

## توسعه روش میکرو استخراج فاز جامد بر مبنای کامپوزیت نانو ZnO و نانوتیوب کربنی چند جداره برای استخراج و اندازه گیری برخی هیدرو کربن های چند حلقه ای آروماتیک در تنباکو

رضوان عسکری بدویی<sup>۱</sup>، مریم کاظمی پور<sup>۲\*</sup>، ندا محمدی<sup>۳</sup>، محمد مهدی پور<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران

۲- استاد، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران

۳- استادیار، مرکز تحقیقات داروهای گیاهی و سنتی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۴- دانش آموخته دکتری، معاونت غذا و دارو، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

\* نویسنده مسئول: [m.kazemipour@iauk.ac.ir](mailto:m.kazemipour@iauk.ac.ir)

دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۵/۱۱، پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۵/۲۰

### چکیده

با گسترش استفاده از مواد فسیلی، آلودگی مواد غذایی به هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs) به یک تهدید سلامتی در سراسر دنیا تبدیل شده به نحوی که بسیاری از مراجع نظارتی برای آنها حدود مجاز تعیین نموده اند. امروزه اندازه گیری این آلاینده ها در مواد غذایی یکی از زمینه های مهم تحقیقاتی به شمار می آید. در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیت ZnO /MWCNTs بر روی سیم استیل ساخته شد و به عنوان یک پوشش فیبر میکرو استخراج فاز جامد فضای فوقانی جدید (HS-SPME) برای استخراج مقادیر ناچیز آلاینده های زیست محیطی بررسی شد. مشخصات نانوکامپوزیت تهیه شده با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. پارامترهای موثر بر HS-SPME هیدروکربن ها (به عنوان مثال، دما، زمان استخراج، دما و زمان واجذب و غلظت نمک) با استفاده از روش یک متغیر در هر زمان، بررسی و بهینه سازی شدند. این پوشش برای اندازه گیری ۴ PAHs شامل نفتالن، فلورن، آنتراسن و فنانترن در نمونه آب قلیان به دست آمده از تنباکوه های مختلف مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده در این کار نشان می دهد که نانوکامپوزیت تهیه شده می تواند ماده پوششی امیدوار کننده ای برای کاربردهای آینده SPME و تکنیک های تهیه نمونه مربوطه باشد. این روش در محدوده غلظت ۱ تا ۲۰ میکروگرم بر لیتر برای ۴ PAHs مورد نظر خطی و انحراف استاندارد نسبی روش زیر ۹ درصد بوده و حداقل تعیین مقدار به طور کلی حدود ۰/۳ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

**واژه های کلیدی:** نانوذرات اکسید روی، نانولوله کربنی چند جداره، نانوکامپوزیت، روش میکرو استخراج فضای فوقانی، کروماتوگرافی گازی

### مقدمه

حتی انواع سرطان اشاره نمود. پس از قرار گرفتن انسان در معرض PAHها، به دلیل حلالیت بالای این مواد در چربی ها، به سرعت در طیف گسترده ای از بافت ها و چربی های بدن توزیع می شوند [۴-۷]. به دلیل اثرات این مواد بر سلامتی انسان، این ترکیبات به عنوان آلاینده های اولویت دار توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO) در نظر گرفته شده اند [۸]. PAHها اغلب در سطوح کم در نمونه های محیطی وجود دارند و اندازه گیری آنها باید از طریق روش های بسیار حساس

PAHها گروهی از ترکیبات آلی حاوی حلقه های بنزن هستند که به طور طبیعی یا توسط فعالیت های انسانی مرتبط با صنعتی شدن و شهرنشینی تولید می شوند [۱]. PAHها بعنوان مواد سمی آلاینده های محیطی در نظر گرفته شده اند که می توانند در گیاهان و جانوران تجمع یافته و بخشی از زنجیره غذایی انسان شوند [۲، ۳]. از اثرات مضر سلامتی انسان در معرض PAHها میتوان به مشکلات تنفسی، اثرات پوستی، مشکلات تولید مثل، رفتاری، سمیت عصبی و

