

## บทที่ 2

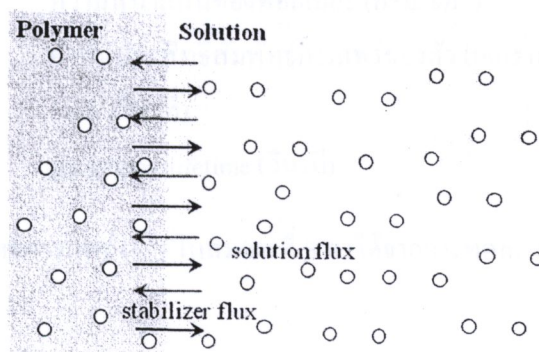
### ทฤษฎี

#### 1. กระบวนการไมเกรชัน

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าในกระบวนการผลิตบรรจุภัณฑ์ประเภทพลาสติกนั้นจำเป็นต้องผสมสารเคมีอื่นๆ ลงไปเพื่อปรับสมบัติและโครงสร้างของสายพอลิเมอร์ให้เป็นไปตามความต้องการใช้งาน สารเคมีเหล่านี้แทรกตัวอยู่ในสายพอลิเมอร์ การสัมผัสระหว่างบรรจุภัณฑ์พลาสติกและอาหารจึงอาจก่อให้เกิดปฏิสัมพันธ์ทางกายภาพและทางเคมีกับอาหารได้ ปฏิสัมพันธ์ระหว่างอาหารและบรรจุภัณฑ์ แบ่งออกได้ 4 ประเภท ได้แก่

1. ไมเกรชัน (migration) คือ กระบวนการเคลื่อนย้ายของสารเคมีซึ่งเป็นองค์ประกอบในบรรจุภัณฑ์เข้าสู่อาหาร กระบวนการนี้ทำให้สีและกลิ่นของอาหารเปลี่ยนไปจากเดิม (off flavor) การเคลื่อนย้ายของสารเหล่านี้เพียงเล็กน้อยจะส่งผลเสียต่อผู้บริโภคเนื่องจากผู้บริโภคอาจรับประทานสารเหล่านี้เข้าไปพร้อมกับอาหาร โดยเฉพาะอย่างยิ่งอาหารประเภทน้ำมันหรือไขมันเมื่อสัมผัสกับพลาสติกจะทำหน้าที่คล้ายกับตัวทำละลายไปสกัดให้องค์ประกอบของพลาสติกละลายออกมาในปริมาณที่มากขึ้น งานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจศึกษาผลที่เกิดจากไมเกรชันแบบนี้
2. สกัลปีง (scalping) คือ กระบวนการเคลื่อนย้ายของสารจากอาหารเข้าสู่บรรจุภัณฑ์ กระบวนการนี้ส่งผลให้กลิ่นและรสชาติของอาหารเจือจางลงจากเดิม
3. อีเกรสเพอร์มีเอชัน (egress permeation) คือ กระบวนการเคลื่อนย้ายขององค์ประกอบของอาหารออกไปยังสิ่งแวดล้อมภายนอกบรรจุภัณฑ์ เช่น การสูญเสียความชื้นและแก๊สจากภายในบรรจุภัณฑ์ออกไปจากบรรจุภัณฑ์
4. อินเกรสเพอร์มีเอชัน (ingress permeation) คือ กระบวนการเคลื่อนย้ายของสารภายนอกบรรจุภัณฑ์เข้าสู่อาหารภายในบรรจุภัณฑ์ เช่น การซึมผ่านของความชื้น แก๊ส และกลิ่นจากสิ่งแวดล้อมเข้าสู่อาหารในบรรจุภัณฑ์

การไมเกรทสามารถอธิบายได้ในเชิงของกระบวนการแพร่ (diffusion process) ที่เกิดที่บริเวณส่วนต่อประสาน (interface) ระหว่างบรรจุภัณฑ์กับอาหารบริเวณที่สัมผัส ดังแสดงในภาพที่ 2



