روش‌های کروماتوگرافی برای تشخیص مهاجرت مواد از بسته‌بندی‌های پلیمری

جعفر محمدزاده میلانی [۱]، محمدنبی داودی [۲*]

تاریخ دریافت مقاله: بهمن ماه ۱۳۹۶

تاریخ پذیرش مقاله: شهریور ماه ۱۳۹۷

چکیده

اصطلاح مهاجرت، به انتشار مواد از یک محیط با غلظت بیشتر (لایه در تماس با مواد غذایی) به یک محیط با غلظت کمتر (معمولاً در سطح مواد غذایی) اشاره دارد. انتشار مواد شیمیایی از پلیمرها، یک فرایند بسیار پیچیده است که به چندین شاخص وابسته می‌باشد، این شاخص‌ها عبارتند از: غلظت مواد در فیلم بسته‌بندی و ماده غذایی، ماهیت غذا، دما، و مدّت زمان تماس. زمانی که یک پلاستیک در معرض دمای بالای فرایند قرار می‌گیرد یا زمانی که غذا برای مدّت طولانی ذخیره می‌شود، احتمال مهاجرت مونومر ودیمرها افزایش می‌یابد. انتقال ترکیبات شیمیایی از پلاستیک به درون غذا باعث افزایش نگرانی‌ها در خصوص تأثیرات نامطلوب محصولات غذایی بر سلامت انسان شده است. نیاز به روش‌های تحلیلی مناسب برای تعیین مهاجرت از بسته‌بندی پلاستیک به مواد غذایی حس می‌شود. آژانس‌های تنظیم‌کننده روش‌های تحلیلی را برای برخی از مواد مهاجر مشخص کرده‌اند. تعدادی از روش‌های کروماتوگرافی گازی برای پلاستیسایزرهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. قدم اول در آنالیز مهاجرت آنتی‌اکسیدان، تعیین سطح آنتی‌اکسیدان‌های اولیه و ثانویه در پلاستیک است. کروماتوگرافی مایع با فشار بالا[۳] با یک آشکارساز با دیود حساس به نور[۴] برای آنالیز آنتی‌اکسیدان‌ها استفاده شده است. تعیین مونومر استایرن در مواد غذایی و شبیه‌سازهای غذایی با استفاده از روش‌های کروماتوگرافی گازی رایج است. به عنوان مثال، در یک مطالعه، یک ستون HP-FFAP برای استایرن و ستون Rtx-5 برای الیگومرها استفاده شد. این مطالعه، مروری جامع بر روش‌های کروماتوگرافی برای تشخیص مواد مهاجر از بسته‌بندی‌های پلیمر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

بسته‌بندی، پلاستیک، روش‌های کروماتوگرافی، مقـرّرات ایمنی

۱- مقدمه

اصطلاح "مهاجرت" به انتشار مواد از یک محیط با غلظت یشتر (لایه در تماس با مواد غذایی) به یک محیط با غلظت کمتر (معمولاً در سطح مواد غذایی) اشاره دارد. این فرآیند اغلب تحت تأثیر فعل و انفعالات بسته‌بندی مواد غذایی و دمای سیستم غذایی قرار می‌گیرد.

انتشار مواد شیمیایی از پلیمرها یک فرایند پیچیده و وابسته به چندین شاخص است. مانند غلظت مواد در فیلم بسته‌بندی و ماده غذایی، ماهیت غذا، دما، و بازه زمانی که تماس رخ می‌دهد. در طول فرآیند انتشار، این مواد وارد ماتریکس دیگری می‌شوند (مانند فیلم یا غذا) و غلظت آن

۱- دانشیار و عضو هیئت علمی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری(jmilany@yahoo.com).

۲- دانشجوی مقطع ارشد رشته مهندسی علوم و صنایع غذایی گرایش فنّاوری مواد دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری.

(× نویسنده مسئول:mr.mohammad.davoodi98@gmail.com)

3- High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

4- Photodiode Array Detector (PDA)

