تعیین میزان باقی‌مانده انواع آفت کش‌ها در برخی از سبزیجات تازه و گلخانه‌ای

زهرا هادیان[۱*] و محمدحسین عزیزی[۲]

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۵/۳/۲۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۳/۳۰)

چکیده

به منظور تعیین میزان باقی‌مانده انواع آفت کش‌ها در برخی از سبزیجات تازه وگلخانه ای، این تحقیق بـه روش توصـیفی روی ۲۵ نمونـه (گوجه فرنگی، خیار گلخانه‌ای و هویج تازه) با هدف بررسی وجود ۱۰۵ نوع باقی‌مانده سـم از انـواع Organochlorine Dicarboximides ، Organonitrogen، Organophosphorus، Triazine، Pyrethroids و Strobilurin انجام گرفت. پس از استخراج سـموم از نمونـه‌هـا بـا حلال اتیل استات و تخلیص عصاره حاصل با ستون فاز جامد (Envicarb Solid Phase Extraction)، شناسایی سموم و تعیین مقـدار آنهـا با استفاده از کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی مجهز به آشکارساز تله یونی (GC-ITMS) صورت گرفت. داده‌ها نشان داد کـه ۸۰ درصد از نمونه‌های بررسی شده دارای انـواع بـاقی‌مانـده سـموم chlorpyrifos, fenpropathrin, permethrin, iprodione, fenvalerate و trifluralin بودند. میزان بازیابی و تکرارپذیری انحراف معیار نسبی سموم، با این روش خوب و به ترتیب در محدوده ۱۱۷- ۶۱/۶۷ درصد و ۱۴/۵۵- ۳/۴۹ درصد تعیین شد. نتایج آزمون مقایسه دوتایی میانگین باقی‌مانده آفت کش‌های شناسایی شده در نمونه‌ها با میزان حـداکثر مجاز توصیه شده (MRL_S) Codex Alimentarius FAO/WHO اختلاف آماری معنی‌داری را نشان داد و کمتر از مقادیر مجاز اعـلام شـده بود ($P<0/05$).

واژه‌های کلیدی: باقی‌مانده آفت کش‌ها، سبزیجات، کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی

مقدمه

سموم شیمیایی دفع آفات نباتی به عنـوان یکـی از آلاینـده‌هـای مهم مواد غذایی به شمار می‌آیند (۲۳). با توجه به رونـد رو بـه رشد تولید و مصرف محصولات کشاورزی و میزان بالای سموم خریداری و مصرف شده از منابع داخلی و خارجی برای کنتـرل آفات و کاربرد حدود ۲۱۱ ترکیب شیمیایی با فرمولاسـیون‌هـای مختلف در کشور، به‌نظر می‌رسد مخاطرات بهداشـتی نـامطلوب ناشی از کاربرد گسترده آفت کـش‌هـا سـلامت افـراد و محـیط زیست ما را به‌طور جـدی تهدیـد مـی‌نمایـد (۱). بررسـی‌هـای اپیدمیولوژی اخیر نشان داده است که باقی‌مانده سموم دفع آفات نباتی در انسان مخاطرات جـدی در بـردارد. مـسمومیت، سـقط جنین، عوارض پوستی و عصبی، اخـتلالات رفتـاری و سـرطان مهم‌ترین آثار سوء مربوط به این سموم مـی‌باشـند (۱۲). گمـان می‌رود که میزان وقوع مسمومیت در کشورهای در حال توسـعه ۱۳ برابر بیشتر از کشورهای صنعتی می‌باشد (۳). بررسی برخـی محققین نشان داده است که باقی‌مانده آفت کـش‌هـا مخـاطرات بسیار جدی‌تری را برای کودکان در بر دارد. هم‌چنین تقریبـاً ۲۰ درصد از انواع سموم دفع آفات نبـاتی مـی‌تواننـد عامـل ایجـاد

۱. عضو هیئت علمی انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران

۲. دانشیار علوم صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hadidan_z2004@yahoo.com

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2025-08-24]

[DOR: 20.1001.1.24763594.1387.12.43.17.0]

سرطان باشند (۱۰). سازمان جهانی بهداشت در سال ۲۰۰۴ کلیه سموم دفع آفات نباتی را بر اساس میزان مخاطرات بالقوه در ۴ رده طبقه‌بندی کرده که، این تقسیم‌بندی براساس ترکیبات اصلی فعال مخاطره آمیز آنها می‌باشد (۱۳).

