

# کاربرد روش ریزاستخراج مایع - مایع پخشی در اندازه گیری میزان جذب منتول از دوغ به بطری های پلی اتیلن ترفتالات

مهدی فرهودی<sup>۱</sup>، زهرا امام جمعه<sup>۲\*</sup>، محمدرضا احسانی<sup>۳</sup> و عبدالرسول ارومیه ای<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکتری، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۲ و ۳. استاد، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۴. دانشیار پژوهشکده پلیمر و پتروشیمی ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۳/۹ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۲/۳۱)

## چکیده

یکی از واکنش‌هایی که بین ماده غذایی و ماده بسته‌بندی در تماس با هم صورت می‌گیرد جذب ترکیبات عطروطعمی از ماده غذایی به بسته‌بندی است. اهمیت مطالعه این واکنش‌ها از این نظر است که جذب ترکیبات عطروطعمی به ماده بسته‌بندی سبب کاهش شدت عطر و طعم محصول و همچنین تغییر در خواص مرزی/مکانیکی بطری‌ها می‌شود، که در نهایت به کاهش کیفیت محصول می‌انجامد. جذب منتول (عامل طعم نعنای) از دوغ به بطری PET در سه وضعیت دمایی ۴، ۲۵، و ۴۵ درجه سلسیوس بررسی شد. در این تحقیق برای استخراج منتول از بطری‌ها روش استخراج با حلال به کار برده شد و از روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی نیز برای پیش‌تقلیظ محلول استخراجی قبل از آنالیز دستگاهی استفاده شد. اندازه‌گیری کمی منتول با روش کروماتوگرافی گازی مجهز به دتکتور FID صورت گرفت. نتایج نشان داد که میزان جذب منتول تابعی از دما و زمان نگهداری است، به این ترتیب که میزان جذب منتول با گذشت زمان و افزایش دما افزایش یافت. مدل ریاضی به کار گرفته شده در پژوهش حاضر، رفتار فیزیکی را در نفوذ منتول به داخل بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات نشان داد.

## کلیدواژه‌ها

پلی‌اتیلن ترفتالات، جذب، دوغ، ریزاستخراج مایع-مایع پخشی، منتول.

ماده پلاستیکی در طول دوره نگهداری است (Ashurst, 1998). ترکیب منتول که به مثابه عامل عطروطعمی در تولید دوغ استفاده می‌شود ممکن است در دوره نگهداری در بطری‌های PET در شرایط دمایی گوناگون جذب این ماده پلاستیکی شود. این امر می‌تواند شدت عطر و طعم را در محصول نهایی کاهش دهد. برای اندازه‌گیری ترکیبات عطروطعمی جذب شده به ماده بسته‌بندی، Arora et al. (1991) جذب ترکیبات عطروطعمی به فیلم پلی‌اتیلن با دانسیته پایین را بررسی کردند. آن‌ها روش استخراج با حلال (متیلن کلراید) را برای استخراج ترکیبات عطروطعمی از بطری به کار گرفتند و در نهایت نیز از

## مقدمه

پلی‌اتیلن ترفتالات ماده‌ای برای بسته‌بندی پلاستیکی است که کاربرد فراوانی در صنایع غذایی دارد. ماهیت خنثی بودن این ترکیب از نظر شیمیایی همراه با دیگر خواص فیزیکی‌اش، این ماده را برای بسته‌بندی مواد غذایی بسیار مناسب ساخته است. اشکال استفاده از این ترکیب، که سبب ایجاد نگرانی شده، جذب ترکیبات عطروطعمی از ماده غذایی به

Email: emamj@ut.ac.ir

\* نویسنده مسئول:

موجود، میزان جذب ترکیب منتول از دوغ به داخل بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات با استفاده از تکنیکی جدید ارزیابی شد. استخراج مایع-مایع از قدیمی‌ترین روش‌های پیش‌تغلیظ و تکنیک‌های جداسازی در شیمی تجزیه است (Liu, 1996). روش استخراج مایع-مایع روش وقت‌گیری است و نیاز به مقدار زیاد حلال آلی دارد. روش استخراج فاز جامد نیاز به حلال بسیار کمتری در مقایسه با روش استخراج مایع-مایع دارد، ولی گران‌تر است. از طرفی فیبر استفاده‌شده در این روش ظریف و شکننده است و قابلیت ماندگاری بالایی ندارد (Helena, 1999). استخراج با حلال فوق بحرانی نیز تقریباً گران است (Shen, 2002). روش جدید ریزاستخراج که دارای کارایی بالایی دارد و پیش‌تغلیظ نیز در افزایش کارایی آن مؤثر است، روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی<sup>۲</sup> است (Rezaee et al., 2005).