ภาพที่ 2 การแพร่บริเวณส่วนต่อประสานระหว่างพอลิเมอร์-สารละลายอาหาร[9]

### 1.1 สมการการแพร่ (Diffusion equation modeling)

ไมเกรซันเกี่ยวข้องกับกระบวนการแพร่ของสารประกอบจากบรรจุภัณฑ์ไปยังอาหาร การไมเกรทโดยทั่วไปสามารถอธิบายได้ตามกฎการแพร่ของฟิคส์ (Fick's law) ข้อที่ 1 และ 2 ดังสมการ[9]

Fick's 1<sup>st</sup> law 
$$F = -D \frac{(\delta C_p)}{(\delta x)} \dots\dots (1)$$

Fick's 2<sup>nd</sup> law 
$$\frac{(\delta C_p)}{(dt)} = D_p \frac{(\delta^2 C_p)}{(\delta x^2)} \dots\dots (2)$$

เมื่อ	F	คือ	อัตราการเคลื่อนที่ (transport) ต่อพื้นที่ของพอลิเมอร์
	$D_p$	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์สัมพัทธ์การแพร่ของตัวไมเกรท (migrant) ในพอลิเมอร์ (ซม. <sup>2</sup> /วินาที)
	$C_p$	คือ	ความเข้มข้นของตัวไมเกรทในพอลิเมอร์ (มิลลิกรัม/กรัม)
	x	คือ	the space coordinate measured normal to the polymer – food interface (ซม.)
	t	คือ	เวลาที่ผ่านไป (วินาที)

นอกจากสมการของฟิคส์แล้วยังมีสมการคณิตศาสตร์อื่นๆ ที่ใช้ทำนายการแพร่ของสารเติมแต่งได้ เช่น Crank ได้ทำนายปริมาณการไมเกรทของสารเติมแต่งจากพอลิเมอร์ในตัวทำละลายไว้ ดังนี้ [9, 10]

$$M_t = 2C_0\rho \frac{(D_p t)}{(\pi)} \dots\dots (3)$$

เมื่อ	$M_t$	คือ	ปริมาณตัวไมเกรททั้งหมดจากพอลิเมอร์ ณ เวลาหนึ่ง (วินาที)
	$C_0$	คือ	ความเข้มข้นของตัวไมเกรทในพอลิเมอร์ (มิลลิกรัม/กรัม)
	$\rho$	คือ	ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ (กรัม/ซม. <sup>3</sup> )
	$D_p$	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์สัมพัทธ์การแพร่ของตัวไมเกรทในพอลิเมอร์ (ซม. <sup>2</sup> /วินาที)
	t	คือ	packaging lifetime (วินาที)

ค่าสัมประสิทธิ์สัมพัทธ์การแพร่ ( $D_p$ ) ในสมการที่ 3 หาได้จากการทดลองเชิงกลนศาสตร์ ซึ่งยุ่งยากใช้เวลานาน และค่าใช้จ่ายสูง

บานเนอร์และคณะ (Baner et al.) [11] ได้มีการปรับโมเดลไมเกรชันใหม่ ดังสมการ

$$C_{F,t} = \frac{(A)}{(m_F)} \rho_p C_o \rho D_p t \quad \dots\dots (4)$$

- เมื่อ  $C_{F,t}$  คือ ความเข้มข้นของตัวไมเกรท (มิลลิกรัม/กรัม)  
 $\rho$  คือ ความหนาแน่นของพลาสติก (กรัม/ซม.<sup>3</sup>)  
 $D_p$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์สัมพัทธ์การแพร่ของตัวไมเกรทในพอลิเมอร์ (ซม.<sup>2</sup>/วินาที)  
 $A/m_F$  คือ พื้นที่ผิวของบรรจุภัณฑ์ (ซม.<sup>2</sup>)

ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์สัมพัทธ์การแพร่ ( $D_p$ ) หาได้จากสมการที่ 5

$$D_p = 10^4 \exp \left[ A_p^{-a} \times MW - b \left( \frac{1}{T} \right) \right] \quad \dots\dots (5)$$

