

## امکان‌سنجی کاربرد میدانی روش میکرواستخراج تک قطره در فضای فوقانی (HS-SDME) در نمونه‌برداری فرمالدئید در هوای محیط کار

سمیه دادخواه تهرانی<sup>۱</sup>، مسعود ریسمانچیان<sup>۲</sup>، زیبا نوروزی<sup>۱</sup>، حمیدرضا پورزمانی<sup>۳</sup>، فریبرز مؤمن بیک<sup>۴</sup>

### مقاله پژوهشی

### چکیده

**مقدمه:** فرمالدئید به علت استفاده گسترده در صنایع و مراکز پزشکی و سمیت آن، یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های هوا شناخته شده و بر همین اساس، نگرانی‌های زیادی در زمینه حساسیت و دقت روش آنالیز این ترکیب به وجود آمده است. مطالعه حاضر با هدف امکان‌سنجی کاربرد میدانی روش میکرواستخراج تک قطره در فضای فوقانی (HS-SDME یا Head space-Single drop microextraction)، در آماده‌سازی نمونه‌های حاوی فرمالدئید جهت آنالیز با گاز کروماتوگرافی (GC یا Gas chromatography) انجام شد.

**روش‌ها:** در این مطالعه تجربی که به صورت مقطعی انجام گرفت، نمونه‌های هوا طبق روش ۳۵۰۰-NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) از یک شرکت تولید کننده پشم سنگ جمع‌آوری گردید. نمونه‌های مورد بررسی یک بار با روش استاندارد ۳۵۰۰-NIOSH و بار دیگر با روش HS-SDME و GC مورد آنالیز قرار گرفت و در نهایت، مقادیر غلظت فرمالدئید محاسبه شده در دو روش با هم مقایسه شد.

**یافته‌ها:** بر اساس آزمون Paired t، میانگین غلظت فرمالدئید به روش HS-SDME (۱/۲۷ میکروگرم بر میلی‌لیتر) به طور معنی‌داری کمتر از مقادیر روش NIOSH (۲/۳۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر) به دست آمد ( $P < 0/001$ ). این مقادیر در روش HS-SDME در نمونه‌های با غلظت متوسط (۱-۳ میکروگرم بر میلی‌لیتر) و زیاد (۳-۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر) کمتر از مقادیر به دست آمده از روش NIOSH بود. در غلظت کم (۰/۱-۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر) نیز میانگین غلظت فرمالدئید در روش HS-SDME کمتر بود، اما اختلاف این مقادیر از لحاظ آماری در این محدوده غلظت معنی‌دار نبود ( $P = 0/420$ ).

**نتیجه‌گیری:** روش HS-SDME می‌تواند در استخراج نمونه‌های فرمالدئید با غلظت‌های کم کاربرد مؤثری داشته باشد، اما کارایی لازم را در غلظت‌های متوسط و زیاد نخواهد داشت.

**واژه‌های کلیدی:** فرمالدئید، نمونه‌های هوا، میکرواستخراج تک قطره در فضای فوقانی، National Institute for Occupational Safety and Health (US)، اسپکتروفتومتری

**ارجاع:** دادخواه تهرانی س، ریسمانچیان مسعود، نوروزی زیبا، پورزمانی حمیدرضا، مؤمن بیک فریبرز. امکان‌سنجی کاربرد میدانی روش میکرواستخراج تک قطره در فضای فوقانی (HS-SDME) در نمونه‌برداری فرمالدئید در هوای محیط کار. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۶؛ ۱۳ (۲): ۲۶۴-۲۵۹

دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۱۰/۲۰

پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۱۲/۲۶

### مقدمه

فرمالدئید نوعی ترکیب آلی و زبان‌آور است که در دمای اتاق به شکل گاز، قابل اشتعال، بی‌رنگ و دارای بوی تند قوی می‌باشد و به آسانی در آب حل می‌شود (۵-۱). فرمالدئید یک ماده شیمیایی صنعتی مهم به شمار می‌رود که بیش از ۶۰ سال است که در تولید رزین، چسب و لاستیک کاربرد دارد (۶). این ماده در پردازش نمونه‌های آناتومیک و پاتولوژیک، به عنوان یک عامل ضد میکروبی در محصولات آرایشی، یک آفت‌کش در کشاورزی و همچنین، در تولید پوشاک ضد چروک استفاده می‌شود (۷، ۶).

