

مطالعه تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی بطری‌های PET طی مدت ماندگاری نوشابه‌های گازدار و اثر آن روی نفوذ گاز کربن دیوکسید

Study on the Variations in the Physico-mechanical Properties of PET
Bottles During Shelf-life of Carbonated Beverages and its Effect on
Permeation of CO₂

عبد الرسول ارومیه‌ای^{۱*}، سید محمد علی ابراهیم زاده موسوی^۲، احمد ربیعی^۱، مهرداد بیگلری^۳

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۲- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده کشاورزی، گروه صنایع غذایی، صندوق پستی ۳۱۵۸۵/۴۳۱۴

۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب، دانشکده تحصیلات تکمیلی

دریافت: ۸۲/۲/۲۱، پذیرش: ۸۳/۹/۱۷

چکیده

در این پژوهش تغییرات خواص فیزیکی، مکانیکی و نفوذپذیری گاز کربن دیوکسید از بطری‌های بسته‌بندی نوشابه پلی اتیلن ترفتالات (PET) مطالعه شده است. به این منظور تعدادی از بطری‌های پر از نوشابه بلافاصله بعد از تولید به مدت ۴/۵ ماه (مدت زمان ماندگاری) در دمای ۱۰°C و ۲۰°C نگهداری شدند. به فاصله هر دو هفته یکبار، در هر دو دما، دویطری از محیط نگهداری خارج شده، خواص نوشابه نظیر چگالی، pH و همچنین فشار گاز کربن دیوکسید درون بطری‌ها اندازه‌گیری شد. پس از خالی کردن و شستشوی بطری‌ها، خواص مکانیکی نمونه‌ها نیز اندازه‌گیری گردید. نتایج تغییر محسوس در چگالی و pH نوشابه نشان نمی‌دهد، ولی میزان کاهش فشار گاز کربن دیوکسید در دمای ۲۰°C افزایش و پس از ۴ ماه به نصف مقدار اولیه کاهش یافته است. ارزیابی خواص مکانیکی نشان می‌دهد که مقاومت در برابر نیروهای مکانیکی خارجی، خاصیت انعطاف پذیری و استحکام پلی اتیلن ترفتالات در اثر واکنش‌های موجود بین نوشابه و بطری کاهش یافته است. از آنجا که مدول یانگ معیاری برای سنجش میزان استحکام است، کاهش این عامل پس از مدت زمان ماندگاری ۱۰ هفته‌ای، نشان‌دهنده کاهش میزان استحکام پلیمر است.

واژه‌های کلیدی

بطری‌های پلی اتیلن ترفتالات،
خواص فیزیکی - مکانیکی،
نفوذپذیری، نوشابه‌های گازدار،
مدت ماندگاری

مقدمه

بوجود می‌آید. پلی اتیلن ترفتالات جزء پلیمرهای بسته‌بندی است که اخیراً بطور گسترده به عنوان ظروف نگهداری مواد غذایی در تولید بطری نوشابه‌های گازدار، آب معدنی، روغن مایع، عرقیات گیاهی و سایر نوشیدنی‌ها مصرف می‌شود. گرچه این پلیمر بطور کلی خنثی و

سابقه استفاده از پلیمرها به عنوان ماده بسته‌بندی مواد غذایی، به حدود یک قرن قبل باز می‌گردد. گرچه این مواد از نظر شیمیایی خنثی هستند، اما هنگامی که در تماس مداوم و طولانی با مواد غذایی قرار می‌گیرند، همواره واکنش‌هایی بین ماده بسته‌بندی و مواد غذایی بسته‌بندی شده

Key Words

PET bottles,
physico-mechanical properties,
permeability, carbonated beverages
shelf-life

