



فصلنامه علوم محیطی، دوره سیزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۴

۵۷-۶۶

بررسی وضعیت تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی بر اساس نوع فرمولاسیون و شاخص‌های کنترل کیفی آن‌ها

الهام شاهین‌فر^۱، احمد حیدری^{۲*} و بابک حیدری علیزاده^۲

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد حشره‌شناسی، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری
^۲استادیار بخش تحقیقات آفت‌کش‌ها، موسسه تحقیقات گیاه‌پزشکی کشور، تهران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۴/۳۱

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۷

To Investigate the Degradation Status of Expired Pesticides Based on the Formulation and Quality Control Parameters

Elham Shahinfar,¹ Ahmad Heidari^{2*} & Babak Heidari Alizadeh²

¹MSc. Student of Agriculture Entomology, Faculty of Crop Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari
²Assistant Prof., Department of Pesticide Research, Iranian Research Institute of Plant Protection, Tehran

Abstract

In many cases environmental contamination with hazardous and harmful wastes is irreversible. Expired pesticides stockpiles in worldwide warehouses are considered as one of these types of wastes. Lack of attention to these warehouses makes the horrible effects to human's health and environment. This study investigated the possibility of recycling the expired pesticide stockpiles of agricultural supportive services company. Quality control tests were performed according to the FAO, CIPAC and pesticide manufacturers' guidelines. The results were classified based on the date of production, type of formulation, quality control parameters and EC formulations manufacturers. Data were analyzed by Chi-Square test, in case of significance; the risk test was performed to determine the relative risk for the variables. Result showed a no-significant correlation between the time lagged after production of pesticides and percentage degradation of pesticides. The percent degradation of EC, SC, WP and SL formulation were 62%, 60%, 32% and 38 % respectively. Active ingredient in three formulations included EC, SL, WP and pH in SC formulation were unacceptable changes more than other the quality control parameters. Also, the results showed that pesticides with EC formulations were produced in the country have more durability than Indian/Chinese.

Keywords: Expired Pesticides, Quality Control, Formulation, Warehouses.

چکیده

آلودگی محیط‌زیست با پسماندهای خطرناک و زیان‌آور در بسیاری از موارد غیر قابل اصلاح است. آفت‌کش‌های تاریخ منقضی در انبارهای سراسر جهان یکی از این نوع پسماندها هستند. عدم توجه و رسیدگی به این انبارها پیامدهای ناگواری برای انسان‌ها و محیط‌زیست در پی دارد. این تحقیق با هدف بررسی امکان بازیافت سموم تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی انجام شده است. تست‌های کنترل کیفی نمونه‌ها بر اساس دستورالعمل‌های فائو، اتحادیه بین‌المللی شورای تجزیه شیمیایی آفت‌کش‌ها و شرکت‌های سازنده آفت‌کش‌ها انجام شد. نتایج میزان تجزیه شدن این آفت‌کش‌ها بر اساس مدت زمان تولید آن‌ها، نوع فرمولاسیون، شاخص‌های کنترل کیفی و شرکت‌های تولیدکننده فرمولاسیون EC دسته‌بندی شد. تجزیه و تحلیل آماری بر اساس آزمون کای دو برای تعیین اختلاف بین متغیرهای مورد مطالعه و آزمون ریسک برای نشان دادن ریسک نسبی تجزیه شدن انجام شد. نتایج نشان داد که در نمونه‌های مورد بررسی همبستگی معنی‌داری بین مدت زمان تولید آفت‌کش‌ها و درصد تجزیه شدن آن‌ها وجود ندارد. درصد تجزیه شدن در فرمولاسیون‌های EC، SC، WP و SL به ترتیب معادل ۶۲٪، ۶۰٪، ۳۲٪ و ۳۸٪ بود. ماده مؤثره در سه فرمولاسیون EC، SL، WP و pH در فرمولاسیون SC بیشتر از سایر شاخص‌های کنترل کیفی دچار تغییرات غیر قابل قبول شده بود. همچنین نتایج نشان داد آفت‌کش‌های تولید داخل از ماندگاری بالاتری نسبت به تولیدات هندی/چینی در فرمولاسیون EC برخوردار بوده‌اند.

کلمات کلیدی: آفت‌کش‌های تاریخ منقضی، کنترل کیفی، فرمولاسیون‌ها، انبار.

* Corresponding Author. E-mail Address: heidari419@yahoo.com

۱- مقدمه

از نظر سازمان خواروبار و کشاورزی ملل متحد آفت‌کش‌های سنواتی^۱ شامل آفت‌کش‌هایی هستند که دیگر برای هدف اصلی و یا اهداف دیگر قابل استفاده نیستند بنابراین باید معدوم شوند [۱]. این سموم شامل آفت‌کش‌های ممنوع شده به لحاظ مخاطرات بهداشتی و زیست‌محیطی، سموم تاریخ مصرف گذشته، سموم خراب شده، سموم صدمه دیده، ترکیبات بی‌نام و ظروف آلوده خالی اند. این سموم هم‌چنین می‌توانند شامل سمومی باشند که بعد از کنترل آفات به صورت مازاد باقی مانده و در انبارها دچار تغییرات فیزیکی و شیمیایی می‌شوند [۵، ۲، ۳، ۴]. آفت‌کش‌های سنواتی یک نگرانی زیست‌محیطی و بهداشتی بسیار سمی‌اند. این سموم در انبارهای باز و نامناسب نگهداری می‌شوند و در اثر خوردگی ظروف آفت‌کش‌ها، محتویات درون آن‌ها به بیرون نشت کرده و خطرات جدی برای سلامت انسان و محیط‌زیست به همراه خواهند داشت [۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲].

