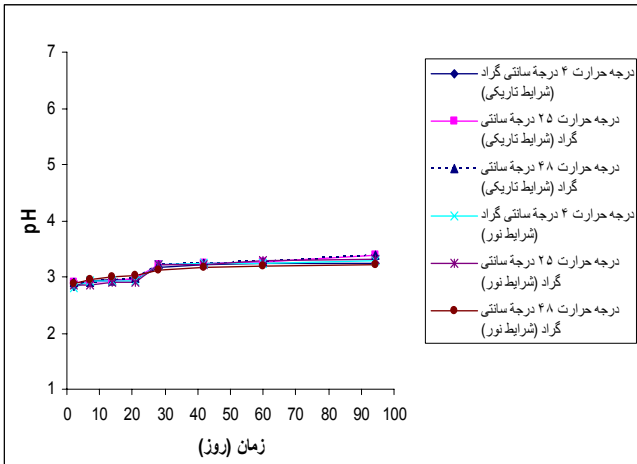
### ۳- نتایج

#### ۳-۱- مهاجرت ویژه n- اکتان از بسته بندی

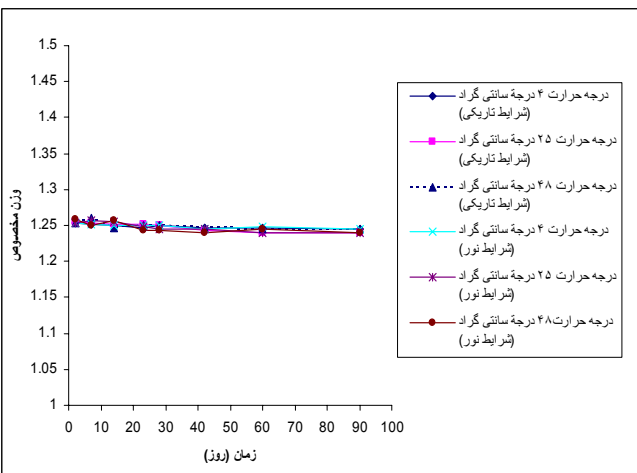
##### امولسیونهای طعم دهنده (کولا و پرتقالی)

نتایج حاصل از اندازگیری مهاجرت n- اکتان در شرایط مختلف دمایی ۴، ۲۵ و ۴۸ درجه سانتی گراد بمدت ۱۰ روز نشان دادند که فقط در دمای ۴۸ درجه سانتی گراد پس از ۱۰ روز مقدار ۰/۷ppb در سلول مهاجرت قابل اندازگیری بود. در دماهای ۴ و ۲۵ درجه سانتی گراد هیچگونه بقایایی از n- اکتان قابل اندازگیری نبود. پس از شناسایی n- اکتان قدم دوم

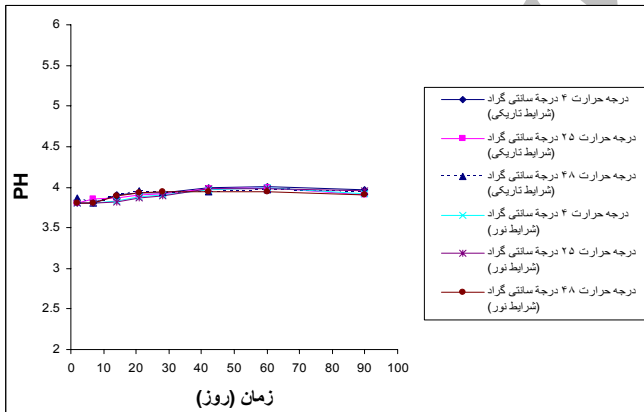
1. Antifoam
2. Arabic Gum
3. Stability
4. Spectrophotometer



شکل ۲ تغییرات pH عصاره کولا در بسته بندی HDPE



شکل ۳ تغییرات وزن مخصوص عصاره کولا در بسته بندی HDPE



شکل ۴ تغییرات pH عصاره پرتقالی در بسته بندی HDPE

در مورد عصاره های پرتقالی طبق بررسی های آماری انجام شده، تغییرات pH و وزن مخصوص در بسته بندی HDPE در کلیه دماها و شرایط نگهداری با محاسبه  $p < 0.05$  در مدت زمان سه ماه معنی دار نبود (شکل های ۲ و ۳).

