

بررسی میزان باقی‌مانده‌ی برخی آفت‌کش‌های مورد استفاده در خیار گلخانه‌ای استان همدان

جعفر نیکان^{۱*} و محسن مروتی^۲

۱- استادیار مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان همدان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی.

۲- دانشیار موسسه‌ی تحقیقات گیاهپزشکی کشور.

* مسئول مکاتبه: jnikan@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۹۸/۸/۱

تایخ دریافت: ۹۷/۵/۱۰

چکیده

همدان یکی از استان‌های پیشروی کشور در تولید محصولات گلخانه‌ای به‌ویژه خیار می‌باشد. به منظور کنترل آفات، سمپاشی‌های مکرر در گلخانه‌ها صورت می‌گیرد که یکی از پیامدهای آن نگرانی‌های ناشی از باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌ها در این محصولات است. در این مطالعه میزان باقی‌مانده‌ی نه آفت‌کش (کلروپیریفوس، ایمیداکلوپراید، دیکلروس، مالاتیون، دیازینون، پیریمیکارب، تتراذیفون، بروموپروپیلات و متلاکسیل) در ۳۹ نمونه‌ی خیار گلخانه‌ای جمع‌آوری شده از سطح استان همدان با روش کروماتوگرافی گازی طیف سنجی جرمی و روش کروماتوگرافی مایع تعیین گردید. نتایج نشان داد که همه‌ی نمونه‌ها حداقل به یکی از آفت‌کش‌های مورد بررسی آلودگی داشتند. در ۳۷/۵ درصد نمونه‌ها میزان باقی‌مانده بالاتر از مرز بیشینه مانده بود. باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌های بروموپروپیلات، تتراذیفون و پیریمیکارب در هیچ‌یک از نمونه‌ها بالاتر از حداکثر حد مجاز نبود. میانگین باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌های دیازینون، کلروپیریفوس، دیکلروس و مالاتیون در خیار گلخانه‌ای استان همدان بالاتر از بیشینه مانده و به ترتیب ۹/۵۴، ۴/۸۴، ۳/۷۴ و ۱/۹۳ برابر حد مجاز آنها بود. این نخستین گزارش از وضعیت باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌ها در محصولات کشاورزی استان همدان می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: مرز بیشینه‌ی مانده، کروماتوگرافی گازی طیف سنجی، کروماتوگرافی مایع، باقیمانده‌ی آفت‌کش‌ها، خیار.

مقدمه

افزایش می‌یابد. این جمعیت بالای آفت معمولاً با انجام سمپاشی‌های مکرر آفت‌کش‌ها کنترل می‌شود. تکرار مبارزه‌ی شیمیائی از یک سو با پیدایش نژادهای مقاوم آفات یا عوامل بیماری‌زا و از بین بردن دشمنان طبیعی آن‌ها مسئله را بغرنج‌تر می‌سازد و از طرف دیگر به خاطر باقیمانده‌ی آفت‌کش‌ها در محصول می‌تواند مسائل بهداشتی را برای مصرف‌کنندگان این محصولات به همراه داشته باشد. این مشکل بخصوص در مورد محصولاتی که مصرف تازه خوری دارند (خیار، گوجه فرنگی و دیگر سبزیجات) اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. آفت‌کش‌های شیمیائی می‌توانند باعث بروز بیماری‌های عصبی نظیر پارکینسون (Firestone et al., 2005; Ascherio et al., 2006)، انواع سرطان در کودکان (Daniels et al., 1997)، سقط جنین و ناقص‌الخلقه بودن (Eskenazi et

مزایای تولید محصولات گلخانه‌ای نسبت به تولید فضای باز (تولید خارج از فصل، عملکرد بالاتر و به‌ویژه مصرف آب کمتر) باعث محبوبیت و ترویج روزافزون این نوع سیستم کشت خصوصاً در نواحی خشک و کم‌آبی مانند ایران گردیده و روز به روز نیز در حال گسترش می‌باشد. مطابق آخرین آمار، در سال ۱۳۹۶ مساحت گلخانه‌های پرورش دهنده‌ی سبزیجات و صیفی‌جات در استان همدان ۹۵۰۰۰۰ هزار متر مربع بوده است (سازمان جهاد کشاورزی همدان، ۱۳۹۷). محصول تولیدی این گلخانه‌ها به ترتیب اهمیت سطح زیر کشت شامل خیار، گوجه فرنگی و فلفل دلمه‌ای می‌باشد. به دلیل وجود شرایط مطلوب برای افزایش جمعیت آفات در تمام طول سال در گلخانه‌ها، وقتی آفتی وارد گلخانه می‌گردد عموماً جمعیت آن بسیار سریع

نانو گرم در گرم (ppb) متغیر بود (Viana et al., 1996). در ایران عزتیان و همکاران (۱۳۷۷) طی یک بررسی دو ساله میزان باقی مانده‌ی آفت‌کش‌های ارگانوکلره و ارگانوفسفره متداول در مزارع خیار را در محصول خیار عرضه شده در میدان میوه و تره‌بار تهران بررسی کردند. مقادیر باقی مانده‌ی آفت‌کش‌های گزارش شده توسط نامبردگان بیشتر از حدود مجاز بود.

در تحقیق دیگری باقی مانده‌ی آفت‌کش‌های اندوسولفان و دیازینون در مزارع خیار و گوجه فرنگی در استان کهگیلویه و بویر احمد طی سالهای ۸۲-۱۳۸۱ مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید که بیشترین میزان باقی مانده مربوط به آفت‌کش دیازینون در محصول خیار بود که حدود ۳/۵ برابر بیشتر از حد استاندارد جهانی بوده است. همچنین مقدار باقی مانده‌ی آفت‌کش‌های دیازینون و اندوسولفان در گوجه فرنگی و خیار در برخی مناطق استان بالاتر از حد مجاز برآورد گردید (صلاحی اردکانی و همکاران ۱۳۸۳).

هادیان و عزیززی (۱۳۸۵) در تحقیقی توصیفی بر روی ۳۰ نمونه خیار، گوجه فرنگی، کلم و کاهو وجود ۱۱۷ نوع آفت‌کش از انواع ارگانوفسفات، ارگانوکلرین، دی‌کاربوکسیمید، تریازین، پیرتروئید و استروبیلورین را با استفاده از روش کروماتوگرافی-اسپکتروسکوپی جرمی مجهز به آشکارساز تله یونی (GC/ITMS) بررسی کردند. از ۳۰ نمونه‌ی بررسی شده، ۵۳/۳۳ درصد آنها دارای انواع باقی مانده‌ی آفت‌کش از نوع حشره‌کش بودند. میزان باقی مانده‌ی این آفت‌کش‌ها بسیار کمتر از حد مجاز توصیه شده توسط FAO/Codex و اتحادیه اروپا بود.

مروتی و همکاران (۱۳۹۲) در مطالعه‌ی ای بر روی ۱۶ نمونه خیار از چهار گلخانه در منطقه‌ی ورامین آلودگی نمونه‌ها به باقی مانده‌ی حشره‌کش ایمیداکلوپراید را در ۱۴ نمونه (۸۷/۵٪) مشاهده نمودند. میانگین میزان باقی مانده در سه گلخانه بیشتر از میزان MRL بود، که پس از مقایسه‌ی میانگین گلخانه‌ها با میزان MRL، سطح

(al., 1999) گردند. بنابر این تعیین باقی مانده‌ی آفت‌کش‌ها در این محصولات و کنترل آنها در زیر حد مجاز تعیین شده، از نظر بهداشت عمومی جامعه اهمیت به‌سزائی دارد. مصرف انواع آفت‌کش‌های کشاورزی در ایران در مقایسه با کشورهای دارای میزان تولید ناخالص ملی مشابه بیشتر است. طبق آمارهای رسمی طی سال‌های ۱۳۶۵ تا ۱۳۷۰ سالانه بین ۳۵ تا ۶۰ هزار تن از انواع مختلف آفت‌کش‌ها در بخش کشاورزی کشور مصرف گردیده است (سازمان حفظ نباتات، ۱۳۷۴). میزان مصرف آفت‌کش‌ها در سال ۱۳۸۶ به ۲۶ هزار تن رسیده است (حیدری، ۱۳۸۹).

