

## بررسی مهاجرت بیسفنول آ دی گلایسیدیل اتر از لاک نانو اپوکسی و مقایسه آن در مشابه های غذایی

سمیرا صیامی عراقی<sup>۱</sup>، سید محمدعلی ابراهیم زاده موسوی<sup>۲\*</sup>، علی اکبر سیف کردی<sup>۳</sup>، رضا دین پناه<sup>۴</sup>

۱-دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساری، ساری، ایران

۲-استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده بیوسیستم، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

۳-استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۴-دانشیار گروه کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساری، ساری، ایران

### چکیده

رزین های اپوکسی بر پایه بیسفنول آ (BPA) کاربرد گسترده ای در مواد در تماس با مواد غذایی مانند پوشش های قوطی فلزی دارد. اثرات سوء بیسفنول آ برای مصرف کننده، صنعت بسته بندی مواد غذایی را به سمت ارتقاء ایمنی به طور مداوم سوق داده است. در این مطالعه، پوشش اپوکسی تولید شده با نانوذرات به منظور شناسایی مهاجرت بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر (BADGE) تحت آزمون مهاجرت قرار می گیرد. مهاجرت BADGE از نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم به مشابه های غذایی ۱۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۲۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۹۵ درصد اتانول (حجمی-حجمی) و ۳ درصد اسید استیک (وزنی-حجمی) مشابه شرایط پر شدن (۶۰ دقیقه در دمای ۶۰ و ۱۲۱ درجه سلسیوس) و شرایط نگهداری (۱۰ روز در دمای ۴۰ درجه سلسیوس) مطالعه شد. کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) برای تعیین سطح مهاجرت بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر از نانوکامپوزیت به مشابه های غذایی استفاده شد. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که سطح مهاجرت بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر از نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم به مشابه های غذایی در شرایط مشابه پر کردن و نگهداری از محدوده مجاز تعیین شده کمتر بود.

### واژه های کلیدی

اپوکسی، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، مهاجرت، نانوذرات

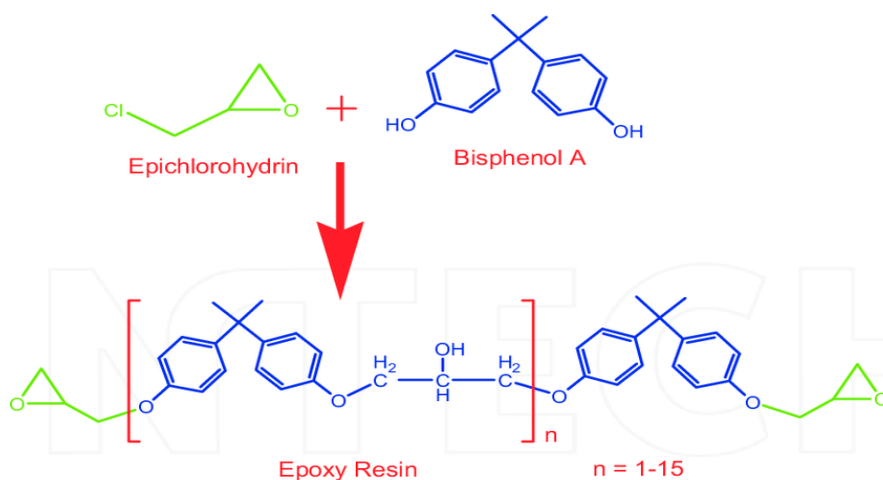
### مقدمه

هایی استفاده می شود تا تعامل بین ظرف و ماده غذایی به حداقل برسد. در این میان لاک های اپوکسی متداول ترین لاک های مصرفی در داخل قوطی های فلزی هستند. بیسفنول آ دی

بسیاری از مواد غذایی برای رسیدن به دست مصرف کننده در قوطی های فلزی بسته بندی می گردد. از جمله این قوطی های فلزی می توان به ظروف آب میوه، سبزیجات، روغن، ... و ظروف بزرگ فلزی با گنجایش بالا برای مخازن آب یا مایعات دیگر اشاره کرد. در قوطی های فلزی مواد غذایی معمولاً از لاک

لاک شامل حلال ها، رنگدانه ها و سایر مواد افزودنی هستند. در شرایطی که این مواد نامناسب فرموله شود می تواند منبعی از آلودگی به دلیل مهاجرت مواد شیمیایی از لاک به ماده غذایی باشد. هنگام پلیمریزاسیون به دلایلی از جمله پخت ناکافی ممکن است بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر بدون واکنش باقی بماند (van de Pas & Torr, 2017).

