

تأثير درجة الحرارة وزمن التعريض في ثبات الملدنات المستخدمة
في صناعة العبوات البلاستيكية في النظم المحاكية للغذاء
«الجزء الثاني* : ثبات ثنائي إيثيل هكسيل أديبات (DEHA)
وثنائي بوتيل سيباسات (DBS)»

حورية القاضي و عدنان شحادة و سامح حمو

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2011/06/19

قبل للنشر في 2011/10/17

الملخص

دُرسَ في هذا العمل ثبات الملدين: ثنائي إيثيل هكسيل أديبات (DEHA) وثنائي بوتيل سيباسات (DBS) في النظم المحاكية المائية /A/ و/B/ و/C/ والإيثانول (95%) النظام البديل عن زيت الزيتون (النظام المحاكى للدهن D)؛ وذلك في درجات مختلفة من الحرارة (20 °C و 40 °C و 70 °C) خلال (20) يوماً. حُلَّت العينات فيما بعد باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC المزود بمكشاف الـ UV عند طول الموجة (270) نانومتراً. يُبدي الملدنان المدروسان - بشكل عام - ثباتاً عالياً في الإيثانول (95%)، ويكون ثباتهما أعلى من (50%) في كل من النظام المحاكى /A/ والنظام المحاكى /C/. ويتميز الملدن (DBS) بثبات مقبول في النظام المحاكى /B/، في حين يكون ثبات الملدن (DEHA) ضئيلاً في هذا النظام.

الكلمات المفتاحية: النظم المحاكية للغذاء، هجرة المضافات، الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء، ثبات الملدنات، تغليف الأغذية.

* الجزء الأول ثبات ثنائي إيثيل هكسيل فتالات (DEHP) وثنائي بوتيل فتالات (DBP). (قيد النشر في مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية).

Effect of temperature and exposure time on stability of plasticizers, which are used in plastic Packing Industry, in food simulants

«Part (II) * -Stability of Diethylhexyl Adipate (DEHA) and Dibutyl Sebacate (DBS)»

H. Alkadi; A. Chehadeh and S.Hamo

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

Received 19/06/2011

Accepted 17/10/2011

ABSTRACT

In this work, the stability of two plasticizers: Diethylhexyl Adipate (DEHA) and Dibutyl Sebacate (DBS) was studied in aqueous food simulants A, B, C and Ethanol 95% (as a substitute for Olive oil- which is a fatty food simulant-simulant D), at different temperatures 20, 40 and 70 C°, during 20 days. Samples were analyzed by high performance liquid Chromatography (HPLC) with UV detector at 270nm.

In general, DEHA and DBS plasticizers appeared to be high stable in Ethanol (95%) and their stability higher than 50% in simulant A and simulant C. In simulant B, DBS showed reasonable stability, while DEHA had low stability.

Key words: Food Simulants, Additives Migration, (HPLC), Plasticizers Stability, food packing

*Part (I)-Stability of Diethylhexyl phthalate (DEHP) and Dibutyl phthalate (DBP)

المقدمة

تعدُّ البوليمرات الاصطناعية المستخدمة في التعبئة والتغليف بدائل جيدة لمواد التغليف الطبيعية، فبعض البوليمرات يتمتع بصفات نوعية عملية تفوق في بعض النواحي المواد الطبيعية. وعلى الرغم من الجدوى الاقتصادية لاستخدام هذه المواد في الصناعة وفي مجالات مختلفة من مرافق الحياة، يجب ألا يغيب عن البال الخطر الكبير الناشئ عن هجرة كتلة محددة من مكونات عبوات التعبئة والتغليف إلى محتوياتها من المواد الغذائية وغيرها [1-4].

تنص القوانين الدولية على وجوب تصنيع مواد التعبئة والتغليف بطريقة جيدة، بحيث لا يحدث أي انتقال لمكوناتها إلى محتوياتها. مثل الغذاء وغيره، ضمن الظروف العادية أو المحتملة وبكميات يمكن أن تشكل خطراً على صحة الإنسان، أو أن تحدث تغييراً غير مقبول في تركيب هذه المحتويات أو في خواصها الحسية [5].

اعتمدت النظم المحاكية للغذاء الأربعة الآتية لإجراء اختبارات الهجرة:

- 1- النظام المحاكى /A/، وهو عبارة عن الماء المقطر "يستعمل الماء المقطر كنظام محاك للمواد الغذائية التي لها قيمة pH تساوي أو أعلى من 4.5".
- 2- النظام المحاكى /B/، وهو عبارة عن حمض الخل (3% V\W) "يستعمل حمض الخل بتركيزه هذا ليحاكي المواد الغذائية التي لها قيمة pH أقل من 4.5".
- 3- النظام المحاكى /C/، وهو عبارة عن الإيتانول (10% V\V) "يستعمل هذا النظام ليحاكي المشروبات الكحولية".
- 4- النظام المحاكى /D/، ويمكن أن يكون زيت الزيتون أو زيت عباد الشمس أو زيت الذرة.... [6].

