



# اندازه‌گیری تری آزول‌ها در نمونه‌های سمّی با بهره‌گیری از نانو ساختارهای اصلاح شده بر پایه لایه هیدرواکسیدهای مضاعف با استفاده از روش‌های میکرو استخراج فاز جامد

مهدی میرزایی سرایدشتی\*

گروه سم شناسی، دانشکده بهداشت، ایمنی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

میر مهدی ابولقاسمی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

(دریافت مقاله تیر ۱۳۹۴ و تایید شهریور ۱۳۹۴)

## چکیده

در پروژه حاضر امکان استخراج سموم کشاورزی را با بهره‌گیری از نانو ساختارهای اصلاح شده بر پایه لایه هیدرواکسیدهای مضاعف با استفاده از روش‌های میکرو استخراج فاز جامد مورد بررسی قرار گرفت. قارچ کش تری آزول وسیع‌الطیف بوده و به صورت سیستمیک عمل کرده و بر اکثر انواع قارچ‌ها موثر می‌باشد. به علت پایداری بالای شیمیایی و فتوشیمیایی و زیست تجزیه پذیر بودن پایین و قابلیت انتقال سهل و آسان در محیط نیمه نسبتاً بالایی از چند هفته تا چند ماه را دارا می‌باشند. میزان مصرف این آفت کش به صورت سالیانه افزایش پیدا کرده است. بررسی اثرات سوء این گروه از آفت کش‌ها بر روی حیوانات آزمایشگاهی نشان می‌دهد تر آزول‌ها با تغییرات اندازه و عملکرد کبد فعالیت خود را شروع می‌کنند. کاهش وزن کلیه و تغییرات ساختار مثانه، اثر حاد بر روی سیستم اعصاب مرکزی از جمله تاثیرات مخرب این گروه تری آزول‌ها می‌باشد. پایداری بالای تری آزول‌ها در محیط زیست و سهولت آلودگی محصولات کشاورزی به این آفت کش زمینه به خطر افتادن سلامتی انسان و محیط زیست را به وجود می‌آورد. جداسازی ترکیبات به روش‌های متداول مانند استخراج مایع-مایع، باعث اتلاف وقت و هزینه زیاد در آزمایشگاه‌ها می‌شود و به دلیل چندین مرحله‌ای بودن استخراج، احتمال از دست رفتن آنالیت زیاد بوده و حجم زیادی از حلال‌های آلی و سمی مصرف می‌گردد. به همین دلیل در چند دهه‌ی اخیر روش‌های میکرواستخراج توسعه پیدا کردند. به همین منظور از روش میکرو استخراج با بهره‌گیری از فیبر لایه هیدروکسید مضاعف بروی نانو ذرات اکسید آهن ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-LDH}$ ) به منظور استخراج و شناسایی سموم خانواده تری آزول استفاده شد. لایه هیدروکسید مضاعف که دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو بوده و بسیار متنوع می‌باشند. سطح ویژه ی بالا، گزینش پذیری، شکل و اندازه از مهم‌ترین ویژگی‌های این مواد است که سبب کاربردهای فراوان کاتالیزوری، تصفیه و جداسازی و استخراج سموم شده و نقش آن‌ها را در نانوفناوری پرننگ تر کرده است. چون بیش تر بیو مولکول‌ها دارای بار منفی هستند، می‌توانند در فواصل LDHs قرار بگیرند. انواعی از داروها و سموم نیز می‌توانند با LDHs به منظور رهایش کنترل شده و استخراج حمل شوند.

