

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

* الجزء الثالث: ثبات أديبات ثنائية البوتيل وأديبات ثنائية إيزو البوتيل وفتالات ثنائية إيزو البوتيل وفتالات ثنائية إيزو البوتيل وفتالات ثنائية نظامي أوكثيل وسيباسبات ثنائية إيتيل هكسيل.

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

قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق – سورية

تاريخ الإيداع 2012/06/10

قبل للنشر في 2012/11/05

الملخص

يمكن أن تتأثر نسب المضافات (additives) المهاجرة من المواد البوليمرية إلى النظم المحاكية للغذاء بثبات هذه المضافات في شروط إجراء اختبارات الهجرة. تُدرس في هذا العمل ثبات الملدنات: أديبات ثنائية البوتيل وأديبات ثنائية إيزو البوتيل وفتالات ثنائية إيزو البوتيل وفتالات ثنائية نظامي أوكثيل وسيباسبات ثنائية إيتيل هكسيل..، في النظم المحاكية للغذاء /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. حُللت العينات فيما بعد باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC المزودة بمكشاف الـUV عند طول الموجة (270) نانومتراً. تُبدي المركبات المدروسة عند ارتفاع درجة الحرارة وازدياد مدة التعريض ثباتاً أقل ما يمكن في النظام المحاكى /B/ يليه النظام المحاكى /A/ ثم النظام المحاكى /C/ في حين يكون تأثير ارتفاع درجة الحرارة وازدياد مدة التعريض في ثبات هذه الملدنات في الإيتانول (95%) البديل عن زيت الزيتون، بوصفه نظاماً محاكياً دسم، أقل بكثير.

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

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

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

Part (III): Stability of Dibutyl adipate (DBA), Diisobutyl adipate (DIPA), Diisobutyl phthalate (DIBP), Di-n-octyl phthalate (DnOP) and Di ethylhexyl sebacate (DEHS).

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

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

Received 10/06/2012

Accepted 05/11/2012

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 Dibutyl adipate (DBA), Diisobutyl adipate(DIBA), Diisobutyl phthalate (DIBP), Di-n-octyl phthalate (DnOP),and Diethylhexyl sebacate (DEHS),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 270 nm. The stability of the studied compounds appeared to be least of all in simulant B, then in simulant A, and finally in simulant C., When temperature and exposure time increase., on the other hand, the increase in temperature and exposure time have greatly less effect on the stability of plasticizers in ethanol %95,as a substitute for olive oil-which is a fatty food simulant.

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

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

المقدمة

كثُرَ الجَدَلُ في أخطار تلوث السلع الغذائية والمشروبات بأنواعها ببعض مكونات المواد البلاستيكية، التي شاع استخدامها في تغليف كثير منها وفي صناعة عبواتها، ويعزى ذلك إلى التركيب الكيميائي المعقد للبلاستيك وتنوع المكونات المستعملة في صناعته، خاصة المضافات المستعملة في تحسين صفاته، [1-4]. وتتص 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 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 محاك للمواد الغذائية التي لها قيمة pH تساوي 4.5 أو أعلى منها".
- 2- النظام المحاكي /B/ وهو عبارة عن حمض الخل (3% VW) "يستعمل حمض الخل بتركيزه هذا ليحاكي المواد الغذائية التي لها قيمة pH أقل من 4.5".
- 3- النظام المحاكي /C/ وهو عبارة عن الإيتانول (10% V\V) "يستعمل هذا النظام ليحاكي المشروبات الكحولية".
- 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 (الإيتانول 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 مواد غير الواردة في هذه القوائم يعدُّ أمراً مرفوضاً دولياً [9].

أهمية البحث وهدفه

دُرِسَتْ هجرة بعض المضافات مثل الملدنات: ثنائي إيثيل هكسيل فتالات وثنائي إيثيل هكسيل أديبات وثنائي فينيل بوتادين. ومضادات الأكسدة: البيس فلول A وهيدروكسي التولوين المطعم بثلاثي البوتيل وبتراكيس (3، 5 - ثنائي ثلاثي بوتيل - 4 - هيدروكسي هيدرو سينامات) بنتا إريتريتول (Irganox1010) إلى أنواع مختلفة من الغذاء والنظم المحاكية له [10-18]. 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 للكيمياء المهاجرة لا تمثل المستوى الحقيقي لها. لذا فإن دراسة ثبات المضافات في النظم المحاكية للغذاء تعدُّ خطوة ضرورية لمعرفة هل هذه المواد تتأثر بدرجات حرارة وأزمنة التعريض في هذه النظم كل على حدة؟ [19-25].

