

## *Pesticide Residue Levels in Melon Samples Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry*

Shahram Shoeibi<sup>1</sup>,  
Maryam Amirahmadi<sup>2</sup>,  
Behrooz Jannat<sup>3</sup>,  
Mannan Hajimahmoodi<sup>4</sup>,  
Iman Moazzami Goodarzi<sup>5</sup>,  
Masoomeh Behzad<sup>6</sup>,  
Naficeh Sadeghi<sup>3,7,8</sup>

<sup>1</sup> Associate Professor, Food and Drug Laboratory Research Center, Food and Drug Organization, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Food and Drug Laboratory Research Center, Food and Drug Organization, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor, Halal Research Center, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Professor, Department of Drug and Food Control, School of Pharmacy, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>5</sup> Doctor of Pharmacy, School of Pharmacy, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>6</sup> Master of Science, Analytical Chemistry, School of Pharmacy, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>7</sup> Associate Professor, Department of Drug and Food Control, School of Pharmacy, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>8</sup> Water Health Research Center, Food and Drug Organization, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran

(Received April 26, 2017, Accepted August 14, 2017)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Widespread use of plant pesticides in agriculture resulted in increasing concerns about pesticide hazards. In this research, the residual levels of pesticides in melons were evaluated by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

**Materials and methods:** In this study, 75 samples of melons in Tehran market were used for simultaneous analysis of a variety of common pesticides in melons by GC/MS in two modes of scanning and SIM (Selected Ion Monitoring).

**Results:** Among the samples, 8% were found with different types of residual pesticides, including pirimicarb (0.007 µg/g), dimethoate (0.03 µg/g), metalaxyl (0.015 µg/g), Alpha-endosulfan (0.012 µg/g), and permethrin (0.008 µg/g). All contaminations were less than the limits set by the Codex and the United States of America ( $P < 0.05$ ).

**Conclusion:** The standard limitations of pesticides in melons are not yet recommended in Iran, so, current findings could be used by authorities in determining these residual limits.

**Keywords:** pesticides, GC-MS, melon

## گزارش میزان باقی مانده آفت کش ها در نمونه های ملون به روش گاز کروماتوگرافی طیف سنجی جرمی

شهرام شعبی<sup>۱</sup>

مریم امیر احمدی<sup>۲</sup>

بهروز جنت<sup>۳</sup>

منان حاجی محمودی<sup>۴</sup>

ایمان معظمی گودرزی<sup>۵</sup>

معصومه بهزاد<sup>۶</sup>

نقیسه صادقی<sup>۳۰۷۰۸</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** با توجه به کاربرد گسترده سموم دفع آفات نباتی در کشاورزی و افزایش نگرانی های مربوط به مخاطرات آفت کش ها، در این تحقیق میزان باقی مانده انواع سموم آفت کش به روش کروماتوگرافی گازی - طیف سنجی جرمی در تعدادی ملون ارزیابی شد.

**مواد و روش ها:** در پژوهش تجربی حاضر، ۷۵ نمونه ملون جمع آوری شده از میداین تره بار تهران جهت آنالیز هم زمان جهت پایش هم زمان انواعی از آفت کش های پر مصرف در ملون ها توسط دستگاه GC/MS در دو مد اسکن و SIM (Selected Ion Monitoring) مورد آنالیز قرار گرفتند.

**یافته ها:** از ۷۵ نمونه بررسی شده، ۸ درصد دارای انواع باقی مانده سموم شامل آفت کش پیریمیکارب در سطح  $\mu\text{g/g}$   $0/007$ ، آفت کش دی متوات در سطح  $\mu\text{g/g}$   $0/033$ ، آفت کش متلاکسیل در سطح  $\mu\text{g/g}$   $0/015$ ، آفت کش آلفا اندوسولفان در سطح  $\mu\text{g/g}$   $0/012$  و پرمترین در سطح  $\mu\text{g/g}$   $0/008$  بودند که همگی آلودگی کم تر از حدود مجاز مقرر شده توسط Codex آمریکا داشتند ( $p < 0/05$ ).

**استنتاج:** از آن جایی که در ایران حدود مجاز آفت کش ها در ملون تعیین نشده است، لذا نتایج این تحقیق می تواند در تعیین حدود مجاز آفت کش ها مورد استفاده مراجع ذی صلاح و متولی امر قانون گذاری آفت کش ها قرار گیرد.

