

Migration Assessment and Modeling from Poly Ethylene Terephthalate (PET) Packaging Containers into Soft Drinks

Bahmanpour H*¹, Babaei Semiromi F², Bozorgmanesh Z³

1. Department of Environment, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

2. Department of Environmental Management, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

3. Master of Statistics, Adjunct Professor in University of Applied Science and Technology of Neyshabur, Neyshabur, Iran

* *Corresponding author.* Tel: +989122183510, Fax: +9888531386, E-mail: h.bahmanpour@srbiau.ac.ir

Received: Oct 5, 2019 Accepted: Apr 26, 2020

ABSTRACT

Background & objectives: Polyethylene terephthalate (PET) containers have many applications in the food industry. Although there are numerous advantages for PET it also has some disadvantages, one of which is the migration of materials from the container into the material inside. In this study, the effect of two factors of storage time and temperature on the migration rate was evaluated and modeled.

Methods: To design the experiments, the surface-response method (RSM) was used. First, the type of migratory material and the effective conditions on the migration of materials from polyethylene terephthalate containers to soft drinks were identified and investigated. The primary results showed that the two factors of time of contact of the beverage with the container and the temperature of the storage environment have a significant effect on the migration of polyethylene terephthalate into the beverage. After the initial studies, the amount of compounds transferred into the beverage was measured by the spectrophotometric method and these results were modeled using the level-response method.

Results: The results showed that the association between material transfer rate, temperature, and time can be modeled as a two-dimensional power model. It can also be stated by the model that temperature and shelf life directly affect the transfer rate with ratios of 0.003 and 1.17, respectively. The rate of migration is directly related to the square of the storage time and the temperature of the storage environment. The shelf life of the beverage has a very high impact on the migration rate, and mathematically the migration rate can be considered as a function of the shelf life of the soft drink. In addition to the shelf life of the beverage storage temperature is also a very important factor in the migration rate and the combination of the two can increase the rate of migration exponentially.

Conclusion: Polyethylene terephthalate containers are not suitable for storing non-alcoholic carbonated beverages and have the potential to cause harm to consumer health.

Keywords: Polyethylene Terephthalate; Dimethyl Terephthalate; Spectrophotometry, Response Surface Method; Carbonated Drink

مدل‌سازی انتقال دی‌متیل ترفتالات از ظروف پلی‌اتیلن به درون نوشابه‌های گازدار

هومن بهمن پور^{۱*}، فرزام بابایی سمیرمی^۲، زهره بزرگمنش^۳

۱. گروه محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

۲. گروه مدیریت محیط زیست، دانشکده محیط زیست و منابع طبیعی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳. کارشناس ارشد آمار، مدرس مدعو دانشگاه علمی- کاربردی نیشابور، نیشابور، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۲۲۱۸۳۵۱۰. فکس: ۸۸۵۳۱۳۸۶. ایمیل: Hooman.bahmanpour@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: ظروف پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) در صنایع غذایی کاربردهای فراوانی دارند، اما علی‌رغم مزیت‌های پرشمار، این محصولات معایبی نیز دارند که یکی از مهمترین آنها انتشار مواد از ظرف به مواد داخل آن می‌باشد. در این تحقیق تاثیر دو عامل زمان و دمای نگهداری بر روی میزان مهاجرت ارزیابی و مدل‌سازی شد.

روش کار: به منظور طراحی آزمایشات از روش سطح- پاسخ (RSM) استفاده شد. در ابتدا نوع مواد مهاجر و شرایط موثر در مهاجرت مواد از ظروف پلی‌اتیلن ترفتالات به نوشابه شناسایی و بررسی شد. نتایج بیانگر آن بود که دو عامل زمان در تماس بودن نوشابه با ظرف و دمای محیط نگهداری تاثیر فراوانی بر روی میزان مهاجرت پلی‌اتیلن ترفتالات به داخل نوشابه دارند. پس از مطالعات ابتدایی توسط روش اسپکتروفتومتری میزان ترکیبات انتقال یافته به درون نوشابه سنجش شده و این نتایج به کمک روش سطح- پاسخ مدل‌سازی شدند.

یافته‌ها: نتایج به دست آمده نشان داد که می‌توان ارتباط میان میزان انتقال مواد، دما و زمان را به صورت یک مدل توانی (دوبعدی) مدل‌سازی کرد. همچنین توسط مدل بدست آمده می‌توان عنوان کرد که دما و مدت زمان ماندگاری به ترتیب و به صورت مستقیم با نسبت‌های ۰/۰۳ و ۱/۱۷ روی میزان انتقال تاثیر می‌گذارند. میزان مهاجرت با مجذور زمان نگهداری و دمای محیط نگهداری رابطه مستقیم دارد. زمان ماندگاری نوشابه تاثیر بسیار بالایی در میزان مهاجرت دارد و از نظر ریاضی میزان مهاجرت را می‌توان تابعی از زمان ماندگاری نوشابه در نظر گرفت. همچنین در کنار زمان ماندگاری دمای نگهداری نوشابه نیز عامل بسیار مهمی در میزان مهاجرت است و ترکیب این دو می‌تواند میزان مهاجرت را به صورت تصاعدی بالا ببرد.

نتیجه‌گیری: ظروف پلی‌اتیلن ترفتالات برای نگهداری نوشابه‌های گازدار غیرالکلی مناسب نیستند و توانایی ایجاد آسیب بر سلامتی مصرف کننده را دارا هستند.

واژه‌های کلیدی: پلی‌اتیلن ترفتالات، دی‌متیل ترفتالات، اسپکتروفتومتری، روش سطح پاسخ، نوشابه گازدار

پذیرش: ۹۹/۲/۷

دریافت: ۹۸/۷/۱۳

مقدمه

ایران داشته است، به طوری که پرکاربردترین ظروف در صنعت بسته‌بندی و غذا به شمار می‌روند (۱). پلی‌اتیلن ترفتالات پلیمری است زنجیر بلند که به خانواده ترموپلاستیک‌های پلی‌استری نیمه بلوری تعلق

امروزه مصرف بطری‌های پلاستیکی پلی‌اتیلن ترفتالات^۱ (PET) رشد بسیار زیادی در سطح جهان و

^۱ Poly Ethylene Terephthalate (PET)

دارد و از واکنش بین ترفتالیک اسید و گلیکول اتیلن تشکیل شده و دارای مقاومت خوبی در برابر گازها، مواد فرار عطری و چربی است (۲).

این پلیمر به دلیل مقرون به صرفه بودن، استحکام نسبی، مقاومت در برابر کشش، شکل پذیری آسان، عدم واکنش با سیالات اسیدی و توانایی نگهداری مایعات گزینه بسیار مناسبی برای بسته بندی مواد غذایی به خصوص مایعات اسیدی می باشد. یکی دیگر از عوامل ازدیاد استفاده از پلی اتیلن ترفتالات مقاومت آن در برابر مواد شیمیایی مختلف است (۳). پلی اتیلن ترفتالات به عنوان یک پلیمر شبه کریستال طبقه بندی شده و زمانی که حرارت داده می شود در دمای بالاتر از ۷۲ درجه سانتیگراد از حالت سخت شیشه ای به فرم الاستیکی تغییر پیدا می کند (۴). زمانی که زنجیره های مولکولی پلیمر کشیده شده و در یک راستا قرار می گیرند، به فرم رشته ای و یا در دو جهت به شکل فیلم ها و ورقه ها در می آیند (۵). اگر مواد مذاب در حالی که همچنان در حالت کشش نگه داشته شده اند، سریعاً سرد شوند، زنجیره ها به صورت جهت دار منجمد شده و سالم باقی می ماند. قرار گرفتن در حالت کشش باعث بروز خصوصیت استحکام می شود (۶). خصوصیات ذاتی این پلیمر به گونه ای است که برای کاربری بسته بندی مناسب می باشد، به طوری که به افزودنی هایی نظیر آنتی اکسیدانت، نرم کننده ها و پایدار کننده های حرارتی و UV نیاز نمی باشد (۷).