بررسی نفوذپذیری گازهای نیتروژن، آرگون، هلیوم، اکسیژن و کربن دیوکسید روی فیلم های پلی استر توسط مک گانیگل و همکارانش در سال ۲۰۰۱ [۱۰] انجام شده و نتایج آن نشان داده است که نشر گازها نه فقط تحت تأثیر تغییرات فضای خالی و میزان آن در ابعاد مولکولی است، بلکه تحت تأثیر ساختار بلوری ماتریس نیز قرار دارد. بنابراین، نفوذپذیری یکی از مهمترین واکنش‌های بین نوشابه و بطری بسته بندی پلی اتیلن ترفتالات است. مقاومت این پلیمر در برابر نفوذ و خروج گاز کربن دیوکسید به علت نقش حیاتی این گاز در طعم دهی مطلوب به نوشابه و همچنین جلوگیری از تخمیر و فساد نوشابه اهمیت بسزایی دارد. بنابراین، ماندگاری نوشابه تحت تاثیر مستقیم میزان گاز موجود در نوشابه است. در این پژوهش، تغییرات خواص فیزیکی، مکانیکی و نفوذپذیری گاز کربن دیوکسید در بطری‌های پلی اتیلن ترفتالات مورد استفاده در بسته بندی نوشابه‌های گازدار بررسی شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش به منظور هر چه واقعی تر کردن محیط آزمایش، بجای استفاده از محلول‌های شبیه سازی، مستقیماً از بطری‌های بسته بندی پلی اتیلن ترفتالات حاوی نوشابه‌های کولا و پرتقالی استفاده شده است. بدین منظور بطری‌های نوشابه در دو دمای ۱۰ و ۲۰°C بمدت ۴/۵ ماه نگهداری شدند و هر دو هفته یکبار در هر دو عدد بطری انتخاب و آزمایش‌ها روی آنها انجام شد.

دستگاه‌ها

دستگاه‌های استفاده شده در این پژوهش به قرار زیر است:
 pH متر الکتریکی کورنینگ مدل ۲۴۰ برای اندازه گیری قدرت اسیدی محلول‌های نوشابه طی مدت ماندگاری، هیدرومتر برای اندازه گیری چگالی نوشابه طی مدت ماندگاری، فشارسنج برای اندازه گیری فشار درون ظروف بسته بندی و دستگاه کشش اینسترون مدل ۶۰۲۵ برای اندازه گیری پارامترهای مکانیکی مانند تنش، کرنش و مدول یانگ. سرعت حرکت فک‌ها در این آزمون ۵۰ mm/min تنظیم شد. همچنین، نیروی کشش و درصد ازدیاد طول اندازه گیری شدند.

روش‌ها

اندازه گیری چگالی و قدرت اسیدی محلول نوشابه و نفوذ پذیری گاز کربن دیوکسید از بطری های PET
 چگالی نوشابه طی مدت ماندگاری به کمک هیدرومتر و تغییرات

بی اثر است، ولی تماس مداوم در زمان‌های طولانی، باعث ایجاد کنش و واکنش‌هایی بین ماده غذایی و ماده بسته بندی می‌شود. این واکنش‌ها شامل نقل و انتقال ترکیبات و اجزای مختلف بین ماده غذایی، ماده بسته بندی و محیط اطراف است. بطوری که این واکنش‌ها علاوه بر تغییر طعم، کیفیت و سلامت ماده غذایی، خواص فیزیکی و مکانیکی ماده بسته بندی را نیز دستخوش تغییرات می‌کند [۱،۲]. این واکنش‌ها بطور کلی، به سه گروه دسته بندی می‌شوند:

مهاجرت، که شامل انتقال ترکیبات مختلف از ماده بسته بندی به درون ماده غذایی یا محیط اطراف است. مهاجرت در واقع فرایندی نفوذی است که به شدت تحت تأثیر واکنش‌های بین ماده بسته بندی و ماده غذایی قرار می‌گیرد، این واکنش‌ها خواص ماده بسته بندی نظیر استحکام مکانیکی را کاهش و تغییر می‌دهد. از طرفی مهاجرت ذرات و ترکیبات مواد غذایی نظیر چربی‌ها به درون پلاستیک باعث افزایش تحرک اجزای پلاستیک و در نتیجه مهاجرت این اجزا به داخل ماده غذایی می‌شود.

