



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## سنجش هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در انواع کنسرو ماهی با استفاده از نانوتیوب کربنی چند جداره مغناطیسی شده و با روش استخراج فاز جامد

غلامعلی شریفی عرب<sup>۱</sup>، محمد احمدی<sup>۱\*</sup>، نبی شریعتی فر<sup>۲</sup>، پیمان آریایی<sup>۳</sup>

- ۱- گروه بهداشت مواد غذایی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، مازندران، ایران
- ۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
- ۳- گروه علوم و صنایع غذایی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، مازندران، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

**زمینه و هدف:** هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای (PAHs) از ترکیبات با احتمال سرطان زایی و جهش‌زایی بالایی هستند. هدف از این مطالعه بررسی میزان ۱۶ مورد از این ترکیبات در انواع مختلف کنسروهای ماهی است.

**روش بررسی:** در این پژوهش ابتدا کربن نانوتیوب چند جداره با روش استخراج فاز جامد، مغناطیسی گردید و سپس کامپوزیت سنتز شده جهت استخراج ترکیبات از ماتریکس نمونه‌های کنسرو ماهی مورد استفاده قرار گرفت. در آخر غلظت هر کدام از این ترکیبات از طریق دستگاه کروماتوگرافی گازی/اسپکترومتر جرمی (GC/MS) اندازه‌گیری شد.

**یافته‌ها:** نتایج این پژوهش نشان داد که بالاترین میزان میانگین کل و ۴ هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای به ترتیب مقدار  $20/22 \pm 5/29 \mu\text{g/kg}$  و  $6/07 \pm 1/41 \mu\text{g/kg}$  بوده است. همچنین بالاترین میزان میانگین بنزو پیرن (BaP) یافت شده در تمام نمونه‌ها میزان  $1/34 \pm 0/41 \mu\text{g/kg}$  بوده است که از استانداردهای موجود پایین‌تر بوده است (استاندارد اتحادیه اروپا برای بنزو پیرن در ماهی میزان  $2 \mu\text{g/kg}$  است). میزان این ترکیبات در انواع تن‌های ماهی به این صورت بود: تن ماهی در روغن زیتون < تن ماهی با شوید < تن ماهی ساده < تن ماهی در آب نمک و در آخر میزان این ترکیبات در برند A از سایر برندها بیشتر بوده است.

**نتیجه‌گیری:** بر اساس یافته‌های این پژوهش و به دلیل پایین‌تر بودن میانگین کل هر کدام از این ترکیبات نسبت به استانداردهای موجود در انواع مختلف کنسرو ماهی می‌توان بیان نمود که خطری از این بابت مصرف کننده‌ها را تهدید نمی‌کند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۱۵  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۶  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۱۰  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۳/۲۹

**واژگان کلیدی:** کنسرو ماهی، بنزو [a] پیرن، هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای، استخراج فاز جامد مغناطیسی، کروماتوگرافی گازی/طیف سنجی جرمی

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
drahmady@iausk.ac.ir

Please cite this article as: Sharifiarab Gh, Ahmadi M, Shariatifar N, Ariaii P. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in canned fish using multi-walled magnetized carbon nanotube and solid phase extraction method. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;16(1):53-68.

## مقدمه

آن می‌شود، در نظر گرفت (۷، ۸). مواجهه انسان از طریق استنشاق ذرات موجود در هوا و نوشیدن آب نیز صورت می‌گیرد، اما اغلب از طریق مصرف مواد غذایی است. در افراد غیرسیگاری و افرادی که مواجهه شغلی با هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای ندارند، رژیم غذایی مهمترین مسیر دریافت هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای است و تا ۸۰ درصد از کل هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای دریافتی بدن را شامل می‌شود. غذاهای خام معمولاً حاوی سطح بالایی از هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای نیستند (۹-۱۲).

در طول تاریخ همواره ماهی به عنوان یک منبع خوراکی برای انسان اهمیت داشته است؛ اهمیت پروتئین ماهی چه بدست آمده از راه ماهیگیری در دریاها یا پرورش ماهی روز به روز در میان ملتها بیشتر می‌شود. روی هم رفته نزدیک به یک-ششم پروتئین مصرفی در جهان از راه ماهی گرفته می‌شود (۱۳-۱۵). در سال ۲۰۱۶ میلادی، ۱۷۱ میلیون تن ماهی به ارزش تخمینی ۳۶۲ میلیارد دلار صید شده که ۴۷ درصد از آن ماهی پرورشی بوده است. سرانه مصرف ماهی در جهان در دهه‌های اخیر سیر صعودی داشته و از ۹ کیلوگرم در سال ۱۹۶۱ به ۲۰/۲ کیلوگرم در سال ۲۰۱۵ رسیده است. رشد این شاخص، به طور متوسط، ۱/۵ درصد در سال بوده است (۱۶، ۱۷). ماهی منبع خوبی از چربی مفید، پروتئین، کلسیم، آهن، منگنز و فسفر است که بر حسب نوع ماهی میزان آنها متفاوت است. ماهی‌ها به روش‌های گوناگونی برای خوراک آماده می‌شوند. ماهی می‌تواند به صورت خام مصرف شود (مانند سوشی)؛ یا می‌تواند مزه آن با روش‌هایی مانند خواباندن تغییر کند (مانند سویچه) یا روش ترشی انداختن یا دودی کردن (مانند ماهی آزاد دودی) روی آن دگرگونی ایجاد کند یا می‌توان آن را به روش‌های تنوری کردن، سرخ کردن (مانند چیپس و ماهی)، کباب کردن شبکه‌ای، تنگاب پزی یا بخار پز کردن کاملاً پخت (۱۵، ۱۸، ۱۹). در مناطقی که ماهی

هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای دسته‌ای از ترکیبات سرطانزای شناخته شده و مسلم هستند که به عنوان یکی از شایع‌ترین آلاینده‌های محیط زیست مطرح هستند. هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای توسط احتراق ناقص مواد آلی تشکیل می‌شوند. این ترکیبات از سوختن ناقص زغال سنگ، روغن، گاز، چوب، زباله، سوخت‌های موتور و سایر ترکیبات آلی مانند تنباکو و غذا ایجاد می‌شوند (۱-۳). هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای یک گروه از حدود ۱۰۰۰۰ ترکیبات هستند که تعداد کمی از آنها در مقدار قابل توجهی در محیط زیست و مواد غذایی رخ می‌دهند. که از نظر بهداشت مواد غذایی ۱۶ ترکیب دارای ارجحیت هستند شامل {اینندو پایرن (Indeno [1,2,3-cd] pyrene (IcdP))، بنزو (بی) فلورانتن (benzo(b)fluoranthene (BbF))، بنزو پیرن (benzo (a) pyrene (BaP))، بنزو (کی) فلورانتن (benzo (k) fluoranthene (BkF))، کریسن (chrysene (Chr))، آسنتفن (acenaphthene (Ace))، نفتالن (naphthalene (Nap))، پیرن (pyrene (Py))، فنانترن (phenanthrene (Ph))، فلورانتن (fluoranthene (Fla))، بنزو آنتراسن (benzo (a) anthracene (BaA))، فلورن (fluorene (Fle))، آنتراسن (anthracene (An))، بنزو (جی، اچ، ای) پیرلن (benzo [g,h,i] perylene))، آسنتالتن (Acy))، آسنتالتن (acenaphthylene (Acy))، دینزو آنتراسن (dibenzo [a,h] anthracene (DahA))} که به طور روشن خاصیت موتاژنیک و کارسینوژنیک آن توسط کمیته علمی غذا تایید شده است (۴-۶). مطابق این کمیته بنزوپیرن را می‌توان به عنوان نشانه‌گر در وقوع و اثر کارسینوژنیک این ترکیبات در غذا در نظر گرفت. این ترکیبات را می‌توان به عنوان موتاژنیک بالقوه در انسان به این دلیل که با اتصال کوالان با مولکول‌های سلولی مانند DNA سبب بروز خطا در همانندسازی و حتی جهش در

در شرایط مختلف ساخته شد. بیفنیل به عنوان استاندارد داخلی با غلظت  $0.5 \mu\text{g/mL}$  در متانول آماده سازی شد. استوک و محلول کاری در دمای  $4^\circ\text{C}$  نگهداری می شدند و روزانه به صورت رقیق شده یا مستقیم استفاده می شدند. کربن نانو تیوب چند جداره (طول  $300-500 \mu\text{m}$  و ضخامت  $30-60 \text{ nm}$ ) از شرکت نانوشل هندوستان تهیه گردید. مخلوط کربن نانو تیوب چند جداره مغناطیسی شده مطابق مطالعه گذشته تهیه گردید (۵، ۹، ۲۰) که همه مواد شیمیایی و حلال ها با همان گرید یا بهتر بودند.