**کلید واژه:** نانو ساختار، ساختار هیدروکسید لایه دو گانه، سم تری آزول، قارچ کش، میکرو استخراج

## مقدمه

باقی‌مانده سموم کشاورزی موجود در مواد غذایی و نمونه‌های طبیعی طیف وسیعی را در بر می‌گیرد که عبارتند از سموم، مواد شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی، داروهای دامی و آلاینده‌های صنعتی زیستی و مواد شیمیایی حاصل از فرآوری مواد غذایی و بسته‌بندی ضایعات محصولات کشاورزی. در برخی از کشورها در مراحل قبل و بعد از برداشت در صورت عدم مصرف آفت کش‌ها تا حدود ۴۶ درصد برآورد شده است. در ایران از حدود ۸۰۰ آفت کش مورد مصرف در دنیا ۲۱۱ نوع ترکیب شیمیایی با فرمولاسیون‌های مختلف و کاربردهای متفاوت به ثبت رسیده است [۱]، [۲]. تولید محصولات گلخانه‌ای نیز مستلزم کاربرد سموم دفع آفات نباتی است و بررسی‌ها نشان می‌دهد که این نوع تولید می‌تواند منجر به باقی‌ماندن سموم در مقادیر بالاتر از حد قانونی قابل قبول (MRLs)<sup>۳</sup> توصیه شده توسط (FAO/codex)<sup>۴</sup> و اتحادیه اروپا شود [۳]. سموم مصرف شده تحت شرایط مختلف کشاورزی و در شرایط آب و هوایی در هر کشور و بین نواحی مختلف هر کشور متفاوت است. بیش از ۸۰ درصد باقی‌مانده آفت کش‌ها در انسان و به‌ویژه در کودکان مخاطرات جدی در بر دارد. همچنین تقریباً ۲۰ درصد از سموم دفع آفات نباتی حاوی ترکیبات سرطان‌زا هستند. کنترل باقی‌مانده سموم در مواد غذایی به دلیل پیامدهای بهداشتی و اقتصادی ضرورت دارد. به همین دلیل برنامه‌های پایش وجود باقی‌مانده سموم در مواد غذایی و نمونه‌های طبیعی در راستای اطمینان از حداکثر مجاز سموم و میزان دریافت از طریق رژیم غذایی در بسیاری از کشورها به طور مستمر استفاده می‌شود. سازمان بهداشت جهانی در سال ۲۰۰۴ کلیه سموم دفع آفات نباتی را بر اساس دو فاکتور LD<sub>50</sub><sup>۲</sup> و ترکیبات سمی فعال مخاطره‌آمیز در ۴ رده شدید، زیاد، متوسط و جزئی طبقه‌بندی کرد. تولید مواد شیمیایی آلی از اوایل قرن ۲۰ با رشد صنعتی کشورها به شدت افزایش یافت. با تولید و بهره‌برداری از این ترکیبات

(مواد سنتز شده مانند آفتکش‌ها، روغن‌ها، حلال‌ها و سوخت‌ها) بر تعداد مواد آلاینده خاک، آب و هوا نیز افزوده شد، بدین ترتیب سهم این ترکیبات در آلودگی محیط زیست افزایش یافت [۴].

در ایالات متحده آمریکا سالیانه بیش از ۰/۵ میلیون تن آفت کش مصرف می‌شود که بخش زیادی از آن در اراضی کشاورزی به منظور کنترل آفات، علف‌های هرز و بیماری‌های گیاهی استفاده می‌شود، علاوه بر این در حدود ۲۵ هزار تن آفت کش جهت مصارف غیر کشاورزی نظیر انبار غلات، انبارهای آرد، زمین‌های گل‌ف، جنگ‌ها و کانال‌های آب رسانی استفاده می‌شود. در مطالعه دیگری که روی آب‌های زیرزمینی ایالات متحده آمریکا انجام گرفت، مشاهده شد که ۶۷ گونه آفت کش در آب‌های زیر زمینی ۳۳ ایالت یافت می‌شود که ۱۷ گونه از این آفت کش‌ها در برخی ایالات از حد مجاز تعیین شده به وسیله EPA<sup>۱</sup> (آژانس حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده آمریکا) زیاده‌تر بودند. براساس نتایج همین مطالعه در حدود ۱۰/۱ درصد از منابع آب سطحی در ایالات متحده دارای غلظت بیش از حد مجاز ترکیبات شیمیایی آلی بودند [۱]. در ایران نیز آفات و بیماری‌های گیاهی سالانه ۳۲ درصد از تولیدات کشاورزی را مورد حمله قرار می‌دهند، از این رو، حفاظت از نباتات جایگاه مهمی در برنامه‌های اقتصادی ایران دارد. میزان مصرف سالانه سموم دفع آفات کشاورزی در ایران، حدود ۲۴۰۰۰ تن است که، از این میزان حشره‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها و علف‌کش‌ها به ترتیب از میزان بالای مصرف برخوردار هستند، همچنین استان گیلان بیش‌ترین و استان سیستان و بلوچستان کم‌ترین مقدار استفاده از انواع آفت کش را در ایران دارند [۵]، [۶].

در این مقاله از قارچ‌کش‌ها به عنوان عمده‌ترین آفت‌کش‌های سیستماتیک نام برده می‌شود. معمول‌ترین

<sup>۱</sup> Protection Agency of United States Environmental

<sup>۲</sup> Lethal Dose Fifty

<sup>۳</sup> MRLs: Maximum Residue Limits

<sup>۴</sup> Food and Agriculture Organization

که محتوی ۱/۲۸۰ گرم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و ۱/۶۰۰ گرم  $\text{NaOH}$  در محلول آب/متانول به نسبت (Vmethanol/Vwater=1:1) که دارای خاصیت قلیایی بود را قطره قطره و با دقت زیاد به محلول فوق اضافه شد تا این که  $\text{pH}=10$  بدست آمد. محلول دیگری به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر با نسبت متانول / آب (Vmethanol/Vwater=1:1) که محتوی ۲/۳۱۰ گرم  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و ۱/۱۲۵ گرم  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  بود را با اضافه کردن محلول قلیایی فوق‌الذکر بصورت قطره قطره و با دقت زیاد در حالتی که محلول در حال مخلوط شدن شدید (چرخش شدید) بود به  $\text{pH}=10$  رساندیم. محلول‌های به‌دست آمده ۱ در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد تا نانو ساختار  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -LDH به دست آمد [۷]، [۸]، [۹].

