

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

زهره‌ا 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 و گلخانه‌ای، این تحقیق به روش توصیفی روی ۲۵ نمونه (گوجه فرنگی، خیار گلخانه‌ای و هویج تازه) با هدف بررسی وجود ۱۰۵ نوع باقیمانده سم از انواع Organochlorine Dicarboximides، Triazine، Organophosphorus، Organonitrogen Strobilurin و Pyrethroids انجام گرفت. پس از استخراج سموم از نمونه‌ها با حلal اتیل استات و تخلیص عصاره حاصل با ستون فاز جامد (Envicarb Solid Phase Extraction)، شناسایی سموم و تعیین مقدار آنها با استفاده از کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی مجهز به آشکارساز تله یونی (GC-ITMS) صورت گرفت. داده‌ها نشان داد که ۸۰ درصد از نمونه‌های بررسی شده دارای انواع باقیمانده سموم fenvalerate, iprodione, permethrin, fenpropathrin, chlorpyrifos و trifluralin بودند. میزان بازیابی و تکرارپذیری انحراف معیار نسبی سموم، با این روش خوب و به ترتیب در محدوده ۱۱۷-۶۱/۶۷ درصد ۱۴/۵۵-۳/۴۹ درصد تعیین شد. نتایج آزمون مقایسه دوتایی میانگین باقیمانده آفت کش‌های شناسایی شده در نمونه‌ها با میزان حداقل مجاز توصیه شده Codex Alimentarius FAO/WHO (MRL_S) اختلاف آماری معنی‌داری را نشان داد و کمتر از مقادیر مجاز اعلام شده بود ($P < 0.05$).

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

مقدمه

اپیدمیولوژی اخیر نشان داده است که باقیمانده سموم دفع آفات نباتی در انسان مخاطرات جدی در بردارد. مسمومیت، سقط جنین، عوارض پوستی و عصبی، اختلالات رفتاری و سرطان مهم‌ترین آثار سوء مربوط به این سموم می‌باشند (۱۲). گمان می‌رود که میزان وقوع مسمومیت در کشورهای در حال توسعه ۱۳ برابر بیشتر از کشورهای صنعتی می‌باشد (۳). بررسی برخی محققین نشان داده است که باقیمانده آفت کش‌ها مخاطرات بسیار جدی‌تری را برای کودکان در بر دارد. هم‌چنین تقریباً ۲۰ درصد از انواع سموم دفع آفات نباتی می‌توانند عامل ایجاد

سموم شیمیایی دفع آفات نباتی به عنوان یکی از آلاینده‌های مهم مواد غذایی به شمار می‌آیند (۲۳). با توجه به روند رو به رشد تولید و مصرف محصولات کشاورزی و میزان بالای سموم خردباری و مصرف شده از منابع داخلی و خارجی برای کنترل آفات و کاربرد حدود ۲۱۱ ترکیب شیمیایی با فرمولاسیون‌های مختلف در کشور، به نظر می‌رسد مخاطرات بهداشتی نامطلوب ناشی از کاربرد گسترده آفت کش‌ها سلامت افراد و محیط زیست ما را به طور جدی تهدید می‌نماید (۱). بررسی‌های

۱. عضو هیئت علمی انتستیتو 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

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 تغليظ مقدماتی می‌توان به کار گرفت (۱۵). روش‌های مبتنی بر استخراج با استن و جداسازی با اتردوپترول سبک و دی 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 ریايش الکترونی (ECD) (۱۱)، نیتروژن-فسفر (NPD) (۲۲ و ۷)، (Nitrogen Phosphor Detector) (۴)، (Nitrogen Sensitive Detector) (NSD) (۱۶) نورسنج شعله‌ای (Flame Photometry Detector) (FPD) (MS-ITD) (۲۵) و انواع روش‌های طیف سنجی جرمی (LCMS)، (Gas Chromatography Mass Spectrometry) (GC-MS)، (Chromatography Mass Spectrometry Liquid) (Mass Spectrometry Ion Trap Detector) (۳۵ و ۲۶) 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 Triazine، Organochlorine، Dicarboximides، Organonitrogen و توسط آنتیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور با همکاری آزمایشگاه Central Science Laboratory (CSL) انگلستان در سال ۱۳۸۴ انجام گرفت.

