

## بررسی میزان تخریب آفت کش دیازینون با استفاده از اشعه ماوراء بنفش (UV)

### Evaluation of diazinon degradation using ultraviolet

الهام قلعه‌نویی<sup>۱\*</sup>، سهراب ایمانی<sup>۲</sup> و ثمین صدیق<sup>۳</sup>

دریافت: ۹۹/۱/۲۷

پذیرش: ۹۹/۵/۲۵

#### چکیده

سموم دفع آفات کشاورزی می‌توانند اثرات مخربی بر روی محیط زیست و انسان‌هایی که از محصولات به شکل تازه مصرف می‌کنند، داشته باشند. دیازینون حشره‌کشی نیمه‌سیستمیک است که اثرات کنه‌کشی و نماتدکشی دارد و به‌صورت تنفسی، تماسی و گوارشی در کنترل آفات جونده و مکنده استفاده می‌شود. اشعه ماوراء بنفش (UV) در گستره امواج الکترومغناطیسی است که طول موج کوتاه و انرژی بسیار زیادی داشته و برای انسان نامرئی است. اثرات مخرب UV در تمامی موجودات از باکتری‌ها گرفته تا گیاهان و مهره‌داران در خشکی و آب برای همه شناخته شده است. در این مطالعه با استفاده از این اشعه به‌عنوان عامل تجزیه‌کننده آفت‌کش، میزان تخریب آفت‌کش دیازینون مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش در دو حالت اسپری روی میوه سیب و کاغذ صافی انجام و نمونه‌های شاهد دور از نور آفتاب و نمونه‌های تیمار در دوره‌های زمانی مد نظر در معرض نور آفتاب قرار گرفتند. هر آزمایش در ۳ تکرار انجام شد. میزان تجزیه دیازینون در راکتور بیشتر از انرژی خورشیدی بود. به‌طوری‌که بیشترین میزان تجزیه بعد از ۳۰۰ دقیقه با متوسط ۶۰ و ۸۳ درصد به ترتیب در سولار و راکتور مشاهده گردید. تشعشعات UV نه تنها اثر تخریب‌کننده‌ای بر دیازینون داشت، بلکه در ترکیب با سایر عوامل نیز تأثیر مهمی بر تجزیه دیازینون ایجاد شد.

واژگان کلیدی: دیازینون، اشعه ماوراء بنفش، سیب، راکتور

۱- دانشجوی دکتری، گروه حشره‌شناسی کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین-پیشوا، ورامین، ایران  
۲- استادیار، گروه حشره‌شناسی کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران  
۳- استادیار، گروه گیاه پزشکی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین-پیشوا، ورامین، ایران  
نویسنده مسئول مکاتبات: elhamghalenoee@yahoo.com

## مقدمه

امروزه با افزایش مصرف میوه‌ها و سبزیجات تازه احتمال افزایش خطر ابتلا به بیماری‌های ناشی از مصرف آن‌ها که با عوامل بیماری‌زا و باقی مانده سموم شیمیایی در ارتباط هستند، به طرز چشم‌گیری افزایش یافته است (Choi *et al.*, 2020). اما از سوی دیگر، یکی از عوامل مهم آلودگی اکوسیستم‌ها سموم کشاورزی هستند، که برای مقابله با آفات، علف‌های هرز و بیماری‌های گیاهی مورد استفاده قرار می‌گیرند و دارای اثرات زیان‌باری نیز در محیط هستند. با توجه به این‌که هدف اصلی در کشاورزی تولید بیشتر است و در تمامی جوامع تلاش در جهت تولید بیشتر و کاهش عوامل بازدارنده آن است، در این شرایط استفاده از مواد شیمیایی و سموم افزایش قابل ملاحظه‌ای پیدا کرده و توجه کشاورزان را به خود معطوف ساخته است. اگر چه مصرف مواد شیمیایی می‌تواند موجب افزایش تولید را فراهم آورد، ولی از سوی دیگر، مسائل زیست محیطی (مثل مقاومت آفات، باقیمانده سموم، تأثیر شرایط زیستی کشت و ...) را نیز تحت‌الشعاع قرار می‌دهد (کارگر خرمی و همکاران، ۱۳۹۲). از طرف دیگر، آفت‌کش‌ها می‌توانند بر روی افرادی که از محصولات کشاورزی به صورت تازه خوری مصرف می‌کنند، نیز اثرات زیان‌باری داشته باشد (Choi *et al.*, 2020). با این حال مصرف مواد شیمیایی و سموم در بین کشاورزان جهت کنترل آفات و افزایش محصولات کشاورزی امری اجتناب‌ناپذیر است، چرا که منابع موجود در کره زمین محدود بوده و از طرفی با افزایش جمعیت روبه‌رو هستیم. اما متأسفانه امروزه سموم شیمیایی بسیار فراتر از مقدار واقعی مصرف می‌شوند که در محلی که استفاده شده باقی نمی‌مانند و در محیط حرکت می‌کنند و اغلب آب، هوا و خاک را حتی در مناطق دورافتاده آلوده می‌کنند (Choi *et al.*, 2020؛ Kolpin *et al.*, 2002؛ لشگری‌زاده و اسحقی، ۱۳۹۵).

دیازینون حشره‌کشی نیمه‌سیستمیک است که اثرات کنه‌کشی و نماتدکشی دارد که به‌صورت تنفسی، تماسی و گوارشی در کنترل آفات جونده و مکنده استفاده می‌شود. این آفت‌کش علاوه بر خاصیت تماسی، دارای خاصیت نفوذی نیز می‌باشد. دیازینون با دارا بودن اثر ضربه‌ای، دارای دوام طولانی می‌باشد. این حشره‌کش از طریق پوست نیز جذب می‌شود. دیازینون را به دلیل داشتن قابلیت نفوذ در لایه‌های واکس مومی بافت‌های گیاهی، در کنترل آفاتی که در داخل نسوج گیاهی (مینوزها و ساقه خوارها) زندگی می‌کنند، می‌توان به کار برد (Dehghani *et al.*, 2019؛ Ryoo *et al.*, 2013).

