مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (25) العدد (13)2003
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (25) No (13) 2003

دراسة التزنخ الاوكسيدي بطريقة التحليل الاستقطابي في كريمات التجميل

الدكتور مالك عقدة*
الدكتور شهيد مصطفى*
شاهيناز طرابلسية**

(قبل للنشر في 2003/1/8)

□ الملخّص □

تم دراسة التزنخ الاوكسيدي في كريمات التجميل بطريقة انتقائية، سهلة، لا تتأثر بلون المادة المدروسة وذات دقة وحساسية جيدتين هي طريقة التحليل الاستقطابي (المعايرة الأمبيرومترية) والتي تراوح فيها الانحراف المعياري النسبي بين (1.10 – 2.90) %، حيث قدرنا بواسطتها الرقم البيروكسيدي لـ 90 عينة من الكريمات على اختلاف أنواعها (كريمات منظفة حليبية – كريمات واقية شمسية – كريمات مغذية وكريمات الأساس) ما بين منتجات محلية ومستوردة، وقارنا النتائج التي حصلنا عليها باستخدام المعايرة اليودومترية الكلاسيكية بواسطة ثيوسلفات الصوديوم كمرجع ومطبوخ النشاء كمشعر والتي تراوح فيها الانحراف المعياري النسبي بين(2.90 – 5.50) %، وقد وجدنا أن متوسط رقم البيروكسيد للمنتجات المحلية كان أكبر منه في المنتجات المستوردة، وأن ما يعادل 8 % من المنتجات المحلية غير صالحة للاستعمال في حين أن 17.50 % من المنتجات المستوردة كانت كذلك أيضاً.

* أستاذ في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.
** طالبة ماجستير في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (25) العدد (13)2003
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (25) No (13) 2003

Study of Oxidative Rancidity by Polarizing Analysis in Cosmetic Creams

Dr. Malek Okdeh*
Dr. Shahid Mustafa*
Shahinaz Traboulsieh**

(Accepted 8/1/2003)

□ ABSTRACT □

A study of Oxidative Rancidity in Cosmetic Creams has been done, using polarizing analysis (A mperometric calibration) which is a selective and easy way not affected by the colour of the studied material, and of high accuracy and sensitivity.

The Relative Standard Deviation ranges between (1.10 - 2.90)%, through which we could estimate the Peroxide Values in 90 Samples of the various kinds of Creams: (Milk Cleansing Creams - Sunscreen Creams - Nutrient Creams - Foundation Creams) for the imported and locally produced Creams. We have compared among the results obtained by applying the classical Iodometric Calibration through Sodium Thiosulfate and Cooked Starch as an Indicator where the Relative Standard Deviation ranges between (2.90 - 5.50) %. We have found that the Average Peroxide Value in the local products was higher than in the imported products, and about 8 % of the local products were not fit for use, while 17.50 % of the imported products were not fit as well.

***Professor Chemistry Department, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia – Syria.**
****Master Student Chemistry Department, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia – Syria.**

مقدمة:

لقد أصبحت صناعة مواد التجميل منتشرة في الوقت الحالي في كل بلاد العالم وساعد على انتشارها زيادة الوعي الصحي عند الرجال والنساء على السواء، حيث أصبحت في كثير من البلدان مصدراً مهماً للاقتصاد الوطني إن استخدام مختلف مواد التجميل يتعلق بصورة خاصة في كل ما يتعلق بالوقاية والمحافظة على صحة الجسم وتزويده بالمغذيات بمساعدة عدة تركيبات مؤلفة من مواد طبيعية أو صناعية أو نباتية [1]. لا يحتاج إنتاج مواد التجميل رغم سهولته نسبياً إلى معدات ذات رأس مال ضخم ولكنه يحتاج إلى معرفة حقيقية بالعمليات الكيميائية الأساسية، والقيام بالتحاليل المخبرية للتأكد من ثباتها وصلاحيتها وتباين معرفة نسب المكونات التي تضر بصحة الجلد والبشرة [2] حيث وضعت الجمعية العلمية لمستحضرات التجميل والعطور ومواد التزيين (CTFA) ضوابط لهذه المكونات [3]. في حين أوضحت بعض الدراسات الموسعة أن لبعض مستحضرات التجميل آثار جانبية واضحة تظهر على شكل حالات مرضية تحسسية[11,3] وخاصة المستحضرات الواقية الشمسية [12] كما أن بعضها يستطيع الانتشار داخل أنسجة الجسم ويمتص ويطرح عبر الكليتين [7].

الهدف من الدراسة:

من المعروف بأن التزنخ هو الفساد الذي تتعرض له الزيوت والمواد الدسمة المختلفة مع مرور الزمن حيث يترافق بتغيير في الطعم والرائحة والقوام [4]. يصنف هذا التزنخ في الزيوت والمواد الدسمة إلى: التزنخ المائي (التزنخ التحللي) – التزنخ الأوكسيدي – والتزنخ التأكسدي بوجود الأنزيمات. يعدّ التزنخ الأوكسيدي من أخطر أنواع التزنخ ويعرف باسم الأكسدة التلقائية حيث يحدث في مثل هذا التزنخ أكسدة تلقائية للدُسم غير المشبعة بأكسجين الهواء، وهو تفاعل لا أنزيمي وذاتي [8,6]. ونظراً لوجود المواد الدسمة في مستحضرات التجميل، تكون هذه المواد سهلة التزنخ الأوكسيدي عند تعرضها لأشعة الشمس أو الضوء أو الهواء أو الرطوبة مما يؤدي إلى تشكل جذور حرة وبيروكسيدات وهيدروبيروكسيدات وغيرها من مركبات كيتونية وألدهيدية.... ... الخ والتي تحدث روائح غير مرغوبة وقد تؤدي أيضاً إلى نشوء سرطانات مختلفة حيث تعدّ الجذور الحرة والبيروكسيدات من أكثر العوامل المهيئة لنشوء السرطان [6,5].