## مواد و روش‌ها

مواد به کار رفته در این مطالعه عبارت بودند از: استات روی دو آبه، سدیم کلرید و سدیم هیدروکسید که از شرکت آلمانی مرک تهیه شدند. نفتالین، فولرن، فنانترن، انتراسن، استونیتریل و نانولوله کربنی چند دیواره که از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شد. دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق عبارت بودند از: آنالیزهای کروماتوگرافی گازی بر روی سیستم کروماتوگرافی گازی Agilent مدل 7890A (پالو آلتو، کالیفرنیا، ایالات متحده آمریکا) مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله (FID) و سیستم انژکتور تقسیم / بدون تقسیم انجام شد. با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نوع پیوندهای تشکیل‌دهنده ماده و مقدار خلوص آن با دقت زیادی تعیین می‌شود. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) با استفاده از دستگاه Bruker's VERTEX 70v FT-IR انجام شد. از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل EM3200 از KYKY (پکن، چین) برای ارزیابی مورفولوژی سطحی پوشش‌های الیاف نانوکامپوزیتی استفاده شد.

## تهیه نانو اکسید روی

به منظور تهیه نانوذرات اکسید روی ۱/۷۷ گرم سدیم هیدروکسید با ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانل در یک بالن ژوژه ریخته و برای مدت ۳۰ دقیقه به کمک همزن مغناطیسی به خوبی هم زده شد. سپس در بشر دیگر ۴/۰۲ گرم استات روی دو آبه و ۱۵۰ میلی‌لیتر آب به مدت نیم ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا استات روی به طور کامل در آب حل شود. سپس محلول استات روی به محلول اولیه سدیم هیدروکسید اضافه شد و به مدت ۲ ساعت مخلوط شد. پس از این مراحل رسوب سفید رنگ بدست آمده از کاغذ صافی عبور داده شد. رسوب به دست آمده داخل آون خشک شد

انجام شود. تعیین PAHها در زمینه‌های مختلف مانند ارزیابی کیفیت هوا، نظارت بر اثرات بهداشتی، نظارت بر محیط زیست و ایمنی مواد غذایی مهم است [۹]. بنابراین، انتخاب روش اندازه‌گیری، یک مرحله حیاتی برای ردیابی دقیق این مواد است. روش‌های معمول تهیه نمونه مانند استخراج مایع مایع (LLE) و استخراج فاز جامد (SPE) معمولاً در اندازه‌گیری ترکیبات آلی کمیاب استفاده می‌شوند. با این حال، این روش‌ها محدودیت‌هایی مانند زمان بر بودن، حساسیت کم، نیاز به مقدار زیادی حلال آلی و احتمال از بین رفتن آنالیت را دارند. کوچک‌سازی و خودکار کردن از نکات کلیدی در توسعه تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه است که شامل اصول شیمی سبز است [۱۰-۱۲]. میکرو استخراج فاز جامد (SPME) یک تکنیک آماده‌سازی نمونه بدون حلال، حساس و کارآمد برای ترکیبات مختلف در طیف وسیعی از ماتریس‌ها است. علاوه بر این، استفاده از این روش منجر به بهبود ارقام شایستگی روش تجزیه‌ای از جمله بازیابی، دقت و حد تشخیص (LOD) شده است [۱۳، ۱۴].

مواد غذایی می‌توانند در طی مراحل مختلف آماده‌سازی، مانند تیمارهای حرارتی، بو دادن، پخت و سرخ کردن به PAHها آلوده شوند. بنابراین، PAHها در انواع نمونه‌های غذایی از جمله چای، قهوه بوداده، میوه‌ها، سبزیجات، روغن‌ها، شیر، پنیر دودی و گوشت دودی ممکن است یافت شوند [۱۵].

