

اندازه‌گیری باقی‌مانده حشره کش دیازینون در محصول خیار گلخانه‌ای عرضه شده در میادین میوه و تره‌بار شهر تهران

یحیی استادی*، غلامرضا یآوری

گروه اقتصاد کشاورزی، دانشگاه پیام نور واحد کرج

محمود شجاعی

گروه تخصصی حشره شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

سیدمهدی میردامادی

گروه تخصصی ترویج و آموزش کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

سهراب ایمانی

گروه تخصصی حشره شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

چکیده

به منظور اندازه‌گیری میزان باقی‌مانده حشره کش دیازینون در محصول خیار گلخانه‌ای عرضه شده در سطح میادین میوه و تره‌بار شهر تهران، ۹۰ غرفه در ۵۹ میدان میوه و تره‌بار منتخب، به روش طبقه‌ای انتخاب و اقدام به نمونه‌گیری از این محصول به روش تصادفی شد. نمونه‌ها به گروه‌های شسته شده و شسته نشده و هر کدام از گروه‌ها به صورت خیار با پوست، خیار بدون پوست و پوست خیار تقسیم بندی شد و در نهایت ۶ نمونه برای تجزیه نهایی انتخاب گردید. نمونه‌ها به روش استخراج فاز جامد استخراج شدند تا اگر در بافت‌های آنها باقی مانده دیازینون موجود باشد جدا گردد. عصاره‌های حاصل از استخراج توسط دستگاه‌های GC و GC/MS تجزیه گردید و پس از تجزیه و تحلیل پیک‌های حاصل از کروماتوگرام دستگاه‌های فوق مشخص شد در دو نمونه از نمونه‌های مورد مطالعه میزان دیازینون اندازه‌گیری شده بالاتر از MRL (حداکثر مجاز باقی‌مانده) اعلام شده توسط کمیسیون کدکس غذایی می باشد که به ترتیب مقادیر ۱/۲ ppm برای نمونه خیار با پوست و شسته شده و ۱۰/۴ ppm برای نمونه پوست خیار و شسته نشده بوده است و در سایر نمونه‌ها باقیمانده‌ای از ترکیب مورد مطالعه به دست نیامد.

واژه‌های کلیدی: باقی‌مانده حشره کش، دیازینون، خیار گلخانه‌ای، میادین میوه و تره‌بار تهران

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: fostadi_13@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۲/۱۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۸/۱

مقدمه

محصول خیار به علت مصرف زیاد و دائمی و اغلب به صورت تازه‌خوری در رژیم غذایی مردم ایران از اهمیت زیادی برخوردار است و مصرف دائمی این محصول باعث گردیده آن را در فصل غیر زراعی و در کشت های حفاظت شده، تولید نمایند (Shojaei *et al.*, 2005).

حال با توجه به افزایش محصولات گلخانه‌ای در سال‌های اخیر که در تمام فصول سال یافت می‌شود و نیز لزوم کنترل آفات و بیماری‌ها در گلخانه به صورت پیوسته و برداشت محصولات گلخانه‌ای اغلب به فاصله زمانی کوتاهی پس از سم‌پاشی، اهمیت اندازه‌گیری باقیمانده آفت‌کش‌ها را دو چندان می‌نماید. از آنجائیکه مصرف بی‌رویه آفت‌کش‌ها، باعث ایجاد اختلالاتی در اکوسیستم‌های طبیعی و اگر اکوسیستم‌ها می‌شود و مخاطرات جدی برای مصرف کنندگان را در پی دارد از جمله اینکه عامل بسیاری از مسمومیت‌های مزمن می‌باشد که این مسمومیت‌ها علائم بالینی مشخصی ندارند ولی می‌توانند منشاء بسیاری از بیماری‌ها از جمله سرطان باشند. از طرف دیگر محصولاتی نظیر خیار حتی در طول دوره برداشت نیز به صورت مکرر سمپاشی شده و با توجه به اینکه اغلب به صورت تازه و تغییر نیافته و بدون انبارداری مصرف می‌شوند، لزوم مدیریت صحیح در کاربرد آفت‌کش‌ها و همچنین پایش باقی‌مانده آفت‌کش‌های مورد استفاده را دو چندان می‌نماید.

