

## ارزیابی میزان باقیمانده انواع سموم آفت کش به روش کروماتوگرافی گازی - طیف سنجی جرمی در برخی از سبزیهای عرضه شده در میدان اصلی میوه و تره بار شهر تهران ۱۳۸۴

زهرا هادیان<sup>۱</sup>، محمدحسین عزیزی<sup>۲</sup>

۱- نویسنده مسئول: پژوهشیار گروه تحقیقات صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

پست الکترونیکی: z.hadian@nnftri.ac.ir

۲- دانشیار گروه صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ دریافت مقاله: ۸۵/۲/۱۱

تاریخ پذیرش مقاله: ۸۵/۷/۱۷

### چکیده

**سابقه و هدف:** نظر به کاربرد گسترده سموم دفع آفات نباتی در کشاورزی و افزایش نگرانیهای مربوط به مخاطرات بهداشتی ناشی از وجود انواع باقیمانده سموم در محصولات کشاورزی، ارزیابی میزان باقیمانده انواع سموم آفت کش به روش کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی در برخی از سبزیهای عرضه شده در میدان اصلی میوه و تره بار شهر تهران در سال ۱۳۸۴ انجام شد.

**مواد و روشها:** تحقیق به روش توصیفی بر روی ۳۰ نمونه خیار و گوجه فرنگی، کلم و کاهو به منظور بررسی وجود باقیمانده ۱۱۷ سم از انواع Organophosphorus, Organonitrogen, Dicarboximides, Organochlorine, Triazine, Pyrethroids, Strobilurin و صورت گرفت. پس از استخراج سموم با حلال اتیل استات، تخلیص عصاره بر پایه ستونهای ژل تراوا کروماتوگرافی با کارایی بالا و فاز جامد انجام گرفت. شناسایی و تعیین میزان انواع آفت کشها با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی- اسپکترومتری جرمی مجهز به آشکارساز تله یونی (GC/ITMS) انجام شد.

**یافته ها:** از ۳۰ نمونه بررسی شده ۵۲/۳۳ درصد دارای انواع باقیمانده سموم از نوع حشره کش بودند. سموم Endosulfan-I، Endosulfan-II، Endosulfan-sulphate، Chlorpyrifos و Phosalone در نمونههای خیار و گوجه فرنگی شناسایی شد. میانگین بازیابی سموم با این روش، خوب و در حد ۶۰٪/ > تعیین شد.

**نتیجه گیری:** میزان باقیمانده سموم شناسایی شده در نمونههای آلوده، بسیار کمتر از حداکثر مجاز توصیه شده توسط FAO/Codex و اتحادیه اروپا بود ( $P < 0.05$ ). هیچیک از سموم غیرمجاز مانند انواع DDT و  $\gamma$ -HCH در نمونهها وجود نداشت.

**واژگان کلیدی:** باقیمانده آفت کش، سبزیها، گاز کروماتوگرافی- طیف سنجی جرمی

### • مقدمه

متفاوت به ثبت رسیده است (۲). تولید محصولات گلخانه‌ای نیز مستلزم کاربرد سموم دفع آفات نباتی است. بررسیها نشان داده است که این نوع تولید می‌تواند منجر به باقیماندن سموم در مقادیر بالاتر از حد قانونی قابل قبول توصیه شده (MRLs)<sup>۱</sup> توسط FAO /Codex و اتحادیه اروپا شود. میزان مصرف سموم تحت شرایط مختلف کشاورزی، آب و هوایی در هر کشور و بین نواحی مختلف یک کشور متفاوت است (۳).

