

ساخت فیلم قالب‌گیری شده مولکولی به روش الکتروریسی و بررسی کارایی آن در حذف آفت‌کش مکوپروپ از محیط آبی

الهه منصوری^۱، محبوبه سرابی-جماب^{۲*}، بهروز قرآنی^۳، سید احمد مهاجری^۴

۱-دانشجوی دکتری، گروه زیست فناوری، موسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد

۲-استادیار، گروه زیست فناوری مواد غذایی، موسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد

۳-استادیار، گروه نانوفناوری مواد غذایی، موسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد

۴-دانشیار، گروه فارماکودینامی و سم شناسی، دانشکده داروسازی و مرکز تحقیقات علوم دارویی، دانشگاه علوم پزشکی، مشهد

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای

سال دوم، شماره ۳، نسخه ۱،

پاییز ۱۳۹۷، صفحه ۹۰-۷۷

چکیده

قالب‌گیری مولکولی از جمله روش‌های نوین در تهیه محصولات جاذب با عملکرد اختصاصی است؛ به صورتی که زمینه پلیمری نهایی دارای مکان‌هایی برای اتصال انتخابی به مولکول هدف باشد. در این پژوهش سنتز و عملکرد فیلم‌های قالب‌گیری شده مولکولی (MIM)، تهیه شده با روش الکتروریسی، به عنوان جاذبی اختصاصی برای استخراج آفت‌کش مکوپروپ (MCP) مورد بررسی قرار گرفت. سنتز فیلم‌ها در حضور متاکریلیک اسید (MAA) به عنوان مونومر و پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) به عنوان جزء اصلی مورد نیاز برای تشکیل محلول پلیمری و با استفاده از حلال‌های دی‌کلرومتان (DCM) و تری‌فلوروآستیک اسید (TFA) صورت گرفت. فیلم‌ها توسط حلال شسته شدند تا مولکول قالب از ساختار آن‌ها حذف و نواحی اتصال آزاد شود. سپس قدرت فیلم‌های قالب‌گیری شده در جذب اختصاصی آفت‌کش مکوپروپ بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده، محلول با غلظت ۲۰ درصد وزنی حجمی از PET به عنوان محلول بهینه برای الکتروریسی تعیین شد. بین قدرت جذب فیلم قالب‌گیری شده (MIM) و فیلم شاهد (NIM) در نسبت‌های مختلف از MCP و MAA (۱ به ۲، ۱ به ۴، ۱ به ۶ و ۱ به ۸) اختلاف معنی‌داری وجود داشت ($p > 0.05$) و نسبت ۱ به ۴ بیشترین قدرت جذب را نشان داد. همچنین گزینش‌پذیری فیلم‌های تولیدی در جداسازی آفت‌کش توفوردی به عنوان ترکیبی با ساختار مشابه مکوپروپ و دیازینون به عنوان آفت‌کش با ساختاری متفاوت مورد سنجش قرار گرفت. قابلیت فیلم‌ها در پاک‌سازی MCP از محیط‌های آبی (آب معدنی و آب چاه) نیز بررسی شد که نتایج، نشانگر عملکرد موفق فیلم‌های قالب‌گیری شده نسبت به انواع NIM بود.

واژه‌های کلیدی

قالب‌گیری مولکولی
فیلم الکتروریسی
مکوپروپ
آب
آلاینده

*مسئول مکاتبات:

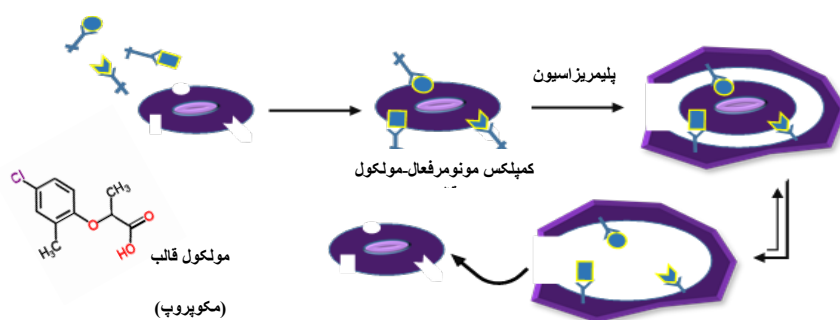
M.sarabi@rifst.ac.ir

۱ مقدمه

سهولت روش سنتز، به دلیل وجود مراحل هم چون خرد/آسیاب کردن، غربال و الک ذرات، خسته کننده و زمان بر بوده و ذراتی با ابعاد و شکل نامنظم به دست می دهد. به علاوه، حین آماده سازی، احتمال تخریب بخشی از نواحی اتصال وجود دارد که ظرفیت بارگیری MIP را کاهش می دهد. به منظور غلبه بر این مشکلات، بررسی و استفاده از روش های جایگزین برای آماده سازی اشکال جدید MIP از قبیل دانه های قالب گیری شده (Im-printed beads)، فیلم ها، مونولیت های یکپارچه، قالب گیری سطحی (Surface imprinting) و غیره در سال های اخیر گسترش یافته است و روش الکتروریسی یکی از این روش هاست [۷، ۸]. الکتروریسی روشی ساده، آسان و مؤثر در تولید ایاف بسیار نازک از محلول های پلیمری است که سرعت فرایند را در مقایسه با روش های سنتی به میزان قابل توجهی افزایش می دهد [۹]. با تلفیق این روش و روش قالب گیری مولکولی، می توان به طور پیوسته، فیلم هایی با قابلیت جذب مولکول قالب تولید کرد به صورتی که جایگاه های اتصال موجود در سطح فیلم، جایگزین جایگاه های موجود در زمینه پیچیده پلیمری (حاصل از روش های مرسوم) شود [۱۰]. جداسازی آفت کش توفوردی [۱۱]، تخلیص رنگدانه رودامین [۱۲]، جداسازی مشتقاتی از اسید آمینه فنیل آلانین [۱۰] و استخراج عناصر فلزی همچون نیکل [۱۳] از جمله پژوهش های نوینی است که در دهه های اخیر با استفاده از فیلم های قالب گیری شده حاصل از روش الکتروریسی صورت گرفته است.

امروزه قالب گیری مولکولی (Molecular Imprinting Tech-nology) از جمله روش های شناخته شده در طراحی ساختارهای قدرتمند تشخیص دهنده مولکولی است که اساس آن بر شبیه سازی روش های تشخیصی موجود در طبیعت همچون پادتن ها و گیرنده های زیستی و غیره استوار است. این روش به دلیل حساسیت و دقت بالا، پایداری ساختار، سهولت در آماده سازی و هزینه کم، در شاخه های مختلفی از علوم همچون انواع روش های جداسازی و تصفیه، حسگرهای شیمیایی، کاتالیزور، انتقال دارو، پادتن های زیستی و سامانه های حاوی گیرنده (شناساگرها)، مورد آزمون و استفاده قرار گرفته است [۱-۴]. در روش قالب گیری مولکولی، آرایشی از مونومرهای با گروه های عاملی مناسب در اطراف مولکول قالب (Template) ایجاد می شود و این آرایش به کمک ترکیبات اتصال دهنده (Cross-linker) تثبیت می شود (شکل ۱). سپس، با جدا کردن مولکول قالب از زمینه پلیمری، جایگاه های اتصال باقی می ماند که قابلیت جذب و جداسازی ترکیب قالب را داشته و در حقیقت خاصیت گزینشی از پیش طراحی شده ای برای ترکیب هدف و نیز ترکیبات با ساختار مشابه را دارد [۵، ۶].