با توجه به اینکه مناسبترین خصوصیات ارگانولپتیکی مربوط به عصاره پرتقالی بسته بندی شده در ظروف HDPE و دمای

با توجه به نتایج آزمون گازکروماتوگرافی مربوط به ماده غذایی شبیه سازی شده و n-اکتان (که بصورت عمدی به ماده غذایی اضافه شده بود) و نتایج گازکروماتوگرافی مربوط به نمونه های تحت تیمار سه ترکیب آلی فرار دیگر نیز شناسایی شدند که قابلیت مهاجرت از ظرف HDPE به ماده غذایی شبیه سازی شده را دارا بودند. این سه ترکیب شامل پروپان با  $RT = 1/4$ ، متیل سیکلو هگزان<sup>۱</sup> با  $RT = 2$  و هپتان<sup>۲</sup> با  $RT = 2/26$  هستند.

### ۳-۲- آزمون های فیزیکی و شیمیایی امولسیون های طعم دهنده کولا و پرتقالی

طبق بررسی های آماری انجام شده تغییرات pH و وزن مخصوص در مورد عصاره های کولای نگهداری شده در بسته بندی HDPE در کلیه دماها و شرایط نور و تاریکی، با محاسبه  $p < 0.05$  معنی دار نبود (شکل های ۳ و ۴). نتایج آزمون چشایی توسط گروه پانلیست<sup>۳</sup> آموزش دیده نشان داد که عصاره های کولای بسته بندی شده در دمای ۴ درجه سانتی گراد، در نور و در تاریکی پس از گذشت سه ماه از خصوصیات طعم و بوی مطلوبی برخوردار بودند. با گذشت ۸۵ روز عصاره کولا طعم و بوی مطلوب خود را در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد حفظ نمود، ولیکن پس از ۴ ماه طعم و بوی مطلوب را بتدریج از دست داد. احتمالاً علت تغییرات طعم و بو اثر اتصال طعم دهنده<sup>۴</sup> با مواد معدنی، پروتئین ها، عوامل فعال کننده سطحی<sup>۵</sup> و ... می باشد که در اثر افزایش دما شدت پیدا می کند. در دمای ۴۸ درجه سانتی گراد نیز تغییرات ارگانولپتیکی شدیدی پس از ۱۰ روز در عصاره های کولای نگهداری شده مشاهده گردید. با توجه به محاسبات آماری انجام شده و با توجه به اینکه مناسب ترین خصوصیات ارگانولپتیکی مربوط به طعم دهنده کولای نگهداری شده در دمای ۴ درجه سانتی گراد، شرایط تاریکی و ظرف HDPE است لذا این شرایط جهت نگهداری آن پیشنهاد می شود.

1. cyclo hexan
2. Heptan
3. Panellist
4. Flavour Binding
5. Surfactant

## ۶- منابع

- [1] Nielsen, T., Wessling, C., Leufven, A. 1999. Retention of  $\alpha$  - Tocopherol in LDPE and PP in contact with food stuffs and food-simulating liquids, *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 79:1635-1641.
- [2] Thompson, D., Parry, S.J., Benzing, R. 1996. A novel method for determination of migration of contaminants from food contact materials, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*. 213: 349-359.
- [3] Lox, F. and Pascet, B., 1996. Transfer between the food product and the packaging: migration, *Journal of Food Packaging and Science*, 59 - 76.
- [4] Desobry, S, Mousavi. M., Michalski . M. C. and Hardy, J. 1997. Static head space GC for contaminant diffusivity measurment through LDPE film, *Journal of Packaging Technology and Science*. 10: 229 - 239.
- [5] Bieber, W - D., Figge, K., 1991. Food packaging interaction between food and packaging materials - and its consequence on migration, *Journal of Food Packaging and Science*. 11: 39 - 64.
- [6] Figge, K., 1973., Determination of total migration from plastics - packaging materials into edible fats using a c - labeled fat stimulant, *Journal of Food and Chemical Toxicology*. 11: 963-974.
- [7] Figge, K., Kock, J. and Freytag, W., 1976. Vinyl chloride an annotated bibliography with emphasis on genotoxicity and carcinogenicity, *Journal of Food and Chemical Toxicology*. 16:135 - 142.
- [8] Lickly, T.D., Bell, C.D and Lehr, K.M., 1990. The migration of Irganox 1010 antioxidant from HDPE into a series of potential fatty food simulants, *Journal of Food Additives and Contaminants*. 7: 805 - 817.
- [9] Jaeger, S., etal, ASTM Standards reapprived 1996. 8.03 d4 93 - 754, Standard Test Method for Two Sided Liquid Extraction of Plastic Materials Using FDA Migration Cell, 172 - 175.
- [10] Bryson, J. A. 1995. Plastic material, 5<sup>th</sup> edition, Butter worth - Heinemann ltd, oxford, UK.
- [11] Vartiainen, J., Skylda, E., 1994. European pre standard, UNI , ENV , 1186 : Materials