هم در غذا و هم در بسته‌بندی تغییر می‌کند. اگرچه مهاجرت ترکیبات شیمیایی به طور عمده فرایند انتشار کنترل شده است، به همان اندازه مهم است که مکانیسم انتقال و واکنش‌های شیمیایی را در نظر بگیرید. درجه هم زدن حلال، ضرایب تفکیک حلال، جذب آب حلال و انتشار وابسته به غلظت نقش کلیدی را در فرایند انتشار ایفا می‌کنند. برای مثال، در غذاهای مایع، ویسکوز[1] یا جامد، انتشار ممکن است از لحظه ارتباط بین پلاستیک و مواد غذایی تغییر کند که در هر کدام از این موارد متفاوت خواهد بود. فرایند انتشار می‌تواند به چهار مرحله عمده تقسیم شود: ۱- انتشار ترکیبات شیمیایی از طریق پلیمرها، ۲- دفع مولکول‌های منتشر شده از سطح پلیمر، ۳- جذب ترکیبات در حد فاصل پلاستیک و غذا، ۴- تخلیه ترکیبات در غذا. فرایند انتشار جرم معمولاً از قانون فیک لاو[2] پیروی می‌کند. حالت ثابت فرایند انتشار نشان می‌دهد که تغییر غلظت در طول زمان وجود ندارد. با این حال، بیشتر فعل و انفعالات بین بسته‌بندی و ماده غذایی به وسیله شرایط ناپایدار تحت تأثیر قرار می‌گیرد. زمانی که یک پلاستیک در معرض دماهای بالای فرایند قرار می‌گیرد یا زمانی که ماده غذایی برای مدّت طولانی ذخیره می‌شود احتمال مهاجرت مونومر و دیمرها افزایش می‌یابد. انتقال ترکیبات شیمیایی از پلاستیک به درون ماده غذایی باعث افزایش نگرانی‌ها در خصوص تأثیرات نامطلوب ناشی از این مهاجرت بر سلامت انسان شده است. بیشتر کارهای اولیه در این زمینه، در دهه ۱۹۸۰ انجام شد، زمانی که بسته‌بندی‌های قابل استفاده در مایکروویو بخصوص برای چسب‌هایی که در بسته‌بندی‌ها استفاده می‌شد و فویل‌های ساسپتور[3] (فویل‌هایی که قابلیت جذب الکترومغناطیس را افزایش می‌دهد) توسعه یافته برای اولین بار در توسعه کاربردهای مصرفی مورد استفاده قرار گرفت. ساسپتور یک پلی‌اتیلن تری فتالاتی نازک متالیزه شده است[4] (PTE)که امواج الکترومغناطیسی مثل مایکروویو[5](MW) را جذب، انرژی دریافتی را به حرارت تبدیل و از طریق هدایت به محصول غذایی منتقل می‌نماید و در نتیجه، مناطقی با دمای بالا در سطح محصول ایجاد می‌کند. این مواد بسته‌بندی، مخصوص مایکروویو، گسترش غذاهایی از قبیل ذرّت بو داده قابل مایکروویو و همچنین آزمون‌های مورد نیاز این مواد بسته‌بندی را تحت شرایطی که برای صنعت غذا کاملاً جدید تلقی می‌شوند اصلاح کردند.

مهاجرت کلی OM[6] نشان‌دهنده مقدار کل مواد غیرفرّار منتقل شده از تماس پلاستیک و مواد غذایی به داخل ماده غذایی است (ED 10/2011). دستورالعمل اتحادیه اروپا 10/2011 مهاجرت کلی را به $10mg/dm^2$ در محل تماس یا 60mg/kg در شبیه‌سازها یا مواد غذایی (برای پلاستیک‌ها) محدود می‌کند.

مهاجرت کلی از تمام مواد شیمیایی که ممکن است در معرض حرارت یا نوع دیگری از استرس‌های فیزیکی قرار بگیرند، به‌وسیله یک روش ساده وزن‌سنجی تعیین می‌شود. در این فرایند، پس از تبخیر شبیه‌ساز فرّار مثل الکل، باقی مانده توزین می‌شود یا میزان جرم از دست رفته نمونه‌های پلاستیک قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض تنش به منظور تعیین میزان OM اندازه‌گیری می‌شود.

چند آزمایش استاندارد برای مهاجرت کلی توسط دستورالعمل اتحادیه اروپا 10/2011 پیشنهاد شده است. مهاجرت خاص[7](SM) مقدار یک ترکیب خاص است که از تماس پلاستیک- غذا به داخل غذا یا شبیه‌ساز مهاجرت کرده است. با استفاده از شبیه‌سازها یک محدودیت مهاجرت برای تمام موادی که پتانسیل مهاجرت دارند، به منظور تطابق آزمون‌ها تعیین شده است[8] (SML). مفهوم دیگر SML(T) است که نشان‌دهنده تمام مواد یا اجزا از نظر SML در مواد غذایی یا شبیه‌سازهای غذایی است.

1- Viscous
2- Fick Low
3- Susceptor
4- Polyethylene Terephthalate

5- Microwave
6- Overall Migration
7- Specific Migration
8- Specific Migration Limit

اگرچه چندین آزمایش پیشنهاد شده؛ اما بیشتر عوارض مربوط به ماهیت فعل‌وانفعالات شبیه‌ساز- بسته‌بندی می‌باشد. مواد بسته‌بندی جاذب، یک مشکل خاص برای آزمایش دقیق OM یا SM ایجاد می‌کند. برای مثال شبیه‌سازهای روغنی به‌وسیله ساسپتورهای مقوایی جذب می‌شوند.

جدول ۱- شرایط آزمایش استاندارد برای مهاجرت کلی (EU 10/2011)

شرایط تماس با مواد غذایی موردنظر	زمان و دمای تماس شبیه‌سازی شده
غذا در شرایط منجمد و یخ‌زده	۱۰ روز در $20^{\circ}C$
ذخیره‌سازی بلند مدّت در دمای اتاق یا کمتر از آن، از جمله ۱۵ دقیقه حرارت دادن تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد یا ۷۰ درجه سانتی‌گراد تا ۲ ساعت	۱۰ روز در $40^{\circ}C$
هر غذای گرم تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲ ساعت و یا ۱۰۰ درجه برای ۱۵ دقیقه و نه به دنبال نگهداری طولانی مدّت در دمای اتاق یا یخچال	۲ ساعت در $70^{\circ}C$
کاربرد دمای بالای C ۱۰۰ برای همه شبیه‌سازهای غذاها	۱ ساعت در $100^{\circ}C$
کاربرد دمای بالای ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد	۲ ساعت در $100^{\circ}C$ در برگشت یا از سوی دیگر ۱ ساعت در $121^{\circ}C$
هر گونه شرایط مواد غذایی تماسی با شبیه‌سازهای غذایی A، B یا C در دمای بالای ۴۰ درجه سانتی‌گراد	۴ ساعت در $100^{\circ}C$ در برگشت (رفلکس)
کاربرد دمای بالا با غذای بیش از حد چرب در شرایط گرم کردن تا $121^{\circ}C$	۲ ساعت در $175^{\circ}C$