به‌دلیل وسعت طیف خواص فیزیکوشیمیایی مواد غذایی و آفت‌کش‌ها محققین، روش‌های متعددی را جهت تخلیص عصاره استخراجی مانند استخراج مایع- مایع (LLE) (Liquid-Liquid Extraction) (۲۴) و فوق بحرانی (SFE) (Super Critical Fluid Extraction) (۳۳)، فاز جامد(SPE) (Solid Phase Extraction) (۲۷)، ژل تراوا کروماتوگرافی (HPGPC) (High Performance Gel Permeation Chromatography) (۲۰) به‌کار برده‌اند. تحقیقات در این زمینه با انواع ستون فاز جامد بر پایه مواد پلی استیرن دی وینیل بنزن (PS-DVB)، سیلیکاژل (MSPD) (Matrix Solid Phase Extraction) همراه با LC فلوریسیل (۲۱)، ستون‌های فاز جامد منتشر GCB (Graphitzed Carbon Black) یا C_{18} (۲۹)، فاز جامد- مایع تقسیمی C_{18} (۱۴) غشاهای دارای کربن فعال، ترکیبی از کارتریج‌ها مختلف نشان داده است که ستون فاز جامد برپایه کربن گرافیته به تنهایی قادر به خنثی کردن اثر باز دارندگی ماتریکس در حذف برخی ترکیبات نمی‌باشد و کارایی ستون‌های مرکب بیشتر از سایر روش‌هاست، برای مثال ستون فاز جامد منتشر با ۲ نوع ترکیب C_{18} و GCB در جداسازی و حذف بازدارنده‌ها موثرتر از روش فاز جامد-مایع است (۲۹ و ۱۴). هنگامی که حجم میزان ناخالصی زیاد باشد، غشاهای دارای کربن فعال می‌تواند به‌کار رود، هم‌چنین روش MSPD نسبتاً ساده، سریع و مقرون به صرفه است و برای آنالیز انواع حشره کش‌های پایریتروئیدی، قارچ کش‌ها و سایر ترکیبات شیمیایی مشابه مناسب می‌باشد (۱۴ و ۲۱). استخراج با SPE (DB-17MS، DB-5MS، Avicel و ENVI-Carb) به‌دلیل از دست رفتن برخی از این سموم در طی استخراج، وجود اثرات مداخله کننده ناشی از ماتریکس، خصوصیات آفت کش (به‌ویژه آنهایی که قطبیت بیشتر دارند)، نوع ماتریکس (موم‌ها و اسانس‌های روغنی گیاهی)، غلظت ماتریکس/سموم، به منظور دستیابی به حد تشخیص کم و حذف عوامل مداخله گر و تزریق حجم بیشتر نمونه در حلال بافری با هدایت کمتر ماتریکس (On-Line Column Method) به عنوان روش‌های تغلیظ مقدماتی می‌توان به‌کار گرفت (۱۵). روش‌های مبتنی بر استخراج با استن و جداسازی با اتردوپترول سبک و دی کلرومتان در تخلیص نمونه به عنوان روش رسمی AOAC آمریکا پذیرفته شده است. در کشورهای اروپایی روش Luke با روش تخلیص HPGPC ادغام گردیده است (۲۰). برخی از محققان آنالیز عصاره تصفیه شده به منظور شناسایی و تعیین مقدار سموم را با استفاده از روش‌هایی مانند کروماتوگرافی مایع با آشکارساز فلورسانس، کروماتوگرافی گازی با آشکارسازهای ربایش الکترونی(ECD) (Electron Capture Detector) (۱۱)، نیتروژن- فسفر(NPD) (Nitrogen Phosphor Detector) (۷ و ۲۲)، حساس به نیتروژن (NSD) (Nitrogen Sensitive Detector) (۴)، نورسنج شعله‌ای (FPD) (Flame Photometry Detector) (۱۶ و ۲۵) و انواع روش‌های طیف سنجی جرمی (MS-ITD) (Gas Chromatography Mass Spectrometry)، (LCMS) (Chromatography Mass Spectrometry Liquid)، (GC-MS) (Mass Spectrometry Ion Trap Detector) (۲۶ و ۳۵) مورد بررسی قرار داده‌اند.

با توجه به مصرف انواع سموم دفع آفات نباتی در محصولات کشاورزی کشور و مخاطرات بهداشتی ناشی از باقی‌مانده این سموم بر سلامت افراد جامعه، این بررسی با گرفتن نمونه‌هایی از خیار گلخانه‌ای یزد و کهنوج. گوجه فرنگی گلخانه‌ای بندرعباس و هویج بستان آباد از میدان اصلی میوه و تره بار شهر تهران، به منظور تعیین میزان باقی‌مانده ۱۰۵ نوع آفت‌کش از انواع Organonitrogen، Dicarboximides، Organochlorine، Triazine، Organophosphorus، Pyrethroids و Strobilurin و توسط انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور با همکاری آزمایشگاه Central Science Laboratory (CSL) انگلستان در سال ۱۳۸۴ انجام گرفت.

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2025-08-24]

[DOR: 20.1001.1.24763594.1387.12.43.17.0]

مواد و روش‌ها

تحقیق حاضر به روش توصیفی روی ۲۵ نمونه از برخی از انواع خیار، گوجه فرنگی و هویج عرضه شده در میدان اصلی میوه و تره بار شهر تهران انجام شد.

مواد شیمیایی و حلال‌ها

کلرور سدیم، سولفات سدیم، بی‌کربنات سدیم، استن، سیکلوهگزان، هگزان، اتیل استات، دی‌پتا سیم هیدروژن فسفات، دی هیدروژن پتاسیم فسفات از شرکت Fisher Scientific (UK) و استانداردهای انواع سمومی که در جدول ۱ آورده شده از شرکت(UK) Thames Restek خریداری گردید.

روش نمونه‌گیری

نمونه‌گیری به روش تصادفی ساده طبق روش توصیه شده نمونه‌برداری کدکس به منظورتعیین باقی‌مانده آفت کش‌ها (Codex Alimentarius 2000/1/24) در میدان اصلی میوه و تره بار شهر تهران در شهریور ماه ۱۳۸۴ انجام شد (۶). نمونه‌های اولیه از هر بهر ۵۰۰-۵۰ کیلوگرمی معادل ۱۰ واحد بوده (وزن هر واحد ۱ کیلوگرم) که در یک کیسه نایلونی قرار داده شد و روی آن کدی مطابق فرم اطلاعاتی مربوطه چسبانده شد (کدها با توجه به گلخانه‌ای یا تازه بودن، محل کشت و تعداد نمونه‌ها تعیین شدند، به‌طوری‌که برای خیار گلخانه‌ای یزد کد GCUPY از یک تا پنج، هویج بستان آباد کد FCBO از یک تا پنج و برای گوجه فرنگی بندرعباس کد GTBA از یک تا ده در نظر گرفته شد)و نمونه‌ها پس از ۲ ساعت به سازمان سردخانه و کشتارگاه شهرداری تهران منتقل گردیدند.

