

Assessing the Emission Levels of Acetaldehyde in Workplace Air from Domestically Produced Polyethylene Terephthalate during the Production Process of Preforms and Bottles

Bahram Naderi-Mansourabadi¹, Karim Ebrahimpour², Masoud Rismanchian³

Original Article

Abstract

Background: Polyethylene terephthalate (PET) is sensitive to heat and oxidation, and it degrades at elevated temperatures typically used in the production process of preforms and bottles, resulting in the generation of various volatile compounds, with acetaldehyde being the primary one. Few studies are found on the emission levels of acetaldehyde in workplace air from PET. Therefore, this study aimed to determine the emission levels of acetaldehyde in workplace air from domestically produced PET during the production process of preforms and bottles.

Methods: This descriptive-analytical, cross-sectional study was conducted in 2019 at a PET preform and bottle manufacturing plant. Sampling was performed based on the methodologies 2538 and 2549, established by the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), employing workplace air sampling and the analysis of samples using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Data analysis was conducted using SPSS software.

Findings: The mean concentration of acetaldehyde in the workplace air during the production processes of preforms and bottles was 0.3108 ± 0.8079 mg/m³ and 0.0180 ± 0.0145 mg/m³, respectively, with no statistically significant difference found. Statistical tests indicated significant differences in the concentration of airborne acetaldehyde related to the injection machinery model and PET's intrinsic viscosity. The Spearman correlation coefficient revealed a significant relationship between acetaldehyde concentration in workplace air and the mean cylinder temperature as well as the maximum cylinder temperature; however, no significant statistical relationship was found between the nozzle temperature, mold temperature, residence time, and drying time with acetaldehyde concentration in workplace air. Qualitative analysis identified 34 pollutants emitted from PET, with a diagnostic certainty exceeding 80%.

Conclusion: Acetaldehyde is produced under normal processing conditions in the PET production processes of preforms and bottles. Given acetaldehyde's carcinogenic and irritant properties, the low concentrations observed do not necessarily indicate safety and warrant further attention.

Keywords: Polyethylene terephthalate; Acetaldehyde; Air; Viscosity; Temperature

Citation: Naderi-Mansourabadi B, Ebrahimpour K, Rismanchian M. Assessing the Emission Levels of Acetaldehyde in Workplace Air from Domestically Produced Polyethylene Terephthalate during the Production Process of Preforms and Bottles. J Health Syst Res 2026; 22(1): 177-84.

1- Students Research Committee AND Department of Occupational Health and Safety Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

2- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

3- Associate Professor, Department of Occupational Health and Safety Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

Corresponding Author: Masoud Rismanchian; Associate Professor, Department of Occupational Health and Safety Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran; Email: rismanchian@hlth.mui.ac.ir

ارزیابی انتشار استالدهید از پلی اتیلن ترفتالات تولید داخل مصرفی در فرایند تولید پریفرم و بطری در هوای محیط کار

بهرام نادری منصورآبادی^۱، کریم ابراهیم پور^۲، مسعود ریسمانچیان^۳

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: پلی اتیلن ترفتالات (پت) نسبت به گرما و اکسیداسیون حساس است و در دمای بالا که دمای معمول فرایند تولید پریفرم و بطری می باشد، دچار تخریب می شود و در نتیجه، ترکیبات فرار متنوعی تولید می کند که اصلی ترین آن ها استالدهید است. امروزه دانش در خصوص میزان انتشار استالدهید از پلی اتیلن ترفتالات در هوای محیط کار بسیار اندک می باشد. بنابراین، پژوهش حاضر با هدف تعیین میزان انتشار استالدهید در هوای محیط کار از پلی اتیلن ترفتالات تولید داخل در فرایند تولید پریفرم و بطری انجام شد.

روش ها: این مطالعه از نوع توصیفی - تحلیلی - مقطعی بود که در سال ۱۳۹۸ در یک کارخانه تولید پریفرم و بطری پلی اتیلن ترفتالات بر اساس متد شماره ۲۵۳۸ و ۲۵۴۹ مؤسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی آمریکا (National Institute for Occupational Safety and Health یا NIOSH) و با استفاده از روش نمونه برداری از هوای محیط کار صورت گرفت. تجزیه و تحلیل نمونه ها با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی - طیف سنجی جرمی (GC-MS یا Gas chromatography-Mass spectrometry) و تجزیه و تحلیل داده ها در نرم افزار SPSS انجام شد.

یافته ها: میانگین غلظت استالدهید در هوای محیط کار در فرایند تولید پریفرم و بطری به ترتیب 0.8079 ± 0.3108 و 0.145 ± 0.180 میلی گرم بر مترمکعب بود که این اختلاف از نظر آماری معنی دار نبود. بر اساس یافته ها، اختلاف معنی داری میان مدل دستگاه تزریق و ویسکوزیته ذاتی پت با غلظت هوا بر استالدهید مشاهده شد. ضریب همبستگی pearmanS نشان داد که بین غلظت استالدهید در هوای محیط کار با میانگین دمای سیلندر و با حداکثر دمای سیلندر ارتباط معنی داری وجود داشت. ارتباط معنی داری میان دمای نازل، دمای قالب، زمان ماند و مدت زمان خشک شدن پت با غلظت استالدهید در هوای محیط کار مشاهده نشد. در آنالیز کیفی، ۳۴ آلاینده منتشر شده از پت با درصد قطعیت تشخیص بیش از ۸۰ درصد شناسایی گردید. **نتیجه گیری:** استالدهید تحت شرایط نرمال پردازشی در فرایند پردازش پت به پریفرم و بطری تولید می شود. با توجه سرطان زایی و محرک بودن استالدهید، کم بودن مقادیر الزاماً تعیین کننده ایمن بودن آن نیست و نیازمند توجه بیشتری است.