در این میان، تجزیه نوری یکی از مهم‌ترین مکانیسم‌های تخریب آفت‌کش می‌باشد. روش‌های فوتولیتیک شامل جذب یک فوتون است که از انرژی تابشی با طول موج‌های مختلف و با مقادیر مختلف انرژی حاصل می‌شود. تابش اشعه ماوراءبنفش منجر به تبدیل سموم دفع آفات به تنها ماده فعال آنها می‌شود، که پس از آن می‌تواند تحت شکستن پیوندهای شیمیایی، گسست ناجور و یا در برخورد با فوتون قرار گیرد (Choi *et al.*, 2020).

اشعه UV امواجی در گستره الکترومغناطیس است که طول موج کوتاه و انرژی بسیار زیادی دارد و برای انسان نامرئی است. جایگاه اشعه فرابنفش در طیف الکترومغناطیس بین اشعه x و نور مرئی قرار دارد. وجود این اشعه در نور خورشید باعث آفتاب سوختگی پوست بدن می‌شود. این اشعه طول موجی بین ۰/۱۴۴ تا ۰/۳۹ میکرومتر دارد. در بیشتر آفت‌کش‌ها میزان جذب UV با طول موج کوتاه مشخص شده است. با این حال، نور خورشیدی که به سطح زمین می‌رسد (عمدتاً اشعه فرابنفش A

مقداری پرتو فرابنفش (B) حاوی مقدار بسیار کمی از اشعه ماوراءبنفش با طول موج کوتاه بوده و به طور کلی انتظار می‌رود که سموم دفع آفات توسط نور خورشید تخریب و تجزیه شوند. بنابراین تابش اشعه ماوراءبنفش به طور مستقیم باعث شکستن پیوندها، حلقوی شدن و بازآرایی آنها می‌گردد. واکنش‌هایی که در هیدرولیز و تخریب میکروبی اتفاق نمی‌افتد (Katagi, 2018). شدت و طول موج اشعه ماوراءبنفش یا عملکرد کوانتومی ترکیبی که باید از بین برود، عواملی هستند که بر عملکرد فرآیند تجزیه نوری تأثیرگذار هستند و لامپ‌های بخار جیوه به عنوان منبع تابش اشعه ماوراءبنفش به کار می‌روند (Choi *et al.*, 2020). اثرات مخرب UV از باکتری‌ها گرفته تا گیاهان و مهره‌داران در خشکی و آب برای همه شناخته شده است و انتظار می‌رود که اشعه ماوراءبنفش و مواد مسموم کننده محیطی بر یکدیگر اثرات هم‌افزایی به عنوان عوامل استرس‌زا در همه جا داشته باشند. با این حال، اکثر تحقیقات در مورد UV و سموم به فعل و انفعالات شیمیایی بین این دو عامل پرداخته‌اند، نه اثرات زیست محیطی. از بهترین بررسی‌هایی که می‌توان به اثرات بیولوژیکی ترکیبی UV و آب و هوا بر روی سموم اشاره کرد، که فقط در سه مطالعه در مورد فلزات و یک مطالعه روی نمک سدیم پنتاکلوروفنات نشان داده شده است (Beketov *et al.*, 2011).

در مطالعه‌ای که توسط صمدی و همکاران (۱۳۹۸) انجام شد، اثر کاربرد همزمان UV/O<sub>3</sub> در کاهش استفاده از انواع سموم آفت‌کش ارگانوفسفره و کاربامات مورد بررسی قرار گرفت و بر اساس نتایج این مطالعه مشخص شد که کاربرد این روش برای کاهش بسیاری از سموم از محیط‌های آبی مناسب است. در مطالعه‌ای که توسط Soliman انجام شد، تخریب و اثربخشی بیولوژیکی ۵ حشره‌کش فنوالرات، پریمیکارپ، ایمیداکلوپرید، بوپروفنیزین و متومیل بر روی مراحل نابالغ سفیدبالک‌ها در معرض اشعه ماوراءبنفش در دو درجه حرارت متفاوت، نور و تاریکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد بیشترین میزان تخریب حشره‌کش متومیل در برابر اشعه ماوراءبنفش اتفاق افتاد (Soliman, 2012). در مطالعه‌ای که توسط ایمانی و همکاران (۱۳۹۹) انجام شد، استفاده گسترده از آفت‌کش‌ها روی میوه پسته که سبب نگرانی‌های بسیار زیادی در مورد باقیمانده آفت‌کش‌ها به وجود آورده بود، بررسی شد. در این مطالعه اشعه UV به عنوان عوامل تجزیه کننده، جهت تجزیه تدریجی اتیون مورد استفاده قرار گرفتند و پتانسیل مثبت اشعه UV در تجزیه تدریجی اتیون در پسته نشان داده شد.

با توجه به اینکه کشور ایران یکی از کشورهای دارای مصرف گسترده از آفت‌کش‌ها است و همچنین به دلیل عدم انجام تحقیقات متمرکز در کشور در خصوص کاهش مصرف آفت‌کش‌ها، در این مطالعه به بررسی کارایی اشعه UV به تنهایی و در ترکیب با سایر عوامل مانند نور خورشید در تخریب آفت‌کش دیازینون پرداخته شده است.

### مواد و روش‌ها

پژوهش حاضر از نوع تحلیلی-مداخله‌ای بوده است که در آزمایشگاه پایلوت، گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه آزاد اسلامی به صورت مقطعی در سال ۱۳۹۶ انجام شده است. اثر UV بر آفت‌کش دیازینون در چهار فاز مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه لازم بود که آزمایشات بر روی کاغذ صافی تحت تأثیر نور آفتاب در فاز اول آزمایش، سپس در فاز دوم نیز بر روی کاغذ صافی اما این بار

در محفظه تماس، در فاز سوم آزمایش بر روی میوه سیب در شرایط سولار و در فاز چهارم آزمایش بر روی کاغذ صافی در راکتور صورت پذیرفت؛ که راکتور شامل یک منبع مولد UV و یک مخزن حاوی سوسپانسیون از بی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) با غلظت 120 ppm بود.