وإذا لم يكن بالإمكان ولأسباب تقنية متعلقة بطرائق التحليل استخدام النظام المحاكى /D/، عندئذ يمكن استخدام بدائل لهذا النظام أهمها (الإيتانول 95% والإيزو أوكتان، ... وغيرهما) [7,8].

وضعت عدة قوانين ومواصفات قياسية، تتعلق بالمنتجات البلاستيكية المستخدمة في صناعة مواد تعبئة الغذاء والدواء وتغليفهما، وتتضمن هذه المواصفات قوائم المونوميرات ومبادرات البلمرة والمضافات (additives) المختلفة، وحدود تراكيز الهجرة النوعية المسموح بها لمعظمها، تبعاً لخواصها السمية، علماً أن استخدام المواد غير الواردة في هذه القوائم يعدُّ أمراً مرفوضاً دولياً [9].

درست هجرة بعض المضافات مثل ثنائي إيثيل هكسيل فتالات (DEHP) وثنائي إيثيل هكسيل أديبات (DEHA) وثنائي فينيل بوتادين (DPPD) وهيدروكسي التولوين المطعم

بثلاثي بوتيل (BHT) وبننا إرتيرول نتراكيس (3، 5 - ثنائي - ثلاثي بوتيل - 4 -هيدروكسي هيدرو سينامات) (Irganox1010) إلى أنواع مختلفة من الغذاء والنظم المحاكية له [10-16]، في حين أن دراسة ثبات هذه المضافات في الأوساط المختلفة لم تحظ بالدرجة نفسها من الاهتمام، علماً أن عدم ثبات بعض المضافات في أثناء اختبارات الهجرة يؤدي إلى قيم للهجرة لا تمثل المستوى الحقيقي لها.

لذا فإن دراسة ثبات المضافات في النظم المحاكية للغذاء تعد خطوة ضرورية لمعرفة هل تتأثر هذه المواد بدرجات الحرارة وأزمنة التعريض في هذه النظم كل على حدة [17-20].

ومن أكثر المضافات إلى المواد البلاستيكية استعمالاً الملدنات، فهي تكسب البوليمرات لدونة وسيولة تساعدان على تشكيلها، ومرونة عالية ومقاومة لدرجات الحرارة المنخفضة. ومن أهم الملدنات إسترات الحموض ثنائية الكربوكسيل؛ لأن معظمها يحقق جميع المتطلبات من الملدنات، كما أن عدداً كبيراً منها يتميز بتأثير مديد وبقلة تطايره الأمر الذي يعدُّ مهماً جداً عند التشكيل الحراري للمنتجات البلاستيكية.

هدف البحث

هَدَفَ هذا العمل إلى دراسة ثبات كل من الملدين ثنائي إيتيل هكسيل أديبات (DEHA) وثنائي بوتيل سيباسات (DBS) في النظم المحاكية المائبة A/ و B/ و C/ والإيتانول (95%) (البديل عن زيت الزيتون) في درجات حرارة ومدد زمنية مختلفة عند حدود الهجرة النوعية المسموح بها لكل من هذين الملدين وهي (18ppm) [9].

اختير (DEHA) و (DBS)، بوصفهما من أكثر المركبات الأديباتية والسيبسية استخداماً كملدنات للاستيريات السليلوزية، وبولي كلورالينيل وبوليمراته المشتركة، وكلوروالفينيلدين، والبولي ستيرين، بغض النظر عن الأثر السلبي الممكن نتيجة لهجرتهما إلى الأوساط الغذائية أو المواد الملامسة لهما [21].

دُرِسَ الثبات باختبار العينات المدروسة طوال مدة التعريض البالغة 20/ يوماً، وقد حُلِّت العينات المختبرة عند اليوم الخامس وفي اليوم العاشر من التعريض، وكذلك في اليوم الخامس عشر، وفي نهاية مدة التعريض في اليوم العشرين عند درجات الحرارة المعتمدة (20 و 40 و 70°C)، وذلك خلافاً لما هو معتمد عادة في اختبارات الهجرة، حيث تقدر الكمية المهاجرة في نهاية مدة التعريض، لأن المضافات في اختبارات الثبات تكون على تماس مباشر مع النظم المحاكية الوقت كله.