اغلب کارگران صنایع رزین و نساجی، عایق‌های پشم شیشه و پشم سنگ، پلاستیک و تولید مواد شیمیایی به عنوان نگهدارنده و ضد عفونی‌کننده، در معرض استنشاق فرمالدئید گازی و جذب پوستی فرمالدئید مایع قرار دارند (۸، ۲).

نوع دیگری از مواجهه، در متخصصان مراقبت‌های بهداشتی و متخصصان آزمایشگاه‌های پزشکی مشاهده می‌شود که به طور مداوم در تماس با نمونه‌های بیولوژیکی محافظت شده فرمالدئید هستند (۹، ۲).

بر اساس شواهد کافی در انسان‌ها و حیوانات، فرمالدئید نوعی سرطان‌زای انسانی است. شواهد کافی موجود در مطالعات اپیدمیولوژیک، حاکی از آن است که فرمالدئید علت سرطان نازوفارنژیال می‌باشد (۸). مواجهه شغلی و محیطی فرمالدئید، یک نگرانی برای سلامت عمومی به شمار می‌رود که در سطح جهان مورد توجه قرار گرفته است (۱۰، ۱).

به علت استفاده گسترده از فرمالدئید و سمیت آن، این ماده به عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های هوا شناخته شده و نگرانی‌های زیادی در زمینه حساسیت و دقت روش آنالیز این ترکیب به وجود آمده است (۱).

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، کمیته تحقیقات دانشجویی و گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

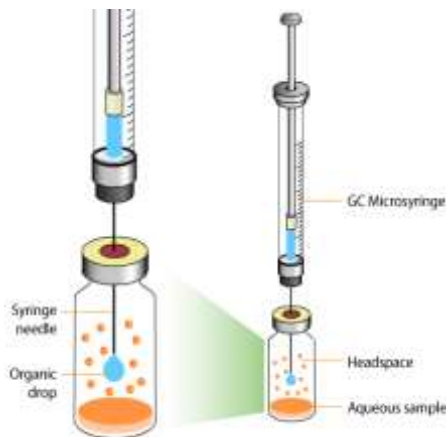
۲- استادیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۴- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

نویسنده مسؤول: مسعود ریسمانچیان

Email: rismanchian@hlth.mui.ac.ir



شکل ۱. نمای شماتیک روش HS-SDME  
(Head space-Single drop microextraction)

روش HS-SDME برخی از مشکلات میکرواستخراج فاز جامد (Solid phase microextraction یا SPME) مانند جابه‌جایی نمونه و تخریب فیبر را ندارد، سریع و ارزان و تا حدودی بدون حلال است و از تجهیزات بسیار ساده‌ای استفاده می‌کند (۲۰، ۱۸). مطالعات متعددی برای آنالیز بسیاری از ترکیبات از این روش استفاده کرده‌اند (۲۲-۲۰).

اکنون با توجه به استفاده گسترده فرمالدئید در صنایع و مراکز پزشکی، سمیت آن و نگرانی جهت کار با مواد سمی در روش آنالیز این ترکیب، مطالعه حاضر با هدف امکان‌سنجی کاربرد میدانی روش HS-SDME در آماده‌سازی نمونه‌های حاوی فرمالدئید جهت آنالیز با GC در مقایسه با روش NIOSH انجام شد.

با توجه به این که پشم سنگ از سرباره کوره بلند فرایند آهن‌سازی تولید می‌شود، یکی از شرکت‌های تولید کننده این محصول به عنوان محل اجرای طرح انتخاب گردید.

## روش‌ها

طرح این مطالعه بر اساس دستورالعمل اعتبارسنجی روش‌های نمونه‌برداری و آنالیز NIOSH تدوین شد (۲۳). بر این اساس، ۲۰ جفت نمونه تکراری برای ارزشیابی عملکرد یک روش در زمینه مورد نیاز بود. نمونه‌های دوتایی تهیه شده از هوای محیط کار، به محل آزمایشگاه منتقل شد و با روش NIOSH-۳۵۰۰ به عنوان روش استاندارد و HS-SDME آماده گردید و به ترتیب با دستگاه اسپکتروفتومتر و MS مورد آنالیز قرار گرفت.