يعبّر عن التزنخ الأوكسيدي برقم البيروكسيد الذي يعرّف حسب الطرق القياسية البريطانية بعدد الميلي مكافئات من البيروكسيد في 1 كغ من العينة [10]. ويعد المنتج التجميلي صالحاً للاستخدام إذا كان رقم البيروكسيد له لا يتجاوز 10 ميلي مكافئ غرامي/كغ (حسب المواصفة القياسية السورية رقم 1042).

يهدف هذا البحث إلى دراسة مواد التجميل المصنعة داخل القطر والمستوردة وتحديد الرقم البيروكسيدي لها باستخدام طريقة تحليلية بسيطة وفعّالة، لذا تمّ دراسة 90 عينة ما بين منتجات محلية ومستوردة لمختلف كريما ت الجلد: (الكريمات المنظفة الحليبية – الواقيات الشمسية – الكريمات المغذية وكريما ت الأساس)، قُدّر فيها الرقم البيروكسيدي بطريقة سهلة لا تتأثر بلون المادة التي نحددها وذات دقة وحساسية جيدتين هي طريقة التحليل الاستقطابي (المعايرة الامبيرومترية) وقارنا النتائج التي حصلنا عليها باستخدام طريقة المعايرة اليودومترية الكلاسيكية

بواسطة ثيوسلفات الصوديوم كمرجع ومطبوخ النشاء كمشعر حيث تُحدد نقطة نهاية المعايرة بملاحظة زوال اللون الأزرق لمطبوخ النشاء، إلا أنَّ تخليص اليود من مطبوخ النشاء ليتفاعل مع الثيوسلفات بطيء (وهذا مصدر الخطأ) إضافة إلى أن عملية إزالة الأصبغة الملونة قد تؤدي إلى ضياع قسم من المواد الدسمة وهذا مصدر للخطأ أيضاً لذلك فإن هذه الطريقة على بساطتها وسهولتها تعدّ قليلة الدقة والحساسية.

الأجهزة المستخدمة:

1 – جهاز التحليل الاستقطابي: Polarograph

استخدمنا في هذا البحث جهاز تحليلي استقطابي صنع شركة Tacussel الفرنسية نموذج Tipol مع راسم تيار نموذج EPL 1 يتميز بما يلي:

1ً– مفتاح لاختيار مجال حساسية تيار القياس:

(0.5, 2.5, 5, 12.5, 25, 50, 125, 250, 500, 1250) ميكرو أمبير.

2 ً – مفتاح لاختيار فيما إذا كان الكمون المطبق ثابتاً أم متغيراً.

3 ً – مفتاح لاختيار قيمة الكمون المطبق.

4 ً – مآخذ لوصل جهاز التحليل مع مقياس الكمون.

5ً – مآخذ لوصل الدارة التحليلية مع جهاز التحليل الاستقطابي.

6 ً – مفتاح لمعايرة الجهاز.

7 ً – مفتاح لاختيار قيمة التخميد.

8 ً – مفتاح لاختيار إشارة الكمون المطبق.

9 ً – مفتاح لاختيار تزايد التيار بالاتجاه المهبطي أو المصعدي.

جهاز التحليل الاستقطابي

1 – مفتاح لاختيار قيمة مجال حساسية تيار القياس.

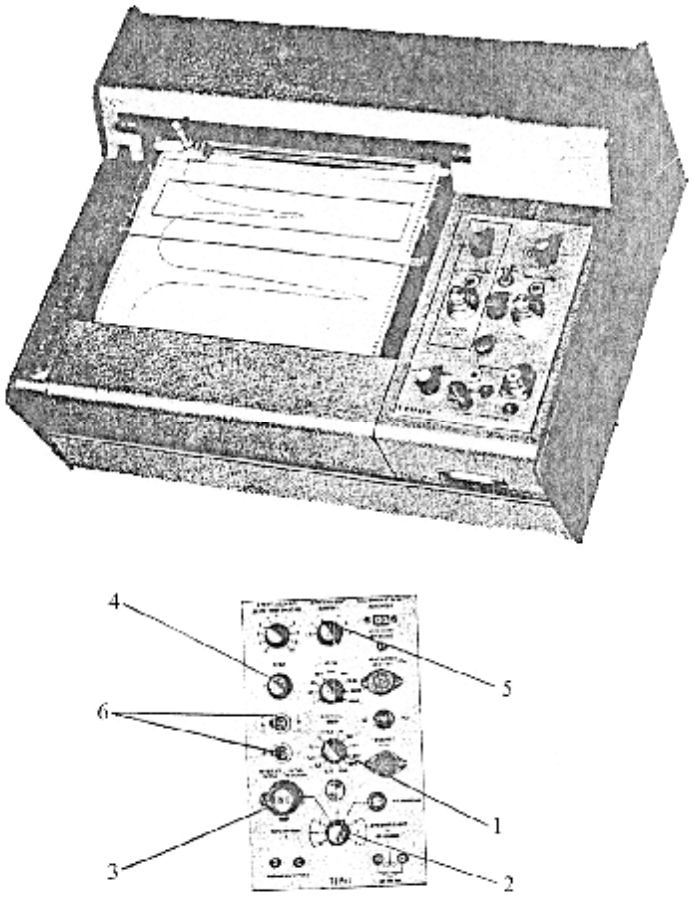
2 – مفتاح لاختيار ما إذا كان الكمون المطبق ثابتاً أم متغيراً.

3– مفتاح لاختيار قيمة الكمون المطبق.

4 – مفتاح لمعايرة الجهاز.

5 – مفتاح لاختيار قيمة التخميد.

6 – مفتاح لاختيار إشارة الكمون.