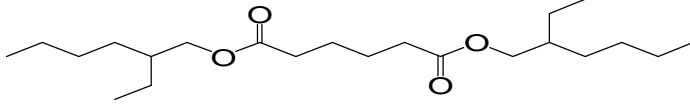
العمل التجريبي:

1- المواد المستخدمة materials Used

أ) ثنائي إيثيل هكسيل أديبات (DEHA) (الكتلة الجزيئية= 370.57 g \ mol)

الصيغة الجزيئية: $C_{22}H_{42}O_4$

الصيغة البنوية:

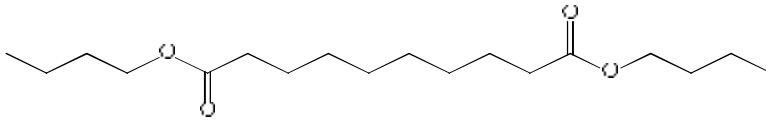


من شركة (Aldrich, Milan, Italy) بنقاوة (99%).

ب) ثنائي بوتيل سيباسات (DBS) (الكتلة الجزيئية= 314 g \ mol)

الصيغة الجزيئية: $C_{18}H_{34}O_4$

الصيغة البنوية:



من شركة (Aldrich, Milan, Italy) بنقاوة (99%).

ت) المحلات المستخدمة: البروبانول-2 والإيثانول والمثانول والأسيتونتريل، جميعها مخصصة للكروماتوغرافيا السائلة بدرجة نقاوة (99%) من إنتاج شركة SHAMLAB.

ث) حمض الخل النقي للكروماتوغرافيا السائلة من شركة (Scharlaus Chemies A, Barcelona, Spain)

ج) ماء مقطر (جهاز التقطير HAMILTON LABORATORY GLASS LTD).

2- الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء: "High Performance liquid Chromatography"

أجريت التحليل الكروماتوغرافي باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا السائلة من شركة SHIMADZU (Japan - Kyoto) بالموصفات الآتية:

نظام الكشف (SPD - M20A) UV - PDA.

المضخة LC - 20 - AT. الفرن CTO - 20A. والجهاز موصول بحاسوب محمل عليه برنامج التحليل (LC Solution).

العمود المستخدم في التحليل C_{18} مصنوع من الفولاذ غير القابل للصدأ بأبعاد $(4.6 \times 250 \text{mm}^2 \times 4 \mu\text{m})$ من إنتاج شركة (Merck, Germany)

الحاقن اليدوي: سعة 100 μL (0.01 ml)

(HAMILTON – BONDUZ, SCHWEIZ, SWITZERLAND)

طريقة التحليل المتبعة في هذا العمل كالاتي:

- طور المتحرك: (MPh) أسيتونتريل 90/متانول 10 (Acetonitrile 90: Methanol 10)
- طول الموجة (Wavelength): (nm270).
- الكمية المحقونة (injection Volume): (20 μL).
- درجة حرارة العمود (Column oven temperature): (30 $^{\circ}\text{C}$).
- سرعة التدفق (flow rate): 0.8 ml/min من أجل (DBS) و (DEHA).

حُدِّد كل من DEHA و DBS بمقارنة زمن الاحتفاظ لكل منهما بزمن الاحتفاظ للمحلول القياسي الموافق وبمقارنة طيوف الـ (UV) العائدة لكل منهما، بعد ذلك رُسمت السلسلة العيارية لكل منهما باستخدام التراكيز الآتية: (18 PPm و 9 PPm و 4.5 PPm و 2.25 PPm و 1.125 PPm).

3- الحاضنة: تصنيع شركة (Germany) Memmert

4- طريقة اختبار الثبات: Stability test procedure

حُضِرَت محاليل مستقلة لكل مادة على حدة في النظم المحاكية المائية /A/ و /B/ و /C/ والإيتانول (95%) بتركيز (18 PPm)، ثم عُرِّضت لدرجات الحرارة (20 و 40 و 70 $^{\circ}\text{C}$) خلال /20/ يوماً، بعد ذلك حُدِّدت النسب المتبقية من المواد المدروسة باستخدام تقانة الـ (HPLC).

5- تحضير العينات وشروط اختبار ثبات الملدنات:

(Preparation of samples and test stability conditions)

أولاً – دُرِسَ ثبات كل من الملدنين DBS و DEHA بتركيز (18 PPm)؛ وذلك بتحضير محلول خام

(Stock Solution) عند تركيز (1000 mg/L) لكل منهما باستخدام البروبانول – 2.

ثانياً – حُضِرَ من المحلول الخام محلول عمل (working solution) بتركيز (100 mg/L) باستخدام البروبانول – 2 أيضاً.

ثالثاً – حُضِرَت محاليل العينات (sample solutions) من محلول العمل بتركيز (18 PPm) في كل من: النظام المحاكي /A/ (الماء المقطر) والنظام المحاكي /B/ (حمض الخل 3%) والنظام المحاكي /C/ (الإيتانول 10%) والإيتانول (95%) البديل عن زيت الزيتون بوصفه النظام المحاكي للدم /D/.

رابعاً - حُفِّظَت محاليل العينات في عبوات زجاجية مزودة بسدادات من الزجاج ومغلقة بأوراق الألمنيوم لحجب الضوء وخزنت مدة /20/ يوماً ضمن الشروط المعتمدة لاختبارات الهجرة المُوضَّحة بالجدول (1) [22].

