

طراحی و تهیه حسگرهای فلورسنت بر اساس برهم کنش اندوسولفان کوانتوم دات و سموم

حامد خرمی^۱، مهسا عباسی^۲، سپیده گراوند^۳، فائزه عباسی^۴، محمدابراهیم مینایی^{۵*}

۱- ارشد شیمی دارویی، گروه شیمی دارویی، دانشگاه قدر کوچصفهان، گیلان، ایران

۲- دانشجوی دکتری شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

۳- دانشجوی دکتری زیست مواد دارویی، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۴- ارشد زیست شناسی سلول و تکوین، گروه زیست شناسی، دانشکده علوم پایه، پیام نور کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۵- استادیار، دکتری نانویوتکنولوژی، گروه زیست شناسی، دانشگاه جامع امام حسین، تهران، ایران

یافته / دوره ۲۶ / شماره ۲ / تابستان ۱۴۰۳ / مسلسل ۱۰۰

چکیده

دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۲/۱۰ پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۳/۵

مقدمه: اندوسولفان یک حشره کش و کنه کش با کلر ارگانیک است که در سطح جهانی در حال حذف شدن است. نگرانی های فزاینده ای در مورد اثرات اندوسولفان به دلیل ماندگاری آن در محیط و سمیت وجود دارد. جایگزین های آن ها شامل حشره کش های جدیدتر، کم دوام و سمی تر و همچنین شیوه های مدیریت یکپارچه آفات است که استفاده کلی از آفت کش ها را کاهش می دهد.

مواد و روش ها: در این مطالعه با رویکردی آسان، CdTe QD های با پوشش اسیدتیوگلیکولیک (TGA) از طریق روش های هیدروترمال سنتز شدند و به عنوان نانو حسگرهای فلورسنت جدید برای سم آلی کلر در نمونه های بیولوژیکی استفاده شدند. این سنسور موجود همچنین می تواند برای تشخیص داروی اندوسولفان در نمونه های آماده شده با گزینش پذیری عالی، حساسیت بالا، محدوده خطی وسیع و حد تشخیص کم استفاده شود؛ بنابراین، این روش یک رویکرد نسبتاً عملی و اقتصادی ارائه می کند.

یافته ها: این نوع نانو حسگر فلورسنت CdTe QDs برای تعیین اندوسولفان در سطح میکرومولار قابل قبول است. طبق نتایج XRD هیچ تغییری در ساختار کریستالی CdTe QDs ایجاد نشد. شدت فلورسانس با تغییر حجم بافر و pH، قدرت یونی و زمان افزایش و یا کاهش می یابد. طبق نتایج با استفاده از روش طیف جذبی UV-Vis، مکانیسم خاموش کردن بررسی شد. بحث و نتیجه گیری: یک نوع استراتژی ساده IFE در مقایسه با فرایندهای پیچیده و پرهزینه در تعیین اندوسولفان مورد مطالعه قرار گرفت که می تواند به عنوان یک روش جایگزین ساده، اختصاصی و فوری برای حل مشکل واقعی تشخیص اندوسولفان توصیه شود. واژه های کلیدی: تلورید کادمیوم (CdTe)، حسگر فلورسنت، اندوسولفان، نقطه کوانتومی، کلر آلی.

*آدرس مکاتبه: تهران، دانشگاه جامع امام حسین، گروه زیست شناسی.

پست الکترونیک: mminaii@ihu.ac.ir

مقدمه

اندوسولفان یکی از آفت‌کش‌های کلردار آلی است که در کشاورزی به‌ویژه در مزارع قهوه، چای و پنبه مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱). با وجود کاربرد گسترده آن در کشاورزی برای مبارزه با آفات و حشرات، از بسیاری جهات یک ماده شیمیایی مضر برای محیط زیست و سلامت موجودات زنده است. از آنجایی که آفت‌کش‌ها عموماً از نظر شیمیایی مقاوم هستند، می‌توانند حتی پس از چندین سال از اولین استفاده در مزرعه باقی بمانند (۲). اگرچه استفاده از آفت‌کش‌ها در کنوانسیون استکهلم ممنوع است (۴) و به گونه‌های خاصی محدود شده است، اما همچنان در کشورهای توسعه نیافته یا در حال توسعه جهان سوم به‌طور مداوم استفاده می‌شود. این مواد شیمیایی می‌توانند وارد بدن شده و هر گونه آسیبی از اختلالات دستگاه گوارش تا اختلالات هورمون را به بدن وارد کنند (۵).

هنگامی که اندوسولفان به شکل آئروسل استفاده می‌شود، تغییراتی در آنزیم‌های خاص مانند کاتالاز (CAT)، آنزیم‌های آنتی اکسیدانی، سوپراکسید دیسموتاز (SOD)، گلوکوتاتیون (GSH) و پراکسیداز (GPX) در کبد، ریه‌ها و گلبول‌های قرمز ایجاد می‌کند، به این معنی که اندوسولفان در استرس اکسیداتیو در برخی از بافت‌ها نقش دارد (۶). بلع اندوسولفان ممکن است منجر به اسهال، استفراغ و حالت تهوع و قرار گرفتن در معرض گرد و غبار شدید می‌تواند در عرض چند ساعت باعث مرگ شود (۷). مشخص شده است که اندوسولفان و مشتقات آن، که به‌طور گسترده در کشاورزی استفاده می‌شود، دارای اثرات ضد آندروژنی و استروژنی هستند (۸). اثرات سمی مواد شیمیایی مورد استفاده، طول زمان درمان، هزینه روش‌ها، ضرورت استفاده از دستگاه‌های حرفه‌ای یا نیاز به کاربران حرفه‌ای از جمله معایب معمول روش‌های مورد استفاده در این مطالعات است (۱۱). مطالعات زیادی برای شناسایی اندوسولفان و حذف آن از آب‌های محیطی یا مایعات

بیولوژیکی وجود ندارد. به هر دو معنا، واضح است که روش حذف که هم ارزان و هم آسان باشد، با توجه به رفع نیاز جامعه ضروری است.

در دو دهه گذشته، نقاط کوانتومی نانوکریستال‌های نیمه‌رسانا (QDs) به دلیل ویژگی‌های نوری و الکترونیکی منحصربه‌فردشان مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (۱۲). از آنجایی که سطح QD ها را می‌توان با گونه‌های مولکولی پوشاند و در مقایسه با فلوروفورهای آلی، ویژگی‌های لومینسانس مانند جذب گسترده، نوارهای انتشار باریک و متقارن، پایداری شیمیایی عالی، مقاومت برتر در برابر سفید شدن نور و غیره را از خود نشان می‌دهند (۱۰)؛ بنابراین جای تعجب نیست که همه این ویژگی‌ها آن‌ها را به نانومواد ایده‌آل برای حسگرهای نوری و پروب‌های تصویربرداری زیستی تبدیل کند (۱۳). نیمه‌هادی‌های دوپ شده QD ها نه تنها به طور بالقوه تقریباً تمام مزایای فوق را حفظ می‌کنند (۱۴)، بلکه می‌توانند مزایای آشکاری مانند طول عمر انتشار بیشتر و سمیت سلولی کمتر را نشان دهند. اخیراً، برخی آزمایش‌ها نشان می‌دهند که دوپینگ نقاط کوانتومی CdTe با یون‌های فلزی مانند Zn^{2+} ، Ag^+ ، و Mn^{2+} به عنوان مواد ناخالص می‌تواند سمیت آن‌ها را کاهش دهد (۱۵).

در این مطالعه، CdTe QD یک فلورسنت که به روش هیدروترمال با اسیدتیوگلیکولیک به‌عنوان معرف درپوش گزارش می‌شود. در مرحله بعد، کارایی CdTe محلول در آب برای تشخیص اندوسولفان در نمونه‌ها بررسی می‌شود. این نقش مهمی در غنی‌سازی روش‌های تشخیص کنه‌کش خواهد داشت و می‌تواند به توسعه پروب فلورسانس مبتنی بر QDs دوپ‌شده کمک کند.

مواد و روش‌ها

مواد

کادمیم کلراید (CdCl_2)، سدیم تترا هیدرو بورات (NaBH_4)، پودر تلوریم و اندوسولفان با برند مرک و اسیدتیوگلیکولیک با برند سیگما آلد ریچ خریداری شدند.

دستگاه

تمام طیف‌های فلورسانس بر روی یک طیف‌سنج فلورسانس Perkin Elmer LS 55 ثبت شد (۱۲). عرض شکاف مورد استفاده برای تحریک و انتشار ۱۰ نانومتر بود. طیف جذبی UV-Vis با اسپکتروفتومتر (Agilent 8453) با استفاده از کووت کوارتز ۱/۰ سانتی‌متری به دست آمد. آزمایشات FT-IR بر روی یک طیف‌سنج FT-IR Shimadzu IR2 (ژاپن) انجام شد. طیف پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX) نانوبلورها بر روی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی Quanta 250 FEG (FEI, USA) (SEM) به دست آمد. بلورینگی نمونه‌های QDs با روش XRD بررسی شد. الگوهای XRD بر روی یک پراش‌سنج تحلیلی X'pert Pro مجهز به $\text{Cu K}\alpha$ radiation (۱۵۴/۰) = نانومتر) ثبت شد. اندازه دقیق نانوذرات در نهایت با استفاده از تجزیه و تحلیل TEM بر روی دستگاه Zeiss-EM10C با ولتاژ شتاب دهنده ۱۰۰ کیلو ولت مورد ارزیابی قرار گرفت.