پلیمرهای قالب گیری شده (Molecularly Imprinted Poly-mers; MIPs) را بسته به کاربرد می توان در اشکال فیزیکی مختلف و به روش های گوناگون تهیه کرد. مرسوم ترین روش سنتز MIPها، روش توده است که با وجود



شکل ۱ طرحواره فرایند قالب گیری مولکولی

اختصاصی نیستند. همچنین گاهی استفاده از انواع روش‌های استخراج نمونه و خالص‌سازی ضروریست. در این رابطه، استفاده از قالب‌گیری مولکولی از جمله راهکارهایی است که به منظور غلبه بر کاستی‌های موجود پیشنهاد شده است [۱۴، ۲۲]. در این پژوهش در نظر است با استفاده از روش الکترورسی، فیلم‌هایی با جایگاه‌های فعال برای اتصال به آلایندگی مکوپروپ تهیه شود، به گونه‌ای که شبکه‌ی حاصل بتواند به عنوان جاذب برای جداسازی این مولکول عمل کند. قابلیت فیلم‌های تولیدی در حذف ترکیبات گروه کلروفونوکسی از نمونه‌های آب (آب معدنی و آب چاه) آزمایش می‌شود و همچنین اثر تغییر غلظت مولکول قالب (مکوپروپ) بر کارایی فیلم‌های تولیدی بررسی شده و عملکرد نهایی آن‌ها در جذب نمونه مورد مقایسه قرار گیرد.

۲ مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد مصرفی

پلی اتیلن ترفتالات (Polyethylene terephthalate; PET) به صورت گرانولی، مونومر فعال متاکریلیک اسید، اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA)، آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN)، مکوپروپ (۲-متیل کلروفونوکسی پروپیونیک اسید)، توفوردی (۲ و ۴-دی کلروفونوکسی استیک اسید) و دی‌بازینون از شرکت سیگما - آمریکا (Sigma-Aldrich) تهیه شدند. حلال‌های با درجه خلوص بالا (HPLC grade) شامل آب یون زدوده، تری فلورواستیک اسید، دی کلرومتان، متانول و استونیتریل از شرکت مرک آلمان (Merck) خریداری شد.

۲-۲ تهیه فیلم قالب‌گیری شده

۲-۲-۱ آماده‌سازی محلول الکترورسی

روش الکترورسی برای تهیه فیلم‌های قالب‌گیری شده (Molecularly Imprinted Membrane; MIM) به کار گرفته شد و حلال‌های دی کلرومتان (DCM) و تری فلورو استیک اسید (TFA) طبق پیش‌آزمون‌های انجام شده با نسبت ۳۰ به ۷۰ به عنوان حلال مناسب برای فرایند تعیین شدند. به منظور بررسی تأثیر غلظت PET بر قابلیت ریسیده شدن الیاف پلیمری، مقادیر مختلفی

امروزه، با گسترش جمعیت و افزایش تقاضا برای تأمین منابع غذایی، مصرف جهانی سموم کشاورزی و آفت‌کش‌ها به ویژه در کشورهای در حال توسعه رشد چشمگیری داشته است و متأسفانه بر اثر استفاده نادرست از این گونه ترکیبات، اثرات سوء انکارناپذیری بر سلامت انسان وارد آمده است. در میان انواع این ترکیبات، علف‌کش‌های خانواده کلروفونوکسی اسید (همچون توفوردی فنوکسی (2,4-D)، مکوپروپ (MCP) ، ام‌سی‌پی‌ای (MCPA)، دیکلوپروپ (DCPP) و غیره) از جمله آفت‌کش‌های پرکاربرد محسوب می‌شوند [۱۴، ۱۵]. به طور کلی، تحقیقات انجام شده پیرامون علف‌کش‌های گروه کلروفونوکسی نشان‌دهنده پایداری بقایای این مواد و خطر سرطان‌زایی آن‌ها بوده و از اینرو، آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (International Agency for Research on Cancer; IARC) این دسته از ترکیبات را جزء گروه "احتمالاً سرطان‌زا برای انسان" طبقه‌بندی کرده است. مصرف انواعی از علف‌کش‌های گروه کلروفونوکسی (مانند 2,4-D) در برخی کشورها از جمله سوئد و دانمارک به علت مشکلات بهداشتی و سرطان‌زایی ممنوع شده است. مکوپروپ (متیل کلروفونوکسی پروپیونیک اسید (MCP)) با فرمول شیمیایی $C_{10}H_{11}ClO_3$ ، علف‌کشی هورمونی از گروه کلروفونوکسی است که گزینشی عمل کرده و به صورت کود شیمیایی در کنترل آفات گندم، جو و یولاف (جو دوسر) کاربرد دارد [۱۶-۲۰]. استفاده گسترده و نیز حلالیت بالای ترکیبات این گروه در آب سبب شده تا به سادگی در خاک نفوذ کنند و خطر آلودگی آب‌های سطحی و منابع زیرزمینی را موجب شوند [۲۱].

تاکنون روش‌های مختلفی برای تشخیص یا جداسازی آفت‌کش‌ها به کار گرفته شده که از آن جمله می‌توان به استخراج با حلال، گاز کروماتوگرافی (HPLC)، گاز کروماتوگرافی (High Performance Liquid Chromatography; HPLC)، کروماتوگرافی لایه نازک، پرتو فرابنفش، استخراج فاز جامد (Phase Extraction; SPE) و انواع حسگرهای شیمیایی و زیستی اشاره کرد. این روش‌ها نسبتاً پیچیده بوده و در بسیاری موارد برای آلایندگی‌های نوع آفت‌کش‌چندان

