

تشخیص و ارزیابی میزان باقی مانده آفت کش های مختلف در میوه های سیب و گلابی در دو شهرستان استان اصفهان و مقایسه آن ها با استانداردهای ملی و بین المللی

محسن مروتی^{*۱}

M.Morowati@yahoo.com

محمدرضا نعمت الهی^۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۱۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۴

چکیده

زمینه و هدف: با استفاده از روش های کنترل شیمیایی آفات می توان ۴۰ تا ۶۰ درصد خسارت به محصولات را کاهش داد. کنترل باقی مانده آفت کش ها در مواد غذایی به دلایل پیامدهای بهداشتی، زیست محیطی و اقتصادی ضرورت دارد. در باغات گلابی و سیب استان اصفهان آفت کش های مختلفی مصرف می شوند که احتمال وجود باقی مانده مضر و غیر مجاز آن ها در میوه دور از انتظار نیست .

روش بررسی: جهت ردیابی باقی مانده آفت کش های دیازینون، آزینفوس متیل و آمیتراز در میوه گلابی و آفت کش های دیازینون، فوزالون، برومپروپیلات و فن پیروکسی میت در میوه سیب، دو نوبت نمونه برداری از میوه های گلابی و سیب به ترتیب در ۳ باغ گلابی واقع در شهرستان خمینی شهر و ۷ باغ سیب واقع در شهرستان سمیرم انجام گرفت. در مجموع ۱۸ نمونه گلابی و ۵۶ نمونه سیب جمع آوری گردید. برای اندازه گیری حشره کش دیازینون، آزینفوس متیل، فوزالون، آمیتراز از دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکارساز نیتروژن فسفره، و کنه کش برومپروپیلات از دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکارساز ربایش الکترونی، و کنه کش فن پیروکسی میت از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا استفاده گردید. از روش مایع-مایع نیز برای استخراج استفاده گردید و پس از آماده سازی و عصاره گیری نمونه ها آنالیز گردیدند.

یافته ها: نتایج نشان داد که فقط ۱۶ درصد میوه های گلابی حاوی باقی مانده غیر مجاز از آفت کش دیازینون بودند. برای محصول سیب، حدود ۲۵ درصد نمونه های تحت بررسی حاوی باقی مانده غیر مجاز آفت کش های دیازینون و فن پیروکسی میت بودند. مقادیر باقی مانده یافت شده برای سایر آفت کش ها در محصولات گلابی و سیب کم تر از حد مجاز توصیه شده در استاندارد مرز بیشینه مانده آفت کش ها- میوه های سردسیری (شماره ۱۳۱۱۷) بودند.

بحث و نتیجه گیری: بنابراین در راستای تولید محصول سالم با عدم مجاز و استاندارد سموم نکاتی مانند زمان و تعداد دفعات سم پاشی و کیفیت آفت کش های مورد استفاده بهتر است تحت نظر کارشناس انجام پذیرد.

واژه های کلیدی: حداکثر باقی مانده مجاز، حشره کش، خمینی شهر، سمیرم، کنه کش.

۱- دانشیار سم شناسی، بخش تحقیقات آفت کش ها، موسسه تحقیقات گیاه پزشکی کشور، تهران، ایران. * (مسئول مکاتبات)

۲- دانشیار بیماری های گیاهی، بخش تحقیقات گیاه پزشکی، مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان اصفهان.

Detection and Evaluation of residue levels of various pesticides in apple and pear fruit in two cities of Isfahan province and comparing them with national and international standards

Mohsen Morowati^{1*}

M_Morowati@yahoo.com

Mohammad Reza Nematollahi²

Admission Date: January 29, 2025

Date Received: December 24, 2024

Abstract

Background and Objectives: Application of various chemical control measures could reduce about 40-60% of the damage caused by the pests. Monitoring of pesticides residue levels in food stuff is very important due to the health, environment and economic impacts. In apple and pear orchards of Isfahan province various pesticides are being used which may have high and harmful residue levels.

Material and Methodology: In order to monitor the residue levels of diazinon, azinphos methyl, amitraz in pear and diazinon, phosalone, bromopropylate and fenpyroximate in apple, two sampling periods were chosen and samples were collected in three pear orchards in Khomeinishahr and seven apple orchards in Semirom. Overall, 18 pear samples and 56 apple samples were collected respectively. Overall, 18 pear and 56 apple samples were collected. In order to analyze diazinon, azinphos methyl, phosalone and amitraz GC/NPD and to analyze bromopropylate GC/ECD and for fenpyroximate HPLC was used. Samples were extracted by liquid-liquid method and after preparation and extraction the pesticide residue levels were measured.

Findings: Results show that about 16% of pear samples contained diazinon residue higher than the MRLs and 25% of the apple samples contained higher residue levels of diazinon and fenpyroximate than the MRLs. Other pesticides measured were at or below the MRLs according to the national MRLs (standard number 13117).

Discussion and Conclusion: Therefore, in order to produce safe products with pesticide residue levels at the standard levels it is better to seek the advice of experts about the proper timing, spraying frequency and pesticide quality.

Keywords: Acaricide, Insecticide, Khomeini Shahr, Maximum residue level, Semirom.

1- Associate Professor, Toxicology, Faculty member, Pesticides Research Department, Iranian Research Institute of Plant Protection, Agricultural Research, Education and Extension Organization, Tehran, Iran **(Corresponding Author)*

2-Assistant Professor, Faculty Member, Plant Protection, Plant Protection Research Department, Agricultural and Natural Resources Research Center of Isfahan Province.

مقدمه

افزایش بی‌رویه مصرف آفت‌کش‌ها و کودهای شیمیایی به منظور افزایش میزان محصولات باغی و زراعی، در کنار صنعتی شدن کشورها، دنیا را با خطر آلودگی هر چه بیش‌تر محصولات غذایی و محیط‌زیست روبرو کرده است. با استفاده از روش‌های مختلف کنترل آفات می‌توان ۴۰ تا ۶۰ درصد خسارت آفات را کاهش داد (۱). در بین روش‌های کنترل آفات، استفاده از آفت‌کش‌ها چه به‌صورت یک روش منحصراً و چه در قالب برنامه‌های مدیریت تلفیقی آفات اهمیت خاصی دارد. بیش از ۵۰ درصد از آفت‌کش‌های مورد استفاده در اکوسیستم روی منطقه هدف یعنی گیاهان قرار نمی‌گیرد و به طرق مختلف وارد محیط‌زیست می‌شود. مصرف انواع آفت‌کش‌های کشاورزی در ایران نسبت به کشورهای با تولید ناخالص ملی مشابه بیش‌تر است. طبق آمارهای رسمی طی سال‌های ۱۳۶۵ تا ۱۳۷۰ سالانه بین ۳۵ تا ۶۰ هزار تن آفت‌کش کشاورزی در کشور مصرف گردیده که در حال حاضر میزان مصرف آفت‌کش‌ها در کشور به ۳۰ تا ۳۵ هزار تن در سال ۱۴۰۱ رسیده که شامل حدوداً ۳۳۰ آفت‌کش ثبت شده است و از این تعداد ۳۴ درصد انواع علف‌کش، ۲۹ درصد انواع حشره‌کش، ۲۸ درصد انواع قارچ‌کش، ۶٪ کنه‌کش و ۴٪ سایر موارد شامل انواع حلزون‌کش، جونده‌کش و نماتدکش مصرف گردیده است (۲).

