

## Synthesis and adsorption isotherm study of molecularly imprinted polymer based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au nanoparticles for determination of Aflatoxin B1 in food sample

Maryam Pezeshkpur, Fariba Tadayon,\* Mahmoudreza Sohrabi

Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

**Introduction:** Mycotoxins are a major class of natural contaminants that humans are typically exposed to throughout their life. This chemically diverse group of toxic secondary metabolites are produced by filamentous fungi and frequently occur in our diet. Aflatoxin B1 is one of the most toxic and dangerous mycotoxins, posing serious health risks. Aflatoxin B1 is like parasitic on foodstuff and breed under the suitable conditions, which can reduce the quality of agricultural products, resulting in the huge economic loss. Therefore, its identification in foodstuffs is critical. High Performance Liquid Chromatography, Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, fluorescence and colorimetry are conventional methods for quantification of mycotoxins. However, Chromatography and immunoaffinity methods are sensitive and selective but they have disadvantages such as high cost, time consuming procedures and low stability of antibodies. Therefore, this study aims to synthesize an efficient and low-cost sorbent for selective adsorption of Aflatoxin B1 in food.

**Material and Methods:** In this research, a molecularly imprinted polymer (MIP) based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au nanocomposite was synthesized and used for the detection of Aflatoxin B1 in food sample. The synthesis of the polymer was carried out using the non-covalent imprinting method. Aflatoxin B1 standard sample, methacrylic acid, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), azobisisobutyronitrile (AIBN) were added to porogenic solvents as the template molecule, functional monomer, cross-linker and initiator, respectively. The mixture was stirred at 60°C under the nitrogen atmosphere. The powder was subjected to washing with the mixture of solvent (methanol - acetic acid) to remove template molecule. Characterization of the synthesized Magnetic molecularly imprinted polymer (MMIP) was assessed by scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), and magnetic properties was evaluated by vibrating sample magnetometry (VSM).

**Results and Discussion:** The morphology images of the synthesized MMIP confirmed the formation of perfectly structured magnetic sorbent for Aflatoxin B1 adsorption. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were estimated to be  $6.120 \times 10^{-3}$  and  $1.860 \times 10^{-2}$  mg/L, respectively. Adsorption capacity of Aflatoxin B1 on MMIP and MNIP were obtained 8.975 mg/g and 4.200 mg/g, respectively. The magnetic molecularly imprinted polymer showed a higher affinity for Aflatoxin B1 compared to the non-imprinted

---

\* Corresponding Author Email Address: f\_tadayon@iau-tnb.ac.ir

magnetic polymer, confirming the successful imprinting process, according to the results. The evaluation of Langmuir and Freundlich isotherm models indicated that the Langmuir isotherm with a coefficient of determination ( $r^2$ ) value of 0.999 was as the best fitting model to describe the adsorption process. The proposed method showed satisfactory recovery in range of 94.062%-97.213% for determination of Aflatoxin B1 in food sample. Also, relative standard deviation was calculated lower than 3.721%.

**Conclusions:**  $Fe_3O_4$ -Au@MIP could be used as an effective adsorbent for the separation and detection of Aflatoxin B1 in food samples. The use of UV-Vis spectrophotometer for quantification of Aflatoxin provides a quick, cost-effective and simple technique which could be a proper alternative to time consuming, high cost and complicated methods. The high binding capacity and ease of use make it a suitable candidate for routine analysis of food safety. Disuse of organic solvents on a large scale is another advantage that cannot be ignored in this project which makes this method environmentally friendly and practical.

**Keywords:** Mycotoxin, Polymerization, Sorbent, UV-Vis spectrophotometer

## سنتز و بررسی ایزوترم جذب پلیمر قالب مولکولی بر پایه نانوذرات آهن و طلا جهت

### تعیین آفلاتوکسین B1 در مواد غذایی

مریم پزشکیپور، فریبا تدین\*، محمودرضا سهرابی

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

سابقه و هدف: میکوتوکسین‌ها طبقه بزرگ آلاینده‌های طبیعی می‌باشند که انسان‌ها در تمام طول عمر خود در معرض آن‌ها هستند. این گروه متنوع شیمیایی، از متابولیت‌های ثانویه سمی بوسیله قارچ رشته‌ای تولید می‌شوند و غالباً در رژیم غذایی یافت می‌شوند. آفلاتوکسین B1 در گروه سمی‌ترین و رایج‌ترین نوع میکوتوکسین‌ها طبقه بندی شده است که مخاطرات جدی در سلامت انسان‌ها ایجاد می‌کند. آفلاتوکسین B1، مثل انگل تحت شرایط مناسب بر روی محصولات کشاورزی پرورش می‌یابد که می‌تواند باعث کاهش کیفیت محصولات کشاورزی شود و این منجر به افت اقتصادی عظیمی می‌شود. بنابراین شناسایی آن در مواد غذایی ضروری است. کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و کروماتوگرافی مایع کوپل شده با اسپکترومتری جرمی، فلورسانس و رنگ سنجی به عنوان روش‌های متداول برای آنالیز کمی میکوتوکسین‌ها می‌باشند. هرچند روش‌های کروماتوگرافی و ایمنی‌سنجی حساس و گزینشگر هستند اما معایبی همچون هزینه بالا، پروسه‌های زمان‌بر و پایداری ضعیف آنتی‌بادی‌ها را دارا می‌باشند. بنابراین هدف این پژوهش، سنتز یک جاذب کارآمد و مقرون به صرفه جهت جذب گزینشی آفلاتوکسین B1 از مواد غذایی است.

**مواد و روش‌ها:** در این پژوهش، پلیمر قالب مولکولی به همراه نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4-Au$  به عنوان جاذب جهت تعیین مقدار آفلاتوکسین B1 در مواد غذایی با روش قالب‌گیری غیر کووالانسی سنتز گردید. نمونه استاندارد آفلاتوکسین B1، متاکریلیک اسید، اتیلن گلایکول دی مت اکریلات و آزوبیس ایزو بوتیرونیتریل به ترتیب به عنوان مولکول قالب، مونومر عاملی، اتصال دهنده عرضی و آغازگر به حلال پلیمریزاسیون افزوده گردید. مخلوط در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر نیتروژن همزده شد. پودر جمع‌آوری شده در یک مخلوط حلال (متانول- استیک اسید) به جهت جدا کردن قالب شسته شد. مشخصه‌یابی پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی  $(Fe_3O_4-Au@MIP)$  سنتز شده، با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی

\* Corresponding Author Email Address: f\_tadayon@iautnb.ac.ir

فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) ارزیابی و خاصیت مغناطیسی آن با مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بررسی شد. اندازه گیری کمی آفلاتوکسین با استفاده از اسپکتروفوتومتری مرئی فرابنفش صورت پذیرفت.

**نتایج و بحث:** تصاویر مربوط به مورفولوژی پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی سنتز شده، تشکیل جاذب مغناطیسی با ساختار ایده آل جهت جذب آفلاتوکسین B<sub>1</sub> را تایید می کند. حد تشخیص و حد تعیین کمی به ترتیب  $6/120 \times 10^{-3}$  و  $1/860 \times 10^{-2}$  میلی گرم بر لیتر بدست آمد. ظرفیت جذب آنالیت بر روی جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی پلیمر قالب مولکولی منقوش و غیرمنقوش به ترتیب ۸/۹۷۵ و ۴/۲۰۰ میلی گرم بر گرم بدست آمد. با توجه به نتایج، پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی منقوش در مقایسه با پلیمر مغناطیسی غیر منقوش تمایل بالاتری را نسبت به آفلاتوکسین B<sub>1</sub> نشان داد، که پروسه قالب گیری موفق را اثبات می کند. ارزیابی مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ نشان داد که مدل لانگمویر با ضریب تعیین برابر با ۰/۹۹۹ به عنوان بهترین مدل برای توصیف فرآیند جذب بود. روش پیشنهادی در تعیین آفلاتوکسین B<sub>1</sub> در نمونه مواد غذایی درصد بازیابی رضایت بخشی در محدوده ۹۴/۰۶۲٪ تا ۹۷/۲۱۳٪ ارائه کرد. همچنین انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۳/۷۲۱٪ محاسبه گردید.