در ایران ۳۰۸ نوع آفت‌کش مختلف شامل انواع حشره-کش، کنه‌کش، قارچ‌کش، علف‌کش، جونده‌کش و به عنوان آفت‌کش‌های مجاز معرفی شده‌اند (سازمان حفظ نباتات، ۱۳۹۵). همچنین بیش از ۶۴ نوع مختلف از آفت‌کش‌ها در محصولات گلخانه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند (بنی عامری و آقا رفیعی ۱۳۸۴). طبق اطلاعات کسب شده از مدیریت حفظ نباتات استان همدان آفات مهم گلخانه‌های استان شامل مگس مینوز برگ (*Liriomyza sativae*)، مگس سفید (*Trialeurodes vaporariorum*)، شته پنبه (*Aphis gossypii*)، تریپس (*Thrips tabaci*)، کنه دونقطه‌ای (*Tetranychus urticae*) و بیماری سفیدک داخلی کدوییان (*Pseudoperonospora cubensis*) می‌باشند و آفت‌کش‌هایی که معمولاً جهت مبارزه با آنها استفاده می‌شوند عبارتند از: ایمیداکلوپراید، دیکلروس، پیریمیکارب، مالاتیون، تترادیفون، بروموپروپیلات و متالاکسیل.

در خصوص اندازه گیری باقی مانده‌ی آفت‌کش‌ها در محصولات کشاورزی، تحقیقات زیادی در دنیا صورت گرفته است. ویانا و همکاران در دانشگاه والنسیا طی تحقیقاتی میزان باقی مانده‌ی آفت‌کش‌ها را در ۴۸ نمونه از سبزیجاتی مانند گوجه فرنگی، کاهو و لوبیا سبز اندازه‌گیری نمودند. بیشترین میزان باقی مانده‌ی آفت‌کش در ده تا از نمونه‌ها دیده شد که مقدار آنها بین ۷ تا ۴۰

در نهایت با مخلوط کردن آنها دو کیلوگرم به طور تصادفی انتخاب گردید. نمونه‌ها پس از درج مشخصات و کدگذاری در فریزر ۲۰- درجه‌ی سلسیوس نگهداری و سپس در اسرع وقت بر روی یخ داخل یخدان به آزمایشگاه بخش تحقیقات آفت‌کش‌های موسسه گیاهپزشکی ارسال گردیدند.

آفت‌کش‌های مورد بررسی

با توجه به اطلاعات کسب شده از مدیریت حفظ نباتات استان همدان و پرسش‌نامه‌های تکمیل شده و نیز امکانات موجود در آزمایشگاه بخش آفت‌کش‌های موسسه تحقیقات گیاهپزشکی، میزان باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌های ذیل در نمونه‌های ارسالی مورد بررسی قرار گرفت:
دیکلوروس^۱، متالاکسیل^۲؛ مالاتیون^۳، برموپروپیلات^۴،

تترادیفون^۵، دیازینون^۶، پیریمیکارب^۷، کلرپیریفوس^۸ و ایمیداکلوپراید^۹.

روش تعیین باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌ها

آماده سازی و استخراج چندمانده‌ای باقی‌مانده آفت-کش‌ها در نمونه‌ها بر اساس استاندارد شماره ۱۷۱۱۱ تحت عنوان "مواد غذایی با منشا گیاهی" و اندازه‌گیری میزان باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌ها به روش کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا پس از استخراج و پاکسازی با فاز جامد پخشی-روش کچرز (Annastasiades et al., 2003) صورت گرفت.

آماده‌سازی نمونه‌ها به روش کچرز^{۱۰} شامل دو مرحله‌ی استخراج و پاک‌سازی به شرح زیر انجام گرفت: ۱۵ گرم نمونه‌ی کاملاً هم‌وزن شده را در لوله ۵۰ میلی لیتری ریخته و سپس ۱۵ میلی‌لیتر محلول استونیتریل

باقی‌مانده‌ی ایمیداکلوپراید در خیار گلخانه‌ای و رامین بیشتر از حد مجاز بدست آمد.

در مطالعه‌ای دیگر باقیمانده‌ی چهار حشره‌کش (دیکلوروس، دلتامترین، ایمیداکلوپراید و پی متروزین) در نمونه‌های خیار گلخانه‌ای چهار شهرستان استان اصفهان بررسی گردید. نتایج حاکی از آن بود که در مجموع حدود ۳۵ تا ۴۵ درصد نمونه‌های هر شهرستان حاوی باقی‌مانده‌ی بیش از حد مجاز آفت‌کش‌های تحت بررسی بود (مروتی و نعمت الهی (۱۳۹۳)). هدف از تحقیق حاضر بررسی وضعیت باقیمانده‌ی سموم در محصول خیار گلخانه‌ای استان همدان بود.

مواد و روش‌ها

جمع آوری اطلاعات گلخانه

با توجه به آمار مساحت گلخانه‌ها در هر یک از شهرستان‌های استان، تعدادی گلخانه در شهرهای همدان، کبودرآهنگ، ملایر، نهاوند و اسدآباد به پیشنهاد مدیریت-های کشاورزی هر شهرستان انتخاب گردید. سپس با مراجعه به این گلخانه‌ها اطلاعات مرتبط با پروژه در مورد هر گلخانه از طریق تکمیل پرسش‌نامه جمع آوری گردید.

جمع آوری نمونه‌های محصول

نمونه‌گیری از محصول در گلخانه‌هایی که محصول آنها قبلاً جمع‌آوری شده و آماده‌ی ارسال به بازار بود مطابق روش پیش‌بینی شده (Anonymous, 2000) به شرح زیر صورت گرفت: از هر بهر ۵۰-۵۰ کیلوگرمی بین ۱۰-۵ واحد (وزن هر واحد یک کیلوگرم) نمونه گرفته شد و در نهایت با مخلوط کردن آنها یک نمونه دو کیلوگرمی به-طور تصادفی انتخاب گردید. در گلخانه‌هایی که محصول آماده برای ارسال به بازار وجود نداشت نمونه‌گیری‌ها به این ترتیب صورت گرفت که به‌طور زیگزاگ در سطح گلخانه حرکت و هر ۱۰ الی ۱۵ متر یک عدد میوه خیار با اندازه قابل عرضه به بازار از روی بوته‌ها جمع آوری و

¹Dichlorvos

²Metalaxyl

³Malathion

⁴Bromopropylate

⁵Tetradifon

⁶Diazinon

⁷Primicarb

⁸Chlorpyrifos

⁹Imidacloprid

¹⁰ QuEChERS (Qucik, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe)

اسیدی شده با ۱٪ (v/v) استیک اسید به لوله آزمایش افزوده و منیزیم سولفات بدون آب و سدیم استات به لوله آزمایش اضافه و بلافاصله محتویات لوله به شدت هم زده شد تا از کلوخه شدن منیزیم سولفات جلوگیری شود. لوله به مدت یک دقیقه تکان داده شد و سپس به مدت پنج دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. آنگاه یک میلی لیتر از محلول رویی را به لوله سانتریفیوژ محتوی ۵۰ میلی گرم آمین نوع اول و دوم و ۱۵۰ میلی گرم منیزیم سولفات بدون آب اضافه گردید. لوله به مدت ۳۰ ثانیه تکان داده شد و به مدت ۱ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ rpm در دستگاه گریز از مرکز قرار گرفت. دو میلی لیتر از محلول استخراج شده به شیشه های کوچک مخصوص تزریق، انتقال داده شد و نمونه ها در دستگاه تبخیر خشک گردیدند. سپس یک میلی لیتر حلال استونیتریل به شیشه ی کوچک نمونه اضافه و یک میکرو لیتر از آن به دستگاه کروماتوگراف گازی - طیف سنج جرمی تزریق شد.