در این بررسی از روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی، برای استخراج ترکیب منتول استفاده شد و در نهایت روش کروماتوگرافی گازی مجهز به دتکتور FID برای تعیین کمی ترکیب منتول به کار گرفته شد. به منظور بررسی تأثیر شرایط محیطی روی جذب منتول از نمونه‌های دوغ به بطری، نمونه‌ها در سه شرایط دمایی مختلف نگهداری شدند. بنابراین، مطالعه موجود تأثیر شرایط نامطلوب محیطی را بر کیفیت محصول ارزیابی می‌کند.

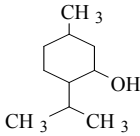
## ■ مواد و روش‌ها

### مواد

منتول به جای ترکیب عطروطعمی استفاده شد. در جدول ۱ به برخی از مشخصات این ترکیب اشاره شده است. نمونه‌های دوغ استفاده‌شده محلول مدل در کارخانه پگاه تهران تولید شدند. نمونه‌های دوغ در بطری‌های PET ۱/۵ لیتری بسته‌بندی شدند.

روش کروماتوگرافی گازی مجهز به دتکتور FID برای اندازه‌گیری کمی ترکیبات عطروطعمی استفاده کردند. Nilesen (1994) جذب ترکیبات لیمونن و مایرسین را به پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌کربنات و اثر دمای نگهداری را بر میزان جذب نیز بررسی کرد. Tawfik (1998) میزان دی-لیمونن جذب شده به بطری‌های PET را اندازه گرفت. او برای استخراج دی-لیمونن، از ایزوپروپانول استفاده کرد و برای اندازه‌گیری کمی میزان دی-لیمونن از روش تیتراسیون برومید-برومات بهره برد. Ligor et al (1999) میزان ترکیبات منتول و منتون را در محصولات غذایی و دارویی با روش ریزاستخراج فاز جامد و در پایان کروماتوگرافی گازی را اندازه گرفتند. Farhoodi et al (2011) نفوذ ترکیبات عطروطعمی از نوشیدنی پرتقالی به بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات را بررسی کردند. آن‌ها در تحقیقشان از روش ریزاستخراج فاز جامد در فضای آزاد<sup>۱</sup> همراه با کروماتوگرافی گازی برای استخراج و اندازه‌گیری ترکیبات عطروطعمی استفاده کردند. در خصوص جذب عوامل عطروطعمی به سایر ترکیبات بسته‌بندی نیز مطالعاتی صورت گرفته است. Suppakul et al (2011) نفوذ لینالول را از فیلم‌های ضد میکروبی با پایه پلی‌اتیلن مطالعه و اثر دماهای مختلف (۴، ۱۰، و ۲۵ درجه سلسیوس) را بر سرعت نفوذ ارزیابی کردند. Mauricio-Iglesias et al (۲۰۱۲) تأثیر فرایند حرارتی فشار بالا را بر جذب ۴ ترکیب عطروطعمی (۲- هگزانون، بوتانوات، اتیل هگزانونات و دی-لیمونن) به وسیله پلی‌اتیلن با دانسیته کم (LDPE) و پلی‌لاکتات (PLA) بررسی کردند. Pau Balaguer et al (2012) خواص جذبی و عبوری فیلم‌های کیتوزان و گلیادین را در برابر ترکیبات عطروطعمی اتیل کاپروات، ۱- هگزانون، ۲- نونانون، و آلفا-پینن در شرایط خشک و مرطوب مطالعه کردند. ازدست‌رفتن انتخابی منتول در مخلوط‌های پیچیده می‌تواند کاهش شدت طعم در محصول نهایی را به دنبال داشته باشد. در بررسی

جدول ۱. مشخصات ترکیب منتول استفاده‌شده

شرکت سازنده/کشور	درجه خلوص	وزن مولکولی	نقطه جوش	حلالیت در آب	ساختار شیمیایی
فلوکا / آلمان	>٪۹۵ (درجه GC)	۱۵۶/۲۷	۲۱۵/۵°C	۴۵۰-۵۰۰ (mg/l)	

حالت تتراکلرید کربن در ته ظرف جمع می‌شود. درواقع، با استفاده از این روش عمل تغلیظ صورت می‌گیرد و محلول حاوی منتول به‌میزان حدود ۵ میکرولیتر می‌رسد. فاکتور تغلیظ در این روش ۴۰ مرتبه است و منتول استخراجی مناسب برای تزریق به‌داخل دستگاه GC می‌گردد.

#### آنالیز با کروماتوگرافی گازی

یک میکرولیتر (۱ μl) از این محلول به‌دستگاه GC تزریق می‌شود. محلول استاندارد منتول نیز دقیقاً طبق شرایط مذکور به‌مثابه شاهد به‌دستگاه تزریق می‌شود. کروماتوگراف گازی Shimadzu GC 2010 مجهز به دتکتور FID برای جداسازی و تعیین منتول استفاده شد. هلیوم خالص به‌منزله گاز حامل با سرعت خطی ثابت ۳۵ سانتی‌متر بر ثانیه را به‌کار گرفته شد. دمای دریچه تزریق در ۲۵۰ درجه سلسیوس نگهداری شد. جداسازی با استفاده از یک ستون موئینه BP-5 به ابعاد ۰/۲۵×۳۰mm×۰/۲۲mm و دارای ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر انجام شد.