#### فاز اول (آزمایش بر روی کاغذ صافی)

در مرحله اول آزمایش کاغذ صافی را به‌صورت دایره برش داده شد به نحوی که تمام سطح کاشی پوشانیده نشد و از کناره‌های کاشی فاصله داشت. کناره‌ها نیز به نحوی بود که با سطحی از کاغذ صافی که قرار است به سم آغشته شود، تماس نداشت. روی کاغذ صافی دواپری به شعاع 5/65 سانتی‌متر رسم شد و برای قرار گرفتن آنها روی کاشی تیره رنگ زوئیدی در نظر گرفته شد. سپس میزان 1cc از مخلوط سم دیازینون 1000ppm بر سطح در نظر گرفته شد. نمونه‌ها به دو قسمت تیمار و شاهد تقسیم شد. نمونه‌های شاهد دور از نور آفتاب در شرایط دمایی مشابه (28 درجه سلسیوس) قرار گرفتند و نمونه‌های تیمار در دوره زمانی 30، 60، 120 و 300 دقیقه به‌صورت انتخابی در معرض نور آفتاب قرار گرفتند و برای هر آزمایش 3 تکرار در نظر گرفته شد. به منظور استخراج باقیمانده سموم از نمونه‌ها کاغذها در حلال‌های دی‌کلرومتان و هگزان شستشو داده شدند. به این ترتیب که هر کاغذ صافی ابتدا خرد شد و سپس به مدت 15 دقیقه در مقدار 1000ppm حلال قرار داده شد و سپس روی شیکر اوربیتالی یک صفحه دایره‌ای متحرک با سرعت کم (500-250 دور در دقیقه) قرار گرفت و قطعات کاغذ جدا گردید و عصاره حاصله توسط روتاری اوپراتور مدل RE-502B متراکم شد و در نهایت مقدار سم دیازینون توسط گاز کروماتوگراف مدل 7890 B Gas Chromatograph، جداسازی، شناسایی و اجزای مخلوط تعیین شدند. پس از انجام تمامی این مراحل و اندازه‌گیری با گاز کروماتوگراف میزان باقیمانده سم دیازینون هر تیمار با نمونه‌های شاهد آن گروه مقایسه شد.

#### فاز دوم (آزمایش بر روی کاغذ صافی در محفظه تماس)

در این مرحله آزمایشات در محفظه‌ای به نام محفظه تماس انجام گرفت. محفظه تماس از یک مخزن تشکیل شده که دارای درب شیشه‌ای با روکش آلومینیوم و لامپ UV منبع تابش در این محفظه با یک تابش تک رنگ با طول موج 254 نانومتر بود. مانند مرحله قبل روی کاغذهای صافی دواپری با شعاع 5/65 سانتی‌متر به صورت انتخابی رسم گردید و بر روی سطوح مورد نظر قرار داده شد. در اینجا نیز به منظور عدم برخورد دست با سطوح کاغذ صافی، زوئیدی برای آن در نظر گرفته شد و سپس مقدار 1cc سم دیازینون معادل 1000 ppm بر روی سطوح کاغذی پخش گردید. این نمونه‌ها در دوره زمانی 30، 60، 120 و 300 دقیقه در معرض لامپ UV با قدرت 15 وات قرار داده شدند. آزمایش در این مرحله دارای سه تکرار بوده است. تیمارهای شاهد در شرایط دمایی کاملاً مشابه (28 درجه سلسیوس) اما بدون UV قرار داده شد. پس از انجام تمامی این مراحل و اندازه‌گیری با گاز کروماتوگراف، مراحل استخراج و شستشوی کاغذ صافی در حلال‌های دی‌کلرومتان و هگزان انجام شد. هر کاغذ صافی خرد شده و سپس به مدت 15 دقیقه در حلال قرار داده شد. سپس نمونه‌ها روی شیکر واقع شد و به این ترتیب قطعات کاغذ جدا شده و عصاره حاصله توسط روتاری متراکم گردید. نمونه حاصل در نهایت توسط گاز

کروماتوگرافی ارزیابی شد. نتایج میزان باقیمانده سم هر تیمار با نمونه‌های شاهد آن گروه مقایسه شد. به دلیل کاهش هزینه‌ها برخی نمونه‌ها به روش کروماتوگرافی لایه نازک اندازه‌گیری شدند.

#### فاز سوم (آزمایش بر روی میوه سیب)

در این مرحله آزمایشات بر روی میوه سیب صورت گرفت. برای انجام این مرحله تعدادی میوه سیب تهیه و مقدار ۱cc از سم دیازینون به آرامی بر روی آن اسپری شد. در طول اسپری کردن در صورت چکه کردن قطره‌ای سم، اندازه‌گیری گردید و مجدد به مخلوط اسپری اضافه می‌شد. این نمونه‌ها نیز همانند مرحله اول در دو شرایط سولاریزیشن و تحت راکتور قرار داده شدند. دوره زمانی برای هر دو حالت ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۳۰۰ دقیقه در نظر گرفته شد. سپس نمونه‌ها به روش L.L.S (Liquid-liquid Solute) استخراج شد (Selwyn et al., 1990). با کمک روش الالاس نمونه‌ها وزن و مقدار ۲۰ گرم از قسمت سطحی جدا گردید. ضخامت این قسمت‌های جدا شده در حدود ۵ میلی‌متر بودند. این قطعات توسط پوست کن خانگی خورد و سم دیازینون در سه مرحله توسط سه حلال مختلف هگزان، اتیل استات و استون استخراج شد و در هر مرحله ۱۵ دقیقه قطعات جدا شده روی شیکر قرار گرفتند. حلال‌های سه مرحله جمع‌آوری و توسط روتاری متراکم شده و نهایتاً میزان باقیمانده دیازینون به وسیله گاز کروماتوگراف اندازه‌گیری شدند. نتایج هر تیمار با تیمار شاهد که همان میوه سیب دور از نور آفتاب و در شرایط دمایی مشابه مقایسه شدند.

