مجله مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دوره ۲، شماره ۱، بهار ۱۳۹٤، صفحات ٤٥ تا ٥٦

مقاله پژوهشی

سنتز پلیمرهای قالب مولکولی تریازینی: به عنوان فناوری نوین پایش آلاینده‌های ریزمقدار شغلی

علیرضا کوهپایی[۱*]، سیدجمال الدین شاه طاهری[۲]، فریده گلبابایی[۲]، علی ابراهیمی[۳]

تاریخ دریافت:۱۳۹۴/۴/۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۵/۲۲

چکیده

زمینه وهدف: جاذب های بیولوژیک در شرایط محیطی نامطلوب از کارایی مطلوبی برخوردار نیستند. برای غلبه بر این مشکل کاربرد فناوری پلیمرهای قالب ملکولی (MIPs)، پیشنهاد شده است. در این مطالعه باهدف جذب اختصاصی علف‌کش‌های کم مقدار تریازینی از پلیمر قالب مولکولی سنتز شده استفاده و بهینه‌سازی شد و به عنوان یک فاز استخراجی جامد نوین (MISPE) مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی: در این مطالعه ، پلیمرهای آترازین و آمترین با روش چیدمان طراحی ترکیبی مرکزی، سنتز و به همراه نمونه‌های شاهد از نظر مقدار منومر عاملی، مولکول الگو، اتصال دهنده جانبی، آغازگر، حلال و دمای پلیمریزاسیون مورد تحلیل قرار گرفت. سپس کارتریج مناسب انتخاب و استخراج فاز جامد بر اساس مقدار جاذب، غلظت نمونه، حجم نمونه، سرعت جریان نمونه و pH نمونه، با استفاده از متدولوژی سطح پاسخ بهینه‌سازی شد. در نهایت فاکتور تغلیظ و تکرارپذیری مصرف کارتریج نیز مورد آزمون قرار گرفت.

یافته‌ها: : بر اساس نتایج، برای آمترین و آترازین به ترتیب دما، ٤٠/٨٦ درجه سانتیگراد، حلال ٦/٤١ و ٥/٠٣ میلی‌لیتر، اتصال دهنده جانبی ۲۷/۰۷۰ و ۲۱/۳۲، آغازگر۲/۰۳ و ۲/۲۷ میلی مول، منومر ٥/٤١ و ٤/٧٣ میلی مول، مولکول الگو ۱/۲۰٤ و ۰/۸۱۱ میلی مول حاصل آمد. نتایج بهینه‌سازی فاز جامد آمترین و آترازین نیز نشان داد که امکان بازیافت بالای ۹۰ درصد برای نمونه‌های آب آشامیدنی و ادرار وجود دارد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که روش طراحی ترکیبی مرکزی، می تواند به عنوان یک ابزار عمومی برای سنتز و بهینه‌سازی پلیمر و پروتکل استخراج فاز جامد قالب مولکولی به‌کاربرده شود. پلیمرها هم با توجه به عملکرد عالی خود می‌توانند نقش مهمی در پایش محیط کار بر عهده گیرند.

کلیدواژه‌ها: پلیمر قالب مولکولی، استخراج فاز جامد، علف کش، آترازین، آمترین

۱ *. **(نویسنده مسئول):** استادیار، مرکز تحقیقات سلامت کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی قم، ایران. پست الکترونیک: koohpaei19@yahoo.com

۲. استاد، گروه آموزشی مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

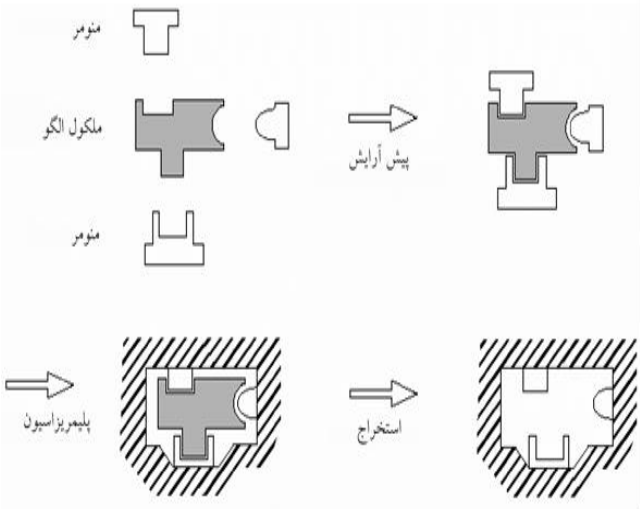
۳ . مربی، مرکز تحقیقات سلامت کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی قم، قم، ایران.

[Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2025-07-13]

مقدمه

افزایش جمعیت جهان باعث ایجاد یک سیر صعودی در تنوع و تعدد شغل، تولید غذا و توجه به مباحثی چون بهداشت حرفه‌ای و حفاظت از محیط‌زیست شده است. با کنترل موفقیت‌آمیز آفت‌ها توسط ترکیبات شیمیایی و باهدف تولید بیشتر مواد غذایی، بشر شاهد رشد روزافزون کاربرد آفت‌کش‌های آلی بوده است. آفت‌کش‌ها از این نظر که به صورت عمدی و آگاهانه برای کشتن برخی از گونه‌های زندگی، تولید شده و در مشاغل کشاورزی وارد محیط‌زیست و فعالیت انسان می‌گردند، در بین سایر آلاینده‌های شغلی و محیطی، منحصربه‌فرد فرد می‌باشند [۱]. به هر حال با این تصور که کاربرد آفت‌کش‌ها می‌تواند اثر سوء بر سلامتی انسان‌ها داشته باشد، کاربردهای وسیع آفت‌کش‌ها در دو دهه گذشته باعث ایجاد نگرانی‌های زیادی در خصوص اثرات سوء آن‌ها بر روی سلامتی کشاورزان و سایر افراد درگیر در تولید، توزیع و کاربرد این مواد شده است. اگرچه نمی‌توان منکر نقش آفت‌کش‌ها در بهبود وضعیت بهداشت شغلی و عمومی شد، اما این منافع همواره تحت‌الشعاع مسمومیت‌های حاد و مزمن شغلی و غیرشغلی در سرتاسر جهان قرار داشته‌اند. برآورد جهانی مسمومیت ناشی از آفت‌کش‌ها را، معادل سالیانه سه میلیون مورد حاد و نیازمند مراقبت‌های پزشکی و ۲۰۰/۰۰۰ مرگ در نظر گرفته است [۲، ۳]. آمارها نشان می‌دهند که مصرف آفت‌کش‌ها در سالیان اخیر در کشورهای صنعتی و توسعه‌یافته، کاهش داشته و یا ثابت باقی مانده است اما در کشورهای در حال توسعه سیر صعودی شدیدی را نشان می‌دهد [۴]. با عنایت به شرایط نامناسب مصرف در این کشورها، افزایش سریع موارد مسمومیت دور از انتظار نخواهد بود. بروز مسمومیت‌ها در کشورهای در حال رشد نیز ۱۳ برابر کشورهای صنعتی گزارش شده است، اما اطلاعات زیادی در خصوص این مسمومیت‌ها منتشرنشده است [۵، ۶]. بر این اساس همواره باید مزایا و معایب کاربرد آفت‌کش‌ها در کنار هم مد نظر قرارگرفته و متعادل گردند. در سالیان اخیر، آگاهی‌های عمومی در خصوص اثرات آلاینده‌های شغلی و پایش مواجهه با آن‌ها ارتقاء زیادی پیدا کرده است و امروزه تمام تلاش و توان محققان بر روی یافتن راهکارهایی برای کاهش مقادیر باقیمانده آفت‌کش‌ها در بافت‌ها یا سیالات انسانی، خاک، هوا، آب، غذا و زنجیره غذایی متمرکز شده است، به‌طوریکه پایش، اندازه‌گیری و کنترل این مواد شیمیایی به منظور ارزشیابی خطرات و مشکلات احتمالی مواجهه با این ترکیبات، دارای اهمیت بسیار زیادی می‌باشد [۷، ۸].