نمونه‌ها پس از انتقال به سردخانه درداخل ظروف پلی اتیلنی گذاشته شده و به مدت ۱۲ ساعت در تونل انجماد با برودت $-30\,^{\circ}C$ قرار گرفتند و پس از انجماد در سردخانه با برودت $-18\,^{\circ}C$ تازمان انتقال نگه‌داری شدند و متعاقباً در کنار یخ خشک در مدت زمان کمتر از ۲۴ ساعت به آزمایشگاه Central Science Laboratory واقع در یورک انگلستان ارسال شد.

آماده سازی و تخلیص نمونه

آزمایش‌ها بر اساس دستورالعمل کمیته اقتصادی اروپا (EEC 91/414) در آزمایشگاه CSL انگلستان انجام گرفت (۸). پس از توزین ۳۰ گرم از هر یک از نمونه‌های هموژن شده مربوط به هر بهر، ۵ گرم بی کربنات سدیم و ۴۰ گرم سولفات سدیم بدون آب به آن افزوده و آنها را به مخلوط کن با دور بالا منتقل و با ۲۰۰ میلی‌لیتر حلال اتیل استات به مدت ۳۰ ثانیه مخلوط شدند. پس از صاف کردن، عصاره استخراجی به‌وسیله دستگاه تبخیر کننده چرخان تحت خلاء خشک شد. با توجه به نوع ماتریکس، تخلیص عصاره بر پایه ستون فاز جامد (Solid Phase Extraction)انجام گرفت.

از کارتریج‌های ENVI-Carb GCB (Supelco, Bellefonte, PA, USA) برای تخلیص نمونه‌های خیار، گوجه فرنگی و هویج استفاده شد. در تکنیک SPE، ۱۰ میلی‌لیتر از عصاره را پس از عبور مستقیم از ستون، جمع آوری نموده (در اتیل استات) و پس از صاف کردن به منظور رسوب پروتئین و سایر مواد جامد، pH آن تنظیم گردید. محلول حاصل از شستشو در مجاورت گاز ازت در حرارت $40\,^{\circ}C$ تا حجم کمتر از ۱ میلی‌لیتر تبخیر گردید و متعاقب حل شدن در ۱۰ml استن تا حجم کمتر از ۱ میلی‌لیتر مجدداً تبخیر شد (۸).

جداسازی و اندازه‌گیری باقی‌مانده سموم

چندین روش برای جداسازی یون‌های با نسبت‌های جرم به بار (m/e) مختلف در دسترس است. دستگاه طیف سنجی جرمی قادر به تفکیک اجزایی با m/e مختلف است. یکی از کاربردهای اصلی و مهم دستگاه اسپکترومتر جرمی، شناسایی ترکیبات پیچیده است که شامل اندازه‌گیری‌های کیفی و کمی می‌شود. این سیستم بسیار حساس بوده و به شکل گزینشی عمل می‌کند و در شناسایی گستره وسیعی از ترکیبات به کار می‌رود. ترغیب کاربردGC-MS وLC-MS با وجود دقت و

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2025-08-24]

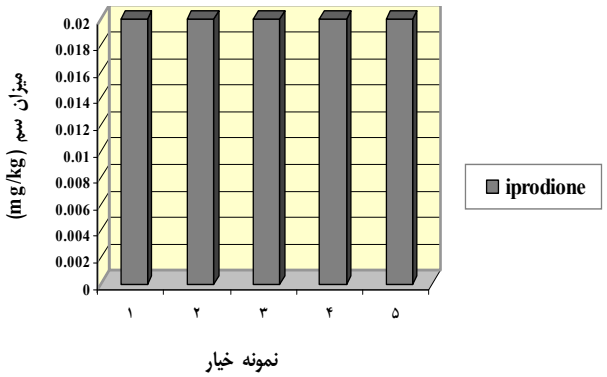
[DOR: 20.1001.1.24763594.1387.12.43.17.0]

جدول ۱. لیست انواع آفت کش‌های بررسی شده درآنالیز سبزیجات

۱	2-phenylphenol	۴۲	Fenitrothion	۸۳	Prochloraz
۲	DDD-pp	۴۳	Fenpropathrin	۸۴	Procymidone
۳	DDE-pp	۴۴	Fenvalerate	۸۵	Profenofos
۴	DDT-op	۴۵	Flucythrinate	۸۶	Prometryn
۵	DDT-pp	۴۶	Flurochloridone	۸۷	Propargite
۶	HCH-gamma	۴۷	Fusilazole	۸۸	Propham
۷	Atrazine	۴۸	Fonofos	۸۹	Propoxur
۸	azinphos- methyl	۴۹	Furalaxyl	۹۰	Propyzamide
۹	Azoxystrobin	۵۰	Heptenophos	۹۱	Prothiofos
۱۰	Bendiocarb	۵۱	Imazalil	۹۲	Pyridaphenthion
۱۱	Bifenthrin	۵۲	Iprodione	۹۳	Pyrimethanil
۱۲	Biphenyl	۵۳	Isofenphos	۹۴	Quinalphos
۱۳	Bromopropylate	۵۴	kresoxim-methyl	۹۵	Quintozene
۱۴	Bupirimate	۵۵	Malaoxon	۹۶	Simazine
۱۵	Buprofezin	۵۶	Malathion	۹۷	Tebuconazole
۱۶	Captan	۵۷	Mecarbam	۹۸	Tecnazene
۱۷	Carbaryl	۵۸	Mephosfolan	۹۹	Tetrachlorvinphos
۱۸	Carbofuran	۵۹	Metalaxyl	۱۰۰	Tetradifon
۱۹	Chlorfenvinphos	۶۰	Methacrifos	۱۰۱	tolclofos-methyl
۲۰	Chlorpropham	۶۱	Methidathion	۱۰۲	Tolyfluanid
۲۱	Chlorpyrifos	۶۲	Methiocarb	۱۰۳	Triazophos
۲۲	chlorpyrifos-methyl	۶۳	Mertoxuron	۱۰۳	Trifluralin
۲۳	Chlozolinate	۶۴	Metribuzin	۱۰۵	Vinclozolin
۲۴	Cypermethrin	۶۵	Myclobutanil		
۲۵	Deltamethrin	۶۶	Napropamide		
۲۶	Dichlofluanid	۶۷	nitrothal –isopropyl		
۲۷	Dichlorvos	۶۸	Ofurace		
۲۸	Dicloran	۶۹	Oxadixyl		
۲۹	Dicofol	۷۰	Paclobutrazol		
۳۰	Dimethoate	۷۱	parathion-ethyl		
۳۱	Diphenylamine	۷۲	parathion-methyl		
۳۲	endosulfan (I)	۷۳	Penconazole		
۳۳	endosulfan (II)	۷۴	Pendimethalin		
۳۴	endosulfan- sulphate	۷۵	Permethrin		
۳۵	Ethion	۷۶	Phenthoate		
۳۶	Ethofumesate	۷۷	Phosalone		
۳۷	Ethoprophos	۷۸	Phosmet		
۳۸	Ethoxyquin	۷۹	Phosphamidon		
۳۹	Etridiazole	۸۰	Pirimicarb		
۴۰	Etrimfos	۸۱	pirimiphos-methyl		
۴۱	Fenarimol	۸۲	pirimiphos- ethyl		