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).

به دلیل وسعت طیف خواص فیزیکوشیمیایی مواد غذایی و آفت‌کش‌ها محققین، روش‌های متعددی را جهت تخلیص عصاره استخراجی مانند استخراج مایع-مایع (LLE) (SFE) (۲۴) و فوق بحرانی (Super Critical Fluid Extraction) (SPE) (۳۳)، فاز جامد (Solid Phase Extraction) (HPGPC) (۲۷)، ژل تراوا کروماتوگرافی (High Performance Gel Permeation Chromatography) (MSPD) (۲۰) به کار برده‌اند. تحقیقات در این زمینه با انواع ستون فاز جامد بر پایه مواد پلی استیرن دی وینیل بنزن (PS-DVB)، سیلیکاژل LC (Matrix Solid Phase Extraction) (Graphitized Carbon Black) (GCB) (۲۹)، ستون‌های فاز جامد متشر C₁₈ (۲۱)، ستون‌های فاز جامد-مایع تقسیمی C₁₈ (۱۴) غشاهای دارای کربن فعال، ترکیبی از کارتریچ‌ها مختلف نشان داده است که ستون فاز جامد برپایه کربن گرافیتیه به تنها ی قادر به خشی کردن اثر باز دارندگی ماتریکس در حذف برخی ترکیبات نمی‌باشد و کارایی ستون‌های مرکب بیشتر از سایر روش‌های است، برای مثال ستون فاز جامد متشر با ۲ نوع ترکیب C₁₈ 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 به کار 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 ENVI-Carb، Avicel، DB-5MS، DB-17MS (SPE) به دلیل از دست رفتن برخی از این سموم در طی استخراج، وجود اثرات مداخله کننده ناشی از ماتریکس، خصوصیات آفت‌کش (به ویژه آنها) که قطبیت بیشتر دارند)، نوع ماتریکس (موم‌ها و

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 بهр، 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 میلی لیتر حلال اتیل استات به مدت ۳۰ ثانیه مخلوط شدن. پس از صاف کردن، عصاره استخراجی به وسیله 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 کارتريج‌های Supelco, Bellefonte, PA, ENVI-Carb GCB USA برای تخلیص نمونه‌های خیار، گوجه فرنگی و هویج استفاده شد. در تکنیک SPE، ۱۰ میلی لیتر 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 ۴۰°C تا حجم کمتر از ۱ میلی لیتر تبخیر گردید و متعاقب حل شدن در ۱۰ml استن تا حجم کمتر از ۱ میلی لیتر مجدداً تبخیر شد (۸).

جداسازی و اندازه‌گیری باقیمانده سموم

چندین روش برای جداسازی یون‌های با نسبت‌های جرم به بار (e^{m}) مختلف در دسترس است. دستگاه طیف سنجی جرمی قادر به تفکیک اجزایی با e^{m} 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 کاربرد GC-MS و LC-MS با وجود دقت و

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، دی‌هیدروژن پتاسیم فسفات از شرکت Fisher Scientific (UK) و استانداردهای انواع سمومی که در جدول ۱ آورده شده از شرکت Thames Restek (UK) خریداری گردید.

روش نمونه‌گیری

نمونه‌گیری به روش تصادفی ساده طبق روش توصیه شده نمونه‌برداری کدکس به منظور تعیین 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 ۵۰-۵۰۰ 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، به طوری که 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 سرداخانه و کشتارگاه شهرداری تهران منتقل گردیدند.