گلیسیدیل اتر<sup>۱</sup> جزء تشکیل دهنده رزین اپوکسی مورد استفاده در سطوح ظروف بسته بندی مواد غذایی است. سنتز رزین اپوکسی نوع بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر در شکل ۱ نشان داده شده است. کندانه شدن اپی کلروهیدرین و بیسفنول آ موجب تشکیل رزین اپوکسی با جرم مولکولی متفاوت می گردد. این رزین ها مهم ترین بخش لاک را تشکیل می دهند. دیگر اجزای



شکل ۱- امتزاج بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر (Matsumoto & Endo, 2008)

Fig 1- Synthesis of BADGE

BADGE باز شدن حلقه های اپوکسید توسط هیدرولازهای اپوکسید برای تولید مونومر دی هیدرولیز BADGE است که به دو صورت آزاد و کونژوگه دفع می شود. با توجه به واکنش پذیری زیاد و خاصیت آلکیل سازی گروه های اپوکسی، فعالیت جهش زایی BADGE از اهمیت ویژه ای برخوردار است. مطالعات سمیت ژنی در شرایط آزمایشگاهی نشان داده است که BADGE در بسیاری از سیستم های آزمایش شده جهش زا است (Xin et al., 2015). شواهد محدودی برای سرطان زایی BADGE در حیوانات آزمایش شده وجود داشت (Sueiro, Suárez, Araujo, & Garrido, 2006). همچنین شواهدی برای سرطان زایی BADGE در انسان وجود ندارد (Poole et al., 2004). با این همه هنگامی که BADGE متابولیزه

توجیه اصلی مطالعه مهاجرت مواد شیمیایی از بسته بندی به داخل مواد غذایی، اثرات سوء بالقوه بر سلامتی است که می تواند از قرار گرفتن در معرض ترکیبات سمی حاصل شود. بنابر اطلاعات سم شناسی جمع آوری شده در مرکز ثبت اثرات سمی مواد شیمیایی<sup>۲</sup> و در مرکز سلامت اطلاعات ایمنی مواد<sup>۳</sup> سمیت بالقوه بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر به عنوان انکوژن، جهش زا و تحریک کننده طبقه بندی شده است.

خلاصه ای از مطالعاتی که تاکنون بر روی BADGE انجام شده است در شکل ۲ نشان داده شده است.

جاست و فابر (Just & Faber, 2019) مطالعاتی در زمینه متابولیسم BADGE در جوندگان انجام دادند. مسیر اصلی متابولیکی

<sup>3</sup> in Material Safety Data Sheets from Occupational Health Services, Inc. (MSDSOHS)

<sup>1</sup> Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE)

<sup>2</sup> National Institute for Occupational Safety and Health

می شود ، احتمال تشکیل گلیسرآلدئید وجود دارد که به عنوان سرطان زای جهش زا شناخته می شود (Sueiro et al., 2006).



شکل ۲- خلاصه سمیت BADGE در داخل بدن موجود زنده و در آزمایشگاه (Wang et al., 2021)

Fig2- In vitro and in vivo toxicity summary of BADGE

مشابه های غذایی ۱۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی) ، ۲۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۹۵ درصد اتانول (حجمی-حجمی) و ۳ درصد اسید استیک (وزنی-حجمی) در شرایط معادل پر شدن، زمان و درجه حرارت نگهداری است.

### مواد و روش ها

#### مواد

نام و مشخصات مواد به کار رفته در این مطالعه در جدول ۱ آورده شده است.

مطالعات زیادی توسط محققان در مورد مهاجرت BADGE از پوشش اپوکسی به مواد غذایی انجام شده است. از جمله الکوساسی و همکاران (El-Kosasy, Ayad, & Mabrouk, 2018) و آنا کوواسیس و همکاران (Kovačič et al., 2020) به اندازه گیری مقدار BADGE مهاجرت یافته از لاک های اپوکسی به مواد غذایی پرداختند و مهاجرت این ماده را شناسایی نمودند. اما هیچ تحقیقی در زمینه شناسایی BADGE در لاک اپوکسی که با نانوذرات همراه شده باشد وجود ندارد.