۲- روش‌های کروماتوگرافی برای تشخیص مهاجرت مواد از بسته‌بندی‌های پلیمری

نیاز به روش‌های تحلیلی مناسب برای تعیین مهاجرت از بسته‌بندی پلاستیک به مواد غذایی حس می‌شود. آژانس‌های تنظیم‌کننده روش‌های تحلیلی را برای برخی، اما نه همهٔ مواد مهاجر مشخص کرده‌اند. چند SML را می‌توان در اصلاحات کمیسیون (EU)10/2011 و اصلاحات مندرج در دستورالعمل2002/72/EC دریافت که مونومرها و ترکیبات پلاستیک را پوشش می‌دهد. با این حال، هیچ روش خاصی برای تعیین محدوده مهاجرت برخی ترکیبات وجود ندارد. همیشه اعتبارسنجی و تایید روش‌های تحلیلی، برای اطمینان از دقّت و صحت نتایج تجربی ضروری است. چهار روش برای اعتبارسنجی روش تجربی مورد استفاده قرار می‌گیرد: ۱- پروتکل اعتبارسنجی تک آزمایشگاهی "کامل[1]"، ۲- اعتبارسنجی تک آزمایشگاهی "سطح استاندارد[2]"، ۳- اعتبارسنجی تک آزمایشگاهی "سطح پایه" ۴- "تایید روش". سه روش اول برای مواردی هستند که در تماس با مواد غذایی و ترکیبات سنتیک[3] قابل استفاده‌اند.

اعتبارسنجی کامل به وسیله تجزیه و تحلیل کامل و مشخص کردن شاخص‌های تجربی و عملکرد سامانه برای یک روش جدید انجام می‌شود. "سطح استاندارد" حداقل نیاز به تعیین معیارهای عدم مطابقت با تجزیه و تحلیل مواد را در سامانه‌های در تماس با مواد غذایی نشان می‌دهد. "سطح پایه"، نقطه شروع است که باید به بهبود و روزرسانی روش‌های آزمایش انجام شود تا نشان دهد که این روش می‌تواند تحت مجموعه‌ای از شرایط استاندارد مورد تایید قرار گیرد. "تایید روش" به تجزیه و تحلیل مطابق با شاخص‌های متنی اشاره می‌کند که در روش اعتبارسنجی قبلاً مشخص شده می‌باشند.

مدل‌های ریاضی اغلب برای پیش‌بینی مهاجرت مولکول‌هایی با وزن مولکولی کم از بسته‌بندی پلاستیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند که ممکن است برای مواد با اطّلاعات مهاجرتی مناسب باشند. با این حال، این مدل‌ها با خواص و رفتار پلیمری مختلف، به ویژه از نظر مهاجرت از مواد پلیمری جدید بدون خواص شناخته شده و مشخص، مطابق نیستند. بنابراین تعیین تجربی از

1- Full Single Laboratory Validation Protocol
2- Standard Level of Single Laboratory Validation
3- Synthetic

ترکیبات مهاجر باید انجام شود تا صحت نتایج مهاجرت پیش‌بینی شده توسط مدل‌های ریاضی توسعه یافته را بتوان بررسی کرد. بخش ذیل(۲-۱) بر روش‌های کروماتوگرافی برای تعیین مهاجرت در مدل‌های غذا و مواد غذایی و مدل‌های پیش‌بینی رفتارهای مهاجرت تمرکز خواهد کرد.

۲-۱- روش‌های تشخیص پلاستیسایزرها[1]

تعدادی از روش‌های کروماتوگرافی گازی برای پلاستیسایزرهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. محققان کانو[2] و دیگران در سال (۲۰۰۲) برای استخراج آدیاباتیک از فیلم PVC از یک کروماتوگرافی گازی موبینه (فاز ثابت) و از هیدروژن به عنوان گاز حامل استفاده نمودند که به یک دتکتور شعله‌ای یونی[3] (FID) مجهّز شده بود. یک روش مشابه[4] GC برای تجزیه و تحلیل[5] ESBO و[6] DEHA در واشرهای PVC برای درب‌های شیشه‌ای و مقدار DEHS[10]،DEHA،DIDP[9]،DINP[8]،DEHP[7]،ESBO و[11] ATBC در طیف وسیعی از مواد غذایی چرب استفاده شد. مهاجرت پلاستیسایزرهای استخراج شده از رزین‌های درب بطری تحت شرایط معینی را با استفاده از یک ستون HP-5 و با استفاده از گرادیان حرارتی از ۱۵۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. طیف سنجی جرمی چهارگانه[12](MS) (آنالیز جرمی چهارگانه QMS یک نوع تحلیل‌گر جرمی است که در طیف‌سنجی جرم مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین به عنوان یک طیف‌سنج جرمی چهاربعدی، یک فیلتر جرم چهارگانه یا طیف‌سنج جرمی چهارگانه شناخته شده است) برای تجزیه و تحلیل ترکیبات و پلاستیک‌ها در نمونه‌های غذا مورد استفاده قرار گرفت. لئوووونگ[13] (۱۹۹۶) مهاجرت DHA، HOA وHAD از فیلم چسبیده به غذاهای چرب را با استفاده از GC با ستون موبینهDB-5 و گاز هلیوم به عنوان فاز حامل و یک آشکارساز تله یونی تعیین کرد.