- เมื่อ  $A_p$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์  $A_p$  เป็นค่าคงที่ขึ้นกับความสามารถในการแพร่ (diffusivity) ของพอลิเมอร์  
 $MW$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของสารเติมแต่ง หรือสารปนเปื้อน  
 $T$  คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)  
 $a$  คือ correlation constant ของน้ำหนักโมเลกุลสาร มีค่าเท่ากับ 0.010  
 $b$  คือ อุณหภูมิที่มีผลต่อทิศทางการแพร่ (diffusion bearing) มีค่าเท่ากับ 10450

ตารางที่ 1 ค่าสัมประสิทธิ์  $A_p$  ของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

ค่าสัมประสิทธิ์ $A_p$	พอลิเมอร์
9	LDPE
5	HDPE
5	PP
≤0	non-polyolefins
-7	PVC (rigid)
-3	PC (T ≤120°C)
-3	PET (T ≤120°C)

## 1.2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการไมเกรท

การไมเกรทของสารเติมแต่งหรือสารปนเปื้อนจากบรรจุภัณฑ์ลงสู่อาหารอาจเกิดจาก 3 ปัจจัย [10] ดังนี้

### 1.2.1 กระบวนการแพร่ภายในพอลิเมอร์ (diffusion within polymer)

การไมเกรทเกิดจากกระบวนการแพร่ของสารที่มีการเคลื่อนที่อย่างไม่เป็นระเบียบหรือการเคลื่อนที่แบบบราวเนียน (Brownian motion) จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ ตามสมการการแพร่ของฟิคส์ข้อที่ 1 นอกจากนี้อัตราการไมเกรทของสารปนเปื้อนจากสิ่งแวดล้อมมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิการเปลี่ยนเนื้อแก้ว (glass transition temperature:  $T_g$ ) โดยพลาสติกที่มีค่า  $T_g$  น้อยกว่าอุณหภูมิห้องจะมีความสามารถในการซึมผ่าน (permeability) ได้มากกว่าพลาสติกที่มีค่า  $T_g$  สูงกว่า

### 1.2.2 การขอลเวชันที่บริเวณส่วนต่อประสานระหว่างบรรจุภัณฑ์กับอาหาร (salvation at the polymer-food interface)

การขอลเวชันของสารเติมแต่งในพอลิเมอร์เกิดจากสารเติมแต่งสามารถละลายในอาหารได้ดีกว่าในพอลิเมอร์จึงทำให้สารเติมแต่งเคลื่อนที่ออกจากพอลิเมอร์ลงสู่อาหารที่สัมผัสได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้สารเติมแต่งพลาสติกส่วนใหญ่สามารถละลายได้ดีในไขมัน ดังนั้นอาหารประเภทไขมัน (fatty foods) ที่บรรจุในบรรจุภัณฑ์พลาสติกจึงมักจะพบปัญหาการปนเปื้อนจากสารเติมแต่งได้มากกว่าอาหารที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (aqueous food)

### 1.2.3 การแพร่กระจายเข้าไปในอาหาร (dispersion into bulk food)

โมเลกุลของสารเติมแต่งที่เกิดขอลเวชันกับอาหาร ในบริเวณส่วนต่อประสานระหว่างพอลิเมอร์กับอาหารจะเกิดการแพร่ออกไปยังเนื้ออาหารตลอดระยะเวลาที่สัมผัส ความสามารถในการละลาย (solubility) และสัมประสิทธิ์การแพร่เป็นปัจจัยหลักที่ควบคุมปริมาณของการแพร่กระจายและอัตราการไมเกรทของสารเหล่านี้

