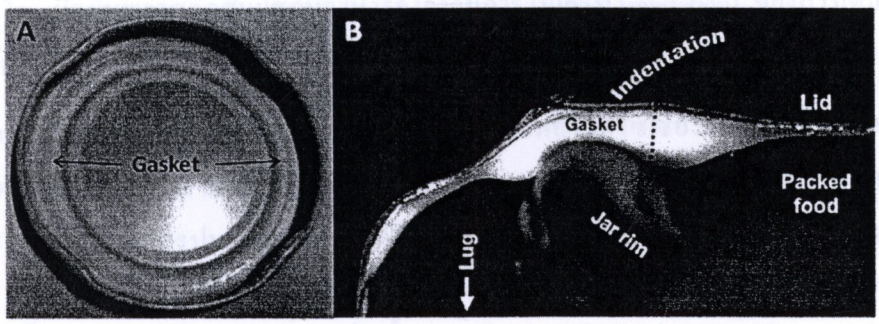
บทที่ 1
บทนำ

บรรจุภัณฑ์อาหารมีหน้าที่หลักในการเก็บรักษาอาหารและป้องกันการปนเปื้อนของอาหารจากปัจจัยภายนอก เช่นป้องกันการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมีที่อาจก่อให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพของผู้บริโภคได้ พีวีซี (polyvinyl chloride: PVC) เป็นพลาสติกที่นิยมใช้เป็นบรรจุภัณฑ์อาหารชนิดหนึ่ง มีลักษณะใส สามารถให้ไอน้ำและอากาศซึมผ่านได้พอสมควร สามารถป้องกันกลิ่นและมีความทนต่อน้ำมันสูง ตัวอย่างบรรจุภัณฑ์อาหารที่ทำจากวัสดุพีวีซีได้แก่ กล่องใสบรรจุอาหาร แผ่นฟิล์มห่อหุ้มอาหาร (cling film) และปะเก็นรองฝาโลหะ (gasket) เป็นต้น

พีวีซีเป็นเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) ที่ผลิตจากกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเติม (addition polymerization) ของไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ (vinyl chloride monomer) พันธะที่มีขั้วระหว่างคาร์บอนกับคลอรีน (C–Cl) ทำให้พีวีซีมีลักษณะแข็ง ไม่ยืดหยุ่นที่อุณหภูมิห้อง จึงจำเป็นต้องผสมสารเติมแต่ง (additive) ลงไปเพื่อปรับสมบัติของพีวีซีให้เหมาะสมต่อการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ สารเติมแต่งนี้จะเติมลงในขั้นตอนการผลิตเม็ดพลาสติกหรือในการปรับปรุงสูตร (formulation)

ขวดแก้วที่มีฝาปิดโลหะจะมีแผ่นพลาสติกรูปวงแหวนสีขาวรองอยู่ด้านในของฝาโลหะ (ภาพที่ 1) แผ่นพลาสติกนี้มีลักษณะอ่อนนุ่ม โครงสร้างคล้ายฟองน้ำ เรียกว่าปะเก็นซึ่งทำมาจากพลาสติซอล (plastisol) ซึ่งเป็นสารประกอบพีวีซีที่มีปริมาณของสารเสริมสภาพพลาสติกหรือพลาสติไซเซอร์ (plasticizers) สูงถึง 35 – 45% โดยน้ำหนัก [1]



ภาพที่ 1 (A) ปะเก็นพีวีซีรองฝาโลหะ (B) ภาพตัดขวางแสดงส่วนของปะเก็นที่สัมผัสกับปากขวดแก้ว

พลาสติไซเซอร์ที่นิยมใช้ในปะเก็นพีวีซี ได้แก่

1. สารกลุ่มอีพอกซี เช่น อีพอกซิไดซ์ซอยบีนออยล์ (epoxidized soybean oil: ESBO), อีพอกซิไดซ์ลินสีดออยล์ (epoxidized linseed oil: ELO) เป็นต้น
2. สารในกลุ่มพทาเลต (phthalates) เช่น ไดเอทิลเฮกซิลพทาเลต (di-(2-ethylhexyl) phthalate: DEHP), ไดไอโซโนนิลพทาเลต (diisononyl phthalate: DINP), ไอโซเดกซิลพทาเลต (diisodecyl phthalate: DIDP) เป็นต้น
3. สารในกลุ่มเซบาเคต (sebacates) เช่น ไดบิวทิลเซบาเคต (dibutyl sebacate: DBS) เป็นต้น
4. สารในกลุ่มอดิเพท (adipates) เช่น ไดเอทิลเฮกซิลอดิเพท (di-(2-ethylhexyl) adipate: DEHA), โพลีอดิเพท (polyadipates: PAs) เป็นต้น
5. สารในกลุ่มซิเทรต (citrate) ได้แก่ อะซิทิลไตรบิวทิลซิเตรต (acetyl-*tri*-butyl citrate: ATBC)
6. สารในกลุ่มอื่นๆ เช่น ไตรเมลลิเตต (trimellitate), ไตรอะซิทิน (triacetin: TAC) และไดไอโซโนนิลไซโคลเฮกเซนไดคาร์บอกซีเลต (diisononyl-cyclohexane dicarboxylate: DINCH) เป็นต้น

นอกจากนี้แล้วยังมีการเติมสารคงสภาพความร้อน (heat stabilizer) เพิ่มความทนทานต่อความร้อนของพลาสติกขณะขึ้นรูป โดยทั่วไปในกระบวนการขึ้นรูปมีการให้ความร้อนประมาณ 200 ^{o}C เป็นเวลา 1 นาที [2] อุณหภูมิสูงจะทำให้พันธะ C–Cl แตกออกและเกิดแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ (hydrogen chloride) ขึ้น หมู่อีพอกซี (epoxy group) ของอีพอกซิไดซ์ซอยบีนออยล์จะจับกับไฮโดรเจนคลอไรด์ (H–Cl) มิให้เข้าไปทำปฏิกิริยากับพีวีซีขณะขึ้นรูป [3] นอกจากนี้ยังมีการเติมสารลื่น (slip agent) เช่น โอลีเอไมด์ (oleamide: OA) และอีรูคาไมด์ (erucamide: EA) เพื่อเพิ่มความสามารถในการไหลของพลาสติกและลดแรงเสียดทานระหว่างพลาสติกกับเครื่องจักรอีกด้วย สารเติมแต่งเหล่านี้จะเข้าไปแทรกตัวอยู่ระหว่างสายโซ่พีวีซีโดยมิได้เกิดการสร้างพันธะเคมีใหม่ขึ้นแต่อย่างใด เมื่อชิ้นพลาสติกสัมผัสกับอาหารจึงอาจมีการไมเกรท (migration) ของสารเติมแต่งเหล่านี้ออกจากบรรจุภัณฑ์ลงสู่อาหารได้

ผลงานวิจัยที่ผ่านมามีการตรวจพบการปนเปื้อนของพลาสติไซเซอร์ในอาหารและบ่อยครั้งที่ปริมาณการปนเปื้อนมีค่าเกินขีดจำกัดการไมเกรท (specific migration limit: SML) ตามข้อกำหนดของสหภาพยุโรป (European Union: EU) การรายงานการปนเปื้อนมีมาตั้งแต่ปีค.ศ. 1998 ที่ตรวจพบการปนเปื้อนของ ESBO ในอาหารสำหรับทารก [1] ในปีค.ศ. 2005 ผลของการสำรวจระดับการปนเปื้อนของพลาสติไซเซอร์ในประเทศสวิตเซอร์แลนด์พบการปนเปื้อนในอาหาร 158 ตัวอย่าง ที่มีน้ำมันและไขมันเป็นองค์ประกอบโดยการปนเปื้อนมีค่าเกินกว่าขีดจำกัดการไมเกรทรวม (overall migration limit: OML) และ SML ที่กำหนดไว้ พลาสติไซเซอร์ที่ตรวจพบได้แก่ ESBO, DINP, DEHP, DIDP, DEHA, ATBC, OA, EA, 16-Ehol, 18-Ehol, DBS, acPG และ DINCH เป็นต้น [4–7] และในปีค.ศ. 2008 ประเทศไทยซึ่งเป็นหนึ่งในประเทศผู้ส่งสินค้าอาหารประเภทเครื่องปรุงรสสำเร็จรูปที่บรรจุในขวดแก้วมีฝาปิดเป็นโลหะไปยังสหภาพยุโรป ได้รับการแจ้งเตือนในระบบการแจ้งเตือนสินค้าอาหารและอาหารสัตว์ (Rapid Alert for Food and Feed System: RASFF) จากกลุ่มประเทศสหภาพยุโรปว่ามีการตรวจพบการปนเปื้อนของ DINP ในสินค้าเครื่องแกงของไทยที่ส่งไปขายยังประเทศเยอรมนี ทำให้ขณะนี้ผู้ผลิตบรรจุภัณฑ์และผู้ส่งออกอาหารหันมาให้ความสนใจกับปัญหานี้กันอย่างจริงจังมากขึ้น โดยเฉพาะในอาหารที่มีน้ำมันและไขมัน

เป็นองค์ประกอบที่มักมีการตรวจพบการปนเปื้อนของพลาสติไซเซอร์ในปริมาณสูงมากและมีแนวโน้มของการปนเปื้อนเกินข้อกำหนดของประเทศคู่ค้า

ความสามารถของการไมเกรทของพลาสติไซเซอร์อาจเกิดขึ้นได้จากหลายปัจจัย ปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อการไมเกรทของพลาสติไซเซอร์ มีดังนี้ [8]

1. ชนิดของพอลิเมอร์ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์และความเข้ากันได้ (compatibility) ของพอลิเมอร์กับพลาสติไซเซอร์
2. ชนิดและปริมาณของพลาสติไซเซอร์ เช่น น้ำหนักโมเลกุลของพลาสติไซเซอร์ ความเป็นกิ่งก้านสาขา (branching) ความเป็นขั้ว (polarity) และความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneity) ระหว่างพลาสติไซเซอร์กับพลาสติก
3. ภาวะของการทดสอบการไมเกรท เช่น ลักษณะของการสัมผัส ระยะเวลา อุณหภูมิ เป็นต้น

เนื่องจากการไมเกรทของพลาสติไซเซอร์ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายชนิด นอกจากนั้นแล้วคุณสมบัติทางเคมีและพิษวิทยาของสารเหล่านี้ล้วนแต่เป็นสารที่มีพิษสูงการปนเปื้อนจึงส่งผลเสียต่อผู้บริโภค ดังนั้นการศึกษาความสามารถของการไมเกรทของพลาสติไซเซอร์ชนิดต่างๆ จึงจำเป็นในการประเมินความเสี่ยงที่อาจเกิดขึ้นแก่ผู้บริโภค องค์ความรู้ใหม่นี้จำเป็นสำหรับกระบวนการพัฒนาปรับปรุงบรรจุภัณฑ์และการเลือกสภาวะของการผลิตที่เหมาะสม เนื่องจากอาหารมีองค์ประกอบซับซ้อนงานวิจัยนี้จึงได้เลือกศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการไมเกรทของพลาสติไซเซอร์ในอาหาร โดยแบบจำลอง simulation โดยในการศึกษาได้ใช้ตัวแทนอาหาร (food simulants) แทนอาหารจริงเพื่อลด/กำจัดสิ่งรบกวนการวิเคราะห์จากเมทริกซ์ในอาหาร ตัวแทนอาหารที่ใช้ในการศึกษาการไมเกรทมี 4 ชนิด ได้แก่

1. simulant A คือ น้ำกลั่น: ใช้เป็นตัวแทนอาหารประเภทที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (aqueous food) และมีค่า pH มากกว่า 4.5
2. simulant B คือ กรดแอซิติกความเข้มข้น 3%: ใช้เป็นตัวแทนอาหารประเภทที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบและมีค่า pH น้อยกว่าหรือเท่ากับ 4.5
3. simulant C คือ สารละลายเอทานอลความเข้มข้น 10%: ใช้เป็นตัวแทนอาหารประเภทแอลกอฮอล์
4. simulant D คือ น้ำมันมะกอก: ใช้เป็นตัวแทนอาหารประเภทที่มีน้ำมันหรือไขมันเป็นองค์ประกอบ