برای انجام تحقیق از سدیم سولفیت (شرکت Analar، انگلیس)، اسید سولفوریک (Merck، آلمان) و هیدروکسید سدیم (Merck، آلمان) جهت استانداردسازی فرمالدئید استفاده شد. استانداردسازی فرمالدئید (Merck، آلمان) طبق روش NIOSH-۳۵۰۰ صورت گرفت. ابتدا محلول استوک فرمالدئید (۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) با رقیق نمودن ۲/۱۴ میلی‌لیتر محلول فرمالدئید ۳۷ درصد با ۱ لیتر آب دیونیزه تهیه و سپس محلول‌های کاربردی استاندارد

حساس‌ترین روش توصیه شده توسط مؤسسه ملی بهداشت و ایمنی شغلی (National Institute for Occupational Safety and Health) یا NIOSH برای تعیین فرمالدئید، روش استاندارد ۳۵۰۰ است که قادر به اندازه‌گیری سطوح سقفی به میزان ۰/۱ ppm می‌باشد (۱۱). در این روش، اسید کروموتروپیک ۱ درصد، اسید سولفوریک ۹۶ درصد، محلول فرمالین و آب مقطر استفاده می‌گردد (۱۲). فاسمخانی و همکاران از این روش جهت بررسی میزان مواجهه کارکنان در معرض فرمالدئید در بیمارستان‌های آموزشی تهران استفاده نمودند (۱۳). نقطه ضعف عمده این روش، استفاده از ماده‌ای بالقوه خطرناک و خورنده به نام اسید سولفوریک غلیظ می‌باشد که نیازمند گرم کردن محلول حاصل در یک حمام بخار است و باعث می‌شود استفاده از آن در آنالیزهای معمول کمتر جذاب باشد (۱۴).

به طور معمول، بیش از ۶۰ درصد کل زمان آنالیز صرف نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه می‌شود و کیفیت این مراحل تا حدود زیادی موفقیت آنالیز یک ماتریکس پیچیده را تعیین می‌کند. بنابراین، تلاش زیادی برای جستجوی استخراج‌های کارآمدتر جهت جایگزینی روش‌های مرسوم شده است (۱۵). انتخاب یک روش استخراج مناسب، نیازمند در نظر گرفتن محدوده‌ای از عوامل شامل راندمان استخراج، اشتراک زمانی نمونه، پیچیدگی تجهیزات و هزینه، توسعه روش، مقدار حلال آلی استفاده شده و محدوده کاربرد است (۱۶).

تکنیک‌های متداول آماده‌سازی نمونه مانند استخراج فاز مایع و فاز جامد، دستورالعمل‌های پیچیده و وقت‌گیری دارند و نیازمند مقادیر زیاد نمونه و حلال‌های آلی هستند. روند تحقیقات اخیر به سمت کوچک‌سازی اصل استخراج مایع-مایع و کاهش مقادیر حلال‌های آلی مورد استفاده رفته است. میکرواستخراج فاز مایع (Liquid phase microextraction یا LPME) نوعی روش آماده‌سازی نمونه می‌باشد که در آن فقط از چند میکرولیتر حلال برای تغلیظ آنالیت‌ها از نمونه‌های مختلف استفاده می‌گردد (۱۶).

میکرواستخراج تک قطره (Single drop microextraction یا SDME)، ساده‌ترین روش عملیاتی LPME است که بر اساس توزیع آنالیت‌ها بین یک میکروقطره حلال استخراج در نوک یک میکروسرنگ و یک فاز آبی می‌باشد (۱۷). سه حالت SDME شامل غوطه‌وری مستقیم (Direct immersion یا DI)، فضای فوقانی (Head space یا HS) و میکرواستخراج جریان با دبی ثابت (Constant flow microextraction یا CFME) برای کاربردهای آنالیزی مختلف توسعه یافته‌اند (۱۹-۱۶). در روش میکرواستخراج تک قطره در فضای فوقانی (HS-SDME)، استخراج آنالیت‌ها با استفاده از معلق شدن یک قطره میکرولیتری از حلال غیر آبی مناسب از نوک یک میکروسرنگ واقع شده در فضای فوقانی نمونه انجام می‌گیرد که دمای محلول نمونه برای زمان استخراج معین تنظیم می‌شود. در این حالت، آنالیت‌ها در میان سه فاز نمونه آبی، فضای فوقانی و قطره آلی توزیع می‌گردد (۱۷). شکل ۱ طرح شماتیک این روش را نشان می‌دهد.

پس از استخراج، میکروقطره به داخل سرنگ کشیده می‌شود و برای آنالیز به دستگاه‌هایی همچون کروماتوگرافی گازی (Gas Chromatography یا GC)، طیف‌سنج جرمی (Mass spectroscopy یا MS) و کروماتوگرافی مایع با راندمان بالا (High efficiency liquid chromatography یا HPLC) تزریق می‌گردد (۱۷).