#### نمونه ها

۲۴ نمونه (به صورت دو بار تکرار) انواع مختلف تن ماهی شامل ۴ نوع تن ماهی (تن ماهی ساده، تن ماهی در شوید، تن ماهی در روغن زیتون و تن ماهی در آب نمک) از سه برند پرمصرف ایران، به صورت رندوم از سطح سوپر مارکت های مازندران تهیه گردید. در این مرحله بعد از خریداری هر نمونه آن را توسط میکسر مخلوط و سپس به میزان  $5 \text{ g}$  از آن را جدا کرده و در  $18^\circ\text{C}$  درون ظروف غیر قابل نفوذ به هوا، جهت آنالیز نگهداری شد.

#### روش استخراج

$5 \text{ g}$  از هر نمونه تن ماهی (شاهد، کنترل کیفیت و آزمون ها) به وسیله خرد کننده الکتریکی (مدل LabGrinder/Pulverizer WSG30E, WARNINGS, CT, USA) با سرعت بالا ( $19000 \text{ rpm}$ ) در مدت  $1 \text{ min}$  خرد شد. مخلوط بدست آمده به ظرف شیشه ای که محتوی محلول استاندارد داخلی ( $0.5 \mu\text{g/L}$ ) بیفنیل در محلول برابر آب-متانول به نسبت  $(50-50)$  است، منتقل شد. مخلوط حاصله برای مدت  $2 \text{ min}$  هموژن گردید و به منظور خشک شدن برای مدت  $1 \text{ h}$  در دمای اتاق نگهداری شد.

بعد از اضافه شدن  $7/5 \text{ mL}$  پتاسیم هیدروکسید ( $1 \text{ M}$ ) در آب) و  $7/5 \text{ mL}$  متانول که محتوی  $5$  درصد استونیتریل است، نمونه برای مدت  $2 \text{ min}$  هموژن و سپس به مدت

تازه وجود ندارد (یا کم است) و نیاز به روش های سریع استفاده از ماهی است، مصرف تن ماهی (کنسرو ماهی) بسیار رایج و متداول است. ماهی تن شده از نظر ارزش غذایی و وجود منابع مغذی و مقوی هم ردیف ماهی است. شما می توانید با مصرف حداقل دو وعده تن ماهی در طول هفته، به همان میزان مصرف ماهی، مواد مغذی را جذب کنید (۱۳-۱۵).

با توجه به مصرف نسبتاً زیاد تن ماهی و فراورده های دریایی در سبد خانوار ایرانی و عدم مطالعه جامع در مورد آلودگی این غذاها به هیدروکربن های آروماتیک چند هسته ای، ارزیابی غلظت هیدروکربن های آروماتیک چند هسته ای در کنسرو ماهی های مصرفی بسیار حائز اهمیت است. از این رو، پژوهش حاضر به منظور اندازه گیری میزان باقیمانده هیدروکربن های آروماتیک چند هسته ای در نمونه های کنسرو ماهی توسط روش استخراج فاز جامد مغناطیسی و دستگاه کروماتوگرافی گازی/اسکرتروفتومتر جرمی انجام شد.

#### مواد و روش ها

##### آماده سازی استانداردها

استانداردهای مرجع هیدروکربن های آروماتیک چند هسته ای برای بنزو پیرن و کریسن از شرکت ساپلکو امریکا و پیرن از شرکت زیگما-آلدریج آلمان خریداری گردید. محلول استاندارد حاوی هیدروکربن های آروماتیک چند هسته ای نشانه دار  $1 \mu\text{g/mL}$  در دی کلرو متان تهیه شد. محلول استوک حاوی بنزو پیرن، کریسن و پیرن به صورت جداگانه در غلظت  $100 \mu\text{g/mL}$  و در حلال دی کلرو متان آماده سازی شد. این استوک های استاندارد با نسبت مساوی از دی کلرو متان و متانول ( $50-50$ ) به منظور آماده سازی محلول استخراج کننده با غلظت  $1 \mu\text{g/mL}$  برای هر ترکیب، رقیق شدند که این محلول استخراج کننده برای اندازه گیری کارایی استخراج

آنالیز شدند. نمونه‌های آزمایشی به صورت دوتایی و پاسخ متوسط استفاده شده برای کمیت پذیر شدن، آنالیز شدند (۴، ۵، ۹).

– آماده سازی نمونه شاهد

برای نمونه شاهد، آب مقطر انتخاب شد. سودمندی آن توسط مطالعات قبلی ثابت شد (۴، ۵، ۹).

– شرایط آنالیز دستگاهی

دستگاه استفاده شده برای آنالیز کروماتوگرافی گازی/ اسپکتروفتومتر جرمی (Agilant) مدل ۶۸۹۰ ساخت کشور امریکا بعلاوه شناساگر چند قطبی جرمی مدل ۵۹۷۳ بود. درون کروماتوگرافی گازی مذکور، ستون موئینه مدل ۵-DB با طول ۳۰ m و قطر ۰/۲۵ mm و ضخامت فیلم ۰/۲۵  $\mu\text{g}$  گنجانده شده بود. دستورالعمل دمایی بدین شرح بود: دمای تزریق کننده  $290^{\circ}\text{C}$ ، دمای آون اولیه  $70^{\circ}\text{C}$ ، نگهداری برای ۱ min، افزایش تا  $300^{\circ}\text{C}$  در یک بازه زمانی ۱۰ min و سپس نگهداری برای ۷ min در همان دما. راه ورودی در حالت کمترین حد شکاف تنظیم و دمای خط انتقال در  $300^{\circ}\text{C}$  نگهداری شد. گاز هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد به عنوان گاز حامل با جریان مداوم و با سرعت ۱ mL/min استفاده شد. دمای منبع و چهارقطبی به ترتیب در دمای ۲۳۰ و  $150^{\circ}\text{C}$  نگهداری شد. انرژی شعاع الکتریکی کروماتوگرافی گازی در ۷۰ eV تنظیم شده بود. وضعیت اجرا شده توسط مقایسه طیف توده (جرمی) حاصل شده و زمان ابقا برای طیف مرجع و زمان ابقای حاصل شده به وسیله استانداردهای کالیبره شده تزریق کننده تحت شرایط همسان کروماتوگرافی گازی/اسپکتروفتومتر جرمی بدست آمد. ترکیبات به صورت کمی با استفاده از حالت سنجش یونی (SIM) تعیین شدند. برای هر ترکیب یک چند سنجی (Quantitation) و دو توصیف کننده (Qualifier) سنجش شد (جدول ۱).

۷ min در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  توسط دستگاه التراسونیک، التراسوند شد. سپس مخلوط حاصله به مدت ۱۰ min با سرعت ۸۹۴۴ rpm به منظور حذف محتویات چربی سانتریفوژ شده و فاز مایع به قیف جداکننده منتقل و سپس در  $25^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ h نگهداری شد. اغلب قسمت چربی به عنوان یک لایه در بالای سطح فاز مایع و مانند یک توده تغلیظ شده در سطح ظرف شیشه‌ای، قرار گرفت. چربی‌های فریز شده به سرعت توسط استخراج سرد در  $25^{\circ}\text{C}$  و به وسیله فیلتر کاغذی، فیلتر شد. سپس pH تا ۶/۵ توسط افزودن اسید هیدروکلریک (۱ M) کاهش یافت. بعد از استخراج اولیه، فاز مایع به ظرف دیگر انتقال یافت. سپس ۱۰ mg کربن نانو تیوب چند جداره مگنت و از قبل آماده شده به همراه ۵۰۰ mg سدیم کلراید به درون مخلوط اضافه شده و به مدت ۵ min به شدت توسط میکسر، مخلوط شد. سپس از یک آهن ربای خارجی جهت جمع آوری جاذب مغناطیسی در یک سمت از ویال، استفاده شد. مایع شناور دور ریخته شد و بعد از این مرحله میزان ۵ mL دی کلرو متان به جهت شستشوی جاذب اضافه و به کمک میکسر با سرعت بالا به مدت ۳ min هموژن گردید. سپس جاذب مغناطیسی توسط یک آهن ربای خارجی در یک سوی ویال جمع آوری شد. این مرحله برای چندین مرتبه تکرار و سپس محلول واجذبی جمع آوری و در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  در زیر جریان ملایم نیتروژن خشک شد. قسمت باقیمانده مجدداً در محلول برابر متانول – استونیتریل ( $50 \mu\text{g}$ ) حل شده و محلول به شدت به کمک میکسر و به مدت ۱ min، شیک شد. در نهایت،  $1 \mu\text{g}$  از محلول حاصله به درون دستگاه کروماتوگرافی گازی/اسپکتروفتومتر جرمی تزریق شد. نتایج مطالعات بهینه شده نشان داد که روش بالا برای قابلیت تولید مجدد و استخراج کمی هیدروکربن‌ها آروماتیک چند حلقوی‌ها از نمونه‌های تن ماهی قابل استفاده بود. نمونه‌های شاهد محتوی استاندارد داخلی و نمونه‌های کنترل کیفیت در ابتدا، میانه و در پایان نمونه‌ها

