بررسی باقی مانده چند آفت‌کش در برخی محصولات باغی استان خراسان رضوی با روش کروماتوگرافی طیف سنجی جرمی

محمد حاجیان شهری*[۱]، آزاده صنعی[۲]، اسفندیار ظهور[۳]، رضا خوش‌بزم[۴] و محمدرضا تاجبخش[۵]

[۱] استادیار پژوهش بخش گیاهپزشکی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی خراسان رضوی

[۲] کارشناس ارشد حشره شناسی آزمایشگاه تخصصی سموم پارس طراوت

[۳] مربی پژوهش بخش گیاهپزشکی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی خراسان رضوی

[۴] کارشناس ارشد زراعت سازمان جهاد کشاورزی خراسان رضوی

[۵] کارشناس شیمی، بخش تحقیقات آفت‌کش‌ها موسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور

* مسئول مکاتبه: mhag52570@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۲/۰۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۶/۲۸

چکیده

استفاده از آفت‌کش‌ها در بخش کشاورزی، موجب افزایش نگرانی‌های مخاطرات بهداشتی ناشی از کاربرد نادرست و وجود باقی مانده انواع آفت‌کش در محصولات کشاورزی شده است. این تحقیق با هدف اندازه‌گیری موردی میزان باقی مانده آفت‌کش‌های رایج در کنترل آفات محصولات کشاورزی از جمله گیلاس، سیب، انگور، خیار و گوجه‌فرنگی بر اساس نمونه‌برداری محدود از باغ‌ها و گلخانه‌های استان خراسان رضوی انجام شد. از کلیه نمونه‌ها، عصاره گیری براساس روش QuEChERS انجام و حاصل استخراج به دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی (GC-MS QP 2010 PLUS) برای ردیابی آفت‌کش‌ها تزریق شد. نتایج، وجود آفت‌کش‌های مالاتیون، اکسی دمتون متیل، دیازینون، دیکلروس، متالاکسیل، فن پروپاترین و پروپارژیت را در خیار به ترتیب بین ۷/۴۹-۳/۹۵، ۳/۳۳-۰، ۰/۱۸-۰، ۰/۴۳-۰، ۲/۳۸، ۰/۱۶-۰ و ۶/۳۲-۰ mg kg^{-1}، فن پروپاترین، آزینفوس متیل، دیازینون و فوزالون را در گوجه فرنگی به ترتیب بین ۱۵/۷-۰/۲۴ ، ۰/۱۶-۰، ۰/۳۸-۰/۰۹ و ۰/۱-۰ mg kg^{-1}، اتیون و فنیتروتیون را در سیب درختی به‌ترتیب بین ۱/۹۱ -۱/۲۷ و ۰/۰۶-۰ mg kg^{-1}، فنیتروتیون، دیازینون و مالاتیون را در گیلاس به ترتیب بین ۲/۹۹-۰/۴۹، ۲/۰۷ -۰/۱۸ و ۱۱/۲۶-۲/۰۱ mg kg^{-1}، واتیون، دیازینون و مالاتیون را درانگور به ترتیب بین ۲/۷۱- ۲/۰۱، ۰/۴۸ - ۰ و ۳۰/۱- ۲۷/۳۴ mg kg^{-1} نشان داد.

واژه‌های کلیدی: کروماتوگرافی، بقایای آفت‌کش‌ها، میوه و محصولات گلخانه‌ای.

مقدمه

اگرچه کاربرد آفت‌کش‌ها در کشاورزی باعث افزایش تولید محصول می شود (کرول و همکاران ۲۰۰۰) ولی امروزه به دلیل مشکلات زیست محیطی و تبعات ناشی از وجود بقایای آفت‌کش‌ها، کاهش میزان استفاده از این ترکیبات مورد توجه همگان قرار گرفته است (تورز و همکاران ۱۹۹۶). ایجاد نژادهای مقاوم آفات به آفت‌کش‌های شیمیایی، از بین بردن حشرات مفید و دشمنان طبیعی آفات، بوجود آمدن و شیوع آفات جدید

Archive of SID

www.SID.ir

وکاهش تنوع زیستی از جمله مهم‌ترین مشکلات زیست محیطی ناشی از وابستگی نظام‌های کشاورزی رایج به آفت‌کش‌های شیمیایی می‌باشند. در کشور ما از حدود ۸۰۰ آفت‌کش مورد مصرف در دنیا ۲۱۱ نوع از این ترکیبات با فرمولاسیون‌های مختلف و کاربردهای متفاوت به ثبت رسیده است (مس چی۱۳۸٦). به دلیل پیامدهای بهداشتی، انجام برنامه های پایش وجود باقی مانده آفت‌کش‌ها در مواد غذایی در راستای اطمینان از حداکثر میزان مجاز باقیمانده آفت‌کش‌ها و دریافت از طریق رژیم‌های غذایی در اغلب نقاط دنیا به طور مستمر انجام می شود (هاچکیس ۱۹۹۲). اما استفاده از آفت‌کش‌ها در سیستم های کشاورزی غیرقابل اجتناب است و در اکثر مزارع کشاورزی برای جلوگیری از کاهش محصول، استفاده از آن‌ها ضروری است. در ایران، هادیان و عزیزی (۱۳۸٦) میزان باقی‌مانده آفت‌کش‌ها را در ۲۵ نمونه خیار گلخانه‌ای، هویج و گوجه‌فرنگی با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی–طیف‌سنجی جرمی اندازه‌گیری کردند، نتایج نشان داد که ۸۰ درصد از نمونه‌ها دارای باقی مانده آفت‌کش‌های کلروپایریفوس، فن‌پروپاترین، پرمترین، ایپرودیون، فن والریت و تریفولارین بودند. یادگاریان و همکاران (۱۳۸۱) در بررسی میزان باقی مانده آفت‌کش‌های کشاورزی در سیب در منطقه دماوند وجود باقی مانده آفت‌کش‌های اتریمفوس، دیازینون، مالاتیون، اتیون و فنیتروتیون را ردیابی کردند. در بین آفت‌کش‌های فوق فنیتروتیون جزء فهرست آفت‌کش‌های توصیه شده برای مبارزه با آفات سیب نبود و اندازه گیری مقادیر باقی مانده آفت‌کش‌ها، رعایت دوره کارنس در سم پاشی باغات سیب را نشان داد. طالبی جهرمی (۱۳۸٤) باقی مانده حشره‌کش ایمیدیکلوپرید را در خیار اندازه گیری کرده و نشان داد که وجود این آفت‌کش در میوه و برگ خیار تا ٤-۳ هفته بعد قابل اندازه‌گیری است و میزان باقی مانده این حشره کش را در خیار بطور متوسط ۲/۸۲ $mg\ kg^{-1}$ گزارش کرد. شکرزاده لموکی و همکاران (۱۳۸۲) باقی مانده آفت‌کش‌های بنومیل و مانکوزب را در خیار تولیدی استان مازندران در بین ۷٦ نمونه با دستگاه گاز کروماتوگرافی اندازه‌گیری کرده و دریافتند که در اغلب نمونه‌ها میزان این دو سم بالاتر از حد استاندارد ملی در خیار بود. رضوانی مقدم و همکاران (۱۳۸۸) میزان باقی مانده دیازینون در گوجه فرنگی، خربزه و خیار را با دستگاه کروماتوگرافی گازی اندازه گیری کردند. اندازه گیری میزان آفت‌کش‌ها در نمونه های خربزه مربوط به تربت جام و شیروان، نشان داد که باقی مانده آفت‌کش دیازینون در خربزه تربت جام ٤/۹۸ برابر حد مجاز و در خربزه شیروان٤/۱۱ برابر حد مجاز بود. آیسال و همکاران (۲۰۰۷) اعتبار روش کچرز را برای تعیین بقایای آفت‌کش‌هادر میوه و سبزیجات ارزیابی کردند. نتایج اندازه گیری باقی مانده آفت‌کش‌ها با استفاده از روش GC-ECD[1] و آشکار سازNPD[2] همراه با استفاده از اتیل استات به جای استونیتریل در روش کچرز، کارایی این روش را با متوسط بازیافت۹۳٪ برای ۲۲ آفت کش در گوجه فرنگی و سیب، نشان داد. پارادی کویج و همکاران (۲۰۰٤) بقایای قارچ کش‌های ونکولوزولین و پروسیمیدون را در خیار، کاهو و گوجه‌فرنگی اندازه‌گیری و نشان دادند که بقایای این قارچ کش ها در کشت زمستانه گوجه‌فرنگی بالاتر از کشت های بهاره و در نمونه های خیار بالاتر از حد مجاز بودند و در مورد کاهو میزان باقی مانده براساس کوچکی یا بزرگی بوته متفاوت بود. ملادنوا و اشتروا (۲۰۰۹) میزان باقی مانده آفت‌کش‌ها را در میوه سیب و در باغ های تحت روش های مدیریت سنتی و مدیریت تلفیقی آفات به روش GC-MS اندازه گیری کردند. میزان باقی مانده آفت‌کش‌ها در روش کنترل سنتی آفات سیب بالاتر بود و باقی مانده فنیتروتیون و کلروپیروفوس به ترتیب به میزان ۰/٤٥ و ۰/۷۷ $mg\ kg^{-1}$ ردیابی شدند. هلنا و همکاران (۲۰۰۹) باقیمانده۱٤۰ آفت‌کش را با روش