باقیمانده ترکیبات شیمیایی موجود در مواد غذایی، طیف وسیعی را در بر می‌گیرند که عبارتند از: سموم طبیعی، مواد شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی، داروهای دامی، آلاینده های صنعتی- زیستی و مواد شیمیایی حاصل از فراوری مواد غذایی و بسته بندی. ضایعات محصولات کشاورزی در برخی کشورها در مراحل قبل و بعد از برداشت در صورت عدم مصرف آفت کشها تا حدود ۴۶ درصد برآورد شده است (۱). در کشور ما از حدود ۸۰۰ آفت کش مورد مصرف در دنیا ۲۱۱ نوع ترکیب شیمیایی با فرمولاسیونهای مختلف و کاربردهای

<sup>۱</sup> - MRLs: Maximum Residue Limits

### • مواد و روشها

تحقیق حاضر به روش توصیفی روی ۳۰ نمونه انواع سبزیها (خیار، گوجه فرنگی، کلم و کاهو) که از مناطق مختلف کشور جمع‌آوری و در میدان اصلی میوه و تره بار شهر تهران عرضه شد انجام گرفت.

نمونه‌برداری طبق روش بین‌المللی توصیه شده توسط کمیته کدکس (Alimentarius 2000/1/24 Codex) انجام شد (۲۶). نمونه‌های اولیه از هر بهر در صورت متوسط بودن اندازه محصول (مانند خیار و گوجه فرنگی) ۵ تا ۱۰ واحد (از هر بهر ۵۰-۵۰۰ کیلوگرم و وزن هر واحد ۱ کیلوگرم) را در یک کیسه نایلون قرار داده شد. در مورد نمونه‌های بزرگ و سبزیهای برگ‌دار (کلم و کاهو) هر نمونه اولیه شامل ۴ واحد محصول (از هر بهر ۵۰-۵۰۰ کیلوگرمی یا  $> 500$  کیلوگرمی) بود که پس از قرار دادن در کیسه‌های نایلونی همراه سایر نمونه‌ها جهت آماده‌سازی اولیه به سازمان سردخانه و کشتارگاه شهرداری تهران منتقل شد.

آماده‌سازی اولیه نمونه‌ها با سایز بزرگ (کاهو و کلم) به این صورت بود که از هر واحد محصول کامل در نمونه اولیه به میزان نیم کیلو گرم برش داده می‌شد. به طوری که وزن نهایی نمونه آزمایشگاهی ۲ کیلوگرم می‌شد. پس از این مرحله، نمونه‌ها در کیسه‌های نایلونی قرار داده می‌شدند. (کد FCUKH<sub>1</sub> تا FCUKH<sub>5</sub> مربوط به پنج نمونه خیار تازه خرم‌آباد، کد FCUPD<sub>1</sub> تا FCUPD<sub>5</sub> مربوط به پنج نمونه خیار تازه پل دختر، کد FTGH<sub>1</sub> تا FTGH<sub>5</sub> مربوط به پنج نمونه گوجه فرنگی تازه قزوین، کد FTV<sub>1</sub> تا FTV<sub>5</sub> مربوط به پنج نمونه گوجه فرنگی تازه ورامین، کد FCAKA<sub>1</sub> تا FCAKA<sub>5</sub> مربوط به پنج نمونه کلم تازه کرج، کد FLKA<sub>1</sub> تا FLKA<sub>5</sub> مربوط به پنج نمونه کاهو تازه کرج می‌باشد). حدود ۳ ساعت پس از نمونه‌برداری، نمونه‌ها به سازمان سردخانه شهرداری تهران منتقل شده و به مدت ۱۲ ساعت در تونل انجماد با برودت  $30^{\circ}\text{C}$  قرار می‌گرفتند. سپس میوه‌ها و سبزیهای منجمد شده در ظروف پلی‌اتیلنی در سردخانه با برودت  $18^{\circ}\text{C}$  تا زمان ارسال به آزمایشگاه CSL نگهداری شدند.

بیش از ۸۰ درصد باقیمانده آفت‌کشها در انسان و بویژه در کودکان، مخاطرات جدی در بر دارد (۴، ۵). همچنین تقریباً ۲۰ درصد از سموم دفع آفات نباتی ممکن است ایجاد سرطان کنند. کنترل باقیمانده سموم در مواد غذایی به دلایل پیامدهای بهداشتی و اقتصادی ضرورت دارد، به همین دلیل، برنامه‌های پایش وجود باقیمانده سموم در مواد غذایی در راستای اطمینان از حداکثر مجاز باقیمانده سموم و میزان دریافت از طریق رژیم غذایی در بسیاری از کشورها به طور مستمر انجام می‌شود (۶، ۷). سازمان جهانی بهداشت در سال ۲۰۰۴ کلیه سموم دفع آفات نباتی را بر اساس ترکیبات سمی فعال مخاطره آمیز و LD<sub>50</sub> در ۴ رده شدید، زیاد، متوسط و جزئی طبقه بندی کرد (۸).

