بهینه سازی شرایط استخراج ترکیبات فرار روغن کنجد با استفاده از فیبرپلی استر حاوی نانو ذرات پلی پیرول به عنوان روش ریز استخراج فاز جامد از فضای فوقانی

سجاد پیرسا [1*]، محمد علیزاده [2]، نادر قهرمان نژاد [3]

۱- استادیار و عضو هیئت علمی گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه ارومیه
۲- دانشیار و عضو هیئت علمی گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه ارومیه
۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه ارومیه

(تاریخ دریافت: ۹٤/۵/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹٤/۸/۱۵)

چکیده

پلیمرهای هادی به روش شیمیایی توانایی سنتز روی بسترهای عایق را دارند. در این تحقیق پلی پیرول به عنوان یک پلیمر هادی به روش شیمیایی روی فیبر پل استری در حضور کلرید آهن ۳ به عنوان اکسید کننده و مونومر پیرول سنتز گردید. ماهیت و اندازه ذرات سنتز شده با استفاده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد.نتایج بدست آمده نشان دادند پلیمرهای سنتز شده دانه ای شکل بوده و به صورت یکنواخت سنتز شده اند. اندازه ذرات سنتز شده در حدود ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر می باشند. مواد فرار روغن کنجد با استفاده از فیبر پلی استری پوشیده شده با پلی پیرول به روش ریز استخراج فاز جامد از فضای فوقانی[1]استخراج و بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی آنالیز شد. شرایط اولیه دستگاه کروماتوگرافی گازی با استفاده از آزمایش های تجربی بهینه سازی شد. طرح آماری مرکب مرکزی برای استخراج مواد فرار از روغن کنجد استفاده شد. پس از مدلسازی داده ها شرایط بهینه استخراج از جمله دما و زمان استخراج با استفاده از روش گرافیکی بدست آمد.

کلید واژگان: پلی پیرول؛ نانوساختار؛روغن کنجد؛ مواد فرار؛ ریز استخراج فاز جامد

* مسئول مکاتبات: pirsa7@gmail.com

1. HS-SPME (Head Space-Solid Phase Micro Extraction)

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

۱- مقدمه

پلیمرهای هادی به عنوان دسته جدیدی از مواد به عنوان بستر باز شناخت مولکولی با تکنیک قالب گیری مولکولی مورد مطالعه قرار گرفته اند. این پلیمرها به دلیل کاربردهای آنها در عملگرها[1]، حسگرها، فیلترها و جاذب ها[2]، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند[۱ و۲].پلیمرهای هادی دسته‌ای از پلیمرهای آلی هستند که بدون افزودن هیچ ماده هادی، رسانای جریان الکتریسیته می‌باشند. در دهه‌های اخیر رشد زیادی در توسعه پلیمرهای هادی به سبب خواص چند عاملی و پتانسیلهای کاربردی مختلف شامل تبادلگر یونی، مواد نگهدارنده انرژی، پوششهای مقاوم در برابر خوردگی، فیلتر ها، استخراج و جداسازی صورت گرفته است[۳ و ٤].شناخت گونه‌ها و جذب آنها توسط این نوع جاذب ها از طریق بر همکنش های گزینشی یون همراه، با گونه های موجود در آب،خصوصیات ذاتی این نوع پلیمرها از قبیل (آبگریزی، برهمکنش‌های π–π ، برهمکنشهای اسید و باز، تبادل یونی و پیوند هیدروژنی) و معرفی گروههای عاملی مختلف به مونومر صورت می‌گیرد.راحتی سنتز آنها در محیطهای آبی و آلی با استفاده از روشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی از جمله مزیتهای این نوع جاذب‌ها محسوب می‌شود[٥ و ٦]. شرایط و نوع مواد استفاده شده در سنتز این پلیمرها در خواص الکتـرونی، مورفولوژی، مکانیکی و شیمیایی این پـلیمرها مؤثر است.در بین پـلیمرهای هـــادی پـلی‌پیرول، پلی(n–فنیل پیرول)، پلی‌آنیلین و پلی(n–متیل آنیلین) به عنوان جاذب برای استخراج آلایندههای آلی از محیطهای آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند[۷ و ۸]. کاربرد پلیپیرول و پلی(n–فنیل پیرول)نیز به عنوان پوششهای فیبر ریزاستخراج با فازجامد[3](SPME)توسط پائولیزین[4]و همکارانش برای استخراج ترکیبات آلی و آلی–فلزی مورد بررسی قرار گرفت[۹ و ۱۰].در این نوع جاذب‌ها استخراج ترکیبات آروماتیک به سبب برهمکنش‌های π–π به ویژه برای هیدروکربن‌های آروماتیک، بازدهی استخراج مناسب برای ترکیبات آروماتیک قطبی به سبب برهمکنشهای اضافی توسط گروههای عاملی مختلف، استخراج گونههای آنیونی به سبب خواص تبادلگر آنیونی جاذب، استخراج ترکیبات اسید و باز به سبب خواص اسید و باز این نوع پلمیرهاو استخراج ترکیبات با توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی از طریق جذب الکلها، اثبات شده است[۱۱].