การปนเปื้อนของพลาสติไซเซอร์ในอาหารส่วนใหญ่มักพบในอาหารประเภทที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบและอาหารประเภทนี้นิยมบรรจุอยู่ในพลาสติกประเภทพีวีซีเพราะมีสมบัติทนต่อน้ำมันสูง ดังนั้นในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการไมเกรทของพลาสติไซเซอร์ในอาหารจึงเลือกศึกษาการไมเกรทของพลาสติไซเซอร์จากปะเก็นรองฝาโลหะลงสู่ตัวแทนอาหาร คือน้ำมันมะกอก

ขั้นตอนการศึกษาการไมเกรทของพลาสติไซเซอร์ในตัวแทนอาหารจะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การจำลองการไมเกรทเป็นการศึกษาการไมเกรทของพลาสติไซเซอร์ที่เกิดขึ้นตามจริงภายใต้สภาวะที่กำหนดขึ้น โดยสภาวะที่ทำการศึกษาได้แก่อุณหภูมิ ความร้อนที่ได้จากกระบวนการพาสเจอร์ไรเซชัน พื้นที่สัมผัสและเวลาที่สัมผัส

ขั้นตอนที่ 2 การวิเคราะห์พลาสติไซเซอร์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography: GC) ในขั้นตอนนี้เป็นการหาชนิดและปริมาณของพลาสติไซเซอร์โดยแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่ 1 เป็นการระบุองค์ประกอบของปะเก็นที่ใช้ในแบบจำลองด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีพร้อมเครื่องตรวจวัดเฟลมไอออไนเซชัน (gas chromatography – flame ionization detector: GC–FID) และส่วนที่ 2 เป็นการวิเคราะห์เชิงปริมาณของพลาสติไซเซอร์ในตัวแทนอาหารด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโทรเมทรี (gas chromatography – mass spectrometry: GC–MS)

แก๊สโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ เมื่อสารผสมถูกเปลี่ยนให้อยู่ในวัฏภาคแก๊ส (gas phase) จะผ่านเข้าไปในคอลัมน์ที่บรรจุด้วยวัฏภาคคงที่ (stationary phase) โดยมีวัฏภาคเคลื่อน (mobile phase) หรือแก๊สตัวพา (carrier gas) นำสารผสมเข้าสู่คอลัมน์ กลไกการแยกอาศัยหลักการกระจายตัวที่ต่างกันของสารในวัฏภาคทั้งสอง โดยทั่วไปพลาสติไซเซอร์เป็นสารประกอบประเภทเอสเทอร์ที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้ เนื่องจากพลาสติไซเซอร์บางชนิดเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ที่มีโมเลกุลใหญ่ หรือเป็นสารผสมหลายชนิดมีน้ำหนักโมเลกุลมาก กลายเป็นไอได้ยาก เช่น ESBO, ELO, PAs เป็นต้น จึงจำเป็นต้องแปลงสารเหล่านี้ให้เป็นอนุพันธ์ที่มีขนาดเล็กลงและสามารถระเหยเป็นไอก่อนการวิเคราะห์โดย GC

ในการศึกษาการไมเกรทของพลาสติไซเซอร์จะทำการเปรียบเทียบปริมาณพลาสติไซเซอร์ในปะเก็นกับปริมาณที่พบในตัวแทนอาหาร เนื่องจากปริมาณของพลาสติไซเซอร์ที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในปะเก็นมีมากถึง 35–45% โดยน้ำหนัก จึงสามารถใช้เครื่องมือตรวจวัดชนิดเฟลมไอออไนเซชันในการตรวจวัดได้ ส่วนในกรณีศึกษาปริมาณการไมเกรทในตัวแทนอาหารนั้นปริมาณพลาสติไซเซอร์ที่พบมีเพียงเล็กน้อย จึงจำเป็นที่จะต้องใช้เทคนิคการตรวจวัดที่มีความไวสูงกว่า FID ดังนั้นจึงเลือกใช้เครื่องตรวจวัดแมสสเปกโทรเมทรีในการหาปริมาณพลาสติไซเซอร์ในตัวแทนอาหาร โดยจะกล่าวถึงหลักการและวิธีการวิเคราะห์ในบทที่ 2 และ 3 ต่อไป