## 2. หลักการวิเคราะห์ (Analytical methodology) สารปนเปื้อนในอาหาร

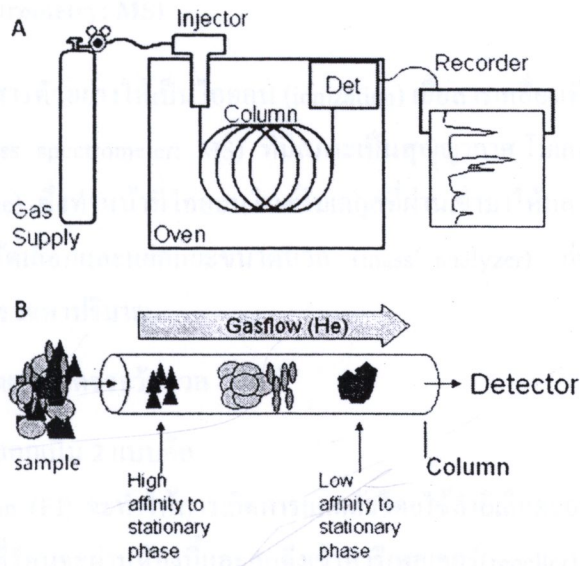
ที่ผ่านมา มีรายงานการตรวจพบการปนเปื้อนของพลาสติกไซเซออร์หลายชนิดในอาหารเช่น ESBO, DEHP, DINP, DIDP, PAs, DEHA และ DINCH เป็นต้น ระดับการปนเปื้อนของพลาสติกไซเซออร์ที่ตรวจพบอยู่ในช่วง 5 – 2,358 มิลลิกรัม/กิโลกรัม [3,5] การปนเปื้อนของพลาสติกไซเซออร์ส่วนใหญ่เกิดขึ้นในอาหารที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบหลัก การวิเคราะห์การปนเปื้อนของพลาสติกไซเซออร์จึงต้องเลือกวิธีการวิเคราะห์ให้เหมาะสมกับชนิดของพลาสติกไซเซออร์ด้วย โดยทั่วไปรัฐบาลของประเทศต่างๆ จะมีข้อกำหนดด้านความปลอดภัยทางอาหารที่ใช้ในการควบคุมปริมาณการปนเปื้อนที่อาจเกิดขึ้นในอาหาร โดยทั่วไปวัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์สารปนเปื้อนในอาหาร มีดังนี้ [5, 9]

1. ประเมินค่าความเป็นพิษของสารปนเปื้อนในอาหารที่ส่งผลต่อผู้บริโภค (toxicological potency)
2. ตรวจสอบสารตกค้าง เช่น มอนอเมอร์และสารเติมแต่งในอาหาร
3. ระบุปัจจัยที่มีต่อการไมเกรทของสารปนเปื้อนในอาหาร
4. ประเมินปริมาณสูงสุดของสารปนเปื้อนในอาหารที่ผู้บริโภคจะได้รับได้

ขั้นตอนของการวิเคราะห์โดยทั่วไปมีดังนี้ การเตรียมตัวอย่าง การสกัด การ cleanup การเพิ่มความเข้มข้น (preconcentration) และการตรวจวัด วิธีการวิเคราะห์ขึ้นอยู่กับชนิดขององค์ประกอบในบรรจุภัณฑ์และสารปนเปื้อนในอาหาร เนื่องจากสารปนเปื้อนส่วนใหญ่ที่พบในพีวีซีเป็นสารกลุ่มเอสเทอร์ซึ่งมีความสามารถในการกลายเป็นไอได้ จึงนิยมใช้เทคนิค GC ในการวิเคราะห์