در سالیان اخیر گزارش‌ها و مقالات مروری بسیاری در زمینه استفاده از جاذب‌ها در روش استخراج با فاز جامد ترکیبات آلی به ثبت رسیده است[۱۲]. در هنگام آنالیز مقادیر بسیار کم در نمونه‌های بیولوژیکی و محیطی نیاز به جاذبهادر استخراج و پیش‌تغلیظ ترکیبات آلی پیش از مراحل دیگر وجود دارد. پتانسیل پلیمرهای هادی در این زمینه باعث شده است تا پژوهشگران توجه ویژه‌ای به آنها داشته باشند. بیشتر گزارش‌ها حاکی از استفاده از این جاذب‌ها به عنوان فاز جامد در روش ریز استخراج SPMEمی باشد [۱۳].

در تکنیک SPME آماده سازی نمونه، تغلیظ، استخراج و ورود نمونه به دستگاه کروماتوگرافی را در یک مرحله انجام می شود. تکنیک SPMEیک روش استخراج کننده کاملا عاری از حلال بوده و برای آنالیز توسط آن، تنها چند میلیلیتر نمونه کفایت مینماید. بستر فیبر استخراج کننده از جنس سیلیکای جوش خورده می باشد که روکش پلیمری فاز استخراج کننده روی آن به ضخامت چند میکرومتر پوشش داده شده است. این فیبر در غلافی که میتواند سپتوم محل تزریق دستگاه کروماتوگراف گازی را سوراخ کند، احاطه گردیده است و شبیه یک سرنگ تغییر شکل داده شده به نظر میرسد. فیبر را میتوان مستقیما وارد بافت نمونه کرد یا در معرض گازهای موجود در فضای فوقانی آن قرار داد. پس از آنکه استخراج و تغلیظ اجزای مورد نظر بر روی فیبر صورت گرفت، فیبر به درون غلاف برگردانیده شده و به محل تزریق نمونه در دستگاه کروماتوگرافی گازی یا کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا قرار داده می شود[١٤– ١٦].

کنجد یکی از گیاهان هزار خاصیت طبیعت است که بسیاری از مواد معدنی، اسید های چرب غیر اشباع و مقداری آهن را در خود جای داده که درمیان انواع گیاهان دارویی و دانه های روغنی دارای جایگاه ویژه‌ای است، روغنی از این دانه های طلایی پر خاصیت تهیه می شود که بسیاری از کارشناسان تغذیه در سراسر جهان توصیه به استفاده روزانه از آن می کنند[۱۷].روغن کنجد عمدتاً مصرف خوراکی دارد و در صنایع

1. Actuator
2. Absorbant
3. SPME (Solid Phase Micro Extraction)
4. Pawliszyn

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

داروسازی از آن به عنوان حلال در محلول های تزریقی عضلانی استفاده می شود و استعمال خارجی آن بر اندام های مختلف بدن می باشد[۱۸]. روغن کنجد به عنوان پادزهر سموم نیز به کار گرفته می شود.همچنین در درمان لک سوختگی روی بدن استفاده دارد. مصرف مداوم کنجد میتواند بر تقویت حافظه تاثیر گذار باشد[۱۹]. با توجه به اهمیت روغن کنجد برای بررسی تقلبات روغن کنجد می توان از پروفیل کروماتوگرام گازی مواد فرار آن استفاده کرد.

در این تحقیق فیبرهای پلی استری پوشیده شده با پلی پیرول تهیه شده است که از آن برای استخراج ترکیبات فرار روغن کنجد استفاده شده است. ترکیبات فرار بعد از استخراج بلافاصله به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق شده و از روی تعداد پیک های ظاهر شده، مجموع سطح زیر پیک ها و نیز مجموع ارتفاع پیک های بدست آمده شرایط بهینه استخراج بدست می آید.

۲- مواد و روش ها

پیرول استفاده شده قبل از مصرف تحت خلا تقطیر شد و باکلریدآهن ۳ مورد استفاده قرار گرفت.مونومر پیرول از شرکت مرک و سایر ترکیبات آلی مورد استفاده از شرکت آلدریچ تهیه شدند.این ترکیبات که از شرکتهای مرک وآلدریچ تهیه شده بودند بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند.در تمام آزمایشات و برای تهیه ی محلول از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد.تصاویر SEM[1] با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی S4160C Hitachiساخت کشور ژاپن ثبت شد.سرنگ هامیلتونی ۱۰ و ۲۵ میکرولیتری و پیپتهای مدرج ۲ و ۵ میلی لیتری برای برداشتن حجمهای مورد نیاز بکار رفت. شیشه‌های ۱۲ میلی لیتری با درب سیلیکونی و پارافیلم و درپوش آلومینیومی پرسی برای انجام میکرو استخراج با روش SPME-GC به کار گرفته شد.