پسماند خطرناک آفت‌کش‌هایی که به درستی ذخیره و انبار نمی‌شوند به بیرون نشت پیدا کرده و مشکلاتی را برای انسان و محیط‌زیست ایجاد می‌کنند. بسیاری از کشاورزان به علت عدم دسترسی به اطلاعات به روز برای نگهداری سموم تاریخ منقضی، در معرض مسمومیت قرار دارند [۲]. نتیجه نشت مواد به بیرون، ورود آن‌ها به آب‌های سطحی، روان‌آب‌ها، آب‌های زیر زمینی و ایجاد آلودگی در آن‌ها است. سموم با فرمولاسیون مایع می‌توانند از نقاط ضعیف ظروف و درزها به بیرون نشت کنند. بعضی از آفت‌کش‌ها در طول مدت نگهداری اسیدی‌تر شده و باعث خوردگی ظروف فلزی و در نهایت نشت مواد سمی به بیرون می‌شوند [۱۳]. محصولات غذایی در زمین‌های آلوده کشت و آب‌های آلوده برای آبیاری و آشامیدن استفاده می‌شود [۱۴]. آبخوبی این پسماندهای خطرناک می‌تواند منجر به مسمومیت‌های مزمن شامل ایجاد سرطان، اختلال در تولید مثل و مشکلات عصبی شود [۲]. آفت‌کش‌ها یک نگرانی جهانی‌اند زیرا برخی از این سموم آلاینده‌های آلی پایدار بوده که استفاده از آن‌ها توسط کنوانسیون استکهلم ممنوع شده است [۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸ و ۱۹].

بر اساس تخمین فائو در حدود نیم میلیون تن آفت‌کش تاریخ منقضی در انبارهای دنیا وجود دارد که بیش از ۲۰٪ آن‌ها در گروه آلاینده‌های آلی پایدار^۳ طبقه‌بندی می‌شوند [۲۰]. باقی مانده آلاینده‌های آلی پایدار توسط

فرآیندهای زیست‌محیطی و اقلیمی به مسافت‌های دور منتقل می‌شوند [۱]. سازمان بهداشت جهانی تخمین می‌زند که قرار گرفتن در معرض آفت‌کش‌ها سالانه سه میلیون نفر را دچار مسمومیت حاد می‌کند که ۲۰ هزار نفر از این قربانیان می‌میرند. تخمین‌های دیگر نشان می‌دهد سالانه ۲۵ هزار نفر در کشورهای در حال توسعه دچار مسمومیت می‌شوند [۲۱]. تخمین‌های متفاوتی از میزان سموم منقضی و ممنوع شده در جهان وجود دارد. برخی محققان میزان این ذخایر را در کشورهای در حال توسعه ۴۴۰ تا ۵۵۱ هزار تن برآورد کرده‌اند [۱۴]. بر اساس توصیه فائو لازم است قبل از هر اقدام در خصوص سموم تاریخ منقضی، امکان استفاده از این ترکیبات بررسی شود. تاریخ منقضی شدن یک ترکیب آفت‌کش به معنی عدم امکان استفاده از ترکیب نیست. ترکیب مورد نظر اگر در شرایط خوبی انبار شده باشد ممکن است مدت زمانی بیشتر از زمان تعیین شده سالم بماند. بنابراین توصیه شده است این ترکیبات تا حد ممکن مجدداً آزمایش شوند و در صورت مطابقت با شرایط استاندارد، بر روی برچسب آن‌ها تاریخ انجام آزمایش^۴ ذکر شود [۲۲].

در ایران از ابتدای سال ۱۳۶۰ خرید سموم بر عهده شرکت خدمات حمایتی کشاورزی گذارده شد و این وضعیت تا سال ۱۳۸۶ ادامه یافت. در طی این مدت سموم مازاد خریداری شده در انبارهای شرکت خدمات حمایتی که در استان‌های مختلف کشور قرار دارد نگهداری شده است [۲۳]. این تحقیق با هدف مقایسه میزان تجزیه شدن آفت‌کش‌های تاریخ منقضی بر اساس نوع فرمولاسیون و تعیین موثرترین شاخص کنترل کیفی در غیرقابل مصرف کردن آفت‌کش‌های تاریخ منقضی انجام شده است.

۲- مواد و روش‌ها

به منظور بررسی امکان بازیافت سموم تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی طرح پژوهشی گسترده‌ای به اجرا درآمد. تحقیق حاضر بخشی از این پروژه وسیع است. بدین منظور از آفت‌کش‌های تاریخ منقضی که در بازه زمانی ۱۳۷۸ تا ۱۳۸۷ تولید شده و در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی در استان‌های کرمان، فارس، گلستان، خراسان رضوی، مازندران، کرمانشاه، خوزستان، مرکزی، اصفهان، قم، لرستان، گیلان، آذربایجان شرقی، آذربایجان غربی، کهگیلویه و بویراحمد، همدان، هرمزگان، چهارمحال و بختیاری، قزوین، تهران، اردبیل،

بودند بر اساس نوع فرمولاسیون در چهار دسته شامل فرمولاسیون‌های EC، SC، SL و WP^{۱۱} دسته‌بندی و به لحاظ تجزیه شدن و ماندگاری مقایسه شدند. هم‌چنین از میان فرمولاسیون‌های مورد بررسی فرمولاسیون EC که از بیشترین فراوانی در میان سایر فرمولاسیون‌ها برخوردار بود براساس شرکت‌های تولیدکننده (ایرانی، هندی/چینی) دسته‌بندی و به لحاظ تجزیه شدن و ماندگاری مقایسه شد. به منظور بررسی مهم‌ترین عامل در تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی، فراوانی شاخص‌های کنترل کیفی در فرمولاسیون‌های EC، SC، SL و WP که دچار تغییرات غیر قابل قبول شده بودند بررسی شد (جدول ۱).

تجزیه و تحلیل آماری توسط آزمون کای دو^{۱۲} برای تعیین اختلاف بین گروه‌های مختلف به لحاظ تجزیه شدن و ماندگاری روی اطلاعات طبقه‌بندی شده انجام و در صورت معنی‌دار بودن، آزمون ریسک^{۱۳} برای نشان دادن خطر نسبی تجزیه شدن و نسبت شانس^{۱۴} تجزیه شدن در فاصله اطمینان^{۱۵} ۹۵٪ برای متغیرهای مورد بررسی به صورت دو به دو با کمک نرم افزار SPSS-18 انجام شد.