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

هَدَفَ هذا العمل إلى دراسة ثبات كل من أدبيات ثنائية البوتيل (DBA) وأدبيات ثنائية إيزو البوتيل (DIBA) وفتالات ثنائية إيزو البوتيل (DIBP) وفتالات ثنائية نظامي أوكتيل (DnOP) وسيبسات ثنائية إيتيل هكسيل (DEHS). عند حدود الهجرة النوعية المسموح بها وهي (3 ppm) لكل من (DIBP) و (DnOP) و (18 ppm) لكل من (DBA) و (DIBA) و (DEHS) [9] في النظم المحاكية المائية /A/ و /B/ و /C/ والإيثانول (95%) (البديل عن زيت الزيتون) في درجات حرارة ومدد زمنية مختلفة. اختبرت هذه المركبات بوصفها من المركبات الأديباتية والسيبسية والفتالية المستخدمة، بشكل واسع، كملدنات للإستيرات السليلوزية، وبولي كلوراليفينيل وبوليمراته المشتركة، وكلورواليفينيلدين، وبولي ستيرين، بغض النظر عن الأثر السلبي الممكن نتيجة لهجرتها إلى الأوساط الغذائية أو المواد اللماسة لها [26]. وقد دُرِس الثبات باختبار العينات المدروسة طوال مدد التعريض، وحُلَّت 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 تقدرُ الكمية المهاجرة في نهاية مدة التعريض؛ لأن المضافات في اختبارات الثبات تكون على تماس مباشر مع النظم المحاكية الوقت كله.

مواد البحث وطرقه

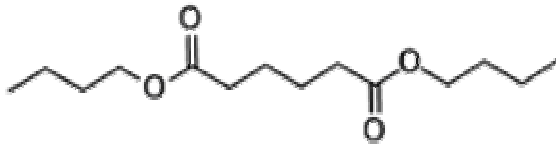
1- المواد المستخدمة:

(أ) المواد المدروسة:

(1) أدبيات ثنائية البوتيل (DBA) Dibutyl adipate

الصيغة الجزيئية: $C_{14}H_{26}O_4$

الصيغة البنوية:

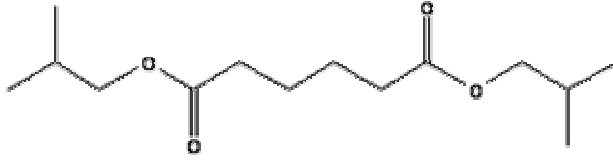


(الكتلة الجزيئية = 258.350 g \ mol)

(2) أديبات ثنائية إيزو البوتيل (DIBA) Di isobutyl adipate

الصيغة الجزيئية: $C_{14}H_{26}O_4$

الصيغة البنوية:



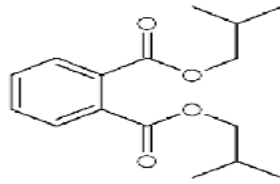
(الكتلة الجزيئية = 258.350 mol \ g)

(3) فتالات ثنائية إيزو البوتيل (DIBP): Di-iso-butyl phthalat

الصيغة الجزيئية: $C_{16}H_{22}O_4$

الكتلة الجزيئية = 278.35 mol\g

الصيغة البنوية:

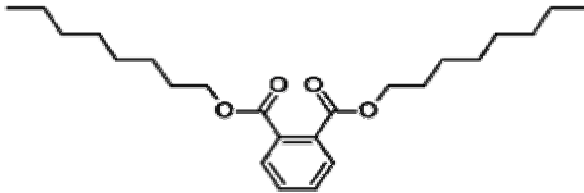


(4) فتالات ثنائي نظامي الأوكتيل (DnOP) : Di-n-octyl phthalate

الصيغة الجزيئية: $C_{24}H_{38}O_4$

الكتلة الجزيئية = 390.56 mol \ g

الصيغة البنوية:

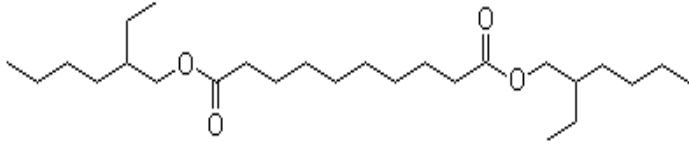


(5) سيباسات ثنائي إيتيل هكسيل (DEHS) : Di (ethyl hexyl)sebacate

الصيغة الجزيئية: $C_{26}H_{50}O_4$

الكتلة الجزيئية = 426.68 mol \ g

الصيغة البنوية:



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

(ب) المحلات المستخدمة:

الإيتانول والميتانول والأسيتونتريل والبروبانول-2 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 Chemie 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:

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

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

- نظام الكشف UV – PDA (SPD – M2oA).
- المضخة LC – 20 –AT.
- الفرن CTO-20A. والجهاز موصول بحاسوب محمل عليه برنامج التحليل (L C– 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- Bonduz, Schweiz, Switzerland).

- طريقة التحليل المتبعة في هذا البحث كالاتي:

• الطور المتحرك: (MPH) أسيتونتريل: ميثانول (10:90).

• طول الموجة (Wavelength): (270 nm).

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

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

• سرعة التدفق (flow rate):

0.8 min/ml من أجل (DIBA) و (DIBP). أمّا من أجل (DnOP) و (DEHS) فكانت 1 min/ml.