دستگاه کروماتوگرافی گازی اجیلنت ۷۸۹۰ ساخت کشور آمریکا مجهز به شناساگر یونیزاسیون شعله ای[2]و دریچه تزریق انشعابی/غیر انشعابی[3] استفاده شد.از نرم افزار chemistation برای ثبت پیک ها و آنالیز داده ها استفاده شد. برای جداسازی پیک های مواد فرار روغن کنجد دمای اولیه ستون به مدت ۱ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت سپس با سرعت ۲ درجه سلسیوس در دقیقه به دمای ۸۰ درجه سلسیوس رسیدو به مدت ۵ دقیقه در آن دما نگه داشته شد. دمای دریچه تزریق و آشکارساز به ترتیب در دمای ۲۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس تنظیم گردید. سرعت جریان گاز حامل نیتروژن ۲ میلی لیتر در دقیقه و سرعت جریان گاز نیتروژن به عنوان گاز کمکی ۲۵ میلی لیتر در دقیقه تنظیم شد. ستون استفاده شده برای جداسازی ستون موئینه سیلیسی ساخت کشور آمریکا بوده و طول ستون ۳۰ متر و قطر آن ۰/۲۵ میلی متر و ضخامت فاز جامد ۰/۳۲ میکرومتر می باشد.

۲-۱- آماده سازی مقدماتی

برای آماده ساری بستر پلی استری ابتدا سطح فیبر های پلی استری توسط محلول شوینده و آب شسته شد و سپس در دمای ٦۰ درجه سلسیوس خشگ گردید.

۲-۲- پوشش دهی فیبر پلی استری با پلی پیرول

برای پوشش دهی فیبر پلی استری، در یک بشر حاوی ۵۰ میلی لیتر آب مقطر مقدار مورد نیاز پیرول تقطیر شده اضافه شده و بشر داخل حمام آب و یخ قرار گرفت. پس از کاهش دمای محلول داخل بشر به$2^{\circ}C\pm1$درجه سلسیوس مقداری الیاف مورد نیاز به داخل بشر اضافه شد و پس از ۵ دقیقه مقدار مورد نیاز کلرید آهن ۳ به عنوان اکسیدان وآغاز کننده پلیمریزاسیون که در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده است در مدت ۳۰ دقیقه قطره قطره به داخل بشر اضافه شد. سپس واکنش به مدت۲ ساعت در دمای $2C^{\circ}\pm1$ درجه سلسیوس ادامه یافت. در طول آزمایش محلول داخل بشر توسط همزن مغناطیسی همزده می شد. پس از انجام عمل پوشش دهی، الیاف پلی استری پوشش داده شده از محلول خارج شدند و ابتدا با آب مقطرشسته شدند و سپس در محلول آب و شوینده شسته شد تا مواد اضافی موجود در الیاف خارج شود. در انتها الیافها در آون با دمای ٦۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت خشک گردید.

1. Scanning Electron Microscope
2. Flame Ionization Detector (FID)
3. Split/Splitless injection system

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

۲-۳- استفاده از فیبر پلی پیرولی برای استخراج

فیبر پلی پیرولی تهیه شده در تیوب نگهدارنده فیبر در سرنگ مخصوصSPME(که توسط گروه تحقیقاتی دکتر پیرسا و دکتر علیزاده طراحی شده است) قرار داده شد. قبل از استفاده از فیبر برای آزمایش SPME فیبر برای ۲۰دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و سرانجام به مدت یک ساعت در دمای۲۲۰ درجه سلسیوس تحت جریان گاز نیتروژن در منطقه تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی آماده سازی شد،به نحوی که آلودگی‌های آن کاملا برطرف شد.

۲-٤- عملیات استخراج مواد فرار روغن کنجد

۲ میلی لیتر روغن کنجد در داخل شیشه‌های ۱۲ میلی لیتری حاوی مگنت با درب سیلیکونی و پارافیلم و در پوش آلومینیومی پرسی قرار داده شد. سرنگ طراحی شده حاوی فیبر پلی پیرولی در فضای فوقانی شیشه قرار گرفت به طوری که فیبر در تماس با بخارات نمونه قرار گیرد. شیشه بر روی یک هیتر استیرر قرار گرفت. مواد فرار روغن در تماس با فیبر تهیه شده جذب فیبر می شوند. بعد از جذب مواد فرار، فیبر توسط سرنگ طراحی شده از شیشه خارج شده و بلافاصله به محل تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی انتقال داده می شود. در شکل ۱ کروماتوگرام مواد فرار روغن کنجد استخراج شده بوسیله فیبر پلی پیرولی نمایش داده شده است.

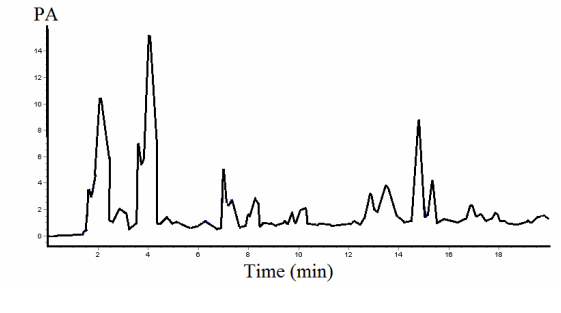

Fig 1 GC-FID chromatogram for volatile organic compounds of sesame oil extracted by polypyrrole fiber

۲-۵- طرح آماری

برای بهینه سازی پارامترهای مستقل از طرح آماری مرکب مرکزی استفاده شد. هدف از طراحی این آزمایش بررسی اثر زمان استخراج و دمای استخراج در میزان استخراج مواد فرار از روغن کنجد و نیز بررسی برهمکنش بین زمان و دمای استخراج و بدست آوردن شرایط بهینه استخراج می باشد. دو متغیر مستقل شامل دمای استخراج (x_1) و زمان استخراج (x_2) در سه سطح مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس طراحی صورت گرفته ۱۲ آزمایش به صورت تصادفی انجام گرفت. سطح هر یک از فاکتورهای مستقل بر اساس آزمایش های اولیه مشخص شد. برای هر یک از دو متغیر مورد مطالعه یک سطح بالا (با کد ۱+) و یک سطح پائین (با کد ۱-) در نظر گرفته شد. اطلاعات مربوط به سطح هر یک از متغیر ها در جدول ۱نشان داده شده است.

