

“Research article”

DOI: 10.71876/jfh.2024.3121432

Effect of washing treatment in reducing the pesticide residues of chlorpyrifos and diazinon in apple and grape

Abbaszadeh¹, L., Mohammadi Khangahi, B. ¹, Asl Hashemi, A. ², Soheili Maleki¹, N., Safari, G.H.^{2,3*}

1. Student Research Committee, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

2. Health & Environment Research Center, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

3. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

*Correspond Author: hsafari13@yahoo.com

(Received: 2023/12/10 Accepted: 2024/1/22)

Abstract

In this study, residues of chlorpyrifos and diazinon pesticides in 10 apple and 6 grape samples from Maragheh County were analyzed using the GC/MS technique after extraction via the QuEChERS method, known for its convenience, speed, effectiveness, and safety. The study also evaluated the impact of washing treatments on pesticide residue levels and conducted health risk assessments using a Monte Carlo simulation for adults and children. Results revealed the detection of chlorpyrifos and diazinon residues in all 32 apple and grape samples across both washed and unwashed treatments. In 95% (19 samples) and 100% (20 samples) of apple samples, average chlorpyrifos and diazinon residues were below the Iranian maximum residue limit (MRL), whereas 41.67% (5 samples) and 33.33% (4 samples) of grape samples exceeded the MRL. Following washing, chlorpyrifos residues in apple samples decreased by 42.02% and diazinon by 53.84%, while in grape samples, reductions were 39.70% for chlorpyrifos and 46.15% for diazinon. Highest Hazard Quotient (HQ) values for adults and children were observed in apple samples with chlorpyrifos (0.51 and 0.12, respectively) and diazinon (0.45 and 0.105, respectively). Cumulative risk assessment for chlorpyrifos and diazinon pesticide residues indicated no significant health risks for either age group. However, given the widespread use of pesticides, ongoing monitoring is essential to mitigate residues in fruits and vegetables.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Pesticide residue, Washing treatment, Risk assessment, Monte Carlo simulation, Maragheh

DOI: 10.71876/jfh.2024.3121432

«مقاله پژوهشی»

تأثیر فرایند شستشو در کاهش بقایای آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در میوه‌های سیب و انگور

تأثیر فرایند شستشو در کاهش بقایای آفت‌کش‌های

لیلا عباس‌زاده^۱، بهزاد محمدی‌خانقاهی^۱، احمد اصل‌هاشمی^۲، ندا سهیلی‌ملکی^۱، غلامحسین صفری^{۳،*}

۱. کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

۲. مرکز تحقیقات سلامت و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

*نویسنده مسئول: hsafari13@yahoo.com

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۹/۱۹ پذیرش نهایی: ۱۴۰۲/۱۱/۲)

چکیده

در این مطالعه، بقایای آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در ۱۰ نمونه سیب و ۶ نمونه انگور مراغه پس از استخراج با روش تجزیه‌ای راحت، سریع، مؤثر و ایمن (QuEChERS) با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی با طیف سنج جرمی (GC/MS) آنالیز شدند. همچنین، تأثیر فرایند شستشو در کاهش بقایای آفت‌کش‌ها و ارزیابی ریسک بهداشتی بر اساس شبیه‌سازی مونت کارلو برای دو گروه سنی بزرگسالان و کودکان انجام گردید. براساس نتایج، بقایای آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در همه ۳۲ نمونه آنالیز شده سیب و انگور، در هر دو تیمار شسته شده و شسته نشده، تشخیص داده شد. میانگین آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون به ترتیب در ۹۵ درصد و ۱۰۰ درصد نمونه‌های سیب کمتر از حد مجاز توصیه شده ایران بود در حالیکه در ۴۱/۶۷ و ۳۳/۳۳ درصد نمونه‌های انگور بیشتر از حد مجاز توصیه شده ایران بود. میانگین باقی‌مانده آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون پس از شست و شو در نمونه‌های سیب به ترتیب ۴۲/۰۲ درصد و ۵۳/۸۴ درصد و در نمونه‌های انگور ۳۹/۷۰ و ۴۶/۱۵ درصد کاهش یافت. کلرپیریفوس با مقادیر ۰/۵۱ و ۰/۱۲ و دیازینون با مقادیر ۰/۴۵ و ۰/۱۰۵ در نمونه‌های سیب، بیشترین مقادیر نسبت خطر (Hazard Quotient) را برای بزرگسالان و کودکان داشتند. ارزیابی خطر تجمعی ناشی از مواجهه با بقایای آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون نشان داد که هیچ‌گونه خطر سلامتی قابل توجهی برای گروه‌های سنی بزرگسالان و کودکان وجود ندارد. با این حال با توجه به استفاده از آفت‌کش‌های متعدد، نظارت مستمر و دقیق برای کاهش بقایای آفت‌کش‌ها در میوه‌ها و سبزی‌ها ضروری است.

واژه‌های کلیدی: باقی‌مانده آفت‌کش، فرایند شستشو، ارزیابی ریسک، شبیه‌سازی مونت کارلو، مراغه

مقدمه

بدنبال افزایش روز افزون جمعیت جهان و محدودیت منابع آبی و خاکی تامین غذای سالم و کافی در زمره مهمترین اهداف جوامع بشری مطرح شده است هر ساله آفات و بیماری‌ها منجر به ازبین رفتن مقدار زیادی از محصولات کشاورزی می‌گردد. ازاین‌رو در جوامع امروزی استفاده از انواع مختلف آفت‌کش‌های شیمیایی جهت افزایش بهره‌وری محصولات کشاورزی و رفع نیازهای غذایی گسترش یافته است (El-Sheikh *et al.*, 2022). ازاین‌رو استفاده از آفت‌کش‌های مختلف برای کنترل حشرات، قارچ‌ها، علف‌های هرز و ... به بخش جدایی‌ناپذیر کشاورزی مدرن تبدیل شده است با این‌حال استفاده بیش از حد از آفت‌کش‌ها می‌تواند باعث ایجاد مشکلات سلامتی برای انسان و تهدید جدی برای محیط زیست گردد (Mahdavi *et al.*, 2022). سموم دفع آفات دارای طیف گسترده‌ای از خطرات سلامتی بر انسان می‌باشند و می‌توانند منجر به اثرات حاد از قبیل سردرد، حالت تهوع و اثرات مزمن از قبیل سرطان، آسیب‌های تولید مثل و اختلال در سیستم غدد درون‌ریز گردند (Darko and Akoto, 2008; Grewal, 2017). اثرات متداول بقایای سموم دفع آفات در بدن انسان شامل تهوع، استفراغ، تاری دید، کما، مشکل در تنفس، بیش‌فعالی، اختلال در جنین و کودکان است (Neme and Satheesh, 2016).