در حال حاضر، محققان برای تعیین باقیمانده آفت‌کشها در محصولات کشاورزی روشهای متعددی را به کار می‌برند. تشخیص و تعیین مقدار سموم متعدد با انواع روشهای کروماتوگرافی گازی با آشکارسازهای ECD، NPД و FPD (۱۸-۹)، اسپکترومتری جرمی ساده یا متوالی با آشکارسازهای یونش الکترونی و شیمیایی، روش پیگیری گزینش متوالی (GC/MS/MS)، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) و کروماتوگرافی مایع با آشکارساز اسپکترومتری جرمی با تمرکز دوگانه (LC/Tandem/MS/MS) انجام شده است (۲۵-۱۹).

با نگرشی بر مصرف گسترده انواع سموم دفع آفات نباتی و نگرانی‌های بهداشتی باقیمانده این سموم بر سلامت مصرف کننده، چنین استنباط می‌شود که کنترل میزان آفت‌کشها در محصولات کشاورزی، امری ضروری است، در این راستا به ارزیابی میزان باقیمانده انواع سموم آفت‌کش در برخی از سبزیهای عرضه شده در میدان اصلی میوه و تره بار شهر تهران پرداخته شد. این تحقیق برای اولین بار توسط انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور با همکاری آزمایشگاه<sup>۱</sup> CSL انگلستان در سال ۱۳۸۴ انجام گرفت.

<sup>۱</sup> - CSL: Central Science Laboratory

مواد شیمیایی و حلال ها (Fisher Scientific و UK HPLC Grade). استانداردهای

انواع سموم مورد بررسی عبارت بودند از: Triazine, Organonitrogen, Organophosphorus, Pyrethroids, Dicarboximides, Organochlorine و Strobilurin (Thames Restek, UK) که در جدول ۱ آورده شده‌اند.

مواد شیمیایی به کار رفته در این آزمایشها عبارت بودند از: کلرور سدیم، سولفات سدیم، بی کربنات سدیم، دی‌پتاسیم‌هیدروژن فسفات، دی‌هیدروژن پتاسیم‌فسفات، استن، سیکلو‌هگزان، n هگزان و اتیل استات