Table 1 The Variables and Values Used for Central Composite Design (CCD)

Variables	Coded factor levels		
	Low (-1)	0	High (+1)
Factor 1: Extraction temperature (^{0}C)	50	70	90
Factor 2: Extraction time (min)	5	15	25

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعه مورفولوژی پلیمرهای سنتز شده

مورفولوژی و اندازه ذرات پلی پیرول پوشیده شده برروی فیبر پلی استر بوسیله تکنیک میکروسکوپ الکترون روبشی بررسی شد. نتایج بدست آمده نشان دادند که ذرات پلیمری به شکل دانه

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

ای و به طور یکنواخت بر روی بستر تشکیل شده اند. اندازه ذرات سنتز شده در حدود ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر می باشند که این مسئله از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی قابل مشاهده است. برای بررسی مقاومت فیزیکی پلیمرهای سنتز شده سطح بستر فیبر در دو زمان مورد بررسی قرار گرفت ۱- قبل از استفاده به عنوان جاذب و تزریق به دستگاه کروماتوگرافی گازی (شکل -۲ الف) و ۲- بعد از ۵ بار استفاده به عنوان جاذب و قرار گرفتن در محل تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس (شکل۲- ب). نتایج نشان می دهند که استفاده از فیبر به عنوان جاذب تاثیر چندانی در شکل فیزیکی و اندازه ذرات پلی پیرولی ندارد.

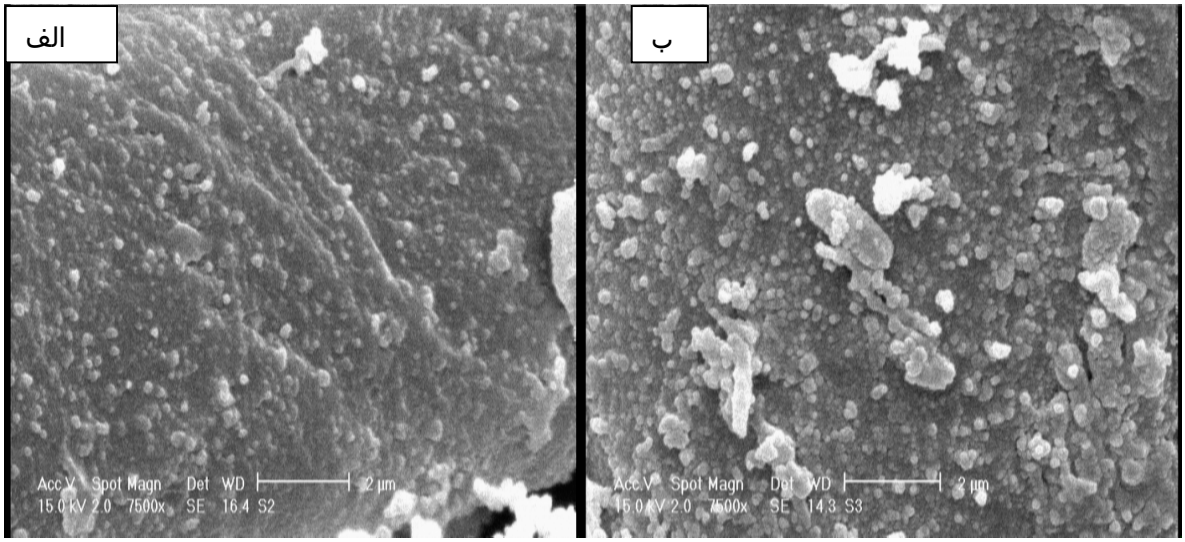

Fig 2 Synthesized polypyrrole on the surface of polyester fiber (a) before using in GC and (b) after using in GC

۳-۲- طراحی آزمایش

بر اساس مدل آماری ارائه شده در این تحقیق فهرست آزمایش های انجام شده بر اساس مدل مرکب مرکزی به صورت مقادیر واقعی در جدول ۲ ارائه شده است. این مقادیر با ستفاده از نرم افزار SAS v9.1بدست آمده اند. در این جدول طرح آماری ارائه شده با دو فاکتور متغییر (دما و زمان استخراج) در سه سطح و پاسخ های بدست آمده گزارش شده است. پاسخ های بدست آمده شامل ۱- تعداد پیک های بدست آمده از کروماتوگرام، ۲- مجموع سطح زیر پیک های بدست آمده و ۳- مجموع ارتفاع پیک های بدست آمده می باشد.

