



## طراحی حسگر فلورسانس بر اساس نانوذرات پلی دوپامین برای اندازه‌گیری گالیک اسید

صفیه مؤمنی (PhD)<sup>\*۱</sup>

<sup>۱</sup> مرکز تحقیقات زیست فناوری دریایی خلیج فارس، پژوهشکده علوم زیست پزشکی خلیج فارس، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۸/۴ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۱۰/۱۱)

### چکیده

**زمینه:** گالیک اسید (GA) یک ترکیب پلی فنولی است که دارای فعالیت آنتی‌اکسیدانی، ضد میکروبی و گیرنده رادیکال‌های آزاد است و برای محافظت بدن در برابر سرطان و بیماری‌های قلبی-عروقی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اندازه‌گیری کمی غلظت گالیک اسید در غذاها، گیاهان دارویی و نیز سیالات بدن از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه نانوصفحات دی اکسید منگنز با احیای پتاسیم پرمنگنات در حضور صمغ عربی ساخته شدند. از نانوصفحات  $MnO_2$  برای اکسیداسیون سریع دوپامین و تولید نانوذرات پلی دوپامین فلورسانس کننده استفاده شد. گالیک اسید این توانایی را دارد تا نانوصفحات  $MnO_2$  را به یون‌های  $Mn^{2+}$  کاهش دهد و در نتیجه مقدار  $MnO_2$  مورد نیاز برای تشکیل نانوذرات پلی دوپامین کاهش می‌یابد و شدت سیگنال فلورسانس کاهش می‌یابد.

**یافته‌ها:** غلظت گالیک اسید متناسب با کاهش شدت سیگنال فلورسانس نانوذرات پلی دوپامین است. اثر پارامترهای مختلف از قبیل pH، زمان و طول موج برانگیزندگی در حسگر طراحی شده ارزیابی شد. تحت شرایط بهینه، رابطه خطی خوبی بین مقادیر کاهش شدت سیگنال فلورسانس (F0-F) و غلظت گالیک اسید در محدوده ۱ تا ۱۰۰ میکرومولار مشاهده شد و مقدار حد تشخیص ۰/۵ میکرومولار به دست آمد. علاوه بر این، حسگر طراحی شده دارای انتخابگری خوب نسبت به گالیک اسید است.

**نتیجه‌گیری:** بنابراین، حسگر فلورسانس طراحی شده بر اساس نانوذرات پلی دوپامین با حساسیت و انتخابگری مناسب برای اندازه‌گیری گالیک اسید در نمونه‌های حقیقی مورد استفاده قرار گرفت.

**واژگان کلیدی:** اکسید منگنز، گالیک اسید، فلورسانس، حسگر، صمغ عربی

\*بوشهر، مرکز تحقیقات زیست فناوری دریایی خلیج فارس، پژوهشکده علوم زیست پزشکی خلیج فارس، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

## مقدمه

گالیک اسید (GA) با ساختار شیمیایی ۳ و ۴ و ۵-تری هیدروکسی بنزوئیک اسید، یک ترکیب پلی فنولی است که نقش مهمی را در سلامت انسان‌ها بازی می‌کند (۱). این ترکیب دارای فعالیت آنتی‌اکسیدانی (۲)، ضد میکروبی (۳) و ضد رادیکال‌های آزاد (۴) قوی است و برای محافظت بدن در برابر سرطان و بیماری‌های قلبی عروقی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۵). گالیک اسید به عنوان یک پلی فنول مهم در گیاهان به فرم مشتقات کتچین، استرها و اسیدهای آزاد تولید می‌شود و در غلظت‌های بالا در مواد غذایی مختلف مانند برگ چای، انگور، پرتقال، سیب، بلوبری، گردو و کاکائویی داغ وجود دارد (۶). اندازه‌گیری گالیک اسید اغلب نشان دهنده صحت آب میوه‌ها و دیگر مشروبات الکلی می‌باشد (۷). همچنین، گالیک اسید در انواع گونه‌های چوب وجود دارد. بنابراین اندازه‌گیری کمی غلظت گالیک اسید در غذاها، گیاهان دارویی و نیز سیالات بدن از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است (۸). تا به امروز، روش‌های متفاوتی برای اندازه‌گیری گالیک اسید توسعه یافته‌اند که می‌توان به کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) (۹)، پراکنش رزونانس نور (۱۰)، کروماتوگرافی لایه نازک (۱۱) و روش‌های الکتروشیمیایی (۱۲-۱۴) اشاره کرد. با وجود آنکه این تکنیک‌ها می‌توانند با حساسیت بالا و حد تشخیص کم مقدار گالیک اسید را تشخیص دهند، اما این تکنیک‌ها عمدتاً گران قیمت، وقت‌گیر و پیچیده هستند و برای آنالیز در محل، مناسب نیستند. امروزه حسگرهای فلورسانس هم برای اندازه‌گیری گالیک اسید مورد استفاده قرار گرفته‌اند. یانگ (Yang) و همکاران، از نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید برای اندازه‌گیری گالیک اسید استفاده کردند (۱۵).

ترکیبات فلورسانس کننده که مورد استفاده قرار می‌گیرند عمدتاً شامل رنگ‌های آلی، پروتئین‌های فلورسانس کننده و نانوذرات فلورسانس کننده می‌باشند. در مقایسه با رنگ‌های آلی فلورسانس کننده، نانوذرات فلورسانس کننده از قبیل نانوکلاسترهای فلزی، نانو ذرات نیمه رسانا (کوانتوم دات‌ها)، نانو ذرات سیلیکا و نانو ذرات پلیمری دارای خواص فیزیکی-شیمیایی منحصربفردی مانند فلورسانس شدید، پایداری نوری بالا و زیست سازگارپذیری عالی هستند (۱۶-۱۸). امروزه، نانوذرات فلورسانس کننده در زمینه‌های مختلف مانند برچسب زدن، طراحی حسگرها، تصویربرداری و زیست پزشکی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱۹-۲۱). نانوذرات پلیمری به دلیل ویژگی‌هایی مانند پایداری قابل توجه در محیط‌های بیولوژیکی و قابلیت عامل‌دار کردن سطحشان به صورت خاص مورد توجه قرار گرفته‌اند (۲۲ و ۲۳). بنابراین تهیه نانوذرات پلیمری فلورسانس کننده به ویژه در زیست حسگرها از اهمیت بالایی برخوردار است.

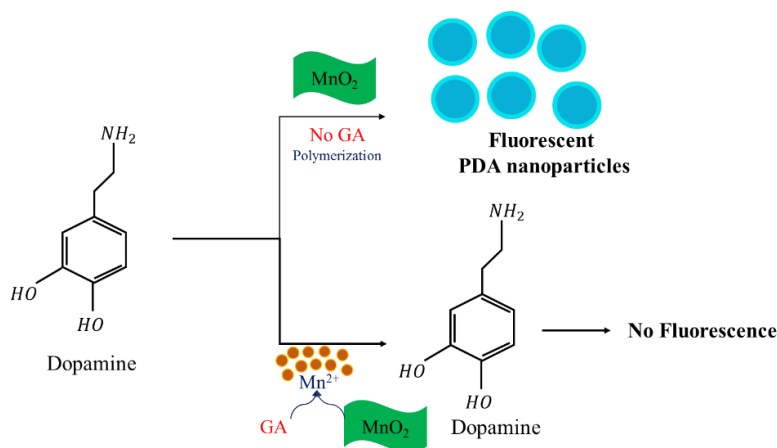
دوپامین یک انتقال دهنده عصبی مهم در مغز می‌باشد که حاوی گروه‌های عاملی کتکول و آمین می‌باشد. این ترکیب همچنین ترکیب اصلی چسب در پروتئین‌های صدف‌های کفزی است (۲۴). دوپامین می‌تواند تحت شرایط قلیایی یا در حضور یک عامل اکسنده به صورت خودبخود پلیمریزه شود و نانوذرات آلی پلی دوپامین را ایجاد کند (۲۵ و ۲۶).

مکانیسم احتمالی برای پلیمریزاسیون خود به خودی دوپامین، اکسیداسیون کتکول است. به دلیل زیست سازگارپذیری بالا، پلی دوپامین به صورت گسترده در زمینه‌هایی از قبیل پوشش سطح، زیست حسگرها، ساختار هیدروژل‌ها و فرایند انتقال دارو مورد استفاد قرار می‌گیرد (۲۷-۲۹). نانوذرات پلی دوپامین

فلورسانس کننده، نانوذراتی جالب با زیست سازگازپذیری عالی هستند. امروزه، نانوذرات پلی دوپامین فلورسانس کننده تحت شرایط خاص تولید می‌شوند. برای مثال، ژانگ (Zhang) و همکاران، نانوذرات پلی دوپامین فلورسانس کننده را با قرار دادن پلی دوپامین در تماس با هیدروژن پراکسید غلیظ ایجاد کردند (۳۰). کانگ (Kong) و همکاران (۳۱) و لی (Li) و همکاران (۳۲) از فعالیت اکسیدازی نانوصفحات  $MnO_2$  برای اکسیداسیون دوپامین به نانوذرات پلی دوپامین فلورسانس کننده و اندازه‌گیری گلو تاتیون و آلفا فتوپروتئین‌ها استفاده کردند.

اکسید منگنز با ویژگی‌هایی از قبیل فراوانی، قیمت کم و خواص کاتالیزوری خوب، به عنوان یک ماده معدنی ارزشمند بسیار مورد توجه قرار گرفته است. روش‌های مختلفی مانند رسوب‌گیری الکتریکی (۳۳)، فرآیند سل-ژل (۳۴)، سنتز هیدروترمال (۳۵) به منظور ساخت نانوذرات دی اکسید منگنز استفاده می‌شود. همچنین از لحاظ مورفولوژی نیز این نانو ساختارها می‌توانند دارای اشکال متفاوتی مانند نانولوله، نانوجل، نانوصفحه و نانوکره و غیره. باشند (۳۶ و ۳۷). در سال‌های اخیر، نانو ساختارهای  $MnO_2$  برای کاربردهای نظیر حسگرهای زیستی (۳۸)، انتقال دارو (۳۹)، الکتروکاتالیست (۴۰) و فوتوکاتالیز (۴۱) مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مطالعه نانوصفحات دی اکسید منگنز در حضور صمغ عربی ساخته شدند. صمغ عربی یا صمغ آکاسیا ترکیبی است که از دو گونه درختی آکاسیا استخراج می‌شود. این ماده سفید رنگ و محلول در آب است و در داروسازی، در صنایع غذایی به عنوان

پایدارکننده و در صنعت چاپ به عنوان روان‌کننده جوهر استفاده می‌شود. صمغ عربی ترکیبی از پلی ساکاریدها و گلیکوپروتئین‌ها با ارجحیت پلی ساکاریدی است. صمغ عربی به دلیل وجود شاخه‌های جانبی و وجود گروه‌های فعال از جمله گروه آمینی خصوصیت مناسبی برای تثبیت ترکیبات مختلف دارا است (۴۲). از این ترکیب به منظور تثبیت کننده ذرات در ساخت نانوذرات طلا، نقره، روی سولفید، اکسید مس و اکسید منگنز استفاده می‌شود (۴۳ و ۴۴). در این مطالعه نانوصفحات دی اکسید منگنز با احیای پتاسیم پرمنگنات در حضور صمغ عربی، به عنوان عامل پایدارکننده نانوذرات، ساخته شدند و از آن‌ها برای اکسیداسیون دوپامین و تولید نانوذرات پلی دوپامین فلورسانس کننده استفاده شد. در حضور  $MnO_2$ ، دوپامین اکسید می‌شود و سپس به صورت خودبخودی به نانوذرات پلی دوپامین فلورسانس کننده پلیمره می‌شود. گالیک اسید این توانایی را دارد تا نانوصفحات  $MnO_2$  را به یون‌های  $Mn^{2+}$  کاهش دهد و در نتیجه مقدار  $MnO_2$  مورد نیاز برای تشکیل نانوذرات پلی دوپامین کاهش می‌یابد. با کاهش مقدار نانوذرات پلی دوپامین، شدت سیگنال فلورسانس کاهش می‌یابد و از این ویژگی برای اندازه‌گیری مقدار گالیک اسید استفاده می‌شود. اساس عملکرد این حسگر در شکل ۱ نمایش داده شده است. غلظت گالیک اسید متناسب با کاهش شدت سیگنال فلورسانس نانوذرات پلی دوپامین است. حسگر طراحی شده با حساسیت، انتخابگری و عملکرد مناسب برای اندازه‌گیری گالیک اسید در نمونه‌های حقیقی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱) شماتیک اساس عملکرد حسگر فلورسانس برای اندازه‌گیری گالیک اسید بر پایه نانوذرات پلی دوپامین

Fig 1) Schematic illustration of the fluorescent PDA nanoparticles-based strategy for GA sensing.

BMG LABTECH شرکت CLARIOstar

استفاده شد.

روش اجرا

مواد و دستگاه‌ها

در این تحقیق موادی شامل پتاسیم پرمنگنات، هیدروکسید سدیم و گلوکز از شرکت مرک آلمان و همچنین دوپامین، و صمغ عربی از شرکت سیگما آلدردیج خریداری شد. تمام مواد دارای خلوص بالا بوده و مستقیماً و بدون هیچ خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین حلال مورد استفاده برای ساخت تمامی محلول‌ها آب دیونیزه بود. برای بررسی و شناسایی خواص نانوذرات از دستگاه پراش اشعه‌ی ایکس (AXS diffractometer، Bruker، Advance، D8، XRD) با به‌کارگیری یک منبع تشعشع Cu-K $\alpha$  با طول‌موج ۱/۵۴۱۸ آنگستروم با سرعت اسکن ۰/۰۲ درجه بر دقیقه در محدوده ۲۰، ۲۰ تا ۸۰ درجه استفاده شد. مورفولوژی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (JEM-200 KV، 200 KV، JEOL، 2100T) بررسی شد. تمام اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق و فشار اتمسفر ثبت شد. برای اندازه‌گیری شدت فلورسانس از دستگاه میکروپلیت ریدر

### روش ساخت نانو صفحات MnO<sub>2</sub>

۱۰۰ میلی‌گرم صمغ عربی در ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه پراکنده شد و محلول به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس، ۳۰ میلی‌گرم KMnO<sub>4</sub> در ۲۰ میلی‌لیتر آب حل شد و در هنگام هم زدن به‌طور ثابت و یکنواخت به محلول فوق اضافه شد. محلول حاصل شده، در ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت گرم شد. در خاتمه واکنش، رنگ محلول از بنفش به قهوه‌ای تیره تغییر یافت و این نشانگر تشکیل نانوذرات MnO<sub>2</sub> است. تشکیل نانوذرات MnO<sub>2</sub> همچنین با استفاده از روش‌های مختلف توصیف مانند میکروسکوپ الکترونی عبوری تأیید شد.

### آماده سازی نمونه

اندازه‌گیری میزان گالیک اسید نمونه با استفاده از نانوصفحات MnO<sub>2</sub> انجام شد. این تکنیک بر اساس

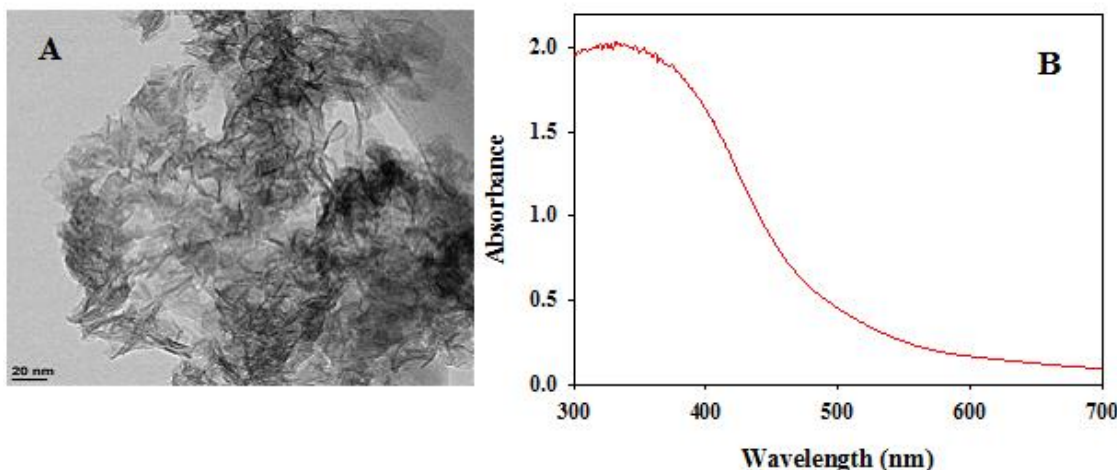
پس از خنک شدن و رسیدن به دمای اتاق، محلول حاصل از کاغذ فیلتر Whatman No۱ عبور داده شد. ۱۰۰ میکرولیتر عصاره چای سبز و گالیک اسید در غلظت‌های مجزا به‌طور جداگانه ارزیابی شدند.

### یافته‌ها

#### شناسایی نانوصفحات دی اکسید منگنز

در این مطالعه، مانند مطالعات قبلی (۴۴)، نانوصفحات  $MnO_2$  بوسیله کاهش نمک پرمنگنات پتاسیم در حضور صمغ عربی به‌عنوان عامل کاهنده و پایدار کننده ساخته شدند. در ابتدا، نانوصفحات  $MnO_2$  ساخته شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف جذبی در ناحیه UV-Vis شناسایی شدند و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است.

احیا شدن گالیک اسید توسط نانوصفحات  $MnO_2$  انجام می‌پذیرد. به‌طور خلاصه محلول گالیک اسید (X) میکرولیتر و (X-۱۰۰) میکرولیتر آب به میکروتیوب حاوی آب مقطر دو بار تقطیر (یک میلی‌لیتر) در دمای اتاق اضافه شد. ۲۰۰ میکرولیتر از نانوصفحات  $MnO_2$  به مخلوط اضافه شد و پس از گذشت ۵ دقیقه ۲۰۰ میکرولیتر دوپامین را به تیوب حاوی مخلوط، اضافه می‌کنیم و اجازه می‌دهیم به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق انکوبه شود. سپس ۱۰ میکرولیتر HCl را جهت جلوگیری از ادامه روند اکسید و احیا به میکروتیوب حاوی مواد اضافه می‌کنیم. خاصیت فلورسانسی نمونه‌ها را در طول موج ۴۹۵ نانومتر اندازه‌گیری می‌کنیم. از تزریق چای سبز برای ارزیابی دقیق روش پیشنهادی استفاده شد. ۰/۱ گرم چای سبز خشک به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب جوش اضافه شده و به مدت ۵ دقیقه جوشانده شد.



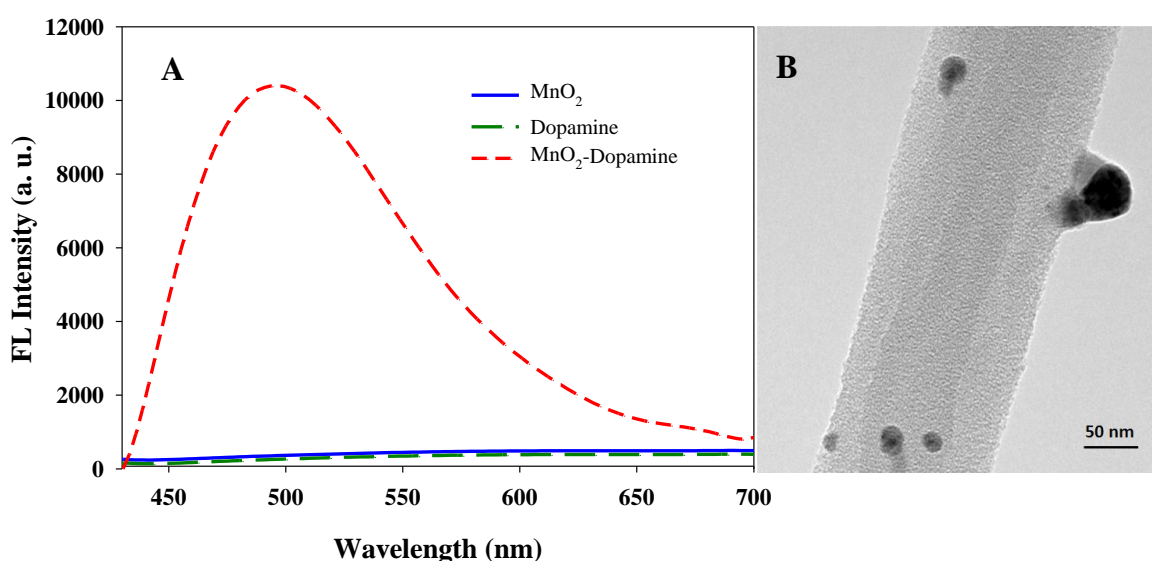
شکل ۲ (A) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوصفحات دی اکسید منگنز و (B) طیف ناحیه UV-vis نانوصفحات دی اکسید منگنز سنتز شده با صمغ عربی  
Fig 2) (A) TEM image of  $MnO_2$  nanosheets and (B) UV-vis spectrum of  $MnO_2$  nanosheets synthesized with Gum Arabic

تشکیل نانوذرات فلورسانس کننده پلی‌دوپامین با استفاده از نانوصفحات  $MnO_2$ ، برخی تست‌های کنترلی انجام پذیرفت. در شکل ۳ شدت سیگنال فلورسانس

تشکیل نانوذرات فلورسانس کننده پلی‌دوپامین  $MnO_2$  می‌تواند دوپامین را به نانوذرات پلی‌دوپامین فلورسانس کننده اکسید کنند. برای تأیید

۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر دارای یک پیک جذبی پهن است. محلول آبی نانوذرات پلی دوپامین ساخته شده به رنگ زرد مایل به صورتی و شفاف می‌باشد و زیر نور UV در طول موج ۴۰۰ نانومتر یک نشر سبز رنگ را در طول موج ماکزیمم ۴۹۵ نانومتر نشان می‌دهد (تصویر داخل شکل ۴A).

محلول نانوصفحات  $MnO_2$  و محلول دوپامین و مخلوط آن‌ها نشان داده شده است. شکل ۳B تصویر TEM نانوذرات پلی دوپامین ساخته شده را نشان می‌دهد. شکل ۴A طیف جذبی و نیز طیف برانگیختگی و نشر نانوذرات پلی دوپامین ساخته شده را نشان می‌دهد. نانوذرات پلی دوپامین در طول موج ۳۰۰ نانومتر دارای یک پیک جذبی شارپ می‌باشد و نیز در محدوده



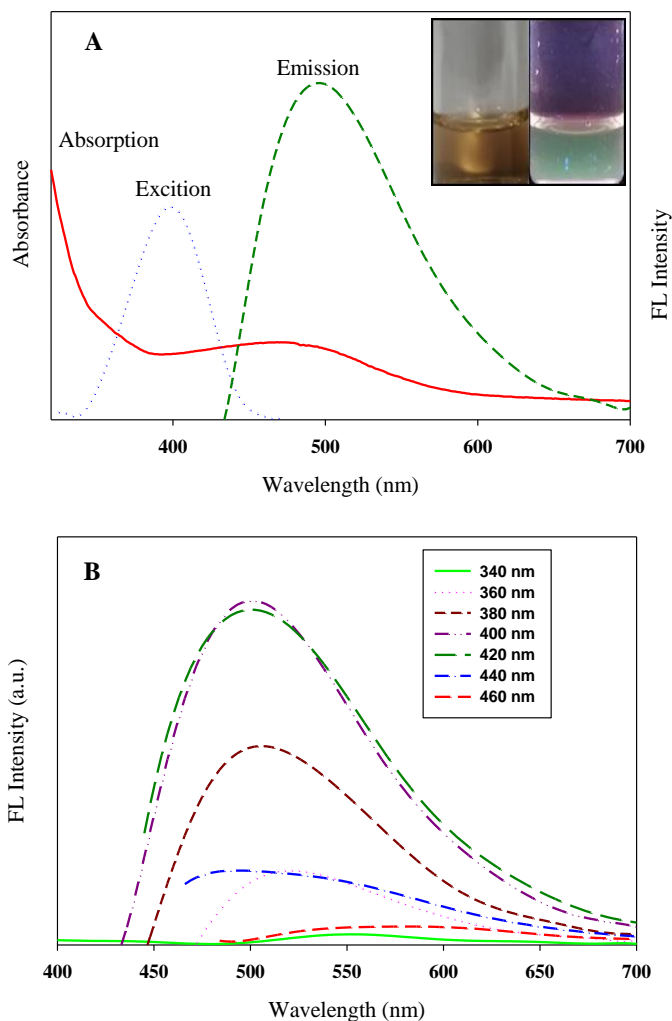
شکل ۳ (A) طیف UV-vis محلول نانوصفحات  $MnO_2$  (منحنی آبی)، دوپامین (منحنی سبز) و مخلوط دوپامین و نانوصفحات  $MnO_2$  (منحنی قرمز) و (B) تصویر TEM نانوذرات پلی دوپامین

Fig 3) (A) UV-vis absorption spectrum of  $MnO_2$  (blue line), dopamine (green line),  $MnO_2$  + dopamine (red line) and (B) TEM image of polydopamine nanoparticles.

انگیزختگی متفاوت در شکل ۴B نشان داده شده است. شدت نشر نانوذرات پلی دوپامین در ابتدا با افزایش طول موج از ۳۴۰ نانومتر تا ۴۰۰ نانومتر افزایش می‌یابد و سپس از ۴۰۰ تا ۴۶۰ نانومتر کاهش می‌یابد. ماکزیمم شدت نشر در طول موج برانگیختگی ۴۰۰ نانومتر به دست آمد.

#### بهینه‌سازی شرایط واکنش

برای دستیابی به شرایط بهینه برای سیستم فلورسانسی دوپامین، تأثیر انواع پارامترهای تجربی روی شدت فلورسانس سیستم طراحی شده مورد بررسی قرار گرفت. یک فاکتور مهم، اثر طول موج برانگیختگی روی دانسیته فلورسانس نانوذرات پلی دوپامین است که مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۴B). طیف‌های نشر فلورسانس نانوذرات پلی دوپامین در طول موج‌های بر

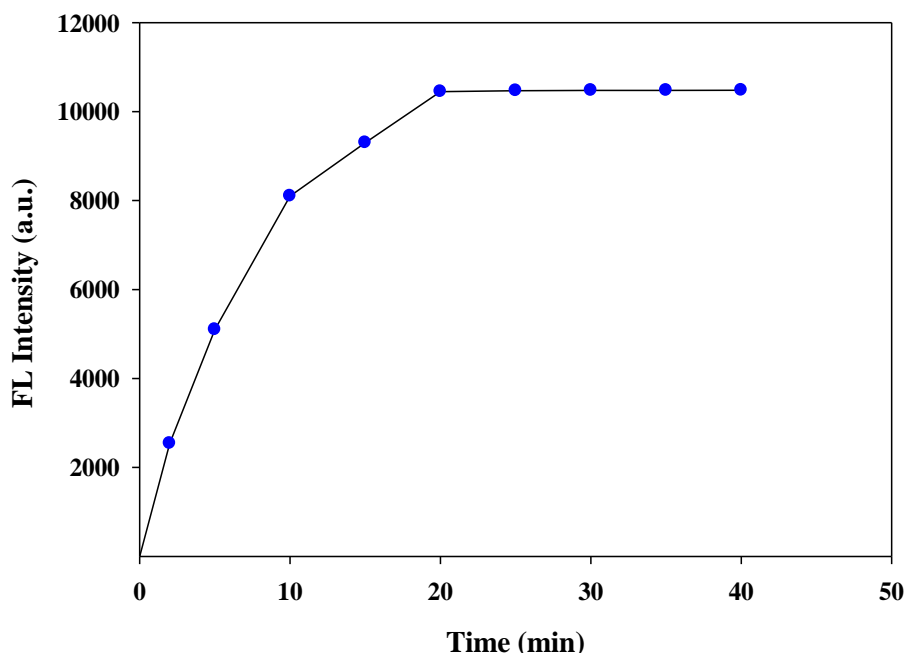


شکل ۴ (A) طیف جذبی UV-vis و طیف فلورسانس نشر و برانگیختگی محلول آبی نانوذرات پلی دوپامین (قسمت داخل: تصویر نانوذرات پلی دوپامین در روشنی روز (سمت چپ) و زیر نور لامپ UV (سمت راست) در طول موج ۴۰۰ نانومتر، (B) طیف فلورسانس نانوذرات پلی دوپامین در طول موج‌های برانگیختگی متفاوت از ۳۴۰ تا ۴۰۰ نانومتر

Fig 4) (A) UV-vis absorption and fluorescence emission and excitation spectra of the aqueous dispersion of polydopamine nanoparticles. Inset: the photographs of polydopamine nanoparticles under (left) daylight and (right) a 400 nm UV lamp. (B) Fluorescence spectra of the polydopamine nanoparticles at different excitation wavelengths from 340 to 460 nm

فلورسانس با افزایش زمان واکنش افزایش می‌یابد و بعد از ۲۰ دقیقه به حالت پایا می‌رسد.

در این سیستم، زمان واکنش پلیمریزاسیون نانوذرات پلی دوپامین یک فاکتور مهم می‌باشد که باید بهینه شود. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، شدت

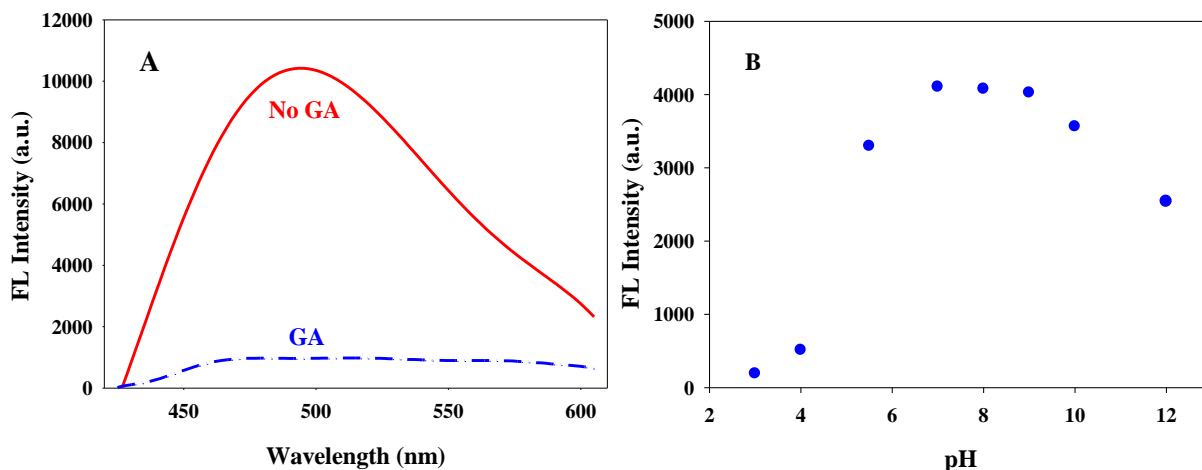


شکل ۵) زمان مورد نیاز برای واکنش بین دوپامین و نانوصفحات  $MnO_2$  و تشکیل نانوذرات پلی دوپامین فلورسانس کننده

Fig 5) Time-dependent of reaction between dopamine and  $MnO_2$  nanosheets and the formation of fluorescent polydopamine nanoparticles

فلورسانس محلول متناسب با مقدار گالیک اسید اضافه شده به سیستم می‌باشد. بنابراین می‌توان از این سیستم برای اندازه‌گیری غلظت گالیک اسید استفاده کرد. پارامتر مهم دیگر در طراحی حسگرها، pH محلول واکنش می‌باشد. در این مطالعه، واکنش بین گالیک اسید، نانوصفحات  $MnO_2$  و دوپامین در pHهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۶B مشاهده می‌شود، بیشترین میزان سیگنال فلورسانس در محدوده pH ۷ تا ۹ می‌باشد.

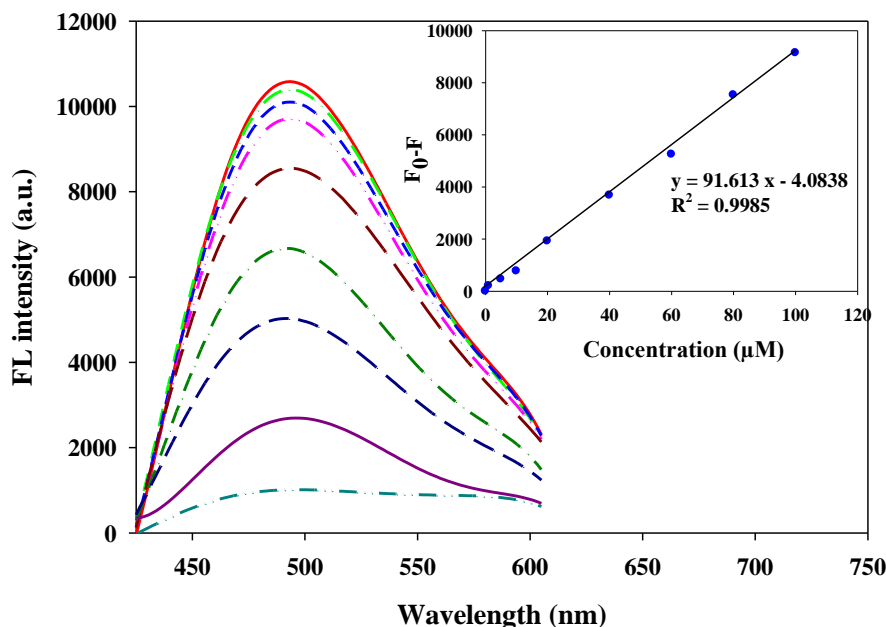
با اضافه کردن گالیک اسید به سیستم دوپامین- $MnO_2$ ، شدت فلورسانس محلول کاهش می‌یابد زیرا نانوصفحات  $MnO_2$  در حضور گالیک اسید به یون‌های  $Mn^{2+}$  کاهش می‌یابند و در نتیجه مقدار  $MnO_2$  مورد نیاز برای اکسید کردن دوپامین کاهش می‌یابد. بنابراین مقدار گالیک اسید تأثیر قابل توجهی روی سیستم دوپامین- $MnO_2$  دارد. همان‌طور که در شکل ۶A نشان داده شده است با افزایش گالیک اسید، یک کاهش قابل توجه در شدت فلورسانس محلول نانوذرات پلی دوپامین مشاهده می‌شود. میزان کاهش شدت



شکل ۶ (A) طیف‌های نشر فلورسانس نانوذرات پلی‌دوپامین در غیاب گالیک اسید (منحنی قرمز رنگ) و در حضور غلظت ۱۰۰ میکرومولار گالیک اسید (منحنی آبی رنگ). (B) شدت سیگنال فلورسانس نانوذرات پلی‌دوپامین در حضور ۵۰ میکرومولار گالیک اسید در محدوده pH ۲ تا ۱۲. Fig 6) (A) Fluorescence emission spectrum responses obtained in the absence GA (red line) and in the presence of 100  $\mu\text{M}$  GA (blue line), (B) Fluorescence emission spectrum responses of fluorescent polydopamine nanoparticles in the presence of 50  $\mu\text{M}$  GA in the pH range of 2 to 12.

انتخابگری حسگر فلورسانس نسبت به گالیک اسید انتخابگری حسگر طراحی شده قبل از بکارگیری حسگر در اندازه‌گیری گالیک اسید در نمونه‌های حقیقی مورد ارزیابی قرار گرفت. پاسخ‌های فلورسانس نانوذرات در حضور یون‌های فلزی ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ )، آمینواسیدها (آلانین، هیستیدین، گلوتامیک اسید و سیستئین)، گلوکز، اسید اوریک، اوره، هسپردین و کافیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، شدت فلورسانس حسگر طراحی شده فقط در حضور گالیک اسید کاهش می‌یابد. اما در حضور سایر گونه‌ها تغییری در شدت سیگنال فلورسانس مشاهده نمی‌شود یا تغییرات ناچیزی مشاهده می‌شود.

اندازه‌گیری غلظت گالیک اسید بر اساس نانوذرات پلی‌دوپامین تحت شرایط بهینه، توانایی حسگر طراحی شده برای آنالیز کمی گالیک اسید در حضور غلظت‌های مختلفی از گالیک اسید مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، پیک فلورسانس در ۴۹۵ نانومتر با افزایش غلظت گالیک اسید در محدوده ۱ تا ۱۰۰ میکرومولار به تدریج کاهش می‌یابد. یک رابطه خطی بین مقادیر کاهش شدت سیگنال فلورسانس ( $F_0-F$ ) و غلظت گالیک اسید در محدوده ۱ تا ۱۰۰ میکرومولار وجود دارد. مقدار حد تشخیص حسگر طراحی شده برای گالیک اسید ۰/۵ میکرومولار بر اساس نسبت سیگنال به نویز ۳ به دست آمد.



شکل ۷) طیف‌های نشر فلورسانس نانوذرات پلی دوپامین در حضور غلظت‌های مختلف گالیک اسید در محدوده ۰ تا ۱۰۰ میکرومولار. قسمت داخل: رابطه بین مقادیر کاهش شدت سیگنال فلورسانس ( $F_0-F$ ) در برابر غلظت گالیک اسید (منحنی کالیبراسیون)

Fig 7) Fluorescence emission spectrum responses of fluorescent PDA nanoparticles in the presence of different concentrations of GA, ranging from 0 to 100  $\mu\text{M}$ . Inset: Relationship between fluorescence quenching values ( $F_0-F$ ) and the GA concentration (calibration curve)

جدول ۱) تأثیر ترکیبات / یون‌های مزاحم متداول در تعیین ۲۰ میکرومولار گالیک اسید با نانوذرات پلی دوپامین		
اثرات مزاحمت ترکیبات در روش طراحی شده	نسبت مولی ترکیب مزاحم/گالیک اسید	ترکیبات مزاحم
-	۱۰۰	یون سدیم
-	۱۰۰	یون پتاسیم
-	۱۰۰	یون کلسیم
-	۱۰۰	یون منگنز
-	۱۰۰	یون روی
-	۱۰۰	آلانین
-	۱۰۰	هیستیدین
-	۱۰۰	گلوتامیک اسید
-	۱۰۰	سیستین
-	۱۰۰	گلوکز
-	۱۰۰	اسید یوریک
-	۱۰۰	اوره
-	۱۰۰	کافئیک اسید
-	۱۰۰	هسپردین

نمونه‌های عصاره‌های چای سبز و سیاه بکار گرفته شد. با استفاده از روش افزایش استاندارد، اندازه‌گیری گالیک اسید در نمونه‌های چای انجام پذیرفت. نمونه‌های چای

بررسی عملکرد حسگر در نمونه‌های حقیقی  
برای بررسی عملکرد حسگر طراحی شده در نمونه‌های حقیقی، حسگر برای اندازه‌گیری گالیک اسید در

ده مرتبه رقیق شد و سپس غلظت‌های مختلفی از گالیک اسید به نمونه‌ها اضافه شد و شدت سیگنال فلورسانس جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج در

جدول ۲) اندازه‌گیری مقدار گالیک اسید در نمونه‌های چای سبز و سیاه با استفاده از حسگر طراحی شده بر اساس نانوذرات پلی‌دوپامین			
نمونه	مقدار اضافه شده (میکرومولار)	مقدار اندازه‌گیری شده (میکرومولار)	درصد بازده
چای سبز	-	$20.8 \pm 1.9^a$	-
	۱۰/۰	$31.5 \pm 2.8$	۱۰۲/۳
	۵۰/۰	$69.6 \pm 2.4$	۹۸/۳
چای سیاه	-	$11.3 \pm 1.4$	-
	۱۰/۰	$22.9 \pm 1.5$	۱۰۷/۵
	۵۰/۰	$59.2 \pm 2.6$	۹۶/۵

<sup>a</sup> هر آنالیز سه مرتبه تکرار شده است.

## بحث

### شناسایی نانوصفحات دی اکسید منگنز

در ابتدا، نانوصفحات  $MnO_2$  ساخته شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف جذبی در ناحیه UV-Vis شناسایی شدند. همان‌طور که در شکل ۲A نشان داده شده است، نانوذرات دارای ساختار دوبعدی با ضخامت بسیار کم و به صورت چین خورده می‌باشند (۴۴). علاوه بر این، شکل ۲B طیف UV-Vis نانوصفحات  $MnO_2$  را نشان می‌دهد که یک طیف جذبی پهن در محدوده ۷۰۰-۳۰۰ نانومتر با پیک جذبی در ۳۷۲ نانومتر را نشان می‌دهد. محلول نانوذرات  $MnO_2$  به رنگ زرد مایل به قهوه‌ای می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهند که نانوصفحات  $MnO_2$  به صورت موفق ساخته شده‌اند (۴۴).

### تشکیل نانوذرات فلورسانس کننده پلی‌دوپامین

نانوصفحات  $MnO_2$  می‌توانند دوپامین را به نانوذرات پلی‌دوپامین فلورسانس کننده اکسید کنند. محلول نانوصفحات  $MnO_2$  و محلول دوپامین فلورسانس قابل توجهی را از خود نشان ندادند. اما پس از مخلوط کردن

نانوصفحات  $MnO_2$  و دوپامین یک پیک فلورسانسی قابل توجه در ۴۹۵ نانومتر مشاهده شد و رنگ محلول از زرد کم رنگ به صورتی تغییر کرد که نشان می‌دهد دوپامین به مشتقات کوئینون اکسید شده و منجر به تشکیل موفق نانوذرات فلورسانس کننده پلی‌دوپامین شده است (۳۱). تصویر TEM، مورفولوژی نانوذرات پلی‌دوپامین ساخته شده را نشان می‌دهد (شکل ۳B) که دارای رنج توزیع باریک با شکل منظم کروی است و اندازه ی نانوذرات کمتر از ۵۰ نانومتر می‌باشد (۳۲). محلول آبی نانوذرات پلی‌دوپامین ساخته شده زیر نور UV در طول موج ۴۰۰ نانومتر یک نشر سبز رنگ را در طول موج ماکزیمم ۴۹۵ نانومتر نشان می‌دهد (تصویر داخل شکل ۴A).

برای دستیابی به شرایط بهینه برای سیستم فلورسانسی دوپامین، تأثیر انواع پارامترهای تجربی مانند طول موج برانگیختگی، زمان واکنش پلیمریزاسیون نانوذرات پلی‌دوپامین، مدت زمان واکنش گالیک اسید و pH روی شدت فلورسانس سیستم طراحی شده مورد بررسی قرار گرفت.

مقادیر کاهش شدت سیگنال فلورسانس (F<sub>0</sub>-F) و غلظت گالیک اسید در محدوده ۱ تا ۱۰۰ میکرومولار در طول موج ۴۹۵ نانومتر وجود دارد. بنابراین محدوده غلظتی ۱ تا ۱۰۰ میکرومولار به عنوان محدوده خطی در نظر گرفته شد. مقدار حد تشخیص حسگر طراحی شده برای گالیک اسید ۰/۵ میکرومولار بر اساس نسبت سیگنال به نویز ۳ به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهند که حسگر طراحی شده توانایی بالایی در اندازه‌گیری گالیک اسید با حساسیت بالا دارد.

### انتخابگری و بررسی عملکرد حسگر در نمونه‌های حقیقی

انتخابگری حسگر طراحی شده قبل از بکارگیری حسگر در اندازه‌گیری گالیک اسید در نمونه‌های حقیقی در حضور یون‌های فلزی (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)، آمینواسیدها (آلانین، هیستیدین، گلوتامیک اسید و سیستین)، گلوکز، اسید اوریک، اوره، هسپردین و کافیک اسید مورد ارزیابی قرار گرفت. شدت فلورسانس حسگر طراحی شده فقط در حضور گالیک اسید کاهش می‌یابد. اما در حضور سایر گونه‌ها تغییری در شدت سیگنال فلورسانس مشاهده نمی‌شود یا تغییرات ناچیزی مشاهده می‌شود. بنابراین، نتایج نشان دهنده انتخابگری بالای حسگر طراحی شده نسبت به گالیک اسید است. برای بررسی عملکرد حسگر طراحی شده در نمونه‌های حقیقی، حسگر برای اندازه‌گیری گالیک اسید در نمونه‌های عصاره‌های چای سبز و سیاه بکار گرفته شد. بازده نتایج به دست آمده در محدوده ۹۶/۵ تا ۱۰۷/۵ درصد می‌باشد که نشان دهنده توانایی بالای حسگر طراحی شده در آنالیز گالیک اسید در نمونه‌های حقیقی است. در جدول ۳ عملکرد حسگر طراحی شده در این مطالعه با حسگرهای دیگر مورد مقایسه قرار گرفته است (۴۵-۵۱). نتایج مقایسه نشان

طیف‌های نشر فلورسانس نانوذرات پلی دوپامین در طول موج‌های برانگیختگی متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفت. شدت نشر نانوذرات پلی دوپامین در ابتدا با افزایش طول موج از ۳۴۰ نانومتر تا ۴۰۰ نانومتر افزایش می‌یابد و سپس از ۴۰۰ تا ۴۶۰ نانومتر کاهش می‌یابد. ماکزیم شدت نشر در طول موج برانگیختگی ۴۰۰ نانومتر به دست آمد. بنابراین طول موج برانگیختگی ۴۰۰ نانومتر برای اندازه‌گیری سیگنال فلورسانس نانوذرات پلی دوپامین انتخاب شد (۳۰). زمان واکنش پلیمریزاسیون نانوذرات پلی دوپامین یک فاکتور مورد بررسی قرار گرفت. شدت فلورسانس با افزایش زمان واکنش افزایش می‌یابد و بعد از ۲۰ دقیقه به حالت پایا می‌رسد. برای صرفه‌جویی در زمان واکنش، زمان ۲۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای سنتز نانوذرات پلی دوپامین فلورسانس کننده انتخاب شد (۳۱). مدت زمان واکنش بین گالیک اسید و نانوصفحات MnO<sub>2</sub> نیز مورد ارزیابی قرار گرفت و مشاهده شد پس از ۵ دقیقه سیگنال حسگر به حالت پایا می‌رسد. بنابراین مدت زمان ۵ دقیقه به عنوان مدت زمان بهینه واکنش بین گالیک اسید و MnO<sub>2</sub> انتخاب شد (۴۴). واکنش بین گالیک اسید، نانوصفحات MnO<sub>2</sub> و دوپامین در pHهای مختلف بررسی شد و بیشترین میزان سیگنال فلورسانس در محدوده ۷pH تا ۹ می‌باشد. بنابراین pH ۷ به عنوان pH بهینه برای اندازه‌گیری گالیک اسید مورد استفاده قرار گرفت.

### اندازه‌گیری غلظت گالیک اسید بر اساس نانوذرات پلی دوپامین

تحت شرایط بهینه، حسگر طراحی شده برای آنالیز کمی گالیک اسید در حضور غلظت‌های مختلفی از گالیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. یک رابطه خطی بین

می‌دهد حسگر طراحی شده بر اساس نانوذرات پلی دوپامین می‌تواند به‌عنوان یک حسگر حساس و قابل اعتماد برای اندازه‌گیری گالیک اسید مورد استفاده قرار بگیرد.

جدول ۳) مقایسه عملکرد حسگر فلورسانس طراحی شده بر پایه نانوذرات پلی دوپامین با حسگرهای دیگر برای اندازه‌گیری گالیک اسید				
ترکیبات	روش اندازه‌گیری	محدوده خطی (میکرومولار)	حد تشخیص (میکرومولار)	منبع
Perovskite LaFeO <sub>3</sub>	رنگ سنجی	۰/۶-۳۶	۰/۴	(۴۵)
NiO-OMC	رنگ سنجی	۰/۲-۱۰	۰/۱۱۲	(۴۶)
CDs/CoOOH nanoflakes/OPD	فلورسانس	۲/۰-۶۰	۱/۲	(۴۷)
CdTe QDs	فلورسانس	۰/۶۰-۱۲/۶ میلی‌لیتر	۰/۰۰۰۵۶ میلی‌لیتر	(۱۵)
PANI/rGO-TiO <sub>2</sub>	الکتروشیمی	۴/۱۷-۲۵۰/۰۲	۱/۷۲	(۴۸)
ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO/FTO	الکتروشیمی	۶/۲۴-۴۷۷/۶۸ نانومولار	۱/۵۶ نانومولار	(۴۹)
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -GCE	الکتروشیمی	۰/۰۳-۵۵۱/۱۸	۰/۰۱۸	(۵۰)
CdS	فلورسانس	۱/۰-۱۰۰۰/۰	۰/۶۴	(۵۱)
MnO <sub>2</sub> -polydopamine	فلورسانس	۱/۰-۱۰۰/۰	۰/۵	این مطالعه

### نتیجه‌گیری

کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان غلظت گالیک اسید را بر اساس مقدار کاهش شدت سیگنال فلورسانس نانوذرات پلی دوپامین اندازه‌گیری کرد. حسگر طراحی شده دارای حساسیت خوب و انتخابگری بالا برای اندازه‌گیری گالیک اسید در نمونه‌های حقیقی است. از حسگر طراحی شده برای اندازه‌گیری سریع، ساده و ارزان قیمت گالیک اسید در نمونه‌های حقیقی استفاده شد و نتایج خوبی به دست آمد. این مقاله تحت حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی بوشهر انجام شده است.

### تضاد منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان مقاله بیان نشده است.

در این مطالعه، نانوصفحات MnO<sub>2</sub> به عنوان اکسیدانت مورد استفاده قرار گرفتند تا نانوذرات فلورسانس کننده پلی دوپامین را ایجاد کنند. نانوذرات فلورسانس کننده پلی دوپامین در ساخت حسگر مؤثر و ارزان قیمت برای اندازه‌گیری سریع، حساس و انتخابگر گالیک اسید مورد استفاده قرار گرفتند. در حضور MnO<sub>2</sub>، دوپامین به سرعت اکسید می‌شود و نانو ذرات فلورسانس کننده پلی دوپامین را ایجاد می‌کند. گالیک اسید می‌تواند نانو صفحات MnO<sub>2</sub> را به یون‌های Mn<sup>2+</sup> کاهش دهد و در نتیجه مقدار MnO<sub>2</sub> مورد نیاز برای تشکیل نانوذرات پلی دوپامین کاهش می‌یابد. پس مقدار نانوذرات پلی دوپامین کمتری ایجاد می‌شود و شدت سیگنال فلورسانس

### References:

1. Marino T, Galano A, Russo N. Radical Scavenging Ability Of Gallic Acid Toward OH And OOH Radicals. Reaction Mechanism And

Rate Constants From The Density Functional Theory. J Phys Chem B 2014; 118(35): 10380-9.

2. Asnaashari M, Farhoosh R, Sharif A. Antioxidant Activity Of Gallic Acid And Methyl Gallate In Triacylglycerols Of Kilka Fish Oil And Its Oil-In-Water Emulsion. *Food Chem* 2014; 159: 439-44.
3. Borges A, Ferreira C, Saavedra MJ, et al. Antibacterial Activity And Mode Of Action Of Ferulic And Gallic Acids Against Pathogenic Bacteria. *Microb Drug Resist* 2013; 19(4): 256-65.
4. Mudnic I, Modun D, Rastija V, et al. Antioxidant And Vasodilatory Effects Of Phenolic Acids In Wine. *Food Chem* 2010; 119(3): 1205-10.
5. Cedó L, Castell-Auví A, Pallarès V, et al. Gallic Acid Is An Active Component For The Anticarcinogenic Action Of Grape Seed Procyanidins In Pancreatic Cancer Cells. *Nutr Cancer* 2014; 66(1): 88-96.
6. Stanković DM, Ognjanović M, Martin F, et al. Design Of Titanium Nitride- And Wolfram Carbide-Doped RGO/GC Electrodes For Determination Of Gallic Acid. *Anal Biochem* 2017; 539: 104-12.
7. Baiano A. Gallic Acid: Occurrence In Plant Foods And Effects Of Agricultural Practices, Vegetative Stage And Processing. Gallic Acid: Natural Occurrences, Antioxidant Properties And Health Implications. Nova Publications, 2013, 177-92.
8. Asfaram A, Ghaedi M, Dashtian K. Rapid Ultrasound-Assisted Magnetic Microextraction Of Gallic Acid From Urine, Plasma And Water Samples By HKUST-1-MOF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GAMIP-NPs: UV-vis Detection And Optimization Study. *Ultrason Sonochem* 2017; 34: 561-70.
9. Takemoto JK, Davies NM. Method Development For  $\beta$ -Glucogallin And Gallic Acid Analysis: Application To Urinary Pharmacokinetic Studies. *J Pharm Biomed Anal* 2011; 54(4): 812-6.
10. Andreu-Navarro A, Fernández-Romero JM, Gómez-Hens A. Determination Of Antioxidant Additives In Foodstuffs By Direct Measurement Of Gold Nanoparticle Formation Using Resonance Light Scattering Detection. *Anal Chim Acta* 2011; 695(1-2): 11-7.
11. Dhalwal K, Shinde VM, Biradar YS, et al. Simultaneous Quantification Of Bergenia, Catechin, And Gallic Acid From *Bergenia Ciliata* And *Bergenia Ligulata* by Using Thin-Layer Chromatography. *J Food Compos Anal* 2008; 21(6): 496-500.
12. Souza LP, Calegari F, Zarbin AJG, et al. Voltammetric Determination Of The Antioxidant Capacity In Wine Samples Using A Carbon Nanotube Modified Electrode. *J Agric Food Chem* 2011; 59(14): 7620-5.
13. Luo JH, Li BL, Li NB, et al. Sensitive Detection Of Gallic Acid Based On Polyethyleneimine-Functionalized Graphene Modified Glassy Carbon Electrode. *Sensor Actuat B-Chem* 2013; 186: 84-9.
14. Abdel-Hamid R, Newair EF. Adsorptive Stripping Voltammetric Determination Of Gallic Acid Using An Electrochemical Sensor Based On Polypyrrole/Glassy Carbon Electrode And Its Determination In Black Tea Sample. *J Electroanal Chem* 2013; 704: 32-7.
15. Tan X, Li Q, Yang J. CdTe QDs Based Fluorescent Sensor For The Determination Of Gallic Acid In Tea. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2020; 224: 117356.
16. Ruedas-Rama MJ, Walters JD, Orte A, et al. Fluorescent Nanoparticles For Intracellular Sensing: A Review. *Anal Chim Acta* 2012; 751: 1-23.
17. Wolfbeis OS. An Overview Of Nanoparticles Commonly Used In Fluorescent Bioimaging. *Chem Soc Rev* 2015; 44(14): 4743-68.
18. Dai C, Yang CX, Yan XP. Ratiometric Fluorescent Detection Of Phosphate In Aqueous Solution Based On Near Infrared Fluorescent Silver Nanoclusters/Metal-Organic Shell Composite. *Anal Chem* 2015; 87(22): 11455-9.

19. Huang H, Tan Y, Shi J, et al. DNA Aptasensor For The Detection Of ATP Based On Quantum Dots Electrochemiluminescence. *Nanoscale* 2010; 2(4): 606-12.
20. Michalet X, Pinaud FF, Bentolila LA, et al. Quantum Dots For Live Cells, In Vivo Imaging, And Diagnostics. *Science* 2005; 307(5709): 538-44.
21. Feng L, Zhu C, Yuan H, et al. Conjugated Polymer Nanoparticles: Preparation, Properties, Functionalization And Biological Applications. *Chem Soc Rev* 2013; 42(16): 6620-33.
22. Reisch A, Klymchenko AS. Fluorescent Polymer Nanoparticles Based On Dyes: Seeking Brighter Tools For Bioimaging. *Small* 2016; 12(15): 1968-92.
23. Wang L, Yan R, Huo Z, et al. Fluorescence Resonant Energy Transfer Biosensor Based On Upconversion-Luminescent Nanoparticles. *Angew Chem Int Ed Engl* 2005; 44(37): 6054-7.
24. Lin Y, Chen C, Wang C, et al. Silver Nanoprobe For Sensitive And Selective Colorimetric Detection Of Dopamine Via Robust Ag-Catechol Interaction. *Chem Commun* 2011; 47(4): 1181-3.
25. Choi CKK, Li J, Wei K, et al. A Gold@ Polydopamine Core-Shell Nanoprobe For Long-Term Intracellular Detection Of Micrnas In Differentiating Stem Cells. *J Am Chem Soc* 2015; 137(23): 7337-46.
26. Ma W, Liu HT, Long YT. Monitoring Dopamine Quinone-Induced Dopaminergic Neurotoxicity Using Dopamine Functionalized Quantum Dots. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015; 7(26): 14352-8.
27. Zhao Y, Yeh Y, Liu R, et al. Facile Deposition Of Gold Nanoparticles On Core-Shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Polydopamine As Recyclable Nanocatalyst. *Solid State Sci* 2015; 45: 9-14.
28. Wang Z, Li C, Xu J, et al. Bioadhesive Microporous Architectures By Self-Assembling Polydopamine Microcapsules For Biomedical Applications. *Chem Mater* 2015; 27(3): 848-56.
29. Hwang C, Lee SY, Kim HJ, et al. Polypseudorotaxane And Polydopamine Linkage-Based Hyaluronic Acid Hydrogel Network With A Single Syringe Injection For Sustained Drug Delivery. *Carbohydr Polym* 2021; 266: 118104.
30. Zhang X, Wang S, Xu L, et al. Biocompatible Polydopamine Fluorescent Organic Nanoparticles: Facile Preparation And Cell Imaging. *Nanoscale* 2012; 4(18): 5581-4.
31. Kong XJ, Wu S, Chen TT, et al. MnO<sub>2</sub>-Induced Synthesis Of Fluorescent Polydopamine Nanoparticles For Reduced Glutathione Sensing In Human Whole Blood. *Nanoscale* 2016; 8(34): 15604-10.
32. Lin Z, Li M, Lv S, et al. In Situ Synthesis Of Fluorescent Polydopamine Nanoparticles Coupled With Enzyme-Controlled Dissolution Of MnO<sub>2</sub> Nanoflakes For A Sensitive Immunoassay Of Cancer Biomarkers. *J Mater Chem B* 2017; 5(43): 8506-13.
33. Pendashteh A, Senokos E, Palma J, et al. Manganese Dioxide Decoration Of Macroscopic Carbon Nanotube Fibers: From High-Performance Liquid-Based To All-Solid-State Supercapacitors. *J Power Sources* 2017; 372: 64-73.
34. Ahn MS, Ahmad R, Yoo JY, et al. Synthesis Of Manganese Oxide Nanorods And Its Application For Potassium Ion Sensing In Water. *J Colloid Interface Sci* 2018; 516: 364-70.
35. Wu ZL, Li CK, Yu JG, et al. MnO<sub>2</sub>/Reduced Graphene Oxide Nanoribbons: Facile Hydrothermal Preparation And Their Application In Amperometric Detection Of Hydrogen Peroxide. *Sensor Actuat B-Chem* 2017; 239: 544-52.
36. Ali GAM, Yusoff MM, Shaaban ER, et al. High Performance MnO<sub>2</sub> Nanoflower Supercapacitor Electrode By Electrochemical

- Recycling Of Spent Batteries. *Ceram Int* 2017; 43(11): 8440-8.
37. Peng H, Li Y, Liu C, et al. Ultrathin  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanosheets Wrapped On Acanthosphere-Like Microspheres With Highly Reversible Performance For Energy Storage. *Electrochim Acta* 2017; 247: 745-53.
38. Liu Y, Zhang X, He D, et al. Amperometric Glucose Biosensor Based On A MnO<sub>2</sub>/Graphene Composite Modified Electrode. *RSC Adv* 2016; 6(22): 18654-61.
39. Zhang M, Xing L, Ke H, et al. A MnO<sub>2</sub>-Based Nanoplatfrom Serves As Drug Vehicle And MRI Contrast Agent For Cancer Theranostics. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017; 9(13): 11337-44.
40. Rao D, Zhang X, Sheng Q, et al. Highly Improved Sensing Of Dopamine By Using Glassy Carbon Electrode Modified With MnO<sub>2</sub>, Graphene Oxide, Carbon Nanotubes And Gold Nanoparticles. *Microchim Acta* 2016; 183: 2597-604.
41. Zhang L, Lian J, Wu L, et al. Synthesis Of A Thin-Layer MnO<sub>2</sub> Nanosheet-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite As A Magnetically Separable Photocatalyst. *Langmuir* 2014; 30(23): 7006-13.
42. Roque ACA, Wilson Jr OC. Adsorption Of Gum Arabic On Bioceramic Nanoparticles. *Mater Sci Eng C* 2008; 28(3): 443-7.
43. Momeni S, Sedaghati F. CuO/Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles: A Simple And Green Synthesis, Characterization And Their Electrocatalytic Performance Toward Formaldehyde Oxidation. *Microchem J* 2018; 143: 64-71.
44. Jaberie H, Momeni S, Nabipour I. Total Antioxidant Capacity Assessment By A Development Of An Antioxidant Assay Based On Green Synthesized MnO<sub>2</sub> nanosheets. *Microchem J* 2020; 157: 104908.
45. Chen L, Yang J, Chen W, et al. Perovskite Mesoporous LaFeO<sub>3</sub> With Peroxidase-Like Activity For Colorimetric Detection Of Gallic Acid. *Sensor Actuat B Chem* 2020; 321: 128642.
46. Yan L, Ren H, Guo Y, et al. Rock Salt Type NiO Assembled On Ordered Mesoporous Carbon As Peroxidase Mimetic For Colorimetric Assay Of Gallic Acid. *Talanta* 2019; 201: 406-12.
47. Tan Q, An X, Pan S, et al. A Facile And Sensitive Ratiometric Fluorescent Sensor For Determination Of Gallic Acid. *Microchem J* 2022; 172: 106922.
48. Ma W, Han D, Gan S, et al. Rapid And Specific Sensing Of Gallic Acid With A Photoelectrochemical Platform Based On Polyaniline-Reduced Graphene Oxide-TiO<sub>2</sub>. *Chem Commun* 2013; 49(71): 7842-4.
49. Puangjan A, Chaiyasith S. An Efficient ZrO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Electrochemical Sensor For Simultaneous Determination Of Gallic Acid, Caffeic Acid And Protocatechuic Acid Natural Antioxidants. *Electrochim Acta* 2016; 211: 273-88.
50. Sivakumar M, Pandi K, Chen SM, et al. Highly Sensitive Detection Of Gallic Acid In Food Samples By Using Robust NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite Materials. *J Electrochem Soc* 2019; 166(2): B29-B34.
51. Zhang D, Yamamoto T, Tang D, et al. Enhanced Biosynthesis Of Cds Nanoparticles Through Arabidopsis Thaliana Phytochelatin Synthase-Modified Escherichia Coli With Fluorescence Effect In Detection Of Pyrogallol And Gallic Acid. *Talanta* 2019; 195: 447-55.

*Original Article*

# Design of a Fluorescent Sensor Based on the Polydopamine Nanoparticles for Detection of Gallic Acid

S. Momeni (PhD)<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> The Persian Gulf Marine Biotechnology Research Center, The Persian Gulf Biomedical Sciences Research Institute, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

(Received 26 Oct, 2021

Accepted 1 Jan, 2022)

## Abstract

**Background:** Gallic acid (GA) is one of the polyphenolic compounds with antioxidant, antimicrobial and radical scavenging activities, which plays a main role in human health against cancer and cardiovascular diseases. GA concentration can be quantitatively measured in food, medicinal plants and body fluids.

**Materials and Methods:** In this study, MnO<sub>2</sub> nanosheets were prepared by reducing potassium permanganate in the presence of Gum Arabic. MnO<sub>2</sub> nanosheets rapidly oxidized dopamine substrate and produced fluorescent polydopamine nanoparticles. GA could reduce MnO<sub>2</sub> nanosheets to Mn<sup>2+</sup>, thus, the amount of MnO<sub>2</sub> nanoparticles for the formation of polydopamine nanoparticles decreased and the fluorescent intensity of the mixture decreased.

**Results:** GA concentration depended on the reduction of fluorescence intensity of the prepared polydopamine nanoparticles. The effects of different experimental parameters such as pH, time and excitation wavelength on the designed sensor were also examined. Under optimized conditions, a good linear relationship was observed between the fluorescence intensity of the system and the concentration of GA in the range of 1.0–100 μmol L<sup>-1</sup> with a detection limit of 0.5 μmol L<sup>-1</sup>. In addition, the developed sensor has a good selectivity on the GA detection.

**Conclusion:** Furthermore, as a sensitive and selective fluorescent probe, the polydopamine nanoparticles sensor was successfully employed for the detection of GA in real samples.

**Keywords:** Manganese oxide nanosheets, Gallic acid, Fluorescence, Sensor, Gum Arabic

©Iran South Med J.All right reserved

---

Cite this article as: Momeni S. Design of a Fluorescent Sensor Based on the Polydopamine Nanoparticles for Detection of Gallic Acid. Iran South Med J 2022; 25(1): 13-29

---

Copyright © 2022 Momeni. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-noncommercial 4.0 International License which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited.

\*Address for correspondence: Department of Basic Sciences, School of Veterinary Medicine, University of Tehran, Tehran, Iran  
Email: safieh.momeni@gmail.com

\*ORCID: 0000-0000-6716-5473

Website: <http://bpums.ac.ir>  
Journal Address: <http://ismj.bpums.ac.ir>