#### فاز چهارم (آزمایش بر روی کاغذ صافی در راکتور)

در این مرحله یک راکتور کوچک ساخته شد که شامل یک منبع مولد UV و یک مخزن حاوی سوسپانسیون از بی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) با غلظت ۱۲۰ ppm بود. در این مرحله نیز کاغذهای صافی برش داده شدند و هر کدام از کاغذهای صافی برش خورده به مدت ۱۵ دقیقه در حلال روی شیکر قرار گرفتند. عصاره حاصله توسط روتاری متراکم گردید و در نهایت توسط گاز کروماتوگراف اندازه‌گیری شد. نتایج در تیمارها با نمونه‌های شاهد آن گروه مقایسه شد. به علت کاهش هزینه‌ها تجزیه برخی نمونه‌ها به روش کروماتوگراف لایه نازک انجام شد.

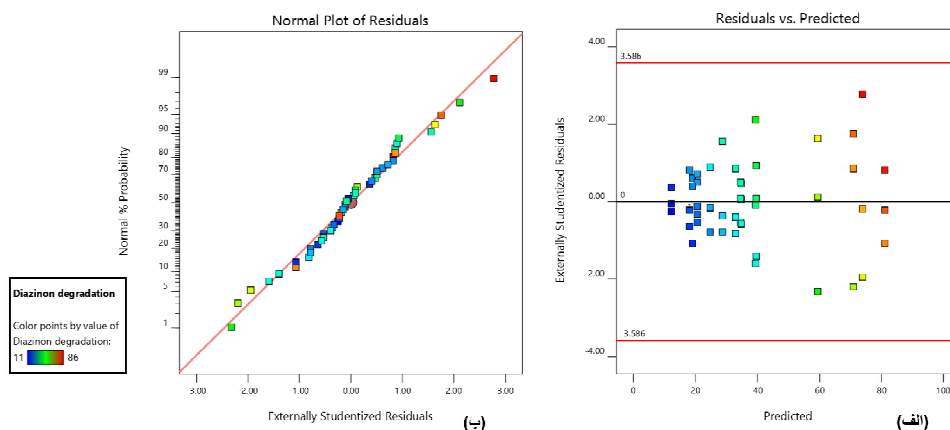
داده‌ها در تمامی فازهای آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی و تحت آزمون فاکتوریل در سطح احتمال ۵ درصد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند و برای آنالیز داده‌ها از نرم‌افزارهای Chemstation و Design Expert 12 استفاده شد.

#### نتایج

##### ارزیابی صحت داده‌ها در تجزیه و تخریب دیازینون

میزان تجزیه و تخریب دیازینون در شکل ۱-الف نشان داده شده است، خطاها به علت مشاهده نشدن یک روند خاص، هم‌واریانس بودند. پراکندگی داده‌ها از توزیع خاصی تبعیت نکرده و در محدوده قابل قبول قرار داشتند (شکل ۱-الف). همچنین بر اساس شکل ۱-ب، باقیمانده‌ها در امتداد یک خط قرار داشتند. بنابراین بر اساس این نمودارها می‌توان نتیجه گرفت که داده‌ها نرمال بودند. بر اساس نتایج

به دست آمده در این بررسی میزان  $R^2$  حدود ۰/۹۵،  $R^2_{adj}$  حدود ۰/۹۳ و  $Pred R^2$  حدود ۰/۹۰ بود. بنابراین مقدار بالای  $R^2$  و نزدیک بودن آن به سایر مقادیر، هم‌وارپانس بودن خطاها و نرمال بودن باقیمانده‌ها بیانگر قدرت بالای مدل در پیش‌بینی بود.



شکل ۱- پراکنش خطای مشاهده شده و خطای پیش‌بینی شده باقیمانده (الف) روند تغییرات باقیمانده‌ها (ب)

در میزان تخریب و تجزیه دیازینون

Fig 1. Distribution of observed error and residual predicted error (a) The residual changes (b) in degradation rate of diazinon

### مقایسه میزان تأثیر تیمارهای مورد بررسی بر تجزیه و تخریب دیازینون

این تحقیق به منظور بررسی تأثیر UV بر تجزیه و تخریب آفتکش دیازینون بر روی کاغذ صافی و میوه سیب انجام شد و میزان تجزیه دیازینون در سولار و راکتور و همچنین تأثیر سولار و UV بر روی میوه سیب مورد بررسی قرار گرفت. طبق تجزیه و تحلیل‌های آماری انجام گرفته و بر اساس جدول تجزیه واریانس (جدول ۱) میزان تأثیر هر یک از فاکتورها تعیین گردید.

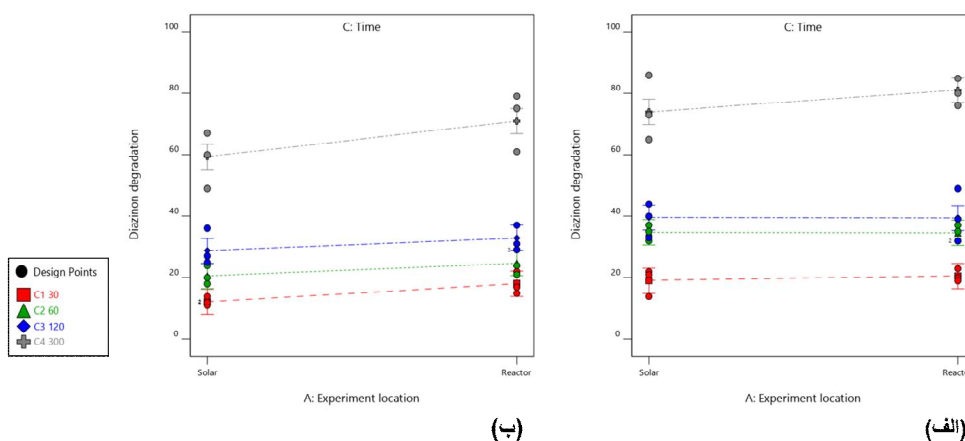
### جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس تأثیر UV بر تجزیه و تخریب آفتکش دیازینون