برای آنالیز پاسخ های بدست آمده بر اساس طراحی صورت گرفته سه معادله درجه ۲ چند جمله ای ارائه می شود که پاسخ های بدست آمده را به عنوان تابعی از دو فاکتور دما و زمان استخراج گزارش می کند. این مدل یک رابطه خطی توان ۲ می باشد که رابطه متقابل بین دو فاکتور را نشان می دهد.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{3} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=i+1}^{3} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{3} \beta_{ii} x_{ii}^2$$

(۱)

این مدل سه پاسخ ۱- مجموع تعدا پیک ها، ۲- مجموع سطح زیر پیک ها و ۳- مجموع ارتفاع پیک ها بر اساس دو فاکتور دما و زمان استخراج را ارتباط می دهد.

در این معادله x_i و x_jفاکتورهای مستقل و β_0، β_i و β_{ij}ضرایب رگراسیون بدست آمده از روش حداقل مربعات می باشند.نتایج نشان داد که یک مدل چند جمله ای مرتبه دوم برای بیان ارتباط واقعی بین پاسخ ها و متغییر های مستقل کافی می باشد.در نهایت برای رسیدن به یک مدل ساده و واقع گرایانه عبارت هایی را که اهمیت کمتری دارند (P>۰/۰۵) بر اساس فرایند حذف برگشتی از مدل ارائه شده حذف شدند، البته این

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

حذف تا زمانی تداوم یافت که ضریب تبیین اصلاح شده(R^2_{adj}) افزایش می یافت.

مدلهای بدست آمده برای پاسخ های مختلف همراه با ضرایب تبیین در جدول ۳ گزارش شده است.

Table 2 List of Experiments in the CCD and the Responses of each Run

Run	Factor 1 A: Extraction temperature	Factor 2 B: Extraction ime (min)	Response 1 R1: Total peak number	Response 2 R2: Total peak area	Response 3 R3: Total peak height
1	70	15	5	322.05	34.18
2	70	25	8	2214.89	110.92
3	90	5	5	236.89	26.38
4	50	5	9	1135.9	53.32
5	70	15	7	661.19	58.04
6	70	15	8	731.43	59.31
7	70	15	6	362.98	40.19
8	90	15	5	192.95	57.47
9	50	15	8	1134.69	47.91
10	90	25	11	4419.18	426.87
11	50	25	9	1465.94	69.73
12	70	5	4	105.47	13.66

Table 3 Some Characteristics of the Constructed Models

(Y) Responses	Regression equation	Coefficient	Value
	$Y = \beta_0 + \beta_1 * T(^\circ C) + \beta_2 * time(min) + \beta_3 * T(^\circ C) * time(m$		
Total peak number	R^2= 0.864 $R^2_{adjusted}$=0.797	β_0	6.38
		β_1	1.33
		β_2	2.17
		β_3	3.63
Total peak) Ln(area	R^2= 0.955 $R^2_{adjusted}$=0.935	β_0	6.20
		β_1	0.91
		β_2	1.58
		β_3	1.48
Total peak) Ln(height	R^2= 0.933 $R^2_{adjusted}$= 0.905	β_0	3.88
		β_1	0.05
		β_2	1.12
		β_3	1.03

۳-۳- بهینه سازی شرایط ریز استخراج

روش رویه پاسخ[1] و انتخاب شرایط بهینه استخراج

از روش رویه پاسخ برای ارائه مدل برای بیان ارتباط بین فاکتورها (متغیرها) و پاسخ های اندازه گیری شده استفاده می شود. با استفاده از روش رویه پاسخ به صورت گرافیکی می توان شرایط بهینه آزمایش را از طریق منحنی های سه بعدی به صورت دقیق به دست آورد. منحنی های رویه پاسخ در شکل های ۳-۱ تا ۳-٤ نمایش داده شده است. شکل ۳-۱ منحنی رویه پاسخ مجموع تعداد پیک ها بر اساس پارامترهای دما و زمان استخراج را نشان می دهد، شکل ۳-۲ منحنی رویه پاسخ مجموع سطح زیر پیک ها

1Response Surface Methodology (RSM)

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

بر اساس پارامترهای دما و زمان استخراج را نشان می دهد و شکل ۳-۳ منحنی رویه پاسخ مجموع ارتفاع پیک ها بر اساس پارامترهای دما و زمان استخراج را نشان می دهد. در نهایت شکل ۳-٤ به طور همزمان پاسخ های مجموع تعداد پیک ها، مجموع سطح زیر پیک ها و مجموع ارتفاع پیک ها را نسبت به پارامترهای دما و زمان استخراج را نشان می دهد.

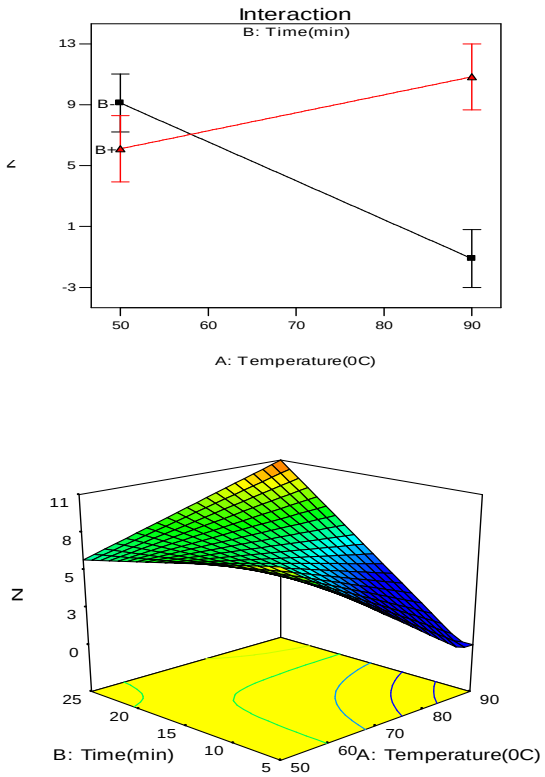

Fig 1 Response surfaces of total peak number based on temperature and time of extraction