هدف از این مطالعه تعیین سطح مهاجرت BADGE از پوشش نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم به

## جدول ۱- نام و مشخصات مواد مورد استفاده

Table 1- Name and specifications of materials used

نام ماده Material name	ویژگی Specification	شرکت سازنده Manufacturer	کشور سازنده Manufacturing country
رزین اپوکسی (EPO-TEK@H20E) epoxy resin (EPO-TEK@H20E)	جامد	Epotek	امریکا
رزین فنولیک phenolic resin	مایع	Pace Technologies	امریکا
نانوذرات دی اکسید تیتانیوم titanium dioxide nanoparticles	پودر (میانگین قطر ۱۰ الی ۳۰ نانومتر)	US Research Nanomaterials	امریکا
نانوذرات اکسید آلومینیوم aluminium oxide nanoparticles	پودر (میانگین قطر ۲۰ نانومتر)	US Research Nanomaterials	امریکا
بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر Bisphenol A Diglycidyl Ether	مایع	Sigma-Aldrich	آلمان
اتانول Ethanol	مایع	Merck	آلمان
اسید استیک گلاسیال glacial acetic acid	مایع	Merck	آلمان

۲۵۰ میلی لیتری منتقل و در دمای ۲۰- درجه سلسیوس نگهداری شد (Míguez et al., 2012).

برای تهیه محلول کالیبراسیون ۰.۵، ۱، ۲، ۳ و ۴ میلی لیتر محلول رقیق شده استاندارد بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر با غلظت ۱ میکروگرم بر میلی لیتر به یک سری بالن ژوژه های ۱۰۰ میلی لیتری منتقل و با متانول ۹۰ درصد (حجمی-حجمی) به حجم رسانده شد. از آنجا که این محلول ها در دمای اتاق پایدار نیستند، باید فوراً استفاده شوند (Gallart-Ayala, Moyano, & Galceran, 2011).

### مشخصات و شرایط HPLC

از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا به منظور تعیین بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر استفاده شد (Munguia-Lopez & Soto-Valdez, 2001).

### آماده سازی محلول استاندارد بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر

برای تهیه محلول ذخیره استاندارد بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر در تتراهیدروفوران، ۱ میلی گرم BADGE در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری با تتراهیدروفوران به حجم رسانده شد.

برای تهیه محلول رقیق ذخیره استاندارد بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر با غلظت ۱ میکروگرم بر میلی لیتر، ابتدا ۱۰ میلی لیتر از محلول ذخیره استاندارد بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر به بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری منتقل و با متانول ۹۰ درصد (حجمی-حجمی) به حجم رسانده شد. سپس ۱۰ میلی لیتر از این محلول به بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری منتقل و با متانول ۹۰ درصد (حجمی-حجمی) به حجم رسانده شد. یک بار دیگر نیز این عمل را تکرار و ۱ میکروگرم در میلی لیتر محلول بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر به یک بالن ژوژه

اتانول (حجمی-حجمی) و ۳ درصد اسید استیک (وزنی-حجمی) به مدت ۱۰ روز در دمای ۴۰ درجه سلسیوس انجام شد (E. Commission, 2011).

### تجزیه و تحلیل آماری

برای بررسی معنی داری کلی اختلاف بین میانگین های مقدار مهاجرت BADGE از نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم و لاک اپوکسی فنولیک به مشابه های غذایی از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شد.

برای مقایسه همه جفت میانگین های مقدار مهاجرت BADGE از نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم و لاک اپوکسی فنولیک به مشابه های غذایی از آزمون چند دامنه ای دانکن با سطح معنی داری ( $P \leq 0.05$ ) استفاده شد. آزمون ها با استفاده از نرم افزار SPSS (نسخه ۲۶) انجام شد.