[1] Gas chromatography–mass spectrometry
[2] Nitrogen Phosphorus Detector

Archive of SID

www.SID.ir

GC و HPLC در میوه‌های صادراتی برزیل شامل آواکادو، انجیر، انگور، لیمو، مانگو، توت و پاپایا ردیابی کردند. ۷۶/۸٪ نمونه‌ها زیر حد تشخیص بودند و در ۲۳/۲ درصد میزان باقی مانده آفت‌کش‌ها بالاتر از حد مجاز بود. باساسسنیک و همکاران (۲۰۰۶) میزان باقی مانده آفت‌کش‌ها را در سیب، کاهو و سیب‌زمینی، در اسلونی پایش کردند و نشان دادند که ۲٪ نمونه‌های سیب دارای باقی مانده فوزالن و تولیل فلوانید، ۳/۱ درصد نمونه‌های کاهو دارای باقی مانده دیمتوات، دی تیو کاربامات و متالاکسیل و ۲۳/۱٪ نمونه‌های سیب‌زمینی حاوی باقی مانده دی تیوکاربامات‌ها بودند. ایران از جمله کشورهایی است که مصرف سرانه آفت‌کش‌های مختلف در آن بالا است. آمار منتشر شده در مورد مصرف آفت‌کش‌های مختلف در ایران در سال ۱۳۸۵ نشان داد که از کل سم مصرفی به میزان ۲۵ هزار تن، ٤٤ درصد آن مربوط به علف کش، ۳۷ درصد حشره کش، ۱۸ درصد قارچ کش و ۲ درصد کنه کش بوده است (زند و همکاران ۲۰۰۷). هر چند ممکن است میزان مصرف آفت‌کش‌ها در ایران نسبت به کشورهای توسعه یافته کمتر باشد اما عواملی از جمله فقدان قوانین کافی و عدم آگاهی کشاورزان از اثرات جانبی آفت‌کش‌ها به علت آموزش‌های ناکافی سبب شده است که میزان مصرف و تعداد دفعات مصرف آفت‌کش‌ها توسط کشاورزان رعایت نشده و بویژه برداشت محصولات کشاورزی بدون در نظر گرفتن دوره کارنس سبب وجود بقایای آفت‌کش‌ها در محصولات در حد غیر مجاز شود. لذا این تحقیق با هدف ارزیابی اجمالی از میزان باقی مانده آفت‌کش‌ها در برخی از محصولات باغی و گلخانه ای استان خراسان رضوی شامل انگور، سیب، خیار، گوجه فرنگی و گیلاس انجام شد.

مواد و روش‌ها

نمونه برداری از محصولات مورد نظر در این تحقیق بر اساس روش پیشنهادی کدکس انجام شد (بی نام ۱۹۹۹). بر این اساس شش نمونه خیار از گلخانه‌ها و مزارع (شهرستان‌های مشهد، نیشابور و سبزوار)، هشت نمونه از مزارع گوجه‌فرنگی (شهرستانهای مشهد، چناران، فریمان، نیشابور و قوچان) هشت نمونه گیلاس از باغ های در حال برداشت (مشهد، نیشابور)، ده نمونه انگور از موستان‌های در حال برداشت (شهرستانهای کاشمر، خلیل آباد، بردسکن، نیشابور، سبزوار و قوچان) هفت نمونه سیب درختی از باغ‌های در حال برداشت (شهرستان‌های مشهد، چناران، قوچان و نیشابور) تهیه شد. نمونه‌برداری از مزارع گوجه‌فرنگی و گلخانه‌های خیار بدین صورت عمل شد که در هنگام برداشت هر کدام از محصولات فوق به مزارع یا گلخانه‌های واقع در شهرستان‌های مورد نظر مراجعه و نمونه‌برداری اولیه به شکل X و در فواصل هر ده متر انجام شد. سپس نمونه‌های اولیه با هم مخلوط و یک نمونه ۵ کیلویی به صورت تصادفی برداشت و برای آزمایشگاه فرستاده شد. نمونه‌برداری از گلخانه‌های خیار نیز از کارتن‌های میوه‌ای که در حال بسته بندی و ارسال به میادین تره بار بودند، انجام شد. از هر کارتن میوه ۵ عدد خیار به صورت تصادفی برداشت و سپس کلیه خیارها با هم مخلوط و یک نمونه ۵ کیلوگرمی برای آزمایشگاه فرستاده شد. نمونه برداری از باغ های انگور، گیلاس و سیب نیز از سبد های میوه‌ای که در حال بسته بندی و ارسال به میادین تره بار بودند انجام شد. از هر سبد حدود نیم کیلو میوه به صورت تصادفی برداشت شد سپس کلیه میوه‌های متعلق به یک باغ با هم مخلوط و نمونه‌های گیلاس(۳ کیلوگرم)، انگور و سیب درختی ۵ کیلوگرمی برای آزمایشگاه فرستاده شد. کلیه نمونه‌ها به تفکیک کد شناسایی گرفتند ودر کیسه نایلونی و در شرایط سرد به آزمایشگاه منتقل شدند. جدول یک مشخصات کلی نمونه‌های جمع آوری شده خیار، گوجه فرنگی، گیلاس، سیب درختی و انگور را نشان می دهد، در آزمایشگاه ابتدا قسمت خوراکی نمونه‌ها با دستگاه بلندر، خرد شده و سپس در دمای ۳۰- درجه سانتی گراد تا انجام مراحل بعدی نگهداری شدند. برای عصاره گیری