**نتیجه گیری:** از Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au@MIP به عنوان یک جاذب کارآمد در جداسازی و تعیین آفلاتوکسین B<sub>1</sub> در نمونه های مواد غذایی، می توان بهره جست. استفاده از اسپکتروفوتومتر مرئی فرابنفش برای تعیین مقدار سم آفلاتوکسین، تکنیکی سریع، ارزان و آسان فراهم می کند که می تواند جایگزین مناسبی برای روش های زمانبر، پرهزینه و پیچیده باشد. ظرفیت اتصال بالا و سهولت در استفاده، این روش را به کاندیدای مناسبی جهت آنالیز روتین در امنیت غذایی تبدیل می کند. عدم استفاده از حلال های آلی در مقیاس بالا مزیت دیگری است که در این پروژه قابل اغماض نیست، که این روش را دوستدار محیط زیست و کاربردی می کند.

**واژه های کلیدی:** جاذب ، میکوتوکسین، اسپکتروفوتومتر مرئی فرابنفش، پلیمریزاسیون

## مقدمه

مایکوتوکسین ها (آفلاتوکسین ها، اکراتوکسین ها، دئوکسی نیوالنول و غیره) متابولیت های ثانویه ای هستند که بوسیله کپک ها و قارچ ها در حین رشدشان تولید می شوند (Sarkanj *et al.*, 2018). آفلاتوکسین ها متابولیت های ثانویه اسپرژیلوس فلاووس و اسپرژیلوس پارازیتیکوس هستند و از وقتی که شناخته شده اند نگرانی های زیادی را به خود جلب کرده اند. آفلاتوکسین های M<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> معمول ترین آفلاتوکسین ها بوده و آفلاتوکسین B<sub>1</sub> (AFB<sub>1</sub>) به عنوان سمی ترین و سرطان زاترین آنها شناخته شده است (Chen *et al.*, 2018). در سطح جهانی، آنالیز باقیمانده مایکوتوکسین در غذا در مبحث ایمنی غذا و

تجارت جهانی توجه زیادی جلب کرده است. تعداد بالای مایکوتوکسین‌های موجود در نمونه‌های غذا که بیش از ۴۰۰ نوع هستند به استفاده از ابزارهای کارآمد جهت شناسایی نیاز دارند. به دلیل اینکه نمونه استانداردها برخی از آنها در دسترس نیستند، نمی‌توانند به آسانی با روش‌های تجزیه‌ای مورد هدف قرار بگیرند (Righetti *et al.*, 2018).

پلیمرهای قالب مولکولی\* (MIPs) به عنوان یک فناوری نوآورانه و پیشرفته در زمینه شناسایی مایکوتوکسین‌ها مطرح شده‌اند.

MIPs با دارا بودن ساختارهای منحصر به فرد و قابلیت ایجاد تعاملات اختصاصی با مولکول‌های هدف، امکان شناسایی دقیق و حساس مایکوتوکسین‌ها را فراهم می‌آورند. این پلیمرها با استفاده از تکنیک‌های خاصی ساخته می‌شوند که در آنها مولکول‌های هدف به عنوان قالب‌هایی در فرایند پلیمریزاسیون به کار گرفته می‌شوند. پس از اتمام فرایند پلیمریزاسیون و حذف مولکول‌های قالب، حفره‌ها یا سایت‌های اتصال اختصاصی در ساختار پلیمر باقی می‌مانند که دقیقاً متناسب با شکل و اندازه مولکول هدف هستند. این ویژگی منحصر به فرد MIPها آنها را به ابزاری ایده‌آل برای شناسایی و جداسازی آفلاتوکسین B1 و سایر آلاینده‌ها تبدیل می‌کند. علاوه بر توانایی بالای MIPها در شناسایی اختصاصی مولکول‌های هدف، این پلیمرها مزایای دیگری نیز دارند. از جمله این مزایا می‌توان به دوام و پایداری شیمیایی بالا، هزینه تولید نسبتاً پایین، و قابلیت استفاده مجدد اشاره کرد (Sergeyeva *et al.*, 2019). از پلیمر قالب مولکولی در شناسایی آفلاتوکسین‌ها در مواد غذایی و غذای دام

استفاده شده است (Wei *et al.*, 2015).

ترکیب MIPs و نانوذرات مغناطیسی منجر به تولید MMIPs<sup>†</sup> می‌شود که مزایای قابل توجهی در آماده‌سازی نمونه واقعی دارند (Ansell and Mosbach, 1998). از MMIPs در مواردی مانند شناسایی و استخراج آنتی‌بیوتیک‌ها (Chen and Li, 2013; Lin *et al.*, 2013) شناسایی و حذف مواد از آب و محلول‌های آبی (Chen *et al.*, 2010; Pan *et al.*, 2013)، استخراج مواد شیمیایی دارویی و مواد موجود در داروهای گیاهی (Chen, F *et al.*, 2013, a)، استخراج و شناسایی ترکیبات از ادرار (Jing, *et al.*, 2011)، استخراج و شناسایی هورمون‌ها (Zhang *et al.*, 2011)، استخراج و شناسایی برخی ترکیبات شیمیایی (Chen, F *et al.*, 2013, b)، شناسایی رنگ (Piao and Chen, 2012)، دارو رسانی هدفمند (Rahimi *et al.*, 2021)، شناسایی ویتامین‌ها (Smiley *et al.*, 2022) و غیره می‌توان اشاره کرد.

\* Molecularly Imprinted Polymers

† Magnetic Molecularly Imprinted Polymers

در مطالعه حاضر پلیمر قالب مولکولی بر پایه نانوذرات آهن و طلا به عنوان یک جاذب کارآمد جهت جذب اختصاصی آفلاتوکسین B<sub>1</sub> تهیه و مورد شناسایی قرار گرفت. فلزات گرانبها می‌توانند به روش‌های مختلف بر روی نانوذرات مغناطیسی قرار بگیرند و در نتیجه، آن‌ها را از اکسایش محافظت کنند. در ضمن پوشش نانوذرات اکسید آهن با طلا منجر به پایداری این ترکیب در شرایط محیطی خنثی و اسیدی می‌شود. خصوصیات جاذب تهیه شده با استفاده از TEM، FESEM و FTIR مشخص شدند. کارایی پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی در زمینه جذب آفلاتوکسین B<sub>1</sub> از محلول‌های آبی مواد غذایی، مورد ارزیابی قرار گرفت. اندازه‌گیری کمی آفلاتوکسین B<sub>1</sub> با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis صورت گرفت. جهت بررسی تأثیر زمان تماس بر مکانیسم‌های امکان پذیر در طول فرآیند جذب، سینتیک جذب مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین ایزوترم جذب داده‌ها توسط مدل‌های ایزوترم جذب بررسی گردیدند. در این مطالعه، با به کارگیری تکنیک اسپکترومتری UV-Vis به عنوان متد اندازه‌گیری و در زمان و هزینه نسبت به مطالعات قبلی صرفه‌جویی چشمگیری صورت گرفته که قابل اغماض نمی‌باشد. همچنین در این پژوهش ظرفیت جذب جاذب افزایش یافت. مزیت قابل توجه دیگر مصرف حداقل حلال در این پژوهش است.

## مواد و روش‌ها

### روش‌های آزمایشگاهی

### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

آهن (II) کلرید چهار آبه، آهن (III) کلرید شش آبه، سدیم سیترات، هیدروژن تترا کلروآورات، تترا متیل آمونیوم هیدروکسید، استاندارد آفلاتوکسین B<sub>1</sub>، متاکریلیک اسید (MAA) به عنوان مونومر عاملی، آغازگر A و آزوبیس بوتیرونیتریل (AIBN)، اتصال دهنده عرضی اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA)، اتانول، متانول، استونیتریل، استیک اسید، نیتریک اسید، آمونیاک و سدیم کلرید استفاده شده در این تحقیق از شرکت‌های مرک و سیگما آلدریج خریداری شدند. مورفولوژی پلیمر قالب مولکولی با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (زییس، Sigma VP-آلمان) بررسی شد. میانگین اندازه ذرات جاذب توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (زییس، EM10C-100 KV-آلمان) محاسبه گردید. پیوندهای شیمیایی تشکیل شده و تضعیف شده توسط طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (پرکین المر Spectrum Two - آلمان) بررسی شد. ارزیابی خاصیت مغناطیسی جاذب توسط دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (مغناطیس دقیق کویر

مدل LBKFB- ایران) صورت گرفت. اسپکتروفوتومتر مرئی ماوراء بنفش (T90+ PG Instrument Ltd چین) با سل کوارتز

۱۰۰ میکرولیتر در این کار استفاده شد.