### نتایج و بحث

#### منحنی کالیبراسیون

برای رسم منحنی کالیبراسیون محلول هایی با غلظت های مختلف از استاندارد بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر ساخته شد و سپس بر اساس سطح زیر پیک به دست آمده از کروماتوگرام این استانداردها، منحنی کالیبراسیون (منحنی سطح زیر پیک بر حسب غلظت) رسم شد. شکل منحنی و معادله خط کالیبراسیون استاندارد بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر در شکل ۳ نشان داده شده است. بر این اساس معادله خط کالیبراسیون استاندارد دارای ضریب قابل قبول ۰.۹۸۶ بود. با استفاده از معادله خط به دست آمده و سطح زیر پیک نمونه مجهول، مقدار دقیق آنالیت محاسبه شد.

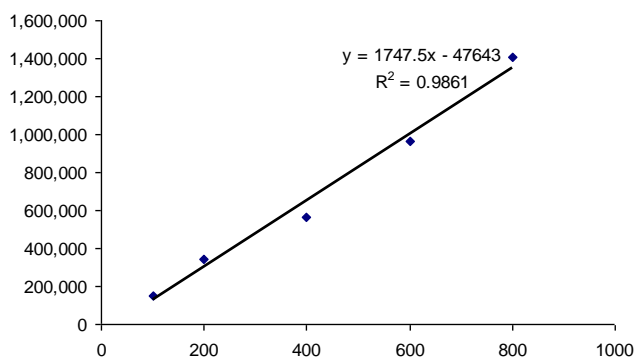
مدل دستگاه KNAUER D-14163 (آلمان) به همراه آشکار کننده فلورسنس RF-10A XL، سیستم پمپ KNAUER K-1001 با ستونی به مشخصات HECTOR-M C<sub>18</sub> به طول و قطر ۲۵۰ میلی متر در ۴.۶ میلی متر با اندازه ذرات ۵ میکرومتر و فاز متحرک استونیتریل: آب (۳۵:۶۵) (حجمی-حجمی) با درجه حرارت ۳۰ درجه سلسیوس بود. زمان آشکار کننده هر نمونه ۱۲ دقیقه و مقدار تزریق ۵ میکرولیتر بود.

#### آماده سازی نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم

آماده سازی لاک اپوکسی به همراه نانوذرات، با استفاده از روش بهینه سازی انجام شد. به منظور رسیدن به شرایط بهینه، اثرات متغیرهای مستقل که شامل نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، نانو ذرات اکسید آلومینیوم، پخش کننده، همزن (اولتراسوند و اولتراتوراکس) و فرمول لاک (دو فرمول متفاوت) بودند بر میزان چسبندگی و خواص خمشی گوه ای شدن لاک مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به طراحی ترکیبی<sup>۴</sup> تعداد ۳۴ تیمار تهیه و مورد بررسی قرار گرفت و پس از آن فرمول لاک بهینه حاصل شد. بدین ترتیب مطابق با فرمول لاک بهینه، فنل فرمالدئید به رزین اپوکسی با نسبت اختلاط ۱۷:۱۰۰ اضافه و پس از مخلوط نمودن مقادیر ۰.۶۶ درصد نانو دی اکسید تیتانیوم و ۱.۳۳ درصد نانو اکسید آلومینیوم مطابق با شرایط بهینه اضافه و با استفاده از اولتراسوند مخلوط همگن شد.

پوشش نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم بر روی ورق قلع اندود مسطح پوشانده و پخت لاک در دمای ۱۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. بعد از آن ورق های لاک خورده با چگالی فیلم خشک ۱۴-۱۸ گرم بر متر مربع تحت کشش به قوطی دو تکه تبدیل شد تا مورد آزمایش قرار گیرد. آزمون مهاجرت با نگهداری مشابه های غذایی ۱۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۲۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۹۵ درصد

<sup>4</sup> D-optimal Combined design



شکل ۳- منحنی کالیبراسیون  
Fig 3- Calibration curve

پس از پرشدن به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس استریل شدند. به دلیل ایمنی حداکثر دمای آزمایش برای اتانول ۹۵ درصد ۶۰ درجه سلسیوس انتخاب شد. برای مشابه های غذایی ۱۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۲۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی) و ۳ درصد اسید استیک (وزنی-حجمی) شرایط آزمایش پر کردن داغ ۶۰ دقیقه در ۶۰ درجه سلسیوس انجام شد. سپس همه قوطی ها به مدت ۱۰ روز در دمای ۴۰ درجه سلسیوس نگهداری شدند (E. Commission, 2011).