برنامه دمایی دستگاه به‌این ترتیب بود که ابتدا دمای ستون در ۱۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت یک دقیقه نگهداری شد و سپس از ۱۰۰ تا ۱۶۰ درجه سلسیوس با سرعت ۱۵ درجه سلسیوس در دقیقه افزایش یافت و به‌مدت یک دقیقه در ۱۶۰ درجه سلسیوس نگهداری شد. زمان کل برای یک دوره تزریق ۱۰ دقیقه بود. دمای دتکتور FID، ۳۰۰ درجه سلسیوس و سرعت گاز هیدروژن و هوا برای FID به‌ترتیب ۴۰ و ۴۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه بود.

#### تعیین سطح مؤثر جذب

هدف از این بررسی مطالعه اثر جذب منتول به

#### استخراج منتول از بطری PET

برای اندازه‌گیری میزان جذب منتول به‌داخل بطری‌های PET ابتدا عمل استخراج ترکیب منتول از بطری صورت گرفته و سپس با استفاده از روش‌های آنالیز دستگاهی میزان منتول جذب‌شده اندازه‌گیری شده است. روش استخراجی استفاده‌شده درواقع ترکیبی از روش استخراج با حلال<sup>۱</sup> (برای استخراج منتول از بطری) و روش «ریزاستخراج مایع-مایع پخشی» (برای تغلیظ ترکیب استخراجی اولیه) است (Rezaee et al., 2005). برای انجام آزمایش ابتدا برای تمیزشدن سطح بطری شست‌وشوی مقدماتی با آب مقطر صورت می‌گیرد و سپس بطری به قطعات بسیار ریز بریده می‌شود. یک گرم از سطح بریده‌شده در داخل پنج میلی‌لیتر (۵ ml) محلول استون قرار می‌گیرد و به‌مدت ۲۴ ساعت در داخل محلول استون باقی می‌ماند تا استخراج کامل صورت گیرد. در تمام این مدت در ظرف حاوی منتول کاملاً درزبندی<sup>۲</sup> شده است. سپس داخل محلول استون ۶۵ میکرولیتر محلول تتراکلرید کربن می‌ریزیم و خوب به هم می‌زنیم (به ازای هر ۱۰۰۰ میلی‌لیتر محلول استون، ۱۳ میلی‌لیتر محلول تتراکلرید کربن به‌کار می‌رود). بعد یک میلی‌لیتر (۱ ml) از مخلوط حاصل را برمی‌داریم و داخل پنج میلی‌لیتر (۵ ml) آب مقطر تزریق می‌کنیم. در این صورت حالتی کدر و ابری تشکیل می‌شود که نشان‌دهنده اختلاط‌نداشتن دو فاز موجود است. فاز کدر درواقع ذرات ریز تتراکلرید کربن هستند که به‌وسیله استون در آب پخش شده‌اند. در این حالت ذرات منتول وارد تتراکلرید کربن می‌شوند. با استفاده از عمل سانتریفوژ دو فاز را از هم جدا می‌کنیم. در این

1. Solvent Extraction
2. Seal

### تعیین مکانیسم نفوذ

رفتار نفوذی برخی از پلیمرها به وسیله فرم وابسته به غلظت قانون فیک با شرایط مرزی ثابت توصیف پذیر نیست، به خصوص زمانی که جزء نفوذکننده سبب ایجاد بادکردگی در ساختار پلیمر می شود. در این حالت رفتار نفوذ از نوع غیرفیکی<sup>۳</sup> نامیده می شود. انحراف از رفتار فیکی زمانی مشاهده می شود که جذب یا دفع جزء نفوذکننده سبب تغییر در ساختار پلیمر می شود (Fick, 1975). بنابراین، می توان گفت یکی از نکات مهم در ارزیابی روند جذب ترکیبات به ماده بسته بندی آشنایی با مکانیسم جذب این ترکیبات است. ماهیت فرایند نفوذ با استفاده از رابطه<sup>۲</sup> توصیف پذیر است (Alfrey et al., 1966):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K \cdot t^n \quad \text{(رابطه ۲)}$$