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2025-08-24]

[DOR: 20.1001.1.24763594.1387.12.43.17.0]



شکل ۱ . میزان باقی‌مانده آفت کش ایپرودیون در ۵ نمونه خیار گلخانه‌ای یزد

حساسیت مورد نیاز برای آنالیز محصولات کشاورزی از نظر باقی‌مانده سموم مناسب ارزیابی شده است. حساسیت و گزینش‌پذیری در سطح عالی این روش‌ها، تعیین کیفی و کمّی مقادیر کم باقی‌مانده آفت کش‌ها را در محصولات کشاورزی امکان‌پذیر نموده است (۱۹).

شناسایی و اندازه‌گیری باقی‌مانده سموم نمونه‌ها به کمک دستگاه گاز کروماتوگرافی (Varian 3800) اسپکترومتری جرمی (Varian 2200) مجهز به تله یونی با ۳ تکرار انجام گرفت.

۱ میکرولیتر از نمونه به ستون DB5-MS (25m × 0.25mm × 0.25µm) در دمای ۲۵۰°C تزریق شد. از هلیم (۹۹/۹۹٪) به عنوان گاز حامل استفاده شد، سرعت آن معادل ۱میلی‌لیتر در دقیقه بود. برنامه ریزی دمایی قسمت گرم کننده ۳۴ دقیقه به طول انجامید و شناسایی و تعیین مقدار سموم به تفکیک اجزا بر اساس $^{m}/_{e}$ مختلف صورت گرفت. بدین ترتیب که با ورود مقدار کمی نمونه تبخیر شده به منبع یونی، در آشکارساز تله یونی (Ion Trap Detector) به کمک الکترودها عمل یونش و تجزیه یون‌ها انجام شد. بدین ترتیب هر یک از سموم در تله یونی به نسبت $^{m}/_{e}$ در میدان آهن ربایی از یکدیگر جدا و اندازه‌گیری شدند. مطالعه بازیابی سموم با افزودن ۱۰۰ میکرولیتر از استاندارد سموم مورد بررسی به نمونه‌هایی که در تولید آنها هیچ نوع سمی به کار نرفته بود با ۵ تکرار و با غلظت ۰/۰۵mgkg^{-1} انجام شد (Spiking). پس از تبخیر حلال با جریان هوا، نمونه کاملاً مخلوط و هموژن گردید، مراحل استخراج و آنالیز به منظور بازیابی سموم استاندارد مطابق روش به‌کار رفته به منظور تعیین باقی‌مانده سموم در نمونه‌های سبزی انجام شد.

پس از به‌دست آوردن نتایج برای تعیین اطلاعات آماری از آمار توصیفی استفاده شد. برای مقایسه مقادیر باقی‌مانده آفت کش‌ها هر یک از نمونه‌ها با MRL_S Codex از آزمون‌های تجزیه واریانس (طرح بلوک‌های کامل تصادفی) و آماره t استیودنت استفاده شد. در طرح بلوک‌های کامل تصادفی، نمونه‌های مناطق مختلف به عنوان بلوک و انواع سموم موجود در آنها به عنوان تیمار در نظر گرفته شدند. کلیه تجزیه‌های آماری با نرم افزار SPSS و محاسبه میانگین بازیابی (Mean recovery) و تکرار پذیری انحراف معیار نسبی (Relative Standard Deviation of Reproducibility) با نرم‌افزار Excel انجام شد(۸).

نتایج و بحث

بررسی میزان باقی‌مانده آفت‌کش‌های متعدد روی ۲۵ نمونه انواع سبزی عرضه شده در میدان اصلی میوه و تره بار تهران به روش GC/ITMS نشان داد که ۸۰ درصد از نمونه‌ها دارای انواع سموم قارچ کش، حشره کش و علف کش بودند.

