تشخیص یک مرحله‌ای آفت‌کشها در آب*

ترجمه : سیدفرهاد موسوی*

در ایالات متحده، به تنهایی، سالیانه در بیش از ۱۰۰ میلیون هکتار زمین کشاورزی از آفت کشها استفاده می‌شود تا از خسارات گونه‌های مختلف حشرات، قارچها و علفهای هرز برگیاهان جلوگیری شود. بنابراین، وجود آفت کشها در آب رودخانه‌ها، آبهای زیرزمینی و خاکها در تمام نقاط دنیا، از جمله اروپا و ایالات متحده تعجب‌آور نیست.

علف کشهای حاوی نیتروژن احتمالاً از پرمصرف‌ترین نوع علف کشها هستند. در سطح جهانی فقط در سال ۱۹۸۰ بیش از ۹۰ میلیون کیلوگرم آترازین[1] مصرف شده است. حشره‌کشهای ارگانوکلرین[2] حلالیت نسبتاً کمی در آب دارند، در چربیها حل می‌شوند، مقاوم به متابولیسم بوده و در نتیجهٔ این مقاومت و نیز خاصیت تجمع‌پذیری که دارند تهدیدی برای محیط زیست به شمار می‌آیند. حشره‌کشهای ارگانوفسفات[3]، که اساساً برای جایگزینی ارگانوکلرین‌های مقاوم معرفی شده‌اند، حلالیت بیشتری در آب دارند، کمتر مقاوم بوده و بیشتر از ارگانوکلرین‌ها مورد تجزیه بیولوژیکی قرار می‌گیرند.

روشهای اصلی آنالیز این نوع آفت کشها در نمونه‌های آب و خاک شامل استخراج مایع ـ مایع[4] (LLE)، استخراج فاز جامد[5] (SPE) و استخراج سیال فوق بحرانی[6] (SFE) است. معایب این تکنیکها عبارتند از: استفاده از مقادیر قابل توجهی از حلالهای آلی، نیاز به چند مرحله آماده سازی نمونه، گرفتگی فشنگ (کارتریج[7])های SPE و عدم قابلیت حمل و نقل تکنیکها.

آنالیزیک مرحله‌ای

استخراج میکرو فاز جامد[8] (SPME)، یک روش تجزیه‌ای[9] نسبتاً جدید است که قادر می‌باشد در یک مرحله و بدون استفاده از حلال، عمل استخراج و تعیین غلظت را انجام دهد. یک رشته تار سیلیسی[10] که با یک پلیمر به عنوان فاز ثابت پوشش داده شده (شکل ۱) جهت استخراج و تغلیظ گونه‌ها از نمونه بطور مستقیم بکار می‌رود. برای راحتی عمل، رشته پوشش‌دار[11] در داخل یک سرنگ مخصوص قرار داده شده که شبیه یک سرنگ معمولی عمل می‌کند.

آنالیز مستقیم نمونه آب یا هوا، به سادگی و با قرار دادن مستقیم سرنگ SPME در داخل نمونه انجام می‌گیرد. گونه‌های[12] مورد نظر در داخل رشته پوشش دار نفوذ کرده و اجازه داده می‌شود که سیستم به حالت تعادل برسد و در آنجا تغلیظ صورت گیرد (شکل ۲ الف). برای آنالیز نمونه‌های پیچیده‌تر نظیر فاضلاب، لجن یا خاک، می‌توان نمونه‌گیری را از قسمت بالای ظرف نمونه و یا مخلوطی از آب و نمونه جامد انجام داد.

غلظت آلاینده‌های مورد نظر در یک نمونه به‌طور خطی با مقدار جذب شده توسط سوزن پوشش‌دار ارتباط دارد. بنابراین می‌توان از کالیبراسیون خارجی یا داخلی[13] برای تعیین غلظت ترکیبات آلی در یک نمونه استفاده کرد.