جدول ۱- انواع آفت‌کشهای بررسی شده در برخی از سبزیهای عرضه شده در

میدان اصلی میوه و تره‌بار شهر تهران سال ۱۳۸۴

| ردیف | نوع آفت‌کش           | ردیف | نوع آفت‌کش           | ردیف | نوع آفت‌کش             |
|------|----------------------|------|----------------------|------|------------------------|
| ۱    | 2-phenylphenol       | 40   | Ethofumesate         | 79   | Pentachlorothioanisole |
| 2    | DDD-pp               | 41   | Ethoprophos          | 80   | Penconazole            |
| 3    | DDE-pp               | 42   | Ethoxyquin           | 81   | Pendimethalin          |
| 4    | DDT-op               | 43   | Etridiazole          | 82   | Permethrin             |
| 5    | DDT-pp               | 44   | Etrimfos             | 83   | phenthoate             |
| 6    | HCH-gamma            | 45   | Fenarimol            | 84   | Phosalone              |
| 7    | Atrazine             | 46   | Fenitrothion         | 85   | Phosmet                |
| 8    | Azinphos- methyl     | 47   | Fenpropathrin        | 86   | Phosphamidon           |
| 9    | Azoxystrobin         | 48   | Fenvalerate          | 87   | Pirimicarb             |
| 10   | Amitraz              | 49   | Flucythrinate        | 88   | Pirimiphos-methyl      |
| 11   | Bendiocarb           | 50   | Flurochloridone      | 89   | Pirimiphos- ethyl      |
| 12   | Bifenthrin           | 51   | Fusilazole           | 90   | Prochloraz             |
| 13   | Biphenyl             | 52   | Fonofos              | 91   | Procymidone            |
| 14   | Bromopropylate       | 53   | Furalaxyl            | 92   | Profenofos             |
| 15   | Bupirimate           | 54   | Heptenophos          | 93   | Prometryn              |
| 16   | Buprofezin           | 55   | Hexachlorobenzen     | 94   | Propargite             |
| 17   | Captan               | 56   | Imazalil             | 95   | Propham                |
| 18   | Carbaryl             | 57   | Iprodione            | 96   | Propoxur               |
| 19   | Chlorfenvinphos      | 58   | Isofenphos           | 97   | Propyzamide            |
| 20   | Chlorpyrifos-methyl  | 59   | Kresoxim-methyl      | 98   | Prothiofos             |
| 21   | Chlozolinat          | 60   | Malaoxon             | 99   | Propanil               |
| 22   | Cypermethrin         | 61   | Malathion            | 100  | Prothiofos             |
| 23   | Cyfluthrin           | 62   | Mecarbam             | 101  | Propiconazol           |
| 24   | Cyhalothrin-lambda   | 63   | Mephosfolan          | 102  | Pyrazophos             |
| 25   | Cypermethrin         | 64   | Methacrifos          | 103  | Pyridaphenthion        |
| 26   | Chlorothalonil       | 65   | Metoxuron            | 104  | Pyrimethanil           |
| 27   | Deltamethrin         | 66   | Metribuzin           | 105  | Quinalphos             |
| 28   | Dichlorvos           | 67   | Metalaxyl            | 106  | Quintozene             |
| 29   | Dicloran             | 68   | Myclobutanil         | 107  | Quinomethionate        |
| 30   | Dicofol              | 69   | Methidathion         | 108  | Simazine               |
| 31   | Dimethoate           | 70   | Methiocarb           | 109  | Tebuconazole           |
| 32   | Diphenylamine        | 71   | Napropamide          | 110  | Tecnazene              |
| 33   | Diazinon             | 72   | Nitrothal -isopropyl | 111  | Tetrachlorvinphos      |
| 34   | Dichlofluanid        | 73   | Ofurace              | 112  | Tolclofos-methyl       |
| 35   | Diazinon             | 74   | Oxadixyl             | 113  | Tetradifon             |
| 36   | Endosulfan (I)       | 75   | Paclobutrazol        | 114  | Trifluralin            |
| 37   | Endosulfan (II)      | 76   | Parathion-ethyl      | 115  | Tolyfluanid            |
| 38   | Endosulfan- sulphate | 77   | Parathion-methyl     | 116  | Triazophos             |
| 39   | Ethion               | 78   | Pentachloroaniline   | 117  | Vinclazolin            |

مخلوط کردن ۳۰ گرم از هر یک از نمونه‌ها همراه ۵ گرم

بی‌کربنات سدیم، ۴۰ گرم سولفات سدیم بدون آب و ۳۰۰ میلی‌لیتر حلال اتیل استات به وسیله سانتریفوژ آماده شد. عصاره استخراجی پس از صاف شدن، تحت خلاء

آنالیز

آزمایشها بر اساس دستورالعمل کمیته اقتصادی اروپا (91/414EEC) که توسط کشور انگلستان در سال ۲۰۰۳ تکمیل شد، انجام گرفت (۲۷). نمونه‌های هموزن با

