

تأثیر فرآیندهای حرارتی و غیرحرارتی بر میزان مهاجرت نرم‌کننده‌ها به درون مواد غذایی

مهديه حسینی^{۱*}، امان محمد ضیایی فرآ^۲، امین قوس قانی^۳

تاریخ دریافت مقاله: آبان ماه ۱۳۹۱

تاریخ پذیرش مقاله: دی ماه ۱۳۹۱

چکیده

۱- مقدمه

بسته‌بندی مواد غذایی ایمنی مواد غذایی را فراهم می‌کند و همچنین نگهداری و حمل‌ونقل آن‌ها را راحت کرده است؛ اما مهاجرت مواد بسته‌بندی به درون مواد غذایی و خطر ساز بودن آن برای سلامتی مصرف‌کننده باعث شده است که تحقیقات گسترده‌ای در زمینه نحوه انتقال این مواد انجام شود. در این طرح راجع به ویژگی نرم‌کننده‌های^۴ موجود در مواد بسته‌بندی و مهاجرت آن‌ها از پلاستیک‌ها به مواد غذایی بحث می‌شود و با استفاده از آزمون‌های مهاجرت، تأثیر فرآیندهای اعمال شده روی بسته‌ها، و همین‌طور برهمکنش بین بسته‌بندی و مواد غذایی که در نهایت منجر به تغییرات فیزیکی و شیمیایی مواد بسته‌بندی گردیده و مهاجرت را تشدید می‌کنند، بخش دیگری از بررسی‌های این طرح خواهند بود.

هر چند مواد بسته‌بندی پلاستیکی، پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا و غیرفرآر هستند؛ اما مواد فرآر با وزن مولکولی پایین نیز غالباً برای بهبود عملکرد بسته‌بندی نهایی به مواد اولیه افزوده می‌شوند. این مواد شامل پلاستی‌سایزرها برای انعطاف بهتر، آنتی‌اکسیدان‌ها^۵ برای جلوگیری از اکسیداسیون^۶ پلیمرها یا مواد غذایی داخل بسته‌بندی هستند. دیگر افزودنی‌ها شامل تقویت‌کننده‌های پلیمریزاسیون^۷، عوامل اتصال‌دهنده عرضی و روان‌کننده‌ها هستند. هرچند که همه این افزودنی‌ها برای عملکرد بهتر بسته‌بندی به کار می‌روند؛ اما می‌توانند نقش مهمی در از بین رفتن طعم و مزه غذا و خطر ساز بودن سلامت مصرف‌کننده، داشته باشند، زیرا به سبب فرآر بودن به راحتی از بسته‌بندی خارج شده و ماده غذایی را تحت تأثیر خود قرار می‌دهند.

واژه‌های کلیدی

بسته‌بندی، نرم‌کننده، مهاجرت و فرآیند.

حلال‌های مرتبط با جوهرهای بسته‌بندی و رزین‌های به کار رفته جهت اتصال لایه‌های مختلف فیلم‌های بسته‌بندی نیز می‌تواند توسط ماده غذایی جذب شده و در از بین رفتن طعم و بو نقش داشته باشند. حضور مونومرها^۸ را نیز در این میان نباید نادیده گرفت. به عنوان مثال مونومرهای استیرن^۹ در پلی‌استرها مسئول ایجاد بوی پلاستیکی بسیاری از مواد غذایی بسته‌بندی شده است.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم

کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

(* نویسنده مسئول: Mahdiah136715@yahoo.com)

۲- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع

طبیعی گرگان

۳- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم

کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

4- Plasticized

5- Anty oxidant

6- Oxidation

7- Polymerisation

8- Monomer

9- Styrene

۱-۳- نرم کننده‌ها (پلاستی‌سایزر)

موادی با اوزان مولکولی کم که خواص و مشخصه‌های شکل‌گیری پلاستیک‌ها را تغییر می‌دهند. نرم کننده‌ها به منظور رسیدن به یک یا چند خاصیت زیر به کار می‌روند:

- بهبود خواص فراورش و اکستروژن^۶؛
- کاهش ویسکوزیته^۷ مذاب؛
- کاهش حداقل دمای لازم جهت فراورش؛
- افزایش انعطاف‌پذیری پلاستیک؛
- کاهش سختی پلاستیک؛
- بهبود مقاومت ضربه‌ای؛
- افزایش کشیدگی طولی؛
- کاهش مدول^۸.

۱-۴- افزایش چقرمگی

پلاستیک و محصولات پلاستیکی حاصل، انعطاف‌پذیری متناسب با نوع و مقدار نرم کننده پیدا می‌کنند. لذا وجود نرم کننده در ماتریس^۹ پلیمر بیشتر از ۰.۵٪ وزنی پلیمر به شدت بر خواص مکانیکی آن اثر دارد. برای مثال، استحکام نهایی پلیمر را کاهش و موجب افزایش درصد ازدیاد طول هنگام کشش نمونه می‌گردد. پلاستیک^{۱۰} PVC حاوی نرم کننده (از ۳۰ تا ۱۵۰ درصد وزنی پلیمر) گستره وسیعی از محصولات پلاستیکی را که شبیه الاستومرها^{۱۱} هستند، تشکیل می‌دهند.

برای آن که یک نرم کننده در یک پلیمر پلاستیکی مؤثر واقع شود باید با آن سازگاری داشته باشد. بدین معنی که مولکول نرم کننده باید از لحاظ ساختار مولکولی، دانسیته انرژی چسبندگی، قطبیت، پیوند هیدروژنی و شاخص حلالیت و غیره شبیه پلیمر باشد. شاخص حلالیت

بسیاری از محصولات غذایی بلافاصله پس از فرآوری یعنی به صورت گرم و داغ در داخل بسته‌بندی وارد می‌شوند و یا اینکه پس از بسته‌بندی تحت فرآیندهای حرارتی یا غیر حرارتی قرار می‌گیرند. همچنین بسیاری از محصولات را به شکل آماده به مصرف تولید می‌کنند و فقط در هنگام مصرف نیاز به حرارت‌دهی مجدد جهت گرم کردن یا پخت نهایی وجود دارد. بنابراین مقاومت حرارتی ماده بسته‌بندی حائز اهمیت است. فرایندهای اعمال شونده عبارتند از:

۱-۱- اشعه‌دهی

طبق تحقیقات دانشمندان، اشعه‌دهی سبب افزایش زمان ماندگاری بسیاری از مواد غذایی می‌گردد. شربت سیب بسته‌بندی شده در سه پلیمر پلاستیکی پلی‌استایرن^۱ (PS) پلی‌اتیلن با دانسیته پائین^۲ (LDPE) و نایلون^۳ (N6) که در ۲ کیلوگرمی اشعه‌دهی شدند و سپس آن‌ها با نمونه‌های شربت شاهد در بسته‌بندی شیشه‌ای مقایسه گردیدند. میزان جذب آروما^۴ توسط مواد بسته‌بندی تحت تأثیر درجه قطبی بودن پلیمر و آروماها قرار داشت، بدین صورت که آروماهایی که قطبیت مشابهی با پلیمر دارند، تمایل به واکنش بیشتری نیز نشان می‌دهند. آرومای سیب یا طعم میوه‌ای شربت اشعه‌دهی شده و نگهداری شده در ظروف PS سرعت تخریب کمتری نسبت به نمونه‌های اشعه ندیده و نمونه‌های اشعه دیده نگهداری شده در LDPE دارد.

۱-۲- تیمار مایکروویو

در آون‌های مایکروویو^۵، بسته‌های پلاستیکی و پوشش‌ها اغلب تا دمایی که نرم کننده‌ها از پلیمر آزاد شده و وارد غذا می‌گردند، گرم می‌شوند. مطالعات زیادی نشان داده‌اند که برخی نرم کننده‌ها می‌توانند تأثیر نامطلوب بر روی بافت‌های حیوانی بگذارند، همچنین مقدار مهاجرت می‌تواند بیش از ۲۳٪ وزن کل باشد.

- 6- Extrusion
- 7- Viscosity
- 8- Modulus
- 9- Matrix
- 10- Poly vinyl chloride
- 11- Elastomers

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی

- 1- Polystyrene
- 2- Linear Low Density Polyethylene
- 3- Nylon
- 4- Aromatic
- 5- Microwave

نرم‌کننده و پلیمر را می‌توان از انرژی چسبندگی آن‌ها محاسبه نمود. برای مثال دی‌اکتیل فتالات^۱ (DOP) با شاخص حلالیت ۸/۹ و پلی‌وینیل کلراید با شاخص حلالیت ۹/۷ سازگاری دارند. در این حالت نیروهای جاذبه بین پلیمر و نرم‌کننده بیشتر از نیروهای جاذبه بین خود مولکول‌های پلیمر و یا نیروهای جاذبه بین خود مولکول‌های نرم‌کننده می‌گردد. در غیر این صورت انحلال و نرم شدن اتفاق نیفتاده و جدا شدن کامل فاز فیزیکی اتفاق می‌افتد.

۱-۴-۱- خواصی که برای انتخاب نرم‌کننده باید به آن توجه شود:

الف- نرم‌کننده برای پلیمر چقدر حلالیت نشان می‌دهد. این خاصیت در مورد پلی‌وینیل کلراید با سیال شدن یا ژلاتینی^۲ شدن توسط نرم‌کننده در دمای حداقل تعیین می‌گردد. همچنین سرعت سیال شدن و نحوه مؤثر بودن در کاهش را نیز تعیین می‌کند. نرم‌کننده‌های دارای قطبیت بالا و جرم مولکولی کم، مثل دی‌بوتیل بنزیل فتالات^۳ (DBBP) خیلی سریع‌تر از نرم‌کننده‌های دارای قطبیت کم مثل دی‌اکتیل فتالات بر سیال شدن PVC اثر می‌کنند.

ب- کیفیت مهم دیگر در انتخاب نرم‌کننده میزان دوام آن است. دوام نرم‌کننده به مقاومت آن برای جدا شدن از آمیزه‌ی پلاستیکی از طریق تبخیر، استخراج یا مهاجرت مربوط می‌گردد. عموماً نرم‌کننده‌های دارای جرم مولکولی بالا نسبت به نرم‌کننده‌های دارای جرم مولکولی پایین و از همان گروه، فرآیند کمتری داشته و با دوام‌تر هستند. برای مثال دی‌ایزونیل فتالات^۴ (DINP) در پلی‌وینیل کلراید PVC دوام بیشتری نسبت به دی‌بوتیل فتالات دارد. همچنین هرچه سازگاری نرم‌کننده با پلیمر بیشتر باشد دوام آن بهتر خواهد بود.

ج- سایر خواص نرم‌کننده مثل پایداری نوری، آلودگی، بی‌رنگ شدن، دیرسوزی، مقاومت الکتریکی، سمی بودن و غیره موارد مهمی جهت بررسی هستند. بررسی نرم‌کننده‌ها در هر سه زمینه‌ی زیر مناسب به نظر می‌رسد:

- ۱- تمایل به سازگاری به منظور تعیین حداکثر غلظت و نوع ماده نرم‌کننده؛
- ۲- تمایل به نفوذپذیری جهت تعیین شرایط اختلاط و میل به ماندن در پلیمر ضمن کاربرد؛
- ۳- کارایی نرم‌کننده برای تعیین غلظت مورد نیاز.

۲- تأثیر نرم‌کننده‌ها بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی

نرم‌کننده‌ها آثار متفاوتی بر روی خواص دمایی سرد پلاستیک‌ها دارند. در دمای انتقال شیشه‌ای^۵ (Tg) سفت هستند. مخلوط نمودن این پلیمرها با یک نرم‌کننده سازگار، دمای انتقال شیشه‌ای حاصل را به زیر دمای انتقال شیشه‌ای خود پلیمر می‌رساند و پلاستیک انعطاف‌پذیر یا حتی کشسان می‌گردد. نرم‌کننده‌های نوع آلیفاتیک^۶ با زنجیرهای خطی در صورت سازگار بودن می‌توانند فوق‌العاده مؤثرتر از نرم‌کننده‌های دارای قطبیت خیلی بالا جهت بهبود خواص دمایی سرد عمل کنند. برای مثال، دی‌اکتیل سبسات^۷ در مقایسه با دی‌بوتیل فتالات خواص دمایی سرد بهتری به PVC می‌بخشد.