حُدّدت الملدنات المدروسة بمقارنة زمن الاحتفاظ لكل منها بزمن الاحتفاظ للمحلول القياسي الموافق وبمقارنة طيوف الـ (UV) العائدة لكل منها، بعد ذلك رسمت السلسلة العيارية لكل من المواد المدروسة باستخدام التراكيز الآتية: (ppm 1.500 و ppm 3.000 و ppm 0.750 و ppm 0.375 و ppm 0.188) لكل من (DIBP) و (DnOP)، وباستخدام التراكيز: (ppm 18.000 و ppm 9.000 و ppm 4.500 و ppm 2.2500 و ppm 1.125) لكل من (DIBA) و (DEHS).

(ب) جهاز الكروماتوغرافيا الغازية (GC):

حُلّلت العينات الحاوية على الملدن أديبات ثنائية البوتيل (DBA) باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية. لعدم قدرة DBA على امتصاص أشعة الـ UV، باتباع الشروط الآتية:

• الغاز الحامل: النتروجين.

• الضغط المطبق: (Kpa50)

• سرعة التدفق الكلية: min/ml 25.5000.

• سرعة التدفق بالعمود: min/ml 1.50.

• البرنامج الحراري المطبق:

{100°C hold 1min→220°C at 30°C/min→240°C at 10°C/min→280°C hold 10 min}

• درجة حرارة الحاقن: 300°C

• المكشاف: التأين باللهب (FID، 310°C).

• زمن الاستبقاء: (8 min).

• رُسمت السلسلة العيارية للملدن (DBA) باستخدام التراكيز الآتية: (ppm 18.000 و

و ppm 9.000 و ppm 4.500 و ppm 2.2500 و ppm 1.125).

العمود المستخدم لا قطبي (50-28635-221-M50-O25-CBP1)، بأبعاد (0.25 μ m \times 0.22 \times 50 mm)، تصنيع شركة (Japan – Kyoto) Shimadzu.
ت) الحاضنة:

طراز: (Thermo statics –Humidity Chambers., HCP-1081/1531/2461- AC، 230 V 50/60HZ.)، تصنيع شركة Memmert، ألمانيا.

ث) مخليّة Vacuum pump: طراز: (Flawil,Switzerland., BÜchi, vac,V-500).
3) طريقة اختبار الثبات:

عموماً يجري تحليل المُضافات إلى مواد التعبئة وعبوات التغليف باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية GC [27-31] أو تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC [32-34]. وقد اعتمدنا في هذا البحث طريقة معدلة لما ورد في المرجع [33] لتحليل نسبة التراكيز المسترجعة من الملدنات المدروسة DIBP و DIBA و DEHS وذلك بما يتناسب والتقانات المتوافرة لدينا. كما عدّلنا الطريقة الواردة في المرجع [30] لتحديد نسبة التراكيز المسترجعة من الملدن (DBA).

واختبرت الملدنات المدروسة بتحضير محاليل مستقلة لكل مادة على حدة في النظم المحاكية المائية /A/ و /B/ و /C/ والإيثانول (95%) بتركيز (3 ppm) لكل من (DIBP) و (DnOP) و (18 ppm) لكل من (DBA) و (DIBA) و (DEHS)، ثم عُرضت لدرجات الحرارة (20 و 40 و 70 °C) خلال مدة /20/ يوماً، بعد ذلك حُدّدت النسب المتبقية من (DIBA) و (DIBP) و (DnOP) و (DEHS) بالحقن المباشر في جهاز الـ HPLC المزود بمكشّف الـ UV.

§ أمّا عند استخدام تقانة الـ GC لتحديد ثبات (DBA) فقد اتبعنا ما يأتي:

- بُرّدت محاليل الـ (DBA) في النظم المختلفة حتى درجة حرارة الغرفة بانتهاء مدة التعريض.
- حُمّلت العينات المدروسة على الخرطوشة cartridge المنشطة مسبقاً (لحجز المادة المدروسة في تقوئها) بإمرار 20 ml ميتانول ثم 20 ml نظامي هكسان.
- استخلصت المادة المدروسة والمحتجزة ضمن تقوئ الخرطوشة بإضافة نظامي الهكسان بحجم يُعادل حجم النظام المحاكى المعرض لشروط الاختبار.
- حُقنت العينات المستخلصة من الـ DBA في جهاز الـ GC باتّباع الشروط آنفة الذكر.

(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 الملدنات المدروسة بتركيز (1000 μmg) باستخدام البروبانول-2.

ثانياً - تحضير محلول العمل (working solution):
حُضِرَ محلول عمل لكل من المركبات المدروسة من المحلول الخام بتركيز (100 μmg) باستخدام البروبانول-2 محلاً أيضاً.

ثالثاً - تحضير محاليل عينات الاختبار (sample solutions):
حُضِرَت محاليل عينات الاختبار من محلول العمل بتركيز (3 PPM) من أجل (DIBP) و (DnOP) و بتركيز (18 PPM) من أجل (DBA) و (DIBA) و (DEHS) 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، وحُزِنَت مدة /20/ يوماً ضمن الشروط المعتمدة لاختبارات الهجرة المؤشحة بالجدول (1) [35].