۵۸۰ نانومتر در مقابل نمونه شاهد قرائت گردید و بر این اساس غلظت فرمالدئید در نمونه‌های مجهول مورد محاسبه قرار گرفت.

**روش HS-SDME** جهت آماده‌سازی و استخراج نمونه با این روش، ۵ میلی‌لیتر از محلول نمونه به یک ویال ۱۰ میلی‌لیتری منتقل شد. از آنجایی که فرمالدئید جهت آنالیز با GC نیازمند مشتق‌سازی است، به هر ویال ۰/۵ میلی‌لیتر محلول مشتق‌ساز پنتافلوروبنزیل هیدروکسیل آمین ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و ۰/۵ گرم نمک کلرید سدیم جهت بهبود حساسیت (۲۵) اضافه و به سرعت درب ویال با یک درپوش Polytetrafluoroethylene (PTFE) با سپتوم آلومینیومی محکم شد. آنالیت‌های قطبی برای کاهش قطبیت و یا افزایش حساسیت آشکارسازی، نیازمند مشتق‌سازی در آنالیز GC می‌باشند. در نتیجه مشتق‌سازی، پیک‌ها واضح‌تر می‌شوند و پیک‌های باطل کاهش می‌یابند (۲۶).

جهت تکمیل مراحل مشتق‌سازی، هر ویال به مدت ۶۰ دقیقه درون حمام آب گرم با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و سپس به مدت ۲ دقیقه درون ورتکس گذاشته شد و در نهایت، جهت سرد شدن، نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه قرار داده شد.

جهت استخراج، هر ویال روی Shaker با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت و با استفاده از یک میکروسنگ، ۲ میکرولیتر از حلال زایلین به صورت یک قطره حدود ۱ سانتی‌متر بالای نمونه در فضای فوقانی محلول نمونه به مدت ۱۵ دقیقه در دمای آزمایشگاه (۲۵-۲۰ درجه سانتی‌گراد) معلق شد. پس از طی زمان استخراج، قطره به داخل میکروسنگ کشیده شد و به دستگاه GC مجهز به دکتور MS تزریق گردید.

داده‌های به دست آمده در نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۰ (version 20, IBM Corporation, Armonk, NY) تجزیه و تحلیل شد.

### یافته‌ها

جهت بررسی امکان‌سنجی روش HS-SDME، پس از آنالیز نمونه‌ها، مقادیر غلظت فرمالدئید بر حسب میکروگرم فرمالدئید در واحد جرم مایع جاذب نمونه برداری گزارش شد. میانگین غلظت فرمالدئید به روش NIOSH،  $1/46 \pm 2/31$  میکروگرم بر میلی‌لیتر و به روش HS-SDME نیز  $0/80 \pm 1/27$  میکروگرم بر میلی‌لیتر بود. جهت مقایسه میانگین غلظت فرمالدئید در هر دو روش، از آزمون Paired t استفاده شد که  $P < 0/001$  به دست آمد. با توجه به مقدار P، میانگین غلظت فرمالدئید به روش NIOSH به طور معنی‌داری بیشتر از روش HS-SDME بود. نتایج ضریب همبستگی Pearson نشان داد که مقادیر حاصل از دو روش NIOSH و HS-SDME با هم رابطه خطی مستقیم داشتند ( $r = 0/616$ ,  $P = 0/005$ ). میانگین غلظت فرمالدئید در غلظت‌های مختلف در هر دو روش در جدول ۱ ارائه شده است.

فرمالدئید با رقیق نمودن میزان مناسبی از محلول استوک با سدیم بی‌سولفیت ۱ درصد (Merck، آلمان) آماده گردید.

جهت آماده‌سازی نمونه‌ها، اسید کروموتروپیک ۱ درصد (Merck، آلمان)، سدیم کلرید (Merck، آلمان)، پنتافلوروبنزیل هیدروکسیل آمین (Sigma، ژاپن) و زایلین (Merck، آلمان) مورد استفاده قرار گرفت.

برای قرائت جذب نمونه‌ها و تهیه منحنی جذب در طول موج، از دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی (مدل HACH، DR-5000، آمریکا) در طول موج ۵۸۰ نانومتر استفاده گردید. آنالیز GC نیز با استفاده از دستگاه GC (Agilent، آمریکا) مجهز به MS (مدل MS C ۵۹۷۵ و GC مدل A ۷۸۹۰) صورت گرفت.

