

تأثير درجة الحرارة وزمن التعريض في ثبات بعض مضادات الأكسدة المستخدمة في صناعة العبوات البلاستيكية في النظم المحاكية للغذاء

حورية القاضي⁽¹⁾ و عدنان شحادة⁽²⁾ و سامح حمو⁽³⁾

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2012/05/23

قبل للنشر في 2012/08/06

الملخص

يمكن أن تتأثر نسب المضافات (additives) المهاجرة من المواد البوليمرية إلى النظم المحاكية للغذاء بثبات هذه المضافات في شروط إجراء اختبارات الهجرة. دُرِسَ في هذا العمل ثبات مضادات الأكسدة الأربعة الآتية: هيدروكسي التولوين المطعم بثالثي بوتيل (BHT) والبيس فنول A (BPA) وتتراكيس (3، 5 - ثنائي ثالثي بوتيل - 4 - هيدروكسي هيدرو سينامات) بنتا إريتريتول (Irganox 1010) و 3-(5,3) - ثنائي ثالثي بوتيل - 4 - هيدروكسي فينيل) بروبيونات أوكتايسيل (Irganox 1076) في النظم المحاكية المائية /A/ و /B/ و /C/ والإيتانول (95%) النظام البديل عن زيت الزيتون (النظام المحاكى للدهن D) وذلك في درجات مختلفة من الحرارة (20 و 40 و 70 °C) خلال مدة (20) يوماً. حُلَّت العينات فيما بعد باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC المزودة بمكشاف الـ UV. تُبدي المركبات المدروسة - بشكل عام - ثباتاً في كل من الإيتانول (95%) والنظام المحاكى /B/ أعلى مما هو عليه في النظامين /A/ و /C/.

الكلمات المفتاحية: النظم المحاكية للغذاء، هجرة المضافات، الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء، ثبات مضادات الأكسدة.

(1) طالب، (2) الأستاذ المشرف، (3) الأستاذ المشرف المشارك.

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

H. Alkadi⁽¹⁾; A. Chehadeh⁽²⁾; S.Hamo⁽³⁾

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

Received 23/05/2012

Accepted 06/08/2012

ABSTRACT

Additive migration levels in food simulants from polymeric materials that are intended to be into contact with food can be affected by additive stability under the migration test conditions. In this work, the stability of four antioxidants: Butyleted hydroxy toluene (BHT), Bisphenol A (BPA), Pentaerythritol tetrakis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) (Irganox 1010), and Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate (Irganox 1076), 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. In general, the studied compounds appeared to be more stable in both Ethanol (95%) and simulant B than in simulants A and C.

Key words: Food Simulants, Additives Migration, (HPLC), Antioxidants Stability.

⁽¹⁾Student, ⁽²⁾ Supervisor, ⁽³⁾ Associated supervisor.

مقدمة

دخلت المواد البلاستيكية في التطبيقات المختلفة حتى أصبحت ضرورة من ضروريات الحياة. ويشيد الجميع الآن بالتقدم الهائل في استعمال المواد البلاستيكية في مجال التعبئة والتغليف الغذائي والدوائي، غير أنه يجب ألا يغيب عن البال الخطر الكبير الناشئ عن هجرة كمية 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:

1- أن تشكل خطراً على صحة الإنسان.

2- أن تحدث تغييراً غير مقبول في تركيب هذه المحتويات أو في خصائصها الحسية [5].

ولإجراء اختبارات الهجرة، اعتمدت النظم المحاكية للغذاء الأربعة الآتية:

1- النظام المحاكي /A/ وهو عبارة عن الماء المقطر "يستعمل الماء المقطر كنظام محاكي للمواد الغذائية التي لها قيمة pH تساوي 4.5 أو أعلى منها".

2- النظام المحاكي /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 المحاكي /C/ وهو عبارة عن الإيثانول (10% V\V) "يستعمل هذا النظام ليحاكي المشروبات الغولية".

4- النظام المحاكي /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 المحاكي /D/، عندئذ يمكن استخدام بدائل لهذا النظام أهمها (الإيثانول 95% والإيزو أوكتان، ... وغيرهما) [7-8].

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

أهمية البحث وهدفه

دُرست هجرة بعض المضافات مثل الملدنات: ثنائي إيثيل هكسيل فتالات (DEHP) وثنائي إيثيل هكسيل أديبات (DEHA) وثنائي فينيل بوتادين (DPPD) ومضادات الأكسدة: البيس فنول A (BPA) وهيدروكسي التولوين المطعم بثلاثي بوتيل (BHT) وتتراكيس (3، 5 - ثنائي ثالثي بوتيل -4- هيدروكسي هيدرو سينامات) بنتا إريتريتول (Irganox 1010) إلى أنواع مختلفة من الغذاء والنظم المحاكية له [10-18].

يؤدي عدم ثبات بعض المضافات في أثناء اختبارات الهجرة إلى قيم لكميات مهاجرة لا تمثل المستوى الحقيقي لها، لذا فإن دراسة ثبات المضافات في النظم المحاكية للغذاء تعد خطوة ضرورية لمعرفة هل هذه المواد تتأثر بدرجات حرارة وأزمنة التعريض في هذه النظم كل على حدة؟ [19 - 25].

تعد مضادات الأكسدة من المضافات المهمة للبوليمرات، فهي من جهة تحميها خلال المراحل المختلفة لعمليات التصنيع في درجات الحرارة المرتفعة أو عند تماسها مع الأطعمة الساخنة، ومن جهة أخرى، تطيل عمر المنتجات الجاهزة خلال تعرضها للعوامل البيئية المختلفة لاحقاً (ضوء الشمس والحرارة والأوزون وملوثات الجو والماء والإجهاد الميكانيكي والتلوث الطارئ بأيونات المعادن أو المعادن نفسها...). وتتخصص آلية عمل مضادات الأكسدة بإعاقة تفاعل أكسدة البوليمرات بأكسجين الهواء أو منعه تماماً. أنواع مضادات الأكسدة كثيرة، أوسعها انتشاراً المركبات العطرية المحتوية على زمر فنولية أو أمينية (الفنولات والأمينات العطرية) والسلفيدات العضوية... إلخ [26].