سنتر نقاط کوانتومی CdTe

سدیم هیدروژن تلورید (NaHTe) با احیای پودر تلورید (۰/۰۶ گرم) و بوروهیدرید سدیم (۰/۰۸ گرم) در ۵ میلی‌لیتر آب یونیزه شده تحت هم‌زدن مغناطیسی و تحت شرایط N_2 قرار داده شد. در طول واکنش رنگ محلول از بنفش به سفید تغییر کرد و رنگ پودر سیاه بعد از ۳ ساعت از بین رفت و قابل مشاهده بود. از طرف دیگر، ۰/۱۵ گرم کادمیم کلراید CdCl_2 و ۸۰ میکرولیتر اسید تیوگلیکولیک (TGA) در ۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه مخلوط شدند. pH مخلوط فوق با استفاده از افزودن قطره‌ای

محلول سود یک مولار بر روی ۱۰ تنظیم شد و تحت شرایط نیتروژن به مدت ۳ ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس، نانوذرات سدیم هیدروژن تلورید (NaHTe) تحت همزن شدید به پیش‌ساز کادمیوم تزریق شد. سپس محلول در اتوکلاو فولاد ضدزنگ تفلون شده قرار داده شد و در فر با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت قرار گرفت تا CdTe QD با پوشش اسید تیوگلیکولیک (TGA) به دست آید. در نهایت، رسوب QDs چندین بار با اتانول شسته شد تا آلاینده‌های اضافی حذف شوند.

آماده‌سازی CdTe QD های با درپوش TGA

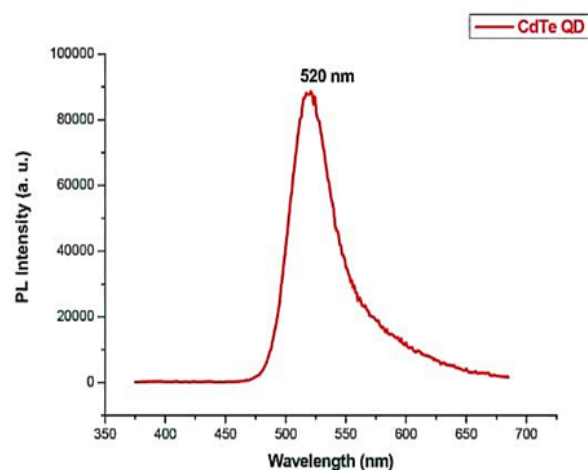
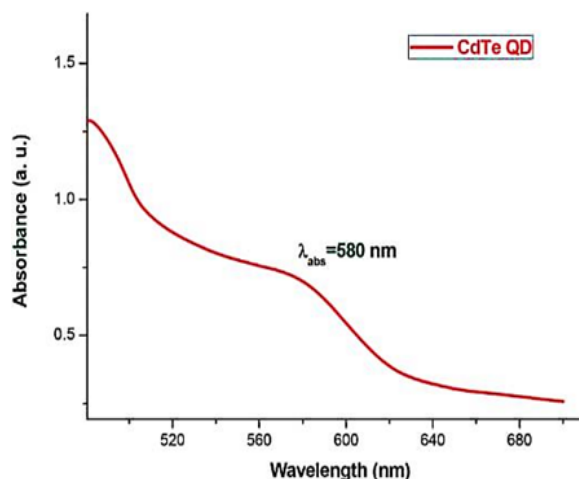
CdTe QD محلول در آب طبق روش گزارش شده سنتز شد (۱۶). به‌طور خلاصه، ۰/۱ گرم پودر تلورید با ۰/۲۸۰ گرم NaBH_4 در ۷ میلی‌لیتر آب دیونیزه شده تحت هم‌زدن و اتمسفر نیتروژن قرار گرفت. هنگامی که رنگ بنفش محلول تغییر کرد و حذف شد، محلول فوق فیلتر شد تا رسوب اضافی NaBH_4 حذف شود. ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول اشباع از نیتروژن حاوی ۰/۳۵۸ گرم CdCl_2 ، ۲/۵ آب و ۰/۲ میلی‌لیتر TGA به عنوان یک عامل تثبیت کننده به محلول آبی NaHTe تازه آماده شده بدون اکسیژن (pH 10.0) اضافه شد. مخلوط (Cd^{2+} ، NaHTe و TGA) به اتوکلاو منتقل شد و در آن با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد. محلول به دست آمده با اتانول رقیق شد و سپس با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد تا Cd^{2+} و اسید تیوگلیکولیک (TGA) اضافی (سه بار تکرار) حذف شود. رسوب به دست آمده در اتمسفر نیتروژن در آن خشک و سپس در ۲۵۰ میلی‌لیتر آب فوق خالص به عنوان محلول مادر QDs پراکنده شد. غلظت محلول TGA-CdTe به دست آمده طبق یک روش گزارش شده برابر با ۶/۶۷ میکرومولار ارزیابی شد (۱۷). این محلول در بافر فسفات (pH 7.4) در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در

تاریکی و بدون تغییر قابل توجهی در خصوصیات نوری آن‌ها به مدت ۳ ماه کاملاً پایدار بود.

یافته‌ها

خصوصیات CdTe QD

شکل ۱ طیف جذب UV-Vis و فلورسانس CdTe QDs را در دمای اتاق نشان می‌دهد. ذرات نانوکریستال



شکل ۱. طیف جذب و انتشار UV-Vis نرمال شده از CdTe QDs

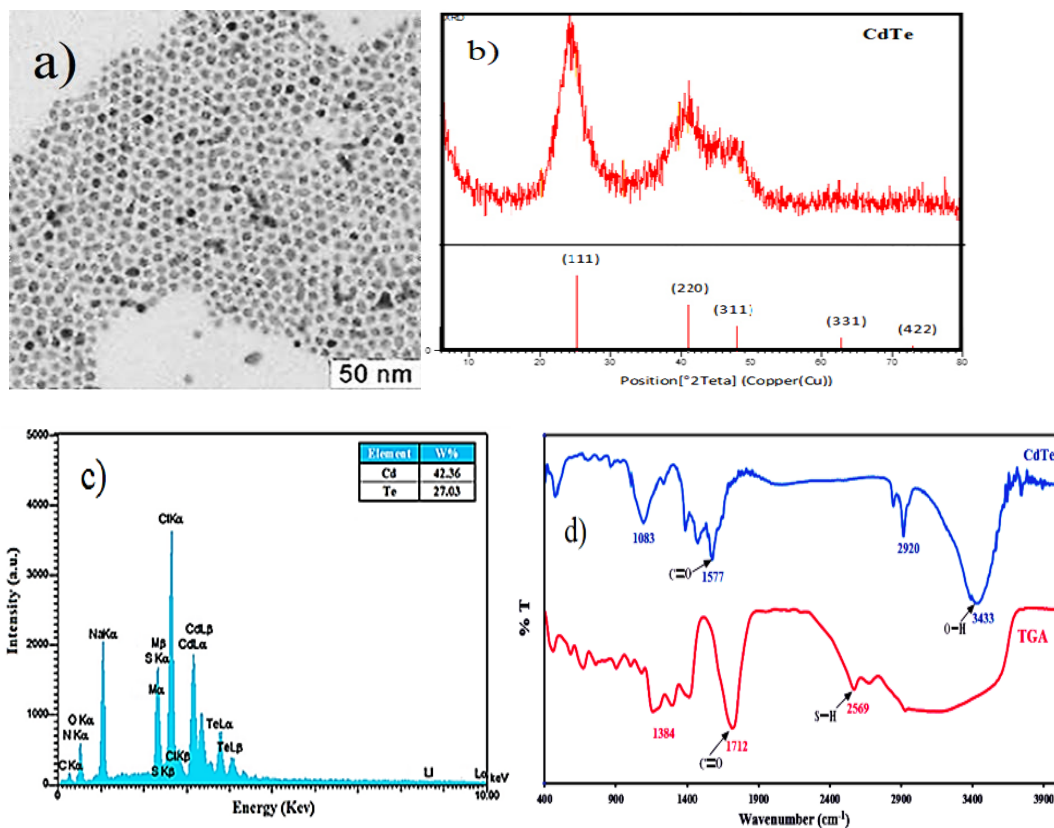
مقادیر اندازه و مورفولوژی CdTe توسط TEM تعیین شد (شکل ۲.۱). تصویر TEM نانوذرات CdTe را نشان می‌دهد که اندازه نانوذرات تقریباً نانومتر است و ذرات دارای توزیع اندازه نسبتاً یکنواخت هستند. الگوهای XRD از CdTe QD ها (شکل ۲.۲)، ویژگی پراش را در صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۳۳۱) نشان می‌دهند که به ترتیب با $2\theta = 24.17^\circ$ ، 41.70° ، 49.32° ، 64.34° که ساختار مکعب را تأیید می‌کنند، بلورهای نانوذرات CdTe با تطابق با کارت استاندارد (JCPDS no. 03-065-1046) CdTe. تغییر جزئی در پارامتر شبکه می‌تواند به دلیل تفاوت در شعاع یونی طلا و کادمیوم باشد و عرض وسیع پیک‌های پراش مربوط به اندازه کمی CdTe QD در نانوساختارهای سه بعدی است. الگوی XRD نشان داد که در ساختار کریستالی QDs CdTe تغییری نکرده است، به این معنی که ساختار بلوری نانوذرات CdTe به خوبی حفظ شده است. برای بررسی بیشتر برای تأیید ساختار، سنتز