**روش استاندارد NIOSH-۳۵۰۰** از آنجایی که روش NIOSH-۳۵۰۰ حساس‌ترین روش توصیه شده برای آنالیز فرمالدئید در نمونه‌های هوا محسوب می‌شود و اعتبارسنجی و تکرارپذیری آن مورد تأیید قرار گرفته است (۱۱)، اساس کار بر مبنای این روش قرار گرفت. در چندین پژوهش برای ارزیابی روش‌های جدید ارزیابی فرمالدئید، روش NIOSH-۳۵۰۰ به عنوان استاندارد و مبنای نظر گرفته شده است (۱، ۱۲، ۱۴، ۲۴).

محدوده غلظت فرمالدئید بر مبنای پیش‌آزمون انجام شده با لوله‌های گازباب مخصوص فرمالدئید تعیین گردید. سپس در هر ایستگاه کاری دارای یکی از غلظت‌های کم، متوسط و زیاد فرمالدئید، ۷ جفت نمونه طبق روش NIOSH-۳۵۰۰ جمع‌آوری شد. به ازای مجموعه نمونه‌برداری شده در هر غلظت، ۲ نمونه شاهد نیز تهیه گردید. نمونه‌برداری در هر ایستگاه به وسیله دو ایمپینجر محتوی ۲۰ میلی‌لیتر محلول سدیم بی‌سولفیت ۱ درصد متصل به یک پمپ نمونه‌برداری فردی با دبی ۱ لیتر در دقیقه از هوای محیطی انجام گرفت. یک نمونه از هر جفت با استفاده از روش NIOSH و نمونه دیگر با استفاده از روش HS-SDME استخراج و با GC آنالیز گردید و در نهایت، نتیجه دو روش با هم مقایسه شد.

پس از نمونه‌برداری، محتوای هر ایمپینجر جهت انتقال به آزمایشگاه درون ظروف پلی‌اتیلنی ریخته شد. در آزمایشگاه، محلول هر ایمپینجر به یک استوانه مدرج ۲۵ میلی‌لیتری خشک و تمیز انتقال یافت و ۴ میلی‌لیتر از این محلول درون یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری دارای درپوش شیشه‌ای ریخته شد. سپس ۰/۱ میلی‌لیتر محلول اسید کروموتروپیک ۱ درصد به بالن اضافه و محلول حاصل به آرامی مخلوط گردید و ۶ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ به آرامی به بالن اضافه و پس از گذاشتن درپوش بالن به آرامی مخلوط شد. هر محلول به مدت ۱۵ دقیقه در حمام آب گرم با دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و پس از سرد شدن در دمای آزمایشگاه جهت قرائت آماده گردید. پس از تنظیم دستگاه اسپکتروفتومتر طبق توصیه سازنده و برای شرایط مورد نظر و کالیبره نمودن آن با ۶ استاندارد کاربردی، نمونه درون کووت ریخته شد و جذب آن در طول موج

جدول ۱. میانگین غلظت فرمالدئید در غلظت‌های مختلف در هر دو روش

P	HS-SDME (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	NIOSH (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	محدوده غلظت (میکروگرم بر میلی‌لیتر)
	میانگین $\pm$ انحراف معیار	میانگین $\pm$ انحراف معیار	
۰/۴۲۰	۰/۵۵ $\pm$ ۰/۴۰	۰/۵۸ $\pm$ ۰/۳۹	۰/۱-۱ (کم)
۰/۰۰۸	۱/۲۹ $\pm$ ۰/۵۲	۲/۴۱ $\pm$ ۰/۵۸	۱-۳ (متوسط)
۰/۰۰۵	۱/۹۸ $\pm$ ۰/۷۸	۳/۹۳ $\pm$ ۰/۵۹	۳-۵ (زیاد)

NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health; HS-SDME: Head space-Single drop microextraction

۶ تری کلروفنیل هیدرازین انجام شده بود (۲۸).

روش HS-SDME برای تعیین آلاینده‌های محیطی با فرارپذیری‌های مختلف در نمونه‌های آب شیر (۲۹)، اسیدهای چرب کوتاه زنجیره در یک ماتریکس پیچیده (۳۰) و جیوه غیر آلی و متیل مرکوری در آب و ماهی (۳۱) استفاده گردیده است.