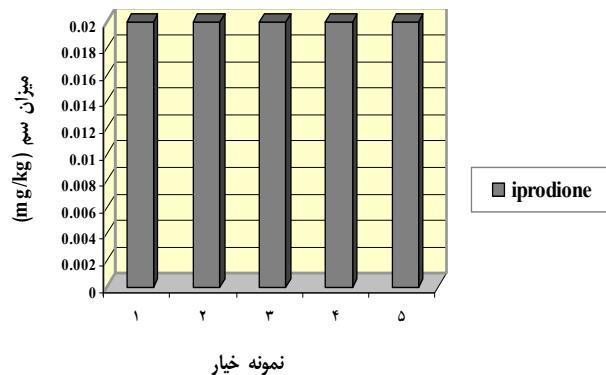
نمونه‌ها پس از انتقال به سرداخانه در داخل ظروف پلی اتیلنی گذاشته شده و به مدت ۱۲ ساعت در توپل انجامد با برودت 30°C - قرار گرفتند و پس از انجامد در سرداخانه با برودت 18°C - تازمان انتقال نگهداری شدند و متعاقباً در کنار یخ خشک در مدت زمان کمتر از ۲۴ ساعت به آزمایشگاه

جدول ۱. لیست انواع آفت کش‌های بررسی شده در آنالیز 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	Quintozone
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	۱۰۴	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	Phenthroate		
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		

مخلوط و هموژن گردید، مراحل استخراج و آنالیز به منظور بازیابی سموم استاندارد مطابق روش به کار رفته به منظور تعیین باقیمانده سموم در نمونه‌های سبزی انجام شد.

پس از به دست آوردن نتایج برای تعیین اطلاعات آماری از آمار توصیفی استفاده شد. برای مقایسه مقادیر باقیمانده آفت کش ها 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 نرم افزار Excel انجام شد(۸).



شکل ۱. میزان باقیمانده آفت کش اپرودیون در ۵ نمونه خیار گلخانه‌ای بزد

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 کمی مقادیر کم باقیمانده آفت کش‌ها را در محصولات کشاورزی امکان‌پذیر نموده است (۱۹).

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 (1 mg/kg)، انواع باقیمانده آفت کش‌های شناسایی chloropyrifos، fenvaleratet، iprodione و permethrin 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، azoxystrobin 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 (بزد) در مقادیر یکسان نشان می‌دهد. همان‌طور که از جدول ۲ بر می‌آید، اختلاف آماری میان میانگین باقیمانده سم

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 میکroliter از نمونه به ستون $\times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$ در دمای 25°C تزریق شد. از هلیم ($99/99\text{ %}$) به عنوان گاز حامل استفاده شد، سرعت آن معادل $1\text{ ml}/\text{litr}$ در دقیقه بود. برنامه ریزی دمایی قسمت گرم کننده 34 دقیقه به طول انجامید و شناسایی و تعیین مقدار سموم به تفکیک اجزا بر اساس m^3/m^3 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 mg/m^3 در میدان آهن ریایی از یکدیگر جدا و اندازه‌گیری شدند. مطالعه بازیابی سموم با افزودن $100\text{ }\mu\text{l}$ میکroliter از استاندارد سموم مورد بررسی به نمونه‌هایی که در تولید آنها هیچ نوع سمی به کار نرفته بود با ۵ تکرار و با غلظت 5 mg/kg^{-1} انجام شد (Spiking). پس از تبخیر حلal با جریان هوا، نمونه کاملاً

جدول ۲. مقایسه میانگین باقیمانده انواع آفتکش‌های موجود در نمونه‌های بررسی شده با Codex MRLs

