



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

مقاله پژوهشی

## استخراج و اندازه گیری استرهای فتالات در شیر با استفاده از نانوتیوب کربنی مغناطیسی شده با اکسید آهن و از طریق دستگاه GC-MS

سارا میرزایی<sup>۱</sup>، محمد احمدی<sup>۱\*</sup>، نبی شریعتی<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

**زمینه و هدف:** با گسترش دانش بشری و پیشرفت در زمینه صنعت غذایی، امروزه پوشش‌های پلاستیکی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود، به‌طور گسترده جهت بسته‌بندی مواد غذایی مختلف نظیر آب و شیر مورد استفاده قرار می‌گیرد. استرهای فتالات به منظور بهبود انعطاف پذیری، کارایی و پایداری در این مواد کاربرد دارند. تماس طولانی مدت با این مواد در بروز انواع مختلف بیماری و سرطان در انسان نقش دارند. هدف از این مطالعه بررسی حضور و میزان استرهای فتالات در انواع مختلف شیر توزیع شده شهر تهران با استفاده از کربن نانوتیوب مغناطیسی شده با اکسید آهن و از طریق دستگاه GC-MS است.

**روش بررسی:** در این پژوهش ابتدا نانو تیوب‌های کربنی چند جداره با استفاده از اکسید آهن مغناطیسی گردید و سپس کامپوزیت سنتز شده جهت استخراج استرهای فتالات از ماتریکس شیر مورد استفاده قرار گرفت. ۶۰ نمونه از سطح شهر تهران جمع آوری و به صورت دو بار تکرار آماده سازی انجام گرفته است. پس از آماده سازی نمونه، غلظت هر کدام از استر فتالات‌ها از طریق دستگاه GC-MS اندازه‌گیری شد. از نرم افزار SPSS برای آنالیز داده‌ها استفاده شد (آزمون‌های کروسکال-والیس و کولموگروف-اسمیرنوف).

**یافته‌ها:** نتایج این پژوهش نشان داد که میانگین مجموع فتالات‌ها و نیز میانگین DEHP (بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات) موجود در کل نمونه‌ها برابر  $5/26 \mu\text{g/L}$  (محدوده بین ۲/۹۴-۸/۳۹) و  $0/97 \mu\text{g/L}$  (محدوده بین یافت نشده تا  $2/05 \mu\text{g/L}$ ) بوده است که از استانداردهای موجود پایین‌تر بوده است (استاندارد DEHP در آب برابر  $6 \mu\text{g/L}$  است).

**نتیجه‌گیری:** بر اساس یافته‌های این پژوهش و به دلیل پایین‌تر بودن میانگین کل هر کدام از استر فتالات‌ها نسبت به استاندارد در انواع مختلف شیرهای مصرفی در ایران می‌توان بیان نمود که خطری از این بابت مصرف کننده را تهدید نمی‌کند.

### اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۱۴  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۰۳/۲۴  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۲۹  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۶/۲۶

**واژگان کلیدی:** شیر، استرهای فتالات، انواع بسته بندی، جاذب مغناطیسی، کربن نانوتیوب چند جداره

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

m.ahmadi@iauamol.ac.ir

Please cite this article as: Mirzaei S, Ahmadi M, Shariatifar N, Ariai P. Extraction and measurement of phthalate acid esters in milk using carbon nanotube magnetized with iron oxide and through GC-MS device. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;16(2):229-44.

## مقدمه

استرهای اسید فتالیک (PAEs) گروه‌های شناخته‌شده‌ای از افزودنی‌های پلیمری و نرم‌کننده‌ها هستند که به‌طور گسترده در لوازم آرایشی، پلاستیک، فرش، قرص‌های دارویی و اسباب‌بازی‌ها به منظور افزایش انعطاف‌پذیری و دوام پلاستیک استفاده می‌شوند. استفاده این مواد در صنایع غذایی معمولاً در ظروف پلاستیکی، فیلم‌ها، لوله‌ها، آسترها یا در درزگیری درب بطری‌ها، آستر تانک‌های ذخیره و مواد سازنده تسمه‌های منتقل‌کننده است. پیش‌بینی می‌شود که مصرف جهانی نرم‌کننده‌های فتالات به میزان ۱/۳ درصد در سال طی سال‌های ۲۰۱۷-۲۰۲۲ افزایش می‌یابد.

استرهای اسید فتالیک فقط از نظر فیزیکی به محصولات متصل هستند و می‌توانند به راحتی و به‌طور گسترده از بسته‌های پلاستیکی به غذا و هوا شسته، مهاجرت و/یا تبخیر شوند. نرخ مهاجرت/شستشوی PAE ها به پارامترهای فیزیکوشیمیایی ترکیبات PAE (یعنی حلالیت، فشار بخار و ضریب انتشار) و محیط (یعنی pH، دما، فشار، و حضور حلال و مواد افزودنی) مرتبط است. اگرچه PAE ها ترکیبات پایداری نیستند، به دلیل کاربرد فراوان و پراکندگی مداوم محصولات پلاستیکی، به‌طور گسترده در محیط ارائه می‌شوند. استرهای فتالات که شامل دی‌متیل فتالات، دی‌اتیل فتالات، دی‌ان بوتیل فتالات، بوتیل بنزیل فتالات، دی‌اتیل هگزیل فتالات و دی‌ان اکتیل فتالات‌ها هستند از راه‌های مختلفی مانند پوست، تنفس و گوارش می‌توانند وارد بدن انسان شده که در این میان بیشترین میزان مواجهه از طریق بسته‌بندی مواد غذایی صورت می‌گیرد. استرهای فتالات جزء دسته مختل‌کننده غدد درون‌ریز هستند که برخورد مزمن با این مواد در بروز انواع سرطان از جمله سرطان پستان در بانوان و سرطان پروستات در آقایان، اختلال در سنتز و فعالیت هورمون‌های آنتی‌آندروژنیک موثر روی عملکرد غده تیروئید، عقیم شدن،

فعالیت تراژونیک و موتاژنیک (۱)، بروز هایپراکتیویتی در کودکان، چاقی، آسیب به کبد، ازدیاد پروکسی زوم، آلرژی زایی و... نقش دارند (۲-۸). آژانس حفاظت از محیط زیست امریکا (EPA) حداکثر مجاز DEHP (بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات) را در آب‌های آشامیدنی  $6 \mu\text{g/L}$  تعیین کرده است. از سوی دیگر در انگلستان میزان TDI برای DEHP و DBP (دی بوتیل فتالات) مقدار  $0.05 \text{ mg/kg}$  در روز به میزان وزن بدن، BBP (بوتیل بنزیل فتالات) مقدار  $0.1 \text{ mg/kg}$  وزن بدن در روز و برای DEP (دی اتیل فتالات) مقدار  $0.2 \text{ mg/kg}$  وزن بدن در روز تعیین شده است (۹-۱۱).

جمعیت در معرض PAE ها می‌تواند هم از منابع غیر غذایی و هم از منابع غذایی باشد. با این حال، مصرف مواد غذایی و نوشیدنی‌های آلوده یک مسیر اصلی قرار گرفتن انسان در معرض PAE است. آلودگی مواد غذایی با PAE ممکن است در حین پردازش، بسته‌بندی، ذخیره‌سازی و حمل و نقل مواد غذایی رخ دهد. PAE در بسیاری از غذاها و نوشیدنی‌های بطری مانند شیر، ماست، آب بطری، شراب و روغن زیتون یافت می‌شود.