**واژه های کلیدی:** باقی مانده آفت کش، گاز کروماتوگرافی طیف سنجی جرمی، ملون

### مقدمه

بنابراین تعیین باقی مانده آفت کش ها در ماتریکس های غذایی به علت سمیت و پایداری این مواد یک الزام به شمار می رود و نیاز به قانونمندی و کنترل استفاده از

با توجه به روند رشد جمعیت و در نتیجه افزایش تقاضای محصولات کشاورزی، مصرف آفت کش ها به منظور افزایش محصولات کشاورزی توجیه می شود.

Email: nsadeghi@sina.tums.ac.ir

**مؤلف مسئول: نقیسه صادقی** - دانشیار گروه کنترل دارو و غذا، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران  
۱. دانشیار اداره کل آزمایشگاه های کنترل غذا و دارو، سازمان غذا و دارو وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی تهران، ایران  
۲. استادیار اداره کل آزمایشگاه های کنترل غذا و دارو، سازمان غذا و دارو وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی تهران، ایران  
۳. دانشیار مرکز تحقیقات حلال، وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی تهران، ایران  
۴. استاد گروه کنترل دارو و غذا، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران  
۵. دکترای داروسازی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران  
۶. کارشناس گروه کنترل دارو و غذا، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران  
۷. دانشیار گروه کنترل دارو و غذا، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران  
۸. عضو مرکز تحقیقات سلامت آب، سازمان غذا و دارو، وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی تهران، ایران  
© تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۲/۶ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۴/۲ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۵/۲۳

آفت کش ها به منظور ممانعت از آفت کش های غیر مجاز و رعایت حدود قابل قبول باقی مانده آفت کش های مجاز برای اطمینان از سلامت این محصولات مهم است (۱، ۲). در این مطالعه، باقی مانده ۱۰ آفت کش پر مصرف آلفا و بتا سولفان از خانواده ارگانو کلره، کلرپیریفوس متیل از خانواده ارگانو فسفره، پیریمیکارب از خانواده کاربامات، پرمترین و فنوالریت از خانواده حشره کش های طبیعی از گروه پایرتروئیدهای مصنوعی و کلروتالونیل از گروه کلروفیل به عنوان قارچ کش و متلاکسیل از گروه آسپیل آلانین به عنوان قارچ کش در ملون با دستگاه گاز کروماتوگرافی طیف سنجی جرمی (GC/MS) اندازه گیری شدند.

## مواد و روش ها

تعداد ۷۵ نمونه ملون از میدان میوه و تره بار شهر تهران تهیه و در فریزر نگهداری شدند. به منظور جلوگیری از کاهش میزان باقی مانده، مخلوط سازی نمونه ها در حضور یخ خشک انجام شد. جهت این کار، نمونه های ملون نسبت ۲ به ۱ با یخ خشک مخلوط شدند. ۱۵ گرم نمونه ملون با اضافه کردن ۱۵ میلی لیتر استونیتریل حاوی ۱ درصد اسید استیک و ۳ گرم استات سدیم در فالکن ۵۰ میلی لیتر به مدت ۱ دقیقه مخلوط شد. ۴ گرم سولفات منیزیم بی آب افزوده شد، نمونه ها به مدت ۵ دقیقه در دور ۳۰۰۰ rpm و در دمای ۵°C سانتیفریژ شد. محلول رویی به فالکن حاوی ۰/۳ گرم فلورزیل و ۲ گرم سولفات منیزیم بی آب منتقل شد. سپس به مدت ۵ دقیقه در دور ۳۰۰۰ rpm و در دمای ۵°C سانتیفریژ شد. ۴ میلی لیتر از محلول تحت گاز ازت تا حجم ۰/۳-۰/۵ میلی لیتر تغلیظ و با تولون به حجم ۱ میلی لیتر رسید. دستگاه گاز کروماتوگرافی طیف سنجی جرمی (GC/MS) Agilent مدل B ۶۸۹۰ با دکتور