## تهیه پلیمر قالب مولکولی بر پایه نانوذرات طلا و آهن

ابتدا نانوذرات مغناطیسی به روش ذکر شده در مقاله (Pezeshkpur *et al.*, 2023) تهیه و ۰/۰۱ گرم از آن در ۲۰ میلی لیتر استونیتریل توسط حمام اولتراسونیک کاملاً پخش گردید. سپس نمونه هدف (AFB<sub>1</sub>) با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر، متاکریلیک اسید، EGDMA با نسبت مولی ۱-۴-۲۰ و ۰/۰۱ گرم از AIBN به آن افزوده شد (Bazrafshan *et al.*, 2017). مخلوط ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر گاز نیتروژن مخلوط گردید. پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی در پایان در ته بالن با استفاده از آهنربا جمع آوری گردید. برای جدا کردن قالب، پودر جمع آوری شده در یک مخلوط حلال متانول و استیک اسید با نسبت ۳:۷ روی همزن به مدت ۱ ساعت شسته شد. رسوب بدست آمده در دمای محیط خشک گردید. محلول شناور روی رسوب مورد آنالیز Uv-Vis قرار گرفت و مقدار جذب آفلاتوکسین توسط MMIP بررسی شد.

## تعیین ظرفیت پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی

جهت تعیین ظرفیت جاذب سنتز شده، مقدار ۴ میلی گرم از MMIP و MNIP\* به طور مجزا داخل لوله آزمایش ریخته و ۲ میلی لیتر از آفلاتوکسین در رنج غلظتی ۱ الی ۲۵ میلی گرم بر لیتر به آنها افزوده شد. پس از تعادل و جذب آنالیت توسط جاذبها در مدت زمان ۲ ساعت محلول رویی جدا و آنالیت با ۱۰ میلی لیتر حلال بهینه متانول- استیک اسید (حاصل از کار پیشین (Pezeshkpur *et al.*, 2023)) از جاذب استخراج گردید. اندازه گیری کمی با کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis صورت گرفت.

## سینتیک جذب

به منظور بررسی سینتیک جذب، ۴ میلی گرم از Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au@MIP به همراه مقدار معینی آفلاتوکسین در دمای محیط توسط همزن با سرعت ۸۰ دور در دقیقه مخلوط گردیدند. سپس در زمانهای ۲۰ تا ۱۲۰ دقیقه، جاذب و محلول رویی بوسیله یک

آهنربای قوی جدا شدند و جاذب با مخلوط حلال متانول-استیک اسید (۷ به ۳ حجمی/حجمی) شسته و محلول رویی جدا گردید و تحت آنالیز با دستگاه UV-Vis قرار گرفت.

## آماده‌سازی نمونه حقیقی

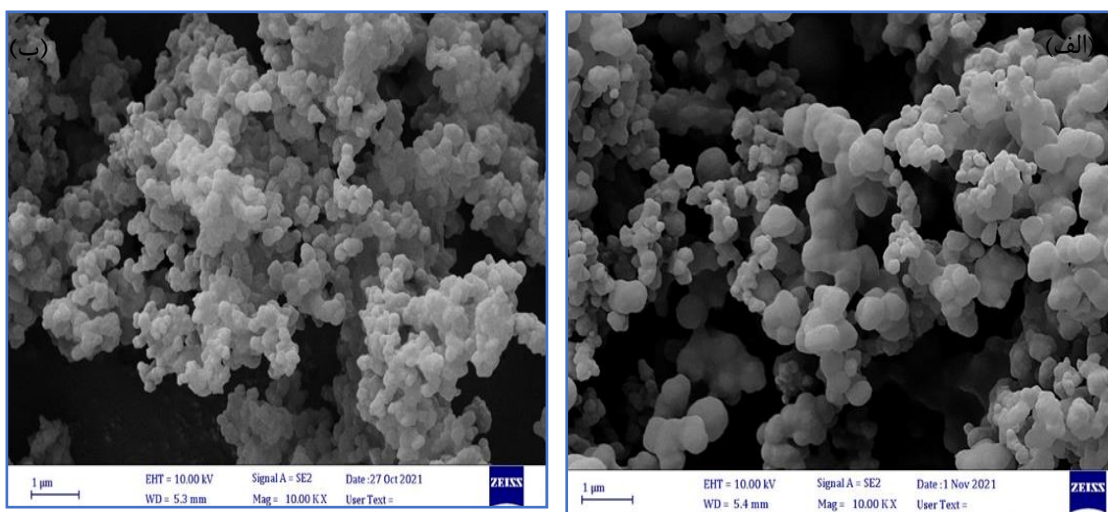
در این مطالعه از نمونه نان استفاده شد. در اولین مرحله نان خشک آسیاب گردید، در ادامه ۳ گرم از پودر آن داخل لوله سانتریفیوژ ریخته شد سپس مخلوط متانول و آب (۷ به ۳ حجمی/حجمی) و سدیم کلرید به نمونه افزوده شد. مخلوط بوسیله همزن به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق همزده شد و بعد از آن سانتریفیوژ شد. محلول رویی با دقت جدا شد و سپس در ۴ لوله سانتریفیوژ ۰/۵ گرم از جاذب به محلول اضافه گردید (Sun and Zhao, 2018). با روش آلوده‌سازی غلظت‌های ۰/۱۲۵، ۰/۴۰۰ و ۰/۷۰۰ میلی گرم بر لیتر از محلول استاندارد آفاتوکسین به ترتیب به سه نمونه افزوده شد و یک نمونه بدون افزایش استاندارد باقی ماند. هر کدام به مدت ۴۰ دقیقه تحت همزدن قرار گرفت. پس از اتمام همزدن،  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  با استفاده از آهنربا نگه داشته و جذب محلول رویی با دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی فرابنفش اندازه گیری شد.

## نتایج و بحث

### آنالیز FESEM نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به مورفولوژی  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  بدون آفاتوکسین B1 و پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی به همراه سم آفاتوکسین B1 در شکل ۱ (الف و ب) به ترتیب نمایش داده شده‌اند. پراکندگی خوبی که در بین ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  وجود دارد موجب اتصال سریع مولکول‌های AFB1 می‌گردد، در واقع سایت‌های فعال فراوانی از جاذب فوق‌الذکر در اختیار مولکول AFB1 قرار می‌گیرد. پلیمر ساختار متخلخل داشته و کروی بودن مورفولوژی آن کاملاً مشهود است که این ساختار باعث افزایش نسبت سطح به حجم شده و سینتیک جذب مولکول قالب را به شدت بالا می‌برد (Gao et al., 2018). به عبارت بهتر سطح پلیمر به خوبی دارای خلل و فرج‌هایی است که باعث افزایش مساحت سطح پلیمر و بهبود کارایی آن می‌شود. این ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی دقیقاً مختص مواد ایده‌آل در حوزه جاذب‌ها می‌باشند (Semong and Batlokwa, 2017). همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است،  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  شکل متفاوتی نسبت به نانوکامپوزیت پلیمر قالب مولکولی به همراه AFB1 دارد.