جدول ۱- یون‌های انتخاب شده برای تعیین کمیت و تعیین صلاحیت آنالیت‌های هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای توسط تجهیزات کروماتوگرافی گازی/اسپکتروفتومتر جرمی

| Quantification ion (m/z) | Confirmation ions (m/z) | Time window (min) | ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای | گروه یونی |
|--------------------------|-------------------------|-------------------|--|-----------|
| ۱۵۴                      | ۱۵۳، ۱۵۲                | ۱۳-۸              | I.S. (Biphenyl)                            | ۱         |
| ۱۲۸                      | ۱۲۸، ۱۲۷                | ۱۳-۶              | Acy (Acenaphthylene)                       | ۱         |
| ۱۵۲                      | ۱۵۳، ۱۵۱                | ۱۳-۸              | Nap (Naphthalene)                          | ۱         |
| ۱۵۳                      | ۱۵۴، ۱۵۲                | ۱۳-۸              | Ace (Acenaphthene)                         | ۱         |
| ۱۶۶                      | ۱۶۷، ۱۶۵                | ۱۵-۱۳             | Fle (Fluorene)                             | ۲         |
| ۱۷۸                      | ۱۷۹، ۱۷۶                | ۱۷-۱۵             | Ph (Phenanthrene)                          | ۳         |
| ۱۷۸                      | ۱۷۹، ۱۷۶                | ۱۷-۱۵             | An (Anthracene)                            | ۳         |
| ۲۰۲                      | ۲۰۳، ۱۰۱                | ۲۰-۱۷             | Py (Pyrene)                                | ۴         |
| ۲۰۲                      | ۲۰۳، ۱۰۱                | ۲۰-۱۷             | Fla (Fluoranthene)                         | ۴         |
| ۲۲۸                      | ۲۲۶، ۲۲۹                | ۲۳-۲۰             | Chr (Chrysene)                             | ۵         |
| ۲۲۸                      | ۲۲۹، ۲۲۶                | ۲۳-۲۰             | BaA (Benzo[a] anthracene)                  | ۵         |
| ۲۵۲                      | ۲۵۳، ۱۲۶                | ۲۸-۲۳             | BkF (Benzo[k] fluoranthene)                | ۶         |
| ۲۵۲                      | ۲۵۳، ۱۲۶                | ۲۸-۲۳             | BaP (Benzo[a]pyrene)                       | ۶         |
| ۲۵۲                      | ۲۵۳، ۱۲۶                | ۲۸-۲۳             | BbF (Benzo[b] fluoranthene)                | ۶         |
| ۲۷۶                      | ۲۷۷، ۱۳۸                | ۳۱-۲۸             | BgP (Benzo[g,h,i] perylene)                | ۷         |
| ۲۷۸                      | ۲۷۹، ۱۳۹                | ۳۱-۲۸             | DahA (Dibenzo[a,h] anthracene)             | ۷         |
| ۲۷۶                      | ۲۷۷، ۱۳۸                | ۳۱-۲۸             | IcdP (Indeno[1,2,3- cd]pyrene)             | ۷         |

## \_ بهینه سازی روش

۵۰۰ mL از نمونه شاهد با ۵ mL از محلول استخراج کننده ترکیب شده با بنزو پیرن، کریسن و پیرن  $0.5 \mu\text{g/mL}$  تثبیت گردید. مخلوط یاد شده به صورت مکانیکی برای ۳۰ min هموژن شده و درون یخچال در دمای  $4^\circ\text{C}$  برای ۲۴ h نگهداری و سپس برای بهینه سازی روش استفاده گردید. روش بر اساس یک عامل در یک زمان ست یا بهینه شده است. مطابق این پروتوکل، شرایط بهینه توسط آزمایش‌هایی که تمامی فاکتورهای موثر را به جز یک مورد ثابت نگهداشته می‌شود و یک عامل باقیمانده به صورت تدریجی تغییر می‌کند تا شرایط بهینه پیدا شود، تعیین می‌شود. بعد از بهینه کردن هر فاکتور، آزمایش برای پیدا کردن اندازه بهینه فاکتورهای دیگر در حالی که فاکتور مورد مطالعه برای تخمین اندازه‌های بهینه تنظیم شده است، تکرار می‌شود. در نهایت روشی که شامل تمامی موارد است تکرار می‌شود در حالی که تمامی فاکتورها برای تخمین اندازه‌های بهینه تنظیم شده‌اند. وضعیت روش اگر پارامتر تعیین کننده (در این مورد نتیجه استخراج) در آخرین آزمایش در بین بهترین اندازه کسب شده باشد، در حالت بهینه یا نزدیک حالت بهینه است (۵، ۹، ۲۱).

## \_ کمیت پذیر شدن روش

برای کمیت پذیر کردن هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در نمونه‌های آنالیز شده از روش نمودار کالیبراسیون تثبیت شده، استفاده شد. برای ساخت نمودار کالیبراسیون تثبیت شده، ۵۰۰ g تن ماهی چرخ کرده را برای ۲ مرتبه چرخ و تکه‌های ۵ g از آن جدا شد. سپس از ۳۰ تکه برای آماده سازی ۱۰ نقطه کالیبراسیون (۱۰۰، ۱۲۵، ۱۷۵، ۲۲۵ ng/kg، ۵، ۱، ۲۵، ۱۰۰،  $250 \mu\text{g/kg}$ ) در سه نسخه به وسیله اضافه کردن محلول‌هایی از مخلوط استاندارد نمونه‌ها، استفاده شد. برای ارزیابی کارایی روش و درست بودن نتایج، نمونه‌های کنترل کیفیت برای ۴ سطح از غلظت (۰/۲۵۰، ۰/۷۵۰، ۵۰ و  $150 \mu\text{g/kg}$ ) در سه نسخه تهیه و آماده سازی شد. برای استفاده از روش نمودار کالیبراسیون

تثبیت شده، آماده سازی و کنترل کیفیت نمونه‌ها به همان مشابهت نمونه‌های واقعی بسیار مهم است. بعد از تثبیت کردن، نمونه‌های کنترل کیفیت و کالیبراسیون به خوبی نمونه‌های تثبیت نشده که برای اندازه گیری سطوح بیسلاین به مدت ۳۰ min درون ظروف حاوی ۱۰ mL از محلول با نسبت ۵۰-۵۰ آب-متانول هموژن شد، استفاده گردید. سپس نمونه‌ها بعد از اینکه به مدت ۲۴ h در یک محیط تاریک با دمای  $4^\circ\text{C}$  نگهداری شد، به مدت ۲ h در درون دمای اتاق قرار داده شد. در نهایت نمونه‌ها در دمای  $20^\circ\text{C}$  به مدت ۴۸ h فریز شدند. بعد از استخراج در شرایط بهینه شده، نمودارهای کالیبراسیون توسط کشیدن نسبت‌های منطقه اوج یا حداکثر (استاندارد داخلی/آنالیت)، که بر مبنای سطوح ابتدایی و در خلاف غلظت‌های اسمی تثبیت شده هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای تصحیح شده بود، ترسیم شدند (۵، ۱۱، ۲۱).

## \_ اعتبارسنجی روش تحلیلی

در این مطالعه، محدوده خطی (linear range) بین  $0.05 \mu\text{g/kg}$  تا  $20.000 \mu\text{g/kg}$  و ضریب تعیین (coefficient of determination) از ۰/۹۸۷ تا ۰/۹۹۶ متغیر بود. حد تشخیص (LODs) و حد کمیت (LOQs) برای ترکیبات PAH به ترتیب  $0.63-0.11 \mu\text{g/kg}$  و  $1.89-0.3 \mu\text{g/kg}$  بود. ارزیابی دقت روش بر اساس دقت بین روز از طریق آنالیز نمونه‌های QC (کنترل کیفیت)، که چندین بار در سه روز متوالی با چهار سطح آنالیز شدند، انجام شد. تمام آنالیت‌های هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای دارای دقت کمتر از ۸/۸ درصد برای مقادیر بین روز بودند. درصد بازیابی از ۹۳/۷ تا ۱۰۲/۶ درصد و همچنین درصد قابلیت اطمینان بین  $10.9-4.8$  درصد برآورد شد.

## \_ آزمون‌های آماری

نتایج مطالعه به عنوان میانگین  $\pm$  انحراف استاندارد با استفاده از برنامه SPSS (نسخه ۲۴/۰) ارائه شد، و داده‌های غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در نمونه‌های کنسرو ماهی برای نرمال بودن (آزمون Kolmogorov-Smirnov)

کل نمونه‌های تن ماهی نشان می‌دهد. با توجه به این جدول بالاترین میزان میانگین کل و ۴ هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای به ترتیب مقدار  $20/22 \pm 5/29 \mu\text{g/kg}$  و  $6/07 \pm 1/41 \mu\text{g/kg}$  بوده است. بالاترین میزان میانگین بنزو پیرن یافت شده در تمام نمونه‌ها میزان  $1/34 \pm 0/41 \mu\text{g/kg}$  است. نتایج یافته‌های این پژوهش همچنین نشان داد که بالاترین میانگین ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای مربوط به Nap و پایین‌ترین میانگین ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای مربوط به An بوده است. نمونه‌ای از کروماتوگرام نمونه واقعی و کروماتوگرام استاندارد به ترتیب در نمودار ۱ و ۲ قابل مشاهده است.