لازم به توضیح است که شانس در این آزمایش نسبت تعداد نمونه‌های تجزیه شده به تعداد نمونه‌های سالم در هر گروه است و برای مقایسه دو گروه به لحاظ تجزیه شدن و ماندگاری از نسبت شانس دو گروه باهم استفاده شد. هم‌چنین ریسک نسبی، نسبت نمونه‌هایی است که در یک گروه دچار تجزیه شده‌اند. به عبارت دیگر با کمک آزمون ریسک امکان تخریب آفت‌کش‌ها در دسته‌بندی‌های مورد بررسی مشخص شد.

خراسان جنوبی، خراسان شمالی، سمنان، کردستان، ایلام، بوشر، زنجان، یزد و دو شهر آبیگ و جیرفت قرار داشت بر اساس شماره بیج^{۱۶} تولیدی نمونه‌برداری شد.

نمونه‌های جمع‌آوری شده شامل ۲۲۶ نمونه حشره/کنه‌کش، ۶۲۵ نمونه علف‌کش، ۳۸۶ نمونه قارچ‌کش و ۷۳ نمونه نماتد‌کش بود که در آزمایشگاه کنترل کیفی براساس دستورالعمل‌های فائو، اتحادیه بین‌المللی شورای تجزیه شیمیایی آفت‌کش‌ها^{۱۷} و شرکت‌های سازنده آن‌ها بررسی شد. آزمایش‌های کنترل کیفی فیزیکوشیمیایی سموم شامل تعیین درصد ماده مؤثره، پایداری تعلیق، پایداری امولسیون، پایداری رقت، تست تر شوندگی، تست pH^{۱۸}، پایداری در سرما، تست الکتر و بررسی وضعیت ظاهری نمونه‌ها بود که با توجه به نوع فرمولاسیون و نوع آفت‌کش روی نمونه‌های جمع‌آوری شده انجام شد.

نتایج آزمایش‌های کنترل کیفی این آفت‌کش‌ها چنانچه خارج از حدود استانداردهای مورد نظر بود به عنوان سموم رد شده (تجزیه شده) و در صورتی که در محدوده استاندارد قرار داشت به عنوان سموم تأیید شده (ماندگار) محسوب شد. سپس نتایج بر اساس متغیر مدت زمان تولید آفت‌کش‌ها (بازه زمانی از تاریخ تولید تا تاریخ انجام آزمایش) دسته‌بندی و درصد تجزیه شدن در آن‌ها محاسبه و در نهایت همبستگی بین مدت زمان تولید آفت‌کش‌ها و درصد تجزیه شدن آن‌ها محاسبه شد.

علاوه بر این از میان نمونه‌های مورد بررسی تعداد ۱۰۲۶ نمونه که در بازه زمانی ۱۳۸۰ تا ۱۳۸۷ تولید شده

جدول ۱- شاخص‌های کنترل کیفی مورد بررسی آفت‌کش‌ها به تفکیک نوع فرمولاسیون

نوع فرمولاسیون	تست‌های کنترل کیفی
EC	تعیین درصد ماده مؤثره، پایداری امولسیون، تست pH، پایداری در سرما و بررسی وضعیت ظاهری نمونه
SC	تعیین درصد ماده مؤثره، پایداری تعلیق، تست pH، تست الکتر و بررسی وضعیت ظاهری نمونه
SL	تعیین درصد ماده مؤثره، پایداری رقت، تست pH و بررسی وضعیت ظاهری نمونه
WP	تعیین درصد ماده مؤثره، پایداری تعلیق، تر شوندگی، تست الکتر و بررسی وضعیت ظاهری نمونه

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی روند تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی بر اساس مدت زمان پس از تولید آفت‌کش‌ها

همبستگی بین مدت زمان پس از تولید آفت‌کش‌های تاریخ منقضی و درصد تجزیه شدن آن‌ها نشان داد که رابطه معنی‌داری بین مدت زمان پس از تولید آفت‌کش‌ها و درصد تجزیه شدن آن‌ها وجود ندارد ($t=0/427, n=10, P>0/05$) (جدول ۲). علت‌های مختلفی را می‌توان برای آن در نظر

گرفت. نمونه‌های آفت‌کش تاریخ منقضی مورد بررسی در این تحقیق توسط شرکت‌های مختلفی تولید شده بودند که به لحاظ کیفیت مواد اولیه و رعایت استانداردهای تولید در شرایط متفاوتی قرار داشتند. احتمالاً این مسئله تاثیر زیادی بر میزان تجزیه آفت‌کش‌ها داشته و اثر زمان تولید را تحت الشعاع خود قرار داده است. لذا طبق نتیجه به‌دست آمده نمی‌توان صرفاً براساس تاریخ تولید آفت‌کش‌ها قضاوت خاصی در خصوص میزان تجزیه شدن آن‌ها ارائه کرد.

جدول ۲- درصد تجزیه شدن آفت‌کش‌های تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی بر اساس مدت زمان پس از تولید

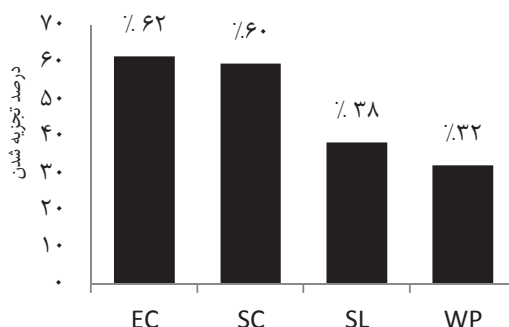
نتیجه آنالیز آماری	درصد تجزیه شدن	مدت زمان پس از تولید (سال)
$r = 0.427$ $P = 0.218^{ns}$	50%	2
	35%	3
	40%	4
	58%	5
	58%	6
	49%	7
	35%	8
	62%	9
	59%	10
	54%	11

^{ns}: عدم وجود تفاوت معنی‌دار.

