

بررسی کاربرد مولکول نگاری پلیمری در استخراج انتخابی تارتاریک اسید

زهرا قاسم پور^۱، محمد علیزاده خالد آباد^{۲*}، محمدرضا وردست^۳، محمود رضازاد باری^۴

۱- دانشجوی دکترای تخصصی علوم و صنایع غذایی، گروه صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۲- دکترای تخصصی علوم و صنایع غذایی، دانشیار، گروه صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۳- دکترای تخصصی شیمی تجزیه، استادیار، گروه شیمی دارویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی ارومیه

۴- دکترای تخصصی میکروبیولوژی مواد غذایی، دانشیار، گروه صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

(تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۰۶ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۳/۰۳)

چکیده

استفاده از ترکیب‌های شاخص از جمله روش‌های شناسایی تقلبات در مواد غذایی است. اسید غالب میوه انگور، تارتاریک اسید می‌تواند بعنوان شاخص حضور آب انگور قرمز در آب میوه‌های دیگر مورد استفاده قرار گیرد. هدف این مطالعه سنتز پلیمر قالب مولکولی با قدرت جذب انتخابی تارتاریک اسید می‌باشد. سنتز پلیمر توسط منومرهای متاکریلیک اسید و آکریل آمید و اتیلن گلیکول دی متاکریلات بعنوان اتصال دهنده‌ی عرضی در دو سطح (۲۰ و ۳۰ میلی مول) انجام گرفت. روش بکار رفته در تولید پلیمر از نوع رسوبی بود. ارزیابی میزان جذب تارتاریک اسید با پلیمر سنتز شده توسط کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا انجام گرفت. برای بررسی مورفولوژی پلیمر روش پراکندگی نور دینامیکی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز بکار برده شد. پلیمرهای سنتز شده بر پایه آکریل آمید و مقدار بالای اتیلن گلیکول دی متاکریلات، تارتاریک اسید بیشتری جذب کردند. پلیمرهای تولیدی دارای سطح کروی و اندازه‌ی در حد میکرومتر بودند. تصدیق تشکیل کمپلکس بین پلیمر و تارتاریک اسید به روش طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز انجام گرفت. با توجه به نتایج این مطالعه، روش مولکول نگاری پلیمری می‌تواند بعنوان یک روش ساده در شناسایی و جداسازی تارتاریک اسید از محیط‌های غذایی مورد بررسی و استفاده قرار گیرد.

کلید واژگان: تارتاریک اسید، پلیمر قالب مولکولی، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

* مسئول مکاتبات: malizadeh@outlook.com

۱- مقدمه

مولکول نگاری پلیمری^۱ روشی نوین برای جداسازی و جذب انتخابی مواد می باشد. مزیت اصلی این روش نسبت به روش های رایج جداسازی و شناسایی مواد از قبیل میکرواستخراج فاز جامد، کروماتوگرافی و روش آنزیمی، انتخاب پذیری بالا، هزینه پایین و سادگی انجام کار می باشد. پلیمرهای تولیدی به این روش در مقابل دما، pH و حلال های آلی مقاوم و قابل استفاده برای مدت زمان زیادی می باشند [۱ و ۲ و ۳].

در روش مولکول نگاری پلیمری، پلیمرهای سنتزی با حفره های مکمل مولکول هدف بدست می آید. برای تولید پلیمر، منومرهای با گروه عاملی مناسب جهت تشکیل کمپلکس با مولکول هدف، در حضور آغازگر و اتصال دهنده ی عرضی، انتخاب می شوند. آغازگر سبب تولید رادیکال های آزاد شده که خود موجب آغاز پلیمریزاسیون منومرهای عاملی و اتصال دهنده ی عرضی می شود. با توجه به این که پلیمریزاسیون در حضور مولکول های هدف انجام می شود در انتهای عملیات مولکول هدف در داخل ساختار پلیمر به دام می افتد. سپس پلیمر سنتز شده توسط یک حلال مناسب شسته شده و مولکول هدف از پلیمر خارج می شود. بدین ترتیب قالب اختصاصی برای مولکول هدف در پلیمر ایجاد می شود [۱ و ۲]. یکی از روش های پرکاربرد مولکول نگاری، پلیمریزاسیون از نوع رسوبی می باشد. این روش دارای بازدهی بالا، ظرفیت جذب و توزیع یکنواخت جایگاه های جذب می باشد. در این روش حلال مورد استفاده برای سنتز پلیمر به مقدار بیشتری نسبت به سایر روش های پلیمریزاسیون قالب مولکولی از جمله پلیمریزاسیون توده ای استفاده می شود و مشکلات پلیمریزاسیون توده ای که رایج ترین روش مورد استفاده می باشد را مرتفع می سازد. ذرات پلیمری بدست آمده در روش رسوبی دارای اندازه ی میکرونی می باشند [۴].