و همسایگی (آزمایش Levene) بررسی شد. مقایسه بین نمونه‌های مختلف با استفاده از آزمون Mann-Whitney ( $p < 0/05$ ) برای داده‌های توزیع نشده غیر طبیعی مورد بررسی قرار گرفت. هنگامی که آنالیت‌های هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در نمونه‌ها تشخیص داده نشد، میانگین غلظت با استفاده از نیمی از LOD محاسبه شد.

## یافته‌ها

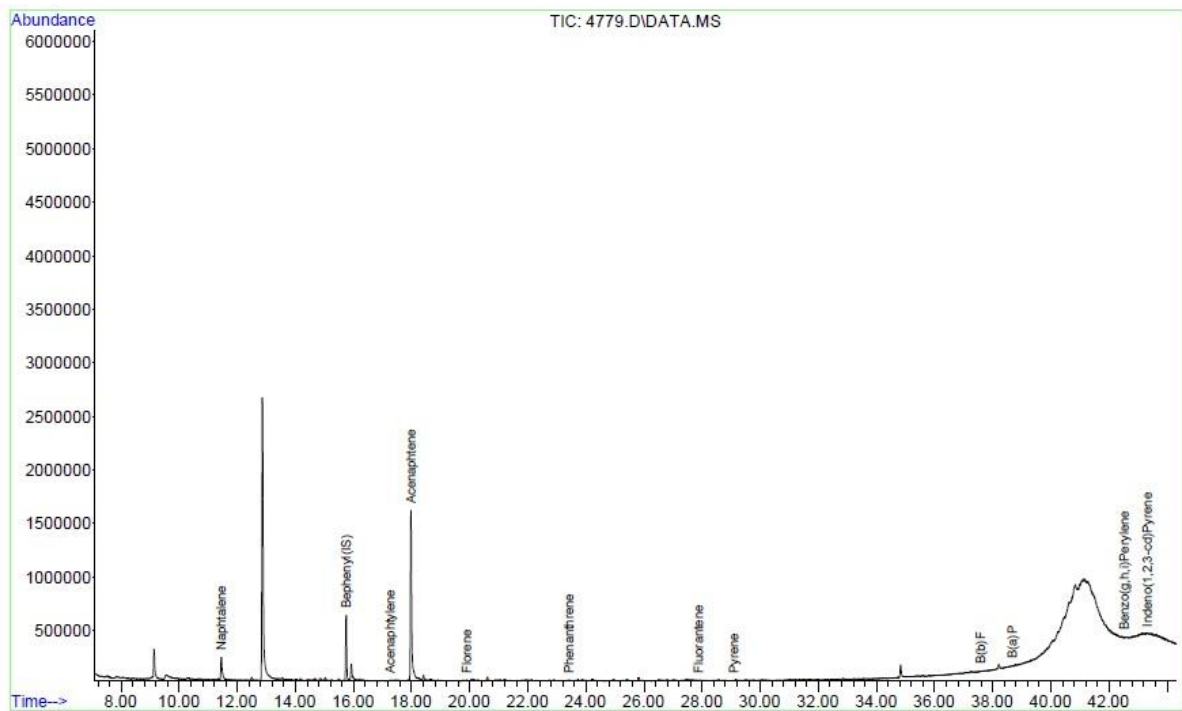
– میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در تمامی نمونه‌های تن ماهی  
جدول ۲، میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای را در

جدول ۲- میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در تمامی نمونه‌های تن ماهی ( $\mu\text{g/kg}$ )

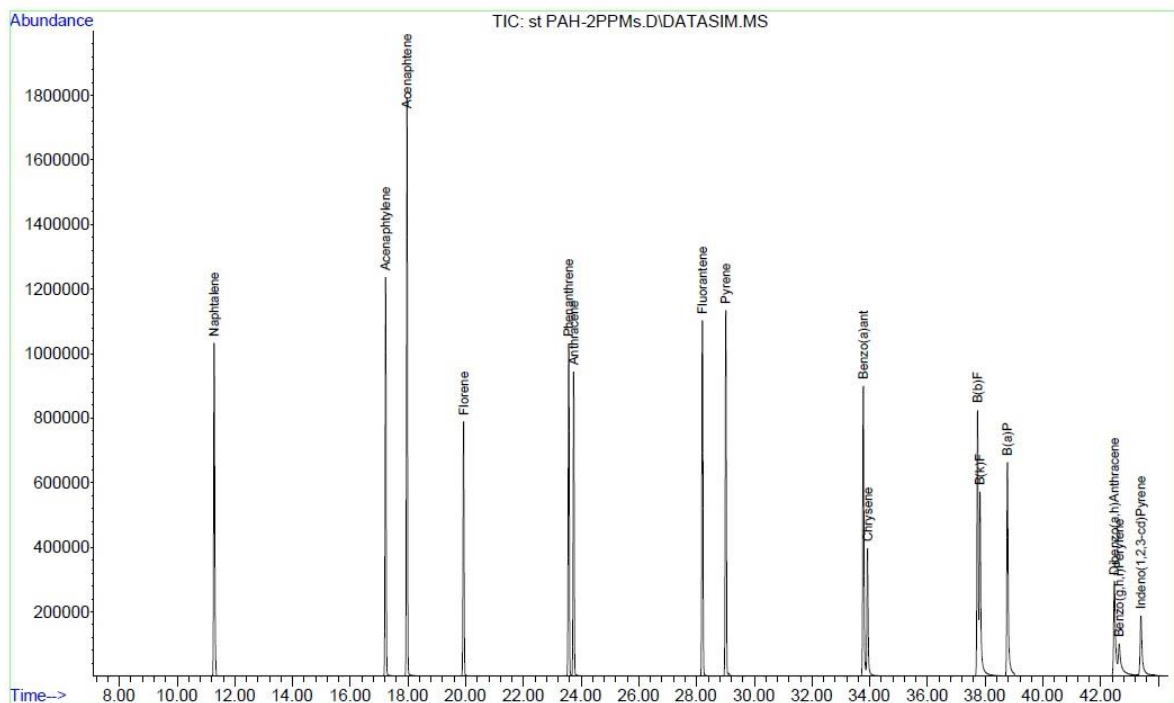
| کُل PAH | PAH 4 | IcdP | BgP  | DahA | BaP  | BkF  | BbF  | Chr  | BaA  | Py   | Fla  | An   | Ph   | Fle  | Ace  | Acy  | Nap  |                  |
|---------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------|
| ۲۰/۲۲   | ۶/۰۷  | ۰/۶۲ | ۰/۵۲ | ۰/۹۱ | ۱/۳۴ | ۱/۲۲ | ۱/۶۸ | ۱/۹۳ | ۱/۱۳ | ۰/۶۳ | ۰/۵۹ | ۰/۲۰ | ۰/۳۰ | ۱/۶۲ | ۰/۸۷ | ۰/۴۱ | ۶/۱۷ | میانگین          |
| ۱۸/۳۲   | ۶/۲۵  | ۰/۳۲ | ۰/۲۵ | ۱/۰  | ۱/۱۵ | ۱/۱۴ | ۱/۶۷ | ۲/۰۲ | ۱/۰۷ | ۰/۵۵ | ۰/۷۶ | ۰/۲۳ | ۰/۱۴ | ۱/۶۶ | ۰/۸۰ | ۰/۳۶ | ۵/۶۶ | میانه            |
| ۱۳/۶۹   | ۳/۷۸  | ۰/۳۲ | ۰/۲۵ | ۰/۱۶ | ۰/۹۲ | ۰/۰۶ | ۰/۹۷ | ۱/۰۸ | ۰/۷۳ | ۰/۰۹ | ۰/۱۵ | ۰/۰۸ | ۰/۱۴ | ۰/۸۷ | ۰/۱۶ | ۰/۱۳ | ۴/۲۲ | مینیمم           |
| ۳۲/۳۷   | ۸/۴۲  | ۱/۸۷ | ۱/۲۵ | ۱/۷۲ | ۲/۲۲ | ۲/۷۶ | ۲/۵۹ | ۲/۵۸ | ۱/۷۳ | ۱/۳۹ | ۲/۲۰ | ۰/۴۰ | ۱/۶۵ | ۳/۰۹ | ۲/۳۴ | ۰/۸۵ | ۹/۵۲ | ماکزیمم          |
| ۵/۲۹    | ۱/۴۱  | ۰/۴۹ | ۰/۳۸ | ۰/۵۸ | ۰/۴۱ | ۰/۶۷ | ۰/۴۹ | ۰/۴۷ | ۰/۲۹ | ۰/۵۴ | ۰/۶۳ | ۰/۱۲ | ۰/۴۳ | ۰/۵۹ | ۰/۵۶ | ۰/۲۳ | ۱/۴۵ | انحراف استاندارد |

هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای و بنزو پیرن به ترتیب در تن ماهی در روغن زیتون و تن ماهی در آب نمک مشاهده شد که میزان میانگین آنها در تن ماهی در روغن زیتون به ترتیب  $27/40$ ،  $7/74$  و  $1/82 \mu\text{g/kg}$  و میزان میانگین آنها در تن ماهی در آب نمک به ترتیب  $15/22$ ،  $4/58$  و  $0/95 \mu\text{g/kg}$  بود. میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در انواع تن‌های ماهی به این صورت بود: تن ماهی در روغن زیتون < تن ماهی با شوید < تن ماهی ساده < تن ماهی در آب نمک.

– میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در انواع مختلف تن ماهی  
در این پژوهش ۴ نوع مختلف و رایج تن ماهی (شامل کنسرو ماهی ساده، کنسرو ماهی در آب نمک، کنسرو ماهی در روغن زیتون و کنسرو ماهی با شوید) از نظر میزان ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج آنها در جدول ۳ نشان داده شده است. مطابق این جدول بالاترین و پایین‌ترین میزان میانگین کل، ۴



نمودار ۱- کروماتوگرام نمونه واقعی حاوی هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای



نمودار ۲- کروماتوگرام استاندارد هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای

جدول ۳- میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در انواع مختلف تن ماهی ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

| نوع تن ماهی  | پاراستر | Nap  | Acy  | Ace  | Flu  | Ph   | An   | Fla  | Py   | BaA  | Chr  | BbF  | BkF  | BaP  | DahA | BgP  | IcdP | PAH 4 | کل PAH |
|--------------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|
| تن میانگین   | ۵/۷۸    | ۰/۳۹ | ۰/۴۱ | ۰/۶۴ | ۱/۴۸ | ۰/۱۴ | ۰/۱۸ | ۰/۷۳ | ۰/۵۱ | ۰/۹۶ | ۱/۹۰ | ۱/۶۷ | ۱/۰۲ | ۱/۳۳ | ۰/۷۹ | ۰/۳۷ | ۰/۴۷ | ۵/۸۶  | ۱۸/۳۵  |
| ماهی میانه   | ۵/۲۵    | ۰/۴۱ | ۰/۶۵ | ۰/۶۵ | ۱/۶۵ | ۰/۱۴ | ۰/۲۱ | ۰/۷۶ | ۰/۳۲ | ۰/۹۴ | ۱/۹۸ | ۱/۶۷ | ۱/۰  | ۱/۱۳ | ۱/۰۱ | ۰/۲۵ | ۰/۳۲ | ۶/۲۸  | ۱۷/۶۷  |
| ساده         | ۵/۱۰    | ۰/۱۳ | ۰/۴۰ | ۰/۴۰ | ۱/۱۲ | ۰/۱۴ | ۰/۰۸ | ۰/۱۵ | ۰/۰۹ | ۰/۸۷ | ۱/۵۳ | ۱/۳۴ | ۰/۸۴ | ۱/۰۹ | ۰/۱۶ | ۰/۲۵ | ۰/۳۲ | ۴/۹۰  | ۱۶/۵۳  |
| ماکزیم       | ۷/۰     | ۰/۶۲ | ۰/۸۸ | ۰/۸۸ | ۱/۶۷ | ۰/۱۴ | ۰/۲۴ | ۱/۲۸ | ۱/۱۲ | ۱/۰۶ | ۲/۱۹ | ۲/۰۱ | ۱/۳۳ | ۱/۷۶ | ۱/۱۹ | ۰/۶۱ | ۰/۷۷ | ۶/۳۹  | ۲۰/۸۶  |
| SD           | ۱/۰۶    | ۰/۲۵ | ۰/۲۴ | ۰/۲۴ | ۰/۳۱ | ۰/۰  | ۰/۰۹ | ۰/۵۷ | ۰/۵۴ | ۰/۱۰ | ۰/۳۴ | ۰/۳۴ | ۰/۲۰ | ۰/۳۸ | ۰/۵۵ | ۰/۲۱ | ۰/۲۶ | ۰/۸۳  | ۲/۲۴   |
| تن میانگین   | ۷/۸۱    | ۰/۵۶ | ۰/۵۶ | ۱/۳۹ | ۲/۳۱ | ۰/۷۱ | ۰/۲۸ | ۱/۱۸ | ۰/۹۰ | ۱/۵۱ | ۲/۲۶ | ۲/۱۴ | ۱/۸۰ | ۱/۸۲ | ۱/۱۸ | ۰/۵۸ | ۰/۴۵ | ۷/۷۴  | ۲۷/۴۰  |
| ماهی در روغن | ۷/۱۰    | ۰/۵۳ | ۰/۸۱ | ۱/۰۱ | ۱/۹۸ | ۰/۳۵ | ۰/۳۵ | ۱/۲۰ | ۱/۲۳ | ۱/۶۱ | ۲/۴۴ | ۲/۰۸ | ۱/۴۳ | ۱/۷۳ | ۱/۳۸ | ۰/۲۵ | ۰/۶۷ | ۸/۳۵  | ۲۵/۳۲  |
| مینیم        | ۶/۸۱    | ۰/۳۶ | ۰/۸۱ | ۱/۸۵ | ۱/۸۵ | ۰/۱۴ | ۰/۰۸ | ۰/۱۵ | ۰/۰۹ | ۱/۱۹ | ۱/۷۶ | ۱/۷۶ | ۱/۲۲ | ۱/۵۲ | ۰/۴۵ | ۰/۲۵ | ۰/۳۲ | ۶/۴۴  | ۲۴/۵۲  |
| ماکزیم       | ۹/۵۲    | ۰/۸۵ | ۰/۸۵ | ۲/۳۴ | ۳/۰۹ | ۱/۶۵ | ۰/۴۰ | ۲/۲۰ | ۱/۳۹ | ۱/۷۳ | ۲/۵۸ | ۲/۵۹ | ۲/۷۶ | ۲/۲۲ | ۱/۷۲ | ۱/۲۵ | ۱/۸۷ | ۸/۴۲  | ۳۲/۳۷  |
| SD           | ۱/۴۹    | ۰/۲۷ | ۰/۲۷ | ۰/۸۳ | ۰/۶۸ | ۰/۸۲ | ۰/۱۸ | ۱/۰۳ | ۰/۷۱ | ۰/۲۸ | ۰/۴۴ | ۰/۴۲ | ۰/۸۴ | ۰/۳۶ | ۰/۶۶ | ۰/۵۸ | ۰/۸۱ | ۱/۱۲  | ۴/۳۲   |
| تن میانگین   | ۵/۰۳    | ۰/۲۵ | ۰/۴۱ | ۰/۴۱ | ۱/۱۲ | ۰/۱۴ | ۰/۱۵ | ۰/۴۹ | ۰/۳۹ | ۱/۰۱ | ۱/۵۲ | ۱/۰۹ | ۰/۹۷ | ۰/۹۵ | ۰/۷۱ | ۰/۵۵ | ۰/۴۳ | ۴/۵۸  | ۱۵/۲۲  |
| ماهی در آب   | ۵/۲۰    | ۰/۳۱ | ۰/۳۱ | ۰/۳۲ | ۱/۰  | ۰/۱۴ | ۰/۰۸ | ۰/۵۶ | ۰/۰۹ | ۱/۰۷ | ۱/۲۳ | ۱/۰۵ | ۰/۸۰ | ۰/۹۳ | ۰/۶۹ | ۰/۲۵ | ۰/۳۲ | ۴/۲۷  | ۱۵/۱۱  |
| مینیم        | ۴/۲۲    | ۰/۱۳ | ۰/۱۳ | ۰/۱۶ | ۰/۸۷ | ۰/۱۴ | ۰/۰۸ | ۰/۱۵ | ۰/۰۹ | ۰/۷۳ | ۱/۰۸ | ۰/۹۷ | ۰/۶  | ۰/۹۲ | ۰/۱۶ | ۰/۲۵ | ۰/۳۲ | ۳/۷۸  | ۱۳/۶۹  |
| نمک          | ۵/۶۸    | ۰/۳۱ | ۰/۳۱ | ۰/۷۴ | ۱/۴۸ | ۰/۱۴ | ۰/۳۱ | ۰/۶۶ | ۱/۰  | ۱/۲۵ | ۲/۲۶ | ۱/۲۴ | ۲/۰۶ | ۱/۰  | ۱/۲۹ | ۱/۱۴ | ۰/۶۶ | ۵/۶۸  | ۱۶/۸۷  |
| SD           | ۰/۷۴    | ۰/۱۰ | ۰/۳۰ | ۰/۳۲ | ۰/۳۱ | ۰/۱۴ | ۰/۰۰ | ۰/۵۳ | ۰/۳۱ | ۰/۲۶ | ۰/۶۴ | ۰/۱۴ | ۰/۱۴ | ۰/۰۴ | ۰/۵۷ | ۰/۵۱ | ۰/۲۰ | ۰/۹۹  | ۱/۵۹   |
| تن میانگین   | ۶/۰۵    | ۰/۴۲ | ۰/۶۶ | ۱/۵۷ | ۲/۲۲ | ۰/۲۰ | ۰/۲۲ | ۰/۶۶ | ۰/۶۹ | ۱/۰۲ | ۲/۰۳ | ۱/۸۰ | ۱/۰۹ | ۱/۲۷ | ۰/۹۵ | ۰/۵۷ | ۰/۶۱ | ۶/۱۲  | ۱۹/۹۱  |
| ماهی با شوید | ۵/۶۳    | ۰/۴۶ | ۰/۶۶ | ۱/۷۲ | ۱/۸۲ | ۰/۱۴ | ۰/۲۵ | ۰/۷۹ | ۰/۷۸ | ۱/۰۴ | ۲/۰۶ | ۱/۶۶ | ۱/۰۶ | ۱/۱۶ | ۰/۹۸ | ۰/۶۰ | ۰/۳۲ | ۶/۲۱  | ۱۸/۶۲  |
| مینیم        | ۵/۱۲    | ۰/۱۳ | ۰/۱۳ | ۰/۴۲ | ۱/۲۱ | ۰/۱۴ | ۰/۰۸ | ۰/۱۵ | ۰/۰۹ | ۰/۸۹ | ۱/۷۵ | ۱/۵۴ | ۰/۹۱ | ۱/۰۵ | ۰/۱۶ | ۰/۲۵ | ۰/۳۲ | ۵/۴۶  | ۱۸/۰۳  |
| ماکزیم       | ۷/۴۱    | ۰/۶۷ | ۰/۶۷ | ۱/۸۸ | ۲/۳۷ | ۰/۳۷ | ۰/۲۷ | ۱/۳۵ | ۱/۲۱ | ۱/۱۲ | ۲/۱۹ | ۲/۲۰ | ۱/۳۱ | ۱/۶۰ | ۱/۷۰ | ۰/۸۶ | ۱/۲۱ | ۶/۶۹  | ۲۳/۱۰  |
| SD           | ۱/۲۰    | ۰/۲۷ | ۰/۲۶ | ۰/۳۱ | ۰/۳۱ | ۰/۱۳ | ۰/۱۱ | ۰/۵۷ | ۰/۵۷ | ۰/۱۲ | ۰/۲۷ | ۰/۳۵ | ۰/۲۰ | ۰/۲۹ | ۰/۷۷ | ۰/۳۱ | ۰/۵۲ | ۰/۶۲  | ۲/۷۷   |
| p            | ۰/۲۰    | ۰/۴۵ | ۰/۱۲ | ۰/۱۲ | ۰/۱۴ | ۰/۲۲ | ۰/۶۰ | ۰/۷۲ | ۰/۵۶ | ۰/۱۲ | ۰/۳۲ | ۰/۰۵ | ۰/۳۳ | ۰/۰۵ | ۰/۶۶ | ۰/۹۴ | ۰/۷۰ | ۰/۰۶  | ۰/۰۲   |