Table 1. Analysis of variance of the effect of UV on the decomposition and degradation of diazinon pesticide

ارزش p p-value	ارزش f F-value	میانگین مربعات Mean Square	درجه آزادی df.	مجموع مربعات Sum of Squares	Source	منابع
< 0.0001	56.66	1756.47	12	21077.67	Model	مدل
0.0122	6.99	216.75	1	216.75	Experimental location	مکان آزمایش
< 0.0001	34.33	1064.08	1	1064.08	Experimental type	نوع آزمایش
< 0.0001	209.86	6505.56	3	19516.67	Time	زمان آزمایش
0.1863	1.82	56.33	1	56.33	Experimental location × Experimental type	مکان آزمایش × نوع آزمایش
0.3346	1.17	36.31	3	108.92	Experimental location × time	مکان آزمایش × زمان آزمایش
0.3114	1.24	38.31	3	114.92	Experimental type × time	نوع آزمایش × زمان
		31.00	35	1085.00	Residual	باقیمانده
0.9541	0.1092	3.67	3	11.00	Lack of Fit	عدم برازش مدل
		33.56	32	1074.00	Pure Error	خطای خالص
			47	22162.67	Cor Total	جمع کل

بر اساس نتایج به دست آمده از جدول ANOVA تأثیر راکتور و آفتاب بر تجزیه و تخریب دیازینون معنی دار نبود. مقایسه نتایج به دست آمده نشان داد که نوع آزمایش انجام گرفته بر روی میوه سیب و با صافی، و همچنین زمان آزمایش اثرات معنی داری در نتایج به دست آمده داشتند. هیچ یک از فاکتورها دارای اثرات متقابل معنی داری با هم نبودند (جدول ۱).

بر اساس نتایج به دست آمده از میزان تجزیه سم بر روی میوه، مشخص شد که در هر یک از زمانها تفاوت معنی داری بین راکتور و نور آفتاب وجود نداشت. اما با گذشت زمان میزان تجزیه دیازینون در هر دو افزایش یافت، به طوری که در تمام زمانها با هم اختلاف معنی داری داشتند (شکل ۲-الف). نتایج مشابهی نیز هنگام استفاده از صافی به دست آمد؛ با این تفاوت که میزان تجزیه سم بر روی میوه اختلاف معنی داری با صافی داشت. به طوری که پس از ۳۰۰ دقیقه از شروع آزمایش میزان تجزیه سم روی میوه حدود ۸۵ درصد و روی صافی حدود ۷۵ درصد بود (شکل ۲-ب).



شکل ۲- تأثیر UV و نور آفتاب بر تجزیه دیازینون روی میوه سیب (الف) و کاغذ صافی (ب)

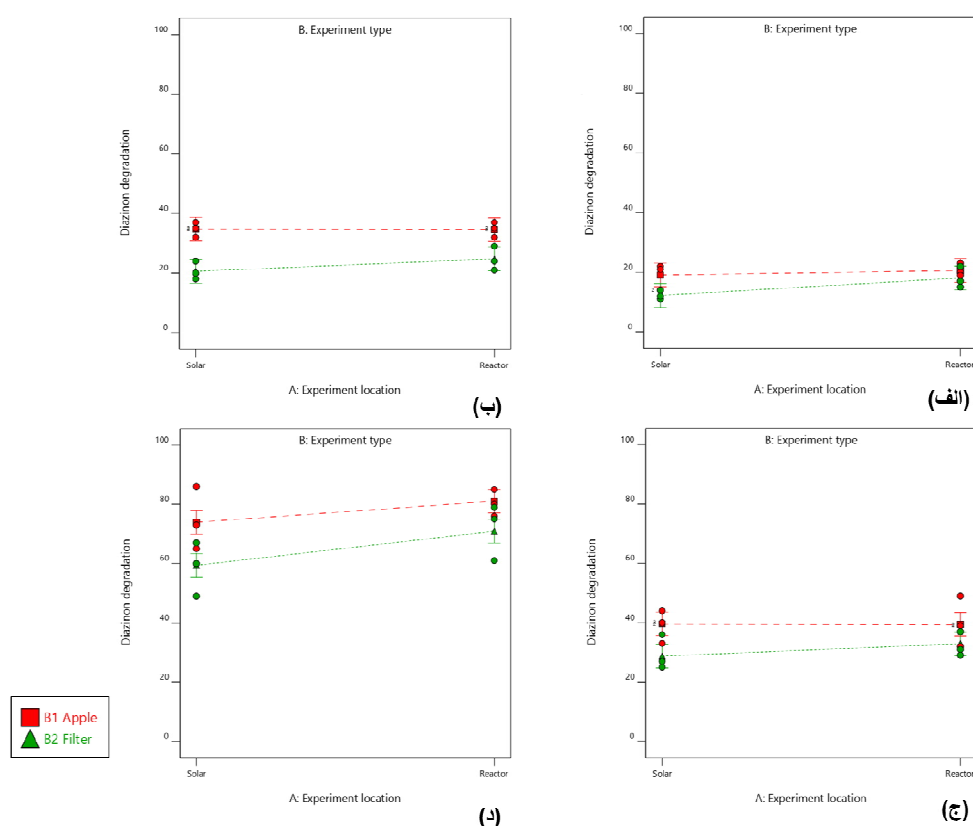
Fig. 2. Effect of UV and solar on the degradation of diazinon on apple (right) and filter paper (left)

نتایج این آزمایشات نشان داد که در مجموع میزان تجزیه دیازینون بر روی میوه سیب بیشتر از تخریب و تجزیه آن بر روی صافی بود. کمترین میزان تخریب در زمان ۳۰ دقیقه پس از شروع آزمایش با متوسط ۱۲ و ۱۸ درصد به ترتیب در سولار و راکتور مشاهده شد و در این زمان اختلاف معنی داری بین تخریب سم روی میوه و روی صافی وجود نداشت (شکل ۳-الف). با افزایش زمان میزان تخریب در میوه و صافی افزایش پیدا کرد. تنها در زمان ۱۲۰ دقیقه و در راکتور اختلاف معنی داری بین تخریب و تجزیه در میوه سیب و صافی مشاهده نگردید (شکل ۳-ب و ج).