نگهداری در ۴ درجه سانتی گراد و تاریکی بود، بسته بندی این عصاره در این شرایط پیشنهاد می شود.

در مورد عصاره کولا از لحاظ آماری در مدت زمان سه ماه با محاسبه  $p < 0/05$  تغییر رنگ معنی دار نمی باشد (شکل‌های ۶ و ۷). همچنین هر دو عصاره در مدت زمان سه ماه و در کلیه شرایط نگهداری پایداری خود را حفظ نموده و دو فاز نشدند.

## ۴- بحث

در بررسی ارتباط نوع بسته بندی با تغییر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و ارگانولپتیکی با توجه به اینکه مهاجرت n - اکتان در دمای ۴ و ۲۵ درجه سانتی گراد مشاهده نشده است و میزان مهاجرت اندازگیری شده در دمای ۴۸ درجه سانتی گراد ۰/۷ ppb یعنی کمتر از مقدار مجاز n - اکتان ( ۳۰۰ ppm ) است، لذا بسته بندی HDPE هیچگونه اثر منفی در زمان مورد بررسی (۳ ماه) بر روی صفات مورد بررسی نداشته است و جهت نگهداری امولسیون های طعم دهنده نوشابه مناسب می باشد. کمترین تغییرات ارگانولپتیکی در دمای ۴ درجه سانتی گراد و در ظروف HDPE قابل مشاهده بود. لذا بسته بندی HDPE بسته بندی مناسبی جهت امولسیونهای طعم دهنده در صنعت نوشابه و کنترل دما مؤثرترین عامل در نگهداری بهینه امولسیونهای طعم دهنده معرفی گردید. تغییرات فاکتورهای کیفی در دماهای بالا اندازگیری می شود. تغییرات ارگانولپتیکی در امولسیون در دماهای بالاتر از یخچال اتفاق می افتد. در دمای پایین مهاجرتی مشاهده نشد و تغییرات ارگانولپتیکی هم مشاهده نگردید. لذا با توجه به شرایط بهینه نگهداری که در دمای پایین صورت می گیرد، عملاً موضوع مهاجرت موضوع قابل اهمیتی نمی باشد. از طرف دیگر با توجه به تغییرات ارگانولپتیکی در عصاره نگهداری شده در دمای ۲۵ و ۴۸ درجه سانتی گراد هم در شرایط نور و هم در شرایط تاریکی اثر مهاجرت قابل اغماض می باشد و می توان صرفاً تغییرات را به افزایش دما نسبت داد.

## ۵- تشکر و قدردانی

بدین وسیله از شرکت زمزم ایران که با کمکهای مالی و علمی خود این تحقیقات را حمایت نموده است سپاسگزاری و قدردانی می شود.

[12] Vartiainen, J., Skytta, E., 1994. European pre standard, UNI , ENV , 1186 : Materials and articles in contact with food stuff plastics , part I : Guide to the Selection of Conditions and Test Methods for OverAll Migration , Milan , Italy .

and articles in contact with food stuff plastics , part III : Test Methods for Overall Migration into Aqueous Stimulants by Total Immersion , Milan , Italy .

Archive of SID