یکی از روش های رایج شناسایی تقلبات آب میوه ها، اندازه گیری و تشخیص اسیدهای آلی موجود در آب میوه ها می باشد. با توجه به پروفایل اسیدهای آلی خاص هر آب میوه، استفاده از این روش امکان پذیر است [۵ و ۶]. تارتاریک اسید، اسید

غالب آب انگور قرمز می باشد که تشخیص آن می تواند بعنوان شاخص وجود آن در آب میوه های دیگر از قبیل آب انار استفاده شود. روش های بکار گرفته شده در مطالعات محققان برای آنالیز اسید تارتاریک در آب میوه ها، شامل روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا [۷، ۸]، اسپکتروسکوپی مادون قرمز [۸] و الکتروفورز کاپیلاری [۶] می باشد. تحقیقات بسیار کمی در زمینه کاربرد مولکول نگاری پلیمری بعنوان جاذب تارتاریک اسید انجام گرفته است. تان و همکاران (۲۰۱۴) [۹] ماتریکس پلیمری بر اساس تیتانیوم را برای شناسایی اسیدهای آلی در آب میوه با موفقیت بکار بردند. هه و همکاران (۲۰۱۴) [۱۰] جذب L و D تارتاریک اسید توسط بتاسیکلودکسترتین تغییر یافته با L تربیتوفان بررسی کردند و جذب بهتر L تارتاریک اسید با L- تربیتوفان- سیکلودکسترتین را گزارش کردند. تادی و متقر (۲۰۱۳) [۱۱] پلیمریزاسیون قالب مولکولی به روش توده ای را برای جذب اگزالیک اسید از اسفناج بکار گرفتند.

عوامل تاثیرگذار اصلی در سنتز پلیمر قالب مولکولی، نوع و مقدار منومر، اتصال دهنده ی عرضی و حلال مورد استفاده هستند که ویژگی های اصلی پلیمر از قبیل انتخاب پذیری و تمایل به جذب برای مولکول هدف را تعیین می کنند. در پلیمریزاسیون قالب مولکولی به روش رسوبی که روش بکار رفته در این مطالعه می باشد بهینه سازی مقدار اتصال دهنده نسبت به مولکول هدف از اهمیت زیادی برخوردار است [۱۱]. همچنین در تحقیق انجام گرفته توسط تادی و متقر (۲۰۱۳) [۱] و سوپراهمانیام و پیلتسکی (۲۰۰۹) [۳] گزارش شده است که وقتی مولکول هدف دارای گروه های عاملی پیوند دهنده ی هیدروژنی باشد، آکرلیل آمید بعنوان منومر بهتر عمل می کند. آن ها از محاسبه انرژی پیوندی مولکول هدف- منومر به این نتیجه دست یافتند. با در نظر گرفتن تحقیقات مذکور، هدف این مطالعه، سنتز پلیمر قالب مولکولی غیرکوالانسی به روش پلیمریزاسیون رسوبی برای استخراج انتخابی تارتاریک اسید به منظور تشخیص آب انگور قرمز در آب میوه های دیگر بخصوص آب انار می باشد. بررسی ویژگی های جذبی پلیمر با کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، بررسی ویژگی های سطحی با

1. Molecularly imprinted polymer (MIP)

باقیمانده از شستشوی پلیمر، تارتاریک اسید قابل شناسایی با کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا^۲ (CECIL, CE4900, UK) نباشد. در مرحله‌ی بعدی به منظور جداکردن باقیمانده محلول شستشو از پلیمر، پلیمرهای سنتز شده ۳ مرتبه با آب دیونیزه شسته شدند. سپس پلیمرها در آون با دمای ۵۵ درجه سانتی گراد خشک گردیدند. پلیمر کنترل^۳ به همان روش پلیمر قالب مولکولی در غیاب تارتاریک اسید نیز تهیه گردید.