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 ثبات الملدنات 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 طيلة مدة التعريض. واعتمدنا معياراً للثبات ما ورد في المرجع [19] من أنه إذا كانت النسبة المسترجعة $> (50\%)$ من التركيز الابتدائي للمادة، فتعدُّ المادة المدروسة غير ثابتة في النظام المحاكي المفروض.

تُظهر المخططات (1-3) نتائج اختبار الثبات لكل من (DIBP و DIBA و DBA و DEHS و DnOP). في النظم المحاكية المائية /A/ و /B/ و /C/ والإيثانول (95%)

كبديل لزيت الزيتون النظام المحاكي للدمس /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: يُبين المخطط (1) أن ثبات الملدنات المدروسة يبدو جيداً عموماً خلال مدة التعريض بأكملها. فيُلاحظ من المنحنيات البيانية التي تمثل ثبات المركبات المدروسة في الإيتانول 95% بقاء هذه المركبات ثابتة حتى نهاية مدة التعريض إذ كانت نسبة ثبات DEHS، أعلى المركبات كتلة جزيئية، في نهاية اليوم العشرين من التعريض 96.8896%، في حين لم يبد المركب DBA أخفض الملدنات المدروسة كتلة جزيئية أي تفكك طوال مدة التعريض وكان ثباته مع انتهاء اليوم الأخير من التعريض 100.0000% أمّا مماكبه DIBA فقد كان أقل ثباتاً منه بمقدار 0.2582 في نهاية اليوم العشرين من التعريض وراوحت قيم ثبات المركبات الأخرى بين القيمتين السابقتين (97.5200% لـ DnOP و 98.6222% لـ DIBP و 99.7418% لـ DIBA). وسلكت الملدنات المدروسة في النظام المحاكي /A/ سلوكاً مشابهاً لسلوكها في الإيتانول 95%، وبلغت نسب ثباتها في نهاية مدة التعريض القيم الآتية: 96.5285% لـ DEHS و 97.2434% لـ DnOP و 98.2400% لـ DIBP و 99.5227% لـ DIBA و 100.0000% لـ DBA. كما كان ثبات هذه المركبات عالياً في النظام المحاكي /C/ حتى نهاية مدة التعريض بصورة مشابهة لثباتها في النظام المحاكي /A/ والإيتانول 95%، إذ بلغت نسب الثبات القيم الآتية (95.2247% لـ DEHS و 96.4556% لـ DnOP و 97.2322% لـ DIBP و 98.5248% لـ DIBA و 99.0057% لـ DBA). وبالنسبة إلى النظام المحاكي /B/ عند درجة الحرارة 20 °C. كانت الملدنات المدروسة أقل ثباتاً نسبياً منها في النظامين المحاكين /A/ و /C/ والإيتانول 95% وبلغت نسب الثبات القيم الآتية في نهاية اليوم العشرين من التعريض: 88.2409% لـ DEHS و 89.0066% لـ DnOP و 95.5222% لـ DIBP و 97.5936% لـ DIBA و 98.1327% لـ DBA.

عند الدرجة 40 °C: يُظهر المخطط (2) نتائج تعريض الملدنات المدروسة في النظم المحاكية /A/ و B و C/ والإيتانول 95%، فبالنسبة إلى الإيتانول 95% يُلاحظ أن ثبات المركبات المدروسة كان أعلى ما يمكن، إذ بلغت أخفض نسبة ثبات في نهاية اليوم الأخير من التعريض 91.6331% للملدن DEHS (المركب ذو الكتلة الجزيئية الأعلى من بين المركبات المدروسة)، وعادت أعلى نسبة ثبات 97.3237% للملدن DBA وتأتي قيم ثبات الملدنات المدروسة الأخرى بين هاتين القيمتين (92.9955% لـ DnOP و 96.0233% لـ DIBP و 96.7126% لـ DIBA). ومن ثم يمكن ترتيب الملدنات المدروسة بحسب تناقص ثباتها في الإيتانول 95% كالآتي: DBA > DIBA > DIBP > DnOP > DEHS. كذلك كان ثبات هذه المركبات عالياً بشكل واضح في النظامين المحاكين /A/ و /C/، إذ

بلغت نسب ثباتها عند نهاية مدة التعريض في هذين النظامين القيم الآتية مرتبة بحسب ازديادها: نسب الثبات في النظام المحاكي /A/: 90.0292% للملدن DEHS و 90.9531% للملدن DnOP و 95.9300% للملدن DIBP و 96.6388% للملدن DIBA و 97.2450% للملدن DBA. ونسب الثبات في النظام المحاكي /C/: 87.5259% للملدن DEHS و 89.005% للملدن DnOP و 91.9733% للملدن DIBP و 94.2415% للملدن DIBA و 95.0003% للملدن DBA.