هدف هذا العمل إلى دراسة ثبات كل من مضادات الأكسدة الآتية: هيدروكسي التولوين المطعم بثلاثي بوتيل (BHT) والبيس فنول A (BPA) و3- (3، 5 - ثنائي ثالثي بوتيل -4- هيدروكسي فينيل) بروبيونات أوكتاديسيل (Irganox 1076) وتتراكيس (3، 5 - ثنائي ثالثي بوتيل -4 - هيدروكسي هيدرو سينامات) بنتا إريتريتول (Irganox 1010) عند حدود الهجرة النوعية المسموح بها وهي (3 ppm) لكل من (BHT) و (BPA) و (6 ppm) لكل من (Irganox 1076) و (Irganox 1010) [9]، في النظم المحاكية المائبة زمنية مختلفة. اختبرت مضادات الأكسدة هذه بوصفها من أكثر المواد المضادة للأكسدة استخداماً في صناعة عبوات تعبئة الغذاء والدواء وتغليفها، بغض النظر عن الأثر السلبي الممكن حدوثه نتيجة لهجرتها إلى محتوياتها [26].

دُرست ثبات مضادات الأكسدة باختبار العينات المدروسة طوال مدد التعريض، وحُللت 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، وذلك خلافاً لما هو معتمد عادة في اختبارات الهجرة، إذ تقدّر الكمية المهاجرة في نهاية مدة التعريض، لأن المضافات في اختبارات الثبات تكون على تماس مباشر مع النظم المحاكية الوقت كله.

مواد البحث وطرقه

1- المواد المستخدمة Used materials

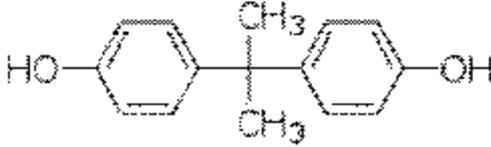
(أ) مضادات الأكسدة:

(1) بيس فنول A (BPA) [4,4'-إيزو بروبيلايدن ثنائي فنول (4,4'- isopropylidene di phenol) أو 2,2'-بيس (4-هيدروكسي فينيل) بروبان].
[(2,2'- bis (4-hydroxy phenyl) propane)

الصيغة الجزيئية: $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$

الكتلة الجزيئية = 228.29 g \ mol

الصيغة البنوية:

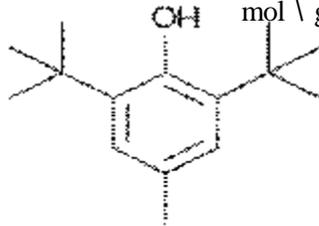


(2) هيدروكسي التولوين المطعم بثلاثي بوتيل: (BHT) Butyleted hydroxy (2,6-di-tert-butyl-p-cresol) [6,2-ثنائي ثالثي بوتيل - p - كريزول (2,6-di-tert-butyl-p-cresol) و 6,2-ثنائي ثالثي بوتيل - 4 - ميثيل فنول (2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol)].

الصيغة الجزيئية: $C_{15}H_{24}O$

الكتلة الجزيئية = 220.4 g \ mol

الصيغة البنوية:



(3) تتراكيس (3، 5 - ثنائي - ثالثي بوتيل - 4 - هيدروكسي سينامات) بنتا إريتريتول:

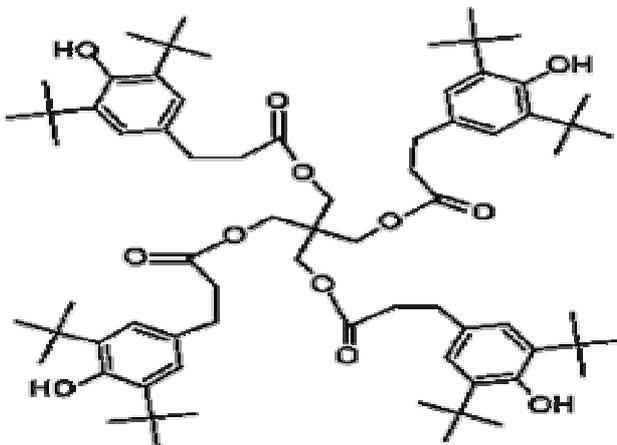
Pentaerythritol tetrakis (3,5 - di - tert - butyl - 4 - hydroxyhydrocinnamate)

(Irganox 1010)

الصيغة الجزيئية: $[HOC_6H_2[C(CH_3)_3]_2CH_2CH_2CO_2CH_2]_4C$

الكتلة الجزيئية = 1178 g \ mol

الصيغة البنوية:



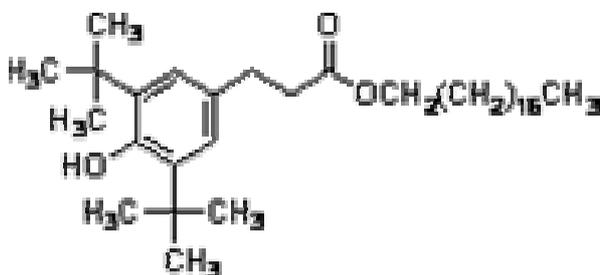
4) 3-(3,5-ثنائي ثالثي-بوتيل-4-هيدروكسي فينيل) بروبيونات أوكتاديسيل:

Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (Irganox 1076)

الصيغة الجزيئية: $[(CH_3)_3C]_2C_6H_2(OH)CH_2CH_2CO_2(CH_2)_{17}CH_3$

الكتلة الجزيئية=531 g \ mol

الصيغة البنوية:



تم الحصول على المواد السابقة من شركة (Aldrich, Milan, Italy) بنقاوة (99%).