**مهاجرت BADGE از نانوکامپوزیت اپوکسی / دی اکسید تیتانیوم / اکسید آلومینیوم به مشابه های غذایی بعد از ۱۰ روز نگهداری در دمای ۴۰ درجه سلسیوس**

قوطی های پوشش داده شده با نانوکامپوزیت اپوکسی / دی اکسید تیتانیوم / اکسید آلومینیوم با مشابه های غذایی ۱۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۲۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۹۵ درصد اتانول (حجمی-حجمی) و ۳ درصد اسید استیک (وزنی-حجمی) پر و درب آنها بسته شد. قوطی ها به غیر از اتانول ۹۵ درصد

جدول ۲- مقادیر مهاجرت BADGE از دو نوع لاک به چهار نوع مشابه غذایی

Table 2- BADGE migration values from two kind of lacquers to four food simulants

لاک اپوکسی فنولیک (میکروگرم بر کیلوگرم) Value in epoxy phenolic (µg/kg)	لاک نانوکامپوزیت (میکروگرم بر کیلوگرم) Value in nanocomposite (µg/kg)	مشابه های غذایی Food simulants
9 <sup>a</sup>	7 <sup>a</sup>	اتانول ۱۰٪ %10 ethanol
48 <sup>a</sup>	200 <sup>b</sup>	اتانول ۲۰٪ %20 ethanol
3748 <sup>c</sup>	2957 <sup>c</sup>	اتانول ۹۵٪ %95 ethanol
<LOD	<LOD	اسید استیک ۳٪ %3 acetic acid

حروف غیر مشابه در هر ردیف نشانگر اختلاف معنی دار ( $P \leq 0.05$ ) بین تیمارهای مختلف است

آزمایش ۶۰ درجه سلسیوس برای اتانول ۹۵ درصد انتخاب شد. برای مشابه های غذایی ۱۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی) ، ۲۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی) و ۳ درصد اسید استیک (وزنی-حجمی) شرایط آزمایش پر کردن داغ ۶۰ دقیقه در ۶۰ درجه سلسیوس انجام شد. سپس همه قوطی ها به مدت ۱۰ روز در دمای ۴۰ درجه سلسیوس نگهداری شدند (E. U. Commission, 2011).

مطابق جدول ۲ مقدار BADGE در مشابه غذایی اتانول ۱۰ درصد و اتانول ۲۰ درصد به ترتیب ۹ و ۴۸ میکروگرم بر کیلوگرم بود. بیشترین مقدار BADGE در مشابه غذایی اتانول ۹۵ درصد به میزان ۳۷۴۸ میکروگرم بر کیلوگرم بود. مشابه این نتیجه در تحقیق پاسیرو و همکاران به دست آمد بدین نحو که در بررسی زمان و دمای نگهداری بر مقدار مهاجرت BADGE این مقدار در مشابه غذایی الکلی ۵۰ درصد بیش از مشابه غذایی ۱۰ درصد گزارش شد (Paseiro-Cerrato, DeVries, & Begley, 2017). این نتیجه احتمالاً در نتیجه قطبی تر شدن محیط و تأثیر آن بر باز شدن حلقه های اپوکسی صورت می گیرد (Guo et al., 2020; Noureddine El Moussawi, Cladière, Chébib, Ouaini, & Camel, 2019). در مشابه غذایی اسید استیک ۳ درصد هیچ پیک BADGE نشان دهنده غلظت بیشتر از حد تشخیص (۱ میکروگرم بر لیتر) به دست نیامد. این نتایج با یافته های کوواچیچ و همکاران موافق است که سطح بالاتری از BADGE مهاجرت شده در اتانول ۲۰ درصد (حجمی-حجمی) در مقایسه با اسید استیک ۳ درصد (وزنی-حجمی) گزارش شد. به نظر می رسد که BADGE در محیط اسیدی ناپایدار است و به احتمال زیاد بسیاری از BADGE مهاجرت یافته به مشابه های غذایی آبی، به ترکیبات قطبی تر تبدیل می شوند (Kovačič et al., 2020).