#### ساخت فیبر SPME

به منظور به‌کارگیری روش SPME از فیبر لایه هیدروکسید مضاعف که بروی آن نانو ذرات اکسید آهن ( $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -LDH) قرار گرفته اند استفاده شد که شرح آن به‌صورت زیر می‌باشد.

ابتدا سیم‌های مسی را که از سیم‌های رابط برق (با قطر تقریبی ۱۷۰ میکرومتر) به‌دست آمده به طول سه سانتی‌متر جدا نموده، سپس به مدت دو ساعت در داخل متانول قرار داده شدند. در ادامه دو بار با متانول شسته و به مدت دوازده ساعت در آن و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا به خوبی تمیز گردد. روی یک شیشه ساعت که از قبل با متانول شسته و در آن خشک شده بود، مقدار کمی از نانو ذرات سنتزی ریخته و توسط میله شیشه‌ای ذرات از هم جدا شدند. این کار باعث یکنواختی سطح فیبر و در نتیجه بالا رفتن کیفیت و تکرار پذیری آن می‌شود. در یک شیشه ساعت تمیز دیگر، مقداری مساوی از هر کدام از چسب‌های اپوکسی ریخته و با یک هم‌زن تمیز به هم می‌زنیم تا آماده گردد. سیم مسی را که مطابق روش بالا آماده شده توسط دستمال تمیز برداشته و با دقت به چسب آغشته می‌کنیم. سپس سطح سیم آغشته شده به چسب را یک بار و به آرامی با دستمال تمیز می‌کنیم. این کار باعث

نوع کارچ کش نوع تری آزول می‌باشد. این‌ها از رده ترکیبات آروماتیک بوده و خاصیت تومور زایی بالایی را دارند. در این تحقیق یکی از این قارچ کش‌ها به عنوان نمونه انتخاب شده و کلیه استخراج‌ها و اندازه‌گیری‌ها و ردیابی‌ها در سطح میکروب بر روی این انتخاب انجام شده است.

#### مواد و روش‌ها

##### وسایل و دستگاه‌ها

از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل ۷۸۹۰A ساخت کمپانی اجیلنت (آمریکا) مجهز به آشکار ساز طیف سنجی جرمی مدل ۵۹۷۵C و دریچه‌ی تزریق انشعابی/ غیر انشعابی مورد استفاده قرار گرفت. از نرم افزار Chemstation و برنامه ی کتابخانه‌ی رایانه‌ای Wiley 7N برای ثبت کروماتوگرام‌ها و پردازش داده‌ها استفاده گردید. جداسازی بروی ستون کاپیلاری HP-5 ساخت کمپانی J&W (آمریکا) به طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر با پوشش فاز ساکن سیلیکا به ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر انجام گرفت و از گاز هلیوم یا خلوص ۹۹/۹۹۹٪ به‌عنوان گاز حامل استفاده شد. به منظور تهیه محلول‌های مادر که غلظت آن‌ها در حد میلی‌گرم بر لیتر است از میکروسرنج  $50 \mu\text{L}$  متعلق به شرکت Hamilton با کد U6K ساخت کشور آمریکا موجود در آزمایشگاه دانشگاه آزاد اهر استفاده شد. به منظور توزین سموم که در حد ۰/۰۲۵ گرم می‌باشد از ترازوی دیجیتال ساخت کشور آلمان با حساسیت بالا استفاده شد.

شرایط کارکرد کراماتوگراف گازی به شرح زیر است:

آماده سازی نانو ساختار  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -LDH

نانو ساختار  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با ضخامت ۴۵۰ nm که برای اولین بار از طریق واکنش انحلال گرمایی به طوری که شرح داده می‌شود سنتز شد:

ابتدا ۰/۱۰۴ گرم نانو ساختار  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را درون ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول متانول / آب (Vmethanol/Vwater=1:1) ریخته شد و به وسیله محرک التراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه مخلوط شد تا محلولی یکنواخت به دست آمد. ۱۰۰ میلی‌لیتر محلولی

ه) بعد از اتمام زمان استخراج، فیبر به آهستگی و با دقت به داخل سرنگ کشیده شد.