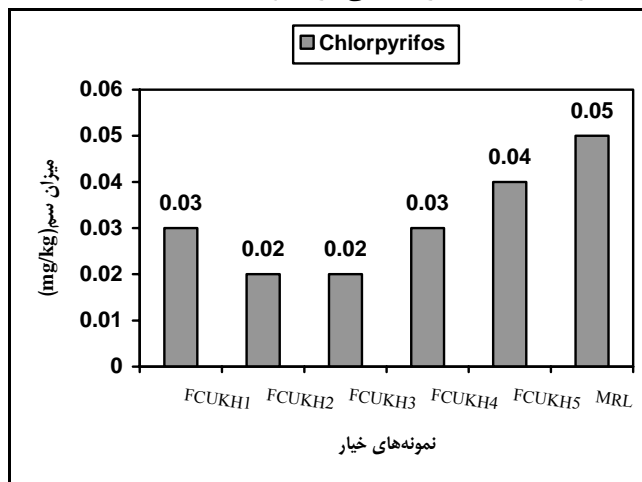
شناسایی و تعیین مقدار سموم به تفکیک اجزا بر اساس m/e مختلف صورت گرفت. به این ترتیب که با ورود مقدار کمی نمونه تبخیر شده به منبع یونی، در آشکارساز تله یونی (Ion Trap Detector) عمل یونیزاسیون و تجزیه یون‌ها به کمک الکترودها انجام شد. هر یک از سموم در تله یونی به نسبت m/e در میدان آهن ربایی از یکدیگر جدا و اندازه‌گیری شدند.

مطالعه بازیابی سموم با افزودن ۱۰۰ میکرولیتر از استاندارد سموم مورد بررسی به نمونه‌های کاهو، کلم، گوجه فرنگی و خیار که در تولید آنها هیچ نوع سمی به کار نرفته بود، با ۵ تکرار و یک غلظت  $0.5 \text{ mg/kg}$  انجام شد (spiking). نمونه پس از تبخیر حلال با جریان هوا، نمونه مخلوط و هموژن شد و برای بازیابی باقیمانده سموم در نمونه‌های سبزی مراحل استخراج و آنالیز انجام شد.

#### • یافته‌ها

تحقیق بر روی ۳۰ نمونه انواع سبزی (۱۰ نمونه خیار، ۱۰ نمونه گوجه فرنگی، ۵ نمونه کلم و ۵ نمونه کاهو) انجام شد. از این تعداد ۱۶ نمونه دارای باقیمانده برخی از آفت‌کشها بودند.

شکل ۱ میزان باقیمانده سم Chlorpyrifos در نمونه‌های خیار (منطقه خرم آباد) را نشان می‌دهد. میانگین باقیمانده سم Chlorpyrifos با میزان MRLs کشورهای اروپایی، با توجه به آزمون مقایسه دوتایی، دارای اختلاف آماری معنی‌داری بود ( $P < 0.01$ ).



شکل ۱- میزان باقیمانده آفت‌کش Chlorpyrifos

در نمونه‌های خیار تازه (خرم آباد)

خشک شد. با توجه به نوع ماتریکس، تخلیص عصاره بر پایه ستونهای ژل تراوا کروماتوگرافی با کارایی بالا<sup>۱</sup> و فاز جامد<sup>۲</sup> انجام گرفت. تخلیص نمونه‌های کلم و کاهو با ستونهای Envirosеп-ABC (60×21.2 mm i.d) انجام شد.

برای تخلیص نمونه‌های خیار و گوجه فرنگی از کارتریج های ENVI-Carb graphitised carbon black (supelco و Bellefonte, PA, USA) استفاده شد (Directive 91/414EEC). در تکنیک HPGPC سرعت فاز متحرک سیکلوهاگزان اتیل استات (۱:۱) ۵ میلی لیتر در دقیقه بود و زمان عبور نمونه در ستون ۱۶ دقیقه به طول انجامید. ۱۴ میلی لیتر از نمونه، حاوی سم خارج شده از ستون به وسیله تبخیر کننده چرخان تحت خلاء خشک شد. باقیمانده حلال با جریان گاز ازت حذف شد. نمونه جمع‌آوری شده قبل از تزریق به دستگاه در تولوئن حل شد. نمونه شاهد (۵ گرم نمونه استاندارد، ۲ میلی لیتر اتیل استات و ۱۰۰ میکرولیتر مخلوط سم) در سه تکرار بدون انجام این مرحله برای تزریق آماده شدند.