(ب) المحلات المستخدمة:

الإيتانول والميتانول والأسيتونتريل جميعها مخصصة للكروماتوغرافيا السائلة بدرجة نقاوة (99%) من إنتاج شركة SHAMLAB (شركة دمر وأولاده – سورية، بالتعاون مع شركة فيشر الألمانية).

ت) الحموض المستخدمة:

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

ث) الماء المقطر: ماء مقطر من إنتاج جهاز التقطير (Hamilton Laboratory
(Glass, LTD)، في مخبر الاصطناع العضوي - كلية العلوم - جامعة دمشق.

2- الأجهزة المستخدمة Used appartuses

أ) الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء: "High Performance Liquid
Chromatography"

- أجريت التحاليل الكروماتوغرافية باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا السائلة من شركة
Shimadzu (Japan – Kyoto) بالموصفات الآتية:

* نظام الكشف UV – PDA (SPD – M2oA)

* المضخة LC – 20 –AT

* الفرن CTO – 20A. والجهاز موصول بحاسوب محمل عليه برنامج التحليل
(LC Solution).

- العمود المستخدم في التحليل C₁₈ مصنوع من الفولاذ غير القابل للصدأ بأبعاد
(4.6 x 250mm x 4 μ_m) من إنتاج شركة (Merck, Germany)

- الحاقن اليدوي: سعة 100 μl (0.01 ml) من تصنيع شركة

(Hamilton– Bounduz, Schweiz, Switzerland)

- طريقة التحليل المتبعة في هذا البحث كالاتي:

• الطور المتحرك: (MPh) أسيتونتريل: ماء (30:70) وذلك من أجل BPA، في حين
كان الطور المتحرك أسيتونتريل: ماء (5: 95) من أجل BHT و Irganox 1010
و Irganox 1076

• طول الموجة (Wavelength): (230 nm) لكل من BHT و BPA، و (273 nm) من
أجل Irganox 1010 و (254 nm) من أجل Irganox 1076

• الكمية المحقونة (injection Volume): (20 μl).

• درجة حرارة العمود (Column oven temperature): (30 °C).

• سرعة التدفق (flow rate):

1 ml \ min لكل من BHT و BPA و Irganox 1076 أما من أجل Irganox 1010

فكانت 1.2 ml \ min.

حُدِّدَت كميات مضادات الأكسدة المدروسة بمقارنة زمن الاحتفاظ لكل منها بزمن الاحتفاظ للمحلول القياسي الموافق وبمقارنة طيوف الـ (UV) العائدة لكل منهما، بعد ذلك رسمت السلسلة العيارية لكل من المواد المدروسة باستخدام التراكيز الآتية: (ppm 3.000 و ppm 1.500 و ppm 0.750 و ppm 0.375 و ppm 0.188) لكل من BHT و BPA، وباستخدام التراكيز الآتية: (ppm 6.000 و ppm 3.000 و ppm 1.500 و ppm 0.750 و ppm 0.375) لكل من Irganox 1010 و Irganox 1076 (ب) الحاضنة: طراز: (HCP-1081/1531/2461- AC 230 V 50/60HZ). تصنيع شركة Memmert (Germany).

3- طريقة اختبار الثبات: Stability test procedure

يجري، عموماً، تحليل المضافات إلى مواد التعبئة وعبوات التغليف باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية GC [27-30] أو تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC [31-33]. واعتمدنا في هذا البحث تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC المزودة بمكشاف UV لتحليل نسب التراكيز المسترجعة من مضادات الأكسدة المدروسة (BHT و BPA و Irganox 1076 و Irganox 1010).

اختُبر ثبات مضادات الأكسدة بتحضير محاليل مستقلة لكل منها على حدة في النظم المحاكية المائية /A/ و /B/ و /C/ والإيثانول (95%) بتركيز (3 ppm) لكل من BHT و BPA و (6 ppm) لكل من (Irganox 1010) و (Irganox 1076)، ثم عُرضت لدرجات الحرارة (20 و 40 و 70 °C) خلال مدة 20 يوماً، بعد ذلك حُدِّدَت النسب المتبقية من المواد المدروسة باستخدام تقانة الـ (HPLC) المزودة بمكشاف الـ UV.

4- تحضير العينات وشروط اختبار الثبات:

Preparation of samples and test stability conditions

أ- تحضير العينات:

أولاً – تحضير المحلول الخام (Stock Solution):

حُضِرَ محلول خام لكل من مضادات الأكسدة المدروسة بتركيز (1000 lmg) باستخدام الأسيتونتريل محلاً.

ثانياً – تحضير محلول العمل (working solution):

حُضِرَ محلول عمل لكل من المركبات المدروسة من المحلول الخام بتركيز (100 lmg) باستخدام الأسيتونتريل محلاً أيضاً.

ثالثاً – تحضير محاليل العينات (sample solutions):

حُضِرَت محاليل العينات من محلول العمل بتركيز (3 ppm) من أجل كل من BHT وBPA وبتركيز (6 ppm) من أجل Irganox 1010 و Irganox 1076 في كل من: النظام المحاكي /A/ (الماء المقطر) والنظام المحاكي /B/ (حمض الخل 3 %) والنظام المحاكي /C/ (الإيثانول 10 %) والإيثانول (95%) البديل عن زيت الزيتون بوصفه النظام المحاكي للدهس /D/.