### نتیجه‌گیری

بررسی نتایج در غلظت‌های مختلف نشان داد که میانگین غلظت فرمالدئید در روش HS-SDME در هر سه محدوده غلظت، کمتر از مقادیر به دست آمده در روش NIOSH می‌باشد، اما در غلظت کم اختلاف معنی‌داری وجود نداشت.

بر این اساس، به نظر می‌رسد که روش HS-SDME در غلظت‌های کم، کاربرد مؤثری داشته است، اما در غلظت‌های متوسط و زیاد کارایی لازم را ندارد. در میکرواستخراج، بازده استخراج وابسته به ضریب جداسازی آنالیت بین نمونه و فاز پذیرنده است. از آن جایی که جداسازی به غلظت آنالیت بستگی ندارد، تعیین مقدار نمونه ممکن است از مقدار کامل ماده استخراج شده باشد (۳۲). بنابراین، کاربرد مؤثر در محدوده غلظت کم را می‌توان چنین توجیه نمود که این روش، توانایی استخراج میزان معینی فرمالدئید را در ماتریکس سدیم بی‌سولفیت دارد و شاید مقادیر اضافی فرمالدئید توسط این روش جداسازی نشود.

### تشکر و قدردانی

مطالعه حاضر برگرفته از طرح تحقیقاتی با شماره ۳۹۳۳۰۰ می‌باشد. بدین وسیله نویسندگان از معاونت پژوهش و فن‌آوری دانشگاه علوم پزشکی اصفهان به جهت حمایت از این طرح و همچنین، از کارکنان شرکت تاراگین که در انجام پژوهش حاضر همکاری نمودند، تشکر و قدردانی به عمل می‌آورند.

با توجه به نتایج آزمون Paired t، میانگین غلظت فرمالدئید با روش HS-SDME در نمونه‌های با غلظت متوسط و زیاد به طور معنی‌داری کمتر از مقادیر به دست آمده از روش NIOSH بود (به ترتیب  $P = 0/008$  و  $P = 0/005$ ). در غلظت کم نیز میانگین غلظت فرمالدئید در روش HS-SDME کمتر بود، اما اختلاف این مقادیر از لحاظ آماری در این محدوده غلظت معنی‌دار نبود ( $P = 0/420$ ).

### بحث

مطالعه حاضر با هدف امکان‌سنجی استفاده از روش HS-SDME به جای روش NIOSH-۳۵۰۰ انجام شد. طبق دستورالعمل NIOSH، ۲۰ نمونه تکراری در سه محدوده غلظت کم، متوسط و زیاد مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به مقدار  $P < 0/001$  در آزمون Paired t، میانگین غلظت فرمالدئید در روش HS-SDME به طور معنی‌داری کمتر از NIOSH می‌باشد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که دو روش با هم همخوانی ندارد و به طور کلی، روش HS-SDME در استخراج فرمالدئید در ماتریکس سدیم بی‌سولفیت ۱ درصد مؤثر نمی‌باشد. مشتق‌سازی برای کاربردهای شیمی تجزیه تعیین‌کننده است. همچنین، برای اطمینان از این که یک آنالیت به شکل تابع آنالیز تبدیل شود، به کار می‌رود. توانایی و سهولت تشخیص آنالیت، هدف دیگر مشتق‌سازی محسوب می‌شود. با این حال، مشتق‌سازی نیازمند شرایط ویژه‌ای می‌باشد که ممکن است برای فرایند استخراج نامطلوب باشد و اثرات منفی بالقوه‌ای روی استخراج داشته باشد (۲۷). از این رو، تکرار پژوهش حاضر با مشتق‌سازهای دیگر و بررسی اثر آن‌ها بر روی فرایند استخراج توصیه می‌گردد.

Stalikas و Fiamegos در پژوهش خود جهت ارزیابی آزمایشگاهی و آنالیز تئوری HS-SDME و مشتق‌سازی در قطره، از فرمالدئید به عنوان آنالیت مدل استفاده نمودند. در این کار، مشتق‌سازی در قطره آلی به وسیله ۲، ۴ و