طیف سنج جرمی، ستون کاپیلاری HP۵ به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۲۵۰ میکرومتر و ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر، گاز هلیوم به عنوان گاز حامل، دمای ۲۵۰ برای اینجکتور و دمای اولیه ستون روی ۷۵ تنظیم گردید که به مدت ۳ دقیقه در این دما باقی ماند. سپس با سرعت دقیقه ۲۵/ به دمای ۱۸۰ رسید. بدون توقف در این مرحله با سرعت دقیقه ۵/ به دمای ۳۰۰ رسید و به مدت ۱۰ دقیقه در این دما نگه داشته شد. لاینر Spitless و حجم تزریق ۲ میکرولیتر با دمای منبع یون سازن ۲۳۰ و آنالایزر ۱۵۰ بود. بر اساس روش های مدون اتحادیه اروپا در آفت کش ها، استاندارد داخلی تری فیل متان (TPM) بود. شناسایی ابتدا در مد اسکن و در محدوده رنج جرمی ۵۰-۳۰ انجام گرفت (۳). برنامه SIM (Selected Ion Monitoring) جهت آنالیز همزمان آفت کش های مذکور تهیه گردید.

تحلیل آماری داده ها توسط نرم افزار SPSS۱۹ انجام گرفت.

## یافته ها و بحث

درصد بازیافت آفت کش ها در آنالیز در دامنه ۹۷/۶-۷۹/۵ درصد قرار داشت. با بررسی نتایج اعتبارسنجی دیده شد که درصد بازیافت و تکرارپذیری برای کلیه آفت کش ها در سطوح مختلف آلودگی، مقبول و با شرایط ارائه شده توسط راهنمای اتحادیه اروپا کاملاً مطابقت داشت (۴). با بررسی انجام شده، حدود شناسایی (Limit Of Detections) LOD و LOQ (Limit Of Quantifications) تمام آفت کش ها به ترتیب در محدوده ۹ ng/g-۲ و ۲۵ ng/g-۵ بود. نتایج مقادیر آلودگی آفت کش های شناسایی شده در جدول شماره ۱ نمایش داده شده است.

جدول شماره ۱: میزان باقیمانده آفت کش های پایش شده در نمونه های ملون آلوده جمع آوری شده از سطح شهر تهران

شماره نمونه	آفت کش	غلظت (µg/g)	MRL*(U.S) (µg/g)	MRL(CODEX)	MRL(E.U)
۱۱	پیریمیکارب	۰/۰۰۷±۰/۰۰۱	-----	-----	-----
۶۹	متلاکسیل	۰/۰۱۷±۰/۰۰۲	۱	۰/۲	۰/۲
۷۰	متلاکسیل	۰/۰۱۴±۰/۰۰۲	۱	۰/۲	۰/۲
۶۸	آلفا اندوسولفان	۰/۰۱۲±۰/۰۰۲	۱	۲	۰/۰۵
۱۲	پرمترین	۰/۰۰۸±۰/۰۰۱	۱/۵	۰/۱	۰/۰۵

Maximum Residue Limit\*

نمونه (۱/۳۳ درصد) از نمونه‌ها آلوده به دی متوات در سطح آلودگی بالاتر از حد مجاز اتحادیه اروپا داشت. از نظر تکرارپذیری، CV درصد تمام آفت کش‌ها در دامنه ۲۰ < درصد قرار داشتند که درصد بازیافت و تکرارپذیری با شرایط اعلام شده توسط اتحادیه اروپا مطابقت داشت. عبادی و همکارانش نشان دادند که غلظت باقی مانده آفت کش لیندان در نمونه‌های خیار، کم تر از حد مجاز سازمان بهداشت جهانی بود (۷). در مطالعه Camino-Sánchez و همکارانش در سال ۲۰۱۰، یک روش سریع، حساس و دقیق برای اندازه گیری باقی مانده ۱۲۱ آفت کش در ۱۴۶۳ محصول کشاورزی راه اندازی شد. ریکآوری بین ۸۰-۱۱۶ درصد بود و انحراف معیار برای همه آفت کش‌ها زیر ۲۰ درصد بود (۸). در مطالعه Martínez Vidal و همکارانش در سال ۲۰۰۲، باقیمانده ۳۱ آفت کش به طور همزمان در ۸۰۰۰ نمونه تازه میوه و سبزیجات از جمله خربزه اندازه گیری شد. ریکآوری بین ۷۱-۱۱۹ درصد بود و انحراف معیار در تمامی نمونه‌ها کم تر از ۱۹ درصد بود. در این مطالعه از ۳۵۲ نمونه خربزه، در ۲ نمونه آلودگی بیش از MRL اسپانیا بود (۹).