الشكل (1)

2 – وعاء التحليل (خلية تحليلية): Analysis Vessel

استخدمنا في هذا البحث وعاء تحليل خاص بالمعايرة الأمبيرومترية مزود بقميص يمر خلاله الماء الوارد من المنظم الحراري للتحكم بحرارة المحلول المدروس ويزوّد وعاء التحليل بغطاء له خمس فتحات: الأولى للمسرى الكاشف والثانية للمسرى المقارن (أو للجسر الملحي الذي يصل وعاء المسرى المقارن مع وعاء التحليل) والثالثة للمسرى المساعد والرابعة لإدخال الأنبوب الشعري الموصول مع السحاحة والذي يصب منه المحلول الكاشف والخامسة لانطلاق الأبخرة.

3 – المساري: استخدمنا في هذه الدراسة المساري التالية:

1ً – مسرى الكاشف Indicator Electrode: وهو مسرى من البلاتين ذو سطح صغير قياس 0.5 x 1 مم

2ً –مسرى مساعدِ Auxiliary Electrode: وهو مسرى من البلاتين قياس 1x1 سم.

3 – مسرى مقارن Reference Electrode: وهو مسرى من كلوريد الفضة نموذج C_{10} صنع شركة Tacussel.

4 – مقياس الكمون Potentiometer:

استخدمنا مقياس كمون رقمي من نوع Hanna نموذج HI8314.

5 – خلاطة مغناطيسية Magnetic Stirrer:

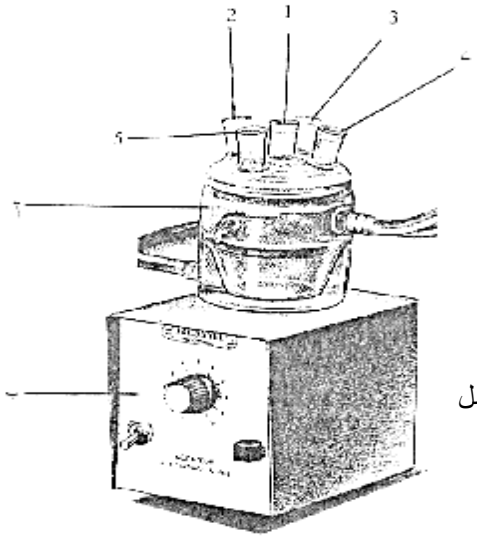
استخدمنا في هذه الدراسة خلاطة مغناطيسية ذات عشر سرعات ثابتة.

6 – المنظم الحراري Termostate:

ثبتنا درجة الحرارة أثناء القياسات عند الدرجة المطلوبة باستخدام منظم حراري مائي دوراني من صنع شركة Shimadzu نموذج TB-85 موصول إلى قميص يحيط بوعاء التحليل.

وقد تم تحديد الرقم البيروكسيدي للكريمات وفقاً للشروط المثلى التالية: [9]

- نسبة حمض الخل الثلجي إلى الكلوروفورم (2 :1).
- كمية يوديد البوتاسيوم المضافة (0.50 غرام).
- زمن التفاعل (2.50 دقيقة).
- درجة حرارة التفاعل (95° مئوية).
- وزن العينة (2.00 غرام).
- الكمون المطبق E = + 100 ميلي فولط.
- تركيز ثيوسلفات الصوديوم (0.02 M, 0.002 M).
- عدد المرات n=5.



الشكل (2)

آ – وعاء تحليل المعايرة الأمبيرومترية:

1 – فتحة السحاحة الخاصة بثيوسلفات الصوديوم.

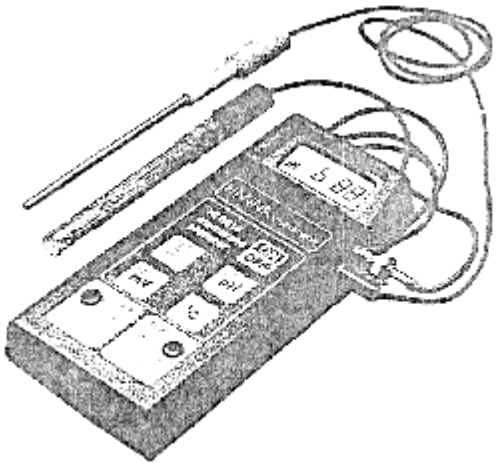
2 – فتحة المسرى المساعد.

3 – فتحة المسرى الكاشف.

4 – فتحة المسرى المقارن (أو فتحة الجسر الملحي الذي يصل وعاء المسرى المقارن مع وعاء التحليل)

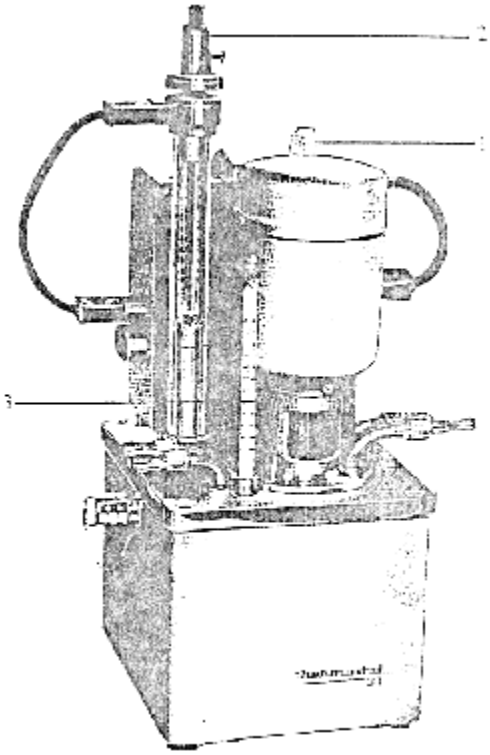
5 – فتحة لانطلاق الأبخرة.

ب – خلاطة مغناطيسية.



الشكل (3)

مقياس الكمون – PH



الشكل (4)

المنظم الحراري

1 – مفتاح التشغيل.

