دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک
شاپا ٤٦٦٨-٢٠٠٨
http://jer.iau-arak.ac.ir

فصلنامه تخصصی تحقیقات حشره‌شناسی
(علمی- پژوهشی)
جلد ۱۳، شماره۲، سال ۱٤۰۰، (۹٤-۸۳)

تاثیر اشعه فرا بنفش بر سرعت تجزیه و حذف آفتکش‌های متاسیستوکس و فنیتروتیون از محصول پسته

آرزو پژمان[۱]،سهراب ایمانی[۲]،هادی استوان[۳]،شهرام حسامی[٤]*

۱-دانشجوی **دکتری حشره شناسی،گروه حشره شناسی ،دانشکده کشاورزی،دانشگاه ازاد اسلامی واحد علوم وتحقیقات فارس ،شیراز.گروه حشره شناسی ،دانشکده کشاورزی،دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز**

۲-استادیار ،گروه حشره شناسی ،دانشکده کشاورزی،دانشگاه آزاد اسلامی،واحد علوم وتحقیقات تهران..

۳-استاد،گروه حشره شناسی،دانشکده کشاورزی،دانشگاه آزاد اسلامی،واحد شیراز.

٤-استادیار،گروه حشره شناسی،دانشکده کشاورزی،دانشگاه ازاد اسلامی،واحد شیراز.

چکیده

پسته یکی از مهمترین محصولات کشاورزی کشور است که حدود ۸۱ درصد از درآمد های غیر نفتی کشور به آن اختصاص دارد.در این تحقیق تجزیه دو افتکش متاسیستوکس و فنیتروتیون، به وسیله اشعه ماورائ بنفش مورد بررسی قرار گرفت.این دو آفتکش به طور معمول با طیف وسیعی در باغات پسته کشور مورد استفاده قرار می گیرند.یکی از عمده ترین وظایف کشاورزی و گیاهپزشکی، تولید محصولاتی ایمن است، که میزان باقیمانده آفتکشها در آن‌ها کمتر از سطح MRL باشد.هدف این تحقیق بررسی تاثیر تشعشعات uv به همراه عامل فتوکاتالسیتی دی اکسید تیتانیوم و پراکسید هیدروژن بر تجزیه این دو سم در محصول پسته بود. تعیین باقیمانده موجود در نمونه‌ها با روش استخراج LLE و اندازه گیری با دستگاه GC-MS انجام شد.زمانهای آزمایش ۳۰،٦۰،۱۲۰ و ۳۰۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

نتایج نشان داد بیشترین درصد تجزیه آفتکشها مربوط به سم متاسیستوکس و تحت تاثیر UV/H_2O_2 و به میزان ۳۸/۵٪ بود.زمان بهینه در کلیه آزمایشات ۳۰۰ دقیقه تعیین شد.اشعه UV به تنهایی در زمان ۳۰۰ دقیقه روی سموم متاسیستوکس و فنیتروتیون در محصول پسته باعث کاهش سم به ترتیب به میزان ۲٤/۲و۱۷/۱٪ شد.

آزمایشات نشان داد که تجزیه سموم مورد مطالعه با استفاده از تابش اشعه ماوراء بنفش امکان پذیر است و اثر مخرب UV در ساختارهای مواد شیمیایی در آزمایشات اثبات شد.بنابراین تشعشعاتUV در یک دوز مشخص قادر به برطرف نمودن باقی‌مانده سموم از پسته می‌باشد.تلفیق عوامل UV، پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیوم به نحو موثرتری قادر به زدودن آلودگی از محصولات کشاورزی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پسته، سم ، آفت کش ، متاسیستوکس و فنیتروتیون

* نویسنده رابط، پست الکترونیکی: *imanisohrab@yahoo.com*

تاریخ دریافت مقاله:۹۹/۱۱/۱۸ - تاریخ پذیرش مقاله:۱٤۰۰/۳/۲۰

مقدمه

امروزه امنیت غذایی یکی از مهم‌ترین مسائل زندگی بشری است .به موازات این موضوع سلامت غذا نیز مورد توجه مصرف کنندگان محصولات کشاورزی قرار گرفته است.از طرفی تامین غذا برای ساکنان گرسنه زمین بیش از پیش ضروری به نظر می‌رسد.مزرعه داران در تمام دنیا برای مبارزه با عوامل زنده کاهش دهنده تولید، ناچارند از انواع افت کش‌ها استفاده نمایند،ولی این سموم نه تنها روی محصولات باقی می مانند،بلکه به داخل میوه و سبزیها و حتی دانه های غلات نفوذ می کنند.شستن میوه یا پوست گرفتن ان می تواند در کاهش الودگی های سطحی افت کش‌ها موثر باشد،ولی زودودن اثرات سمی آن‌ها از بافت‌های درونی میوه تقریبا غیر ممکن است.به نحوی که اغلب محصولات کشاورزی که در معرض آفت کش‌ها قرار گرفته اند و در مدت زمان کوتاهی بعد از سم پاشی به بازار مصرف ارائه می شوند، حاوی مقادیری از آفت کشها می باشند.استفاده بیش از حد افت کشها در تولید محصولات کشاورزی باعث بروز پدیده ای به نام بقایای سموم می‌گردد که این پدیده یک عامل خطر جدی برای سلامتی انسان و آلودگی محیط زیست مطرح می گردد که دارای غلظت زیادی از انواع آفت کشها می باشد.(Hasanzadeh *et al*..2008) .