نانوذرات CdTe با تجزیه و تحلیل EDX مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داده شده است (شکل ۲.۲). تحت داده‌های EDX، نمونه حاوی یک درصد اتمی قوی از کادمیوم (۳۶٪، ۴۲) تلورید (۲۷/۰۳٪) به دلیل غلظت کمی دوپینگ است. سیگنال‌های دیگری مانند C، O و S وجود عامل پوشاننده را نشان می‌دهند (۱۸)، سیگنال‌های دیگری مانند Na^+ و Cl^- که احتمالاً ناشی از یون‌های ناخالصی حلال و نمک‌های فلزی است. طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) برای بررسی عملکرد سطحی CdTe با TGA استفاده شد. همانطور که در (شکل ۲.۲) نشان داده شده است، واضح است که قله وسیع و قوی در 3433 cm^{-1} به ارتعاشات کششی OH اختصاص دارد. طیف TGA یک اوج در 2569 cm^{-1} برای ارتعاش کششی پیوند S\H نشان داد، که در طیف CdTe QDs ناپدید شد، می‌توان نتیجه گرفت که پیوندهای S\Cd تشکیل شده‌اند. علاوه بر این، ارتعاش نامتقارن گروه

۴۱ / یافته، دوره ۲۶، تابستان ۱۴۰۳

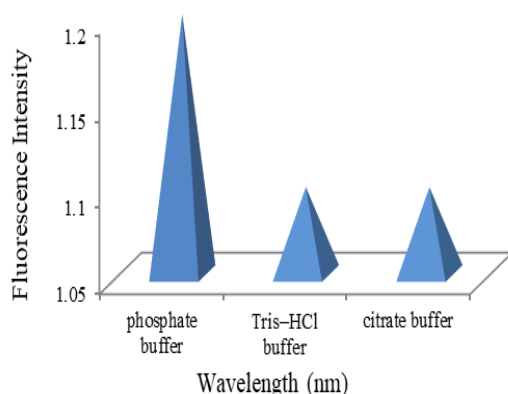
نشان می‌دهد COOH در اسید تیوگلیکولیک (TGA) به Cd^{2+} جذب شده است.

کربوکسیل در اسید تیوگلیکولیک (TGA) در طیف CdTe QD ظاهر شد و از 1713 cm^{-1} به 1577 cm^{-1} منتقل شد، که



شکل ۲. (a) تصویر TEM از CdTe، (b) الگوهای XRD از CdTe و CdTe QD، (c) طیف EDX از CdTe QD، (d) طیف FT-IR از CdTe QD و TGA

فسفات (۰/۰۱ M) با pH 7.4 به عنوان فاز محیطی مناسب برای سایر آزمایش‌ها در تعیین اندوسولفان توسط TGA-CdTe انتخاب شد.



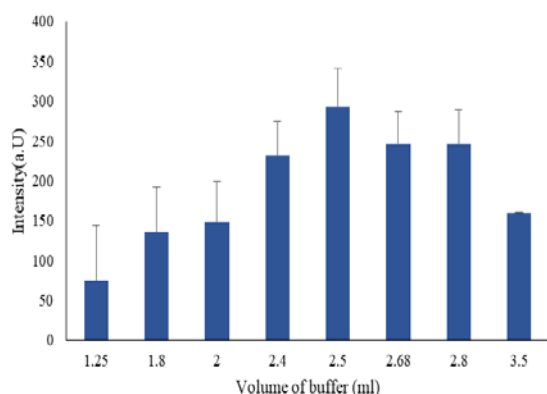
شکل ۳. بسته به فلورسانس نسبی با تغییر نوع بافر برای TGA-CdTe در حضور اندوسولفان (۴۰ میکرومولار)

اثر pH و محلول بافر

طبق نتایج، شدت فلورسانس QD در رابطه مستقیم با pH و نوع بافری است که برای به دست آوردن عملکرد بالای فرایند فلورسانس خاموش کننده برای تعیین اندوسولفان در این مطالعه بهینه شده است. برای این منظور، سه نوع بافر (بافر فسفات، بافر Tris-HCl و بافر سیترات) تهیه و به عنوان محیط بافر در اندازه گیری کمی فرایند اندوسولفان توسط TGA-CdTe در pH یکسان استفاده شد. همان طور که در (شکل ۳) نشان داده شده است، حداکثر شدت فلورسانس نسبی QDهای TGA-CdTe با استفاده از بافر فسفات (۰/۰۱ M) و در حال حاضر ۴۰ میکرومولار اندوسولفان به دست آمد. علاوه بر این، $\text{pH} = 7/4$ به عنوان pH بهینه برای تعیین اندوسولفان (۴۰ میکرومولار) توسط TGA-CdTe QDs در بافر فسفات به دست آمد (شکل ۴)؛ بنابراین، محلول بافر

تأثیر حجم بافر

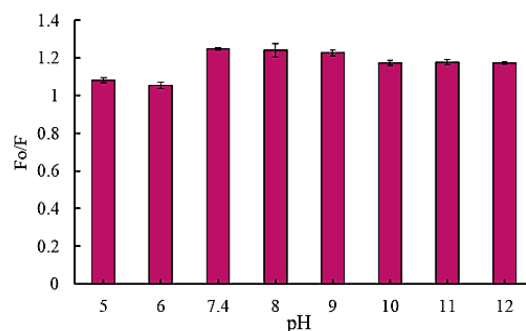
در اینجا، مقادیر pH محلول‌های ذخیره از اندوسولفان در محدوده ۷-۸ pH است که در آن HCrO_4^- و CrO_4^{2-} هم‌زیستی دارند را نشان می‌دهد؛ بنابراین، شدت فلورسانس CdTe QDs (۸ میکرولیتر) در محلول بافر فسفات با $\text{pH} = 7/4$ بررسی شد. علاوه بر این، تأثیر حجم بافر فسفات ($\text{pH} = 7/4$) بر شدت فلورسانس بین CdTe QDs/سیستم اندوسولفان مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، شدت فلورسانس به تدریج با افزایش حجم بافر فسفات تا ۲/۵ میلی‌لیتر افزایش یافت و سپس به تدریج کاهش یافت. نتایج نشان داد که حداکثر شدت فلورسانس زمانی به دست می‌آید که حجم بافر فسفات ۲/۵ میلی‌لیتر باشد؛ بنابراین ۲/۵ میلی‌لیتر بافر فسفات به عنوان محیط واکنش برای تعیین اندوسولفان انتخاب شد.



شکل ۶. تأثیرات حجم بافر بر پاسخ شدت فلورسانس سیستم. CdTe QDs: 8.0 μL ; اندوسولفان: ۰/۱ μM ; بافر: بافر فسفات ($\text{pH} = 7/4$)

بهینه‌سازی

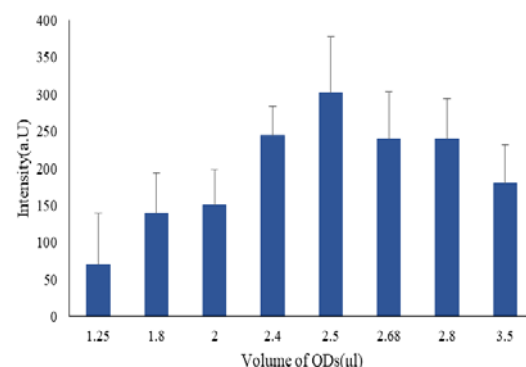
در این مطالعه، برای بهینه‌سازی شرایط تجربی، اثرات pH، قدرت یونی و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. شدت FL از CdTe QDs در محلول آبی پس از ۳ دقیقه پایدار است (شکل ۷. a). خاموش کردن فلورسانس وابسته به زمان CdTe QDs پس از افزودن سم اندوسولفان مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که واکنش پس از ۵ دقیقه به پایان رسید و شدت فلورسانس در بیش از ۳۰ دقیقه پایدار



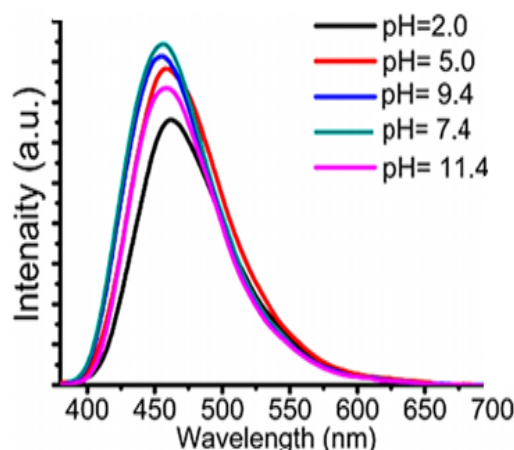
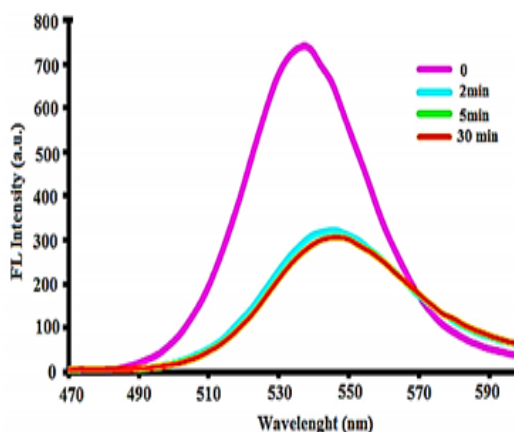
شکل ۴. تغییرات وابسته به pH در فلورسانس TGA CdTe در حضور اندوسولفان (۴۰ میکرومولار)