از سوی دیگر، مقاومت بطری در برابر بازیافت و تجزیه شدن در حال حاضر به عنوان یکی از معضلات استفاده از آن در آمده است. چرا که برای تجزیه پلی اتیلن ترفتالات به صورت طبیعی هزاران سال زمان لازم است. در صورت عدم وجود مراکز بازیافت و رها شدن آنها در طبیعت، می توان شاهد یک فاجعه زیست محیطی بود (۸). با وجود ویژگی های مناسب، این امکان وجود دارد که ترکیبات موجود در ساختار ظروف پلی اتیلن ترفتالات به داخل آب و ماده غذایی مهاجرت کنند که تجمع این مواد در بدن انسان سبب

بروز مشکلاتی برای سلامتی می گردد (۹). یکی از مسائل مهمی که در ارتباط با انتخاب ماده بسته بندی در نظر گرفته می شود، تاثیر متقابل ماده غذایی و بسته بندی بر یکدیگر می باشد که این برهم کنش ها به سه صورت مهاجرت، نفوذ و جذب رخ می دهد. منظور از مهاجرت؛ فرآیند انتشار اجزای بکار رفته در ساخت پلاستیک (تکپارها، افزودنی ها و غیره) می باشد (۱۰، ۱۱) که معمولاً به چند حالت بیان می شود:

مهاجرت کلی (OM^1)، که عبارت از مجموع مواد منتقل شده از بسته بندی به ماده غذایی می باشد. نوع دیگر آن، مهاجرت ویژه (SM^2)، می باشد که بیانگر انتقال یک ترکیب مشخص از بسته بندی به ماده غذایی است (۱۲). حد مهاجرت کلی (OML^3)، نشان دهنده بیشینه حد مجاز مهاجرت برای مجموع مواد مهاجرت کننده به ماده غذایی در بسیار می باشد و میزان آن برابر با ۶۰ mg به ازای هر کیلوگرم از ماده غذایی یا ۱۰ mg به ازای هر دسی متر مربع از بسته بندی مواد غذایی است. لیکن حد مهاجرت ویژه (SML^4)، بیانگر بیشینه حد مجاز مهاجرت و تنها برای یکی از مواد مهاجرت کننده به غذا است (۱۳).

امروزه اکثراً فروشندگان غذاهای آماده خود را در فرم بسته بندی شده به مشتری ارائه می کنند. برای انتخاب یک بسته بندی مناسب، لازم است که هیچ فعل و انفعالی بین غذا و مواد بسته بندی وجود نداشته و یا هر گونه فعل و انفعال موجود، باید فوق العاده کم باشد. برخی موارد، انتقال و مهاجرت ترکیبات بین مواد بسته بندی و غذا و یا عکس آن در مقادیری وجود دارد. بدین جهت نیاز است تا از حداقل بودن آن اطمینان حاصل شود. عواملی نظیر افزایش دما، قرار گرفتن در معرض نور، افزایش چربی (در ترکیبات لیپوفیل)، قند (از طریق افزایش گروه های OH)، آب ماده غذایی، سطح و زمان تماس ماده

¹ Overall Migration

² Specific Migration

³ Overall Migration Limit

⁴ Specific Migration Limit

غذایی و سطح ماده بسته‌بندی و کاهش pH موجب افزایش مهاجرت می‌شوند (۱۴).

در پلی‌اتیلن ترفتالات ترکیباتی که دارای پتانسیل مهاجرت به داخل ماده غذایی می‌باشند، شامل ترکیبات اولیه (مونومر ترفتالیک اسید، دی‌متیل ترفتالات و اتیلن گلیکول)، محصولات جانبی واکنش و محصولات تخریبی پلیمری (استالدئید) و اولیگومرهای با وزن مولکولی کم (حلقوی و از دایمر تا پنتامر) است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که ۸۱ درصد میزان مهاجرت از پلی‌اتیلن ترفتالات مربوط به تریمرهای حلقوی ترفتالات و سایر الیگومرهای با وزن مولکولی کم و خطی می‌باشد (۱۵). استرهای فتالات (PAES^۱) ترکیبات سنتزی هستند که به عنوان عامل نرم‌کننده و روان‌کننده برای ساخت مواد پلاستیکی به پلیمرهای پلی‌اتیلن ترفتالات اضافه می‌شوند. فتالات‌ها در بسیاری از محصولات شامل بسته‌بندی مواد غذایی، مواد آرایشی و بهداشتی، اسباب بازی کودکان، تجهیزات پزشکی و... استفاده می‌شوند (۱۵-۱۲). ترفتالات‌ها موادی غیرسمی‌اند، اما مصرف زیاد آنها باعث بروز اختلالاتی در سیستم بدن انسان می‌شود (۱۶). در مطالعات متعدد، حضور ترکیبات مختل‌کننده عملکرد غدد درون‌ریز (EDCs^۲) که مولد فعالیت هورمون استروژن در انسان هستند، در محتویات بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات گزارش شده است (۱۷، ۱۸). فتالات‌ها با اتصال به گیرنده‌های هورمونی در بدن منجر به بروز فعالیت‌های آنتی‌آندروژنی، تغییر در کارکرد و ساختار سلول‌های سرتولی بیضه، کاهش تعداد و کیفیت تحرک اسپرم‌ها در جنس نر و تغییر در مقادیر هورمون‌های استروئیدی جنس ماده، بلوغ زودرس، زایمان زودرس و مرگ جنین می‌گردد (۱۹). این در حالی است که استفاده از استرهای فتالات در بسیاری از محصولات در کشور آمریکا و اتحادیه اروپا به دلیل مضرات آن حذف شده است و آژانس

حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا (EPA) نیز فتالات‌ها را در فهرست مواد شیمیایی دارای اولویت تحت بررسی قرار داده است (۲۰، ۲۱).

بنابراین کنترل کردن میزان آن در مواد غذایی امری مهم به شمار می‌آید. از طریق مدل‌سازی رفتار مهاجرت، می‌توان به راحتی عوامل موثر در میزان مهاجرت را شناسایی و شرایطی را فراهم کرد تا میزان مهاجرت را به حداقل رساند. بیشتر مطالعاتی که به روی پلی‌اتیلن ترفتالات صورت گرفته است، بر مهاجرت مواد مونومری متفاوت از آن به درون ماده غذایی است. موناکا و همکاران بر روی مهاجرت استالدئید، دی‌متیل ترفتالات و ترفتالیک اسید از PET به نوشیدنی‌های کربناتی مطالعه کرده و نشان دادند که میزان مهاجرت این مواد در حد بسیار پایین است (۲۲). برای استخراج فتالات‌ها روش‌های گوناگونی وجود دارد که از جمله آنها روش میکرواستخراج فاز جامد (SPME^۳) است که توسط پاولیسزین^۴ در سال ۱۹۹۷ ابداع گردید (۲۳). روش دیگر میکرواستخراج مایع مایع پخشی (DLLME^۵) است، که باعث افزایش سرعت، دقت و کاهش هزینه مصرف حلال می‌شود و توسط اسدی و همکاران در سال ۲۰۰۶ ابداع گردید (۲۴). فرج‌زاده و افشار در سال ۲۰۱۲ با ابداع یک روش میکرواستخراج آسان و سریع‌تر به نام AALLME مشکلات مربوط به سایر روش‌ها را مرتفع نمودند. در این روش، حجم بسیار کمی در حد چند میکرولیتر از حلال آلی به عنوان حلال استخراج‌کننده به جای حلال پخش‌کننده استفاده می‌شود (۲۵). با مطالعه سوابق و پیشینه تحقیق، عوامل موثر بر مهاجرت را می‌توان در پارامترهای زیر خلاصه کرد: ۱- منافذ و سایر فواصل بین مولکولی پلیمر، ۲- خصوصیات رئولوژیکی ماده غذایی و پلیمر، ۳- ویژگی‌های شیمیایی ماده غذایی و پلیمر،