زارعین و باغداران به علت عدم آموزش صحیح معمولی ترین روش را برای محافظت از محصولات خود در مقابل افات و بیماریها استفاده می کنندکه همان برنامه تقویمی برای سم پاشی می باشد. به این ترتیب همیشه پوششی از سم در سطح گیاه وجود دارد و به همین علت در اغلب موارد برای حفظ لایه سم در سطح گیاه به چندین بار سم پاشی در یک فصل رشد اقدام می کنند.غافل از اینکه مصرف مواد افتکش اثرات خطرناک و مضری روی محیط و مصرف کننده خواهد داشت.(Mosafa.2002) .

یکی از مسائلی که با مصرف بی رویه افتکش‌ها برای تمام افراد جامعه ممکن است به وجود آید،مسمویت‌های مزمن است.این نوع مسمومیت در اثر مصرف متوالی مقادیر کم ویا جزیی باقیمانده افتکش ها در محصولات کشاورزی در مدت زمان طولانی در افراد ایجاد می شود.آثار این گونه مسمومیت ها به کندی و پس از گذشت زمان نسبتا طولانی ظاهر می شود از مسمومیت حاد با اهمیت تر است.مسمومیت مزمن ممکن است مدتهای طولانی مخفی بماند در حالی‌که خود شخص و یا سایر افراد از وقوع آن بی اطلاع باشند(Hatami.1997).

از آن‌جا که بخشی از تحقیقات گیاهپزشکی در ارتباط با آفت‌کشها و اثر باقیمانده آن‌ها در چرخه حیاط به ویژه در زنجیره غذایی می‌باشد و یکی از وظایف مهم گیاهپزشکی، کاهش باقیمانده آفت‌کش‌ها و اثرهای جانبی آن‌هاست لذا باید بر آن شد که بخشی از تحقیقات را به سوی بررسی این موضوع سوق داد.

از طرفی پسته از ادوار باستان در زندگی ایرانیان حائز اهمیت فراوان بوده است. برای مبارزه با آفات پسته در اکثر نقاط کشور، از مبارزه شیمیایی استفاده می‌شود حشره کشهای متاسیستوکس(اکسی دیمتون متیل) و فنیتروتیون به دلیل وسیع الطیف بودنشان در کنترل آفات پسته کاربرد دارند، و جهت کنترل افات مختلف در باغات پسته ایران و کرمان استفاده می شوند.

در سال‌های اخیر استفاده از روشهای اکسیداسیون پیشرفته برای حذف سموم، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. سم‌زدایی به‌طور کلی از طریق واکنش‌های متابولیک در بدن موجودات زنده انجام می‌شود که عمدتا شامل فرآیندهای هیدرولیز و اکسیداسیون می‌باشد صورت می‌گیرد که در این بین واکنش‌های اکسیداسیون از پیچیدگی‌های بیشتری برخوردار می‌باشد. در میان واکنش‌های سم زدایی امکان کاربرد عملی روش‌های احیا روی محصولات به‌دلیل امکان تخمیر شدید محصولات بسیار کم است. لذا واکنش‌های سم زدایی از نوع اکسیداسیونی عملا کاربردی‌تر می‌باشد. در این

رابطه علاوه بر واکنش‌های آنزیمی برخی عوامل اکسید کننده نظیر ازن، آب اکسیژنه و تشعشعات UV که از عوامل قوی اکسیداسیونی می باشند قادر به تولید رادیکال‌های اکسیدکننده هیدروکسیلی هستند لذا قادرند در تماس با مواد شیمیایی خصوصاً فلزات به شدت آن‌ها را اکسید کنند و ماهیت آن‌ها را تغییر دهند. با توجه به این داده ها در این تحقیق سعی بر این می‌باشد تا با تاثیر این عوامل به طور مجزا و تلفیقی بر روی محصول آلوده به آفت‌کش اثرات سم زدایی آن‌ها را ارزیابی نماییم هم‌چنین در مراحل بعد از اثردهی این عوامل، تغییر روی بافت ،شکل و طعم و کیفیت میوه مورد آزمایش بررسی می‌شود تا امکان عملیاتی شدن آن مشخص گردد.

براساس مطالعات فدایی و همکاران(۲۰۱۲) کاهش سمیت آفت‌کش‌های ارگانوفسفره در آب تحت تاثیرuv/H_2O_2 و نقش یون‌های سولفات و بی‌کربنات بررسی شد. در این بررسی تاثیر پارامترهای موثری چون PH، غلظت نمک (salt concentration)، نوع آب،غلظتH_2O_2 و غلظت اولیه آفت‌کش بررسی شدند.در این آزمایش بی‌کربنات سدیم قدرتمندتر از سولفات سدیم از نظر بازدارندگی بود. بیش‌ترین کاهش سمیت در پروسه UV/H_2O_2 برای مالاتیون در محیط قلیایی و برای دیازینون در شرایط اسیدی بود.

براساس مطالعات کرمانی و همکارانش(۱۳۹۷) کارایی فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی بر پایه پراکسید هیدروژن در حذف سم پاراکوات از محیط های آبی بررسی شد.در این مطالعه متغییرها شامل غلظت اولیه،سم،زمان تماس،PH،غلظت H_2O_2 بر روی حذف پاراکوات در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت و نهایتا غلظت پاراکوات باقیمانده با دستگاهHPLC اندازه گیری شد.در این مطالعه بازده بهینه حذف پاراکوات توسط فرایند UV/HP در غلظت ۳۳ میلی مولار،پراکسیدهیدروژن،PH=۵ و غلظت اولیه ۲۵ میلی گرم پاراکوات در زمان ۱۲۰ دقیقه ۸۷/۷۵ درصد به دست آمد. (Kermani *et al*.2018)

بر اساس مطالعات سانتیاگو [1] و همکاران(۲۰۱۵)، سم زدایی آب‌های آلوده به قارچ کش متداول ایمازول توسط برخی از پروسه های اکسیداسیون پیشرفته نظیر فتوکاتالیز با Tio_2و Tio_2 فعال شده باکربن – پروسه های فتوفنتونی و فنتونی بررسی شد و نتایج نشان داد از میان این فرآیندها پروسه های فنتونی کارایی بالاتری نشان داده است .

