

پایش بیولوژیک آهن سه ظرفیتی و روی در نمونه های ادرار با روش ریز استخراج بر پایه قطره آلی جامد شناور

مسعود ریسمانچیان^۱، میترا شهاب^۲، سارا کریمی زوردگانی^۱، حسینعلی رنگ کوی^۳

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: اهمیت نقش شیمی تجزیه در بهداشت حرفه ای و مباحث سم شناسی، بسیار برجسته و حیاتی می باشد. به این منظور، برخی روش های استخراج و آنالیز تعریف شده است. در تحقیق حاضر، به منظور استخراج مقادیر بسیار جزئی کاتیون های آهن سه ظرفیتی و روی در نمونه های ادرار، روش ریزاستخراج بر پایه قطره آلی جامد شناور انتخاب گردید. این روش، به دلیل عدم کاربرد قبلی آن جهت استخراج آهن و روی از نمونه های ادرار، مورد بررسی قرار گرفت.

روش ها: پژوهش حاضر از نوع مطالعات تجربی بوده و جهت استخراج آهن و روی از نمونه های ادرار انجام گرفت. تحقیق مذکور در چند مرحله شامل تهیه محلول های استاندارد، استخراج به روش ریزاستخراج بر پایه قطره آلی جامد شناور و در نهایت، آنالیز با دستگاه جذب اتمی انجام شد و شرایط بهینه استخراج، راندمان و تکرارپذیری نتایج مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: حجم بهینه لیگاند ۲ میلی لیتر و درصد انحراف معیار نسبی در آنالیز نمونه های اسپایک شده آهن و روی در ادرار (۰/۰۸ میکروگرم بر میلی لیتر) به ترتیب برابر با ۲/۶ و ۳/۴ درصد و راندمان برابر با ۹۷/۴ و ۹۶/۶ درصد بود. همچنین، پارامترهایی مانند حجم حلال و دمای استخراجی تأثیر بسزایی بر راندمان استخراج فلز آهن و روی با روش استخراج مورد نظر داشت.

نتیجه گیری: روش ریزاستخراج بر پایه قطره آلی جامد شناور، در تعیین مقادیر جزئی آهن و روی در نمونه های ادرار موفق بوده و کاهش حجم نمونه و زمان استخراج، کاهش مواجهه اپراتور با مواد سمی، از برجسته ترین مزایای این روش می باشد.

واژه های کلیدی: آهن، ریزاستخراج بر پایه قطره آلی جامد شناور، روی، پایش بیولوژیکی

ارجاع: ریسمانچیان مسعود، شهاب میترا، کریمی زوردگانی سارا، رنگ کوی حسینعلی. پایش بیولوژیک آهن سه ظرفیتی و روی در نمونه های ادرار با روش ریز استخراج بر پایه قطره آلی جامد شناور. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۶؛ ۱۳ (۳): ۳۸۸-۳۹۲

دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۷/۱۹

پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۱۰/۴

مقدمه

استفاده گسترده از فلزات در فعالیت های صنعتی منجر به افزایش مواجهه شغلی کارکنان با آن ها شده است (۱، ۲). برخی مطالعات نشان می دهد که کاتیون های فلزات روی، آلومینیم، آهن و مس می تواند در بروز بیماری های آلزایمر و پارکینسون مؤثر باشد (۳، ۱). نتایج مطالعه آمینیان و همکاران در مورد کارگران صنعت گالوانیزاسیون که در معرض دود، گرد و غبار و اکسید روی قرار داشتند، نشان داد که شیوع علائم تنفسی مانند تنگی نفس، سوزش گلو و بینی و بیماری انسدادی ریه در گروه آزمایش به طور قابل توجهی بیشتر از گروه شاهد بود (۴). میالزی، سرفه، خستگی و تب فلزی از علائم غالب استنشاق اکسید روی می باشد (۵). Bingham و همکاران افزایش خطر انسداد برونش ها را به علت مواجهه با اکسیدهای آهن در کارگران ریخته گری عنوان کردند (۶). مطالعات نشان می دهد که افزایش ذخیره آهن در بدن، ریسک ابتلا به سرطان را بالا می برد (۷). همچنین، قرار گرفتن در معرض نانو ذرات Fe_2O_3 از طریق