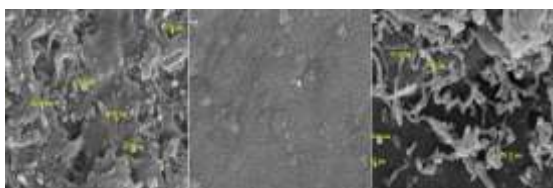
هدف از کار حاضر ساختن یک پوشش جدید SPME با استفاده از نانوکامپوزیت ZnO/MWCNTs میباشد تا برای استخراج PAHها در نمونه‌های آب قلیان تنباکو با طعم‌های مختلف (بعنوان یک نمونه طبیعی) به کار گرفته شود. برای بهبود عملکرد پوشش جدید برای استخراج PAHها از نمونه‌های آب قلیان تنباکو با استفاده از میکرو استخراج فاز جامد فضای فوقانی، شرایط مختلف بررسی شد.

## تهیه کامپوزیت نانو اکسید روی - نانو لوله کربنی

### بحث و نتیجه گیری

#### مشخصه یابی فیبر تهیه شده

برای بررسی خصوصیات سطح پوشش نانوکامپوزیت ZnO/MWCNTs از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل ۱ تصاویر SEM از نانوکامپوزیت نانو اکسید روی - نانولوله کربنی، نانوذرات اکسید روی و نانولوله های کربنی چند دیواره را بر روی فیبر استیل نشان می دهد.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: الف) نانو کامپوزیت ZnO/MWCNTs؛ ب) نانوذرات اکسید روی؛ ج) MWCNT روی سیم استیل

می توان مشاهده کرد که پوشش نانوکامپوزیت ZnO/MWCNTs از فضاهای متخلخل با اندازه ۲-۳ نانومتر تشکیل شده اند (شکل ۱ الف) در حالی که نانوذرات ZnO با تخلخل کم (نسبتاً صاف) روی سیم استیل تشکیل شدند (شکل ۱ ب). همانطور که در شکل ۱ ج مشاهده می شود، MWCNT ها به شکل لوله بر روی سیم استیل پراکنده شده اند. لازم به ذکر است که تخلخل بالا در پوشش نانوکامپوزیت باعث افزایش سطح جاذب و در نتیجه افزایش کارایی استخراج میشود.

برای بررسی پیوندهای موجود در نانوکامپوزیت در مقایسه با نانولوکربنی و نانوذرات اکسید روی از طیف سنجی تبدیل فوریه استفاده شد که نتایج در شکل ۲ خلاصه شده است.

از شکل ۲ الف می توان مشاهده کرد که نواری در عدد موج ۴۳۰ وجود دارد که به ارتعاش Zn-O

برای تهیه نانو کامپوزیت و بهینه کردن آن ابتدا ۰/۰۲ گرم اکسید روی با ۰/۱۵ گرم سدیم دو سولفات و ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه و ۹۰ میکرولیتر آنیلین با هم مخلوط شده و به مدت ۱۵ دقیقه داخل دستگاه التراسونیک قرار گرفت. این کار یکبار با نانولوله کربنی به جای اکسید روی، و بار دیگر با ۰/۰۱ گرم اکسید روی و ۰/۰۱ گرم نانولوله کربنی انجام شد. در نهایت محلول تهیه شده روی همزن قرار داده شد و با استفاده از دستگاه کولن متر به مدت ۱۵ دقیقه نانو کامپوزیت نانو اکسید روی نانو لوله کربنی روی فیبر استیل سمباده کشیده شده نشانده شد. سپس فیبر تهیه شده به مدت ۲ ساعت داخل آن قرار داده شد.