آفت‌کش‌های شیمیایی مانند یک شمشیر دو لبه عمل می‌کنند زیرا در بهترین حالت به صورت موقت مشکل آفات و بیماری‌ها را کاهش می‌دهند، اما استفاده وسیع، نابجا و غلط از آن‌ها سبب ایجاد مشکلات جدی گردیده است. از جمله این مشکلات می‌توان به طغیان آفات بالقوه، ظهور آفات ثانویه، گیاه‌سوزی، آلودگی محیط‌زیست، مقاومت آفات به آفت‌کش‌ها، نابودی حشرات مفید و موجودات غیرهدف، مسمومیت‌های حاد و مزمن اشاره نمود (۳). مسمومیت‌های ناشی از آفت‌کش‌ها علاوه بر پرسنل شاغل در بخش کشاورزی و کارخانجات تولید آفت‌کش‌های شیمیایی، در اثر مصرف مواد غذایی آلوده به باقی‌مانده آفت‌کش‌ها در اقشار مختلف جامعه نیز روی می‌دهد. آمار دقیقی درباره زیان‌ها و

تلفات ناشی از مسمومیت دراز مدت شغلی در دست نیست، اما تعداد زیادی از مردم در اثر مصرف مواد غذایی دارای باقی‌مانده آفت‌کش‌ها در معرض مسمومیت هستند. برآورد می‌شود که درصد زیادی از مواد غذایی به‌خصوص انواع سبزیجات و میوه‌جات به باقی‌مانده آفت‌کش‌ها آلوده باشند (۵،۴). پس از اثبات وجود باقی‌مانده آفت‌کش‌ها (و یا سایر مواد شیمیایی) در مواد غذایی گیاهی و دامی، ارزیابی خطر انجام می‌گیرد تا مشخص شود این مقدار باقی‌مانده برای سلامتی مصرف‌کنندگان مواد غذایی و دامی مشکل‌ساز است یا خیر؟ بیش از ۸۰ درصد باقی‌مانده آفت‌کش‌ها در انسان و بویژه کودکان، مخاطرات جدی در بر دارد. همچنین تقریباً ۲۰ درصد آفت‌کش‌ها ممکن است باعث ایجاد سرطان شوند. کنترل باقی‌مانده آفت‌کش‌ها در مواد غذایی به دلایل پیامدهای بهداشتی و اقتصادی ضرورت دارد. به همین دلیل برنامه‌های پایش باقی‌مانده آفت‌کش‌ها در مواد غذایی در راستای اطمینان از حداکثر مجاز باقی‌مانده آفت‌کش‌ها و حد مجاز برداشت آفت‌کش‌ها در رژیم غذایی مردم، در بسیاری از کشورها به‌طور مستمر انجام می‌گیرد (۶). لازم به ذکر هست که در یازدهمین کنفرانس FAO در سال ۱۹۶۱ و شانزدهمین اجلاس جهانی WHO در سال ۱۹۶۳ تشکیلات جدیدی تحت عنوان کمیسیون قوانین مواد غذایی "Codex Alimentarius Commission" به منظور اجرای استانداردهای مشترک FAO/WHO در زمینه مواد غذایی به وجود آمد که در حال حاضر بیش از ۱۷۲ کشور عضو این کمیسیون می‌باشند. اهداف کمیسیون کدکس غذایی شامل حفظ منافع و بهداشت مصرف‌کنندگان، تسهیل روابط تجاری و هماهنگ شدن اقدامات انجام شده در زمینه مواد غذایی، هماهنگی نمودن کلیه فعالیت‌های استاندارد مواد غذایی در بخش‌های دولتی و غیر دولتی، تعیین اولویت و ارایه راهنمایی‌های لازم در زمینه پیش‌نویس‌های استاندارد با کمک سازمان‌های ذینفع، نهایی نمودن استانداردها و انتشار آن‌ها به صورت مقررات و یا codex در قالب استانداردهای منطقه‌ای یا

بین‌المللی و نهایتاً تکمیل و اصلاح استانداردها پس از بررسی‌های مناسب و لازم می‌باشد.

در خصوص بررسی و ردیابی باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌ها در محصولات مختلف و محیط‌زیست در مناطق مختلف کشور تحقیقاتی انجام شده است. در مطالعه‌ای نشان داده شد باقی‌مانده آفت‌کش اندوسولفان مورد استفاده در مزارع خیار در منطقه چغلوندی استان لرستان در آب ۳ روز پس از سمپاشی حدود ۲ میکروگرم بر کیلوگرم است که پس از یک ماه این مقدار به صفر می‌رسد (۷). بررسی باقی‌مانده آفت‌کش‌های اندوسولفان و دیازینون در مزارع خیارسیز و گوجه‌فرنگی استان کهگیلویه و بویراحمد طی سال‌های ۸۲-۱۳۸۱ نشان داد که بیشترین میزان باقی‌مانده مربوط به آفت‌کش دیازینون در محصول خیار بود که حدود ۳/۵ برابر حد استاندارد جهانی بوده است. همچنین مقدار باقی‌مانده دیازینون و اندوسولفان در گوجه‌فرنگی و خیار در برخی مناطق استان بالاتر از حد مجاز برآورد گردید (۸). باقی‌مانده ۸ نوع آفت‌کش از گروه‌های مختلف آفت‌کش‌ها در محصولات گوجه‌فرنگی و خیار به روش تجزیه جمعی بررسی شدند که این تحقیق نشان داد که در خیار باقی‌مانده آفت‌کش‌های دیازینون، کلرپیرفوس، فوزالن، دیکلرووس، کارباریل، پرمترین و فنپروپاترین به ترتیب پس از ۴، ۵، ۷ و ۱۲ روز به حد مجاز رسیدند و در گوجه‌فرنگی باقی‌مانده آفت‌کش‌های دیازینون، کلرپیرفوس، و فوزالن به ترتیب پس از ۸، ۱۰ و ۱۱ روز به حد مجاز کاهش یافتند (۹).