حساسیت روش SPME عموماً به میل ترکیبی[14] یک گونه، برای حرکت به سوی پوشش سوزن در مقایسه با میل ترکیبی‌اش با بافت نمونه (که تعیین کنندهٔ میزان مادهٔ عصاره

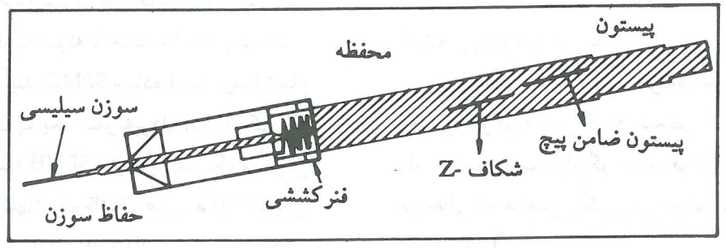
---

* - دانشیار دانشگاه صنعتی اصفهان

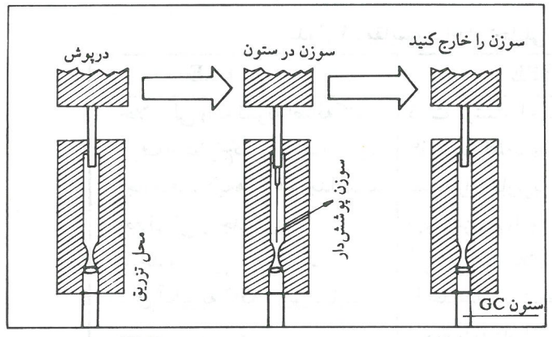
گرفته شده است) و حجم پوشش روی سوزن بستگی دارد. این مسئله شبیه روش LLE است که در آن انتخاب حلال و مقدار مورد مصرف برحساسیت روش تأثیر می‌گذارد.

در حال حاضر دو فاز به صورت تجارتی موجود است: فاز تقریباً غیر قطبی (پلی دی متیل سیلوکسان[15]) و فاز قطبی (پلی اکریلیت[16]). قطبی بودن آفت کشها از یک گروه تا گروه دیگر کاملاً متفاوت است، و لذا لازم است در روشهای جدید هر دو فاز مورد بررسی قرار گیرد.

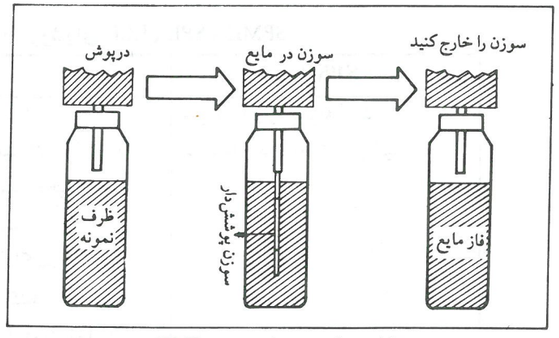
معمولاً، زمان استخراج به اندازه‌ای انتخاب می‌شود که عنصر مورد نظر بین بافت نمونه جامد و پوشش سوزن به حالت تعادل درآید. برای بسیاری از آفت کشها، زمان تعادل نسبتاً طولانی است، و در صورت انتخاب، تعداد نمونه‌هایی که در یک روز باید تجزیه شوند را محدود می‌کند. مقدار ماده‌ای که در زمان کمتر از تعادل جذب سوزن پوشش‌دار می‌شود به حدی زیاد است که حساسیت لازم را ایجاد می‌کند.



شکل ۱ : اجزای SPME



شکل ۲ ـ ب : مراحل جذب معکوس SPME



شکل ۲ ـ الف : مراحل استخراج SPME

آزمایشات نشان می‌دهند که اگر زمان به طور کامل کنترل شود، انتخاب زمان استخراج کوتاهتر دقت کار را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد.

پس از اینکه سیستم به حالت تعادل رسید، یا زمان لازم سپری شد، دستگاه SPME را از نمونه جدا کرده و در محفظه داغ تزریق[17] یک کروماتوگراف گازی[18] (GC) قرار می‌دهند (شکل ۲ ب). به خاطر ابعاد کوچک و شکل استوانه‌ای سوزن، محفظه تزریق دستگاههای معمولی GC می‌تواند آن را در خود جای دهد و نیازی به اصلاح آن نیست. گونه‌های مورد نظر در اثر گرما، و در یک زمان از قبل تعیین شده (به نام زمان جدا شدن[19])، از پوشش سوزن جدا شده و وارد ستون GC می‌گردد. "زمان جدا شدن" از طریق آزمایش و به‌صورتی تعیین می‌شود که اطمینان حاصل شود تمام گونه‌های جذب شده برروی پوشش سوزن وارد GC شده‌اند. بنابراین، تمام گونه‌ها در بالای ستون GC قبل از جداسازی متمرکز می‌گردند.