با توجه به حد تشخیص روش شناسایی سموم در این تحقیق (<۰/۰۱mg/kg) انواع باقی‌مانده آفت کش‌های شناسایی شده در نمونه‌ها شامل fenvaleratet، chloropyrifos، trifluralin، fenpropathrin، permethrin و iprodione بوده است. در تحقیق انجام شده در تورنتو کانادا (۱۷) برخی از سموم شناسایی شده مانند انواع endosulfan و chloropyrifos از نمونه‌های خیار، trifluralin از نمونه‌های هویج، phosalone از نمونه‌های گوجه فرنگی و endosulfan-sulphate از نمونه‌های طالبی دارای باقی‌مانده کمتر از MRL_S Codex بوده است. شکل ۱ آفت کش iprodione را در نمونه‌های خیار گلخانه‌ای (یزد) در مقادیر یکسان نشان می‌دهد. همان‌طور که از جدول ۲ بر می‌آید، اختلاف آماری میان میانگین باقی‌مانده سم

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2025-08-24]

[DOR: 20.1001.1.24763594.1387.12.43.17.0]

[DOR: 20.1001.1.24763594.1387.12.43.17.0] [Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2025-08-24]

جدول۲ . مقایسه میانگین باقی‌مانده انواع آفت‌کش‌های موجود در نمونه‌های بررسی شده با Codex MRLS

ردیف	نمونه	باقی‌مانده سم (mg/kg)	Min (mg/kg)	Max (mg/kg)	Mean ± $S_{\bar{x}}$ (mg/kg)	حد پایین اطمینان (۹۵درصد)	حد بالای اطمینان (۹۵درصد)	آماره t MRLs Codex	Codex MRLs (mg/kg)
۱	خیار گلخانه‌ای یزد	Iprodione	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	–[۲]	–	**[۱]	۲
۲	خیار گلخانه‌ای کهنوج	-	–	–	–	–	–	–	–
۳	هویج بستان آباد	trifluralin	۰/۰۷	۰/۱	۰/۰۰۶۳۲ ±۰/۰۸	۰/۰۶۲۴	۰/۰۹۵۶	–	–
۴	گوجه فرنگی بندرعباس	chlorpyrifos	۰/۰۱	۰/۰۶	۰/۰۰۹۲۷ ±۰/۰۳۴	۰/۰۰۸۲۵	۰/۰۵۹۷	–۵۰/۲۵**	۰/۵
۵	گوجه فرنگی بندرعباس	fenpropathrin	۰/۰۲	۰/۰۸	۰/۰۰۸۶۱ ±۰/۰۳۷۵	۰/۰۱۷۱	۰/۰۵۷۸	–۱۱۱/۸**	–
۶	گوجه فرنگی بندرعباس	Permethrin	۰/۰۸	۰/۲	۰/۰۱۷۳ ±۰/۱۳۷	۰/۰۹۸	۰/۱۷۶	–۵۰/۰۰۲**	۱
۷	گوجه فرنگی بندرعباس	fenvalerate	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۰۵±۰/۰۲۵	–۰/۰۳۸۵	۰/۰۸۸۵	۹۹۵/۰**	۵
۸	گوجه فرنگی بندرعباس	iprodione	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۰۶۲۹ ±۰/۰۲۷۵	۰/۰۰۷۴۷	۰/۰۴۵۲	–۱۵۴/۵۷**	۱

۱. وقتی که انحراف معیار میانگین‌ها یا $S_{\bar{x}}$ صفر باشد، می‌نیمم مقدار نیز برای کمیت مورد نظر معنی‌دار می‌باشد.

۲. وقتی که $S_{\bar{x}}$ صفر باشد، حدود اعتماد برابر میانگین می‌باشد و یک مقدار است.

جدول۳. میانگین بازیابی (Mean Recovery± SE) و تکرارپذیری انحراف معیار نسبی (R.S.D.R) روش GC-ITMS برای سموم شناسایی شده در سبزیجات مورد بررسی

نمونه / سم	خیار		گوجه فرنگی		هویج	
	Mean Recovery ± SE	R.S.D.R	Mean Recovery ± SE	R.S.D.R	Mean Recovery ± SE	R.S.D.R
chloropyrifos	۹۱/۳۳±۹/۵۵	۷/۷۵	۱۰۵/۳۳±۲/۷۹	۱۱/۴۵	۷۵/۳۳±۴/۸۸	۱۴/۲۱
fenpropathrin	۹۷/۳۳±۸/۳۷	۶/۰۱	۱۰۹/۶۷±۵/۶۹	۷/۱۵	۸۰/۳۳±۶/۲۹	۹/۴۵
fenvalerate	۱۰۷/۰۰±۴/۴۹	۱۴/۵۵	۱۱۵/۶۷±۲/۴۶	۳/۴۹	۱۱۷/۰۰±۸/۶۱	۵/۴۴
iprodione	۱۰۰/۳۳±۷/۷۳	۶/۰۱	۱۱۲/۶۷±۱/۵۴	۴/۰۲	۸۹/۳۳±۶/۷۹	۷/۶۹
permethrin	۱۰۰/۰۰±۷/۲۳	۸/۹۹	۱۱۳/۳۳±۱/۹۹	۴/۰۲	۸۸/۰۰±۱۱/۴۸	۱۴/۲۲
phosalone	۶۱/۶۷±۱/۲۸	۶/۲۲	۱۰۷/۳۳±۵/۴۷	۴/۰۲	۷۹/۳۲±۱۰/۱۸	۶/۰۲
trifluralin	۷۸/۰۰±۳/۳	۱۴/۵۵	۸۴/۶۷±۴/۱۸	۶/۶۵	۸۶/۰۰±۸/۸۳	۹/۵۵

1. Relative Standard Deviation of Reproducibility یا تجدید پذیری از دیگر ویژگی‌های مرتبط با قابل اعتماد بودن روش است که از نتایج چندین آزمایشگاه به‌دست می‌آید.

iprodione با مقادیر Codex MRL_S معنی‌دار می‌باشد. با توجه به حد تشخیص روش به‌کار رفته خیار گلخانه‌ای کهنوج فاقد آلودگی بود.