### แก๊สโครมาโทกราฟี

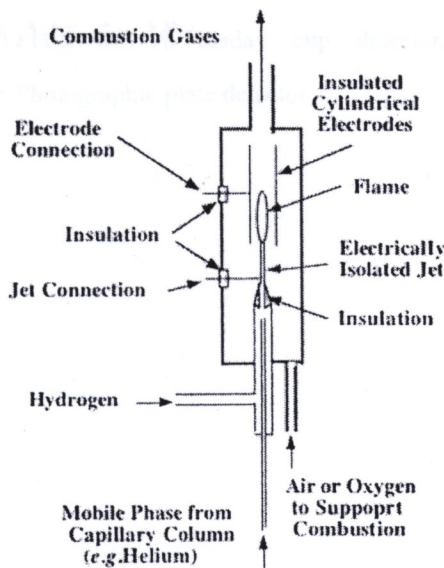
แก๊สโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคการแยกสารโดยการเปลี่ยนสารให้กลายเป็นไอที่อุณหภูมิหนึ่ง แล้วให้ไอของสารเหล่านั้นผ่านเข้าไปยังคอลัมน์ที่บรรจุด้วยเฟสคงที่ (stationary phase) โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) หรือที่เรียกว่าแก๊สตัวพา (carrier gas) องค์ประกอบของสารที่มีความสามารถในการเคลื่อนที่และการกระจายตัวผ่านเฟสคงที่ต่างกันจะแยกออกจากกัน องค์ประกอบที่มีความใกล้เคียงกัน (affinity) ต่อวัฏภาคคงที่ จะเคลื่อนที่ไปได้ช้ากว่าองค์ประกอบที่ไม่มีหรือใกล้เคียงกันน้อยต่อวัฏภาคคงที่ การเลือกวัฏภาคคงที่ที่เหมาะสมจึงมีความสำคัญมากต่อประสิทธิภาพการแยก ปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อการแยกคือ ชนิดขององค์ประกอบ และอัตราการไหลของแก๊สตัวพา อุณหภูมิและอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของคอลัมน์ อุณหภูมิของเข็มและหัวฉีด เป็นต้น เมื่อสารผสมที่ถูกแยกออกจากกันในคอลัมน์จะเคลื่อนที่เข้าสู่เครื่องตรวจวัดต่อไป อุปกรณ์พื้นฐานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแสดงในภาพที่ 3



ภาพที่ 3 (A) อุปกรณ์พื้นฐานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (B) กลไกการแยกที่เกิดขึ้นภายในคอลัมน์

### เครื่องตรวจวัดชนิดฟเลมไอออนไนเซชัน (Flame Ionization Detector: FID)

ในการวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ที่มีคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบนิยมใช้เครื่องตรวจวัดชนิดฟเลมไอออนไนเซชันมากที่สุด เพราะมีความไวสูงมากต่อสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสามารถตรวจวัดได้ต่ำถึงระดับเฟมโตกรัม (femtogram: fg) เมื่อสารเคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์จะถูกผสมเข้ากับแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนก่อนถูกเผาไหม้ที่ความร้อนสูงจนเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอน กระแสอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแอโนด จำนวนของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นแปรผันโดยตรงกับจำนวนคาร์บอนทั้งหมดที่ผ่านออกจากคอลัมน์ ภาพที่ 4 แสดงองค์ประกอบของเครื่องตรวจวัดชนิดฟเลมไอออนไนเซชัน



ภาพที่ 4 เครื่องมือตรวจวัดชนิดฟเลมไอออนไนเซชัน (Flame Ionization Detector)

## เครื่องตรวจวัดมวล (Mass spectrometry: MS)

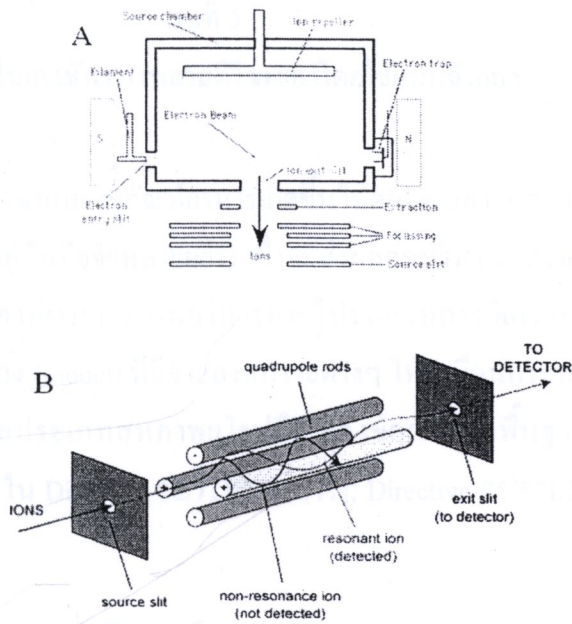
ใช้หลักการการเปลี่ยนสารตัวอย่างให้เป็นไอออน (ionization) เมื่อสารเคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์จะผ่านเข้าไปยังแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer: MS) ที่มีสถานะเป็นสุญญากาศ โมเลกุลของสารจะผ่านเข้าไปยังแหล่งกำเนิดไอออน (ion source) ซึ่งทำหน้าที่ไอออนไนซ์โมเลกุลที่ผ่านเข้ามาให้กลายเป็นไอออนบวก ไอออนเหล่านี้จะเดินทางผ่านเครื่องคัดเลือกและแยกแยะขนาดมวล (mass analyzer) ก่อนที่จะเดินทางเข้าสู่เครื่องตรวจวัด (detector) เพื่อทำการตรวจหาปริมาณ

องค์ประกอบสำคัญของเครื่องตรวจวัดมวล ได้แก่

### 1. Ionization source แบ่งออกเป็น 2 แบบคือ

- 1.1 Electron Ionization (EI) จะทำให้สารเกิดการแตกตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนจากฟิลาเมนต์ (filament) ที่ร้อนจะผ่านห้องนี้และถูกดึงเข้าหาเรเพลลอร์ (repeller) ที่มีความต่างศักย์ 70 โวลต์ ซึ่งจะให้พลังงานกับอิเล็กตรอนสูงถึง 70 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้สารผสมที่ซับซ้อนของไอออนเกิดการแตกตัวซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของสารได้
- 1.2 Chemical Ionization (CI) ใช้กระบวนการทางเคมีก่อให้เกิดการแตกตัว โดยผสมสารตัวอย่างเข้ากับแก๊สที่ทำปฏิกิริยา (แก๊สมีเทน) จากนั้นผ่านสารผสมเข้าไปใน ionization chamber โดยก่อให้เกิดการแตกตัวด้วยการชนกับอิเล็กตรอน

2. เครื่องคัดเลือกและแยกแยะขนาดมวล (Mass Analyzer) มีหลายแบบเช่น Magnetic-sector analyzer, Electrostatic analyzer, Time-of-flight analyzer, Ion cyclotron resonance analyzer, Quadrupole mass spectrometer-Quadrupole Mass Spectrometer ใช้หลักการวิเคราะห์ด้วยสนามแม่เหล็ก คือมีแหล่งผลิตไอออน 2 ส่วน ส่วนแรกจะทำให้ตัวอย่างกลายเป็นไอออน และส่วนที่ 2 ทำให้สารมาตรฐานกลายเป็นไอออน ถ้าไอออนทั้งสองจะถูกบังคับให้ผ่านเครื่องแยกไอออนชุดเดียวกัน ดังนั้นไอออนทั้งหมดจะได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กในสถานะเดียวกัน แต่ถูกตรวจและวัดด้วยเครื่องแยกไอออนที่ต่างกัน
3. Detector มีหลายชนิดโดยทั่วไปมักนิยมใช้ Faraday cup detector, Electron multiplier detector, Scintillation counter detector, Photographic plate detector



ภาพที่ 5 (A) องค์ประกอบของ ion source (B) องค์ประกอบของ mass analyzer (quadrupole analyzer)

(food type)

Aqueous foods (pt)

Acidic foods (pt)

Alcohol foods (pt)

Fatty foods (pt)

Dry foods (pt)

Figure 1. Food types and their corresponding pH values.

สามารถสังเกตได้ว่า กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acids) มีค่า pH ที่ต่ำกว่า กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acids) ซึ่งบ่งชี้ว่า กรดไขมันอิ่มตัวมีฤทธิ์เป็นกรดมากกว่า กรดไขมันไม่อิ่มตัว นอกจากนี้ กรดไขมันอิ่มตัวยังมีแนวโน้มที่จะสะสมในร่างกายมากกว่า กรดไขมันไม่อิ่มตัว ซึ่งอาจนำไปสู่โรคอ้วนและโรคหัวใจได้