دو محصول سیب و گلابی در بین محصولات باغی استان اصفهان از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. بدین ترتیب که شهرستان خمینی‌شهر با حدود ۶۰۰ هکتار باغ گلابی و شهرستان سمیرم با حدود ۲۶۰۰ هکتار باغ سیب نقش مهمی را در اقتصاد این مناطق بر عهده دارند. در باغات سیب و گلابی استان آفت‌کش‌های مختلفی مصرف می‌شوند که پرمصرف‌ترین آن‌ها حشره‌کش‌ها و کنه‌کش‌ها هستند. باقی‌مانده آفت‌کش‌ها در انواع میوه‌ها از جمله گلابی و سیب که به صورت تازه خوری مصرف می‌شوند اهمیت ویژه‌ای دارد. پس از آگاهی از میزان باقی‌مانده

آفت‌کش‌ها در مقایسه با استانداردهای ملی و بین‌المللی می‌توان راهکارهای مناسب جهت کاهش باقی‌مانده خطرناک آفت‌کش‌ها را ارایه نمود. پژوهش فعلی با هدف پایش و کسب اطلاع از میزان باقی‌مانده آفت‌کش‌های پر مصرف در استان شامل دیازینون، آزینفوس متیل، فوزالون، آمیتراز، فن‌پروکسیمیت و بروموپروپیلالت روی سیب و گلابی می‌باشد.

روش بررسی

نمونه‌برداری از باغات گلابی در شهرستان خمینی‌شهر از ۳ باغ (واقع در شهر خمینی‌شهر و حومه آن) انجام گرفت. نمونه‌برداری از باغات سیب در شهرستان سمیرم از ۷ باغ (واقع در دو منطقه وردشت و سمیرم و حومه آن) انجام گرفت. در هر شهرستان باغات به نحوی انتخاب شد که نماینده منطقه مورد نظر باشند. براساس طول دوره برداشت محصول در این مناطق که به طور متوسط حدود ۲۰-۲۵ روز می‌باشد، دو نوبت نمونه‌برداری از میوه انجام گرفت. آفت‌کش‌های انتخاب شده در محصول گلابی دیازینون، آزینفوس متیل و آمیتراز و در محصول سیب فوزالون، دیازینون، فنپروکسیمیت و بروموپروپیلالت می‌باشند. در عملیات نمونه‌برداری یک بحر^۱ نمونه (حدود نیم تن) که دارای مشخصه‌های یکسان می‌باشند، در نظر گرفته شد (کل باغ) و دو نمونه کلی حدود ۵ کیلوگرم از آن انتخاب گردید. سپس نمونه آزمایشگاهی حدوداً یک کیلوگرم از نمونه کلی جدا شد و مقداری از نمونه آزمایشگاهی برای تکرار آزمایش نگهداری شد. نمونه‌ها پس از کدگذاری و بسته‌بندی و در دمای ۲۰- درجه سلسیوس فریز شده و بدون آن‌که در معرض نور قرار گیرند به آزمایشگاه منتقل شدند (۱۰).

عملیات آزمایشگاهی: به منظور ردیابی باقی‌مانده آفت‌کش‌های مورد نظر، از روش‌های مختلف استخراج بر اساس نوع آفت‌کش مورد نظر استفاده گردید. برای اندازه‌گیری حشره‌کش دیازینون، آزینفوس متیل، فوزالون، آمیتراز از دستگاه کروماتوگرافی گازی^۲ با آشکارساز نیتروژن فسفره^۳ و برای کنه‌کش بروموپروپیلالت از دستگاه کروماتوگرافی گازی با

دمای آشکارساز معادل ۳۰۰ درجه سلسیوس بود و از گاز حامل نیتروژن با میزان جریان ۳ میلی لیتر/ دقیقه استفاده گردید.

بروموپروپیلات

۱۰ گرم از نمونه آسیاب و مخلوط شده در یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری توزین شد و ۶۰ میلی لیتر استن به آن افزوده گردید و به مدت ۲ دقیقه هموژن شد و به آن مجدداً ۶۰ میلی لیتر استن افزوده شده و به مدت ۲ دقیقه هموژن شد. سپس این محلول بوسیله پمپ خلا و کاغذ صافی صاف گردیده و به دکانتور انتقال داده شد. به این محلول مقدار ۱۵۰ میلی لیتر محلول سدیم سولفات ۲٪ اضافه گردید. بعد از آن ۴۰ میلی لیتر دی کلرومتان به دکانتور اضافه شده به مدت ۱ دقیقه تکان داده شد. فاز آلی (فاز پایینی) در یک بشر جدا شده و بعد از آن ۲۰ میلی لیتر دی کلرومتان به دکانتور حاوی محلول باقی مانده اضافه گردید. مجدداً فاز آلی (فاز پایینی) در بشر قبلی جدا شده و به آن ۲۰ میلی لیتر دی کلرومتان اضافه شد. فاز آلی (فاز پایینی) در بشر قبلی جدا شده و محتویات بشر از کیف بوخنر حاوی سولفات سدیم عبور داده شد. محلول صاف شده در دمای ۵۰ درجه سلسیوس تا حدود ۵-۱۰ میلی لیتر تبخیر گردیده و در نهایت به این محلول ۱ میلی لیتر هگزان اضافه شده و ۱ میکرولیتر به دستگاه کروماتوگراف گازی آشکارساز ربایش الکترونی تزریق و آفت کش مورد نظر اندازه گیری گردید. از دستگاه Shimadzu Japan Model: GC-2010 برای آنالیز بروموپروپیلات استفاده گردید که دارای ستون CPSIL 24CB با دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس و طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی متر با قطر پوسته ۰/۵ میکرومتر استفاده گردید. دمای اولیه ستون معادل ۱۵۰ درجه سلسیوس با توقف ۵ دقیقه و بعد با رمپ ۳ درجه در دقیقه به ۲۵۰ درجه سلسیوس با زمان توقف ۱۰ دقیقه تنظیم گردید. انژکتور از نوع Splitless با دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس و آشکارساز ECD با دمای ۲۸۰ درجه سلسیوس بود گاز حامل نیتروژن با میزان جریان ۳۰ میلی لیتر/ دقیقه تنظیم گردید.