برای سال‌ها پادتن‌ها، آنزیم‌ها و سایر گیرنده‌های بیولوژیک در گستره‌های مختلف شیمی، خصوصاً زمانی که قدرت انتخاب بالا لازم بود، به عنوان جاذب اختصاصی مواد شیمیایی، به کار گرفته می‌شدند. این سیستم‌های طبیعی در شرایط محیطی نامطلوب (حلال‌های آلی، شرایط اسیدی یا بازی قوی، دماهای بالا و غیره) از کارایی مطلوبی برخوردار نیستند. همچنین در مقابل آلاینده‌های صنعتی و محیطی، که مولکول‌های کوچکی هستند، سیستم ایمنی قادر به تولید پادتن نخواهد بود و باید با تولید هاپتنی که خود متضمن استفاده از روش‌های فیزیکوشیمیایی دیگری است، پادتن‌ها را تولید نمود. انجام چنین فعل و انفعالاتی مستلزم صرف حداقل زمان یک سال است. متعاقب سنتز احتمالی، مرحله بهینه‌سازی روش تغلیظ و تخلیص آغاز می‌شود که خود فرآیند پیچیده‌ای ست. برای غلبه بر این مشکل در خلال چند سال اخیر در کنار سایر فناوری‌های پیشرفته، فناوری پلیمرهای قالب ملکولی (Molecular Imprinted Polymers: MIPs)، به عنوان راهکاری نوین برای سنتز گیرنده‌های اختصاصی که بتوانند مشابه گیرنده‌های بیولوژیک عمل کند اما محدودیت‌های آن‌ها را نداشته باشند، پیشنهادشده [۹، ۱۰] و سنتز پلیمرها برای نمونه‌های محیطی با موفقیت انجام‌شده است [۱۹-۱۱]. روند تهیه پلیمر قالب مولکول در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱-روند تهیه پلیمر قالب مولکولی

لذا در این مطالعه باهدف جذب اختصاصی علف‌کش‌های کم مقدار تریازینی، پلیمر قالب مولکولی سنتز و بهینه‌سازی شده و به عنوان یک فاز استخراجی جامد نوین (MISPE) استفاده شده است

[Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2025-07-13]

روش بررسی

مواد و تجهیزات مورد استفاده

حلال‌های استونیتریل، متانول، دی‌کلرومتان و اسیداستیک با درجه خلوص بالا از شرکت مرک آلمان، استاندارد سموم تریازینی از شرکت Riedel de Häen آلمان، مولکول الگوی آمترین و آترازین از شرکت گیاه ایران، محلول‌های بافر از شرکت مرک آلمان، منومرهای عاملی شامل متاکریلیک اسید و ۴- وینیل پیریدین از شرکت مرک آلمان، آغازگر (آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل) از شرکت‌های آکروس و فلوکای آمریکا، اتصال دهنده جانبی (اتیلن گلیکول دی متاکریلات) از شرکت مرک آلمان، کارتریج پلی پروپیلن از شرکت یزد سرنگ. ستون‌های شیشه‌ای راکتور از شرکت شمس کشور ایران تهیه و خریداری گردیدند. آب با درجه خلوص بالای مورد نیاز برای این مطالعه نیز از دستگاه PURITE ساخت انگلستان، تأمین شد.

در این مطالعه از دستگاه HPLC ساخت شرکت Knauer آلمان با آشکارساز ماورای بنفش و ستون C18: Chromolith Performance 100×4.6mm در فاز معکوس و دستگاه گرمایش و سوکسله، مجموعه فیلتراسیون فاز برنده، دستگاه بن ماری دیجیتال مدل Memmert کشورآلمان، سیستم تأمین اتمسفر نیتروژن، سیستم خلاء استخراج فاز جامد، ترازوی دیجیتال، راکتور تولید پلیمر، سیستم مش‌بندی پلیمر، سیستم فیلتراسیون سرنگی، پمپ محیطی، تنظیم‌کننده شدت جریان، دستگاه شیکر (همزن دیجیتال)، حمام التراسونیک، دسیکاتور، فور با دمای تا۲۵۰ درجه سلسیوس، سرنگ هامیلتون در مقادیر ۱۰۰ و ۲۰۰ میکرو لیتر، دماسنج و وسایل آزمایشگاهی شیشه‌ای و لوازم حفاظت فردی استفاده شد.

آماده سازی محلول

کلیه محلول‌های استوک در غلظت ۱ گرم بر لیتر در استونیتریل تهیه‌شده و در دمای منهای ۱۸درجه سانتی‌گراد ذخیره شدند.

سنتز و بهینه‌سازی پلیمرهای قالب مولکولی

روش بالک برای ساخت پلیمرهای قالب مولکولی آمترین و آترازین انتخاب و بر اساس آن ساخت پلیمر قالب مولکولی و همچنین پلیمر شاهد برای هر دو ماده آغاز شد. پس از ساخت پلیمر و آسیاب کردن آن، با کاربرد استخراج سوکسله و حلال مناسب مولکول الگو از ساختار پلیمر خارج گردید. در این مرحله به روش منقطع (Batch) هر دو پلیمر نمونه و شاهد برای هر دو سم آمترین و آترازین در مواجهه با آنالیت‌ها (آترازین و آمترین) قرارگرفت و پس از فیلتراسیون، توسط روش‌های بهینه‌شده آنالیز میزان جذب آنالیت‌ها در هر دو نوع پلیمر معین گردید. پس از تعیین میزان جذب اولیه و تأیید عملکرد پلیمر قالب مولکولی نسبت به پلیمر شاهد، با استفاده از روش طراحی آزمایش، نسبت‌های بین مواد سازنده هر دو پلیمر بهینه شد. برای سنتز اولیه پلیمر، نسبت۱:۴:۲۰ اتصال دهنده جانبی (اتیلن گلیکول دی متاکریلات): منومر (متاکریلیک اسید): مولکول الگو (آترازین / آمترین) انتخاب شد. بر این اساس۰/۲۲گرم آترازین /۰/۲۳ گرم آمترین معادل ۱ میلی‌مول و ۰/۳۴۴ گرم (۰/۳۴ سی‌سی) متاکریلیک اسید معادل ۴ میلی‌مول وارد لوله آزمایش شیشه‌ای (راکتور) شه و ظرف برای مدت ۵ دقیقه به حال خود رها شد. سپس ۳/۹۶۴ گرم (۳/۷۷۵ سی‌سی) معادل ۲۰ میلی‌مول اتیلن گلیکول دی متاکریلات, ۰/۳۲۸ گرم ۲،۲- آزوبیس (۲- متیل پروپیونیتریل) معادل ۲ میلی‌مول به عنوان آغازگر واکنش پلیمریزاسیون و ۵ سی‌سی استونیتریل به عنوان حلال یا پوروژن (ایجادکننده خلل و فرج در پلیمر) به ظرف اضافه شده و ظرف به مدت ۵ دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن قرارگرفته و مهروموم گردید. در مرحله بعد راکتور به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از سپری شدن این زمان، راکتور شکسته شد و توسط آسیاب دستی، پلیمر حاصله خرد گردیده و با استفاده از الک‌های مش‌بندی در رنج ۵۰ تا ۱۰۵ میکرون غربال شد. در ادامه پلیمر حاصله در داخل دستگاه سوکسله قرار داده شد و به مدت ۱۶ ساعت برای آترازین و ۱۸ ساعت برای آمترین با استفاده از ۲۰۰ سی‌سی از محلول اسیداستیک/ متانول (v/v۹:۱) و سپس۴ ساعت برای آترازین و ۶ ساعت برای آمترین با ۲۰۰ سی‌سی متانول خالص شسته شد. خاطر نشان می‌سازد این زمان‌ها بر اساس آزمایشات متوالی مقدار غلظت مولکول الگو با استفاده از دستگاه HPLC بهینه شدند. به منظور تعیین میزان جذب اختصاصی لازم است تا در کنار هر پلیمر قالب مولکولی یک پلیمر شاهد هم وجود داشته باشد. لذا همانند پلیمر قالب مولکولی، پلیمر شاهد نیز سنتز شد. بعد از ساخت پلیمرها، نسبت‌های بین عوامل تولید و ساخت پلیمر بهینه شدند. بر اساس مطالعات انجام‌شده و به منظور بررسی تأثیر هر کدام از عوامل تولید پلیمر، از روش طراحی ترکیبی مرکزی که یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای این‌گونه تحقیقات است، استفاده شد. این روش

[Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2025-07-13]

تلفیقی از روش متدولوژی سطح پاسخ و تحلیل عاملی کامل است. در این مطالعه متغیرهای با اثرات عمده و بر هم‌کنش بین متغیرها در ۶۴ حالت برای شش عامل در هر ماده مشخص شدند و در نهایت در بین مشاهدات، مقادیر بهینه متغیرهای تولید پلیمر، برای هر دو پلیمر، تعیین شدند.

استخراج فاز جامد قالب مولکولی آترازین و آمترین

جهت انجام عملیات تغلیظ و تخلیص نمونه بر روی ستون‌های استخراج فاز جامد قالب مولکولی، همانند سایر ستون‌های استخراج فاز جامد، باید مراحل شرایط سازی، جذب یا عبور نمونه، شستشو و یا بازیافت نمونه برای هر دو پلیمر و نمونه‌های شاهد انجام شود. پس از انتخاب کارتریج مناسب و به منظور بررسی تأثیر هر کدام از عوامل موثر بر استخراج بهینه، همانند سنتز پلیمرهای قالب مولکولی از روش طراحی ترکیبی مرکزی که یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای این‌گونه تحقیقات است، استفاده شد. این روش تلفیقی از روش متدولوژی سطح پاسخ و تحلیل کامل پنج عاملی است. ماتریکس طرح‌ریزی شده برای پلیمر و استخراج فاز جامد قالب مولکولی آترازین و آمترین در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱- ماتریکس طرح‌ریزی شده برای پلیمرها و فاز جامد قالب مولکولی

ردیف		متغیر	مقدار پایین	مقدار بالا
۱	پلیمر	منومر (میلی مول)	۳	۵
۲		حلال (سی سی)	٤	٦
۳		اتصال دهنده جانبی (میلی مول)	۱۵	۲۵
٤		آغازگر (میلی مول)	۱	۳
۵		مولکول الگو (میلی مول)	۰/۷۵	۱/۲۵
٦		دما (درجه سلسیوس)	٤۵	٦۵
۱	فاز جامد	سرعت جریان نمونه ($mLmin^{-1}$)	۲	٤
۲		غلظت نمونه ($ngmL^{-1}$)	٦۵	۱٤۵
۳		حجم نمونه (mL)	۷/۵	۱۲/۵
٤		مقدار جاذب (mg)	۱۰۰	۲۰۰
۵		pH نمونه	٤	۱۰

پس از بهینه‌سازی کیفی و کمی انجام‌شده برای استخراج بیشینه فاز جامد قالب مولکولی آترازین و آمترین، لازم بود تا با استفاده از پروتکل بهینه حاصل آمده و به منظور اثبات کارایی ستون‌های قالب مولکولی فاکتور تغلیظ و تکرارپذیری مصرف کارتریج نیز مورد آزمون قرار گیرد. همچنین به منظور بررسی میزان جذب آنالیت‌های با ساختار نسبتاً مشابه با مولکول الگو بر روی ستون‌های استخراج فاز جامد قالب مولکولی مورد استفاده در این تحقیق، از آنالیت‌های سیمازین، سیانازین، پروپازین و آترازین برای پلیمر قالب مولکولی آمترین و از آنالیت‌های سیمازین، سیانازین، پروپازین و آمترین برای پلیمر قالب مولکولی آترازین استفاده شد. برای بررسی میزان جذب ترکیبات با ساختار شیمیایی متفاوت بر روی ستون‌های فاز جامد قالب مولکولی نیز از ترکیب‌های مالاتیون، پاراتیون و ۲،۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید استفاده شد.

معتبرسازی روش

جهت معتبرسازی روش از دو روش تکرارپذیری روز به روز و تکرارپذیری در طول یک روز استفاده شد. لازم به ذکر است که برای معتبرسازی روش، نمونه‌های تا حد امکان نزدیک به نمونه‌های واقعی به کار گرفته شدند. در این مطالعه از نمونه‌های آب آشامیدنی و ادرار اسپایک شده با آمترین و آترازین استفاده گردید.

محاسبات

در این مطالعه سطح زیر پیک به عنوان پاسخ آشکارساز و میزان بازیافت استخراج مورد استفاده قرار گرفت و درصد بازیافت از مقایسه سطح زیر پیک کروماتوگرام نمونه با سطح زیر پیک کروماتوگرام استاندارد به دست آمد. همچنین در طراحی ترکیبی مرکزی، تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از نرم‌افزار مینی تب (Data Optimizer Menu) نسخه ۱۴ انجام شد و استفاده از وزن و توان یک شد.

یافته‌ها

نتایج بهینه‌سازی روش آنالیز

به منظور بهینه‌سازی شرایط کروماتوگرافی، فاز برنده، دبی، طول موج و حجم تزریق، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در جدول ۲ آورده شده است.