۲-۳- آزمون جذب و واجذبی پلیمر قالب

مولکولی

۴۰ میلی گرم از هر یک از پلیمرهای سنتز شده با ۳ میلی لیتر از محلول تارتاریک اسید ۱۰ میلی گرم بر لیتر در بافر پتاسیم دی هیدروژن فسفات ۰/۰۱ مولار (محلول جذب) در یک لوله فالکن مخلوط شد و به مدت ۱ ساعت با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه در یک شیکر (بهداد، ایران) هم زده شد تا یک تعادلی بین پلیمر و محلول تارتاریک اسید ایجاد شود. سپس مخلوط تهیه شده بمدت ۱۰ دقیقه در ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ (Eppendorf, MiniSpin, Germany) گردید. مایع رویی بعد از عبور از فیلتر سرسرنگی با قطر ۰/۲۲ میکرومتر، غلظت تارتاریک اسید باقیمانده در آن با استفاده از HPLC بدست آمد. هر یک از محلول‌ها در ۳ تکرار تهیه و آزمایش شدند. مقدار تارتاریک اسید جذب شده توسط پلیمر، از اختلاف غلظت اولیه و نهایی تارتاریک اسید در محلول جذب بدست آمد.

پلیمر باقیمانده در لوله فالکن پس از سانتریفیوژ کردن و جدا کردن محلول رویی با ۳ میلی لیتر محلول واجذب مجدداً مخلوط گردید و بمدت ۱ ساعت در شیکر با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. سپس مخلوط در ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه بمدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید. غلظت تارتاریک اسید در محلول رویی با HPLC بدست آمد. این مرحله از آزمایش به منظور ارزیابی میزان واجذبی تارتاریک اسید جذب شده از پلیمر انجام گرفت. شرایط مورد استفاده در HPLC در جدول ۱ آورده شده است [۱۲].

روش پراکندگی نور دینامیکی و میکروسکوپ الکترونی رویشی و تصدیق تشکیل کمپلکس بین منومر و مولکول هدف با طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز انجام گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

مواد بکار رفته در پلیمریزاسیون شامل متاکریلیک اسید، آکریل آمید، اتیلن گلیکول دی متاکریلات، ۲۰۲ آزوبیس ایزوبوتیرونیتیل، تارتاریک اسید و استونیتیل و همچنین پتاسیم دی هیدروژن فسفات (بکار رفته بعنوان محیط جذبی) و پتاسیم برمید مربوط به شرکت مرک (آلمان) بودند. متانول و استیک اسید گلاسیال بکار رفته جهت شستشوی تارتاریک اسید از پلیمر از شرکت شارلو (اسپانیا) و اتانول مورد استفاده از شرکت CDH (هند) بودند.

۲-۲- سنتز پلیمر قالب مولکولی به روش

رسوبی

برای تهیه پلیمر قالب مولکولی، ابتدا ۰/۳ میلی مول تارتاریک اسید در ۲۰ میلی لیتر استونیتیل: اتانول (۸۰:۲۰) به‌طور کامل حل شد. در مرحله‌ی بعدی منومر (آکریل آمید و متاکریلیک اسید) در مقدار ۱/۲ میلی مول، اتصال دهنده‌ی عرضی در مقادیر ۶ و ۹ میلی مول و ۰/۰۵ گرم آغازگر به محلول آماده شده اضافه گردید و با بکارگیری دستگاه اولتراسونیک (پاراسونیک ۵۲۶۰، ایران) از پخش شدن مواد اطمینان حاصل گردید. در مرحله بعدی چهار نوع مخلوط پلیمری تهیه شده بعد از ۵ دقیقه سونیکاسیون، به مدت ۱۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن به منظور حذف اکسیژن از محیط پلیمریزاسیون قرار گرفتند. پلیمریزاسیون توسط حرارت دهی مخلوط فوق در دمای ۶۰ درجه سلسیوس شروع و تکمیل پلیمریزاسیون در مدت ۲۴ ساعت در این دما انجام گرفت. برای خارج کردن تارتاریک اسید از ساختار پلیمر، پلیمرهای جامد نرم تولید شده توسط محلول ۱۰ درصد حجمی/حجمی استیک اسید در متانول به مدت چند روز شستشو داده شد تا اینکه در حلال

2. HPLC

3. Non imprinted polymer (NIP)

Table 1 High performance liquid chromatography conditions applied for tartaric acid detection

Mobile phase	Potassium dihydrogen phosphate 0.01 molar
Flow rate	0.5 ml/min
Run time	7 min
Detector	UV-210 nm
Washing solution	Water- methanol
Column	C18- 4.6 μ m $\times$ 5 μ m $\times$ 250 μ m

داخل دستگاه سونیکاتور قرار داده شد. بعد از فیلتر کردن مخلوط، در داخل کووت اندازه گیری ریخته شد.

۷-۲- محیط آب انگور

با توجه به غلظت بالای تارتاریک اسید در آب انگور (حدود ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر)، ابتدا ۲۰۰ مرتبه با بافر پتاسیم دی هیدروژن فسفات ۰/۰۱ مولار رقیق گردید. سپس ۴۰ میلی گرم پلیمر با ۳ میلی لیتر آب انگور رقیق شده بمدت ۱ ساعت در شیکر با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. بعد از سانتریفیوژ کردن در ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه، مایع رویی بدست آمده از فیلتر سرسرنگی با قطر ۰/۲۲ میکرون عبور داده شد و در دستگاه HPLC تزریق گردید.

۳- بحث و نتایج

۱-۳- بررسی آزمون جذب و واجذبی پلیمر

قالب مولکولی

با استفاده از HPLC ظرفیت جذب پلیمر قالب مولکولی سنتز شده برای تارتاریک اسید بررسی گردید. در مطالعات اولیه با هدف انتخاب محیط جذب، سه حلال آب، بافر فسفات ۰/۰۱ مولار (pH:4.6) و آب: اتانول (۵۰:۵۰) مورد مطالعه قرار گرفتند و بهترین نتایج در محیط بافری بدست آمد. در محیط بافری پلیمر سنتز شده با منومر آکریل آمید و مقدار ۹ میلی مول بیشترین جذب را برای تارتاریک اسید نشان داد (جدول ۲). شماتیک سنتز پلیمر قالب مولکولی برای تارتاریک اسید با منومر آکریل آمید در شکل ۱ نشان داده شده است. طبق نتایج پژوهش تادی و متفر (۲۰۱۳) [۱] و سوبراهمانیام و پیلتسکی (۲۰۰۹) [۳] زمانی که مولکول هدف دارای گروه های عاملی پیوند دهنده ی هیدروژنی باشد، آکریل آمید بهترین منومر در حلال های قطبی می تواند باشد. آن ها این نتایج را از محاسبه انرژی جذبی بین مولکول هدف و منومر های مختلف بدست آوردند. واساپولو و همکاران (۲۰۱۱) [۱۵] نیز گزارش کردند

۲-۴- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۴

ماهیت پلیمر قالب مولکولی را می توان با طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز تعیین کرد. بدین منظور ابتدا طیف عبوری پتاسیم برمید بعنوان کنترل بدست آمد. سپس طیف عبوری پلیمر سنتز شده (بعد از شستشو)، پلیمر کنترل، تارتاریک اسید و آکریل آمید با دستگاه FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum Two, USA) ثبت گردید. برای آماده سازی نمونه ها حدود ۱ میلی گرم از پلیمر خشک با حدود ۱۵۰ میلی گرم پتاسیم برمید خشک کاملاً مخلوط شدند [۱۳] و سپس توسط دستگاه اعمال فشار در مدت ۱۰ دقیقه با فشار حدود ۶۰ کیلو پاسکال به صورت قرص هایی نازک درآمدند. آنالیز نمونه ها با دستگاه FT-IR در محدوده طول موج 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} با دقت 0.5 cm^{-1} انجام گرفت.

۲-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵

میکروسکوپ الکترونی روبشی برای تعیین شکل و مورفولوژی سطح ذرات پلیمر تولید شده بکار برده می شود. ذرات پلیمر قبل از آنالیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط طلا به صورت پرانسی پوشش داده شدند. بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ و میدان مغناطیسی ۱۵ کیلو ولت در اندازه گیری با SEM (Zeiss, LEO 1430VP, Germany- UK) بکار برده شد.

۲-۶- پراکندگی نور دینامیکی^۶

میانگین اندازه (قطر و عرض) و پراکندگی اندازه ذرات به روش پراکندگی نور ذرات اندازه گیری شد که اساس آن اندازه گیری تغییرات در شدت نور تابش شده از یک محلول یا سوسپانسیون می باشد که به برهمکنش نور با ذره بستگی دارد. مطابق استاندارد ایزو ۱۴۸۸۷-۲۰۰۰ [۱۴] آب دیونیزه بعنوان محلول پخش کننده ذرات پلیمری بکار رفت. حدود ۱۰ میلی گرم پلیمر با ۱ میلی لیتر محلول پخش کننده در داخل یک لوله اپندورف رقیق گردید. مخلوط تهیه شده بمدت ۲ دقیقه در

4. FT- IR

5. Scanning electron microscope (SEM)

6. Dynamic light scattering (DLS)

ندادند. ظرفیت جذب از نسبت مساحت زیر پیک HPLC برای آزمون جذب پلیمر قالب مولکولی در برابر مساحت زیر پیک پلیمر کنترل محاسبه گردید.

که در پلیمریزاسیون به روش رسوبی، کاهش غلظت مولکول هدف نسبت به اتصال دهنده‌ی عرضی باعث بهبود ویژگی‌های جذبی پلیمر و کاهش مقدار پیوندهای غیر اختصاصی می‌شود. طبق آنالیزهای انجام گرفته پلیمرهای کنترل جذبی را نشان

Table 2 Adsorbed amounts of tartaric acid by synthesized polymers through using HPLC

Template: Monomer: Cross- linker	Ratio	Adsorption amount (%)
tartaric acid: acrylamide: ethylene glycol dimethacrylate	1: 4: 20	26
tartaric acid: acrylamide: ethylene glycol dimethacrylate	1: 4: 30	37
tartaric acid: methacrylic acid: ethylene glycol dimethacrylate	1: 4: 20	14
tartaric acid: methacrylic acid: ethylene glycol dimethacrylate	1: 4: 30	12

3300 تا 3500 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های OH و NH - با پیوند هیدروژنی می‌باشد. در حالی که گروه‌های آزاد OH - و NH - در این ناحیه پیک تیزتری می‌دهند که در طیف آکريل آمید و تارتاریک اسید مشاهده می‌شود. پیک موجود در ناحیه 2817 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات CH - در آکريل آمید می‌باشد که در پلیمر سنتز شده به ناحیه با فرکانس بالاتر منتقل شده است. نتایج طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز موید برهمکنش موفق بین تارتاریک اسید و آکريل آمید می‌باشد.

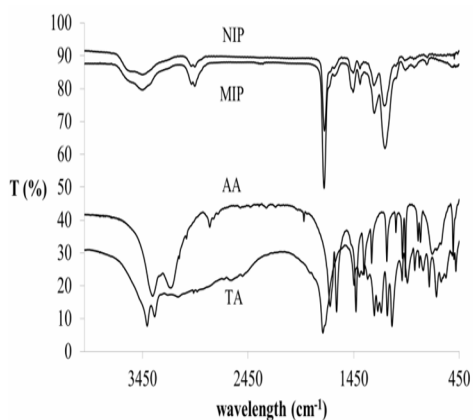


Fig 2 Fourier transform infrared spectrometry for molecular imprinted polymer (MIP), non-imprinted polymer (NIP), acrylamide and tartaric acid

۳-۳- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پلیمر قالب مولکولی تارتاریک اسید با بزرگنمایی $5000\times$ در شکل ۳ نمایش داده شده است. پلیمر قالب مولکولی در نسبت تارتاریک اسید: آکريل آمید: اتیلن گلیکول دی متاکریلات ۱: ۴: ۳۰ سنتز شده است. طبق تصویر SEM سطح ذرات کروی می‌باشد.

مطالعات واجدبی پلیمر آزاد شدن مقادیر بسیار ناچیز تارتاریک اسید از ساختار پلیمر را نشان داد. با این نتایج می‌توان به شستشوی سخت تارتاریک اسید از پلیمر قالب مولکولی و بحرانی بودن مرحله شستشوی پلیمر اشاره کرد.