بر اساس مطالعات اشرف الاسلام [2] و همکاران (۲۰۱۸) ،تجزیه اکسیداسیون فتوکاتالیستی فنیتروتیون در آب با استفاده از TIO_2 و تحت تابش خورشیدی بررسی شد.این تحقیق نشان داد که فنیتروتیون در طی ده دقیقه تحت شرایط بهینه کاملا تخریب می شود.تاثیرات مختلف شرایطی همچون،زمان تابش، شدت نور، PH، دما و مقدار TIO_2 در تخریب فنیتروتیون بررسی شدند.بنابراین قرار دادن پسماندهای آب حاوی فنیتروتیون تحت شرایط فتوکاتالیستی ممکن است یک تکنیک خوب با استفاده از تشعشعات خورشیدی باشد.

در واقع تا کنون در ایران تحقیقی مبنی بر کاربرد عوامل اکسید کننده در حذف باقیمانده سموم از پسته انجام نگرفته است.حذف باقیمانده آفتکش‌ها از محصولات کشاورزی با عناوین مختلف:Detoxofication,Degradation و Removal آورده شده است. در واقع هدف ما در این پژوهش پاسخ به برخی سوالات است: آیا قبل از مصرف محصول امکان سم زدایی سریع آن وجود دارد؟کدام‌یک از عوامل ذکر شده (اشعه فرابنفش، پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیوم بدون داشتن اثرات منفی کارایی بیشتری در سم زدایی دارد؟آیا تاثیر این عوامل بصورت تلفیقی موثرتر است یا کاربرد آنها به‌صورت مجزا؟ تلفیق کدامیک از این عوامل کارایی سم زدایی را در کوتاه مدت افزایش می دهد؟از اکسید کننده هایی

[1] Santiago
[2] Ashraful Islam Molla.

نظیرUV وآب اکسیژنه به چه میزانی می توان جهت سم زدایی استفاده نمود؟(به نحوی که اثر نامطلوب بجا نگذارد).از تشعشعات UV با چه دوزی جهت سم زدایی می توان استفاده نمود؟(به نحوی که اثرات نا مطلوب بر بافت میوه بجا نگذارد).

در این تحقیق ضمن انجام ازمایشات اصلی مربوط به سم زدایی آفتکش‌ها با استفاده از عوامل اکسیداسیونی، در مرحله دوم بقایای سموم مورد مطالعه در محصول استخراج و نهایتا پس از تزریق به دستگاهGC-MS میزان باقیمانده سم در آن‌ها اندازه گیری و با نمونه شاهد مقایسه شد.

موادو روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده :

فنیتروتیون با فرمولاسیون۵۰٪EC تهیه شده از شرکت کاوش کیمیای کرمان.
متاسیستوکس(اکسی دیمتون متیل) با فرمولاسیونEC ۲۵٪ تهیه شده از شرکت کاوش آریا شیمی
استون برای ضدعفونی ظروف:از شرکت Merck آلمان.
دی اکسید تیتانیوم: تهیه شده از شرکت مهرگان شیمی
اتیل استات از شرکت صنایع شیمیایی دکتر مجللی،ایران
پراکسید هیدروژن ۳۰٪ از شرکت بلواستار، چین
دستگاه GC-MS: مدل : HP1680

روش کار

برای انجام آزمایشات، یکمحفظه شیشه ای به شکل مکعب مستطیل با ابعاد ٤٨.٣٥.٣٥،که با فویل آلومینیومی پوشیده شده بود.(جهت جلوگیری از خروج تشعشعات مضر uv در هنگام استفاده از دستگاه)ساخته شد.روی در شیشه ای راکتور، ٤ لامپ uv، با طول موج ٢٥٤ nm و قدرت ۱۲ وات به عنوان منبع تشعشع، به صورت موازی در کنار هم قرار گرفت.

۱- آزمایشات بررسی اثرات عوامل سم زدایی:
آغشته سازی
تیمار کردن(در معرض قرار دادن با عوامل سم زدایی)
اندازه گیری باقیمانده سم

از محصولات مورد مطالعه نمونه هایی جهت آزمایش سم زدایی تهیه شد بهترین حالت نمونه های سمپاشی نشده می‌باشد و به این منظور بطور تصادفی از نمونه ها جدا کرده و بقایای سموم مورد مطالعه در آن‌ها اندازه گیری شد (نمونه شاهد در آزمایش منظور می گردد). نمونه‌های تهیه شده به غلظت‌های مشخصی از سم آغشته شد (روش اسپری کردن) پس از خشک شدن در دمای اتاق، نمونه ها جهت آزمایش در برابر عوامل سم زدایی شامل عوامل اکسید کننده آماده شدند.

اثر عامل جاذب Tio_2

عامل جاذبTio_2برای جذب سم با غلظت ppm۲۰۰ در محیط آبی تهیه و محصولات با تکرار کافی داخل محیط آبی و تحت تاثیر تشعشعات uv قرارگرفت. مقدار سم روی محصول قبل از آغشته سازی اندازه گیری شد (نمونه شاهد نیز درآزمایش منظور می‌گردد). سپس با گذشت دوره‌های زمانی که نمونه تحت تاثیر uv قرار گرفت ، مقدار سم در آن‌ها اندازه‌گیری شد.