### References

- Fagnani E, Melios CB, Pezza L, Pezza HR. Chromotropic acid-formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid. *Talanta* 2003; 60(1): 171-6.
- Zhang L, Steinmaus C, Eastmond DA, Xin XK, Smith MT. Formaldehyde exposure and leukemia: A new meta-analysis and potential mechanisms. *Mutat Res* 2009; 681(2-3): 150-68.
- Li Q, Sritharathikhun P, Motomizu S. Development of novel reagent for Hantzsch reaction for the determination of formaldehyde by spectrophotometry and fluorometry. *Anal Sci* 2007; 23(4): 413-7.
- Duhayon S, Hoet P, Van Maele-Fabry G, Lison D. Carcinogenic potential of formaldehyde in occupational settings: A critical assessment and possible impact on occupational exposure levels. *Int Arch Occup Environ Health* 2008; 81(6): 695-710.
- Hope CK, Griffiths DA, Prior DM. Finding an alternative to formalin for sterilization of extracted teeth for teaching purposes. *J Dent Educ* 2013; 77(1): 68-71.
- Coggon D, Harris EC, Poole J, Palmer KT. Extended follow-up of a cohort of British chemical workers exposed to formaldehyde. *J Natl Cancer Inst* 2003; 95(21): 1608-15.
- Neghab M, Soltanzadeh A, Choobineh A. Respiratory morbidity induced by occupational inhalation exposure to formaldehyde. *Ind Health* 2011; 49(1): 89-94.
- Cogliano VJ, Grosse Y, Baan RA, Straif K, Secretan MB, El Ghissassi F. Meeting report: summary of IARC monographs on formaldehyde, 2-butoxyethanol, and 1-tert-butoxy-2-propanol. *Environ Health Perspect* 2005; 113(9): 1205-8.
- Bosetti C, McLaughlin JK, Tarone RE, Pira E, La Vecchia C. Formaldehyde and cancer risk: A quantitative review of cohort studies through 2006. *Ann Oncol* 2008; 19(1): 29-43.
- Tang X, Bai Y, Duong A, Smith MT, Li L, Zhang L. Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects. *Environ Int* 2009; 35(8): 1210-24.
- National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). 4<sup>th</sup> ed. Washington, DC: US Department Health, Education, and Welfare; 1994.
- Dar A, Shafique U, Anwar J, Waheed uZ, Naseer A. A simple spot test quantification method to determine formaldehyde in

- aqueous samples. *J Saudi Chem Soc* 2016; 20: S352-S356.
13. Ghasemkhani M, Jahanpeyma F, Azam K. Formaldehyde exposure in some educational hospitals of Tehran. *Ind Health* 2005; 43(4): 703-7.
  14. Gasparini F, Weinert PL, Lima LS, Pezza L, Pezza HR. A simple and green analytical method for the determination of formaldehyde. *J Braz Chem Soc* 2008; 19(8): 1531-7.
  15. Hyotylainen T, Riekkola ML. Sorbent- and liquid-phase microextraction techniques and membrane-assisted extraction in combination with gas chromatographic analysis: A review. *Anal Chim Acta* 2008; 614(1): 27-37.
  16. Sarafraz-Yazdi A, Amiri A. Liquid-phase microextraction. *Trends Analyt Chem* 2010; 29(1): 1-14.
  17. Han D, Row KH. Trends in liquid-phase microextraction, and its application to environmental and biological samples. *Mikrochim Acta* 2012; 176(1-2): 1-22.
  18. Xu L, Basheer C, Lee HK. Developments in single-drop microextraction. *J Chromatogr A* 2007; 1152(1): 184-92.
  19. Dadfarnia S, Haji Shabani AM. Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals-a review. *Anal Chim Acta* 2010; 658(2): 107-19.
  20. Saraji M, Bakhshi M. Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography-mass spectrometric detection. *J Chromatogr A* 2005; 1098(1-2): 30-6.
  21. Vidal L, Psillakis E, Domini CE, Grane N, Marken F, Canals A. An ionic liquid as a solvent for headspace single drop microextraction of chlorobenzenes from water samples. *Anal Chim Acta* 2007; 584(1): 189-95.
  22. Przyjazny A, Kokosa JM. Analytical characteristics of the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water by headspace solvent microextraction. *J Chromatogr A* 2002; 977(2): 143-53.
  23. Kennedy ER, Fischbach TJ, Song R, Eller PM, Shulman SA. Development and evaluation of methods. In: Eller PM, Cassinelli ME, Editors. *NIOSH Manual of Analytical Methods*. Collingdale, PA: DIANE Publishing; 1994.
  24. Gigante AC, Gotardo MA, Tognolli JO, Pezza L, Pezza HR. Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in phosphoric acid medium assisted by microwave oven. *Microchem J* 2004; 77(1): 47-51.
  25. Cancho B, Ventura F, Galceran MT. Determination of aldehydes in drinking water using pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and solid-phase microextraction. *J Chromatogr A* 2002; 943(1): 1-13.
  26. Nuhu AA, Basheer C, Saad B. Liquid-phase and dispersive liquid-liquid microextraction techniques with derivatization: Recent applications in bioanalysis. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 2011; 879(17-18): 1180-8.
  27. Xu L, Basheer C, Lee HK. Chemical reactions in liquid-phase microextraction. *J Chromatogr A* 2009; 1216(4): 701-7.
  28. Fiamegos YC, Stalikas CD. Theoretical analysis and experimental evaluation of headspace in-drop derivatisation single-drop microextraction using aldehydes as model analytes. *Anal Chim Acta* 2007; 599(1): 76-83.
  29. Merib J, Dias AN, Simao V, Carasek E. Simultaneous Determination of Environmental Contaminants with Different Volatilities in Tap Water Samples Using a New Approach to Single-Drop Microextraction Procedure. *J Braz Chem Soc* 2015; 26(8): 1674-83.
  30. Chen Y, Li Y, Xiong Y, Fang C, Wang X. An effective pre-treatment method for the determination of short-chain fatty acids in a complex matrix by derivatization coupled with headspace single-drop microextraction. *J Chromatogr A* 2014; 1325: 49-55.
  31. Sarica DY, Türker AR. Speciation and Determination of Inorganic Mercury and Methylmercury by Headspace Single Drop Microextraction and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry in Water and Fish. *Clean (Weinh)* 2012; 40(5): 523-30.
  32. Stalikas CD, Fiamegos YC. Microextraction combined with derivatization. *Trends Analyt Chem* 2008; 27(6): 533-42.