مطابق جدول ۲ در مشابه غذایی اسید استیک ۳ درصد هیچ پیک BADGE نشان دهنده غلظت بیشتر از حد تشخیص (۱ میکروگرم بر لیتر) به دست نیامد. بیشترین مقدار BADGE در مشابه غذایی اتانول ۹۵ درصد به مقدار ۲۹۵۷ میکروگرم بر کیلوگرم تعیین شد. بنا به این نتیجه به نظر می رسد BADGE در محیط اسیدی ناپایدارتر از محیط الکلی است. همچنین مطابق جدول ۲ مقدار BADGE در اتانول ۱۰ درصد و اتانول ۲۰ درصد به ترتیب ۷ و ۲۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم تشخیص داده شد. شاید بتوان علت بیشتر شدن مقدار مهاجرت BADGE در محلول های الکلی با بالا رفتن درصد الکل را قطبی تر شدن محیط و تمایل BADGE به مهاجرت در محیط های قطبی تر توضیح داد.

از آنجائیکه تاکنون تحقیقی در زمینه ارزیابی مقدار مهاجرت BADGE از نانو لاک به مشابه غذایی انجام نشده است به همین دلیل در این رابطه گزارش مشابه ای در تحقیقات سایر محققین پیدا نشد تا بتوان آن را با نتیجه به دست آمده مقایسه نمود.

## مهاجرت BADGE از لاک اپوکسی به مشابه های غذایی

### بعد از ۱۰ روز نگهداری در دمای ۴۰ درجه سلسیوس

از آنجائیکه پایه و اساس نانوکامپوزیت تولید شده رزین اپوکسی به همراه پایدارکننده فنولیک بود، به همین دلیل در بررسی مهاجرت، لاک اپوکسی معمولی و لاک نانو با هم مقایسه شدند. به این منظور لاک اپوکسی فنولیک پوشش داده شده با چگالی فیلم خشک ۱۴-۱۸ گرم بر متر مربع در قوطی دوتکه نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

قوطی های پوشش داده شده با لاک اپوکسی فنولیک با مشابه های غذایی ۱۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی) ، ۲۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۹۵ درصد اتانول (حجمی-حجمی) و ۳ درصد اسید استیک (وزنی-حجمی) پر و درب آنها بسته شد. قوطی ها به غیر از اتانول ۹۵ درصد پس از پرشدن به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۱۲۱ درجه سلسیوس استریل شدند. به دلیل ایمنی حداکثر دمای



داری ( $P > 0/05$ ) در سطوح غلظت BADGE در مشابه های غذایی ۱۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۲۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی) و ۳ درصد اسید استیک (حجمی)، ۹۵ درصد اتانول (حجمی-حجمی) و ۳ درصد اسید استیک (وزنی-حجمی) بین نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم و لاک اپوکسی فنولیک وجود ندارد و اختلاف مقدار مهاجرت BADGE بین این دو لاک معنی دار نیست. بنابراین با برابری واریانس ها، فرض برابر بودن دو جامعه رد نمی شود.

### نتیجه گیری

نتایج بررسی نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم حاکی از مهاجرت BADGE از نانوکامپوزیت به مشابه های غذایی ۱۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۲۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی) و ۹۵ درصد اتانول (حجمی-حجمی) در طی نگهداری به مدت ۱۰ روز در دمای ۴۰ درجه سلسیوس بود. نتایج کمی حاکی از مقدار بیشتر مهاجرت BADGE در نمونه های الکلی در مقایسه با نمونه اسیدی بود که علت این موضوع پایداری بیشتر BADGE در اتانول در مقایسه با اسید استیک بود. همچنین با قطبی تر شدن محیط مقدار مهاجرت BADGE نیز بیشتر شد. اگرچه میزان این مهاجرت پایین تر از مقدار حد مجاز تعیین شده توسط اتحادیه اروپا بود.

به نظر می رسد این نتیجه بتواند به سایر محققین در ارزیابی ایمنی فناوری نانو در لاک های در تماس با مواد غذایی کمک نماید. در این راستا پیشنهاد می گردد مقدار مهاجرت سایر مشتقات BADGE از نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم به مشابه های غذایی مورد ارزیابی قرار گیرد.