منابع ورود آفت‌کش‌ها به بدن انسان شامل آب، غذا، خاک و هوا می‌باشد و آفت‌کش‌ها از طریق تماس پوستی، استنشاق و بلع منابع آلوده می‌تواند وارد بدن گردند (Shekarzadeh *et al.*, 2017; O'Driscoll *et al.*, 2022). مواجهه با سموم دفع آفات از طریق

مصرف مواد غذایی در مقایسه با سایر مسیرهای مواجهه مانند هوا و آب ۵ برابر بیشتر است و از آنجا که میوه‌ها و سبزیجات در درجه اول به صورت خام یا نیمه‌فرآوری شده مصرف می‌شوند، انتظار می‌رود که این ترکیبات حاوی مقادیر بیشتری از میزان باقی‌مانده سموم دفع آفات در مقایسه با سایر گروه‌های غذایی با منشاء گیاهی مانند نان و سایر مواد غذایی باشند (Khan *et al.*, 2020). میوه‌ها و سبزیجات بخش مهمی از رژیم غذایی روزانه ما را تشکیل می‌دهند این محصولات کشاورزی منابع مهمی از کربوهیدرات‌ها، ویتامین‌ها، مواد معدنی کمیاب و آنتی‌اکسیدان‌ها هستند و نقش مهمی در رژیم غذایی متعادل و مغذی نیز دارند (Mebdoua *et al.*, 2017). از میان میوه‌های مختلف سیب و انگور از محبوب‌ترین میوه‌های خوراکی در جهان هستند و سالانه بیش از ۸۴ میلیون تن سیب در سراسر جهان تولید می‌شود که ۶۵ درصد آن به عنوان میوه تازه و ۳۵ درصد آن به عنوان فرآوری شده (سس سیب، آب سیب، مربا و ...) مصرف می‌شود (El Hawari *et al.*, 2019; Jankuloska *et al.*, 2021; Łozowicka *et al.*, 2020). میوه سیب با سرانه مصرف ۰/۱۰۹ کیلوگرم در روز در کشور از جمله محصولات باغی است که به دلیل تازه‌خوری حائز اهمیت است (Mahdavi *et al.*, 2022). در میان ده کشور عمده تولید کننده سیب، ایران مقام ششم را داشته و در سطح کشور مقام دوم بعد از مرکبات را به خود اختصاص داده است. استان‌های آذربایجان غربی، آذربایجان شرقی و تهران به ترتیب دارای بالاترین سطح زیر کشت و تولید سیب در ایران می‌باشند (Fallahi *et al.*, 2012). شهرستان مراغه به عنوان قطب محصولات باغی استان آذربایجان شرقی، ۲۱ هزار هکتار باغات دارد که ۵۰

Qhlipour et al., 2012) and Shikh Loui, 2017 و سایر کشورها از جمله یونان (Likudis et al., 2014)، لیبی (El Hawari et al., 2019) و لهستان (Slowik-Borowiec et al., 2016) صورت گرفته است. با این حال هر ساله ترکیبات جدیدی از آفت‌کش‌ها توسط شرکت‌های سازنده تولید می‌شود که نیاز به تحقیقات جدید و به‌روز را ضروری می‌کند. این مطالعه با هدف تعیین تاثیر شستشو بر باقی‌مانده آفت‌کش‌های کلروپریفوس و دیازینون در میوه‌های سیب و انگور شهرستان مراغه انجام گردید. علاوه بر آن، این مطالعه به ارزیابی ریسک میزان خطر مرتبط با سلامتی انسان برای گروه‌های مختلف سنی (کودکان و بزرگسالان) در اثر مصرف آفت‌کش‌های باقی‌مانده بر روی میوه‌های سیب و انگور در دو حالت شسته شده و شسته نشده می‌پردازد.

مواد و روش‌ها

نمونه برداری

نمونه‌برداری از میدان میوه و تره‌بار مرکزی شهرستان مراغه از توابع استان آذربایجان شرقی در شمال غرب ایران در دو فصل تابستان و پاییز سال ۱۴۰۰ به تعداد کل ۱۶ نمونه (۱۰ نمونه سیب و ۶ نمونه انگور) با فاصله زمانی دو هفته‌ای انجام گرفت. نمونه برداری به روش تصادفی ساده طبق روش توصیه شده کدکس (Codex) انجام گردید. نمونه‌های اولیه از هر بهر ۵۰ تا ۵۰۰ کیلوگرمی بسته به تعداد کارتن یا جعبه میوه، از هر کارتن یا جعبه یک یا دو عدد سیب و مقداری انگور برداشته شد تا در نهایت وزن نمونه معادل ۱-۲ کیلوگرم شود. برای جلوگیری از تجزیه

درصد آن را باغات سیب به خود اختصاص داده است و سالانه ۲۲۰ هزار تن سیب در آن تولید می‌شود که رتبه نخست سیب درختی را در استان به خود اختصاص داده است. به دلیل برخورداری سیب تولیدی این شهرستان از معیارهای ظاهری، طعم و کیفیت بالا، بیش از ۹۰ درصد این محصول به بازارهای داخل و خارج از کشور صادر می‌شود (Shahian and Shikh Loui, 2017). محصول انگور نیز یکی از عمده‌ترین محصولات تولیدی و صادراتی در ایران محسوب می‌شود (Shujaei et al., 2020) و کشور ایران هفتمین مقام تولید انگور جهان را دارد (Rasouli et al., 2015). استان آذربایجان شرقی رتبه سوم کشوری از نظر تولید انگور در ایران می‌باشد (Mostashari et al., 2020) و شهرستان مراغه نیز با تولید سالانه ۴۲۵۱۶ تن انگور رتبه سوم تولید انگور در استان را به خود اختصاص داده است.

در سال‌های اخیر، افزایش نگرانی عمومی در خصوص ریسک سلامتی ناشی از بقایای سموم دفع آفات در مواد غذایی، استراتژی حفاظت از محصولات کشاورزی را با تأکید بر کیفیت و ایمنی مواد غذایی تغییر داده و منجر به تنظیم دقیق حداکثر سطوح باقی‌مانده مجاز (MRL) آفت‌کش‌ها در مواد غذایی مورد مصرف انسان شده است، در نتیجه، برای اطمینان از ایمنی مواد غذایی برای مصرف‌کنندگان و محافظت از سلامت مصرف‌کننده، باید نظارت مداوم بر بقایای سموم دفع آفات در محصولات غذایی صورت گیرد (Yousefi et al., 2022; Ssemugabo et al., 2022) از این رو مطالعات متعددی در خصوص ارزیابی باقیمانده آفت‌کش‌ها در میوه‌ها و سبزی‌ها به ویژه سیب در ایران؛ مهاباد (Pirsahab et al., 2017)، میاندوآب (Shahian

این پژوهش بر اساس روش نفوذ، نوع اثر، دوره کارنس (PHI)، سمیت (LD50)، فرمول ملکولی، حلالیت و فشار بخار در جدول ۱ ارائه شده است.