با توجه به استفاده گسترده و بی‌رویه حشره کش دیازینون در سطح گلخانه‌های خیار، اندازه‌گیری بقایای این حشره کش در این محصول جهت مصرف به صورت تازه خوری حائز اهمیت فراوانی است. از طرف دیگر در خصوص اندازه‌گیری باقی‌مانده سموم شیمیایی مطالعات متعددی در ایران و جهان انجام شده است اما در مورد محصول خیار اطلاعات دقیق و روشن در خصوص احتمال وجود باقی‌مانده سموم مصرفی و مقدار آنها وجود ندارد. لذا تحقیق حاضر جهت بررسی امکان وجود و تعیین میزان باقیمانده حشره کش دیازینون در خیار عرضه شده در میادین میوه و تره بار شهر تهران انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

برای تهیه نمونه با توجه به تقسیم بندی شهر تهران به ۲۲ منطقه شهرداری، تعداد میادین میوه و تره بار شهر تهران مشخص گردید. در زمان انجام این تحقیق در این مناطق ۱۱۷ میدان میوه و تره بار مستقر بود و به روش طبقه‌ای به نسبت فراوانی میادین در هر منطقه، ۵۹ میدان منتخب مشخص شد. با توجه به اینکه میادین فوق از لحاظ تعداد غرفه و وسعت با یکدیگر برابر نبودند، میادین به چهار گروه خیلی بزرگ، بزرگ، متوسط و کوچک تقسیم بندی شده و به ترتیب برای هر یک از میادین فوق تعداد ۴، ۳، ۲ و ۱ غرفه که جمعاً ۹۰ غرفه منتخب را شامل شد، در نظر گرفته و نمونه برداری انجام شد.

حجم نمونه از هر غرفه در حدود ۲ کیلوگرم در نظر گرفته شد، سپس نمونه‌ها در پاکت‌های نایلونی کاملاً تمیز قرار داده شد و برچسب مشخصات بر روی آن درج شد. سپس چندین سوراخ در بخش‌های مختلف نایلون ایجاد شد و به آزمایشگاه حمل گردید. هدف از سوراخ نمودن نایلون جلوگیری از تبخیر و تجمع آب درون نایلون بود که می‌توانست تغییراتی در میزان باقی‌مانده حشره کش بر روی سطح محصول ایجاد نماید. ضمناً جهت رعایت نحوه انتقال محصول توسط مصرف‌کنندگان به منازل، از حمل در صندوق حاوی یخ که یکی از روش‌های حمل نمونه می‌باشد، خودداری شد. در آزمایشگاه ابتدا نمونه‌ها به دو بخش مساوی تقسیم شدند، یک بخش کاملاً شستشو داده شد و بخش دوم بدون شستشو باقی ماند، سپس هر گروه شامل A_1 : خیار شسته شده با پوست، A_2 : خیار شسته شده بدون پوست A_3 : پوست خیار شسته شده و B_1 : خیار شسته نشده با پوست، B_2 : خیار شسته نشده بدون پوست، B_3 : پوست خیار شسته نشده، تفکیک شد.

نمونه‌های فوق به صورت جداگانه به قطعات خرد شده کوچک تبدیل شده و با هم کاملاً مخلوط شدند. سپس مقدار ۲۰۰ گرم از آنها به صورت جداگانه پس از توزین به خردکن آزمایشگاهی منتقل شده تا کاملاً خرد و یکنواخت گردند. سپس از نمونه‌های هموزن شده به صورت جداگانه مقدار ۲۰ گرم برای عملیات استخراج جدا شد و مابقی نمونه‌ها تا پایان آزمایش نگهداری شد تا در صورت لزوم مورد استفاده قرار گیرند.