استنشاق با دوز کم در مدت زمانی طولانی می تواند منجر به استرس اکسیداتیو و آسیب به سلول های مغزی گردد (۸). روش آزمایشگاهی معمول برای آنالیز آهن در نمونه های بیولوژیکی از جمله استخوان، کبد، مو، خون و ادرار، روش طیفسنجی جذب اتمی می باشد (۹). روش های استخراج متعددی نیز به منظور بررسی فلزات سمی در نمونه های مختلف تعیین شده است که از جمله می توان به روش های میکرو استخراج با قطره تنها (Single drop microextraction یا SDME) (۱۱، ۱۰)، روش میکرو استخراج جریان پیوسته (Continues-flow microextraction)، روش میکرو استخراج فاز مایع با هالوفایر توخالی (Hollow fiber liquid-phase microextraction) یا (HF-LPM) (۸)، روش میکرو استخراج مایع- مایع پخششی (Dispersive liquid-liquid microextraction یا DLLME) (۱۲) و به تلاژی روش میکرو استخراج قطره آلی منجمد شناور (Solidified floating organic drop microextraction)

۱- استادیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، کمیته تحقیقات دانشجویی و گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

Email: s_karimi@hlth.mui.ac.ir

نویسنده مسؤول: سارا کریمی زوردگانی

$R^2 = 0.9778$) برای فلز آهن به دست آمد. Y و X به ترتیب، میزان جذب و غلظت می‌باشد.

نمونه‌های اسپایک شده در شرایط بهینه استخراج تعیین شده مورد بررسی قرار گرفته و میزان راندمان و تکرارپذیری نتایج به دست آمد که در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴. راندمان و تکرارپذیری نتایج

نمونه	RSD (درصد)	راندمان (درصد)
نمونه ادرار ۲۴ ساعته آهن	۲/۶	۹۷/۴
	۴/۵	۹۵/۵
	۴/۵	۹۵/۵
نمونه ادرار ۲۴ ساعته روی	۳/۴	۹۶/۶
	۴/۵	۹۵/۵
	۷/۸	۹۲/۲

* نتایج بر اساس ۳ بار تکرار به دست آمده است.

RSD: Relative standard deviation

بحث

مطالعات مختلفی کارامدی SFODME در استخراج فلزات نظیر کروم، سرب، منگنز و کادمیوم به اثبات رسانده است (۱۸-۲۰). در پژوهشی که خیاطان و حسن پور به منظور استخراج کاتیون‌های آهن و مس در نمونه‌های آب‌های محیطی و برخی از نمونه‌های مواد غذایی با استفاده از روش ساده و کارآمد فاز مایع میکرو استخراج و با استفاده از SFODME انجام دادند، از ۲-مرکاپتوپیریدین n اکسید به عنوان عامل کلیت و ۱-دودکانول به عنوان حلال استخراج استفاده شد. عوامل مؤثر بر شکل‌گیری کمپلکس لیگاند و فلزات مورد مطالعه و شرایط استخراج بهینه بررسی گردید. شرایط بهینه استخراج برای آهن به ترتیب ۲ میلی‌لیتر لیگاند ۲-مرکاپتوپیریدین n اکسید، ۱۰۰ میکرولیتر حلال استخراج ۱-دودکانول، دمای استخراج ۴۰ درجه سانتی‌گراد و زمان استخراج ۲۰ دقیقه، تحت شرایط pH برابر ۳ حاصل شد. موفقیت روش پیشنهادی را در استخراج فلزات مورد مطالعه نتیجه گرفتند (۲۱). نتایج حاصل از تحقیق خیاطان و حسن پور با نتایج حاصل از پژوهش حاضر در غالب شرایط بهینه به جز در مورد pH همخوانی مناسبی دارد و شاید علت تفاوت pH بهینه تفاوت نوع نمونه در دو تحقیق می‌باشد (۲۱). در مطالعه‌ای دیگر، استخراج کاتیون‌های فلز آهن با استفاده از روش SFODME در نمونه‌های آب مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت و روش پیشنهادی در ردیابی و تعیین غلظت کاتیون‌های آهن در نمونه‌های آب کارایی خوبی داشت (۲۲). شرایط بهینه استخراج کاتیون‌های روی در نمونه‌های آب با روش SFODME به ترتیب حجم PAN برابر ۲ میلی‌لیتر، حجم حلال استخراج ۱-دودکانول برابر ۹۰ میکرولیتر، زمان و دمای اولتراسونیک به ترتیب ۵ دقیقه و ۴۰ درجه سانتی‌گراد در pH = ۵ به دست آمد و در اغلب پارامترهای مؤثر بر استخراج روی در نمونه‌های آب، یافته‌ها با نتایج حاصل از مطالعه حاضر مطابقت داشت. ماتریس نمونه‌های ادرار نسبت به آب پیچیده‌تر از ماتریس نمونه‌های آب