جدول ۳- وضعیت تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی بر اساس نوع فرمولاسیون

نتیجه آماری	نتیجه تست شیمیایی			فرمولاسیون
	جمع	تائید شده	رد شده	
$X^2 = 67.379^{**}$ $df = 3$	576	221	355	EC
	72	29	43	SC
	185	114	71	SL
	193	131	62	WP
	1026	495	531	جمع

^{*} معنی‌دار در سطح احتمال 0.01



شکل ۱- درصد تجزیه شدن آفت‌کش‌های تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی بر اساس نوع فرمولاسیون

با توجه به معنی‌دار شدن آزمون کای دو، با آزمون ریسک مشخص شد شانس تجزیه شدن فرمولاسیون EC نسبت به فرمولاسیون WP معادل $3/394$ و نسبت به فرمولاسیون SL معادل $2/579$ است. همچنین شانس تجزیه شدن فرمولاسیون SC نسبت به فرمولاسیون SL معادل $3/133$ است. اما تفاوت معنی‌داری بین فرمولاسیون EC و SC ($P = 0.754$)، $OR = 1/0.83$ ، $CI = 0.657 - 1.786$ و همچنین بین

۳-۲- بررسی وضعیت تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ

منقضی بر اساس نوع فرمولاسیون آن‌ها

نتایج مقایسه فرمولاسیون‌های مختلف نشان داد که میزان تجزیه شدن در فرمولاسیون EC معادل 62٪، فرمولاسیون SC معادل 60٪، فرمولاسیون SL معادل 38٪ و فرمولاسیون WP معادل 32٪ بوده است. آزمون کای دو اختلاف معنی‌داری را بین فرمولاسیون‌های EC، SC، SL و WP به لحاظ ماندگاری و تجزیه شدن نشان داد ($P < 0.01$).

$(X^2 = 67.379, df = 3, P < 0.001)$ (جدول ۳).

فرمولاسیون SL و WP ($P = 0/203$ ، $OR = 2/009 - 0/862$) دیده نشد (جدول ۴).

این نتایج نشان می‌دهد که فرمولاسیون EC بیش از دو فرمولاسیون WP و SL تجزیه شده است. اما میزان تجزیه شدن در دو فرمولاسیون EC و SC تقریباً برابر است. این نتایج هم‌چنین نشان می‌دهد که فرمولاسیون SC نسبت به فرمولاسیون‌های SL و WP ریسک تجزیه شدن بالاتری دارد. درصد تجزیه شدن دو فرمولاسیون SL و WP تقریباً مشابه است و به لحاظ خراب شدن با هم اختلاف آماری معنی‌داری ندارند. علت این امر احتمالاً به نحوه فرموله کردن آن‌ها در زمان ساخت بر می‌گردد. در فرمولاسیون‌های EC، SL و SC به دلیل داشتن حالت فیزیکی مایع و وجود

حلال‌هایی با کیفیت و درجه خلوص متفاوت نسبت به فرمولاسیون WP که به حالت پودری است شانس تجزیه شدن بیشتری داشتند. تغییرات درجه حرارت یکی از عواملی است که روی سموم مایع نسبت به آفت‌کش‌های جامد بیشتر تأثیری گذارد. آفت‌کش‌های پودری و گرانوله تحت تأثیر دمای پایین نیستند در صورتی که کاهش دما در فرمولاسیون‌های مایع باعث تبلور و انعقاد آن‌ها می‌شود [۲۴]. این امر باعث تخریب فرمولاسیون و غیرقابل مصرف شدن آفت‌کش می‌شود. به همین دلیل فائو تأکید می‌کند که محل نگهداری آفت‌کش‌های مایع از آفت‌کش‌های جامد جدا در نظر گرفته شود [۱].

جدول ۴- نسبت شانس (OR) و ریسک نسبی رد شدن در تست فیزیکوشیمیایی بر اساس نوع فرمولاسیون آفت‌کش‌های تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی

حدود اعتماد ۹۵٪	مقدار	حد پایا	حد پایین
نسبت شانس (WP به EC)	۳/۳۹۴	۴/۷۹۶	۲/۴۰۲
ریسک نسبی تجزیه شدن	۱/۹۱۹	۲/۳۷۹	۱/۵۴۷
نسبت شانس (SC به EC)	۱/۰۸۳	۱/۷۸۶	۰/۶۵۷
ریسک نسبی تجزیه شدن	۱/۰۳۲	۱/۲۶۱	۰/۸۴۵
نسبت شانس (SL به EC)	۲/۵۷۹	۳/۶۲۶	۱/۸۲۵
ریسک نسبی تجزیه شدن	۱/۶۰۶	۱/۹۴۹	۱/۳۲۳
نسبت شانس (WP به SC)	۳/۱۳۳	۵/۴۸۲	۱/۷۹۰
ریسک نسبی تجزیه شدن	۱/۸۵۹	۲/۴۵۸	۱/۴۰۶
نسبت شانس (SL به SC)	۲/۳۸۱	۴/۱۵۳	۱/۳۶۵
ریسک نسبی تجزیه شدن	۱/۵۵۶	۲/۰۲۵	۱/۱۹۶
نسبت شانس (WP به SL)	۱/۳۱۶	۲/۰۰۹	۰/۸۶۲
ریسک نسبی تجزیه شدن	۱/۱۹۵	۱/۵۷۲	۰/۹۰۸

۳-۳- بررسی وضعیت تجزیه فرمولاسیون EC براساس شرکت‌های تولید کننده

آزمون کای دو اختلاف معنی‌داری را برای دو گروه از شرکت‌های تولید کننده (ایرانی، هندی/چینی) به لحاظ ماندگاری و تجزیه شدن نشان داد (جدول ۵).