مقایسه بین نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم و لاک اپوکسی از لحاظ مقدار مهاجرت BADGE به مشابه های غذایی بعد از ۱۰ روز نگهداری در دمای ۴۰ درجه سلسیوس

طبق نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آماری برای بررسی معنی داری بین میانگین های مقدار مهاجرت BADGE از نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم به مشابه های غذایی ۱۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۲۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی) و ۹۵ درصد اتانول (حجمی-حجمی) و ۳ درصد اسید استیک (وزنی-حجمی)  $P$ -value ( $0/27$ ) کوچک تر از سطح خطای آزمون ( $0/05$ ) بود. بنابراین اختلاف آماری معنی داری ( $P < 0/05$ ) بین سطوح مهاجرت در مشابه های غذایی وجود دارد. به نحوی که مقدار مهاجرت در اتانول ۹۵ درصد بیشتر از اتانول ۲۰ درصد و در اتانول ۲۰ درصد بیشتر از اتانول ۱۰ درصد بود. همچنین طبق نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آماری برای بررسی معنی داری بین میانگین های مقدار مهاجرت BADGE از لاک اپوکسی فنولیک به مشابه های غذایی ۱۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۲۰ درصد اتانول (حجمی-حجمی)، ۹۵ درصد اتانول (حجمی-حجمی) و ۳ درصد اسید استیک (وزنی-حجمی)  $P$ -value ( $0/01$ ) کوچک تر از سطح خطای آزمون ( $0/05$ ) بود. بنابراین اختلاف آماری معنی داری ( $0/05$ )  $P <$  بین سطوح مهاجرت در مشابه های غذایی وجود دارد. به نحوی که مقدار مهاجرت در اتانول ۹۵ درصد بیشتر از اتانول ۲۰ درصد و در اتانول ۲۰ درصد بیشتر از اتانول ۱۰ درصد بود. پیترسن و همکاران در بررسی لاک اپوکسی آمین توضیح دادند که با قطبی تر شدن محیط، هیدرولیز حلقه های اپوکسی نیز بیشتر رخ می دهد (Petersen, Biereichel, Burseg, Simat, & Steinhart, 2008). این در حالی است که در مقایسه مقدار مهاجرت BADGE بین نانوکامپوزیت اپوکسی/ دی اکسید تیتانیوم/ اکسید آلومینیوم و لاک اپوکسی فنولیک طبق آزمون دانکن مقدار  $P$ -value ( $0/613$ ) بزرگ تر از سطح خطای آزمون ( $0/05$ ) بود. به عبارتی دیگر تفاوت معنی



## **تشکر و قدردانی**

از آقای دکتر آقاخانی گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران برای انجام آنالیز نمونه ها با استفاده از دستگاه HPLC کمال تشکر را داریم.

## **تعارض منافع**

نویسندگان در رابطه با انتشار مقاله ارائه شده به طور کامل از اخلاق نشر تبعیت کرده و از موارد سوء اخلاق از جمله سرقت ادبی، سوء رفتار، جعل داده ها و یا ارسال و انتشار دوگانه پرهیز نموده اند و منافی تجاری در این راستا وجود ندارد.