می‌باشد، اما این پیچیدگی برای انجام روش SFODME مزاحمتی به وجود نمی‌آورد. انجام فیلتراسیون راه حل رفع این تفاوت قبل از انجام روش پیشنهادی می‌باشد (۲۳). PAN به عنوان یک عامل کلیت کننده برای جدا سازی و پیش تغلیظ کاتیون‌های فلزی استفاده می‌شود و در پژوهش حاضر کارایی بالایی در بازیافت کاتیون‌های آهن و روی نشان داد (۲۴). در مطالعه جاری، شناسایی مقادیر جزئی کاتیون‌های آهن و روی در نمونه‌های ادرار با استفاده از روش SFODME با دقت و صحت مناسبی انجام‌پذیر بود. همچنین، حجم بهینه لیگاند ۲ میلی‌لیتر به دست آمد و در این حجم بیشترین جذب کاتیون‌های آهن و روی مشاهده گردید. انتخاب حلال استخراج مناسب برای بهینه‌سازی شرایط استخراج بسیار مهم است. ۱-دودکانول دارای حلالیت کم در آب، فراریت پایین و دارا بودن نقطه ذوب نزدیک به دمای اتاق می‌باشد و به عنوان حلال استخراج در مطالعه حاضر انتخاب شده است (۲۵). افزایش حجم حلال استخراج باعث افزایش میزان جذب آنالیت می‌شود، پس از رسیدن به جذب حداکثر، افزایش حجم حلال استخراج تأثیر بر میزان جذب نخواهد داشت و ثابت می‌ماند. میزان مناسب حلال در مطالعه حاضر ۹۰ میکرولیتر می‌باشد و با افزایش حجم آن در میزان جذب کاتیون‌های آهن و روی، کاهش دیده شد. نتایج پژوهش حاضر نشان داد که زمان بهینه اولتراسونیک برای دستیابی به بیشترین راندمان ۲۰ دقیقه است و افزایش زمان بیش از این تأثیری در راندمان ندارد. همچنین، دمای مناسب اولتراسونیک، ۳۵ درجه سانتی‌گراد حاصل گردید و با افزایش دما میزان جذب کاتیون‌های آهن و روی کاهش و در نتیجه کارایی استخراج پایین می‌آید. مناسب‌ترین pH در پژوهش حاضر برابر ۵/۵ بود و با کاهش و افزایش میزان اعلام شده در کارایی استخراج کاهش مشاهده شد. احتمال دارد که نزدیک بودن دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد اولتراسونیک با دمای طبیعی ۳۷ درجه سانتی‌گراد بدن و همچنین، pH برابر ۵/۵ که با pH طبیعی ادرار به طور تقریبی یکسان می‌باشد، از دلایل موفق بودن نتایج روش پیشنهادی در دما و pH به دست آمده است.

نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده حاکی از این است که به دلیل کوچک بودن حجم نمونه، کوتاه بودن زمان آنالیز، عدم روبه‌رویی زیاد با حلال‌های سمی، ارزان بودن روش، راندمان و تکرارپذیری، روش پیشنهادی می‌تواند در ردیابی فلزات در نمونه‌های بیولوژیک پاسخگو باشد و از روش مذکور در پایش بیولوژیکی کارکنان روبه‌رو شده با فلزات سمی مفید می‌باشد. نویسندگان پیشنهاد می‌کنند که با توجه به محدود بودن استفاده از تکنیک نوین SFODME در آنالیز آنالیت‌های آلی و به خصوص فلزات سنگین سمی در انواع نمونه‌های بیولوژیک، انجام پژوهش‌های بیشتری در این خصوص صورت پذیرد.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر حاصل نتایج پایان‌نامه مصوب دانشگاه علوم پزشکی اصفهان به شماره ۳۹۴۹۳۹ می‌باشد. از کارشناسان آزمایشگاه شیمی و اپراتور دستگاه جذب اتمی جهت همکاری در خصوص آنالیز نمونه‌های مورد نظر تشکر می‌شود.