آشکارساز ربایش الکترونی^۱ و برای کنه کش فن پیروکسی میت از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا^۲ استفاده گردید (۱۱). روش های عصاره گیری و خالص سازی برای آفت کش های مدنظر به شرح ذیل می باشد:

دبازینون، آزیبنفوس متیل، فوزالون، آمیتراز:

مقدار ۱۰ گرم از نمونه را توزین و آسیاب شده و در یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن ۶۰ میلی لیتر استن اضافه و به مدت ۲ دقیقه هموژن گردید. مجدداً مقدار ۶۰ میلی لیتر استن به این مخلوط افزوده شد و به مدت ۲ دقیقه هموژن گردید. سپس محلول با پمپ خلا و کاغذ صافی صاف گردیده و محلول صاف شده به دکانتور منتقل گردید. به این محلول در دکانتور مقدار ۱۵۰ میلی لیتر محلول سدیم سولفات ۲٪ و ۴۰ میلی لیتر دی کلرومتان افزوده شد و به مدت ۱ دقیقه تکان داده شد. سپس فاز آلی (فاز پایینی) در یک بشر جدا نگهداری گردید. مجدداً به محلول باقی مانده در دکانتور ۲۰ میلی لیتر دی کلرومتان افزوده و فاز آلی (فاز پایینی) به بشر قبلی اضافه گردید و این عمل یک بار دیگر انجام و مجدداً فاز آلی (فاز پایینی) به بشر قبلی اضافه گردید. محتویات بشر از کیف بوخنر حاوی سولفات سدیم عبور داده شد و محلول صاف شده در دمای ۳۵ درجه سلسیوس تا حدود ۵-۱۰ میلی لیتر تبخیر گردید. در نهایت به این محلول ۱ میلی لیتر متانول اضافه شد و ۱ میکرولیتر به دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکارساز نیتروژن فسفره تزریق و آفت کش مورد نظر اندازه گیری گردید. شرایط دستگاه برای آنالیز بدین صورت بود که از دستگاه Shimadzu, Japan Model: GC-2010، با ستون Cpb-5، و دمای ستون معادل ۲۸۰ درجه سلسیوس، و طول ستون ۳۰ متر با قطر داخلی ستون ۰/۲۵ میلی متر و قطر پوسته ۰/۲۵ میکرومتر استفاده گردید. دمای اولیه ستون برابر با ۱۵۰ درجه سلسیوس بود که با توقف ۵ دقیقه و بعد با رمپ ۳ درجه در دقیقه به ۲۸۰ درجه سلسیوس با زمان توقف ۱۰ دقیقه رسید. نوع انژکتور Splitless و دمای آن معادل ۲۰۰ درجه سلسیوس تعیین گردید. آشکارساز دستگاه NPD و

فن پیروکسی میت

۱۰ گرم از نمونه آسیاب و مخلوط شده را در بشر ۱۵۰ میلی لیتری ریخته و به آن ۱۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و به مدت ۲ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. سپس ۲۰ میلی لیتر متانول اضافه کرده و به مدت ۱ دقیقه هموزن گردید. محلول را با پمپ وکیوم و کاغذ صافی فیلتر کرده و نیمه هموژنایز شده را به آن اضافه کرده و پس از انتقال به بالن ۲۵۰ میلی لیتری با روتاری در دمای 50°C تا حدود ۵-۱۰ میلی لیتر تغلیظ گردید. برای مرحله پاکسازی^۱ از حلال های استونیتریل و محلول اتیل استات/تولوئن استفاده شد و محلول توسط روتاری خشک گردید. در نهایت ۱ میلی لیتر استونیتریل و آب (۸۰:۲۰) به آن اضافه شد و با تزریق مقدار ۱۰۰ میکرولیتر به دستگاه

کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا شناسایی گردید. برای آنالیز HPLC Shimadzu, Japan دستگاه Model: CTO-10ACvp با ستون LC-18 5 μ و طول ۲۵۰ میلی متر، قطر داخلی ۴/۶ میلی متر استفاده گردید. فاز متحرک شامل ۸۰٪ استونیتریل: ۲۰٪ آب، و میزان جریان ۱/۴ میلی لیتر/دقیقه تنظیم گردید. آشکارساز مورد استفاده UV طول موج ۲۳۰ نانومتر بود. زمان بازدارندگی آمیتراز ۲۹/۷، دیازینون ۱۵/۶، آزینفوس متیل ۳۱/۴، فوزالون ۲۶/۷، بروموپروپیلات ۳۰/۲ و فن پیروکسی میت ۶/۵۶ دقیقه تعیین گردید.

جهت محاسبه درصد آلودگی نمونه های تحت آزمایش به باقی مانده غیر مجاز آفت کش ها از فرمول ذیل استفاده گردید:

$$\left[\frac{\text{تعداد نمونه گلابی حاوی باقی مانده غیرمجاز برای هر آفت کش}}{\text{تعداد کل نمونه گلابی برای هر آفت کش}} \times 100 \right] = \text{درصد آلودگی}$$

یافته ها

در آزمایشات بازیافت، میزان بازیافت حشره کش های دیازینون، آزینفوس متیل، آمیتراز و فوزالون بین ۹۰-۱۰۰ و حشره کش های بروموپروپیلات و فن پیروکسی میت بین ۸۵-۹۵ درصدست آمد. بررسی های انجام شده جهت تعیین حد تشخیص (LOD) و حد کمی کردن (LOQ) برای دستگاه HPLC و روش اندازه گیری فن پیروکسی میت نشانگر مقادیر ۰/۰۲ و ۰/۰۸ میلی گرم/کیلوگرم به ترتیب برای این شاخص ها می باشد. جهت دستگاه GC/ECD و روش استفاده شده برای اندازه گیری بروموپروپیلات مقادیر تعیین شده برای LOD و LOQ به ترتیب ۰/۰۳ و ۰/۰۹ میلی گرم/کیلوگرم و برای دستگاه GC/NPD و روش های اندازه گیری دیگر آفت کش های مورد مطالعه نیز این شاخص ها به همین اندازه می باشد.

در مجموع ۷۴ نمونه-آفت کش جمع آوری و آنالیز گردیده است که ۱۸ نمونه-آفت کش آن گلابی و ۵۶ نمونه-آفت کش آن سیب بوده است. نتایج آنالیز باقی مانده آفت کش ها در میوه های گلابی باغات گلابی شهرستان خمین شهر با ذکر مقادیر باقی مانده مجاز

برای هر آفت کش (MRL) در جدول ۱ ارائه شده است. ملاحظه می شود که بیشترین میزان باقی مانده برای آفت کش های دیازینون، آمیتراز و آزینفوس متیل به ترتیب ۰/۴، ND و ۰/۵ میلی گرم/کیلوگرم می باشد که این مقادیر فقط برای آفت کش دیازینون بیش تر از حد مجاز می باشد.

در این میان، برای آفت کش آمیتراز حد مجازی ارائه نشده است زیرا که کاربرد این آفت کش در گلابی توصیه نشده است (۱۲). این در حالی است که در عمل باغداران منطقه از این آفت کش برای کنترل کنه ها استفاده می نمایند.