شیر به دلیل ارزش غذایی و مزایای ایمنی برای تمام گروه‌های سنی یکی از پرمصرف‌ترین مواد غذایی است. بنابراین، پایش آلاینده‌های احتمالی مانند PAE در نمونه‌های شیر از نظر سلامت انسان اهمیت زیادی دارد. یکی از مسائل مهم در مورد PAE ها این است که ترکیبات مختلف ممکن است در طول زمان تغییر کنند و PAE های محدود شده مانند DEHP با PAE های جایگزین مانند DiNP (دی‌یزونونیل فتالات) و DiDP (دی‌ایزودسیل فتالات) جایگزین شود.

فرایند استخراج به وسیله جامدات از روش‌هایی است که اخیراً برای اندازه‌گیری غلظت‌های کم آلاینده‌ها مورد توجه بسیاری از محققان واقع شده است. به این منظور

هدف از این مطالعه بررسی میزان ۶ نوع فتالات در انواع مختلف شیرهای مصرفی و رایج توزیعی در شهر تهران با استفاده از جاذب کربن نانوتیوب مغناطیسی شده با اکسید آهن با کمک دستگاه GC-MS بوده است.

### مواد و روش‌ها

مواد و وسایل موردنیاز، شامل استانداردهای ۶ نوع از استرهای فتالات (DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DnOP)، کلرید آهن (III) ۶ آب، نانو تیوب های کربنی چند جداره (MWCNT)، اتانول، اسیدکلریدریک (HCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH)، سدیم کلراید، بنزوئیل بنزوات و هگزان خریداری شدند. برای تعیین غلظت‌های استرهای فتالات از GC-MS استفاده شد.

### مراحل آماده سازی و آزمایش:

– آماده سازی جاذب

جاذب مورد استفاده به روش هم ترسیبی مطابق مطالعه Moazzen و همکاران در سال ۲۰۱۳ آماده سازی شد (۲، ۱۳، ۱۵).

– آماده سازی استانداردها

در مراحل آماده سازی استانداردها، اولین قدم برای اندازه‌گیری طراحی متدی مناسب و دقیق برای آنالیز نمونه ها است. در این تحقیق از دستگاه GC-MS (مدل ۷۸۹۰ GC Agilent و ۵۹۷۸ Mass) به‌عنوان وسیله آنالیز استفاده شد. در روش‌های دستگاهی به علت تغییرات احتمالی در شرایط آزمایش مانند تغییر در کارایی ستون، خطا در حجم تزریق، متغیر بودن یا کامل نبودن فرایند استخراج و غیره ممکن است تعیین مقدار، همراه با خطا باشد بنابراین از استاندارد داخلی استفاده می‌گردد که این خطاها برطرف شود. بدین منظور مقدار مشخصی از استاندارد داخلی به نمونه یا محلول استاندارد

تاکنون جاذب‌های مختلفی مانند کربن فعال گرانوله، کیتوزان و کربن فعال... مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۶، ۱۲-۱۶). راندمان جذب و واجذب پایین، جداسازی مشکل، زمان طولانی جذب و هزینه های بالا از چالش های بزرگ استفاده از جاذب های فوق الذکر است. برای استخراج به صورت مناسب و داشتن توانایی جذب و واجذب مناسب، در مطالعه حاضر از نانوتیوب های کربنی چند جداره که جاذبی شناخته شده، دارای تخلخل و سطح بالا و قیمتی نسبتاً ارزان است استفاده شد. این درحالی است که کماکان جداسازی این ماده به دلیل اندازه کوچک آن امری به عنوان معضل باقی است. برای حل این مشکل از نانو ذرات اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) برای مغناطیسی کردن نانوتیوب های کربنی استفاده شد. نانو ذرات اکسید آهن به‌کاررفته در نانوتیوب های کربنی علاوه بر القای خاصیت مغناطیسی به جاذب، با ایجاد پیوند شیمیایی شکننده‌ای توانایی جذب استرهای فتالات را دارا هستند که سبب افزایش راندمان جذب و واجذب این آلاینده می‌شود (۲، ۱۴، ۱۵، ۱۷، ۱۸). انتظار می‌رود نانو تیوب های کربنی چند جداره بهینه‌شده با نانو ذرات اکسید آهن سرعت و توانایی بالایی در جذب و اندازه گیری استرهای فتالات از خود نشان دهند (۱۹-۲۴).

همان گونه که اشاره شد از جمله مواد غذایی که درون بطری های پلاستیکی بسته بندی می شوند شیر ها هستند که در ظروف مختلف (تتراپک، پلاستیکی (کیسه نایلونی) و بطری پلاستیکی)، و به صورت های پاستوریزه و استریلیزه و نیز کم چرب و پر چرب تولید و در نهایت مورد استفاده قرار می گیرند. به دلایل مختلفی مانند آلودگی اولیه شیر، آلودگی حین فرآیند و نیز آلودگی از ظروف بسته بندی احتمال ورود فتالات ها به درون این ماده غذایی پر مصرف افزایش می یابد (۲۵-۲۷). با توجه به آنچه پیشتر بیان شد، اندازه گیری استرهای فتالات در شیرهای مصرفی به عنوان یک نوشیدنی پر مصرف ملی، لازم به نظر می رسد.

## \_ آماده سازی نمونه ها

در مرحله آماده سازی نمونه از هر یک از نمونه های شیر ۱۰ mL نمونه برداشته و داخل ویال بزرگ ریخته شد. در ادامه به هر یک از ویال ها ۱۰۰  $\mu\text{L}$  استاندارد بنزوئیل بنزوات اضافه و مخلوط شد. در گام بعدی به هر کدام از ویال ها ۰/۵ g سدیم کلراید اضافه و مجدداً چند ثانیه مخلوط شد. در پایان به هر ویال ۱۰ mg نانو تیوب کربنی مغناطیسی شده اضافه و به مدت ۱۰ min مخلوط شد. بعد از این مرحله، نانو تیوب کربنی به کمک آهن ربای خارجی از نمونه جدا و عمل واجذب با اضافه کردن ۱ mL هگزان در حین هم زدن شدید، صورت گرفت. بعد از این مرحله، نانو تیوب کربنی به کمک آهن ربا خارج و سایر محتویات به درون ویال کوچک منتقل شد و برای انجام آنالیز توسط GC-MS نگهداری گردید.

## \_ شرایط دستگاه کروماتوگرافی گازی

برای این منظور از ستون تجاری، DB-J & W Scientific ( $250 \mu\text{m}$ ،  $30 \text{ m}$ ،  $0.5 \mu\text{m}$ ) به عنوان ستون کروماتوگرافی استفاده شد. در این مطالعه، هلیوم (گاز حامل) با سرعت ۱ mL/min (نسبت تقسیم ۵۰:۱) بود. دمای ورودی  $290^\circ\text{C}$  و دمای اولیه آن  $50^\circ\text{C}$  که به مدت ۱ min نگهداشته شد و سپس با سرعت  $30^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد در دقیقه به  $280^\circ\text{C}$  افزایش یافت و در نهایت در دمای  $15^\circ\text{C}$  به  $310^\circ\text{C}$  نرخ / دقیقه رسید. سپس به مدت ۴ min در این دما نگهداری شد. ورودی در حالت Splitless بود. دمای خط انتقال در  $310^\circ\text{C}$  نگهداشته شد. نظارت بر یون انتخابی برای تعیین کمی آنالیت های PAE استفاده شد. در جدول ۱، خروجی تجهیزات GC-MS آنالیت های I.S (استاندارد داخلی) و PAE به نمایش گذاشته شده است. نمونه هایی از کروماتوگرام استاندارد و کروماتوگرام نمونه واقعی به ترتیب در شکل ۱ و شکل ۲ مشاهده می شود.

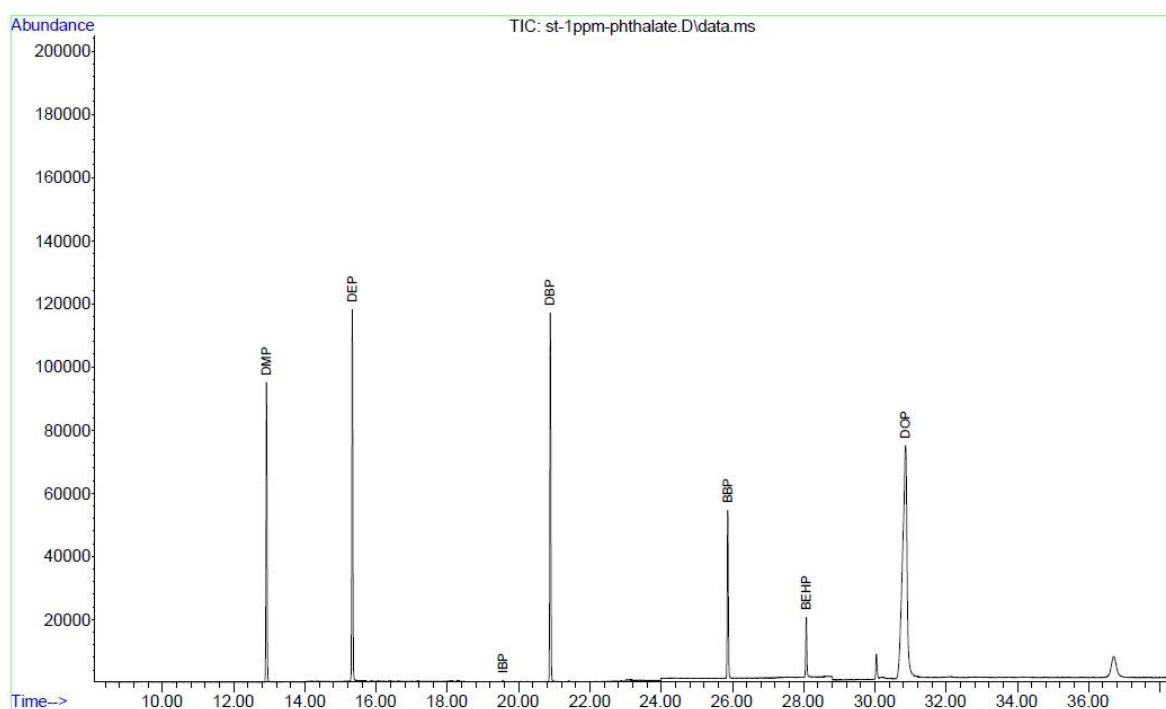
افزوده و تمام مراحل نمونه سازی روی آن انجام می شود. از محلول های استاندارد هر یک از استرهای فتالات، غلظت ppm ۵ برای رسم منحنی کالیبراسیون آماده سازی شد. با استفاده از محلول های استوک تهیه شده از محلول های استاندارد استرهای فتالات، منحنی کالیبراسیون در غلظت های مختلف (۰/۰۰۱، ۰/۰۱، ۰/۵ و  $10 \mu\text{L}$ ) از هر ۶ ترکیب (DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DnOP) رسم شد. محلولی از بنزیل بنزوات با غلظت  $3 \text{ ng}/\mu\text{L}$  به عنوان استاندارد داخلی تهیه گردید و بعد از انجام مراحل استخراج به دستگاه GC-MS تزریق شدند. تمامی مراحل ۳ مرتبه برای هر غلظت تکرار شد. تعیین مقدار بر اساس سطح پیک نمونه به سطح پیک استاندارد داخلی محاسبه گشت. منحنی کالیبراسیون با تزریق محلول هایی با غلظت های متفاوت از استوک های ساخته شده که حاوی مقدار مشخصی استاندارد داخلی هستند به دست آمد. از ویژگی مهم انتخاب استانداردهای داخلی تشابه ساختمانی نزدیک آن با نمونه مورد بررسی (خانواده فتالات ها) است. ترکیب بنزیل بنزوات به دلیل خواص مناسب و زمان بازداری مناسب به عنوان استاندارد داخلی انتخاب گردید. بعد از انجام تزریقات متعدد به دستگاه GC-MS و با توجه به نتایج به دست آمده بهترین برنامه دمایی و نحوه استخراج آنالیت ها از ماتریکس آب به دست آمد. نمونه های مورد نیاز جهت کالیبراسیون ۵ نمونه تعیین شد.

## \_ نمونه ها

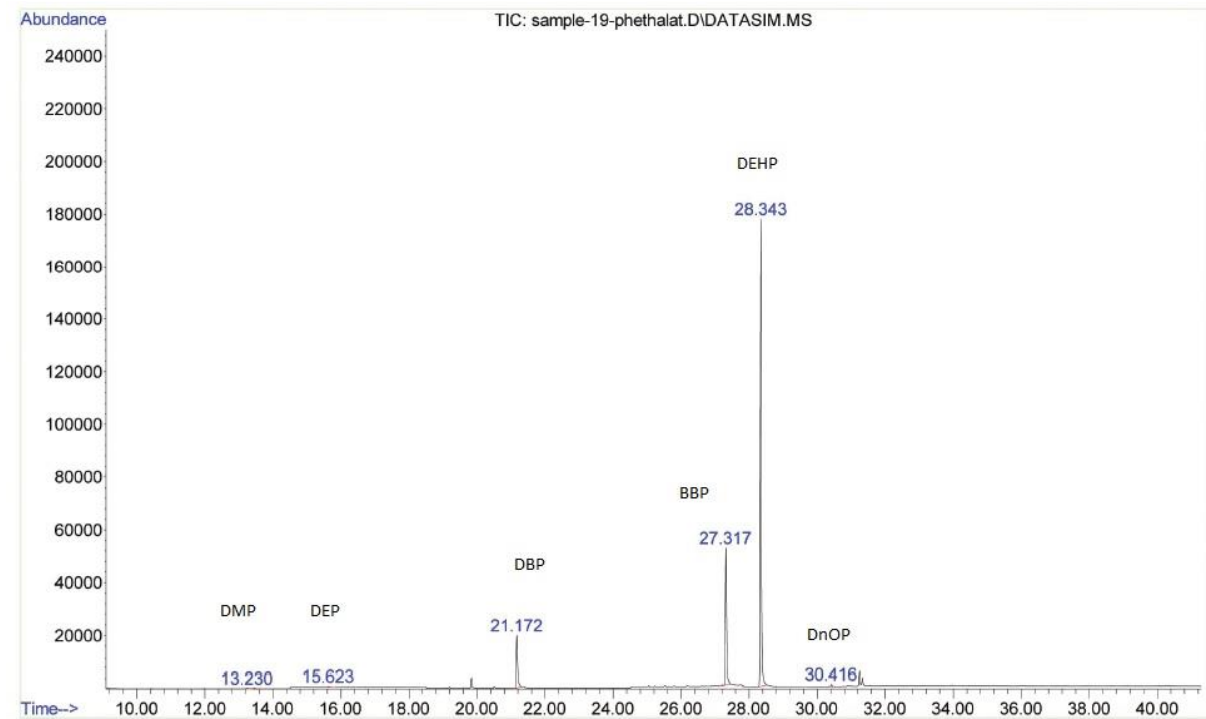
در این پژوهش مجموعاً ۶۰ نمونه از سطح شهر تهران انتخاب گردید و به صورت دو بار تکرار مورد آنالیز قرار گرفتند. نمونه های شیر در دو حالت استریلیزه و پاستوریزه، و دو حالت کم و پر چرب، و سه نوع ظرف بسته بندی یک لیتری (تتراپک، پلاستیک (کیسه نایلونی) و بطری پلاستیکی) از ۵ منطقه تهران خریداری و تا زمان آزمایش در یخچال نگهداری شدند.

جدول ۱- نتایج دستگاه کروماتوگرافی گازی برای استاندارد داخلی و آنالیت های فتالات

RT (min)	Quantitative ions (abundance) (m/z)	Qualitative ions (abundance) (m/z)	آنالیت	گروه یونی
۱۳/۴	۱۶۳	۱۹۴، ۱۶۳، ۱۳۵، ۷۷	DMP (دی متیل فتالات)	۱
۱۵/۸	۱۴۹	۲۲۲، ۱۷۷، ۱۴۹، ۱۲۱	DEP (دی اتیل فتالات)	۲
۲۱/۳	۱۴۹	۲۲۳، ۲۰۵، ۱۴۹، ۱۲۱	DBP (دی بوتیل فتالات)	۳
۲۸/۵	۱۴۹	۲۳۸، ۲۰۶، ۱۴۹، ۹۱	BBP (بوتیل بنزیل فتالات)	۴
۲۶/۱	۱۰۵	۲۱۲ (۴۰)، ۱۹۴ (۳۵)	Benzyl benzoate (استاندارد داخلی)	۵
۲۶/۳	۱۴۹	۴۵۰، ۲۱۲، ۱۴۹	DEHP (بیس ۲-اتیل هگزیل فتالات)	۶
۳۰/۴	۱۴۹	۷۹، ۲۶۱، ۱۷۹، ۱۴۹	DnOP (دی ان اکتیل فتالات)	۷



شکل ۱- کروماتوگرام استاندارد



شکل ۲- کروماتوگرام نمونه واقعی

شد. همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، درصد بازیابی ترکیبات PAE بین ۹۶/۶ تا ۱۰۱/۵ درصد و انحراف استاندارد نسبی (RSDs) کمتر از ۷/۹ درصد بود. RSDهای درون و بین روز در آب توسط ترکیبات PAE اسپایک شده و در  $5 \mu\text{g/L}$  تعیین شدند. RSDهای درون روز با ۶ استخراج موازی از محلول های نمونه در یک روز محاسبه و RSDهای بین روز با ۳ استخراج موازی از محلول های نمونه در طول ۳ روز (متوالی) محاسبه شدند. دقت درون و بین روز به ترتیب کمتر از ۸/۸ و ۸/۲ درصد بود.

اعتبارسنجی و بهینه سازی تکنیک تحلیلی

با پیروی از دستورالعمل های EPA ایالات متحده، اعتبارسنجی روش انجام شد. شش ترکیب PAE برای تحقیق (DEHP، DMP، DBP، DEP، DnOP و BBP) در غلظت های مختلف از حد تعیین مقدار LOQ تا  $10000 \text{ ng/L}$  آماده شدند. طبق جدول ۱، ضریب همبستگی  $0.993-0.996$ ، حد تشخیص LODs بین  $0.2-1.0 \mu\text{g/L}$  و LOQs برای آنالیت های آنالیز شده  $0.06-0.78 \mu\text{g/L}$  بود. با استفاده از پروتکل "یک فاکتور در یک زمان"، بهینه سازی تکنیک انجام

جدول ۲- ضریب تخمین، LOD، محدوده خطی و LOQ تکنیک ایجاد شده برای ارزیابی ترکیبات فتالات

آنالیت ها	محدوده خطی (ng/L)	LOQ (µg/L)	LOD (µg/L)	ضریب تخمین (r <sup>2</sup> )
DMP	LOQs-۱۰۰۰۰	۲/۲۲	۰/۷۴	۰/۹۹۵
DEP	LOQs-۱۰۰۰۰	۳/۰۶	۱/۰۲	۰/۹۹۳
DBP	LOQs-۱۰۰۰۰	۲/۰۴	۰/۶۸	۰/۹۹۴
BBP	LOQs-۱۰۰۰۰	۲/۴۶	۰/۸۲	۰/۹۹۳
DnOP	LOQs-۱۰۰۰۰	۲/۸۲	۰/۹۴	۰/۹۹۶
DEHP	LOQs-۱۰۰۰۰	۰/۷۸	۰/۲۶	۰/۹۹۵

– روش های آماری

تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از نرم افزار آماری SPSS ویرایش ۲۰ انجام گردید (آزمون های کروسکال-والیس و کولموگروف-اسمیرنوف). مقدار p کمتر از ۰/۰۵ از نظر آماری معنی دار ارزیابی شد. برای تعیین همبستگی بین سطوح ترکیب PAE و ویژگی های نمونه، از تکنیک های چند متغیره استفاده شد.

با توجه به نتایج موجود در جدول ۳، میانگین مجموع فتالات ها و نیز میانگین DEHP موجود در کل نمونه ها برابر ۵/۲۶ µg/L (محدوده بین ۰/۹۷ و ۸/۲-۳۹/۹۴ µg/L) و (محدوده بین ۰/۹۷ تا ۲/۰۵) بوده است که از استانداردهای موجود پایین تر بوده است (استاندارد DEHP در آب برابر ۶ µg/L است). پایین ترین میزان میانگین مربوط به DMP و DEP بوده است که در تمامی نمونه ها یافت نشده اند (nd) و بالاترین میزان میانگین مربوط به DNOP بوده است (با میانگین ۲/۳۳ µg/L). نتایج نشان داد که اختلاف آماری معنی داری بین فتالات های موجود در تمامی نمونه ها با یکدیگر وجود ندارد (p < ۰/۰۵).

یافته ها

فتالات های موجود در کل نمونه ها:

جدول ۳- فتالات های موجود در تمامی نمونه ها (µg/L)

آنالیت ها	حداکثر	حداقل	میانگین	میانه	SD (انحراف معیار)	p
DMP	nd	nd	nd	nd	-	۱
DEP	nd	nd	nd	nd	-	۱
DBP	۰/۸۸	nd	۰/۴۹	۰/۳۴	۰/۲۱	۰/۴۶
BBP	۱/۲۱	nd	۰/۵۸	۰/۴۱	۰/۲۶	۰/۴۶
DEHP	۲/۰۵	nd	۰/۹۷	۱/۰۵	۰/۴۵	۰/۴۶
DNOP	۳/۹۷	۰/۹۷	۲/۳۳	۲/۱۹	۰/۸۸	۰/۴۶
مجموع فتالات ها	۸/۳۹	۲/۹۴	۵/۲۶	۵/۰۰	۱/۵۰	۰/۴۶

است. میزان میانگین فتالات کل و DEHP در بطری های پلاستیکی هم به ترتیب ۵/۳۹ و ۰/۹۸  $\mu\text{g/L}$  بوده است. در تمامی نمونه ها دو آنالیت DMP و DEP یافت نشدند. در مجموع میزان فتالات ها در ظروف مختلف به ترتیب ظروف پلاستیک (کیسه نایلونی) < بطری های پلاستیکی < ظروف تتراپک بوده است. نتایج آماری اختلاف فتالات های موجود در انواع شیر پاستوریزه و استریلیزه نشان داد که نمونه ها در BBP, DEHP, DNOP و مجموع فتالات ها با یکدیگر تفاوت معنی داری داشتند ( $p < 0/05$ ).

فتالات های موجود در ظروف مختلف شیر (تتراپک، پلاستیک (کیسه نایلونی) و بطری) با توجه به نتایج موجود در جدول ۴، فتالات ها در ظروف مختلف بررسی شدند و بالاترین میزان میانگین فتالات کل و DEHP مربوط به ظروف پلاستیک (کیسه نایلونی) بوده است) که میزان آنها به ترتیب ۶/۴۹ و ۱/۳۵  $\mu\text{g/L}$  بوده که از استاندارد های موجود پایین تر بوده است. پایین ترین میزان میانگین فتالات کل و DEHP مربوط به ظروف تتراپک بوده است که میزان آنها به ترتیب ۳/۷۵ و ۰/۵۹  $\mu\text{g/L}$  بوده

جدول ۴- فتالات های موجود در ظروف مختلف بسته بندی شیر ( $\mu\text{g/L}$ )

انواع ظروف بسته بندی	آنالیت ها	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	مجموع فتالات ها
تتراپک	حداکثر	nd	nd	۰/۷۶	۰/۸۶	۱/۱۱	۲/۰۱	۴/۷۲
	حداقل	nd	nd	nd	nd	nd	۰/۹۷	۲/۹۴
	میانگین	nd	nd	۰/۳۸	۰/۵۰	۰/۵۹	۱/۴۰	۳/۷۵
	میانه	nd	nd	nd	nd	۰/۶۱	۱/۲۴	۳/۷۳
	SD (انحراف معیار)	-	-	۰/۱۳	۰/۱۸	۰/۳۴	۰/۳۸	۰/۵۵
پلاستیک (کیسه نایلونی)	حداکثر	nd	nd	۰/۸۸	۱/۲۱	۱/۰۵	۳/۹۷	۸/۳۹
	حداقل	nd	nd	nd	nd	۱/۰۴	۱/۸۷	۴/۷۴
	میانگین	nd	nd	۰/۶۱	۰/۷۵	۱/۳۵	۳/۰۲	۶/۴۹
	میانه	nd	nd	۰/۷۱	۰/۸۷	۱/۲۵	۳/۰۳	۶/۶۲
	SD (انحراف معیار)	-	-	۰/۲۴	۰/۳۱	۰/۳۰	۰/۷۰	۱/۳۲
بطری	حداکثر	nd	nd	۰/۷۲	۱/۲۱	۱/۶۴	۳/۷۶	۶/۶۰
	حداقل	nd	nd	nd	nd	۰/۳۵	۱/۸۶	۴/۳۵
	میانگین	nd	nd	۰/۴۹	۰/۵۰	۰/۹۸	۲/۵۸	۵/۳۹
	میانه	nd	nd	nd	nd	۱/۰۳	۲/۵۸	۵/۳۰
	SD (انحراف معیار)	-	-	۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۳۸	۰/۵۸	۰/۸۲
p	۱	۱	۰/۱۲۵	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۰/۰۱۶	۰/۰۰۸	

استریلیزه با میزان ۳/۷۵ و ۰/۵۹  $\mu\text{g/L}$  بوده است. در تمامی نمونه ها دو آنالیت DMP و DEP یافت نشده بودند. نتایج آماری اختلاف فتالات های موجود در ظروف مختلف بسته بندی شیر نشان داد که نمونه ها در DNOP, DEHP و مجموع فتالات ها با یکدیگر تفاوت معنی داری داشتند ( $p < 0/05$ ).

### فتالات های موجود در انواع شیر پاستوریزه و استریلیزه

با توجه به نتایج موجود در جدول ۵، بالاترین میزان میانگین فتالات کل و DEHP مربوط به نمونه های شیر پاستوریزه با میزان ۶/۰۱ و ۱/۲۲  $\mu\text{g/L}$  بوده است و پایین ترین میزان میانگین فتالات کل و DEHP نیز مربوط به نمونه های شیر

جدول ۵- فتالات های موجود در انواع شیر پاستوریزه و استریلیزه ( $\mu\text{g/L}$ )

مجموع فتالات ها	DNOP	DEHP	BBP	DBP	DEP	DMP	آنالیت ها
۸/۳۹	۳/۹۷	۲/۰۵	۱/۲۱	۰/۸۸	nd	nd	حداکثر
۴/۳۵	۱/۸۶	۰/۳۵	nd	nd	nd	nd	حداقل
۶/۰۱	۲/۸۰	۱/۱۶	۰/۶۲	۰/۵۵	nd	nd	میانگین
۵/۹۹	۲/۸۳	۱/۲۲	۰/۴۱	۰/۵۲	nd	nd	میانه
۱/۲۲	۰/۶۶	۰/۳۸	۰/۲۸	۰/۲۲	-	-	SD (انحراف معیار)
۴/۷۲	۲/۰۱	۱/۱۱	۰/۸۶	۰/۷۶	nd	nd	حداکثر
۲/۹۴	۰/۹۷	nd	nd	nd	nd	nd	حداقل
۳/۷۵	۱/۴۰	۰/۵۹	۰/۵۰	۰/۳۸	nd	nd	میانگین
۳/۷۳	۱/۲۴	۰/۶۱	nd	nd	nd	nd	میانه
۰/۵۵	۰/۳۸	۰/۳۴	۰/۱۸	۰/۱۳	-	-	SD (انحراف معیار)
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۱	۰/۲۰۴	۰/۰۹	۱	۱	p

کم چرب با میزان ۴/۶۴ و ۰/۸۷  $\mu\text{g/L}$  بوده است. در تمامی نمونه ها دو آنالیت DMP و DEP یافت نشده بودند. نتایج آماری اختلاف فتالات های موجود در انواع شیر کم چرب و پرچرب نشان داد که نمونه ها در DNOP, DBP و مجموع فتالات ها با یکدیگر تفاوت معنی داری داشتند ( $p < 0/05$ ).

### فتالات موجود در انواع شیر کم چرب و پرچرب

جدول ۶ میزان فتالات ها را در انواع شیرهای کم و پر چرب نشان می دهد، با توجه به این جدول میزان بالاترین میانگین فتالات کل و DEHP مربوط به نمونه های شیر پر چرب با میزان ۵/۸۸ و ۱/۰۷  $\mu\text{g/L}$  و پایین ترین میزان میانگین فتالات کل و DEHP مربوط به نمونه های شیر

جدول ۶- فتالات های موجود در انواع شیر کم چرب و پرچرب ( $\mu\text{g/L}$ )

مجموع فتالات ها	DNOP	DEHP	BBP	DBP	DEP	DMP	آنالیت ها
۶/۷۶	۳/۰۷	۱/۳۴	۰/۸۷	۰/۷۲	nd	nd	حداکثر
۲/۹۴	۰/۹۷	nd	nd	nd	nd	nd	حداقل
۴/۶۴	۲/۰۴	۰/۸۷	۰/۴۴	۰/۴۱	nd	nd	میانگین
۴/۷۴	۱/۹۳	۱/۰۴	۰/۴۱	۰/۳۴	nd	nd	میانه
۱/۰۷	۰/۷۰	۰/۳۸	۰/۱۲	۰/۱۵	-	-	SD (انحراف معیار)
۸/۳۹	۳/۹۷	۲/۰۵	۱/۲۱	۰/۸۸	nd	nd	حداکثر
۳/۳۰	۱/۰۴	nd	nd	nd	nd	nd	حداقل
۵/۸۸	۲/۶۳	۱/۰۷	۰/۷۲	۰/۵۷	nd	nd	میانگین
۶/۲۰	۲/۷۸	۱/۱۱	۰/۸۳	۰/۶۹	nd	nd	میانه
۱/۶۴	۰/۹۷	۰/۵۱	۰/۲۸	۰/۲۳	-	-	SD (انحراف معیار)
۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۲۰۲	۰/۰۱۱	۰/۰۶۷	۱	۱	p

## بحث

## فتالات های موجود در کل نمونه ها:

در مطالعه حاضر میزان استرهای فتالات در شیرهای مصرفی تهران مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که میزان استرهای فتالات پایین تر از استانداردهای موجود بوده است. با توجه به نگرانی مصرف کنندگان و متولیان بهداشتی در مورد مهاجرت مواد شیمیایی و مضرات آنها، در سال های اخیر مطالعات مختلفی در ارتباط با میزان مهاجرت استرهای فتالات به داخل شیر از بسته بندی انجام شده است.

Dobaradaran و همکاران فتالات ها را در نمونه های شیر در ایران اندازه گیری کردند و میانگین کل فتالات ها و DEHP را به ترتیب  $۳۸۳/۶۰$  و  $۱۴۸۲/۶۳$  ng/L گزارش

کردند (۲۸). FĀT و همکاران فتالات ها را در شیر خام و پاستوریزه و محصولات لبنی اندازه گیری کردند و غلظت های به دست آمده را بین  $۰/۰۶۰$  -  $۰/۲۹۸$  mg/kg برای DEHP، در نمونه های شیر خام و  $۰/۰۳۸$  -  $۰/۱۷۳$  mg/kg در شیر پاستوریزه شده گزارش نمودند. DEP و DMP در هیچ نمونه ای شناسایی نشده بود. کمترین مقدار فتالات در ماست (با ۰/۱ درصد چربی)  $۰/۰۴۲$  mg/kg و بیشترین مقدار در کره (با ۷۵ درصد چربی)  $۰/۶۸۳$  mg/kg مشاهده شد (۲۹). در سال ۲۰۱۶، Ren و همکاران ۱۷ استر فتالات را در پودر شیر نوزاد و محصولات لبنی (نمونه های ماست و نوشیدنی های شیر) مورد ارزیابی قرار دادند و در تمامی نمونه ها فقط DMP، DIBP، DBP و DEHP شناسایی

و DNOP کمتر از حد قابل تشخیص  $20 \mu\text{g}/\text{kg}$  بودند. کمترین و بیشترین مقدار DEHP, DBP و BBP در نمونه های ماست به ترتیب  $22-63 \mu\text{g}/\text{kg}$ ،  $122-24$ ،  $229-6$  بود. کمترین و بیشترین مقدار فتالات در نمونه های دوغ برای DBP برابر  $38-59 \mu\text{g}/\text{kg}$  و برای DEHP برابر  $28-81 \mu\text{g}/\text{kg}$  تعیین شده است. با توجه به نتایج آنها، اگرچه DEHP و DBP استرهای فتالات اصلی در تمام فرآورده های لبنی وجود داشتند ولی مقادیر فتالات نمونه ها کمتر از مقادیر استاندارد بودند (۳۵). Ge و همکاران میزان فتالات ها را در شیرخشک های تهیه شده از شیر بز اندازه گیری نمودند و گزارش کردند که مهمترین ترکیب شناسایی شده DBP بود که پس از آن DEHP, DIBP و DMP بودند و میانگین غلظت آنها در نمونه ها به ترتیب  $38/1$ ،  $24/2$ ،  $16/6$  و  $8/7 \mu\text{g}/\text{kg}$  بود. سایر فتالات ها در نمونه های مورد بررسی شناسایی نشدند (۳۶). Kiani و همکاران غلظت فتالات ها را در نمونه های دوغ بررسی نمودند و میانگین کل فتالات ها و DEHP را به ترتیب  $2875/82$  و  $2582/72 \text{ ng}/\text{L}$  گزارش نمودند (۳۷).

بالتر یا پایین تر بودن فتالات ها در شیر می تواند به دلایل مختلفی از جمله آلودگی های اولیه آب و علوفه، آلودگی های منتقله در حین فرآیند، آلودگی های ابزار و تجهیزات و نیز آلودگی های منتقله از ظروف باشد، از آنجایی که میزان این ترکیبات براساس نتایج مطالعه حاضر از استانداردهای موجود (۲۸، ۲۹، ۳۲، ۳۵)، پایین تر بوده است بنابراین از این بابت خطری مصرف کنندگان ایرانی را تهدید نمی نماید.

#### فتالات های موجود در ظروف مختلف شیر (تتراپک، پلاستیک (کیسه نایلونی) و بطری)

در مجموع میزان فتالات ها در ظروف مختلف به ترتیب ظروف پلاستیک (کیسه نایلونی) < بطری های پلاستیکی < ظروف تتراپک بوده است. بالاتر بودن میزان فتالات در کیسه های پلاستیکی می تواند به دلیل استفاده از کیسه های با کیفیت پایین و یا حتی استفاده از شیرهای دارای کیفیت پایین تر

شدند. همچنین، غلظت DMP در محدوده  $359/15-1/0 \mu\text{g}/\text{kg}$  تشخیص داده شد. غلظت DIBP در محدوده  $115/5-8/7 \mu\text{g}/\text{kg}$  تشخیص داده شد. غلظت DBP در محدوده  $209/5-4/0 \mu\text{g}/\text{kg}$  تشخیص داده شد. و غلظت DEHP در محدوده  $183/5-2/1 \mu\text{g}/\text{kg}$  تشخیص داده شد (۳۰).

در سال ۲۰۰۵، Feng و همکاران استرهای فتالات را در نمونه های شیر گاو اندازه گیری نمودند و گزارش کردند که DEHP در نمونه های خط تولید در محدوده  $282/111-90/67 \text{ ng}/\text{kg}$  بود، که  $20-10$  برابر بیشتر از نمونه های شیر خام اولیه (مستقیم از پستان گاو برداشت شده) بوده است (۳۱). Wu و همکاران  $19$  فتالات را در محصولات لبنی تجزیه و تحلیل کردند و محدوده فتالات ها را بین  $0/1$  تا  $0/12 \text{ mg}/\text{kg}$  گزارش کردند، که محتوای DBP و DEHP کمتر از مقدار حد مجاز کشور چین بودند (استاندارد چین به ترتیب  $0/3 \text{ mg}/\text{kg}$  و  $1/5$  است) (۳۲). Lin و همکاران DEHP را در محصولات شیر کامل تجاری اندازه گیری کردند و گزارش دادند که همه نمونه ها حاوی چندین فتالات از جمله DEP, DIBP و DEHP در غلظت های بین  $2/60$  و  $156/4 \text{ ng}/\text{g}$  بودند. همچنین، آنها گزارش دادند که مقادیر فتالات در نمونه های شیر بسته بندی شده در ظروف شیشه ای و فلزی بسیار کمتر از ظروف پلاستیکی است (۳۳). Ulanova و همکاران محتوای فتالات را در محصولات غذایی کودک ارزیابی کردند و آلاینده های مهمی همچون DEP در محدوده  $0/046$  تا  $0/199 \text{ mg}/\text{kg}$  و DEHP را در محدوده بین  $0/011$  تا  $0/115 \text{ mg}/\text{kg}$  گزارش نمودند. DBP در نمونه ها یافت نشد. حداکثر مقدار فتالات در فرنی های بدون شیر و لبنیات ایجاد شده بود (۳۴). Korkmaz و همکاران فتالات ها را در برخی فرآورده های شیر ارزیابی کردند و نتایج آنالیز را گزارش کردند که نشان داد DEHP, DBP و BBP در نمونه های ماست وجود داشتند در حالی که DINP, DIDP

نشان داد که میزان این ترکیبات از استانداردهای موجود کمتر بوده است. همینطور این مطالعه نشان داد در مجموع میزان فتالات ها در ظروف مختلف به ترتیب ظروف پلاستیک (کیسه نایلونی) < بطری های پلاستیکی > ظروف تتراپک بوده است. و نیز در مجموع میزان فتالات در شیر پاستوریزه بیشتر از شیر استریلیزه بود و نیز شیر پرچرب دارای میزان بیشتری آلودگی نسبت به شیر کم چرب بود. بنظر می رسد که دوغ شیرهای مختلف نمی تواند منبع آلودگی فتالاتی برای مصرف کنندگان باشد، زیرا غلظت مشاهده شده فتالات ها از نظر بهداشتی نگران کننده نیست. در انتها پیشنهاد می شود استرهای فتالات در سایر محصولات لبنی مانند ماست، کره، پنیر و غیره نیز مورد سنجش قرار گرفته و ارزیابی خطر سرطان زایی با توجه به میزان مصرف آنها صورت گیرد.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان "اندازه گیری استرهای فتالات در شیر، کره و پنیر به همراه ارزیابی خطر سرطان زایی، با توجه به میزان سرانه مصرف آنها در بین ایرانیان" در مقطع دکترا در سال ۱۴۰۱ و کد ۱۶۲۶۲۳۴۵۷ است که با حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت الله آملی اجرا شده است.

باشد (چون ماندگاری کمتری دارند) و از طرفی پایین تر بودن میزان آلودگی در ظروف تتراپک می تواند استفاده از بسته بندی با کیفیت تر و نیز استفاده از شیرهای با کیفیت بالاتر باشد (چون ماندگاری بالاتری دارند)، هرچند که تمامی نمونه ها میزان فتالات پایین تر از استانداردهای موجود بوده است (۲۸، ۲۹، ۳۲، ۳۵، ۳۸).

### فتالات های موجود در انواع شیر پاستوریزه و استریلیزه

بالاتر بودن میزان آلودگی در شیرهای پاستوریزه می تواند به دلیل استفاده از ظروف نامرغوب تر و نیز استفاده از شیرهای با کیفیت پایین تر (به دلیل ماندگاری کمتر) باشد و پایین تر بودن میزان فتالات ها در شیرهای استریلیزه می تواند به دلیل استفاده از ظروف با کیفیت تر و نیز استفاده از شیرهای مرغوب تر (به دلیل ماندگاری بیشتر) باشد (۲۹، ۳۲، ۳۸).

### فتالات موجود در انواع شیر کم چرب و پرچرب

بالاتر بودن میزان فتالات ها در نمونه های شیر پر چرب احتمالاً به دلیل جذب این ترکیبات توسط چربی شیر می تواند باشد که سبب کمی افزایش در میزان این آلاینده در شیر شده است (۲۹، ۳۲، ۳۵، ۳۷، ۳۸).

یکی از کاستی های این تحقیق می تواند عدم اندازه گیری میزان فتالات ها در مراحل مختلف تولید و فرآیند شیر باشد.

### نتیجه گیری

این مطالعه به بررسی شش استر فتالات رایج (DEHP, DNOP, DBP, BBP, DMP, DEP) در نمونه های شیر (در ظروف مختلف و در دو حالت پاستوریزه و استریلیزه و نیز کم و پر چرب) در ایران پرداخته است. نتایج

## References

1. LaFleur AD, Schug KA. A review of separation methods for the determination of estrogens and plastics-derived estrogen mimics from aqueous systems. *Analytica Chimica Acta*. 2011;696(1):6-26.
2. Moazzen M, Rastkari N, Alimohammadi M, Shariatifar N, Ahmadkhaniha R, Nazmara S, et al. Assessment of Phthalate Esters in A Variety of Carbonated Beverages Bottled in PET. *Journal of Environmental Health Engineering*. 2014;2(1):7-18.(in Persian)
3. Balafas D, Shaw K, Whitfield F. Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials. *Food Chemistry*. 1999;65(3):279-87.
4. Calafat AM, Needham LL, Silva MJ, Lambert G. Exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate among premature neonates in a neonatal intensive care unit. *Pediatrics*. 2004;113(5):e429-e34.
5. Farahani H, Norouzi P, Dinarvand R, Ganjali MR. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples. *Journal of Chromatography A*. 2007;1172(2):105-12.
6. Jiao Y, Fu S, Ding L, Gong Q, Zhu S, Wang L, et al. Determination of trace leaching phthalate esters in water by magnetic solid phase extraction based on magnetic multi-walled carbon nanotubes followed by GC-MS/MS. *Analytical Methods*. 2012;4(9):2729-34.
7. Liang P, Xu J, Li Q. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples. *Analytica Chimica Acta*. 2008;609(1):53-58.
8. Matsumoto M, Hirata-Koizumi M, Ema M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2008;50(1):37-49.
9. Jeddi MZ, Ahmadkhaniha R, Yunesian M, Rastkari N. Magnetic solid-phase extraction based on modified magnetic nanoparticles for the determination of phthalate diesters in water samples. *Journal of Chromatographic Science*. 2014; 53(2): 385-391.
10. Sathyanarayana S. Phthalates and children's health. *Current Problems In Pediatric and Adolescent Health Care*. 2008;38(2):34-49.
11. Zhao J, Xue M, Huang Y, Shen J. Hydrogenation of dioctyl phthalate over supported Ni catalysts. *Catalysis Communications*. 2011;16(1):30-34.
12. Ahn CK, Park D, Woo SH, Park JM. Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2):1130-36.
13. Gorji MEh, Ahmadkhaniha R, Moazzen M, Yunesian M, Azari A, Rastkari N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Iranian Kebabs. *Food Control*. 2016;60:57-63.
14. Kakavandi B, Jafari AJ, Kalantary RR, Nasserli S, Ameri A, Esrafiy A. Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2013;10(1):10-19.
15. 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.
16. Dobaradaran S, Lutze H, Mahvi AH, Schmidt TC. Transformation efficiency and formation of transformation products during photochemical

- degradation of TCE and PCE at micromolar concentrations. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014;12(1):1.
17. Tucek J, Kemp KC, Kim KS, Zboril R. Iron-oxide-supported nanocarbon in lithium-ion batteries, medical, catalytic, and environmental applications. *ACS Nano*. 2014;8(8):7571-612.
18. Vidick D, Herlitschke M, Poleunis C, Delcorte A, Hermann RP, Devillers M, et al. Comparison of functionalized carbon nanofibers and multi-walled carbon nanotubes as supports for Fe-Co nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(6):2050-63.
19. 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.
20. 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*. 2023;30(8): 20077-20088.
21. 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.
22. Mehraie A, Shariatifar N, Arabameri M, Moazzen M, Mortazavian AM, Sheikh F, et al. Determination of phthalate acid esters (PAEs) in bottled water distributed in tehran: A health risk assessment study. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2022:1-15.
23. 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.
24. 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.
25. Mahmoudi R, Zare P, Hassanzadeh P, Nosratpour S. Effect of Teucrium polium essential oil on the physicochemical and sensory properties of probiotic yoghurt. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2014;38(3):880-88.
26. Razzagh Mahmoud PG, Foad Mahmoodzadeh, Mohsen Hassanzadeh, Raziye Kiyani, Mohammad Reza Asadi Nadari. QUALITY OF YOGURT BLENDED WITH THYMUS KOTSCHYANUS ESSENTIAL OIL. *Malaysian Journal of Science*. 2014;33(2):176-82.
27. Shin Y, Lee KS, Lee JS, Lee CH. Preparation of yogurt with Aloe vera and its quality characteristics. *Journal of The Korean Society of Food and Nutrition (Korea Republic)*. 1995;24(2): 254-260.
28. Dobaradaran S, Akhbarizadeh R, Mohammadi MJ, Izadi A, Keshtkar M, Tangestani M, et al. Determination of phthalates in bottled milk by a modified nano adsorbent: presence, effects of fat and storage time, and implications for human health. *Microchemical Journal*. 2020;159:105516.
29. Fāt AI, DANa SD, Tābāran A, Vesa GV, Nikolaou FG, Kovács ED, et al. Evaluation of the level of contamination with phthalates in dairy products found on

- the romanian market. Studanfourd Univiversity Babes-Bolyai Chemistry. 2021;4:61-76.
30. Ren R, Jin Q, He H-l, Bian T-b, Wang S-t, Fan J-c. Determiation of 17 phthalate esters in infant milk powder and dairy products by GC-MS with 16 internal standards. *Chromatographia*. 2016;79:903-10.
31. Feng Y-L, Zhu J, Sensenstein R. Development of a headspace solid-phase microextraction method combined with gas chromatography mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cow milk. *Analytica Chimica Acta*. 2005;538(1-2):41-48.
32. Wu P, Cai C, Yang D, Wang L, Zhou Y, Shen X, et al. Identification of 19 phthalic acid esters in dairy products by gas chromatography with mass spectrometry. *Journal of Separation Science*. 2015;38(2):254-59.
33. Lin J, Chen W, Zhu H, Wang C. Determination of free and total phthalates in commercial whole milk products in different packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Dairy Science*. 2015;98(12):8278-84.
34. Ulanova TS, Karnazhitskaya TD, Zelenkin SE, Zorina AS. Phthalate analysis in foods for young children using LC-MS method. *Voprosy Pitaniia*. 2021;90(2):128-37.
35. Korkmaz SD, Küplülü Ö. Determination of phthalates in some milk products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*. 2019;66(3):230-36.
36. Ge W, Yang X, Wu X, Wang Z, Geng W, Guo C. Phthalate residue in goat milk-based infant formulas manufactured in China. *Journal of Dairy Science*. 2016;99(10):7776-81.
37. Kiani A, Ahmadloo M, Shariatifar N, Moazzen M, Baghani AN, Khaniki GJ, et al. Method development for determination of migrated phthalate acid esters from polyethylene terephthalate (PET) packaging into traditional Iranian drinking beverage (Doogh) samples: a novel approach of MSPE-GC/MS technique. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25:12728-38.
38. Sharman M, Read WA, Castle L, Gilbert J. Levels of di-(2-ethylhexyl) phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese. *Food Additives & Contaminants*. 1994;11(3):375-85.



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

Original Article



## Extraction and measurement of phthalate acid esters in milk using carbon nanotube magnetized with iron oxide and through GC-MS device

Sara Mirzaei<sup>1</sup>, Mohammad Ahmadi<sup>1\*</sup>, Nabi Shariatifar<sup>2</sup>, Peiman Ariaii<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:** 03 April 2023

**Revised:** 14 June 2023

**Accepted:** 19 June 2023

**Published:** 17 September 2023

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Today with progress and improvement of knowledge of human in the food industry field, plastic coatings owing to their unique properties, is extensively applied for a package of beverages and food like water and milk. Phthalate esters (PAEs) are applied to increase sustainability, efficiency and flexibility of materials. Chronic exposure to stated compounds has a role in the occurrence of several types of human illnesses and cancer. The purpose of this study is to investigate the presence and amount of phthalate esters in different types of milk supplied in Tehran city by using magnetized nanotube crane with magnetic iron oxide and through GC-MS device.

**Materials and Methods:** In this research, multi-walled magnetic carbon nanotubes were synthesized by applying iron oxide and then synthesized magnetic nanotubes were applied for absorption and extraction of PAEs from the matrix of milk samples. The number of samples is 60 and has been selected from Tehran, which has been repeated twice. After the preparation of sample, by using GC-MS, each PAEs concentration was assessed. SPSS software was used for data analysis (Kruskal-Wallis and Kolmogorov-Smirnov tests).

**Results:** The outcomes of this study indicated the mean of total phthalates and DEHP in all samples was 5.26 (ranged from 2.94-8.39) and 0.97 (ranged from nd-2.05)  $\mu\text{g/L}$ , which were lower than the existing standards (DEHP standard in water is equal to 6  $\mu\text{g/L}$ ).

**Conclusion:** According to the current results and with regard to the lower concentration of each PAEs compared with the standard levels in different types of Iranian consumed milk, it can be concluded that there is no hazardous effect for consumers.

**Keywords:** Milk, Phthalate esters, Different packaging, Magnetic adsorbent, Multi-walled carbon nanotube

**\*Corresponding Author:**

m.ahmadi@iauumol.ac.ir

Please cite this article as: Mirzaei S, Ahmadi M, Shariatifar N, Ariaii P. Extraction and measurement of phthalate acid esters in milk using carbon nanotube magnetized with iron oxide and through GC-MS device. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2023;16(2):229-44.