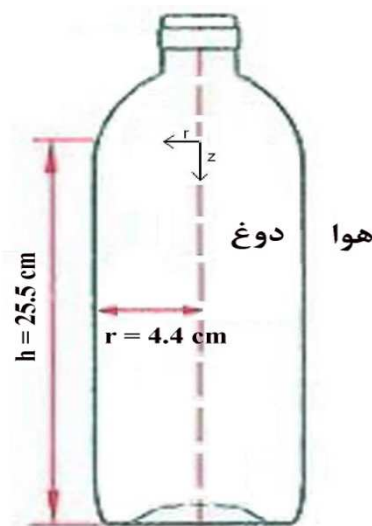
در این رابطه  $t$  زمان نفوذ،  $M_t$  غلظت منتول جذب شده به بطری پس از زمان  $t$ ،  $M_\infty$  غلظت منتول جذب شده در زمان تعادل،  $K$  مشخصه ثابت مدل و  $n$  مشخصه نمایی است که نشان دهنده نوع نفوذ است. در صورتی که مقدار  $n$  معادل  $0/5$  باشد نفوذ از نوع فیکی، در صورتی که مقدار  $n$  یک باشد نفوذ نوع دو<sup>۴</sup> و در صورتی که مقدار  $n$  عددی بین صفر و یک باشد نفوذ از نوع غیرفیکی خواهد بود.

### نتایج و بحث

عوامل مختلفی در جذب ترکیبات عطروطعمی به ماده بسته بندی مؤثر هستند که از این عوامل می توان متغیرهای مربوط به مواد بسته بندی (ترکیب شیمیایی و ساختار مولکولی ماده بسته بندی، مورفولوژی پلیمر، دمای انتقال شیشه ای پلیمر)، متغیرهای مربوط به عامل نفوذکننده (قطبیت، ساختار، غلظت) و فاکتورهای محیطی و هندسی (دما، رطوبت نسبی و ترکیب غذا) را نام برد. در میان مواد بسته بندی پلی اولفین ها به شدت لیپوفیلیک هستند و ممکن است برای بسته بندی محصولات که دارای ترکیبات

بطری های PET در حالت تماسی یک طرفه<sup>۱</sup> یعنی شرایط واقعی جذب درحین نگهداری بطری ها در انبار کارخانه ها، فروشگاه ها و نزد مصرف کننده بوده است. تماس یک طرفه با بطری با پرکردن بطری های PET از نمونه داغ حاوی منتول و نگهداری آنها در دماهای مختلف انجام شد. بنابراین، در طول دوره فرایند نفوذ منتول به بطری PET یک طرف بطری PET با دوغ در تماس بوده و سمت دیگر آن در مجاورت هوا قرار گرفته است. با توجه به اینکه در صنعت غذا همیشه بخشی از ماده بسته بندی به منزله فضای آزاد در نظر گرفته می شود تا از بادکردگی و متلاشی شدن بسته بندی در اثر تولید گاز، جلوگیری شود بنابراین، می توان سطح تماس با بطری را بخش استوانه ای شکل یعنی بخش پر بطری در نظر گرفت. برای ساده کردن مدل می توان از اثر جانبی بین دوغ و بطری PET چشم پوشی کرد و فرایند نفوذ را فقط در یک بعد و در جهت شعاع در نظر گرفت و از انتقال جرم در جهت  $Z$  صرف نظر کرد (شکل ۱). سطح تماس با بطری با توجه به اینکه شعاع بطری های مصرفی  $4/4$  cm و ارتفاع بطری تا محل پری  $25/5$  cm است؛ از رابطه ۱ به دست آمد و معادل با  $705$  cm<sup>2</sup> گزارش شد.

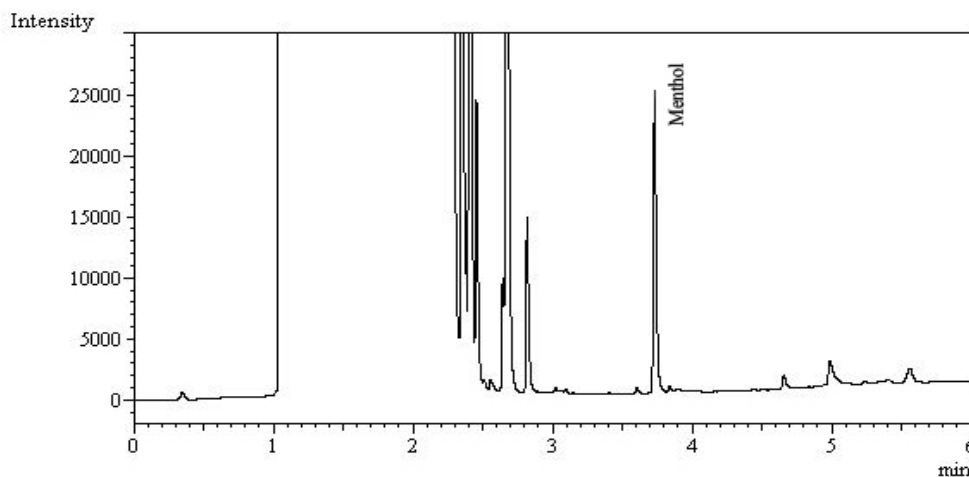
$$A_{eff} = 2\pi rh \quad \text{(رابطه ۱)}$$



شکل ۱. طرحواره بطری در تماس با دوغ و هوا

قطبی است و با توجه به قطبیت ترکیب منتول امکان جذب آن به این پلیمر وجود دارد. شکل ۲ کروماتوگرام منتول استخراج‌شده از بطری PET را نشان می‌دهد.