وجود نرم‌کننده در ماتریس^۸ پلیمر بیش از ۵ درصد وزنی به شدت بر خواص مکانیکی آن اثر دارد. برای مثال استحکام نهایی پلیمر را کاهش می‌دهد و موجب افزایش درصد ازدیاد طول هنگام کشش نمونه می‌گردد. پلاستیک PVC حاوی نرم‌کننده (از ۳۰ تا ۱۵۰ درصد وزنی پلیمر) گستره وسیعی از محصولات پلاستیکی را که شبیه الاستومرها هستند، تشکیل می‌دهد. نرم‌کننده باعث کاهش

- 1- Dioctyl phthalate
- 2- Gelatin
- 3- Di butyl benzyl phthalate
- 4- Di isonyl phthalate
- 5- Polyvinyl chloride

6- Glass transition temperature

7- Aliphatic

8- Dioctysebabate

9- Matrix

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

گرانروی^۱ و کاهش دمای فرایند می‌شوند. همچنین نرم‌کننده‌ها باعث کاهش^۲ Tm (دمای ذوب) می‌شوند.

وجود یک ماده نرم‌کننده یا ماده لاستیکی در ماتریس یک پلیمر، موجب کاهش مدول و افزایش چقرمگی^۳ پلاستیک می‌شود. خواص یک ماده پلیمری در دمای شیشه‌ای شدن به مقدار زیاد تغییر می‌یابد برای مثال هنگامی که درجه حرارت یک پلیمر آمورف^۴ به زیر دمای شیشه‌ای برسد سختی آن افزایش می‌یابد.

نرم‌کننده‌ها باعث کاهش Tg می‌شوند. در مخلوط دو جزء A و B اگر Tg هر دو جزء معلوم باشد Tg مخلوط با استفاده از هر یک از معادلات زیر قابل محاسبه است:

$$Tg = Tg_A \phi_A + Tg_B \phi_B$$

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_A}{Tg_A} + \frac{w_B}{Tg_B}$$

درجه انتقال شیشه‌ای پلیمر و نرم‌کننده به ترتیب Tg_A و Tg_B، کسر حجمی نرم‌کننده و پلیمر^۵ و^۶ و^۷ کسر وزنی نرم‌کننده و پلیمر هم W_A و W_B می‌باشند.

۳- مهاجرت

در واژه شناسی بسته‌بندی مواد غذایی، مهاجرت^۸ عموماً برای بیان انتقال مواد از بسته به ماده غذایی استفاده می‌شود و موادی که در نتیجه تماس یا واکنش متقابل بین بسته و محصول منتقل می‌شوند، مواد مهاجر^۹ نامیده می‌شوند. مهاجرت از دو جنبه مورد بررسی قرار می‌گیرد:

۱- مهاجرت عام یا کلی که عبارتست از: مجموع مواد منتقل شده از بسته به ماده غذایی (اعم از مواد شناخته شده و شناخته نشده)؛

۲- مهاجرت خاص یا ویژه که عبارتست از: اندازه‌گیری انتقال یک ترکیب خاص و شناخته شده از بسته به ماده غذایی.

مهاجرت مواد از بسته به مواد غذایی از قوانین کلی انتقال جرم تبعیت کرده و مهم‌ترین فرایند در روی دادن آن، پدیده انتشار^۷ می‌باشد.

مطالعات و آزمایشات مربوط به تعیین خطرات ترکیبات شیمیایی عبارتند از:

- تعیین سمیت ترکیبات شیمیایی؛
- آزمایشات سمیت حاد، توسط دوز کشندگی ترکیبات شیمیایی (LD50) تعیین می‌شود؛
- آزمایشات سمیت مزمن، بر اساس آزمایشات تغذیه‌ای (۲۸ و ۹۰ روزه برای نیمه مزمن و ۲ ساله و طول دوران زندگی^۸ برای مزمن)؛
- تعیین توان جهش‌زایی ترکیبات شیمیایی؛
- تعیین توان سرطان‌زایی ترکیبات شیمیایی.

یک افزودنی برای مصرف در بسته‌بندی مواد غذایی، زمانی مجاز می‌باشد که مقدار دریافت روزانه قابل قبول آن (ADI)^۹ مورد توجه قرار گیرد؛ چنانچه سطح مهاجرت یافته شده توسط روش‌های استاندارد زیر ADI محاسبه شده برای انسان باشد، افزودنی برای استفاده در مواد بسته‌بندی مواد غذایی مناسب می‌باشد.

۴- آزمون استخراج

استخراج افزودنی‌ها از یک پلاستیک می‌تواند به وسیله تماس پلاستیک برای یک مدت خاص و تحت شرایط استاندارد دمایی با نوعی از روغن، الکل و یا انواع مختلف محلول مشابه غذایی از بسته‌بندی معمول صورت گیرد.

در انتهای آزمون استخراج، محلول استخراج شده و بسته‌بندی معمول آنالیز^{۱۰} و با روش‌های آنالیتیکی^{۱۱} مورد

- 1- Viscosity
- 2- Melting temperature
- 3- Toughness
- 4- Amorphous
- 5- Migration
- 6- Migrant

- 7- Diffusion
- 8- Lifetime
- 9- Acceptable daily intake
- 10- Analysis
- 11- Analytic

بررسی قرار می‌گیرند. تعیین مهاجرت افزودنی‌ها در غذاهای غیرهمگن به شدت مشکل است. بنابراین، مهاجرت در مشابه‌های غذایی بررسی و آزمون می‌شود و آنالیز راحت‌تر است. مهاجرت و انتقال افزودنی‌ها تحت شرایط ذخیره (زیر ۲۰ درجه سانتی‌گراد با ۶۵٪ رطوبت) از بسته به غذا یا مشابه است. شرایط خاص آزمون استخراج پلاستیک و مشابه غذایی با محلول‌های تعیین شده و توانایی‌های متفاوت وجود دارد، برای مثال اتحادیه اروپا^۱ (EU).

۵- آزمون استخراج در اتحادیه اروپا

محلول مورد استفاده (مشابه غذایی) شامل اتانول^۲ ۱۰٪، اتانول ۱۵٪، محلول اسید استیک^۳ ۳٪، اسید سیتریک^۴ ۵٪ و سدیم کربنات^۵ می‌باشد.