همانطور که شکل ۳-۱ نشان میدهد بالاترین تعداد پیک زمانی حاصل می شود که دما و زمان استخراج در بالاترین سطح قرار بگیرند. از طرفی نمودار برهمکنش نشان می دهد که در دمای استخرج پایین، اختلاف معنی داری بین سطوح بالا و پایین زمان استخراج وجود ندارد. در زمان پایین استخراج، با افزایش دما تعداد پیکها کاهش می یابد در حالیکه در زمان بالا، با افزایش دمای استخراج تعداد پیکها افزایش می یابد.

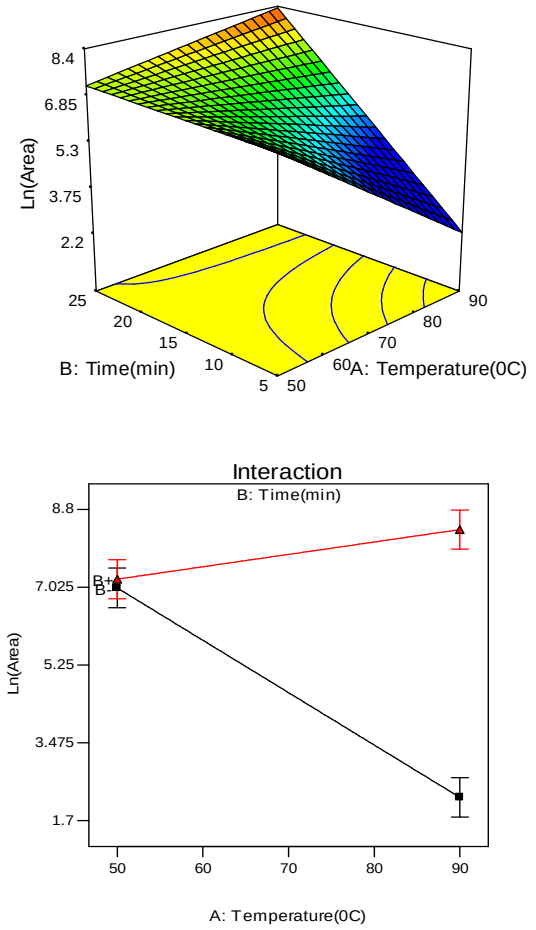

Fig 2 Response surfaces of total peak area based on temperature and time of extraction

شکل ۳-۲ نشان می دهد که بیشترین مساحت سطح زیر پیک ها زمانی حاصل می شود که دما و زمان استخراج هر دو در سطح بالا قرار بگیرند. همچنین در دمای پایین استخراج افزایش زمان استخراج تاثیر معنی داری بر مساحت زیر پیکها ندارد و روند تاثیرگذاری دما بر مساحت زیر پیکها بسته به زمان استخراج کاملا متفاوت است.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

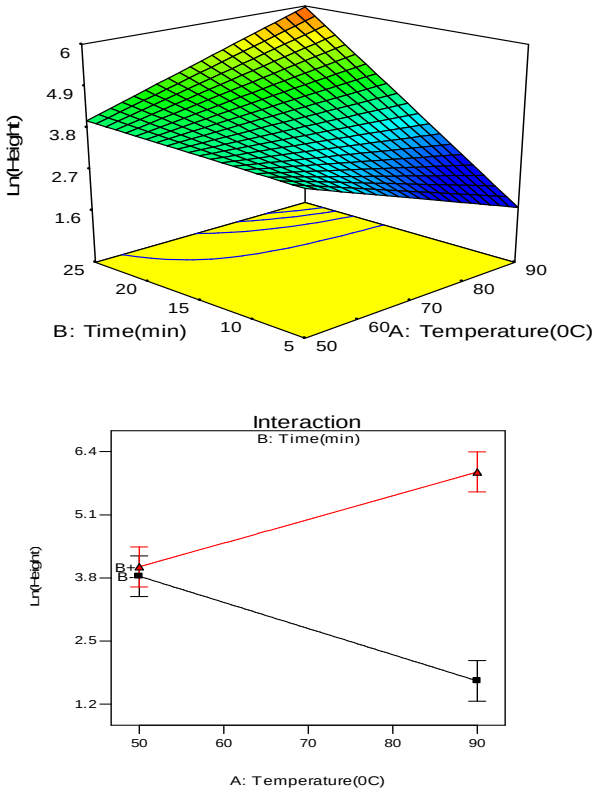

Fig 3 Response surfaces of total peak height based on temperature and time of extraction

همانطور که در شکل ۳-۳ نشان داده شده است کمترین ارتفاع پیکها زمانی حاصل می شود که دما و زمان استخراج در سطح پایین قرار داشته باشند و در زمانهای بالای استخراج، با افزایش دما ارتفاع پیکها افزایش می یابد در حالیکه در زمانهای کم استخراج، دما تاثیر منفی بر ارتفاع پیکها دارد. در هر حال وقتی دمای استخراج پایین باشد (۵۰ درجه) افزایش زمان استخراج تاثیر معنی داری بر روی هیچ یک از پاسخ های مطالعه شده نداشت که این را می توان به دمای جوش بالای آنالیتها ارتباط داد. در واقع در دماهای بالاتر از ۵۰ درجه آنالیتهای روغن کنجد به شکل فرار در می آیند و در فضای فوقانی جمع شده و جذب فیبر می گردند.