غیرقطبی اند نامناسب باشند (Sajilata, 2007). پلی‌استرها قطبی‌تر از پلی‌ولفین‌ها هستند؛ از این‌رو، تمایل کمتری را به ترکیبات غیرقطبی نشان خواهند داد. PET پلیمری



شکل ۲. کروماتوگرام منتول استخراجی از بطری PET

زنجیره‌های پلیمری می‌شود (نزدیک‌شدن به دمای انتقال شیشه‌ای<sup>۱</sup> پلیمر) و نفوذ بیشتر ترکیبات عطروطعمی را سبب می‌شود. Tawfik *et al.* (۱۹۹۸) نشان دادند که جذب لیمون به بطری‌های PET با افزایش دمای نگهداری محلول‌های مدل از ۴ به ۲۵ و ۴۵ درجهٔ سلسیوس افزایش می‌یابد. سرعت کمتر جذب در دمای پایین‌تر در تحقیق انجام شدهٔ مشابهی دلالت بر این دارد که فرایند نفوذ وابسته به دماست. Hotchkiss (Kwapong *et al.*, 1987) (۱۹۹۷) به این نتیجه رسید که مقادیر زیادی ترکیبات عطروطعمی که به‌وسیلهٔ مواد پلاستیکی جذب می‌شوند سبب کاهش شدت عطر و طعم و یا ایجاد پروفیل طعمی نامناسب می‌شوند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که جذب منتول تابعی از دمای ذخیره‌سازی است (شکل ۳). بعد از مدت زمان ۹ روز میزان منتول جذب‌شده به بطری PET در نمونه‌های نگهداری‌شده در دمای ۴۵ درجهٔ سلسیوس به ترتیب ۵/۵ برابر و ۱۳ برابر نمونه‌های نگهداری‌شده در دمای ۲۵ درجهٔ سلسیوس و ۴ درجهٔ سلسیوس بود. شکل ۳ نشان‌دهندهٔ شیب کمتر منحنی جذب در دمای پایین‌تر است، که این بدان معنی است

به‌طور کلی آزمایش‌های انجام‌شده نشان داده است که میزان جذب منتول از دوغ به‌داخل بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات از ۱۳/۵۲ تا ۷۰۰/۵۰ (نانوگرم به ازای هر گرم بطری PET) متغیر است (جدول ۲). نتایج برخی تحقیقات نشان داده است که میزان جذب ترکیبات عطروطعمی به‌داخل مواد بسته‌بندی به‌غلظت اولیهٔ ترکیبات عطروطعمی بستگی دارد. بررسی Tawfik *et al.* (1998) نیز بر این موضوع دلالت دارد. برخی تحقیقات دیگر دمای نگهداری بر روند جذب ترکیبات عطروطعمی را نشان می‌دهند.

در این خصوص، بررسی Nielsen (۱۹۹۴) نشان داد که جذب ترکیبات لیمون و مایرسین به بطری‌های PET و پلی‌کربنات با افزایش دمای نگهداری افزایش می‌یابد. در این بررسی بعد از یک هفته نگهداری، میزان جذب لیمون در دمای ۲۵ درجهٔ سلسیوس حدود ۷ برابر لیمون جذب‌شده در دمای ۴ درجهٔ سلسیوس بود. در بررسی دیگر وِن‌لون و همکاران (۱۹۹۷) به این نتیجه رسیدند که میزان جذب ترکیبات متانول و تولوئن به دیوارهٔ بطری‌های بر پایهٔ پلی‌استر (PET, PEN) با افزایش دما افزایش می‌یابد. آن‌ها تغییرات ساختاری ناشی از تغییرات دما را در این روند مؤثر دانستند. افزایش دما سبب حرکت آزادانهٔ

می‌یابد و به حالت تعادل نزدیک می‌شود که این موضوع سبب کاهش سرعت جذب منتول به بطری‌های PET با گذشت زمان می‌شود.

که رسیدن به حالت تعادل در دمای پایین‌تر زودتر اتفاق می‌افتد. در هر سه حالت دمایی شیب منحنی جذب بعد از حدود ۲۰ روز به صورت ناگهانی کاهش