دستگاه از طریق نرم افزار انجام گرفت. محلول آماده سازی شده در سرنگ ۱۰ میلی لیتر نگهداری شده و از طریق لوله های پلاستیکی مخصوصی از جنس پلی تترافلورواتیلن (خریداری شده از شرکت ویگون فرانسه با قطر ۱-۲ میلی متر، طول ۵۰ سانتی متر و حجم ۰/۶۶ میلی متر) به سوزن دستگاه انتقال یافت. سوزن مورد استفاده شماره ۱۸ (قطر ۰/۹ میلی متر) از جنس فولاد ضد زنگ (سیگما آلدریج) به قطب مثبت دستگاه متصل بود. سوزن به شکل افقی و رو به جمع کننده الیاف (کالکتور) نصب شده و محلول پلیمری داخل سرنگ با استفاده از پمپ دیجیتالی به تدریج به سمت سوزن هدایت شد. تحت تأثیر ولتاژ بالا و میدان الکتریکی ایجاد شده، مخروط تیلور در نوک سوزن تشکیل شده و در نهایت فواره ای (جت) از محلول پلیمری با بار مثبت پس از جابجایی در فاصله هوایی، روی جمع کننده استاتیکی (ابعاد ۵×۵ سانتی متر مربع) با پوشش فویل آلومینیوم جمع آوری شد. کلیه مراحل در دمای اتاق صورت گرفته و مدت زمان ریسندگی برای تمامی نمونه ها ۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد. همچنین برای تولید و مقایسه کلیه محلول های پلیمری، مولفه های دستگاهی در ولتاژ ثابت ۲۵ کیلوولت، دبی جریان ۱/۵ میلی لیتر در ساعت و در فاصله ۱۵۰ میلی متر (فاصله سوزن تا جمع کننده) تنظیم شد. سنتز فیلم NIM نیز دقیقاً به همین روش صورت گرفت. در مرحله نهایی سنتز، فیلم ها به مدت یک شب در گرم خانه تحت خلأ قرار گرفتند تا خشک شوند و حلال باقی مانده حذف شود. به منظور خالی شدن جایگاه های جذب و نیز ممانعت از نشستن مولکول قالب از زمینه پلیمری به درون محلول جذب، عملیات شست و شوی فیلم های MIM و NIM صورت گرفت. بدین منظور از ترکیب حلال های متانول/استیک اسید به نسبت ۹ به ۱ استفاده شد. فیلم ها در دمای اتاق (۲۵°C) در (±) ۱۵ میلی لیتر از حلال فوق به مدت ۳۰ دقیقه گرمخانه گذاری و سپس میزان مکوپروپ موجود در مایه رویی حاصل از شست و شو با استفاده از HPLC تعیین مقدار شد. این مرحله تا حذف کامل مکوپروپ از محیط شست و شو تکرار شد. فیلم ها پس از این مرحله

از گرانول های PET توزین و به حلال (ترکیب DCM و TFA با نسبت ۳۰ به ۷۰) افزوده شدند. مخلوط حاصل با استفاده از دستگاه ورتکس و به مدت یک شب هم زده شد تا در نهایت محلول های یکنواخت با غلظت های ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد وزنی حجمی از PET به دست آمد. سپس محلول ها در سرنگ دستگاه ریخته شده و از نظر قابلیت ریسش مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور تهیه فیلم های قالب گیری شده، مقادیر معینی از گرانول های PET با استفاده از دستگاه ورتکس و به مدت یک شب در حلال TFA حل شد تا در نهایت محلول های یکنواخت با غلظت های مشخص از PET بدست آمد. ترکیب مکوپروپ به میزان ۲۰ درصد وزنی PET به عنوان مولکول قالب در فرایند مورد استفاده قرار گرفت. در یک لوله آزمایش درب دار، محلولی حاوی مونومر متاکریلیک اسید و مکوپروپ به نسبت ۲ به ۱ در حلال DCM آماده شده و محلول حاصل به مدت یک ساعت در دمای اتاق و در شرایط بدون حضور نور نگهداری شد. سپس EGDMA (۱۰ میلی مول) و AIBN (۴ میلی گرم) به محلول فوق اضافه شدند. بعد از حل شدن کامل اجزا، این محلول به محلول پلیمری حاوی PET اضافه و با استفاده از دستگاه ورتکس به مدت ۳ ساعت هم زده شد. در نهایت نمونه به مدت ۳ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت تا محلولی کاملاً یکنواخت به دست آید. آماده سازی فیلم شاهد (Non Imprinted Membrane; NIM) نیز دقیقاً به همین روش صورت گرفت با این تفاوت که در هنگام آماده سازی، ترکیب مکوپروپ در محلول وجود نداشت [۱۲].

۲-۲-۲ فرایند الکترورسی و سنتز فیلم های قالب گیری شده

ریسش الیاف با استفاده از دستگاه الکترورسی تمام اتومات مدل RN/K شرکت نانوفناوری ساختار آسیا، ساخت کشور ایران انجام شد. این دستگاه مجهز به دو سامانه مستقل تأمین کننده ولتاژ بالا هریک به میزان ۳۴ کیلو ولت با دقت ۰/۵ کیلوولت است. سامانه کنترل ورود و تغییر مقدار عددی تمامی مولفه های الکترورسی از طریق صفحه لمسی صورت پذیرفته و کنترل عملکرد

بار تکرار و فاکتور قالب گیری (IF) براساس معادله زیر محاسبه شد [۲۳]:

$$\text{معادله ۱: } \left(IF = \frac{K_{MIM}}{K_{NIM}} \right)$$

که در این معادله k ضریب تقسیم برای هر فیلم بوده، بر اساس معادله زیر محاسبه می شود:

$$\text{معادله ۲: } \left(K = \frac{\text{Bound Mecoprop /g Polymer}}{[\text{Free}]} \right)$$

که Free مقدار مکوپروپ متصل نشده آزاد در محلول بعد از تعادل و Mecoprop Bound مقدار مکوپروپ متصل به هر گرم فیلم خشک شده است.

۴-۲ تعیین قدرت جداسازی فیلم‌ها در محلول‌های با Hp مختلف

تأثیر pH محیط آبی بر میزان جذب آلاینده مکوپروپ توسط فیلم قالب گیری شده و فیلم شاهد مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمون، محلول‌هایی از مکوپروپ در محیط آبی با pH های مختلف تهیه شدند (pH های ۴/۵، ۵/۵، ۶/۵، ۷/۵، ۸/۵ و ۹/۵). هر دو نوع فیلم در مجاورت هر کدام از این محلول‌ها قرار گرفتند و مکوپروپ جذب شده با دستگاه HPLC سنجش شد [۱۱].

۵-۲ بررسی تأثیر نسبت مونومر متاکریلیک و مولکول قالب بر قدرت جداسازی فیلم MIM

یکی از عامل‌هایی که می‌تواند بر میزان جذب آلاینده توسط فیلم‌ها اثرگذار باشد نسبت بین مونومر فعال و مولکول قالب است. بر این اساس و طبق بررسی مطالعات انجام شده، محلول‌هایی از مکوپروپ و مونومر متاکریلیک اسید با نسبت‌های مولی ۱ به ۲، ۱ به ۴ و ۱ به ۶ و ۱ به ۸ تهیه و با هر نسبت، دو نوع فیلم MIM و NIM سنتز شد. فیلم‌ها در مجاورت محلول مکوپروپ با غلظت مشخص قرار گرفتند و جذب با استفاده از HPLC تعیین شد [۱۲].

۶-۲ بررسی گزینش پذیری جایگاه‌های اتصال فیلم‌ها

به منظور ارزیابی گزینش پذیری اتصال فیلم‌های MIM و NIM، محلول‌های استاندارد از مکوپروپ، توفوردی

در گرمخانه تحت خلأ خشک شده و بلافاصله برای سنجش قدرت جذب مورد استفاده قرار گرفتند [۱۲]. شرایط کروماتوگرافی HPLC برای تعیین میزان ترکیبات آلاینده: کروماتوگرافی HPLC توسط سامانه Younglin ۹۰۰۰ Acme (کره جنوبی) انجام شد که شامل ستون گرم خانه CTS30، پودمان انتقال حلال SP930D، سامانه هواگیر خلأ مخلوط کننده حلال Degasser SDV50A، آشکارساز UV730 با طول موج دوگانه UV/VIS و ستون C18 ODSA (۱50 × 4.6 mm, 5 m) بود. تجزیه و تحلیل داده‌ها توسط نرم افزار Autochro-۳۰۰۰ انجام شد. برای تشخیص مکوپروپ طول موج ۲۳۰ nm مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ها قبل از تزریق به دستگاه، صاف شدند (فیلتر پلی اتیلن ۰/۴۵ μm). حجم تزریق نمونه به دستگاه HPLC ۲۰ میکرولیتر، سرعت جریان ۱ ml/min و درجه حرارت ستون در دمای محیط ثابت بود. روش ایزوکراتیک (Isocratic method) در رابطه با فاز متحرک مورد استفاده قرار گرفت و فاز متحرک ترکیبی از استونیتریل و آب یون زدوده (۵۰:۵۰) حاوی فسفریک اسید ۰/۱٪ بود. تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار Excel انجام گرفت. هر نمونه با سه بار تکرار به دستگاه تزریق شد.