روغن‌ها شامل تری‌گلیسیریدهای^۶ روغن زیتون (تری بوتیرین^۷ - تری‌کاپریلین^۸)، روغن آفتابگردان یا مخلوط‌های سنتتیک از تری‌گلیسیریدهای شناخته شده HB307 است. این محلول در آنالیزهای شیمیایی مشکل‌ساز بود و در سال ۱۹۹۶ استفاده از محلول فرآر مثل ایزواکتان^۹ یا اتانول ۹۵٪ به عنوان جایگزین پذیرفته شد. آزمون مهاجرت می‌تواند دامنه وسیعی از ۲ ساعت تا ۶۰ روز باشد (۱).

۶- مشابه‌های غذایی (۶)

جهت انجام آزمون‌های مهاجرت، استفاده از مواد غذایی بسیار هزینه‌بر و دارای درصد خطای بالاست. از این رو، باید جایگزینی برای مواد غذایی که مشابه غذایی نامیده می‌شوند، انتخاب شود. انتخاب مشابه‌های غذایی به مواد بسته‌بندی استفاده شده وابسته است. مشابه‌های غذایی رسمی و موثّق

- 1- European union
- 2- Etanol
- 3- Acetic acid
- 4- Citric acid
- 5- Sodium carbonate
- 6- Triglyceride
- 7- Tributyrin
- 8- Tricaprylin
- 9- Isooctane

تعیین شده کمیسیون اروپا در سال ۱۹۹۷ عبارتند از: آب (مشابه A)، ۳٪ استیک اسید در آب (مشابه B)، ۱۰٪ اتانول در آب (مشابه C) و روغن زیتون (مشابه D). روغن زیتون ممکن است به وسیله روغن‌های دیگر جایگزین شود، برای مثال: روغن آفتابگردان با HB 30 (تری‌گلیسیرید سنتزی)، تری‌گلیسیرید سنتزی بی‌رنگ^{۱۰}، به دلیل این که استفاده از روغن، مطابق اصول فنی، به واسطه حضور یکسری ناخالصی‌ها، امکان‌پذیر نیست، بخش‌نامه EC در جدولی، شرایطی برای جایگزینی اتانول ۹۵٪، ایزواکتان و mppo تنکس^{۱۱} برای به کار بردن در دماهای بالا (>۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) بیان کرده است. یک مشابه غذایی جدید به نام اتانول ۵۰٪ در اولین تصحیحات بخش‌نامه در سال ۲۰۰۷ برای شیر و محصولات شیری معرفی شد. تنکس به عنوان یک مشابه غذایی برای غذاهای خشک در شرایط دمایی محدود معرفی شد. در وضعیت ایده‌آل مشابه‌های به کار رفته باید برهم‌کنشی شبیه به غذای واقعی با بسته در یک وضعیت یکسان یا وضعیت کمی اغراق‌آمیز شده داشته باشد. آب باید نماینده غذاهای آبی خنثی، استیک اسید ۳٪، غذاهای آبی-اسیدی، اتانول ۱۰٪، غذاهایی مانند آبجو و مشابه D نماینده غذاهای چرب است.

برای کاربردهای دمایی بالا عموماً تنکس به عنوان مشابه استفاده می‌شود. فرانز و نافوری^{۱۲} در سال ۱۹۹۹ مهاجرت از نمونه‌های پلی‌پروپیلن^{۱۳} در ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد را در روغن، تنکس، ایزواکتان و اتانول ۹۵٪ مقایسه کردند. روغن، تنکس و ایزواکتان در برابری کردن با مقدار مهاجرت عمومی یک نتیجه دادند. به جز مواد با فرآریت بالا که در طول تعیین گراوی متریکی از حلال ایزواکتان کم شدند. اتانول ۹۵٪ (۴/۵ ساعت ۶۰ درجه سانتی‌گراد) در همه وضعیت‌ها مقدار کمتری نسبت به بقیه مشابه‌ها داد که دلیل آن کم شدن قدرت برهم‌کنش با پلیمر

- 10- Miglyol
- 11- Tenax
- 12- Franz and nafor
- 13- Polypropylene

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی

بود. مهاجرت خاص مهاجران فرار به تنکس بالاتر بود؛ نیمه فرارهایی مانند الیگومرها^۱ نیز در برابری با فرارها در رفتن به سوی تنکس یافت شدند و در حالی که در ایزواکتان غیرفرارهایی مانند افزودنی‌های آرگانوکس^۲ 1076 یا آرگافوس^۳ 168 بودند که در تنکس یافت نشدند. این ممکن است به علت مکانیسم‌های مختلف کلی انتقال مواد به سوی تنکس در مقایسه با مشابه‌های آبی و مایع باشد. در حالی که در مشابه‌های آبی، مواد روی سطح پلیمر، مستقیم در مشابه حل می‌شود، ولی در تنکس مواد به فاز گازی انتقال می‌یابند و سپس به وسیله مشابه جذب می‌شوند. این مکانیسمی است که در غذاهای خشک رخ می‌دهد. به همین دلیل تنکس مشابه مناسبی برای غذاهای خشک در دماهای محدود (۲۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد) است. انجام دادن آزمون در شرایط ۱۰ روز/۴۰ درجه سانتی‌گراد با تنکس در پلی‌اولفین با ضخامت بالا و با ایزواکتان (۲روز/۲۰ درجه سانتی‌گراد) ممکن است مقادیر اغراق‌آمیز نتیجه دهد در حالی که اتانول ۹۵٪ که با پلیمر فعل و انفعال داخلی ندارد، مقدار مهاجرت واقعی تری در ۱۰ روز ۴۰ درجه سانتی‌گراد داد. هم ایزواکتان و هم اتانول ۹۵٪ با پلیمرهایی که قطبیت متوسط دارند مثل پلی‌استایرن، فعل و انفعالات داخلی شدید دارد که این سبب مهاجرت بیشتر به آن‌ها می‌شود. ^۴ US, FDA در سال ۲۰۰۲ اتانول ۵۰٪ را به عنوان مشابه چربی برای پلی‌استایرن و همچنین برای پلیمرهای قطبی پت^۵ و پلی‌وینیل کلراید^۶ انعطاف ناپذیر سخت معرفی کردند (جدول ۱).