2 – مغناطيس للتحكم بدرجة الحرارة.

3 – ميزان حرارة.

طريقة العمل:

أ – طريقة المعايرة الأمبيرومترية:

نأخذ وزنة مناسبة من العينة ولتكن 2.00 غرام ونحلها بـ 15 مل من مزيج حمض الخل مع الكلوروفورم وننقلها إلى وعاء التحليل، ثم نغسل مرتين في كل مرة بـ 5 مل من المزيج المذكور ونضيفها إلى وعاء التحليل في الدرجة المناسبة من الحرارة ثم نضيف إليها الكمية المطلوبة من يوديد البوتاسيوم الصلب ونترك المزيج مدة زمنية محددة مع التحريك بمغناطيس دوار، ثم نضيف إليه 15 مل ماء مقطر وننتظر حتى تبخر الكلوروفورم (حتى انتهاء انطلاق الفقاعات)، ثم ندخل المسرى الكاشف والمسرى المساعد إلى وعاء التحليل، وكذلك نصل وعاء المسرى المقارن مع المحلول المدروس (في وعاء التحليل) بواسطة جسر ملحي، ثم نجري المعايرة بثيوسلفات الصوديوم عند كمون E = +100 ميلي فولط فنحصل على منحنيات المعايرة الأمبيرومترية لتحديد رقم البيروكسيد والذي نرمز له بـ (P)[9].

ب– طريقة المعايرة الكلاسيكية:

تم استخدام الكواشف والمحلات التالية:

- مزيج حمض الخل الثلجي والكلوروفورم بنسبة (2:3).
- محلول يوديد البوتاسيوم المشبع في ماء مقطر ومغلي حديثاً ومبرد (لطرد الأكسجين المنحل في الماء) ونتأكد من بقاء المحلول مشبعاً ببقاء بضع بلورات من يوديد البوتاسيوم في قعر الزجاجة.
- مطبوخ النشاء 1 % ويحضر بإذابة 1.00 غرام من النشاء في 100 مل من الماء المقطر المغلي.
- محلول ثيوسلفات الصوديوم 0.01N.

أما طريقة العمل والحسابات فقد تمت كما يلي:

استخدمنا الطريقة المعدلة لتحديد رقم البيروكسيد في الكريم [13] حيث تحلّ وزنة مناسبة من الكريم بـ 25 مل من حمض الخل الكلوروفورمي ثم يضاف 1.00 مل من محلول يوديد البوتاسيوم المشبع وتترك في مكان مظلم لمدة ثلاثين دقيقة بدرجة حرارة الغرفة، بعد ذلك يضاف 50 مل ماء مقطر ومطبوخ النشاء كمشعر وتعاير بمحلول عياري من ثيوسلفات الصوديوم. أما في المستحضرات الحاوية على أصبغة فتحلّ وزنة مناسبة من العينة بمزيج إيتانول 95% والكلوروفورم بنسبة (3 :1) ثم تعالج بمسحوق متعدد الأميد Poly amid وترشح، وتغسل البقايا بالمزيج نفسه بينما تعالج الرشاحة من جديد بمسحوق متعدد الأميد مرة أو مرتين للتأكد من إزالة الأصبغة الموجودة بشكل كامل، ثم تجرى المعايرة اليودومترية [14].

يحسب الرقم البيروكسيدي من العلاقة:

$$P= 1000 \times (A - B) \times N / L$$

حيث:

A: حجم محلول ثيوسلفات الصوديوم في تجربة العينة (مل).

B: حجم محلول ثيوسلفات الصوديوم المستهلك في تجربة الشاهد (مل)، حيث تجرى تجربة شاهدة بإتباع الخطوات السابقة ولكن بدون وجود عينة الكريم.

N: نظامية محلول ثيوسلفات الصوديوم (0.01 N).

L: وزن العينة مقدرة بـ (غرام).

أعطيت النتائج بعد حساب القيمة الوسيطية لها أي Average Mean $\overline{X}$

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n}$$

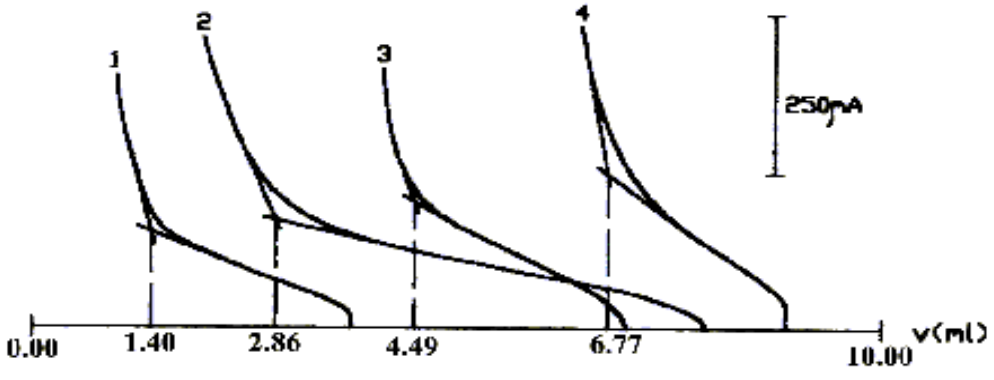
حيث n عدد التجارب (n = 5) لكل نتيجة معطاة

وحساب الانحراف المعياري (S Standar Deviation) من العلاقة:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - X_i)^2}{n - 1}}$$

وحساب الانحراف المعياري النسبي (RSD) Relative Standar Deviation من العلاقة:

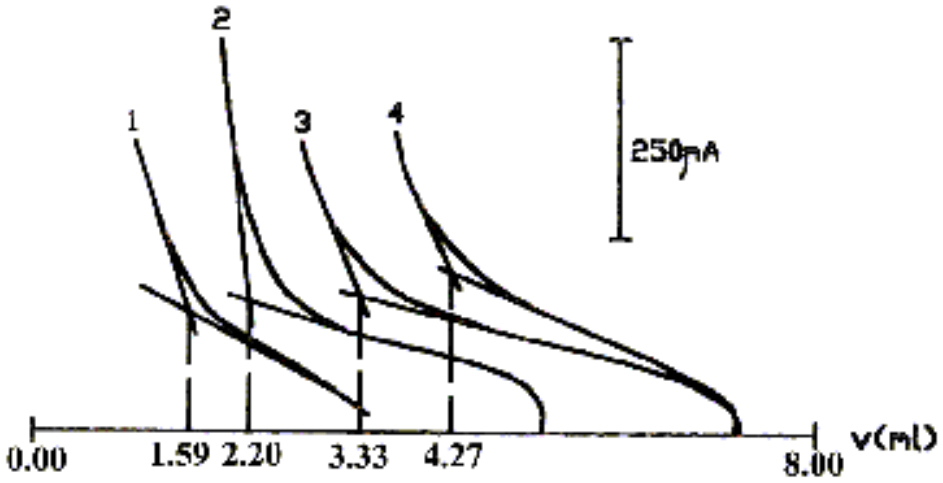
$$\%RSD = \frac{S}{\overline{X}} \times 100$$



الشكل (5)

منحنيات المعايرة الأمبيرومترية في تحديد الرقم البيروكسيدي لمنتجات محلية من الكريمات المدروسة في وسط من حمض الخل الثلجي والكلوروفورم بنسبة (1:2) بمحلول 0.002M من ثيوسلفات الصوديوم. (حجم المحلول المعاير 25 مل)

1- كريم أساس (Lo.)	3- كريم مغذي (N.F.)
2-كريم منظف حليبي (Mi.)	4- كريم واقي شمسي (Pr.)



الشكل (6)

منحنيات المعايرة الأمبيرومترية في تحديد الرقم البيروكسيدي لمنتجات مستوردة من الكريمات المدروسة في وسط من حمض الخل الثلجي والكلوروفورم بنسبة (1:2) بمحلول 0.002M من ثيوسلفات الصوديوم. (حجم المحلول المعاير 25 مل)

1- كريم واقي شمسي (F.A.L.)	3- كريم منظف حليبي (Go.)
2- كريم أساس (Bo.)	4- كريم مغذي (OL.)

الجدول رقم (1)

تحديد رقم البيروكسيد لعينات من الكريمات المنظفة الحليبية باستخدام المعايرة الأمبيرومترية

(E = + 100 ميلي فولط، V = 25 مل، n = 5)

نوع المنتج	اسم* المنتج	رقم البيروكسيد (p) ، meq / kg				الصلاحية
		معايرة أمبيرومترية		معايرة كلاسيكية		
		$\overline{X}$	% RSD	$\overline{X}$	% RSD	
منتجات محلية	Or.	0.86	2.90	0.82	5.12	صالح
	Co.	1.51	2.71	1.40	4.13	صالح
	Gl.	1.81	2.62	1.80	3.80	صالح
	He.	1.92	2.60	1.87	3.74	صالح
	Be.	2.12	2.60	2.07	3.70	صالح
	Mi.	2.86	2.47	2.86	3.61	صالح
	Ga.	4.22	2.00	4.26	3.52	صالح
	Mo.	5.20	1.92	5.21	3.50	صالح
	Mo.	7.04	1.73	7.08	3.44	صالح
	Ac.	13.72	1.40	13.78	3.30	غير
منتجات مستوردة	Le.	1.25	2.90	1.20	5.00	صالح
	Cor.	1.52	2.80	1.50	4.10	صالح
	Lo.	1.60	2.70	1.50	4.00	صالح
	Cl.	1.87	2.60	1.85	3.80	صالح
	Av.	1.88	2.60	1.85	3.80	صالح
	Do.	2.68	2.50	2.68	3.65	صالح
	Ni.Vi.	3.17	2.34	3.15	3.63	صالح
	Id.	3.28	2.30	3.24	3.60	صالح
	Di.	3.29	2.30	3.25	3.60	صالح
	Go.	3.33	2.30	3.28	3.60	صالح

الجدول رقم (2)

تحديد رقم البيروكسيد لعينات من الكريمات الواقية الشمسية باستخدام المعايرة الأمبيرومترية

(E = + 100 ميلي فولط، V = 25 مل، n = 5)

نـــــوع المنتج	اســـــم* المنتج	عامـــــل الحمايـــة SPF	رقم البيروكسيد (P)، meq / kg				الصلاحية
			معايرة أمبيرومترية		معايرة كلاسيكية		
			X ___	% RSD	X ___	% RSD	
منتجات محلية	Pr.	8	2.29	2.60	2.29	3.70	صالح
	Mo.	15	2.45	2.50	2.40	3.70	صالح
	All.	8	2.71	2.50	2.71	3.70	صالح
	He.	50	2.89	2.41	2.88	3.69	صالح
	Me.La.	8	2.90	2.40	2.88	3.69	صالح
	Mi.	8	2.97	2.40	2.96	3.68	صالح
	All.	30	3.03	2.37	3.02	3.68	صالح
	Iz.	45	3.06	2.33	3.04	3.65	صالح
	All.	19	3.07	2.33	3.05	3.65	صالح
	Mo.	25	3.13	2.32	3.13	3.64	صالح
	Co.	25	3.38	2.30	3.38	3.60	صالح
	Ga.	40	3.54	2.30	3.52	3.60	صالح
	Pr.	35	3.74	2.25	3.74	3.50	صالح
	Iz.	20	3.79	2.25	3.74	3.50	صالح
	Mo.	8	3.86	2.23	3.86	3.46	صالح
	Mo.	30	4.13	2.04	4.13	3.40	صالح
	All.	30	4.50	2.02	4.59	3.38	صالح
	All.	30	4.75	2.00	4.83	3.37	صالح
	Pr.	15	6.77	1.80	6.83	3.20	صالح
	Iz.	100	7.89	1.70	7.91	3.10	صالح
منتجات مستوردة	Na.	90	0.99	2.90	0.98	5.50	صالح
	Ph.Ma.	100	1.50	2.80	1.40	4.10	صالح
	F.A.L.	-	1.59	2.80	1.53	4.00	صالح
	De.	26	1.70	2.73	1.68	3.80	صالح
	Cl.	35	1.75	2.70	1.73	3.80	صالح
	An.	60	1.86	2.64	1.84	3.70	صالح
	Al.Ve.	4	2.04	2.60	2.03	3.70	صالح
	Av.	60	3.36	2.30	3.35	3.60	صالح
	Ro.	25	7.35	1.70	7.39	3.50	صالح
	F.A.L.	-	8.34	1.60	8.35	3.40	صالح

الجدول رقم (3)

تحديد رقم البيروكسيد لعينات من الكريمات المغذية باستخدام المعايرة الأمبيرومترية

(E = + 100 ميلي فولط، V = 25 مل، n = 5)

نـــــوع المنتج	اســـــم* المنتج	رقم البيروكسيد (p)، meq / kg				الصلاحية
		معايرة أمبيرومترية		معايرة كلاسيكية		
		X ـــــ	% RSD	X ـــــ	% RSD	
منتجات محـــلية	Ze.	2.84	2.49	2.83	3.80	صالح
	Ni.	2.95	2.40	2.94	3.70	صالح
	Gli.	3.24	2.31	3.23	3.51	صالح
	Zer.	3.26	2.31	3.23	3.51	صالح
	Mi.	3.29	2.30	3.24	3.50	صالح
	Ka.	3.70	2.25	3.69	3.42	صالح
	At.	3.73	2.25	3.73	3.42	صالح
	Ni.Fa.	4.23	2.00	4.23	3.20	صالح
	N.F.	4.49	1.95	4.49	3.11	صالح
	Rn.	4.90	1.90	4.92	3.06	صالح
منتجات مستوردة	Hy.Le.	0.98	2.90	0.98	5.05	صالح
	Po.	1.29	2.90	1.25	5.00	صالح
	Go.	1.52	2.82	1.48	4.10	صالح
	Co.El.	2.98	2.40	2.90	3.70	صالح
	Lo.	4.00	2.15	4.10	3.55	صالح
	Vi.	4.25	2.00	4.30	3.50	صالح
	Ol.	4.27	2.00	4.28	3.50	صالح
	Ni.Vi.	5.73	1.90	5.78	3.42	صالح
	Ola.	6.89	1.60	6.89	3.20	صالح
	Ac.	22.71	1.15	22.71	3.10	غير صالح

الجدول رقم (4)

تحديد رقم البيروكسيد لعينات من كريمات الأساس باستخدام المعايرة الأمبيرومترية

(E = + 100 ميلي فولط، V = 25 مل، n = 5)

نوع المنتج	اسم* المنتج	رقم البيروكسيد (p)، meq/ kg				الصلاحية
		معايرة أمبيرو مترية		معايرة كلاسيكية		
		X ——	% RSD	X ——	% RSD	
منتجات محلية	Lo.	1.40	2.70	1.35	4.00	صالح
	Jo.	2.42	2.51	2.35	3.72	صالح
	Fl.	2.44	2.50	2.40	3.71	صالح
	Zi.	3.41	2.42	3.40	3.60	صالح
	Or.	3.50	2.40	3.49	3.60	صالح
	Me.	4.40	2.00	4.40	3.51	صالح
	Ma.	5.02	1.93	5.03	3.50	صالح
	Re.	13.16	1.40	13.16	3.20	غير صالح
	Al.	14.41	1.30	14.41	3.17	غير صالح
	Mon.	16.52	1.20	16.53	3.10	غير صالح
منتجات مستوردة	Mi.Pa.	1.74	2.72	1.70	3.81	صالح
	Ya.	2.13	2.60	2.13	3.70	صالح
	Bo.	2.24	2.60	2.20	3.70	صالح
	Ma.Ro.	4.14	2.00	4.15	3.51	صالح
	Ar.	10.09	1.52	10.13	3.30	غير صالح
	Pa.	18.01	1.20	18.05	3.10	غير صالح
	Be.	19.28	1.20	19.30	3.10	غير صالح
	Cl.	19.79	1.20	19.80	3.00	غير صالح
	Fu.	27.63	1.11	27.65	2.90	غير صالح
	Co.Ro.	27.88	1.10	27.90	2.90	غير صالح

* في الجداول السابقة أخذنا الأسماء المختصرة للمنتجات المحلية والمستوردة المدروسة.

المناقشة والنتائج

1 – تحديد رقم البيروكسيد لعينات(منتجات) متنوعة من الكريمات المنظفة الحليبية:

درسنا 20عينة من الكريمات المنظفة الحليبية (10عينات محلية+10عينات مستوردة) وقد استخدمنا كميات من الكريم المنظف تساوي كل منها 2.00غرام لكل العينات كما استخدمنا تراكيز من محلول الكاشف (محلول مائي من ثيوسلفات الصوديوم) تساوي 0.002M للعينات ذات أرقام بيروكسيد حتى7.04 ميلي مكافئ غرامي/كغ و0.02M للعينات ذات أرقام بيروكسيد أكبر من 10.00 ميلي مكافئ غرامي / كغ. ووجدنا أن قيم رقم البيروكسيد في العينات المحلية تراوحت بين(0.86-7.04) ميلي مكافئ غرامي / كغ باستثناء عينة واحدة وصل فيها رقم البيروكسيد إلى 13.72 ميلي مكافئ غرامي / كغ وقد تراوح الانحراف المعياري النسبي (RSD) من± 2.90 % إلى ± 1.40 % بينما كان RSD أكبر لكل العينات باستخدام الطريقة الكلاسيكية في حين كانت قيم البيروكسيد أقل في العينات المستوردة فقد تراوحت بين (1.25 – 3.33) ميلي مكافئ غرامي / كغ وقد تراوح الانحراف المعياري النسبي من ± 2.90 % إلى ± 2.30 % بينما كان RSD أكبر لكل العينات باستخدام الطريقة الكلاسيكية، انظر الجدول رقم (1).