Archive of SID

www.SID.ir

از روش QuEChERS[۱] استفاده شد (آناستاسیدس و همکاران ۲۰۰۳). بدین منظور، ۱۰ گرم از نمونه خرد شده را وزن کرده و همراه با ۱۵ میلی لیتر استونیتریل اسیدی، ۱ گرم کلرید سدیم، ٦ گرم سولفات منیزیوم و ۱/۵ گرم سیترات سدیم به لوله فالکون اضافه شد و با دستگاه ورتکس به مدت دو دقیقه همگن شدند. این مخلوط در ۳٤۵۰ دور به مدت دو دقیقه سانتریفوژ و ۵ میلی لیتر از محلول رویی برداشته شد و ۵ میلی گرم PSA[۲] و ۱۵۰ میلی گرم سولفات منیزیوم به آن اضافه و همانند روش قبل این مخلوط ورتکس و سانتریفوژ شد. سپس ۲ میلی لیتر از محلول رویی به ویال در پیچ دار منتقل و به آن ۵۰۰ میکرولیتر استونیتریل اسیدی اضافه شد، پس از تبخیر کامل آن، این عصاره تصفیه شده به ویال مناسب منتقل و برای تزریق به دستگاه کروماتوگرافی در دمای ٤۰ C^o- نگهداری شد. برای انجام تجزیه نمونه‌ها از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC-MS QP 2010 PLUS) شرکت شیمادزو ژاپن استفاده شد. دستگاه فوق با محفظه تزریق split/splitless و ستون Rxi به طول ۳۰ متر، قطر خارجی ۰/۲۵ میلی متر و قطر داخلی۰/۲۵ میکرومتر شرکت Restek مجهز شده بود. گاز حامل دستگاه، هلیوم با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ و جریان یک میلی لیتر بر دقیقه با فشار ۸۰ کیلو پاسکال بود. در هر بار یک میکرولیتر از نمونه به کمک سرنگ به دستگاه تزریق شد. دستگاه کروماتوگراف برای تجزیه عصاره نمونه‌ها به روش SIM[۳] تنظیم و بر اساس روش EI[٤] اندازه گیری بقایای آفت‌کش‌ها در نمونه‌ها انجام شد. سپس اطلاعات به دست آمده با مقادیر حد مجاز باقی مانده آفت‌کش‌ها MRL[۵] براساس استاندارد ملی مرز بیشینه آفت‌کش‌ها مقایسه گردید.

آزمون بازیافت و اعتبارسنجی

جهت انجام آزمون بازیافت، به ۱۰ گرم نمونه هموژن شده و عاری از آفت‌کش خیار، گوجه فرنگی، گیلاس، انگور و سیب درختی، ۰/۵ میلی لیتر از غلظت ۱۰/۵ $mg\ mL^{-1}$ محلول استاندارد هر کدام از آفت‌کش‌های مورد مطالعه به تفکیک در سه تکرار اضافه و به خوبی مخلوط و به مدت ٢٤ ساعت در آزمایشگاه در شرایط سرد زمان داده شد تا به طور کامل در نمونه پخش شود. سپس مراحل استخراج به صورت کامل بر روی این نمونه ها، همانند نمونه‌های اصلی انجام شد. برای تهیه محلول استاندارد هر یک از آفت‌کش‌های مورد نیاز و کالیبراسیون دستگاه، ابتدا بر حسب نوع آفت‌کش بین ۱۰۰-۱۰۰۰ میلی گرم از ماده استاندارد آفت‌کش مزبور در یک بالن ده میلی لیتری حجمی با استفاده از متانول با گریدGC به حجم رسانده شد تا غلظت ۱۰-۱۰۰ $mg\ mL^{-1}$ یا محلول پایهA از آن آفت‌کش به دست آمد. سپس، ٤-۵ غلظت استاندارد مختلف (۱۰۰- ۰/۰۵ $\mu g\ mL^{-1}$) از هر یک آفت‌کش‌های مورد نظر از محلول پایهA (در متانولGC) تهیه و آزمون محدوده خطی (R2>0.991) با تزریق یک میکرولیتر از عصاره بلانک در غلظت های (۱۰۰- ۰/۰۵ $\mu g\ mL^{-1}$) به دستگاه در سه تکرار انجام و منحنی کالیبراسیون هر آفت‌کش به تفکیک بر اساس غلظت استاندارد تزریق شده و ناحیه پیک مربوط به آن غلظت، توسط دستگاهGC با استفاده از نرم افزار Sigma plot نسخه۱۱ ترسیم شد. به منظور کاهش اثرات ماتریکس در اندازه گیری ها از روش افزودن استاندارد[٦] استفاده و سطح سیگنال های بدست آمده از دستگاه GC با استفاده از منحنی های کالیبراسیون استاندارد هر آفت کش و اصلاح شده آن بر اساس روش افزودن استاندارد اندازه گیری و غلظت هر آفت کش در نمونه بر این اساس محاسبه شد. برای محاسبهRSD[۷] نیز ابتدا مقدار انحراف معیار و خطای

[۱] Quick Easy Cheap Effective Rugged and safe
[۲] Primary Secondary Amine
[۳] Selected Ion Monitoring
[٤] Electron Ionization
[۵] Maximum Residue Level
[٦] Standard Adding
[۷] Relative Standard Deviation

Archive of SID
www.SID.ir

استاندارد برای هر نمونه محاسبه و سپس مقدار RSD برای هر آفت‌کش در هر نمونه تعیین گردید. برای تعیین حد تشخیص دستگاهی LOD[۱] و حد سنجش کمی LOQ[۲] از محلول $mg\ mL^{-1}$ استاندارد هر کدام ازآفت‌کش‌ها به ترتیب سه و ده بار به دستگاه تزریق و حد تشخیص دستگاهی و حد سنجش کمی برای هر آفت‌کش براساس روش سینگ و همکاران (۲۰۰۷) اندازه‌گیری شد.

نتایج

با توجه به حد اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها از بین ۲۸ نوع آفت‌کش های مختلفی که بر اساس استاندارد ملی شماره ۱۲۵۸۱، مرز بیشینه آفت‌کش ها در صیفی جات (بی نام ۱۳۸٦ الف) که، برای کنترل آفات، بیماریها و علف های هرز خیار توصیه شده‌اند، باقی‌مانده آفت‌کش‌های مالاتیون، اکسی دمتون متیل، دیازینون، دیکلروووس، متالاکسیل، فن پروپاترین و پروپارژیت به ترتیب بین ۷/٤۹-۳/۹۵، ۳/۳۳-۰، ۰/۰۱۸-۰، ۰/٤۳-۰، ۲/۳۸،۰/۱٦- ۰ و ٦/۳۲- ۰ $mg\ kg^{-1}$ اندازه‌گیری شدند که در مقایسه با حد استاندارد ملی مرز بیشینه آفت‌کش‌ها در صیفی جات بیشتر بودند (جدول۲). همچنین آفت‌کش‌های آزینفوس متیل، ایپرودیون، پروپیکونازول، سایپروکونازول، فوزالن، فنیتروتیون، فن والریت و اندوسولفان در برخی نمونه‌ها ردیابی شدند که در فهرست سموم مجاز برای کنترل آفات، بیماری‌ها و علف‌های هرز خیار بر اساس استاندارد ملی شماره ۱۲۵۸۱ قرار ندارند. درصد بازیافت برای آفت‌کش‌های اندازه‌گیری شده بین ۷۹/۳٤- ۱۰۲/۱ بود (جدول۲). در بین نمونه‌های گوجه‌فرنگی از بین ۳۸ نوع آفت کش مختلفی که بر اساس استاندارد ملی شماره ۱۲۵۸۱ مرز بیشینه آفت‌کش‌ها در صیفی‌جات (بی نام ۱۳۸٦) برای کنترل آفات، بیماری‌ها و علف‌های هرز گوجه فرنگی به‌کار برده می‌شوند، باقی مانده آفت‌کش‌های فن پروپاترین، آزینفوس متیل، دیازینون و فوزالون به ترتیب بین۱۵/۷-۰/۲٤، ۰/۱٦-۰، ۰/۳۸-۰/۰۹ و۰/۱ -۱۰- $mg\ kg^{-1}$ اندازه‌گیری شدند که این مقادیر در مقایسه با حد استاندارد ملی بیشتر بودند (جدول۳).