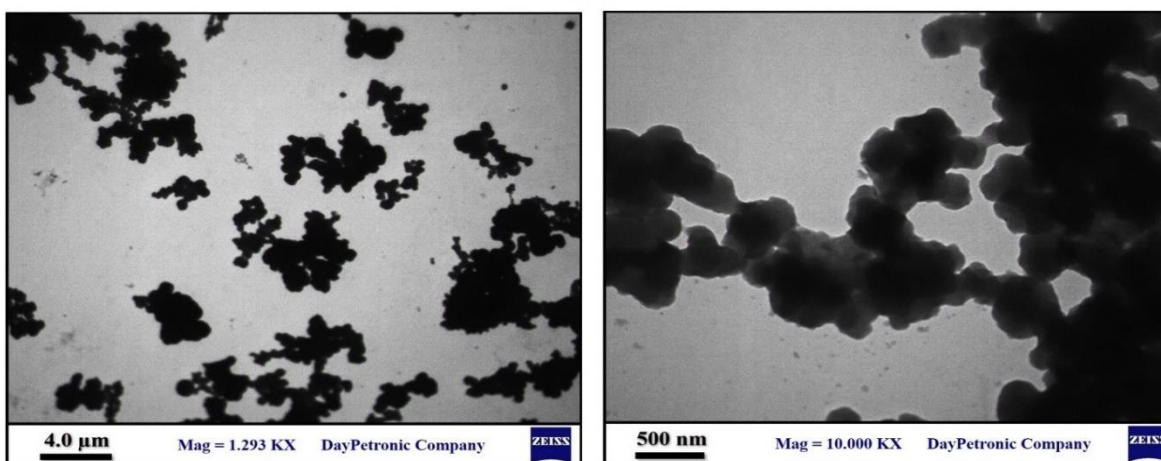




شکل ۱- تصویر FESEM مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  (الف) و پلیمر قالب مولکولی به همراه سم آفلاتوکسین (ب)  
**Fig.1- FESEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  (a),  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  with AFB1 (b)**

### آنالیز TEM جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$

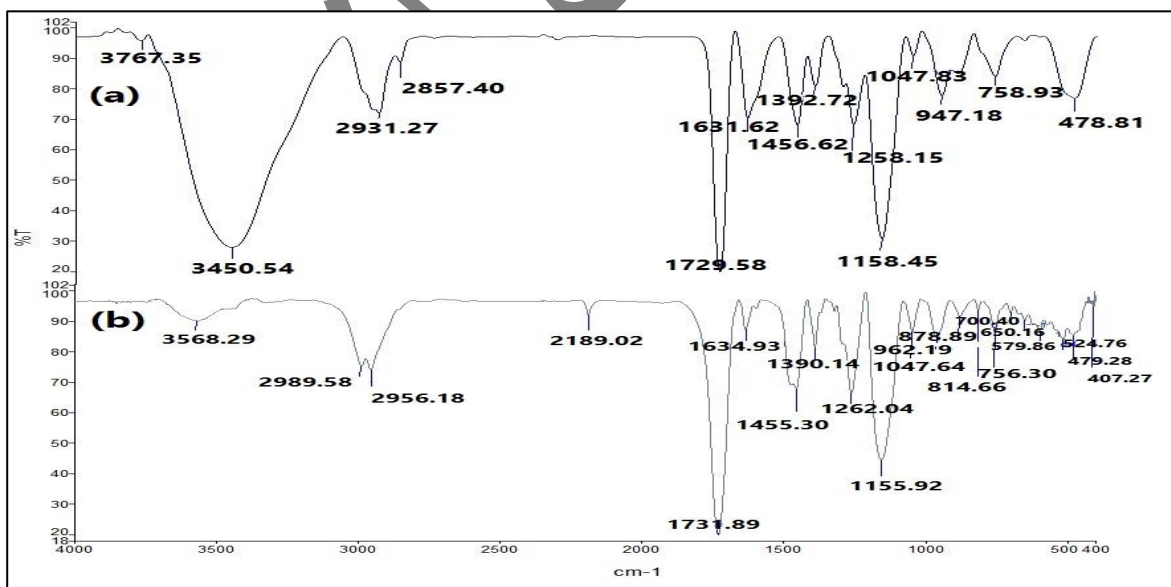
شکل ۲ تصویر TEM مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  را نشان می‌دهد. در TEM نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$  با رنگ تیره و پلیمر قالب مولکولی با رنگ طوسی اطراف آن مشاهده می‌شوند، که نشان می‌دهد MIP بر روی سطح  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$  قرار گرفته است (Gao *et al.*, 2018). همانطور که در شکل مشاهده می‌شود نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$  به خوبی بین ساختار پلیمر قالب مولکولی به طور یکنواخت توزیع شده‌اند و هیچ کلوخه شدن یا انباشتگی قابل ملاحظه‌ای بین ذرات مغناطیسی مشاهده نمی‌گردد.



شکل ۲- تصویر TEM مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$   
**Fig.2- TEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$**

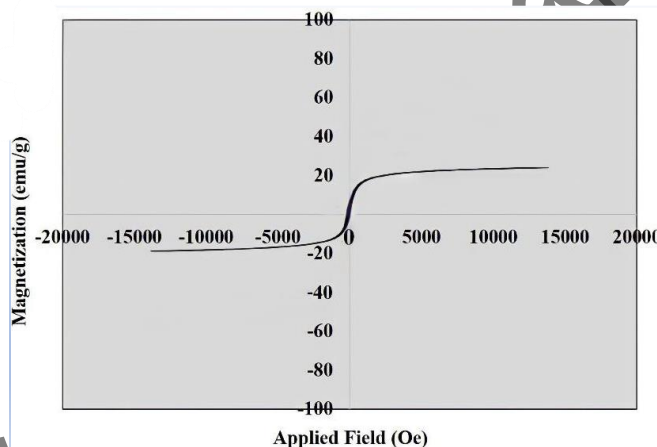
## طیف FT-IR پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی

آنالیز FTIR جهت اثبات حضور محصولاتی که در هر مرحله از آماده‌سازی ذرات MMIP ایجاد گردیدند، انجام شد. در شکل ۳ (a) طیف FTIR مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  حاوی  $\text{AFB}_1$  و در تصویر ۳ (b) طیف FTIR مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  بدون  $\text{AFB}_1$  لحاظ شده است. قبل از شستن  $\text{AFB}_1$  یک پیک در  $3450/54 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاشی کششی  $\text{-OH}$  مونومر عاملی یعنی متاکریلیک اسید می‌باشد. این باند در ناحیه  $3568 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه شسته شده با شدت بسیار کمتری ظاهر شده است که نشان‌دهنده واجذب مناسب قالب از پلیمر قالب مولکولی و خالی شدن سایت‌های اتصال است. وجود پیک در ناحیه  $1731 \text{ cm}^{-1}$  در هر دو طیف نشانگر  $\text{C=O}$  کششی متاکریلیک اسید و اتیلن گلاکول دی‌متاکریلات است، به عبارت دیگر نشان‌دهنده اتصال گروه کربونیل EGDMA روی سطح  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$  و اثبات کننده پلیمریزاسیون است. پیک در حدود  $1630 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر شکستن پیوند  $\text{C=C}$  بعد از پلیمریزاسیون است. در هر دو طیف، دو پیک در عدد موج  $1260 \text{ cm}^{-1}$  و  $1155 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از پیوند  $\text{C-O}$  کششی مربوط به عامل اتصال دهنده عرضی (EGDMA) در پلیمریزاسیون هستند. پیک‌های مشاهده شده در نواحی  $2930$ ،  $2850$  و  $1390 \text{ cm}^{-1}$  به گروه‌های متیل ( $\text{-CH}_3$ ) و متیلن ( $\text{-CH}_2$ ) در شبکه پلیمر، اختصاص دارند (Semong and Batlokwa, 2017).



شکل ۳- طیف FTIR مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  شسته نشده (a) ، و  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  شسته شده (b)  
**Fig.3- FTIR spectra of unwashed  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  (a) and washed  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIP}$  (b)**

خواص مغناطیسی نانوذره Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au@MIP با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی مورد ارزیابی قرار گرفت. منحنی مغناطش مربوط به پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی سنتز شده در شکل ۴، نمایانگر وجود قدرت مغناطیسی قابل ملاحظه Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au@MIP پس از پلیمریزاسیون است که این امر دور از انتظار نیست، البته با انجام فرآیند پلیمریزاسیون قطعاً مقداری از قدرت مغناطیسی نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au کم شده است که دلیل آن قرارگرفتن پلیمر قالب مولکولی بر روی نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au می باشد، اما همچنان مقدار مغناطیس اشباعی به اندازه کافی بالا می باشد که به سهولت در مرحله جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول قابل استفاده است (Mirzajani and Karami, 2021).