اثر تشعشعات $UV+H_2O_2$: در آزمایشی دیگر اثر محلول H_2O_2 همراه با شدت معینی تششعات UV به محصولات سم پاشی شده در سه تکرار مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در آزمایش دیگر امکان کاربرد Tio_2 و H_2O_2 ونیز تششعات UV به تنهایی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت و تغییرات مقادیر باقی مانده در آن‌ها ارزیابی شد .

آزمایش تاثیر تشعشعات UV، uv/tio_2،uv/H_2O_2 بر تجزیه سموم فنیتروتیون و متاسیستوکس در پسته :

در این مرحله از آزمایشات محصول پسته با غلظت ppm ۱۰۰ از سموم مورد مطالعه آغشته سازی شد، و سپس در دمای اتاق (۲۷ درجه سانتیگراد) به مدت ۲٤ ساعت قرار گرفت تا خشک شود.این آزمایشات نیز با ۳ تکرار و با در نظر گرفتن نمونه کنترل انجام شدند.نمونه های مربوط به هر آفتکش پس از خشک شدن به چهار دسته تحت تاثیرuv، دسته تیمار با uv/tio_2 ،دسته تیمار با uv/H_2O_2 و کنترل تقسیم شدند.

آزمایش تجزیه سم تحت تاثیر UV:

در این آزمایش نمونه ها پس از خشک شدن داخل رآکتور با دو لامپ UV ،و در زمان‌های تاثیر ۳۰، ٦۰، ۱۲۰ و ۳۰۰ دقیقه قرار گرفتند، و پس از آن استخراج باقیمانده سم انجام و عصاره حاصل به دستگاه تزریق شد.

آزمایش تجزیه سم تحت تاثیر UV/TIO_2

در این آزمایش پس از خشک شدن نمونه‌ها، سوسپانسیون TIO_2 با غلظت ppm۲۰۰ تهیه و نمونه ها پس از قرار گرفتن در این محیط آبی، در زمان‌های تاثیر ۳۰، ٦۰، ۱۲۰ و ۳۰۰ دقیقه در رآکتور قرار گرفتند. و پس از آن استخراج باقی‌مانده سم مانند آزمایشات قبلی انجام و عصاره حاصل به دستگاه تزریق شد.

آزمایش تجزیه سم تحت تاثیر UV/H_2O_2

در این آزمون نیز مانند مراحل قبل نمونه‌ها پس از آغشته سازی به سموم مورد مطالعه و خشک شدن در دمای اتاق، داخل پتریهایی جداگانه که حاوی پراکسید هیدروژن ۳۰٪ و با غلظت 50 میلی گرم بر لیتر بودند(HillaShemer,2006 .) قرار گرفتند، و در زمانهای مورد مطالعه داخل رآکتور و تحت تاثیر اشعه ماوراء بنفش قرار گرفتند.پس از آن استخراج باقی‌مانده سم انجام و پس از طی مراحل ذکر شده در مورد ازمایشات قبل، عصاره حاصل به دستگاه تزریق شد.
در نهایت داده‌های حاصل از هر یک از نمونه ها با نمونه‌های کنترل مقایسه و تاثیر عوامل اکسیداسیونی فوق در تجزیه سموم مورد مطالعه در محصول پسته مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.(جدول شماره ۵ و ٤).

مرحله آخر آزمایشات

تزریق نمونه ها به دستگاه GC-MS و اندازه گیری باقیمانده سموم مورد مطالعه :

تنظیمات دستگاه GC-MS مورد استفاده در این تحقیق

برای اندازه گیری باقیمانده آفتکش‌ها ،پس از تیمار کردن و استخراج آفتکش‌ها،عصاره حاصل به دستگاه با تنظیمات زیر، تزریق شد. هلیوم به عنوان گاز حامل با سرعت ۲۰ سانتی متر در ثانیه استفاده شد. برنامه دمای ستون GC شامل نگهداری ۲ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد ، افزایش دمای ۲۰ درجه سانتیگراد در دقیقه تا ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد ، ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا رسیدن به ۲۱۰ درجه سانتیگراد و بالا بردن نهایی تا ۲۶۰ درجه انجام شد. دمای انژکتور نیز، در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شده است.دمای آشکار ساز ثابت و ۱۶۰ درجه در نظر گرفته شد.

آنالیز داده‌ها : داده ها با استفاده از نرم افزار SPSS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. آزمون دانکن برای تجزیه و تحلیل تفاوت بین تیمارها مختلف انجام شد.

استخراج باقیمانده سموم بر اساس روشLLE

مقدار ۲۰ گرم از نمونه خرد شده با حلال (اتیل استات) مخلوط وبه مدت ۳۰ دقیقه روی شیکربا دور کم قرار گرفت محصول نهایی با صافی میکرولیتری جمع آوری و با کمک روتاری خشک شد.در صورت لزوم مقدار (۲۰۰-۱۰۰ میکرولیتر) حلال به عصاره خشک شده اضافه می گردید تامقدار حلال برای تزریق به دستگاه مناسب باشد.