جدول ۱- مربوط به دو مشابه چرب و شرایط آزمون آن‌ها

برای تعدادی پلیمر (۶)

شرایط استخراج	حلال استخراج	نوع پلیمر در تماس با غذا
۴۰ ° c در ۲۴h	ایزواکتان	پلی‌اولفین‌ها
۴۰ ° c در ۲۴h	اتانول ۹۵٪	پلی‌آمیدها
۴۰ ° c در ۲۴h	ایزواکتان و اتانول ۹۵٪	پلی‌استایرن‌ها
۵۰ ° c در ۲۴h	اتانول ۹۵٪	پلی‌اتیلن ترفتالات
۴۰ ° c در ۲۴h	ایزواکتان و اتانول ۹۵٪	پلی‌وینیل کلراید (منعطف)
۵۰ ° c در ۲۴h	اتانول ۹۵٪	پلی‌وینیل کلراید (سخت)
۵۰ ° c در ۲۴h	ایزواکتان و اتانول ۹۵٪	پوشش‌های نامعلوم و ناشناخته

۷- فیزیک مهاجرت

میزان مهاجرت از طریق تعیین خواص مهاجر، پلیمر، مشابه‌های غذایی و دما چگونه رخ خواهد داد؟ مهاجران از میان فضای خالی و شکاف‌های بین مولکول‌های پلیمر عبور می‌کنند. بنابراین سرعت مهاجرت به مقدار زیادی به اندازه و شکل مهاجران و اندازه و تعداد شکاف‌های پلیمر بستگی دارد. اخیراً به خواص پلیمر مثل دانسیته، بلورینگی^۷ و درجه اتصال عرضی و شاخه‌ای و دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر که میزان انعطاف‌پذیری مولکول‌های پلیمر را تعیین می‌کند نیز بستگی دارد. چنانچه دمای انتقال شیشه‌ای بالا باشد، مولکول‌های پلیمر خشک هستند (حالت شیشه‌ای) و شانس مهاجر برای یافتن یک منفذ بزرگ، محدود می‌شود (مطابق شکل ۱). اگر دمای انتقال شیشه‌ای پایین باشد، مولکول‌های پلیمر انعطاف‌بالایی دارند (حالت لاستیکی) که این موضوع، شانس مهاجرت بالاتری را ایجاد می‌کند (مطابق شکل ۲). بنابراین، در مجموع دمای انتقال شیشه‌ای بالا، سرعت مهاجرت از پلیمر پایین‌تر

- 1- Oligomers
- 2- Irganox
- 3- Irgafos
- 4- Food and drug administration
- 5- Pet
- 6- Poly vinylidene chloride

7- Crystallization

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

بسته‌بندی

است (شکل ۱). صرف‌نظر از دمای انتقال شیشه‌ای، دمای بالاتر، انعطاف‌پذیری بالاتر پلیمر را سبب می‌شود و سرعت مهاجرت بالاتر می‌رود (جدول ۲).

خواص ترمودینامیکی^۱ مثل قطبیت و حلالیت بر سرعت مهاجرت، برهم‌کنش‌های بین پلیمر و مهاجر و مشابه‌های غذایی مؤثر است. برای مثال، مهاجری که حلالیت کمی در مشابه غذایی دارد، در پلیمر باقی می‌ماند. این حالت، اغلب در مورد افزودنی‌های قطبی در پلیمرهای قطبی مانند پلی‌اتیلن با دانسیته پایین، پلی‌پروپیلن و پلی‌استایرن در تماس با مشابه‌های غذایی با قطبیت بیشتر مانند آب یا اسید استیک ۳٪ باشد، سرعت مهاجرت بسیار بالا است. بنابراین اغلب این پلیمرها برای مواد غذایی چرب و مشابه‌های چربی، مانند روغن زیتون، اتانول ۹۵٪ یا ایزواکتان به کار می‌رود. علاوه بر این، اگر مشابه غذایی خودش کشش بالایی به پلیمر داشته باشد تمایل خواهد داشت شدیداً به وسیله پلیمر جذب شود. جذب سطحی حلال‌های آلی سبب تورم در ماتریکس پلیمر می‌شود، در نتیجه سبب افزایش فاصله‌ی بین مولکول‌ها و تسهیل شدن مهاجرت افزودنی‌هاست. شباهت تأثیر جذب غذاهای واقعی و مشابه‌های غذایی به ماتریکس پلیمر هنوز مشخص نیست؛ اما بسیار مهم است. اثر جذب روغن روی مهاجرت در پلی‌پروپیلن یافت شد، اما در پلی‌اتیلن با دانسیته پایین بی‌نتیجه بود (شکل ۲)(۴).

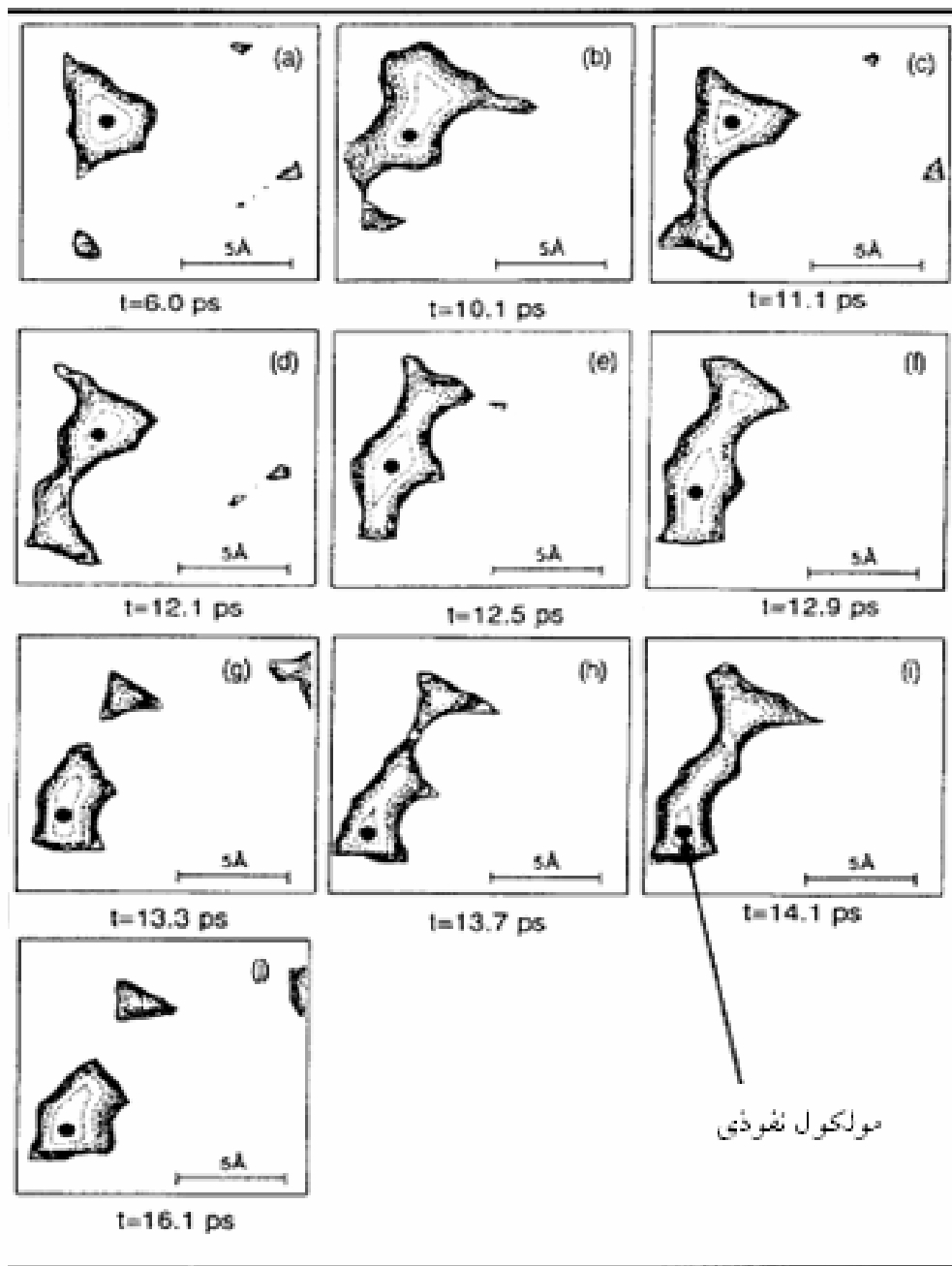
جدول ۲- پلیمرهای رایج استفاده شده در بسته‌های مواد غذایی به همراه دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) آن‌ها و مثال‌هایی از مواد مهاجر و کاربردهای غذایی (۴)