استخراج و خالص‌سازی

مقدار ۲۰ گرم از هر نمونه به طور جداگانه برداشته شده و با ۱۰ میلی لیتر استونیتریل و ۱۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر یون گیری شده و ۱۰ میلی لیتر متانول به خوبی مخلوط شده به بشر منتقل شد و به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه سونیکاتور (حمام اولتراسونیک) قرار داده شد. سپس آن را در تیوپ‌های مخصوص سانتریفوژ ریخته و بعد از تراز نمودن، آنها را به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه سانتریفوژ با دور ۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده و بعد از اتمام کار فاز رویی را جدا نموده، سپس آن را با فیلتر میلی‌پور صاف نموده و pH آن به شرح جدول (۱) اندازه‌گیری شد، که اگر pH بین ۷/۵ - ۲/۵ باشد، عصاره فوق از نظر pH برای دستگاه مناسب بوده ولی اگر در این محدوده نبود، بوسیله محلول ۰/۱ نرمال اسید هیدروکلریک یا هیدروکسید آمونیوم، pH را به محدوده فوق می‌رسانیم که در این آزمایش pH‌های فوق در محدوده مورد نظر بود (Emamjomeh *et al.*, 2009).

جدول ۱- میزان pH عصاره نمونه‌ها

نمونه	pH	دما °c	نمونه	pH	دما °c
A ₁ خیار با پوست، شسته شده	۶/۵۰	۲۳/۵	B ₁ خیار با پوست شسته نشده	۶/۳۸	۲۳/۹
A ₂ خیار بدون پوست، شسته شده	۶/۷۶	۲۳/۲	B ₂ خیار بدون پوست شسته نشده	۶/۱۴	۲۱/۴
A ₃ پوست خیار شسته شده	۶/۵۱	۲۳/۸	B ₃ پوست خیار شسته نشده	۶/۴۸	۲۳/۶

از طرف دیگر اقدام به آماده سازی ستون C₁₈ شد. در ابتدا برای هر نمونه یک ستون C₁₈ به طور جداگانه در نظر گرفته شد و سپس ۱۰ میلی لیتر هگزان نرمال از ستون عبور داده شد و بعد از آن ۵ میلی لیتر آب دو بار تقطیر یون گیری شده عبور داده شد و سپس ۵ میلی لیتر استونیتریل وارد ستون نموده و به آرامی عبور داده شد، وقتی که سطح استونیتریل در ستون پایین رفت و به سطح جاذب رسید عصاره ی آماده شده از نمونه وارد ستون گردید و محلول خروجی دور ریخته شد. در مرحله بعد ستون بوسیله ۵ میلی لیتر اتیل استات شسته شد و حشره کش باند شده به جاذب از این طریق جدا و جمع آوری گردید و در نهایت برای اندازه گیری میزان باقی مانده دیازینون، برای تزریق به دستگاههای GC و GC/MS مورد استفاده قرار گرفت (Emamjomeh et al., 2009).

شرایط دستگاه و اندازه گیری

دستگاه های مورد استفاده شامل یک دستگاه GC و یک دستگاه GC/MS بوده، که شرایط دستگاه GC مورد استفاده به شرح زیر می باشد.

دستگاه ساخت کمپانی SHIMADZU مدل A14، ساخت کشور ژاپن می باشد. دمای انژکتور ۲۰۰ درجه سلسیوس، دمای دتکتور ۲۲۰ درجه سلسیوس و دمای ستون با ۸۰ درجه سلسیوس آغاز و با ۲۰°C/min به ۱۶۰ و در نهایت با ۵°C/min به ۲۶۰ درجه سلسیوس رسید. ستون بکار رفته از نوع پک استیل OV16 و دتکتور دستگاه از نوع FID می باشد.