جدول (۲) نتایج آنالیز باقی مانده آفت کش ها را در میوه های سیب در باغات سیب شهرستان سمیرم با ذکر مقادیر باقی مانده مجاز (MRL) برای هر آفت کش نشان می دهد. ملاحظه می شود که بیشترین میزان باقی مانده برای آفت کش های دیازینون، فوزالون، فن پیروکسی میت و نتورون به ترتیب ۰/۵، ۱/۲، ۰/۷ و ۰/۹ میلی گرم/کیلوگرم می باشد که این مقادیر برای دو آفت کش دیازینون و فن پیروکسی میت به ترتیب ۱/۶ و ۲/۳ برابر حد مجاز

متفاوت است و حدود ۲۵ درصد نمونه های تحت بررسی حاوی باقی مانده غیر مجاز حداقل یکی از آفت کش های مورد نظر می باشند. ملاحظه می شود که ۷/۱۴ و ۷۸/۵۸ درصد میوه های سیب حاوی باقی مانده غیر مجاز به ترتیب آفت کش های دیازینون و فن پیروکسی میت بوده اند. این در حالی است که آفت کش های فوزالون و برومپروپیلات فاقد باقی مانده غیر مجاز بودند. همانطور که در جدول (۲) ملاحظه می شود در ۹۲ درصد موارد باقی مانده یافت شده آفت کش فوزالون غیر قابل تشخیص بوده است.

می باشد و برای دو آفت کش فوزالون و برومپروپیلات کم تر از حد مجاز توصیه شده در استاندارد مرز بیشنه مانده آفت کش ها- میوه های سردسیری (شماره ۱۳۱۱۷) می باشد (۱۳). نمودار (۱) درصد آلودگی نمونه های گلایی را به باقی مانده غیر مجاز آفت کش های تحت بررسی نشان می دهد. ملاحظه می شود که تنها در ۱۶ درصد از موارد، باقی مانده آفت کش دیازینون غیر مجاز بوده است. و در بقیه موارد باقی مانده قابل تشخیصی یافت نشده است. نمودار (۲) نشان می دهد که درباره محصول سیب وضعیت

جدول ۱- باقی مانده آفت کش ها در میوه های گلایی در باغات منتخب شهرستان خمینی شهر

Table 1. Pesticide Residue levels in Pears of some selected orchards of Khomeini Shahr town

کد نمونه	نوبت نمونه برداری	مقادیر باقی مانده آفت کش های ردیابی شده در نمونه ها (میلیگرم/کیلوگرم)		
		آزینفوس متیل	آمیتراز**	دیازینون
		MRL=۲	MRL=۰/۵	MRL=۰/۳
1.Kh.	اول	ND	ND	ND
1.Kh.	دوم	۰/۵	ND	۰/۴*
2.Kh.	اول	۰/۲۵	ND	ND
2.Kh.	دوم	ND	ND	ND
3.Kh.	اول	ND	ND	ND
3.Kh.	دوم	ND	ND	ND

* مقادیر بیش از حد مجاز (استاندارد ملی ایران شماره ۱۳۱۱۷ - ۱۳۸۹)

ND، باقی مانده آفت کش غیر قابل تشخیص است.

جدول ۲- باقی مانده آفت کش ها در میوه های سیب در باغات منتخب شهرستان سمیرم

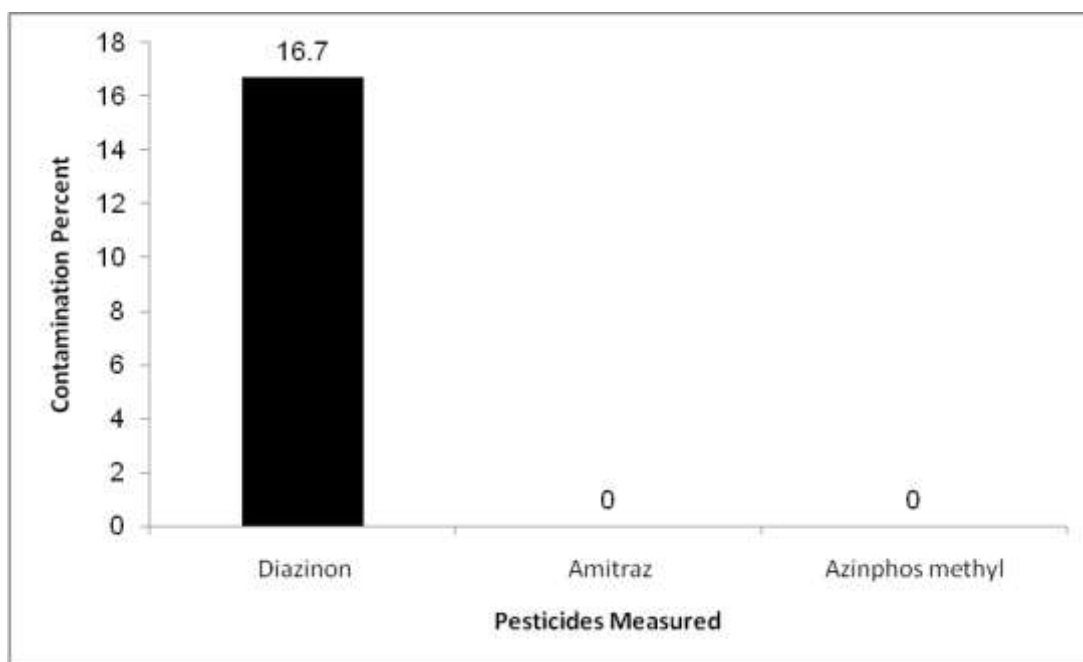
Table 2. Pesticide Residue levels in Apples of some selected orchards of Semirom town

کد نمونه	نوبت نمونه برداری	مقادیر باقی مانده آفت کش های ردیابی شده در نمونه ها (میلیگرم / کیلوگرم)			
		دیازینون	فوزالون	فن پیروکسی میت	برومپروپیلات
		MRL=۰/۳	MRL=۲	MRL=۰/۳	MRL=۲
1. Se.	اول	ND	ND	۰/۴*	۰/۰۲
1. Se.	دوم	ND	۱/۲	۰/۲	۰/۰۷
2. Se.	اول	ND	ND	۰/۵*	۰/۰۴
2. Se.	دوم	ND	ND	۰/۴*	۰/۹
3. Se.	اول	۰/۵*	ND	۰/۷*	۰/۰۴
3. Se.	دوم	ND	ND	۰/۶*	۰/۰۵
4. Se.	اول	ND	ND	۰/۳	۰/۰۳
4. Se.	دوم	ND	ND	ND	۰/۲

۰/۰۵	۰/۵*	ND	ND	اول	5. Se.
۰/۰۴	۰/۴*	ND	ND	دوم	5. Se.
۰/۰۳	۰/۷*	ND	ND	اول	6. Se.
۰/۱	۰/۵*	ND	ND	دوم	6. Se.
۰/۰۹	ND	ND	ND	اول	7. Se.
ND	۰/۵*	ND	ND	دوم	7. Se.