آفت‌کش‌ها، نمونه‌ها پس از برداشت در کوتاه‌ترین زمان ممکن و در دمای ۴ درجه سلسیوس به آزمایشگاه منتقل شدند (Yue, 2021; Hadian and azizi, 2005). مشخصات آفت‌کش‌های ارگانوفسفره مورد مطالعه در

جدول (۱) - مشخصات آفت‌کش‌های مورد مطالعه در این پژوهش

آفت‌کش	نوع	روش نفوذ	نوع اثر	PHI* (روز)	سمیت (LD50)** mg/kg	فرمول ملکولی	حلالیت (mg/l)	فشار بخار (Pa)
کلروپیریفوس	حشره‌کش، مجاز	غیرسیستمیک	تماسی، گوارشی	۷-۱۴	۱۴۹	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	۲۵ در ۱/۴ در ۲۵°C	۰/۰۰۲۴ در ۲۵°C
دیازینون	حشره‌کش، مجاز	غیرسیستمیک	تماسی، گوارشی، تنفسی	۱۰	۱۲۵۰	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	۲۵°C در ۴۰ در ۲۰°C	۰/۰۱۳ در ۲۰°C

*: Preharvest Interval

**: Lethal Dose 50

مطالعه قبلی انجام شده با استفاده از رابطه زیر تعیین شد

(Shakoori et al., 2018; Terfe et al., 2023):

(میانگین باقیمانده آفت‌کش‌ها در نمونه‌های پس از تیمار) / (میانگین باقیمانده آفت‌کش‌ها در نمونه‌ها قبل از تیمار) = PF

پس از محاسبه ضریب فرآوری، درصد کاهش طبق فرمول زیر به دست آمد:

$$\text{درصد کاهش} = (1 - PF) \times 100$$

-استخراج و آنالیز نمونه‌ها

برای استخراج نمونه‌ها از روش QuEChERS اصلاح شده مطابق مطالعات قبل انجام شده برای استخراج نمونه‌های خیار (Yousefi et al., 2022)، گوجه‌فرنگی (Andrade et al., 2015)، زغال اخته و سیب (Lehotay et al., 2010) استفاده گردید. ابتدا نمونه‌های سیب و انگور با وزن ۱ کیلوگرم با دستگاه خردکن خرد شدند و ۵ گرم نمونه خرد شده وزن شده و به ویالهای فالتون ۵۰ میلی لیتری منتقل شد سپس ۱۰ میلی لیتر استونیتریل (Merck, Germany) به عنوان حلال استخراج و ۲ گرم

-آماده‌سازی نمونه‌ها

تعداد ۳۲ نمونه در آزمایشگاه در دو تیمار شسته شده و شسته نشده برای آنالیز آماده شدند. در حالت بدون شستشو نمونه‌های سیب و انگور بدون هیچ گونه شستشو و دستکاری وارد مرحله بعدی شدند اما در حالت شستشو نمونه‌ها بدون استفاده از مایع شوینده و به صورت غوطه‌وری در آب به مدت ۱۰ دقیقه شستشو شدند و سپس وارد مرحله بعدی گردیدند.

-محاسبه ضریب فرآوری (Processing Factor)

ضریب فرآوری در حقیقت نسبت باقیمانده آفت‌کش در مواد غذایی فرآوری شده به باقیمانده آفت‌کش در مواد غذایی فرآوری نشده است. ضریب فرآوری کمتر از ۱ نشان دهنده کاهش باقیمانده آفت‌کش‌ها در طی فرآوری مواد غذایی است. ضریب فرآوری هر چقدر به صفر نزدیک باشد نشان دهنده تاثیر بیشتر فرآوری در کاهش باقیمانده آفت‌کش‌ها از مواد غذایی است به طوری که ضریب فرآوری صفر نشان دهنده کاهش ۱۰۰ درصدی باقیمانده‌ها می‌باشد. ضریب فرآوری مطابق

برای ازبین بردن بقایای چربی‌ها به محلول افزوده شد و این محلول به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ گردید سپس ۰/۶ میلی لیتر از محلول به ویال ۲ میلی لیتری منتقل شد و در نهایت نمونه تهیه شده پس از خشک شدن با گاز نیتروژن و بازسازی با ۱ میلی لیتر تولوئن (Merck, Germany) به حجم ۲ میکرولیتر، به دستگاه GC-MS (Agilent, USA) تزریق شد. مشخصات دستگاه GC-MC بکار رفته در این پژوهش در جدول ۲ ارائه شده است.

نمک سولفات منیزیم (Merck, Germany) بدون آب به منظور بهبود راندمان استخراج و حذف آب به نمونه‌ها اضافه شد نمونه‌های سیب به مدت ۵ دقیقه توسط شیکر تکان داده شدند و به مدت ۲۰ دقیقه روی اولتراسونیک (Elma, German) جهت کاهش مصرف حلال و افزایش سرعت فرآیند قرار گرفتند و در نهایت به مدت ۵ دقیقه در ۱۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند سپس ۵ میلی لیتر از محلول تهیه شده به یک ویال فالكون ۱۵ میلی لیتری منتقل شد و ۰/۱ گرم جاذب PSA به منظور ازبین بردن قندها و چربی‌ها و ۰/۱ گرم جاذب C18

جدول (۲) - مشخصات دستگاه GC/MS

GC Agilent technology	مدل دستگاه
آمریکا	کشورسازنده
۲۰۱۲	سال ساخت
MSEI-Triple quadropole	نوع مدل دتکتور جرمی
Capillary HP-5MS	نوع ستون
۳۰	طول ستون (m)
۰/۲۵	ضخامت قطر داخلی ستون (mm)
۰/۲۵	قطر پوسته ستون (μm)
Splitless	نوع انژکتور
۲۵۰	دمای انژکتور
Mass	نوع آشکارساز
ندارد	دمای آشکارساز
۲۵۰	دمای محل تزریق
Helium	نوع گاز حامل
۱	میزان جریان (ml/min)

-اعتبارسنجی روش

انحراف معیار نسبی، تعیین حد تشخیص (LOD) و حد تعیین مقدار (LOQ) مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مرتبط با اعتبارسنجی آنالیز باقیمانده آفت کش‌ها با استفاده از GC-MC در جدول ۳ ارائه شده است.

اعتبارسنجی روش بر اساس دستورالعمل اتحادیه اروپا در آنالیز سموم انجام شد (European Commission, 2021). در این راستا پارامترهای خطی بودن روش، مطالعات صحت و دقت، ضریب بازیابی،

جدول (۳) - پارامترهای مرتبط با اعتبار سنجی باقیمانده آفت‌کش‌ها با استفاده از GC-MC

R ²	LOQ (mg/kg)	LOD (mg/kg)	انحراف معیار نسبی (%)	میانگین بازیابی (%)	آفت‌کش	میوه
۰/۹۹۸	۰/۰۲۰	۰/۰۰۶	۸/۹۷	۹۳/۱	کلرپیریفوس	سیب
۰/۹۹۶	۰/۰۱۳	۰/۰۰۴	۸/۳۲	۹۱/۳	دیازینون	
۰/۹۹۷	۰/۰۱۷	۰/۰۰۵	۷/۶۸	۹۱/۳	کلرپیریفوس	انگور
۰/۹۹۹	۰/۰۱۰	۰/۰۰۳	۳/۹۳	۸۹/۴	دیازینون	

(kg/person/d)

Weight = میانگین وزن بدن مصرف‌کنندگان (kg)

Hazard Quotient = نسبت خطر باقی‌مانده یک آفت-

کش منفرد ناشی از مصرف سیب یا انگور (شسته نشده و شسته شده)

Estimate Daily Intake = دریافت روزانه برآورد شده (mg/kg bw/d)

Acceptable Daily Intake = دریافت روزانه قابل قبول (mg/kg bw/d)

ارزیابی خطر سلامتی تجمعی ناشی از باقیمانده‌های آفت‌کش‌های دیازینون و کلرپیریفوس در نمونه‌های سیب و انگور بر اساس شاخص خطر (HI) با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد (Yousefi *et al.*, 2022, Maleki *et al.*, 2023).

رابطه (۳)

$$HI = \sum HQ$$

HQ یا HI بزرگتر از ۱ نشان دهنده‌ی خطر بالقوه سلامتی برای انسان است و باید اقدامات کنترلی برای کاهش خطر اجرا گردد در حالی که HQ یا HI کمتر از ۱ نشان دهنده‌ی عدم خطر می‌باشد (Mohammadi *et al.*, 2021).