۳-۲ تعیین قدرت جذب سطحی فیلم قالب گیری شده در حضور حلال‌های مختلف

قابلیت جداسازی مولکول قالب توسط هر کدام از فیلم‌های MIM و NIM، با استفاده از آزمون جذب سطحی تعیین شد. مقدار ۵۰ mg از فیلم‌های خشک شده در مجاورت ۵ میلی لیتر از حلال حاوی مکوپروپ با غلظت ۲۰ قرار گرفتند (۲۴ ساعت - در دمای اتاق). برای یافتن حلال بهینه در مرحله جداسازی، حلال‌های متانول، آب یون زدوده و استونیتریل آزمایش شدند. پس از ۲۴ ساعت محلول فوقانی جدا و از صافی (۰/۴۵ μm) عبور داده شد. در نهایت محلول حاصل، با استفاده از HPLC تحلیل و غلظت مکوپروپ باقی مانده در آن تعیین شد. مقدار مکوپروپ جداسازی شده از تفریق غلظت اولیه از غلظت نهایی محاسبه می شود. هر آزمایش ۳

و دیازینون در حلال مناسب تهیه شد ($20 \mu\text{g/ml}$). توفوردی آفت کشی از خانواده فنوکسی اسیدها با شباهت ساختاری به مولکول قالب مکوپروپ است و دیازینون آفت کشی از انواع فسفره است که ساختاری متفاوت با مولکول قالب دارند. فیلم‌ها در مجاورت هر کدام از محلول‌های استاندارد قرار گرفته و میزان جذب مولکول نمونه محاسبه شد [۲۳]. در تحلیل‌های HPLC فاز متحرک برای جداسازی مکوپروپ و توفوردی ترکیبی از استونیتریل و آب یون زدوده (۵۰:۵۰) حاوی فسفریک اسید ۰/۱٪ و فاز متحرک برای جداسازی دیازینون ترکیبی از استونیتریل و متانول (۹۵:۵) بود. طول موج UV دستگاه برای توفوردی و دیازینون به ترتیب در محدوده ۲۸۴ و ۲۴۵ نانومتر تنظیم شد.

۲-۷ میکروسکوپ الکترونی روبشی (MES)

بررسی ساختار و خصوصیات سطح فیلم‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نوع VP ۱۴۵۰ LEO-آلمان) و در ولتاژ ۲۰ کیلوولت انجام شد. قطر الیاف الکترونی با استفاده از نرم‌افزار Image J و با توجه به میکروگراف‌های SEM در بزرگنمایی واقعی و با اندازه‌گیری ۸۰ مقطع از هر تصویر تعیین شد.

۲-۸ آزمون‌های گرانروی سنجی

گرانروی محلول پلیمری نهایی با استفاده از گرانروی سنج چرخشی مدل Brookfield LV تعیین شد. اندازه‌گیری‌ها با اسپیندل (دوک) مدل SC ۴-۱۸، در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در محدوده سرعت برشی ۱۵ انجام شد.

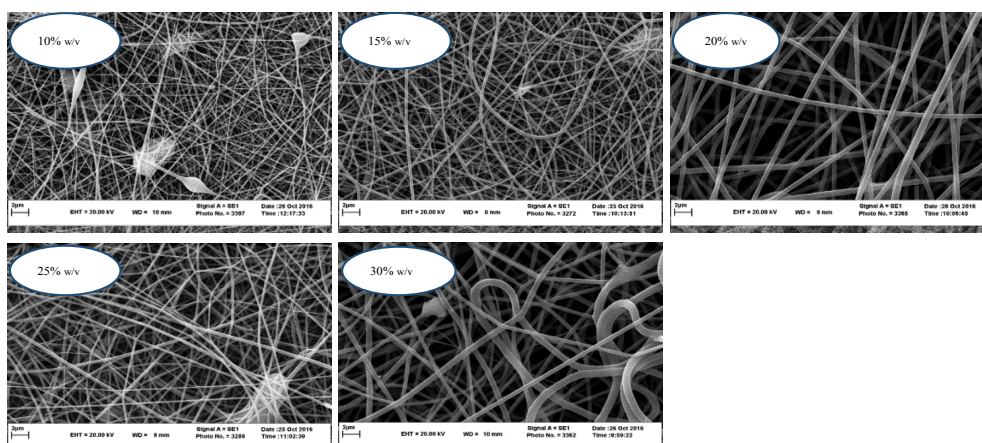
۳ نتایج و بحث

۳-۱ بررسی ریزساختار و قابلیت ریسش فیلم‌ها در غلظت‌های مختلف از TEP

همان‌طور که در بخش مواد و روش‌ها اشاره شد، ریسش الیاف با استفاده از دستگاه الکترونیسی و در بازه غلظت ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی-حجمی از PET صورت گرفت. در تمامی غلظت‌ها الیافی پیوسته مشاهده شد و حضور مکوپروپ در فرمول محلول (برای سنتز MIM) و عدم حضور آن (برای سنتز NIM) تفاوتی در

نحوه ریسش الیاف ایجاد نکرد. ساختار هر دسته از فیلم‌ها با استفاده از تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوع روبشی بررسی شد (شکل ۲). یکی از شرایط لازم برای شکل‌گیری الیاف این است که محلول الکترونیسی از پلیمری با وزن مولکولی مناسب و غلظت مطلوب تهیه شود تا گرانروی محلول برای انجام فرایند الکترونیسی کافی باشد [۲۴]. بررسی محلول‌های پلیمری آماده شده نشان داد که با افزایش تنش برشی، تغییری در گرانروی مشاهده نمی‌شود و این محلول‌ها رفتاری شبیه مایعات نیوتنی از خود نشان دادند. در تمام غلظت‌ها با افزایش نسبت PET، گرانروی افزایش یافت. در غلظت ۱۰ درصد، محلول به دست آمده گرانروی کمی داشت ($15/84 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) و در نتیجه امکان رسیدن مناسبی نداشت. تصاویر SEM نیز نشان‌دهنده همین امر بود و مهره‌های فراوانی در سطح فیلم قابل مشاهده بود. در غلظت ۳۰ درصد از PET، محلول به علت گرانروی بالا ($196/37 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) به سختی به صورت الیاف ریسیده شد و تصاویر نیز نشانگر الیاف با قطر زیاد و غیریکنواخت بود. در غلظت‌های کم، به دلیل پایین‌تر بودن گرانروی محلول، الیاف به دست آمده اغلب دارای مهره هستند. با افزایش غلظت و افزایش گرانروی درهم‌آمیختگی اجزا و زنجیره‌های تشکیل شده در محلول افزایش می‌یابد. تعداد گره‌خوردگی زنجیره‌های پلیمری یکی از عوامل مهمی است که ناحیه بین فواره پایدار و ناپایدار یا به عبارت دیگر ناحیه بین تشکیل الیاف بدون نقص و مهره‌دار را تعیین می‌کند [۹]. همچنین افزایش غلظت، غالباً با افزایش قطر الیاف همراه است که عمدتاً به دلیل مقاومت بالاتر محلول در مقابل کشش ایجاد شده در میدان الکتریکی دستگاه است [۹، ۲۴].