بیشترین میزان تخریب دیازینون پس از ۳۰۰ دقیقه با متوسط ۶۰ و ۷۳ درصد به ترتیب در سولار و راکتور مشاهده گردید. در این زمان نیز اختلاف معنی داری بین میوه و صافی در هر دو شرایط راکتور و نور آفتاب مشاهده گردید (شکل ۳-د). به عبارت دیگر در مرحله سولار و راکتور با توجه به میزان تغییرات و کاهش آفت کش دیازینون مشخص شد که میزان تأثیر نور خورشید با افزایش زمان بر روی تخریب آفت کش مؤثرتر بود و همچنین در مرحله راکتور نیز با افزایش زمان میزان تأثیر افزایش یافت.

همچنین نتایج نشان داد که زمانی که از  $TiO_2$  به همراه UV استفاده شد تأثیری که بر تجزیه آفت‌کش گذاشت به مراتب بیشتر از زمانی بود که از  $TiO_2$  در مرحله solar توأم استفاده شد. علاوه بر اینکه استفاده از  $TiO_2$ -UV درصد تخریب آفت‌کش را افزایش داد، میزان تخریب آفت‌کش نیز با افزایش زمان افزایش یافت. در این مراحل نیز هر چقدر زمان تأثیر بیشتر بود، میزان تجزیه آفت‌کش بالا رفت. به طوری که بیشترین میزان تخریب پس از ۳۰۰ دقیقه به ترتیب در تیمارهای  $TiO_2$ -UV و solar- $TiO_2$  با میزان تخریب حدود ۸۵ و ۸۰ درصد مشاهده گردید (شکل ۴).

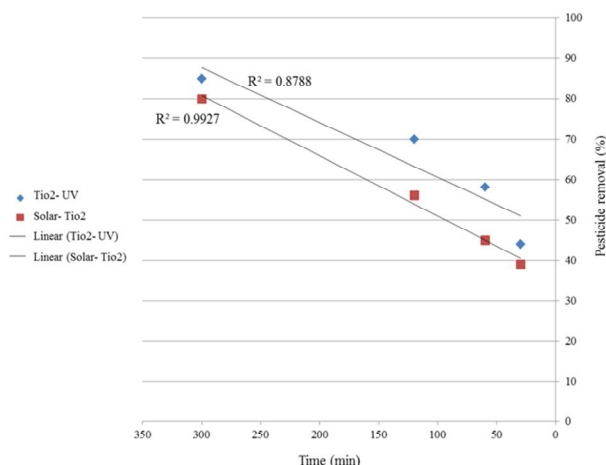
با توجه به نتایج به دست آمده مشخص گردید که اضافه کردن  $TiO_2$  به میزان تخریب آفت‌کش افزود. استفاده هم‌زمان از  $TiO_2$  به همراه UV و یا استفاده از آن همراه با solar نسبت به زمانی که از  $TiO_2$  در تخریب آفت‌کش استفاده نشد، باعث افزایش تجزیه دیازینون شد.



شکل ۳- تأثیر UV و نور آفتاب بر تجزیه دیازینون روی میوه سیب و صافی در زمان های ۳۰ دقیقه (الف)، ۶۰ دقیقه (ب)، ۱۲۰ دقیقه (ج) و ۳۰۰ دقیقه (د) پس از شروع آزمایش (خط قرمز و سبز به ترتیب آزمایش های سیب و صافی را نشان می دهند)

Fig. 3. Effect of UV and solar on the degradation of diazinon on apple and filter at 30 minutes (a), 60 minutes (b), 120 minutes (c) and 300 minutes (d) after the start of the experiment (The red and green lines indicate the apple and filter experiments, respectively)





شکل ۴- تأثیر (Solar- TiO<sub>2</sub>) و (TiO<sub>2</sub>-UV) بر میزان تخریب دیازینون  
Fig. 4. The effect of (TiO<sub>2</sub>-UV) and (Solar- TiO<sub>2</sub>) on the degradation rate of diazinon

### بحث

آفت‌کش‌ها به‌طور کلی دارای بخش‌های مختلف عملکردی هستند که احتمالاً در تجزیه آنها اثرگذار است. بر اساس گروه شیمیایی و عملکرد اصلی آنها، مکانیسم‌هایی که در تجزیه آفت‌کش‌ها اثر دارند عبارتند از: تشکیل پیوند درون مولکولی، بازآرایی و اکسیداسیون کاهش (Katagi, 2018). از آنجا که اشعه ماوراءبنفش توانایی شکستن پیوندهای دوگانه را دارد، به نظر می‌رسد که بتوان از آن جهت تجزیه سموم دفع آفات استفاده نمود و بیشتر روی ساختارهایی که پیوند دوگانه دارند، تأثیرگذار باشد. این مطالعه با هدف بهینه‌سازی کاربرد UV برای تجزیه سموم شیمیایی بخصوص سموم انجام شد، به نحوی که علاوه بر تجزیه سم با کاهش تأثیرات خطرات این اشعه نیز همراه باشد.