جدول ۲. نتایج آزمایش جذب ترکیب منتول به‌داخل بطری PET در دماهای مختلف

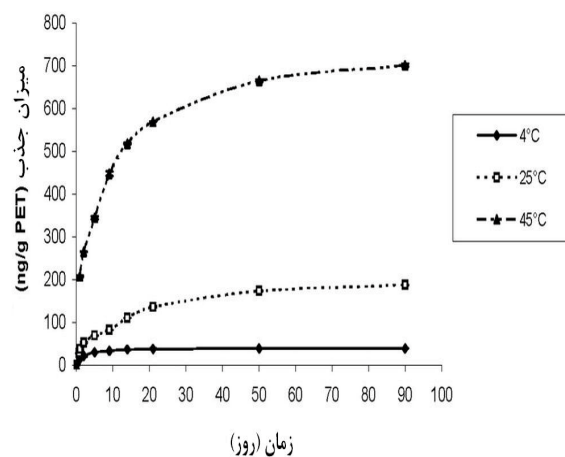
زمان (روز)	±SD میزان جذب (ng/g PET)		
	۴۵°C	۲۵°C	۴°C
۰	۰ ± ۰/۰۰	۰ ± ۰/۰۰	۰ ± ۰/۰۰
۰/۶۷	-	۲۷/۶۵ ± ۰/۲۱	-
۰/۷۵	-	۲۸/۶۰ ± ۰/۰۰	-
۱	۲۰۷/۱۵ ± ۱/۶۳	۳۷/۰۵ ± ۱/۰۶	۱۳/۵۲ ± ۰/۸۳
۲	۲۶۴/۵۰ ± ۰/۷۱	۵۲/۶۵ ± ۱/۳۴	۲۱/۱۵ ± ۰/۹۲
۵	۳۴۳/۵۰ ± ۳/۵۴	۶۸/۶۰ ± ۰/۰۰	۲۹/۱۵ ± ۰/۰۷
۹	۴۴۷/۱۰ ± ۵/۵۲	۸۲/۱۰ ± ۰/۱۴	۳۲/۹۵ ± ۰/۰۷
۱۴	۵۱۷/۲۰ ± ۱/۸۴	۱۰۰/۰۰ ± ۰/۰۰	۳۵/۷۰ ± ۰/۸۵
۲۱	۵۶۸/۹۰ ± ۰/۱۴	۱۳۶/۲۰ ± ۲/۱۲	۳۷/۹۵ ± ۰/۶۴
۵۰	۶۶۴/۷۵ ± ۳/۱۸	۱۷۳/۲۳ ± ۱/۱۰	۳۸/۲۰ ± ۰/۱۵
۹۰	۷۰۰/۵۰ ± ۳/۵۴	۱۸۶/۶۶ ± ۰/۶۴	۳۸/۲۱ ± ۰/۱۲

SD = انحراف معیار

دمایی، نتایج نشان می‌دهد که با گذشت زمان میزان مهاجرت منتول به‌داخل بطری افزایش می‌یابد. بنابراین فرایند جذب علاوه بر دما وابسته به زمان نگهداری نیز است. اطلاع از چگونگی جذب ترکیبات عطروطعمی به ماده بسته‌بندی ارزیابی دقیق‌تر این مطالعات را امکان‌پذیر می‌سازد. در این بررسی برای تعیین مکانیسم جذب از رابطه ۲ استفاده شد. میزان جذب پس از ۹۰ روز غلظت تعادل ( $M_t$ ) در نظر گرفته شد. با گرفتن لگاریتم طبیعی از دو طرف تساوی رابطه ۲ به رابطه ۳ می‌رسیم:

$$\ln \frac{M_t}{M_\infty} = \ln K + n \ln t \quad (\text{رابطه ۳})$$

با ترسیم نمودار  $\ln (M_t/M_\infty)$  نسبت به  $\ln t$  می‌توان مقادیر  $n$  و  $K$  را در دماهای ۴، ۲۵ و ۴۵ درجه سلسیوس محاسبه کرد (جدول‌های ۳ و ۴).



شکل ۳. جذب منتول به بطری PET در دماهای مختلف به‌صورت تابعی از زمان

نظر به غلظت اولیه معین از ترکیب منتول در داخل دوغ (۱۰۰ ppm) و با در نظر گرفتن هر کدام از شرایط

جدول ۳. پارامترهای مدل ریاضی تعیین نوع نفوذ

t	Mt / M $\infty$			Ln t	Ln (Mt / M $\infty$ )		
	۴°C	۲۵°C	۴۵°C		۴°C	۲۵°C	۴۵°C
۱	۰.۳۵۴	۰.۱۹۸	۰.۲۹۶	۰.۰۰۰	-۱.۰۳۹	-۱.۶۱۷	-۱.۲۱۸
۲	۰.۵۵۴	۰.۲۸۲	۰.۳۷۸	۰.۶۹۳	-۰.۵۹۱	-۱.۲۶۶	-۰.۹۷۴
۵	۰.۷۶۳	۰.۳۶۸	۰.۴۹۰	۱.۶۰۹	-۰.۲۷۱	-۱.۰۰۱	-۰.۷۱۳
۹	۰.۸۶۲	۰.۴۴۰	۰.۶۳۸	۲.۱۹۷	-۰.۱۴۸	-۰.۸۲۱	-۰.۴۴۹
۱۴	۰.۹۳۴	۰.۵۸۹	۰.۷۳۸	۲.۶۳۹	-۰.۰۶۸	-۰.۵۲۹	-۰.۳۰۳
۲۱	۰.۹۹۳	۰.۷۳۰	۰.۸۱۲	۳.۰۴۵	-۰.۰۰۷	-۰.۳۱۵	-۰.۲۰۸
۵۰	۱.۰۰۰	۰.۹۲۸	۰.۹۴۹	۳.۹۱۲	۰.۰۰۰	-۰.۰۷۵	-۰.۰۵۲
۹۰	۱.۰۰۰	۱.۰۰۰	۱.۰۰۰	۴.۵۰۰	۰.۰۰۰	۰.۰۰۰	۰.۰۰۰