الجدول (1) الشروط المعتمدة لاختبارات الهجرة*.

ظروف الاختبار	شروط ظروف التماس العملية
5°C	عند درجات حرارة منخفضة ($T \geq 5^\circ\text{C}$)
40°C	عند درجات حرارة متوسطة $20^\circ\text{C} < T \leq 40^\circ\text{C}$
70°C	عند درجات حرارة عالية $40^\circ\text{C} < T \leq 70^\circ\text{C}$

* اعتمدنا هذه الشروط لاختبارات الثبات للمضافات المدروسة.

النتائج والمناقشة

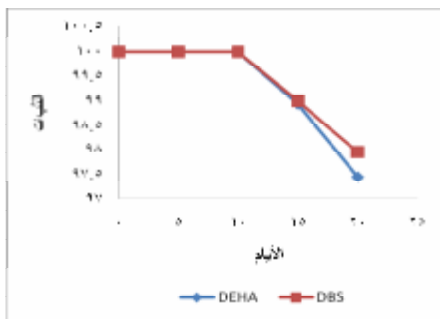
حُسِبَت النسبة المُسترجعة من كل من المواد المدروسة كنسبة تراكيزها عند أزمدة الاختبار إلى التراكيز الابتدائية طيلة مدة التعريض. واعتمدنا معياراً للثبات ما ورد في المرجع [17] من أنه إذا كانت النسبة المسترجعة $> (50\%)$ من التركيز الابتدائي للمادة، تعدُّ المادة المدروسة غير ثابتة في النظام المحاكى المفروض.

تُظهر الأشكال من (1-3) نتائج اختبار الثبات لكل من DEHA و DBS في النظم المحاكية المائية /A/ و /B/ و /C/ والإيتانول (95%) - كبديل لزيت الزيتون النظام المحاكى للدهن /D/ - ضمن مدة تعريض /20/ يوماً، في درجات الحرارة (20 و 40 و 70°C) على التوالي.

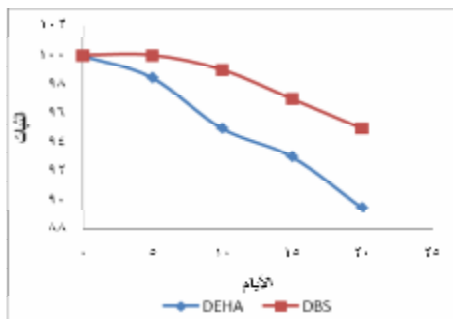
عموماً يجري تحليل المُضافات إلى مواد التعبئة وعبوات التغليف باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية GC [23-25]، أو تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC [10,26,27]. إلا أننا استخدمنا في بحثنا طريقة معدلة لما ورد في المرجع [27] بما يتناسب والتقانات المتوافرة لدينا. وفورنت المخططات العائدة لكل نظام محاك في درجات الحرارة والأزمدة المحددة لتوضيح النتائج.

يُبيِّن الشكل (1) أن ثبات كل من DEHA و DBS في درجة الحرارة 20°C يبدو جيداً عموماً خلال كامل مدة التعريض المعتبرة، فيلاحظ من المنحنيات البيانية العائدة لكل من النظام المحاكى /A/ والنظام المحاكى /C/ وكذلك الإيتانول (95%) أن المركبين المدروسين DEHA و DBS ثابتان في تلك النظم في هذه الدرجة من الحرارة حتى مع ازدياد مدة تعريضهما للحرارة (لم تتجاوز نسبة تفكك كل منهما في نهاية المدة الزمنية للتعريض "عند اليوم العشرين" 5%، ولم يلاحظ أي تفكك للمادتين في الأيام الخمسة الأولى. واستمر ثباتهما حتى اليوم العاشر في كل من النظام المحاكى /A/ والإيتانول

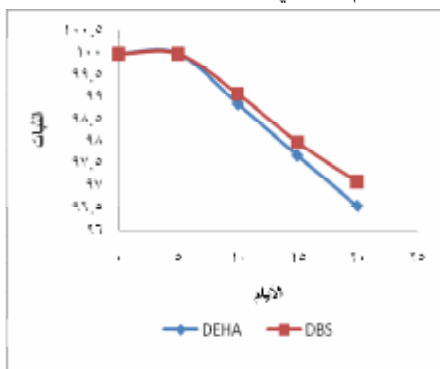
(95%). أما في النظام المحاكى C/ فتفكك 1% من DBS و 1.3% من DEHA، وبلغت نسبة تفككهما 3% تقريبا في النظم الثلاثة السابقة عند اليوم الخامس عشر من التعرض).