به منظور آنالیز نمونه ها در این تحقیق از دستگاه کروماتوگراف گازی مدل Agilent 5975C متصل به آشکارساز طیف سنج جرمی مدل A7890 با آنالیزور چهارقطبی مجهز به نمونه بردار اتوماتیک مدل Agilent 7683 استفاده شد. یونیزاسیون الکترونی در طیف سنج جرمی مورد استفاده قرار گرفت که جهت افزایش حساسیت، آنالیز با روش نمایش یون انتخابی انجام پذیرفت و در مرحله ی شناسایی استانداردهای آفت کش ها و برنامه ریزی دستگاه، از روش اسکن کامل استفاده شد. رسم منحنی های کالیبراسیون و محاسبات کمی با استفاده از نرم افزار Chemstation انجام شد. ستون کروماتوگرافی مورد استفاده در این تحقیق، ستون موئینه به طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۲۵ میلی متر و فاز ساکن HP-5 به ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر تولیدی شرکت J&W آمریکا بود. جداسازی آفت کش ها با استفاده از این ستون با مشخصات زیر انجام پذیرفت: جریان گاز هلیوم با سرعت یک میلی لیتر در دقیقه، دمای تزریق

۲۵۰°C ، حجم تزریق یک میکرو لیتر به صورت splitless، دمای خط انتقال جرمی ۲۹۰°C، آنالیزور چهارقطبی در حالت نمایش یون انتخابی، نوع یونیزاسیون برخورد الکترونی و ولتاژ مولتی پلایر در ۲۰۰V. (Dashtbozorgi et al., 2012; Lehotay, 2007).

آنالیز ایمیداکلوپرید با دستگاه گاز کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، مدل Shimadzu, Japan Model: CTO-10ACvpHPLC، صورت گرفت. شرایط آزمایش به شرح زیر بود: دمای ستون: ۴۰°C، فاز ثابت: ستون C18، فاز حامل: ۷۰٪ استونیتریل و ۳۰٪ آب، سرعت جریان: ۱/۶۹ ml/min، طول موج: ۲۷۰ نانومتر.

نتیجه و بحث

نتایج بررسی های مربوط به تکمیل پرسش نامه ها

با توجه به مشخصات آخرین سمپاشی (شامل آفت یا بیماری مورد مبارزه، نوع آفت کش، دوز مصرفی و تاریخ سمپاشی) در گلخانه های مورد مطالعه در زمان نمونه برداری ها که از داده های پرسش نامه ها استخراج گردیده بود، مشخص گردید که در بین آفت کش های مورد استفاده در آخرین سمپاشی های قبل از نمونه گیری از محصول خیار گلخانه ای، حشره کش های استامی پراید و دیکرووس به ترتیب با نه و هشت بار استفاده، بیشترین کاربرد را داشته اند و مابقی آفت کش ها یک یا دو بار مورد استفاده قرار گرفته اند.

نتایج تجزیه و تعیین باقی مانده ی آفت کش ها در نمونه ها

جهت اعتبار سنجی روش استخراج و آنالیز آفت کش ها، تعیین بازیافت (ریکاوری)^۱، دقت^۲، حد تشخیص^۳ و حد کمی نمودن^۴، روش پیشنهاد شده برای آنالیز

¹ Recovery

² Precision

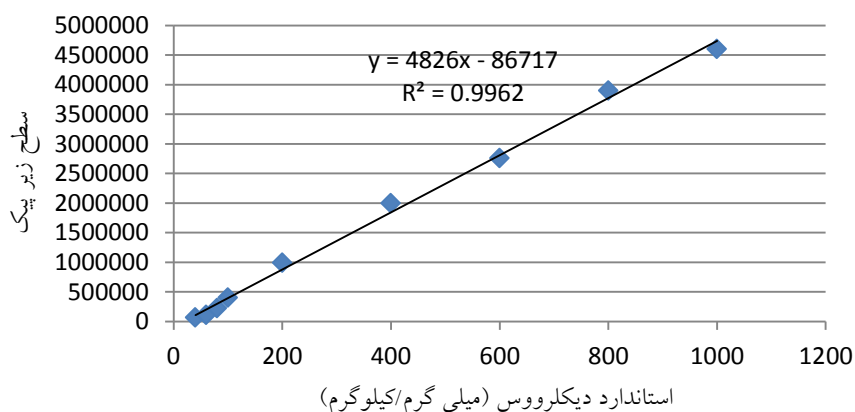
³ limit of detection

⁴ Limit of quantification

۱۲۰ درصد و انحراف نسبی از ۵/۴ تا ۱۹/۹ درصد متغییر می باشد. عمدتاً دامنه‌ی دینامیکی منحنی‌های استاندارد مورد نظر از ۴۰ میکروگرم بر کیلوگرم الی ۱۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم تعیین شده است (اشکال ۱، ۲ و ۳).

باقیمانده‌ی آنها انجام پذیرفت. آزمون در آزمایشگاه براساس ماتریکس نمونه و براساس استاندارد های بین المللی معتبر شده است. معتبر سازی با روش آلوده سازی دستی نمونه در چهار روز متفاوت و در پنج سطح مختلف از غلظت های ۴۰ الی ۱۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم انجام شده است. ریکاوری آفت کشهای مدنظر از ۹۵/۳ تا

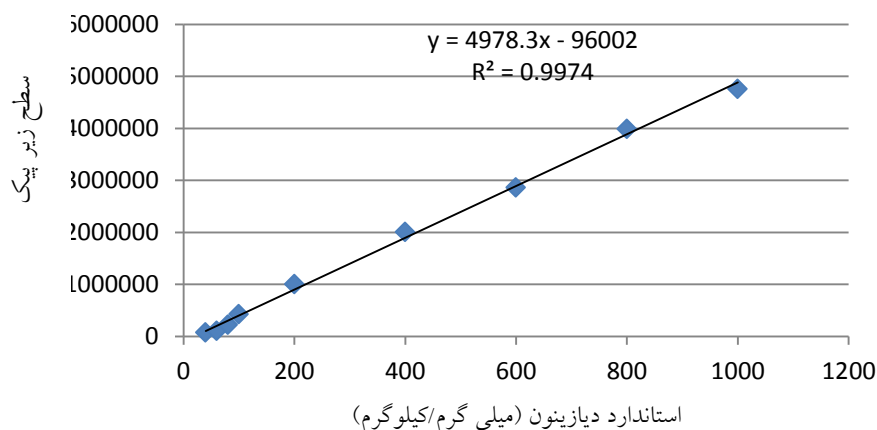
Dichlorvos



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون حشره کش دیکلرووس.