در تکنیک SPE، ۱۰ ml از عصاره را پس از عبور مستقیم از ستون در اتیل استات، جمع‌آوری کرده و به منظور رسوب پروتئین و سایر مواد جامد، پس از صاف کردن pH آن تنظیم شد. محلول حاصل از شستشو در مجاورت گاز ازت در حرارت  $40^{\circ}\text{C}$  تا حجم کمتر از ۱ ml تبخیر شد و پس از حل شدن در ۱۰ ml استن تا حجم کمتر از ۱ ml دوباره تبخیر شد.

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

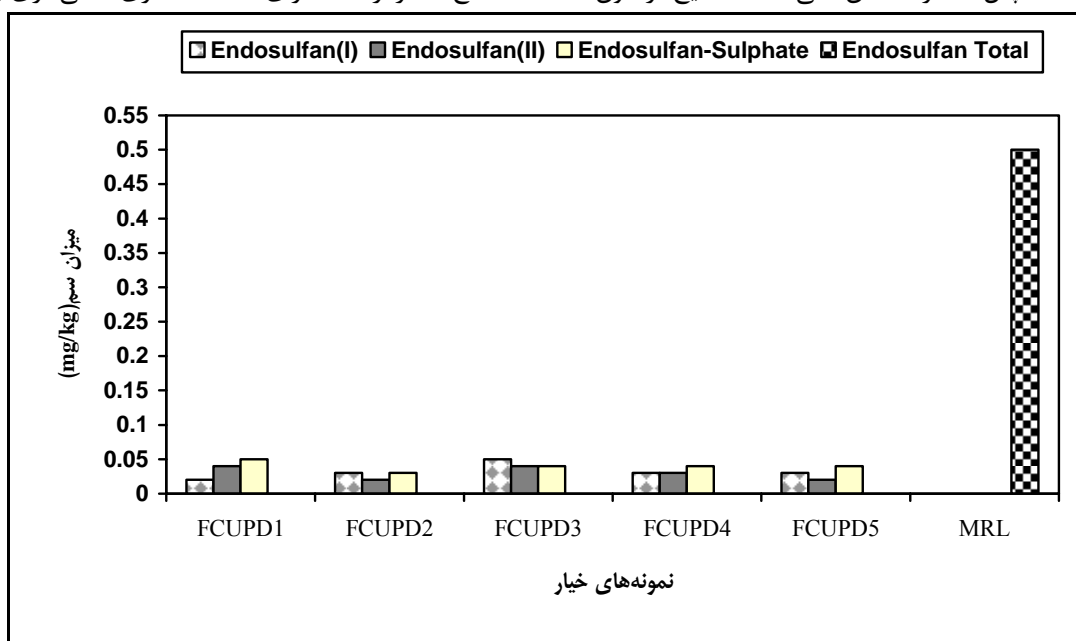
یک میکرولیتر از نمونه به ستون DB5-MS (25m×0.25mm×0.25μm) در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  تزریق شد. از هلیوم (۹۹/۹۹٪) به عنوان گاز حامل استفاده شد؛ سرعت آن معادل ۱ میلی لیتر در دقیقه بود. برنامه‌ریزی دمایی قسمت گرم کننده ۳۴ دقیقه به طول انجامید و

<sup>1</sup> - High Performance Gel Permeation Chromatography

<sup>2</sup> - Solid Phase Extraction

مقایسه دوتایی میانگین‌های باقیمانده سموم این نمونه‌ها با میزان MRLs کدکس و اتحادیه اروپا نشان داد که در سطح کمتر از ۱٪ دارای اختلاف آماری معنی‌داری بودند.