۴ هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای به ترتیب برند A و B مشاهده شد که میزان میانگین آنها در برند A به ترتیب ۲۳/۳۰ و ۶/۸۰  $\mu\text{g}/\text{kg}$  و میزان میانگین آنها در برند B به ترتیب ۱۸/۱۹ و ۵/۱۵  $\mu\text{g}/\text{kg}$  بود. میزان میانگین بنزو پیرن نیز در برندهای A، B و C به ترتیب ۱/۱۹، ۱/۲۰ و ۱/۶۵  $\mu\text{g}/\text{kg}$  بود.

میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در برندهای مختلف تن ماهی در این پژوهش ۳ برند رایج و پر مصرف تن ماهی (به دلایل اخلاقی به صورت A، B و C نامگذاری نمودیم) از نظر میزان ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج آنها در جدول ۴ نشان داده شده است. مطابق این جدول بالاترین و پایین‌ترین میزان میانگین کل و

جدول ۴- میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در برندهای مختلف تن ماهی ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

| PAH<br>کل | پارامتر |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | نوع<br>برند |         |      |
|-----------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|---------|------|
|           | PAH 4   | IcdP | BgP  | DahA | BaP  | BkF  | BbF  | Chr  | BaA  | Py   | Fla  | An   | Ph   | Fle  | Ace  | Acy  |             | Nap     |      |
| ۲۳/۳۰     | ۶/۸۰    | ۰/۴۰ | ۰/۳۴ | ۱/۴۸ | ۱/۱۹ | ۰/۷۶ | ۲/۰۱ | ۲/۳۳ | ۱/۲۷ | ۰/۰۹ | ۱/۴۰ | ۰/۲۳ | ۰/۵۸ | ۲/۰  | ۱/۲۳ | ۰/۶۱ | ۷/۴۰        | میانگین | برند |
| ۲۱/۹۸     | ۶/۵۴    | ۰/۳۲ | ۰/۲۵ | ۱/۵۰ | ۱/۱۵ | ۰/۸۸ | ۲/۱۱ | ۲/۲۸ | ۱/۱۶ | ۰/۰۹ | ۱/۳۲ | ۰/۲۴ | ۰/۲۶ | ۱/۷۲ | ۰/۹۱ | ۰/۶۵ | ۷/۲۱        | میانگین | A    |
| ۱۶/۸۷     | ۵/۶۸    | ۰/۳۲ | ۰/۲۵ | ۱/۱۹ | ۰/۹۳ | ۰/۰۶ | ۱/۲۴ | ۲/۱۹ | ۱/۰۴ | ۰/۰۹ | ۰/۷۶ | ۰/۰۸ | ۰/۱۴ | ۱/۴۸ | ۰/۷۴ | ۰/۳۱ | ۵/۶۸        | مینیمم  | n=۸  |
| ۳۲/۳۷     | ۸/۴۲    | ۰/۶۷ | ۰/۶۰ | ۱/۷۲ | ۱/۵۲ | ۱/۲۲ | ۲/۵۹ | ۲/۵۸ | ۱/۷۳ | ۰/۰۹ | ۲/۲۰ | ۰/۳۵ | ۱/۶۵ | ۳/۰۹ | ۲/۳۴ | ۰/۸۵ | ۹/۵۲        | ماکزیمم |      |
| ۶/۵۸      | ۱/۱۶    | ۰/۱۸ | ۰/۱۸ | ۰/۲۷ | ۰/۲۵ | ۰/۵۰ | ۰/۵۷ | ۰/۱۷ | ۰/۳۲ | ۰/۰  | ۰/۶۰ | ۰/۱۲ | ۰/۷۲ | ۰/۷۴ | ۰/۷۵ | ۰/۲۲ | ۱/۵۹        | SD      |      |
| ۱۸/۱۹     | ۵/۱۵    | ۱/۱۳ | ۰/۹۷ | ۰/۳۳ | ۱/۲۰ | ۱/۰۷ | ۱/۴۲ | ۱/۵۳ | ۱/۰  | ۱/۱۸ | ۰/۸۳ | ۰/۰۸ | ۰/۱۴ | ۱/۲۶ | ۰/۶۱ | ۰/۱۸ | ۵/۳۹        | میانگین | برند |
| ۱۷/۲۸     | ۵/۱۸    | ۰/۹۹ | ۱/۰  | ۰/۱۶ | ۱/۰۷ | ۱/۰۳ | ۱/۴۴ | ۱/۶۴ | ۱/۰۳ | ۱/۱۷ | ۰/۷۸ | ۰/۰۸ | ۰/۱۴ | ۱/۱۷ | ۰/۶۳ | ۰/۱۳ | ۵/۱۱        | میانگین | B    |
| ۱۳/۶۹     | ۳/۷۸    | ۰/۶۶ | ۰/۶۱ | ۰/۱۶ | ۰/۹۲ | ۰/۸۰ | ۱/۰۵ | ۱/۰۸ | ۰/۷۳ | ۱/۰  | ۰/۵۶ | ۰/۰۸ | ۰/۱۴ | ۰/۸۷ | ۰/۱۶ | ۰/۱۳ | ۴/۲۲        | مینیمم  | n=۸  |
| ۲۴/۵۲     | ۶/۴۴    | ۱/۸۷ | ۱/۲۵ | ۰/۴۵ | ۱/۷۳ | ۱/۴۳ | ۱/۷۶ | ۱/۷۶ | ۱/۱۹ | ۱/۳۹ | ۱/۲۰ | ۰/۰۸ | ۰/۱۴ | ۱/۸۵ | ۱/۰۱ | ۰/۳۱ | ۷/۱۰        | ماکزیمم |      |
| ۴/۵۹      | ۱/۱۱    | ۰/۵۵ | ۰/۲۹ | ۰/۱۵ | ۰/۳۶ | ۰/۲۶ | ۰/۳۰ | ۰/۳۲ | ۰/۲۱ | ۰/۱۶ | ۰/۲۷ | ۰/۰  | ۰/۰  | ۰/۴۲ | ۰/۳۵ | ۰/۰۹ | ۱/۲۲        | SD      |      |
| ۱۹/۱۸     | ۶/۲۸    | ۰/۳۲ | ۰/۲۵ | ۱/۰۲ | ۱/۶۵ | ۱/۸۴ | ۱/۶۰ | ۱/۹۳ | ۱/۱۱ | ۰/۶۱ | ۰/۱۵ | ۰/۳۰ | ۰/۱۹ | ۱/۵۹ | ۰/۴۹ | ۰/۴۳ | ۵/۷۲        | میانگین | برند |
| ۱۸/۱۴     | ۶/۲۵    | ۰/۳۲ | ۰/۲۵ | ۱/۰  | ۱/۶۸ | ۱/۶۹ | ۱/۶۷ | ۲/۰۲ | ۰/۹۸ | ۰/۵۵ | ۰/۱۵ | ۰/۲۸ | ۰/۱۴ | ۱/۷۰ | ۰/۴۱ | ۰/۴۴ | ۵/۴۴        | میانگین | C    |
| ۱۵/۱۱     | ۴/۲۷    | ۰/۳۲ | ۰/۲۵ | ۰/۶۹ | ۱/۰  | ۱/۲۳ | ۰/۹۷ | ۱/۲۳ | ۰/۸۷ | ۰/۰۹ | ۰/۱۵ | ۰/۲۴ | ۰/۱۴ | ۱/۰  | ۰/۳۲ | ۰/۳۱ | ۵/۲۰        | مینیمم  | n=۸  |
| ۲۵/۳۲     | ۸/۳۵    | ۰/۳۲ | ۰/۲۵ | ۱/۳۸ | ۲/۲۲ | ۲/۷۶ | ۲/۰۸ | ۲/۴۴ | ۱/۶۱ | ۱/۲۳ | ۰/۱۵ | ۰/۴۰ | ۰/۳۵ | ۱/۹۸ | ۰/۸۱ | ۰/۵۳ | ۶/۸۱        | ماکزیمم |      |
| ۴/۳۵      | ۱/۶۷    | ۰/۰  | ۰/۰  | ۰/۲۸ | ۰/۵۰ | ۰/۷۲ | ۰/۴۶ | ۰/۵۱ | ۰/۳۵ | ۰/۵۱ | ۰/۰  | ۰/۰۷ | ۰/۱۱ | ۰/۴۲ | ۰/۲۲ | ۰/۰۹ | ۰/۷۵        | SD      |      |
| ۰/۴۴      | ۰/۲۱    | ۰/۰۲ | ۰/۰۱ | ۰/۰۱ | ۰/۰۳ | ۰/۰۴ | ۰/۲۸ | ۰/۰۴ | ۰/۴۹ | ۰/۰۲ | ۰/۰۱ | ۰/۰۳ | ۰/۲۴ | ۰/۳۷ | ۰/۱۱ | ۰/۰۲ | ۰/۰۷        | p       |      |