در پژوهش‌هایی که تاکنون درباره مهاجرت از ظروف پلی اتیلن ترفتالات انجام گرفته است، مهاجرت کلی ترکیبات مختلف مورد نظر بوده است. در این پژوهش‌ها، ابتدا نمونه مورد آزمایش با ترکیبات بطور مصنوعی آلوده گردیده و سپس میزان ترکیبات مهاجرت یافته در محلول‌های شبیه سازی شده ردیابی می‌گردد [۳]. فرانز و همکارانش در سال ۱۹۹۶ [۴] و پیرینگر و همکارانش در سال ۱۹۸۸ [۵]، مهاجرت در فیلم‌های پلی اتیلن ترفتالات بازیافتی تک لایه و سه لایه را مطالعه کرده‌اند، همچنین کار مشابهی توسط کومولپراسرت و همکارانش در سال ۱۹۹۷ [۶] روی بطری‌های دو لیتری پلی اتیلن ترفتالات انجام گرفت، نتایج نشان داده است که شستشوی ظروف قبل از استفاده مجدد اثر بسزایی در کاهش میزان آلودگی و در واقع میزان مهاجرت آنها دارد.

دسته دوم پدیده جذب است، که به انتقال اجزای ماده غذایی به درون ماده بسته بندی اطلاق می‌گردد. این اجزا اصولاً ترکیبات معطره فرار هستند. گرچه مهمترین اثر جذب، کاهش کیفیت عطر و طعم ماده غذایی است، ولی این پدیده روی خواص مکانیکی پلیمر نیز اثر می‌گذارد. در زمینه جذب دی‌لیمونین به وسیله پلی اتیلن ترفتالات و اثر آن روی خواص مکانیکی پلیمر، پژوهش‌هایی توسط تافیک و همکارانش در سال ۱۹۹۸ انجام شده است [۷].

اما دسته سوم نفوذ است، که شامل عبور مولکول‌ها و ترکیبات کوچکی از ماده غذایی از درون غشای پلیمری و انتقال آنها به فضای آزاد است. بطور کلی، تابعیت دمایی نفوذ گازها از قانون گاز آرنیوس پیروی می‌کند، بنابراین میزان نفوذپذیری با افزایش دمای محیط افزایش می‌یابد. نفوذپذیری اکسیژن در پلیمرهای آلیاژی توسط کوبایاشی و همکارانش در سال ۱۹۹۵ [۸] و فیلم‌های متیل سلولوز توسط جانسون و همکارانش در سال ۱۹۹۷ [۹] نمونه‌هایی از کارهای انجام شده در زمینه نفوذپذیری‌اند.

جدول ۲- تغییرات خواص مکانیکی نمونه‌ها در دمای نگهداری ۱۰°C.

مدت نگهداری (هفته)	مدول یانگ (GPa)	کرنش تسلیم (%)	تنش تسلیم (MPa)
دو	۳/۸۱	۵۵	۱۷۲/۱۴
چهار	۲/۸۲	۶۸/۰۵	۱۶۸/۳
شش	۲/۷۴	۶۶/۷۲	۱۷۳/۶۷۵
هشت	۳/۰۱	۶۳/۳۶	۱۷۳/۱۲۵
ده	۲/۸۹	۶۳/۰۸	۱۶۴/۰۴

ناخواسته‌ای انجام نشده است.

خواص مکانیکی

همانطور که نتایج جدول‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهد، نیروی تنش بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات طی مدت نگهداری ۱۰ هفته‌ای کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته است. این نتایج کاهش میزان مقاومت بطری‌ها در برابر نیروهای مکانیکی را پس از طی مدت ۱۰ هفته نشان می‌دهد. این کاهش نیز احتمالاً از تغییر ساختار پلی‌اتیلن ترفتالات در مدت زمان نگهداری ناشی می‌شود که طی مجموعه‌ای از واکنش‌های درون مولکولی مقداری استالداید آزاد می‌گردد و باعث تغییر ساختار آن می‌شود.