ب- شروط اختبار الثبات:

حُفِظَت محاليل العينات في عبوات زجاجية مزودة بسدادات من الزجاج ومغلقة بأوراق الألمنيوم لحجب الضوء، وخزنت مدة 20 يوماً ضمن الشروط المعتمدة لاختبارات الهجرة الموضحة بالجدول (1) [34].

الجدول (1) الشروط المعتمدة لاختبارات الهجرة*.

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

* اعتمدنا من هذه الشروط لاختبارات الثبات لمضادات الأكسدة المدروسة درجات الحرارة (20 و 40 و 70°C)

النتائج والمناقشة

حُسِبَت النسبة المُسترجعة لكل من المواد المدروسة كنسبة تراكيزها عند أزمنة الاختبار إلى تراكيزها الابتدائية طوال مدة التعريض. واعتمدنا معياراً للثبات ما ورد في المرجع [19] من أنه إذا كانت النسبة المسترجعة $> (50\%)$ من التركيز الابتدائي للمادة، تعدُّ المادة المدروسة غير ثابتة في النظام المحاكي المفروض.

تُظهر المخططات من (1-3) نتائج اختبار الثبات لكل من BHT وBPA و Irganox1076 و Irganox1010 في النظم المحاكية المائية /A/ و /B/ و /C/ والإيثانول (95%) كبديل لزيت الزيتون النظام المحاكي للدهس /D/ ضمن مدة تعريض 20/ يوماً، في درجات الحرارة (20 و 40 و 70°C) على التوالي. وقد قورنت المخططات العائدة لكل نظام محاك في درجات الحرارة المحددة لتوضيح النتائج.

عند الدرجة 20°C: يُبيِّن المخطط (1) أن ثبات كل من مضادات الأكسدة المدروسة BHT وBPA و Irganox1076 و Irganox1010 في درجة الحرارة (20°C) جيد عموماً. ويُلاحظ أن المنحنيات البيانية العائدة لكل من النظام المحاكي /B/ والنظام المحاكي /C/ متقاربة نوعاً ما. فقد بلغت أخفض نسبة ثبات 78.0057% في النظام المحاكي /C/ و 82.9943% في النظام المحاكي /B/ وذلك في نهاية مدة التعريض.

ويظهر من المنحنيات البيانية الخاصة بالنظام المحاكي /A/ أن كلاً من BHT و BPA (المركبان الفينوليان ذوا الكتلة الجزيئية المنخفضة) ثابتان طوال مدة التعريض، بشكل مشابه لما أدياه في كل من النظامين المحاكين B/ و C/، إذ بلغت نسبة ثباتهما (88.1110% لـ BPA و 88.0776% لـ BHT) في نهاية مدة التعريض. ومن جهة أخرى كان المركبان Irganox 1076 و Irganox 1010 (المركبان الفينوليان ذوا الكتلة الجزيئية الأعلى) غير ثابتين في النظام المحاكي /A/ في نهاية مدة التعريض و بلغت نسبة ثباتهما (39.9833% لـ Irganox 1076 و 34.9053% لـ Irganox 1010)، علماً أن ثباتهما كان جيداً نوعاً ما حتى اليوم العاشر من التعريض (كانت نسبة الثبات 65.0390% لـ Irganox 1076 و 59.9443% لـ Irganox 1010)، أي إن النسبة المئوية المسترجعة منهما تزداد تدريجياً بازدياد مدة التعريض عند ثبات درجة الحرارة. أما بالنسبة إلى الإيتانول 95% المستخدم بديلاً عن زيت الزيتون النظام المحاكي للدهم /D/، فقد أبدت المركبات المدروسة جميعها ثباتاً عالياً فيه وبلغت أعلى نسبة في نهاية مدة التعريض " $\approx 93.9447\%$ للمركب BHT وأخفض نسبة $\approx 82.9943\%$ للمركب Irganox1010.