با توجه به مصرف بالای ملون به عنوان یک میوه بومی و پر مصرف در ایران و امکان حضور آفت کش‌ها در آن، لزوم قانون گذاری و تعیین حدود مجاز آفت کش‌ها مورد نیاز می باشد.

از جمله اقدامات کنترلی در زمینه مصرف آفت کش‌ها، پایش آن‌ها در مواد غذایی و مقایسه باقی مانده آن‌ها با حدود مجاز می باشد (۳). با توجه به تعدد و تنوع بالای ساختار شیمیایی آفت کش‌ها، روش آنالیزی که بتواند تعداد زیادی از این ترکیبات را به طور هم زمان مورد پایش قرار دهد و درصد بازیافت و تکرارپذیری قابل قبول داشته باشد، بسیار مورد توجه دنیای امروز پایش آفت کش‌ها قرار گرفته است. از جمله این روش‌ها، متدی است موسوم به روش Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe (QuEChERS) (۵). این روش شامل استخراج در مقیاس میکرو با استفاده از استونیتریل و تخلیص استخراج شده توسط (d-Dispersive Solid Phase SPE) است. نتایج نشان داد بعضی از نمونه‌ها به آفت کش‌های پرمترین، پیریمیکارب، آلفا اندوسولفان و متلاکسیل آلودگی داشتند. با بررسی نتایج اعتبارسنجی روش دیده شد که درصد بازیافت و تکرارپذیری برای کلیه آفت کش‌ها در سطوح مختلف آلودگی، مقبول و با شرایط ارائه شده توسط راهنمای اتحادیه اروپا کاملاً مطابقت داشت (۶) که از آن می توان برای قانون گذاری و تعیین Maximum Residue Limit (MRL) برای سموم مذکور در ایران استفاده کرد (۵). در ۸ درصد نمونه‌های خربزه آنالیز شده، حضور باقی مانده آفت کش‌ها که همگی آلودگی کم تر از حدود مجاز مقرر شده توسط Codex و آمریکا داشته اند، تنها یک

می باشد که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی تهران اجرا شده است.

## سپاسگزاری

این مقاله حاصل پایان نامه دکترای عمومی داروسازی و طرح به شماره ۲۴۸۱۶-۳۳-۰۴-۹۳

## References

1. Lehotay SJ. Analysis of pesticide residues in mixed fruit and vegetable extracts by direct sample introduction/gas chromatography/tandem mass spectrometry. *J AOAC Int* 2000; 83(3): 680-697.
2. Beyer A, Biziuk M. Methods for determining pesticides and polychlorinated biphenyls in food samples--problems and challenges. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2008; 48(10): 888-904.
3. Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, Schenck FJ. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int* 2003; 86(22): 412-431.
4. Tadeo Jose L. Analysis of pesticides in food and environmental samples. Taylor & Francis Group.(2008) ,LLC.P,144.
5. Anastassiades M. Validation of a simple and rapid multiresidue method (QuEChERS) and its implementation in routine pesticide analysis. Poster presented at MGPR Symposium. 2003.
6. José LT. Analysis of pesticides in food and environmental samples. Taylor & Francis Group. EBook. 2008; PP.144.
7. Ebadi AG, Shokrzadeh M, Zare S. A Survey and Measurement of Residues of Lindane (Organochlorine Pesticides) in Cultivated Cucumber of Mazandaran Province (Iran). *P J N* 2005; 4 (5): 291-293.
8. Camino-Sánchez FJ, Zafra-Go´mez A, Ruiz-García J, Bermúdez-Peinado R, Ballesteros O, Navalon A, et al. Accredited method for the determination of 121 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J Food Comp. Anal* 2011; 24(3): 427-440.
9. Martínez Vidal JL, Arrebola FJ, Mateu-Sánchez M. Application of gas chromatography-tandem mass spectrometry to the analysis of pesticides in fruits and vegetables. *J Chromatogr A* 2002; 959(1-2): 203-213.