يُلاحظ من القيم السابقة أن الثبات في النظام المحاكي /C/ عند درجة الحرارة 40°C كان أخفض منه في النظام المحاكي /A/ عند هذه الدرجة تماماً كما كان عليه الأمر في درجة الحرارة 20°C . ويُلاحظ أن ثبات هذه المركبات في النظام المحاكي /B/ قد انخفض بشكل واضح عما هو عليه في كل من النظامين المحاكين /A/ و /C/ وفي الإيتانول 95%، حيث تفككت المركبات المدروسة تدريجياً، وكانت قيم نسب الثبات في نهاية اليوم العاشر من التعريض كالاتي: 64.4135% لـ DEHS و 68.9730% لـ DnOP و 87.8356% لـ DIBP و 89.2403% لـ DIBA و 90.0017% لـ DBA. واستمر تناقص الثبات بعد ذلك حتى نهاية اليوم العشرين (59.0166% للملدن DnOP و 87.8356% للملدن DIBP و 89.2403% للملدن DIBA و 90.0017% للملدن DBA) ليبقى ضمن الحدود التي تعدُّ عندها المركبات ثابتة بحسب ما هو وارد في المرجع [19]، باستثناء الملدن DEHS إذ انخفضت نسبة ثباته إلى 47.2236% في نهاية مدة التعريض. وترتبت النظم المحاكية بحسب تزايد ثبات الملدنات المدروسة فيها عند الدرجة 40°C كالاتي: النظام المحاكي /B/ يليه النظام المحاكي /C/ ثم النظام المحاكي /A/ وأخيراً الإيتانول 95%.

عند الدرجة 70°C : يُلاحظ عند دراسة الثبات، أنه كان أيضاً أعلى ما يُمكن في الإيتانول 95% إذ بلغت نسب ثبات الملدنات المدروسة في نهاية اليوم الأخير من التعريض. وكما هو موضح في المنحنيات البيانية الواردة في المخطط (3)، القيم الآتية: 85.2346% للملدن DEHS و 87.8366% للملدن DnOP و 88.0222% لـ DIBP و 89.5454% لـ DIBA و 90.007% للملدن DBA. أمّا بالنسبة إلى الثبات في كل من النظامين المحاكين /A/ و /C/ فيلاحظ انخفاض ثبات الملدنات المدروسة في النظام المحاكي /A/ بشكل أكبر من انخفاضه في النظام المحاكي /C/، خلافاً للسلوك الذي أبدته هذه الملدنات عند تعريضها لدرجتي الحرارة 20°C و 40°C ، وبشكل عام انخفض ثبات الملدنات المدروسة تدريجياً في كل من النظامين المحاكين /A/ و /C/ مع ازدياد مدة التعريض ليبقى ضمن حدود الثبات المشار إليها في المرجع [19] باستثناء نسبة ثبات الملدن DEHS في نهاية مدة تعريضه في النظام المحاكي /A/، وكانت قيم نسب الثبات في نهاية اليوم العشرين من التعريض كالاتي: قيم الثبات في النظام المحاكي /A/:

49.5249% للملدن DEHS و 52.2144% للملدن DnOP و 73.8333% لـ DIBP و 76.3431% لـ DIBA و 78.0009% للملدن DBA.

وكانت قيم الثبات في النظام المحاكي /C/ : 78.5029% للملدن DEHS و 79.4188% للملدن DnOP و 80.5067% لـ DIBP و 84.0007% لـ DIBA و 85.0013% للملدن DBA. أمّا بالنسبة إلى الثبات في النظام المحاكي /B/، فقد أبدت الملدنات المدروسة أخفض قيم للثبات مع ازدياد مدد التعريض، إذ ظلت الملدنات الأخفض كتلة جزيئية (DIBP و DIBA و DBA) ثابتة حتى النهاية وبلغت نسب ثباتها مع نهاية اليوم العشرين للتعريض القيم الآتية: 59.3388% و 69.2145% و 70.0013% على الترتيب. أمّا الملدنان DEHS و DnOP ذوا الكتلة الجزيئية الأعلى، فقد كانا ثابتين حتى نهاية اليوم الخامس من التعريض فقط، إذ بلغت نسبتهما ثباتهما: 51.0290% و 52.0387% على الترتيب. ويزداد ثبات الملدين الأخيرين انخفاضاً لتصل نسب ثباتهما في نهاية اليوم العشرين من التعريض إلى 6.6250% لـ DEHS و 11.2567% لـ DnOP.

وتتوافق النتائج أعلاه مع تلك التي حصلنا عليها في دراستين سابقتين [36، 37] لثبات كل من الملدنات: فتالات ثنائي إيتيل هكسيل (DEHP) وفتالات ثنائية البوتيل (DBP) وأديبات ثنائي إيتيل هكسيل (DEHA) وسياسات ثنائية البوتيل (DBS)، في النظم المحاكية A/ و B/ و C/ والإيتانول 95%، وتبين النتائج التي تم الحصول عليها أن نسب ثبات الملدنات المدروسة تتعلق أيضاً بأطوال سلاسلها ودرجة تفرع الجذور الغولية فيها [38]، فالمركبات ذات الجذور الغولية الخطية أكثر ثباتاً من مماكباتها متفرعة السلسلة، ويورد الجدول (2) مقارنة لثبات الملدنات المتماكبة المختلفة في النظم المحاكية A/ و B/ و C/ والإيتانول 95% عند الدرجة 70°C مثلاً لذلك.