³ Solid Phase Micro Extraction

⁴ Pawliszyn

⁵ Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction

¹ Phthalate Acid Esters

² Endocrine Disruption Compounds

بررسی تاثیر پارامتر زمان در افزایش مهاجرت مدنظر بوده است، نمونه‌ها را در زمان‌های از پیش تعیین شده از محفظه نگهداری خارج کرده و آزمایش‌های گوناگون بر روی آنها انجام شد. به دلیل آنکه وجود کربن دی‌اکسید در نوشابه مانع برداشت دقیق می‌شود، لازم بود تا نمونه را از کربن دی‌اکسید خالی نمود (به استثنای آزمون اندازه‌گیری کربن دی‌اکسید)، بدین منظور، مقدار مورد نیاز از نمونه را در بشر ریخته و چندین مرتبه از یک بشر به بشر دیگر منتقل گردید.

آزمایشات

آزمایشات مطابق با دستورالعمل ارائه شده توسط شرکت مرک آلمان (۳۰) انجام گرفت. از آنجا که جهت خواندن نتایج آزمایش‌هایی که واکنش آن‌ها از نوع Endpoint هستند، از اسپکتروفتومتر با طیف‌سنج استفاده می‌گردد، در این تحقیق نیز از اسپکتروفتومتر UV-VIS ساخت شرکت ژنوای^۱ انگلستان استفاده گردید. این دستگاه میزان جذب یا عبور طول موج‌های مشخصی از انرژی تابشی (نور) از یک محلول را اندازه‌گیری می‌کند. اساس کار اسپکتروفتومتر نیز همانند بسیاری از دستگاه‌های آزمایشگاهی، بر اندازه‌گیری میزان نور جذب شده توسط یک محلول رنگی است که طبق قانون بیر-لامبرت میزان جذب نور (OD) متناسب با غلظت ماده حل شده در محلول است (۳۱). مراحل انجام آزمایشات به شرح زیر می‌باشد:

مرحله اول

۱- طول موج بیشینه برآورد گردید. ۲- بازه ۱۰۰ نانومتری به بازه‌های کوچکتر ۱۰ نانومتری تقسیم شد. ۳- کمترین طول موج تعیین گردید. ۴- کوت^۲ خالی را درون دستگاه قرار داده دستگاه کالیبره شد. ۵- کوت حاوی محلول در دستگاه قرار گرفته و جذب اولین

۴- چگالی، بلورینگی، میزان اتصالات عرضی، شاخه‌ای‌بودن پلیمر، ۵- عوامل فیزیکی (دما، زمان، سطح تماس). این در حالی است که تغییرات تعدادی از عوامل موثر بر روی مهاجرت از دست محقق خارج است (۲۸-۲۶).

یکی از انواع نوشیدنی‌هایی که مصرف زیادی در دنیا دارد، نوشابه‌های گازدار غیرالکلی است، به طوری که به طور متوسط سالانه هر فرد ۲۶ لیتر نوشابه مصرف می‌کند (۲۹). با توجه به نگرانی‌ها و هشدارهای کارشناسان تغذیه درباره مهاجرت تکپاره‌ها و مواد شیمیایی مضر و بیماریزا مانند مواد نرم‌کننده بسیار، به درون غذا یا مایعاتی که درون ظروف نگهداری می‌شوند، تصمیم گرفته شد تا به صحت و سقم این نگرانی‌ها پرداخته و مهاجرت این مواد مورد ارزیابی قرار گیرد تا از سلامت محصول اطمینان حاصل شود. بنابراین؛ هدف از انجام این تحقیق، بررسی عوامل موثر بر مهاجرت دی‌متیل ترفتالات از ظروف پلی‌ایتنل به درون نوشابه‌های گازدار و نیز تعیین میزان آن بود. جنبه نوآوری تحقیق حاضر را می‌توان در موارد زیر خلاصه نمود: بررسی اثرات نوشابه گازدار بر روی ظروف بسته‌بندی، استفاده از نمونه واقعی و غیرشبه‌سازی شده و نیز بکارگیری روش استاندارد و به‌روز.

روش کار

این تحقیق، در آزمایشگاه مهندسی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود انجام شد و به لحاظ روش اجرا، از نوع آزمایشگاهی و به لحاظ خروجی‌ها؛ از نوع کاربردی بود.

آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌های مورد مطالعه، به تعداد ۳۰ عدد نوشابه واقعی (غیرشبه‌سازی)، یک شکل و یکسان از محصولات شرکت خوشگوار (یکی از برندهای معروف و پرفروش در ایران) و در ۸ طعم مختلف تهیه و در شرایط خاص دمایی نگهداری گردیدند. نظر به آنکه

¹ Jenway

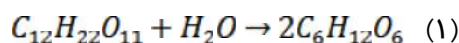
² Cuvette

طول موج ثبت شد. ۶- مراحل ۴ و ۵ برای تمام بازه‌های طول موج تکرار شد.

مرحله دوم

۱- درون هر کدام از لوله‌ها ۲ml آب مقطر ریخته شد. ۲- ۲ml از نوشابه مورد آزمایش در لوله شماره ۱ ریخته و به طور کامل هم زده شد. ۳- ۲ml میکرولیت از محتویات لوله شماره ۱ درون لوله شماره ۲ وارد شد. ۴- ۲ml از محتویات لوله شماره ۲ درون لوله شماره ۳ وارد شد. ۵- ۲ml از محتویات لوله شماره ۳ درون لوله شماره ۴ وارد شد. ۶- با انجام این مراحل غلظت‌های مشخصی از نوشابه به دست آمد. لوله‌ها را در اسپکتوفتومتر گذاشته و شدت نور ثبت گردید.

جهت کاهش اثر مداخله‌گرها، تست ساکارز و گلوکز در طول موج ۲۴۰nm انجام یافت. در این آزمون محلولی ۵٪ وزنی از ساکاروز گلوکز تهیه کرده، برای هیدرولیز قند ساکارز حجم ۱۰۰ml از نمونه‌ها را برداشته و ۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ به آن اضافه می‌شود. مخلوط را به مدت ۸ تا ۱۰ دقیقه در بن‌ماری با دمای ۶۸ تا ۷۰ درجه سانتیگراد قرار داده و گاهیگاهی مورد تکان و حرارت قرار داده می‌شود. طبق رابطه ۱، عمل هیدرولیز صورت می‌گیرد.