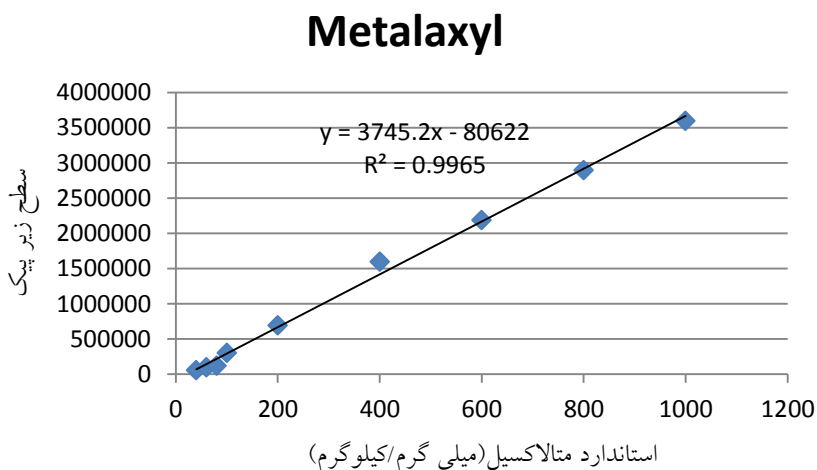
Fig.1. Calibration curve for Dichlorvos insecticide.

Diazinon



شکل ۲- منحنی کالیبراسیون حشره کش دیازینون.

Fig.2. Calibration curve for Diazinon insecticide.



شکل ۳- منحنی کالیبراسیون قارچ کش متالاکسیل.

Fig.3. Calibration curve for Metalaxyl fungicide.

اندازه گیری گردید. حد تشخیص با تقسیم میزان حد کمی نمودن بر سه بدست آمده و ۱۴ و ۴۰ میکرو گرم بر کیلوگرم می باشند. زمان بازداری و یون های بررسی شده در آفت کش های مد نظر به شرح جدول ۱ می باشد.

در روش استفاده شده، حد تشخیص یعنی پایین ترین مقدار غلظت قابل شناسایی از تجزیه شونده توسط دستگاه GC-MS و حد کمی نمودن نیز کمترین مقدار غلظتی از ماده مورد سنجش می باشد که با دقت و صحت قابل قبول

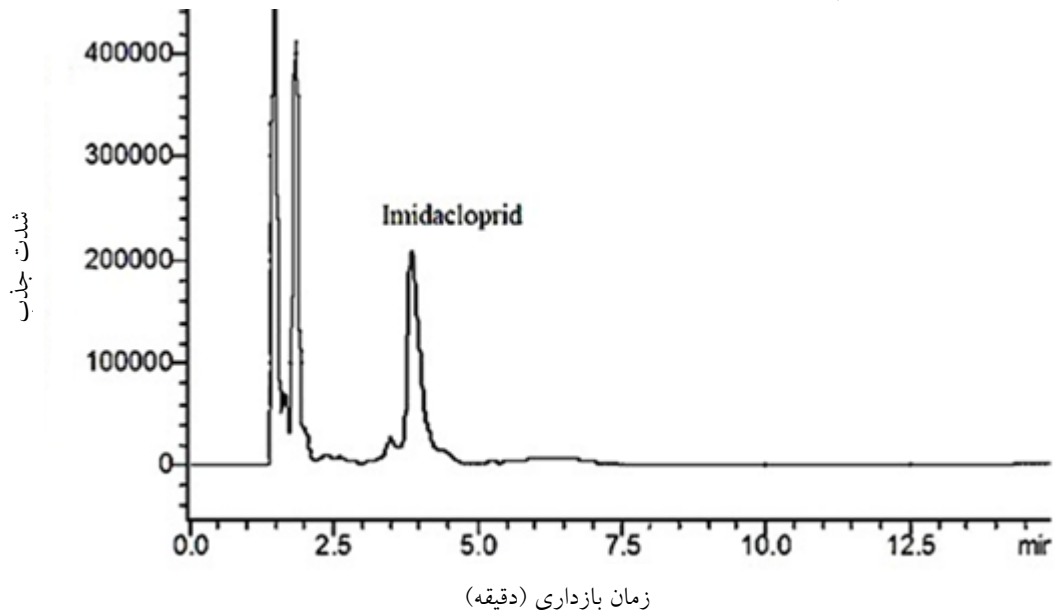
جدول ۱- زمان بازداری یون های انتخابی هریک از آفت کش های اندازه گیری شده با دستگاه GC/MS.

Table1. Retention time of the selected ions of each pesticide detected using GC/MS.

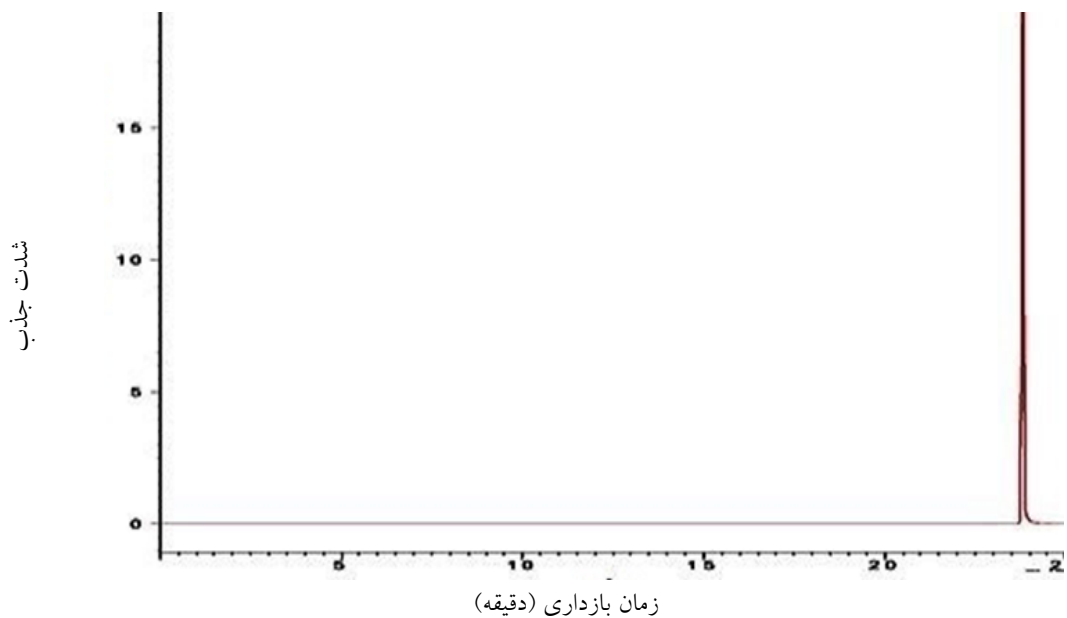
Pesticide (آفت کش)	Retention time (min) (زمان نگهداری (دقیقه))	m/z
Dichlorvos (دیکلروس)	13.3	185 , 109
Metalaxyl (متالاکسیل)	27.9	132 , 206
Malathion (مالاتیون)	29.7	173 , 125
Bromopropylate (بروموپروپیلات)	47.5	105 , 262
Tetradifon (تترادیفون)	49.5	159, 227
Diazinon (دیازینون)	24.2	179, 137, 304
Primicarb (پیریمیکارب)	25.8	166 , 238
Chlorpyrifos (کلرپیریفوس)	30.2	314, 197 , 199
Imidacloprid (ایمیداکلوپراید)	3.81	HPLC

*یون های کمی به صورت پررنگ نشان داده شده اند (*The quantitative ions are bold)