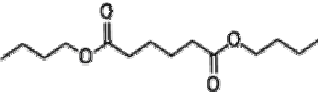
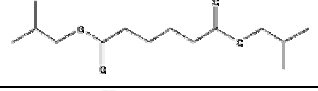
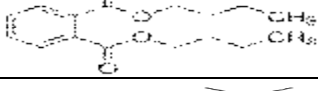
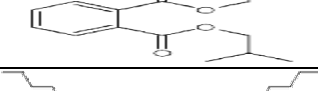
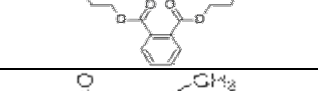
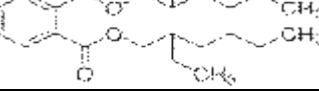
الاستنتاجات

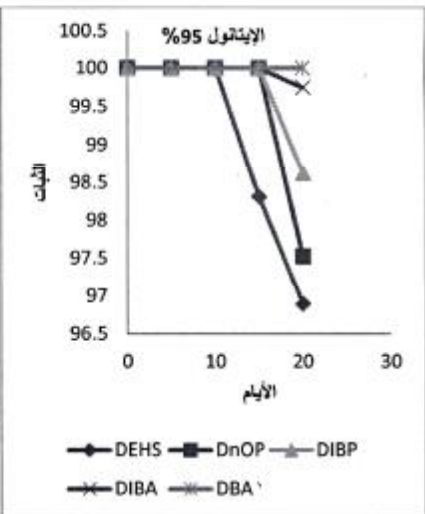
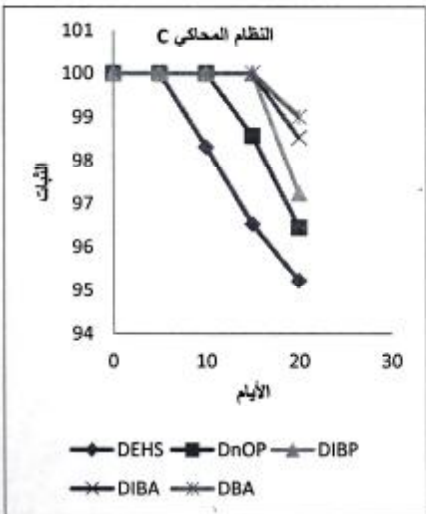
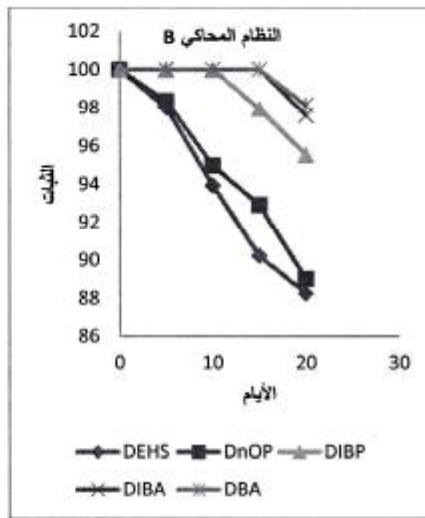
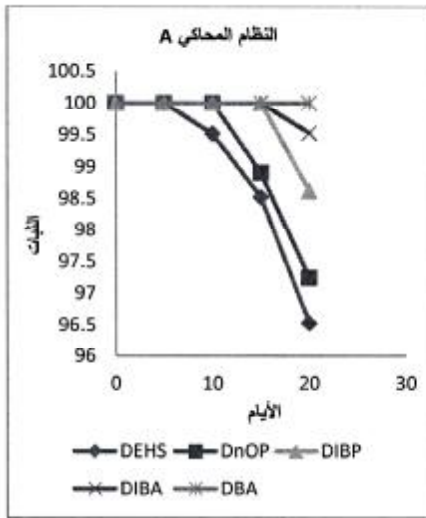
نستنتج من هذه الدراسة ما يأتي:

- 1- إن ثبات الملدنات المدروسة في درجات الحرارة المرتفعة 70°C أقل ما يمكن في النظام المحاكي /B/ يليه النظام المحاكي /A/ ثم النظام المحاكي /C/ في حين أن تأثير ارتفاع درجة الحرارة في ثبات الملدنات في الإيتانول (95%) البديل عن زيت الزيتون، بوصفه نظاماً محاكي دسم، أقل بكثير.
- 2- إن ثبات الملدنات المدروسة في الإيتانول (95%) في درجات الحرارة جميعاً أعلى مما هو عليه في النظم المحاكية الأخرى.