باتوجه به نتایج این مرحله، غلظت ۱۵ درصد وزنی-حجمی (با گرانروی $31/22 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ و میانگین قطر الیاف $0/243$ میکرومتر)، ۲۰ درصد وزنی-حجمی (با گرانروی $58/33 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ و میانگین قطر الیاف $0/293$ میکرومتر) و ۲۵ درصد وزنی-حجمی (با گرانروی $115/61 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ و میانگین قطر الیاف $0/324$ میکرومتر) از PET محلول‌هایی



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از الیاف حاصل از الکتروریسی (ولتاژ ۲۵ kV، شدت جریان ۱/۵ ml/h، فاصله سوزن تا جمع کننده ۱۵۰ mm) در غلظت های ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد وزنی-حجمی از PET

برای سنتز فیلم ها و آب نیز به عنوان محیط مناسب برای مرحله پیوند و جداسازی مکوپروپ تعیین شده و در ادامه مراحل این پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند. آووکویا و همکاران (۲۰۱۵) نیز طی تحقیقات خود تأثیر PET و غلظت آن را بر قابلیت جداسازی فیلم های قالب گیری شده بررسی کردند و غلظت ۲۲ درصد وزنی-حجمی را انتخاب و در آزمون ها مورد استفاده قرار دادند [۱۳]. گرانروی محلول پلیمری نهایی (۲۰ درصد وزنی-حجمی از PET) با استفاده از گرانروی سنج تعیین شد که معادل ۵۸/۳۳ میلی پاسکال ثانیه بود. قطر الیاف حاصل نیز سنجش شد که مقدار متوسط آن معادل ۰/۲۹۳ میکرومتر بود.

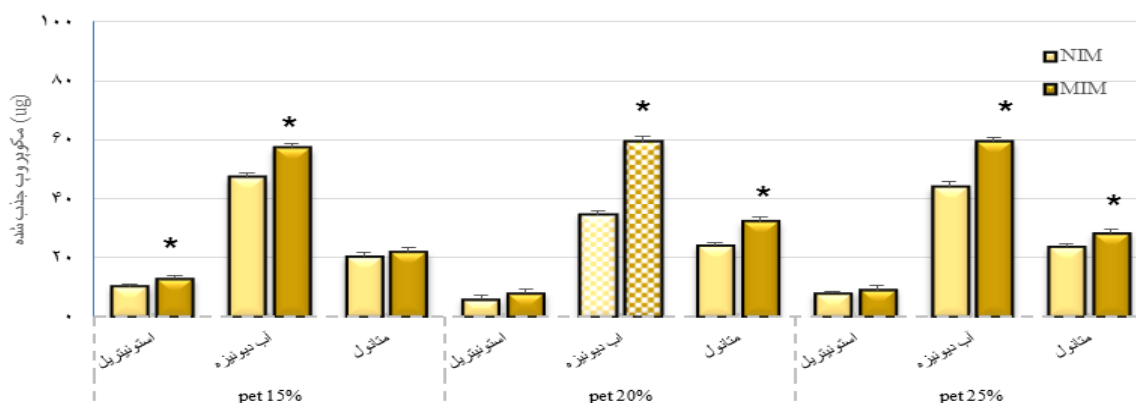
۳-۳ بررسی قابلیت جذب مکوپروپ در محیط آبی با pH های مختلف

در ادامه مراحل آزمون و به منظور بهینه سازی قدرت جداسازی فیلم ها، تأثیر pH محیط آبی بر قدرت جذب فیلم ها مورد سنجش قرار گرفت. محلول هایی با غلظت مشخص از مکوپروپ (۲۰ µg/ml) در محیط آبی با pH های مختلف تهیه شدند (بازه ۴/۵ تا ۹/۵) و فیلم های MIM و NIM در مجاورت هر کدام از این محلول ها قرار گرفتند. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش pH از مقادیر اسیدی به قلیایی، در ابتدا میزان جذب فیلم ها به تدریج افزایش یافت و در نهایت بالاترین

با ساختار مناسب تر ایجاد کردند؛ بنابراین مرحله بعدی پژوهش در این غلظت ها انجام شد.

۲-۳ بررسی قابلیت جذب مولکول قالب توسط فیلم های MIM و MIN

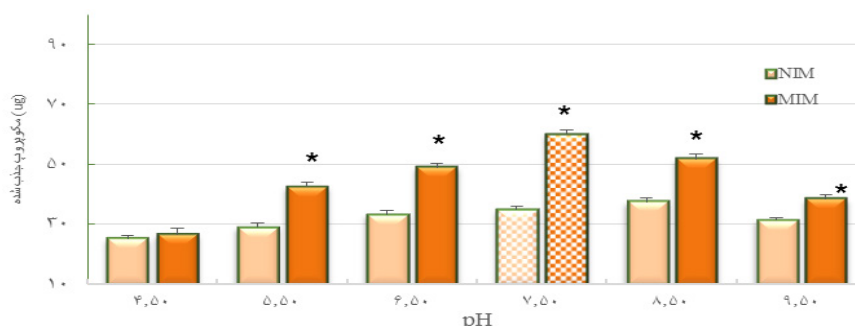
پژوهش های مختلف انجام شده با استفاده از روش قالب گیری مولکولی، همگی نشان دهنده نقش موثر حلال مورد استفاده در مرحله پیوند و نیز نسبت و غلظت ترکیبات مورد استفاده در تشکیل پلیمر است [۲۵، ۲۶]. بر این اساس، به منظور یافتن بهترین حلال و افزایش توانایی اتصال مولکول قالب به فیلم MIM سه حلال متانول، آب یون زدوده و استونیتریل آزمایش شدند. فیلم های MIM و NIM پس از سنتز تا حذف کامل مکوپروپ و خالی شدن جایگاه های اتصال شست و شو، تحت خلأ خشک شدند و سپس، قدرت جداسازی آن ها با آزمایش جذب سطحی اندازه گیری شد. برای سنتز فیلم ها، سه غلظت ۱۵٪، ۲۰٪ و ۲۵٪ از PET مورد استفاده و بررسی قرار گرفت. همان گونه که در شکل ۳ قابل مشاهده است، در تمامی غلظت ها فیلم قالب گیری شده و فیلم شاهد در محیط آبی بیشترین قدرت جذب را داشتند و فیلم سنتز شده در حضور ۲۰٪ درصد وزنی-حجمی از PET بهترین عملکرد را نشان داد. با توجه به نتایج فوق، محلول با غلظت ۲۰ درصد وزنی-حجمی از PET به عنوان محلول بهینه



شکل ۳ تأثیر غلظت PET و نوع حلال بر میزان جذب فیلم های MIM و NIM. علامت * نشان دهنده معنی داری سطوح بین فیلم MIM با فیلم شاهد متناظر با آن است. ($p < 0.05$)