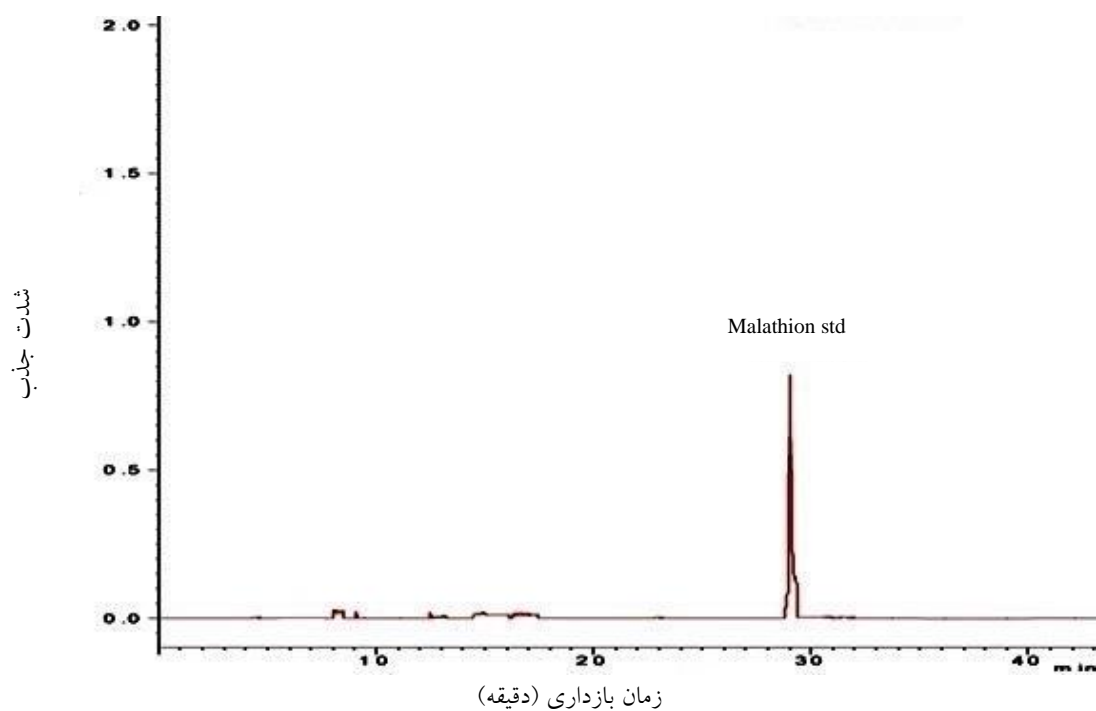
کروماتوگرام برخی از استانداردها در اشکال چهار، پنج، شش و هفت و کروماتوگرام های دو تا از نمونه های تجزیه شده در اشکال هشت و نه مشاهده می گردند.



شکل ۴- کروماتوگرام استاندارد ایمیداکلوپرید تجزیه شده با دستگاه HPLC.
Fig.4. Chromatogram of standard Imidacloprid analyzed by HPLC

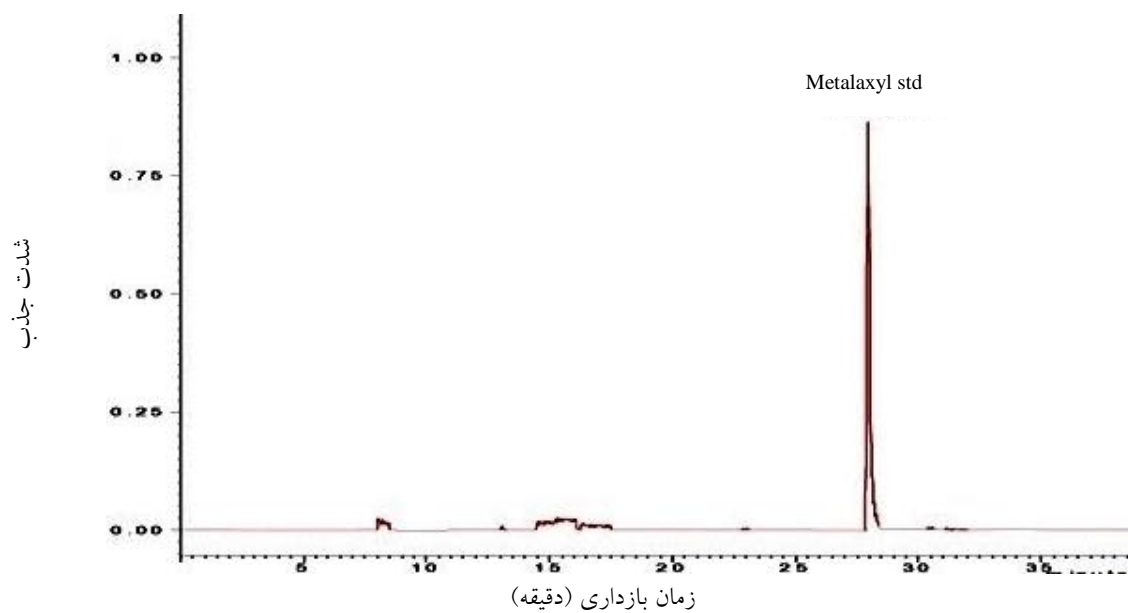


شکل ۵- کروماتوگرام استاندارد دیازینون تجزیه شده با دستگاه GC/MS.
Fig.5. Chromatogram of standard Diazinon analyzed by GC/MS.



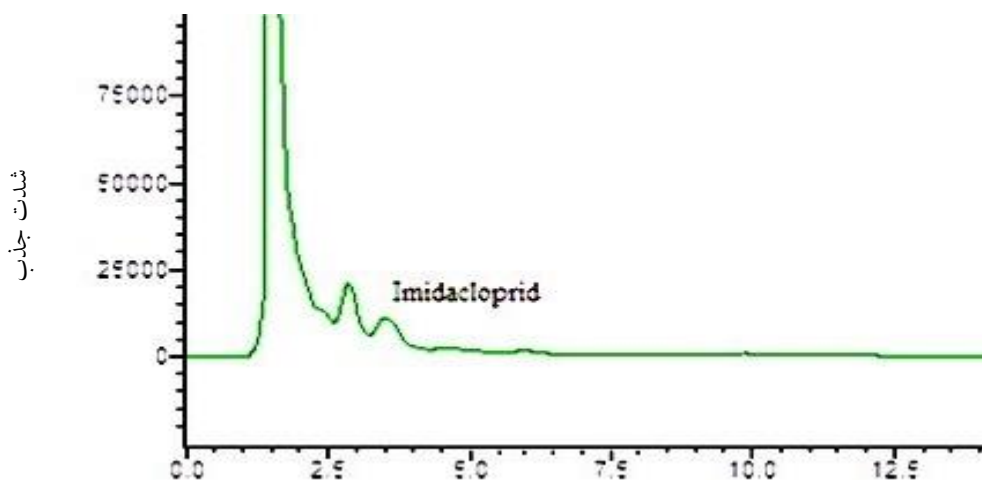
شکل ۶- کروماتوگرام استاندارد مالاتیون تجزیه شده با دستگاه GC/MS.

Fig.6. Chromatogram of standard Malathion analyzed by GC/MS.



شکل ۷- کروماتوگرام استاندارد متالاکسیل تجزیه شده با دستگاه GC/MS.