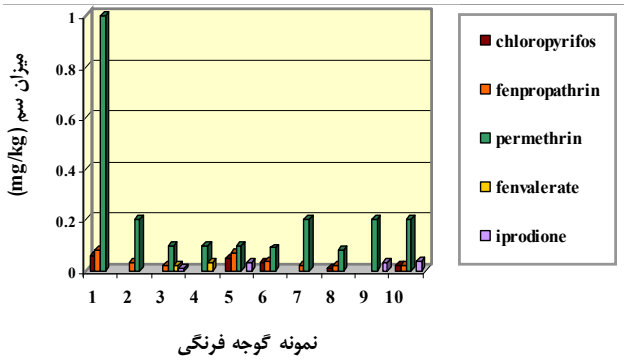
در این تحقیق permethrin بالاترین میزان آفت کش شناسایی شده در نمونه‌ها بود و سایر باقی‌مانده‌های سموم از نظر مقدار به این ترتیب fenpropathrin > trifluralin > chlorpyrifos > fenvalerate > iprodione بوده است. در جدول ۳ مشاهده می‌شود که نمونه‌های گوجه فرنگی دارای انواع باقی‌مانده آفت کش بوده و میزان باقی‌مانده سموم شناسایی شده fenvalerate، chlorpyrifos، fenpropathrin، permethrine و iprodione دارای اختلاف آماری معنی‌داری در سطح کمتر از ۵٪ در مقایسه با میانگین مقادیر Codex MRL_S بوده است. شکل ۲ میزان باقی‌مانده سموم شناسایی شده در نمونه‌های گوجه فرنگی بندر عباس را نشان می‌دهد.

از یافته‌های مهم دیگر تحقیق حاضر نتیجه آزمون آماری T.Test میان شاخص‌های مربوط به مقادیر باقی‌مانده تمام آفت‌کش شناسایی شده درسبزیجات مورد بررسی با هر یک از مقادیر حداکثر مجاز تعیین شده توسط Codex است که نشانه اختلاف آماری معنی‌دار در سطح کمتر از ۵ درصد بود (جدول ۲). شکل ۳ مقدار باقی‌مانده سم trifluralin در نمونه‌های هویج (بستان آباد) را نشان می‌دهد. FAO/Codex حداکثر مجازی را برای باقی‌مانده این سم قرار نداده است.

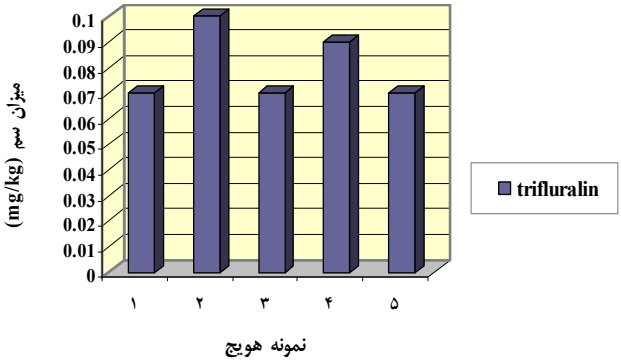
مقایسه انواع سموم شناسایی شده در این تحقیق با طبقه بندی مربوط به مخاطرات آفت کش‌ها که توسط WHO توصیه شده نشان می‌دهد که حدود ۶۷ درصد این سموم در رده دوم یا نسبتاً زیان آور (Moderately hazardous)قرار دارند (۱۳)، به عبارتی LD_{50} یا مقدار مورد نیاز سم برای کشتن نیمی از حیوانات آزمایشگاهی بر حسب میلی‌گرم ماده مؤثر بازای هر کیلوگرم وزن بدن جاندار به صورت خوراکی معادل $mgkg^{-1}BW$ ۵۰ -۲۰۰۰mgkg و یا جذب پوستی $mgkg^{-1}BW$ ۱۰۰-۴۰۰۰ است و ۳۳ درصد انواع دیگر باقی‌مانده‌های شناسایی شده (iprodione, trifluralin) در رده سوم یا کمی زیان آور (Slightly hazardous) طبقه‌بندی مذکور قرار دارند، بدین ترتیب به‌نظر نمی‌رسد مصرف نرمال آنها مخاطره حادی در برداشته باشد. شایان ذکر است که WHO دز خوراکی LD_{50} سموم به شکل جامد و مایع در حد ۲۰۰۰ و

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2025-08-24]

[DOR: 20.1001.1.24763594.1387.12.43.17.0]