2 – تحديد رقم البيروكسيد لعينات (منتجات) متنوعة من الكريمات الواقية الشمسية:

درسنا 20 عينة من الكريمات الواقية الشمسية بعدة درجات حماية (8 ,15 ,19 ,20 ,25 ,30 (35 ,40 ,50 ,100، و10 عينات مستوردة بدرجات حماية مختلفة أيضاً (4 ,25 , 35 ,60 90 ,100) وقد استخدمنا كميات من الكريم الواقي تساوي كل منها 2.00 غرام وبتركيز للمحلول الكاشف 0.002M لكل العينات ووجدنا ما يلي:

1ً – لا علاقة لزيادة أو نقصان عامل الحماية في الواقي الشمسي بارتفاع أو انخفاض قيمة البيروكسيد.

2ً – نلاحظ ان 90 % من العينات المحلية تراوحت فيها أرقام البيروكسيد بين (2.29 –4.75) ميلي مكافئ غرامي / كغ و10 % من هذه العينات تراوحت فيها القيم بين (6.77 –7.89) ميلي مكافئ غرامي / كغ. وقد تراوح الانحراف المعياري النسبي من ± 2.60 % إلى ± 1.70 % بينما كان RSD أكبر لكل العينات باستخدام الطريقة الكلاسيكية بينما 80 % من العينات المستوردة تراوحت فيها أرقام البيروكسيد بين (0.99 – 3.36) ميلي مكافئ غرامي / كغ و20 % من هذه العينات تراوحت فيها القيم بين (7.35 – 8.34) ميلي مكافئ غرامي / كغ. وقد تراوح الانحراف المعياري النسبي من± 2.90 % إلى ± 1.60 % بينما كان RSD أكبر لكل العينات باستخدام الطريقة الكلاسيكية، انظر الجدول رقم (2).

3 – تحديد رقم البيروكسيد لعينات (منتجات) متنوعة من الكريمات المغذية:

درسنا 20 عينة من الكريمات المغذية [10 عينات محلية + 10 عينات مستوردة] وقد استخدمنا كميات من الكريم تساوي كل منها 2.00 غرام لكل العينات كما استخدمنا تراكيز من محلول الكاشف 0.002M للعينات ذات أرقام بيروكسيد حتى 6.89 ميلي مكافئ غرامي / كغ و0.02M للعينات ذات أرقام بيروكسيد أكبر من 10.00 ميلي مكافئ غرامي / كغ. وقد وجدنا أن قيم رقم البيروكسيد في العينات المحلية تراوحت بين (2.84 – 4.90) ميلي مكافئ غرامي / كغ وقد تراوح الانحراف المعياري النسبي من ± 2.49 % إلى ± 1.90 % بينما كان RSD أكبر لكل العينات باستخدام الطريقة الكلاسيكية، في حين تراوحت هذه القيم في العينات المستوردة بين (0.98 – 6.89) ميلي مكافئ

غرامي / كغ باستثناء عينة واحدة كانت قيمة بيروكسيدها مرتفعة وصلت إلى 22.71 ميلي مكافئ غرامي / كغ، وقد تراوح الانحراف المعياري النسبي من ± 2.90 % إلى ± 1.15% بينما كان RSD أكبر لكل العينات باستخدام الطريقة الكلاسيكية، انظر الجدول رقم (3).

4 – تحديد رقم البيروكسيد لعينات (منتجات) متنوعة من كريمات الأساس:

درسنا 20 عينة من كريمات الأساس [10 عينات محلية + 10 عينات مستوردة] وقد استخدمنا كميات من الكريم تساوي كل منها 2.00 غرام لكل العينات كما استخدمنا تراكيز من محلول الكاشف 0.002M للعينات ذات أرقام بيروكسيد حتى 5.02 ميلي مكافئ غرامي / كغ و0.02M للعينات ذات أرقام بيروكسيد أكبر من 10.00 ميلي مكافئ غرامي / كغ، ووجدنا أن 70 % من العينات المحلية تراوحت فيها أرقام البيروكسيد بين (1.40 – 5.02) ميلي مكافئ غرامي / كغ و30 % من هذه العينات تراوحت فيها القيم بين (13.16–16.25) ميلي مكافئ غرامي / كغ وقد تراوح الانحراف المعياري النسبي من ± 2.70 % إلى ± 1.20 % بينما كان RSD أكبر لكل العينات باستخدام الطريقة الكلاسيكية، في حين أن 60 % من العينات المستوردة كانت أرقام البيروكسيد لها مرتفعة جداً تراوحت بين (-27.88 10.09) ميلي مكافئ غرامي / كغ و40% من هذه العينات تراوحت فيها القيم بين (1.74-4.14) ميلي مكافئ غرامي / كغ، وقد تراوح الانحراف المعياري النسبي من ± 2.72 % إلى ± 1.10 % بينما كان RSD أكبر لكل العينات باستخدام الطريقة الكلاسيكية، انظر الجدول رقم (4).