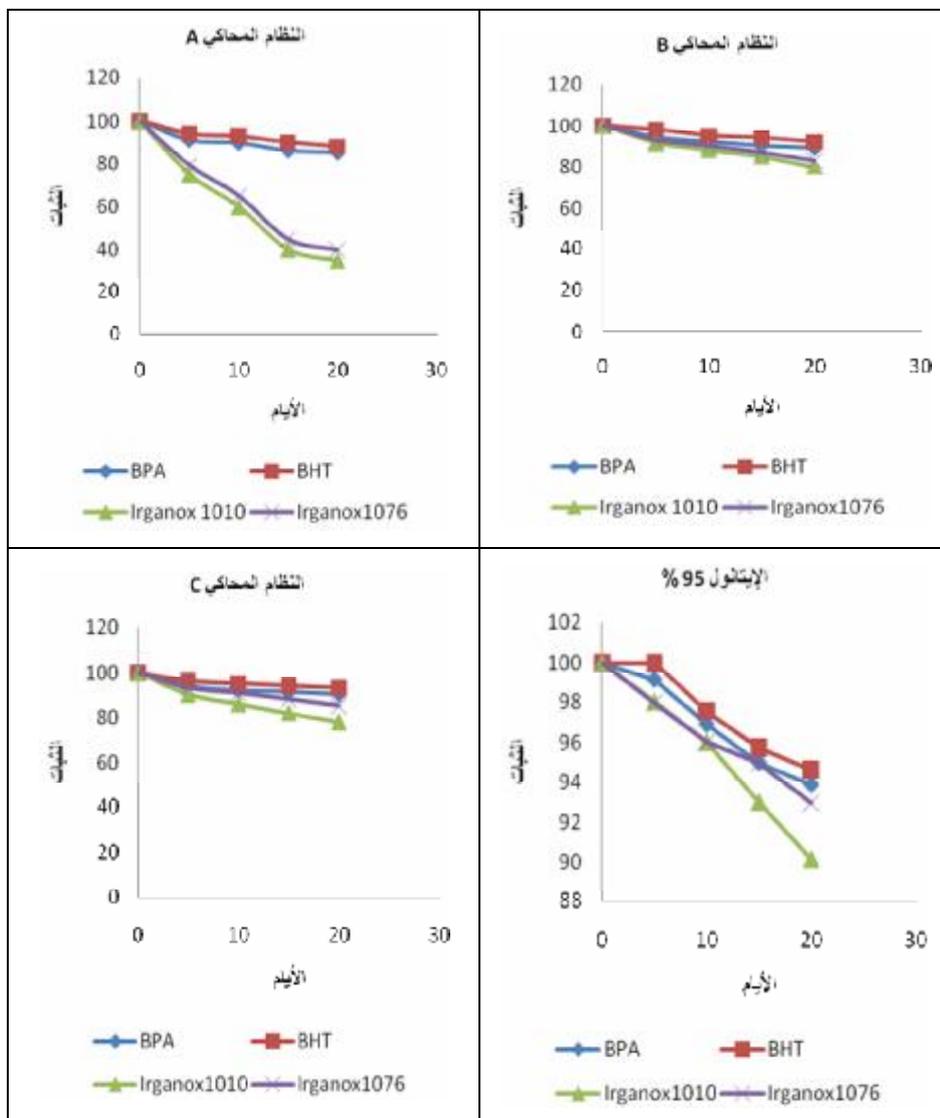
عند الدرجة 40 C° : يُظهر المخطط (2) نتائج تعريض المركبات المدروسة للنظم المحاكية المائية A/ و B/ و C/ والإيتانول 95% للدرجة 40 C°، ويبين بشكل عام أن مضادي الأكسدة BHT و BPA أكثر ثباتاً من المركبين Irganox 1076 و Irganox1010. فبالنسبة إلى النظام المحاكي /A/، أبدى المركبان BHT و BPA ثباتاً حتى اليوم الخامس عشر، بعد ذلك انخفضت نسبة ثباتهما (كانت 43.8553% لـ BPA و 45.2333% لـ BHT، وذلك في نهاية مدة التعريض)، أمّا المركبان Irganox 1076 و Irganox 1010 فقد كان ثباتهما قليلاً إذ بلغت نسبة الثبات في اليوم الخامس من التعريض للدرجة 40 C° 40.3833% للمركب Irganox 1076 و 35.0113% للمركب Irganox 1010 واستمر ذلك حتى نهاية مدة التعريض (في اليوم العشرين كانت قيمة ثبات المركب Irganox 1076 تساوي 18.9776% وقيمة ثبات المركب Irganox 1010 تساوي 7.2110%). أمّا بالنسبة إلى الثبات في النظم المحاكية الأخرى، فقد أظهرت المركبات المدروسة ثباتاً جيداً في الإيتانول 95% بشكل عام، إذ انخفض ثبات مضاد الأكسدة الفينولي ذي الكتلة الجزيئية الأعلى "Irganox 1010" بشكل مقبول في نهاية مدة التعريض (إذ بلغت نسبة ثباته في اليوم العشرين من التعريض 50.4830%)، أي إنه بقي ضمن الحدود التي يعدُّ عندها المركب ثابتاً (النسبة المسترجعة من المادة المدروسة $> 50\%$ بحسب المرجع [19]). وفي النظام المحاكي /B/، تفكك كل من Irganox 1076 و Irganox1010 تدريجياً منذ بداية مدة التعريض حتى نهايتها (بقيت نسبة ثبات المركب Irganox 1076 ضمن حدود الثبات المشار إليها أعلاه إذ كانت مساوية لـ 50.6777% في حين انخفضت قليلاً عن

تلك الحدود للمركب Irganox 1010، فكانت 47.7723% عند اليوم العشرين من التعريض)، بينما أظهر كل من BHT و BPA ثباتاً جيداً نوعاً ما حتى في نهاية مدة التعريض (66.7000% لـ BPA و 71.8780% لـ BHT). وبالنسبة إلى النظام المحاكي /C/، عانى كل من BHT و BPA (المركبان ذوا الكتلة الجزيئية المنخفضة) من التفكك طوال مدة التعريض لهذه الدرجة من الحرارة (40 °C)، إلا أنهما لم يتجاوزا النسبة التي تعدُّ عندها المركبات غير ثابتة، فبلغ ثبات المركب BHT عند اليوم العشرين من التعريض القيمة 65.3667%، أمّا المركب BPA فقد كان ثباته مساوياً لـ 64.9667%. بينما عانى المركبان Irganox 1010 و Irganox 1076 (المركبان ذوا الكتلة الجزيئية الأعلى) من التفكك لتبلغ نسبة الثبات في اليوم العاشر من التعريض لمضاد الأكسدة Irganox 1076 53.1777% ونسبة الثبات لمضاد الأكسدة الأعلى كتلة جزيئية بين المركبات المدروسة Irganox 1010 49.9890%، إذ يُلاحظ أن نسبة الثبات هنا انخفضت بمقدار 0.0110 عن الحد الذي تعدُّ عنده المادة ثابتة، وازداد هذا التفكك بشكل كبير مع ازدياد مدة التعريض لتتخفف نسبة ثبات Irganox 1076 إلى 35.0553% ونسبة ثبات Irganox 1010 إلى 25.2720% في نهاية مدة التعريض.