#### روش میکرو استخراج فاز جامد

میکرو استخراج فاز جامد فضای فوقانی (HS-SPME) با فیبر نانو کامپوزیتی نصب شده در یک ابزار SPME انجام شد. برای انجام عملیات استخراج ابتدا یک محلول 10ppb ساخته شد (نفثالین، فولرن، فنافترن، انتراسن در حلال استونیتریل). سپس ۱۰ میلی لیتر از محلول 10ppb با مقداری نمک در یک ویال ۱۰ میلی لیتری ریخته و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در مرحله بعد فیبر در فضای بالای محلول در دمای اتاق قرار گرفته تا عمل استخراج انجام شود. برای دستیابی به شرایط بهینه استخراج عوامل مختلف موثر شامل مقدار نمک بین ۱-۳ گرم، دما بین ۲۰-۸۰ درجه سانتی گراد و زمان بین ۱۰ تا ۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. پس از استخراج با شرایط بهینه فیبر به مدت ۵ دقیقه در محفظه تزریق دستگاه GC-FID با دمای ۲۸۰ درجه سانتیگراد جهت واجذبی آنالیتها قرار داده شد.

## بهینه سازی شرایط GC-SPME - HS-FID

تعیین شرایط بهینه برای تهیه نمونه برای توسعه روش تجزیه‌ای ضروری است. برای بدست آوردن حداکثر بازده استخراج فیبرهای پوشش داده شده با نانوکامپوزیت نانو اکسید روی- نانو لوله کربنی برای هیدروکربن‌های آروماتیک چندان حلقه ای، تأثیر چندین پارامتر از جمله قدرت یونی، دمای استخراج، و زمان استخراج مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت.

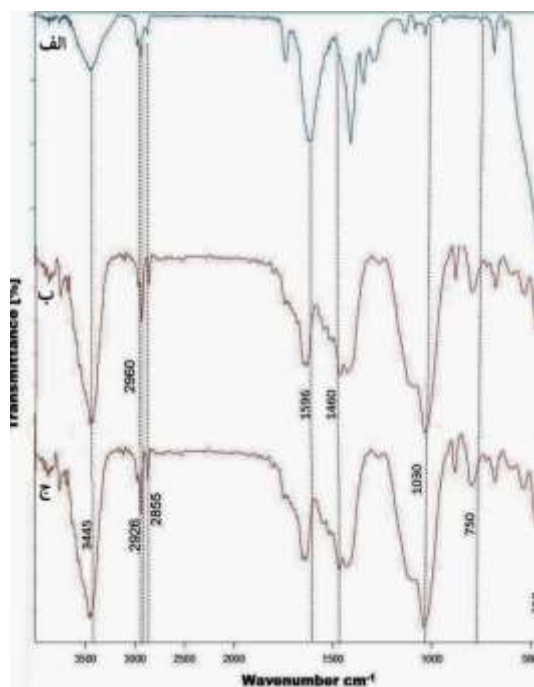
### تأثیر افزودن نمک

افزودن نمک باعث افزایش قدرت یونی محلول نمونه می شود و حلالیت آنالیت‌ها در محلول نمونه را کاهش می‌دهد. اضافه کردن نمک باعث می شود که آنالیت‌ها به راحتی از محلول نمونه به فاز فضای فوقانی عبور کنند به جز مواردی که شامل آنالیت‌های بسیار قطبی است. بدین منظور، برخی از محلول‌های هیدروکربن با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد سدیم کلرید از نظر وزنی تهیه و با روش پیشنهادی HS-SPME استخراج شدند. نتایج نشان داد که هنگامی که از سه گرم NaCl در ۱۰ میلی لیتر استفاده شد، بازده استخراج به حداکثر افزایش یافت.