ارزیابی کارایی روش استخراج وروش اندازه گیری باقیمانده سموم: مقدارمشخصی از محصول (پسته) که قبلا سم پاشی نشده باشد (از میوه) تهیه کرده و دوزی از سم به آنها اضافه می‌گردد و غلظت آنها را در محصول به ۱۰ و ۱۰۰ ppm می‌رسانیم و پس از استخراج و اندازه گیری، کارایی روش را ارزیابی شد.(جدول شماره ۱و ۲)

منحنی کالیبراسیون :به منظورتعیین حد تشخیص دستگاه GC-MS مورد استفاده و مناسب بودن آن ترسیم شد. برای تشکیل منحنی های کالیبراسیون از غلظت‌های استاندارد سموم مورد مطالعه به دستگاه تزریق شد و مساحت آنها را در منحنی کالیبراسیون بر روی محور yو غلظت ها را بر روی محور xقرار داده و منحنی های مزبور ترسیم شد. (شکل شماره۱)

آزمون بازیافت (recovery test)

این آزمایش به منظور بررسی درصد بازیافت و میزان کارایی روش استخراج به کار گرفته شده انجام شد. این ازمون در دو سطح غلظت ۱۰ و ppm۱۰۰ و با ۳ تکرار در نظر گرفته شد.برای انجام آزمایش ۵ گرم از نمونه سم پاشی نشده انتخاب و مقداری از سم مورد مطالعه(فنیتروتیون و متاسیستوکس) به آن اضافه شد تا غلظت نهایی آن در یکسری از نمونه‌ها به ppm۱۰۰ و در سری دیگرppm۱۰ شد.بعد از تهیه غلظت ها نمونه ها با روشی که در آزمایشات بکار رفت (LLE) استخراج گردید و در نهایت به دستگاه GC-MS تزریق شد، تا مقدار سم در نمونه ها اندازه گیری شود.درنهایت مقدار اندازه گیری شده بر مقدار اضافه شده تقسیم شد تا درصد بازیافت بدست آید. (جدول شماره۳)

نتایج

درصد تجزیه سم

طبق جدول تجزیه واریانس صفات مشخص گردید اثر سم،زمان و روش های مورد مطالعه همچنین اثر متقابل سم در زمان، اثر متقابل روش در زمان، اثر متقابل سم در روش و اثر متقابل سم در زمان در روش بر درصد کاهش سم در محصول پسته در سطح ۱٪ معنی دار شد(جدول٤) .

نتایج اثرات متقابل

اثر متقابل زمان مورد استفاده بر کاهش سموم متاسیستوکس و فنیتروتیون

با افزایش زمان اثرات سموم فنیتروتیون و متاسیستوکس در این آزمایش بر روی محصول پسته افزایش یافت .به‌طوری‌که با دو برابر شدن زمان از ۳۰ به ٦۰ دقیقه به ترتیب درصد آلودگی سم فنتیروتیون و متاسیستوکس معادل ۳۵/۳٪ و ۳٦٪ بیشتر بود(جدول٤).

با ٤ برابر شدن زمان از ۳۰ به ۱۲۰ دقیقه به ترتیب درصد آلودگی سم فنتیروتیون و متاسیستوکس معادل ٦۵٪ و ۵۵/۷٪ بیشتر بود(جدول۵).همچنین با ۱۰ برابر شدن زمان (از ۳۰ دقیقه به ۳۰۰ دقیقه) کاهش آلودگی سموم فنتیروتیون و متاسیستوکس معادل ۷٦/۱٪ و ٦۸/۸٪ بیشتر شد(جدول۵).

اثر متقابل زمان و روش مورد استفاده

طبق نتایج مشخص گردید زمان، تاثیر معنی داری بر کاهش آلودگی سموم در محصول پسته داشت . همچنین روش های مورد استفاده نیز اثرات مثبت بر کاهش آلودگی نشان داد. نتایج مقایسه میانگین های اثرات متقابل زمان و روش مورد استفاده نشان داد بیشترین کاهش آلودگی با استفاده از روش (uv/h_2o_2 + ۳۰۰ دقیقه) معادل ۳۰/۲٪ بود(جدول٦).کاهش آلودگی محصول پسته در روش های استفاده از uv ، uv/tio_2 و شاهد به ترتیب معادل ۲۰/٦، ۲٦/۵ و ۱۲/۳ درصد بود(جدول٦).

همچنین، نتایج مقایسه میانگین‌ها به روش آزمون چند دامنه ای دانکن نشان داد بیشترین درصد کاهش سم بر روی محصول پسته از تیمار استفاده از uv/h_2o_2 به مدت ۳۰۰ دقیقه بر روی سم متاسیستوکس و به میزان ۳۸/۵ درصد مشاهده شد. همچنین کمترین تاثیر کاهش سم بر روی محصول پسته از تیمار شاهد (فنیتروتیون در زمان ۳۰ دقیقه) به میزان ۱/۱ درصد به‌دست آمد. استفاده از uv/h_2o_2 به مدت ۳۰۰ دقیقه بر روی سم متاسیستوکس نسبت به شاهد معادل ۹۷/۱٪ تاثیر کاهندگی بیشتر داشت.(جدول شماره۷)

تاثیر عوامل اکسیداسیون(uv,tio_2,H_2O_2) به تنهایی بر کاهش درصد آلودگی سم فنیتروتیون بر روی محصول پسته:

طبق نتایج جدول تجزیه واریانس صفات مشخص گردید اثر زمانهای مورد مطالعه و روش مورد استفاده و اثر متقابل زمان در روش مورد مطالعه در سطح ۱٪ معنی‌دار شد (جدول۸).

مقایسه میانگین‌ها نشان داد با افزایش زمان، درصد کاهش سم فنیتروتیون افزایش پیدا کرد به‌طوری‌که در زمان‌های ۳۰، ٦۰، ۱۲۰ و ۳۰۰ دقیقه نتایج درصد کاهش سم به ترتیب معادل ۱/۸، ۳/۹، ۹/۱ و ۱۳/٦ درصد بود (جدول ۹).