برخی مطالعات انجام شده در محیط آب و خاک که به کمک UV انجام شده و طی آن آفت‌کش‌های موجود در آب یا فاز آبی شکسته شدند با نتایج این مطالعه مقایسه شدند (صمدی و همکاران، ۱۳۸۹). در میان روش‌های فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes) AOP، روش‌هایی که مبتنی بر تابش اشعه ماوراءبنفش هستند به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. به‌عنوان مثال، اثرات فوتولیتیک/ فوتوکاتالیستی در اثر منابع مختلف نور UV، مانند پرتو فرابنفش C و پرتو فرابنفش خلاء یا Vacuum بررسی شده‌اند (Chen et al., 2019). تحت تابش VUV با شدت ۱۸۵ نانومتر، آب به یک اتم هیدروژن و رادیکال‌های هیدروکسیل همولیز می‌شود. اکسیدان‌های قوی دیگری مانند ازن و پراکسید هیدروژن به‌صورت همزمان تشکیل می‌شوند (Tasaki et al., 2009). با این حال لامپ‌های VUV موجود در بازار دارای خروجی اصلی ۲۵۴ نانومتر بوده و تنها مقدار کمی (>۱۰٪ از شدت کل تابش) با ۱۸۵ نانومتر هستند. بنابراین می‌توان از نیمه‌هادی‌ها، مانند دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>)، برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر از طریق فوتوکاتالیز استفاده کرد (Huang et al., 2016). همچنین، TiO<sub>2</sub> به دلیل قابلیت اکسیداسیون فوتوکاتالیستی و ویژگی‌های نوری و الکترونیکی، به‌عنوان یک فوتوکاتالیست شناخته شده است (Lorret et al., 2009). علاوه بر این، فوتوکاتالیست TiO<sub>2</sub> ارزان، در دسترس بوده، غیرسمی و از نظر شیمیایی پایدار است (Pekakis et al., 2006).

گزارش‌هایی وجود دارد که میزان تشکیل بالای رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) تولید شده توسط فوتوکاتالیز UV-TiO<sub>2</sub> را نشان داده که احتمالاً تخریب آفت‌کش‌ها و مواد معدنی آنها را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Lagunas-Allué *et al.*, 2012).

کارایی تکنیک‌های ضد عفونی به میزان زیادی تحت تأثیر خصوصیات فیزیکی و مورفولوژی سطح مورد نظر است، مانند سطح محصولات تازه (Lee *et al.*, 2018). همچنین مطالعات نشان داده است که وارد شدن و تکثیر سلول‌های باکتریایی به بافت‌های آسیب دیده یا گیاهان موجود در طبیعت، حذف آن از سبزیجات را مشکل می‌کند (Bhilwadikar *et al.*, 2019). علاوه بر این، مطالعات نشان داده‌اند که کاهش باقیمانده، بسته به منطقه تماس، ساختار بافت، فشردگی، سطح، ضخامت و واکنش بودن کوتیکول متفاوت است (Farha *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2019). در این بررسی مشخص شد که میزان تخریب دیازینون بر روی میوه سیب با استفاده از UV بیشتر از نور خورشید بوده و پس از ۳۰۰ دقیقه حدود ۸۰ درصد دیازینون روی میوه از بین رفت. همچنین مقایسه نتایج حاصل از نمودارهای شکل‌های ۲ و ۳ نشان داد که تأثیر UV در تخریب آفت‌کش روی میوه بیشتر از سایرین بوده است. به‌طور کلی نتایج این بررسی با توجه به دوره‌های زمانی مختلف میزان تجزیه‌ای با متوسط ۶۰ تا ۸۰ درصد آفت‌کش را نشان داد، که با نتایج (Wong *et al.*, 2002)؛ Kolpin *et al.* (2002) و Verma and Poonam (2012) مطابقت داشت. داده‌های به‌دست آمده نشان داد کاربرد UV برای سم‌زدایی می‌تواند یک عامل مؤثر باشد و امکان تلفیق آن با Titanium dioxide و O<sub>3</sub> نیز وجود دارد که در برخی مطالعات برای تجزیه در فاز آبی دیده شده و باعث افزایش کارایی UV نیز گردید (صمدی و همکاران، ۱۳۸۹).

با توجه به نتایج به دست آمده، تشعشعات UV چه به تنهایی و چه در تلفیق با عوامل دیگر دارای کارایی مناسبی در شکستن دیازینون، به عنوان یک آفت‌کش پرمصرف کشاورزی داشت. اگر چه نتایج مطالعه حاضر میانگین تأثیر بهتر UV در زمان‌های بیشتر را نشان داد، اما جهت تعیین زمان کاملاً مناسب با بیشترین تأثیر و حفظ بالاترین کیفیت در محصولات هدف نیازمند مطالعات تکمیلی است. لذا در این مورد جهت پالایش محصولات کشاورزی نیاز است مطالعات تکمیلی از این دست انجام شود تا جهت کاربرد یک سیستم بهینه تنظیم گردد.

## References

## منابع

- ایمانی، س.، پژمان، آ.، استوان، ه. و حسامی، ش. ۱۳۹۹. تأثیر تشعشعات فرابنفش بر تجزیه تدریجی اتیون در پسته. فصلنامه تخصصی تحقیقات حشره‌شناسی ۱۱(۴): ۶۱-۶۹.
- صمدی، م.، خدادادی، م.، رحمانی، ع.، رسانی، ع. و ساقی، م. ۱۳۸۹. مقایسه کارایی کاربرد همزمان UV/O<sub>3</sub> در حذف انواع سموم آفت‌کش ارگانوفسفره و کاربامات از محیط‌های آبی. مجله آب و فاضلاب ۲۱(۱): ۶۹-۷۵.
- کارگر خرمی، س.، جامعی، ر. و حسینی سرقین، س. ۱۳۹۲. تغییرات شاخص‌های فیزیولوژیک و آناتومیک گیاه بامیه (*Hibiscus esculentus* L.) تحت باندهای مختلف اشعه فرابنفش. زیست‌شناسی گیاهی ۵(۱۶): ۱۳-۲۶.

لشگری زاده، م. و اسحق، م. ۱۳۹۵. بررسی اثر نانوتکنولوژی بر محیط زیست. علوم و تکنولوژی محیط زیست ۱۹(۱): ۴۹-۶۱.