<u>من المناقشة السابقة نخلص إلى ما يلي:</u>

1 – متوسط رقم البيروكسيد للعينات المحلية كان أكبر منه في العينات المستوردة حيث بلغت قيمته في الكريمات المنظفة الحليبية 3.06 ميلي مكافئ غرامي / كغ للعينات المحلية و2.39 ميلي مكافئ غرامي / كغ للعينات المستوردة، أما في الكريمات الواقية الشمسية فقد بلغت قيمته 3.74 ميلي مكافئ غرامي / كغ للعينات المحلية و3.05 ميلي مكافئ غرامي / كغ للعينات المستوردة وفي الكريمات المغذية كانت قيمته 3.66 ميلي مكافئ غرامي / كغ للعينات المحلية و3.55 ميلي مكافئ غرامي / كغ للعينات المستوردة. أخيراً في كريمات الأساس بلغت القيمة المتوسطة لرقم البيروكسيد 3.23 ميلي مكافئ غرامي / كغ للعينات المحلية و2.56 ميلي مكافئ غرامي / كغ للعينات المستوردة وذلك بغض النظر عن المنتجات التي كانت فيها أرقام البيروكسيد مرتفعة جداً (أكبر من 10.00 ميلي مكافئ غرامي / كغ).

2 – نلاحظ ان القيم الصغيرة للبيروكسيد (أقل من 4.00 ميلي مكافئ غرامي / كغ) كانت أقل عند استخدام الطريقة الكلاسيكية بسبب الضياع والأخطاء الأخرى الحاصلة أثناء عملية المعايرة في حين كانت هذه القيم أكبر في العينات ذات أرقام البيروكسيد الكبيرة وذلك لاستهلاك كمية فائضة من ثيوسلفات الصوديوم لتستطيع نزع اليود من معقداته مع النشاء.

3 – من أصل 50 عينة محلية نجد أن هناك 4 منتجات(أي ما يعادل 8 % من المنتجات المحلية) غير صالحة للاستعمال في حين أنه من أصل 40 عينة مستوردة نجد أن هناك 7 منتجات (أي ما يعادل 17.5 % من المنتجات المستوردة) غير صالحة للاستعمال.

4 – تُعزى الأرقام المرتفعة للبيروكسيد في بعض الكريمات المدروسة سابقاً بشكل أساسي إلى مدة التخزين وبالتالي عدم الدراية بمسببات التزنخ، كذلك سوء التصنيع والمواد الأولية المستخدمة في تصنيعها ذات أرقام البيروكسيد المرتفعة حيث يمكن أن يلجأ الكثيرون إلى تصنيع مستحضرات تجميل رديئة باستخدام مواد أولية غير مناسبة من حيث النقاوة والصلاحية وهذا يعني أن التزنخ هنا لا مفر منه وبذلك يمكن طرح مثل هذه المنتجات بأسعار منافسة في الأسواق محاولة لتعويض النقص في الجودة عن طريق المظهر الخارجي والشكل العام والدعاية.

5 – يجب الأخذ بعين الاعتبار أثناء استخدام المستحضرات السابقة عدم تعريضها لأشعة الشمس أو الضوء أو الهواء أو الرطوبة لأن جميعها عوامل تساهم في سرعة التزنخ الاوكسيدي.

6 – إن الطريقة الأمبيرومترية أسهل من حيث التطبيق وذات حساسية أعلى من الطريقة الكلاسيكية ويتضح ذلك باستخدامها عند تحليل مثل هذه العينات.

المراجع:

.....

[1]– الهاشمي، جعفر طه ؛ 1997 – *صناعة مواد التجميل المعتمدة على الأعشاب الطبيعية*، الجزء الثاني، الطبعة الأولى، دار الصفدي للنشر والتوزيع، دمشق.

[2]– الهاشمي، جعفر طه ؛ 1995 – *المرجع الأساسي في صناعة مواد التجميل*، الجزء الأول، الطبعة الأولى، دار الصفدي للنشر والتوزيع، دمشق.

[3]– سياج، حنين ؛ الجلاد، مأمون ؛ داود، صالح ؛ دياب، سهيل ؛ القادري، عبد الرحمن ؛ عوض، ليديا ؛ 1986 – *أمراض الجلد (لآندروز)*، *علم الجلد السريري*، الطبعة الأولى.

[4]– استيتيه، أحلام زكريا ؛ 1990 – *تخزين الأدوية وحفظها*، دار المستقبل للنشر والتوزيع، عمان، الأردن.

[5]– حيدر، محمد ؛ محيو، عادل ؛ كيالي، علي زياد ؛ 1983 – *الصناعات الغذائية*، منشورات جامعة حلب.

[6]– سفر، عادل أحمد ؛ سمينة، غياث مصباح ؛ 1993 – *المواد المضافة للأغذية*، منشورات جامعة دمشق

[7]– الخير، عبد الله ؛ 1998– *مدخل إلى علم التجميل (1)*، مجلد الجلد، العدد الثالث والعشرون، 81-92

[8]– لحام، جورج ؛ 1982 – *الصيدلانيات*، منشورات جامعة دمشق.

[9]– ديب، ثناء ؛ 1998 – *دراسة تحليلية لبعض مستحضرات التجميل*، رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة حلب.

[10]- The British Standard Methode Bs 684: 2.14 – 1990, Iso 3960 and Aocs cd 8 – 53.

[11]- OTTO H., MILLS J., KLIGMAN M.D. and ALBERT M., 1983 – External Factor Aggravating Acne dermatoligic clinics. Britsh Journal of Dermatology, Vol. 1, No.3, July.

[12] – ARANCIBIA A., BORIE G. and CORNWELL E., 1981 - Medranco pharmacokinetic study on the percutaneous absorption of P- amino benzoic acid from three sunscreen preparations. Farmaco ed. pr, No. 8, pp. 357 – 365.

[13] – JAN P., JIRI C., VERA P.and GUSTAN J., 1960 – Patravina Reska Technol. Vol. 4, part 2, PP.297 – 312.

[14] – JAN P. and HASHMIYA Z., 1966 – parfwem cosmetics. Vol. 47, PP. 229 – 232.