### تأثیر دما بر استخراج

به منظور دستیابی به حداکثر بازده استخراج با استفاده از روش HS-SPME، اثر دما مورد بررسی قرار گرفت. بالا بردن دما باعث تسریع در انتقال آنالیت‌ها از محلول نمونه به فاز فضای فوقانی می شود. این در حالی است که جذب هیدروکربن‌ها به فیبر SPME یک فرآیند گرمازا است، و با افزایش دما ثابت توزیع آنالیت به فیبر کاهش می یابد. بنابراین، با توجه به این تمایز، تأثیر دما به عنوان یک پارامتر مهم باید بررسی شود. اثر دمای استخراج در محدوده ۲۵-۷۵ درجه سانتی گراد بررسی شد. مقدار آنالیز استخراج شده در

نسبت داده می شود. در شکل ۲ (ب)، نوار در عدد موج ۳۴۴۵ با ارتعاشات کرنش OH مرتبط است، که می تواند به حضور مولکول‌های آب جذب شده بر روی سطح ماده نسبت داده شود. نوار در عدد موج ۲۹۲۵ مربوط به C-H آلیفاتیک در ساختار MWCNT است. شکل ۱ (ج) طیف FTIR نانو کامپوزیت ZnO/MWCNTs را نشان می دهد. نوار در عدد موج ۳۴۴۸ حضور گروه OH را نشان می دهد. و نوار در عدد موج ۲۹۲۷-۲۸۵۴ به C-H آلیفاتیک در MWCNT نسبت داده میشود. در مطالعه انجام شده توسط Luu و همکاران [۱۶]، مشاهده شد که پیک معمولی ZnO موجود در عدد موج ۴۲۳ به دلیل ارتعاشات کششی Zn-O به پیک در عدد موج ۴۷۸ در کامپوزیت منتقل شده است.



شکل ۲. طیف FTIR (الف) نانوذرات اکسید روی؛ (ب) نانولوله کربنی چند دیواره؛ و (ج) نانوکامپوزیت ZnO/MWCNTs



5- Farajzadeh, M.A., M.R.A. Mogaddam, and B. Feriduni, Simultaneous synthesis of a deep eutectic solvent and its application in liquid-liquid microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples. *J RSC advances*, 2016. 6(53): p. 47990-47996.

6- Omarova, A., et al., A review on preparation methods and applications of metal-organic framework-based solid-phase microextraction coatings. *Microchemical Journal*, 2022. 175: p. 107147.

7- Saleh, A., et al., Ultrasound-assisted emulsification microextraction method based on applying low density organic solvents followed by gas chromatography analysis for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *J Journal of Chromatography A*, 2009. 1216(39): p. 6673-6679.

8- Ghiasvand, A., N. Heidari, and S. Abdolhosseini, Iron oxide/silica/polypyrrole nanocomposite sorbent for the comparison study of direct-immersion and headspace solid-phase microextraction of aldehyde biomarkers in human urine. *J Journal of pharmaceutical biomedical analysis*, 2018. 159: p. 37-44.

9- Rastkari, N., et al., Single-walled carbon nanotubes as solid-phase microextraction adsorbent for the determination of low-level concentrations of butyltin compounds in seawater. *J Analytica chimica acta*, 2010. 662(1): p. 90-96.

10- Huba, A.K., M.F. Mirabelli, and R. Zenobi, High-throughput screening of PAHs and polar trace contaminants in water matrices by direct solid-phase

تجزیه برخی از ترکیبات PAH برای اولین بار پیشنهاد گردید. بهینه سازی پارامترهای زمان و دمای استخراج و میزان قدرت یونی با استفاده از روش یک متغیر در یک زمان انجام شد. با توجه به نتایج به دست آمده، ماده نانوکامپوزیت چسبندگی قوی به سطوح استیل از خود نشان می دهد. همچنین می تواند دمای بالا را تحمل کند و برای مدت طولانی دوام بیاورد. علاوه بر این، این ماده دارای ساختار متخلخلی است که به آن اجازه می دهد تا به طور موثر PAH ها را با ظرفیت بالا استخراج کند. این ماده می تواند چندین بار برای استخراج PAH مورد استفاده مجدد قرار گیرد و نتایج به طور مداوم قابل تکرار هستند.

## References

1- Abbas, I., et al., Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. *J Environmental Chemistry Letters*, 2018. 16(2): p. 439-475.