تأثیر حجم CdTe QDs

از آنجایی که شدت فلورسانس CdTe QD به‌وضوح با حجم CdTe QDs مرتبط است، بنابراین تأثیر حجم CdTe QDs بر روی سیستم‌های فلورسانس "OFF-ON" نیز آزمایش شد. همان‌طور که در (شکل ۵) نشان داده شده است، هنگامی که ۲۰-۲ میکرولیتر از CdTe QDs با ۰/۱ میکرومولار اندوسولفان به مدت ۴ دقیقه مخلوط می‌شوند، حداکثر شدت فلورسانس بین CdTe QDs و سیستم اندوسولفان در ۱۰ میکرولیتر CdTe QD ظاهر می‌شود و شدت فلورسانس به تدریج با افزایش حجم CdTe QD های بالاتر از ۱۰ میکرولیتر کاهش می‌یابد. بنابراین، در این کار، ۱۰ میکرولیتر از CdTe QDs برای تعیین اندوسولفان در سطح میکرو مولی پایین برای اطمینان از سرعت واکنش قابل قبول استفاده شد.



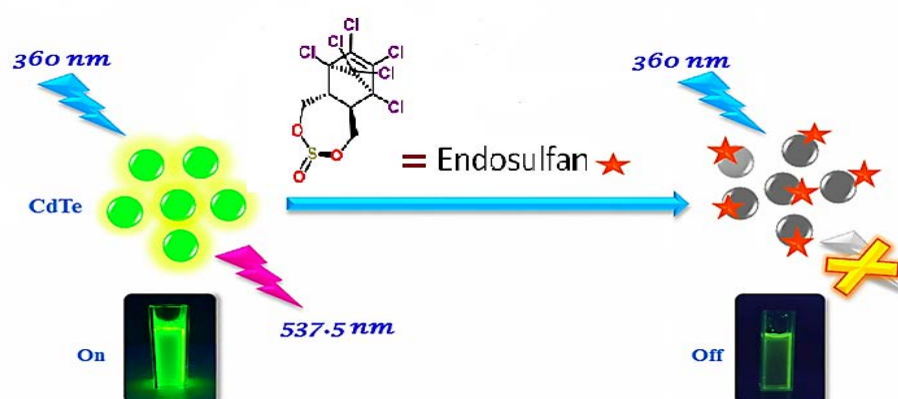
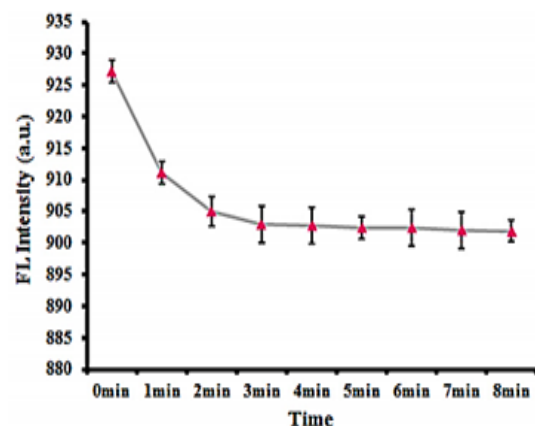
شکل ۵. تأثیرات حجم CdTe QDs بر پاسخ شدت فلورسانس سیستم. اندوسولفان: ۰/۱ μM ; بافر: ۲/۵ میلی‌لیتر بافر فسفات ($\text{pH} = 7/4$)



شکل ۷. (a) اثر زمان واکنش بر شدت فلورسانس CdTe QDs و (b) طیف فلورسانس CdTe QD پس از افزودن ۱۰۰ میکرولیتر اندوسولفان (۱۰ میلی‌مولار) در محلول بافر فسفات (pH=۷/۴) (Lacassie, Marquet et al). (c) اثر pH بر رفع فلورسانس CdTe QDs در ۱۰۰ سم اندوسولفان (۱۰ میلی‌مولار)

بود (شکل ۷. b). تأثیر محلول بافر بر واکنش سم اندوسولفان CdTe QDs با محلول بافر PBS مورد بررسی قرار گرفت. اثر pH بر روی سیستم از pH ۵ تا ۹ در غیاب حضور ۱۰۰ میکرولیتر سم اندوسولفان (۱۰ میلی‌مولار) مورد بررسی قرار گرفت. pH محلول بر خاموش کردن فلورسانس CdTe QDs توسط اندوسولفان تأثیر گذاشت.

pH به عنوان مناسب انتخاب شد زیرا حداکثر تغییر شدت فلورسانس در فرآیند خاموش کردن فلورسانس ناشی از اندوسولفان ظاهر شد (شکل ۷. c). برای تأثیر قدرت یونی بر شدت فلورسانس حسگر از NaCl استفاده شد. طبق نتایج مشاهده شد که با افزایش قدرت یونی، شدت FL کاهش می‌یابد. غلظت بالای Na⁺ و Cl⁻ تأثیر رقابتی مجموعه سموم ارگانوکلرین QDs-Endosulfan را دارد. بنابراین برهم‌کنش باید تحت شرایط حداقل قدرت یونی باشد.



شکل ۸. تشخیص سموم ارگانوکلر اندوسولفان با استفاده از سنسور فلورسنت مبتنی بر "خاموش کننده" CdTe QDs

ارقام تحلیلی شایستگی اندوسولفان

در این کار، اثرات خاموش‌کنندگی نقاط کوانتومی CdTe FL توسط سم اندوسولفان مورد بررسی قرار گرفته است. سنسور فلورسنت "خاموش" برای اندوسولفان در شکل ۸ به‌وضوح نشان داده شده است. شدت انتشار در حدود ۵۳۷/۵ نانومتر با مقدار متفاوت با افزودن سم اندوسولفان کاهش یافت. یک آزمایش کالیبراسیون با مقادیر مختلف اندوسولفان از ۰ تا ۱۰۰ μM برای ارزیابی محدوده تشخیص خطی استفاده شد. کاهش فلورسانس CdTe QDs با اندوسولفان را می‌توان با معادله معروف Stern-Volmer توصیف کرد:

$$F_0/F = 1 + K_{SV} [\text{Endosulfan}] \quad (1-3)$$

در جایی که F_0 شدت فلورسانس بدون اندوسولفان، F شدت فلورسانس مشاهده شده در حضور اندوسولفان و K_{SV} ثابت خاموش‌کننده است. در شرایط آزمایشی بهینه، رابطه بین شدت فلورسانس نسبی و غلظت اندوسولفان به‌صورت خطی از ۰/۳ تا ۱۰۰ μM با ضریب تعیین ۰/۹۸۵۶ مشخص شد (جدول ۴). حد تشخیص (LOD) این روش ۰/۱ میکرومولار براساس $S/N = 3$ و انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای تشخیص ۰/۱ میکرومولار سم اندوسولفان ($n=3$) ۳/۴ درصد است (شکل ۹).

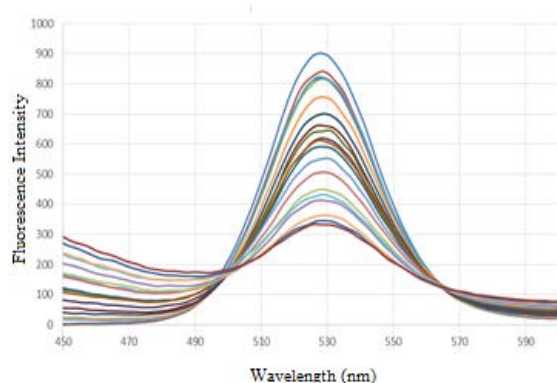
اعتبارسنجی روش و منحنی کالیبراسیون برای کمی سازی اندوسولفان

تحت شرایط بهینه، شدت فلورسانس TGA CdTe در مقابل غلظت‌های مختلف اندوسولفان برای به‌دست‌آوردن منحنی‌های کالیبراسیون برای تعیین کمی اندوسولفان توسط این پروب ثبت شد (شکل ۹). نتایج کاهش تدریجی در حداکثر انتشار فلورسانس شدت انتشار TGA-CdTe در طول موج ۵۲۳ نانومتر با افزایش غلظت اندوسولفان نشان داد. در واقع، جذب جاذب با افزودن اندوسولفان افزایش یافت که می‌تواند با موفقیت نور انتشار CdTe QDs را کاهش دهد؛ بنابراین، فلورسانس CdTe QDs را می‌توان با