واژه های کلیدی: پلی اتیلن ترفتالات؛ استالدهید؛ هوا؛ ویسکوزیته؛ دما

ارجاع: نادری منصورآبادی بهرام، ابراهیم پور کریم، ریسمانچیان مسعود. ارزیابی انتشار استالدهید از پلی اتیلن ترفتالات تولید داخل مصرفی در فرایند تولید پریفرم و بطری در هوای محیط کار. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۴۰۵؛ ۲۲ (۱): ۱۸۴-۱۷۷

تاریخ چاپ: ۱۴۰۵/۱/۱۵

پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۱۰/۳۰

دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۹/۵

مقدمه

پلی اتیلن ترفتالات (پت) کاربرد وسیعی به عنوان ماده بسته بندی در صنایع غذایی و ساخت انواع بطری دارد. خصوصیات پت از جمله پایداری شیمیایی، عایق خوب رطوبت و اکسیژن با وجود داشتن شفافیت بالا، مقاومت در برابر ضربه و غیر قابل شکستن که امکان حمل و نقل ایمن آن را فراهم می کند و وزن بسیار کم نسبت به بطری های شیشه ای با حجم یکسان، موجب روند رو به رشد استفاده از این پلیمر شده است (۱-۴).

بطری پت توسط فرایند دو مرحله ای تزریق و کشش - دمیدن درون قالب تولید می شود. در قالب گیری تزریقی گرانول های پت ذوب، درون قالب تزریق و پریفرم تولید می شود و در قالب گیری دمشی - کششی پریفرم های از قبل آماده

شده مجدد گرم می شوند و در قالب بسته با دمیدن هوا درون پریفرم و کشیده شدن هم زمان آن، بطری شکل می گیرد (۵، ۶).

تخریب گرمایی پت و تشکیل استالدهید تا به امروز موضوع بسیاری از مطالعات بوده است. با وجود مکانیسم های پیچیده تخریب گرمایی پت، شکل گیری وینیل استر به عنوان ماده واسطه و تولید استالدهید به عنوان نتیجه تخریب، از نقاط مشترک این مکانیسم ها به شمار می رود (۷). در فرایند تولید پریفرم، دمای بالای مورد استفاده جهت ذوب پت، باعث ایجاد واکنش های تخریبی و تولید استالدهید می شود (۸-۱۲). در فرایند تبدیل پریفرم به بطری نیز واکنش های تخریبی منجر به تولید استالدهید می شود (۱۳، ۱۴).

استالدهید یک مایع یا گاز قابل اشتعال، فرار، بی رنگ با نقطه جوش ۲۰/۴

۱- کارشناس ارشد، کمیته تحقیقات دانشجویی و گروه مهندسی بهداشت حرفه ای و ایمنی کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای و ایمنی کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

نویسنده مسؤول: مسعود ریسمانچیان؛ دانشیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای و ایمنی کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

Email: rismanchian@hlth.mui.ac.ir

درجه سانتی گراد است. مؤسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی آمریکا (NIOSH یا National Institute for Occupational Safety and Health) در انطباق با خطمشی سرطان اداره ایمنی و بهداشت شغلی آمریکا توصیه می‌کند که استالدهید به عنوان ماده سرطان‌زای بالقوه در نظر گرفته شود (۱۵). طبق گزارش آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان، شواهد کافی در حیوانات دال بر سرطان‌زایی استالدهید وجود دارد و بنابراین، احتمالاً برای انسان نیز سرطان‌زا می‌باشد (گروه 2B) (۱۶). سرطان‌زایی و جهش‌زایی استالدهید در سلول‌ها و حیوانات آزمایشگاهی مکرر نشان داده شده است (۱۷). استالدهید اصلی‌ترین محصول جانبی واکنش‌های تخریبی در پلی‌اتیلن ترفتالات است که می‌تواند تبخیر گردد و یا به محتوای مایع بعد از ریخته شدن در بطری انتقال یابد (۱۸، ۱۲). تاکنون تحقیقات زیادی انتقال استالدهید از بطری‌های پت به درون آب و دیگر نوشیدنی‌ها را مورد بررسی قرار داده‌اند (۲۹-۱۹، ۱۳، ۱۱، ۴). تعدادی از پژوهش‌ها نیز محتوای استالدهید رزین، پریفرم و بطری پت را ارزیابی کرده‌اند (۳۹-۳۰، ۱۸، ۱۱-۷، ۲)، اما دانش ما در خصوص میزان انتشار استالدهید در هوای محیط کار از پلی‌اتیلن ترفتالات در فرایند تولید پریفرم و بطری بسیار اندک می‌باشد؛ به خصوص این که هیچ مطالعه‌ای بر روی پلی‌اتیلن ترفتالات تولید داخل از نظر انتشار استالدهید نه در فاز آزمایشگاهی و نه در فاز صنعتی انجام نشده است. بنابراین، با توجه به اهمیت بسیار زیاد موضوع از نظر سرطان‌زایی استالدهید و کاربرد گسترده این ماده در کارخانجات، تحقیق حاضر با هدف تعیین میزان انتشار استالدهید در هوای محیط کار از پت تولید داخل در فرایند تولید پریفرم و بطری و همچنین، بررسی ارتباط دما، مدل دستگاه، زمان ماند، زمان خشک شدن و ویسکوزیته ذاتی پت بر غلظت استالدهید و تعیین کیفی آلاینده‌های منتشر شده از پت تولید داخل انجام شد.