ارزیابی ریسک غیرسرطان‌زایی (مزمین) بر اساس شبیه سازی مونت کارلو

ارزیابی خطر سلامتی یک فرآیند چند مرحله‌ای برای تخمین تأثیر بالقوه یک خطر بر سلامت عمومی یک جمعیت به دلیل قرار گرفتن در معرض مواد نگران‌کننده از جمله آفت‌کش‌های باقی‌مانده بر روی مواد غذایی است. در این مطالعه میزان دریافت روزانه بقایای آفت‌کش‌های کلروپیریفوس و دیازینون به ازای هر کیلوگرم وزن بدن مصرف‌کننده و همچنین ارزیابی خطر غیرسرطان‌زایی باقی‌مانده‌های آفت‌کش‌ها در نمونه‌های سیب و انگور برای جمعیت مصرف‌کننده بر اساس روش توصیه شده سازمان حفاظت از محیط زیست ایالات متحده آمریکا (EPA) بر اساس رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه گردید (Khangahi *et al.*, 2023; Safari *et al.*, 2021; Yousefi *et al.*, 2022).

$$EDI = (C \times DI)/BW$$

رابطه (۱)

رابطه (۲)

$$HQ = (EDI/ADI)$$

Concentration = میانگین غلظت فت‌کش‌ها در نمونه‌های سیب و انگور (mg/kg)
Daily Intake = مقدار مصرف روزانه سیب یا انگور

بار برای شاخص خطر (HI) انجام گردید.

یافته‌ها

-وقوع آفت‌کش‌ها در نمونه‌های سیب و انگور در تیمارهای مختلف

نتایج نشان داد که ۱۰۰ درصد نمونه‌های سیب و انگور در هر دو تیمار شسته شده و شسته نشده دارای آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون بودند. حداکثر غلظت مشاهده شده مربوط به آفت‌کش کلرپیریفوس با غلظت ۱/۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در نمونه‌های انگور شسته نشده و حداقل غلظت مشاهده شده مربوط به آفت‌کش دیازینون با غلظت ۰/۱۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم در نمونه‌های سیب و انگور شسته شده بود. میانگین باقیمانده آفت‌کش کلرپیریفوس در نمونه‌های سیب شسته نشده و شسته شده به ترتیب ۰/۷۱ و ۰/۴۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در نمونه‌های انگور شسته شده و شسته نشده به ترتیب ۰/۶۸ و ۰/۴۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. همچنین میانگین باقیمانده آفت‌کش دیازینون در نمونه‌های سیب شسته نشده و شسته شده به ترتیب ۰/۱۳ و ۰/۰۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در نمونه‌های انگور شسته نشده و شسته شده به ترتیب ۰/۱۳ و ۰/۰۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. میزان باقیمانده آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در نمونه‌های سیب و انگور در تیمارهای مختلف در جدول ۴ ارائه شده است. میانگین باقی‌مانده آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در حالت شسته نشده و شسته شده در میوه‌های سیب پایین‌تر از MRL توصیه شده ایران می‌باشد. در حالی که میانگین باقی‌مانده آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در انگور شسته نشده به ترتیب ۵۰ درصد و ۵۰ درصد

در این مطالعه جمعیت بر اساس تفاوت‌های فیزیولوژیکی و رفتاری به دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان تقسیم بندی شد. میانگین وزن بدن ۱۵ کیلوگرم برای کودکان، و ۷۰ کیلوگرم برای در نظر گرفته شد. همچنین میانگین مصرف سیب و انگور به ترتیب ۱۸ و ۲۰/۸ کیلوگرم به ازای هر نفر در سال مطابق مطالعات قبلی انجام شده در نظر گرفته شد (Maleki et al., 2023). مقدار ADI برای آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون به ترتیب برابر با ۰/۰۱ و ۰/۰۰۲ میلی‌گرم به ازای هر کیلوگرم وزن بدن در روز در نظر گرفته شد (Yousefi et al., 2022).

ارزیابی ریسک سلامت روشی پیچیده است زیرا سلامت انسان به عوامل زیادی بستگی دارد که دارای عدم اطمینان و قطعیت هستند و ارزیابی ریسک بر اساس میانگین می‌تواند منجر به دست‌کم گرفتن یا بیش از حد تخمین زدن خطر واقعی گردد (Khangahi et al., 2023). شبیه‌سازی مونت کارلو روشی هست که جهت به حداقل رساندن تاثیر عدم قطعیت پارامترهای مختلف در نتایج شبیه‌سازی، توسعه داده شده است و به‌طور گسترده برای بررسی خطر احتمالی آلاینده‌ها، از جمله آفت‌کش‌های باقی‌مانده، در میوه‌ها و سبزیجات مورد استفاده قرار گرفته است.

-آنالیز آماری داده‌ها

توصیف آماری داده‌ها با استفاده از آمار توصیفی بصورت میانگین، انحراف معیار، حداکثر و حداقل و توسط نرم افزار SPSS نسخه 27.0.1 صورت گرفت. ارزیابی ریسک نیز با استفاده از روش مونت کارلو و نرم افزار Crystal Ball نسخه (11.1.2.3, Oracle, Inc, USA) با حد اطمینان ۹۵ درصد و میزان تکرار ۱۰۰۰۰

بالاتر از MRL توصیه شده توسط اتحادیه اروپا می‌باشد. میزان وقوع آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در نمونه‌های سیب و انگور و حدود مجاز توصیه شده توسط ایران و اتحادیه اروپا در جدول ۵ ارائه شده است.

(۳ نمونه) و در انگور شسته شده به ترتیب ۳۳/۳۳ درصد (۲ نمونه) و ۱۶/۶۷ درصد (۱ نمونه) بالاتر از MRL توصیه شده ایران می‌باشد. میانگین باقی‌مانده آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در هر دو حالت شسته شده و شسته نشده در میوه‌های سیب و انگور

جدول (۴) - میزان باقیمانده آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در نمونه‌های سیب و انگور در تیمارهای مختلف

نوع میوه	نوع آفت‌کش	نوع تیمار	حداقل (mg/kg)	حداکثر (mg/kg)	میانگین (mg/kg)	انحراف معیار
سیب	کلرپیریفوس	شسته نشده	۰/۴۴	۱/۰۵	۰/۷۱	۰/۲۰
		شسته شده	۰/۲۴	۰/۷۵	۰/۴۱	۰/۱۵
انگور	کلرپیریفوس	شسته نشده	۰/۱۰	۰/۱۶	۰/۱۳	۰/۰۲
		شسته شده	۰/۰۵	۰/۰۹	۰/۰۶	۰/۰۱
سیب	دیازینون	شسته نشده	۰/۲۰	۱/۲۰	۰/۶۸	۰/۴۱
		شسته شده	۰/۱۰	۰/۹۰	۰/۴۱	۰/۳۲
انگور	دیازینون	شسته نشده	۰/۰۷	۰/۲۱	۰/۱۳	۰/۰۶
		شسته شده	۰/۰۳	۰/۱۶	۰/۰۷	۰/۰۵

جدول (۵) - وقوع آفت‌کش‌ها در نمونه‌های سیب و انگور و MRL های مربوط به ایران و اتحادیه اروپا