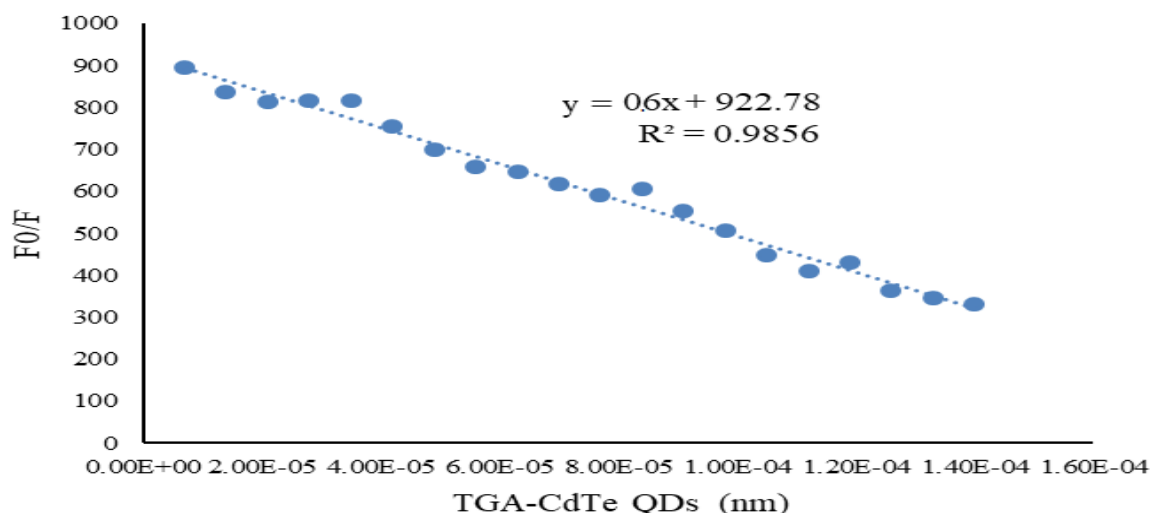
سرعت خاموش کردن شدت فلورسانس CdTe از طریق IFE در یک رویکرد حساس و ساده تعدیل کرد. معادله استرن - ولمر (معادل ۲-۳) با موفقیت یک وابستگی خطی بین غلظت خاموش‌کننده و شدت انتشار TGA-CdTe را پیش‌بینی می‌کند.

$$\text{Log } F_0/F = 1 + K_{SV} \quad (2-3)$$

جایی که F شدت QD ها پس از افزودن غلظت خاموش‌کننده و F_0 شدت فلورسانس QDs در غیاب خاموش‌کننده است (۸). نتایج تجربی به‌دست‌آمده برای تعیین اندوسولفان توسط TGA-CdTe را می‌توان به‌صورت خطی با معادله معمولی به‌دست‌آمده ($\text{Ln } (F_0/F) = 0.787C + 0.0376$) با ضریب تعیین $R^2 = 0.9931$ در محدوده ۰/۰۲-۰/۴ میکرومولار اندوسولفان برآزش شد و در محدوده ۱/۵-۷۰/۵۰ میکرومولار تعیین اندوسولفان، منحنی کالیبراسیون " $\text{Ln } (F_0/F) = -4E+06X + 922.78$ " با ضریب تعیین $R^2 = 0.9856$ به دست آمد (شکل ۱۰) حد تشخیص (LOD) روش‌های تعیین ۰/۰۲ میکرومولار اندوسولفان با استفاده از معادله $\text{LOD} = (3.3\sigma/k)$ محاسبه شد، که σ انحراف استاندارد، k شیب منحنی کالیبراسیون است. جدول ۱ مقایسه‌ای بین چندین روش تحلیلی گزارش شده و روش توسعه یافته توسط-TGA CdTe QDs برای تشخیص اندوسولفان در ماتریس‌های مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۹. طیف فلورسانس TGA-CdTe در حضور افزایش غلظت اندوسولفان



شکل ۱۰. نمودار استرن-ولمر وابسته به غلظت اندوسولفان شدت فلورسانس CdTe-TGA در ۵۲۳ نانومتر

واقعی، غلظت اندوسولفان از طریق روش افزودن استاندارد

تعیین شد. جدول ۱ بازیابی روش‌های موردنظر و سایر

شکل‌های شایستگی برای تعیین اندوسولفان توسط

CdTe-TGA در این نمونه‌ها نشان داد. طبق نتایج تعیین

اندوسولفان توسط TGA-CdTe می‌تواند به طور

رضایت‌بخشی برای اشکال مختلف نمونه با هرگونه تداخل

به کار رود.

تعیین فرمولاسیون اندوسولفان

برای ارزیابی روش‌های پیشنهادی برای تعیین عملی

اندوسولفان، از دو نمونه تزریقی دارویی به ترتیب در

نمونه‌های ۱ و ۲ حاوی ۱۰۰ و ۱۰۰۰ میکروگرم بر

میلی‌لیتر اندوسولفان به‌عنوان نمونه واقعی استفاده شد.

برای جلوگیری از هرگونه تداخل از ماتریس‌های نمونه

جدول ۱. تعیین اندوسولفان توسط CdTe-TGA در تزریق دارویی

نمونه	مواد اضافه شده (μM)	مقدار دریافت شده (μM)	مقدار مورد انتظار (μM)	بازیافت (%)	RSD (%)
(n=3)					
۱	۰	۰/۱۰	۰/۱۰۵	۱۰۵	۲/۴
	۵	۵/۱۰	۵/۰۰۰	۹۸	۳/۲
۲	۰	۰/۵۰	۰/۵۲۰	۱۰۴	۳/۷
	۵	۵/۵۰	۵/۲۲۰	۹۵	۴/۵

QDهای دارای پوشش اسیدتیوگلیکولیک (TGA) از

طریق پیوند H، الکترواستاتیک و واندروالس برهم‌کنش

داشته باشد. یک جابه‌جایی ۱۵ نانومتری قرمز در پیک

انتشار وجود داشت که نتیجه تشکیل یک کمپلکس

CdTe QDs-Endosulfan با پوشش اسیدتیوگلیکولیک

(TGA) بود. تشکیل استاتیکی QD CdTe با

اندوسولفان باعث انتقال الکترون القا شده از QDها به

گیرنده الکترون می‌شود و باز ترکیب طبیعی الکترون و

حفره در نقاط کوانتومی را متوقف می‌کند و در نهایت

بررسی مکانیسم سنجش

در این مطالعه، اندوسولفان می‌تواند به‌عنوان یک

گیرنده الکترون کاتیونی عمل کند، بنابراین تشکیل

استاتیک CdTe QDs با اندوسولفان باعث انتقال

الکترون القا شده از QD به گیرنده الکترون می‌شود و

باز ترکیب طبیعی الکترون و حفره در نقاط کوانتومی را

متوقف می‌کند. در نهایت منجر به کاهش شدت FL این

نانوذرات می‌شود. در طی واکنش در آن زمان، در

محلول آبی، اندوسولفان می‌تواند در داخل CdTe

منجر به کاهش شدت FL این نانوذرات می‌شود. حداکثر پیک جذب برای اندوسولفان ۲۷۴ نانومتر بود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن داروی اندوسولفان باعث تغییر در طیف ضریب جذب مولی QD ها و اندوسولفان می‌شود و تشکیل کمپلکس QD-Endosulfan را نشان می‌دهد، این تغییر از مفهوم فرایند خاموشی استاتیک حمایت می‌کند. برای تأیید بیشتر مکانیسم خاموش کردن، اثرات خاموش‌کنندگی CdTe QDs FL توسط اندوسولفان توسط طیف‌سنجی فلورسانس مورد مطالعه قرار گرفت با استفاده از معادله استرن ولمر، K_{sv} (که بازده خاموش‌کننده را تعریف می‌کند) برای پنج دمای مختلف (۲۹۳، ۲۹۸، ۳۰۳ K)

۳۰۸ و ۳۱۳) با رگرسیون خطی نمودار F_0/F در برابر غلظت اندوسولفان به دست آمد. می‌توان مشاهده کرد که مقدار K_{sv} برعکس با دما در ارتباط است که نشان می‌دهد مکانیسم خاموش‌کننده غالب یک خاموش‌کننده ایستا است.

تجزیه و تحلیل انرژی‌های اتصال

برای درک بهتر ماهیت برهم‌کنش‌های بین اندوسولفان و CdTe QD، پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد (ΔG)، آنتروپی (ΔS) و آنتالپی (ΔH) از طریق معادلات زیر تعیین شدند:

$$\ln K_b = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (3-3)$$

جدول ۲: پارامترهای ترمودینامیکی تداخل دارویی اندوسولفان با CdTe QDs.

G (kJ·mol ⁻¹)	S (kJ·mol ⁻¹)	H (kJ·mol ⁻¹)	R ²	K _{sv} =K	دما
-۹۱/۱۵۰۱	-۱/۹۵۱۲۹	-۶۶۲/۸۷۸	/۹۹۷	۱۲۲۱	۲۹۳
-۸۱/۳۹۳۷	-۱/۹۵۱۲۹	-۶۶۲/۸۷۸	/۹۹۱	۱۰۳۰	۲۹۸
-۷۱/۶۳۷۲	-۱/۹۵۱۲۹	-۶۶۲/۸۷۸	۰/۹۹۴	۷۶۱	۳۰۳
-۶۱/۸۸۰۸	-۱/۹۵۱۲۹	-۶۶۲/۸۷۸	/۹۹۵	۵۵۱	۳۰۸
-۵۲/۱۲۴۲	-۱/۹۵۱۲۹	-۶۶۲/۸۷۸	۰/۹۹۶	۳۷	۳۱۳

در معادله (3-3)، R ثابت گاز جهانی است (J mol⁻¹K⁻¹ ۸,۳۱۴۵) و K_b ثابت‌های اتصال است که مطابق با حروف در حالت خاموش کردن استاتیک می‌تواند جایگزین K_{sv} باشد که توسط نمودار استرن ولمر (Hu, Yu) به دست آمده است (۳۳، ۳۴). سپس مقادیر ΔH و ΔS را می‌توان از شیب نمودار $\ln K_b$ در مقابل $1/T$ و y -intercept آن به ترتیب محاسبه کرد (شکل ۷.c)، و ΔG را می‌توان با معادله ترمودینامیکی زیر تعیین کرد:

$$\Delta G(35) = \Delta H - T\Delta S \quad (3-4)$$

با توجه به نتایج، به دلیل منفی بودن ΔH و ΔS ، می‌توان گفت که برهم‌کنش اصلی بین اندوسولفان و QD ها پیوند هیدروژنی و ضعیف واندروالس بوده و باتوجه به مقدار

منفی ΔG می‌توان گفت که فرایندهای برهم‌کنش خودبه-خود است. (جدول ۲).