References

- Mehra R, Juneja M. Adverse health effects in workers exposed to trace/toxic metals at workplace. Indian J Biochem Biophys 2003; 40(2): 131-5.

2. Moazeni M, Ebrahimi A, Rafiei N, Pourzamani HR. Removal of arsenic (III) and chromium (VI) from aqueous solutions using nanoscale zerovalent iron (nZVI) Particles and determining adsorption isotherms. *J Health Syst Res* 2017; 13(1): 126-33. [In Persian].
3. Kozłowski H, Luczkowski M, Remelli M, Valensin D. Copper, zinc and iron in neurodegenerative diseases (Alzheimer's, Parkinson's and prion diseases). *Coord Chem Rev* 2012; 256(19): 2129-41.
4. Aminian O, Zeinodin H, Sadeghniaat-Haghighi K, Izadi N. Respiratory symptoms and pulmonary function tests among galvanized workers exposed to zinc oxide. *J Res Health Sci* 2015; 15(3): 159-62.
5. Fine JM, Gordon T, Chen LC, Kinney P, Falcone G, Beckett WS. Metal fume fever: characterization of clinical and plasma IL-6 responses in controlled human exposures to zinc oxide fume at and below the threshold limit value. *J Occup Environ Med* 1997; 39(8): 722-6.
6. Bingham E, Cohn B, Powell CH. *Patty's toxicology*. New York, NY: John Wiley and Sons, Inc; 2001.
7. Stevens RG, Jones DY, Micozzi MS, Taylor PR. Body iron stores and the risk of cancer. *N Engl J Med* 1988; 319(16): 1047-52.
8. Wang B, Feng W, Zhu M, Wang Y, Wang M, Gu Y, et al. Neurotoxicity of low-dose repeatedly intranasal instillation of nano- and submicron-sized ferric oxide particles in mice. *J Nanopart Res* 2009; 11(1): 41-53.
9. Lund RK, Skytte L, D'imporzano P, Orla TP, Sovso M, Lier BJ. On the distribution of trace element concentrations in multiple bone elements in 10 Danish medieval and post-medieval individuals. *Am J Phys Anthropol* 2017; 162(1): 90-102.
10. Kokosa JM. Recent trends in using single-drop microextraction and related techniques in green analytical methods. *Trends Analyt Chem* 2015; 71(Supplement C): 194-204.
11. Pena-Pereira F, Lavilla I, Bendicho C. Headspace single-drop microextraction with in situ stibine generation for the determination of antimony (III) and total antimony by electrothermal-atomic absorption spectrometry. *Mikrochim Acta* 2009; 164(1-2): 77-83.
12. Mohammadi SZ, Baghelani YM, Mansori F, Shamspur T, Afzali D. Dispersive liquid-liquid microextraction for the simultaneous separation of trace amounts of zinc and cadmium ions in water samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *Quim Nova* 2012; 35(1): 198-202.
13. Chang Q, Zhang J, Du X, Ma J, Li J. Ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for the determination of trace amounts of copper in water samples. *Front Environ Sci Eng* 2010; 4(2): 187-95.
14. Chen S, Zhu S, Lu D. Solidified floating organic drop microextraction for speciation of selenium and its distribution in selenium-rich tea leaves and tea infusion by electrothermal vapourisation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Food Chem* 2015; 169: 156-61.
15. Pakfard H, Amin MM, Hajizadeh Y, Pourzamani H. An investigation into benzene levels of air in one of the high traffic routes of Isfahan, Iran, by solid-phase microextraction method. *J Health Syst Res* 2017; 13(2): 170-4. [In Persian].
16. Zendehele R, Tayefe Rahimian R, Jafari Nodoushan R. The use of solid phase extraction method based on nano-zeolite y to measure the amounts of trace heavy metals cadmium (Cd²⁺) and CR (CR⁶⁺) from aqueous solutions. *J Health Syst Res* 2015; 11(2): 411-21. [In Persian].
17. Liang P, Liu G, Wang F, Wang W. Ultrasound-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction with solidification of floating organic droplet followed by high performance liquid chromatography for the determination of strobilurin fungicides in fruit juice samples. *J Chromatogr B* 2013; 926(Supplement C): 62-7.
18. Chamsaz M, Akhoundzadeh J, Arbab-Zavar MH. Preconcentration of lead using solidification of floating organic drop and its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J Adv Res* 2013; 4(4): 361-6.
19. Margui E, Queralt I, Hidalgo M. Determination of cadmium at ultratrace levels in environmental water samples by means of total reflection X-ray spectrometry after dispersive liquid-liquid microextraction. *J Anal At Spectrom* 2013; 28(2): 266-73.
20. Tajik S, Taher MA. New method for microextraction of ultra trace quantities of gold in real samples using ultrasound-assisted emulsification of solidified floating organic drops. *Mikrochim Acta* 2011; 173(1-2): 249-57.
21. Khayatian G, Hassanpoor S. Development of ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of iron and copper in water, food and rock samples. *Journal of the Iranian Chemical Society* 2013; 10(1): 113-21.
22. Rohani Moghadam M, Haji Shabani AM, Dadfarnia S. Simultaneous spectrophotometric determination of Fe(III) and Al(III) using orthogonal signal correction-partial least squares calibration method after solidified floating organic drop microextraction. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2015; 135: 929-34.
23. Zhao G, Song S, Wang C, Wu Q, Wang Z. Determination of triazine herbicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography using graphene-coated magnetic nanoparticles as adsorbent. *Anal Chim Acta* 2011; 708(1-2): 155-9.
24. Szabo L, Herman K, Mircescu NE, Falamas A, Leopold LF, Leopold N, et al. SERS and DFT investigation of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and its metal complexes with Al(III), Mn(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Pb(II). *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2012; 93: 266-73.
25. Vinas P, Campillo N, Andrich V. Recent achievements in solidified floating organic drop microextraction. *Trends Analyt Chem* 2015; 68(Supplement C): 48-77.