میزان جداسازی در pH 7/5 صورت گرفت (شکل ۴). بعد از این مرحله با ادامه روند افزایش pH و قلبایی تر شدن محیط، قدرت جذب کاهش پیدا کرد تا در pH 9/5 جذب توسط فیلم MIM به حدود ۳۸ درصد رسید. تغییراتی که در جذب فیلم ها در pH های مختلف روی می دهد را می توان عمدتاً به یونیزه شدن گروه های COOH در محیط آبی، مربوط دانست. اسیدی شدن محیط موجب می شود مکوپروپ و متاکریلیک اسید که به ترتیب معادل pK_a ۳/۷۸ و ۴/۶۵ دارند، در محیط به فرم یونیزه نشده حضور داشته باشند [۲۷]. زمانی که pH محیط افزایش می یابد، به تدریج با یونیزه شدن گروه های کربوکسیل و باردار شدن ترکیبات [۲۸] نفوذ

فیلم ها به تدریج افزایش یافت و در نهایت بالاترین میزان جداسازی در pH 7/5 صورت گرفت (شکل ۴). بعد از این مرحله با ادامه روند افزایش pH و قلبایی تر شدن محیط، قدرت جذب کاهش پیدا کرد تا در pH 9/5 جذب توسط فیلم MIM به حدود ۳۸ درصد رسید. تغییراتی که در جذب فیلم ها در pH های مختلف روی می دهد را می توان عمدتاً به یونیزه شدن گروه های COOH در محیط آبی، مربوط دانست. اسیدی شدن محیط موجب می شود مکوپروپ و متاکریلیک اسید که به ترتیب معادل pK_a ۳/۷۸ و ۴/۶۵ دارند، در محیط به فرم یونیزه نشده حضور داشته باشند [۲۷]. زمانی که pH محیط افزایش می یابد، به تدریج با یونیزه شدن



شکل ۴ تأثیر pH محیط بر میزان جداسازی مولکول قالب. علامت * نشان دهنده معنی داری سطوح بین فیلم MIM با فیلم شاهد متناظر با آن است. ($p < 0.05$)

بین مولکول قالب و مونومر متاکریلیک اسید به ترتیب برای سنتز فیلم های MIM1، MIM2، MIM3، MIM4 و MIM1 مورد بررسی قرار گرفتند. در تمام نسبت ها فیلم های قالب گیری شده در مقایسه با فیلم شاهد، مکوپروپ را به صورت معنی داری ($p < 0/05$) بیشتر جذب کردند که این نشانگر موفق بودن فرایند قالب گیری و وجود جایگاه های جذب روی فیلم های قالب گیری شده است (شکل ۵). تغییر نسبت مونومر و مولکول قالب تأثیر چندانی در قدرت جذب فیلم های NIM نداشت. در پیوندهای غیرکووالان، وجود تعداد بیشتر مونومر در اطراف مولکول قالب، شانس اتصال بین مولکول قالب و مونومر را افزایش می دهد و آرایش بهتری اطراف این مولکول صورت می گیرد [۳۰]. در صورت بالا بودن تعداد مونومرها احتمال اتصالات غیراختصاصی و نیز تداخلات فضایی می تواند قدرت جذب اختصاصی را کاهش دهد. همچنین عامل ایمپرینت (IF) برای هر فیلم MIM و فیلم NIM متناظر با آن محاسبه شد. با توجه به مقادیر به دست آمده، بهترین نسبت با بیشترین عامل ایمپرینت نسبت ۱ به ۴ (فیلم MIM3) بود (جدول ۱) که به عنوان نسبت بهینه انتخاب و برای ادامه آزمون ها از این فیلم استفاده شد.

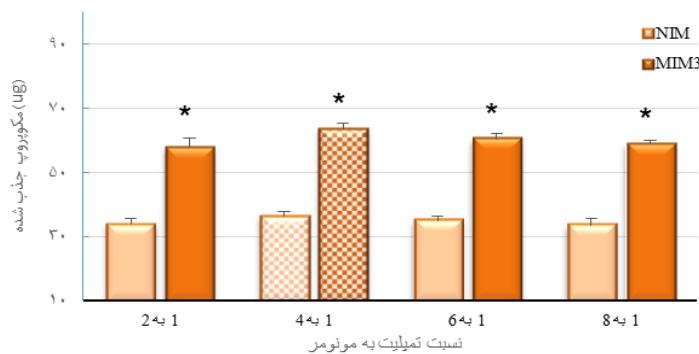
۳-۵ بررسی قابلیت فیلم های قالب گیری شده در جداسازی سایر آفت کش ها

وجود قابلیت جذب اختصاصی سایر آفت کش های

آب به نواحی اتصال بیشتر می شود و بنابراین سطح دسترسی به این نواحی افزایش می یابد. در نتیجه میزان جذبی که فیلم انجام می دهد نیز روند صعودی دارد. در ادامه، با افزایش pH و قلیایی تر شدن محیط، تمایل مکوپروپ به محیط آبی از حد مورد نظر بیشتر می شود تا جایی که بر پیوندهای هیدروژنی که عامل اتصال مکوپروپ به جایگاه های جذب می باشد غلبه کرده و کاهش قدرت جذب نهایی فیلم را موجب می شود. در این رابطه، عامل ایمپرینت (IF) نیز محاسبه شد که با نتایج به دست آمده مطابقت داشت و در این محیط IF به دست آمده، بالاترین مقدار و معادل ۲/۸۳ بود. با توجه به نتایج آزمون های فوق، محیط آبی با ۷/۵ pH به عنوان محیط مناسب برای اتصال و ادامه مراحل پژوهش تعیین شد.

۳-۴ بررسی نسبت بین مولکول قالب و مونومر متاکریلیک اسید بر میزان جذب مکوپروپ

در این پژوهش از اتصالات غیرکووالان در جایگاه های جذب استفاده شد. برای بهینه سازی نسبت مولکول قالب (T) به مونومر عاملی (M) در محلول، نسبت های مختلف بین مکوپروپ و مونومر متاکریلیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی، انتخاب نسبت های مولی T/M کمتر از ۱ باعث افزایش احتمال وقوع اتصالات غیرکووالان می شود [۲۹]. در این مطالعه نسبت های مولی ۱ به ۲، ۱ به ۴، ۱ به ۶ و ۱ به ۸



شکل ۵ تأثیر نسبت مونومر/مولکول قالب بر میزان جذب فیلم های MIM و NIM. علامت * نشان دهنده معنی داری سطوح بین فیلم MIM با فیلم NIM متناظر با آن است. ($p < 0/05$)

جدول ۱ میزان IF (فاکتور قالب گیری) برای فیلم های با نسبت های مختلف از MCPP و MAA

نسبت MCPP به MAA	۱:۲	۱:۴	۱:۶	۱:۸
IF	۲/۸۲	۳/۱۱	۲/۸۴	۲/۶۷

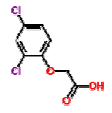
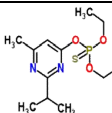
۳-۶ قابلیت فیلم MIM در جداسازی آلاینده مکوپروپ از آب