شکل۲ . میزان ۵ نوع باقی‌مانده آفت‌کش در ۱۰ نمونه گوجه فرنگی گلخانه‌ای بندرعباس



شکل ۳ . میزان باقی‌مانده آفت‌کش تری فلورالین در ۵ نمونه هویج بستان آباد

۳۰۰۰ میلی‌گرم بازای هر کیلوگرم را نقطه بی‌اهمیت در ایجاد مخاطره حاد اعلام کرده است. یکی از نکات کلیدی آنالیز باقی‌مانده سموم روش تخلیص مناسب است. در این تحقیق به منظور شناسایی و تعیین کمی باقی‌مانده ۱۰۵ آفت کش از روش تخلیص SPE استفاده شد تا با کاهش اثر عوامل بازدارنده مربوط به ماتریکس (رنگدانه‌ها، چربی‌ها و سایر ترکیبات با وزن مولکول بالا) و حذف سایر عوامل مداخله گر، میزان بازیابی ترکیبات دارای خصوصیات فیزیکوشیمیایی مختلف افزایش یابد، کارایی تکنیک به‌کار رفته به منظور شناسایی و تعیین کمی باقی‌مانده سموم متعدد در این تحقیق با نتایج حاصل از بررسی چنک (۲۹)، سوجو (۳۰)، هایسلوا (۱۸)، نیسنر(۱۹۹۹) (۲۱)و سافی (۳۱) همسویی دارد. حد تشخیص روش به‌کاررفته در این تحقیق برای ۸۷/۳ درصد سموم $\leq$۰/۰۱ $mgkg^{-1}$، برای ۱۰/۲ درصد سموم $\leq$۰/۰۲ $mgkg^{-1}$ و برای ۲/۵ درصد سموم $\leq$۰/۰۵ $mgkg^{-1}$ گزارش شده که با تحقیقات انجام شده توسط فیلن (۲۰۰۰) (۹)، ردریگز (۲۷)، اکیاما (۵) هم‌آهنگی دارد. محققین مختلف در ارزیابی کارایی روش‌ها معیارهای متعددی را قبل از انجام روتین هر روش تجزیه‌ای در نظر می‌گیرند، به‌طوری‌که یکی از این پارامترها در غلظت‌های ۵ برابر حد تعیین بازیابی سموم سنجیده می‌شود و باید در محدوده ۱۱۰-۷۰ درصد باشد. در این تحقیق میانگین بازیابی سموم شناسایی شده با تکنیک GC-ITMS در نمونه‌های خیار ۸۷/۰۲٪، گوجه فرنگی ۹۳/۰۵٪ و هویج ۸۰/۱۶٪ بوده است که نمایانگر مطلوب بودن روش انتخاب شده در کلیه مراحل استخراج، تصفیه و آنالیز می‌باشد (جدول ۳).

هم‌چنین میانگین بازیابی و تکرار پذیری انحراف معیار نسبی این سموم به ترتیب در محدوده ۱۱۷- ۷۸ و ۱۴/۵۵-۳/۴۹ بوده که با حد بازیابی تعیین شده (۱۴۰٪-۶۰٪) و تکرار پذیری انحراف معیار نسبی (۲۰٪) تعیین شده توسط اتحادیه اروپا به عنوان یکی از معیارهای روش‌های تجزیه آزمایشگاهی مناسب مطابقت می‌نماید (۲۸). از سوی دیگر این یافته‌ها همسو با نتایج بررسی‌های یونو (۳۴) و هایسلوا (۱۸) که کارایی استخراج باقی‌مانده سموم از ماتریکس‌های با خواص فیزیکوشیمیایی مختلف، ویژگی‌های تصفیه و تخلیص را در ارتباط مستقیم با کیفیت اطلاعات به‌دست آمده می‌دانند، بوده است. نیسنر (۲۱)، پانگ (۲۶)، استنبر (۳۲) و یونو (۳۴) در تحقیقات خود نشان داده‌اند که دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی تله یونی مجهز به ردیاب یونش شیمیایی و الکترونی، تکنیکی با کارایی بالا در شناسایی و تعیین میزان باقی‌مانده انواع سموم می‌باشد. بنابراین با توجه به حد تشخیص و میزان بازیابی سموم روش به‌کار رفته در آنالیز باقی‌مانده آفت کش‌ها در سبزیجات موفقیت آمیز بوده و نتایج قابل اعتماد و دقیقی را در برداشته است.

از نتایج این تحقیق چنین استنباط می‌شود که میزان باقی‌مانده سموم موجود در سبزیجات بررسی شده با در نظر گرفتن سهم هر یک از آنها در سبد مصرف غذایی روزانه (۲) سلامت مصرف کننده را تهدید نمی‌نماید.

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2025-08-24]

[DOR: 20.1001.1.24763594.1387.12.43.17.0]

سپاسگزاری

از حمایت‌های مالی انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غـذایی کشور در انجام این تحقیق و همکاری پرسـنل آزمایـشگاه‌هـای مرجعان خاتم و CSL انگلستان تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع مورد استفاده

۱. آمار نامه کشاورزی سال زراعی ۸۰-۷۹. معاونت برنامه ریزی و بودجه و اداره کل آمار و اطلاعات وزارت جهاد کشاورزی.۱۳۸۱.

۲. طرح جامع مطالعات الگوی مصرف مواد غذایی خانوار و وضعیت تغذیه‌ای کـشور. ۱۳۸۲-۱۳۷۹، انـستیتو تحقیقـات تغذیـه‌ای و صنایع غذایی کشور.

۳. عبداللهی، م. ۱۳۷۸. مسمومیت با آفت کش‌ها. ششمین کنگره سراسری سم شناسی و مسمومیت‌های دارویی ایران. دانـشگاه علـوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی اهواز.