دستگاه GC/MS نیز ساخت کمپانی Hewlett packard کشور آمریکا و مجهز به ستون کپیلاری HP 5-MS با طول ۳۰ متر و قطر 0.25 mm و ضخامت 0.32 μm و جاذب بکار رفته در آن 5% Phenyl dimethyl siloxane می باشد.

دمای انژکتور ۲۵۰ درجه سلسیوس و دتکتور آن از نوع Mass، برنامه دمایی ستون از ۸۰ درجه سلسیوس شروع شده و پس از ۴ دقیقه، با شیب ۲۰°C/min به ۲۶۰ درجه سلسیوس رسید که پس از تزریق نمونه کروماتوگرامها برای استخراج داده ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

آزمون بازیافت

برای کنترل روش استخراج تعدادی نمونه عاری از حشره کش تهیه و با مقداری از استاندارد حشره کش دیازینون آغشته شدند. دو سطح آغشته سازی ۱ ppm و ۵ ppm در نظر

گرفته شد. نمونه‌های عاری از حشره کش به دو گروه تقسیم شدند در یک سری از نمونه‌ها آنقدر دیازینون اضافه شد تا غلظت حشره کش در کل نمونه به ۱ ppm و در سری دیگر به ۵ ppm برسد، سپس همه مراحل استخراج و اندازه‌گیری انجام گردید. همچنین برای کنترل پاسخ دتکتور GC به تغییرات غلظت دیازینون و نیز تعیین حد تشخیص دستگاه، از استاندارد دیازینون غلظت‌های مختلف وبصورت سریال تهیه و به دستگاه تزریق شد.

نتایج و بحث

نتایج آزمون بازیافت نشان داد که متوسط مقدار آن در ۱ ppm، به میزان 85 ± 4 درصد و در ۵ ppm، 82 ± 2 درصد بوده است. که با توجه به حدود قابل قبول ۷۰ تا ۱۲۰ درصد در حد خوبی قرار دارد. از طرف دیگر حد تشخیص دستگاه نیز به میزان ۰/۱ ppm تعیین شد و پیک‌هایی قابل تشخیص در نظر گرفته شدند که حداقل سه برابر اندازه برآمدگی تغییرات خط پایه بوده و به خوبی قابل تشخیص بودند. ضمناً با توجه به استاندارد های تزریق شده نیز، زمان بازداری یا Retention time حشره کش دیازینون در حدود ۱۲/۸۵ دقیقه بود. پس از تزریق به دستگاه GC نتایج به شرح جدول ۲ مشخص شد.

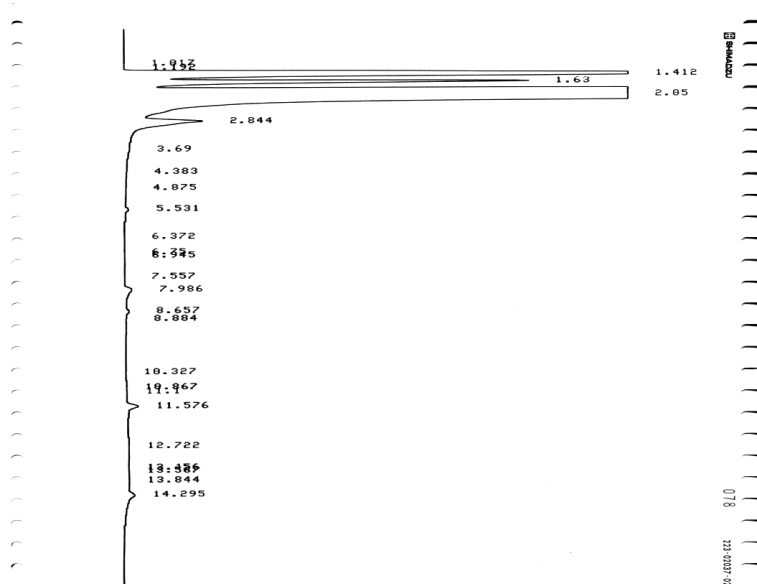
جدول ۲- نتایج بدست آمده در مورد نمونه های تزریق شده به دستگاه GC