با توجه به معنی‌دار شدن آزمون کای دو، با آزمون ریسک مشخص شد که نسبت شانس تجزیه شدن آفت‌کش‌ها با فرمولاسیون EC که توسط شرکت‌های داخلی تولید شده بودند نسبت به تولیدات هندی/چینی کمتر از یک است. این نشان‌دهنده آن است که تولیدات داخلی ماندگاری بالاتری پس از گذشت تاریخ انقضای خود داشتند. به عبارت دیگر تغییرات شیمیایی کمتری در فرمولاسیون خود نسبت به تولیدات هندی/چینی داشته‌اند که این امر

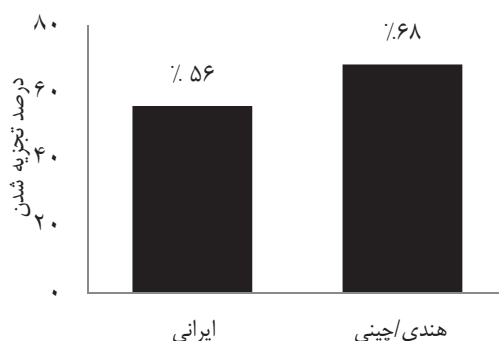
امکان استفاده مجدد این سموم را پس از انجام تست‌های آزمایشگاهی فراهم می‌کند ($OR = 0/586$) (جدول ۶).

علت این امر احتمالاً به دلیل برخورداری از استانداردهای بهتر تولید و نظارت‌های فراگیر بر تولیدات داخلی در مقایسه با نمونه‌های وارداتی از هند و چین است. با توجه به اینکه کیفیت مواد اولیه و درجه خلوص حلال‌های مورد استفاده در آفت‌کش‌ها در ماندگاری آن‌ها اثر فراوانی دارد و وجود ناخالصی در مواد تشکیل دهنده آن‌ها عاملی است که سرعت و شدت تغییرات در فرمولاسیون را بیشتر خواهد کرد، بنابراین نظارت بر مراحل ساخت آفت‌کش‌ها بر کیفیت آن‌ها مؤثر خواهد بود. با توجه به اهمیت این امر امکان نظارت بر این موضوع برای تولیدات داخلی فراهم است اما بررسی آن در محصولات وارداتی امکان‌پذیر نخواهد بود.

جدول ۵- وضعیت تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با فرمولاسیون EC موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی براساس شرکت تولید کننده

نتیجه آزمون آماری	شرکت های تولید کننده فرمولاسیون EC			نتیجه تست شیمیایی
	جمع	هندی/چینی	ایرانی	
$X^2=5/842^{\circ}$	۲۶۱	۸۶	۱۷۵	رد شده
df= ۱	۱۷۹	۴۰	۱۳۹	تأیید شده
	۴۴۰	۱۲۶	۳۱۴	جمع

معنی دار در سطح احتمال ۰/۰۵*



شکل ۲- درصد تجزیه شدن آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با فرمولاسیون EC موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی بر اساس شرکت‌های تولید کننده

جدول ۶- نسبت شانس (OR) و ریسک نسبی رد شدن در تست فیزیکوشیمیایی در نمونه‌های آفت‌کش تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی براساس شرکت‌های تولید کننده

حدود اعتماد ۹۵٪			فرمولاسیون EC
مقدار	حد بالا	حد پایین	نسبت شانس تولیدات ایرانی به هندی/چینی
۰/۵۸۶	۰/۹۰۶	۰/۳۷۹	ریسک نسبی تجزیه شدن
۰/۸۱۷	۰/۹۵۳	۰/۷	

تجزیه شدن امولسیفایر است. این مسئله باعث می‌شود سم بعد از مخلوط شدن با آب نتواند امولسیون پایدار و یک دستی را تشکیل دهد و در نتیجه غیر قابل استفاده می‌شود. کیفیت و درجه خلوص امولسیفایر می‌تواند در ماندگاری بیشتر آفت‌کش‌ها به خصوص در فرمولاسیون EC نقش اساسی داشته باشد. در این پژوهش بیش از نیمی از سمومی که توانایی تشکیل امولسیون کامل را نداشتند ساخت کشور هند بودند و با توجه به نتایج آزمون مقایسه شرکت‌ها مشخص است که تولیدات هندی ماندگاری بالایی نداشتند. هم‌چنین حدود نیمی از (۴۹٪) نمونه‌ها در اثر قرارگیری در دمای صفر درجه سانتی‌گراد پایداری خود را از دست داده، فرمولاسیون آن‌ها شکسته و ایجاد رسوب کردند که با توجه به استانداردها، غیر قابل مصرف بودند. علاوه بر این ۲۸٪ نمونه‌های مورد بررسی دچار تغییرات pH شده بودند که این تغییرات خارج از محدوده استاندارد قرار داشت (جدول ۷).

۴-۳- بررسی وضعیت تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با فرمولاسیون‌های مختلف بر اساس شاخص‌های کنترل کیفی

۴-۳-۱- فرمولاسیون EC

نتایج حاصل از آزمایش‌های کنترل کیفی ۱۵۶ نمونه از آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با فرمولاسیون EC نشان داد که ماده مؤثره نسبت به چهار شاخص کیفی دیگر بیشتر دچار تغییرات غیر قابل قبول شده است (۵۴٪). در این بررسی تنها ۱۳٪ از نمونه‌ها دچار تغییرات غیر قابل قبول ظاهری شده‌اند که در آن‌ها تجزیه فرمولاسیون به راحتی قابل شناسایی است. این در حالی است که ۸۷٪ نمونه‌ها شکل ظاهری کاملاً سالمی داشتند اما بعد از انجام آزمایش‌های کنترل کیفی مشخص شد که نمونه‌ها دچار تجزیه و تغییرات شیمیایی در ساختار خود شده‌اند. حدود ۴۴٪ آفت‌کش‌های مورد بررسی توانایی تشکیل امولسیون پایدار را نداشتند که نشان‌دهنده