MRL اروپا	MRL ایران	تعداد آفت‌کش‌های یافت شده در هر دامنه			نوع تیمار	آفت‌کش	میوه		
		>EU MRL	>IR MRL	$\geq \text{LOQ} - \leq \text{IR MRL}$				$\geq \text{LOD} - < \text{LOQ}$	< LOD
۰/۰۱	۱	۱۰	۱	۹	۰	۰	سیب	کلرپیریفوس	شسته نشده
		۱۰	۰	۱۰	۰	۰		شسته شده	
۰/۰۱	۰/۳	۱۰	۰	۱۰	۰	۰	انگور	دیازینون	شسته نشده
		۱۰	۰	۱۰	۰	۰		شسته شده	
۰/۰۱	۰/۵	۶	۳	۳	۰	۰	سیب	کلرپیریفوس	شسته نشده
		۶	۲	۴	۰	۰		شسته شده	
۰/۰۱	۰/۱	۶	۳	۳	۰	۰	انگور	دیازینون	شسته نشده
		۶	۱	۵	۰	۰		شسته شده	

از ۱ بود. میانگین باقی‌مانده آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در نمونه‌های سیب به ترتیب ۴۲ درصد و ۵۴ درصد پس از شست و شو کاهش یافت. همچنین

اثر فرایند شستشو ضریب فرآوری (PF) برای شستشوی نمونه‌های سیب و انگور برای هر دو آفت‌کش مورد مطالعه کمتر

فرایند شست و شو باعث کاهش ۴۰ درصدی آفت کش کلرپیریفوس و کاهش ۴۶ درصدی آفت کش دیازینون در نمونه‌های انگور گردید. ضریب فرآوری و درصد

جدول (۶) - ضریب فرآوری و درصد کاهش آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در نمونه‌های سیب و انگور

آفت کش	سیب		انگور	
	شسته نشده	شسته شده	شسته نشده	شسته شده
	میانگین (mg/kg)	ضریب فرآوری (PF)	میانگین (mg/kg)	ضریب فرآوری (PF)
کلرپیریفوس	۰/۷۱	۰/۵۸	۰/۶۸	۰/۶۰
دیازینون	۰/۱۳	۰/۴۶	۰/۱۳	۰/۵۴

-ارزیابی ریسک و شبیه سازی مونت کارلو

نتایج ارزیابی ریسک نشان داد که میزان HQ ناشی از باقی مانده آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در ۱۰۰ درصد نمونه‌های سیب و انگور بررسی شده برای گروه‌های سنی کودکان و بزرگسالان کمتر از ۱ می‌باشد و مصرف سیب و انگور در کوتاه مدت خطرات سلامتی

قابل توجهی برای مصرف کنندگان ندارد. نتایج حاصل از ارزیابی ریسک ناشی از باقی مانده آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در نمونه‌های سیب و انگور در دو تیمار شسته نشده و شسته شده در جدول ۷ نشان داده شده است.

جدول (۷) - ارزیابی ریسک ناشی از باقی مانده آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در نمونه‌های سیب و انگور

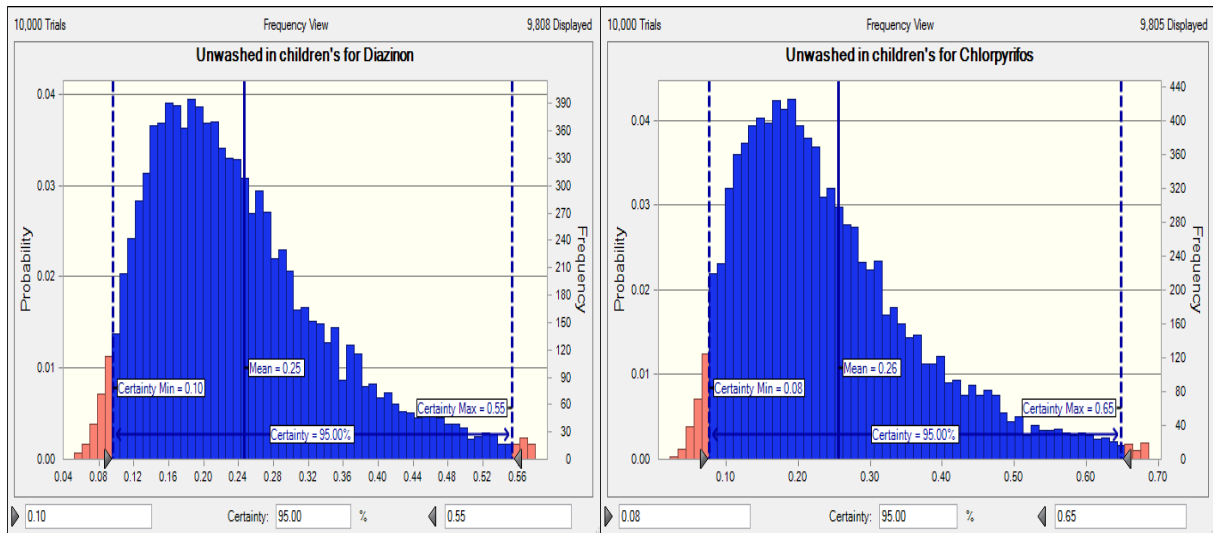
میوه	آفت کش	نوع فرآوری	ADI (mg/kg bw/day)		EDI (mg/kg bw/day)		HQ
			بزرگسالان	کودکان	بزرگسالان	کودکان	
سیب	کلرپیریفوس	شسته نشده	۰/۰۱	۰/۰۰۱۲	۰/۰۰۱۲	۰/۵۱	۰/۱۲
		شسته شده	۰/۰۱	۰/۰۰۰۶۵	۰/۰۰۰۶۵	۰/۳۰	۰/۰۶۵
انگور	دیازینون	شسته نشده	۰/۰۰۲	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۲	۰/۴۵	۰/۱۰۵
		شسته شده	۰/۰۰۲	۰/۰۰۰۹۹	۰/۰۰۰۹۹	۰/۲۳	۰/۰۵۵
انگور	کلرپیریفوس	شسته نشده	۰/۰۱	۰/۰۰۰۶۴	۰/۰۰۰۶۴	۰/۲۶	۰/۰۶۴
		شسته شده	۰/۰۱	۰/۰۰۰۳۸۴	۰/۰۰۰۳۸۴	۰/۱۵	۰/۰۳۸۴
انگور	دیازینون	شسته نشده	۰/۰۰۲	۰/۰۰۰۱۲۱	۰/۰۰۰۱۲۱	۰/۲۴	۰/۰۶۰۵
		شسته شده	۰/۰۰۲	۰/۰۰۰۶۶۳	۰/۰۰۰۶۶۳	۰/۱۳	۰/۰۳۳۱

همچنین نتایج ارزیابی ریسک نشان داد که بالاترین مقدار HQ در میوه سیب و انگور مربوط به آفت‌کش کلرپیریفوس در گروه سنی کودکان می‌باشد. توزیع