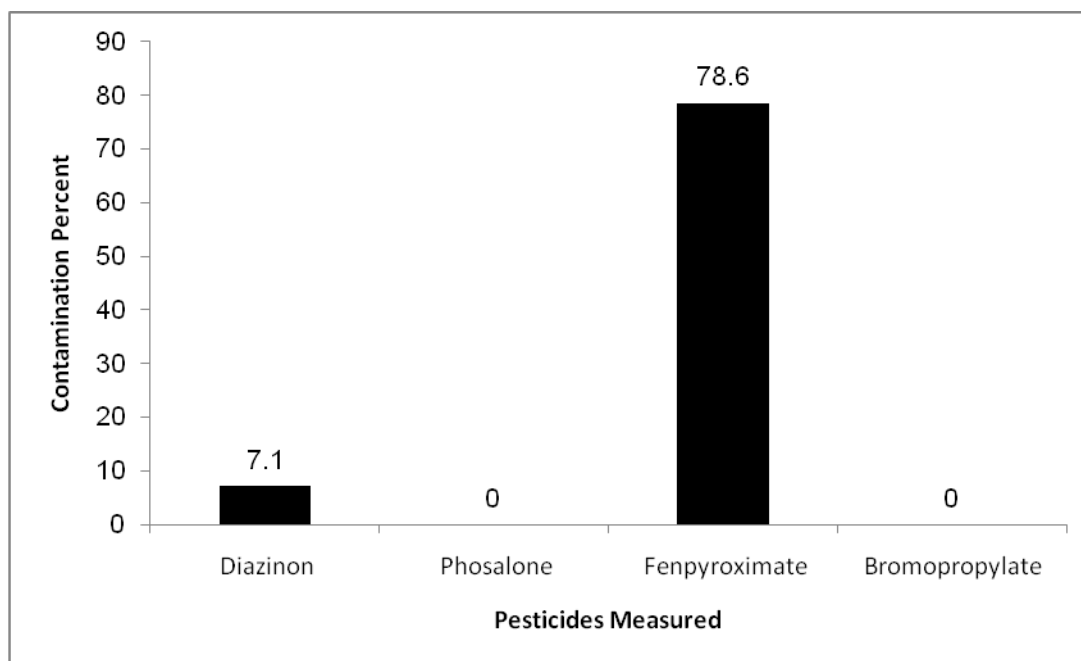
* مقادیر بیش از حد مجاز (استاندارد ملی ایران شماره ۱۳۱۱۷ - ۱۳۸۹)

ND، باقی مانده آفت کش غیر قابل تشخیص است.



نمودار ۱- درصد آلودگی نمونه های گلابی به باقی مانده غیر مجاز آفت کش های تحت بررسی

Figure 1. Percent contamination of pear samples with non-permissible residues of pesticides under investigation



نمودار ۲- درصد آلودگی نمونه های سیب به باقی مانده غیر مجاز آفت کش های تحت بررسی

Figure 2. Percent contamination of apple samples with non-permissible residues of pesticides under investigation

بحث و نتیجه گیری

(۱۴،۱۵). علاوه بر این ممکن است آفت کش مورد نظر پس از ورود به گیاه تا قبل از زمان نمونه برداری متابولیزه شده و در عمل به متابولیت هایی تبدیل شده باشد که توسط دستگاه قابل ردیابی نباشند. نکته جالب توجه این است که بین دو حشره کش تحت بررسی در سیب، دیازینون نسبت به فوزالون دوره کارنس کوتاه تری دارد. وضعیت مشابهی درباره دو کنه کش تحت بررسی وجود دارد به طوری که دوره کارنس فن پیروکسی میت کوتاه تر از بروموپروپیلات می باشد. با این وجود بیش ترین درصد باقی مانده غیر مجاز ردیابی شده بین آفت کش های بررسی شده در سیب به آفت کش های دیازینون و فن پیروکسی میت تعلق دارد. این حالت درباره کنه کش فن پیروکسی میت شدیدتر است. همچنین الگوی مصرف این آفت کش ها توسط باغداران سیب منطقه به این ترتیب است که ابتدا در اردیبهشت یا خرداد از حشره کش دیازینون و کنه کش بروموپروپیلات استفاده می کنند و سپس یک تا دو ماه بعد از حشره کش فوزالون و کنه کش فن پیروکسی میت استفاده می نمایند. بررسی عوامل موثر بر میزان باقی مانده برجا مانده در محصولات کشاورزی نشان می دهد که احتمالاً فاکتورهای دیگری

تحقیقات فعلی در دهه ۹۰ در اصفهان انجام گردید که در آن زمان هنوز حشره کش های دیازینون، آزینفوس متیل و آمیتراز در کشور مصرف می گردید که خوشبختانه در حال حاضر این دو آفت کش از لیست سموم مجاز کشور حذف گردیده اند. با توجه به این که کلا حشره کش آمیتراز برای استفاده روی گلابی توصیه نشده است بنابراین برای آن حد مجازی نیز ارایه نشده است، این در حالی است که عملاً باغداران منطقه از این آفت کش برای کنترل کنه ها استفاده می نمایند که خوشبختانه باقی مانده آن و در مواردی باقی مانده سایر آفت کش های تحت ردیابی در نمونه های گلابی غیرقابل تشخیص بوده است. به عبارت دیگر باقی مانده این ترکیب ها در نمونه های تحت بررسی آنقدر اندک بوده و یا کلاً وجود نداشته است. این وضعیت ناشی از تاثیر عوامل مختلف است که میزان باقی مانده برجا مانده آفت کش ها در داخل یا روی محصول را تحت تاثیر قرار می دهد. در این راستا محققین تغییر در میزان باقی مانده آفت کش ها در محصول را به عوامل مختلف از جمله شرایط آب و هوایی محل، دفعات سم پاشی، میزان یا دز آفت کش، نحوه سم پاشی، نوع گیاه سم پاشی شده و وارپته آن، فصل کاشت و دوره کارنس آفت کش مرتبط دانسته اند

علاوه بر دوره کارنس، مانند دفعات سم‌پاشی و دز سم‌پاشی در بروز این وضعیت موثر بوده باشند (۱۴، ۱۵).