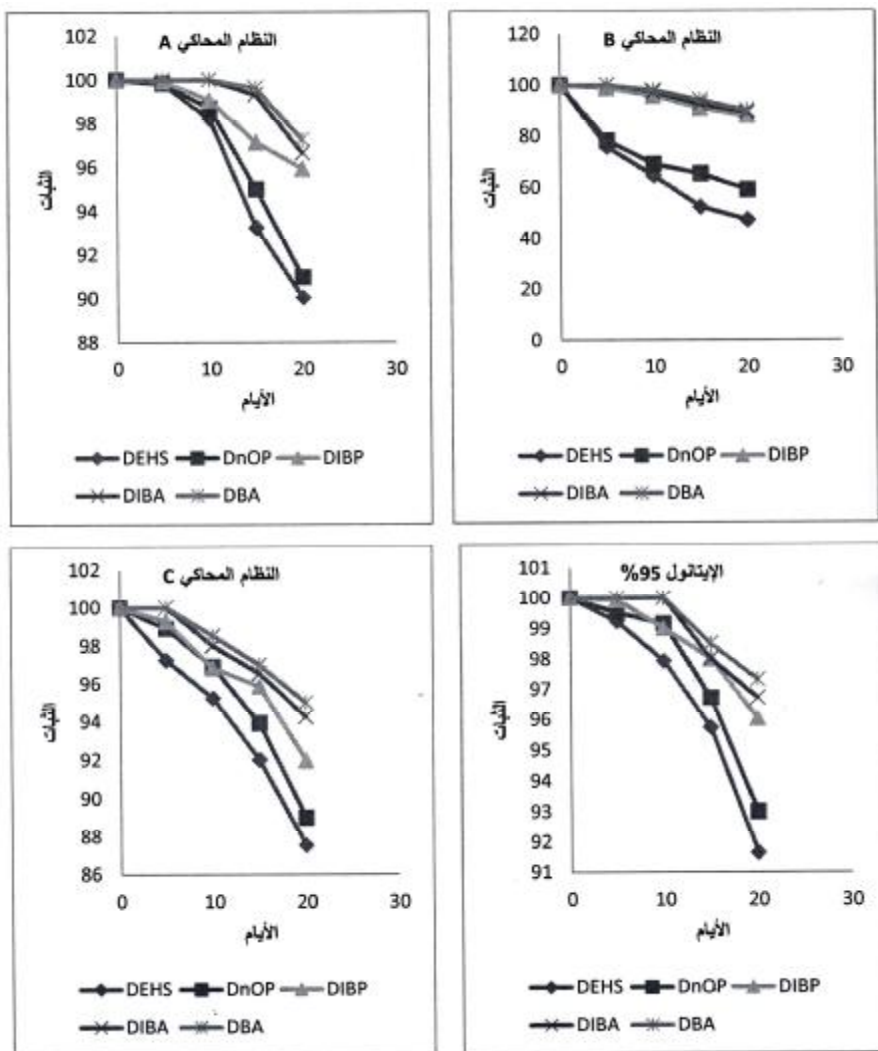
- 3- الملدنات DIBP و DIBA و DBA ذات الكتلة الجزيئية الأخفض، أكثر ثباتاً من الملدنين DEHS و DnOP، ذوي الكتلة الجزيئية الأعلى، في النظم المحاكية A/ و B و C/ والإيتانول 95% حتى في درجات الحرارة المرتفعة.
- 4- يلاحظ من مقارنة تأثير زمن التعريض في ثبات المركبات المدروسة، أن ثباتها يتناقص مع ازدياد مدة التعريض، وذلك عند درجات الحرارة المدروسة كلها.
- 5- ينخفض ثبات الملدنات بازدياد أطوال سلسلها ودرجة تفرع الجذور الغولية فيها.