قبلاً از تجزیه و تحلیل، با نفوذ یک ژل (Biobeads SX3) برای تمیز کردن ستون کروماتوگرافی از عصاره غذا استفاده شد. محققان[14] ،[15] DOA و[16] ATBC در روغن زیتون و آب را با استفاده از[17] GC / FID با ستون آلومینا پر شده با ۱۰٪، SE-30 تجزیه و تحلیل کردند. یک روش مشابه توسط محققان[18](۲۰۰۰)[۶] برای تعیین مهاجرت DEHA از PVC به پنیر استفاده شد. سایر محققان از روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا(HPLC)، طیف‌سنجی جرمی کروماتوگرافی مایع فوق‌العاده عملکردی(UPLC-MS) و کروماتوگرافی مایع/ طیف-سنجی جرم دو طرفه(LC / MS / MS) برای تشخیص[19] استفاده کرده‌اند. محققان[۱۷] (۲۰۱۰)؛ سطوح فتالات را در روغن پخت‌وپز و آب‌معدنی با استفاده از ستونC18 به عنوان فاز ثابت و استونیتریل[20]/آب به عنوان فاز متحرک و در ۲۳۰ نانومتر تعیین کردند.

۲-۲- روش‌های تشخیص آنتی اکسیدان‌ها:

قدم اوّل در آنالیز مهاجرت آنتی‌اکسیدان، تعیین سطح آنتی‌اکسیدان‌های اولیه و ثانویه در پلاستیک است. استاندارد ASTM ، D6953-11 و D6042-09 به ترتیب برای تعیین غلظت آنتی‌اکسیدانی در پلیمرهای PP و PE در دسترس هستند. در روش D6953-11، نمونه PE، برای

1- Plasticizer
2- Cano JM, Mar´ın ML, S´anchez A, Hernandis V
3- Flame Ionization Detector
4- Gas Chromatography
5- Epoxidized Soybean Oil
6- Di-(2-Ethylhexyl) Adipate
7- Di-2-Ethylhexyl Phthalate
8- Diisononyl Phthalate
9- Di-Isodecyl Phthalate
10- Di-Ethylhexyl Succinate
11- Acetyl Tributyl Citrate
12- Quadruple GC–Mass Spectrometry

13- Lau and Wong (1996)
14- Badeka and Kontominas
15- Di-Octyladipate
16- Acetyltributyl citrate
17- GC/FID
18- Goulas AE, Anifantaki KI, Kolioulis DG, Kontominas MG
19- Phthalates
20- Acetonitrile

استخراج آنتی‌اکسیدان‌ها در ایزوپروپانول[1] و یا سیکلوهگزان[۲۰][2]، به ذرّاتی با اندازه ۰/۵ یا ۱ میلی‌متر خورد و به دنبال آن از ستون C-8 یا C-18 فاز معکوس کروماتوگرافی مایع و دتکتور[3] UV استفاده شد. غلظت با یک منحنی کالیبراسیون خارجی با استفاده از کروماتوگرافی معکوس مجهّز به یک ستون C-8 یا C-18 و یک آشکارساز UV تعریف می‌شود. شرایط ابتدایی و نهایی فاز متحرک به ترتیب ۶۰٪ است و نیترو لبه اضافه ۴۰٪ آب و ۱۰۰٪ استونیتریل به اضافه ۰٪ آب بود. محققان[4][۲۰] در سال(۲۰۱۲)، Iraganox 1076 استخراج شده از نمونه‌های غذایی را با استفاده ازGC-MS و ستون DB-17HT تجزیه و تحلیل کردند. محققان[5] در سال(۲۰۰۱) میزان آنتی‌اکسیدان‌های استخراج شده از شبیه‌سازهای غذای چرب را به‌وسیله GC/FID و ستون SPB5 مشخص کردند. استفاده از اسپکترومتر جرمی با روش یونش الکترواسپری(ESI-MS) در ارتباط باGC-MS بررسی شد به دنبال آن SM و رابطه مهاجرت ترکیبات مولکولی با وزن بالا نسبت به مقادیر OM مورد بررسی قرار گرفته است. محققان[6] در سال(۲۰۱۱) از روش[7] SPME برای استخراج آنتی‌اکسیدان‌ها از شبیه‌سازهای غذایی قبل از تجزیه و تحلیل GC-MS با ستون دیوار اندود CP-SIL8(WCOT) و هلیوم به عنوان یک گاز حامل استفاده کردند. محدوده اسکنجرمدر ۳۵ تا ۴۰۰ (m/z) تنظیم شده است. برای مطالعه ESI-MS، نیتروژن به عنوان گاز انفجاری استفاده شد و هلیوم به عنوان گاز محرک به کار برده شد. محققان[8] [۲۲](۲۰۱۲)، از روش GC-MS مجهّز به اسپکتوفوتومتر جرمی چهارگانه در حالت SIM برای سنجش کیفی آنتی‌اکسیدان‌ها(Irganox 1076 and Irgafos 168) استفاده کردند.

کروماتوگرافی مایع با فشار بالا HPLC یک آشکارساز PDA،(HPLC-DAD) برای آنالیز آنتی‌اکسیدان‌ها استفاده شده است[۲۳] .