نمونه	مشخصات نمونه	میانگین حشره کش اندازه گیری شده ppm	حد مجاز (MRL) ppm	بالاتر از حد مجاز
A1	میوه کامل- شستشوشده	۱/۲	۰/۵	*
A2	میوه بدون پوست- شستشو شده	N.D	۰/۵	-
A3	فقط پوست میوه- شستشوشده	N.D	۰/۵	-
B1	میوه کامل- شستشو نشده	N.D	۰/۵	-
B2	میوه بدون پوست- شستشو نشده	N.D	۰/۵	-
B3	فقط پوست میوه- شستشونشده	۱۰/۴	۰/۵	*

N.D. : باقیمانده حشره کش یافت نشد.

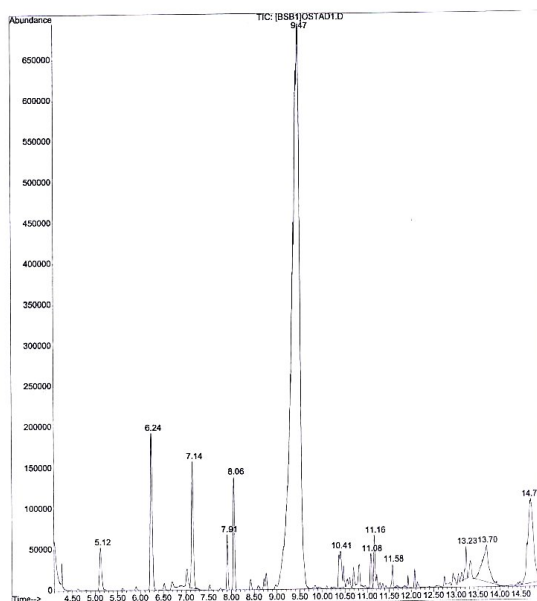
در نمونه A₁ طبق کروماتوگرام شماره ۱، مقدار حشره کش دیازینون موجود در این نمونه ۱/۲ ppm تعیین شد که بررسی های (Moradeshaghi & Talebi (1976) و Imani (2004) این موضوع را تایید می نماید. همچنین در بررسی باقیمانده حشره کش دیازینون به همراه حشره کش های دیگر در خیار، در کشور بلژیک این موضوع تایید شد (Dejonckheere *et al.*, 1996).

در نمونه B₃ طبق کروماتوگرام شماره ۲، میزان حشره کش ppm ۱۰/۴ تعیین شد که نشان دهنده این است که در پوست میوه تراکم دیازینون بالاتر از سایر بخش ها بوده که این موضوع در زمان مصرف میوه میتواند مورد توجه قرارگیرد. این نتایج مشابه تحقیقات (2000) Abbassy در مصر ، (2004) Imani و (1998) Sheikhi *et al.* در ایران می باشد.