همچنین آفت‌کش‌های دلتامترین، تیابندازول، سایپروکونازول، فن والریت، متالاکسیل و آزوسیکلوتین در برخی نمونه ها ردیابی شدند که در فهرست آفت‌کش‌های مجاز برای کنترل آفات، بیماری ها و علف های هرز گوجه فرنگی بر اساس استاندارد ملی شماره ۱۲۵۸۱ قرار نداشتند. درصد بازیافت برای آفت‌کش‌های اندازه گیری شده بین ۹۵/۵- ۷۹/۵ بود (جدول۳). در بررسی نمونه های سیب درختی با توجه به حد اندازه گیری آفت کش ها از بین ۲٦ نوع آفت‌کش‌هایی که بر اساس استاندارد ملی شماره ۱۳۱۱۷ مرز بیشینه آفت‌کش‌ها در میوه های سردسیری در کشور (بی نام ۱۳۸٦ ب) که برای کنترل آفات، بیماری ها و علف های هرز سیب درختی به کار برده می شوند وجود باقی مانده آفت‌کش‌های اتیون و فنیتروتیون به ترتیب بین ۱/۹۱-۱/۲۷ و ۰/۰٦- ۱۰- $mg\ kg^{-1}$ اندازه گیری شدند که مقدار آنها بالاتر از حد مجاز بود (جدول٤). همچنین وجود آفت‌کش ایکن در برخی نمونه ها اندازه گیری شد که در فهرست آفت‌کش‌های مجاز برای کنترل آفات، بیماری‌ها وعلف‌های هرز سیب درختی بر اساس استاندارد ملی شماره ۱۳۱۱۷ وجود ندارد (بی نام ۱۳۸٦). درصد بازیافت برای آفت‌کش‌های اندازه گیری شده بین ۵/ ۹۸ – ۷۹/٤ بود (جدول٤). در بررسی میزان باقی مانده آفت‌کش‌های مختلف در انگور با توجه به حد اندازه گیری آفت‌کش‌ها از بین۲٦ نوع آفت‌کش‌های مختلفی که بر اساس استاندارد ملی شماره ۱۳۱۱۷ مرز بیشینه آفت کش‌ها در میوه‌های سردسیری در کشور برای کنترل آفات، بیماری‌ها و علف‌های هرز انگور به‌کار برده می شوند وجود باقی مانده آفت‌کش‌های اتیون، دیازینون و مالاتیون به ترتیب بین ۲/۷۱-۲/۰۱، ۰/٤۸-۰ و ۲۷/۳٤ -۱/۳۰ $mg\ kg^{-1}$ اندازه گیری شدند، که مقدار آنها در برخی نمونه ها بیشتراز حد مجاز بود (جدول۵). همچنین وجود آفت‌کش‌های متاسیستوکس، سیپروکونازول و ایپرودیون در برخی نمونه ها ردیابی شد که در فهرست آفت‌کش‌های مجاز برای کنترل آفات، بیماری ها و علف های هرز انگور بر اساس استاندارد ملی شماره ۱۳۱۱۷ وجود ندارند. درصد بازیافت برای آفت‌کش‌های اندازه گیری شده بین ۱۰٤/۲ – ۷۸/٤ بود (جدول۵). در بررسی میزان باقی مانده آفت‌کش‌های

[۱] Limit of Detection
[۲] Limit of Quantitation

Archive of SID

www.SID.ir

مختلف در بین نمونه های گیلاس با توجه به حد اندازه گیری آفت‌کش‌ها از بین ۳۶ نوع آفت‌کش‌های مختلفی که بر اساس استاندارد ملی شماره ۱۳۱۱۷ مرز بیشینه آفت‌کش‌هادر میوه های سردسیری در کشور، برای کنترل آفات، بیماریها و علف های هرز گیلاس توصیه شده اند، وجود باقی مانده آفت‌کش‌های فنیتروتیون، دیازینون و مالاتیون به ترتیب بین ۲/۹۹-۰/۴۹، ۲/۰۷-۰/۱۸ و۱۱/۲۶-۲/۰۱ $mg\ kg^{-1}$ اندازه گیری شدند که مقدار آنها در برخی نمونه ها بر اساس استاندارد ملی شماره ۱۳۱۱۷ بیشتراز حد مجاز بودند (جدول٦). همچنین باقی مانده آفت‌کش‌های ایپرودیون، متاسیستوکس، پروپیکونازول، فوزالن و متالاکسیل در برخی نمونه ها ردیابی شدند که در فهرست آفت‌کش‌های مجاز برای کنترل آفات ، بیماری ها و علف های هرز گیلاس وجود ندارند. درصد بازیافت برای آفت‌کش‌های اندازه گیری شده بین ۹٤/٦ -۷٦/٦ بود (جدول٦).

بحث

بررسی وجود باقی مانده آفت‌کش‌ها در میوه ها، سبزی ها و دیگر مواد غذایی وظیفه اصلی و قانونی آزمایشگاه های اندازه گیری باقی مانده آفت‌کش‌ها در سرتاسر دنیا می باشد و عمدتا در حیطه مسئولیت سازمان های بهداشتی هر کشوری می باشد. هر ساله تعداد زیادی نمونه های مواد غذایی برای ارزیابی میزان باقی مانده آفت‌کش‌ها در سرتاسر دنیا بررسی می شوند، لذا استفاده از روش هایی برای اندازه گیری باقی مانده آفت‌کش‌ها که دقیق، با حساسیت بالا و ارزان باشند همواره مورد توجه محققین این شاخه از علوم بوده است. امروزه یکی از روشهای مرسوم که جایگزین روش های قبلی استخراج و عصاره گیری آفت‌کش‌ها در مواد غذایی شده است روش کچرز (QuEChERs) می-باشد. این روش از سال ۲۰۰۳ برای تجزیه باقی مانده آفت‌کش‌ها معرفی و استفاده می شود (آناستاسیدس و همکاران ۲۰۰۳). از این روش برای تجزیه بیش از ۲۰۰ نوع آفت‌کش استفاده می شود و حد بازیابی آفت‌کش‌های مورد ارزیابی با این روش بین ۷۰ تا ۹۰ درصد گزارش شده است (لهوتای و همکاران ۲۰۰۵).

اعتبارسنجی این روش توسط محققین دیگری نیز برای تجزیه باقی مانده آفت‌کش‌ها در محصولات زراعی و باغی (جو و همکاران ۲۰۱۱) و علوفه های خشک و گیاهان دارویی (رمضان عطا و همکاران ۲۰۱۲) گزارش شده است. در این تحقیق نیز از روش کچرز برای عصاره گیری نمونه ها استفاده شد و نتایج به دست آمده موید کاربرد مناسب این روش برای استخراج و عصاره گیری از نمونه های مورد نظر بر اساس این روش همانند سایر روش های مرسوم می باشد. از دیگر معیارهای انتخاب یک روش تجزیه مناسب شیمیایی درصد بازیابی، تکرارپذیری و انحراف معیارنسبی می باشد. انحراف معیار نسبی در پنج محصول خیار(۲/۱۹-۰/۱)، گوجه فرنگی(۱/۹-۰/۰٦)، گیلاس(۱/٦۷-۰/۰٤)، سیب درختی (۰/۰٦-۰/۰۲) و انگور(۲/۳٤-۰/۰٤) محاسبه شده در این تحقیق با حداکثر انحراف معیار نسبی تعیین شده توسط اتحادیه اروپا (۲۰٪>) به عنوان یکی از معیار های اعتبار سنجی روش های تجزیه آزمایشگاهی، مطابقت دارد همچنین حد بازیابی باقی مانده آفت کش ها در این تحقیق به ترتیب خیار (۹٦/۰۳-۷۹/۳٤)، گوجه فرنگی (۹۵/۵- ۷۹/۵)، گیلاس (۹٤/٦-۷٦/۷)، سیب درختی (۹۸/۵-۷۹/٤) و انگور (۱۰٤/۲-۷۸/٤) درصد بود و حد متوسط بازیابی۱۷ آفت‌کش مختلف در این تحقیق بین ۹۵-۷۷ درصد محاسبه شد که در محدوده قابل قبولی قرار دارد.