در تحقیاتی که روی سیب و انگور در ارومیه انجام گردید ۸۵ آفت‌کش در این دو محصول مورد مطالعه قرار گرفت که حدوداً باقی‌مانده ۱۷ آفت‌کش روی سیب شناسایی شده که میزان باقی‌مانده آن‌ها همه در حدمجاز بودند بجز ایپرودیون و در مجموع ارزیابی خطر، ریسک قابل توجه‌ای را برای مصرف‌کنندگان نشان نداد (۱۶). پژوهشی در چین روی سیب انجام گرفت که در آن باقی‌مانده ۱۰۲ آفت‌کش مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن نشانگر وجود باقی‌مانده ۳۴ آفت‌کش شامل کاربندازیم (۸۷/۹۵٪)، تبوکونازول (۵۷/۱۴٪)، استامی‌پراید (۵۳/۳۸٪) با بیشترین درصد آلودگی در سیب بود که همگی در محدوده پایین‌تر از حد مجاز قرار داشتند (۱۷). یکی دیگر از مطالعات قابل توجه در چین روی ۱۲۰ نمونه سیب و ۴۰ نمونه آب سیب انجام گرفت که در این مطالعه باقی‌مانده ۱۴ آفت‌کش و ۳ متابولیت بررسی گردید و نتایج نشان داد که ۹۱/۷٪ از نمونه‌ها دارای باقی‌مانده آفت‌کش‌هایی مانند تیمتوکسام، کاربندازیم، پیراکلوآستروبین، تبوکونازول، کلرپیریفوس و فن‌پیروکسی‌میت هستند که خوشبختانه همگی پایین‌تر از حدمجاز بودند (۱۸). در صربستان نیز مطالعاتی توسط موسسه بهداشت عمومی بلغراد روی ۳۴ نمونه سیب انجام پذیرفت که نتایج نشانگر آلودگی ۲۱ نمونه (۲۳/۵٪) به آفت‌کش‌های مختلف البته پایین‌تر از حد مجاز، ۸ نمونه (۲۳/۵٪) بدون باقی‌مانده آفت‌کش و ۵ نمونه (۱۴/۷٪) دارای باقی‌مانده بیش از حد مجاز آفت‌کش‌ها بودند. بیشترین آفت‌کش‌های شناسایی شده شامل استامی‌پراید، کاپتان، سایپرترین، فلویدیوکسونیل، کاربندازیم و کلورانتراپیلپرول بودند (۱۹). در مطالعاتی توسط انستیتو تغذیه روی چندین محصول کشاورزی بالاترین میزان باقی‌مانده آفت‌کش‌ها روی سیب، کرفس، گوجه‌فرنگی، خیار، انگور، فلفل قرمز تند و شیرین، هلو، توت‌فرنگی، اسفناج و برگ چغندر گزارش شده است (۲۰). در پایشی توسط سازمان غذا و دارو وابسته به وزارت بهداشت نیز ۱۰٪ آلودگی در سیب درختی گزارش شده است (۲۱). در تحقیقاتی روی سیب‌های موجود در سردخانه‌های آذربایجان غربی پنج آفت‌کش اتری‌مفوس،

دیزاینون، مالاتیون، اتیون و فنیتروتیون مورد مطالعه قرار گرفتند که خوشبختانه کلیه سموم بجز فنیتروتیون در حدمجاز بوده و باقی‌مانده حشره‌کش فنیتروتیون که حشره‌کش مجاز و ثبت شده روی سیب نبوده و برای سن‌گندم استفاده می‌گردد را روی سیب ردیابی کرده اند (۲۲). پایش و بررسی میزان باقی‌مانده ۲۱ آفت‌کش در سیب‌های نمونه‌برداری شده از میدان مرکزی میوه و تره‌بار تهران که تولید شده در پنج استان کشور بود نشان دهنده ۸/۱۰٪ آلودگی بیش از حدمجاز در سیب‌های بهاری و ۷/۲٪ آلودگی بیش از حد مجاز در نمونه‌های پاییزی بود (۲۳). در تحقیقات دیگری نیز میزان باقی‌مانده حشره‌کش‌های دیزاینون در دو نوع سیب گلدن و رد به ترتیب ۶۵/۰٪ و ۷/۰٪ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کلرپیرفوس در این دو نوع سیب معادل ۸/۱۰٪ و ۳۴/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده که میزان کلرپیرفوس بیش از حدمجاز می‌باشد (۲۴). در راستای کاهش باقی‌مانده سموم در سیب می‌توان به تحقیقات افخمی اشاره نمود که اثر محلول‌پاشی کلرید کلسیم در کاهش باقی‌مانده سموم فوزالون و دیزاینون را بررسی نموده و نتیجه تحقیقات نشان می‌دهد که محلول‌پاشی ۵ در هزار کلرید کلسیم باعث کاهش ۲۵٪ دیزاینون و ۱۱٪ فوزالون می‌شود (۲۵). در مطالعاتی طی سال‌های ۱۹۹۹ لغایت ۲۰۰۱ در پایش ۲۲ آفت‌کش در پاکستان که روی سیب انجام گرفت نشان داد که آلودگی‌های بیش از حدمجاز در این محصول طی این سال‌ها به ترتیب ۲۷٪، ۲۲٪ و ۱۵٪ بود که روند رو به کاهشی را نشان می‌دهد و این کاهش میزان آلودگی را از نتایج آگاه‌سازی و آموزش کشاورزان و در نهایت استفاده بهینه از سموم می‌دانند (۲۶). با توجه به نتایج تحقیقات فعلی ۱۶ درصد میوه‌های گلابی حاوی باقی‌مانده غیر مجاز آفت‌کش دیزاینون بودند و در محصول سیب، حدود ۲۵ درصد نمونه‌های تحت بررسی حاوی باقی‌مانده غیر مجاز آفت‌کش‌های دیزاینون و فن‌پیروکسی‌میت بودند. مقادیر باقی‌مانده یافت شده برای سایر آفت‌کش‌ها در محصولات گلابی و سیب کم‌تر از حد مجاز توصیه شده بودند. بنابراین در راستای کاهش خطر باقی‌مانده آفت‌کش‌ها در میوه‌های سیب و گلابی پیشنهاد می‌گردد بررسی وضعیت مصرف آفت‌کش‌ها در باغات سیب و گلابی استان، آگاهی از نوع، الگو و نحوه مصرف آفت‌کش‌های مجاز و غیرمجاز اطلاعاتی جمع

- Publications, Agricultural Research, Education and Extension Organization. p. 6-53. (In Persian)
4. Hodgson, E. and Live P. (1997). A textbook of modern toxicology. 2nd ed. Appleton & Longe. p. 90-110.
 5. Ragsdale, N. and Kuhr, R. J. (1978). Pesticides: minimizing the risk. ACS. p. 45-60.
 6. Hotchkiss, J. H. (1992). Pesticides residue controls to ensure food safety, critical review. Food Science and Nutrition. 31: 191-203.
 7. Jafari, S. H, Sepahvand, M., Azadbakht, N. and Ahoor, M. (2004). Investigation on the Endosulfan residue level in water, soil and cucumber produced in Chagholvandi region (Lorestan province). Proceedings of the 16th Congress of Plant Protection, Tabriz. Vol. 1, Pests. P. 179. (In Persian)
 8. Salahi Ardakani, A., Morowati, M. and Entesari, M. (2012). Endosulfan and Diazinon residues in cucumber and tomato in Kohgiluyeh and Boyer-Ahmad Province. Journal of Genetic Engineering and Biosafety, No. 2, Fall and Winter. P. 113. (In Persian)
 9. Imani, S., Talebi Jahromi, Kh., Shojaei, M. and Kamali, K. (2006). Multiresidue determination of 8 pesticide residue levels used in cucumber and tomato producing greenhouses. Proceedings of the 17th Congress of Plant Protection, Tehran, Vol. 1, Pests. P. 147. (In Persian)
 10. Anonymous, (2015). Manual of methods of analysis of foods, Pesticide Residues, Food Safety and Standards Authority of India, Ministry of Health and Family Welfare, Government of India, New Delhi. p. 10.