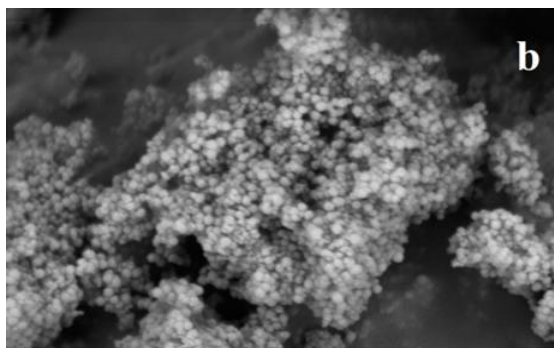
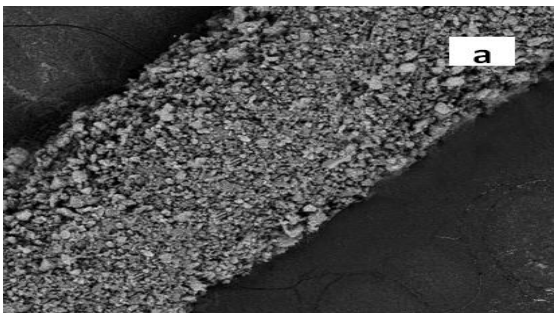
و) در انتها، سرنگ به آرامی از ظرف استخراج بیرون آورده شد.

ز) سرنگ را در محل تزریق دستگاه GC-MS قرار داده شد و فیبر از نوک سوزن محافظ خارج شد تا واجذب گونه ها از روی فیبر به مدت ۳ دقیقه (زمان واجذب) صورت گیرد. سپس جداسازی در ستون GC انجام شد.

#### یافته ها

مطالعه‌ی ساختار و مورفولوژی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به فیبر و ساختار نانو کامپوزیت LDH- $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> را با بزرگ-نمایی متفاوت نشان می‌دهد. در شکل ۱ تصاویر e, d, b, a مورفولوژی سطح فیبر، نشان دهنده‌ی یکنواختی پوشش بر روی فیبر و ماده‌ی سنتز شده می‌باشد. در این پروژه از میکروسکوپ الکترونی Seron AIS-210 دانشگاه امیر کبیر برای بررسی ساختار مواد استفاده شد.



پاک شدن چسب اضافی می‌شود، لایه نازک و یکسانی از چسب روی سیم باقی بماند و در نتیجه فیبر ساخته شده یکنواخت تر می‌گردد. سیم آغشته شده به چسب را در داخل پودر نانوذرات آماده شده با دقت حرکت می‌دهیم تا در اثر تماس آن با ذرات نانو پروس، ذرات نانو پروس را به خود جذب کند. این کار باید با دقت و به آرامی انجام گیرد چون تاثیر زیادی روی یکنواختی و ضخامت فیبر تهیه شده دارد. از نوک فیبر تهیه شده یک میلی متر را با دستمال از نانو ذرات تمیز می‌کنیم. در نهایت فیبر تهیه شده را به مدت ۲۴ ساعت در آون و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم تا خشک شده و حلال چسب اپوکسی تبخیر گردد.

روش میکرو استخراج آلاینده (نمونه تری آزول)

استخراج به ترتیب زیر صورت گرفت:

الف) حجم مشخصی از محلول مورد نظر که pH آن قبلاً تعیین گردیده بود به داخل ظرف ۴۰ میلی لیتری مخصوص SPME منتقل شد که درون آن یک مگنت به منظور کنترل سرعت هم‌زدن قرار داده شد و سپس مقدار مشخصی نمک NaCl به آن اضافه شد. سپس دهانه ظرف بسته شد.

ب) در ادامه ظرف استخراج در داخل حمام آبی که روی هیتر (مارک ARE) قرار گرفت و به مدت زمان مشخص و با سرعت بهم زدن مشخص و در دمای معین حرارت داده شد.

ج) سوزن سرنگ HS-SPME حاوی فیبر ساخته شده به آرامی و با دقت از درب لاستیکی ظرف داخل شده و در فضای فوقانی محلول قرار گرفت. در کلیه استخراج ها سعی بر این بود تا سوزن همواره در ارتفاع ثابتی نسبت به سطح محلول قرار گیرد.

د) سپس پیستون سرنگ به آهستگی پایین آورده شد تا جهت انجام استخراج، فیبر از نوک سوزن محافظ خارج شود. سپس فیبر به مدت زمان مشخص (زمان استخراج) در فضای فوقانی محلول قرار گرفت.