از دلایلی که وجود باقی مانده برخی از آفت‌کش‌ها در مقادیر بالاتر یا کمتر از حد MRL محصولات بررسی شده در این تحقیق را توجیه می‌کند حمله آفات به این محصولات و بروز خسارت بیشتر از آستانه اقتصادی می‌باشد که کشاورزان را مجبور به کاربرد آفت‌کش‌ها برای کنترل آفات مزبور می کند، همچنین عوامل دیگری از جمله میزان و نوع کاربرد آفت‌کش‌ها، نوع محصول

Archive of SID

www.SID.ir

جدول۱- مشخصات کلی نمونه های جمع آوری شده از مناطق مختلف جهت تعیین باقی مانده آفت‌کش‌ها.

نوع محصول	منطقه جمع آوری	سطح زیر کاشت	تاریخ نمونه برداری
خیار	مشهد روستای مجیر	۲۵۰۰ مترمربع(گلخانه)	۸۹/۳/۱۸
	جوین اسماعیل آباد	۲۷۵۰ مترمربع (گلخانه)	۸۹/۳/۱۶
	ایستگاه تحقیقات طرق	۱۵۰۰ مترمربع (گلخانه)	۸۹/۳/۱۶
	فریمان جاده سد	۳۰۰۰ مترمربع (گلخانه)	۸۹/۳/۱٤
	قوچان	۱۲۰۰ مترمربع (گلخانه)	۸۹/۳/۱۲
	قوچان (علی آباد)	دو هکتار	۸۹/۵/۱٤
گوجه فرنگی	چناران روستای علی آباد	۳٦ هکتار	۸۹/۵/۱۹
	حکم آباد	۲۰ هکتار	۸۹/۵/۱۹
	۱۸ کیلومتر به قوچان	۷ هکتار	۸۹/۵/۱۹
	ایستگاه تحقیقات طرق	۰/۵ هکتار	۸۹/٦/۱
	فریمان فرهاد گرد	۳۰ هکتار	۸۹/۵/۲۰
	فریمان	۱۵ هکتار	۸۹/۵/۲۰
	نیشابور کاریزنو	۲ هکتار	۸۹/۵/۲۲
	فریمان (گلخانه‌ای)	۳۰۰۰ مترمربع	۸۹/۵/۲۰
گیلاس	ابرده علیا(شاندیز)	۲ هکتار	۹۰/۳/۱۹
	ابرده علیا(شاندیز)	۲/۵ هکتار	۹۰/۳/۱۹
	زشک(مشهد)	٤۰ هکتار	۹۰/۳/۱۹
	نیشابور(بوژ مهران)	۳۰ هکتار	۹۰/۳/۱۷
	نیشابور	۵۰ هکتار	۹۰/۳/۱۷
	سوقند	۵۰ هکتار	۹۰/۳/۲۵
	بوژان	۲۰ هکتار	۹۰/۳/۲۵
	اداره	۰/۵ هکتار	۹۰/۳/۲۵
سیب درختی	مشهد	۲۰ هکتار	۹۰/٦/۱٤
	مشهد	۲۵ هکتار	۹۰/٦/۱٤
	مشهد	۳۵ هکتار	۹۰/٦/۱۵
	نیشابور قدمگاه	۲۵ هکتار	۹۰/٦/۱٦
	چناران	۱۰ هکتار	۹۰/٦/۱٦
	قوچان روستای علی آباد	۳ هکتار	۹۰/٦/۱۹
	قوچان کیلومتر ۱۳	۲ هکتار	۹۰/٦/۱۹
انگور	خلیل آباد روستای نصر آباد	۲ هکتار	۸۹/٦/۱
	بردسکن روستای شفیع آباد	۱/۵ هکتار	۸۹/٦/۱
	خلیل آباد روستای هفتخانه	۱/۸ هکتار	۸۹/٦/۱
	کاشمر کندر	۲ هکتار	۸۹/٦/۲
	کاشمر	۲ هکتار	۸۹/٦/۲
	کاشمر	۱ هکتار	۸۹/٦/۲
	نیشابور قدمگاه	۰/۸ هکتار	۸۹/٦/۷
	سبزوار جوین	۱۵ هکتار	۸۹/٦/۷
	قوچان بین علی آباد و فرخان	۲/۵ هکتار	۸۹/٦/۸

Archive of SID

www.SID.ir

جدول۲ – نام و میزان باقیمانده آفت‌کش‌های ردیابی شده در خیار به روش کروماتوگرافی گازی– طیف سنجی جرمی.

نام آفت کش	LOQ (mg Kg^{-1})	MRL (mg Kg^{-1})	%Recovery± RSD	میزان باقیمانده (mg Kg^{-1})					
				۱	۲	۳	٤	٥	٦
دیکلرووس	۰/۰۲	۰/۰۵	۸۷/٤٦ ±۱	BDL	BDL	BDL	۰/٤۳	BDL	BDL
دیازینون	۰/۰۵	۰/۰۵	۹٦/۰۳ ±۱/۲	BDL	۰/۰۸	BDL	BDL	BDL	BDL
فن پروپاترین	۰/۰۱	۰/5	۸٦/5 ±۰/۹۸	BDL	BDL	۰/٤٤	۰/۲۸	BDL	۰/٤۰
مالاتیون	۰/۰۵	۰/۲	۸۹/۰ ±۱/۹	۳/۹5	BDL	۷/۱٤	۵/۵۸	BDL	۷/٤۹
پروپارژیت	۰/۰۱	۰/5	۹۲/۰۲ ±۲/۱۹	BDL	BDL	BDL	BDL	٦/۳۲	BDL
متالاکسیل	۰/۰۱	۰/5	۸۸/۹ ±۱/۲۲	BDL	۰/۱٦	BDL	BDL	BDL	BDL
اکسی دمتون متیل	۰/۰۲	۱	۹۰/۸ ±۰/٤۱	۳/۳۳	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
آزینفوس متیل	۰/۰۱	۲	۹۰/۱۰ ±۰/۹	۰/۵۷	BDL	BDL	BDL	۰/٦۷	BDL
ایپرودیون	۰/۰۱	۱	۷۹/۳٤ ±۱/٤۲	BDL	۰/۰۵	BDL	BDL	BDL	BDL
سایپروکونازول	۰/۰۱	----	۸۰/۱۷ ±۱/۲٤	BDL	۲/۷٤	٤/۳۰	۱/۸۲	BDL	۳/۲۲
فوزالون	۰/۰۵	----	۹۵ ±۰/۱	BDL	۰/۳۳	۰/٦٤	BDL	BDL	۰/۵۲
فنیتروتیون	۰/۰۱	----	۹۲/۳ ±۰/٦۷	BDL	BDL	۵/۱۲	BDL	BDL	BDL
اندوسولفان	۰/۰۵	----	۹٤/۳ ±۱/۱۹	BDL	BDL	BDL	BDL	۱/۲۲	BDL
فن والریت	۰/۰۱	----	۸۰/۱۷ ±۱/۳۲	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۸۹	BDL
پروپیکونازول	۰/۰۱	----	۸۸/٦۷ ±۱/۰۹	BDL	BDL	۰/۱۹	BDL	BDL	BDL

کمتراز حد تشخیص =BDL=Below Detection Limit. ---- = میزان MRL آفت‌کش‌هایی که در جدول ذکر نشده است به دلیل عدم وجود نام این آفت‌کش‌ها در فهرست آفت‌کش‌های مجاز براساس استاندارد ملی ۱۲۵۸۱در خیار می باشد.