مخلوط را تا دمای ۲۰ درجه سانتیگراد سرد نموده، یک قطره معرف فنل متالیز با آن اضافه گردید. با سود آن را خنثی کرده و محلول هیدرولیز شده نمونه برای آزمایشات بعدی آماده شد. اندازه‌گیری میزان جذب در طول موج ماکزیمم که همان ۲۴۰ نانومتر اساس استانداردهای دی‌متیل ترفتالات با خلوص بالای ۰/۹۹ است که از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. عمل استخراج مطابق با مراحل زیر انجام گرفت: ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر از هر کدام از نمونه‌ها برداشت شده و عمل هیدرولیز و تبدیل قند ساکارز به قند ساده انجام گرفت. مقدار مشخصی از نمونه را برداشته (۲۰ میلی‌لیتر) همراه با ۱۰ میلی‌لیتر

هیدروکسید پتاسیم متانولیک ۰/۲ مولار در ارلن ۵۰ میلی‌لیتری در ۶۵ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت حرارت داده شد. سپس ۳ میلی‌لیتر از محلول اتری بورون تری‌فلوراید جهت متیلاسیون به محلول اضافه شد و مجدداً در ۶۵ درجه به مدت ۵ ساعت نمونه حرارت داده شد. سپس محلول تهیه شده در ۴۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل اتر حل شده و در قیف دکانتور با آب مقطر استخراج گردید. فاز اتری با محلول سولفات سدیم در قیف جداکننده استخراج شدند. فاز آلی با استفاده از سولفات سدیم خشک و اتر تحت خلأ و زیر هود تخییر گردید. باقیمانده که با چشم قابل رویت نمی‌باشد در ۵۰ میلی‌لیتر استونتریل حل گردید و بدون تغلیظ در دستگاه اسپکتروفتومتر U.V. مورد سنجش قرار گرفت. نهایتاً غلظت نمونه‌ها برحسب واحد میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد.

مدل‌سازی

در این تحقیق، تاثیر دو عامل زمان و دمای نگهداری بر روی میزان مهاجرت ترکیبات انتقالی به نوشابه مورد ارزیابی و سنجش قرار گرفت. در طراحی آزمایشات از روش سطح پاسخ (RSM)^۱ استفاده گردید. در ابتدا نوع مواد مهاجر و شرایط موثر در مهاجرت مواد از ظروف PET به نوشابه شناسایی و بررسی شد. همچنین بر اثر تکرار نقطه مرکزی می‌توان خطای محاسبات و آزمایشات را شناسایی و به حداقل رساند تا به مدل دقیق دست یافت. همچنین در این الگوریتم با حذف تکرارهای غیر ضروری مانند تکرارهایی که در الگوریتم فاکتوریل به وجود می‌آیند، می‌توان در زمان و هزینه نیز صرفه‌جویی کرد. می‌توان مدل‌سازی را بر اساس نتایج آزمایشات به‌طور کامل انجام داد. برای مدل‌سازی از نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. شرایط نگهداری نمونه‌ها که توسط برنامه به منظور مدل‌سازی ارائه شده‌اند در جدول ۱ قابل مشاهده است.

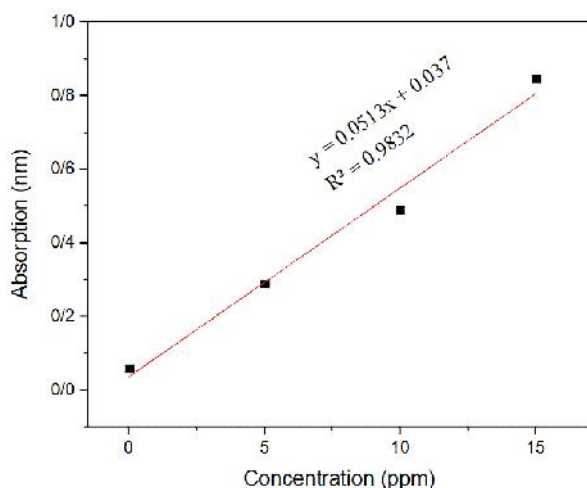
^۱ Response Surface Method

کالیبراسیون

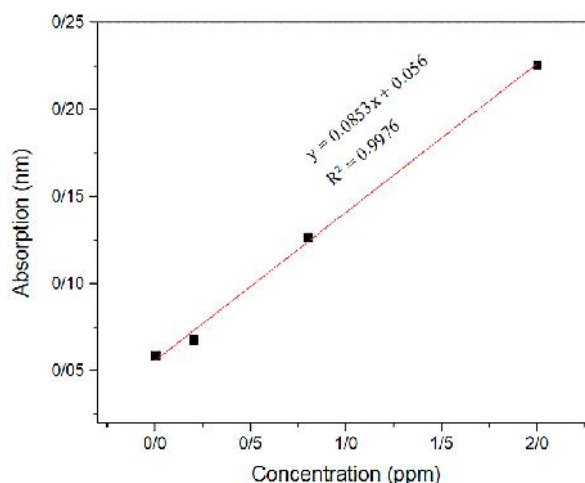
با توجه به مبانی نظری و پیشینه تحقیق، میزان طول موج بیشینه ۲۵۴ نانومتر و طول موج کمینه ۲۴۰ نانومتر در نظر گرفته شد. با این وجود استانداردهای ۰/۲ppm تا ۱۵ppm در محیط استریل خالص تهیه شد و نمودار کالیبراسیون با معادله خط $y=ax+b$ در سطح خطای ۰/۰۱ برای طول موج ۲۴۰nm نانومتر و سطح خطای ۰/۰۳ برای طول موج ۲۵۴ بدست آمد. نمودارهای استاندارد دی‌متیل ترفتالات در طول موج‌های ۲۴۰nm و ۲۵۴nm برای طول موج ۲۴۰nm در دو محدوده خطی نمودار ترسیم شد (شکل ۱ و ۲).

جدول ۱. شرایط نگهداری نمونه‌ها

Std	Run	پارامتر	
		پارامتر ۱ زمان (روز)	پارامتر ۲ دما (درجه سانتیگراد)
۱۲	۱	۳۰	۳۰
۱۱	۲	۳۰	۳۰
۱۳	۳	۳۰	۳۰
۸	۴	۳۰	۴۵
۵	۵	.	۳۰
۶	۶	۶۰	۳۰
۳	۷	.	۴۵
۱	۸	.	۱۵
۴	۹	۶۰	۴۵
۷	۱۰	۳۰	۱۵
۹	۱۱	۳۰	۳۰
۱۰	۱۲	۳۰	۳۰
۲	۱۳	۶۰	۱۵



شکل ۲. نمودار کالیبره کردن دی‌متیل ترفتالات در طول موج ۲۵۴ نانومتر



شکل ۱. نمودار کالیبره کردن دی‌متیل ترفتالات در طول موج ۲۴۰ نانومتر

برای مشاهده خطاهای احتمالی، مجدداً استانداردها در دو طول موج مدنظر، مورد سنجش قرار گرفتند. پس از این مرحله آزمایش روی نمونه اصلی صورت گرفت.