همچنین درصد مقدار سم فنیتروتیون بر روی محصول پسته بعد از استفاده از تیمارهای شاهد، uv، tio_2 و h_2o_2 به ترتیب معادل ۵/۵، ۹/۵، ۵/۹ و ۷/٤ درصد بود(جدول۹).

با توجه به جدول اثرات متقابل زمان در روشهای مورد استفاده مشخص گردید بیشترین درصد کاهش سم از تیمار (استفاده از روش uv+ ۳۰۰ دقیقه) معادل ۱۷/٤ درصد و کمترین درصد کاهش از تیمار (شاهد + ۳۰ دقیقه) معادل ۱/۱ درصد بود (۱۰).

بحث

آزمایشات نشان داد که تجزیه سموم مورد مطالعه با استفاده از تابش اشعه ماوراء بنفش امکان پذیر است و اثر مخرب UV در ساختارهای مواد شیمیایی در آزمایشات اثبات شد. بنابراین ، نتایج به دست آمده در مطالعات دیگرنیز با آنچه در اینجا یافت شده مطابقت دارد. این مطالعات با هدف بهینه سازی کاربرد uv و اپتیمایز کردن آن در تجزیه مواد شیمیایی انجام شده است به گونه ای که علاوه بر کاهش باقیمانده آفتکشها ، از خطرات و سوختگی های احتمالی در محصول نیز جلوگیری شود و بر کیفیت محصول وبازاریابی آن اثر سوء نگذارد.بنابراین زمان ماکزیمم ۳۰۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

همچنین نتایج پیش آزمایشات نشان داد که کاربرد ٤ لامپ ۱۲uv وات بطور همزمان باعث تغییر رنگ و ایجاد سوختگی در محصول می شود بنابراین آزمایشات اصلی با ۲ لامپ ،۱۲ وات ادامه پیدا کرد.

در ادامه آزمایشات،تاثیر هر یک از عوامل شامل uv، tio_2 و H_2O_2 به تنهایی مورد بررسی قرار گرفت.نتایج نشان داد موثرترین عامل به تنهایی در تجزیه همه آفتکشهای مورد مطالعه اشعه UV است.دی اکسید تیتانیوم وقتی به تنهایی مورد بررسی قرار گرفت تفاوت چندانی با نمونه های کنترل نشان نداد.بنابراین می توان نتیجه گرفت این فتوکاتالیست فقط در معرض نور فرابنفش فعال می گردد.بنابراین کاربرد آن بتنهایی در تجزیه آفتکش‌ها موثر نیست.کاربرد پراکسید هیدروژن به تنهایی درصد تجزیه بالاتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم و شاهد داشت اما در سطحی پایین تر از UV قرار گرفت.بنابراین با نتایج به‌دست آمده از پیش آزمایشات، این تحقیق با زمان‌های تاثیر۱۲۰،٦۰،۳۰ و۳۰۰ دقیقه و با استفاده از دو لامپ 12 وات یو وی و با سه تیمارUV/TIO_2،UV و$uv//h_2o_2$ انجام شد.

همچنین انالیز داده‌ها نشان داد با افزایش زمان تاثیر،تجزیه آفتکش‌ها به‌طور موثری افزایش پیدا می کند. کاهش آلودگی در محصول پسته در زمان ۳۰۰ دقیقه نسبت به ۳۰ دقیقه (۱۰ برابر زمان بیشتر) معادل ۷۱/۵٪ بیشتر بود.زمان ۳۰۰ دقیقه موثرترین زمان در آزمایشات بود. آزمایش دو غلظت آفت کش ارگانوفسفره ، کلرپیریفوس، که در معرض اثر حرارتی مایکروویو ، مایکروویو + اشعه ماوراء بنفش و مایکروویو + پراکسید هیدروژن(H2O2) قرارگرفت نشان داد تجزیه کارآمد سموم دفع آفات ، هنگامی که زمان قرار گرفتن در معرض تشعشعات وهمچنین شدت آنها افزایش یافته است. صورت گرفته است که این نتایج با نتایج ما ، مطابقت دارد[Barros FCF et al.2013].

انالیز نتایج حاصل از تجزیه آفتکش های متاسیستوکس و فنیتروتیون با $uv,uv/tio_2$ و uv/h_2o_2 نشان دادمتاسیستوکس نسبت به فنیتروتیون درصد تجزیه بالاتری دارد، کاهش درصد آلودگی در سم متاسیستوکس نسبت به فنیتروتیون بر روی محصول پسته معادل ٤۰/۹٪ بیشتر بود.با توجه به این واقعیت که UV پیوند دوگانه را در ترکیبات می شکند ، می توان اینگونه نتایج را تفسیر کرد که آفتکش متاسیستوکس به دلیل اینکه دو بند دوگانه در ساختار مولکولی دارد نسبت به فنیتروتیون با یک بند دوگانه در ساختار مولکولی در برابر اشعه فرابنفش تخریب پذیرتر است.و در آزمایشات ما سم متاسیستوکس به علت داشتن دو بند دوگانه در ساختمان خود، نسبت به آفتکش فنیتروتیون درصد تجزیه بالاتری نشان دادند. به طور کلی به نظر می رسد از اشعه uv جهت تجزیه سموم دفع آفات که در ساختارشان پیوندهای دوتایی دارندبه

خوبی استفاده می شود و این شامل بسیاری از سموم دفع آفات می شود. اما برای جلوگیری از بروز مشکلات مختلف ، لازم است مطالعات بیشتری انجام شود.