روش‌ها

این پژوهش از نوع توصیفی-تحلیلی بود و به صورت مقطعی در سال ۱۳۹۸ در یک کارخانه تولید پریفرم و بطری پلی‌اتیلن ترفتالات با استفاده از روش نمونه‌برداری از هوای محیط کار و تجزیه و تحلیل نمونه‌ها توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS یا Gas chromatography-Mass spectrometry) انجام شد. شرایط پردازشی دستگاه تزریق از جمله مدل دستگاه، میانگین (میانگین حساسی دمای ۵ ناحیه در سیلندر دستگاه تزریق) و بیشینه دمای سیلندر، دمای نازل، دمای قالب و زمان ماند پت درون دستگاه و همچنین، مشخصات پت از جمله ویسکوزیته ذاتی (گرید) و مدت زمان خشک شدن آن در فرایند تولید پریفرم هم‌زمان با نمونه‌برداری استخراج و یادداشت گردید. داده‌ها با استفاده از آزمون ناپارامتریک Mann-Whitney و ضریب همبستگی Spearman در نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۳ (IBM Corporation, Armonk, NY) (version 23) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

نمونه‌برداری، آنالیز، حمل و نقل و نگهداری نمونه‌ها: نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌ها (بااستفاده از دکتور طیف بین جرمی به جای دکتور یونش شعله‌ای) جهت تعیین غلظت استالدهید بر اساس روش شماره ۲۵۳۸ اداره NIOSH (۴۰) با استفاده از لوله جاذب جامد (۲-هیدروکسی متیل) پیپریدین (2-HMP) پوشیده شده با XAD-2 حاوی دو بخش ۴۰/۶۰ مشی ۴۵۰/۲۲۵ میلی‌گرم (کد ۲۰۳۵۷ شرکت Sigma-Aldrich) متصل به پمپ نمونه‌برداری فردی

نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌ها جهت تعیین کیفی آلاینده‌های منتشر شده از پلی‌اتیلن ترفتالات تولید داخل بر اساس روش شماره ۲۵۴۹ اداره NIOSH (۴۰) (با توجه به عدم موفقیت در شناسایی آلاینده‌ها توسط نمونه‌برداری و روش تجزیه معرفی شده در روش ۲۵۴۹، نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌ها بر اساس این روش با انجام برخی اصلاحات از جمله تغییر نمونه‌برداری و روش تجزیه‌ای تکرار گردید) با استفاده از لوله جاذب جامد ذغال فعال [دو قسمتی از جنس پوسته نارگیل ۱۰۰/۵۰ میلی‌گرم (ساخت شرکت SKC، آمریکا)] متصل به پمپ نمونه‌برداری فردی کالیبره شده (Pocket Pump, SKC، آمریکا) با دبی ۲۰۵ میلی‌لیتر در دقیقه و به مدت ۴ ساعت پیاپی و تعداد ۵ نمونه در منبع تولید آلاینده در فرایند تولید پریفرم انجام شد. برای حمل و نقل آن‌ها از کلد باکس محتوی یخ خشک استفاده و نمونه‌ها تا زمان آنالیز در یخچال (با دمای صفر درجه سانتی‌گراد) نگهداری گردید. بازیافت و آماده‌سازی نمونه‌های ذغال فعال جهت تجزیه با اضافه کردن ۱ میلی‌لیتر محلول کربن دی‌سولفید و ۳۰ دقیقه قرار گرفتن در اولتراسونیک انجام گردید. نمونه‌ها با استفاده از دستگاه GC-MS تجزیه و تحلیل شد.

کالیبراسیون و کنترل کیفی: برای هر بار نمونه برداری، کلیه پمپ‌ها قبل از شروع و بعد از پایان نمونه‌برداری، در محل نمونه‌برداری با استفاده از کالیبراتور الکترونیکی کالیبره گردید. جهت اطمینان از ثابت بودن نرخ دبی، ۵ مرتبه قبل و بعد از نمونه‌برداری دبی اندازه‌گیری و از میانگین دبی جهت محاسبات غلظت استفاده شد. میانگین دبی و درصد تغییرات دبی پمپ‌ها در کل نمونه‌برداری به ترتیب $0.712 \pm 50/758$ میلی‌لیتر بر دقیقه و $2/316 \pm 3/022$ درصد بود.

با هر سری از نمونه‌ها، یک نمونه شاهد نیز در نظر گرفته شد که تمامی شرایط آن مطابق لوله‌های نمونه‌برداری شده بود؛ با این تفاوت که هوایی از نمونه شاهد عبور داده نشد. لازم به ذکر است که هیچ‌گونه استالدهیدی در نمونه‌های شاهد شناسایی نشد.

منحنی کالیبراسیون با تزریق سری‌های رقیق شده از محلول استاندارد به قسمت جلویی ۴۵۰ میلی گرمی لوله جاذب جامد XAD-2 پوشیده شده توسط 2-HMP که از سمت جهت نمونه‌برداری هوا درون ویال دارای سرپوش قرار گرفته بود و دادن مهلت زمان ۱۶ ساعته جهت اطمینان از واکنش استالدهید با 2-HMP سپس بازیافت و آنالیز استانداردهای کاری و نمونه شاهد مطابق بازیافت و آنالیز نمونه‌ها و مشخص شدن پاسخ دستگاه رسم شد و رابطه میان مساحت زیر پیک و غلظت استالدهید با استفاده از رابطه ۱ برآورد گردید.

$$y = 33414x + 8047.4 \quad \text{رابطه ۱}$$

یافته‌ها

آلاینده‌های منتشر شده از پلی اتیلن ترفتالات تولید داخل: جدول ۱ آلاینده‌های

شناسایی شده با درصد قطعیت تشخیص بیشتر از ۸۰ درصد را نشان می‌دهد. غلظت استالدهید در هوای محیط کار: حداقل، حداکثر، میانه، مد و میانگین شرایط پردازشی دستگاه تزریق از جمله میانگین و بیشینه دمای سیلندر، دمای قالب، دمای نازل، زمان ماند و زمان خشک شدن پت در جدول ۲ آرایه شده است.