## بحث

میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در تمامی نمونه‌های تن ماهی

نتایج بدست آمده از مطالعه حاضر نشان داد میزان آلاینده‌ها در نمونه‌های کنسرو ماهی از استانداردهای موجود پایین‌تر بوده است (استاندارد اتحادیه اروپا برای بنزو پیرن در ماهی میزان  $2 \mu\text{g}/\text{kg}$  است).

Kim و همکاران میزان میانگین بنزو پیرن، ۴ هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای و ۸ هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در محصولات کنسرو ماهی به ترتیب  $0.131$ ،  $1.308$

و  $2.439 \mu\text{g}/\text{kg}$  گزارش نموده‌اند، که پایین‌تر از نتایج بدست آمده در این مطالعه بوده است (۱۵). Larsson و همکاران میزان بنزو پیرن و مجموع هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای را در نمونه‌های کنسرو ماهی به ترتیب  $5/5$  و  $13-558 \mu\text{g}/\text{kg}$  گزارش نمودند، که بالاتر از نتایج مطالعه حاضر بوده است (۱۹). Zachara و همکاران گزارش کردند که بالاترین میزان بنزو پیرن و ۴ هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در ماهی دودی کنسرو شده  $36/51$  و  $73/01 \mu\text{g}/\text{kg}$  بود که بالاتر از استاندارد اتحادیه اروپا و نیز نتایج این مطالعه بوده است (۱۷). Novakov و همکاران

برای وجود ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در نمونه‌های کنسرو ماهی وجود دارد که از جمله این دلایل می‌توان به آلودگی‌های محیطی (مانند آلودگی‌های آب، هوا و خاک)، آلودگی‌های خوراک ماهی‌ها، آلودگی‌های افزودنی‌های مورد استفاده در کنسرو ماهی، آلودگی‌های کارخانه (مانند آلودگی‌های تجهیزات و وسایل)، آلودگی‌های حین تولید (مانند حرارت دادن) و غیره اشاره نمود (۱۳، ۱۴، ۱۶، ۱۸).

– میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در انواع مختلف تن ماهی

میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در انواع تن‌های ماهی به این صورت بود: تن ماهی در روغن زیتون < تن ماهی با شوید < تن ماهی ساده > تن ماهی در آب نمک. نتایج بدست آمده از مطالعه حاضر نشان داد میزان آلاینده‌ها در نمونه‌های کنسرو ماهی از استانداردهای موجود پایین‌تر بوده است (استاندارد اتحادیه اروپا برای بنزو پیرن در ماهی میزان  $2 \mu\text{g/kg}$  است). از آنجایی که تاکنون مطالعه‌ای به این روش در ایران و هیچ کجای دنیا انجام نشده است در این قسمت فقط می‌توانیم به ذکر دلایل احتمالی بپردازیم. که از جمله دلایل احتمالی بالاتر بودن میزان آلودگی در تن ماهی در روغن زیتون می‌توان به دلیلی چون آلودگی زیاد افزودنی‌ها مانند روغن زیتون مورد استفاده، اشاره نمود چون یکی از فرآورده‌های غذایی با میزان بالای آلودگی‌های هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای همین روغن‌های خوراکی هستند، که پایین‌تر بودن میزان آلودگی در تن ماهی در آب نمک هم می‌تواند همین موضوع عدم استفاده روغن در این نوع از کنسرو ماهی‌ها باشد (۳، ۱۵).

– میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در برندهای مختلف تن ماهی

میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در انواع تن‌های ماهی به این صورت بود:  $A > C > B$ . نتایج بدست آمده از مطالعه حاضر نشان داد میزان آلاینده‌ها در نمونه‌های کنسرو ماهی از استانداردهای موجود پایین‌تر بوده است (استاندارد اتحادیه

میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای را در انواع کنسروهای ماهی بررسی کردند و میزان مجموع آنها را بین  $15/12$  تا  $57/19 \mu\text{g/kg}$  گزارش کردند که در برخی از نمونه‌ها میزان بنزو پیرن بالاتر از استاندارد اتحادیه اروپا بوده است، که در مطالعه حاضر میزان بنزو پیرن در تمامی نمونه‌ها پایین‌تر از استانداردهای موجود بوده است (۱۶). Iwegbue و همکاران میزان میانگین  $16$  هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای را در انواع ماهی کنسرو شده بررسی نمودند و میزان میانگین آنها را بین  $592/5-174/6 \mu\text{g/kg}$  بیان کردند که در  $48$  درصد نمونه‌ها میزان بنزو پیرن بالاتر از استانداردهای موجود بوده است، که بالاتر از نتایج این مطالعه بوده است (۱۴). Drabova و همکاران میزان میانگین هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای را ماهی دودی در روغن  $1/4 \mu\text{g/kg}$  - گزارش نمودند که در  $67$  درصد نمونه‌های بنزو پیرن بالاتر از استانداردهای موجود بوده است، که در اکثر نمونه‌ها میزان آلودگی بالاتر از مطالعه حاضر بوده است (۱۸). Morsy و همکاران میزان میانگین مجموع هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در ماهی‌های تن و ساردین را به ترتیب  $0/06$  - و  $9/775$  و  $2/686-1/556 \mu\text{g/kg}$  گزارش کردند، که پایین‌تر از نتایج مطالعه حاضر بوده است (۲۲). Ciecierska و همکاران در سال  $2007$  میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای را در ماهی و روغن‌ها بررسی کردند و میزان میانگین آنها را به ترتیب  $85/55-12/68$  و  $562/03-94/79 \mu\text{g/kg}$  گزارش کردند و میزان بنزو پیرن هم بین  $15/28-0/99 \mu\text{g/kg}$  بود، که در اکثر نمونه‌ها بالاتر از مطالعه حاضر بوده است (۱۳). در سال  $2022$ ، Iwegbue و همکاران میزان مجموع هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در روغن کنسرو ماهی بین  $168$  تا  $733 \mu\text{g/kg}$  گزارش نمودند که میزان بنزو پیرن بین یافت نشده (not detected) تا  $288 \mu\text{g/kg}$  بوده است، که در اکثر نمونه‌ها بالاتر از مطالعه حاضر بوده است (۳).