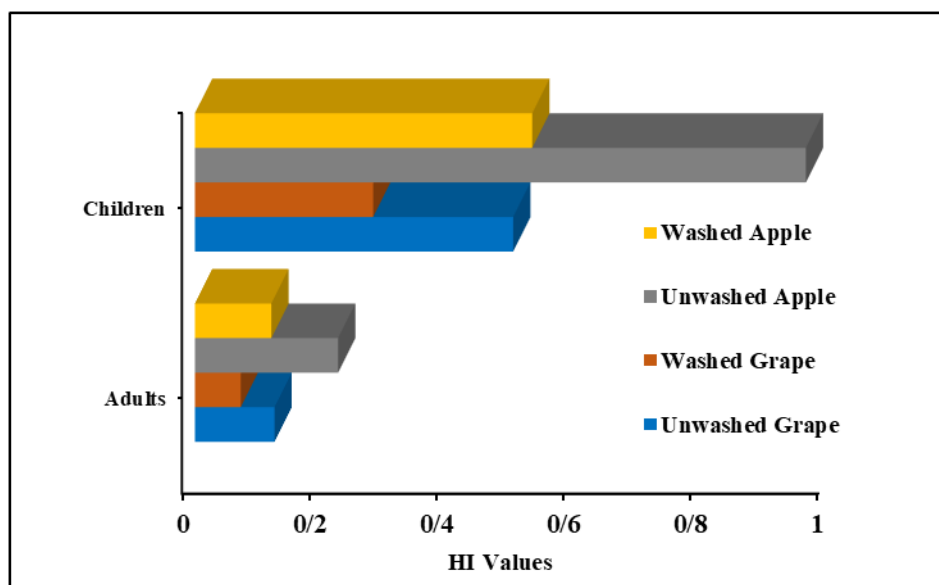
احتمال HQ ناشی از آفت کش کلرپیریفوس برای گروه سنی کودکان در نمونه‌های سیب و انگور با استفاده از شبیه سازی مونت کارلو نشان در نمودار ۱

در نمونه‌های سیب و انگور نشان می‌دهد که هیچ‌گونه خطر سلامتی قابل توجهی برای گروه‌های سنی بزرگسالان و کودکان وجود ندارد و مقادیر شاخص خطر (Hazard Index) کمتر از ۱ می‌باشد. مقادیر HI ناشی از ارزیابی خطر تجمعی آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در نمونه‌های سیب و انگور برای گروه‌های سنی کودکان و بزرگسالان در نمودار ۲ نشان داده شده است.

نشان داده شده است. بر اساس تجزیه و تحلیل نتایج شبیه‌سازی مونت کارلو با اطمینان ۹۵ درصد، بیشترین و کمترین محدوده HQ آفت‌کش کلرپیریفوس و دیازینون در گروه سنی کودکان برای انگور شسته نشده به ترتیب برابر با ۰/۲۶ و ۰/۲۵ بود. احتمال این‌که مقدار HQ برای این گروه بالاتر از ۰/۲۶ باشد تنها ۲/۵۱ درصد می‌باشد و در ۱۰۰ درصد مواقع مقدار HQ کمتر از ۱ می‌باشد. همچنین ارزیابی خطر تجمعی ناشی از مواجهه با بقایای آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون



نمودار ۱- نمودار توزیع احتمال HQ آفت‌کش کلرپیریفوس و دیازینون برای کودکان در انگور شسته نشده



نمودار ۲- مقادیر شاخص خطر ناشی از آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون برای کودکان و بزرگسالان

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که در ۱۰۰ درصد نمونه‌های آزمایش شده (سیب و انگور) در هر دو تیمار شسته شده و شسته نشده بقایای آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون وجود دارد. دلیل این مشکل را می‌توان به استفاده بی‌رویه از سموم دفع آفات، عدم آگاهی کشاورزان از خطرات سموم، رعایت نکردن فاصله قبل از برداشت و نظارت و نظارت کافی برشمرد. در مطالعات قبلی صورت گرفته در ایران (Yousefi *et al.*, 2022; Maleki *et al.*, 2023) و سایر کشورها مانند چین (Li *et al.*, 2015)، مولداوی (Syrku *et al.*, 2019) و ترکیه (Kanbolat and Balkan, 2023) وجود آفت‌کش‌ها از جمله کلرپیریفوس و دیازینون بر روی میوه‌ها و سبزی‌ها گزارش شده است.

نتایج نشان داد که در تمامی نمونه‌های سیب در حالت شسته شده باقی‌مانده آفت‌کش کلرپیریفوس

پایین‌تر از MRL توصیه شده ایران (۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشد درحالی‌که ۳۳/۳۳ درصد نمونه‌های انگور در حالت شسته شده باقی‌مانده آفت‌کش کلرپیریفوس بالاتر از MRL توصیه شده ایران (۰/۰۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشد. همچنین در ۱۰ درصد نمونه‌های سیب و ۵۰ درصد نمونه‌های انگور درحالت شسته نشده باقی‌مانده آفت‌کش کلرپیریفوس بالاتر از MRL توصیه شده ایران می‌باشد. علاوه بر این در تمامی نمونه‌های سیب در حالت شسته شده و شسته نشده، باقی‌مانده آفت‌کش دیازینون پایین‌تر از MRL توصیه شده ایران (۰/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشد درحالی‌که ۱۶/۶۷ درصد نمونه‌های انگور در حالت شسته شده و ۵۰ درصد نمونه‌های انگور در حالت شسته نشده میزان باقی‌مانده آفت‌کش دیازینون بالاتر از MRL توصیه شده ایران (۰/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشد. بر اساس نتایج، ۱۰۰ درصد نمونه‌های سیب و

پایین بودن وزن بدن کودکان نسبت به بزرگسالان باشد. مقدار HQ در تیمار شسته شده در ۱۰۰ درصد نمونه‌های بررسی شده از مقدار HQ تیمار شسته نشده پایین تر است بنابراین شستن میوه‌ها قبل از مصرف می‌تواند در کاهش خطر آفت‌کش‌های باقی‌مانده بر روی میوه‌ها کمک کننده باشد. ارزیابی ریسک باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون بر روی میوه‌های سیب و انگور نشان داد که در ۱۰۰ درصد نمونه‌های بررسی شده مقدار HQ برای تمامی گروه‌های مورد مطالعه کمتر از ۱ می‌باشد بنابراین مصرف سیب و انگور در مواجهه کوتاه مدت خطرات سلامتی قابل توجهی ندارد با این حال در این مطالعه تنها ارزیابی خطر مواجهه با آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون از طریق مصرف سیب و انگور بررسی گردید و سایر مسیرهای مواجهه در نظر گرفته نشد از این رو بررسی سایر مسیرهای مواجهه مانند مواجهه از طریق مصرف سبزیجات و سایر میوه‌ها جهت کنترل بقایای آفت‌کش‌ها ضروری است و برای مصرف طولانی مدت سیب و انگور توجه و بررسی بیشتر مدیران ریسک امری ضروری است.