۲-۳- تجزیه و تحلیل مونومرها و اولیگومرها

تعیین مونومر استایرن در مواد غذایی و شبیه‌سازهای غذایی با استفاده از روش‌های GC رایج است. به عنوان مثال، در یک مطالعه یک ستون HP-FFAP برای استایرن و ستون Rtx-5 برای الیگومرها استفاده شد. مطالعه دیگری توسط محققان[9] [۲۴] در سال(۱۹۹۵) با GC-FI ، و یک ستون BP-1 انجام گرفت که دمای آون ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بود و تزریق در حالت سرد در ستون انجام گرفت، در حالی که یک ستون HP-5 در دمای پایین آون (از ۵۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد)، برای اندازه‌گیری استایرن پس از استخراج SPME انجام گرفت.

محققان [10] در سال (۱۹۹۸) ، مهاجرت استایرن را با استفاده از HPLC با حسگر(UV ۲۴۵نانومتر) با ستون-RP 18 انجام دادند، در حالی که محققان در سال(۲۰۰۹) ستون دیگری را که با ذرّات ۶ میکرومتری زورباکس[11] پر شده بود، استفاده کردند. الیگومرهایPET، در روغن زیتون و ایزواکتان[12] به‌وسیله GC-MS با [13] SIM و HPLC-UV تعیین شد[۲۷] .

۲-٤- روش‌های تشخیص تثبیت‌کننده‌های نور

Chimassorb 81، یک تثبیت‌کننده UV، به‌وسیله GC-MS تجزیه و تحلیل شد[۲۵ و ۲۸]. در سال(۲۰۰۳) محقق[14]، از روش HPLC-UV با ستون Hypersil ODS استفاده کرد. استفاده از روش‌های دیگر مثل UPLC-UV-visible(UV/Vis) توسط نیگرال کال[15] در سال(۲۰۱۰) و

1- Isopropano
2- Cyclohexane
3- UV Detector
4- Beldi
5- Garde
6- Alin and Hakkarainen
7- Solid-Phase Microextraction
8- Reinas
9- Grashaw and Vandenburg
10- Tawfik and Huyghebaert
11- Zorbax
12- Iso-Octane
13- Selective ion Monitoring
14- Fernandez
15- Noguerol-Cal

HPLC-DAD توسط گائو[1] در سال (۲۰۱۱) نیز گزارش شده است. برای تجزیه و تحلیلChimassorb 944 و Tinuvin UPLC،770 به پمپ gradient و تزریق اتوماتیک مجهّز شده است.

۲-۵- روش‌های تشخیص استابیلایزرگرما[2]

روغن سویا اپوکساید شده(ESBO) یک پلاستیسازر معمولی و تثبیت‌کننده‌ای است که در تولید واشرهای درب شیشه‌ای و بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شود. ESBO در محصولات غذایی می‌تواند توسط فاز معکوس LC-ESI-MS MS / تعیین شود. محققان[3] (۲۰۰۶) از GC-FID و GC-MS برای تعیین ESBO در غذاهای چرب استفاده کردند. برای اکثر غذاهایی که اجزای آن‌ها تعامل نداشته باشند،GC-FID قابل پذیرش است؛ در غیر این صورت روشGC-MS مناسب‌تر است .

۳- قانون‌گذاری

طی چند دهه گذشته، محققان و سازمان‌های نظارتی در مورد حفاظت مصرف‌کنندگان از احتمال مسمومیت غذایی ناشی از مهاجرت ترکیبات از سطح تماس مواد پلاستیکی با مواد غذایی، احساس خطر می‌کنند. از این‌رو، بسیاری از کشورها قوانین و مقرّرات مربوط به این مواد را تنظیم کرده‌اند و محدودیت‌هایی را نسبت به این مواد مهاجرت‌پذیر را مشخص کرده‌اند. بنابراین، رویکردهای مختلف از کشورهای مختلف را می‌توان در این باره در نظر گرفت. این بخش برآمده از چارچوب کلی و جنبه‌های قانونی کشورهای مختلف است.

۳-۱- قانون‌گذاری در اتحادیه اروپا

چارچوب اساسنامه EEC (CEC 1989)۱۰۹/۸۹ اصول اساسی را که بر اساس آن قانون فراهم می‌کند، ایجاد می‌کند. این‌ها عبارتند از: مقالاتی دربارهٔ "عدم نفوذ" مواد در تماس با مواد غذایی و "ایمنی". اصل نفوذ، این است که هر ماده، یا اجزاء آن باید به اندازه کافی پایدار باشد تا هیچ‌گونه خطرات بهداشتی، تغییرات غیرقابل پذیرش در ترکیب غذا یا اشکال در کیفیت مواد غذایی را ایجاد نکند. با این وجود، دستورالعمل 89/109/EEC به‌وسیله 1935/2004/EC لغو شد و قوانین عمومی برای برخی موضوعات جدید مربوط به مواد فعال غذایی، در مقرّرات ایمنی مورد توجّه قرار گرفت. دستورالعمل 2002/72/EC قوانین و دستورالعمل‌های اساسی مربوط به پلاستیک‌های در تماس با مواد غذایی را ایجاد می‌کند. این دستورالعمل مربوط به موادی است که فقط از پلاستیک ساخته شده است و شامل واشر پلاستیکی برای درب (۲۰۱۱/۱۰ / اتحادیه اروپا)، و پلاستیک چند لایه نیز می‌شود؛ اما در این بین چند مادهٔ دیگر را در ترکیب با پلاستیک در بر نمی‌گیرد. اخیراً، مقرّرات کمیسیون اروپا 10/2011 درباره مواد پلاستیکی و موادی که در تماس با ماده غذایی است با دستورالعمل 2002/72/EC جایگزین شده است. اصلاحات 321/2011/EU(CEC 2011a) و 1282/2011/EU(CEC 2011b) به ترتیب برای محدودیت استفاده از BPA در بطری‌های پلاستیکی نوزادان و مقرّرات مواد پلاستیکی به مقرّرات کمسیون EU10/2011(CEC 2011c) تبدیل شده‌اند.