کمترین، بیشترین، میانه و میانگین غلظت استالدهید در هوای محیط کار بر اساس سه متغیر فرایند تولید، مدل دستگاه تزریق و ویسکوزیته پت در جدول ۳ آرایه شده است. میانگین غلظت هوابرد استالدهید در فرایند تولید پریفرم، بیشتر از فرایند تولید بطری و در دستگاه‌های تزریق که با حرف N کدگذاری شده‌اند (تزریق یک مرحله‌ای) بیشتر از دستگاه تزریق با کد S (تزریق دو مرحله‌ای) و در فرایندهایی که از پت با ویسکوزیته ۸۲ استفاده کرده‌اند، بیشتر از فرایندهایی بود که از پت با ویسکوزیته ۷۸ استفاده نمودند.

جدول ۱. آلاینده‌های شناسایی شده با قطعیت تشخیص بیشتر از ۸۰ درصد

نام فارسی	نام انگلیسی	شماره CAS	قطعیت تشخیص*	نام فارسی	نام انگلیسی	شماره CAS	قطعیت تشخیص*
ایکوزان	Eicosane	۸-۹۵-۰۰۰۱۱۲	۹۷	۹ اکتیل هپتادکان	Heptadecane, 9-octyl	۱-۶۴-۰۰۰۷۲۲۵	۸۹
نونادکان	Nonadecane	۵-۹۲-۰۰۰۶۲۹	۹۶	۱ ایدو اکتادکان	Octadecane, 1-iodo	۶-۹۳-۰۰۰۶۲۹	۸۸
دوکوزان	Docosane	۰-۹۷-۰۰۰۶۲۹	۹۱	تتراکوزان	Tetracosane	۱-۳۱-۰۰۰۶۴۶	۸۸
هنی‌کوزان	Heneicosane	۷-۹۴-۰۰۰۶۲۹	۹۱	۱۱ دسیل دوکوزان	Docosane, 11-decyl	۳-۵۵-۰۰۰۵۵۴۰۱	۸۷
اکتاکوزان	Octacosane	۴-۰۲-۰۰۰۶۳۰	۹۱	۱ ایدو تری‌دکان	Tridecane, 1-iodo	۰-۷۷-۰۰۰۳۵۵۹۹	۸۶
تری‌کوزان	Tricosane	۵-۶۷-۰۰۰۶۳۸	۹۱	پنتادکان	Pentadecane	۹-۶۲-۰۰۰۶۲۹	۸۶
پنتاکوزان	Pentacosane	۲-۹۹-۰۰۰۶۲۹	۹۱	۸ هپتیل پنتادکان	Pentadecane, 8-heptyl	۷-۱۵-۰۰۰۷۱۰۰۵	۸۶
تتراتریاکونتان	Tetratriacontane	۰-۵۹-۰۰۰۱۴۱۶۷	۹۱	۱ ایدو دودکان	Dodecane, 1-iodo	۷-۱۹-۰۰۰۴۲۹۲	۸۶
هپتاکوزان	Heptacosane	۷-۴۹-۰۰۰۵۹۳	۹۱	تترادکان	Tetradecane	۴-۵۹-۰۰۰۶۲۹	۸۶
هگزاکوزان	Hexacosane	۳-۰۱-۰۰۰۶۳۰	۹۱	۲ اتیل ۲ متیل تری‌دکانول	Tridecanol, 2-ethyl-2-methyl	۱-۶۶-۰۰۰۱۱۵	۸۳
هپتادکان	Heptadecane	۷-۷۸-۰۰۰۶۲۹	۹۰	۳ متیل تری‌دکان	Tridecane, 3-methyl	۳-۴۱-۰۰۰۶۴۱۸	۸۶
۲ برومو دودکان	2-Bromo dodecane	۰-۹۹-۰۰۰۱۳۱۸۷	۹۰	۲ متیل ایکوزان	Eicosane, 2-methyl	۵-۸۴-۰۰۰۱۵۶۰	۸۶
هگزادکان	Hexadecane	۳-۷۶-۰۰۰۵۴۴	۹۰	۲ متیل دکان	Decane, 2-methyl	۰-۹۸-۰۰۰۶۹۷۵	۸۷
اکتادکان	Octadecane	۳-۴۵-۰۰۰۵۹۳	۹۰	۳ متیل اکتادکان	Octadecane, 3-methyl	۰-۴۴-۰۰۰۶۵۶۱	۸۷
تتراتتراکونتان	Tetratetracontane	۸-۲۲-۰۰۰۷۰۹۸	۹۰	تری‌کربونیل آهن	Iron, tricarbonyl	۷-۱۱-۰۰۰۷۴۷۶۴	۸۶
۲ متیل هپتادکان	Heptadecane, 2-methyl	۰-۸۹-۰۰۰۱۵۶۰	۹۰	۳ متیل هپتادکان	Heptadecane, 3-methyl	۶-۴۴-۰۰۰۶۴۱۸	۸۶
تری‌اکونتان	triacontane	۶-۶۸-۰۰۰۶۳۸	۹۰	۱۴، ۱۰، ۶، ۲ تترامتیل هگزادکان	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl	۸-۳۶-۰۰۰۶۳۸	۸۷

* قطعیت تشخیص بر حسب درصد گزارش شده است.