قابلیت فیلم های سنتز شده (MIM3 و NIM) در جداسازی مکوپروپ از دو نمونه آب هم مورد سنجش قرار گرفت. نمونه آب معدنی که از سطح شهر خریداری شد و نمونه آب چاه که از پارک علم و فناوری خراسان رضوی استحصال شد. pH اندازه گیری شده برای آب معدنی در حدود ۷/۸۰ و برای آب چاه حدود ۷/۳۴ بود که هر دو pH در بازه بهینه به دست آمده برای محلول پیوند قرار می گرفتند. در ابتدا، با استفاده از HPLC میزان آلاینده مکوپروپ در نمونه های آب تعیین شد. در هیچکدام از نمونه های آب، مکوپروپ شناسایی نشد. سپس نمونه های آب با ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از این آفت کش آلوده شدند و قدرت جذب مکوپروپ توسط فیلم ها در این محیط ارزیابی شد. مطابق شکل ۶، میزان مکوپروپ جدا شده توسط فیلم قالب گیری شده در

گروه کلروفنوکسی توسط فیلم MIM، از دیگر اهداف این پژوهش بود. آفت کش های گروه کلروفنوکسی اسید از جمله آفت کش های پرمصرف در سراسر جهان شناخته می شوند [۳۱]. بر این اساس فیلم ها از نظر قدرت جداسازی آفت کش کلره توفوردی، که ساختاری مشابه با مولکول مکوپروپ دارد، مورد آزمون قرار گرفتند. برای بررسی عملکرد اختصاصی فیلم های MIM، جداسازی آفت کش دیازینون نیز توسط آن ها آزمایش شد. این ترکیب آفت کشی از نوع فسفره بوده و ساختار و خواص شیمیایی آن با مکوپروپ و آفت کش های گروه کلروفنوکسی اسید متفاوت است. روش کار مشابه حالت های قبل بود. محلول هایی حاوی ترکیب آلاینده در آب یون زدوده (pH ۷/۵) تهیه شد ($20 \mu\text{g mL}^{-1}$) و فیلم ها در مجاورت این محلول ها قرار گرفتند و سپس میزان آلاینده جذب شده سنجش شد.

همان گونه که در جدول ۲ قابل مشاهده است، فیلم MIM3، آفت کش توفوردی را با فاکتور اتصال حدود ۲/۶۱ جداسازی کرد. ($BF = K_{MIP} / K_{NIP}$) فاکتور اتصال) علت این قابلیت جداسازی، عمدتاً شباهت ساختاری ترکیبات خانواده کلروفنوکسی است؛ به نحوی که جایگاه های قدرت مناسبی برای اتصال به نمونه های این خانواده دارند. نتایج نشان داد که فیلم های MIM نهایی را می توان در جداسازی سایر ترکیبات خانواده کلروفنوکسی نیز به کار گرفت. فیلم ها قابلیت جداسازی مناسبی برای آفت کش دیازینون نداشتند. ساختار شیمیایی آفت کش های گروه فسفره (از جمله دیازینون) با آفت کش های گروه کلروفنوکسی اسید کاملاً متفاوت است [۳۲] و بدین ترتیب با عملکرد اختصاصی جایگاه های جذب، احتمال اتصال ترکیبات متفاوت کاهش می یابد.

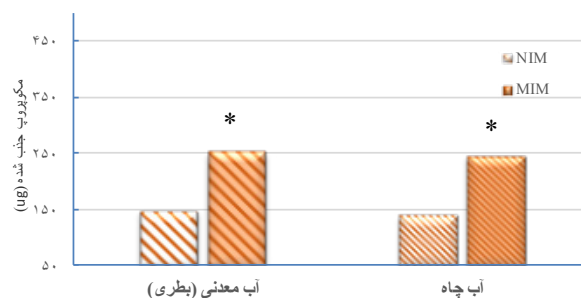
جدول ۲ میزان فاکتور اتصال ($BF = K_{MIM} / K_{NIM}$) برای آفت کش هایی با ساختاری مشابه (توفوردی) و متفاوت (دیازینون) با مکوپروپ

فاکتور اتصال	آفت کش
۲/۶۱	توفوردی 
۱/۱۲	دیازینون 

محیط، تغییر چندانی در جذب فیلم‌ها مشاهده نمی‌شود.

۴ نتیجه گیری

امروزه انواع ترکیبات پلیمری قالب‌گیری شده به عنوان جاذب‌هایی گزینش‌کننده و انتخابگر در فرایندهای تجزیه‌ای، تشخیصی و در سامانه‌های نوین دارورسانی مطرح شده‌اند و گزینه مناسبی برای بکارگیری در انواع حسگرها محسوب می‌شوند. استفاده از روش الکتروریسی به عنوان روشی سریع، ساده و پیوسته در کنار روش قالب‌گیری مولکولی منجر به تولید انواعی از فیلم شد که دارای نواحی پیوند اختصاصی برای جذب آفت‌کش‌های گروه کلروفنوکیسی بود. نسبت مولکول قالب به مونومر در محلول پلیمری ۱ به ۴ با ۲۰ درصد وزنی حجمی از PET تعیین شد. آماده‌سازی جاذب‌ها به چنین روشی، لزوم تماس مستقیم با ترکیبات خطرناکتر این خانواده از جمله توفوردی را به میزان زیادی کاهش می‌دهد. از دیگر دستاوردهای این پژوهش قابلیت استفاده از فیلم‌های سنتزی در حذف آلاینده از محیط آبی بود. روش ذکر شده در این پژوهش با وجود سهولت و قابلیت‌های منحصر به فرد، همچنان نیازمند بهینه‌سازی و تحقیقات بیشتر است تا زمینه گسترش، تجاری‌سازی و استفاده در صنایع مختلف در این خصوص فراهم شود.



شکل ۶ عملکرد فیلم‌های MIM3 و NIM در جذب مولکول قالب در نمونه‌های آب (آب معدنی و آب چاه). علامت * نشان‌دهنده معنی‌داری سطوح بین فیلم MIM با فیلم NIM متناظر با آن است. ($p < 0.05$)

نمونه آب معدنی و آب چاه به ترتیب ۵۱٪ و ۴۹٪ بود در حالیکه فیلم‌های شاهد به ترتیب ۲۹/۵٪ و ۲۸/۱٪ از مکوپروپ را جذب کردند. این نتایج نشان داد در هر دو نمونه، فیلم MIM3 به طور معنی‌داری ($p < 0.05$) نسبت به فیلم NIM مکوپروپ را بیشتر جداسازی می‌کند و این امر نشانگر کارایی فیلم قالب‌گیری شده در جداسازی مولکول قالب از محیط آبی طبیعی است. در صورت بالا بودن غلظت مولکول قالب در محیط، تمامی نواحی اتصال توسط این ترکیب اشغال می‌شوند [۲۶] و در این حالت با افزایش غلظت و یا وجود نمونه اضافی در