Biological Monitoring of Iron (III) and Zinc in Urine Samples Using Ultrasonic Solidified Floating Organic Drop Microextraction Technique

Masoud Rismanchian¹, Mitra Shabab², Sara Karimi Zeverdegani¹, Hossein Ali Rangkooy³

Original Article

Abstract

Background: The importance of analytical chemistry in occupational toxicology is vital; therefore, some methods of extraction and analysis have been defined for this purpose. In this research, solidified floating organic drop microextraction (SFODME) technique was selected and evaluated. This procedure was used for the first time to extraction trace amounts of iron and zinc cations in urine samples.

Methods: This experimental study was designed to extract iron and zinc from urine samples using SFODME technique. This study consisted of several stages including stock preparation for analysis, SFODME, and flame atomic absorption spectrometry. In addition, the optimum extraction conditions, efficiency, and repeatability of results were investigated.

Findings: Results showed that optimum ligand volume was 2 ml and under optimum conditions, the relative standard deviation in urine spiked samples of iron and zinc ions was 2.6% and 3.4%, respectively, and recovery was 97.4% and 96.6% for these two ions, respectively. Ligand volume, volume of solvent, and extraction temperature had a significant impact on the extraction of trace amount of iron and zinc from urine samples.

Conclusion: This research showed that SFODME technique has advantages in determination of trace amounts of iron and zinc in urine samples. Decrease in sample volume, extraction time, and exposure of the operator to toxic substances are the main advantages of this technique.

Keywords: Iron, Solidified floating organic drop microextraction, Zinc, Biological monitoring

Citation: Rismanchian M, Shabab M, Karimi Zeverdegani S, Rangkooy HA. **Biological Monitoring of Iron (III) and Zinc in Urine Samples Using Ultrasonic Solidified Floating Organic Drop Microextraction Technique.** J Health Syst Res 2017; 13(3): 388-92.

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

3- Assistant Professor, Department of Occupational Health, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

Corresponding Author: Sara Karimi-Zeverdegani, Email: s_karimi@hlth.mui.ac.ir