شکل ۴- نمودار VSM مربوط به MMIP

Fig.4- VSM spectra of MMIP

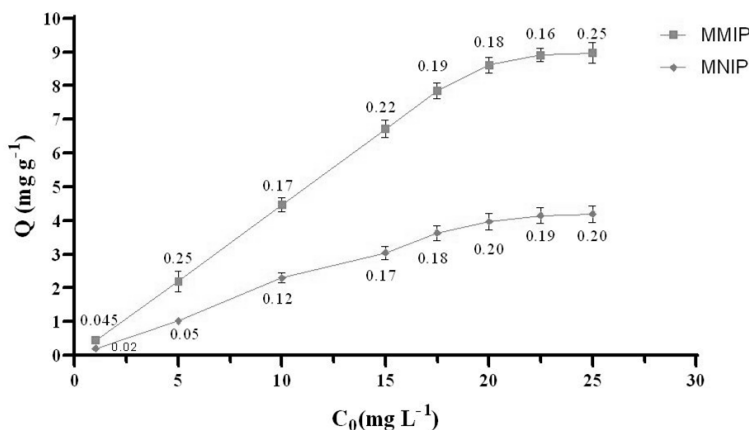
### بررسی ظرفیت جاذب

بررسی ظرفیت پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی بسیار حائز اهمیت است، که با اجرای آزمایشات توضیح داده شده و بهره-

گیری از معادله (۱) ظرفیت MMIP و MNIP بررسی گردید.

$$Q = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V \quad (1)$$

در این رابطه Q ظرفیت جاذب در حالت تعادل (میلی گرم بر گرم)، غلظت اولیه و غلظت نهایی آفلاتوکسین B<sub>1</sub> به ترتیب C<sub>0</sub> و C<sub>f</sub> هستند. V حجم محلول (میلی لیتر) و m وزن MMIP و MNIP بر حسب گرم می باشد. ایزوترم های جذب MMIP و MNIP در نمودار شکل ۵ ترسیم شده است. با توجه به نمودار مشاهده می شود که با افزایش غلظت AFB<sub>1</sub> تا رسیدن به یک سطح تعادل، ظرفیت جذب MMIP افزایش می یابد که در مقایسه با MNIP به طور قابل توجهی این ظرفیت فراتر است. مقدار Q برای MMIP و MNIP به ترتیب ۸/۹۷۵ میلی گرم از آنالیت به ازای هر گرم از جاذب و ۴/۲۰۰ میلی گرم بر گرم تخمین زده شد. بنابر نتایج بدست آمده، سطح ویژه در MMIP نسبت به سطح ویژه در پلیمرهای قالب گیری نشده مغناطیسی بیشتر است. ظرفیت جذب MMIP تقریباً دو برابر MNIP به دست آمد، که نشان می دهد جاذب به طور موفقیت آمیزی قالب آنالیت را ایجاد کرده و می تواند به عنوان یک جاذب بالقوه برای ردیابی آنالیت فوق الذکر در نمونه های پیچیده، بکار گرفته شود.



شکل ۵- ایزوترم جذب MMIP و MNIP ( داده های نمایش داده شده حاصل از میانگین  $\pm$  SD ، با سه تکرار)

Fig.5- binding isotherm of MMIP and MNIP (data show the mean $\pm$ SD, n=3)

### سینتیک جذب

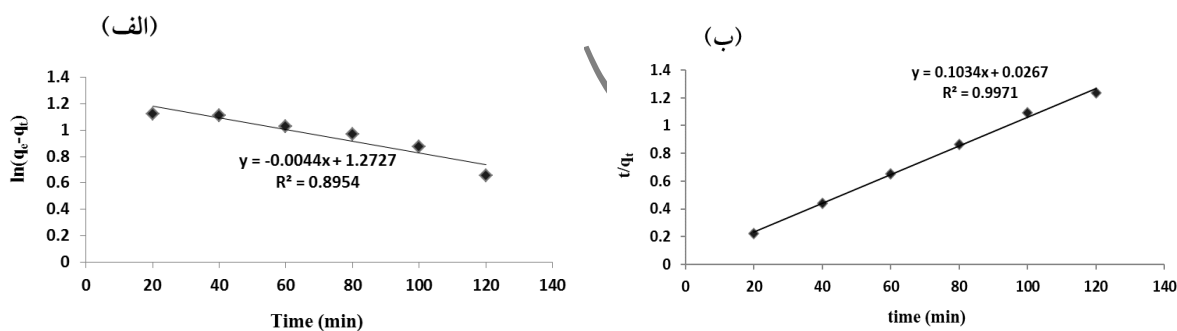
به منظور مشخص کردن تأثیر زمان تماس بر مکانیسم های امکان پذیر در طول فرآیند جذب، سینتیک جذب مورد ارزیابی قرار گرفت (Villabona-Ortíz *et al.*, 2022). ظرفیت های جذب در زمان های مختلف از ۲۰ تا ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. در این

مطالعه از مدل‌های شبه مرتبه اول\* و شبه مرتبه دوم<sup>†</sup> استفاده شد. مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم را می‌توان به ترتیب از طریق معادلات (۲) و (۳) بیان کرد.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1(t) \quad (۲)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۳)$$

در اینجا  $q_e$  و  $q_t$  (میلی گرم بر گرم) ظرفیت سم جذب شده به ترتیب در حالت تعادل و زمان  $t$  را نشان می‌دهند. همچنین در اینجا  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $K_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) به ترتیب ثابت سرعت شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند. نمودار  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  برای تعیین  $q_e$  و  $K_1$  در مدل اول استفاده شد (شکل ۶ الف)، در حالی که نمودار  $q_t/t$  در مقابل  $t$  برای محاسبه فاکتورهای  $q_e$  و  $K_2$  در مدل دوم استفاده شد (شکل ۶ ب) (Fawaz Mutar and Anhab Saleh, 2022). مقادیر ضریب تعیین<sup>‡</sup> مربوط به مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم به ترتیب ۰/۸۹۵ و ۰/۹۹۷ به دست آمد. فاکتورهای محاسبه شده شامل  $K_1$ ،  $K_2$ ،  $q_e$  و  $R^2$  در جدول ۱ آمده است.



شکل ۶- نمودارهای سینتیک (الف) شبه درجه اول و (ب) شبه درجه دوم مربوط به جذب آفلاتوکسین  $B_1$   
**Fig.6- Pseudo-First-Order (a) and Pseudo-Second-Order (b) adsorption kinetics of AFB1**

\* Pseudo-first-order (PFO)

† Pseudo-second-order (PSO)

‡ Coefficient of determination ( $R^2$ )

جدول ۱- پارامترهای سینتیک بدست آمده برای جذب آفلاتوکسین B<sub>1</sub>

Table1. The obtained kinetics parameters for AFB1 adsorption

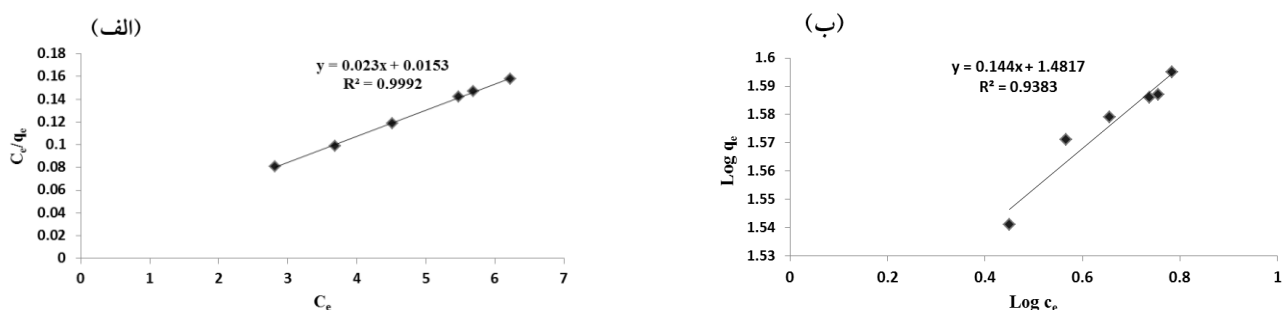
سینتیک	پارامترها	AFB1
kinetic	parameters	
مدل سینتیکی شبه درجه اول Pseudo-First-Order Kinetic Model	$K_1 (\text{min}^{-1})$	0.004
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	3.570
	$R^2$	0.895
مدل سینتیکی شبه درجه دوم Pseudo-second-Order Kinetic Model	$K_2 (\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0.400
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	9.671
	$R^2$	0.997

## ایزوترم جذب

داده‌ها توسط دو مدل ایزوترم جذب به نام‌های لانگمویر و فروندلیچ توصیف شدند. بر اساس مدل لانگمویر، جذب یک فرآیند تک لایه است. در شکل ۷ (الف) نمودار ایزوترم لانگمویر به صورت  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  ترسیم گردیده است. جهت محاسبه حداکثر ظرفیت جذب ( $q_m$ ) و ثابت لانگمویر ( $K_L$ ) به ترتیب از شیب و عرض از مبدا استفاده شده است. نتایج در جدول ۲ خلاصه شده است. با توجه به نتایج حداکثر ظرفیت جذب برای مدل لانگمویر ۴۲/۴۷۰ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. مدل لانگمویر ضریب تعیین برابر با ۰/۹۹۹ نشان داد. زمانی که داده‌های تجربی به خوبی با مدل لانگمویر مطابقت داشته باشند، یک فاکتور جداسازی ثابت بدون بعد ( $R_L$ ) را می‌توان بیان کرد. پارامتر  $R_L$  ماهیت جذب را نشان می‌دهد.  $0 < R_L < 1$ ،  $R_L = 0$ ،  $R_L = 1$  و  $R_L > 1$  به ترتیب جذب برگشت ناپذیر، مطلوب، خطی و نامطلوب را نشان می‌دهند (Sterenzon *et al.*, 2022). با استناد به جدول ۲ مقدار  $R_L$  برای آفلاتوکسین برابر با ۰/۰۲۶ است و این نتیجه نشان دهنده جذب تک لایه مطلوب می‌باشد.