اما، نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان تغییر کرنش نمونه‌ها در دو دمای ۱۰°C و ۲۰°C (جدول‌های ۲ و ۳) ازدیاد طول نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این ازدیاد طول بیانگر کاهش خواص مکانیکی ظروف پلی‌اتیلن ترفتالات طی مدت نگهداری است. در نتیجه بتدریج از خاصیت انعطاف‌پذیری و کشسانی بطری‌ها در برابر نیروهای وارد بر آن کاسته شده است.

میزان کاهش مدول یانگ در نمونه‌ها در جدول‌های ۲ و ۳ و شکل ۱

جدول ۳- تغییرات خواص مکانیکی در دمای نگهداری ۲۰°C.

مدت نگهداری (هفته)	مدول یانگ (GPa)	کرنش تسلیم (%)	تنش تسلیم (MPa)
دو	۳/۲۷	۵۷/۱	۱۷۹/۴
چهار	۳/۱۱	۶۴/۵۵	۱۶۶/۴۴
شش	۳/۲۴	۶۶/۱	۱۷۳/۶۴
هشت	۳/۳۸	۶۳/۳۱	۱۵۸/۸۴
ده	۲/۷۰	۶۵/۷	۱۷۶/۳۶

اسیدیته آن به وسیله pH متر اندازه‌گیری شد، همچنین فشار گاز کربن دی‌اکسید درون بطری‌ها نیز با وارد کردن فشارسنجی به درون بطری نوشابه از طریق درب آن اندازه‌گیری شد. کلیه این آزمایش‌ها در آزمایشگاه کنترل کیفی شرکت زمزم تهران انجام گرفت.

خواص مکانیکی

پارامترهای تنش، کرنش و مدول یانگ توسط دستگاه کشش و در شرایط آزمایشگاه طبق استاندارد بین‌المللی ASTM D ۶۳۸M انجام گرفت. نمونه‌ها به ابعاد ۳۵ × ۵ mm از بطری پلی‌اتیلن ترفتالات بریده شدند و برای افزایش صحت و دقت آزمایش و گرفتن مقادیر متوسط از هر بطری، پنج نمونه آزمایش گردید. کلیه این آزمایش‌ها، در آزمایشگاه خواص مکانیکی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام شد.

نتایج و بحث

خواص فیزیکی

با بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها هیچ‌گونه تغییرات محسوسی در قدرت اسیدی (pH) و چگالی نوشابه‌ها و تغییر رنگ بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات طی مدت نگهداری مشاهده نشده است. در جدول ۱ تغییرات pH نوشابه‌های کولا و پرتقالی در دماهای ۱۰°C و ۲۰°C نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که در محیط تماس، واکنش شیمیایی

جدول ۱- تغییرات pH نوشابه‌های کولا و پرتقالی در زمان ماندگاری در دماهای ۱۰°C و ۲۰°C.

نمونه	کولا		پرتقالی	
	۲۰°C	۱۰°C	۲۰°C	۱۰°C
بعد از تولید	۲/۴	۲/۴	۲/۴	۲/۹
دو هفته	۲/۴	۲/۴	۲/۴	۲/۹
یک ماه	۲/۴	۲/۴	۲/۴	۲/۹
یک ماه و نیم	۲/۴	۲/۴	۲/۴	۲/۹
دو ماه	۲/۴۴	۲/۴۴	۲/۹۸	۲/۹۸
دو ماه و نیم	۲/۳۵	۲/۳۱	۲/۷۵	۲/۷۵
سه ماه	۲/۳۴	۲/۳۴	۲/۷۵	۲/۷۵
سه ماه و نیم	۲/۳۲	۲/۳۵	۲/۷۳	۲/۷۸
چهار ماه	۲/۳۵	۲/۳۶	۲/۷۵	۲/۷۵
چهار ماه و نیم	۲/۴	۲/۳۹	۲/۹۸	۲/۹۸

جدول ۴ - تغییرات وزن بطری PET نوشابه‌های کولا و پرتقالی ۷۵ لیتری در دمای ۲۰°C.