پلیمر	T_g	مواد مهاجر ممکن	کاربردهای غذایی
LDPE	-۲۰	آنتی‌اکسیدان‌ها ^۲ ، رنگ‌ها، روان‌کننده‌ها	فیلم، درپوش، بطری فشرده
HDPE	-۲۰	مشابه LDPE	بطری‌ها، درب بطری، لثاف بسته‌بندی غلّه
PP	+۵	آنتی‌اکسیدان، رنگ، جاذب‌های UV	لثافه آب نبات، جعبه کوچک غذاهای آماده، درپوش‌ها، بسته مارگارین
PS	+۹۰ تا ۱۰۰	استایرن، جاذب UV	گوشت، ظروف، غذاهای آماده، بطری‌ها
PVC	+۸۰	استایلایزر ^۳ ، نرم‌کننده، وینیل کلراید	فیلم گوشت و پنیر
PC (پلی-کربنات ^۴)	۱۴۹	بیسفنول A ^۵ ، امولسیفایر ^۶ ، آنتی‌اکسیدان	بطری، پوشش‌ها، سینی‌های دارای توان پخت

- 2- Polycarbonate
- 3- Anty oxidant
- 4- Stabilizers
- 5- Bisphenol
- 6- Emulsifier

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی

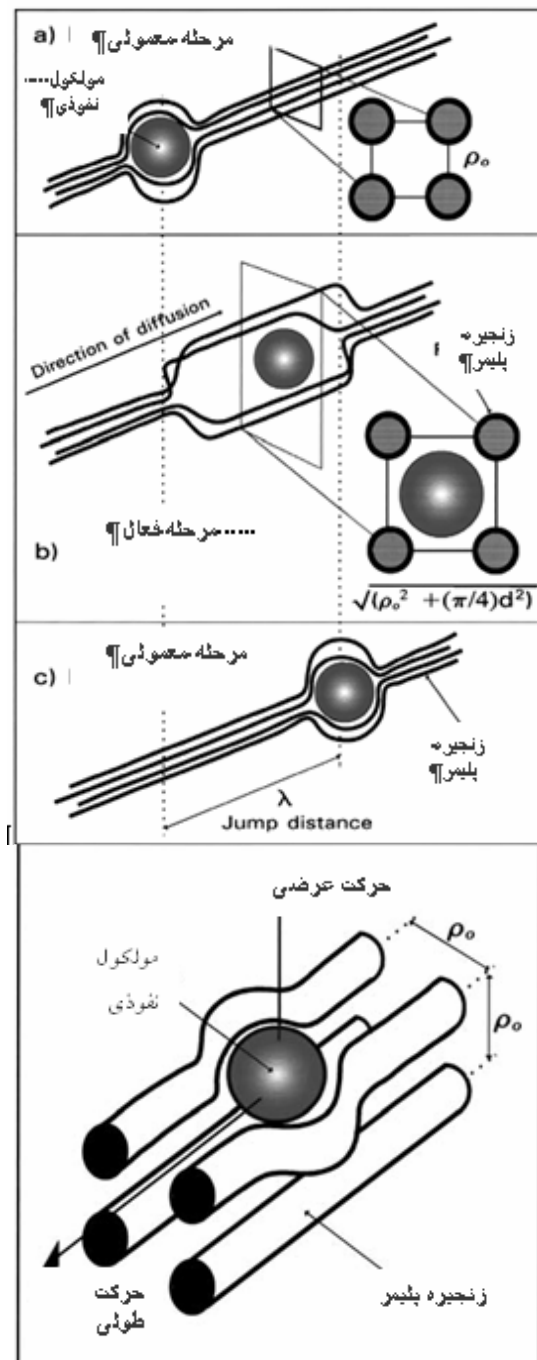
1- Thermodynamic



شکل ۱- مراحل حرکت ماده مهاجر در پلیمر شیشه‌ای (۸)

افزودنی‌های پلیمری می‌شود. از جمله محصولات رادیولوزیزی^۲: ۱ و ۳ دی-ترت بوتیل بنزن^۳ و ۲ و ۴ دی-ترت-بوتیل-فنل^۴. هر دو محصول، ترکیبی از افزودنی‌های پلیمری پلی‌اولفین^۵ می‌باشند. شکل و فرم رادیولوزیز جهت ارزیابی تیمار تابش روی پلیمر اهمیت دارد. مشکل اصلی پلیمرهای تابش یافته، تشکیل محصولات فرار است که بر روی خواص حسی مواد بسته‌بندی تأثیر می‌گذارد. با استفاده از روش آزمون مهاجرت و با توجه به مقررات اتحادیه اروپا، مواد فرار شناسایی نشد، بنابراین مهاجرت کلی با افزایش دوز^۶ تابش بدون تغییر است. با روش جزء به جزء مس اسپکتروفتومتر^۷ شناسایی مواد فراری که غیر ممکن بود امکان پذیر شد. محصولات رادیولوزیز فرار ناخالصی پلیمرها محسوب می‌شوند(۵).