## Feasibility Study of the Field Application of Headspace-Single Drop Microextraction in Formaldehyde Sampling of Workplace Air

Somayeh Dadkhah-Tehrani<sup>1</sup>, Masoud Rismanchian<sup>2</sup>, Ziba Norouzi<sup>1</sup>,  
Hamid Reza Pourzamani<sup>3</sup>, Fariborz Momenbeik<sup>4</sup>

### Original Article

#### Abstract

**Background:** Formaldehyde is considered as one of the most important air pollutants due to both its high toxicity, and the vast application in industries and medical centers. Many concerns have emerged, therefore, on the sensitivity and the accuracy of analysis methods for this compound. This study was carried out to evaluate the feasibility of the field application of headspace single-drop microextraction (HS-SDME) in preparation of formaldehyde-contained samples for gas chromatography analysis.

**Methods:** In this experimental and cross sectional study, air samples were collected from a rock wool manufacturing company using National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) 3500 method. The samples were analyzed once using the standard method of NIOSH 3500 and the other time using HS-SDME and gas chromatography. Finally, the values of formaldehyde concentration calculated in the two methods were compared.

**Findings:** Paired t-test indicated that formaldehyde average concentration in HS-SDME (1.27 µg/ml) was significantly lower than that in NIOSH method (2.31 µg/ml) ( $P < 0.001$ ). In moderate (1-3 µg/ml) and high (3-5 µg/ml) concentrations, the average formaldehyde concentration in HS-SDME was significantly lower than that in NIOSH method. In addition, in low concentrations (0.1-1 µg/ml), formaldehyde average concentration in HS-SDME was lower, but the difference between the values was not statistically significant ( $P = 0.420$ ).

**Conclusion:** According to the results, HS-SDME method is possible to be efficiently applicable in the extraction of formaldehyde samples with low concentrations. However, it would not be accurately feasible in moderate and high concentrations.

**Keywords:** Formaldehyde, Air samples, Headspace single-drop micro extraction (HS-SDME), National Institute for Occupational Safety and Health (US), Spectrophotometry

**Citation:** Dadkhah-Tehrani S, Rismanchian M, Norouzi Z, Pourzamani HR, Momenbeik F. **Feasibility Study of the Field Application of Headspace-Single Drop Microextraction in Formaldehyde Sampling of Workplace Air.** J Health Syst Res 2017; 13(2): 259-64.

1- MSc Student, Student Research Committee AND Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

2- Assistant Professor, Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

3- Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

4- Assistant Professor, Department of Chemistry, School of Chemistry, University of Isfahan, Isfahan, Iran

**Corresponding Author:** Masoud Rismanchian, Email: rismanchian@hlth.mui.ac.ir