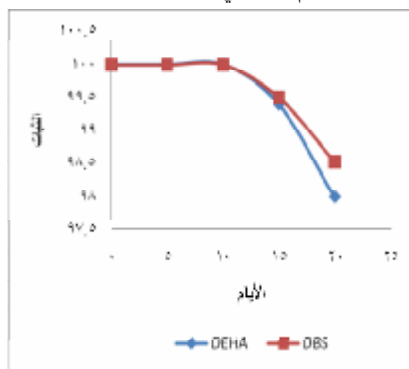
النظام المحاكى A عند الدرجة (20°C)



النظام المحاكى B عند الدرجة (20°C)



النظام المحاكى C عند الدرجة (20°C)

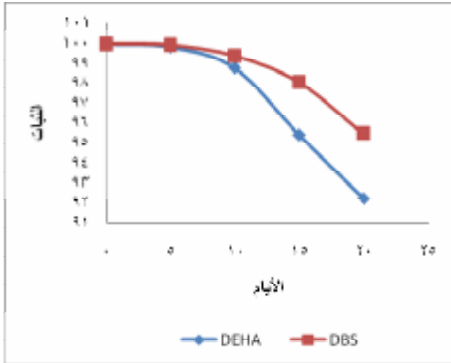


الإيثانول 95% عند الدرجة (20°C)

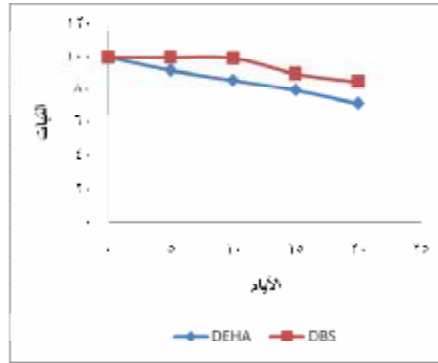
الشكل (1) ثبات الملدنات المدروسين في درجة الحرارة 20°C

أما عند تعريض الملدنين إلى النظام المحاكى B/، فيلاحظ أن نسبة تفكك DEHA تزداد مع ازدياد مدة التعرض بشكل تدريجي من 1.5% في اليوم الخامس للتعريض لتصل إلى ما يقارب (11%) عند اليوم العشرين من التعرض، في حين أن نسبة تفكك DBS كانت قليلة جدا ولم تتجاوز (5%) حتى نهاية مدة التعرض، أما في بدايتها فلم يتفكك شيء من هذه المادة وبدأت نسبة التفكك تزداد كأجزاء بسيطة من العشرة وذلك عند اليوم الخامس من تعريضها للحرارة، ويمكن أن يعلل ذلك اعتمادا على الكتلة الجزيئية، فالكتلة الجزيئية الأعلى لـ DEHA تزيد من تفككه. ترتب النظم المحاكية الأربعة السابقة حسب تناقص نسبة تفكك كل من DEHA و DBS فيها في هذه الدرجة من الحرارة (20°C) كالآتي: النظام المحاكى B/، يليه النظام المحاكى C/، ثم النظام المحاكى A/، فالإيثانول 95%.

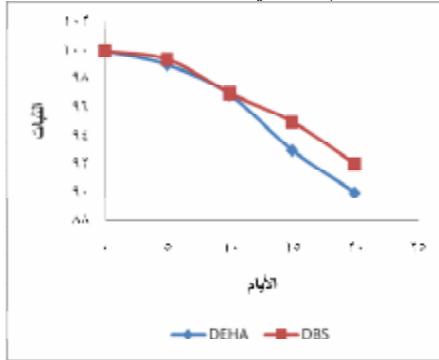
يُظهر الشكل (2) نتائج تعريض كل من DEHA و DBS للنظم المحاكية /A/ و /B/ و /C/ والإيتانول (95%) بتركيز (18 Ppm) في درجة الحرارة (40°C) ضمن مدة تعريض (20) يوماً. فبالنسبة إلى النظام المحاكى /A/ يلاحظ أن ثبات DBS كان عالياً كفاية، إذ تفكك فقط بمقدار (5%) تقريباً، وذلك في نهاية مدة التعريض، أما في بدايتها فقد كان التفكك ضئيلاً جداً إذ إنه لم يتجاوز أجزاء بسيطة من العشرة حتى اليوم العاشر من التعريض، في حين بلغت نسبة تفكك DEHA (8%) تقريباً وذلك في نهاية مدة التعريض. أما في بدايتها فلم تتجاوز 0.14% حتى اليوم الخامس وبدأت بعدها تزداد بشكل بسيط لتصل إلى 1.18% و 4.5% في كل من اليوم العاشر والخامس عشر للتعريض على التوالي، إذاً كما هو ملاحظ يتناقص الثبات مع ازدياد مدة التعريض عند الدرجة نفسها من الحرارة، وهو ما كان ملاحظاً عند تعريض كلتا المادتين للدرجة (20°C). كذلك كان ثبات هذين المادتين في النظام المحاكى /C/ والإيتانول (95%) مع اختلاف بسيط في نسب التفكك.