در این زمینه، گولاس^۸ و کانتامیناس^۹ (۱۹۹۵)، اثر اشعه گاما^{۱۱} با دوزهای ۹ و ۴ کیلوگری را روی فیلم پلی‌وینیل کلراید دارای ۲۸/۳٪ دی اکتیل آدیپات^{۱۱} که برای بسته‌بندی روغن زیتون استفاده شده بود، مورد بررسی قرار دادند. نتایج نهایی اینکه دوز کمتر از ۹ کیلوگری اثری بر مهاجرت این نرم‌کننده نداشت. مهاجرت اکتیل آدیپات به درون روغن زیتون به زمان وابسته بود و بعد از ۴۷ ساعت تماس بسته با روغن رخ داد و مقدارش ۳۰۲/۸ میلی‌گرم / لیتر بود که از مقدار جهانی (۶۰ میلی‌گرم / لیتر) تعیین شده، بالاتر بود(۳). در این راستا، همچنین، زیگورا^{۱۲} و همکارانش (۲۰۱۱) نیز، به هدف بررسی اثر اشعه



شکل ۲- مراحل حرکت ماده مهاجر در پلیمر لاستیکی (۸)

۸- یافته‌ها

۸-۱- تأثیر فرآیند بر میزان مهاجرت نرم‌کننده‌ها

تابش روی پلیمرها سبب تشکیل رادیکال‌ها^۱ و یون‌های آزاد، تغییر در اتصالات عرضی پلیمری و همچنین تخریب

1- Radical

- 2- Radiolysis
- 3- Di-tert-butylbenzene
- 4- Di-tert-butyl-phenol
- 5- Polyolfin
- 6- Dose
- 7- Spectrophotometer
- 8- Goulas
- 9- Kontominas
- 10- Gamma radiation
- 11 - Oedipus
- 12- Zygoura

در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. به منظور مطالعه اثر محتوای چربی در مهاجرت دی فنیل بوتادین، مقدار متفاوتی از چربی گوشت به نمونه‌های گوشت افزوده و محتوای چربی بیشتر می‌شود. ضریب انتشار همچنین بر اساس مدل ریاضیات بر پایه قانون دوم فیکس^{۱۰} محاسبه شد (۱۰).

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$$

که θ غلظت ماده نفوذکننده می‌باشد، t زمان و D ثابت نفوذ می‌باشد.

فیلم پلیمری LDPE و نرم‌کننده دی فنیل بوتادین و نمونه‌ها: جوجه و سایر مواد گوشتی با افزودن چربی ۰ و ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ و ۵۰٪ نگهداری: در دمای ۵ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد، محلول استاندارد: اتانول، استونیتربیل^{۱۱} و هگزان^{۱۲} (آلمان) و دی فنیل بوتادین با خلوص ۹۸٪ مواد و شرایط این تحقیق بودند. نتایج سطح مهاجرت به هدف مقایسه، با در نظر گرفتن ناحیه تماس بسته و ماده غذایی ۴۹۱/۶ میکروگرم/دسی مترمربع بود. سطح مهاجرت در محصولات گوشتی متفاوت در طول چندین روز مطالعه شد و همانند تحقیق ذکر شده در بالا، محتوای چربی و دمای ذخیره‌سازی بیشترین تأثیر را داشتند (۷).

۹- نتیجه گیری

در مجموع فیلم‌های منبسط شدنی PVC و پلی وینیلیدن کلراید^{۱۳} PVDC و پلی اتیلن^{۱۴} PE نسبت به سایر پلاستیک‌ها به عنوان پوشش مواد غذایی هم در سطوح صنعتی و هم خانگی پرکاربردترین هستند. نرم‌کننده‌های کاربردی این فیلم‌ها آدیپات‌ها، سیترات‌ها و فتالات‌ها هستند. در دسته‌بندی نرم‌کننده‌ها، استرهای با ماهیت لیپوفیلیک به درون روغن‌ها یا ترکیبات چرب مواد غذایی مهاجرت می‌کنند. اثرات مضر بسیاری از نرم‌کننده‌ها بر

یونیزاسیون^۱ روی میزان مهاجرت نرم‌کننده‌های افزوده شده به پلی وینیل کلراید به مشابه غذایی خاص اتحادیه اروپا (آب مقطر، اسید استیک ۳٪ و اتانول ۱۰٪)، پلی وینیل کلراید را تحت اثر یونیزاسیون با منع کبالت^۲ ۶۰ قرار دادند و روش تحلیلی را بر اساس کروماتوگرافی^۳ گازی انجام دادند و همچنین اثر این تابش را روی فیلم ساران^۴ و مهاجرت استیل تری بوتیل سیترات^۵ (ATBC) در مشابه غذایی خاص اتحادیه اروپا نیز بررسی کردند (۱۴ و ۱۵). در مطالعه‌ای دیگر که اثر حرارت ماکروویو را روی مهاجرت دی اکتیل آدیپات و استیل تری بوتیل سیترات از PVC و فیلم ساران به گوشت چرخ کرده بررسی کردند به این نتیجه رسیدند که مهاجرت^۶ تری بوتیل سیترات ATBC تابع زمان و محتوای چربی است. مهاجرت ATBC به گوشت بعد از حرارت ۴ دقیقه و محتوای چربی بالا (۵۵٪) نمونه گوشت به میزانی بالا بود که نشان‌دهنده از دست دادن ۲۱/۵٪ نرم‌کننده ATBC از فیلم ساران به نمونه‌های گوشت بوده است (۲).