نتایج مربوط به بهینه‌سازی کیفی و کمی پلیمرهای قالب مولکولی

پس از سنتز موفقیت‌آمیز پلیمر قالب مولکولی آترازین در مرحله اول، بهینه‌سازی سنتز اولیه و دستیابی به حداکثر راندمان ممکن و ایجاد پیوندهای اختصاصی انجام شد. بر این مبنا با تلفیق

[Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2025-07-13]

داده‌ها به کمک نرم‌افزار مینی تب ، مقادیر مختلف فاکتورهای مد نظر در آزمایش ترکیبی مرکزی برای هر دو ماده آمترین و آترازین بهینه‌سازی شد. در بخش بهینه‌سازی کیفی برای آترازین و آمترین حلال استونیتریل و منومر متااکریلیک اسید به دست آمد. نتایج مربوط به بهینه‌سازی کمی در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۲-شرایط بهینه‌شده کروماتوگرافی برای تجزیه نمونه‌های تریازینی

ماده	درصد فاز برنده			طول موج (nm)	دبی $mLmin^{-1}$	حجم تزریق میکرولیتر	حد آشکارسازی $ngmL^{-1}$
	استونیتریل	آب	آمونیوم استات mmol				
آترازین	۵۰	۵۰	۱	۲۲۶	۱/۴	۲۰	۱۰
آمترین	۶۰	۴۰	-	۲۲۰	۰/۸	۲۰	۱۰
سیانازین	۸۵	۱۵	-	۲۵۶	۰/۸	۲۰	۵
سیمازین	۴۰	۶۰	۱	۲۲۶	۱/۲	۲۰	۸
پروپازین	۵۰	۵۰	۱	۲۲۶	۱/۲	۲۰	۱۰

جدول ۳-مقادیر بهینه‌سازی شده کمی تولید پلیمرهای قالب مولکولی

متغیر	آترازین	آمترین
مقدار حلال mL	۵/۰۳	۶/۴۱
مقدار منومر mmol	۴/۷۳	۵/۴۱
مقدار مولکول الگو mmol	۰/۸۱۱	۱/۲۰۴
مقدار کمک منومر mmol	۲۱/۳۲	۲۷/۰۷۰
مقدار آغازگر mmol	۲/۲۷	۲/۰۳
مقدار دما ^0C	۴۰/۸۶	۴۰/۸۶
منومرعاملی به مولکول الگو	۵/۸۳	۴/۴۹
اتصال دهنده جانبی به منومرعاملی	۵/۰۰۶	۴/۵۰۷

نتایج مربوط به بهینه‌سازی استخراج فاز جامد قالب مولکولی

مقادیر مختلف فاکتورهای مد نظر در آزمایش ترکیبی مرکزی برای استخراج فاز جامد مبتنی بر پلیمر ماده آترازین و آترازین بهینه‌سازی شد. نتایج نهایی آترازین در جداول ۴ ارائه گردیده است. در ارتباط با آمترین، در مرحله شستشو ۳/۵ میلی‌لیترکلریدریک اسید ۰/۱ مول و ۷ میلی‌لیتر استونیتریل و ۰/۵ درصد حجمی استیک اسید به‌کاربرده شد. در مرحله شست‌وشو نیز ۱ درصد حجمی استیک اسید همراه با متانول مورد استفاده قرار گرفت. همچنین نمونه‌های ادرار با نسبت حجمی ۱:۷ رقیق‌سازی شدند. در بخش شرایط بهینه نیز برای آمترین، وزن کارتریج ۱۲۰ میلی‌گرم و دبی عبور نمونه ۰/۶ میلی‌لیتر بر دقیقه محاسبه و تعیین شد و بقیه محاسبات مشابه آترازین است. همچنین نتایج نشان داد که راندمان بازیافت برای حجم‌های تا ۴۰۰ میلی‌لیتر در حد قابل‌قبول می‌باشد و در حجم‌های بالاتر، میزان بازیافت، کاهش می‌یابد. برای بررسی تکرارپذیری کاربرد ستون‌های استخراج فاز جامد قالب مولکولی آترازین و آمترین با استفاده از شرایط بهینه، آزمایشات متعددی برای آمترین و آترازین طراحی و انجام شد. منطبق بر نتایج، می‌توان تا ۴۶ بار

[Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2025-07-13]

برای آترازین و ۴۱ بار برای آمترین، بدون کاهش قابل‌توجه در میزان راندمان بازیافت از یک ستون پر شده با پلیمرهای قالب مولکولی بدون محدودیت زمانی یا دمایی خاص استفاده کرد.

جدول ٤ پروتکل نهایی استخراج فاز جامد قالب مولکولی آترازین

مرحله	چگونگی انجام استخراج فاز جامد با استفاده از آب خالص/ادرار/آب آشامیدنی
شرایط سازی	- ۵ میلی لیتر متانول - ۵ میلی لیتر آب - ایجاد خلاء برای خشک شدن جاذب (۲دقیقه)
عبور نمونه[1]	- عبور نمونه آترازین با ۱٪ متانول (کل گستره مورد آزمایش حجم و غلظت، قابل انتخاب است)
شستشو	- ۳ میلی لیتر اسیدکلریدریک ۰/۱ مول - ۵ میلی لیترآب - ایجاد خلا به مدت۲۰ دقیقه برای حذف باقیمانده آب - ٦ میلی لیتر (استونیتریل و ۰/۳ درصد حجمی استیک اسید) - ایجاد خلاء به مدت ۱ دقیقه برای حذف باقیمانده حلال
شویش	- ۳ بار شستشو با متانول (هر بار۱ میلی لیتر)

[1] برای نمونه‌های ادرار با نسبت حجمی ۱:٦ رقیق‌سازی انجام شد

برای بررسی میزان اختصاصی بودن پلیمر قالب مولکولی آمترین و آترازین سه ترکیب متفاوت مالاتیون، پاراتیون و ۲،۴-دی کلرو فنوکسی استیک اسید با ملحوظ نمودن شرایط تغلیظ وتخلیص بهینه مورد آزمایش قرار گرفتند، که هیچ‌گونه جذبی ثبت نگردید. در مجموع، متغیرهای موثر بر راندمان بازیافت MISPE آمترین و آترازین به شرح جدول ۵ خلاصه گردیده است.

جدول ۵- متغیرهای موثر بر راندمان بازیافت MISPE آمترین و آترازین در دو سطح خطی و نمایی (P_{value}<۰/۰۵)

آمترین		آترازین	
P_{Value}	متغیر	P_{Value}	متغیر
۰/۰۰۱	فلوی نمونه (A)	۰/۰۰۱	فلوی نمونه (A)
۰/۰۰۲	غلظت نمونه (B)	۰/۰۲۲	جرم جاذب (D)
۰/۰۰۸	جرم جاذب (D)	۰/۰۲٤	A×A
۰/۰۰۱	pH نمونه (E)	۰/۰۱۲	B×B
۰/۰۰٤	A×A	۰/۰۲۸	C×C
۰/۰۱٤	B×B	۰/۰۰۱	E×E
۰/۰۰۱	E×E		

pH (E)/ جرم (D) / حجم (C) / غلظت (B) / فلو(A)

[Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2025-07-13]

نتایج معتبرسازی روش

به منظور تعیین قابلیت استفاده از روش بهینه‌سازی شده استخراج فاز جامد قالب مولکولی (MISPE)، لازم است روش‌های ارائه شده برای آمترین و آترازین به شکل تکرارپذیری روز به روز و تکرارپذیری در طول یک روز معتبرسازی گردد. لذا در دو سری آزمایش جداگانه، ۵ غلظت آترازین و آمترین تهیه شد و با استفاده از آن‌ها منحنی کالیبراسیون خطی استانداردها برای مدت ۶ روز متوالی تهیه گردید. میزان ضریب همبستگی برای منحنی‌های کالیبراسیون بیش از ۰/۹۹ به دست آمد.