همچنین نتایج نشان داد کاربرد uv/h_2o_2,uv/tio_2,uv به ترتیب کمترین و بیشترین درصد تجزیه را نشان می‌دهند. بنابراین اگرچه اشعه فرابنفش به تنهایی یک عامل تجزیه موثر در تخریب آفتکشها محسوب میشود، ولی زمانی که با دی ا کسید تیتانیوم و پراکسید هیدروژن ترکیب می شود به‌طور قابل توجهی تخریب افتکشها افزایش می یابد.

دی اکسید تیتانیوم به عنوان یک کاتالیزور در محیط آزمایش برای سرعت بخشیدن به واکنش‌های تخریب شیمیایی استفاده شد. علاوه بر کاهش زمان ، دی اکسید تیتانیوم باعث افزایش درصد تجزیه شیمیایی می شود. بنابراین ، می توان اظهار داشت که به طور مؤثری در افزایش راندمان نقش دارد.منابع نیز این نکته را تایید می‌کنند که کاربرد tio2 کارایی uv را افزایش می دهد. آزمایشات دیگر نشان داده که حذف علف کش متداول لنورون با فرآیند فوتوکاتالیستی (تابش اشعه ماوراء بنفش با حضور (TiO2) به طور قابل توجهی از تخریب توسط هر یک از عوامل، یعنی اشعه ماوراء بنفش در غیاب(TiO2) و یا جذب فیزیکی توسط TIO2، کارآمدتر است(Laoufi NA, Bentahar F[1] .2014).همچنین نتایج پژوهش های دیگران افزایش تجزیه آفتکشها توسط اشعه فرابنفش در حضور دی اکسید تیتانیوم را تایید میکند. از دو راکتور برای آزمایش کارایی تابش اشعه ماوراء بنفش و TiO2 برای تجزیه نوری تجزیه و تحلیل کلرپیریفوس استفاده شد و بازده تخریب ۸۰٪ و ۸۹.۱۷٪ برای این راکتورها گزارش شده است. (Schulman I, Throop D.[2] 2013).

استفاده از چند فوتوکاتالیست برای تجزیه ترکیبات مضر ، بررسی شده است.، CdS، ZnS و کربن فعال. با این حال ، مطالعات مربوط به TiO_2به دلیل کم هزینه بودن ، طبیعت پایدار و فعالیت فوتوکاتالیستی زیاد در هنگام قرار گرفتن در معرض اشعه ماوراء بنفش گسترده تر بوده [Barros FCF[3] et al.2013]. درمجموع ،بررسی نتایج مطالعات دیگران و مطالعه حاضر،نشان داد که فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از اشعه ماوراء بنفش در حضور دی اکسید تیتانیوم و یا عدم حضور آن، پتانسیل حذف سموم ما را از کاغذ صافی و میوه های پسته دارد و با استفاده از TiO_2 به عنوان فوتوکاتالیست، راندمان بالاتر به دست آمد. [Schulman I, Throop D[4] .2013، Laoufi NA, Bentahar F[5].2014).

بررسی و آنالیز نتایج حاصل از آزمایشات ما نشان داد، تلفیق عوامل UV، پراکسید هیدروژن به نحو موثرتری قادر به زدودن آلودگی از محصول می‌باشد.

کاربرد پراکسید هیدروژن همراه با تشعشعات uv بخش دیگری از مطالعات ما بود، که به منظوربررسی افزایش کارایی سم زدایی انجام شد.کاربرد توام پراکسید هیدروژن و uv به صورا آزمون جداگانه و همانند سایر آزمایشات انجام گردید،و نتایج نشان داد اثر این ترکیب بر تجزیه سموم موثر می باشد. نتایج مقایسه میانگین ها به روش آزمون چند دامنه ای دانکن نشان داد بیشترین درصد کاهش سم بر روی محصول پسته از تیمار استفاده از uv/h_2o_2 به مدت ۳۰۰ دقیقه بر روی سم متاسیستوکس به میزان ۳۸/۵ درصد بوده. استفاده از uv/h_2o_2 به مدت ۳۰۰ دقیقه بر روی سم متاسیستوکس نسبت به شاهد معادل ۹۷/۱٪ تاثیر کاهندگی بیشتر داشت. به نظر می رسد قرار گرفتن پراکسید هیدروژن در محیط واکنش منجر به آزاد شدن تعداد زیادی رادیکال اکسیژن گردیده، که این رادیکال‌ها در شکستن پیوندها فعال می باشند.و کاربرد آن‌ها تخریب شدیدی را در نمونه ها نشان می‌دهد.بنابراین باید با احتیاط استفاده شوند.(HillaShemer[6].2006).در آزمایش ما،

[1] Laoufi NA, Bentahar
[2] Schulman I, Throop
[3] ., Barros FCF
[4] Schulman I, Throop
[5] Laoufi NA, Bentahar F
[6] HillaShemer

استفاده از روش uv/h_2o_2 نسبت به روش‌های uv/tio_2، uv و شاهد به ترتیب معادل ۱۱/۱٪، ۲٤/٤٪ و ۵۷/۲ درصد بیشتر منجر به کاهش آلودگی در محصول پسته شد.

آزمایشات تکمیلی نشان داد به کار بردن شدت مشخصی از اشعه ماورائ بنفش جهت تجزیه آفتکش ها در محصول پسته تاثیری بر ارزش تغذیه ای و بازارپسندی آن ندارد،لذا این امر نیازمند مطالعات بیشتری است.