تعداد مراحل لازم برای SPME به‌طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از تکنیکهای دیگر است (جدول ۱). این بدان علت است که به تمیزکردن نمونه نیازی نیست و استخراج (یعنی جذب عناصر برروی پوشش سوزن) و تغلیظ گونه‌ها در یک مرحله صورت می‌گیرد.

دستگاه SPME قابل حمل است

وسیله کوچک و قابل حمل SPME می‌تواند روشی ایده‌آل برای آنالیز نمونه‌ها در مناطق دور افتاده، جایی که حمل و نقل حلالها مشکل و پر هزینه است، باشد. این تکنیک بدون حلال، هزینه‌های آنالیز را کاهش می‌دهد، حساسیت را بهبود می‌بخشد و می‌تواند نیاز به جمع‌آوری نمونه‌ها را حذف کند. وسیله SPME را می‌توان مستقیماً در آب زیرزمینی، رودخانه، دریاچه یا نهر قرار داد.

در صورتی که حجم نمونه بسیار بیشتر از حجم پوشش سوزن باشد، غلظت گونه برروی پوشش برابر با غلظت گونه در نمونه، ضربدر ضریب تقسیم[20] می‌شود. بنابراین، در صورتیکه ضریب تقسیم معلوم باشد نیازی نیست که حجم دقیق نمونه‌های بزرگ مشخص باشد. در این صورت، نیازی به انتخاب نمونه با حجم مشخص نیست.

اتوماتیک کردن فرآیند SPME ساده است زیرا تمام فرآیند آنالیز را می‌توان با یک نمونه‌بردار اتوماتیک GC انجام داد که در آن وسیله SPME جایگزین سرنگ معمولی شده باشد. مزایای روشهای اتوماتیک عبارتند از : افزایش عملکرد نمونه‌ها، افزایش راندمان زمانی و کاهش هزینه‌های کارگری.

کاربرد SPME در آنالیز آفت کشها به طور وسیعی توسط محققین دانشگاه واترلو (کانادا) بررسی شده است. روشهایی توسعه پیدا کرده که می‌توانند آفت کشهای حاوی نیتروژن و ارگانوکلرینها را در حد قسمت در ترلیون (ppt) و ارگانوفسفاتها را در حد قسمت در بلیون (ppb) تشخیص دهند.

اخیراً روشی ابداع شده که می‌تواند ۶۰ آفت کش را در یک مخلوط تشخیص دهد. این روش جدید تمام آفت‌کشهای مهم از لحاظ زیست محیطی را در برمی‌گیرد. آنالیز همزمان تعداد زیادی از گونه‌های مختلف، جداسازی عناصر زیست محیطی و تعیین دقیق آلوده‌کننده‌هایی که ممکنست در نمونه‌ها موجود باشند را امکان‌پذیر می‌سازد.

حد تشخیص هر کدام از عناصر مطابق با استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) است. وقتی که توصیه EPA روشهای معمول LLE است، نیاز به چندین ساعت زمان و چندین مرحلهٔ آماده‌سازی دارد. مزایای روش SPME حد تشخیص مساوی یا بهتر از استاندارد EPA بدون استفاده از حلالها و در یک زمان کوتاهتر را روشن می‌سازد.

افزودن سدیم به بافت نمونه‌ها سبب استخراج مقادیر زیادتری از گونه‌ها می‌گردد. شخص آنالیزکننده می‌تواند به طور انتخابی استخراج گونه‌های فوق و حد تشخیص آنها را در حالی که عناصر دیگری نیز در نمونه وجود داشته باشد بهبود بخشد.

جدول ۱ : مقایسه مراحل تحلیلی برای روشهای LLE ، SPE و SPME

LLE	SPE	SPME
حلال آلی را به نمونه اضافه کنید	ذرات درشت را جداکنید	سوزن را وارد نمونه کنید
ظرف استخراج‌کننده را تکان دهید	کار تریج C-18 را تمیز کنید	گونه‌ها را در GC تعیین کنید
اجازه‌دهید لایه‌ها از هم جدا شوند	نمونه را از کارتریج عبور دهید	
حلال آلی را جداکنید	اجزاء مزاحم را جداکنید	
تا حد مناسبی تبخیر کنید	گونه‌ها را با حلال جداکنید	
برای آنالیز به GC تزریق نمایید	تا حد مناسبی تبخیر کنید	
	نمونه را به داخل GC تزریق نمایید	

pH نمونه‌های آب طبیعی بین ۴ و ۱۰ می‌باشد، اگر چه رواناب یا زه‌آب معادن می‌تواند دارای pH حدود ۲ باشد. به طور کلی ، pH بین ۲ تا ۱۱ هیچ اثر مهمی بر راندمان استخراج آفت کشها نداشته است. بنابراین ، روش SPME را با اطمینان می‌توان در آنالیز نمونه‌های آب در طیف معمول pH بکار برد.