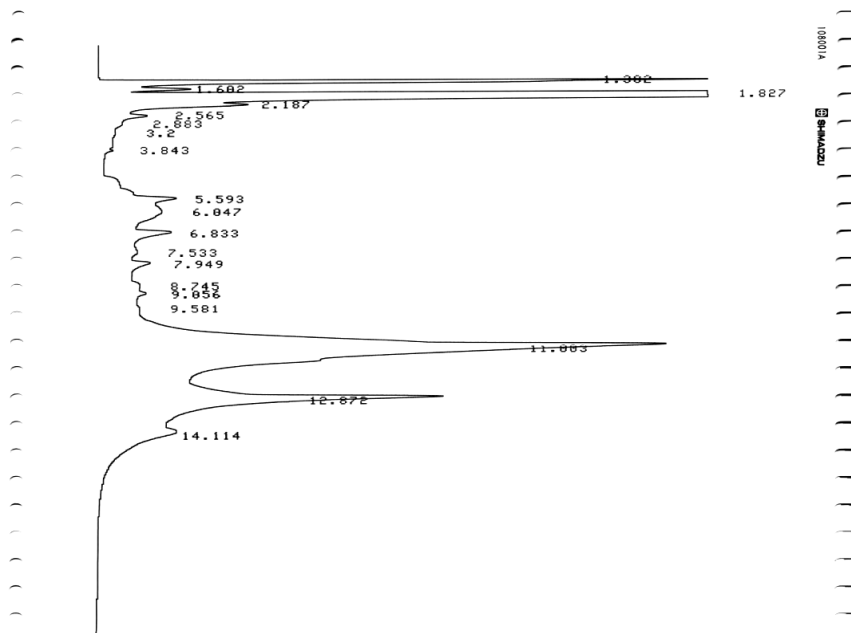


کروماتوگرام ۱- نمونه A1 (دستگاه GC)

File : C:\HPCHEM\1\DATA\BSB\OSTAD1.D
 Operator : [BSB1]
 Acquired : 10 Aug 2002 11:23 using AcqMethod ESSENCE2
 Instrument : GC/MS Ins
 Sample Name: a1
 Misc Info :
 Vial Number: 1

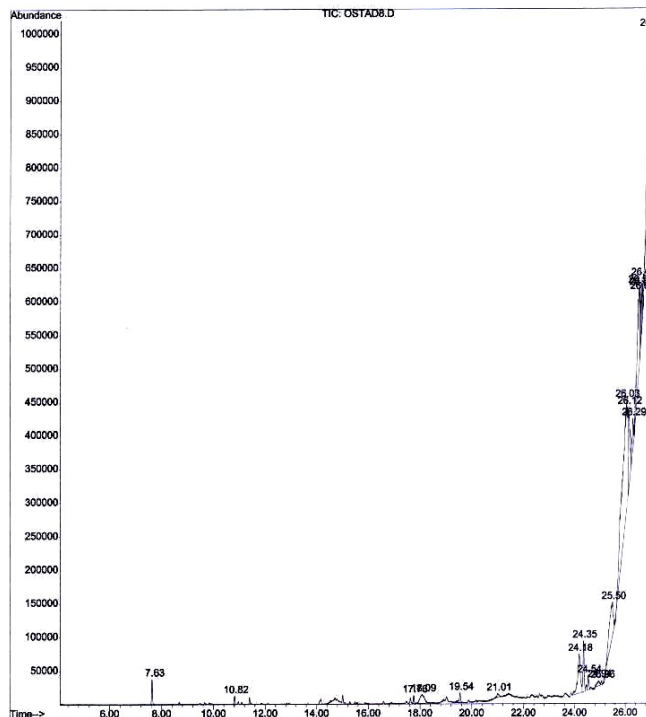


کروماتوگرام ۲- نمونه A1 (دستگاه GC/MS)



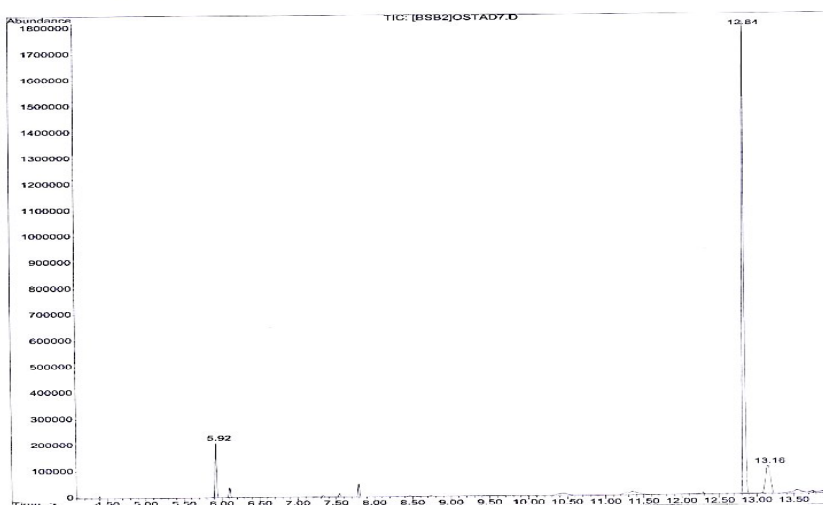
کروماتوگرام ۳- نمونه B3 (دستگاه GC)