و فاصله زمانی بین سم پاشی تا زمان برداشت محصول از عوامل موثر دیگر در این مهم می باشد (هرناندزتورس و گونزالز ۲۰۰۲). در این تحقیق وجود باقی مانده برخی آفت‌کش‌ها در پنج محصول خیار، گوجه فرنگی، گیلاس، سیب درختی و انگور ردیابی شد که محققین دیگری نیز وجود باقی مانده آفت‌کش‌ها را در خیار (پارادیژکویچ و همکاران ۲۰۰٤، هادیان و عزیزی ۱۳۸۵، ۱۳۸٦، فرشاد ۱۳۷۹، شکرزاده لموکی و همکاران ۱۳۸٤ و رضوانی مقدم و همکاران ۱۳۸۸)، گوجه فرنگی (هادیان و عزیزی ۱۳۸۵ ، ۱۳۸٦، رضوانی مقدم و همکاران ۱۳۸۸، پارادیژکویچ و همکاران ۲۰۰٤ و اسومانگ و همکاران ۲۰۰۸)، سیب درختی (یادگاریان و همکاران ۱۳۸۱، هرکجوا و همکاران ۲۰۰۷، ملادنوا و اشتروا ۲۰۰۹ و باساسسنیک و همکاران ۲۰۰٦) و انگور (هلنا و همکاران ۲۰۰۹، یاور لطیف و همکاران ۲۰۱۱ و پیکو و کوزماتو ۲۰۰۷) و گیلاس (اسلان ۲۰۱۱) گزارش کرده‌اند.

نتایج این تحقیق نشان داد که مصرف کنندگان محصولات فوق در مصرف برخی از این محصولات در معرض مقادیر بیشتر از حد MRL برخی آفت‌کش‌ها قرار داشتند. اما به دلیل تعداد کم نمونه ها، نمی توان در خصوص سلامت این محصولات از نظر میزان باقی مانده سموم در این استان قضاوت کرد و برای حصول به این امر نیاز به تحقیقات میدانی بسیار وسیع تری می باشد.

Archive of SID

www.SID.ir

جدول۳ – نام و میزان باقی مانده آفت‌کش‌های ردیابی شده در گوجه فرنگی به روش کروماتوگرافی گازی– طیف سنجی جرمی.

نام آفت کش	LOQ ($mg\ Kg^{-1}$)	MRL ($mg\ Kg^{-1}$)	%Recovery± RSD	میزان باقیمانده ($mg\ Kg^{-1}$)							
				۱	۲	۳	٤	٥	٦	۷	۸
آزینفوس متیل	۰/۰۱	۰/۰۵	۸۸/٦۷ ± ۱	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۱٦
دیازینون	۰/۰۵	۰/۰۵	۹۵/۲ ± ۱/۰٦	BDL	BDL	۰/۳۸	BDL	۰/۰۹	BDL	BDL	BDL
فن پروپاترین	۰/۰۱	۱	۸۰/۱۷ ± ۱/٤۵	BDL	BDL	BDL	۱۵/۷	۰/۲٤	BDL	BDL	BDL
فوزالون	۰/۰۵	۰/۰۵	۹٤/۳ ± ۱/۱۲	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۱	۰/۱	BDL
کلروپیریفوس	۰/۰۲	۰/۱	۹۲/۵ ± ۰/٤۵	BDL	BDL	۰/۰۷	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
مالاتیون	۰/۰۵	۸	۸۹/٦۷ ± ۱/۱۱	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۱/۲۱	BDL	BDL
ایپرودیون	۰/۰۱	۵	۷۹/۵ ± ۱/۳	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
پروپارژیت	۰/۰۱	۲	۸۳/۹ ± ۱/۲۱	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۱۲	BDL	BDL
سیپروکونازول	۰/۰۱	----	۸۲/۳ ± ۱/۰۹	۰/٦۵	۲/۸۸	BDL	۵/۰۸	۲/۲۷	۳/۷۱	BDL	BDL
دلتامترین	۰/۰۱	----	۸۷/۸ ± ۰/۲۲	BDL	۰/۰۳	۰/۰۷	۰/۰۳	BDL	BDL	BDL	BDL
کاپتان	۰/۰۱	----	۹۵/۵ ± ۱/۹۰	BDL	۰/۰۱	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
فن والریت	۰/۰۱	----	۸۸ ± ۱/۰۹	BDL	BDL	BDL	BDL	۱/۵۲	BDL	BDL	BDL
متالاکسیل	۰/۰۱	----	۹۰/۹ ± ۰/۳۹	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۱٦
آزوسیکلوتین	۰/۰۵	----	۸۱/٤ ± ۰/۸۷	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۳۷

کمتراز حد تشخیص= BDL=Below Detection Limit. ---- = میزان MRL آفت‌کش‌هایی که در جدول ذکر نشده است به دلیل عدم وجود نام این آفت‌کش‌ها در فهرست آفت‌کش‌های مجاز براساس استاندارد ملی ۱۲۵۸۱در گوجه فرنگی می باشد.

جدول٤ – نام و میزان باقی مانده آفت‌کش‌های ردیابی شده در سیب به روش کروماتوگرافی گازی– طیف سنجی جرمی.

نام آفت‌کش	LOQ ($mg\ Kg^{-1}$)	MRL ($mg\ Kg^{-1}$)	%Recovery± RSD	میزان باقیمانده ($mg\ Kg^{-1}$)						
				۱	۲	۳	٤	٥	٦	۷
اتیون	۰/۰۱	۱	۸۸/۹±۰/۰۲	BDL	۱/۲۷	۱/۹۱	BDL	BDL	BDL	BDL
اندو سولفان	۰/۰۵	۱	۷۹/٤±/۰٦	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۲۲	BDL
آزینفوس متیل	۰/۰۱	۲	۹۰/٤±۰/۰۵	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۳٤
دیازینون	۰/۰۵	۰/۳	۹۸/۵±۰/۰۲	۰/۱۱	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
فنیترتیون	۰/۰۱	۰/۰۵	۹٤/٤±۰/۰۵	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۰٦	BDL
ایکن	۰/۰۱	----	۸۰/۱۷±۰/۰۳	BDL	BDL	۲/٦۱	BDL	BDL	۳/۵۱	BDL

کمتراز حد تشخیص= BDL=Below Detection Limit. ---- = میزان MRL آفت‌کش‌هایی که در جدول ذکر نشده است به دلیل عدم وجود نام این آفت‌کش‌ها در فهرست آفت‌کش‌های مجاز براساس استاندارد ملی ۱۲۵۸۱در سیب می باشد.

Archive of SID

www.SID.ir

جدول۵ – نام و میزان باقی مانده آفت‌کش‌های ردیابی شده در انگور به روش کروماتوگرافی گازی– طیف سنجی جرمی.

نام آفت‌کش	LOQ (mg Kg^{-1})	MRL (mg Kg^{-1})	%Recovery± RSD	میزان باقیمانده (mg Kg^{-1})								
				۱	۲	۳	٤	٥	٦	۷	۸	۹
دیازینون	۰/۰۵	۰/۱	۹۲/۲±۰/۹	BDL	BDL	۰/٤۸	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDI
مالاتیون	۰/۰۵	۵	۹۰/۱±۰/۰٤	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۱/۳۰	۲۷/۳٤	۸/۷٦
پروپارژیت	۰/۰۱	۲	۸۸/۹±۱/۹۵	BDL	۱/۰۷	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDI
اندوسولفان	۰/۰۵	۱	۱۰٤/۲±۱/۲	BDL	BDL	۰/۰۲	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDI
اتیون	۰/۰۱	۱	۷۸/۹۹±۲/۳٤	BDL	۲/۰۱	۲/۷۱	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDI
دلتامترین	۰/۰۱	----	۸۰/٤٥±۲/۵	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۰۵	BDI
اکسی دمتون متیل	۰/۰۲	----	۹۰/۷±۰/٤۳	۲/۰٤	۳/۹۹	BDL	٤۷/۷۸	۵۰/۲۱	BDL	BDL	BDL	BDI
سیپروکونازول	۰/۰۱	----	۷۸/٤±۱/۹۱	BDL	BDL	BDL	۰/۳۲	BDL	BDL	BDL	BDL	BDI
ایپرودیون	۰/۰۱	----	۹۰/۱±۰/۷	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۱٤

کمتراز حد تشخیص= BDL=Below Detection Limit. ---- = میزان MRL آفت‌کش‌هایی که در جدول ذکر نشده است به دلیل عدم وجود نام این آفت‌کش‌ها در فهرست آفت‌کش‌های مجاز براساس استاندارد ملی ۱۲۵۸۱در انگور می باشد.