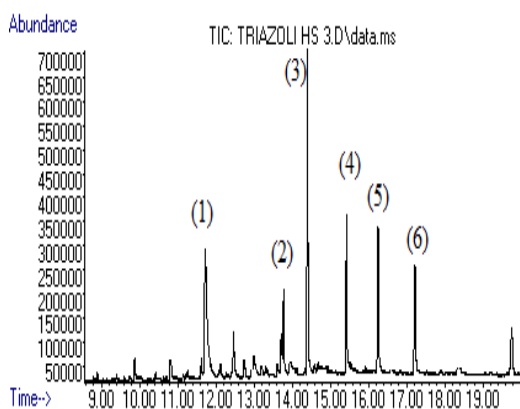
به منظور به دست آوردن تفکیک مناسب بین پیک گونه ها در ستون و دستیابی به پیک های متقارن و تیز، شرایط جداسازی بهینه و برنامه های مختلف دمایی و نسبت های مختلف از شکافت مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت برای ترکیبات تری آزولی، دمای دکتور ۲۶۰ درجه سانتی گراد، دمای مدخل تزریق ۳۰۰ درجه سانتی گراد، تزریق بدون شکافت و سرعت جریان گاز هلیوم به داخل ستون ۰/۹ میلی لیتر بر دقیقه تعیین شدند. برنامه دمایی بهینه برای ترکیبات تری آزولی، شامل سه مرحله به صورت جدول ۱ انتخاب گردید:

جدول ۱: برنامه دمایی جهت آنالیز نمونه حاوی ترکیبات

تری آزول

سرعت تغییر دما (°C/min)	دما (°C)	زمان ثابت بودن دما (min)
-	۱۰۰	۲
۲۰	۲۰۰	۰
۱۰	۲۸۰	۰
-	۲۸۰	۵

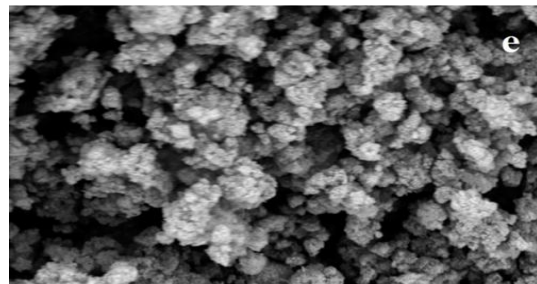
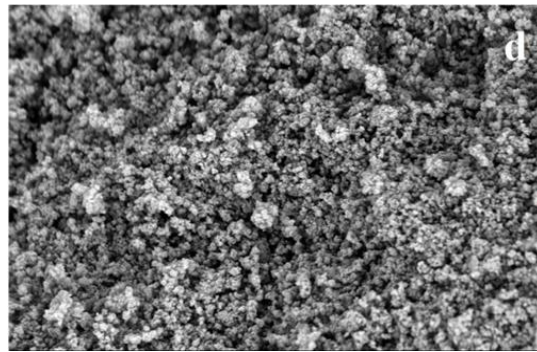
تحت شرایط فوق بازداری تک تک گونه ها تعیین شد. شکل ۲ کروماتوگرام حاصل از استخراج شش ترکیب (۱) پنکونازول، (۲) هگزاکونازول، (۳) دیکوکونازول، (۴) تیوکونازول، (۵) تری تیکونازول، (۶) دفکونازول را با شرایط گفته شده نشان می دهد.



شکل ۲: کروماتوگرام شش ترکیب (۱) پنکونازول،

(۲) هگزاکونازول، (۳) دیکوکونازول، (۴) تیوکونازول، (۵)

تری تیکونازول، (۶) دفکونازول



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی فیبر و سطح نمونه فیبر ساخته شده با بزرگنمایی مختلف

(a) فیبر میکرواستخراج (b) ذرات کره توخالی (c), (d)  $Fe_3O_4$

ذرات  $Fe_3O_4$ -LDH در بزرگنمایی مختلف

تصاویر شکل ۱ به خوبی نشان می دهند که سطح فیبر ساخته شده یکنواختی خوبی دارد و بنابراین می تواند بخوبی برای کارهای آنالیتکی مورد استفاده قرار گیرد. همچنین از تصاویر حاصل می توان ضخامت لایه پوشش داده شده را تخمین زد. این مقدار برای فیبرهای ساخته شده در حدود ۳۰-۴۰ میکرومتر می باشد.