Codex MRLs (mg/kg)	MRLs Codex	آماره t	حد پایین اطمینان (۵۹۴ درصد)	حد بالای اطمینان (۵۹۵ درصد)	Mean \pm S. (mg/kg)	Max (mg/kg)	Min (mg/kg)	باقیمانده سم (mg/kg)	نمونه ردیف
۲	۱**	-	-	-	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	Iprodione	۱ خیار گلخانه‌ای بزرد
-	-	-	-	-	-	-	-	-	۲ خیار گلخانه‌ای کوهنوج
-	-	-	۰/۰۶۲۴	۰/۰۰۵۰	۰/۰۰۵۳۲ \pm ۰/۰۸	۰/۰۷	۰/۰۷	trifluralin	۳ هویج بستان آباد
۰/۵	-۵۰/۲۵**	-۵۰/۰۵۹۷	۰/۰۸۲۵	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۹۲۷ \pm ۰/۰۳۴	۰/۰۶	۰/۰۶	chlorpyrifos	۴ گوجه فرنگی بندرعباس
-	-۱۱/۸**	-۱۱/۰۵۷۸	۰/۰۱۷۱	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۸۶۱ \pm ۰/۰۷۵	۰/۰۸	۰/۰۲	fenpropidin	۵ گوجه فرنگی بندرعباس
۱	-۵۰/۰۰۱***	-۵۰/۱۱۷۶	۰/۰۰۹۸	۰/۰۱۳۷	۰/۰۱۱۳۳ \pm ۰/۰۰۷	۰/۰۲	۰/۰۸	Permethrin	۶ گوجه فرنگی بندرعباس
۰	۹۹/۵***	۹۹/۰۸۸۵	-۰/۰۵	-۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۰۵ \pm ۰/۰۲۵	۰/۰۳	۰/۰۲	fenvvalerate	۷ گوجه فرنگی بندرعباس
۱	-۱۵۴/۵۰***	-۱۵۴/۰۴۵۲	۰/۰۷۴۷	۰/۰۰۵۰	۰/۰۲۶۹ \pm ۰/۰۲۷۵	۰/۰۳	۰/۰۱	iprodione	۸ گوجه فرنگی بندرعباس

۱. وقتی که انحراف معیار میانگین‌ها یا \bar{x} صفر باشد، می‌نیمم مقدار نیز برای کمیت مورد نظر معنی دار باشد.
۲. وقتی که \bar{x} صفر باشد، حدود اعتماد برابر میانگین می‌باشد و یک مقدار است.

جدول ۳. میانگین بازیابی (Mean Recovery \pm SE) و تکرارپذیری انحراف معیار نسبی (R.S.D._R) روش GC-ITMS
برای سوم شناسایی شده در سبزیجات مورد بررسی

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

Relative Standard Deviation of Reproducibility .۱ یا تجدید پذیری از دیگر ویژگی‌های مرتبط با قابل اعتماد بودن روش است که از نتایج چندین آزمایشگاه به دست می‌آید.

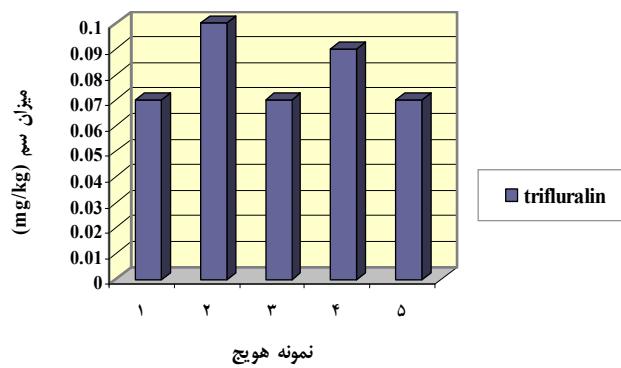
اختلاف آماری معنی‌دار در سطح کمتر از ۵ درصد بود (جدول ۲). شکل ۳ مقدار باقیمانده سم trifluralin در نمونه‌های هویج (بستان آباد) را نشان می‌دهد. FAO/Codex حداقل مجازی را برای باقیمانده این سم قرار نداده است.

مقایسه انواع سوم شناسایی شده در این تحقیق با طبقه‌بندی مربوط به مخاطرات آفت کش‌ها که توسط WHO توصیه شده نشان می‌دهد که حدود ۶۷ درصد این سوم در رده دوم یا نسبتاً زیان آور (Moderately hazardous) قرار دارند (۱۳)، به عبارتی LD₅₀ یا مقدار مورد نیاز سم برای کشن نیمی از حیوانات آزمایشگاهی بر حسب میلی گرم ماده مؤثر بازای هر کیلوگرم وزن بدن جاندار به صورت خوراکی معادل BW^{-۱} ۱۰۰۰-۴۰۰۰ mgkg^{-۱} ۵۰-۲۰۰۰ و یا جذب پوستی (iprodione, trifluralin) در رده سوم یا کمی زیان آور (Slightly hazardous) ترتیب به نظر نمی‌رسد مصرف نرمال آنها مخاطره حادی در برداشته باشد. شایان ذکر است که WHO دز خوراکی LD₅₀ سوم به شکل جامد و مایع در حد ۲۰۰۰ و