در مدل فروندلیچ، فرض بر این است که سطح ناهمگن است و آنالیت‌های مختلف به عنوان جذب چند لایه جذب می‌شوند (Alswieleh, 2022). ثابت فروندلیچ ( $K_F$ ) مقدار ثابتی از شدت جذب است و  $1/n$  مربوط به ماهیت جذب است. در شکل ۷ (ب) نمودار ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت  $\text{Log } q_e$  در مقابل  $\text{Log } C_e$  رسم شده است. مقادیر  $K_F$  و  $1/n$  با اندازه‌گیری

شیب و عرض از مبدا تعیین گردید (Taher *et al.*, 2018). اگر به ترتیب  $0 < 1/n < 1$  و  $1/n = 1$  باشد می توان گفت که جذب مطلوب، نامطلوب و برگشت ناپذیر است (Saxena *et al.*, 2020). با استناد به نتایج پارامترهای مندرج در جدول ۲، در این تحقیق  $1/n$  برابر با  $0/144$  بدست آمد که نشان دهنده مطلوبیت جذب است. ضریب تعیین برای ایزوترم فروندلیچ برابر با  $0/938$  بوده است. با توجه به داده های بدست آمده در مطالعه حاضر این نتیجه حاصل می گردد که پلیمر سنتز شده بیشتر از ایزوترم جذبی لانگمویر تبعیت می کند.



شکل ۷- نمودار ایزوترم های (الف) لانگمویر و (ب) فروندلیچ

مربوط به جذب آفلاتوکسین B<sub>1</sub>

Fig 7. Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherms for AFB1 adsorption

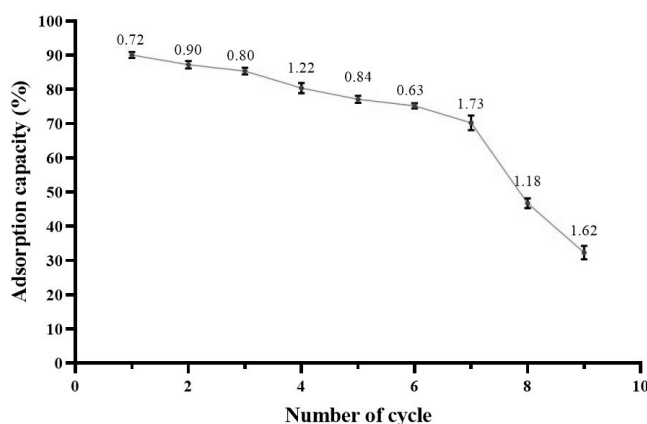
جدول ۲- پارامترهای به دست آمده از مدل های ایزوترم برای جذب آفلاتوکسین B<sub>1</sub>

Table 2. The obtained parameters of isotherm models for AFB1 adsorption

ایزوترم جذب	پارامترها	AFB1
Adsorption Isotherm	Parameters	
لانگمویر Langmuir	$q_{max}$ (mg/g)	43.470
	$K_L$ (L/mg)	1.503
	$R^2$	0.999
	$R_L$	0.026
فروندلیچ Freundlich	$K_f$ (mg/g)	30.310
	$1/n$	0.144
	$R^2$	0.938

## بررسی قابلیت استفاده مجدد از $Fe_3O_4-Au@MIP$

جهت بررسی قابلیت استفاده مجدد از پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی تهیه شده، مکانیسم جذب و واجذب تا ۹ چرخه تکرار شد. درصد ظرفیت جذب MMIP تا ۹ تکرار در شکل ۸ نمایش داده شده است. در مرتبه اول، میزان ظرفیت جذب  $AFB_1$  توسط پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی حدود ۹۰ درصد بوده است که به تدریج کاهش یافته است. نتایج نشان می‌دهد که تا مرتبه ۶ استفاده از جاذب درصد ظرفیت جذب جاذب به ۷۵ درصد تنزل می‌یابد و سپس به تدریج تا مرحله نهم روند کاهشی را تا ۳۲ درصد ادامه می‌دهد. نتایج تایید می‌کنند که جاذب تکرارپذیری قابل توجهی از خود نشان داده است، که این دلیلی بر مقرون به صرفه بودن پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی سنتز شده می‌باشد.



شکل ۸ - درصد ظرفیت جذب MMIP تا ۹ تکرار ( داده‌های نمایش داده شده حاصل از میانگین  $\pm SD$  ، با سه تکرار)

Fig 8. Adsorption capacity during 9-cycle adsorption-desorption (data show the mean $\pm$ SD, n=3)

## ارزیابی روش

اعتبارسنجی روش شامل استفاده از نتایج برای کاربرد و یا استفاده ویژه از روش پیشنهادی است. در این مطالعه که بر روی نمونه‌های استاندارد آبی صورت گرفت، خطی بودن، حد تشخیص ( $LOD^*$ ) و حد تعیین کمی ( $LOQ^D$ ) به عنوان مولفه‌های ارزیابی روش لحاظ و شده‌اند. منحنی کالیبراسیون با استفاده از غلظت‌های متفاوت از سم آفلاتوکسین  $B_1$  رسم گردید.

<sup>1</sup>Limit Of Detection

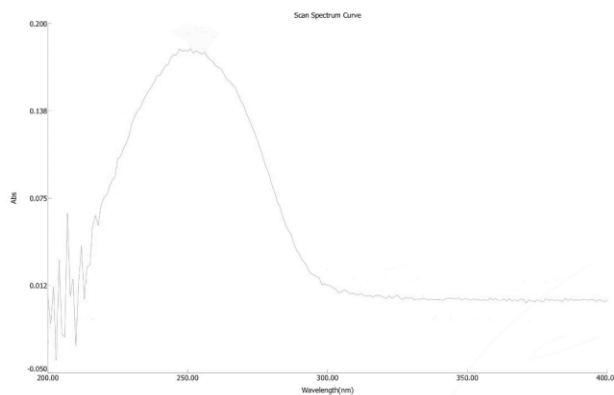
<sup>2</sup>Limit Of Quantification



ضریب تعیین ( $R^2$ ) که به عنوان مقیاسی جهت خطی بودن منحنی کالیبراسیون بیان می‌گردد، برابر با ۰/۹۹۵ است در نتیجه همبستگی خطی مناسبی در محدوده غلظتی بین ۰/۰۶۲ تا ۱/۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌توان مشاهده کرد. مقادیر LOD و LOQ به ترتیب  $۱۰^{-۳} \times ۶/۱۲۰$  و  $۱۰^{-۲} \times ۱/۸۶۰$  میلی‌گرم بر لیتر هستند. این مقادیر گویای قابل اعتماد بودن تکنیک برای تعیین مقادیر کم  $AFB_1$  هستند. مقادیر LOD و LOQ به ترتیب با معادلات ۴ و ۵ به صورت آماری محاسبه شدند. در ادامه برای بررسی دقت روش، مقادیر انحراف استاندارد نسبی درون روز و بین روز در سه سطح غلظتی ۰/۱۲۵، ۰/۴۰۰ و ۰/۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از محدوده خطی منحنی کالیبراسیون برای ۵ تکرار در یک روز و ۵ روز متوالی محاسبه گردیدند. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها با غلظت‌های مشخص شده، مراحل جذب و واجذب به کمک پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی انجام و انحراف استانداردهای درون روز و بین روز هر دو کمتر از ۰/۴٪ بدست آمد که این مقادیر موبد دقت بسیار خوب روش ارائه شده برای استخراج و اندازه‌گیری آنالیت می‌باشد. در این تحقیق فاکتور پیش تغلیظ معادل با نسبت آفلاتوکسین B1 قبل و بعد از استخراج نسبت شیب منحنی کالیبراسیون بعد و قبل از پیش تغلیظ تعریف می‌شود. بر اساس آزمایش‌های انجام شده مقدار این فاکتور معادل ۲۳ بدست آمد.