بررسی خواص جذبی و مقاومت حرارتی

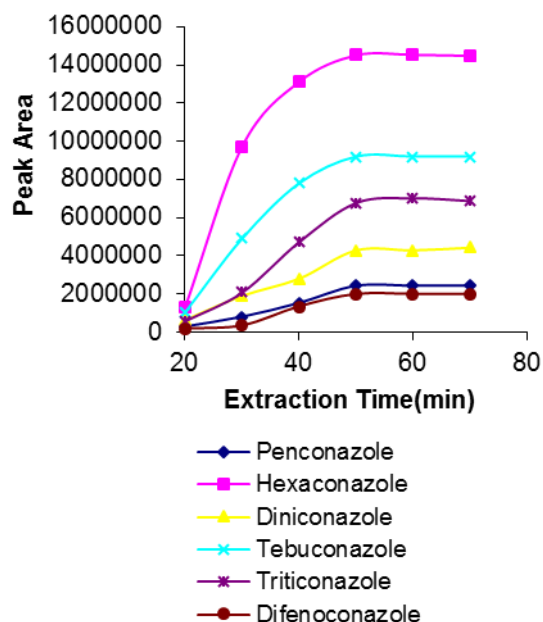
فیبر نانو پروس ساخته شده برای استخراج آلاینده های تری آزولی از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت و نتایج قابل قبولی از خود نشان داد که در بخش های بعدی به آن خواهیم پرداخت. هم چنین از بررسی نتایج مشاهده گردید که فیبر نانو پروس ساخته شده با بیش از ۵۰ بار استفاده، تحت شرایطی که به آن اشاره خواهیم کرد (شرایط بهینه) هنوز به خوبی و بدون از دست دادن کارایی خود می تواند مورد استفاده قرار گیرد [۱۰]، [۱۱]، [۱۲].

بهینه سازی شرایط جداسازی

## انتخاب دمای میکرواستخراج

در میکرواستخراج با فاز جامد دما اثر دوگانه دارد. یعنی هم‌چنان که افزایش دما می‌تواند مقدار آنالیت استخراج شده را با افزایش ضرایب توزیع آنالیت بین فضای فوقانی و فیبر افزایش دهد، در عین حال باعث کاهش ضرایب توزیع آنالیت بین فضای فوقانی و فیبر می‌شود. لذا بهینه‌سازی دمای استخراج کاملاً ضروری است. به همین منظور استخراجی آزول‌ها از فضای فوقانی محلول نمونه در دماهای متنوع از ۵۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. شکل زیر مساحت پیک آنالیت در برابر دمای اعمال شده را نشان می‌دهد. با توجه به شکل بیش‌ترین راندمان استخراج در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد [۱۳]، [۱۴]، [۱۵].

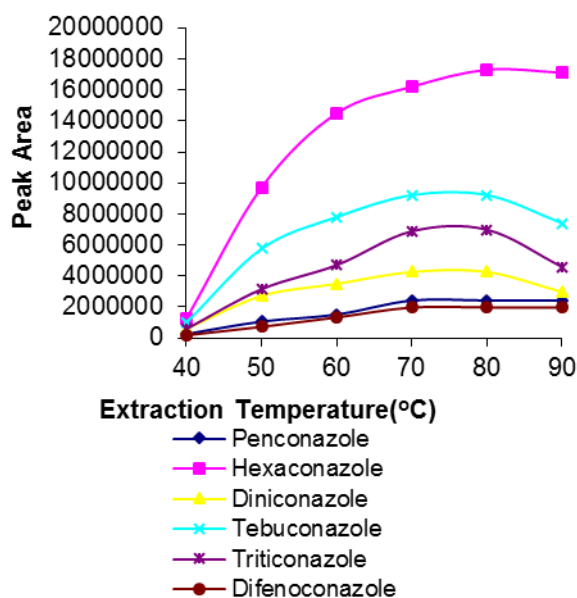
تکرار پذیری زمانی به دست می‌آید که تعادل توزیع آنالیت بین فیبر و نمونه برقرار شود. در این مطالعه، برای بررسی اثر زمان بر مقدار آنالیت استخراج شده، فرآیند استخراج در بازه زمانی ۲۰ تا ۷۰ دقیقه بررسی شد. نتایج حاصله نشان می‌دهد بعد از ۶۰ دقیقه، مقدار آنالیت استخراج شده به مقدار ثابتی می‌رسد. نمودار ۱ تغییرات سطح زیر نوار مشاهده شده در طیف کروماتوگرام را بر حسب دمای استخراج نشان می‌دهد [۱۶]، [۱۷]، [۱۸]. نمودار ۲ تغییرات سطح نوار جزئی آنالیت را بر حسب تغییرات زمان استخراج نشان می‌دهد.



نمودار ۲- نمودار تغییرات مساحت پیک آنالیت بر حسب تغییرات زمان استخراج

## اثر pH روی میزان استخراج

اثر pH بطور مجزا و از مقادیر اسیدی تا مقادیر بازی (۲/۵-۱۱/۵) روی میزان استخراج بررسی شد. نمودار ۳ اثر تغییرات pH بر میزان استخراج را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل برمی‌آید، pH برابر ۴/۲ نقطه بهینه استخراج می‌باشد (شکل ۳-۵).



نمودار ۱- نمودار تغییرات مساحت پیک آنالیت بر حسب تغییرات دمای استخراج

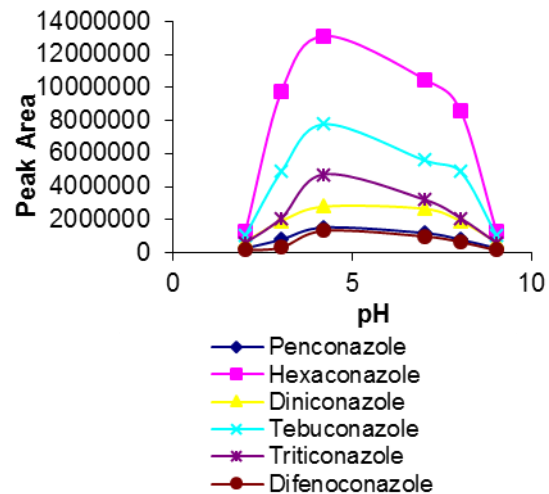
## تأثیر زمان استخراج

در میکرو استخراج با فاز جامد، زمان استخراج یک فاکتور مهم می‌باشد. به طوری که توزیع آنالیت را بین محلول و فیبر تحت تاثیر قرار می‌دهد. بالاترین حساسیت و

گرم بر لیتر برسد. سپس این محلول‌ها تحت شرایط بهینه، مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد مطابقت خوبی بین مقادیر افزوده شده و اندازه‌گیری شده توسط روش مشاهده می‌شود. نتایج در جدول ۲ آمده است. می‌توان نتیجه گرفت که این نمونه‌های طبیعی در این حد از غلظت، عاری از ترکیبات تری آزول مورد نظر می‌باشند.

### بحث و نتیجه‌گیری

ترکیبات با تخلخل نانو یکی از مهمترین گروه از نانوساختارها را تشکیل می‌دهند. مزایایی همچون سطح فعال بالا، واکنش پذیری زیاد و خصوصیات عایق بودن، کاربرد این ترکیبات را در زمینه‌های مختلف، گسترده می‌سازد. برهم کنش حفره‌ها با مولکول‌های میزبان بر اساس شیمی ابرمولکولی قابل بررسی است. با کنترل محیط فیزیکی-شیمیایی حفره‌ها می‌توان خصوصیات جدیدی را در برهمکنش با مولکول‌های میهمان فراهم آورد و ساختار را در راستای کاربردهای بیشتر بهینه ساخت. فیبر SPME نانو پروس  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-LDH}$  برای استخراج ترکیبات نسبتاً قطبی کارایی خوبی در مقایسه با فیبرهای تجاری دارد. در تهیه فیبر نانو پروس  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-LDH}$  بجای سیلیکای گداخته، از سیم‌های فلزی استفاده شده بنا براین مشکل شکستن فیبر که یکی از مشکلات SPME است، برطرف شده است. ماده نانو پروس  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-LDH}$  بدلیل تخلخل بالا و مقاومت حرارتی زیادی که دارد پتانسیل بالایی برای استفاده به عنوان پوشش فیبر SPME دارد. از مقایسه نتایج حاصل از استخراج ترکیبات تری آزول از نمونه‌های طبیعی با تحقیق‌های مشابه نتیجه می‌شود که فیبر نانو پروس  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-LDH}$  برای استخراج ترکیبات تری آزولی انتخابگری خوبی دارد. استخراج ترکیبات تری آزول از محلول آبی با استفاده از فیبر نانو پروس  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-LDH}$  تکرارپذیری خوبی دارد. فیبر نانو پروس  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-LDH}$ ، مزایایی از جمله پایداری حرارتی بالا، سادگی تهیه، هزینه کم، استحکام و طول عمر زیاد دارد.



نمودار ۳- اثر تغییرات pH روی میزان استخراج

بررسی نتایج نشان می‌دهد که هم در pH های خیلی اسیدی و هم در pH های بازی میزان استخراج کاهش می‌یابد. در pH های بالا (بازی)، ترکیبات تری آزولی بدلیل خاصیت اسیدی نسبتاً ضعیفی که دارند، به صورت ترکیبات یونی در می‌آیند. بنابراین تعادل فاز محلول/فاز بخار به سمت محلول جابجا می‌شود و مقدار این ترکیبات در فضای فوقانی کاهش می‌یابد که منجر به کاهش میزان استخراج می‌گردد. در pH های اسیدی، به نظر می‌رسد به دلیل افزایش امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین حلال آب و ترکیبات تری آزول، مقدار این ترکیبات در فضای فوقانی کاهش می‌یابد و در نتیجه میزان استخراج کم‌تر می‌گردد.

### آنالیز نمونه حقیقی

به منظور برآورد کارایی فیبر ساخته شده برای استخراج ترکیبات تری آزول و نمونه آب بعنوان نمونه حقیقی تحت شرایط بهینه تعیین شده مورد آنالیز قرار گرفت. آب رودخانه شیرارود و آب رودخانه سفید رود نمونه‌هایی بودند که آنالیز گردیدند. نمونه‌ها در شرایط بهینه بدست آمده آنالیز شدند اما چون پیکی مشاهده نگردید، برای آنالیز ترکیبات تری آزول در این نمونه‌ها از روش spike استفاده گردید [۱۶]. بدین منظور مقدار مشخصی از محلول غلیظ حاوی ترکیبات تری آزول مورد نظر به این نمونه‌ها اضافه گردید، بطوری که غلظت این ترکیبات به ۱۰ میلی

جدول ۲: نتایج آنالیز نمونه های حقیقی با استفاده از روش Spike

مقدار افزوده نمونه رودخانه	مقدار شده ng ML <sup>-1</sup>	مقدار محاسبه شده (μg mL <sup>-1</sup> )					
		Difenoco nazole	Triticona zole	Tebuconaz ole	Diniconazole	Hexacon azole	Penconaz ole
شیرارود	۱۰	۱۰/۲ (۰/۶)	۱۰/۱ (۰/۶)	۱۰/۱ (۰/۸)	۱۰/۸ (۱/۳)	۹/۲ (۱/۱)	۱۰/۶ (۰/۸)
سپید رود	۱۰	۱۰/۸ (۰/۵)	۱۰/۳ (۰/۳)	۱۰/۷ (۰/۵)	۱۱/۱ (۰/۹)	۱۰/۹ (۰/۷)	۱۰/۵ (۰/۹)

(اعداد داخل پرانتز انحراف استاندارد سه بار تکرار آنالیز می باشد)

## منابع

- [12] Yang, L., Sheldon, B. W., Webster, T. J., "Nanophase ceramics for improved drug delivery: current opportunities and challenges", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 89, No. 2, pp.24-32.
- [13] Hubinec, R., Kuran, P., Ostrovshy, I., Sajak, L., 1993, J. Chromatogr. A, 653, 363.
- [14] Cumel, M., Cuade, M., 1995, J. Chromatogr. A, 710, 3.
- [15] Okumara, T., Imamura, K., Nishikava, Y., 1996, J. Chromatogr. Sci., 34, 190.
- [16] Du, X.Z., Wang, Y.R., Tao, X.J., Deng, H.L., 2005, Anal. Chim. Acta. 543, 9.
- [17] Mehdinia, A., Mousavi, M. F., Shamsipur, M., 2006, J. Chromatogr. A, 1134, 24.
- [18] Alef, K., Nanniper, P., "Method in Applied Soil Microbiology and Biochemistry", Academic press, New York.
- [1] هادیان، زهرا، عزیزی، محمد حسین، ارزیابی میزان باقیمانده انواع سموم آفت کش به روش کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی در برخی از سبزیهای عرضه شده در میدان اصلی میوه و تره بار شهر تهران، انیستیتو تحقیقات تغذیه ای و صنایع غذایی کشور، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی ۱۳۸۴
- [۲] فهرست سموم مجاز کشور. سازمان حفظ نباتات ۱۳۷۸
- [3] Hernandez-Torres, M.E., Egea-Gonzalez, F.J., Castro- Cana, M.L., 2002, Residue of methamidofosmalathion and methiocarb in greenhouse crops., J. of Agricultural & Food Chemistry, 50(5)1172-1177.
- [۴] ابراهیمی، الف و واعظ زاده، س ۱۳۹۱، استخراج و اندازه گیری آفت کش ها در نمونه های غسل با استفاده از استخراج مایع - مایع هموزن و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، نشریه پژوهش های علوم و صنایع غذایی ایران تابستان ۱۳۹۲.
- [۵] عبادی، تقی، بررسی نوع و میزان سموم ستواتی موجود در انبارهای کشور، علوم و تکنولوژی محیط زیست پاییز ۱۳۸۴.
- [۶] عرفانمنش، مجید، افیونی، مجید، ماهنامه آلودگی محیط زیست، آب و خاک و هوا، انتشارات ارکان دانش ۱۳۸۸
- [7] Deng, H., Li, X. L., Peng, Q., Wang, X., 2005, Angew. Chem., Int. Ed., 44, 2782. (b) Fan, T., Pan, D. K., and Zhang, H., 2011, Ind. Eng. Chem. Res., 50, 9009.
- [8] Xu, Z. P., Xu, R., and Zeng, H. C., 2001, Nano Lett., 1, 703-706.
- [9] Leroux, F., and Besse, J. P., 2001, Chem. Mater., 13, 3507-3515.
- [10] Jossanlet, C.V., Oscar, H.G., Kate, L., Steven, L.S., 2003, Inorg. Chem., 42, 5621.
- [11] Arco, M. del, Gutierrez, S., Marti'n., Rives, C.V., 2003, Inorg. Chem., 42, 4232.