2- Sun, Y., S. Wu, and G. Gong, Trends of research on polycyclic aromatic hydrocarbons in food: A 20-year perspective from 1997 to 2017. *J Trends in food science technology*, 2019. 83: p. 86-98.

3- Wang, L., et al., Halogenated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables: levels, dietary intakes, and health risk assessments. *J Science of the Total Environment*, 2018. 616: p. 288-295.

4- Cacho, J., V. Ferreira, and P. Fernandez, Microextraction by demixing for the determination of volatile compounds in aqueous solutions. *J Analytica chimica acta*, 1992. 264(2): p. 311-317.

microextraction coupled to a dielectric barrier discharge ionization source. *Analytica chimica acta*, 2018. 1030: p. 125-132.

11- Pereira, H.A., et al., Adsorptive behavior of multi-walled carbon nanotubes immobilized magnetic nanoparticles for removing selected pesticides from aqueous matrices. *Chemosphere*, 2023. 325: p. 138384.

12- Vasiljevic, T., V. Singh, and J. Pawliszyn, Miniaturized SPME tips directly coupled to mass spectrometry for targeted determination and untargeted profiling of small samples. *Talanta*, 2019. 199: p. 689-697.

13- Abdullah, T.A., et al., Functionalized multi-walled carbon nanotubes for oil spill cleanup from water. *Clean Technologies Environmental Policy*, 2022. 24(2): p. 519-541.

14- Jiang, L. and L. Gao, Fabrication and characterization of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced photocatalytic activity. *Materials Chemistry Physics*, 2005. 91(2-3): p. 313-316.

15- Khan, J., et al., ZnO/NiO coated multi-walled carbon nanotubes for textile dyes degradation. *Arabian journal of chemistry*, 2018. 11(6): p. 880-896.

16- Luu, T.V.H., et al., Immobilization of C/Ce-codoped ZnO nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes for enhancing their photocatalytic activity. *Journal of Dispersion Science Technology*, 2021. 42(9): p. 1311-1322.

## Development of solid phase micro-extraction method based on nano ZnO and multi-walled carbon nanotube composite for extraction and measurement of some polycyclic aromatic hydrocarbons in tobacco

Rezvan Askari Badoee<sup>1</sup>, Maryam Kazmipour<sup>\*2</sup>, Neda Mohammadi<sup>3</sup>, Mohammad Mehdipour<sup>4</sup>

1- PhD student, Department of Chemistry, Kerman branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

2- Professor, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

3- Assistant Professor, Herbal and Traditional Medicine Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

4- Deputy of Food and Drug, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

\* Corresponding author: m.kazemipour@iauk.ac.ir

Received: 1/8/2024, Accepted: 10/8/2024

### Abstract

With the expansion Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), the contamination of food with these pollutants has become a health threat all over the world in such a way that many regulatory authorities have set permissible limits for them. Today, the measurement of these pollutants in food is one of the important research fields. In this research, ZnO/MWCNTs nanocomposite coating was fabricated on stainless steel and investigated as a new upper space solid phase microextraction (HS-SPME) fiber coating for extracting small amounts of environmental pollutants. The characteristics of the prepared nanocomposite were evaluated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The parameters affecting the HS-SPME of hydrocarbons (for example, extraction temperature, extraction time, desorption temperature, desorption time, and salt concentration) were investigated and optimized using the method of one variable at a time.

The coating was used to measure 4 PAHs including naphthalene, fluorene, anthracene and phenanthrene in hookah water samples obtained from different tobaccos. The results show that the prepared nanocomposite can be a promising coating material for future applications of SPME and related sample preparation techniques. This method was linear in the concentration range of 1 to 20  $\mu\text{g/liter}$  for the 4 PAHs, and the RSD% of the method was less than 9%, and the LOQ were generally around 0.3  $\mu\text{g/liter}$ .

**Keywords:** Zinc oxide nanoparticles; Multi-walled carbon nanotube; Nanocomposite; Head space solid phase microextraction; Gas chromatography.