۳-۲- قوانین[4] FDA

اداره غذا و داروی ایالات متحده آمریکا موادی را که در سطح بین‌المللی به عنوان افزودنی اضافه نمی‌شوند و ممکن است با مواد غذایی از راه بسته‌بندی یا تماس با مواد غذایی به عنوان مواد غیرمستقیم غذایی وارد شوند را در نظر می‌گیرند. FDA انواع غذاها و شرایط استفاده برای مواد غذایی را شناسایی می‌کند. با کمک مرکز ایمنی غذا و تغذیه کاربردی(CFSAN)، FDA جنبه‌های راهنمایی و نظارتی برای مواد غذایی، فراورده‌های آرایشی، داروها و غیره را فراهم می‌کند. مواد در تماس با مواد غذایی و

1- Gao
2- Heat Stabilizers
3- Biedermann-Brem
4- FDA Legislation

جنبه‌های مربوط به آن در بخش‌های ۱۷۴ تا ۱۷۸ تحت عنوان CFR (قانون مقرّرات فدرال ۲۰۱۱) شرح داده شده است. مقرّرات عمومی برای ترکیبات غیرمستقیم در مواد غذایی و آستانه تنظیم برای مواد در[1] FCM در ۲ بخش: ۱۷۴،۵ و ۱۷۴،۶ به شرح ذیل تحت عنوان ۲۱ ثبت شده است.

ترکیب غیرمستقیم مواد غذایی مورد بحث می‌تواند شامل قطعات چسب و پوشش (بخش ۱۷۵)، اجزای کاغذ و مقوا (قسمت ۱۷۶)، اجزای اصلی سطوح تماس مواد غذایی(قسمت ۱۷۷)، مواد کمکی تولیدی و ضدعفونی‌کننده‌ها (قسمت ۱۷۸) شوند. بعضی اجزاء، به عنوان بی‌خطر در طبقه[2] GRAS در نظر گرفته می‌شوند.

۳-۳- قانون گذاری در استرالیا و نیوزلند

استاندارد غذای استرالیا و نیوزیلند [3](FSANZ)، استانداردهای غذایی عمومی، ایمنی مواد غذایی و تولیدات اولیه را فراهم می‌کند. در میان این مسائل، تنها استانداردهای ۱،٤،۱ و ۱،٤،۳ به ترتیب اطّلاعاتی را مربوط به آلاینده‌ها و مواد سمّی و همچنین مواد و اجزای در تماس با ماده غذایی، فراهم می‌کند. استاندارد ۱،٤،۳ تنها اطّلاعات پایه‌ای را درباره مقادیر مواد و اجزای در تماس با مواد غذایی را فراهم می‌کند و جزئیات مواد مورد نیاز برای تولید مواد بسته‌بندی مواد غذایی را مشخص نمی‌کند. استاندارد استرالیاAS 2070-1999 درخصوص پوشش مواد پلاستیکی در تماس با مواد غذایی است. این استاندارد صنعت را راهنمایی می‌کند و مقرّرات ارائه شده توسط اتحادیه اروپا و FDA (AS 2070-1999) را دنبال می‌کند. FSANZ (2000) حدود ٦٥ غذا و نوشیدنی را در مواد مختلف مانند بسته‌بندی پلاستیکی، شیشه و کاغذ برای طیف گسترده‌ای از مواد شیمیایی مورد بررسی قرار داد.

۳-٤- قانون‌گذاری در کانادا

مسائل مربوط به ایمنی مربوط به بسته‌بندی مواد غذایی در کانادا توسط دو سازمان اداره می‌شوند: آژانس بازرسی مواد غذایی کانادا[4] (CFIA) و سازمان بهداشت کانادا. CFIA مسئول اجرای سیاست و استانداردهای بازرسی مواد غذایی است، در حالی که بخش بهداشت و محصولات غذایی[5](HPFB)، تحت نظر سازمان بهداشت کانادا ایجاد و اجرا می‌شود. دولت فدرال اسناد موجود مربوط به اقدامات و مقرّرات را اصلاح کرد و یک نسخه تلفیقی یا به روز شده که "مقرّرات تثبیت شده" را ارائه می‌دهد، فراهم کرد که توسط وزارت دادگستری دولت کانادا نگهداری می‌شود. بخش ۲۳ مقرّرات مواد غذایی و مواد دارویی (C.R.C., c. 870, 2017) مربوط به مواد بسته‌بندی مواد غذایی است. در تاریخ ۲۱ مارس ۲۰۱۳ اصلاح شده است. بخش B.23.001 به وضوح بیان می‌کند که "هیچ شخصی نباید هیچ غذایی را در بسته‌بندی که ممکن است ترکیبات تشکیل‌دهنده آن، به داخل ماده غذایی نفوذ کرده و به سلامت مصرف‌کننده مواد غذایی آسیب برساند، به فروش برساند. کروماتوگرافی مایع با فشار بالا HPFB، برای اطمینان از مناسب بودن موادی که در تماس با غذا هستند، یک "علامت بی‌اعتراض" (NOL) را ایجاد کرده است. فهرستی از پلیمرها توسط بخش ارزیابی خطرات بهداشت مواد شیمیایی (اداره غذا) تهیه شده است و NOLها برای پلیمرهای ثبت شده، صادر شده است (فهرستی از پلیمرهای قابل استفاده در بسته‌بندی، بهداشت کانادا).