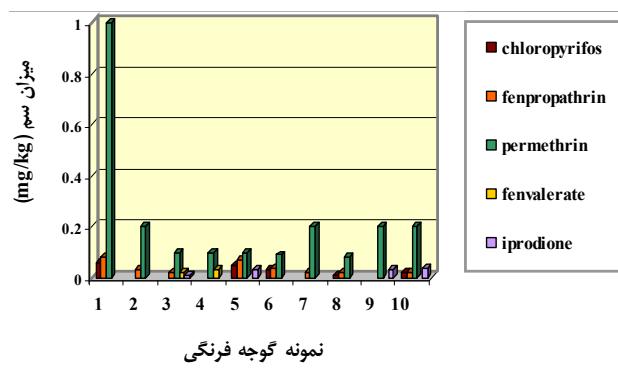
iprodione با مقادیر Codex MRLs معنی‌دار می‌باشد. با توجه به حد تشخیص روش به کار رفته خیار گلخانه‌ای که نوج فاقد الودگی بود.

در این تحقیق permethrin بالاترین میزان آفت کش شناسایی شده در نمونه‌ها بود و سایر باقیمانده‌های سوم از نظر مقدار به fenpropathrin > trifluralin > chlorpyrifos > iprodione > fenvalerate > fenvalerate بوده است. در جدول ۳ مشاهده می‌شود که نمونه‌های گوجه فرنگی دارای انواع باقیمانده آفت کش بوده و میزان باقیمانده سوم شناسایی شده در میزان آفت کش یا میزان آفت کش 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 آفت کش شناسایی شده در سبزیجات مورد بررسی با هر یک از مقادیر حداقل مجاز تعیین شده توسط Codex است که نشانه



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



شکل ۲ . میزان ۵ نوع باقیمانده آفتکش در ۱۰ نمونه گوجه فرنگی
گلخانه‌ای بندرعباس

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 ۳/۴۹-۱۴/۵۵ 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 به دست 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 به کار رفته در آنالیز باقیمانده آفتکش‌ها 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.

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 آفتکش 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 به کار 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) همسوی دارد. حد تشخیص روش به کار رفته در این تحقیق برای $87/3$ درصد سموم 1 mgkg^{-1} ، برای $10/2$ درصد سموم 0.5 mgkg^{-1} و برای $2/5$ درصد سموم 0.05 mgkg^{-1} گزارش شده که با تحقیقات انجام شده توسط فیلن (۲۰۰۰) (۹)، ردیگر (۲۷)، اکیاما (۵) هم‌آهنگی دارد. محققین مختلف در ارزیابی کارایی روش‌ها معیارهای متعددی را قبل از انجام روتین هر روش تجزیه‌ای در نظر می‌گیرند، به طوری که یکی از این پارامترها در غلظت‌های ۵ برابر حد تعیین بازیابی سموم سنجیده می‌شود و باید در محدوده $110-70$ درصد باشد. در این تحقیق میانگین بازیابی سموم شناسایی شده با تکنیک GC-ITMS در نمونه‌های خیار $87/02\%$ ، گوجه فرنگی $93/05\%$ و هویج $80/16\%$ بوده

سپاسگزاری

کشور در انجام این تحقیق و همکاری پرسنل آزمایشگاه‌های

مرجعان خاتم و CSL انگلستان تشکر و قدردانی می‌شود.

از حمایت‌های مالی انسستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی

منابع مورد استفاده

۱. آمار نامه کشاورزی سال زراعی ۷۹-۸۰. 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 کشور. ۱۳۷۹-۱۳۸۲، انسستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور.
۳. عبداللهی، م. ۱۳۷۸. مسمومیت با آفت کش‌ها. ششمین کنگره سراسری سم شناسی و مسمومیت‌های دارویی ایران. دانشگاه علوم 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 Intern.* 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. Cuadros-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 dietary 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. Windham 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 Dietary Study in Toronto 1996.
18. Hajslslova, 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 dispersion 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.

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 electrophoresis-electrospray 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 multiresidues 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.