با توجه با نتایج مطالعه حاضر و مقایسه آن با استانداردها و مطالعات موجود می‌توان بیان نمود که دلایل احتمالی زیادی

بابت خطری مصرف کنندگان ایرانی را تهدید نمی‌کند. از طرفی نتایج نشان داد میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در انواع کنسروهای ماهی به ترتیب تن ماهی در روغن زیتون < تن ماهی با شوید < تن ماهی ساده < تن ماهی در آب نمک بوده است. از طرفی بعضی از برندهای کنسرو ماهی دارای میزان آلودگی کمی بیشتری بودند که می‌تواند به دلایل مختلفی از جمله نوع ماهی مصرفی، روش‌های آماده سازی، دمای پخت و غیره باشد.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان "بررسی تاثیر روش‌های مختلف پخت بر میزان باقیمانده هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای در برخی از ماهیان و کنسروهای مصرفی ایران" در مقطع دکترا در سال ۱۴۰۱ و کد ۱۶۲۶۱۸۸۸۳ است که با حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت الله آملی اجرا شده است.

اروپا برای بنزو پیرن در ماهی میزان  $2 \mu\text{g}/\text{kg}$  است). بالاتر یا پایین‌تر بودن میزان آلودگی در برندهای مختلف می‌تواند به دلایلی چون استفاده از مواد اولیه با مرغوبیت متفاوت، استفاده از دماهای متفاوت برای پخت و غیره اشاره نمود (۱۳-۱۵). از جمله کاستی‌های موجود می‌توان به نبود اطلاعات کافی در خصوص نوع پخت و میزان حرارت مورد استفاده در کارخانه‌های تولید کنسرو ماهی اشاره نمود. توصیه می‌شود برای این ترکیبات بسیار مضر، در ایران استانداردهای قانونی و لازم تدوین و مورد استفاده قرار گیرد. همین‌طور نیز ارتباط میزان آلاینده مورد بررسی با عواملی نظیر مراکز تامین ماهی (پرورشی یا دریایی)، کیفیت ماهی خام مورد استفاده (درجه کیفی طبق استاندارد ملی ایران)، روش‌های فرآوری کنسرو ماهی و نیز افزودنی‌های مورد استفاده، مورد بررسی قرار گیرد.

### نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر به اندازه گیری ترکیبات سرطان زا و خطرناک هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای موجود در کنسرو ماهی که یک ماده غذایی بسیار پر مصرف و مفید در ایران هست، پرداخته است. نشان داد که ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای موجود در کنسرو ماهی از حدود استانداردهای موجود بین المللی پایین‌تر است بنابراین از این

## References

1. Ambade B, Kumar A, Sahu LK. Characterization and health risk assessment of particulate bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor atmosphere of Central East India. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28(40):56269-80.
2. Ambade B, Sethi SS, Kumar A, Sankar TK, Kurwadkar S. Health risk assessment, composition, and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in drinking water of Southern Jharkhand, East India. *Archives of environmental Contamination and Toxicology*. 2021;80(1):120-33.
3. Iwegbue CM, Tesi GO, Ogbuta AA, Lari B, Igbuku UA, Obi G, et al. Concentrations and Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Oil and Tomato-Based Sauces from Selected Brands of Canned Fish Consumed in Nigeria. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2022;42(7):4621-34.
4. Kiani A, Shariatifar N, Shahsavari S, Ahmadloo M, Moazzen M. Investigating the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in Doogh. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2019;29(178):10-23.(in Persian)
5. Moazzen M, Shariatifar N, Arabameri M, Hosseini H, Ahmadloo M. Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Baby Food Samples in Tehran, Iran With Magnetic-Solid-Phase-Extraction and Gas-Chromatography/Mass-Spectrometry Method: A Health Risk Assessment. *Frontiers in Nutrition*. 2022;9.
6. Roudbari A, Rafiei Nazari R, Shariatifar N, Moazzen M, Abdolshahi A, Mirzamohammadi S, et al. Concentration and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial tea and coffee samples marketed in Iran. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28(4):4827-39.
7. Naghashan M, Kargarghomsheh P, Nazari RR, Mehraie A, Tooryan F, Shariatifar N. Health risk assessment of PAHs in fruit juice samples marketed in city of Tehran, Iran. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022:1-12.
8. Shariatifar N, Sharifiarab G, Kargarghomsheh P, Moazzen M, Arabameri M, Seddighi M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in potato and related products in Tehran: a health risk assessment study. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2022:1-14.
9. Moazzen M, Ahmadkhaniha R, Gorji MEH, Yunesian M, Rastkari N. Magnetic solid-phase extraction based on magnetic multi-walled carbon nanotubes for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat samples. *Talanta*. 2013;115:957-65.
10. Kiani A, Ahmadloo M, Moazzen M, Shariatifar N, Shahsavari S, Arabameri M, et al. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons and probabilistic health risk assessment in yogurt and butter in Iran. *Food Science & Nutrition*. 2021;9(4):2114-28.

11. Shariatifar N, Dadgar M, Fakhri Y, Shahsavari S, Moazzen M, Ahmadloo M, et al. Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in milk and milk powder samples and their likely risk assessment in Iranian population. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2020;85:103331.
12. Shariatifar N, Moazzen M, Arabameri M, Moazzen M, Khaniki GJ, Sadighara P. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible mushrooms (raw, grilled and fried) using MSPE-GC/MS method: a risk assessment study. *Applied Biological Chemistry*. 2021;64(1):1-11.
13. Ciecierska M, Obiedziński M. Canned fish products contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*. 2007;6(2):19-27.
14. Iwegbue CM, Overah LC, Tesi GO, Bassey FI, Martincigh BS. Polycyclic aromatic hydrocarbon profiles of some brands of canned fish in the Nigerian market. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. 2015;21(1):157-68.
15. Kim Y-Y, Patra J-K, Shin H-S. Evaluation of analytical method and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons for fishery products in Korea. *Food Control*. 2022;131:108421.
16. Novakov NJ, Mihaljev ŽA, Kartalović BD, Blagojević BJ, Petrović JM, Ćirković MA, et al. Heavy metals and PAHs in canned fish supplies on the Serbian market. *Food Additives & Contaminants: Part B*. 2017;10(3):208-15.
17. Zachara A, Gałkowska D, Juszcak L. Contamination of smoked meat and fish products from Polish market with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Food Control*. 2017;80:45-51.
18. Drabova L, Pulkrabova J, Kalachova K, Tomaniova M, Kocourek V, Hajslova J. Polycyclic aromatic hydrocarbons and halogenated persistent organic pollutants in canned fish and seafood products: smoked versus non-smoked products. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2013;30(3):515-27.
19. Larsson BK. Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*. 1982;174(2):101-07.
20. Kargarghomsheh P, Naghashan M, Farhadiyan S, Arabameri M, Tooryan F, Shariatifar N. Determination of phthalic acid esters (PAEs) along with probabilistic health risk assessment in fruit juice samples in Tehran, Iran. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023:1-12.
21. Gorji MEh, Ahmadkhaniha R, Moazzen M, Yunesian M, Azari A, Rastkari N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Iranian Kebabs. *Food Control*. 2016;60:57-63.
22. El Morsy FA, El-Sadaawy MM, Ahdy HH, Abdel-Fattah LM, El-Sikaily AM, Khaled A, et al. Potential human health risks from toxic metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticides via canned fish consumption:

estimation of target hazard quotients. Journal  
of Environmental Science and Health, Part A.  
2013;48(12):1470-78.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in canned fish using multi-walled magnetized carbon nanotube and solid phase extraction method

Gholamali Sharifiarab<sup>1</sup>, Mohammad Ahmadi<sup>1\*</sup>, Nabi Shariatifar<sup>2</sup>, Peiman Ariaai<sup>3</sup>

1- Department of Food Hygiene, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- Department of Food Science and Technology, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 06 March 2023

**Revised:** 27 May 2023

**Accepted:** 31 May 2023

**Published:** 19 June 2023

**Keywords:** Canned fish, Benzo[a]pyrene, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Magnetic solid phase extraction, Gas chromatography-mass spectrometry

### ABSTRACT

**Background and Objective:** polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are compounds with high carcinogenic and mutagenic potential. This study aims to investigate the amount of 16 of these compounds in different types of canned fish.

**Materials and Methods:** In this research, first, multi-walled carbon nanotubes were magnetized by the MSPE method, and then the synthesized composite was used to extract PAHs from the matrix of canned fish samples. Finally, the concentration of each of these compounds was measured by GC-MS.

**Results:** The results of this research showed that the highest average amount of total PAHs and PAH4 were  $20.22 \pm 5.29$  and  $6.07 \pm 1.41$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectively. Also, the highest average amount of benzo[a]pyrene (BaP) found in all samples was  $1.34 \pm 0.41$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , which was lower than the existing standards (EU standard for BaP in fish is 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). The amount of these compounds in different types of canned fish were as follows: canned in olive oil > canned with dill > simple canned fish > canned in salt water. And finally, the amount of these compounds in brand A was higher than in other brands.

**Conclusion:** Based on the findings of this research and since the total average of each of these compounds is lower than the existing standards in different types of canned fish, it can be said that there is no danger to the consumers.

### \*Corresponding Author:

drahmady@iausk.ac.ir

Please cite this article as: Sharifiarab Gh, Ahmadi M, Shariatifar N, Ariaai P. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in canned fish using multi-walled magnetized carbon nanotube and solid phase extraction method. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;16(1):53-68.