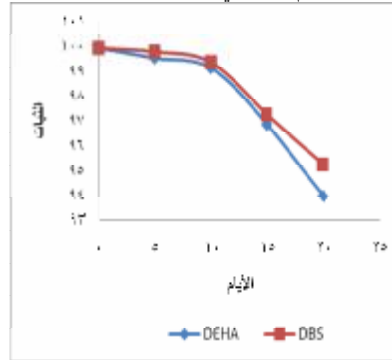
النظام المحاكى A عند الدرجة (40°C)



النظام المحاكى B عند الدرجة (40°C)



النظام المحاكى C عند الدرجة (40°C)



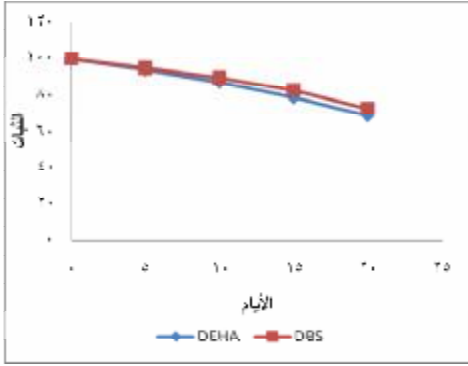
الإيتانول 95% عند الدرجة (40°C)

الشكل (2) ثبات المادتين المدروسين في درجة الحرارة 40°C

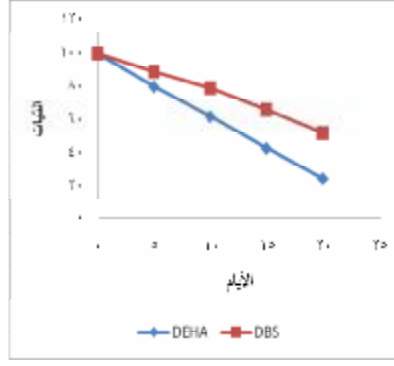
أما بالنسبة إلى النظام المحاكي /B/ فيلاحظ، أيضاً كما في تعريضهما للدرجة (C°20)، أن نسبة التفكك أعلى مما هي عليه في النظم المحاكية الأخرى والإيتانول (95%)، إذ بلغت نسبة التفكك بالنسبة إلى DEHA ما يقارب (14%) في اليوم العاشر من التعريض وازدادت النسبة إلى (28%) في نهاية مدة التعريض، أما نسبة تفكك DBS فكانت بحدود (15%) في نهاية مدة التعريض، إذ بدأت تتفكك بأجزاء ضئيلة جداً في اليوم الخامس والعاشر من التعريض لتصل إلى 10% في اليوم الخامس عشر للتعريض. وهذا يعود أيضاً إلى أن الكتلة الجزيئية لـ DEHP أكبر من الكتلة الجزيئية لـ DBS. وترتب النظم المحاكية حسب تناقص نسبة تفكك كل من DEHA و DBS فيها في هذه الدرجة من الحرارة (C°40)، كما كان ترتيبها عند تعريضها للدرجة (C°20).

يُلاحظ في درجة الحرارة (C°70)، (الشكل 3)، أن ثبات كلا الملدنين - ثنائي بوتيل سيياسات DBS وثنائي إيتيل هكسيل أديبات DEHA - كان أعلى ما يمكن في الإيتانول (95%)، البديل عن زيت الزيتون بوصفه نظاماً محاكياً للدهن. أما بالنسبة إلى النظام المحاكي /B/، فكما كان ملحوظاً في درجتَي الحرارة (C° 20 و C°40)، أبدى فيه كل من DEHA و DBS أعلى قيم للتفكك، وقد بلغت نسبة التفكك عند هذه الدرجة من الحرارة ما يقارب (75%) و(48%) على التوالي "في نهاية مدة التعريض" أما في النظام المحاكي /C/ فيلاحظ أن نسبة التفكك كانت أقل من (25%) لكلا الملدنين، لذلك يعدّان ثابتين في هذا النظام بحسب ما هو وارد في البحث [17]. أما بالنسبة إلى الثبات في النظام المحاكي /A/ فيلاحظ أن التفكك كان (31%) للملدن DEHA وبما يقارب (27%) في حالة DBS في اليوم العشرين من التعريض، في حين بلغت نسبة التفكك 6% و 5% في اليوم الخامس من التعريض لكل من DEHA و DBS على الترتيب. وترتب النظم المحاكية هنا وبحسب تناقص نسبة تفكك DEHA و DBS فيها كما يأتي: النظام المحاكي /B/، يليه النظام المحاكي /A/، ثم النظام المحاكي /C/، فالإيتانول 95 %، إذاً يُلاحظ أنه مع ارتفاع درجة الحرارة من (C°40) إلى (C°70) ازدادت نسبة التفكك في النظام المحاكي /A/ لتفوق بذلك نسبة التفكك الناتجة عن تعريض المادتين المدروستين للنظام المحاكي /C/.