$$LOD = y_B + 3s_B \quad (۴)$$

$$LOQ = y_B + 10s_B \quad (۵)$$



### شکل ۹- طیف جذبی آفلاتوکسین B1

Fig 9. Aflatoxin B1 absorption spectra

### کاربرد در نمونه حقیقی

به منظور ارزیابی صحت روش و بررسی کارایی پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی سنتز شده، مقادیر آفلاتوکسین B<sub>1</sub> در نمونه آلوده شده نان تعیین شد. طبق نتایج موجود در جدول ۳، با سه تکرار، درصدهای بازیابی رضایت بخشی در محدوده ۹۴/۰۶۲٪ تا ۹۷/۲۱۳٪ حاصل شده است، که نشان دهنده شایستگی و مناسب بودن روش هستند و به خوبی صحت روش ارائه شده را نشان می‌دهد. همچنین مقدار انحراف استاندارد نسبی (RSD%) کمتر از ۳/۷۲۱ بدست آمد که موید دقت مناسب روش پیشنهادی برای استخراج و اندازه‌گیری آنالیت در مواد غذایی است. سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) در خصوص میزان مجاز آفلاتوکسین‌ها در غذای انسان دستورالعمل‌هایی را تدوین کرده است. این سازمان حداکثر میزان مجاز آفلاتوکسین‌ها را در خوراک انسان ۲۰ ppb اعلام نموده است (Harvey, R. B et al., 1995). با استناد به حد تشخیص و حد تعیین کمی ذکر شده مربوط به روش در بخش قبل، روش توسعه یافته در این مطالعه قابلیت اندازه‌گیری AFB<sub>1</sub> در سطح مجاز را دارد.

جدول ۳- نتایج تعیین آفلاتوکسین B<sub>1</sub> در نمونه نان

Table 3. results of AFB1 determination in bread sample

نمونه sample	افزوده شده Spiked AFB1 (mg L <sup>-1</sup> )	یافت شده Found (mg L <sup>-1</sup> )	میانگین بازیابی Mean Recovery (%)	درصد انحراف استاندارد نسبی RSD (%)
نان	0.00	ND	---	---
bread	0.125	0.117	94.062	3.721
	0.400	0.381	95.165	3.148
	0.700	0.680	97.213	1.153

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش ابتدا یک نانوکامپوزیت مغناطیسی پلیمر قالب مولکولی برای آنالیت هدف تهیه و آنالیزهای مورفولوژی روی آن انجام شد. پس از آن ظرفیت جذب جاذب و نحوه تعاملات جاذب و آنالیت با مطالعه سینتیک جذب و ایزوترم جذب مورد بررسی قرار گرفت. در انتها از پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی سنتز شده برای اندازه‌گیری آفلاتوکسین B<sub>1</sub> در نمونه حقیقی استفاده گردید. با استناد به نتایج، از مزایای عمده این روش پیشنهادی می‌توان به عدم نیاز به دستگاه‌های پیچیده و پر

هزینه، به کار بردن حلال در مقادیر بسیار کم و استفاده از خاصیت مغناطیسی جاذب برای جداسازی و همچنین گزینش پذیری بسیار خوب جاذب اشاره نمود. این روش دارای حساسیت، صحت، دقت و تکرارپذیری بسیار خوبی می باشد. مهمترین ویژگی MMIP، امکان جدا کردن و بازیابی آن از محلول به کمک یک میدان مغناطیسی خارجی است، زیرا MMIPها بعد از حذف میدان مغناطیسی خارجی، کلوخه نمی شوند و امکان استفاده مجدد از آنها وجود دارد.  $Fe_3O_4$ -Au@MIP علاوه بر ظرفیت جذب بالا، نمونه برداری آسان و سریع را در سطح نانویی فراهم می کند، دارای موقعیت انتخابی خاصی بوده و گزینش پذیری مناسبی دارد.

در جدول ۴ روش پیشنهادی با چندین روش اخیر استفاده شده برای اندازه گیری میکوتوکسین ها، مقایسه شده است. ظرفیت جذب پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی سنتز شده برای آفاتوکسین  $B_1$  رضایت بخش است. با استناد به جدول ذیل، این تکنیک ساده و ارزان نتایجی مشابه و در مواردی بهتر از روش های برپایه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و ستون ایمونوآفینیتی گران قیمت در تعیین آفاتوکسین ارائه داده است.

جدول ۴- مقایسه روش پیشنهادی با روشهای اخیر اندازه گیری میکوتوکسین ها

Table 4. comparison of this study and earlier similar studies

آنالیت Analyte	روش آماده سازی Preparation method	متد تجزیه ای Analytical method	نمونه Sample	حد تعیین LOD	بازیابی Recovery (%)	درصد انحراف استاندارد نسبی RSD (%)	ظرفیت جذب Q (mg/g)	مرجع Reference
آفاتوکسین $B_1$ AFB <sub>1</sub>	پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی MMIP	اسپکتروسکوپی مرئی فرابنفش UV-Vis	نان bread	$6 \times 10^{-3}$ (mg. L <sup>-1</sup> )	94.062-97.213	1.153-3.721	8.975	این پژوهش This study
آفاتوکسین $M_1$ و $B_1$ AFB <sub>1</sub> , AFM <sub>1</sub>	پلیمر قالب مولکولی MIP	کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا به همراه کروماتوگرافی مایع و دتکتور فلورسانس HPLC-LC-FLD	جو، روغن بادام زمینی، غذای دام Barley, peanut oil, feed	AFB <sub>1</sub> : 0.160 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) AFM <sub>1</sub> : 0.051 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	83-96	2.2-5.6	AFB <sub>1</sub> 8.2 AFM <sub>1</sub> 7.4	(Wei <i>et al.</i> , 2015)
آفاتوکسین $B_1$ AFB <sub>1</sub>	جاذب زیستی biosorbents	اسپکتروفلورومتری ستون ایمنی سنجی بر پایه آنتی بادی antibody-based immunoaffinity column	بررسی دستگاه گوارش طیور Gastrointestinal Tract of Poultry	---	69-70	----	----	(Zavala-Franco <i>et al.</i> , 2018)

		spectrofluorometry							
آفلاتوکسین B <sub>1</sub> AFB <sub>1</sub>	آپتاسنسور رنگ- سنجی colorimetric aptasensor	با روش رنگ سنجی اسپکتروسکوپی مرئی فرابنفش colorimetric method with UV-Vis	بادام زمینی، ذرت، غذای مرغ Peanut, Corn, chicken feed	---	84.2-92	< 10	----	(Lerdsri <i>et al.</i> , 2021)	

در انجام تحقیق مزبور از سازمان، نهاد و شخص خاصی کمک مالی دریافت نگردیده است.