جدول ۲. توصیف آماری شرایط پردازشی دستگاه تزریق

متغیر	حداقل	حداکثر	میان	نما	میانگین $\pm$ انحراف معیار
میانگین دمای سیلندر دستگاه تزریق (سانتی‌گراد)	۲۸۶	۳۰۸	۲۹۶/۲۵	۲۹۶	$298/250 \pm 7/124$
حداکثر دمای سیلندر دستگاه تزریق (سانتی‌گراد)	۲۹۰	۳۱۹	۳۰۵	۳۰۵	$306/080 \pm 9/784$
دمای نازل دستگاه تزریق (سانتی‌گراد)	۲۳۵	۲۹۴	۲۸۳	۲۸۳	$277/250 \pm 20/280$
دمای قالب دستگاه تزریق (سانتی‌گراد)	۲۵۴	۲۸۰	۲۶۰	۲۶۰	$262/330 \pm 7/310$
زمان ماند پت درون دستگاه تزریق (ثانیه)	۲۰۵	۳۳۰	۲۷۰	۲۷۰	$255/750 \pm 44/524$
مدت زمان خشک کردن پت (دقیقه)	۱۸۰	۲۴۰	۲۴۰	۲۴۰	$227/50 \pm 20/57$

روش‌های استفاده شده، تفاوت مدل و شرایط پردازشی دستگاه‌های تزریق، گرید و سازنده پت باشد.

پژوهش بشیر و همکاران بیان کرد که به دلیل پایین بودن دمای عملیاتی (۱۲۰-۱۰۷ درجه سانتی‌گراد) در فرایند تولید بطری، هیچ استالدهیدی تولید نمی‌شود (۹)؛ در حالی که نتایج بررسی حاضر و مطالعه Choodum و همکاران که غلظت استالدهید را در هوای داخل بطری تازه باد شده ۱/۱-۰/۴ میلی‌گرم بر مترمکعب عنوان کرد، نشان داد که در فرایند تولید بطری نیز استالدهید تولید می‌شود (۱۲) و حتی بر اساس نتایج تحقیق حاضر، بین میانگین غلظت هوابرد استالدهید در فرایند تولید پریفرم (۰/۸۰۷۹ $\pm$ ۰/۳۱۰۸) با میانگین غلظت آن در فرایند تولید بطری (۰/۱۴۵ $\pm$ ۰/۱۸۰)، تفاوت معنی‌داری وجود ندارد.

بررسی بر روی دو مدل از دستگاه تزریق که به هر کدام بر اساس تفاوت تکنولوژی تولید یک کد با حرف انگلیسی اختصاص داده شد [تزریق یک مرحله‌ای (کد N) - تزریق دو مرحله‌ای (کد S)] نشان داد که بین مدل دستگاه و غلظت هوابرد استالدهید ارتباط معنی‌داری وجود داشت ($P = 0/003$). در فرایند تولید پریفرم از دستگاه‌های تزریق که از مدل و تکنولوژی‌های متفاوتی (تزریق یک مرحله‌ای - تزریق دو مرحله‌ای) استفاده می‌شود، تکنولوژی متفاوت نرخ برش و میزان تولید استالدهید متفاوتی را نتیجه می‌دهد (۵). همچنین، در دستگاه تزریق سرعت گاردان، فشار پشت و سرعت تزریق بر میزان تولید استالدهید تأثیرگذار است (۱۴) که این عوامل در دستگاه‌های تزریق با تکنولوژی‌های یکسان نیز متفاوت است و می‌تواند دلیل تفاوت غلظت هوابرد استالدهید منتشر شده در این دستگاه‌ها باشد.

ویسکوزیته ذاتی پایین‌تر، به ماشین قالب‌گیری تزریقی اجازه می‌دهد در دمای پایین‌تر کار کند و این مزیت باعث کاهش گرمای برشی و کاهش تولید استالدهید می‌شود (۵).

جدول ۴ نتایج آزمون Mann-Whitney بین فرایند تولید، مدل دستگاه تزریق و ویسکوزیته پت با غلظت استالدهید در هوای محیط کار را نشان می‌دهد. بر این اساس، بین فرایند تولید و غلظت استالدهید در هوای محیط کار ارتباط معنی‌داری وجود نداشت ($P > 0/05$). طبق یافته‌های به دست آمده، در فرایند تولید پریفرم، بین مدل دستگاه‌های تزریق و غلظت استالدهید ارتباط معنی‌داری مشاهده شد ($P = 0/003$)؛ به طوری که در دستگاه‌های تزریق که با حرف N کدگذاری شده‌اند نسبت به دستگاه تزریق با کد S، به طور میانگین میزان استالدهید بیشتری منتشر شده است. همچنین، میان ویسکوزیته (گرید) پت و غلظت استالدهید رابطه معنی‌داری وجود داشت ($P = 0/034$). میانگین غلظت استالدهید در فرایندهای تولید که از گرید ۸۲ پت استفاده کرده بودند، بیشتر از فرایندهایی بود که از گرید ۷۸ پت استفاده کرده بودند.

جدول ۵ ضریب همبستگی Spearman و سطح معنی‌داری میان شاخص‌های شرایط پردازشی و غلظت هوابرد استالدهید را نشان می‌دهد. ضریب همبستگی Spearman نشان داد که بین حداکثر دما و میانگین دمای سیلندر با غلظت استالدهید رابطه معنی‌داری وجود داشت ($P < 0/05$)، اما بین دمای نازل، دمای قالب، زمان ماند و زمان خشک شدن با غلظت استالدهید ارتباط معنی‌داری مشاهده نشد ($P > 0/05$).