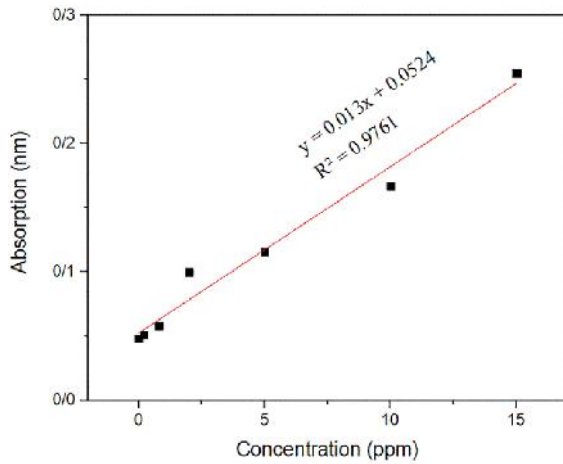
جدول ۲. نتایج تست ساکارز و گلوکوز

ساکارز	گلوکز	آب مقطر	λ_{240} nm
۰/۳۵۴	۰/۰۶۲	۰/۰۴۷	A(nm)

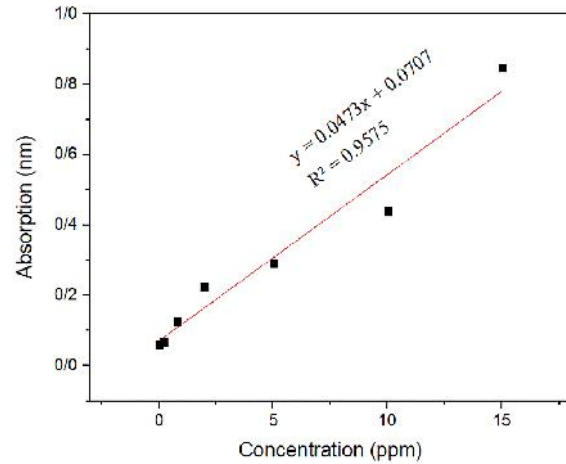
یافته‌ها

تست ساکارز و گلوکوز

یکی از آزمون‌های انجام شده روی مداخله‌گرها، تست ساکارز و گلوکز در طول موج ۲۴۰nm بود. در این آزمون محلولی ۵٪ وزنی از ساکاروز و گلوکز تهیه شد و نتایج به شرح جدول ۲ گزارش شدند. با این آزمون مشخص شد که فرآیند هیدرولیز قندها باید روی نمونه‌ها انجام شود (شکل ۳ و ۴).



شکل ۴. نمودار اندازه‌گیری استاندارد‌ها در λ_{254} دی‌متیل ترفتالات در حلال استونیتریل



شکل ۳. نمودار اندازه‌گیری استاندارد‌ها در λ_{240} دی‌متیل ترفتالات در حلال استونیتریل

جدول ۳. اندازه‌گیری جذب در طول موج‌های جداگانه دی‌متیل ترفتالات در حلال استونیتریل

λ_{240nm}								
نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
A(nm)	over	۰/۴۶۱	۰/۴۶۴	over	over	over	over	۰/۰۷۵
λ_{254nm}								
نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
A(nm)	۰/۵۲۴	۰/۲۷۵	۰/۲۶۶	۰/۵۲۸	۰/۴۱۳	over	over	۰/۰۵۷

دی‌متیل ترفتالات با خلوص بالای ۰/۹۹ است، صورت پذیرفت. در این مرحله به دلیل جذب بالای نمونه‌ها (به استثنای نمونه ۸)، با حلال استونیتریل تا ۲۰ برابر رقیق گردیدند (جدول ۳). در مرحله آخر به دلیل آنکه نمونه شماره ۶ و شماره ۷ از محدوده نمودار کالیبراسیون فراتر رفتند، نمونه اولیه شماره ۶ و ۷ تا ۱۰۰ برابر رقیق شدند (جدول ۵). نهایتاً غلظت دی‌متیل ترفتالات در نمونه‌ها برحسب واحد میلی‌گرم بر لیتر محاسبه شد (جدول ۶ و ۷).

جذب دی‌اتیل اتر در λ_{240nm} برابر ۰/۱۷۲ و یکبار ۰/۱۳۹ شد. جذب محلول استخراجی دی‌اتیل اتر با نمونه ۳ (۲۰ ml نمونه + ۴۰ ml اتر) ۰/۴۳۷ شد. با توجه به بیشتر شدن میزان جذب از حد ممکن برای اندازه‌گیری نمونه‌ها به نسبت ۵ برابر (۲ ml محلول استخراجی + ۸ ml حلال استخراجی) رقیق کرده و دوباره آزمایش را روی آنها انجام شد.

نتایج آزمون اصلی برای بدست آوردن میزان دی‌متیل ترفتالات

اندازه‌گیری میزان جذب در طول موج ماکزیمم که در اصل همان ۲۴۰ nm و اساس استاندارد‌های

جدول ۴. اندازه گیری جذب دی‌متیل ترفتالات

در محلول								
نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
A (nm)	over	over	over	over	over	over	over	۰/۰۵۷
در محلول ۲۰ برابر رقیق شده								
نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
A (nm)	۰/۱۹۲	۰/۰۸۳	۰/۰۸۵	۰/۱۷۳	۰/۱۴۵	۰/۳۳۹	۰/۳۵۱	

جدول ۵. اندازه گیری جذب دی‌متیل ترفتالات در محلول ۱۰۰ برابر رقیق شده

نمونه	۶	۷
A(nm)	۰/۱۱۷	۰/۱۲۳

جدول ۶. غلظت میزان دی‌متیل ترفتالات در نمونه‌های هشتگانه

شماره نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
میزان DMT برحسب ppm	۳۱/۸	۶/۳	۶/۸	۲۷/۴	۲۰/۹	۷۱/۵	۷۸/۵	۰/۰۱

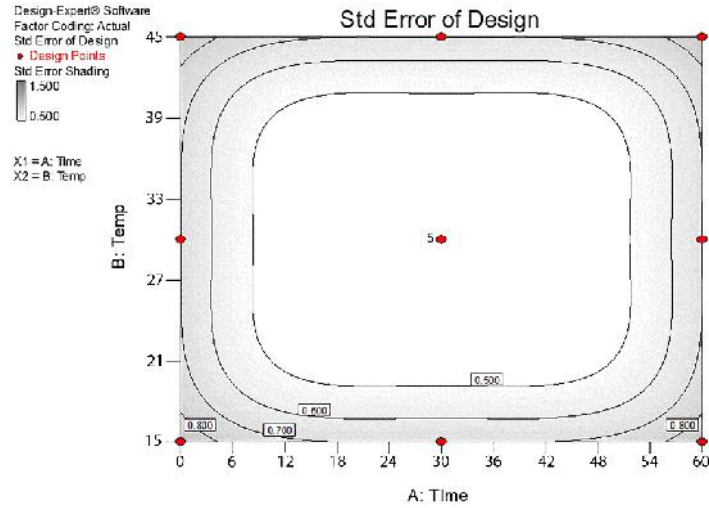
جدول ۷. نتایج آزمایش روی ۱۳ نمونه مربوط به مدل سازی

Std	Run	پارامتر ۱	پارامتر ۲	پاسخ
		زمان (روز)	دما (سانتیگراد)	DMT (ppm)
۱۲	۱	۳۰	۳۰	۲۹/۶
۱۱	۲	۳۰	۳۰	۲۸/۴
۱۳	۳	۳۰	۳۰	۲۹/۵
۸	۴	۳۰	۴۵	۲۹/۵
۵	۵	۰	۳۰	۱/۲
۶	۶	۶۰	۳۰	۳۹/۴
۳	۷	۰	۴۵	۱/۳
۱	۸	۰	۱۵	۱
۴	۹	۶۰	۴۵	۴۱/۶
۷	۱۰	۳۰	۱۵	۲۸/۸
۹	۱۱	۳۰	۳۰	۲۹/۲
۱۰	۱۲	۳۰	۳۰	۳۰
۲	۱۳	۶۰	۱۵	۴۱/۸