هلت و ریلی^۷ میزان مهاجرت تری بوتیل سیترات ATBC به مرغ در طول حرارت ماکروویو را بعد از ۸ دقیقه پخت محاسبه کردند و مقدار به دست آمده بسیار بیشتر از مقدار مهاجرت به گوشت با درصد چربی ۵۵٪ و حرارت ۴ دقیقه با تمام توان ماکروویو بود و نتیجه اینکه علاوه بر میزان چربی، زمان حرارت نیز بسیار مؤثر است (۹).

دی فنیل بوتادین^۸ (DPBD) که قبلاً به عنوان مدل مهاجرت مورد استفاده بوده در مطالعه‌ای انتخاب شد. به دلیل ثبات، پلاریتی^۹، خلوص، وزن مولکولی و مهم‌تر از همه، در دسترس بودن آن و دیگر اینکه در فیلم‌های LDPE تعریف شده است. سطح مهاجرت دی فنیل بوتادین از LDPE به انواع مختلف محصولات گوشتی (مرغ و سایر مواد گوشتی)

- 1- Ionization
- 2- Cobalt
- 3- Chromatography
- 4- Saran
- 5- Acetyl tributyl citrate
- 6- Migration
- 7- Helt and reli
- 8- Diphenyl butadiene
- 9- Polarity

سلامت انسان امروزه شناخته شده است. مشکلات سامانه غدد برون ریز، دستگاه تنفسی و امراض پوستی از عوارض مصرف نرم‌کننده‌هاست. از این بین، فتالات‌ها پس از ممنوع شدن استفاده‌ی آن‌ها، در پلاستیک‌های تولید شده یافت نمی‌شوند و آدیپات‌ها نیز از نظر کمیت استفاده از آن‌ها کاهش یافتند و سیترات‌هایی مانند استیل تری بوتیل سیترات اساساً به کار گرفته می‌شوند. با این حال، مهاجرت بسیاری از نرم‌کننده‌ها مثل دی اتیل هگزیل آدیپات در فیلم‌هایی که به مدت طولانی در بازار مانده‌اند، مقادیر بالایی از مهاجرت را در تماس با غذاهای لیپوفیلیک، شامل شدند. جهت اطمینان برای اینکه استفاده‌ی آن‌ها ایمن خواهد بود، درخواست برچسب‌زنی آشکار فیلم‌های نرم‌کننده شده حتمی شد و همچنین اینکه باید در موارد خطر، تنش ایجاد شود و اظهار نمایند که استفاده از محصول، غیرقابل توصیه است.

در فرآیند اشعه‌دهی اگر سایر معیارهای بسته‌بندی لحاظ شده باشد، تأثیر معنی‌داری روی مهاجرت نخواهد داشت. توصیه می‌شود که برای بسته‌بندی آب‌میوه‌ها در فرآیند اشعه‌دهی از PS استفاده گردد. در مورد مهاجرت، نگرانی عمده‌ای در مورد فرآیند مایکروویو وجود دارد که با پیشرفت فناوری، این مشکل در حال رفع شدن است. در مورد کاربرد اشعه یونیزه نیز با افزایش دوز مورد استفاده در صنعت غذا تا ۱۰ کیلوگری شاهد افزایش مهاجرت مواد بسته‌بندی و بد طعمی هستیم. همچنین در مورد فرآیندهای حرارتی شدید مانند اتوکلاو^۱ بایستی از بسته‌بندی‌های مناسب استفاده نمود زیرا در این مواد، سرعت مهاجرت تا ۱۰ برابر نیز مشاهده گردیده است. در نهایت بایستی قبل از تولید محصول، یک بسته‌بندی مناسب با توجه به فرآیندهای حرارتی و غیر حرارتی و خصوصیات ماده غذایی، انتخاب و تمامی آزمون‌های جذب آروما و مهاجرت نیز انجام گردد و آزمون‌های انجام شده مهاجرت، طبق اصول نوشته شده و دقیق باشد. باید تلاش کرد که موادی مانند گلیسرول را جایگزین نرم‌کننده‌های کنونی به کار رفته در فرمولاسیون^۲

مواد بسته‌بندی کرد که بی‌خطر باشند و در صورت عدم کنترل مهاجرت مواد، سلامتی مصرف‌کننده در خطر نباشد.

۱۰- منابع

1. A.L. Baner, W. Bieber, K. Figge, R. Franz and O. Piringer, Food additives and contaminants, 9, 137. 1992.
2. Badeka, A. B., Kontominas, M. G. "Effect of microwave heating on the migration of dioctyladipate and acetyltributylcitrate plasticizers from food-grade PVC and PVDC/PVC films into ground meat". Elsevir science B.V. 1998.
3. Goulas, A. E., Kontominas, M. "Effect of Y-radiation on migration of dioctyl adipate piasticizer from food grade PVC film into olive oil". Laboratory of food chemistry and technology, department of chemistry, university of Ioannina, Ioannina 45110. 1995.
4. Helmroth, E., Rinus, R., Dekker, M., Jongen, W. "Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes". Trends in food science & technology 13: 102-109. 2002.
5. Mizani, M., Sheikh, N., Ebrahimi, S. N., Gerami, A., Tavakoli, F. A. "Effect of gamma irradiation on physico-mechanical properties of spice packaging films". Radiation physics and chemistry 78: 806-809. 2009.
6. Otto, G.P., Albert L.B. Plastic packaging. Interactions with Food and pharmaceuticals. Germany and USA: 614. 2008.
7. Sanches Silva, A., Cruz Freire, J. M., Sando'n Garcí'a, R., Franz, R., Paseiro Losada, P. "Kinetic migration studies from packaging films into meat products". Meat science 77: 238-245. 2007.
8. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire. Additive migration from plastics into foods. Smithers rapra

- 1- Autoclave
- 2- Formulation

technology limited.united kingdom:
326. 2007.

9. Zygoura, P. D., Paleologos, E. K.,
Kontominas, M. G. "Migration levels
of PVC plasticisers: Effect of ionising
radiation treatment". Food chemistry
128: 106–113. 2011.

10. Zygoura, P. D., Paleologos, E. K.,
Kontominas, M. G. "Changes in the
specific migration characteristics of
packaging – food simulant
combinations caused by ionizing
Radiation: Effect of food stimulant".
radiation physics and chemistry 80:
902–910. 2011.

آدرس نویسنده

تهران- میدان صنعت - خیابان هرمزان- خیابان
پیروزان جنوبی- نیش کوچه پنجم- ساختمان
اسراء- مرکز مطالعات و پژوهش های لجستیکی.