بحث

نتایج پژوهش حاضر نشان داد که غلظت هوابرد استالدهید در فرایند تولید پریفرم و بطری به ترتیب ۳/۱۵۲۲-۰/۰۳۰ و ۰/۳۴۵-۰/۰۱۵ میلی‌گرم بر مترمکعب می‌باشد. در مطالعه Guillemot و همکاران، غلظت استالدهید در فرایند تولید پریفرم با استفاده از روش ۰۰۱ متروپل، ۱/۹۴-۰/۰۹ میلی‌گرم بر متر مکعب گزارش شد (۴۱). تفاوت اندک در نتایج دو تحقیق می‌تواند ناشی از تفاوت بودن

جدول ۳. توصیف آماری غلظت هوابرد استالدهید در سطح سه متغیر فرایند تولید، مدل دستگاه تزریق و ویسکوزیته ذاتی پت

متغیر	سطوح متغیر (تعداد نمونه)	غلظت استالدهید در هوای محیط کار (میلی‌گرم بر مترمکعب)			
		حداقل غلظت	حداکثر غلظت	میان غلظت	غلظت (میانگین $\pm$ انحراف معیار)
فرایند تولید	تولید پریفرم (۱۵)	۰/۰۰۳۰	۳/۱۵۲۲	۰/۰۴۵۴	$0/3108 \pm 0/8079$
	تولید بطری (۸)	۰/۰۰۱۵	۰/۰۳۴۵	۰/۰۱۳۱	$0/0180 \pm 0/0145$
مدل دستگاه تزریق	کد N (۸)	۰/۰۳۲۳	۳/۱۵۲۲	۰/۱۲۴۳	$0/5675 \pm 1/0693$
	کد S (۷)	۰/۰۰۳۰	۰/۰۶۱۲	۰/۰۰۸۶	$0/0173 \pm 0/0216$
ویسکوزیته پت	۷۸ (۱۳)	۰/۰۰۱۵	۰/۱۷۶۷	۰/۰۱۱۱	$0/0325 \pm 0/0528$
	۸۲ (۱۰)	۰/۰۰۴۸	۳/۱۵۲۲	۰/۰۶۶۴	$0/4427 \pm 0/9771$

جدول ۴. نتایج آزمون Mann-Whitney بین فرایند تولید، مدل دستگاه تزریق و ویسکوزیته پت با غلظت استالدهید در هوای محیط کار

متغیر	سطوح متغیر (تعداد نمونه)	مقدار P	تفسیر
فرایند تولید	تولید پریفرم (۱۵) تولید بطری (۸)	۰/۲۰۶	اختلاف میانگین غلظت استالدهید معنی دار نیست.
مدل دستگاه تزریق	مدل N (۸) مدل S (۷)	۰/۰۰۳	اختلاف میانگین غلظت استالدهید معنی دار است.
ویسکوزیته پت	۷۸ (۱۳) ۸۲ (۱۰)	۰/۰۳۴	اختلاف میانگین غلظت استالدهید معنی دار است.

ارایه شده توسط وزارت بهداشت ایران (OEL-C : 25 PPM) و حد مجاز مواجهه ارایه شده توسط ACGIH (TLV-C : 25 PPM) می باشد. از آن جا که استالدهید در دسته سرطان زایی ACGIH:A2، IARC:B2 و مواد محرک قرار دارد، کم بودن مقادیر آن الزاماً تعیین کننده ایمن بودن این مقادیر نیست و نیازمند توجه بیشتر به آن است؛ به خصوص این که اندازه گیری ها در پژوهش حاضر تحت شرایط مناسب پردازشی انجام گرفته است و در صورتی که عمل تزریق و باد کردن تحت شرایط نامناسب انجام شود، استالدهید بیشتری منتشر خواهد شد. بین مدل دستگاه تزریق و غلظت استالدهید در هوای محیط کار ارتباط معنی داری وجود داشت. با توجه به تنوع مدل های دستگاه تزریق، پیشنهاد می شود مطالعات بیشتری در این زمینه انجام گردد.

ویسکوزیته ذاتی بالاتر، منجر به تولید مقادیر بیشتری استالدهید می شود. بنابراین، توصیه می شود هر ویسکوزیته در کاربری مخصوص به خود استفاده شود و از به کار بردن در کاربری دیگر پرهیز شود. همچنین، پیشنهاد می گردد تنظیمات دستگاه تزریق بر اساس ویسکوزیته تغییر کند (ویسکوزیته بالاتر - دمای بالاتر) و از به کار بردن تنظیمات مشابه پرهیز شود. با افزایش دمای سیلندر دستگاه تزریق، مقدار استالدهید بیشتری تولید می شود. بنابراین، توصیه می شود با به کارگیری حالت بهینه در فرایند پردازش پت، دمای پردازش تا جای ممکن کاهش یابد.

بر اساس نتایج پژوهش حاضر، میانگین غلظت هوابرد استالدهید در فرایندهای تولید که از ویسکوزیته ذاتی ۸۲ پت (گرید بطری گازدار) (۱۰ نمونه) استفاده کرده اند، بیشتر از فرایندهایی است که از ویسکوزیته ذاتی ۷۸ پت (گرید بطری آب معدنی) (۱۳ نمونه) استفاده کرده اند و این اختلاف معنی دار می باشد ($P = ۰/۰۳۴$). این در حالی است که در مطالعه بشیر و همکاران با وجود این که پریفرم های رزین گرید بطری نوشیدنی گازدار (۱ نمونه) نسبت به گرید بطری آب معدنی (۵ نمونه) میزان بالاتری استالدهید را تولید کردند، گزارش شد که هیچ ارتباطی بین ویسکوزیته رزین ها با نرخ تولید مجدد استالدهید در ذوب کردن مجدد وجود ندارد؛ چرا که تحت شرایط یکسان فرایندی بعضی از آن ها مقدار زیادتری استالدهید در پریفرم ها را نسبت به سایرین تولید کرده اند (۹).

محتوای استالدهید در نمونه های پت با افزایش دما و زمان ماند افزایش می یابد (۳۴، ۱۴، ۱۳، ۲). دمای تزریق یک متغیر بسیار قوی برای سطح استالدهید می باشد و با افزایش دما سطح استالدهید افزایش پیدا می کند (۹). نتایج تحقیق حاضر نشان داد که بین غلظت استالدهید در هوای محیط کار با میانگین دمای سیلندر و همچنین، با حداکثر دمای سیلندر ارتباط معنی داری وجود داشت؛ به طوری که با افزایش دمای تزریق، غلظت استالدهید نیز افزایش می یابد. نتایج به دست آمده از پژوهش حاضر بین دمای نازل، دمای قالب، زمان ماند و مدت زمان خشک شدن پت با غلظت هوابرد استالدهید ارتباط معنی داری را نشان نداد.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر برگرفته از پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد با شماره ۳۹۶۴۹۴ و کد اخلاق IR.MUI.REC.1396.3.464، مصوب دانشگاه علوم پزشکی اصفهان می باشد. بدین وسیله از دانشگاه علوم پزشکی اصفهان به جهت حمایت های مالی و تجهیزات دستگاهی تشکر و قدردانی به عمل می آید.

نتیجه گیری

هرچند که نمونه برداری در منبع تولید آلاینده با حدود مجاز مواجهه قابل مقایسه نیست، اما تنها برای این که یک منبع قیاس ذهنی وجود داشته باشد، این دو با هم مقایسه می شوند. غلظت استالدهید در هوای محیط کار در فرایند تولید پریفرم و بطری از پلی اتیلن ترفتالات تولید داخل کمتر از حد مجاز مواجهه شغلی استالدهید

جدول ۵. مقدار P و ضریب همبستگی Spearman میان شاخص های شرایط پردازشی و غلظت هوابرد استالدهید

متغیر	ضریب همبستگی	مقدار P	تفسیر
میانگین دمای سیلندر دستگاه تزریق	۰/۸۵۵	< ۰/۰۰۱	ارتباط با غلظت استالدهید معنی دار است.
حداکثر دمای سیلندر دستگاه تزریق	۰/۸۰۴	۰/۰۰۲	ارتباط با غلظت استالدهید معنی دار است.
دمای نازل دستگاه تزریق	۰/۰۴۹	۰/۸۷۹	ارتباط با غلظت استالدهید معنی دار نیست.
دمای قالب دستگاه تزریق	-۰/۲۷۲	۰/۳۹۲	ارتباط با غلظت استالدهید معنی دار نیست.
زمان ماند پت درون دستگاه تزریق (ثانیه)	-۰/۴۴۵	۰/۱۴۷	ارتباط با غلظت استالدهید معنی دار نیست.
مدت زمان خشک کردن پت (دقیقه)	-۰/۱۹۳	۰/۵۴۷	ارتباط با غلظت استالدهید معنی دار نیست.

References

1. Franz R, Gmeiner M, Gruner A, Kemmer D, Welle F. Diffusion behaviour of the acetaldehyde scavenger 2-aminobenzamide in polyethylene terephthalate for beverage bottles. *Food Addit Contam Part A-Chem*. 2016; 33(2): 364-72.
2. Lucchetta G, Chirico S. Acetaldehyde generation in processing PET by means of hot runner systems. In: Larkiola J, editor. *Material Forming Esaform 2014. Key Engineering Materials*. 611-612. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd; 2014. p. 922-7.
3. Welle F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview. *Resources, Conservation and Recycling*. 2011; 55(11): 865-75.
4. Chaisupakitsin M, Chairat-utai P, Jarusiripot C. Degradation of polyethylene terephthalate bottles after long sunlight exposure. *Songklanakarin Journal of Science & Technology*. 2019; 41(2).
5. Gupta VB, Bashir Z. PET Fibers, Films, and Bottles: Sections 5–7. *Handbook of Thermoplastic Polyesters*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005. p. 362-88.
6. Bach C, Dauchy X, Chagnon MC, Etienne S. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water Res*. 2012; 46(3): 571-83.
7. Kim TY, Jabarin SA. Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). III. Thermal stabilities in terms of the vinyl ester end group and acetaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003; 89(1): 228-37.
8. Dzieciol M, Trzeczczynski J. Volatile products of poly (ethylene terephthalate) thermal degradation in nitrogen atmosphere. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000; 77(9): 1894-901.
9. Bashir Z, Al-Uraini A, Jamjoom M, Al-Khalid A, Al-Hafez M, Ali S. Acetaldehyde generation in poly (ethylene terephthalate) resins for water bottles. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 2002; 39(12): 1407-33.
10. Dzieciol M, Trzeczczynski J. Studies of temperature influence on volatile thermal degradation products of poly (ethylene terephthalate). *Journal of applied polymer science*. 1998; 69(12): 2377-81.
11. Dabrowska A, Borcz A, Nawrocki J. Aldehyde contamination of mineral water stored in PET bottles. *Food Addit Contam*. 2003; 20(12): 1170-7.
12. Choodum A, Thavarungkul P, Kanatharana P. Acetaldehyde residue in polyethylene terephthalate (PET) bottles. *Journal of Environmental Science and Health Part B*. 2007; 42(5): 577-83.
13. Al Rayes L, Saliba CO, Ghanem A, Randon J. BTES and aldehydes analysis in PET-bottled water in Lebanon. *Food Addit Contam Part B-Surveill*. 2012; 5(3): 221-7.
14. G'Affurdjanovich KM, Abdushukur S. Influence Of The Content Of Harmful Substances To The Food Safety Of Polymer Packages. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. 2019; (7-8).
15. Pohanish RP. *Sittig's handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens*: William Andrew; 2017.
16. Acetaldehyde I. W: IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans. Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide Lyon: International Agency for Research on Cancer. 1999; 71: 319-35.
17. Sonohara Y, Yamamoto J, Tohashi K, Takatsuka R, Matsuda T, Iwai S, et al. Acetaldehyde forms covalent GG intrastrand crosslinks in DNA. *Scientific reports*. 2019; 9(1): 660.
18. Villain F, Coudane J, Vert M. Thermal-Degradation Of Polyethylene Terephthalate - Study Of Polymer Stabilization. *Polym Degrad Stabil*. 1995; 49(3): 393-7.
19. Nawrocki J, Dabrowska A, Borcz A. Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland. *Water Res*. 2002; 36(19): 4893-901.
20. 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 Addit Contam*. 2006; 23(2): 212-8.
21. Boroushaki M, Hosseinzadeh S, Sadeghi H, Zamaninia M. Migration of acetaldehyde from polyethylene terephthalate bottles into lemon juice and peppermint spirit. *Toxicology Letters*. 2011(205): S139.
22. Bach C, Dauchy X, Severin I, Munoz JF, Etienne S, Chagnon MC. 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 Chemistry*. 2013; 139(1-4): 672-80.
23. Bach C, Dauchy X, Severin I, Munoz JF, Etienne S, Chagnon MC. Effect of sunlight exposure on the release of intentionally and/or non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and in vitro toxicity. *Food Chemistry*. 2014; 162: 63-71.