گزینش پذیری CdTe QDs به عنوان یک نانو کاوشگر

برای ارائه بینش بیشتر در مورد گزینش‌پذیری QD های CdTe برای تشخیص اندوسولفان، اثرات برخی از ترکیبات شیمیایی و بیولوژیکی رایج که عمدتاً در مواد موجود در محیط یافت می‌شوند، مورد بررسی قرار گرفت. مواد هم‌جوار خطای نسبی کمتر از $\pm 5\%$ در FL سیستم ایجاد می‌کنند. نتایج در (جدول ۳) خلاصه شده است و نشان می‌دهد که با تعیین اندوسولفان تداخلی ندارد.

جدول ۳. تأثیر مواد خارجی همزیستی بر تعیین اندوسولفان توسط CdTe QDs / سیستم اندوسولفان ($n = 5^a$)

غلظت	FL (%)	R.S.D (%)	مواد خارجی
5×10^{-3}	-۰/۱۱	۱/۶	HPO_4^{2-}
2×10^{-4}	۰/۱۵	۱/۸	CN^-
5×10^{-4}	۲/۲۷	۲/۵	SCn^-
1×10^{-4}	۲/۸۴	۱/۱	F^-
1×10^{-4}	-۱/۱۳	۲/۳	Br^-
1×10^{-4}	۰/۱۲	۰/۹	Cl^-
2×10^{-3}	۲/۸۴	۱/۳	I^-
2×10^{-4}	-۳/۳۲	۰/۵	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
2×10^{-4}	-۲/۴۱	۰/۹	L-Gly
2×10^{-5}	-۲/۴۰	۲/۱	L-His
2×10^{-5}	-۲/۸۰	۱/۱	L-Arg
1×10^{-5}	-۲/۲۲	۰/۷	L-Cys
1×10^{-3}	-۳/۱۰	۱/۱	Glucose
5×10^{-5}	-۳/۱۰	۲/۳	Sucrose
2×10^{-4}	+۲/۷۰	۰/۹	Lactose
5×10^{-5}	+۲/۳۰	۱/۳	Urea

^a CdTe QDs: ۱۰ میکرولیتر، اندوسولفان: 3.10×10^{-8} M، بافر: ۲/۵ میلی‌لیتر pH = ۷/۴

تجزیه و تحلیل نمونه واقعی

برای تأیید قابلیت استفاده در نمونه‌های بیولوژیکی پیچیده، از روش ارائه‌شده برای تعیین سموم اندوسولفان در نمونه‌های آماده شده استفاده شد، مقدار معینی از اندوسولفان با روش استاندارد افزودن به محلول منجر به تغییر شدت فلورسانس شد.

همان‌طور که در (جدول ۴) مشاهده می‌شود، بازیابی اندوسولفان در نمونه‌های آماده شده از ۹۷/۳٪ با RSD ها در

جدول ۴. تعیین سموم در نمونه های واقعی

نمونه	مواد اضافه شده (μM)	کل ($n=3$)	R.S.D. (%)	درصد بازیافت
سم	۱۰	۸/۵	۲/۱	۹۷/۳

بحث و نتیجه‌گیری

اندوسولفان یک حشره کش بسیار سمی است که به عنوان یک آلاینده آلی پایدار طبقه‌بندی شده است. حذف تدریجی اندوسولفان با توجه به سمیت بالای آن، پایداری محیطی و تمایل به تجمع زیستی در زنجیره غذایی ضروری است. در حالی که جایگزین‌هایی مانند نئونیکوتینوئیدها، پیرتروئیدها و آفت‌کش‌های زیستی

جایگزین‌های بالقوه‌ای را ارائه می‌دهند، هر کدام معاوضه‌های خاص خود را دارند که نیاز به ارزیابی دقیق دارد (۸،۳۸). مطالعه‌ای در سال ۲۰۰۶ نشان داد که اندوسولفان برای موجودات آبی مانند ماهی، سخت پوستان و دوزیستان حتی در غلظت‌های پایین بسیار سمی است. تحقیقات نشان داده اندوسولفان می‌تواند در

زنجیره غذایی تجمع بیولوژیکی داشته باشد و در محیط های دور از محل های کاربردی اصلی خود شناسایی شده است. مطالعات نشان داده‌اند که نئونیکوتینوئیدها در برابر طیف وسیعی از آفات حشرات مؤثر هستند، اما نگرانی‌هایی در مورد تأثیر آن‌ها بر گرده افشان‌ها و آبزیان وجود دارد (۳۹). یک مطالعه میدانی در سال ۲۰۱۵ در هند، کارایی اندوسولفان، ایمیداکلوپرید و باسیلوس تورنجینسیس را در برابر آفات پنبه مقایسه کرد. ایمیداکلوپرید و Bt به همان اندازه یا بیشتر از اندوسولفان مؤثر هستند و اثرات زیست محیطی کمتری دارند (۴۰).

پیرتروئیدها عموماً سمیت کمتری نسبت به اندوسولفان در پستانداران دارند، اما تحقیقات نشان داده است که هنوز هم می‌توانند خطراتی برای اکوسیستم‌های آبی داشته باشند. تحقیقات در سال ۲۰۱۸ سمیت نسبی اندوسولفان، سایپرترین و یک آفت کش زیستی مبتنی بر چرخش را روی ارگانوسم‌های آب شیرین ارزیابی کرد. نتایج نشان داد که محصول مبتنی بر چرخش نسبت به حشره‌کش‌های مصنوعی سمیت کمتری برای ماهی، سخت‌پوستان و جلبک‌ها دارد (۴۱).

آفت‌کش‌های زیستی، مانند آفت‌کش‌های میکروبی و محصولات مشتق شده از گیاه، به طور فزاینده‌ای به‌عنوان جایگزینی برای آفت‌کش‌های مصنوعی مانند اندوسولفان مورد بررسی قرار می‌گیرند. یک متا‌آنالیز در سال ۲۰۱۹، ۳۱ مطالعه را در مورد تأثیرات نئونیکوتینوئیدها، پیرتروئیدها و آفت‌کش‌های زیستی بر گرده‌افشان‌ها بررسی کرد. تجزیه و تحلیل به این نتیجه رسید که در حالی که نئونیکوتینوئیدها و پیرتروئیدها خطرات بیشتری دارند، برخی از آفت‌کش‌های زیستی به نظر می‌رسد کمترین تأثیر را بر زنبورها و سایر گرده‌افشان‌ها دارند (۴۲).

اگرچه محدودیت تشخیص برتر برخی از روش‌های گزارش‌شده نسبت به نانوحسگرهای مبتنی بر IFE توسعه‌یافته ما برای تعیین اندوسولفان، اغلب از برخی

تقلیدها مانند عملکرد دشوار، تعداد محدودی از پروب‌های انتخابی واقعی رنج می‌برند و به روش‌های گران قیمت یا طولانی نیاز دارند (۴۳). علاوه بر این، سنجش نانوکاوشرگر توسعه‌یافته در این مطالعه به حجم کم نمونه نیاز داشت که در مواردی به‌ویژه با حجم‌های کوچک و محدود حیاتی است. روش‌های مختلفی برای توضیح مکانیسم خاموش کردن FL از تعامل CdTe QDs نسبت به سموم ارگانوکترین اندوسولفان بررسی شد. یکی از تکنیک‌های تشخیص مکانیسم خاموش کردن، استفاده از طیف جذبی UV-Vis محلول CdTe QDs اندوسولفان است (۲۹،۳۰). خاموش کردن دینامیک تنها بر حالات برانگیخته QD ها تأثیر می‌گذارد و بنابراین هیچ تغییری در طیف جذبی انتظار نمی‌رود. اما، تشکیل کمپلکس حالت پایه در یک خاموش کردن ایستا اغلب منجر به اختلال در طیف جذب می‌شود (۳۱،۳۲).

خاموش کردن انتشار QDs که با باز ترکیب یک جفت الکترون - حفره بر تحریک شکاف نواری اتفاق می‌افتد، معمولاً از طریق چندین مسیر از جمله: اثر فیلتر داخلی، نوترکیب غیر تشعشعی، انتقال انرژی، برهم‌کنش مولکول‌ها یا یون‌ها، اتم‌های QD ها، انحراف بار، فرایند انتقال الکترون، جذب سطحی و مرزبندی سطحی در محیط با سطح به دست می‌آید (۲۰،۲۱).