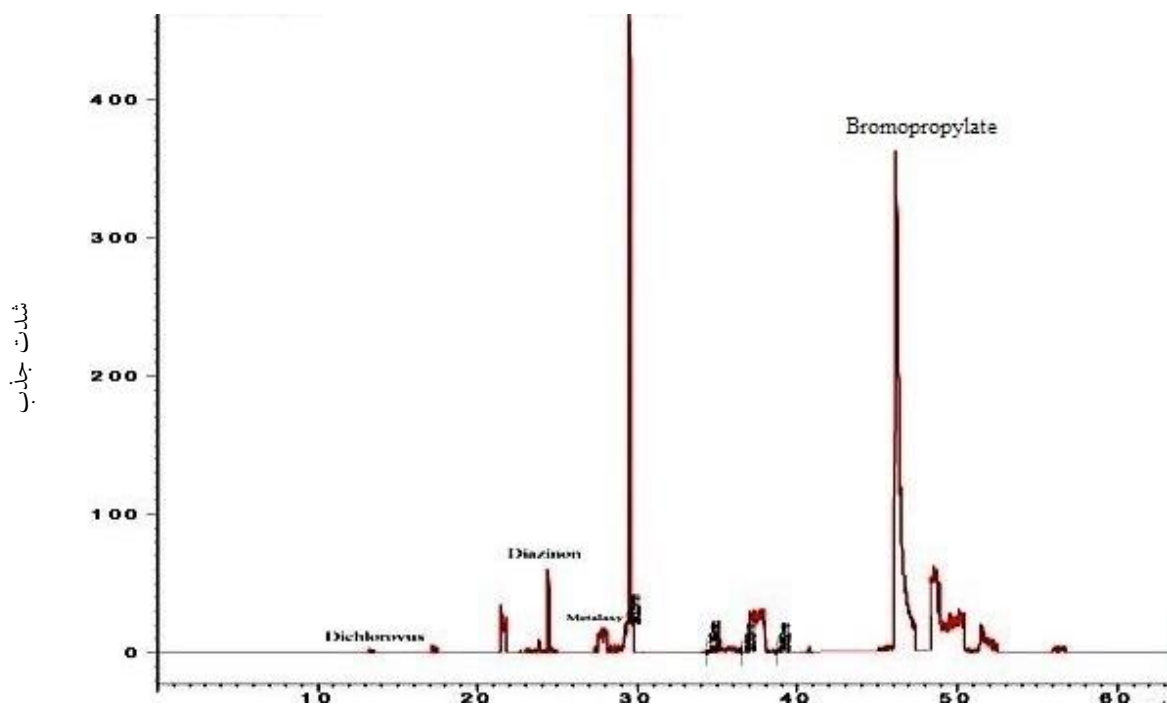
Fig.7. Chromatogram of standard Metalaxyl analyzed by GC/MS.



زمان بازداری (دقیقه)

شکل ۸- کروماتوگرام ایمیداکلوپرید در یکی از نمونه‌های تجزیه شده با دستگاه HPLC.

Fig.8. Chromatogram of Imidacloprid in one of the samples analyzed by HPLC.



زمان بازداری (دقیقه)

شکل ۹- کروماتوگرام سموم مختلف در یکی از نمونه‌های تجزیه شده با دستگاه GC/MS.

Fig.8. Chromatogram of different pesticides analyzed in one of the samples by GC/MS.

آفت‌کش‌های مورد بررسی یافت نگردید به‌عبارت دیگر باقی‌مانده‌ی حداقل یکی از آفت‌کش‌های مورد بررسی در همه‌ی نمونه‌ها یافت شد. میانگین درصد آلودگی نمونه‌ها به آفت‌کش‌های مختلف (میانگین معدل درصد آلودگی نمونه‌ها به هر آفت‌کش) ۴۸/۳ درصد بود که در ۳۷/۵ درصد این نمونه‌ها میزان باقی‌مانده بالاتر از مرز بیشینه مانده بود.

نتایج تجزیه‌ی باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌ها در نمونه‌های مورد بررسی شامل: تعداد نمونه‌ی فاقد باقی‌مانده‌ی آفت‌کش، تعداد نمونه‌ی دارای باقی‌مانده‌ی آفت‌کش، میانگین و دامنه‌ی باقی‌مانده‌ی آفت‌کش در نمونه‌ها و نسبت میانگین باقی‌مانده به مرز بیشینه‌ی مانده‌ی هر آفت‌کش، در جدول ۲ مشاهده می‌گردد.

از مجموع ۳۹ نمونه خیار گلخانه‌ای مورد بررسی در استان همدان، هیچ نمونه‌ی عاری از باقی‌مانده‌ی همه‌ی

جدول ۲- نتایج تجزیه‌ی باقیمانده‌ی آفت‌کش‌های مورد بررسی در ۳۹ نمونه خیارگلخانه‌ای جمع‌آوری شده از استان همدان.

Table 2. The results of the pesticide residues analyzed in 39 green house grown cucumber samples collected in Hamedan province.

Mean pesticide residue/MRL (میانگین باقی‌مانده)	Mean residue (mg/kg) (میانگین باقی‌مانده (کیلوگرم/ میلی‌گرم))	Pesticide residue range (mg/kg) (دامنه‌ی میزان باقی‌مانده (کیلوگرم/ میلی‌گرم))	Percentage of the samples bearing pesticide residue higher than MRL (درصد نمونه‌های دارای باقی‌مانده‌ی بیش از حد مجاز (درصد))	Percentage of the samples bearing pesticide residue (نمونه‌های دارای باقی‌مانده (درصد))	MRL (مرز بیشینه‌ی مانده)	Pesticide (آفت‌کش)
3.74	0.187	0.14-0.3	76.9	76.9	0.05	Dichlorvos (دیکلروس)
1.128	0.564	0.44-0.75	33.3	51.2	0.5	Metalaxyl (متالاکسیل)
1.93	0.387	0.2-0.56	71.7	74.3	0.2	Malathion (مالاتیون)
0.362	0.181	0.1-0.39	0	20.5	0.5	Bromopropylate (برموپروپیلات)
0.242	0.484	0.3-0.75	0	28.2	2	Tetradifon (تترادیفون)
9.54	0.477	0.34-0.7	74.3	74.3	0.05	Diazinon (دیازینون)
0.666	0.333	0.33-0.34	0	7.6	0.5	Primicarb (پیریمی‌کارب)
4.84	0.242	0.12-0.5	48.7	48.7	0.05	Chlorpyrifos (کلرپیری‌فوس)
1.77	1.77	1.32-5.02	33.3	53.8	1	Imidacloprid (ایمیداکل‌پراید)
-	-	-	37.5	48.3	-	Mean (میانگین)
-	-	-				

*Maximum Residue Limit (MRL): مرز بیشینه مانده

جمع آوری شده از استان همدان به تفکیک شهرستان در جدول ۳ دیده می شود. داده های جدول سه نشان می دهند که شهرستان های اسدآباد و رزن به ترتیب با ۴۲/۵٪ و ۱۸/۵٪ بیشترین و کمترین تعداد نمونه دارای باقی مانده ای بالاتر از حد مجاز را داشته اند. نتایج آنالیز باقی مانده ای آفت کش های مورد بررسی در نمونه های خیار گلخانه ای استان همدان به تفکیک فصل جمع آوری در جدول چهار مشاهده می گردد. همان طور که در جدول چهار مشاهده می گردد. فصول تابستان و پائیز به ترتیب با ۴۵/۲٪ و ۲۶/۲٪ بیشترین و کمترین میزان نمونه های دارای باقی مانده ای آفت کش بالاتر از حد مجاز را دارا بودند. با توجه به تعداد ۳۹ نمونه خیار که باقی مانده ای نه آفت کش در آنها مورد بررسی قرار گرفت میانگین درصد آلودگی نمونه ها به آفت کش های مختلف (میانگین میانگین های درصد آلودگی نمونه ها به هر آفت کش) ۴۸/۳٪ بود و این میزان در خصوص نمونه های دارای باقی مانده ای بالاتر از حد مجاز ۳۷/۵٪ می باشد.

کمترین موارد آلودگی نمونه ها به باقی مانده ای آفت کش ها (۷/۶ درصد) با میانگین باقی مانده ای ۰/۳۳mg/kg مربوط به آفت کش پیریمیکارب و بیشترین موارد آلودگی (۷۶/۹ درصد) با میانگین باقی مانده ای ۰/۲۸۷mg/kg در مورد آفت کش دیکلروس مشاهده گردید.

باقی مانده ای آفت کش های بروموپروپیلات، تترا دیفون و پیریمیکارب در هیچ یک از نمونه ها بالاتر از حد مجاز نبود. آفت کش های دیکلروس، دیازینون و مالاتیون به ترتیب با ۳۰ مورد (۷۶/۹٪)، ۲۹ مورد (۷۴/۳٪) و ۲۸ مورد (۷۱/۷٪) بیشترین موارد باقی مانده ای آفت کش بالاتر از حد مجاز را داشتند. با توجه به نسبت میانگین باقی مانده به حداکثر حد مجاز آفت کش های مورد بررسی، مشخص گردید که باقی مانده ای آفت کش های دیازینون، کلرپیریفوس، دیکلروس و مالاتیون در خیار گلخانه ای استان همدان بالاتر از حد مجاز بودند که به ترتیب ۹/۵۴، ۴/۸۴، ۳/۷۴ و ۱/۹۳ برابر حد مجاز آنها می باشد. نتایج آنالیز باقی مانده ای آفت کش های مورد بررسی در نمونه های خیار گلخانه ای

جدول ۳- نتایج آنالیز باقی مانده ای آفت کش های مورد بررسی در نمونه های خیار گلخانه ای جمع آوری شده از استان همدان به تفکیک شهرستان.

Table 3. The results of the pesticide residues analyzed in green house grown cucumber samples collected from different cities of Hamedan province.

Percentage mean of the samples bearing pesticide residue higher than MRL (میانگین درصد نمونه های دارای باقی مانده بالاتر از حد مجاز)**	Percentage mean of the samples bearing pesticide residue (میانگین درصد نمونه های دارای باقی مانده)*	Sample number (تعداد نمونه)	City (شهرستان)
42.5	70.3	6	Asadabad (اسدآباد)
40.9	48.45	19	Hamedan (همدان)
2.35	40.7	6	Kabudrahang (کبودرآهنگ)
33.3	37.7	5	Malayer (ملایر)
18.5	29.6	3	Razan (رزن)

* میانگین میانگین های درصد آلودگی نمونه ها به همه آفت کش های مورد بررسی.

** Grand mean of the infection percentage of the samples to all investigated pesticides.

** میانگین میانگین های درصد نمونه های دارای باقی مانده آفت کش بالاتر از حد مجاز همه آفت کش های مورد بررسی.

** Grand mean of the infection percentage of the samples to all investigated pesticides with residue higher than MRL.

جدول ۴- نتایج آنالیز باقی مانده‌ی آفت‌کش‌های مورد بررسی در ۳۹ نمونه خیار گلخانه‌ای جمع‌آوری شده از استان همدان به تفکیک فصل.

Table 4. The results of the pesticide residues analyzed in 39 green house grown cucumber samples collected in different seasons in Hamedan province.

Percentage mean of the samples bearing pesticide residue higher than MRL (میانگین درصد نمونه‌های دارای باقی‌مانده بالاتر از حد مجاز)**	Percentage mean of the samples bearing pesticide residue (میانگین درصد نمونه‌های دارای باقی‌مانده)*	Sample number (تعداد نمونه)	Season (فصل)
36.8	45.1	16	Spring (بهار)
45.2	59.4	14	Summer (تابستان)
26.2	35	5	Autumn (پائیز)
44.4	47.1	4	Winter (زمستان)

* میانگین میانگین‌های درصد آلودگی نمونه‌ها به همه آفت‌کش‌های مورد بررسی.

*Grand mean of the infection percentage of the samples to all investigated pesticides.

** میانگین میانگین‌های درصد نمونه‌های دارای باقی‌مانده آفت‌کش بالاتر از حد مجاز همه آفت‌کش‌های مورد بررسی.

**Grand mean of the infection percentage of the samples to all investigated pesticides with residue higher than MRL.

دست نبود. از ۱۱ موردی که سمپاشی با این آفت‌کش انجام شده بود، با توجه به دوره‌ی کارنس توصیه شده توسط کارخانه‌ی سازنده (۷ تا ۱۴ روز) و فاصله‌ی زمانی انجام سمپاشی تا زمان نمونه‌برداری، در نه مورد دوره‌ی کارنس رعایت نشده است. بنا براین ظاهراً بیشترین علت بالا بودن باقی‌مانده‌ی آفت‌کش دیکرووس در نمونه‌ها عدم رعایت دوره‌ی کارنس این آفت‌کش بوده است. بنا به اظهارات گلخانه داران، در خصوص آفت‌کش‌های مالاتیون و دیازینون در هیچ‌یک از مواردی که باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌های مذکور بالاتر از مرز بیشینه‌ی مانده بوده است سمپاشی با این آفت‌کش‌ها صورت نگرفته و لذا علت بالا بودن میزان باقی‌مانده‌ی این آفت‌کش‌ها در نمونه‌های مورد بررسی نامشخص می‌باشد. این وضعیت کمابیش در مورد آفت‌کش‌های کلروپیریفوس، متلاکسیل و ایمیداکلوپراید نیز دیده می‌شود. علل احتمالی بالا بودن باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌های دیازینون، مالاتیون، کلرپیریفوس و متلاکسیل می‌تواند عدم ارائه اطلاعات درست توسط گلخانه‌داران، فروش این آفت‌کش‌ها به نام آفت‌کش‌های دیگر در بازار غیر رسمی (احتمال ضعیف) و یا آلودگی بوته‌های خیار به

همان‌گونه که در جدول دو مشاهده می‌گردد، آفت‌کش‌های دیکرووس، دیازینون و مالاتیون به ترتیب با ۷۶/۹٪ (۳۰ مورد)، ۷۴/۳٪ (۲۹ مورد) و ۷۱/۷٪ (۲۸ مورد) دارای بیشترین موارد دارای باقی‌مانده‌ی آفت‌کش بالاتر از مرز بیشینه مانده بودند که با نتایج صلاحی اردکانی و همکاران (۱۳۸۳)، مروتی و نعمت الهی (۱۳۹۳)، Ansari et al. (2017) و

Amrollahi et al. (2019) مطابقت دارد. میزان باقیمانده‌ی ایمیداکلوپراید در ۳۲/۳ درصد نمونه‌های مورد بررسی بالاتر از مرز بیشینه‌ی مانده بود که در تطابق با نتایج مروتی و همکاران ۱۳۹۲ می‌باشد.

باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌های برومپروپیلات، تترادیفون و پیریمیکارب نیز که در هیچ‌یک از نمونه‌ها بالاتر از حد مجاز نبود با نتایج Ansari et al. (2017) مطابقت می‌نماید.

طبق اطلاعات کسب شده از پرسش‌نامه‌ها در خصوص آفت‌کش دیکرووس، در ۱۶ مورد از مواردی که این آفت‌کش باقی‌مانده‌ی بالاتر از مرز بیشینه‌ی مانده داشته است، این آفت‌کش مصرف نشده، در ۱۱ مورد از آن‌ها این آفت‌کش مصرف شده و در سه مورد نیز اطلاعاتی در

کارنس کوتاه استفاده گردد و به خصوص دوره‌ی کارنس آفت‌کش‌ها حتما رعایت شود.

سیاسگذاری

نگارندگان از مدیریت باغبانی سازمان جهاد کشاورزی استان همدان به خاطر تامین هزینه انجام آزمون‌های تعیین باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌ها و از آقای مهندس بهروز فروزانفر کارشناس ارشد گلخانه‌های همدان و سایر همکارانشان در این حوزه به خاطر نهایت همکاری در اجرای این پروژه تشکر می‌نمایند.

این آفت‌کش‌ها از طریق آب یا خاک آلوده باشد (خدادادی و همکاران، ۱۳۸۸) که همگی بررسی‌های بیشتری می‌طلبند.

در پایان پیشنهاد می‌گردد با توجه به اینکه به طور کلی میانگین باقی‌مانده‌ی آفت‌کش‌های مختلف در ۳۷/۵٪ نمونه‌های مورد بررسی در این تحقیق بالاتراز مرز بیشینه‌ی مانده بود، اولاً به منظور کاهش جمعیت آفات یا عوامل بیماری‌زا تمهیداتی اندیشیده شود که حتی الامکان مصرف آفت‌کش‌ها به حداقل برسد (تکیه بر روش‌های مبارزه غیرشیمیائی) ثانیاً در گلخانه‌ها از آفت‌کش‌هایی با دوره‌ی

منابع

بنی‌عامری و، آقا رفیعی ش. ۱۳۸۴. ارزیابی مدیریت کنترل آفات و بیماری‌های گیاهی زینتی کشور، چالش‌ها و راهکارها، دورنمای توسعه صنعت گل و گیاهان زینتی ایران.

سازمان حفظ نباتات. ۱۳۷۴. ویژه‌نامه مصرف سموم در کشاورزی، مجله زیتون، ویژه‌نامه شماره ۱، صفحات ۴-۵.

سازمان حفظ نباتات. ۱۳۹۵. لیست سموم مجاز کشور. وزارت جهاد کشاورزی.

سازمان جهاد کشاورزی همدان. ۱۳۹۷. کتابچه گزیده آمار پایه‌ای ۱۳۹۶. سازمان جهاد کشاورزی استان همدان، معاونت برنامه‌ریزی و امور اقتصادی، اداره آمار و فناوری اطلاعات، <http://www.hamedan.agri-jahad.ir>.

حیدری ا. ۱۳۸۹. برنامه راهبردی تحقیقات آفت کش‌ها. موسسه تحقیقات گیاه پزشکی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی. وزارت جهاد کشاورزی.

خدادادی م، صمدی م ت، رحمانی ع، ملکی ر، رسانی ع، شهیدی ر. ۱۳۸۸. بررسی غلظت باقیمانده سموم آفت‌کش ارگانوفسفره و کاربامات در منابع تامین آب آشامیدنی شهر همدان در سال ۱۳۸۶. مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران.

صلاحی اردکانی ع، تاجبخش م ر، مروتی م، شیخی گرجان ع. ۱۳۸۳. تعیین میزان باقی‌مانده سموم اندوسولفان و دیازینیون در مزارع خیار سبز و گوجه فرنگی در استان کهگیویه و بویراحمد. خلاصه مقالات شانزدهمین کنگره گیاه‌پزشکی ایران. جلد اول: آفات. ص ۲۱۲.

عزتیان ر، فرشاد ع ا. ۱۳۷۷. اندازه‌گیری باقیمانده سموم کلره و فسفره متداول در مزارع بر روی خیار عرضه شده در میدان میوه و نره بار شهر تهران (سال‌های ۷-۱۳۷۶)، گزارش طرح تحقیقاتی وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی، معاونت پژوهشی، شماره ۶۰۷۸۸.

مروتی م، ابراهیم نژاد م، تاج بخش م. ۱۳۹۲. اندازه‌گیری باقیمانده و دوره کارنس حشره کش ایمیداکلوپرید روی خیار گلخانه‌ای در ورامین. علوم و فنون کشت‌های گلخانه‌ای، سال چهارم، شماره چهاردهم. ص ۱۰۹-۱۱۵.

- مروتی م، نعمت الهی م. ۱۳۹۳. بررسی میزان باقیمانده چهار نوع حشره کش در خیار گلخانه ای استان اصفهان. آفات و بیماریهای گیاهی: ۸۲(۱): ۲۳-۱۱.
- هادیان ز، عزیزی م ح. ۱۳۸۵. ارزیابی میزان باقیمانده انواع سموم آفتکش به روش کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی در برخی سبزی های عرضه شده در میدان اصلی تره بارشهر تهران در سال ۱۳۸۴. فصلنامه علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران. سال اول. شماره ۲، ۱۳-۱۷.
- Amrollahi H, Pazoki R and Imani S, 2019. Pesticide multiresidue analysis in tomato and cucumber samples collected from fruit and vegetable markets in Tehran, Iran. *Middle East Journal of Rehabilitation and Health Studies*, 6(1):e64271.
- Annastasiades M, Lehotay SJ, Stajhbaher D and Schenk FJ, 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid phase extraction for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of Association of Official Agricultural Chemists International (JAOAC Intl.)*, 86 (2): 412-431.
- Anonymous, 2000. Pesticide residues in food: methods of analysis and sampling. *Codex alimentarius*. 24, part 1.
- Ansari F, Jahanmard E, Feizi M and Esfandiari Z, 2017. Evaluation of pesticide residues in cucumbers used in salad production plants in Isfahan city, Iran. *Health System Research*, 13 (2), 218 - 223.
- Ascherio A, Chen H, Weisskopf MG, O'reilly E, McCullough ML, Calle EE, Schwarzschild MA and Thun MJ, 2006. Pesticide exposure and risk for Parkinson's disease. *Annals of Neurology* 60(2): 197-203.
- Daniels JL, Olshan AF and Savitz DA, 1997. Pesticides and childhood cancers. *Environmental Health Perspective* 105(10): 1068-77.
- Dashtbozorgi Z, Ramezani MK and Husain SW, 2012. Evaluation of matrix effects in gas chromatography mass spectrometry pesticide-residue analysis using QuEChERS sample preparation technique. *International Journal of Chemistry* 33 (10): 326-332.
- Eskenazi B, Bradman A and Castorina R, 1999. Exposures of children to organophosphate pesticides and their potential adverse health effects. *Environmental Health Perspective* 107(3): 409-19.
- Firestone JA, Smith-Weller T, Franklin G, Swanson P, Longstreth WT and Checkoway H, 2005. Pesticides and risk of Parkinson disease: a population-based case-control study. *Archives of Neurology*, 62(1): 91-5.
- Lehotay SJ, 2007. Pesticide Residues in Foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate, *J. AOAC International* 90(2): 485-520.
- Viana E, Maltoj C and Font G, 1996. Optimization of a matrix solid-phase dispersion method for the analysis of pesticide residues in vegetables. *Journal of Chromatography* 754: 437-444.

An Investigation on Residue Levels of Some Pesticides Used in Green-house Grown Cucumber in Hamedan Province, Iran

J Nikan^{1*} and M Morowati²

¹Assistant Professor, Department of Plant Protection research, Hamedan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Hamedan, Iran

²Associate professor, Department of Pesticides research, Iranian Research Institute of Plant Protection, AREEO, Tehran, Iran

*Corresponding author: jnikan@gmail.com

Received: 1 August 2018

Accepted: 23 October 2019

Abstract

Hamedan is one of the pioneer provinces of Iran in the cultivation of green-house grown crops, especially cucumber. Frequent pesticide applications to control the pests in greenhouses have raised public anxiety concerning the pesticide residue in green-house products. The present report is the results of an investigation done on pesticide residue levels in green-house grown cucumber in Hamedan province. In this study 39 cucumber samples were collected from green-houses across the province. The residue levels of nine pesticides (dichlorvos, malathion, diazinon, pirimicarb, chlorpyrifos, imidacloprid, bromopropylate, tetradifon and metalaxyl) in each sample were determined, using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) or High Performance Liquid Chromatography (HPLC) analytical methods. The results indicated that no sample was completely free of residues of all tested pesticides. In 37.5% of the samples, the pesticide residue levels were higher than the maximum residue levels (MRLs). The residues of bromopropylate, tetradifon and pirimicarb were not higher than the MRLs in any sample. The average residues of diazinon, chlorpyrifos, dichlorvos and malathion in the samples were higher than their corresponding MRLs. The ratios of the mean residue to MRL (mean/MRL) for these four pesticides were 9.54, 4.84, 3.74 and 1.93, respectively. This is the first report on pesticide residue levels in green-house grown cucumber in Hamedan province.

Keywords: Cucumber, GC/MS, Hamedan, HPLC, MRL, Pesticide residue