با این حال، بخش B.23.003 نشان می‌دهد که به غیر از شیر، نوشیدنی‌ها را می‌توان در یک بسته‌بندیPVC فروخت که کل اکتیلتین[6] بیش از ۳ درصد از پلیمر رزین را شامل نمی‌شود و مواد غذایی که در تماس با بسته‌بندی

1- Food-Contact Materials
2- General Recognized as Safe
3- Food Standard Australia New Zealand
4- Canadian Food Inspection Agency
5- Health Products and Food Branch
6- Octyltin

قرار دارند باید کمتر از ppm ۱ از کل اکتیلین باشد (مقرّرات مواد غذایی و دارویی).

۳-۵- قانون‌گذاری در ژاپن

قوانین مربوط به ایمنی مواد غذایی در ژاپن بر اساس ۲ قانون ملّی است: "قوانین اساسی امنیت غذا[1] و قوانین بهداشت غذا(۱۹٤۷). کمسیون ایمنی مواد غذایی [2](FSC) برای ارزیابی خطر، تحت نظر قانون اساسی ایمنی مواد غذایی تأسیس شد و قوانین بهداشت مواد غذایی اساساً برای مدیریت خطر است.

قوانین عمومی برای ظروف و بسته‌بندی‌ها در سه فصل (Article 16, 17, 18) تنظیم شده‌اند. همچنین مشخصات و استانداردهای مواد غذایی زیر نظر قوانین بهداشت غذایی (Act no 233, 1947) ایجاد شده است. طبق فصل سه این قانون، بخش متفاوتی فراهم می‌شود که از این قرار است: (A) در خصوص اطّلاعات درباره ویژگی‌های عمومی و محدودیت‌ها برای وسایل، بسته‌ها و ظروف، (B) روش‌های آزمایش معمولی برای بسته‌ها و ظروف یا وسایل، مثل آزمون مهاجرت، (C) معرّف‌ها و راه‌حل آزمون، (D) مشخصات ظروف، بسته‌ها، و مواد آن‌ها از قبیل: شیشه، پلاستیک، قوطی‌های فلزی و لاستیک، (E) خصوصیات بسته‌ها و ظروف برای انواع غذا، و (F) استانداردها برای تولید لوازم، بسته‌ها و ظروف.

٤- نتیجه گیری

برای تعیین مواد شیمیایی، روش‌های سنجش مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است. در این میان، روش‌های، HPLC یا LC-MS، برای مواد نیمه‌فرّار ESI وGC برای شناسایی مواد مهاجر از پلیمرها استفاده می‌شود. به عنوان مثال، روش GC-FID فضایی ایستا یا پویا برای تعیین استایرن عالی است. به تازگی، UPLC در حال افزایش حساسیت، وضوح[3] و عملکرد بالا نسبت به HPLC است. در این پژوهش‌ها، اکثر مطالعات[4] MW، با مقدار بسیار اندکی از تخریب آنتی‌اکسیدان‌ها، با OM درگیر بوده است. مطالعات سیستماتیک بیشتر و آزمایشات اعمال حرارت معمولی ضروری است، زیرا این نوع اعمال حرارت نیاز به زمان بیشتری برای فرآوری/گرمایشMW برای استریلیزاسیون یا پاستوریزاسیون دارد. همچنین تحقیقات بیشتری برای ذخیره‌سازی در شرایط پیش‌بینی شده و نامطلوب برای درک بهتر کلی و SM از مواد شیمیایی نیاز است. چنین مطالعه سیستماتیک می‌تواند رفتار مهاجرت را در طی فرایندهای استریلیزاسیون یا پاستوریزاسیون در طی حرارت دادن معمولی و حرارت دادنMW روشن نماید.

٥- منابع

1. Bradley EL, Castle L, Jickells SM, Mountfort KA, Reada WA. (2009). **"Use of overall migration methodology to test for food-contact substances with specific migration limits".** Food Addit Contam 26(4):574–82.
2. Garc´ıa RS, Silva AS, Cooper I, Franz R, Losada PP. (2006). **"Revision of analytical strategies to evaluate migrants from food packaging materials".** Trends Food Sci Technol 17(7):354–66.
3. Bratinova S, Raffael B, Simoneau C. (2009). **"EUR 24105 EN- Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials".** JRC Scientific and Technical Reports. 1st ed. European Commissions 1–74.
4. Silva AS, Garc´ıa RS, Cooper I, Franz R, Losada PP. (2006). **"Compilation of analytical methods and guidelines for the**

1- Enactedin 2003
2- Food Safety Basic Law
3- Resolution
4- MW Studies

determination of selected model migrants from plastic packaging". Trends Food Sci Technol 17(10):535–46.