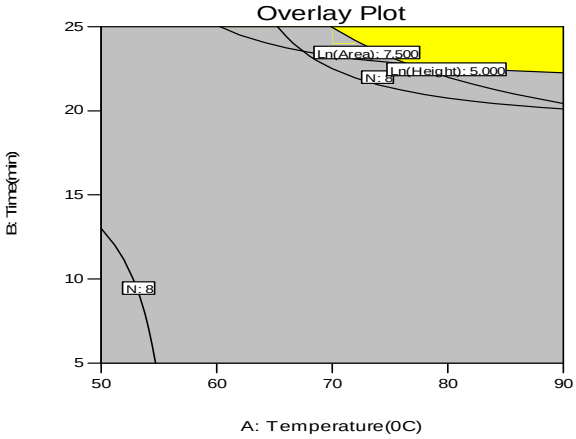

Fig 4 Response of total peak number, total peak area and total peak height based on temperature and time of extraction

در بهینه سازی با چند هدف[1] ممکن است شرایط بهینه یک پاسخ با شرایط بهینه پاسخ های دیگر همسو نباشد، بنابراین معمولا از دو روش گرافیکی یا روش عددی برای یافتن منطقه قابل قبول استفاده می شود. در این مطالعه از روش گرافیکی استفاده شده که در حقیقت مدلهای پاسخهای مختلف بر روی هم قرار گرفته اند و منطقه بهینه[2] مشخص شده است.

نتایج حاصل از منحنی های رویه پاسخ نشان می دهد که در هر سه پاسخ مجموع تعداد پیک ها، مجموع سطح زیر پیک ها و مجموع ارتفاع پیک ها ارتباط معنی داری بین دما و زمان استخراج وجود دارد. جدول ٤ شرایط بهینه انتخاب شده از منحنی های رویه پاسخ برای استخراج مواد فرار از روغن کنجد را نشان می دهد.

1Multiobjective optimization
2Optimum zone

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

Table 4 Optimum Conditions Obtained by Response Surface Modeling

Selected values	Optimum values	Variable name
80	70-90	Factor 1: Extraction temperature(C^0)
22	20-25	Factor 2: Extraction time (min)

٤- نتیجه گیری

ارائه فیبرهای پلیمری اصلاح شده با پلی پیرول به عنوان یک روش جدید در تکنیک ریز استخراج فاز جامد اساس این تحقیق می باشد. فیبرهای پلی استری بوسیله نانوذرات پلی پیرول در شرایط محیطی اصلاح گردید. برای سنتز پلی پیرول برروی فیبر پلی استری از روش سنتز شیمیایی استفاده شد. پلیمریزاسیون در محلول آبی کلرید آهن ۳ به عنوان اکسید کننده و مونومر پیرول انجام پذیرفت. مورفولوژی و اندازه ذرات پلی پیرولی سنتز شده با استفاده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گردید. اندازه ذرات سنتز شده در حدود ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر می باشند. از فیبر تهیه شده برای استخراج مواد فرار از روغن کنجد استفاده گردید. نانو بودن اندازه ذرات پلی پیرول، سطح تماس فیبر استخراج کننده و مواد فرار را افزایش می دهد. استخراج از فضای فوقانی نمونه روغن با تکنیک ریز استخراج فاز جامد جفت شده با دستگاه کروماتوگرافی گازی صورت گرفت. نتایج تجربی بدست آمده نشان دادند که فیبر پلی استری پوشیده شده با پلی پیرول به عنوان یک فیبر ریز استخراج کننده جدید توانایی استخراج مواد فرار از نمونه های غذایی را دارد. از طرح آماری مرکب مرکزی برای مدل سازی و بهینه سازی شرایط استخراج استفاده گردید. فاکتورهای دمای استخراج و زمان استخراج با استفاده از مدل ارائه شده بهینه شد. نتایج حاصل از مدل ریاضی ارائه شده و روش رویه پاسخ برهمکنش بین دمای استخراج و زمان استخراج را نشان داد. دمای استخراج ۸۰ درجه سیلسیوس و زمان استخراج ۲۰ دقیقه بدست آمد.

٥- منابع

[1] Brady, S., Lau, K.T., Megill, W., Wallace, G.G., and Diamond, D. 2005. The development andcharacterisation of conducting polymeric-based sensing devices. Synthetic Metals, 154: 25-28.

[2] Shi, G.Q., Jin, S., Xue, G., and Li, C. 1995. A conducting polymer film stronger than aluminum. Science, 267: 994-996.