24. Baumjohann N, Harms D. Development of an LC-MS/MS method for studying migration characteristics of acetaldehyde in polyethylene terephthalate (PET)-packed mineral water. *Food Addit Contam Part A-Chem*. 2015; 32(9): 1552-60.
25. Abboudi M, Odeh A, Aljoumaa K. Carbonyl compound leaching from polyethylene terephthalate into bottled water under sunlight exposure. *Toxicol Environ Chem*. 2016; 98(2): 167-78.
26. Malekpour A, Ahmadi N. Surfactant-Alumina-Coated Magnetic Nanoparticles as an Efficient Aldehydes Adsorbent Prior Their Determination by HPLC. *Food Analytical Methods*. 2017; 10(6): 1817-25.
27. Dehghani M, Farhang M, Zarei A. Investigation of carbonyl compounds (acetaldehyde and formaldehyde) in bottled waters in Iranian markets. *International Food Research Journal*. 2018; 25(2).
28. Nisar J, Ali G, Iqbal M, Shah A, Shah MR, Sirajuddin, et al. A method for determination of acetaldehyde in bottled waters and the effect of time and temperature on concentrations. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2020; 100(1): 55-64.
29. Dogan CE, Cebi N. Investigation of antimony, cobalt, and acetaldehyde migration into the drinking water in Turkey. *Packag Technol Sci*. 2019; 32(5): 239-46.
30. Dong M, DiEdwardo AH, Zitomer F. Determination of residual acetaldehyde in polyethylene terephthalate bottles, preforms, and resins by automated headspace gas chromatography. *Journal of Chromatographic Science*. 1980; 18(5):242-6.
31. Halek G, editor The zero-order kinetics of acetaldehyde thermal generation from polyethylene terephthalate. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*; 1986: Wiley Online Library.
32. Villain F, Coudane J, Vert M. Titration of aldehydes present in poly (ethylene terephthalate). *Journal of applied polymer science*. 1994; 52(1): 55-60.
33. Villain F, Coudane J, Vert M. Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) and the estimation of volatile degradation products. *Polym Degrad Stabil*. 1994; 43(3): 431-40.
34. Shukla SR, Lofgren EA, Jabarin SA. Effects of injection-molding processing parameters on acetaldehyde generation and degradation of poly(ethylene terephthalate). *Polymer International*. 2005; 54(6): 946-55.
35. Kesaboina SR, Lofgren EA, Jabarin SA. Kinetics and chemical reactions of acetaldehyde stripping and 2-methyl-1,3-dioxolane generation in poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*. 2012; 52(6): 1271-83.
36. Blanco I, Cicala G, Restuccia CL, Latteri A, Battiato S, Scamporrino A, et al. Role of 2-hydroxyethyl end group on the thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) and reactive melt mixing of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blends. *Polymer Engineering and Science*. 2012; 52(12): 2498-505.
37. Venkatachalam S, Nayak SG, Labde JV, Gharal PR, Rao K, Kelkar AK. Degradation and recyclability of poly (ethylene terephthalate). *Polyester: InTech*; 2012.
38. Hujuri U, Ghoshal AK, Gumma S. Temperature-dependent pyrolytic product evolution profile for polyethylene terephthalate. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013; 130(6): 3993-4000.
39. Mahesh V, Narayana R, Mohana C, Kumar A. Headspace single-drop microextraction with in-drop derivatization followed by reversed-phase HPLC analysis to determine residual acetaldehyde in polyethylene terephthalate. *Separation Science Plus*. 2018; 1(4): 237-43.
40. Sciences HDoP. NIOSH, Manual of Analytical Methods: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers; 1994.
41. Guillemot M, Oury B, Melin S. Identifying thermal breakdown products of thermoplastics. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 2017; 14(7): 551-61.