5. Cano JM, Mar´ın ML, S´anchez A, Hernandis V. (2002). **"Determination of adipate plasticizers in poly (vinyl chloride) by microwave-assisted extraction".** J Chromatogr A 963:401–9.
6. Goulas AE, Anifantaki KI, Kolioulis DG, Kontominas MG. (2000). **"Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer from food-grade polyvinyl chloride film into hard and soft cheeses".** J Dairy Sci 83:1712–8.
7. Biedermann-Brem S, Biedermann M, Fiselier K, Grob K. (2005). **"Compositional GC-FID analysis of the compounds to PVC, focusing on the gaskets of lids for glass jars".** Food Addit Contam 22(12):1274–84.
8. Fankhauser-Noti A, Grob K. (2006). **"Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation".** Trends Food Sci Technol 17:105–12.
9. Goulas AE, Zygoura P, Karatapanis A, Georgantelis D, Kontominas MG. (2007). **"Migration of di (2-ethylhexyl) adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into sweetened sesame paste (halawa tehineh): kinetic and penetration study".** Food Chem Toxicol 45(4):585–91.
10. E˘zerskis Z, Mork¯unas V, Suman M, Simoneau C. (2007). **"Analytical screening of polyadipates and other plasticisers in poly (vinyl chloride) gasket seals and in fatty food by gas chromatography–mass spectrometry".** Analytica Chimica Acta 604:29–38.
11. Wei DY, Wang ML, Guo ZY, Wang S, Li HL, Zhang HN, Gai PP. (2009). **"GC/MS method for the determination of adipate plasticizers in ham sausage and its application to kinetic and penetration studies".** J Food Sci 74 (5):C392–8.
12. Guo Z, Wang S, Wei D, Wang M, Zhang H, Gai P, Duan J. (2010). **"Development and application of a method for analysis of phthalates in ham sausages by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry".** Meat Sci 84:484–90.
13. Hirayama K, Tanaka H, Kawana K, Tani T, Nakazawa H. (2001). **"Analysis of plasticizers in cap-sealing resins for bottled foods".** Food Addit Contam 18:357–62.
14. Badeka BA, Kontominas MG. (1996). **"Effect of microwave heating on the migration of dioctyladipate and acetyltributylcitrate plasticizers from food-grade PVC and PVDC/PVC films into olive oil and water".** Z Lebensm Unters Forsch 202(4):313–7.
15. Goulas AE, Anifantaki KI, Kolioulis DG, Kontominas MG. (2000**). "Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer from food-grade polyvinyl chloride film into hard and soft cheeses".** J Dairy Sci 83:1712–8.
16. Sørensen LK. (2006). **"Determination of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry".** Rapid Commun Mass Spectrom 20:1135–43.
17. Xu Q, Yin X, Wang M, Wang H, Zhang N, Shen Y, Xu S, Zhang L, Gu Z. (2010). **"Analysis of phthalate migration from plastic**

containers to packaged cooking oil and mineral water". J Agric Food Chem 58:11311–7.

18. Simoneau C, Eede LVd, Valzacchi S. (2011). **"Identification and qualtification of the migration of chemicals from plastic baby bottles used as substitutes for polycarbonate".** Food Addit Contam: Part A 29(3):469–80.
19. Beld´ı G, Pastorelli S, Franchini F, Simoneau C. (2012). **"Time and temperature-dependent migration studies of Irganox 1076 from plastics into foods and food simulants".** Food Addit Contam 29(5):836–45.
20. Garde JA, Catala R, Gavara R, Hernandez RJ. (2001). **"Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty food simulants".** Food Addit Contam 18:750–62.
21. Alin J, Hakkarainen M. (2011). **"Microwave heating causes rapid degradation of antioxidants in polypropylene packaging, leading to greatly increased specific migration to food simulants as shown by ESI-MS and GC-MS".** J Agricult Food Chem 59(10):5418–27
22. Reinas I, Oliveira J, Pereira J, Machado F, Poc¸as MF. (2012). **"Migration of two antioxidants from packaging into a solid food and into TenaxR".** Food Control 28:333–7.
23. Dopico-Garc´ıa MS, L´opez-Vilari˜no JM, Gonz´alez-Rodr´ıguez, MV. (2003). **"Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants".** J Chromatogr A 1018:53–62.
24. Gramshaw WJ, Vandenburg JH. (1995). **"Compositional analysis of samples of thermoset polyester and migration of ethyl benzene and styrene from thermoset polyester into pork during cooking".** Food Addit Contam 12:223–34.
25. Tawfik MS, Huyghebaert A. (1998). **"Polystyrene cups and containers: styrene migration".** Food Addit Contam: Part A 15(5):592–9.
26. Jickells SM, Gramshaw JW, Castle L, Gilbert J. (1992). **"The effect of microwave energy on specific migration from food contact plastics".** Food Addit Contam 9(1):19–27.
27. Mountfort K, Kelly J, Jickells SM, Castle L. (1996). **"A critical comparison of four test methods for determining overall and specific migration from microwave susceptor packaging".** J Food Prot 59(5):534–40.
28. Monteiro M, Ner´ın C, Rubio C, Reyes FGR. (1998). **"A GC/MS method for determining UV stabilizers in polyethylene-terephthalate bottles".** J High Resolut Chromatogr 21:317–20.
29. Quinto-Fernandez EJ, Perez-Lamela C, Simal-Gandara J. (2003). **"Analytical methods for food-contact materials compounds in olive oil simulant at sub mg kg−1 level".** Food Addit Contam 20:678–83.

آدرس نویسنده

مازندران – ساری – کیلومتر ۹ جاده فرح‌آباد – دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری