

## بررسی مواد رنگزای آلی مورد استفاده در اسباب‌بازی‌ها: کاربردها و روش‌های شناسایی

بهناز اکبری<sup>۱</sup>، محمد ابراهیم علیا<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۲/۲/۱۰ تاریخ بازبینی: ۹۲/۴/۹ تاریخ پذیرش: ۹۲/۴/۱۸

### چکیده

رنگزاهای آزو یکی از عمده‌ترین و بزرگترین گروه رنگ‌های سنتزی می‌باشند که با توجه به حجم مصرفی بالا، سهولت تولید و طیف وسیع کاربرد این رنگزاهای آلی در صنایع مختلف پلاستیک‌سازی، چرم‌سازی، داروسازی و غیره، کمتر به سرطان‌زا بودن آنها توجه می‌شود. بنابراین لازم است با استفاده از روش‌های دقیق و دستگاهی مانند روش‌های کروماتوگرافی با عملکرد بالا (HPLC)، کروماتوگرافی گازی متصل شده به اسپکتروفتومتری جرمی (GC-MS) و یا روش‌های پیشرفته و یا حتی پیچیده‌تر مثل، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا - یونیزاسیون شیمیایی با فشار اتمسفری - طیف‌سنجی جرمی (HPLC-APCI-MS) استخراج مایکروویو MAE، استخراج با سیال فوق بحرانی SFE، اسپکتروفتومتر جرمی چهارقطبی سه‌گانه با آشکارساز یونیزاسیون الکترواسپری (HPLC-ESI-MS)، میزان آمین‌های ممنوعه در محصولات مختلف بخصوص اسباب‌بازی‌ها که در تماس با دهان کودکان هستند ارزیابی شود. به‌طور کلی، اندازه‌گیری رنگ‌های آزو شامل مراحل از قبیل آماده‌سازی، استخراج و نهایتاً تعیین مقدار کردن آنها با روش‌های دستگاهی خواهد بود. در این مقاله سعی شده است که به مزایا و معایب کاربرد رنگزاهای آلی، روش‌های استاندارد جهت تعیین مقدار فلزات سمی به‌کار رفته در رنگ اسباب‌بازی‌ها و سنجش کمی رنگ آزو پرداخته شود. قطعاً مطالعات وسیع‌تر و روش‌های دقیق دستگاهی در سطح کشور، برای بررسی کیفیت اسباب‌بازی کودکان نیاز داریم.

### واژه‌های کلیدی

رنگزاهای آزو، اسباب‌بازی‌ها، روش‌های استخراج مواد رنگزای آلی، کروماتوگرافی.



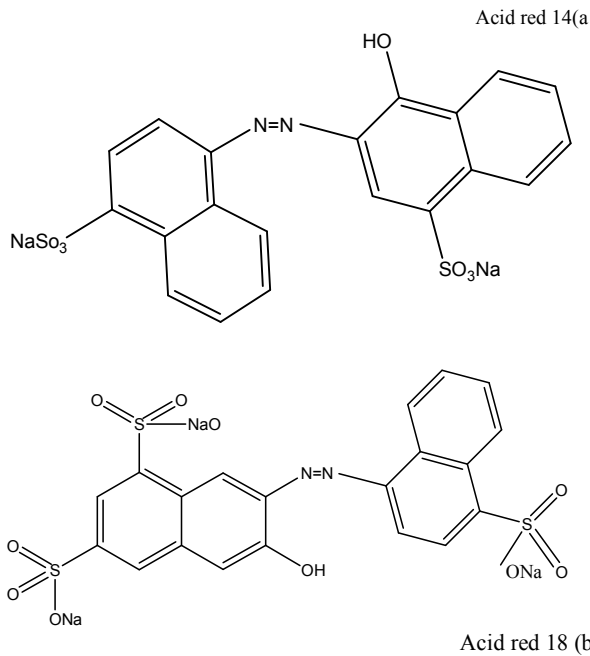
\*Corresponding author: [olya-me@icrc.ac.ir](mailto:olya-me@icrc.ac.ir)

Evaluation of organic dyes using in toys applications & identification methods, B. Akbari, M. E. Olya

۱- مقدمه

داروها، اسباب‌بازی، پلاستیک، جوهر چاپ، رنگ‌ها، پارچه‌ها، و غیره، به‌کارگیری روشی کارآمد، تکرارپذیر و سریع برای تعیین رنگ آزو، ضروری به نظر می‌رسد.

یکی از مهم‌ترین مسایلی که در بازی کودکان مورد توجه قرار می‌گیرد، ایمنی اسباب‌بازی‌هایی می‌باشد که کودک با آنها در تماس است و در حین بازی امکان دارد آنها را به دهان خود ببرد، و یا الزاماً جهت استفاده از وسایلی از قبیل فلوت، سوت، سازدهنی باید آنها را به دهان خود بگذارد، لذا بایستی رنگ و سایر مواد قابل استخراج این اسباب‌بازی‌ها، کمترین سمیت را داشته باشد و این میزان از حد مجاز تجاوز نکند. پلی وینیل کلراید ماده اصلی جهت تولید اسباب‌بازی‌های پلاستیکی می‌باشد. ناپایدار بودن، قابلیت شکسته‌شدن در برابر نور و حرارت صنعت‌گران را بر آن داشت تا برای جلوگیری از تغییر ماهیت آن از افزودنی‌های مختلفی مانند فلزات سنگین (سرب، کادمیوم، کروم و غیره) استفاده کنند که متأسفانه در رنگ‌های مورد استفاده در اسباب‌بازی‌های کودکان به عنوان خشک‌کن و یا تثبیت‌کننده رنگ به مقدار زیادی استفاده می‌شود [۱، ۲]. هم‌زمان با حذف رنگ‌های با پایه سربی بیشتر این خطرات حذف شده اما همچنان مقادیر کمی از این مواد در اسباب‌بازی‌های پلاستیکی قابل تشخیص می‌باشد [۳]. در این میان، سری "رنگ‌های آزو" جایگاه ویژه‌ای به خود اختصاص داده و امروزه قریب به ۷۰٪ رنگینه‌های سنتزی را تشکیل می‌دهند. این گروه معمولاً به‌وسیله جفت‌شدن یک آمین آروماتیک دی آزو شده با یک فنل یا یک آمین آروماتیک دیگر تهیه می‌شود [۴، ۵]. اما، با توجه به شکل‌گیری بالقوه آمین‌های آروماتیک سرطان‌زا مانند نفتیل آمین‌ها و فنیل آمین‌های جانشین شونده یا بنزیدین و همچنین استفاده گسترده این مواد شیمیایی در اسباب‌بازی‌ها، این مسئله به عنوان یکی از نگرانی‌های سلامت بشر به شمار می‌آید، چرا که مهم‌ترین اندام جذب‌کننده این مواد شیمیایی کلیه‌ها هستند. معمولاً رنگ‌های سنتزی به انواع رنگ‌های اسیدی، رنگ‌های راکتیو، رنگ‌های مستقیم و رنگ‌های بازی دسته‌بندی می‌شوند که معمول‌ترین آنها رنگ‌های گروه آزو می‌باشد. مشخص‌ترین ویژگی این رنگ‌ها داشتن یک یا چند گروه آزو (-N=N-) متصل به اتم‌های کربن با هیبرید  $sp^2$  است که بین دو قسمت آلی رنگ، به عنوان پل عمل می‌کند و حداقل یکی از این گروه‌ها آروماتیک هستند [۶، ۷]. بر حسب تعداد گروه‌های آزو رنگینه‌های مونو، دیس، تریس، تتراکیس و پلی آزو نامیده می‌شوند. رنگ‌های آزو به‌طور معمول به حلقه‌های بنزن یا نفتالن و در مواردی نیز به هتروسیکل‌های آروماتیک (مانند پیرول) یا ترکیبات آلیفاتیک با قابلیت انوله‌شدن متصل می‌باشند [۸، ۹]. در شکل ۱، دو نوع از مواد رنگزای آلی که به عنوان شاخص از گروه آزو انتخاب شده، نشان داده شده است. از عوارض دیگر جذب این مواد در بدن، می‌توان به مسمومیت، سرفه، خشکی دهان، از دست دادن اشتها، تهوع، تنگی نفس، صدمات مغزی، عدم تمرکز در یادگیری کودکان، فرآیندهای سرطان‌زا، مشکلات هورمونی در سنین رشد کودکان اشاره کرد [۳]. با توجه به اینکه تاکنون بررسی میزان سمیت رنگ‌های آزو در اسباب‌بازی‌های کودکان در کشور ما به صورت اساسی انجام نشده است و همچنین استفاده گسترده آن در محصولات صنعتی و کالاهای مصرفی از جمله مواد غذایی، لوازم آرایشی،



شکل ۱- شمایی از شکست احیایی مواد رنگزای آزوپی به آمین ممنوع شده.

۲- روش‌های تهیه مواد رنگزای آزو

ترکیب‌های آزو از مواد واسطه‌ای ساخته می‌شوند که به آسانی تهیه و دامنه وسیع این مواد واسطه‌ای سبب می‌گردد که تنوع رنگی ایجاد شده در آنها افزایش یافته و سنتز آنها دارای اهمیت باشد. در سنتز آزوهای ۲- نفتول و ۱-نفتول در موقعیت ۲ و ۱، رنگ‌های نارنجی مناسب رنگزای ایجاد می‌شود، قرار گرفتن گروه هیدروکسی یا آمین جزء جفت‌شونده در موقعیت ارتو نسبت به پیوند آزو اهمیت خاصی دارد، زیرا در این صورت بین گروه هیدروکسی (یا آمینو) و نیتروژن بتا آزو نسبت به موقعیت نفتول یک پیوند هیدروژنی قوی تشکیل می‌شود. به این ترتیب تعادل‌های اسید- باز گروه‌های هیدروکسی با آمینو به طرف دامنه‌های pHی کشیده می‌شوند. که، خارج از کاربرد عملی این رنگینه‌ها قرار دارد ( $pH > 11$  و  $pH < 2$ ). این موضوع از اهمیت کاربردی ویژه‌ای برخوردار است، زیرا به این ترتیب از تجزیه گروه هیدروکسی یا پروتون‌دار شدن گروه آمینو، که موجب تغییر رنگ دلخواه می‌شود، جلوگیری می‌نماید. برای تهیه رنگینه‌های آزو روش‌های مختلفی وجود دارد که دی آزوآرکردن و اتصال نهایی آن به جزء دیگر (جفت‌شدن) مهم‌ترین و متداولترین روش صنعتی می‌باشد. روش تهیه ترکیبات آزوپی دیگر، اولین بار توسط میتچرلیچ<sup>۱</sup> از عمل هیدروکسید پتاسیم در الکل بر روی

<sup>1</sup> Mitcherlich

آزو به‌وسیله عملکرد باکتری غیر هوازی روده‌ای یا ردوکتازهای آزو با آزاد کردن بعضی آمین‌های آروماتیک نشأت می‌گیرد [۱۱، ۱۰]. آمین‌های آروماتیک آزاد شده می‌توانند در سلول‌ها منجر به تولید آغازگر فعال فرآیند سرطان شود [۱۳، ۱۲]. خطر ابتلا به سرطان در اثر آمین‌های آروماتیک در انسان‌ها برای اولین بار به‌وسیله جراح آلمانی لودیش رن<sup>۱</sup> در سال ۱۸۹۵ در میان افراد شاغل که به‌طور مداوم در معرض حجم زیادی از آنیلین بودند مشاهده شد. بعد از سال‌ها، مطالعات اپیدمیولوژیکی شواهد زیادی نشان داد که مشاغلی که در دراز مدت در معرض آمین‌های آروماتیک (بنزیدین، ۴-آمینوبای فنیل و ۲-نفتیل آمین) در صنعت رنگ قرار گرفته‌اند با افزایش ریسک سرطان مواجه شده‌اند. چرا که در شرایط هوازی، رنگ‌های آزو به‌طور نسبی مقاوم هستند، اما تحت شرایط غیر هوازی به آسانی احیا می‌شود که باعث شکست گروه آزو و تبدیل به آمین سرطان‌زا می‌شود (شکل ۲). ریشه اصلی در معرض قرار گرفتن مصرف‌کنندگان رنگ‌های آزو و محصولات تخریبی آنها، خوردن خوراکی (مکیدن اسباب‌بازی‌ها که حاوی رنگ‌های آزو هستند) و یا از راه جذب پوستی می‌باشد [۶].

نیتروبنزن تهیه شد، به این ترتیب که نیتروبنزن را می‌توان از طریق آسان تر، توسط قلع یا آهن در محلول‌های قلیایی، همچنین با الکترولیز به آزو بنزن احیا کرد.

- (۱) احیا ترکیب‌های نیتروزو توسط لیتیم آلومینیم هیدرید
- (۲) تراکم آمین‌های آروماتیک نوع اول با ترکیب‌های نیتروزو،
- (۳) تراکم هیدروزین و کنیون‌ها

از روش‌های دیگر تهیه ترکیبات آزو می‌باشد که روش آخر بیشتر برای تولید بعضی از ترکیب‌های هیدروکسی آزو که از طریق جفت‌شدن آزو نمی‌توان به سهولت یا حتی اصلاً به آن‌ها دست یافت، اهمیت خاصی دارد [۱۴، ۱۵]. مواد رنگزای آزو به خاطر سهولت تولید و قدرت رنگی زیاد (قدرت رنگی آنها دو برابر آنتوانکینون‌ها است)، پایداری بالا، هزینه نسبتاً مناسب و حجم بالای تولید از مزایای منحصر به فردی برخوردار است. گستره رنگ‌هایی که این گروه رنگینه‌ها تشکیل می‌دهند بسیار وسیع و شامل زرد، نارنجی، قرمز، سرمه‌ای، بنفش، مشکی و گاهی نیز سبز است [۱۶]. اما به هر حال، هر ماده سنتتیک آن هم با پایداری بالا، خطرات زیست محیطی و بهداشتی خود را در پی خواهد داشت.

### ۳- رنگ‌های آزو سرطان‌زا

مقالات متعددی به خطرات مواد رنگزای آزو اشاره نموده‌اند، بیشتر مطالعات نشان می‌دهد که قدرت سمیت رنگ‌های آزو، از کاهش گروه

<sup>1</sup> Lodwich Rehn  
<sup>2</sup> Reduction

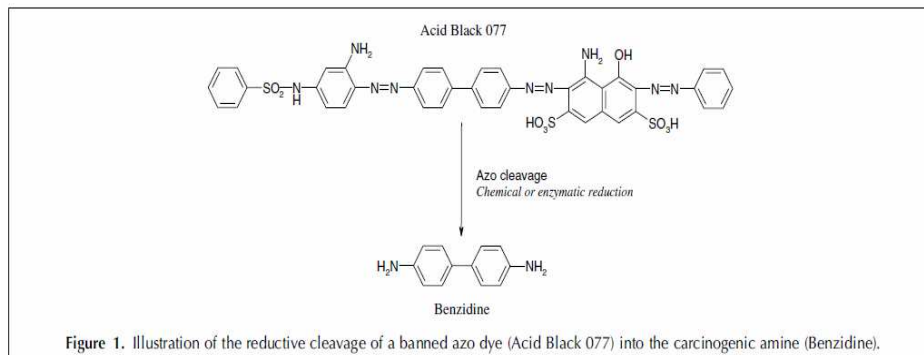


Figure 1. Illustration of the reductive cleavage of a banned azo dye (Acid Black 077) into the carcinogenic amine (Benzidine).

شکل ۲- شکست کاهشی رنگ‌های آزو ممنوع شده (اسید بلک ۰۷۷) به بنزیدین



شکل ۳- اسباب بازی قرمز حاوی ۴۲۹ ppm کادمیوم و ۱۱۴ ppm سرب می‌باشد.

#### ۴- گزارشی از تحقیقات ایران در مورد اسباب بازی‌ها

می‌دهد. در کشور به طور کلی اسباب‌بازی‌ها از دو نظر (بر اساس استاندارد ملی ۴۶۹۷ و ۶۲۰۴ موسسه استاندارد) بررسی می‌گردند: الف- از نظر شیمیایی که شامل آزمون‌های آرسنیک (حداکثر ۲۵)، آزمون آنتیموان (حداکثر ۶۰)، آزمون باریم (حداکثر ۵۰۰)، آزمون کادمیم (حداکثر ۷۵)، آزمون کرم (حداکثر ۶۰)، آزمون سرب (حداکثر ۹۰) و آزمون جیوه (حداکثر ۶۰) است. ب- از نظر فیزیکی که شامل آزمون‌های لبه تیز، نوک تیز، سقوط، گشتاور، کشش، فشردگی، مواد، استفاده درست و نادرست، پرتاب و انواع صداها و غیره است. در برخی موارد به دلیل نبود تجهیزات آزمایشگاهی در کشور امکان آزمون مواد اولیه، رنگ و میزان سرب به کار رفته وجود ندارد. که به نظر می‌رسد باید برای حذف کامل فلزات سمی از مواد پلاستیکی اسباب بازی چاره‌ای باید اندیشید.