IFE فلورسانس به جذب نور برانگیختگی و یا انتشار فلوروفورها توسط جاذب‌ها (خاموش‌کننده‌ها) در سیستم تشخیص اشاره دارد (۲۲،۲۳) به عبارت دیگر، IFE به‌طور مؤثر تنها در صورتی رخ می‌دهد که باند جذب جاذب دارای همپوشانی مکمل با باندهای تحریک و یا انتشار فلوروفور باشد. IFE منبع خطا در طیف‌سنجی فلورومتری است، اما مطالعات اخیر کاربرد آن را در توسعه سنجش‌های فلورسنت جدید مورد بررسی قرار داده‌اند (۲۴،۲۵). زیرا، تغییرات در فلورسانس فلوروفور به تغییرات نمایی در جذب جاذب تبدیل می‌شود که می‌تواند

با موفقیت حساسیت روش تحلیلی را با توجه به جذب به تنهایی افزایش دهد (۲۵). با این حال، استفاده از روش فلورسانس مبتنی بر IFE با انتخاب محدود جاذب مناسب و فلوروفور محدود می‌شود. QDs ها با داشتن خواص شب تاب برتر، به‌عنوان فلوروفورهای بالقوه ایده‌آل در سنجش فلورسنت مبتنی بر IFE در نظر گرفته می‌شوند (۲۶، ۲۷). بنابراین، کاهش فلورسانس مشاهده شده حداکثر طول موج شدت انتشار فلورسانس TGA-CdTe بدون تغییر مشاهده شده باید عمدتاً به IFE اندوسولفان در فلورسانس TGA-CdTe QDs نسبت داده شود.

ویژگی‌های فلورسانس بر اساس فعل‌وانفعالات شیمیایی یا فیزیکی است که در سطح نانوذرات انجام می‌شود (۲۸). بنابراین تغییرات ناشی از برهم‌کنش مستقیم بین آنالیت و سطح نقطه کوانتومی منجر به تشخیص انتخابی مولکول‌ها و ترکیبات می‌شود. اسید تیوگلیکولیک (TGA) که CdTe را می‌پوشاند، سطح QD هایی با بار منفی ایجاد می‌کند. با این حال، سطح اندوسولفان توسط گروه‌های کلر بار مثبت دارد. در طی واکنش در آن زمان، اندوسولفان می‌تواند در داخل QD CdTe های دارای پوشش اسید تیوگلیکولیک (TGA) از طریق پیوند H و الکترواستاتیک و واندروالس برهم‌کنش داشته باشد. یک جابجایی ۱۵ نانومتری قرمز در پیک انتشار وجود داشت که نتیجه تشکیل یک کمپلکس CdTe QDs-Endosulfan بود.

به‌طور کلی، مطالعات نشان می‌دهند که جایگزین‌هایی مانند نئونیکوتینوئیدها، پیرتروئیدها و آفت‌کش‌های زیستی ممکن است جایگزین‌های مناسبی برای اندوسولفان، با اثرات بالقوه کمتر زیست‌محیطی و سلامتی، ارائه دهند، اگرچه معاوضه‌ها و ارزیابی‌های مربوط به آن زمینه هنوز مورد نیاز است (۴۴).

طراحی و تهیه حسگرهای فلورسنت براساس برهم‌کنش بین نقاط کوانتومی و اندوسولفان یک حوزه

تحقیقاتی جالب است که ترکیبی از فناوری نانو، شیمی تحلیلی و نظارت بر محیط است. نقاط کوانتومی (QDs) نانوذرات نیمه‌هادی با خواص نوری منحصربه‌فرد، از جمله انتشار فلورسانس قوی و طیف‌های جذب قابل تنظیم اندازه هستند. اندوسولفان یک آفت‌کش ارگانوکلرین پرمصرف است که به دلیل ماندگاری و سمیت، خطرات زیست‌محیطی و سلامتی را به همراه دارد.

در نتیجه، در مطالعه ما، TGA-CdTe برای سنجش اندوسولفان نسبت به سایر مواد هم‌زمان در محیط‌های آبی سنتز شد. از آنجایی که همپوشانی طیفی قابل توجهی بین طیف جذب اندوسولفان و طیف انتشار QD های TGA-CdTe موجود است، بنابراین این روش بر اساس IFE اندوسولفان بر روی فلورسانس QDs برای تعیین اندوسولفان از طریق یک رویکرد نسبتاً عملی و اقتصادی ایجاد شد.

با رویکردی آبی آسان، QD CdTe های با پوشش اسید تیوگلیکولیک (TGA) با موفقیت سنتز شدند و به عنوان نانو حسگرهای فلورسنت جدید برای سم آلی کلر در نمونه‌های بیولوژیکی استفاده شدند. این سنسور موجود همچنین می‌تواند برای تشخیص داروی اندوسولفان در نمونه‌های آماده شده با گزینش‌پذیری عالی، حساسیت بالا، محدوده خطی وسیع و حد تشخیص کم استفاده شود؛ بنابراین، این روش یک رویکرد نسبتاً عملی و اقتصادی ارائه می‌کند، همچنین می‌تواند به طور گسترده در کاربردهای تشخیص سموم ارگانوفسفره مورد استفاده قرار گیرد. این نوع استراتژی IFE در مقایسه با فرایند پیچیده و پرهزینه در تعیین کمی اندوسولفان بسیار ساده است و می‌تواند به‌عنوان یک روش جایگزین ساده، اختصاصی و فوری برای حل مشکل واقعی تشخیص زودهنگام و نظارت بر پیش آگهی اندوسولفان بدون جداسازی و مراحل شستشو توصیه شود.

تشکر و قدردانی

این تحقیق در دانشگاه و زیر نظر دانشگاه امام حسین تهران انجام شده است. از این دانشگاه کمال تشکر و قدردانی را داریم.

تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌کنند که هیچ منافع مالی رقیب یا روابط شخصی شناخته شده‌ای ندارند که به نظر می‌رسد بر کارگزارش شده در این مقاله تأثیر بگذارد.

حمایت مالی

این مطالعه بدون حمایت مالی وزارت علوم، دانشگاه امام حسین تهران انجام شده است.

مشارکت نویسندگان

محمد ابراهیم مینایی: مفهوم‌سازی، ایده‌ها، بررسی، داده‌پردازی، نظارت، مدیریت پروژه. حامد خرمی، مهسا عباسی، سپیده گراوند و فائزه عباسی: مشارکت در روش‌شناسی، نرم‌افزار، اعتبارسنجی، تحلیل رسمی،

تحقیق، منابع، مدیریت داده‌ها، نگارش - پیش‌نویس اصلی، نگارش - بررسی و ویرایش، و تجسم.

ملاحظات اخلاقی

دانشگاه محل تحقیق از دانشگاه‌های وزارت علوم، تحقیقات و فناوری است و کمیته اخلاق ندارد و از آنجا که نوع تحقیق مربوط به کار با حیوان آزمایشگاهی یا کار بالینی نیست، کد اخلاق موضوعیت ندارد.

References

1. A. Akveran G, Köse K, Köse DA. Solvent effect on endosulfan adsorption onto polymeric arginine-methacrylate cryogels. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25:25458-67.
2. Shah NS, He X, Khan HM, Khan JA, O'Shea KE, Boccelli DL, et al. Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;263:584-92.
3. Leiva JA, Wilson PC, Albano JP, Nkedi-Kizza P, O'Connor GA. Pesticide sorption to soilless media components used for ornamental plant production and aluminum water treatment residuals. *ACS omega*. 2019;4(18):17782-90.
4. Madaj R, Sobiecka E, Kalinowska H. Lindane, kepone and pentachlorobenzene: chloropesticides banned by Stockholm convention. *International journal of environmental science and technology*. 2018;15:471-80.
5. Leoci R, Ruberti M. Pesticides: An overview of the current health problems of their use. *Journal of geoscience and environment protection*. 2021;9(8):1-20.
6. Murali M, Shivanandappa T. Endosulfan causes oxidative stress in the liver and brain that involves inhibition of NADH dehydrogenase and altered antioxidant enzyme status in rat. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2022;239:113593.
7. Raju J, Gupta V. A simple spectrophotometric determination of endosulfan in river water and soil. *Fresenius' journal of analytical chemistry*. 1991;339:431-3.
8. Menezes RG, Qadir TF, Moin A, Fatima H, Hussain SA, Madadin M, et al. Endosulfan poisoning: An overview. *Journal of forensic and legal medicine*. 2017;33-51:27.
9. Kumar ADD, Jayakumar C. From precautionary principle to nationwide ban on endosulfan in India. *Business and Human Rights Journal*. 2019;4(2):343-9.
10. Baek SW, Cho J, Kim JS, Kim C, Na K, Lee SH, et al. A Colloidal-Quantum-Dot-Based Self-Charging System via the Near-Infrared Band. *Advanced Materials*. 2018;30(25):1707224.
11. Karim AV, Singh SP, Shriwastav A. Measurement and removal of endosulfán from contaminated environmental matrices. *Environmental Contaminants: Measurement, Modelling and Control*. 2018:145-64.
12. Jana B, Ghosh A, Maiti S, Bain D, Banerjee S, Ghosh HN, et al. Size of CdTe quantum dots controls the hole transfer rate in CdTe quantum dots–MEHPPV polymer nanoparticle hybrid. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016;120(43):2.50-5142.
13. Reineck P, Gibson BC. Near-infrared fluorescent nanomaterials for bioimaging and sensing. *Advanced Optical Materials*. 2017;5(2):1600446.
14. Qiao T, Parobek D, Son DH. Photons and charges from colloidal doped semiconductor quantum dots. *Journal of*