- Beketov, M.A., Speranza, A. and Liess, M. 2011.** Ultraviolet radiation increases sensitivity to pesticides: synergistic effects on population growth rate of *Daphnia magna* at low concentrations. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 87(3): 231-237.
- Bhilwadikar, T., Pounraj, S., Manivannan, S., Ratogi, N.K. and Negi, P.S. 2019.** Decontamination of microorganisms and pesticides from fresh fruits and vegetables: A comprehensive review from common household processes to modern techniques. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 18(4): 1003-1038.
- Chen, J., He, Z., Ji, Y., Li, G., An, T. and Chi, W. 2019.** OH radicals determined photocatalytic degradation mechanisms of gaseous styrene in TiO<sub>2</sub> system under 254 nm versus 185 nm irradiation: Combined experimental and theoretical studies. *Applied Catalysis B: Environmental* 257: 117912.
- Choi, S.W., Shahbaz, H.M., Kim, J.U., Kim, D., Yoon, S., Jeong, S.W., Park, J. and Lee, D. 2020.** Photolysis and TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Treatment under UVC/VUV Irradiation for Simultaneous Degradation of Pesticides and Microorganisms. *Applied Sciences* 10(13): 4493.
- Dehghani, M.H., Kamalian, S., Shayeghi, M., Yousefi, M., Heidarinejad, Z., Agarwal, Sh. and Gupta, V.K. 2019.** High-performance removal of diazinon pesticide from water using multi-walled carbon nanotubes. *Microchemical Journal* 145: 486-491.
- Farha, W., Abd El-Atay, A., Musfiqur Rahman, A.M., Jeong, J.H., Shin, H.Ch., Wang, J., Shik Shin, S. and Shim, J. 2018.** Analytical approach, dissipation pattern and risk assessment of pesticide residue in green leafy vegetables: A comprehensive review. *Biomedical Chromatography* 32(1): e4134.
- Huang, H., Lu, M., Huang, H., Wang, L., Zhang, J. and Leung, D.Y.C. 2016.** Recent development of VUV-based processes for air pollutant degradation. *Frontiers in Environmental Science* 4: 17.
- Katagi, T. 2018.** Direct photolysis mechanism of pesticides in water. *Journal of Pesticide Science* 43(2): 57-72.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. and Buxton, H.T. 2002.** Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology* 36(6): 1202-1211.
- Lagunas-Allue, L., Martinez-Soria, M.T., Sanz-Asensio, J., Salvador, A., Ferronato, C. and Marc Chovelon, J. 2012.** Degradation intermediates and reaction pathway of pyraclostrobin with TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 115: 285-293.
- Lee, M., Shahbaz, H.M., Un Kim, J., Lee, H., Lee, D. and Park, J. 2018.** Efficacy of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis technology for inactivation of *Escherichia coli* K12 on the surface of blueberries and a model agar matrix and the influence of surface characteristics. *Food Microbiology* 76: 526-532.
- Lorret, O., Francova, D., Waldner, G. and Stelzer, N. 2009.** W-doped titania nanoparticles for UV and visible-light photocatalytic reactions. *Applied Catalysis B: Environmental* 91(1-2): 39-46.
- Pekakis, P.A., Xekoukoulotakis, N.P. and Mantzavinos, D. 2006.** Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Research* 40(6): 1276-1286.
- Ryoo, K., Jung, S., Sim, H. and Choi, J. 2013.** Comparative study on adsorptive characteristics of diazinon in water by various adsorbents. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 34(9): 2753-2759.
- Selwyn, G., Mekillop, J.S., Haller, K.L. and Wu, J.J. 1990.** In situ plasma contamination measurements by HeNe laser light scattering: A case study. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 8(3): 1726-1731.
- Soliman, M.M.M. 2012.** Effects of UV-light, temperature and storage on the stability and biological effectiveness of some insecticides. *Journal of Plant Protection Research* 52(2): 275-280.
- Tasaki, T., Weda, T., Fujimoto, K., Kai, SH., Ohe, K., Oshima, K., Baba, Y. and Kukizaki, M. 2009.** Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles. *Journal of Hazardous Materials* 162(2-3): 1103-1110.
- Verma, A. and Poonam, D.D. 2012.** Photocatalytic degradability of insecticide chlorpyrifos over UV irradiated titanium dioxide in aqueous phase. *International Journal of Environmental Sciences* 3(2): 743.
- Wang, Sh., Wang, J., Wang, T., Li, Ch. and Wu, Zh. 2019.** Effects of ozone treatment on pesticide residues in food: a review. *International Journal of Food Science and Technology* 54(2): 301-312.
- Wong, B., Brown, C., Sibbitt, B. and McClenahan, D. 2002.** Solar Detoxification Treatment of Contaminated Groundwater. *ESAA Remediation Technologies Symposium, SAIC Canada.*

## Evaluation of diazinon degradation using ultraviolet light (UV)

E. Ghalenoei<sup>1\*</sup>, S. Imani<sup>2</sup> and S. Seddigh<sup>3</sup>

Received: 15 Apr., 2020

Accepted: 15 Aug., 2020

### ABSTRACT

Agricultural pesticides may have detrimental effects on the environment and people consuming fresh products. Diazinon is a semi-systemic synthetic organophosphate insecticide, acaricide and nematicide, which is commonly used in agriculture because of its respiratory, contact, and digestive effects on a wide variety of rodent and sucking pests. Ultraviolet (UV) radiation is a form of electromagnetic energy with a short wavelength and a large amount of energy that is invisible to humans. UV's detrimental effects on all life on land and water, from bacteria to plants and vertebrates, are well known. In this analysis, the degradation of diazinon was evaluated using this radiation as a pesticide degrading agent. The experiment was carried out in two sprays on apple fruit and filter paper. Control samples were kept out of direct sunlight, while treatment samples were exposed to sunlight for 30, 60, 120 and 300 minutes. Each experiment was performed in three replications. According to the findings, the rate of diazinon degradation in the reactor was higher than that of sunlight. So that the highest degradation rate after 300 minutes with an average of 60% and 83% was observed in solar and reactor, respectively. Not only did UV radiation have a degrading effect on diazinon, but also it had a significant effect in combination with other factors.

**Keywords:** Diazinon, Ultraviolet, Apple, Reactor

- 
1. PhD student, Department of Entomology, College of Agriculture, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad university, Varamin, Iran.
  2. Assistant Professor, Department of Entomology, College of Agriculture, Research and Science Branch, Islamic Azad university, Tehran, Iran.
  3. Assistant Professor, Department of Plant Protection, College of Agriculture, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad university, Varamin, Iran.

**Corresponding author:** elhamghalenoiei@yahoo.com