جدول ۷- نتایج حاصل از آزمایش‌های فیزیکوشیمیایی برای فرمولاسیون EC تاریخ گذشته موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی

شاخص‌های کنترل کیفی	تعداد کل نمونه	تعداد رد شده‌ها	درصد رد شده‌ها
ماده مؤثره	۱۵۶	۸۱	۵۲
تست pH	۱۵۶	۴۳	۲۸
پایداری امولسیون	۱۵۶	۶۸	۴۴
پایداری در سرما	۱۵۶	۷۶	۴۹
شکل ظاهری	۱۵۶	۲۱	۱۳

جدول ۸- نتایج حاصل از آزمایش‌های فیزیکوشیمیایی برای فرمولاسیون WP سموم تاریخ گذشته موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی

شاخص‌های کنترل کیفی	تعداد کل نمونه	تعداد رد شده‌ها	درصد رد شدن
ماده مؤثره	۵۸	۳۱	۵۳
پایداری تعلیق	۵۸	۲۵	۴۳
تست الک تر	۵۸	۲۱	۳۶
قابلیت ترشوندگی	۵۸	۲	۳
شکل ظاهری	۵۸	۰	۰

جدول ۹- نتایج حاصل از آزمایش‌های فیزیکوشیمیایی برای فرمولاسیون SL سموم تاریخ گذشته موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی

شاخص‌های کنترل کیفی	تعداد کل نمونه	تعداد رد شده‌ها	درصد رد شدن
ماده مؤثره	۷۰	۵۱	۷۳
تست pH	۷۰	۱۴	۲۰
پایداری رقت	۷۰	۴۴	۶۳
شکل ظاهری	۷۰	۱	۱

۳-۴-۲- فرمولاسیون WP

نتایج آزمایش‌های کنترل کیفی ۵۸ نمونه از آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با فرمولاسیون WP نشان داد که ماده مؤثره نسبت به سایر شاخص‌های کنترل کیفی بیشتر دچار تغییرات غیر قابل قبول شده است (۵۳٪) در حالی که ۴۳٪ نمونه‌های مورد مطالعه قابلیت تعلیق خود را از دست داده و ایجاد رسوب کرده بودند. این امر منجر می‌شود تا سم بعد از اختلاط با آب نتواند سوسپانسیون یکنواختی را تشکیل دهد و در زمان سمپاشی بعد از چند ثانیه در کف سمپاش رسوب کرده و عملکرد سمپاشی را کاهش دهد. همچنین ۳۶٪ نمونه‌ها قادر به عبور از الک‌های مربوطه نبوده و باقی مانده‌ای بیش از حد مجاز روی الک به جای گذاشتند که با توجه به استانداردها، این میزان غیر قابل قبول است. نمونه‌های پودری مورد بررسی به لحاظ شکل ظاهری عاری از هرگونه کلوخه و دارای رنگ طبیعی بودند

که مطابق با استانداردهای اعلام شده بود. این امر نشان‌دهنده شرایط فیزیکی خوب انبارداری آن‌ها است که مانع از فشردگی ذرات سموم یا اکسید شدن و تغییر رنگ آن‌ها است. علاوه بر این قابلیت ترشوندگی ۹۷٪ نمونه‌ها در محدوده استاندارد قرار داشت (جدول ۸). با توجه به آن‌که این نمونه‌ها در یک یا بیش از یک شاخص کنترل کیفی رد شده بودند لذا بر اساس استانداردهای مورد نظر غیر قابل قبول تشخیص داده شده‌اند.

۳-۴-۳- فرمولاسیون SL

نتایج آزمایش‌های کنترل کیفی ۷۰ نمونه از آفت‌کش‌های تاریخ گذشته با فرمولاسیون SL نشان داد که ماده مؤثره ۷۳٪ نمونه‌ها دچار تغییرات غیر قابل قبول شده است. بیش از نیمی از نمونه‌ها (۶۳٪) قابلیت تشکیل امولسیون پایدار را نداشتند. همچنین ۲۰٪ نمونه‌ها تغییرات

سایر شاخص‌های کنترل کیفی دیگر دچار تغییرات غیر قابل قبول شده است (۵۲٪). درصد تغییرات ماده مؤثره و تست الک‌تر برابر بوده است (۳۵٪). هم‌چنین ۹۶٪ نمونه‌ها از پایداری تعلیق خوبی برخوردار بوده و بعد از اختلاط با آب سوسپانسیون یکنواختی را تشکیل دادند. علاوه بر این تمام نمونه‌ها شکل ظاهری سالمی داشتند که مطابق با استانداردهای توصیه شده بود (جدول ۱۰).

کاهش pH را نشان دادند که خارج از محدوده استاندارد قرار داشت. تنها ۱٪ نمونه‌های SL شکل ظاهری سالمی نداشتند و در فرمولاسیون آن‌ها تغییر رنگ، رسوب و کریستال دیده شد (جدول ۹).

۳-۴-۴- فرمولاسیون SC

نتایج آزمایش‌های کنترل کیفی ۲۳ نمونه از آفت‌کش‌های تاریخ گذشته با فرمولاسیون SC نشان داد که pH در نمونه‌ها با فرمولاسیون SC بیش از

جدول ۱۰- نتایج حاصل از آزمایش‌های فیزیکوشیمیایی برای فرمولاسیون SC سموم تاریخ گذشته موجود در انبارهای شرکت خدمات

درصد رد شدن	تعداد رد شده ها	تعداد کل نمونه	شاخص‌های کنترل کیفی
۳۵	۸	۲۳	ماده مؤثره
۵۲	۱۲	۲۳	تست pH
۴	۱	۲۳	پایداری تعلیق
۳۵	۸	۲۳	تست الک‌تر
۰	۰	۲۳	شکل ظاهری

آترازین، فونوفوس، فنیتروتیون، فتامیفوس) تحت شرایط انبارداری مختلف بر روی کارتریج پلی‌سالیدفیس بررسی شد [۲۶]. هم‌چنین فاکتور اسیدی و غیر اسیدی نیز در پایداری آفت‌کش‌ها در سه دمای ۲۰-، ۴۰ درجه سانتی‌گراد و دمای محیط بررسی شد. نتایج نشان داد که اضافه کردن محیط اسیدی به عنوان نگهدارنده به آفت‌کش‌ها می‌تواند باعث شکست سریع مولکول آفت‌کش‌ها شود [۲۶].

در تحقیق دیگری میزان تجزیه ماده مؤثره در فرمولاسیون تجاری آفت‌کش‌ها در محلول محیط اسیدی آبی با کاتالیت فوتون فوتون^{۱۶} در مراحل اکسیداسیون مقایسه شد [۲۷]. نتایج این بررسی نشان داد که در اکثر موارد ماده مؤثره در کمتر از ۳۰ دقیقه از بین رفت. علاوه بر این واکنش معدنی شدن قابل ملاحظه‌ای در طی ۱۲۰ دقیقه به وسیله کاهش مجموع کربن آلی^{۱۷} در اکثر آفت‌کش‌ها صورت گرفته بود [۲۷]. بنابراین مشخص شد که آفت‌کش‌ها چه به صورت ماده مؤثره و چه در فرمولاسیون، در محیط اسیدی در معرض واکنش فوتون فوتون بوده و باعث تجزیه شدن آن‌ها می‌شود. درصد معدنی شدن با ساختار شیمیایی آفت‌کش‌ها متفاوت است. اما در اکثر موارد بیش از نیمی از مجموع کربن آلی مواد آفت‌کش‌ها از بین می‌رود [۲۷].

پایداری امولسیون عامل بسیار مهمی در جلوگیری از تجزیه فرمولاسیون‌های EC و SL است. زیرا با خراب شدن

فرمولاسیون آفت‌کش‌ها در معرض سه نوع تجزیه قرار می‌گیرند که شامل: تجزیه شیمیایی، میکروبی و نوری است [۲۵]. در مجموع نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که فعل و انفعالات شیمیایی که در گذر زمان بین عناصر سازنده آفت‌کش‌ها رخ داده عامل اصلی در تجزیه آفت‌کش‌ها است و این مطلب تنها با انجام آزمایش‌های کنترل کیفی قابل شناسایی است. در این بررسی مشخص شد که وضعیت ظاهری چهار فرمولاسیون مورد بررسی کمتر دچار تغییرات شده لذا اکثر نمونه‌ها از وضعیت فیزیکی خوبی برخوردار بودند اما در شاخص‌های دیگر کنترل کیفی که تحت تاثیر تجزیه شیمیایی بوده دچار تغییرات شده اند.

نتایج این بررسی نشان داد که فرمولاسیون EC و SC که دارای حلال‌های آلی و مایع هستند شرایط مناسبی برای تولید محیط اسیدی دارند. زیرا pH فرمولاسیون‌های EC و SC در اکثر موارد کاهش یافته بود. این کاهش باعث ایجاد پروتون (H⁺) در محیط فرمولاسیون می‌شود. اکثر آفت‌کش‌ها که دارای عامل گروهی کربنیل (ارگانوفسفره) بوده و یا دارای گروه‌های استری (کاربامات‌ها) هستند به راحتی در محیط اسیدی شکسته می‌شوند. در مورد سموم با فرمولاسیون WP که حالت جامد دارند، ماده مؤثره کمتر در معرض شکستگی و تغییرات pH است.

نتایج این تحقیق با یافته‌های دیگر محققان نیز مطابقت دارد. در تحقیقی، پایداری چهار آفت‌کش (دس اتیل

- ¹⁴ Odd Ration (OR)
¹⁵ Confidence Interval (CI)
¹⁶ Photon-Fenton
¹⁷ Total Organic Carbon

منابع

- [1] FAO, Basline study on the problem of obsolete pesticides stocks, FAO pesticide disposal, series 9, The Problem of Obsolete Pesticides, Rome, Italy, <http://www.fao.org/docrep/003/X8639E/x8639e00.htm.pdf>, (assessed: May 27, 2013).
- [2] Kreisler E, Heiss R. Managing expired pesticides as hazardous waste across borders. The Eighth International Conference on Environmental Compliance and Enforcement, Washington, DC; 2008.
- [3] Mwandia A, Touni E. Obsolete pesticides in Africa-raising awareness of social and environmental implications. Article presented at the International Conference on Pesticide Use in Developing Countries, Environmental Fate, Effects and Public Health Implications, Tanzania; 2006.
- [4] Rajput V. Toxicity effect of expired pesticides on Catla Catla of the Gaula Stream, India. Croatian Journal of Fisheries; 2012;70(4):187-196.
- [5] Satyavani G, Gopi R A, Ayyappan S, Balakrishnamurthy P, Neelakanta P. Toxicity effect of expired pesticides to freshwater fish, Labeo Rohita. The Journal of Agriculture and Environment; 2011;12:1-9.
- [6] Buczyńska A, Szadkowska-Stańczyk I. Identification of health hazards to rural population living near pesticide dump sites in Poland. International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health; 2005;18(4):331-9.
- [7] CLI, obsolete stocks programme country report. Brussels; 2006.
- [8] Curtis C, Olsen C P. The Africa stockpiles programme: cleaning up obsolete pesticides; contributing to a healthier future. industry and environment Journal; 2004;27:37-8.
- [9] FAO, Guidelines for the management of small quantities of unwanted and obsolete pesticides. FAO pesticide disposal, series 7, Food and agriculture organization of United Nations, Rome, Italy, http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/obsolete_pesticides/docs/small_qties.pdf, (assessed: May 27, 2013).