## مراجع

- January 2011 on plastic material and Commission, E. U. 2011. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 articles intended to come into contact with food: OJ
- El-Kosasy, A. M., Ayad, M. F., and Mabrouk, O. M. 2018. Validated chemometrics-assisted spectrophotometric methods for simultaneous determination of bisphenol-A-diglycidyl ether and some of its reaction products in canned foods in the Egyptian market. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 203, 443-449
- Gallart-Ayala, H., Moyano, E., and Galceran, M. 2011. Fast liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of bisphenol A-diglycidyl ether, bisphenol F-diglycidyl ether and their derivatives in canned food and beverages. *Journal of Chromatography A*. 1218(12): 1603-1610
- Chen, G., and Liu, D. 2020. High-performance liquid chromatography (HPLC)-fluorescence method for determination of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and its derivatives in canned foods. *Science of the Total Environment*. 710, 134975
- Just, N., and Faber, C. 2019. Probing activation-induced neurochemical changes using optogenetics combined with functional magnetic resonance spectroscopy: a feasibility study in the rat primary somatosensory cortex. *Journal of Neurochemistry*. 150(4), 402-419
- A., Gys, C., Gulin, M. R., Kosjek, T., Heath, D., Covaci, A., and Heath, E. 2020. The migration of bisphenols from beverage cans and reusable sports bottles. *Food Chemistry*. 331, 127326
- Matsumoto, K., and Endo, T. 2008. Confinement of ionic liquid by networked polymers based on multifunctional epoxy resins. *Macromolecules*. 41(19): 6981-6986
- Míguez, J., Herrero, C., Quintás, I., Rodríguez, C., Gigosos, P., and Mariz, O. 2012. A LC–MS/MS method for the determination of BADGE-related and BFDGE-related compounds in canned fish food samples based on the formation of [M+ NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> adducts. *Food Chemistry*. 135(3): 1310-1315
- Munguia-Lopez, E. M., and Soto-Valdez, H. 2001. Effect of heat processing and storage time on migration of A– diglycidyl ether (BADGE) to aqueous food simulants from Mexican bisphenol A (BPA) and bisphenol can coatings. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49(8): 3666-3671
- Noureddine El Moussawi, S., Cladière, M., Chébib, H., Ouaini, R., and Camel, V. 2019. Empirical models to predict the effect of sterilisation and storage on bisphenols migration from metallic can coatings into food simulants. *Food Additives and Contaminants: Part A*. 36(12): 1937-1949
- and long-term migration testing Paseiro-Cerrato, R., DeVries, J., and Begley, T. H. 2017. Evaluation of short-term from can coatings into food simulants: Epoxy and acrylic–phenolic coatings. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 65(12): 2594-2602
- Petersen, H., Biereichel, A., Burseg, K., Simat, T. J., and Steinhart, H. 2008. Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) migrating from packaging material ‘disappears’ in food: reaction with food components. *Food Additives and Contaminants*. 25(7): 911-920
2004. Review of the toxicology, human exposure and safety assessment for bisphenol A diglycidylether (BADGE). *Food Additives and Contaminants*. 21(9): 905-919
- bisphenol A Sueiro, R. A., Suárez, S., Araujo, M., and Garrido, M. J. 2006. Study on mutagenic effects of diglycidyl ether (BADGE) and its derivatives in the *Escherichia coli* tryptophan reverse mutation assay. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 609(1): 11-16

- resins from deconstructed native softwood lignin. van de Pas, D. J., and Torr, K. M. 2017. Biobased epoxy  
.Biomacromolecules. 18(8): 2640-2648
- Wang, D., Zhao, H., Fei, X., Synder, S. A., Fang, M., and Liu, M. 2021. A comprehensive review on the analytical  
reactive pollutant: BADGE. Environment method, occurrence, transformation and toxicity of a  
.International. 155, 106701
- Xin, L., Lin, Y., Wang, A., Zhu, W., Liang, Y., Su, X., Hong, C., Wan, J. Wang, Y. and Tian, H. 2015. Cytogenetic  
evaluation for the genotoxicity of bisphenol-A in Chinese hamster ovary cells. Environmental Toxicology  
.and Pharmacology. 40(2): 524-529



Original Research

## Evaluation of the Migration of Bisphenol A Diglycidyl Ether From Nano Epoxy Lacquer and its Comparison in Food Simulants

Samira Siami Araghi, Seyed Mohammad Ali Ebrahimzadeh Mousavi\*, Ali Akbar Seifkordi , Reza Dinpanah

Department of Food Science and Technology, University of Tehran- Iran

### Abstract

Bisphenol A (BPA)-based epoxy resins are widely used in food contact materials such as metal can coatings. The adverse effects of bisphenol A on the consumer have led the food packaging industry to continually improve safety. In this study, epoxy coatings manufactured with nanoparticles are subjected to migration testing in order to identify bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) migration from the coatings. Migration of BADGE from epoxy/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite into ethanol 10% (v/v), ethanol 20% (v/v), ethanol 95% (v/v), and acetic acid 3% (w/v) food simulants was studied at conditions of contact filling (60 min at 60 and 121°C) and storage condition (10 days at 40 °C). High-performance liquid chromatography (HPLC) was developed to determine the level of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) that migrated from the nanocomposite to the food simulants. The results indicated the levels of BADGE migrating from epoxy/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite to the food simulants under the conditions of contact filling and storage did not exceed the specific migration limits.

**Keywords:** Epoxy, High Performance liquid Chromatography, migration, nanoparticles