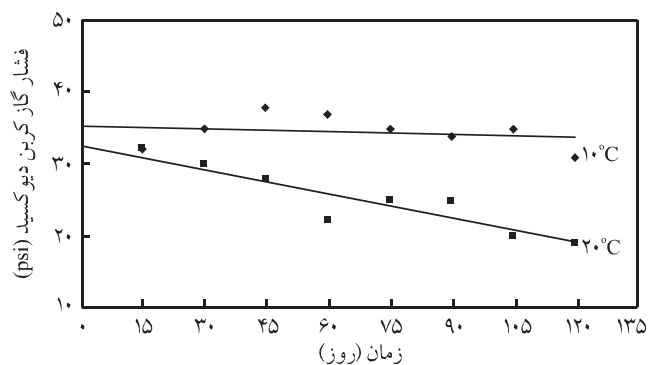
نوشابه پرتقالی			نوشابه کولا			تغییرات وزن نمونه
۶	۵	۴	۳	۲	۱	
۱۶۳۱	۱۶۱۷	۱۶۱۱	۱۶۰۶	۱۶۰۷	۱۶۰۱	*G (۰)
۱۵۸۱۵	۱۵۷۰۲	۱۵۶۱۳	۱۵۵۹۱	۱۵۶۰۴	۱۵۵۳۳	**N (۰)
۱۶۳۰	۱۶۱۶	۱۶۱۰	۱۶۰۵	۱۶۰۶	۱۶۰۰	G (۱)
۱۶۳۰	۱۶۱۶	۱۶۱۰	۱۶۰۵	۱۶۰۶	۱۵۹۹	G (۵)
۱۶۲۹	۱۶۱۵	۱۶۱۰	۱۶۰۴	۱۶۰۶	۱۵۹۹	G (۱۱)
۱۶۲۸	۱۶۱۴	۱۶۰۸	۱۶۰۴	۱۶۰۶	۱۵۹۹	G (۱۴)
۱۶۲۷	۱۶۱۳	۱۶۰۸	۱۶۰۳	۱۶۰۵	۱۵۹۷	G (۱۸)
۱۶۲۷	۱۶۱۲	۱۶۰۷	۱۶۰۲	۱۶۰۳	۱۵۹۶	G (۳۵)
۰/۰۶۳	۰/۰۶۴	۰/۰۶۴	۰/۰۶۴	۰/۰۶۴	۰/۰۶	درصد کاهش وزن در ۱ روز
۰/۶۳	۰/۰۶۴	۰/۰۶۴	۰/۰۶۴	۰/۰۶۴	۰/۱۲۸	درصد کاهش وزن در ۵ روز
۰/۱۲۶	۰/۱۲۷	۰/۰۶۴	۰/۱۲۸	۰/۰۶۴	۰/۱۲۸	درصد کاهش وزن در ۱۱ روز
۰/۱۸۹	۰/۱۹۰	۰/۱۹۰	۰/۱۲۸	۰/۰۶۴	۰/۱۲۸	درصد کاهش وزن در ۱۴ روز
۰/۲۵۳	۰/۲۵۵	۰/۱۹۰	۰/۱۹۲	۰/۱۲۸	۰/۲۵۷	درصد کاهش وزن در ۱۸ روز
۰/۲۵۳	۰/۳۱۸	۰/۲۵۶	۰/۲۵۶	۰/۲۵۶	۰/۳۲	درصد کاهش وزن در ۳۵ روز

*G: وزن ناخالص بطری، درب و محتویات آن قبل از گرمادهی درون آن (g) و **N: وزن ناخالص نمونه مورد آزمایش داخل بطری قبل از قرار دادن درون آن (g). اعداد داخل پرانتز نمایانگر واحد زمان برحسب روز است.

ترفتالات در اثر واکنش‌های بین نوشابه و پلیمر طی مدت زمان نگهداری آنها ناشی می‌شود.