File : C:\OSTADI\OSTAD8.D
 Operator :
 Acquired : 10 Sep 2002 13:05 using AcqMethod ESSENCE2
 Instrument : GC/MS Ins
 Sample Name: b3
 Misc Info :
 Vial Number: 1



کروماتوگرام ۴- نمونه B3 (دستگاه GC/MS)

File : C:\HPCHEM\1\DATA\BSB\OSTAD7.D
 Operator : [BSB2]
 Acquired : 10 Aug 2002 15:07 using AcqMethod ESSENCE2
 Instrument : GC/MS Ins
 Sample Name: dizonon
 Misc Info :
 Vial Number: 1



کروماتوگرام ۵- استاندارد دیازینون (دستگاه GC/MS)

از آنجایی که در بیش از ۳۰ درصد نمونه های اخذ شده، میزان باقیمانده از حد مجاز بالاتر بوده و تمرکز حشره کش های تماسی و تماسی نفوذی حاوی ترکیبات فسفره اغلب در پوست و بخش های سطحی میوه می باشد، لذا با پوست کنی و شستشو، قسمت اعظم بقایای حشره کش حذف گردیده و بهترین شیوه برای کاهش موثر آلودگی می باشد. همچنین استفاده از روش های مناسب در کنترل آفات و بیماری ها مانند استفاده از عوامل بیولوژیک و نیز لزوم آموزش کشاورزان و تولید کنندگان در رابطه با عواقب سوء مصرف بی رویه در کنترل شیمیایی می تواند برای کاهش آلودگی موثر باشد.

سپاسگزاری

از آقایان دکتر کامبیز لاریجانی، عضو هیات علمی و مهندس مهدی زجاجی، کارشناس آزمایشگاه صنایع غذایی مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات سپاسگزاری می شود.

منابع

Abbassy, M. 2000. *Pesticide Residues in Selected Vegetables and Fruits in Alexandria City, Egypt*. Department of Environmental studies, institute Graduqte Studies and Research, university of Alexandria, Alexandria, Egypt.

- Dejonckheere, W., Steurbaut, W., Drieghe, S., Verstaeteri, R, Braeckman, H.1996. Monitoring of pesticide residues in fresh vegetables, fruits and other selected food items in Belgium. *Journal of AOAC*, 79:97- 110.
- Emamjome, L., Imani, S., & Larijani, K. 2009. Determination of Zolon and Dimilin residue in Tehran's mushrooms (*Agaricus bisporus*). *The 6th Asia-Pacific Congress of Entomology*, October 18-22, Beijing, China, p. 59.
- Imani, S. 2004. *A Survery on Pesticides Multi Residue and Multi Class Detection in Selected Vegetable*. Ph.D. Thesis, Tehran Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
- Moradeshaghi, M., & Talebi, Kh.1976. Study of amount of remaining Diazinon in cucumber fruit with Gas chromatography. *Journal of Entomological Society of Iran*, 4(1,2): 23-29.
- Sheikhi, A., Talebi, Kh., Esmaili, M., Sepehr, K. 1998. Study of remaining Heptenophos pesticide in cucumber product. *Proceedings of the 13th Iranian Plant Protection Congress, 23-27 Aug. 1998, Junior college of Agriculture, Karaj, Iran*.
- Shojaei, M., Ostovan, H., Darvish, F., Tirgari, S., Labbafiy, B., & Rajabi, M. 2005. Technology of biological control and pollination of Iranian cucumber cultivars in protected cultivation and organic production crop. *Journal of Agricultural Sciences of Islamic Azad University*, 11(1): 69-104.