#### منابع مورد استفاده

- Alswieleh, A.M., 2022. Efficient Removal of Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on L-Arginine-Modified Mesoporous Silica Nanoparticles. *Processes*, 10, 1079. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr10061079>
- Ansell, R.J. and Mosbach, K., 1998. Magnetic molecularly imprinted polymer beads for drug radioligand binding assay. *The Analyst*. 123, 1611-1616. DOI: <https://doi.org/10.1039/A801903G>
- Bazrafshan, A.A., Ghaedi, M., Hajati S., Ostovan, A., Rafiee, Z., 2017. Nano-sized molecularly imprinted polymer for selective ultrasound assisted microextraction of pesticide Carbaryl from water samples: Spectrophotometric determination. *Journal of Colloid and Interface Science*. 498, 313-322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.076>
- Chen, F.F., Shi, Y.P., Xie, X.Y., 2013a. Magnetic molecularly imprinted polymer for the selective extraction of sildenafil vardenafil and their analogs from herbal medicines. *Talanta*. 115, 482-489. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.06.009>
- Chen, F.F., Xie, X.Y., Shi, Y.P., 2013b. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for selective recognition of resveratrol in wine. *Journal of Chromatography A*. 1300, 112-118. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.02.018>
- Chen, L., Ding, L., Du, X., Sun, L., Sun, X., Wang, H., Xu, Y., Yu, A., Zhang, H., Zhang, X., Zhao, Q., 2010. Determination of fluoroquinolone antibiotics in environmental water samples based on magnetic molecularly imprinted polymer extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 662, 31-38. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.01.001>
- Chen, L., Li, B., 2013. Magnetic molecularly imprinted polymer extraction of chloramphenicol from honey, *Food Chemistry*. 141, 23-28. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.02.085>
- Chen, Y., Cheng, J., Lu, Y., Meng, X., Shen, M., Xu, Y., Zhu, Y., 2018. Rapid detection of four mycotoxins in corn using a microfluidics and microarray-based immunoassay system, *Talanta*. 186, 299-305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.04.064>

Fawaz Mutar, R. and Anhab Saleh, M., 2022. Optimization of arsenic ions adsorption and removal from hospitals wastewater by nano-bentonite using central composite design. *Materials Today: Proceedings*. 60, 1248-1256. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.213>

Gao, D., Fu, Q., Wang, B., Wang, L., Xia, Z., Yang, F., Zhang, K., 2018. Preparation and evaluation of magnetic molecularly imprinted polymers for the specific enrichment of phloridzin. *Talanta*. 178, 299-307. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.058>

Harvey, R. B., Ellis, J. A., Kubena, L. F., 1995. Reduction of aflatoxin M1 residues in milk utilizing hydrated sodium calcium aluminosilicate (abs). *Toxicologist*. 10, 163.

Jing, T., Dai, Q., Guan, Q., Hao, Q., Lee, Y.I., Lim, J.M., Lu, W., Mei, S., Niu, J., Xia, H., Zhou, Y., 2011. Rapid and selective determination of urinary lysozyme based on magnetic molecularly imprinted polymers extraction followed by chemiluminescence detection. *Analytica Chimica Acta*. 692, 73-79. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.02.057>.

Lerdsri, J., Jakmunee, J., Thunkhamrak, C., 2021. Development of a colorimetric aptasensor for aflatoxin B1 detection based on silver nanoparticle aggregation induced by positively charged perylene diimide, *Food Control*. 130, 108323. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108323>.

Liu, B., Chen, G., Que, X., Tang, D., Yang, H., Zhang, B., 2013. Au (III)-promoted magnetic molecularly imprinted polymer nanospheres for electrochemical determination of streptomycin residues in food. *Biosensors and Bioelectronics*. 41, 551-556. DOI: [10.1016/j.bios.2012.09.021](https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.09.021).

Mirzajani, R. and Karami, S., 2021. Dispersive micro solid phase extraction based on surface magnetic molecularly imprinted polymer and deep eutectic solvent with optimization by central composite design for determination of dipyrindamole in pharmaceutical and biological samples. *Applied Chemistry Today*. 16, 47-62. DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2020.19345.1772> (In Persian with English Abstract)

Pan, J., Hang, H., Li, L., Ou, H., Shi, W., Yan, Y., Zhang, L., 2013. Study on the nonylphenol removal from aqueous solution using magnetic molecularly imprinted polymers based on fly-ash-cenospheres. *Chemical Engineering Journal*. 223, 824-832. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.004>.

Pezechpur, M., Sohrabi, M.R., Tadayon, F., 2023. A Molecularly Imprinted Polymer Based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles for detection of aflatoxin B1 in food samples. *chemistryselect*. 8, 15, DOI: <https://doi.org/10.1002/slct.202300112>.

Piao, C. and Chen, L., 2012. Separation of Sudan dyes from chilli powder by magnetic molecularly imprinted polymer. *Journal of Chromatography A*. 1268, 185-190. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.10.045>

Rahimi Haji Abadi, F., Ahmad Panahi, H., Saber Tehrani, M., Tadayon, F., 2021. Synthesis and characterization of the photoresponsive and thermoresponsive molecularly imprinted polymer with a novel functional monomer for controlled release of 4-Aminopyridine. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 72(6), 425-432. DOI: <https://doi.org/10.1080/00914037.2021.2018318>.

Righetti, L., Bergmann, A., Dall'Asta, C., Galaverna, G., Paglia, G., Rolfsson, O., 2018. Ion mobility-derived collision cross section database: Application to mycotoxin analysis. *Analytica Chimica Acta*. 1014, 50-57. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.01.047>.

Sarkanj, B., Abia, W. A., Ezekiel, C. N., Krska, R., Rychlik, M., Sulyok, M., Turner, P. C., Warth, B., 2018. Ultra-sensitive, stable isotope assisted quantification of multiple urinary mycotoxin exposure biomarkers. *Analytica Chimica Acta*. 1019, 84-92. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.036>.

Saxena, M., Saxena, R., Sharma, N., 2020. Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Surfaces and Interfaces*. 21, 100639. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100639>.

Semong, O. and Batlokwa, B.S., 2017. Development of an aflatoxin B1 specific molecularly imprinted solid phase extraction sorbent for the selective pre-concentration of toxic aflatoxin B1 from child weaning food Tsabana. *DE GRUYTER, Molecular Imprinting*. 5, 1-15. DOI: <https://doi.org/10.1515/molim-2017-0001>.

Sergeyeva, T., Yarynka, D., Piletska, E., Linnik, R., Zaporozhets, O., Brovko, O., Piletsky, S., El'skaya, A., 2019. Development of a smartphone-based biomimetic sensor for aflatoxin B1 detection using molecularly imprinted polymer membranes. *Talanta*. 201, 204–210. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.04.016> .

SmiLey, E., Tadayon, F., Sohrabi, M.R., 2022. Vitamin B2 Removal from Aqueous Solution Using Magnetic Nanoparticles/ Orange Peel Composite: Optimization Using Response Surface Methodology. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* .41(11) ,3706-3717. DOI: <https://doi.org/10.30492/ijcce.2022.529506.4706>.

Sterezon, E., Kumar Vadivel, V., Gerchman, Y., Luxbacher, T., Narayanan, R., Mamane, H., 2022. Effective Removal of Acid Dye in Synthetic and Silk Dyeing Effluent: Isotherm and Kinetic Studies. *American Chemical Society Omega*. 7 (1), 118–128. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04111>

Sun, L., Zhao, Q., 2018. Competitive horseradish peroxidase-linked aptamer assay for sensitive detection of Aflatoxin B1. *Talanta*. 179,344-349. DOI: [10.1016/j.talanta.2017.11.048](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.048)

Taher, T., Antini, R., Indwi Saputri, L., Lesbani, A., Rahma Dian, A., Said, M., 2018. Removal of Congo Red and Rhodamine B Dyes from Aqueous Solution by Raw Sarolangun Bentonite: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies. In Conference 3<sup>rd</sup> International Seminar on Chemistry: Green Chemistry and its Role for Sustainability 18–19 July Surabaya, Indonesia. 2049, 020011.

Villabona-Ortíz, Á., Figueroa-Lopez, K. J., Ortega-Toro, R., 2022. Kinetics and Adsorption Equilibrium in the Removal of Azo-Anionic Dyes by Modified Cellulose. *Sustainability*. 14, 3640. DOI:<https://doi.org/10.3390/su14063640>

Wei, S., Liu, L., Liu, Y., Yan, Z., 2015. Molecularly imprinted solid phase extraction coupled to high performance liquid chromatography for determination of aflatoxin M1 and B1 in foods and feeds. *RSC Advances*. 5, 20951-20960. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA16784H>

Zavala-Franco, A., Hernández-Patlán, D., López-Arellano, R., Méndez-Albores, A., Solís-Cruz, B., Tellez-Isaias, G., Vázquez-Durán, A., 2018. Assessing the Aflatoxin B1 Adsorption Capacity between Biosorbents Using an In Vitro Multicompartmental Model Simulating the Dynamic Conditions in the Gastrointestinal Tract of Poultry. *Toxins*, 10, 484. DOI: <https://doi.org/10.3390/toxins10110484>

Zhang, Z., Hu, Y., Li, G., Tan, W., 2011. Simultaneous determination of trace sterols in complicated biological samples by gas chromatography– mass spectrometry coupled with extraction using  $\beta$ -sitosterol magnetic molecularly imprinted polymer beads. *Journal of Chromatography A*. 1218, 4275-4283. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.022>