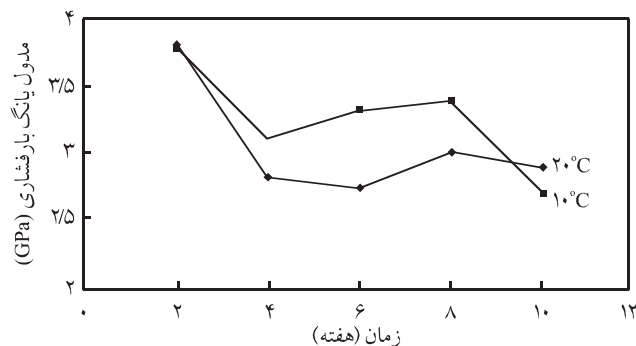
میزان نفوذپذیری گاز کربن دیوکسید در بطری‌های PET

نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری کاهش فشار گاز در بطری‌ها در



شکل ۲ - کاهش فشار گاز کربن دیوکسید در بطری‌های ۷۵ لیتری پلی‌اتیلن ترفتالات در دماهای ۱۰°C و ۲۰°C.

بخوبی نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود این کمیت در دو دمای ۱۰°C و ۲۰°C سیر نزولی دارد. با توجه به اینکه مدول یانگ معیاری برای سنجش میزان استحکام مواد جامد است، بنابراین، کاهش یاد شده بوضوح بیانگر کاهش استحکام بطری‌ها طی مدت نگهداری است. در ضمن، افزایش دما باعث تغییر بیشتر عوامل مکانیکی شده است و این خود ناشی از افزایش میزان مهاجرت با افزایش دماست. بطور کلی این تغییرات، از تغییر ساختار مولکولی بطری‌های پلی‌اتیلن



شکل ۱ - تغییرات مدول یانگ برحسب زمان در دماهای ۱۰°C و ۲۰°C.

نازک آلومینیمی (فویل) و پارا فیلم در آزمایشگاه انجام گرفته است، بنابراین کاهش وزن یا خروج گاز کربن دیوکسید از دیواره بطری‌ها محرز است.

نتیجه‌گیری

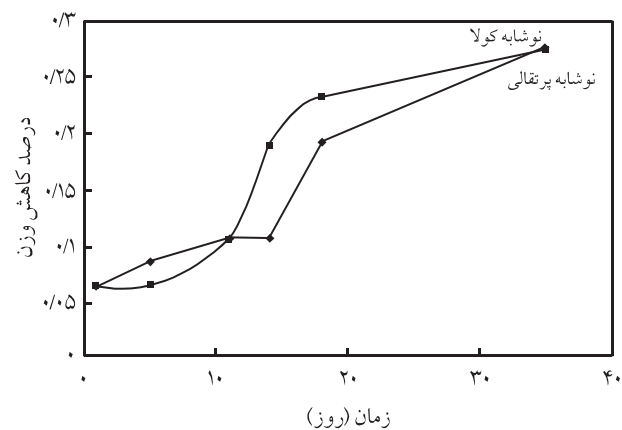
نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، گرچه قدرت اسیدی نوشابه و خواص آن از جمله چگالی در طول مدت ماندگاری تغییری نکرده است، ولی در اثر واکنش‌های موجود بین نوشابه و بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات (تغییر ساختار مولکولی و درونی پلیمر) تمامی عوامل مکانیکی تغییر کرده، این تغییرات همگی در مسیر کاهش خواص مکانیکی پلیمر نظیر مقاومت در برابر نیروهای مکانیکی خارجی، خاصیت انعطاف پذیری و استحکام پلی‌اتیلن ترفتالات است. از آنجا که مدول یانگ معیاری برای سنجش میزان استحکام است، کاهش این پارامتر پس از مدت زمان ماندگاری ۱۰ هفته‌ای، نشان دهنده کاهش میزان استحکام پلیمر است.

در ضمن، نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما میزان کاهش عوامل مکانیکی نیز افزایش است. افزون بر این، مشاهده می‌گردد که همزمان با کاهش خواص یاد شده، میزان کاهش فشار گاز کربن دیوکسید افزایش یافته، در واقع میزان نفوذپذیری گاز کربن دیوکسید با کاهش خواص مکانیکی افزایش یافته است.