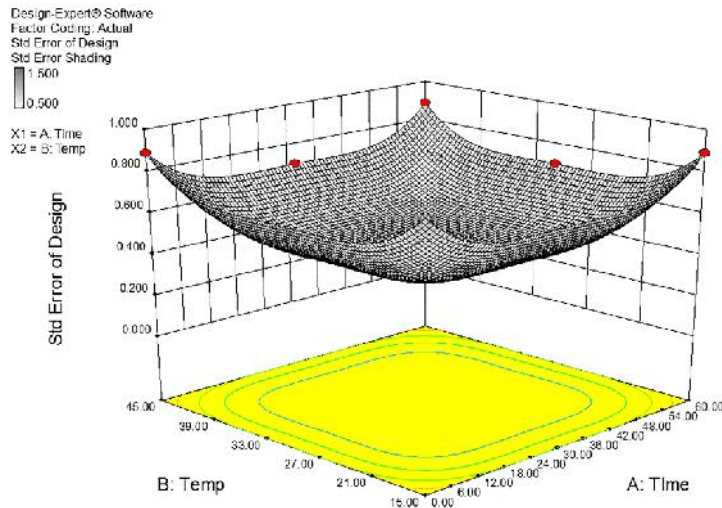
نتایج مدل سازی

مدل سازی توسط روش سطح- پاسخ صورت گرفته است. در این روش ابتدا میزان خطای احتمالی داده‌ها ارزیابی شده که براساس آنچه در شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شود، میزان خطای آزمایش در به دست

آوردن میزان مهاجرت ناچیز و قابل اغماض بوده است. سطح خطای اندازه گیری ۹۸/۵ تا ۹۹/۵ درصد ارزیابی شد که دقت بسیار بالایی را نشان می‌دهد (جدول ۸ و ۹).



شکل ۵. نمودار سطح خطای اندازه‌گیری شده



شکل ۶. نمودار سه‌بعدی سطح خطای اندازه‌گیری شده

جدول ۸. جدول ANOVA مربوط به انتخاب بهترین مدل از مدل‌های ممکن

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	
Mean vs Total	۹۹۰۸,۴۰۰۷۶۹	۱	۹۹۰۸,۴۰۰۸			
Linear vs Mean	۲۴۰۷,۶۸۳۳۳۳	۲	۱۲۰۳,۸۴۱۷	۷۰,۴۲۲۴	<۰,۰۰۰۱	
2FI vs Linear	۰,۲۵	۱	۰,۲۵	۰,۰۱۳۱۸	۰,۹۱۱۱	
Quadratic vs 2FI	۱۶۸,۹۰۶۱۲۷۳	۲	۸۴,۴۵۳۰۶۴	۳۳۰,۳۰۶	<۰,۰۰۰۱	Suggested
Cubic vs Quadratic	۰,۰۸۶۶۶۶۶۷	۲	۰,۰۴۳۳۳۳۳	۰,۱۲۷۲۲	۰,۸۸۳۳	Aliased
Residual	۱,۷۰۳۱۰۳۴۴۸	۵	۰,۳۴۰۶۰۷			
Total	۱۲۴۸۷,۰۳	۱۳	۹۶۰,۵۴۰۷۷			

جدول ۹. جدول ANOVA مربوط به انتخاب بهترین مدل از مدل‌های ممکن

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Linear	۱۶۹,۸۱	۶	۲۸,۳	۱۰۰,۰۱	۰,۰۰۰۳	
2FI	۱۶۹,۵۶	۵	۳۳,۹۱	۱۱۹,۸۳	۰,۰۰۰۲	
Quadratic	۰,۶۶	۳	۰,۲۲	۰,۷۷	۰,۵۶۵۸	Suggested
Cubic	۰,۵۷	۱	۰,۵۷	۲,۰۲	۰,۲۲۸۵	Aliased
Pure Error	۱,۱۳	۴	۰,۲۸			

هستند و مدل با دقت بالایی قابلیت فیت شدن روی نمونه‌ها را دارد که این امر حاکی از دقت بالا در انجام آزمایشات می‌باشد.

نتایج مربوط به معنی‌دار بودن و یا معنی‌دار نبودن کل مدل‌سازی که توسط نرم‌افزار ارائه شده است، در جدول ۱۰ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، مدل‌سازی و جملات آن همگی معنی‌دار

جدول ۱۰. نتایج مربوط به معنی‌داری مدل‌سازی مهاجرت در روش توانی

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	۲۵۷۶,۸۳۹۶۱	۵	۵۱۵,۳۶۷۸۹	۲۰۱۵,۶۶	<۰,۰۰۰۱	significant
A-Time	۲۴۰۴,۰۰۱۶۶	۱	۲۴۰۴,۰۰۱۷	۹۴۰۲,۳۳	<۰,۰۰۰۱	
B-Temp	۳,۶۸۱۶۶۶۶۶۷	۱	۳,۶۸۱۶۶۶۷	۱۴,۳۹۹۴	۰,۰۰۶۸	
AB	۰,۲۵	۱	۰,۲۵	۰,۹۷۷۷۸	۰,۳۵۵۷	
A ²	۱۴۸,۳۶۶۱۸۲۳	۱	۱۴۸,۳۶۶۱۸	۵۸۰,۲۷۷	<۰,۰۰۰۱	
B ²	۰,۲۰۲۳۷۲۷۴۲	۱	۰,۲۰۲۳۷۲۷	۰,۷۹۱۵	۰,۴۰۳۲	
Residual	۱,۷۸۹۷۷۰۱۱۵	۷	۰,۲۵۵۶۸۱۴			
Lack of Fit	۰,۶۵۷۷۷۰۱۱۵	۳	۰,۲۱۹۲۵۶۷	۰,۷۷۴۷۶	۰,۵۶۵۸	not significant
Pure Error	۱,۱۳۲	۴	۰,۲۸۳			
Cor Total	۲۵۷۸,۶۲۹۲۳۱	۱۲				

۱۲). شرایط نگهداری نمونه‌ها و نتایج به دست آمده در جدول ۱۳ ارائه شده‌اند.

با توجه به آنکه مشکلی در روند مدل‌سازی مشاهده نگردید، اکنون می‌توان با اطمینان از صحت مدل‌سازی، مدل نهایی را ارائه نمود (جدول ۱۱). پس از انجام مدل‌سازی توسط روش سطح- پاسخ، به‌منظور بررسی صحت مدل‌سازی تعداد ۳ نمونه از نمونه‌های پیش‌بینی نشده را در شرایط متفاوت از آنچه که در آزمایش‌ها موجود بود (جدول ۱۱) نگهداری کرده و سپس روی آنها آزمایش انجام شد و با نتایج حاصل از مدل‌سازی مقایسه گردید (جدول

جدول ۱۱. نتایج مدل‌سازی نهایی

DMT=	
+۲,۵۳۵۶۳۲	
+۱,۱۷۲۵۱	* Time
+۰,۰۰۳۳	* Temp
+۰,۰۰۰۵۶	* Time * Temp
-۰,۰۰۸۱۴	* Time ²
+۰,۰۰۱۲۰۳	* Temp ²

جدول ۱۲. نتایج بررسی صحت مدل

شماره نمونه	میزان دی‌متیل ترفتالات به دست آمده در	میزان دی‌متیل ترفتالات به دست آمده
	آزمایش برحسب mg/lit	توسط مدل برحسب mg/lit
۱	۱۳	۱۴/۲
۲	۳۲	۳۰/۴۶
۳	۲۰	۲۲/۷