#### ۵- اندازه‌گیری رنگزاهای آزو ممنوع شده در اسباب‌بازی کودکان

در سال ۲۰۱۲، روش‌هایی جهت بهبود شناسایی آمین‌ها و یا محدود کردن آنها در محصولات مختلف بخصوص اسباب‌بازی‌ها مطرح شده است. به طور مثال، تغییراتی در روش‌های استخراج رنگ‌های آزو با استفاده از افزودن محلول سود بعد از کاهش رنگ‌های آزو، مرحله تغلیظ بدون تبخیر<sup>۳</sup>، افزودن مرحله‌ای به جهت تشخیص آمین‌ها از رنگزا و روش‌های غربالگری را شامل می‌شود که این روش‌ها در استاندارد EN14362 به‌طور کامل بررسی شده است.



شکل ۴- اسباب‌بازی‌های ممنوع شده.

#### ۵-۱-۱- آماده‌سازی

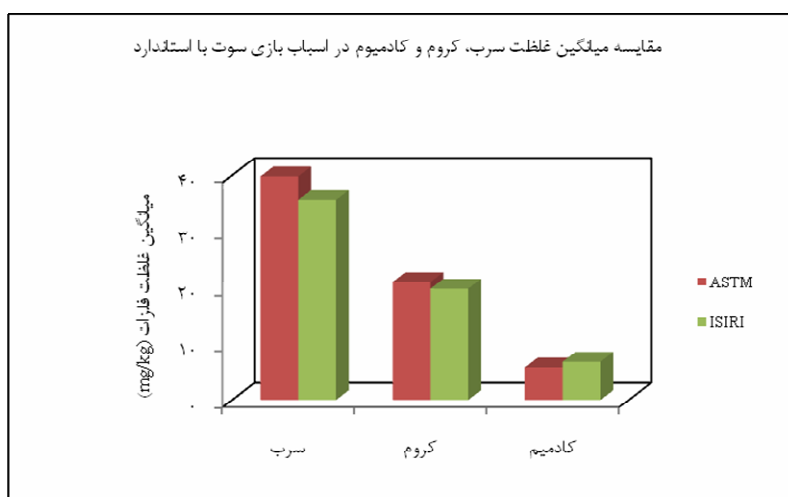
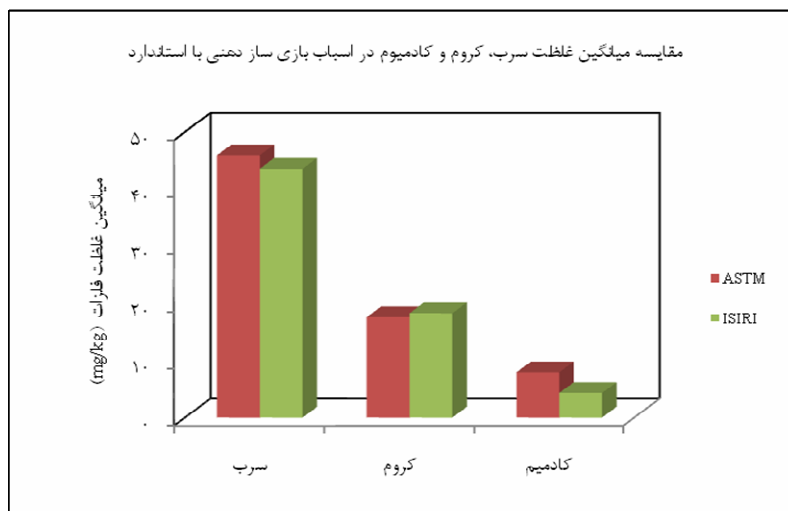
آماده‌سازی نمونه‌ها می‌تواند اغلب با کوبیدن یا بریدن آن به تکه‌های کوچک برای افزایش سطح مقطع نمونه به جهت بالا بردن بازده مرحله احیا می‌باشد. به‌طور مثال در نمونه‌های چرم، یک مرحله تخریب قبل از کاهش و در مرحله استخراج برای سرعت بخشیدن به نمونه مرطوب لازم است که این مرحله با حلال‌های سمی انجام می‌شود [۶].

در کشورهای مختلف اروپایی و آمریکا تحقیقات گسترده‌ای در مورد فلزات سنگین موجود در رنگ‌ها و مواد حاوی رنگ و خطرات ناشی از استفاده آنها به عمل آمده است. در این کشورها مصرف این‌گونه رنگ‌ها یا محدود گشته و یا در مواردی ممنوع گردیده است [۱۳، ۲]. در زمینه رنگ محصولات پلاستیکی و اسباب‌بازی‌های کودکان، تحقیقات توسط انجمن سبز کانادا<sup>۱</sup> و کمیسیون ایمنی محصولات مصرف‌کنندگان آمریکا<sup>۲</sup> وجود فلزات سمی سرب، کروم و کادمیم را در محصولات پلاستیکی و اسباب‌بازی‌های کودکان را اثبات کرده‌اند (شکل ۳). در سال ۱۹۹۷ وزارت بهداشت کانادا گزارشی از وجود سرب و کادمیم را در اسباب‌بازی‌ها منتشر کرد [۱۴]. در سال ۱۹۷۸ کمیسیون ایمنی محصولات مصرف‌کنندگان آمریکا رنگ‌های حاوی بیش از ۰/۰۶٪ وزنی سرب را جمع‌آوری و ممنوع اعلام کرد. در ایران، کمیسیون وسایل ایمنی کودکان اداره استاندارد ایران، آزمون ثبات رنگ وسایل و اسباب‌بازی کودکان در مقابل بزاق دهان طبق استاندارد شماره ۱۴۵۳ را با این هدف که از سلامت و کیفیت آنها اطمینان حاصل کند به آزمایشگاه‌ها ارائه کرده است. چنانچه اثرات جذب رنگ بر روی نوارهای کاغذ صافی (طبق روش استاندارد ایران) تشخیص داده نشود، آزمایش از لحاظ ثبات رنگ نمونه در مقابل بزاق دهان مورد قبول است و در غیراین‌صورت فاقد توزیع و برچسب استاندارد خواهد بود [۱۷]. مقدس‌پور و همکارانش در مطالعه‌ای در سال ۱۳۸۵، برای بررسی ایمنی برخی از اسباب‌بازی (فلوت، سازدهنی، سوت) به فلزات کمیاب سمی Cr، Cd، Pb، تعداد ۷۵ نمونه از سه نوع اسباب بازی از فروشگاه‌های اسباب‌بازی در شهر اصفهان را جمع‌آوری و سپس بر اساس دو روش ASTM، ISIRI مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد میانگین غلظت سرب و کادمیم از حد مجاز استاندارد کمتر بود (حداکثر مقدار مجاز سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و حداکثر مقدار مجاز کروم و کادمیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است)، اما بالاترین میانگین غلظت سرب و کادمیم اندازه‌گیری شده در اسباب‌بازی‌های مورد مطالعه مربوط به رنگ سبز و بالاترین مقدار کروم اندازه‌گیری شده مربوط به رنگ زرد اسباب‌بازی‌ها بود. نتایج این محققان نشان می‌دهد که با توجه به اینکه در هر دو روش، استخراج نمونه‌ها و روش آماده‌سازی یکسان است و اختلاف آماری معناداری وجود ندارد، همچنین آنها نشان داده اند که در محصولات وارداتی از کشور چین، مقدار فلزات سنگین مانند (Pb) در کنار مواد رنگزا از حد مجاز استاندارد بیشتر بود (۱۸) که به نظر می‌رسد گمرک و اداره استاندارد از جمله سازمان‌هایی می‌باشند که می‌توانند در کنترل واردات این‌گونه اسباب‌بازی‌های غیر مجاز به کشورمان نقش موثری داشته باشند. نمودار ۱-۴-۱ و ۲-۴-۱ و ۳-۴-۱ آمار و نتایج بررسی این مطالعه را در سال ۱۳۸۵ نشان

<sup>3</sup> dryness


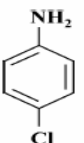
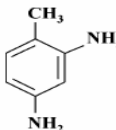
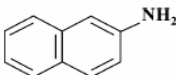
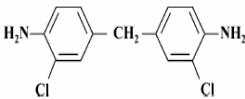
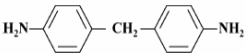
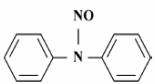
<sup>1</sup> Green peace

<sup>2</sup> Consumer product safety commission



نمودار ۱- نمودار بررسی روند غلظت فلزات (سرب، کروم، کادمیوم) در اسباب‌بازی‌ها (سوت، فلوت، ساز دهنی) با روش‌های مرجع (ISIRI, ASTM, Standard)

جدول ۲- آمین‌های آروماتیکی شناخته شده‌ای که برای سلامتی انسان مضر و محیط زیست خطرناک است [۲۰, ۲۲, ۲۳].

نمونه	ساختار شیمیایی	منبع مصرف	تأثیرات
آنیلین		ایزوسیانات‌های کارخانه‌ای، رنگ، سموم	سمی و سرطان‌زا
۴-کلرو آمین		سیگار	سمی و سرطان‌زا
تولون، ۲،۴-دی آمین		رنگ‌های کارخانه‌ای، سموم	سمی و سرطان‌زا
۲-نفتیل آمین		رنگ‌های کارخانه‌ای، روغن	سمی و سرطان‌زا
۴-متیلن بیس (۲-کلرو آمین)		رنگ‌های کارخانه‌ای	سمی و سرطان‌زا
۴-متیلن دی آمین		پلی اورتان های کارخانه‌ای، رنگ‌ها، رنگ‌های اپوکسی	سمی و سرطان‌زا
N-نیتروزی دی فنیل آمین		دارویی، پلاستیک پلاستیک‌ها، رنگ‌های کارخانه‌ای	سمی و سرطان‌زا

آمین‌های آزاد شده به‌طور متوالی با کروماتوگرافی با عملکرد بالا HPLC<sup>۱</sup> با آشکار ساز فرابنفش تجزیه شد. اثر متغیرهای متفاوت مرتبط با فرآیند کاهشی با استفاده از طراحی فول فاکتوریال<sup>۲</sup> به همراه عوامل مهمی مثل دما، زمان، نسبت‌های متفاوت از دی‌تیونیت به رنگ‌زا به‌طور هم‌زمان بررسی شدند. آنها به این نتیجه رسیدند که استفاده از Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> برای شکست اتصال -N=N- به همراه تجزیه کروماتوگرافی با عملکرد بالا محصولات کاهش یافته، اجازه می‌دهد که با نظارت و تعیین آمین‌های آروماتیک سرطان‌زا شناخته شده، (تشکیل شده از کاهش رنگ‌زاهای آزو در بستر پلیمری)، خطر اسباب‌بازی‌ها را ارزیابی کند.

### ۵-۱-۲- کاهش و استخراج

دو عامل کاهنده استفاده شده برای رنگ‌های آزو، سدیم دی‌تیونیت و کلرید قلع (II) هستند، که اولی غالب است.

### ۵-۱-۲-۱- کاهنده سدیم دی‌تیونیت

مطالعات نشان داد یک روش کاهشی برای بیشتر رنگ‌های مورد استفاده در اسباب‌بازی‌ها وجود دارد. در سال ۲۰۰۲، گاریگوس و همکارانش در مقاله‌ای، مطالعه‌ای برای تعیین آمین‌های آروماتیک تشکیل شده بعد از کاهش رنگ‌های آزو مورد استفاده در اسباب‌بازی انجام دادند. سدیم دی‌تیونیت در شکست کاهشی از گروه آزو برای رنگ‌ها استفاده شد، و

<sup>1</sup> High Performance Liquid Chromatography

<sup>2</sup> Full-Level

می‌تواند به رسمیت شناخته شود (SFE) و (MAE) به عنوان جایگزین معمولی روش‌های استخراج برای استخراج آمین‌های ممنوع شده در خاک‌های آلوده را نشان می‌دهد. پس از سال ۱۹۹۶، تمرکز بر روی رنگ‌های آزو بر انواع بسترها مثل اسباب‌بازی‌ها و چرم بود [۱۸].

#### ۱-۶- میکرواستخراج فاز جامد (MAE)

این روش بر اساس روش ترکیب شده‌ای با اسپکتروفتومتری جرمی جفت‌شده با گاز کروماتوگرافی (GC-MS) کار می‌کند تا رنگ‌های آزو ممنوع شده در چرم و پارچه رنگ‌شده را آشکارسازی کند. رنگ‌های آزو با اندازه‌گیری کیفی در پاسخ به آمین‌های آروماتیک که بعد از یک مرحله شکست کاهنده در بافر سیترات تشکیل می‌شود، انجام شد. در کل، ۲۲ آمین آروماتیک بررسی و همه آنها با دو استاندارد داخلی به هر استخراج اضافه شد. مطالعه برای بهینه‌سازی استخراج برخی از رنگ‌های آزو به کار رفته در اسباب‌بازی‌ها و همچنین روش‌های متعددی برای استخراج آنالیت‌ها انتخاب و مورد بررسی قرار گرفته است. به عنوان مثال، استخراج با سیال فوق بحرانی (SFE)، استخراج مایکروویو (MAE) و استخراج سوکسله و غیره. فرآیند کلی شامل تغلیظ نمونه بر روی کارتریج‌های استخراج فاز جامد (SPE) به منظور استخراج رنگ‌های آزو از محلول‌ها و روش‌های تجزیه‌ای متوالی به‌وسیله کروماتوگرافی با عملکرد بالا به همراه اسپکتروسکوپی جرمی یا اسپکتروفتومتری با آشکارساز فرابنفش انجام می‌شود. در حالیکه هیچ یک از این روش‌ها نمی‌توانند برای مواد پلاستیکی جامد به‌صورت مستقیم اجرا شود [۸، ۱۶].

استفاده از این روش‌ها بازیافت را در تعیین بیشتر افزودنی‌ها، کاهش قابل توجه در حجم مصرفی حلال و زمان استخراج بهبود داده است. در سال ۲۰۰۲، گاریگوس و همکارانش مطالعه‌ای در زمینه بهبود استخراج رنگ‌های آزو معمول مورد استفاده در اسباب بازی کودکان انجام دادند رنگ‌های آزو انتخابی آنها solvent red 1 (mono azo), solvent yellow 14 (mono azo), solvent red 24 (diazo) (mono azo) بود. آنها با بهبود ساختن فشار، دما، زمان و حجم اصلاح‌کننده برای روش SFE و دمای استخراج برای روش MAE موفق به اندازه‌گیری شدند. پس از آن، آنالیت‌ها توسط کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا با آشکارساز فرابنفش شناسایی شدند. سه روش استخراج از نظر تکرارپذیری، گزینش‌پذیری و بازیافت مقایسه شدند. نتایج MAE بازیابی بالاتری (بالای ۹۸٪) را نشان می‌دهد، جز برای رنگ دی آزو (حدود ۶۰٪)، تکرارپذیری به طور کلی برای سه نمونه خوب بود (انحراف استاندارد نسبی پایین تر از ۲٪) [۱۹].

#### ۲-۶- روش‌های کروماتوگرافی پیشرفته

تاتیو و بونونی در سال ۲۰۰۴، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا - یونیزاسیون شیمیایی با فشار اتمسفری- طیفسنجی جرمی (HPLC-MS-APCI) را پیشنهاد کردند.

زمان هیچ اثر آشکاری نداشت. (حتی برای رنگ‌های دی آزو)، دما متغیر بسیار مهمی به اندازه نسبت دی‌تیونیت به رنگزا بود. پروفایل هر کاهش برای هر رنگ نشان داد که دمای ۶۵ °C، نسبت دی‌تیونیت به رنگزا ۱۰، و به مدت ۵ دقیقه برای کاهش کامل رنگ‌ها کافی می‌باشد تا جایی که رنگ‌زدایی کامل محلول در هر مورد دیده شود. محصول فرآیند کاهش کل برای بیشتر از ۸۰٪ در هر مورد یافت شد.

#### ۱-۲-۵- کاهنده کلرید قلع

مطالعه بر روی ۱۴ رنگ مورد استفاده در محصولات رنگ پارچه مصرف‌کننده به‌وسیله کاهش با کلرید قلع (II) محلول در هیدروکلریک اسید (HCl) غلیظ انجام شد. پس از کاهش، محلول قلیایی شده و آمین‌ها با ۱،۰،۱-تری‌کلرواتان. استخراج شدند. حضور آمین در نمونه‌های مختلف رنگ تایید شد [۶].

#### ۱-۲-۳- تعیین نهایی مقادیر کم آمین‌های آروماتیک در

#### نمونه رنگ

روش‌های تجزیه‌ای بسیاری مثل کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگرافی با عملکرد بالا (HPLC) برای تعیین مقادیر کم آمین‌های آروماتیک استفاده می‌شوند. در حالیکه TLC و GC برای آنالیز مقادیر بیشتر استفاده می‌شوند. روش (HPLC) بیشتر برای اهداف اندازه‌گیری کیفی بوده است [۶].

#### ۶- روش‌های جدید

با وجود اینکه روش‌های اندازه‌گیری قدیمی اشاره شده نیازمند آماده‌سازی نمونه می‌باشد، لذا سرعت اندازه‌گیری پایین است و تعداد محدود اندازه‌گیری روزانه وجود دارد. نباید فراموش کرد که روش‌های دستگاهی خصوصاً طیف‌سنجی جرمی که اغلب با روش مانند کروماتوگرافی و یا سایر روش‌ها جفت می‌شود، از صحت بالایی برخوردار بوده و به عنوان روش مرجع مدنظر قرار دارند. روش‌های جدیدتری نیز وجود دارد، اما به دلیل محدودیت‌های زیر کمتر برای مراکز کوچک و یا حتی مراکز بزرگ مانند ارگان‌هایی اداره گمرک به‌کار گرفته می‌شود.

- هزینه خرید دستگاه‌ها بسیار بالاست.
- تامین و نگهداری دستگاه‌ها هزینه بالایی دارد.
- همچنین هزینه مواد مصرفی و قیمت تمام شده هر آزمایش بالاست.
- به پرسنل مجرب و متخصص نیاز دارد و هزینه پرسنلی آنها بالا می‌باشند.

در واقع بخش کمتر توسعه یافته در روش تجزیه‌ای کلی، احتمالاً مرحله استخراج است. در سال ۱۹۹۰ افزایش علاقه‌مندی در روش‌های استخراج در میان شیمی‌دان‌های تجزیه دیده شد. همچنین، در مورد آمین‌های آروماتیک، چندین مطالعه با روش‌های استخراج مدرن در طول دهه گذشته را نشان می‌دهد. بین سال‌های ۱۹۹۳ و سال ۱۹۹۶، دو مطالعه که



نگهداری دستگاه‌ها، همچنین هزینه مواد مصرفی و قیمت تمام شده هر آزمایش از روش‌های دستگاهی پیشرفته کمتر استفاده می‌شود. لذا با بهبود روش‌های استخراج در مراکز مختلف می‌توان مقدار میانگین غلظت انواع فلزات سنگین که در رنگ‌های اسباب‌بازی به عنوان خشک‌کن رنگ و یا تثبیت‌کننده به مقدار زیادی استفاده می‌شوند را بررسی کرد. با توجه به اینکه مطالعات بر روی نمونه‌های خاص و برخی رنگ‌های به‌کار رفته در اسباب‌بازی انجام گرفته، لازم است بررسی کامل‌تری در مورد کلیه اسباب‌بازی‌های مورد استفاده کودکان از نظر فلزات سنگین، مواد رنگزای آلی و حتی بسته‌بندی آنها صورت گیرد. از آنجاییکه در کشور ما به طور اساسی مطالعات یا سابقه علمی در این زمینه وجود ندارد، به نظر می‌رسد که باید کنترل دقیق و نظارت بر کیفیت رنگ مورد استفاده در اسباب‌بازی‌ها با انجام آزمایشات تخصصی ایمنی اسباب‌بازی، زیر نظر موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران صورت گیرد و محققین در آینده با مطالعات بیشتر به فکر جایگزین‌کننده‌های زیست تخریب‌پذیر، رنگ‌های گیاهی و ارانه روش‌های مدرن جداسازی اما با کاربری بالا و کمترین زمان باشند. تحقیقات زیادی در مورد بررسی میزان فلزات سنگین در اسباب‌بازی‌ها به عمل آمده که مقایسه نتایج تحقیقات ایران با مطالعات مشابه از جمله مطالعات انجمن سبز کانادا و کمیسیون ایمنی مصرف‌کنندگان آمریکا نشان داد که از نظر وجود فلزات سنگین در اسباب‌بازی‌ها و مقادیر قابل استخراج آن در مقایسه با مطالعات مشابه در یک راستا بوده است، بدین معنی که اسباب‌بازی‌های مورد مطالعه حاوی فلزات سمی سرب، کروم و کادمییم و سایر تراوشات سمی PVC بوده، اما مقادیر بیش از حد مجاز و خطرناک فلزات سمی از این اسباب‌بازی‌ها قابل استخراج نمی‌باشد. در نهایت با توجه به گستره روزافزون استفاده از رنگ‌های آزو در اسباب‌بازی‌های کودکان بهتر است قوانین کشور اجازه دهد که از ورود اسباب‌بازی‌هایی که تاییدیه سازمان بهداشت جهانی و نظارت بر کیفیت آن‌ها را ندارد، جلوگیری به عمل آورد. این مقاله تاکید دارد که ارتقا آگاهی اقشار جامعه می‌تواند نقش مهمی را در حفظ سلامت کودکان ایفا کند.



شکل ۴- (HPLC-APCI-MS)

اما در سال ۲۰۰۷، گنزالس و همکارانش، آنالیز رنگ‌های آزو با دو روش کروماتوگرافی با کارایی بالا با آشکارساز اسپکتروفوتومتری UV-VIS (HPLC-UV/Vis) و اسپکتروفوتومتر جرمی چهارقطبی سه‌گانه با آشکارساز یونیزاسیون الکترو اسپری به شیوه یون مثبت-QqQ-ESI (+) HPLC-MS/MS، برای تعیین مقدار کمی ده رنگ تجاری به جهت کنترل در محصولات پیشنهاد کردند. پیک‌های چندتایی مشاهده شده، آنها را مجبور ساخت که برای به دست آوردن اطلاعات ساختاری از روش HPLC-ESI-MS/MS به شیوه اسکن عمل کنند. عوامل کیفی دو روش کروماتوگرافی پیشنهادی در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت، حد تشخیص (LODs) و حد کمی (LOQs) در حدود  $60-890 \mu\text{g l}^{-1}$  و  $200-2990 \mu\text{g l}^{-1}$  برای HPLC-UV/Vis و  $14/3-4/54 \mu\text{g l}^{-1}$  و  $47/6-15$  برای HPLC-ESI (+)-QqQ-MS/MS ارزیابی شد [۱۸].

#### ۷- نتیجه‌گیری

روش‌های اندازه‌گیری کیفی و کمی جهت تعیین مقدار فلزات سمی و رنگزاهای آزو به‌کار رفته در اسباب‌بازی‌ها با استفاده از روش‌های قدیمی مانند کاهش دادن با استفاده از یک عامل کاهنده، استخراج آمین‌های تشکیل شده و تعیین مقدار آن‌ها با استفاده از روش‌های مثل TLC، GC و HPLC و همچنین روش‌های استخراج پیشرفته‌تر مانند SPE MAE SFE که توانمند به جفت‌شدن با هر یک از روش‌های کروماتوگرافی می‌باشند و یا روش‌های کروماتوگرافی پیشرفته‌تر MS-APCI-HPLC و یا HPLC-ESI (+)-QqQ-MS/MS ارزیابی شد که به دلیل هزینه بالای خرید، تامین و

#### ۸- مراجع

1. R. Stringer, P. Johnston, "Toxic chemical in a child's world: an Investigation into PVC Plastic products" publ: Greenpeace Research Laboratories, University of Exeter, June 2001.
2. L. Brian, J. Jeffry, bawben smith J, "Paint as source of recontamination of houses in urban environments and its role in maintaining elevated blood leads in children", the science of total environment, 164, 221-235, 1995.
3. M. Bramley, "Greenpeace testing results for lead and Cadmium in PVC Plastic (vinyl) Consumer Products Bought in Canada", Greenpeace, 1-5, 1998.
4. K. T. Chung, Environ. Carcin. Ecotox. Rev. C 18, 51, 2000.
5. F. Raffi, J. D, Hall, C. E. Cornelia, food, chem. Toxicol, 35 897, 1997.
6. Lars-Henric Ahlstrom, Cecilia Sparr Eskillson, Erland Bjorklund, trends in Analytical chemistry, 24, 1, 2005.
7. Robert M. Christie, color chemistry, chapter 1, 45, 2010.
8. Consumer Products Safety Commission, "CPSC Staff Report on Lead and Cadmium in Children's Polyvinylchloride (PVC) Products" Publ: US Consumer Product Safety Commission, 2-8, 1997.
9. A. A. Atia, A. M Donia, W. A. Al-Armani, Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. Chem. Engine J., 150(1): 55-62, 2009.
10. L. Rehn, Arch. Klin,Chirrh, "The First Successful Cardiorrhaphy", 50, 588, 1897.



11. R. I. Freudenthal, E. Stephens, D. P. Anderson, Int, J, Toxicol. 18, 353, **1999**.
12. P. Vineis, R. Pirastu, "Aromatic amines and cancer Cancer Causes Control", 8, 346, **1997**.
13. DIN 53316, DIN Deutsches Institute fur Normung e.V., **1997**.
14. T. Tao, Comparisons between azo dyes and Schiff bases having the same benzothiazole/phenol skeleton: Syntheses, crystal structures and spectroscopic properties. *Dyes and Pigments*, 92(3): 916-922, **2012**.
15. M. S. Yen, I. J. Wang, "Synthesis and solvent characteristics of bis(aryloxy) monoazo dyes derived from polysubstituted-2-aminothiophene derivatives", *Dyes Pigm.*, 67 (3), 183-188, **2005**.
16. P. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, "Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO<sub>2</sub> under visible light irradiation", *J. Appl. Catal., B*, 85, 148-154, **2009**.
۱۷. موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، شماره استاندارد ایران، **۱۴۵۳**.
18. مقدس پور، حسین، مجله دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، شماره اول، بهار ۱۳۸۵، دوره چهاردهم، صفحه ۵۹-۶۴.
19. M. C. Garrigós, "Optimization of the extraction of azo colorants used in toy products", *J. Chromatogr. A*, 963(1-2): p. 427-433, **2002**.
20. M. A. Metwally, "New azodisperse dyes with thiazole, thiophene, pyridone and pyrazolone moiety for dyeing polyester fabrics", *Dyes Pigm.*, 92(3): p. 902-908, **2012**.
21. Y. H. Ebead, "Spectrophotometric investigations and computational calculations of prototropic tautomerism and acid-base properties of some new azo dyes," *Dyes Pigm.*, **92**(1): 705-713[1], **2012**.
22. A. M. Khalil, "Synthesis and antibacterial studies of azodispersed dyes derived from 2-(thiazol-2-yl)phthalazine-1,4-diones. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 141(12): p. 1353-1360, **2010**.