آوری گردد زیرا این اطلاعات درباره رعایت استانداردهای مصرف توسط باغداران در اختیار کارشناسان قرار می دهد که این اطلاعات را می توان برای آموزش باغداران در زمینه مصرف بهینه و صحیح آفت کش ها استفاده نمود. ایجاد یک سیستم ارایه گواهی سلامت محصول توسط کارشناسان انجام پذیرد که این گواهی باید شامل رعایت باقی مانده مجاز آفت کش ها (MRL) نیز باشد. به این منظور آموزش و ترغیب مردم در راستای آشنایی با مصرف محصولات دارای گواهی سلامت با برچسب معین، همچنین ارایه یک سیستم پیشگیری تخلفات تولید و عرضه محصولات بدون گواهی که امکان پیگیری های بهداشتی و قضایی را فراهم نماید ضرورت دارد. شایان ذکر است که در آفت کش های مصرفی توصیه شده و مجاز و همچنین بیشینه مانده مجاز (MRLs) برای دو انواع محصولات کشاورزی تغییراتی انجام گرفته و بروز گردیده است (۲۷،۲۸).

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مدیریت موسسه تحقیقات گیاه پزشکی کشور و همچنین بخش گیاه پزشکی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان اصفهان بابت حمایت مالی تشکر و قدردانی می گردد.

References

1. Aldhous, J. R. (2000). Pesticides, pollutants, fertilizers and stress: their role in forests and amenity woodlands. Research Studies Press. England. p. 80-95
2. Morowati, M., Mahdavi, V. and Heidari, A. (2024). Classification of the registered Pesticides in Iran based on Possible Risks. Iranian Research Institute of Plant Protection Publications, Agricultural Research, Education and Extension Organization. Pp. 47. (In Persian)
3. Heidari, A. (2010). Research Strategic Plan for Pesticides, Iranian Research Institute of Plant Protection

- metabolites residues in apple and apple juice from markets across China: Occurrence and health risk assessment. *LWT Food Science and Technology*, 178, 114610.
19. Nikolic S., Pantic-Palibrk, V., Ristic, D., Koprivica, D., Stošić, D. and Nikolic, V. (2022). Analysis of Pesticide Residues in Apple in the institute of Public Health of Belgrade for 2022. *Proceedings* 2023091278.
 20. Salamat news. Fruit juices contain more pesticides. Available (2013), from: URL: http://itp.epage.ir/fa/module.content_page.48-26.html. Accessed 2017 May 31 [in Persian].
 21. Salamat news. Pesticide and fertilizer residues more than the maximum residue levels on seven highly consumed products. (2015), Available from: URL: <http://tasalamati.com/e/4Mg7M/>. Accessed 2017 May 31 [in Persian].
 22. Yadegarian, L, Moattar, F, Morowati, M, and Riazi, Z. (2002). Determination of Organophosphorus Pesticide residue levels in Apples stored in Cold Storage in Urmiah. *Environ Sc and Tech*, 15: 25-42 . (In Persian)
 23. Morowati, M, Heidari, A, Faravardeh, L, Tajbakhsh, M. R, Shafiei, P, Razavi, F. (2013). Investigation on the residues of the pesticides used in the fruits provided in the Central Market of Tehran. Final Research Report of Iranian Institute of Plant Protection; Tehran. Iran . (In Persian)
 24. Makialeagha, M., Farahani, M. (2012), To Determine Diazinon and Chlorpyrifos residue levels in Golden and Red varieties of Apple in Damavand Region. *Environment*; 62: 111-116.
 11. Tribolet, L, Gasser, R. B. (1995). Analytical methods for pesticide residues in food stuffs. *Analytical methods for pesticide residues in food stuffs*. European Commission, Directorate General Health and Consumer Protection. p. 198-201.
 12. Noorbakhsh, S., Sahraeyan, H., Sorosh, M. J., Rezaei, V. and Fotuhi, A. R. (2011). Important Pests of major agricultural produces, Pesticides and recommended methods of their control. *Plant Protection Organization Publications*. (In Persian)
 13. Anonymous. (2015). Pesticides- Maximum Residue Levels- Temperate fruits. National Standard number 13117, first revision, Iranian Standard Organization. p. 47. (In Persian)
 14. Talebi Jahromi, Kh. (2006). *Pesticides Toxicology*. Tehran University Publication Institute. P. 292. (In Persian)
 15. Hill, A. R. C, Reynolds, S. L. (2002) Unit-to-unit variability of pesticide residues in fruit and vegetables. *Food Additive and Contaminants* 19: 733-747.
 16. Mahdavi, V., Eslami, Z., Molaee-Aghaee, Ebrahim, Peivasteh, L., Sadighara, P., Thai, V. N., 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.
 17. Pei, T., Pan, W., Li, J., Cao, J., Qin, S. and Li, L. (2024). Occurrence, distribution, and dietary risk assessment of pesticides in apples at the provincial scale. *Food Control*. 168, 110847.
 18. Zhao, H., Li, R. and Hu J. (2023). Frequently used pesticides and their

27. Morowati, M., Mahdavi, V., Heidari, A., Nourbakhsh, R., Faravardeh, L. and Heidari Alizadeh, B. (2018). Pesticides Residue in Agricultural Produces (Hazard, Regulations and Residue Limits). Iranian Research Institute of Plant Production Publication, Agricultural Research, Education and Extension Organization. Pp. 258.
28. Anonymous. (2023). Pesticides- Maximum residue limit of pesticides- Horticultural fruits. National Standard number 13117, second revision, Iranian Standard Organization. Pp. 37. (In Persian)
25. Afkhami, M. (1999). Effect of Calcium Chloride on the Pesticide residue (Diazinon and Fozalone) in Apple and improving its quality (in Damavand Region) [dissertation]. Tehran: Tarbiat Modarres University, Faculty of Agriculture, Soil Science Department . (In Persian)
26. Parveen, Z., Khuhro, M. I, Rafiq, N, Kausar, N. (2004). Evaluation of Multiple Pesticide Residues in Apple and Citrus Fruits, 1999-2001. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 73: 312-318.