نتایج این مطالعه با سایر مطالعات انجام گرفته در این خصوص مطابقت دارد به عنوان مثال در مطالعه انجام شده در چین ریسک ناشی از ۱۴ آفت‌کش مختلف در سیب ارزیابی گردید و نتایج نشان داد که میزان HQ در گروه‌های سنی مورد مطالعه کمتر از ۱ می‌باشد و ریسک سلامتی ناشی از مصرف سیب حاوی بقایای آفت‌کش‌های مختلف، در گروه زنان بیشتر از مردان می‌باشد (Chen et al., 2021). در مطالعه‌ی مشابه دیگر در لبنان، ریسک ناشی از ۶ آفت‌کش در محصول

انگور در حالت شسته شده و شسته نشده میزان باقی‌مانده آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون بالاتر از MRL توصیه شده اتحادیه اروپا می‌باشد. در مطالعه‌ای مشابه که با هدف شناسایی باقی‌مانده سموم دفع آفات بر روی میوه‌های شمال شرقی ایران انجام دادند مشاهده شد که میانگین سطح آفت‌کش دیازینون در نمونه‌های سیب پایین‌تر از MRL توصیه شده ایران بود در حالی که میانگین دیازینون در انگور، خربزه، هندوانه و گیلان بیشتر از MRL توصیه شده ایران بود (Akhlaghi et al., 2013). در مطالعه دیگری در کشور ترکیه باقی‌مانده ۱۷۲ نوع آفت‌کش در ۲۸۰ نمونه انگور مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که در ۲۰/۴ درصد از نمونه‌ها میزان باقی‌مانده آفت‌کش‌ها بیش از حد مجاز تعیین شده توسط کمیسیون اروپا بود و بیشترین باقی‌مانده آفت‌کش‌ها مربوط به سموم آزوکسی استروبین، کلرپیریفوس، بوسکالید و سیپرودینیل بودند (Golge and Kabak, 2018). نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد شستن میوه‌های سیب و انگور در کاهش میزان باقی‌مانده آفت‌کش‌ها موثر است به طوری که میزان باقی‌مانده آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در نمونه‌های سیب به ترتیب به مقدار ۴۲/۰۲ درصد و ۵۳/۸۴ درصد پس از شست و شو کاهش یافت همچنین شست و شو باعث کاهش ۳۹/۷۰ درصدی آفت‌کش کلرپیریفوس و کاهش ۴۶/۱۵ درصدی آفت‌کش دیازینون در نمونه‌های انگور گردید.

بیشترین مقدار HQ در بین گروه‌های مورد مطالعه مربوط به گروه سنی کودکان و متعاقب آن بزرگسالان زن و بزرگسالان مرد می‌باشد که علت این امر می‌تواند

مقادیر شاخص خطر (HI) ناشی از آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون برای کودکان و بزرگسالان کمتر از ۱ است. با این وجود مصرف میوه‌ها به ویژه سیب بصورت شسته شده برای کودکان توصیه می‌شود. همچنین به دلیل استفاده از آفت‌کش‌های متعدد و اثرات هم‌افزایی آفت‌کش‌ها بر فرآیندهای متابولیکی بدن انسان، کاهش میزان باقی‌مانده آفت‌کش‌ها بر روی محصولات کشاورزی ضروری است. بنابراین ارتقای دانش و آگاهی کشاورزان و مصرف کننده‌گان سموم، بکارگیری روش‌های ایمن جایگزین برای کنترل آفات از جمله فناوری‌های مبتنی بر بیوتکنولوژی، پایش مستمر سموم در محصولات زراعی و ایجاد و اجرای مقررات سختگیرانه دولتی در مورد باقیمانده آفت‌کش‌ها در مواد غذایی توصیه می‌شود.

سپاسگزاری

از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی تبریز، بابت حمایت مالی این پژوهش قدردانی می‌شود.

سیب ارزیابی شد و نتایج نشان داد که آفت‌کش‌های موجود در نمونه‌های سیب خطری برای سلامت انسان ندارند و بالاترین میزان HQ مربوط به آفت‌کش‌های کلرپیریفوس، دیازینون و متیداتیون گزارش گردید (El Hawari *et al.*, 2019).

بیشترین مقدار HQ در بین آفت‌کش‌های بررسی شده در تیمارهای مختلف مربوط به آفت‌کش کلرپیریفوس در گروه سنی کودکان برای انگور شسته نشده می‌باشد. بر اساس تجزیه و تحلیل نتایج شبیه سازی مونت کارلو با اطمینان ۹۵ درصد، بیشترین و کمترین محدوده HQ آفت‌کش کلرپیریفوس در گروه سنی کودکان برای انگور شسته نشده به ترتیب برابر با ۰/۶۶ و ۰/۰۸ بود. احتمال این‌که مقدار HQ برای این گروه بالاتر از ۰/۶۶ باشد تنها ۲/۵۱ درصد می‌باشد و در ۱۰۰ درصد مواقع مقدار HQ کمتر از ۱ می‌باشد. همچنین ارزیابی ریسک تجمعی ناشی از مواجهه با بقایای آفت‌کش‌های کلرپیریفوس و دیازینون در نمونه‌های سیب و انگور نشان می‌دهد که هیچ‌گونه خطر سلامتی قابل توجهی برای گروه‌های سنی بزرگسالان و کودکان به دلیل مصرف سیب و انگور وجود ندارد و

منابع

- Akhlaghi, H., Motavalizadehkakhky, A. and Emamiyan, R., 2013. Determination of diazinon in fruits from northeast of Iran using the QuEChERS sample preparation method and GC/MS. *Asian Journal of Chemistry*, 25(3): 1727.
- Andrade, G. C., Monteiro, S. H., Francisco, J. G., Figueiredo, L. A., Rocha, A. A., and Tornisielo, V. L. (2015). Effects of types of washing and peeling in relation to pesticide residues in tomatoes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26: 1994-2002.
- Chen, R., Xue, X., Wang, G. and Wang, J., 2021. Determination and dietary intake risk assessment of 14 pesticide residues in apples of China. *Food Chemistry*, 351: 129266.
- Darko, G. and Akoto, O., 2008. Dietary intake of organophosphorus pesticide residues through

vegetables from Kumasi, Ghana. *Food and Chemical Toxicology*, 46(12): 3703-3706.