این دما ضریب نفوذ منتول به بطری (D) در مقایسه با دماهای ۴ و ۲۵ درجه سلسیوس زیادتر است و سبب شار نفوذی بیشتر (J) طبق قانون فیک می‌شود. نسبت توزیع ترکیبات عطروطعمی (غلظت ترکیب عطروطعمی در ماده بسته‌بندی نسبت به غلظت آن در ماده غذایی یا محلول) از پارامترهای مهم در بررسی روند جذب است. این نسبت بستگی به میزان حلالیت عامل عطروطعمی در ماده بسته‌بندی و محلول دارد (Landois, 1988) در بررسی دیگری که Halek *et al* انجام دادند (1991) مشاهده شد که جذب عوامل عطروطعمی به پلیمرهایی با قطبیت مشابه با سرعت بیشتری انجام می‌شود. در این بررسی لیمون در مقایسه با کاروون<sup>۱</sup> (به علت قطبیت کمتر) با سرعت بیشتری جذب پلی اتیلن شد. به طور کلی می‌توان گفت قطبیت جزء نفوذکننده عامل بسیار مؤثری در فرایند جذب است. بنابراین، به دلیل ماهیت قطبی منتول، امکان نفوذ آن به بطری PET که پلیمری قطبی است وجود دارد. البته، نقطه جوش بالای این ترکیب (۲۱۵/۵) درجه سلسیوس) عامل باقی ماندن این ماده در ساختار ماده بسته‌بندی پس از جذب است (جدول ۱). شرایط نامساعد نگهداری (دمای نگهداری بالا) سبب جذب بیشتر این ترکیب به ماده بسته‌بندی و افت کیفی بیشتر در محصول می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که بعد از گذشت حدود ۹۰ روز منحنی جذب به حالت تعادل نزدیک می‌شود.

جدول ۴. مقادیر K و n برای مشخص کردن نوع نفوذ

	۴°C	۲۵°C	۴۵°C
Ink	-۰/۷۶۸	۱/۵۶۸-	۱/۱۴۷-
k	۰/۴۶۴	۰/۲۰۸	۰/۳۱۸
n	۰/۲۱۶	۰/۳۷۲	۰/۲۸۹

با توجه به اینکه مقادیر n در هر سه دمای آزمایش کمتر از ۰/۵ هستند، می‌توان نوع نفوذ منتول را از نوع فیکی پیش‌بینی کرد. نفوذ مولکول‌های کوچک به شبکه پلیمری اغلب با استفاده از قانون اول فیک توصیف پذیر است که شار انتقال جرمی را با گرادیان غلظت مرتبط می‌سازد و با رابطه ۴ نمایش داده می‌شود:

$$J = -D_x \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{رابطه ۴}$$

که در این فرمول  $D_x$  نشان‌دهنده ضریب نفوذ در جهت محور X است. با در نظر گرفتن قانون اول فیک نیروی محرکه نفوذ منتول به بطری PET، اختلاف غلظت منتول در داخل بطری PET، و دوغ است که پتانسیل لازم جهت نفوذ منتول را فراهم می‌سازد. اختلاف بیشتر غلظت در ابتدای نفوذ سبب شیب تندتر منحنی جذب در ابتدای زمان نگهداری می‌شود. این اختلاف غلظت با گذشت زمان کاهش می‌یابد و سبب ایجاد حالت تعادل در فرایند جذب می‌شود. نگهداری نمونه‌ها در دمای ۴۵ درجه سلسیوس سبب تحرک بیشتر مولکول‌های منتول می‌شود و نفوذ بیشتر مولکول‌ها را به ماده بسته‌بندی فراهم می‌کند. در

## نتیجه گیری نهایی

زمان افزایش می‌یابد و این موضوع نشان می‌دهد که فرایند جذب منتول وابسته به زمان نیز است. لذا حفظ طعم خوشایند محصولاتی نظیر دوغ که در بسته‌بندیهای پلاستیکی نگهداری می‌شوند با حفظ شرایط دمایی و زمانی مناسب رابطه مستقیم دارند. از دست رفتن عطر و طعم محصول در طول زمان نگهداری خود یکی از فاکتورهای مؤثر در تعیین زمان ماندگاری محصول است. استفاده از مدل ریاضی  $\frac{M_t}{M_\infty} = K \cdot t^n$  نشان داد که نفوذ مولکول‌های منتول به داخل بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات از قانون فیک پیروی می‌کند.