بحث

شاید بتوان گفت که کشاورزان به عنوان شاغلین و زیرمجموعه یکی از بخش‌های مهم اقتصادی کشور، آنچنان که باید و شاید، مورد توجه قرار نگرفته و خدمات بهداشتی مرتبط و متناسب با محیط کار دریافت نکرده‌اند و با عنایت به چالش‌های زیاد در حرفه کشاورزی، این‌گونه استنباط می‌شود که در آینده‌ای نزدیک، طیف وسیعی از نیروی فعال جامعه، به علت این مواجهه‌ها، دچار آسیب جدی شوند [۱۱، ۱۲]. در این مطالعه، علف‌کش‌های تریازینی، به عنوان یکی از زیرمجموعه‌های مهم آفت‌کش‌ها و آلاینده‌های پراهمیت در محیط کار و محیط زیست، به عنوان موضوع اصلی تحقیق انتخاب شدند.

سنتز و بهینه‌سازی پلیمرهای قالب مولکولی آترازین و آمترین

انتخاب مواد ایجاد پلیمر

اندازه‌گیری علف‌کش‌های تریازینی در نمونه‌های شغلی و محیطی، به دلیل وجود مقادیر بسیار کم در نمونه‌ها، یکی از مهم‌ترین موضوعات و چالش‌های شیمی تجزیه می‌باشد [۱۴]. تریازین‌ها نیز معمولاً با استفاده از دستگاه UV-HPLC اندازه‌گیری می‌شوند [۱۶، ۱۵]. در این تحقیق، باملاحظه موارد فوق و همچنین قلیایی بودن مولکول‌های الگو، کارایی منومر متاکریلیک اسید همراه با منومر قلیایی ۴- وینیل پیریدین، به عنوان سردسته منومرهای قلیایی [۱۷] و منومر متاکریلامید به عنوان سردسته منومرهای خنثی [۱۸] مورد سنجش قرار گرفت و در نهایت مشخص گردید که منومر عامل متاکریلیک اسید راندمان بازیافت بالاتری را ایجاد می‌کند و بر این اساس در سنتز پلیمرهای نهایی این تحقیق، از این منومر استفاده شده است. پروتکل‌های متعددی برای سنتز پلیمرهای قالب مولکولی غیرکوالان وجود دارد. معمول‌ترین روش، تکنیک توده‌ای یا بالک است [۱۹]. در این روش پس از آغاز فرآیند پلیمریزاسیون، توده جامد پلیمر خردشده و ذرات در سایز مناسب مش‌بندی می‌شوند. از آنجا که این نوع تحقیق‌ها در کشور ما نوپا بوده و روش توده‌ای به عنوان روش پایه سنتز MIP محسوب می‌شود، به عنوان روش این تحقیق، انتخاب و به کار گرفته شد. در هنگام سنتز MIP، به منظور جلوگیری از تخریب جایگاه پیوندی، حفظ شکل پلیمر و ایجاد قوام در پلیمر باهدف نگهداری منومرهای عاملی، از اتصال‌دهنده‌های جانبی یا کمک منومرها استفاده می‌شود. در متون، تعداد زیادی از کمک منومرها مورد مطالعه و آزمایش قرارگرفته‌اند که در بین آن‌ها دی وینیل بنزن (DVB) و اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EDMA) پرکاربردترین هستند. وولف و همکاران یکسری از عوامل اتصال دهنده جانبی استایرنی و متاکریلاتی را در چند مطالعه مورد مقایسه قراردادند[۲۰]. بر اساس نتایج این مطالعه، MIP سنتز شده با EDMA راندمان بالاتری را نشان داد که به ایجاد پل ارتباطی قابل‌انعطاف و کوتاه و استحکام گروه‌های متاکریلات EDMA نسبت داده می‌شود. بر این مبنا، در این تحقیق تصمیم گرفته شد تا برای سنتز پلیمرهای آترازین و آمترین از اتصال دهنده جانبی EDMA استفاده شود. به منظور شروع فرآیند پلیمریزاسیون در سنتز MIP، لازم است تا از یک ماده آغازگر استفاده شود. تجزیه حرارتی آغازگرها، معمول‌ترین منبع ایجاد رادیکال‌های آزاد در روند شکل‌گیری MIP محسوب می‌شود. در این خصوص ترکیب آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل (AIBN)، استاندارد می‌باشد[۲۱]. در این تحقیق نیز ماده AIBN به منظور شروع فرآیند پلیمریزاسیون در تمام موارد تولید و سنتز MIP مورد استفاده قرار گرفته است. برای مولکول‌های الگو با قطبیت کم همانند آترازین و آمترین، حلال‌های آلی، معمولاً راندمان بازیافت مناسبی را ایجاد می‌کنند [۲۲]. بنابراین از این حلال استونیتریل در سنتز پلیمر استفاده شد.

بهینه‌سازی استخراج مولکول الگو از ساختار پلیمر

با وجود تمام مزایا، پلیمرهای قالب مولکولی دارای محدودیت‌ها و مشکلاتی هستند. برای مثال حذف کامل مولکول الگو از ساختار پلیمر فرایندی مشکل است و به آسانی صورت نمی‌پذیرد، به رغم وجود حفره‌های فراوان در ساختار پلیمر، فقط تعدادی از آن‌ها شرایط مطلوب برای جذب اختصاصی آنالیت‌ها را دارند و هنوز منطق کافی برای طراحی و سنتز MIPs وجود ندارد و به نسبت بیوپلیمرها، روش اجرایی کارآمد و ایده‌آل برای طراحی پلیمرهای قالب مولکولی به دست نیامده است [۲۳]. مشخص شده است که

[Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2025-07-13]

فرآوری حرارتی پلیمر همراه با شستشوی مکرر پلیمر با حلال شویش قوی، می‌تواند مقدار مولکول الگو را در ساختار پلیمر در حد قابل‌توجهی کاهش داده و حتی نشت مولکول الگو را به طور کامل حذف نماید [۲۴]. بر این مبنا پس از استفاده از نسبت ۱:۴:۲۰ اتصال دهنده جانبی (اتیلن گلیکول دی متاکریلات): منومر (متاکریلیک اسید): مولکول الگو (آترازین و آمترین)[۲۵] برای بهینه‌سازی استخراج مولکول الگو (آترازین و آمترین) از دستگاه سوکسله استفاده شد.

بهینه‌سازی کمی پلیمرهای قالب مولکولی

علاوه بر تمایل مولکولی بالای جایگاه‌های پیوندی در پلیمر، تعداد این جایگاه ها هم برای دستیابی به بهترین حالت جذب آنالیت، نقش حیاتی ایفا می‌کند. تولید موفقیت‌آمیز پلیمرهای قالب مولکولی به انتخاب مناسب نوع و مقدار منومر عاملی، عامل اتصال دهنده جانبی، حلال پوروژن، مولکول الگو و دمای پلیمریزاسیون بستگی دارد [۲۳]. کاربرد سطوح بهینه این عوامل برای به دست آوردن یک پلیمر با بدنه و پیکره مطلوب، تمایل مولکولی و ثبات بالا، لازم و ضروری است. یکی از متغیرهای مهم که می‌تواند وضعیت جایگاه‌های پیوندی را تحت تأثیر خود قرار دهد، دمای پلیمریزاسیون می‌باشد. بر طبق نتایج کاهش دما باعث بهبود عملکرد پلیمرهای قالب مولکولی شده است. لو و همکاران دماهای مختلف ۱۰، ۴۰ و۶۰ درجه را مورد آزمایش قرار دادند و دریافتند که پلیمرهای سنتز شده در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، گزینش‌پذیری بالاتری را نسبت به سایر دماها ازخود نشان می‌دهند [۲۶]، که با نتایج این تحقیق هم‌خوانی دارد. از فاکتورهای دیگر که مورد آزمون قرارگرفت، مقدار منومر عاملی بود. منومر در کنار مولکول الگو تشکیل کمپلکسی را می‌دهد که به عنوان قلب ایجاد جایگاه‌های پیوندی اختصاصی، عمل می‌نماید [۲۷]. با استفاده از اطلاعات موجود، مقدار بهینه این متغیر برای آترازین، ۵/۴۱ میلی مول و برای آمترین ۴/۷۳ میلی مول در نظر گرفته شد (جدول ۳). به دلیل مشکلات موجود بر در بهینه‌سازی پلیمرها، معمولاً به صورت فزاینده‌ای از نسبت استاندارد ۱:۴:۲۰ استفاده شده است. در این تحقیق برای آمترین، مقدار نسبتی ۱: ۴/۴۹: ۲۲/۴۸ و برای آترازین مقدار ۱: ۵/۸۳: ۲۶/۲۸ به دست آمد که با مقادیر معمول متفاوت و البته دقیق‌تر است. متغیر مهم دیگر که مورد مطالعه قرارگرفت، حلال پلیمریزاسیون یا پوروژن بود. حلال، جدا از وظیفه اصلی خود که حل کردن تمام اجزای پلیمر می‌باشد، باعث استحکام تعاملات منومر- مولکول الگو شده و نقش اساسی در شکل‌پذیری پلیمر بر اساس سطح ویژه و ایجاد خلل و فرج ایفا می‌نماید [۲۸]. با استفاده از اطلاعات موجود، مقدار بهینه این متغیر برای آترازین،۵/۰۳ و برای آمترین ۶/۴۱ میلی لیتر در نظر گرفته شد.

استخراج فاز جامد قالب مولکولی آترازین و آمترین

به جرأت می‌توان گفت که پایش‌های محیطی و شغلی یکی از چالش‌های کلیدی و حساس قرن بیست و یکم خواهد بود [۲۹]. در این بین به خصوص دو دهه گذشته، استخراج فاز جامد به عنوان روش کارآمد آماده‌سازی نمونه مطرح بوده است [۳۰].

استخراج فاز جامد قالب مولکولی درحالت مرکزی

از آنجا که احتمال نشت مولکول الگو در هنگام استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی، وجود دارد. همانند تحقیق باجیانی و همکاران [۳۱] و پاپ و همکاران [۳۲]، در این تحقیق برای اطمینان از عدم وجود نشت، قبل از شروع فرآیند MISPE، ستون‌ها درکسرهای شستشوی ۱×۳، با متانول (سه بار) شسته شدند و خروجی ستون‌ها برای تعیین آترازین یا آمترین، مورد آنالیز قرار گرفتند که در حد تشخیص دستگاه، هیچ مولکول الگویی یافت نشد. به عنوان یک اصل مهم در استخراج فاز جامد قالب مولکولی، لازم است با عبور دادن هوا ازکارتریج، حلال‌های مرحله قبل را از روی کارتریج خارج نمود. این امر به خصوص زمانی اهمیت بیشتری پیدا می‌کند که آب، از کارتریج عبور داده شده باشد [۳۳]. معمولاً برای مولکول‌های غیرکایرال، جذب آنالیت بر روی فاز ثابت قالب مولکولی با جذب آنالیت روی یک فاز غیر قالب مولکولی مقایسه می‌شود. اختلاف بین این دو مقدار، یکی از شاخص‌های مهم سنتز موفقیت‌آمیز پلیمر می‌باشد [۳۴]. بر طبق نتایج به دست آمده، مقدار جذب آنالیت بر روی پلیمر قالب مولکولی حدودا ۲/۵ برابر جذب پلیمر شاهد بوده است. این افزایش جذب نشان دهنده ایجاد جایگاه‌های اختصاصی جذب در درون ساختار پلیمر می‌باشد. لاویگناک و همکاران بر اساس اختلاف قابل‌توجه بین مقدار جذب روی ستون شاهد و ستون MIP، نشان دادند که پلیمر قالب مولکولی سنتز شده آنان، گزینش پذیری بالایی دارد [۳۵].

بهینه‌سازی کیفی استخراج فاز جامد

در این بخش از مطالعه، حلال‌های شستشوی عوامل مزاحم و شویش آنالیت مورد آزمون قرار گرفتند. در ادامه، نوع حلال شویش نیز مورد بررسی قرارگرفت. در اکثر متون مرتبط، از حلال متانول به عنوان حلال پایه برای شویش آنالیت‌ها استفاده شده

[Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2025-07-13]

است. البته گاهی نیز از شرایط سخت‌تری برای شویش استفاده می‌شود [۳۶]. بر اساس نتایج حاصله از پلیمر آترازین، مشاهده می‌شود که افزودن استیک اسید تأثیری بر افزایش راندمان بازیافت آترازین در مراحل شویش ۱×۳ نداشته است. بنابراین فقط حلال متانول برای شویش آترازین از پلیمر، مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده از پلیمرآمترین، مشاهده می‌شود که افزودن ۱٪ حجمی استیک اسید به حلال شویش، باعث افزایش راندمان بازیافت آمترین در مراحل شویش ۱×۳ با متانول شده است. الوانگر و همکاران هم نشان دادند که افزودن حالت اسیدی یا بازی به حلال شویش، بر میزان راندمان بازیافت تأثیر مثبت دارد [۲۸]. بنابراین این وضعیت، برای شویش آنالیت آمترین، مورداستفاده قرارگرفت.

بهینه‌سازی کمی استخراج فاز جامد

به دلیل آنکه فاکتورهای متعددی بر راندمان بازیافت کارتریج‌های استخراج فاز جامد قالب مولکولی، تأثیر دارند مقادیر متغیرهای مهم و موثر بر این فرآیند، باید بهینه شوند. بر این اساس و برای دستیابی به بهترین راندمان بازیافت آترازین وآمترین، باید با استفاده از روش طراحی آزمایش، حالات مختلف، مورد آزمایش قرارگیرند [۳۷]. اولین متغیر این بخش تحقیق، که در طراحی ترکیبی مرکزی در نظرگرفته شد، جرم جاذب بود. اثرات اصلی در طراحی ترکیبی مرکزی نیز نشان دهنده این مهم است که با افزایش مقدار جاذب، راندمان بازیافت، کاهش پیدا کرده است. با توجه به نتایج به دست آمده، به نظر می‌رسد که افزایش جرم جاذب به دو دلیل ممکن است راندمان را کاهش دهد. اول آنکه با افزایش جرم جاذب، عبور نمونه از درون سیستم، مشکل می‌شود و از دیگر سو ناکافی بودن حلال‌های مرحله شرایط سازی نیز می‌تواند درکاهش راندمان بازیافت مشارکت داشته باشد.

متغیر دیگر، غلظت نمونه بود. با افزایش مقدار غلظت نمونه، راندمان بازیافت، روند تصاعدی داشته است و این افزایش در غلظت‌های بالاتر، بیشتر نمایان شده است. در نهایت مشخص شد که کل گستره انتخاب شده را می‌توان برای استخراج فاز جامد قالب مولکولی به کار گرفت. انتظار می‌رفت همانند نتایج برخی از محققین، غلظت‌های کمتر بر روی کارتریج‌های قالب مولکولی نتایج بهتری را به دست دهد و یا در طول گستره غلظتی تغییر قابل ملاحظه در راندمان بازیافت مشاهده نشود [۳۸.]یکی از تفسیرها برای پدیده مشاهده شده در این تحقیق، ایجاد کمپلکس های آترازین- آترازین در محلول و سطح پلیمر می‌باشد.

متغیر بعد که مورد سنجش قرارگرفت، میزان شدت جریان عبور نمونه بود. نتایج نشان داد که با افزایش مقدارسرعت جریان نمونه، راندمان بازیافت، روند نزولی داشته است. به عنوان یک اصل کلی، اگر گستره و یا مقدار انتخاب شده سرعت جریان در حدی باشد که امکان انتقال جرم موثر آنالیت را به جایگاه‌های پیوندی فراهم کند، میزان سرعت جریان تأثیر قابل‌توجه بر راندمان بازیافت نخواهد گذاشت [۳۹]. حجم نمونه متغیر دیگری بود که در بررسی کمی متغیرهای استخراج فاز جامد قالب مولکولی آترازین و آمترین مورد سنجش قرار گرفت، به طور کلی با افزایش حجم نمونه ، راندمان بازیافت کاهش پیدا کرد [۴۰]. نتایج نشان دهنده این مهم است که با افزایش مقدار حجم نمونه، راندمان بازیافت، روند نزولی داشته است و این کاهش در حجم‌های بالاتر، بیشتر نمایان شده است. در نهایت مشخص شد که کل گستره انتخاب شده را می‌توان برای استخراج فاز جامد قالب مولکولی به کار گرفت.

در مجموع بررسی روی امکان به کارگیری پدیده قالب مولکولی جهت جذب آترازین وآمترین و همچنین سایرکلروتریازین‌ها مثل سیمازین، سیانازین و پروپازین، نشان داد که جذب این آلاینده‌ها بر روی پلیمر قالب مولکولی آترازین و آمترین میسر است. امکان‌سنجی کاربرد پروتکل بهینه استخراج فاز جامد قالب مولکولی برای نمونه‌های آب آشامیدنی و ادرار نیز، نشان داد که می توان این روش را با موفقیت و قابلیت اعتماد بالا، برای استخراج آترازین و آمترین از این نمونه‌ها، مورد استفاده قرار داد. با توجه به روند نزولی استانداردهای مواجهه شغلی در نمونه‌برداری و تجزیه نمونه‌های سموم، پیشنهاد می‌گردد توسعه این روش‌ها برای سایرآلاینده‌های شغلی و محیطی مهم درکشور، مد نظر قرار گیرد. با توجه به قدرت انتخاب بالای این روش و اختصاصی عمل کردن آن، کاربرد این جاذب به عنوان جمع‌آوری کننده مواد فوق‌العاده خطرناک، می‌تواند مشکل مواجهه انسان با موادی همچون سرطانزاهای قطعی را در صنایع حل نماید.

نتیجه‌گیری

این مطالعه باهدف جذب اختصاصی علف‌کش‌های کم مقدار تریازینی، پلیمر قالب مولکولی سنتز و بهینه‌سازی شده و به عنوان یک فاز استخراجی جامد نوین (MISPE) استفاده شد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که روش طراحی ترکیبی مرکزی، می تواند به عنوان یک ابزار عمومی برای سنتز و بهینه‌سازی پلیمر

[Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2025-07-13]

و پروتکل استخراج فاز جامد قالب مولکولی به‌کاربرده شود. پلیمرها هم با توجه به عملکرد عالی خود می‌توانند نقش مهمی در پایش محیط کار بر عهده گیرند.

تشکر و قدردانی

از مرکز تحقیقات محیط‌زیست دانشگاه علوم پزشکی تهران به خاطر حمایت‌های مالی ازاین تحقیق (پروژه شماره۷۳-۵۶-۱۳۲) و همچنین پرسنل محترم بخش آنالیز سموم سازمان دفع آفات نباتی وزارت جهاد کشاورزی و کلیه کسانی که مستقیم یا غیرمستقیم در انجام مراحل مختلف این تحقیق همکاری و همفکری داشتند، صمیمانه تقدیر و تشکر می‌شود.

منابع

1. Shahtaheri S J. Trace Pesticide Analysis Using Immuno-based Solid-phase Extraction.) PhD Thesis(. UK. University of Surrey; 1995.
2. WHO. Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture. Geneva. WHO; 2014.
3. Ferrer I. Lanza F. Tolokan A. Horvath V. Sellergren B. Horvai G. et al. Selective Trace Enrichment of Chlorotriazine Pesticides from Natural Waters and Sediment Samples Using Terbutylazine Molecularly Imprinted Polymers. Analytical Chemistry. 2000; 72: 3934-3941.
4. Echobichon D J, Occupational Hazards of Pesticide Exposure. Taylor & Francis. 2013.
5. Hayes W J, Laws E R. Handbook of Pesticide Toxicology. New York: Academic Press; 2012.
6. Dhal, P K. Metal-ion Coordination in Designing Molecularly Imprinted Polymeric Receptors, in Molecularly Imprinted Polymers, Man-made Mimics of Antibodies and their Applications in Analytical Chemistry. Fifth Edition (Ed.: B. Sellergren). Elsevier. Amsterdam; 2014.
7. Allender C J, Brain K R. Heard C M. Progress in Medicinal Chemistry. Elsevier Science Oxford. 2010; 235.
8. Jager G. Herbicides. Chemistry of pesticides. John Wiley and Sons. New York; 2013.
9. Esteban AM. Molecular Imprinting Technology: A Simple Way of Synthesizing Biomimetic Polymeric Receptors. Analytical Bioanalytical Chemistry. 2004; 378: 1875.
10. Ensing K. Berggren C. Majors R.E. Selective Sorbents for Solid-phase Extraction Based on Molecularly Imprinted polymers. LC.GC Europe. 2002.
11. Caro E. Marce R.M. Borrull F. Cormack P.A.G. Sherrington D.C. Application of Molecularly Imprinted Polymers to Solid-phase Extraction of Compounds from Environmental and Biological Samples. Trends in Analytical Chemistry. 2006; 25: 143-154.
12. Kim H. Spivak D.A. New insight into Modeling Non-covalently Imprinted polymers, J. Am. Chem. Soc.2003; 125: 11269-11275.
13. Carabias-Martinez R. et al. Behavior of Triazine Herbicides and their Hydroxylated and Dealkylated Metabolites on a Propazine-imprinted Polymer Comparative Study in Organic and Aqueous Media. Analytica Shimica Acta.2006; 559: 186-194.
14. Matsui J. Akamatsu K. Hara N. Miyoshi D. Nawafune H. Tamaki K. et al. SPR Sensor Chip for Detection of Small Molecules Using Molecularly Imprinted Polymer with Embedded Gold Nanoparticles. Analytical Chemistry. 2005; 77: 4282-4285.
15. Falqui-Cao C. Urruty L U. Pommier J J. Mantury M. Focused Microwave Assisstace for Extracting some Pesticides Residue from Strawberries into Water before their determination by SPME/HPLC/DAD J. Agric. Food Chem.2010; 5 : 5092 -5097.
16. Yang J. Selective Hair Analysis of Nicotine by Molecular Imprinted Solid-phase Extraction: An Application for Evaluating Tobacco Smoke Exposure. Food and Chemical Toxicology. 2007; 45: 896-903.
17. Chen. W. Liu F. Li K A. Yang Y H.Tong S Y. A Hydrochlorothiazide-imprinted Polymer. Analytical Letter.2000; 33: 809-815.
18. Zhang T L. Liu F. Chen W. Wang J. Li K. Influence of Intramolecular Hydrogen Bond of Template on Molecular Recognition of Molecularly Imprinted Polymers. Anal. Chim. Acta.2001; 45: 53-61.
19. Tamayo F G. Turiel E. Martin-Esteban A. Molecularly imprinted polymers for Solid-phase Extraction and Solid-phase Microextraction: recent Development and Future Trends. Journal of Chromatography A .2007; 1152: 32-40.
20. Wulff G. Enzyme-like Catalysis by Molecularly Imprinted Polymers, Chemical Reviews.2002; 102: 1-28.
21. Alexander C. Andersson H S. Andersson L I. Ansell R J. Kirsch N. Nicholls I A. et al. Molecular Imprinting Science and Technology: a Survey of the Literature for the Years Up to and Including 2003. Journal of Molecular Recognition.2006; 19:106-112.
22. Ramstrom O. Ansell R J. Molecular Imprinting Technology: Challenges and Prospects for the Future. Chirality.1998; 10: 195-209.
23. Kandimalla V B. Ju H. Molecular imprinting: A Dynamic Technique for Diverse Applications in

[Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2025-07-13]

Analytical Chemistry. Anal. Bioanal. Chem.2004; 380: 587-593.
24. Zander A. Findlay P. Renner T. Sellergren B. Swietlow A. Analysis of Nicotine and Its Oxidation Products in Nicotine Chewing Gum by a Molecularly Imprinted Solid-phase Extraction. Analytical Chemistry. 1998; 70: 3304 -3314.
25. Spivak D. optimization, Evaluation, and characterization of Molecularly Imprinted polymers, Advanced Drug Delivery Reviews .2005; 57: 1779-1794.
26. Lu Y. Li C. Wang X. Sun P. Xing X. Influence of Polymerization Temperature on the Molecular recognition of Imprinted Polymers. Journal of Chromatography B.2004; 804: 53-59.
27. Svenson J. Nicholls I A. On the Thermal and Chemical stability of Molecularly Imprinted Polymers. Analytica Chimica Acta.2001; 435: 19-24.
28. Ellwanger A. Evaluation of Methods Aimed at Complete Removal of Template from Molecularly Imprinted Polymers. Analyst. 2001; 126: 784-792.
29. Hennion M C. Pichon V. Immunobased Sample Preparation for Trace Analysis. Journal of Chromatography A. 2003; 1000: 29-52.
30. Huck C W. Bonn G K. Recent Developments in Polymer-based Sorbents for Solid-Phase Extraction. Journal of Chromatography A. 2000; 885: 51 -72.
31. Baggiani C. Giovannoli C. Anfossi L. Tozzi C. Molecularly Imprinted Solid-phase Extraction Sorbent for the Clean-up of Chlorinated Phenoxyacids from Aqueous Samples. Journal of Chromatography A. 2001; 938: 35-44.
32. Pap T. Effect of Solvents on the Selectivity of Terbutylazine Imprinted Polymer Sorbents Used in Solid-phase Extraction. Journal of Chromatography A. 2002; 973: 1-12.
33. Carabias-Martinez R. Behavior of Triazine Herbicides and their Hydroxylated and Dealkylated Metabolites on a Propazine-imprinted Polymer Comparative Study in Organic and Aqueous Media. Analytica Shimica Acta. 2006; 559: 186 -194.
34. Sellergren B. Ruckert B. Hall AJ. Layer-by-layer Grafting of Molecularly Imprinted Polymers via Iniferter Modified Supports. Adv. Mater. 2002; 14: 1204.
35. Lavignac N. Brain K R. Allender C J. Concentration Dependent Atrazine-atrazine Complex formation Promotes selectivity in Atrazine Imprinted polymers. Biosensors and Bioelectronics. 2006; 22: 138-144.
36. Andersson, L I. Molecular Imprinting: Developments and Applications in the Analytical Chemistry Field, Journal of Chromatography B. 2004; 804: 61.
37. Takeuchi T. Haginaka J. Separation and Sensing Based on Molecular Recognition Using Molecularly Imprinted Polymers. Journal of Chromatography B. 1999; 728: 1-20.
38. Chen W. The Specificity of a Chlorphenamine-imprinted Polymer and Its Application. Talanta. 2001; 55: 29-34.
39. Chapuis F. Retention Mechanism of Analytes in the Solid-phase Extraction Process Using Molecularly Imprinted Polymers Application to the Extraction of Triazines from Complex Matrices Journal of Chromatography B.2004; 804: 93-101.
40. Chapuis F. Pichon V. Hennion MC. Molecularly Imprinted Polymers: Developments and Applications of New Selective Solid-phase Extraction Materials. LC-GC Europe. 2004; 408.

[Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2025-07-13]

Research Article

Triazine-based molecular imprinted polymers: A novel technology for occupational trace pollutant monitoring

Ali Reza koohpaei[*1], Seyed Jamaleddin Shahtaheri[2], Farid Ggolbabaei[2], Ali Ebrahimi[1]

Received: 25 June 2015 Accepted: 13 August 2015

Abstract

Background & Objectives: Biosorbents do not show desirable performance under undesirable conditions. Molecularly imprinted polymers (MIPs) have thus been proposed to resolve this issue. In an attempt for specific absorption of trace triazine herbicides, an MIP was synthesized, optimized, and used as a novel tool for molecularly imprinted solid phase extraction (MISPE).

Methods: Atrazine and ametryn polymers were synthesized using the central composite design. These polymers, along with control samples, were evaluated in terms of the amount of functional monomer, template molecule, cross-linker, initiator, solvent, and polymerization temperature. The appropriate cartridge was then selected and the response surface method was applied to optimize the MISPE based on the amount of absorbent and the volume, concentration, flow rate, and pH of the sample. Finally, the concentration factor and reusability of the cartridge were examined.

Results: The optimized temperature for ametryn and atrazine was calculated as 40.86°C. The solvent, cross-linker, initiator, monomer, and template molecule were 6.41 and 5.03 ml, 27.070 and 21.320, 2.03 and 2.27 mmol, 5.41 and 4.73 mmol, and 1.204 and 0.811 mmol, respectively. The results of MISPE optimization of ametryn and atrazine suggested a recovery rate of over 90% for drinking water and urine.

Conclusion: The results showed that the central composite design can be used as a general tool for polymer synthesis and optimization and MISPE protocol. Furthermore, due to their high performance and selectivity, polymers can assume an important role in workplace monitoring.

Keywords: Molecular Imprinted Polymer, Solid Phase Extraction, Herbicides, Atrazine, Ametryn

Please cite this article as: Reza koohpaei A, Shahtaheri S, Ggolbabaei F, Ebrahimi A. Triazine-based molecular imprinted polymers: A novel technology for occupational trace pollutant monitoring. *Journal of Occupational Hygiene Engineering. 2015; 2(1):45-56.*

1* . (Corresponding author): Occupational Health Research Center, Faculty of Public Health, Qom University of Medical Sciences, Qom, Iran. Email: koohpaei19@yahoo.com

2. Department of Occupational Hygiene, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Science, Tehran, Iran

[Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2025-07-13]