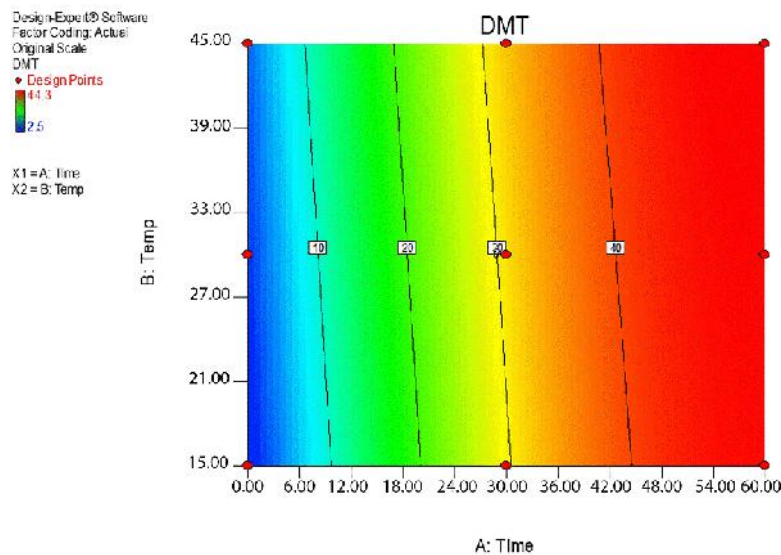
جدول ۱۳. شرایط نگهداری بررسی صحت مدل

شماره نمونه	شرایط دما (°C)	شرایط زمان (روز)
۱	۳۰	۱۰
۲	۲۰	۳۰
۳	۱۰	۲۰

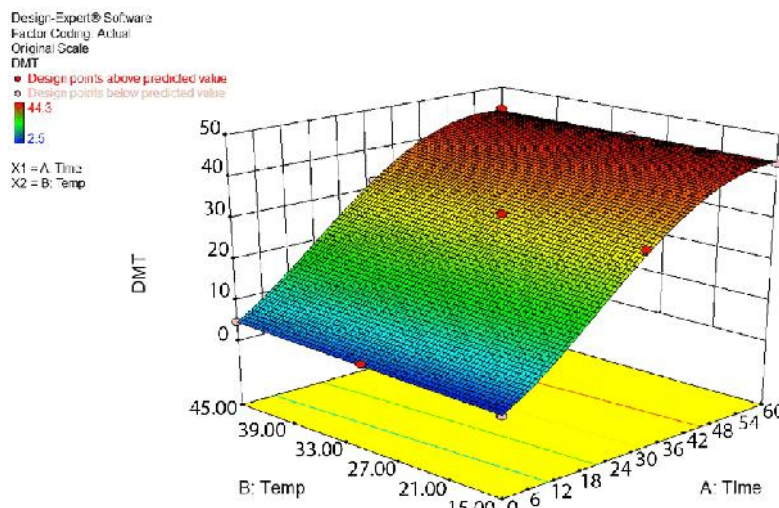
بحث

و ۸ مشاهده می‌شود، میزان مهاجرت تابعی از هر دو عامل زمان و دمای نگهداری می‌باشد. البته همانگونه که اشاره شد در میزان مهاجرت عامل زمان بسیار تاثیر گذارتر از دما است، اما این بدین معنی نیست که دما تاثیر چندانی روی میزان مهاجرت ندارد.

میزان مهاجرت ترفتالات‌ها در نوشابه با مجذور زمان متناسب است. البته زمان به تنهایی عامل تاثیر گذار در میزان مهاجرت نیست و در کنار دما تاثیرات بیشتری روی مهاجرت می‌گذارد. همانطور که در شکل‌های ۷



شکل ۷. نمودار میزان مهاجرت دی‌متیل ترفتالات برحسب دما و زمان



شکل ۸. نمودار سه بعدی میزان مهاجرت دی متیل ترفتالات برحسب دما و زمان

در مجموع، می توان نتایج زیر را اخذ کرد:

۱. غلظت به دست آمده در نمونه ۸ میزان ناچیزی است که این امر نشان دهنده دقت مناسب آزمایشات می باشد.

۲. به طور کلی می توان مشاهده کرد که با گذشت زمان و افزایش دمای نگهداری میزان مهاجرت ترفتالات به درون مایع افزایش می یابد.

۳. نوشابه های دارای pH پایین تر مهاجرت بیشتری را در خود نشان می دهند.

نتایج آزمایش با دقت بالایی مشابه نتایج موتسوگا و همکاران (۲۶) و میرزایی بود (۳۲)، به طوری که فتالاتها با گذشت زمان، به میزان بیشتری به درون محصولات غذایی وارد می شوند. از سوی دیگر، مدل ارائه شده در این مقاله نیز یک مدل دو بعدی است که نشان می دهد میزان مهاجرت با مجذور زمان نگهداری و دمای محیط نگهداری رابطه مستقیم دارد. این مورد در نتایج تحقیقات فرانز و همکاران (۲۱)، بگلی و همکاران (۷) نیز وجود داشته است.

همچنین با نتایجی که با فابو و همکاران (۳۰) به دست آوردند نیز مطابقت دارد. به طوری که با گذشت زمان، میزان دی متیل ترفتالات در نوشابه به حدی می رسد که دیگر ترفتالاتهای موجود در بطری پلاستیکی امکان مهاجرت را نخواهند داشت.

همانگونه که در تحقیقات رینر و همکاران (۲۷) نیز می توان مشاهده کرد، نتایج آزمایشات بیان می کند که زمان ماندگاری نوشابه تاثیر بسیار بالایی در میزان مهاجرت دارد و از نظر ریاضی میزان مهاجرت را می توان تابعی از زمان ماندگاری نوشابه در نظر گرفت. همچنین در کنار زمان ماندگاری دمای نگهداری نوشابه نیز عامل بسیار مهمی در میزان مهاجرت است و ترکیب این دو می تواند میزان مهاجرت را به صورت تصاعدی بالا ببرد. این نتیجه مطابق با نتایج تحقیقات پترسون و تریرر بودند (۳۴).

نتیجه گیری

در این تحقیق، تاثیر دو عامل دما و زمان نگهداری بر روی مهاجرت دی متیل ترفتالات از بطری های پلی اتیلن ترفتالات به درون نوشابه های غیرالکلی گازدار بررسی گردید. با وجود آنکه انجام آزمایشات به روش کروماتوگرافی، ارزان تر بود، ولیکن به منظور افزایش دقت در اندازه گیری ها آزمایشات توسط دستگاه اسپکتروفتومتر ماورای بنفش صورت گرفت. بنابراین؛ طبق روش کار ارائه شده توسط هاردستی (۲۰۰۴) روش اسپکتروفتومتری جایگزین شد. نتایج مدل سازی بیانگر صحت و دقت بالای آزمایشات بوده است. در مجموع، می توان چنین عنوان نمود که عامل

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از مدیریت آزمایشگاه مهندسی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی و به ویژه سرکار خانم مهندس مسعودی که در انجام آزمایشات به تیم تحقیق کمک نمودند، تشکر می‌گردد. همچنین؛ از همکاری مطلوب مدیریت شرکت خوشگوار نیز مزید امتنان می‌باشد. این تحقیق بخشی از یک پروژه مطالعاتی با کدشناسه ۹۴/۳۲۴ م‌ز می‌باشد.

زمان، نقش بیشتری نسبت به دما در میزان مهاجرت دی‌متیل ترفتالات از ظرف بسته‌بندی به درون محلول را دارد. بنابراین؛ ظروف پلی‌اتیلن ترفتالات برای نگهداری طولانی‌مدت نوشابه‌های گازدار غیرالکلی مناسب نیستند و پتانسیل آسیب‌رسانی به سلامتی مصرف‌کننده را دارا می‌باشند.

References

- 1-Ewender J, Franz R, Mauer A, Welle F. Determination of the migration of acetaldehyde from PET bottles into noncarbonated and carbonated mineral water. *Dtsche Lebensm Rundsch.* 2003; 99(6):215-21.
- 2-Brannds J, Pringer O. Characteristics of plastic material in: "Plastic Packaging Materail for Food", Baner, A.L. and Pringer (Eds.), Wiley-VCH, Weinhein, Germany, 2000; 9-37.
- 3-Esfandiari Z, Ghasemi N. Evaluation of total migration in polyethylene terephthalate (PET) containers in Isfahan province. 21st National Congress of Food Science and Technology, Shiraz, Shiraz University, 2013.
- 4-Bonir J. Migration of phthalates from containers into drinks, *Food Technol, Biotechnol*, 2007, 45 (1) 91-95.
- 5-Galotto MJ, Torres A, Guarda A, Moraga N, Romero J. Experimental and theoretical study of LDPE: Evaluation of different food simulants and temperatures", *Food Resources International*, 2011, vol, 44, pp. 3072-3078.
- 6-John H, Bassam A. Spectrophotometry and the Beer-Lambert Law: An Important Analytical Technique in Chemistry. Collin College. Department of Chemistry, 2010
- 7-Begley T, Castle L, Feigenbaum A, Franz R, Hinrichs K, Lickly T. Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics", *Food Additives and Contaminants*, 2005, Vol.22, pp. 73-90.
- 8-Well F, Franz R. Diffusion coefficients and activation energies of diffusion of low molecular weight migrants in Poly (etylene terphthalate) bottles", *Polyer Testing*, 2012, Vol. 31, pp. 93-101.
- 9-Li X, Ying GG, Su HC, Yang XB, Wang L. Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles. *Environ Int*, 2010; 36(6): 557-562.
- 10-Amiridou D, Voutsas D. Alkylphenols and phthalates in bottled waters. *J Hazard Mater* 2011; 185(1): 281-286.
- 11-Piotrowska B. Toxic components of food packaging materials. CRC Press: Boca Raton, FL,; 2005; 313-33.
- 12-Rahimi L, Ghanbarzadeh B, Dehgannya J. Migration of Phthalate ester from Polyethylene Terephthalate into a Lemon juice simulant. *Iran J Nutr Sci Food Technol.* 2016; 12 (1): 79-87.
- 13-Moreira MA, André LC, Cardeal ZL. Analysis of Phthalate Migration to Food Simulants in Plastic Containers during Microwave Operations. *Int j environs res public health.* 2013; 11 (1):507-26.
- 14-Bach C, Dauchy X, Severin I, Munoz J-F, Etienne S, Chagnon M-C. Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. *Food Chem.* 2013; 139 (1-4):672-80.
- 15-Fataei E, Taghdiri S. Measuring of chemical pesticides remnants on agricultural products. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2012; 3(3):879-884.

- 16-Rahimi L, Ghanbarzadeh B, Dehghani N. Evaluation of DEHA Softener Migration from Polyethylene Terephthalate to Abilimo Simulant Using Optimized Liquid-Liquid Micro Extraction Method, 21st National Congress of Food Science and Technology, Shiraz, Shiraz University. 2013.
- 17-Zaater MF, Tahboub YR, Al Syyed AN. Determination of phthalates in Jordanian bottled water using GC-MS and HPLC-UV: environmental study. *J Chromatogr Sci* 2014; 52(5): 447-52.
- 18-Saghi M, Bigtan MH, Nodeh AA, Nozari A. Studying the Hinosan toxin leak into underground water studying the Hinosan toxin leak into underground water resources using GC-ECD and its elimination by active carbon. *Anthropogenic Pollution Journal*, 2018; Volume 2, Issue 1, 59-68. DOI: 10.22034/ap.2018.538415
- 19-Jeddi Zare M, Rastkari N, Ahmadkhaniha R, Yunesian M. Concentrations of phthalates in bottled water under common storage conditions: Do they pose a health risk to children?. *Food Res Int*, 2015; 69:256-265.
- 20-USEPA. National primary drinking water regulations. United States Environmental Protection Agency; 2009. Available from: [http://www.epa.gov/ogwdw/consumer/pdf/m cl.pdf](http://www.epa.gov/ogwdw/consumer/pdf/m%20cl.pdf). Accessed May 2 201621.
- 21-Bahmanpour H, Farsad J. Investigating the Factors Affecting the Releasing of Tallium from Electronic Waste in Water and Soil Environment. *RSJ Journal*, 2018; 4 (1): 18-30.
- 22-Monarca S, De Fusco R, Biscardi D, De Feo V, Pasquini R, Fatigoni C, Moretti M, Zanardini A, *Water Research*, 1994; 32, p. 783.
- 23-Pawliszyn J. *Solid phase microextraction: theory and practice*: John Wiley & Sons; 1997.
- 24-Viñas P, Campillo N, López-García I, Hernández-Córdoba M. Dispersive liquid-liquid microextraction in food analysis. A critical review. *Anal bioanal chem*.2014; 406(8):2067-99.
- 25-Farajzadeh MA, Mogaddam MRA. Air-assisted liquid-liquid microextraction method as a novel microextraction technique; Application in extraction and preconcentration of phthalate esters in aqueous sample followed by gas chromatography-flame ionization detection. *Analytica Chimica Acta*. 2012; 728(0):31-8.
- 26-Mutsuga M, Kawamura Y, Sugita-Konishi Y, Hara-Kudo Y, Takatori K, Tanamoto K. Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles, *Food Additives and Contaminants*, 2006, Vol. 23, pp. 212-218.
- 27-Reynier A, Dole P, Feigenbaum A. Migration of additives from polymers into food simulants: numerical solution of a mathematical model taking into account food and polymer interactions, *Food Additives and Contaminants*, 2002, Vol. 19, pp. 89-102.
- 28-Sanches SA, Cruz Freire JM, Sendon Garcia R, Franz R, Paseiro Losada P. Time-temperature study of the kinetics of migration of DPBD from plastics into chocolate spread and margarine, *Food Resources International*, 2007, Vol. 40, pp. 679-686.
- 29-Ashurst PR. Introduction In: "The Chemistry and Technology of Soft Drinks and Fruit Juices", Ashurst, P.R. (Ed.), Sheffield Academic Press Ltd., England, 2017: 1-15.
- 30-Fabio G, Ugo Ch, Rita M, Eleonora M, Marcello M, Emilio M. Retrospective analysis for the identification of 4-aminocarminic acid photo-degradation products in beverages. *Chemical Engineering Journal*, 2015, Volume 32, Issue 3, pages 285-292, published online: 30 Jan 2015.
- 31-Franz R. Migration modeling from food-contact plastics into food stuffs as new tool for consumer exposure estimation, *Food Additives and Contaminants*, 2005, Vol. 22, pp. 920-937.
- 32-Mirzaei A. Modeling the migration of polyethylene terephthalate from packaging into foodstuffs, 20th Iranian National Congress of Chemical Engineering, 2012, 68-88.
- 33-Jonas A. Migration from plastic food packaging during microwave heating, 2012, 1654-1081.
- 34-Petersen JH, Trier XT. Mathematical modeling of migration: a suitable tool for the enforcement authorities, *Food Additives and Contaminants*, 2005, Vol. 22, pp. 938-944.