4. Ambrus, A., E. Visi, F. Zakar, E. Hargital, L. Szabo and A. Papa. 1981.General method for determination of pesticide residue in samples of plant origin, soil and water I: extraction and clean up. J. AOAC Intern. 4: 733-742.
5. Akiyama, Y., N. Yoshioka and M.Tsuji. 2002. Pesticide residue in agricultural products monitored in Hyogo prefecture Japan FYs 1995-1999. J. AOAC Inte. 85(3): 692-703.
6. Codex Alimentarius. 24, part 1., 2000. Pesticide residues in food methods of analysis and sampling.
7. Egea-Gonzalez, F.J., M.E. Hernandes-Torres, L. Cuardros-Rodriguez, E. Almansa-Lopez and J. Martinez- Vidal, 2002. Estimation and correction of matrix effects in gas chromatographic pesticide multiresidue analytical methods with a nitrogen phosphorus detector. Analyst. 127(8): 1038-1044.
8. The Plant Protection Products Directive (91/414/EEC). 2003. European Commission implemented in the UK.
9. Fillion, J., F. Sauve and J. Selwyn. 2000. Multiresidue method for the determination of residues of 251 pesticide in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/fluorescence detection. J. AOAC Intern. 83(3): 698-713.
10. Given, M.L., C. Lu, S.M. Bartell and M.A. Pearson. 2006. Estimation dietry consumption patterns among children: A comparison between cross-sectional and longitudinal study designs. Environ. Res. In press.
11. Gelsomino, A., B. Petrovicova, S. Tiburini, E. Magnani and M. Felici. 1997. Multiresidue analysis of pesticides in fruits and vegetables by gel permeation chromatography followed by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometric detection. J. Chromatogr. A. 782:105-122.
12. http:// Pesticide. 2001. Windhom B. The health effects of pesticides.
13. http:// WHO. Org. 2004. WHO recommended classification of pesticide by hazard.
14. Hernandez-Torres, M.E., F.J. Egea-Gonzalez and M.L. Castro-Cana. 2002. Residue of methamidofos malathion and methiocarb in greenhouse crops. J. Agric. & Food Chem. 50(5): 1172-1177.
15. http:// European Commission. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2000 Report.
16. Hill, ARC. and S. L. Reynolds. 2002. Unit-to-unit variability of pesticide residues in fruit and vegetables. Food Additive & Contaminants.19(8):733-747.
17. http:// Pesticide.Total Dietry Study in Toronto 1996.
18. Hajslova, J., K. Holadova, V. Kocourek, J. Poustka, M. Godula, P. Cuhra. and M. Kempny. 1998. Matrix-induced effects: A critical point in the gas Chromatographic analysis of pesticide residues. J. Chromatogr. A. 800: 283-295.
19. Johnson, R. and M. Rose. 1996. Mass-Spectrometry for chemist and Biochemist. Cambridge University Press, New York.
20. Motohashi, N., H. Nagashima, C. Parkanyi B. Subrahmanyam and G. W. Zhang. 1996. Official multiresidue methods of pesticide analysis in vegetables, fruits and soil. J. Chromatogr. A. 754: 333-346.
21. Niessner, G,. W. Buchberger and R. Eckerstorfer. 1999. Multiresidue screening methods for the determination of pesticides in plant materials. J. Chromatogr.. A. 846:341-348.
22. Navarro, M., Y. Pico, R. Marin and J. Manes. 2002. Application of matrix solid-phase dispertion to the determination of fungicides in fruits and vegetables. J. Chromatogr. A. 968:201-209
23. O'keefe, M. 2000 Residue Analysis in Food Principles and Application. Harwood Academic Pub., The Netherlands.
24. Perret, D., A. Gentili, S. Marchess, M. Sergi and G. Dascenzo. 2002. Validation of a method for the determination of multiclass pesticide residues in fruit juices by liquid chromatography–tandem mass spectrometry after extraction by matrix solid-phase dispersion . J. AOAC Intern. 85(3):724-730.

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2025-08-24]

[DOR: 20.1001.1.24763594.1387.12.43.17.0]

25. Patel, K., R.J. Fusell, R. Macarthur, D.M. Goodall and B.J. Keely. 2004. Method validation of resistive heating-gas chromatography with flame photometric detection for the rapid screening of organophosphorus pesticides in fruit and vegetables. J. Chromatogr. A. 1046: 225- 234.
26. Pang, G.F., Y.Z. Can, C.L. Fan, J.J. Zhang, X.M. Li, J. Mu, D.N. Wang, S.M. Liu, W.B. Song, H.P. Li, S.S. Wong, R. Kubinec, J. Tekel and S. Tahoma. 2000. Inter-laboratory study of identification and quantification of multiresidue pyrethroids in agricultural products by gas chromatography-mass spectrometry. J. Chromatogr. A. 882: 231-238.
27. Rodriguez, R., Y. Pico, G. Font, and J. Manes. 2002. Analysis of thiabendazole and procymidone in fruits and vegetable by capillary electophoresis-electospray mass spectrometry. J. Chromatogr. A. 949: 159- 166.
28. Stajnbaher, D. and L. Zupancic,-Kralj. 2000. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. J. Chromatogr. A. 1015:185-198.
29. Schenck, F.J. and S.J. Lehotay. 2000. Dose further clean-up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatography analysis of pesticide residues in food? J. Chromatogr. A. 868:51-61.
30. Sojo, L.E., A. Brocke, J. Fillion and S.M. Price. 1997. Application of activated carbon membranes for on- line clean up of vegetable and fruit extracts in the determination of pesticide multresidues by gas chromatography with mass selective detection. J. Chromatogr. A. 788: 141- 154.
31. Safi-jm., Abou-Foul, N.S.,EL-Nahhal, YZ. and AH. El-Sebae. 2002. Monitoring of pesticide residues on cucumber, tomatoes and strawberries in Gaza Governorates. Palestine. Nahrung. 46(1): 34-39.
32. Stajnbaher, D. and L. Zupancic-Kralj 2000. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. J. Chromatogr. A. 1015: 185-198.
33. Torres, C.M., Y. Pico and J. Manes. 1997. Comparison of octadecylsilica and graphitized carbon black as materials for solid-phase extraction of fungicide and insecticide residues from fruits and vegetables. J. Chromatogr. A. 778: 127-137.
34. Ueno, E., H. Oshima, I. Saito. and H. Matsumoto. 2004. Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography/mass spectrometry after gel permeation chromatography and graphitized carbon column cleanup. J. AOAC Intern. 87(4):1003-1015.
35. Vidal, J.L., F.J. Arrebola, A.G. French and J.M. Randez. 2004. Validation of gas chromatographic-tandem mass spectrometric method for analysis of pesticide residue in six food commodities .Selection of a reference matrix for calibration. J. Chromatogr. A. 59(5/6): 321-327.

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2025-08-24]

[DOR: 20.1001.1.24763594.1387.12.43.17.0]