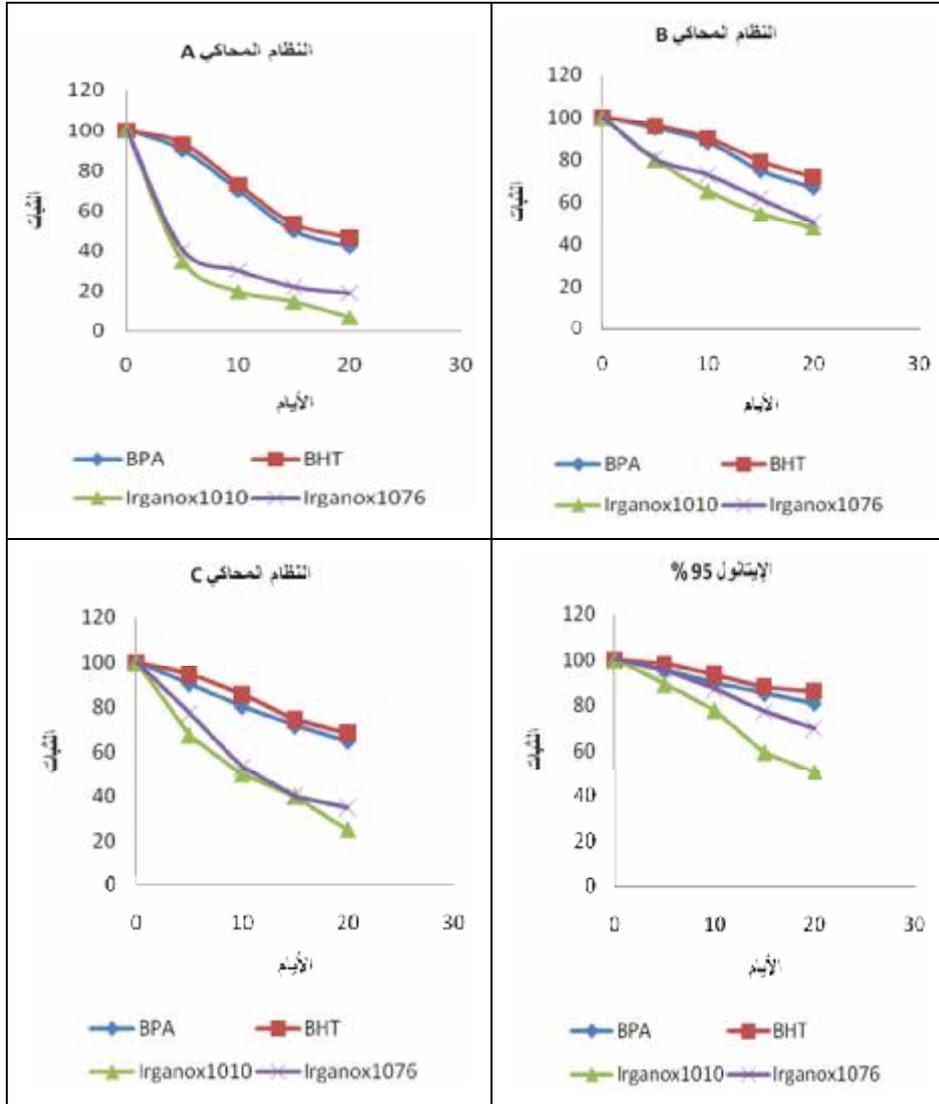
عند الدرجة 70 °C: في درجة الحرارة 70 °C، المخطط (3)، يُلاحظ أن ثبات مضادات الأكسدة المدروسة كان أعلى ما يمكن في الإيتانول 95% إذ بلغت قيم الثبات 55.9777% و 54.7333%، لكل من BHT و BPA بالترتيب، وذلك في نهاية مدة التعريض، أمّا مضاد الأكسدة Irganox 1076 فقد ظل ثابتاً حتى اليوم الخامس عشر من التعريض لتصل نسبة ثباته إلى 55.1443% وبعدها انخفضت حتى 40.0000% في اليوم العشرين، في حين أن مضاد الأكسدة Irganox 1010 بقي ثابتاً فقط حتى اليوم الخامس من التعريض إذ بلغت نسبة ثباته 50.939%، وبعدها تناقصت تدريجياً حتى 30.4887% في اليوم العشرين من التعريض. أمّا بالنسبة إلى الثبات في النظام المحاكي /A/، فكما كان ملحوظاً في درجتَي الحرارة (20 °C و 40 °C)، أُبديت المركبات المدروسة أعلى قيم للتفكك فيه، فأبدي المركب Irganox 1076 تفككاً سريعاً منذ الأيام الأولى للتعريض (كانت نسبة ثباته في منتصف مدة التعريض 4.6667% فقط) ليتفكك بعدها كلياً في نهاية مدة التعريض { لم تتمكن من تحديد نسبة ثباته في نهاية اليوم العشرين من التعريض، إذ يبدو أن الكمية المسترجعة منه كانت أقل من حد الكشف الكمي Limit of Quantification, (LOQ) للجهاز له، التي تساوي 0,1300 ppm، (2,1667%) محسوبة وفقاً للطريقة الموضحة في المرجع [35]، أمّا بالنسبة إلى المركب Irganox 1010 فقد تبين تفككه بالكامل بنهاية اليوم الخامس من التعريض ولم تتمكن من تحديد نسبة ثباته لذلك [LOQ له 0.1700 ppm، (2,8333%)، الأمر الذي دعا إلى إعادة التجربة مع هذا المركب ومتابعة سلوكه، في الشروط المفروضة، يومياً وحصلنا على