جدول٦ – نام و میزان باقی مانده آفت‌کش‌ها در نمونه های گیلاس به روش کروماتوگرافی گازی– طیف سنجی جرم.

نام آفت‌کش	LOQ (mg Kg^{-1})	MRL (mg Kg^{-1})	%Recovery± RSD	میزان باقیمانده (mg Kg^{-1})							
				۱	۲	۳	٤	٥	٦	۷	۸
اتیون	۰/۰۱	۰/۱	۸۸/۹±۱/۲٤	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۰٤	BDL
اندو سولفان	۰/۰۵	۲	۸۹/٦±۱/۰٤	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	۰/۱٦
دیازینون	۰/۰۵	۰/۰۵	۹٤/۳±۱/۱	BDL	۰/۷۸	۲/۰۷	۰/۱۸	BDL	۰/۱۹	۰/۷۵	BDL
فن پروپاترین	۰/۰۱	۵	۸۸/۷±۱/٦۷	BDL	۰/۱٦	BDL	۰/۳۱	BDL	BDL	BDL	۰/۲۹
فن والریت	۰/۰۱	۲	۸٦/۵±۱/۵٦	۰/۱۱	BDL	BDL	۰/۸۷	۰/٦۱	BDL	BDL	BDL
فنیترتیون	۰/۰۱	۰/۵	۷۹/۹±۱/۲۲	۰/۸٦	۰/٤۹	BDL	۲/۲۹	۱/۲٤	BDL	BDL	۲/۹۹
مالاتیون	۰/۰۵	۸	۹۲/۵±۱/۲۰	۲/۳۹	۲/۰۱	۲/٦٤	۱۲/٤٦	۹/۸۱	۱۱/۲٦	۷/٤۷	۸/۰۰
پروپارژیت	۰/۰۱	۲	۹٤/٦±۱/۳٤	۱/۰۱	۱/۵۱	۱/۹۷	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
ایپرودیون	۰/۰۱	----	۷٦/٦±۱/٤۱	۰/۰۳	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
اکسی دمتون متیل	۰/۰۲	----	۹۲±۱	BDL	۲/۱٦	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
پروپیکونازول	۰/۱	----	۷٦/۷±۱/٤۳	BDL	۰/۰۸۰	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
فوزالون	۰/۰۵	----	۸۹/۹±۰/۵	BDL	۰/۱۹	۰/۱۱	۲/۵۸	BDL	BDL	BDL	BDL
متالاکسیل	۰/۰۱	----	۸۹/۱±۰/۹	BDL	BDL	BDL	۰/۸۹	BDL	BDL	۰/۲۹	BDL

کمتراز حد تشخیص= BDL=Below Detection Limit. ---- = میزان MRL آفت‌کش‌هایی که در جدول ذکر نشده است به دلیل عدم وجود نام این آفت‌کش‌ها در فهرست آفت‌کش‌های مجاز براساس استاندارد ملی ۱۲۵۸۱در گیلاس می باشد.

Archive of SID

www.SID.ir

همچنین ردیابی برخی از آفت‌کش‌ها در برخی نمونه ها نشان دهنده کاربرد نادرست برخی آفت‌کش‌ها روی محصولات زراعی و باغی می باشد. نتایج مربوط به میزان باقی مانده آفت‌کش‌های ردیابی شده در نمونه های مورد بررسی در این تحقیق با مقادیر اعلام شده بر اساس استاندارد های ملی کشور، لازم است با توجه به مشکلات زیست محیطی ناشی از تولید و مصرف آفت‌کش‌های صنعتی و همچنین مسئله افزایش امراض بسیار خطرناک انسانی به‌ویژه سرطان که ناشی از مصرف آفت‌کش‌های شیمیایی است، وجود بقایای آفت‌کش‌ها در مواد غذایی کشور مورد توجه جدی تری قرار گیرد.

همچنین به لحاظ اهمیت خطرات ناشی از وجود بقایای آفت‌کش‌های شیمیایی در مواد غذایی، بخصوص در سبزیجاتی که به صورت خام مصرف می شوند و نیز لزوم رعایت حقوق مصرف کنندگان، می بایست تحقیقات بیشتری در رابطه با سلامت مواد غذایی کشاورزی از نظر باقی مانده آلاینده ها، وجود انواع آفت‌کش‌های شیمیایی، اندازه گیری طول دوره کارنس آفت‌کش‌ها و آموزش همه جانبه کشاورزان به لحاظ کاهش مصرف آفت‌کش‌های شیمیایی در کشور انجام شود.

سپاس‌گزاری

از مدیریت باغبانی، معاونت تولیدات گیاهی سازمان جهاد کشاورزی استان خراسان رضوی و مسئولان مربوطه به جهت تامین اعتبار مالی لازم برای این تحقیق سپاس‌گزاری می‌شود.

منابع

بی نام، ۱۳۸٦ الف. آفت کش ها، مرز بیشینه مانده آفت کش ها در میوه های سردسیری. استاندارد شماره ۱۲۵۸۱. انتشارات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران. ۲۱ صفحه.

بی نام، ۱۳۸٦ ب. آفتکش ها، مرز بیشینه مانده آفتکش ها در صیفی جات. استاندارد شماره ۱۳۱۱۷. انتشارات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران. ۳۹ صفحه.

رضوانی مقدم پ، قربانی ر، کوچکی ع، علی مرادی، ل، عزیزی گ و سیاه مرگویی آ، ۱۳۸۸. بررسی بقایای سموم در محصولات کشاورزی ایران مطالعه موردی: بررسی بقایای دیازینون در گوجه فرنگی (*Solanum lycopersicum*)، خیار (*Cucumis sativus*) و خربزه (*Cucumis melon*). علوم محیطی، جلد٦، صفحه های ٦٣ تا ٧٢.

شکرزاده لموکی م، واحدی ح و شعبان خانی ب،۱۳۸۲. بررسی و اندازه گیری باقیمانده سموم بنومیل و مانکوزب در خیار تولیدی استان مازندران. مجله دانشکده علوم پزشکی و خدمات بهداشتی و درمانی شهید صدوقی یزد، جلد۱۳، صفحه های ٦٥ تا ۷۰.

فرشاد ع ا، ۱۳۷۹. بررسی باقیمانده سموم کلره و فسفره متداول در مزارع بر روی محصول خیار عرضه شده در میدان میوه و تره بار شهر تهران و ارزیابی مخاطرات بهداشتی. مجله دانشکده علوم پزشکی و خدمات بهداشتی و درمانی گناباد، جلد۲، صفحه های ۵۰ تا ۵۸.

Archive of SID

www.SID.ir

طالبی جهرمی خ، ۱۳۸٤. اندازه‌گیری باقیمانده حشره‌کش ایمیداکلوپرید در خیار. مجله علوم کشاورزی ایران، جلد۳٦، صفحه های۱۳۲۳ تا ۱۳۱۷.

مس چی م، ۱۳۸٦. فهرست سموم مجاز کشور. انتشارات سازمان حفظ نباتات کشور. ٤٤۱ صفحه.