از سوی دیگر با افزایش دما، خروج گاز کربن دیوکسید افزایش یافته بطوری که پس از چهار ماه به نصف مقدار اولیه کاهش یافته است. ولی، نوع نوشابه اعم از کولا یا پرتقالی اثری در مقدار خروج گاز کربن دیوکسید ندارد. کاهش وزن نمونه‌ها طی مدت نگهداری نیز تأییدی بر کاهش استحکام و تغییر ساختار بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات است.

مراجع

1. Risch S.J. and Hotechkiss J.H., Food and Packaging Interactions, ACS, Washington, DC, Chap.2, 1991.
2. Gnasekharan V. and Floros J. D., Migration and Sorption Phenomena in Packaged Foods, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **37**, 519-559, 1997.
3. Pennarum P.Y., Dole P. and Feigenbaum A., Over Estimated Diffusion Coefficients for the Prediction of Worst Case Migration from PET: Application to Recycled PET and to Functional Barriers Assessment, *Package. Technol. Sci.*, **17**, 307-320, 2004.
4. Franz R., Huber M. Piringner O.G., Damant A. P., Jickells and



شکل ۳- درصد کاهش وزن بطری PET نوشابه‌های کولا و پرتقالی در دمای ۲۰°C.

دماهای ۱۰°C و ۲۰°C در شکل ۲، نشان می‌دهد که کاهش فشار گاز در دمای ۱۰°C چندان جدی نیست، ولی در دمای ۲۰°C کاهش فشار به شدت مشاهده می‌شود، بطوری که فشار گاز پس از مدت چهار ماه به نصف کاهش می‌یابد. این کاهش فشار باعث خروج بیشتر گاز کربن دیوکسید از بطری‌ها می‌شود.

با توجه به عدم کاهش محسوس فشار در دمای ۱۰°C، درصد کاهش وزن نوشابه‌های کولا و پرتقالی در بطری‌ها در دمای ۲۰°C بررسی و نتایج آن در جدول ۴ و شکل ۳ گزارش شده است. این نتایج نشان می‌دهد که درصد کاهش وزن در ۱۰ روز اول افزایش ملایمی دارد و پس از آن درصد کاهش وزن با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد. چنانچه انتظار می‌رود با افزایش زمان، گاز بیشتری از بطری‌ها خارج شده، در نتیجه افزایش کاهش وزن بیشتری ملاحظه می‌شود. شایان ذکر است، از آنجا که بسته بودن کامل درب بطری‌ها به وسیله عایق مطمئن مانند ورقه

Castle L., Study of Functional Barrier Properties of Multilayer Recycled Poly (ethylene terephthalate) Bottles for Soft Drinks, *J. Agricultural and Food Chem.*, **44**, 892-897, 1996.

5. Piringner O., Franz R., Huber M., Begley T.H. and Mcneal T.P., Migration from Food Packaging Containing a Functional Barrier: Mathematical and Experimental Evaluation, *J. Agricultural and Food Chem.*, **46**, 1532-1538, 1998.

6. Komolprasert V. and Lawson A.R., Considerations for Reuse of Poly(ethylene terephthalate) Bottles in Food Packaging: Migration Study, *J. Agricultural and Food Chem.*, **45**, 444-448, 1997.

7. Tawfic M.S., Devlieghere F. and Huyghebaret A., Influence of D-limonene Absorption, *J. Agricultural and Food Chem.*, **61**, 157-162, 1998.
8. Kobayashi M., Kanno T., Hanadak. and Sanai S., Permeability and Diffusivity of D-limonene Vapor in Polymeric Sealant Films, *J. Food Sci.*, **60**, 205 -209, 1995.
9. Johansson F. and Leufven A. Concentration and Interactive Effects on the Sorption of Aroma Liquids and Vapors into Polypropylene, *J. Food Sci.*, **62**, 355-358, 1997.
10. McGonigle, E-A., Liggat, J.J., Pethrick, R.A., Jenkins, S.D., Daly, J.H., and Hayward, D., Permeability of N₂, Ar, He, O₂ and CO₂ through Biaxially Oriented Polyester Films, *Polymer*, **42**, 2413-2426, 2001.