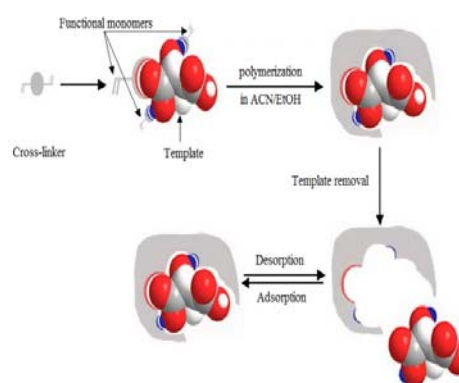


Fig 1 Schematic representation of molecular imprinting polymer for tartaric acid with acrylamide as functional monomer and ethylene glycol dimethacrylate as cross- linker (ChemBioDraw Ultra 12.0 and Adobe Photoshop CS6)

۳-۲- آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای آنالیز ساختار پلیمر آکريل آمیدی سنتز شده استفاده گردید. طیف عبوری پلیمر سنتز شده، پلیمر کنترل، آکريل آمید و تارتاریک اسید در شکل ۲ نشان داده شده است. پلیمر سنتز شده و پلیمر کنترل دارای پیک مشابهی هستند. اما تشکیل کمپلکس بین مولکول هدف و مونومر باعث برخی تفاوت‌ها بین این دو نوع پلیمر شده است. پیک‌های تیز در ناحیه 1610 تا 1740 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل هستند که شامل گروه‌های کربوکسیلی و آمیدی می‌شود که با توجه به شکل ۲ پلیمر قالب مولکولی در این ناحیه پیک بزرگتری نسبت به آکريل آمید دارد. نوار پهن ناحیه

۳-۵- آنالیز جذب پلیمر قالب مولکولی در

محیط آب انگور

به منظور بررسی ظرفیت جذب پلیمر سنتز شده برای تارتاریک اسید، در محیط آب انگور رقیق شده انکوبه گردید. نتایج HPLC جذب ۲۹ درصدی تارتاریک اسید از محیط آب میوه توسط پلیمر قالب مولکولی نشان داد که جذب کمتر نسبت به محیط بافری را می‌توان به ترکیبات مداخله کننده مانند آمینواسیدها و قندهای موجود در آب انگور نسبت داد. ظرفیت جذب را می‌توان با بهینه سازی شرایط از قبیل میزان رقیق سازی و pH محیط واقعی بهبود داد. ظرفیت جذب پلیمر سنتز شده برای تارتاریک اسید با استفاده از معادله زیر ۲/۱۷ میلی گرم به ازای یک گرم پلیمر حاصل شد.

$$Q = (C_i - C_f) \times V / m$$

در این معادله V حجم محلول (لیتر)، m وزن پلیمر (گرم)، C_i و C_f غلظت اولیه و نهایی تارتاریک اسید در محلول جذب می‌باشد [۱۵].

۴- نتیجه گیری کلی

طبق آنالیزهای بکار رفته در این مطالعه آکرل آمید بعنوان منومر در سنتز پلیمر قالب مولکولی برای تارتاریک اسید پتانسیل بیشتری را برای جذب نشان داد. همچنین اتیلن گلیکول دی متاکریلات بعنوان اتصال دهنده‌ی عرضی وقتی در مقادیر بالاتر بکار گرفته شد نتایج بهتری حاصل شد. نقطه بحرانی در این مطالعه مرحله شستشوی تارتاریک اسید از ساختار پلیمر قالب مولکولی بود که توسط مطالعه و جذب این نتیجه حاصل شد. پلیمر سنتز شده برای تارتاریک اسید قابلیت استفاده در استخراج فاز جامد به منظور افزایش انتخاب پذیری این روش و همچنین بعنوان جاذب در سنسورها را دارد. سنتز پلیمر قالب مولکولی با روش‌های جدید از قبیل سطحی سازی جایگاه‌های مولکول هدف در سطح نانو ذرات سیلیس پیشنهاد می‌شود.

۵- منابع

- [1] Tadi, K. K., Motghare, R. V., 2013. Potentiometric Selective Recognition of Oxalic Acid Based on Molecularly Imprinted Polymer. Int. J. Electrochem. Sci., 8, 3197-3211.