النتائج الآتية: كانت قيمة الثبات في نهاية اليوم الأول 20.2241% وفي نهاية اليوم الثاني 11.2436% وفي نهاية اليوم الثالث 2.3673%، ويبدو أنه في نهاية اليوم الرابع انخفضت نسبة الثبات لتصبح أقل من LOQ له. وقد تفكك المركبان BHT و BPA بشكل كبير مع ازدياد مدة التعريض في الدرجة 70 °C وكانت نسب الثبات للمركب BPA في اليوم الخامس عشر للتعريض 10.7557% وفي اليوم العشرين لم يكن بالإمكان تحديد نسبة ثباته، أمّا بالنسبة إلى المركب BHT فيلاحظ أن نسبة ثباته انخفضت حتى 15.553% في اليوم الخامس عشر، وكانت قيم LOQ المحسوبة لكل من BPA و BHT تساوي 0.0600 ppm (2,0000%) و 0.0400 ppm (1,3333%) بالترتيب. وفي النظام المحاكى /C/ كان الثبات يتناقص مع ازدياد مدة التعريض بشكل مشابه لما كانت تعانيه هذه المركبات في النظام المحاكى /A/، وكانت نسب الثبات منذ اليوم الخامس للتعريض كالاتي: (28.1387% و 4.2943% وأقل من LOQ في نهاية اليوم الخامس عشر) للمركب Irganox 1076 و (21.0663% و 3.2110% وأقل من LOQ في نهاية اليوم الخامس عشر) للمركب Irganox 1010، وكانت (67.9557% و 49.6669% و 30.4110% وأقل من LOQ في نهاية اليوم العشرين) لـ BPA أمّا نسب ثبات BHT فهي الآتية: (68.8557% و 50.3557% و 33.4887% وأقل من LOQ في نهاية اليوم العشرين). وبالنسبة إلى الثبات في النظام المحاكى /B/ في درجة الحرارة 70 °C، كان المركبان BHT و BPA أعلى ثباتاً من المركبين Irganox 1076 و Irganox 1010، إذ بلغت نسبة الثبات لهذه المركبات منذ اليوم الخامس من التعريض كالاتي: (37,2167% و 15,5770% و 4,2943% وأقل من LOQ في نهاية اليوم العشرين) للمركب Irganox 1076 و (22,4780% و 6,3167% وأقل من LOQ في نهاية اليوم الخامس عشر) للمركب Irganox 1010، وكانت (63,2220% و 57,5667% و 47,8447% و 40,0780%) للمركب BPA و (65,9003% و 60,2113% و 50,1860% و 44,6113%) للمركب BHT.

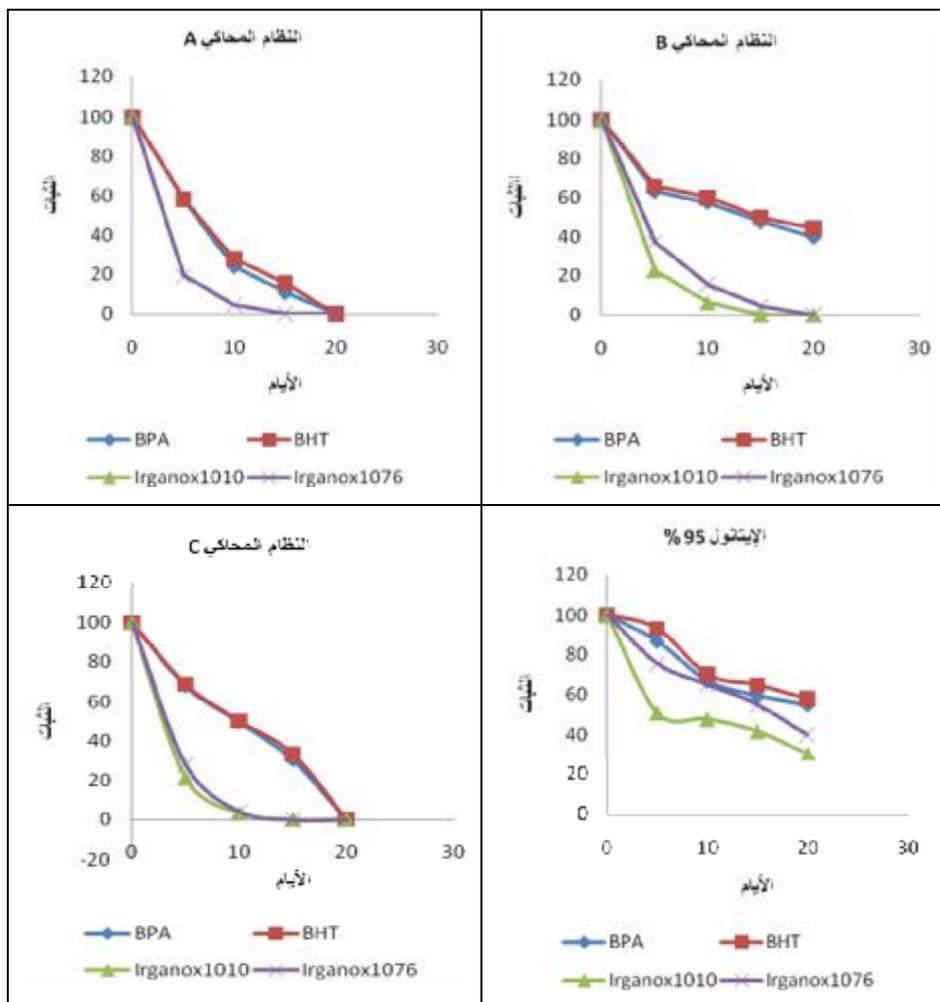
تتوافق نتائج دراستنا، بشكل عام، مع نتائج دراسة ثبات المركب Ultrinox 626 (secondary Phosphite antioxidant) في الدرجة 40 °C ومدة تعريض 10 أيام [19]. ونتائج اختبار ثبات مضادات الأكسدة الآتية: Irganox 245 و Irganox 3114 و Irganox 1035 و Irganox 1098 و Irgafos P-EPQ، عند الدرجة 40 °C مدة 10 أيام من التعريض [20]، ويؤكد هذا التشابه صحة ما توصلنا إليه في هذا البحث.