آنالیز کیفیت آب زیرزمینی

روش SPME برای آنالیز آب زیرزمینی و خاک آلوده شده استفاده شده است. قبلاً برای آنالیز متل‌اکلر[21] در نمونه‌های آب و خاک از روش LLE استفاده می‌شد. زمانی که بافت نمونه‌های مورد تجزیه ساده باشد، دو روش LLE و SPME جواب بسیار نزدیک می‌دهند.

نمونهٔ خاک بسیار پیچیده‌تر است. در این مورد، دستگاه SPME مستقیماً وارد مخلوط آب و خاک، که در حال به هم خوردن است، می‌شود. نتایج آنالیز SPME و استخراج به روشهای LLE و Soxhlet با یکدیگر توافق خوبی داشته‌اند. نتایج نشان می‌دهد که برای متل‌اکلر، که عنصری است تقریباً قابل حل در آب (S = ۵۳۰ میلی‌گرم در لیتر)، استخراج از خاک با اضافه کردن آب، به همان اندازهٔ روش معمول LEE، مؤثر است. بهر حال، اگر گونه‌های مورد نظر جذب خاک شوند و یا زیاد در آب محلول نباشند، استخراج در خاک کامل نخواهد بود.

برف سطحی و نمونه‌های یخ از مناطق قطبی روسیه و کانادا برای تعیین وجود ۶۰ ترکیب توسط روش SPME آنالیز شدند. بسیاری از ترکیبات مورد نظر و بخصوص ارگانوکلرینها، تشخیص داده شدند و این تشخیص توسط روش اسپکتومتری جرمی نیز تأیید گردید. غلظت دیگر آفت‌کشها کمتر از حد ارگانوکلرین بود، گر چه این گروهها به مقدار بیشتری در دنیا تولید شده و بکار می‌روند و استفاده از ارگانوکلرینها از ۱۰ سال پیش به این طرف در آمریکای شمالی ممنوع شده است. ولی نتایج بیانگر باقیماندن ارگانوکلرینهاست که می‌توانند بدون اینکه کاملاً تجزیه شوند به مقدار زیادی از طریق اتمسفر جابجا و منتقل شوند. سایر آفت کشها ممکنست به راحتی تجزیه شوند و در نتیجه میزان باقیمانده برای انتقال کاهش یابد. به طور کلی، نتایج نمونه‌برداری از مناطق قطبی نشان می‌دهد که آفت‌کشها و علف‌کشها خطری جدی برای محیط زیست به حساب می‌آیند.

لزوم ابداع روشهای جدیدی که در صورت امکان معایب آماده‌سازی و آنالیز روشهای موجود را حذف نماید حس می‌شود. تکنولوژیهای جدید به خصوص روشهای پلیمر چنین پتانسیلی را برای برآوردن اهداف فوق دارند. SPME یک نمونه از تکنیک تجزیه‌ای موفق در آنالیز گونه‌های مختلف است. حذف استفاده از حلال، قابلیت حمل و نقل و ا عتبار این روش سبب شده که در سطح گسترده‌ای به کار رود. با افزایش قابلیت دسترسی به GCهای قابل حمل و کاهش هزینه‌های دستگاهها، SPME روشی ارزان قیمت برای آنالیز نمونه‌ها در مناطق دور افتاده می‌باشد.

پی نوشتها

1- Atrazine
2- Organochlorine
3- Organophosphate
4- Liquid-Liquid Extraction
5- Solid Phase Extraction
6- Super-critical Fluid Extraction
7- Cartridge
8- Solid-Phase Microextraction
9- Analytical
10- Fused-silica fiber
11- Coated fiber
12- Analytes
13- External or internal calibration
14- Affinity
15- Poly [dimethylsiloxane]
16- Poly [acrylate]
17- Injection port
18- Gas Chromatograph
19- Desorption time
20- Partition coefficient
21- Metholachlor

✷ Boyd-Boland, A. A., and J. B. Pawliszyn, (1996), "One-Step Detection of Pesticides in Water" , International Ground Water Technology, June, pp. 11-14.