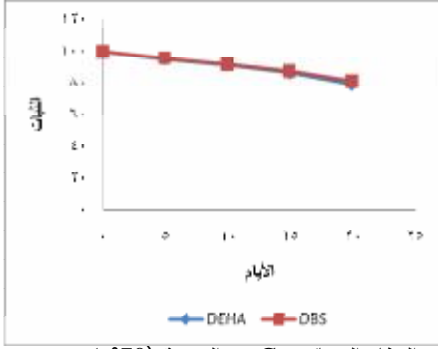
نجد مما سبق أن: 1- ارتفاع درجة الحرارة، 2- زيادة زمن التعريض يسببان ازدياداً في التفكك، على الرغم من وجود اختلاف في النظم المحاكية. ويزداد التفكك ازدياداً واضحاً مع ازدياد كل من درجة الحرارة ومدة التعريض في النظام المحاكي /B/ ثم /A/، وبشكل أقل من ذلك في النظام المحاكي /C/، في حين يلاحظ أن الملدنين المدروسين يتأثران تأثيراً قليلاً جداً في الإيتانول (95%)، ولا تزداد نسبة التفكك إلا مع ارتفاع درجة الحرارة وازدياد مدة التعريض.



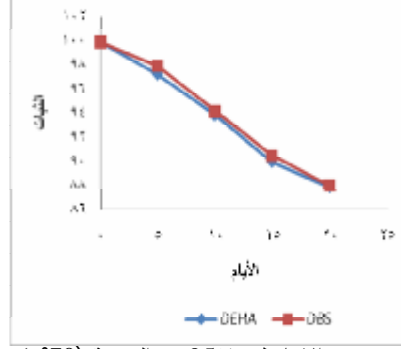
النظام المحاكي A عند الدرجة (70°C)



النظام المحاكي B عند الدرجة (70°C)



النظام المحاكي C عند الدرجة (70°C)



الإيثانول 95% عند الدرجة (70°C)

الشكل (3) ثبات الملدنين المدروسين في درجة الحرارة 70°C

الاستنتاجات

نستنتج من هذه الدراسة ما يأتي:

- 1- يتناقص ثبات الملدنين المدروسين مع ارتفاع درجة الحرارة أكثر ما يمكن في النظام المحاكي /B/، يليه النظام المحاكي /A/، في حين أن تأثير ارتفاع درجة الحرارة في ثباتهما في كل من النظام المحاكي /C/ والإيثانول (95%) البديل عن زيت الزيتون، بوصفه نظاماً محاكياً للدهن، أقل بكثير.
- 2- إن ثبات الملدنين المدروسين في الإيثانول (95%) في درجات الحرارة جميعها أعلى مما هي عليه في النظم المحاكية الأخرى.
- 3- DBS المركب ذو الكتلة الجزيئية الأقل أكثر ثباتاً من المركب DEHA، ذي الكتلة الجزيئية الأعلى.
- 4- يلاحظ من مقارنة تأثير زمن التعريض في ثبات كل من المركبين المدروسين DEHA وDBS، أن ثباتهما يتناقص مع ازدياد مدة التعريض، وذلك عند درجات الحرارة المدروسة كلها.