- Materials Chemistry C. 2019;7(47):14788-97.
15. Li H, Lu W, Zhao G, Song B, Zhou J, Dong W, et al. Silver ion-doped CdTe quantum dots as fluorescent probe for Hg²⁺ detection. RSC advances. 2020;10(64):38965-73.
 16. Barati A, Shamsipur M, Abdollahi H. Hybrid of non-selective quantum dots for simultaneous determination of TNT and 4-nitrophenol using multivariate chemometrics methods. Analytical Methods. 2014;6(16):6577-84.
 17. Yu WW, Qu L, Guo W, Peng X. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. Chemistry of materials. 2003;15(14):2854-60.
 18. Bagalkot V, Zhang L, Levy-Nissenbaum E, Jon S, Kantoff PW, Langer R, et al. Quantum dot- aptamer conjugates for synchronous cancer imaging, therapy, and sensing of drug delivery based on bi-fluorescence resonance energy transfer. Nano letters. 2007;7(10):3065-70.
 19. Barrera-Díaz CE, Lugo-Lugo V, Bilyeu B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. Journal of hazardous materials. 2012;223:1-12.
 20. Li JJ, Wang YA, Guo W, Keay JC, Mishima TD, Johnson MB, et al. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction. Journal of the American Chemical Society. 2003;125(41):12567-75.
 21. Niu Y, Pu C, Lai R, Meng R, Lin W, Qin H, et al. One-pot/three-step synthesis of zinc-blende CdSe/CdS core/shell nanocrystals with thick shells. Nano Research. 2017;10:1149-62.
 22. Yuan P, Walt DR. Calculation for fluorescence modulation by absorbing species and its application to measurements using optical fibers. Analytical Chemistry. 1987;59(19):2391-4.
 23. Munzke D, Saunders J, Omrani H, Reich O, Loock H-P. Modeling of fiber-optic fluorescence probes for strongly absorbing samples. Applied Optics. 2012;51(26):6343-51.
 24. Shao N, Zhang Y, Cheung S, Yang R, Chan W, Mo T, et al. Copper ion-selective fluorescent sensor based on the inner filter effect using a spiropyran derivative. Analytical Chemistry. 2005;77(22):7294-303.
 25. Wang A, Li Y, Wang T, Wang S. Copper ion-selective fluorescent sensor using salicyl fluorone immobilized on a glutaraldehyde-coated eggshell membrane. Analytical Methods. 2016;8(9):2112-7.
 26. Xu L, Li B, Jin Y. Inner filter effect of gold nanoparticles on the fluorescence of quantum dots and its application to biological aminothiols detection. Talanta. 2011;84(2):558-64.
 27. Xia N, Zhou B, Huang N, Jiang M, Zhang J, Liu L. Visual and fluorescent assays for

- selective detection of beta-amyloid oligomers based on the inner filter effect of gold nanoparticles on the fluorescence of CdTe quantum dots. *Biosensors and Bioelectronics*. 2016;85:625-32.
28. Muller-Borer BJ, Collins MC, Gunst PR, Cascio WE, Kypson AP. Quantum dot labeling of mesenchymal stem cells. *Journal of nanobiotechnology*. 2007;5:1-9.
 29. Hu Y-J, Yue H-L, Li X-L, Zhang S-S, Tang E, Zhang L-P. Molecular spectroscopic studies on the interaction of morin with bovine serum albumin. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2012;112:16-22.
 30. Ansari S, Zia MK, Fatima S, Ahsan H, Khan FH. Probing the binding of morin with alpha-2-macroglobulin using multi-spectroscopic and molecular docking approach: Interaction of morin with $\alpha 2M$. *Journal of Biological Physics*. 2023;49(2):235-55.
 31. Mi R, Li P-Q, Hu Y-J, Fan X-Y, Li H-Y, Yu X-C, et al. Biophysical studies on the interactions of jatrorrhizine with bovine serum albumin by spectroscopic and molecular modeling methods. *Molecular biology reports*. 404-40:4397;2013.
 32. Li J, Li J, Jiao Y, Dong C. Spectroscopic analysis and molecular modeling on the interaction of jatrorrhizine with human serum albumin (HSA). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014;118:48-54.
 33. Shahabadi N, Khorshidi A, Moghadam NH. Study on the interaction of the epilepsy drug, zonisamide with human serum albumin (HSA) by spectroscopic and molecular docking techniques. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013;114. 32-627.
 34. Shahabadi N, Razlansari M. Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity studies of novel Cu (II) complex containing zonisamide drug: DNA interaction by multi spectroscopic and molecular docking methods. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*. 2022;40(10):4682-96.
 35. Jindal A, Sankhyan N. Endosulfan poisoning resulting from skin exposure. *The Indian Journal of Pediatrics*. 2012;79(8):1104.-
 36. Naik P, Chimatadar S, Nandibewoor S. Interaction between a potent corticosteroid drug-dexamethasone with bovine serum albumin and human serum albumin: a fluorescence quenching and fourier transformation infrared spectroscopy study. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2010;100(3):147-59.
 37. Moradi S, Taran M, Shahlaei M. Investigation on human serum albumin and Gum Tragacanth interactions using experimental and computational methods. *International journal of biological macromolecules*. 2018;107:2525-33.
 38. Saiyed H, Dewan A, Bhatnagar V, Shenoy U, Shenoy R, Rajmohan H ,et al. Effect of endosulfan on male reproductive development. *Environmental Health Perspectives*. 2003;111(16):1958-62.

39. Capkin E, Altinok I, Karahan S. Water quality and fish size affect toxicity of endosulfan, an organochlorine pesticide, to rainbow trout. *Chemosphere*. 2006;64(10):1793-800.
40. Talha Nazir TN, Gogi MD, Majeed MZ, Waheed-ul-Hassan W-u-H, Abdul Hanan AH, Arif MJ. Field evaluation of selective systemic formulations against sucking insect pest complex and their natural enemies on a transgenic Bt cotton. 2017.
41. Afolabi OK, Aderibigbe FA, Folarin DT, Arinola A, Wusu AD. Oxidative stress and inflammation following sub-lethal oral exposure of cypermethrin in rats: Mitigating potential of epicatechin. *Heliyon*. 2019;5(8).
42. Marrone PG. Pesticidal natural products—status and future potential. *Pest Management Science*. 2019;75(9):2325-40.
43. Song H, Zhou H, Zhuang Q, Li Z, Sun F, Yuan Z, et al. IFE based nanosensor composed of UCNPs and Fe (II)-phenanthroline for detection of hypochlorous acid and periodic acid. *Journal of Rare Earths*. 2023;41(2):200-7.
44. Ayilara MS, Adeleke BS, Akinola SA, Fayose CA, Adeyemi UT, Gbadegesin LA, et al. Biopesticides as a promising alternative to synthetic pesticides: A case for microbial pesticides, phytopesticides, and nanobiopesticides. *Frontiers in Microbiology*. 2023;14:1040901.

Design and Preparation of Fluorescent Sensors Based on Quantum Dot-Poisons Endosulfan interaction

Khorami H¹, Abbasi M², Geravand S³, Abbasi F⁴, Minaie ME^{5*}

1. Master of Pharmaceutical Chemistry, Department of Medicinal Chemistry, Ghadr University of Kuchesfahan, Guilan, Iran

2. PhD Candidate in organic chemistry Department of Chemistry, Basic of Sciences Faculty, Ilam University, Ilam, Iran

3. PhD candidate in pharmaceutical biomaterials, Student Research Committee, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

4. Master of Cell Biology and Development, Department of Biology, Basic of Sciences Faculty, Payame Noor Kermanshah, Kermanshah, Iran

5. Assistant professor, PhD in Nano biotechnology, Department of Biology, Imam Hossein comprehension university, Tehran, Iran, mminaii@ihu.ac.ir

Received: 2024/2/21

Accepted: 2024/5/25

Abstract

Background: Endosulfan is an organochlorine insecticide and acaricide that is being phased out globally. There are significant environmental concerns of endosulfan due to its persistence and toxicity. Their alternatives include newer, less persistent, and more toxic insecticides, as well as the integrated weed management practices that are used.

Materials and Methods: In this study, with a facile method, CdTe QDs coated with ioglycolic acid (TGA) were synthesized through hydrothermal methods. And they were used as new fluorescent nanosensors for chlorine poison in biological samples. This sensor can also be used for endosulfan drug detection with excellent sample resolution, wide linear range, and low detection. Therefore, this method is a relatively practical and economical method.

Results: This type of CdTe QDs fluorescent Nano sensor is acceptable for the determination of endosulfan at the micromolar level. According to the XRD results, there was no change in the crystal structure of CdTe QDs. The fluorescence intensity increases or decreases by changing the volume of buffer and CdTe QD, pH, ionic strength and time.

Conclusion: A simple type of IFE method was studied in comparison with complex and expensive processes in the determination of endosulfan, which can be recognized as a simple, specific and immediate alternative method to solve the real problem.

Keywords: Cadmium telluride (CdTe), Fluorescent sensor, Endosulfan, Quantum dot, Organic chlorine.

***Citation:** Khorami H, Abbasi M, Geravand S, Abbasi F, Minaie ME. Design and Preparation of Fluorescent Sensors Based on Quantum Dot-Poisons Endosulfan interaction. Yafte. 2024; 26(2):38-56.