[3] Mello, S.V., Dynarowicz-Latka, P., Dhanabalan, A., Bianchi, R.F., Onmori, R., Janssen, R.A.J., and Oliveira, O.N. 2002. Langmuir and Langmuir-Blodgett films from the N-hexyl-pyrrole-thiophene (AB)semi-amphiphilic copolymer. Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 198: 45-51.

[4] Sandberg, H.G.O., Backlund, T.G., Osterbacka, R., Jussila, S., Makela, T., and Stubb, H. 2005. Applicationsof an all-polymer solution-processed high-performance, transistor. Synthetic Metals, 155: 662-665.

[5] Elizalde-Torres, J., Hu, H.L., and Garcia-Valenzuela, A. 2004. NO2-induced optical absorbance changes insemiconductor polyaniline thin films. Sensor and Actuators B, 98: 218-226.

[6] Li, G.F., Josowicz, M., Janata, J., and Semancik, S. 2004. Effect of thermal excitation on intermolecularcharge transfer efficiency in conducting polyaniline. Applied PhysicalLetters, 85:1187-1189.

[7] Anitha, G., and Subramanian, E. 2005. Recognition and exposition of intermolecular interaction between$CH_2H_2Cl_2$ and $CHCl_3$ by conducting polyaniline materials. Sensor and Actuators B, 107: 605-615.

[8] Bhat, N.V., Gadre, A.P., and Bambole, V.A. 2001. Structural, mechanical, and electrical properties ofelectropolymerized polypyrrole composite films. Journal of Applied Polymer Science, 80: 2511-2517

[9] Charlesworth, J.M.,and Partridge, A.C. 1993. Mechanistic studies on the interactions betweenpoly(pyrrole) and organic vapors. Journal of Physical Chemistry, 97: 4518-5423.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[10] Gustafsson, G., Lundrom, I., Liedberg, B., Wu, C.R., Inganas, O., and Wennerstom, O. 1989. The interactionbetween ammonia and polypyrrole. Synthetic Metals, 31:163.

[11] Blackwood, D., and Josowicz, M. 1991. Work function and spectroscopic studies of interactions betweenconducting polymers and organic vapors. Journal of Physical Chemistry, 95: 493-502.

[12] Dharmawan, J., Kasapis, S., Curran, P., and Johnson, J. R. 2007. Characterization of volatile compounds in selected citrus fruits from Asia. Part I: freshly-squeezed juice. *Flavour Fragrance Journal*, *22*: 228–232.

[13]Jordán, M. J., Goodner, K. L., Castillo, M., and Laencina, J. 2005. Comparison of two headspace solid phase microextraction fibres for the detection of volatile chemical concentration changes due to industrial processing of orange juice.*Journal of Science Food Agriculture*, *85*: 1065–1071

[14] Bola, L., and Tan, G. H. 2015. Chemometric approach to the optimization of HS-SPME/GC–MS for the determination of multiclass pesticide residues in fruits and vegetables. *Food Chemistry*,*177*: 267–273.

[15] Kumar, A., Malik, A. K., Tewary, D. K., and Singh, B. 2008. A review on development of solid phase microextraction fibers by sol–gel methods and their applications. *Analytical Chimica Acta*, *610*: 1–14.

[16] Zhu, H., Lu, Z., Cai, J., Li, J., and Lirong, G. 2009. Development of a headspace–SPME–GC/MS method to determine volatile organic compounds released from textiles. *Polymer Testing*, *28*: 521–527.

[17] Dalal, I., Goldberg, M., and Katz, Y. 2012. Sesame seed food allergy. *Current Allergy Asthma Reports*, 12 (4): 339–45.

[18] Kamal, E., and Afaf, A. 1995. The effects of extraction methods on sesame oil stability.*Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72 (8): 967–969

[19] Gangur. V., Kelly, C., and Navuluri, L.2005. Sesame allergy: a growing food allergy of global proportions. *Ann Allergy Asthma Immunology journal*, 95 (1): 4–11

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

Extraction optimization of volatile organic compounds from sesame oil by nanotructure polypyrrole modified polyesterfiber as a solid phase microextraction agent/gas chromatography

Pirsa, S. [1*], Alizadeh, M. [1], Ghahraman nejad, N. [1]

Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University
(Received: 94/5/25 Accepted: 94/8/15)

A polypyrrole (PPy) coated polyester fiber was provided by chemically-deposition of PPy on the surface of polyester fiber in the electrolyte of $FeCl_3$ (as an oxidant) and pyrrole as a monomer. The Scanning Electron Microscopy (SEM) was used for characterization of morphology, size and porosity of synthesized polymer. The seed like PPy particles (50-150 nanometers) are observed according to the SEM results. The PPy fiber was employed to extraction of volatile organic compounds (VOCs) in sesame samples as an extraction agent. An experimental design was utilized to optimize operational parameters that affect the analysis of VOCs in sesame samples using headspace solid phase microextraction (HS-SPME) in the pre-concentration step. Some parameters including, extraction time and temperature were optimized. Gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID) was used for separation, detection and quantitation of VOCs. Results show that PPy modified polyester fiber is provided fast and easy by chemical method and is suitable for the successful extraction of the VOCs from sesame samples.

Keywords: Sesame oil, Polypyrrole, Nanostructure, Solid phase microextraction fiber, Experimental design

[*] Corresponding Author E-Mail Address: pirsa7@gmail.com

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]