المراجع REFERENCES

- 1- Figg. E.K., (1980). Migration of Components from Plastics – Packing materials into Packed goods – Test methods and diffusion models., Appl. Polymer Science., 6: 187 – 252.
- 2- Czerniawski. B., Pogorzelska. Z., (1997). Investigations on Overall Migration of Various Plastic Materials and Articles used in Contact with Foods Stuffs., Package Technol sci. 10: 261 – 270.
- 3- Vijoyalakshmi. N.S., Bald Evraj. P., Mohadeviah. M., (1999). Effect of Time and Temperature on the Overall Migration of Additives from Plastics into Food Simulants., Food Packaging Department., Central Food Technological Research Institute, India., 22-26.
- 4- Obrien. A., Cooper. I., (2001). Polymer Additive migration to Food – additive Comparison of Experimental data and Values Calculated from migration models for polypropylene., Food additives and contaminants. 18: 343 – 355.
- 5- Regulation (EC) NO. 1935/ 2004 of the European Parliament and of the Council on materials and articles intended to come into contact with food., and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC Official Journal of the European Union, L 338/4.
- 6- Commission of the EEC., (1985). Directive 85/572/EEC, Official Journal of the European Communities, L372, 14.
- 7- Commission of the EEC, (1993). Practical guiding 1, A practical guide for users of EEC directives on materials and articles intended to come into contact with food stuffs., commission of the European Communities document Cs/ PM 202 Z A Parial.
- 8- Kruij F.N., Rijk. R., (1997). The suitability of alternative fatty food simulants for overall migration testing under both low-and high-temperature test Conditions., food Additives and Contaminants., (6-7) 775 – 789.
- 9- OJEC (Official Journal of the European Communities). 6 August 2008., Commission Directive 2002 / 72/ EC, relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food stuffs 2002, NO. L 220/18.
- 10- Fung. Y.S., Tang. A.S., (1994). Liquid chromatographic determination of the plasticizer di-(2 – ethylhexyl) phthalate (DEHP) in PVC Plastics., Fresenius Journal of Analytical chemistry., 350., 721 - 723.
- 11- Goulas. A.E., Konto Minas. M., (1996)., Migration of dioctyladipate plasticizer from food grade PVC film into Chicken meat Products., Effect of γ – radiation. Zeitschrift für Lebensmittl unter suchnng und – forschung., 202, 250 – 255.
- 12- Sanches silva. A., Cruz freire. J.M., Franz. R., and Paseirolosada. P., (2008). Time-temperature study of the Kinetics of migration of diphenylbutadiene from Polyethylene films into aqueous food stuffs., Research International., 41., 138 – 144.
- 13- Kondyli. E., Demertzis. P. G., and Kontominas. M. G., (1992). Migration of dioctylphthalate and dioctyladipate plasticizers from food grade PVC films into ground meat Products., Food Chemistry., 45., 163 – 168.

- 14- Cohen. H., Charrier. C., and Sarfaty. J., (1991). Extraction and identification of a plasticizer di(2-ethylhexyl)phthalate from a plastic bag containing contaminated corn., archives of Environmental contamination and toxicology., 20., 437 – 440.
- 15- Cochieri. R. A., (1986). Occurrence of phthalate esters in Italian Packaged foods., Journal of food protection., 49., 265 – 266.
- 16- Schwope. A. D., Till. D. E., Ehntholt. D. J., Sidman. K. R., and Whelan. R. H., (1987)., Migration of BHT and Irganox 1010 from low-density polyethylene (LDPE) to foods and foods-simulating liquids., Food Chemistry., 25(4)., 317-326.
- 17- Pérez – Lameal. C., Rijk.R., and Simal – Gàndara. J., (1998). Stability of the secondary antioxidant bis (2,4 –di – tert – butyl phenyl) pentaerythritol diphosphate in food simulants., Agric food chem., 46., 687.
- 18- Demertzis. P. G., Franz. R., (1998). Development of an HPLC method for measurements of the stability of Irganox type polymer antioxidants in fatty food simulants., food addit contam., 15., 93.
- 19- Quinto-Fernández. E. J., Pérez-Lanela. C., Simal-Gándara. J. J., (2003). Analytical methods food-contact materials additives in olive oil simulant at sub-mg/kg level., Food Additives and Contaminants., 20., 678-683(6).
- 20- Spyropoulos. D. v., (1998). Stability testing of the plastics additives 2,4-dihydroxy-benzophenone, 2,2'- dihydroxy-4- methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone, 2-etoxy-2-ethyloxanilide (tinuvin 312) and 2,2'- methylenebis (4-methyl-tert-butyl phenol) in aqueous and fatty simulants ., Food Additives and Contaminants., 15., 362-369(3).
- 21- Murphy. J., (2001)., Additives for Plastics Handbook., Elsevier Science and Technology Books Publishing., 170-171.
- 22- Directive of the Council 82/711/EEC., official J Eur commun (1982). L 297., 26.
- 23- Perlstein. P., Orme. P., (1985). Determination of polymeric hindered – amine light stabilizers in plastics by pyrolysis–gas chromatography. Journal of chromatography., 325., 87 – 93.
- 24- Dilettato., D., Arpino. P.J., Nguyen. K., and Bruchet. A., (1991). Investigation of low molecular mass oligomers and polymer additives from plastics., part II: Application to polyolefin soxhlet extracts., Journal of high Resolution Chromatography., 14., 335 – 342.
- 25- Demertzis. P. G., Simal – Gndara. J., and Franz. R., (1995). A Convenient group method for the gas chromatographic determination of aliphatic diamines in the four official EC Food simulants., Deutsche lebensmittel–Rundschau., 91., 35 – 38.
- 26- Giust. J. A., Seipelt.T., Anderson. B. K., Deis. D. A., and Hinders. J. O., ., (1990)., Determination of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in cow's milk and infant formula by high performance liquid. Chromatography., Journal of Agricultural and food chemistry.,38., (2)415 – 418.
- 27- Aignasse. M. F., Prognon. P., Stachowicz. M., Gheyouché. R., and Pradeau. D., (1995). A new simple and rapid HPLC method for determination of DEHP in PVC packaging and releasing studies., International Journal of pharmaceutics., 113., 241 – 246.