در این بررسی از روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی همراه با کروماتوگرافی گازی مجهز به دتکتور FID برای اندازه‌گیری میزان منتول جذب شده به بطری استفاده شد. بهره از این روش با پیش‌تغلیظ محلول استخراجی حاوی منتول امکان اندازه‌گیری دقیق منتول در حد ppb را فراهم ساخت. تاکنون اندازه‌گیری میزان جذب منتول از دوغ به بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات تحقیق و بررسی نشده است. نتایج این بررسی نشان داد که جذب منتول به بطری PET بستگی کامل به دما دارد. همچنین در هر دمای نگهداری میزان جذب با گذشت

## REFERENCES

- Alfrey, T., Gurnee, E. G. & Lloyd, W. D. (1966). Diffusion in Glassy Polymers, *Journal of Polymer Science, Part C*, 12, 249-261.
- Arora, D. K., Hansen, A. P. & Armagost, M. S. (1991). Sorption of flavour compounds by low density polyethylene film. *Journal of Food Science*, 56(5), 1421-23.
- Ashurst, P. R. (1998). Chemistry and Technology of Soft Drinks and Fruit Juices, Introduction: Shffield Academic Press Ltd. Sheffield, England.
- Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion, Clarendon, Oxford.
- Farhoodi, M., Salami, M., Emam-Djomeh, Z., Mousavi, S. M. A. & Rezaei, K. (2011). Measurement of flavor absorption from soft drinks into PET bottle by headspace solid phase microextraction-gas chromatography, *International Journal of Food Engineering*, 7 (4), 1-10.
- Halek, G. W. & Luttmann, J. P. (1991). Food and packaging Interactions II. In: *ACS Symposium series No. 473, American Chemical Society*, Washington, DC, USA, pp. 212-26.
- Helena, P. & Locita, I. K. (1999). Solid-phase microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 18, 272-282.
- Hotchkiss, J. H. (1997). Food-packaging interactions influencing quality and safety. *Food Additives and Contaminants*, 14, 601-607.
- Kwapong, O. Y. & Hotchkiss, J. H. (1987). Comparative Sorption of Aroma Compounds by Polyethylene and Ionomer Food-Contact Plastics, *Journal of Food Science*, 52, 761-763.
- Landois-Garza, J. & Hotchkiss, J. H. (1988). Food and Packaging Interactions, In: *ACS Symposium Series No. 365. American Chemical Society*, Washington, DC, USA, pp. 42-58.
- Ligor, M. and Buszewski, B. (1999). Determination of menthol and menthone in food and pharmaceutical products by solid-phase microextraction-gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 847, 161-169.
- Liu, H. and Dasgupta, P.K. (1996). Analytical Chemistry in a Drop. Solvent Extraction in a Microdrop, *Analytical Chemistry*, 68, 1817-21.
- Mauricio-Iglesias, M., Peyron, S., Chalier, P., & Gontard, N. (2011). Scalping of four aroma compounds by one common (LDPE) and one biosourced (PLA) packaging materials during high pressure treatments. *Journal of Food Engineering*, 102(1), 9-15.
- Nielsen, T. J. (1994). Limonene and Myrcene Sorption into Refillable Polyethylene Terephthalate Bottles, and Washing Effects on Removal of Sorbed Compounds, *Journal of Food Science*, 59 (1), 227-230.
- Pau Balaguer, M., Gavara, R., & Hernández-Muñoz, P. (2012). Food aroma mass transport properties in renewable hydrophilic polymers. *Food Chemistry*, 130(4), 814-820.
- Rezaee, M., Assadi, Y., Milani Hosseini, M. R., Aghaee, E., Ahmadi, F. & Berijani, S. (2005).



17. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction, *Journal of Chromatography A*, 1116 (1-2), 1-9.
18. Sajilata, M., Savitha, K., Singhal, R., & Kanetkar, V. (2007). Scalping of flavors in packaged foods. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 6(1), 17-35.
19. Tawfik, M. S., Devlieghere, F. & Huyghebaert, A. (1998). Influence of d-limonene absorption on the physical properties of refillable PET. *Food Chemistry*, 61, 157-162.
20. Shen, G. and Lee, H. K. (2002). Hollow Fiber-Protected Liquid-Phase Microextraction of Triazine Herbicides, *Analytical Chemistry*, 74 (3), 648-654.
21. Suppakul, P., Sonneveld, K., Bigger, S. W., & Miltz, J. (2011). Diffusion of linalool and methylchavicol from polyethylene-based antimicrobial packaging films. *LWT-Food Science and Technology*, 44(9), 1888-1893.
22. Van Lune, F. S., Nijssen, L. M. & Linssen, J. P. H. (1997). Absorption of methanol and toluene by polyester-based bottles, *Packaging Technology and Science*, 10 (4), 221-227.