الجدول (2) الثبات النسبي للملدنات المتماكية في النظم المحاكية في الدرجة 70 C°

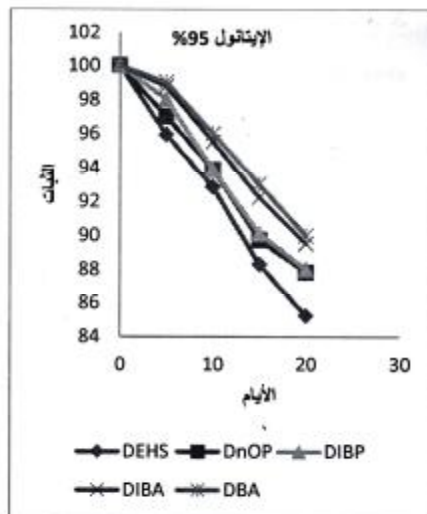
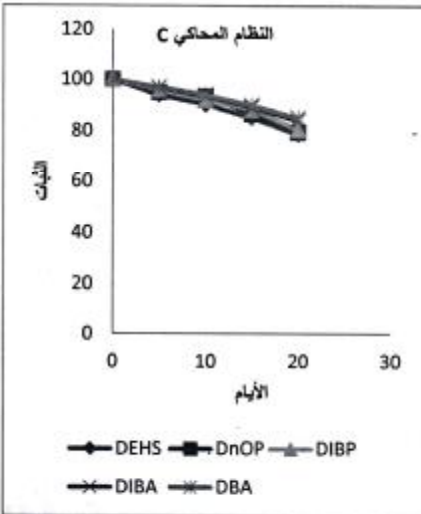
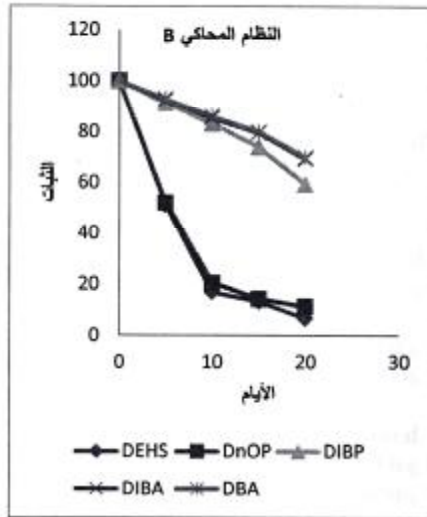
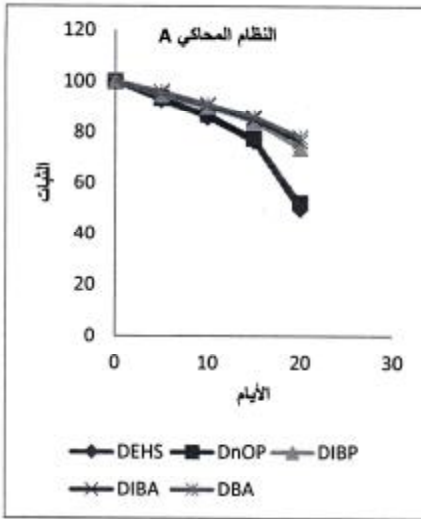
نسب الثبات في الدرجة 70 C° (%)				الصيغة البنوية	الملدن
الإيتانول %95	النظام المحاكي C	النظام المحاكي B	النظام المحاكي A		
90.0070	85.0013	70.0013	78.0009		أديبات ثنائية البوتيل (DBA)
89.5454	84.0007	69.2145	76.3431		أديبات ثنائية إيزو البوتيل (DIBA)
88.2887	81.0000	59.9887	74.3310		فتالات ثنائية البوتيل (DBP)
88.0222	80.5067	59.3388	73.8333		فتالات ثنائية إيزو البوتيل (DIBP)
87.8366	79.4188	11.2567	52.2144		فتالات ثنائي نظامي الأوكتيل (DnOP)
87.7330	79.0113	10.5003	50.3557		فتالات ثنائي إيتيل هكسيل (DEHP)



المخطط (1) ثبات الملدنات المدروسة في درجة الحرارة 20 °C .



المخطط (2) ثبات الملدنات المدروسة في درجة الحرارة 40 °C .



المخطط (3) ثبات الملدنات المدروسة في درجة الحرارة 70 °C .

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., 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., Journal of 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., Journal of 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., 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 Lebensmitteld unter suchnng und – forschung., 202., 250 – 255.
- 12- Sanches silva. A., Cruz freire. J.M., Franz. R., and Paseirolosada.. (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 dioctyl phthalate and dioctyl adipate plasticizers from food grade PVC films into ground meat Products., Journal of 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 additives and contaminants., 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 additives and contaminants., 21; (10), 1015-1022.
- 18- Schwoppe. 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 – Gàndara. J. J. (1998). Stability of the secondary antioxidant bis (2,4-di-tert-butyl phenyl) pentaerythritol diposphile in food simulants., J. Agric food chem., 46., 687- 693.
- 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., Journal of Food additives and contaminants., 15., 93- 98.
- 21- Quinto-Fernández. E. J., Pérez-Lanela. C., Simal-Gándara j. (2003). Analytical methods of food-contact materials additives in olive oil simulant at sub-mg/kg level., Journal of Food additives and contaminants., 20; (6), 678-683.
- 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; (3), 362-369.
- 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 Bisphenol 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- Murphy. J. (2001). Additives for Plastics Handbook., Elsevier Science and Technology Books Publishing., 170-171.
- 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), *Journal of Food additives and contaminants*, 14; (6), 705-719.
- 31- Cooper. I., Goodson. A., and O'Brien. A. (1998). Specific migration testing with alternative fatty food simulants., *Journal of Food additives and contaminants*, 15; (1), 72-78.
- 32- 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., *J. Agric food chem.*, 38; (2), 415 – 418.
- 33- 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 pharmaceuticals*, 113., 241 – 246.
- 34- 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.
- 35- Directive of the Council 82/711/EEC., official J Eur commun (1982). L297., 26.
- 36- Alkadi. H., Chehadeh. A., Hamo. S. (2012). Effect of temperature and exposure time on the stability of Plasticizers, which are used in plastic Packing Industry, in food stimulants, Part (I)-Stability of Diethylhexyl phthalate (DEHP) and Dibutyl phthalate (DBP), *Damascus University Journal for the Basic Science*, (1).
- 37- Alkadi. H., Chehadeh. A., Hamo. S., Effect of temperature and exposure time on the stability of Plasticizers, which are used in plastic Packing Industry, in food stimulants, Part (II)-Stability of Diethylhexyl Adipate (DEHA) and Dibutyl Sebacate (DBS), it was accepted in 2011. *Damascus Journal of Basic Sciences*.
- 38- Cratkaia Himicheskaia Encyclopedia. (1961). "Sovetskaia Encyclopedia" Moscow., V 5., 1058-1061.