پایداری امولسیون، دو فازی در محلول امولسیون ایجاد شده و در نتیجه مواد محلول در روغن وارد فاز آلی گشته و به مرور زمان شرایط برای تجزیه آن‌ها فراهم می‌شود. ماده مؤثره اکثر آفت‌کش‌ها قابلیت حلالیت در حلال‌های آلی را دارد و به راحتی از مولکول امولسیفایر جدا شده و با مولکول‌های موجود در امولسیون واکنش شیمیایی داده و شکسته می‌شود. در واقع محلول امولسیون حالتی ایجاد می‌کند که در آن مولکول‌های ماده مؤثره بوسیله مواد امولسیون‌کننده احاطه شده و مانع واکنش شیمیایی آن‌ها می‌شوند. با گذشت زمان و با خراب شدن امولسیون این مولکول‌ها آزاد شده و در محیط آلی با یکدیگر واکنش می‌دهند [۲۷].

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاضر مشخص شد که آفت‌کش‌ها با فرمولاسیون مایع نسبت به سموم جامد بیشتر تجزیه می‌شوند. لذا مصرف به موقع این گروه از سموم باید در اولویت قرار گیرد. همچنین مشخص شد که اکثر سموم وارداتی از هند و چین از کیفیت ماندگاری قابل قبولی برخوردار نبودند لذا لازم است ضمن تجدید نظر شرایطی را فراهم نمائیم که با نظارت‌های فراگیر از ورود سموم بی کیفیت از این منابع جلوگیری به عمل آید. نتایج نشان داد همبستگی زیادی بین میزان تجزیه‌شدن آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با تاریخ تولید آن‌ها وجود ندارد و این مسئله بیشتر به نوع آفت‌کش، نوع فرمولاسیون و کیفیت مواد تشکیل‌دهنده بستگی دارد. لذا درج یک تاریخ انقضای ثابت (۲سال) روی بر چسب آفت‌کش‌ها همانند آن چیزی که در حال حاضر در کشور وجود دارد چندان منطقی نیست و بهتر است در مورد هر آفت‌کش با توجه به شرایط خاص آن تصمیم‌گیری شود.

پی‌نوشت‌ها

- ¹ Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)
² Obsolete Pesticides
³ Persistent Organic Pollutants
⁴ Date of Test
⁵ Batch Number
⁶ Collaborative International Pesticides Analytical Council (CIPAC)
⁷ Power Hydrogen (pH)
⁸ Emulsifiable Concentrate(EC)
⁹ Suspension Concentrate(SC)
¹⁰ Soluble Liquid(SL)
¹¹ Wettable Powder(WP)
¹² Chi-Square
¹³ Risk

- [22]FAO, Prevention of accumulation of obsolete pesticide stocks provisional guidelines. FAO pesticide disposal, series 2, The Problem of Obsolete Pesticides, Food and agriculture organization of United Nations, Rome, Italy, <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/009/v7460e/v7460e.pdf>, (assessed: May 27 , **2013**).
- [23][23] Heidari A. Research Strategic Plan For Pesticides. IRIPP press; **2010**. 271 pp. [In Persian]
- [24]Fishel F. Temperature effects on storage of agricultural pesticides. Department of Agronomy, <http://extension.missouri.edu/p/G1921.pdf>, (assessed: June 11, **2013**).
- [25]Bhattacharyya A, Barik S R, Ganguly P. New pesticide molecules, formulation technology and uses: Present status and future challenges, The Journal of Plant Protection Sciences; **2009**;1(1):9-15.
- [26]Ferrer I, Barcelo D. Stability of pesticides stored on polymeric solid-phase extraction cartridges. Journal of Chromatography A; **1997**;778(1-2):161-170.
- [27]Huston P L, Pignatello J J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction, The Journal of Water Research; **1999**;33(5):1238-1246.
- [10]Minh N H, Minh T B, Kajiwara N, Kunisue T, Subramanian A, Iwata H. Contamination by persistent organic pollutants in dumping sites of Asian developing countries: implication of emerging pollution sources. Archives of Environmental Contamination and Toxicology Journal; **2006**;50:474-81.
- [11]Misra V, Pandey S. Hazardous waste, impact on health and environment for development of better waste management strategies in future in India. Journal of Environment International; **2005**;31:417-31.
- [12]PAN-UK, Disposal of obsolete pesticides. Pesticides management notes; no.3. London, <http://www.pan-uk.org/archive/Internat/IPMinDC/pmn3.pdf>, (assessed: May 12, **2013**)
- [13]FAO, Pesticide storage and stock control manual. FAO pesticide disposal, series 3, The Problem of Obsolete Pesticides, Rome, Italy, <http://www.fao.org/docrep/v8966e/v8966e00.htm.pdf>, (assessed: May 27, **2013**).
- [14]Dasgupta S, Meisner C, Wheeler D. Stockpiles of obsolete pesticides and cleanup priorities: A methodology and application for Tunisia. Journal of Environmental Management; **2010**;91(4):824-830.
- [15]Abiye A, Hadera G. A report on POPs and other pesticides inventory in Ethiopia; POPs/NIP project. Addis Ababa: EPA/SEG; **2005**.
- [16]FNG, Ratification of the Stockholm convention on persistent organic pollutants. Proclamation no. 279, 8th year, no. 26. Addis Ababa: Ethiopia; **2002**.
- [17]Jacobs M, Dinham B. Pesticides, livelihoods and women's health. London: Zed books Ltd; **2003**.
- [18]Orris P, Chary L, Perry K, Asbury J. Persistent organic pollutants(POPs) and human health. New York: World federation of public health associations; **2000**.
- [19]UNEP, Stockholm convention on persistent organic pollutants; **2001**.
- [20]Shah B P, Devkota B. Obsolete pesticides: their environmental and human health hazards. The Journal of Agriculture and Environment; **2009**;10:60-66.
- [21]WHO/UNEP, Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture. Publisher World Health Organization, Geneva, <http://www.who.int/iris/handle/10665/39772.pdf>, (assessed: November 4, **2013**).