المخطط (1) ثبات مضادات الأكسدة المدروسة عند درجة الحرارة 20 C° وضمن المجال الزمني 20 يوماً.



المخطط (2) ثبات مضادات الأكسدة المدروسة عند درجة الحرارة 40 °C وضمن المجال الزمني 20 يوماً.



المخطط (3) ثبات مضادات الأكسدة المدروسة عند درجة الحرارة 70 °C وضمن المجال الزمني 20 يوماً.

الاستنتاجات

يُستنتج من هذه الدراسة ما يأتي:

- 1- إن ثبات مضادات الأكسدة المدروسة في درجات الحرارة المرتفعة أقل ما يمكن في النظام المحاكي /A/ يليه النظام المحاكي /C/ ثم النظام المحاكي /B/، في حين أن تأثير ارتفاع درجة الحرارة في ثبات مضادات الأكسدة هذه في الإيتانول (95%) البديل عن زيت الزيتون، بوصفه نظاماً محاكياً دسماً، أقل بكثير.
- 2- إن ثبات مضادات الأكسدة المدروسة في الإيتانول 95% في درجات الحرارة جميعاً أعلى مما هي عليه في النظم المحاكية الأخرى.
- 3- BHT و BPA المركبان ذوي الكتلة الجزيئية الأقل، أكثر ثباتاً من المركبين Irganox 1076 و Irganox 1010، ذوي الكتلة الجزيئية الأعلى، في النظام المحاكي /A/ وفي الأنظمة الأخرى، وفي الإيتانول 95%، حتى في درجات الحرارة المرتفعة.
- 4- يلاحظ من مقارنة تأثير زمن التعريض في ثبات المركبات المدروسة، أن ثباتها يتناقص مع ازدياد مدة التعريض، وذلك عند درجات الحرارة المعتمدة.

REFERENCES المراجع

- 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., Packag 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 Lebensmittel 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- Kubwabo. C., Kosarac. I., Stewart. B., Gauthier. B. R., Lalonde. K., and Lalonde. P. J. (2009). Migration of Bisphenol A from plastic baby bottles, baby bottle liners and reusable polycarbonate drinking bottles., Journal of food addit. contam., 26;(6), 928-937.
- 17- Goodson. A., Robin. H., Summerfield. W., and Cooper. I. (2004). Migration of Bisphenol A from can coatings-effects of damage, storage conditions and heating., Journal of food addit. contam., 21;(10), 1015-1022.
- 18- 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 food-simulating liquids., J. Food Chem. Toxic., 25; (4), 317-326.
- 19- Pérez – Lameal. C., Rijk.R., and simal – Gándara. J. J. (1998). Stability of the secondary antioxidant bis (2,4 –di – tert – butyl phenyl) pentaerythritol diphosphile in food simulants., J. Agric food chem., 46., 687.
- 20- 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.
- 21- Quinto-Fernández. E. J., Pérez-Lanela. C., Simal-Gándara. J. (2003). Analytical methods for food-contact materials additives in olive oil simulant at sub-mg/kg level., Food Additives and Contaminants., 20., 678-683(6).
- 22- 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'- mehylenebis (4-methyl-tert-butyl phenol) in aqueous and fatty simulants ., Journal of Food Additives and Contaminants., 15., 362-369(3).
- 23- Zhi-Wei. W., Xiu-ling.H., and Chang-ying. H. (2009). A systematic study on the stability of UV ink photo initiators in food simulants using GC., Journal of Packing Technology and Science., 22; (3), 151-159.
- 24- Poustková. I., Dobiáš. J., Steiner. I., Poustka. J., and Voldrich. M. (2001). Stability of Bishenol A diglycidyl ether and Bisphenol F diglycidyl ether in Water-based food simulants., European Food Research and Technology., 219; (5), 534-539.
- 25- Philo. M., Jickells. S., Damant. A., and Castle. L. (1994). Stability of Plastics monomers in food-simulating liquids under European Union Migration test conditions., J. Agric food chem., 42; (7), 1497-1501.
- 26- Pospíšil. J., and Karayannidis. G. P. (1998). Antioxidants: hindered phenols, Plastics Additives., Chapman & Hall Publishing., 73-107.
- 27- Perlstein. P., Orme. P. (1985). Determination of polymeric hindered – amine light stabilizers in plastics by pyrolysis–gas chromatography. Journal of chromatography., 325., 87 – 93.

- 28- 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.
- 29- 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.
- 30- O'Brien. A. P., Cooper. I., and Tice. P. A. (1997). Correlation of specific migration (C_f) of plastics additives with their initial concentration in the polymer (C_p)., *J. Food Additives and Contaminants.*, 14: (6)., 705-719.
- 31- Ackerman. L. k., Noonan. G. O., Heiserman. W. M., Roach. J. A., Limm. W., and Begeley. T. H. (2010). Determination of Bisphenol A in U.S. infant formulas: updated methods and concentrations., *J. Agric. food chem.*, 58; (4)., 2307-2313.
- 32- Schabron. J. F., and Fenska. L. E. (1980). Determination of BHT, Irganox 1076, and Irganox 1010 antioxidant additives in polyethylene by high performance liquid chromatography., *J. Anal. Chem.*, 52., 1411-1415.
- 33- Dopico Garcia. M. S., López. J. M., Bouza. R., Abad. M. J., González Soto. E., and González Rodríguez. M. V. (2004). Extraction and quantification of antioxidants from low-density polyethylene by microwave energy and liquid chromatography., *J. Anal. Chem.*, 521., 179- 188.
- 34- Directive of the Council 82/711/EEC., *Official Journal of the European Communities* (1982). L 297., 26.
- 35- Épshtein. N. A. (2004). Structure of chemical compounds, *Methods of analysis and process control.*, *Pharmaceutical Chemistry Journal.*, 38:(4)., 40-56.