مراجع

- 1- Abdollahi E., Abdouss M., and Mohammadi A., Synthesis of a nano molecularly imprinted polymeric sorbent for solid phase extraction and determination of phenytoin in plasma, urine, and wastewater by HPLC. *RSC Adv.* 6(45): p. 39095-39105, 2016.
- 2- Chen Y., Feng, T., Li, G., Hu, Y. Molecularly imprinted polymer as a novel solid-phase microextraction coating for the selective enrichment of trace imidazolones in rice, peanut, and soil. *J. Sep. Sci.* 38(2): p. 301-8, 2015.
- 3- Vasapollo G., Sole, R.D., Mergola, L., Lazzoi, M.R., Scardino, A., Scorrano, S., Mele, G. Molecularly imprinted polymers: present and future prospective. *Int. J. Mol. Sci.* 12(9): p. 5908-5945, 2011.
- 4- Wang X., Tang, Q., Wang, Q., Qiao, X. Study of a molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography for simultaneous determination of trace trichlorofon and monocrotophos residues in vegetables. *J. Sci. Food Agr.* 94(7): p. 1409-1415, 2014.
- 5- Deng Q. and Wang S., Molecularly imprinted polymers (MIPs)—an emerging technique for chemical hazard determination. *Food Chem. Hazard Detect: Dev. Appl. New Technol.* p. 137-171, 2014.
- 6- Mohajeri S.A., Karimi, G., Aghamohammadian, J., Khansari, M.R. Clozapine recognition via molecularly imprinted polymers; bulk polymerization versus precipitation method. *J. Appl. Polym. Sci.* 121(6): p. 3590-3595, 2011.
- 7- Qian K., Qian, K., Fang, G., He, J., Pan, M., Wang, S. Preparation and application of a molecularly imprinted polymer for the determination of trace metolcarb in food matrices by high performance liquid chromatography. *J. Sep. Sci.* 33(14): p. 2079-2085, 2010.
- 8- Zheng C., Huang Y.-P., and Liu Z.-S., Synthesis and theoretical study of molecularly imprinted monoliths for HPLC. *Anal. Bioanal. Chem.* 405(7): p. 2147-2161, 2013.
- 9- Ramakrishna S., An introduction to electrospinning and nanofibers. 2005: World Scientific.
- 10- Piperno S., Tse, S.B., Bernadette., Haupt, K., Gheber, L. et al., Immobilization of molecularly imprinted polymer nanoparticles in electrospun poly (vinyl alcohol) nanofibers. *Langmuir.* 27(5): p. 1547-1550, 2011.
- 11- Chronakis I.S., Milosevic, B., Frenot, A., Ye, L. Generation of molecular recognition sites in electrospun polymer nanofibers via molecular imprinting. *Macromol.* 39(1): p. 357-361, 2006.
- 12 - Li L., Liu, H., Lei, X., Zhai, Y., Electrospun nanofiber membranes containing molecularly imprinted polymer (MIP) for rhodamine B (RhB). *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2(02): p. 266, 2012.
- 13- Awokoya K.N., Tshentu Z., and Torto N., Fabrication and evaluation of multiple template cross-linked molecularly imprinted electro spun nanofibers for selective extraction of nickel and vanadyl tetraphenylporphyrin from organic media. *African J. Pure Appl. Chem.* 9(12): p. 223-239, 2015.
- 14- Charlton A.J., Stuckey V., and Sykes M.D., Determination of the phenoxyacid herbicides MCPA, mecoprop and 2, 4-D in kidney tissue using liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 82(6): p. 711-715, 2009.
- 15- Zhang H., Song, T., Zong, F., Chen, T. Pan, C. Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymers for phenoxyacetic acids. *Inter. J. Mol. Sci.*

- 9(1): p. 98-106, 2008.
- 16- Barnekow, D., Barnekow, D.E., Hamburg, A.W., Puvanesarajah, V., Guo, M., Metabolism of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in laying hens and lactating goats. *J. Agr. Food Chem.* 49(1): p. 156-163, 2001.
- 17- Benfeito S., Silva, T., Garrido, J. Andrade, P.B. Sotomayor, M.J. Borges, F., Garrido, E. Effects of Chlorophenoxy Herbicides and Their Main Transformation Products on DNA Damage and Acetylcholinesterase Activity. *BioMed. Res. Int.* p. 709036, 2014.
- 18- Do-Thanh C.L., Vargas, J.J., Thomas, J.W., Armel, G.R., Best, M.D. Design, Synthesis, and Evaluation of Novel Auxin Mimic Herbicides. *J. Agric. Food Chem.* 64(18): p. 3533-7, 2016.
- 19- Nadin P., The Use of Plant Protection Products in the European Union Data 1992–2003. European Commission: Luxembourg, France. 2007.
- 20- Roberts J.R. and Reigart J.R., Recognition and management of pesticide poisonings. 2013.
- 21- Liu J.-F., Toräng, L., Mayer, P., Jönsson, J.A. Passive extraction and clean-up of phenoxy acid herbicides in samples from a groundwater plume using hollow fiber supported liquid membranes. *J. Chromatogr. A.* 1160(1): p. 56-63, 2007.
- 22- Song X., Xu, S., Chen, L., Wei, Y., Xiong, H. Recent advances in molecularly imprinted polymers in food analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 131(16): p. n/a-n/a, 2014.
- 23- Davoodi D., Hassanzadeh-Khayyat, M., Rezaei, M.A., Mohajeri, S.A. Preparation, evaluation and application of diazinon imprinted polymers as the sorbent in molecularly imprinted solid-phase extraction and liquid chromatography analysis in cucumber and aqueous samples. *Food Chem.* 158: p. 421-8, 2014.
- 24- Li Y., Lim L.-T., and J. Kakuda Y., Electrospun Zein Fibers as Carriers to Stabilize (–) Epigallocatechin Gallate. *J. Food Sci.* Vol. 74. C233-40, 2009.
- 25- Bitar M., Roudaut, G., Maalouly, J., Brandès, S., Gougeon, R.D. Cayot, P., Bou-Maroun, E. Water sorption isotherms of molecularly imprinted polymers. Relation between water binding and iprodione binding capacity. *React. Funct. Polym.* 114(Supplement C): p. 1-7, 2017.
- 26- Song X., Wang J., and Zhu J., Effect of porogenic solvent on selective performance of molecularly imprinted polymer for quercetin. *Mat. Res.* 12(3): p. 299-304, 2009.
- 27- Swarnkar A., Keshav A., and Soni A.B., Separation of methacrylic acid from aqueous phase using quaternary amine. *J. Heat Mass Trans. Res. (JHMTR)*. 2016.
- 28- Yu Q., Deng S., and Yu G., Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents. *Water Res.* 42(12): p. 3089-3097, 2008.
- 29- Roland R.M. and Bhawani S.A., Synthesis and Characterization of Molecular Imprinting Polymer Microspheres of Piperine: Extraction of Piperine from Spiked Urine. *J. Anal. Method Chem.* p. 5671507, 2016.
- 30- Wu X. and Shimizu K.D., Molecular imprinting for sensor applications.. in: *Molecular Recognition and Polymers: Control of Polymer Structure and Self-Assembly.* ed: Vincent, R and Sankaran, T. Wiley publication. p. 395-429, 2008.
- 31- Mei X.-Y., Hong Y.-Q., and Chen G.-H., Review on Analysis Methodology of Phenoxy Acid Herbicide Residues. *Food Anal. Meth.* 9(6): p. 1532-1561, 2015.
- 32- Razavi B.M., Hosseinzadeh, H., Movassaghi, A.R., Imenshahidi, M., Abnous, K. Protective effect of crocin on diazinon induced cardiotoxicity in rats in subchronic exposure. *Chem. Biol. Interact.* 203(3): p. 547-55, 2013.