بنابراین تشعشعاتUV در یک دوز مشخص قادر به برطرف نمودن باقیمانده سموم از پسته می‌باشد.واکسیدکننده‌هایی نظیر پراکسید هیدروژن قادر به کاهش باقیمانده سموم از محصولات کشاورزی می‌باشد.ظاهرا ، کارآیی تخریب آفت کش ها توسط عوامل مختلفی از قبیل نوع راکتور ، قدرت منبع نور(شدت uv)، زمان قرار گرفتن در معرض عوامل اکسیدکننده و غلظت فوتوکاتالیست تأثیر می گذارد. بنابراین ، برای بهینه سازی این شرایط برای تخریب کارآمدتر سموم دفع آفات از این محصول با ارزش اقتصادی ، مطالعات بیشتری لازم است.

Referance

Barros FCF, Barros AL, Silva MAA, do Nascimento RF [2013) Use of m-Assisted oxidation for removal of the pesticide chlorpyrifos from aqueous media. International Journal of Civil & Environmental Engineering, 13: 16–27.

Fadaei,A.M.,Dehghani,M.H.,Mahvi,A.H.,Nasseri,S.,Rastkari,N and Shayeghi,M. Degradation of Organophosphorus Pesticides in Water during UV/H2O2 Treatment: Role of Sulphate and Bicarbonate Ions. Journal of Chemistry,2012,9(4),2015-2022.

Hasanzadeh, N.,Bahramifar,N and Esmaeeli,A.2008. Survey of pesticide residues in food (fruits and vegetables) as a serious risk factor for consumer health, 18th National Congress of Food Industry Sciences, Mashhad, Khorasan Razavi Food Science and Industry Research Institute.

Hatami,B.1997. Pesticides and pest management. Mashhad University Jihad Publications , 32 p.

HillaShemer,Karl G.Linden.(2006). Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H2O2 treatment. Journal of Hazardous Materials.Volume 136, Issue 3, Pages 553-559.

Kermani,M.,Asadzadeh,S.N.,Farzadkia,M and Gholami,M.Investigation of the efficiency of photochemical oxidation process based on hydrogen peroxide (UV / HP) in removing paraquat toxin from aqueous media. North Khorasan Journal of Medical Sciences,2018, Volume 10, Number 1.

Laoufi NA, Bentahar F (2014) Pesticide removal from water suspension by UV/TiO2 process: a parametric study. Desalination and Water Treatment, 52: 1947–1955.

Md. Ashraful Islam Molla, Mai Furukawa, Ikki Tateishi, Hideyuki Katsumata, Tohru Suzuki, Satoshi Kaneco. PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF FENITROTHION IN WATER WITH TiO2 UNDER

Mosaffa,L.2002 . Investigation of residues of thiometone and redomyl toxins in cucumber using chromatographic method. Master's thesis . Isfahan University of Technology .

Schulman I, Throop D (2013) Photocatalytic oxidation for the removal of chlorpyrifos from aqueous solution. BSc project, University of Nova Gorica, 111 pp.

Santiago,D. E., Estevez, M. R. E., Gonzalez, G. V., Arana, J., Diaz, O. G and Rodriguez, D Photocatalytic treatment of water containing imazalil using animmobilized TiO2photoreactor. Applied Catalysis A: General,2015, 498 (2015), 1–9.

SOLAR IRRADIATION. Water Conservation and Management (WCM) 2(2) (2018) 01-05.

Yadegariyan,L.,Moatar,F.,Morovati, M and Riyazi ,Z. Determination of residual amount of organophosphorus toxins in apple cold storage of Urmia region. Quarterly Journal of Environmental Science and Technology, 2002, Volume 4, Number 4, pp. 42-25.

Journal of Entomological Research

Volume 13, Issue 2, pages: 83-94

Islamic Azad University, Arak Branch
ISSN 2008-4668
http://jer.iau-arak.ac.ir

The effect of ultraviolet rays on the degradation and removal of metasystox and fenitrothion pesticides from pistachio crop

A. Pejman[1], S. Imani[* 2], H. Ostovan[3], SH. Hesami[3]

1- Department of Agricultural Entomology, Fars Science and Research Branch, Islamic Azad University, Shiraz ,Iran, Department of Agricultural Entomology, shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz ,Iran
2-Department of Agricultural Entomology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran
3-Department of Agricultural Entomology, shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz ,Iran

Abstract

Pistachio is one of the most important agricultural products of the country. It is extremely important and accounts for about 81 percent of the country's non-oil revenues. In this study, the degradation of two pesticides, metacystox and fenitrithion was investigated by ultraviolet radiation. These three pesticides are commonly used in a wide range in pistachio gardens in the country. One of the most important agricultural and plant protection tasks is to produce safe crops with residual pesticides below the MRL level. The aim of this study was to investigate the effect of UV radiation combined with the photocatalytic effect of titanium dioxide and hydrogen peroxide on the degradation of these two pesticides in pistachio products.

The samples were extracted by LLE method and determinated by GC-MS. Exposur times were 30, 60,120 and 300 minutes.

The results showed that the highest percentage of degradation of pesticides was related to metasystox and affected by uv / H2O2 at 38.5%. The optimum time in all trials was 300 min. UV irradiation alone at 300 min time on metasistox and fenitrothion in pistachio reduced the toxin by 24/2and 17/1, respectively.

Experiments showed that degradation of the studied toxins was possible using UV irradiation and the destructive effect of UV on chemical structures was proved in experiments. Therefore, UV radiation in a specific dose can remove residues of pistachio pesticides. Combined with UV agents, hydrogen peroxide and titanium dioxide can more effectively remove contamination from agricultural products.

Keywords: Pistachio, Pesticides, poison, metasistox and fenitrothion

* Corresponding Author, E-mail*: imanisohrab@yahoo.com*
Received: 8 Mar. 2021 – Accepted: 10 Jun. 2021