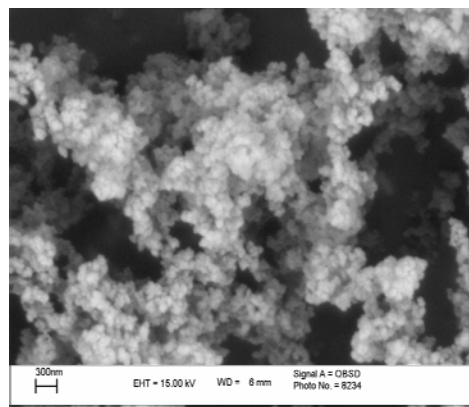


Fig 3 Scanning electron microscopic image of synthesized polymer; tartaric acid: acrylamide: ethylene glycol dimethacrylate ratio of 1: 4: 30

۳-۴- اندازه ذرات پلیمر

متوسط اندازه ذرات پلیمر قالب مولکولی سنتز شده برای تارتاریک اسید و پلیمر کنترل به روش پراکندگی نور دینامیکی بدست آمد. متوسط قطر ذرات برای پلیمر قالب مولکولی و کنترل به ترتیب ۸۵۰ و ۱۹۱ نانومتر و متوسط عرض ذرات به ترتیب ۱۳۱ و ۱۹ نانومتر اندازه گیری شد (شکل ۴). اندازه ذرات در محدوده‌ی مورد انتظار برای پلیمرهای سنتز شده بروش رسوبی می‌باشد [۱۲]. شاخص توزیع ذرات حدود ۰/۵ نشان داده شد. این شاخص توزیع اندازه ذرات را نشان می‌دهد و در محدوده‌ی ۰ تا ۱ تغییر می‌کند.

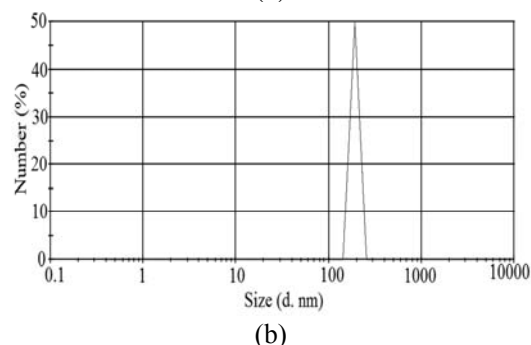
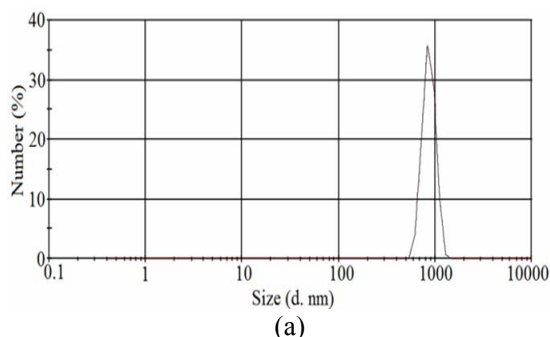


Fig 4 Average diameters of synthesized imprinted (a) and non-imprinted polymers (b)