- El Hawari, K., Mokh, S., Al Iskandarani, M., Halloum, W. and Jaber, F., 2019. Pesticide residues in Lebanese apples and health risk assessment. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 12(2): 81-89.
- El-Sheikh, E.S.A., Ramadan, M.M., El-Sobki, A.E., Shalaby, A.A., McCoy, M.R., Hamed, I.A., Ashour, M.B. and Hammock, B.D., 2022. Pesticide residues in vegetables and fruits from farmer markets and associated dietary risks. *Molecules*, 27(22): 8072.
- Fallahi, E., Hosni Moghadam, E. and Roosta, S., 2011. Physical characteristics and nutritional value of yellow and red varieties of Lebanese apple (*Malus, domestica* Borkh) produced in Lorestan. *Scientific-Research Quarterly of Lorestan University of Medical Sciences*, 14(2): 15-22. [In Persian].
- Golge, O. and Kabak, B., 2018. Pesticide residues in table grapes and exposure assessment. *Journal of agricultural and food chemistry*, 66(7): 1701-1713.
- Grewal, A.S., 2017. Pesticide Residues in Food Grains, Vegetables and Fruits: A Hazard to Human Health. *Journal of Medicinal Chemistry and Toxicology*, 2 (1): 1-7.
- Hadian, Z. and Azizi, M., 2006. Pesticide residues in vegetables marketed in the main wholesale fruit and vegetable market in Tehran as determined by gas chromatography/mass spectrometry, 2005. *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology*, 1(2): 13-20.
- Jankuloska, V., Pavlovska, G. and Karov, I., 2021. Assessment of Adults and Children Exposure to Pesticide Residues through Apple Consumption. *Journal of Hygienic Engineering and Design*, 33.
- Kanbolat, M. and Balkan, T., 2023. Verification of QuEChERS method for the analysis of pesticide residues and their risk assessment in some fruits grown in Tokat, Turkey. *Journal of Agricultural Sciences*, 29(2): 573-588.
- Khan, N., Yaqub, G., Hafeez, T. and Tariq, M., 2020. Assessment of Health Risk due to Pesticide Residues in Fruits, Vegetables, Soil, and Water. *Journal of Chemistry*, 2020: 1-7.
- Khangahi, B.M., Ghayurdoost, F., Ghanbari Ghozikali, M. and Safari, G.H., 2023. Monitoring and Health Risk Assessment of Fluoride in Drinking Water Based on Monte Carlo Simulation and Sensitivity Analysis: a Study in Rural Areas of East Azerbaijan Province, Iran. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(1): 29.
- Lehotay, S.J., Son, K.A., Kwon, H., Koesukwiwat, U., Fu, W., Mastovska, K., Hoh, E. and Leepipatpiboon, N., 2010. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *Journal of Chromatography a*, 1217(16): 2548-2560.
- Li, Z.X., Nie, J.Y., Zhen, Y.A.N., Xu, G.F., Li, H.F., Kuang, L.X., Pan, L.G., Xie, H.Z., Cheng, W.A.N.G., Liu, C.D. and Zhao, X.B., 2015. Risk assessment and ranking of pesticide residues in Chinese pears. *Journal of Integrative Agriculture*, 14(11): 2328-2339.
- Likudis, Z., Costarelli, V., Vitoratos, A. and Apostolopoulos, C., 2014. Pesticide residues in Greek apples with protected geographical indication or designation of origin. *Journal of Pesticide Science*, 39(1): 29-35.
- Łozowicka, B., Kaczyński, P., Mojsak, P., Rusiłowska, J., Beknazarova, Z., Ilyasova, G. and Absatarova, D., 2020. Systemic and non-systemic pesticides in apples from Kazakhstan and their impact on human health. *Journal of Food Composition and Analysis*, 90, 103494.
- Mahdavi, V., Eslami, Z., Molae-Aghaee, E., Peivasteh-Roudsari, L., Sadighara, P., Fakhri, Y. and Ravanlou, A. A., 2022. Evaluation of pesticide residues and risk assessment in apple and grape from western Azerbaijan Province of Iran. *Environmental Research*, 203: 111882.
- Maleki, N. S., Shakerkhatibi, M., Dolatkah, M. and Safari, G. H., 2023. Cumulative health risk assessment of pesticide residues in apple products in the Northwest of Iran using Monte Carlo simulation. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 40(8): 992-1010.
- Mebdoua, S., Lazali, M., Ounane, S. M., Tellah, S., Nabi, F. and Ounane, G., 2017. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Algeria. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 10(2): 91-98.

- Mohammadi, B., Farajzadeh, M. and Safari, G. H., 2021. The Monitoring and Health Risk Assessment of Nitrate in Drinking Water in the Rural and Urban Areas of Tabriz, Iran. *Journal of Human, Environment, and Health Promotion*, 7(1): 15-21.
- Mostashari, M., Khosravinejad, A., Tavasolee, A. R. and Basirat, M., 2020. Evaluation of Nutritional Status of Vineyards in East Azarbaijan Using DOP and CND Methods. *Iranian Journal of Soil Research*, 34(1): 17-28.
- Neme, K. and Satheesh, N., 2016. Review on Pesticide Residue in Plant Food Products: Health Impacts and Mechanisms to Reduce the Residue Levels in Food. *Archives of Applied Science Research*, 8(3): 55-60.
- O'Driscoll, J. H., Siggins, A., Healy, M., McGinley, J., Mellander, P.-E., Morrison, L. and Ryan, P., 2022. A risk ranking of pesticides in Irish drinking water considering chronic health effects. *Science of the Total Environment*, 829: 154532.
- Pirsahab, M., Fattahi, N., Rahimi, R., Sharafi, K. and Ghaffari, H. R., 2017. Evaluation of abamectin, diazinon and chlorpyrifos pesticide residues in apple product of Mahabad region gardens: Iran in 2014. *Food chemistry*, 231: 148-155.
- Qhlipour, M., Shokrzadeh, M., Esfahenezadeh, M.H., Karemzadeh, L., Ebrahemmagam, B., Salehifar, E. and Enayat A.A., 2012. Investigating the amount of residual organophosphorus toxins in strawberries produced in Mazandaran province. *Mazandaran University of Medical Sciences*, 23(109): 93-102. [In Persian].
- Rasouli, M., Marvili, M. D., Ghorbani, M., Safarzadeh, M. and Jaseminia, P., 2015. Modifying Traditional Culture of Grape Vine (Case Study: Malayer Region, Hamedan, Iran). *Agricultural Communications*, 3(1): 22-29.
- Safari, G. H., Mohammadi, B., Farajzadeh, M. and Esmailzadeh, N., 2021., Non-carcinogenic risk assessment of drinking water nitrate in the urban and rural area of the Bostanabad County in 2017. *Journal of Environmental Science Studies*, 6(1): 3390-3395.
- European Commission, 2021. Guidance Document on Pesticide Analytical Methods for Risk Assessment and Post-approval Control and Monitoring Purposes. SANTE/2020/12830, Rev. 1 24 February 2021.
- Shahian, H. and Sheikh Loui, H., 2016. Investigating the residual amount of diazinon and chlorpyrifos toxins in the Lebanon red variety apple product of cold stores in Miandoab city using HPLC-PDA. *Food hygiene*, 7 (226): 1-13. [In Persian].
- Shekarzadeh, M., Enayati, A. A., Makrami, H. and Zibar, A., 2016. Investigating the residual amount of diazinon and malathion toxins in cucumber produced in Mazandaran province in 2014. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 27 (152): 143-152. [In Persian].
- Shujaei, T., Falah Qalhari, G. A. and Kashki, A. R., 2018. Investigating the phenological stages of the raisin vine and the changes in the accumulation of its cold requirement in Iran. *Natural Geography Quarterly*, 12 (46), Winter 2018. [In Persian].
- Slowik-Borowiec, M., Szyrka, E., Rupa, J., Podbielska, M. and Matyaszek, A., 2016. Occurrence of pesticide residues in fruiting vegetables from production farms in south-eastern region of Poland. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 67(4).
- Ssemugabo, C., Bradman, A., Ssempebwa, J. C., Sillé, F. and Guwatudde, D., 2022. Pesticide residues in fresh fruit and vegetables from farm to fork in the Kampala Metropolitan Area, Uganda. *Environmental Health Insights*, 16: 11786302221111866.
- Syrku, R., Ţurcanu, G., Opopol, N., Pynzaru, I., Manceva, T. and Scurtu, R., 2019. Pesticides residue determination in vegetables and fruits commonly used in Republic of Moldova and estimation of human intake. *Chemistry Journal of Moldova*, 14(2): 62-71.
- Yue, Z. F. 2021. Guidelines on performance criteria for methods of analysis for the determination of pesticide residues in food and feed. Available at: <http://cabidigitallibrary.org>

-
- Yousefi, S., Aslani, H., Shakerkhatibi, M., Mohammadian, Y. and Safari, G. H. 2022. Combined health risk assessment of organophosphates pesticide residues in greenhouse cucumber in the Northwestern of Iran based on Monte Carlo Simulations. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-16.