هادیان ز و عزیزی م ح، ۱۳۸۵. ارزیابی میزان باقی‌مانده انواع سموم آفت‌کش به روش کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی در برخی از سبزی‌های عرضه شده در میدان اصلی میوه و تره‌بار شهر تهران. فصلنامه علوم و صنایع غذایی ایران، جلد۲، صفحه های ۱۳ تا ۲۰.

هادیان ز و عزیزی م ح، ۱۳۸٦. تعیین میزان باقی‌مانده انواع آفت‌کش‌ها در برخی از سبزیجات تازه و گلخانه‌ای. فصلنامه علوم و صنایع غذایی ایران، جلد۲، صفحه های ٦۷ تا ۷۳.

یادگاریان ل، معطر ف، مروتی م و ریاضی ز، ۱۳۸۱. تعیین میزان باقی مانده سموم ارگانوفسفره در محصول سیب سردخانه های منطقه ارومیه. فصلنامه علوم و تکنولوژی محیط زیست، جلد۱۵، صفحه های ۲۵ تا ٤۲.

Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, and Schenck FJ, 2003. Fast and easy multi-residue method employing acetonitrile extraction partitioning and dispersive solid phase extraction for the determination of pesticide residues in produce. Journal AOAC International 86: 412-431.

Anonymous, 1999. Recommended methods of sampling for the determination of pesticide residues for compliance with MRLs. CAC/GL 33 18 pp.

Aslan N, 2011. Analysis of pesticides residues in cherries from Turkey. Freesias Environmental Bulletin 20: 2002-2006.

Aysal P, Ambrus A, Lehotay SJ and Cannavan A, 2007. Validation of an efficient method for the determination of pesticide residues in fruits and vegetables using ethyl acetate for extraction. Journal of Environmental Science and Health Part *B* 42, 481–490.

Basacesnik H, Gregorcic A, Velikonja S, and Kmecl V, 2006. Monitoring of pesticide residues in apples, lettuce and potato of the Slovene origin. Food Additives and Contaminants 23: 164–173.

Essumang DK, Dodoo DK, Adokoh CK, and Fumador EA, 2008. Analysis of some pesticide residues in tomatoes in Ghana. Human and Ecological Risk Assessment 14: 796–806.

Helena Pastor Ciscato C, Bertoni Gebara A and Henrique S, 2009. Montero pesticide residue monitoring of Brazilian fruit for export 2006–2007. Food Additives and Contaminants No: 140–145.

Hercegova Do M, Hrouzkova SM and Matisova E, 2007. Study on pesticide residues in apples, apple-based baby food, and their behavior during processing using fast GC–MS multi residue analysis. Interntional Journal of Environment Analytical Chemistry. Vol. 87, No. 13–14: 957–969.

Hernandez-Torres ME, Egea-Gonzalez and Castro-Cana ML, 2002. Residue of methamidofos, malathion and methiocarb in greenhouse crops. Journal of Agricultural & Food Chemistry 50: 1172-1177.

Hotchkiss JH, 1992. Pesticides residue controls to ensure food safety. Critical Review in Food Science & Nutrition 31:191-203.

Archive of SID

www.SID.ir

Ju Z, Lee Y, Son K, Im G, and Hong S, 2011. Development and validation of a quick easy cheap effective rugged and safe-based multi-residues analysis method for persimmon, grape and pear using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry 54: 771-777.

Krol WJ, Arsenault TL, Philippe HM and Mattina MJI, 2000. Reduction of pesticide residues on produce by rinsing. Journal of Agricultural and Food Chemistry 48: 4666–4670.

Lehotay SJ, deKok A, Hiemstra M and Van Bodegraven P, 2005.Validation of a fast and easy method for the determination of 229 pesticide residues in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. Journal AOAC International 88: 595-614.

Mladenova R and Shtereva D, 2009. Pesticide residues in apples grown under a conventional and integrated pest management system. Food Additives and Contaminants No. 6: 854–858.

Paradjikovic N, Hrlec G, and Horvat D, 2004. Residues of vinclozolin and procymidone after treatment of greenhouse grown lettuce, tomato and cucumber. Soil and Plant Science 54: 241-248.

Picó Y and Kozmutza C, 2007. Evaluation of pesticide residue in grape juices and the effect of natural antioxidants on their degradation rate. Analytical Bio analyze Chemistry 389: 1805–1814.

Ramadan-Attallah E, Ahmed Barakat D, Ramadan Maatook G and Ashour Badawy H, 2012. Validation of a quick and easy (QuEChERS) method for the determination of pesticides residue in dried herbs. Journal of Food, Agriculture & Environment 10: 755-762.

Singh SB, Foster GD and Khan SU, 2007. Determination of thiophanate methyl and carbendazim residues in vegetable samples using microwave-assisted extraction. Journal of Chromatography 1148: 152–157.

Torres CM, Pico Y and Manes J, 1996. Determination of pesticide residues in fruit and vegetables. Journal of Chromatography 754: 301–331.

Yawar Latif ST, Sherazi H and Bhanger MI, 2011. Assessment of pesticide residues in some fruits using gas chromatography coupled with micro electron capture detector. Pakistan Journal of Analytical Environment Chemistry 12: 76-87.

Zand E, Baghestani MA, Bitarafan M and Shimi P, 2007. A Guideline for Herbicides in Iran. Mashhad: Jahad Publication.

Archive of SID

www.SID.ir

Investigation on Residue of Pesticides in Some Horticultural Crops with Gas Chromatography Method (GC /MS) in Khorassan Razavi Province

M Hagian-Shahri *[1], A Sonei , E Zohour [2], R Khoshbazm [3] and F Tagbakhsh [4]

[1] Research Assistant Professor, Dept. of Plant Protection, Khorasan Razavi Agriculture & Natural Research Center, Iran.
[2] MSc of Entomology, Pars-Taravat Pesticides Laboratory.
[3] Research Lecturers, Dept. of Plant Protection, Khorasan Razavi Agriculture & Natural Research Center, Iran.
[4] MSc of Crop Science, Dept. of Crop Science, Organization of Jihade-Sazandegi Khorasan Razavi.
[5] BSc of Chemistry, Dept. of Pesticides, Iranian Research Institute Plant Protection.
*Corresponding author: mhag52570@yahoo.com

Received: 29 Apr 2014 Accepted: 19 Sep 2014

Abstract

Inappropriate application of pesticides and their subsequent residuals in agricultural products have increased concerns about their health hazards. In order to measure the residue of the most common pesticides applied on cucurbit, tomato, cherry, grape and apple, this study was conducted in Khorassan Razavi province. Samples were collected from the major cultivation regions of above mentioned crops. According to the type of the products, extraction was performed by QuEChERS method. The extracted substances were injected to gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) to detect various pesticides. The results were evaluated according to the national standard. Pesticides residue from cucurbit were: malathion, oxydemethon methyl, diazinon, dichlrovos, metalaxyl, fenpropathrin, and propargite with the average rate of 5.09, 3.33, 0.18, 0.43, 2.38, 0.41, and 6.32 mg kg^{-1}; tomato: fanpropatrin, azinphos methyl, diazinon, phosalone, with the average rate of 7.65, 0.16 and 0.235, 0.1 mg kg^{-1}; from cherry: diazinon, malation, fenitrothion, with the average rate of 11.2, 0.79 and 1.57, mg kg^{-1}; from Grape: ethion, malathion, and diazinon, with the average rate of 2.4, 12.46 and 0.48, mg kg^{-1}; and apple: ethion and fenitrothion with the average rate of 1.59 and 0.06 mg kg^{-1}, respectively.

Key words: Fruit, Gas chromatography, Horticultural crops, Pesticides, Residue.

Archive of SID

www.SID.ir