- [8] Cen, H., Bao, Y., He, Y., Sun, D. W., 2007. Visible and near infrared spectroscopy for rapid detection of citric and tartaric acids in orange juice. *J. Food Eng.*, 82, 253-260.
- [9] Tan, J., Li, R., Jiang, Z. T., 2014. Discrimination of fresh fruit juices by a fluorescent sensor array for carboxylic acids based on molecularly imprinted titania. *Food Chem.*, 165, 35-41.
- [10] He, K., Qiu, F., Qin, J., Yan, J., Yang, D., 2014. Selective adsorption of L-TA/D-TA by β -cyclodextrin derivative modified with l-tryptophan: Isotherm, kinetic and thermodynamics studies. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 1293-1300.
- [11] Vasapollo, G., Sole, R. D., Mergola, L., Lazzoi, M. R., Scardino, A., Scorrano, S., Mele, G., 2011. Molecularly imprinted polymers: present and future prospective. *Int. J. Mol. Sci.*, 12, 5908-5945.
- [12] AOAC Official Method 986.13, Quinic, Malic and Citric Acids in cranberry juice cocktail and apple juice, Liquid Chromatographic Method.
- [13] Lauten, E. H. Configurationally imprinted biomimetic polymers with specific recognition for oligopeptides. PhD thesis, University of Texas at Austin, December 2006.
- [14] ISO 14887-2000, Sample preparation-Dispersing procedures for powders in liquids.
- [15] Clausen, D. N., Pires, I. M. R., Tarley, C. R. T., 2014. Improved selective cholesterol adsorption by molecularly imprinted poly (methacrylic acid)/silica (PMAA-SiO₂) hybrid material synthesized with different molar ratios. *Mater Sci Eng C.*, 44, 99-108.
- [2] Javanbakht, M., Namjumanesh, M. H., Akbari-Adergani, B., 2009. Molecularly imprinted solid-phase extraction for the selective determination of bromhexine in human serum and urine with high performance liquid chromatography. *Talanta*, 80, 133-138.
- [3] Subrahmanyam, S., Piletsky, S. A., 2009. Computational design of molecularly imprinted polymers, In *Combinatorial Methods for Chemical and Biological Sensors*, Springer, New York.
- [4] Pardo, A., Mespouille, L., Dubois, P., Duez, P., Blankert, B., 2012. Targeted extraction of active compounds from natural products by molecularly imprinted polymers. *Cent. Eur. J. Chem.*, 10, 751-765.
- [5] Scherer, R., Rybka, A. C. P., Ballus, C. A., Meinhart, A. D., Teixeira Filho, J., Godoy, H. T., 2012. Validation of a HPLC method for simultaneous determination of main organic acids in fruits and juices. *Food Chem.*, 135, 150-154.
- [6] Saavedra, L., Garcia, A., Barbas, C., 2000. Development and validation of a capillary electrophoresis method for direct measurement of isocitric, citric, tartaric and malic acids as adulteration markers in orange juice. *J. Chromatogr. A*, 881, 395-401.
- [7] Pérez-Ruiz, T., Martínez-Lozano, C., Tomás, V., Martín, J., 2004. High-performance liquid chromatographic separation and quantification of citric, lactic, malic, oxalic and tartaric acids using a post-column photochemical reaction and chemiluminescence detection. *J. Chromatogr. A*, 1026, 57-64.

A survey about molecularly imprinted polymer application in selective separation of tartaric acid

Ghasempour, Z. ¹, Alizadeh- Khaledabad, M. ^{2*}, Vardast, M. R. ³, Rezazad- Bari, M. ⁴

1. PhD student of food science and technology, Department of food science and technology, Faculty of agriculture, Urmia university
2. PhD of food science and technology, Associate professor, Department of food science and technology, Faculty of agriculture, Urmia university
3. PhD of analytical chemistry, Assistant professor, Department of medicinal chemistry, Faculty of pharmacy, Urmia university of medical sciences
4. PhD of food microbiology, Associate professor, Department of food science and technology, Faculty of agriculture, Urmia university

(Received: 2016/01/26 Accepted: 2016/05/23)

Using indicator compounds is an adulteration assessment method in food materials. Tartaric acid, the dominant acid existing in grapes, can be used as an indicator for grape juice presence in other juices. This work aimed at fabricating a facile molecularly imprinted polymer for tartaric acid selective separation. Polymers syntheses were performed with acrylamide and methacrylic acid as functional monomers and ethylene glycol dimethacrylate as cross- linker in two levels (20 and 30 mmol). Applied polymerization method was precipitation type. Synthesized polymers binding capacity was investigated through HPLC. Polymers morphology was characterized with SEM, dynamic light scattering and Fourier transform infrared spectrometry analyses. Acrylamide based polymers with highest level of ethylene glycol dimethacrylate adsorbed highest amount of tartaric acid. Fabricated polymer had spherical shaped surface and was micro-sized. Tartaric acid complexation with acrylamide was affirmed by Fourier transform infrared spectrometry analysis. Based on the obtained results, molecularly imprinted polymer can be investigated and applied in detection and separation of tartaric acid from food medium.

Keywords: Molecularly imprinted polymer, Tartaric acid, HPLC, Fourier transform infrared spectrometry

*Corresponding Author E-Mail Address: malizadeh@outlook.com