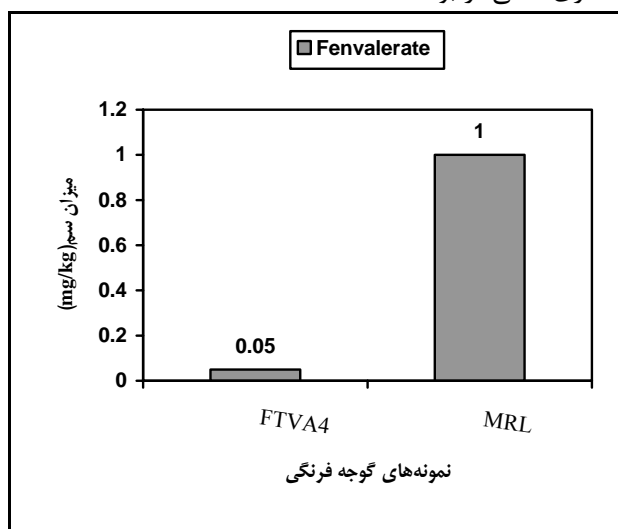
شکل ۲ میزان هر یک از سموم Endosulfan-II، Endosulfan-I و Endosulfan-sulphate را در نمونه‌های خیار (منطقه پلدختر) نشان می‌دهد. نتایج آزمون



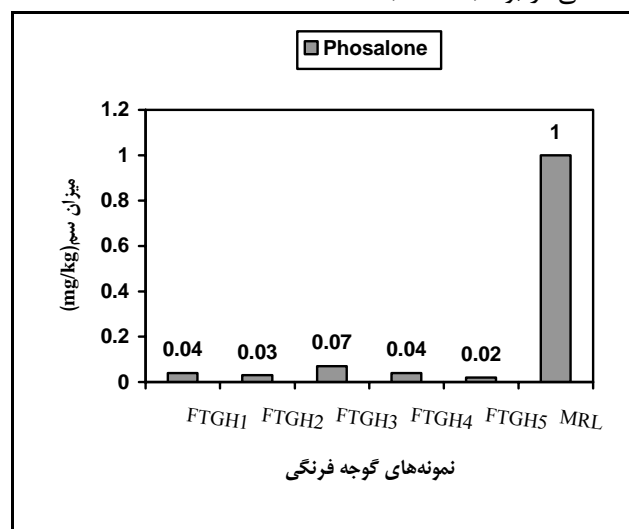
شکل ۲- میزان باقیمانده انواع آفت‌کش Endosulfan در نمونه‌های خیار تازه (پلدختر)

شکل ۴ مربوط به باقیمانده سم Fenvalerate در گوجه فرنگی (منطقه ورامین) است. مقایسه میزان باقیمانده سم Fenvalerate در گوجه فرنگی مزرعه ورامین (بدون انجام آزمون آماری) حاکی از وجود اختلاف آماری معنی‌دار بود.

شکل ۳ میزان باقیمانده سم Phosalone را در نمونه گوجه فرنگی (منطقه قزوین) نشان می‌دهد. نتایج آزمون مقایسه دوتایی میانگین باقیمانده سم آفت‌کش Phosalone با میزان MRLs اتحادیه اروپا از لحاظ آماری معنی‌دار بود ( $P < 0.01$ ).



شکل ۴- میزان باقیمانده آفت‌کش Fenvalerate در نمونه‌های گوجه فرنگی تازه (ورامین)



شکل ۳- میزان باقیمانده آفت‌کش Phosalone در نمونه‌های گوجه فرنگی تازه (قزوین)

میانگین بازیابی، تکرار پذیری انحراف معیار نسبی، مربوط به باقیمانده آفت‌کشها در جداول ۲ و ۳ آورده شده آماره t Codex و MRLs، حد پایین و بالای اطمینان است.

جدول ۲- میانگین بازیابی و تکرار پذیری انحراف معیار نسبی باقیمانده آفت‌کشهای شناسایی شده به روش GC/Mass در نمونه‌های سبزی (سال ۱۳۸۴)

| گوجه فرنگی          |                 | خیار                             |                 | نمونه               |
|---------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------|---------------------|
| R.S.D. <sub>R</sub> | میانگین بازیابی | R.S.D. <sub>R</sub> <sup>۱</sup> | میانگین بازیابی | سم                  |
| ۱۱/۴۵               | ۱۰۵/۳۳          | ۷/۷۵                             | ۹۱/۳۳           | Chlorpyrifos        |
| ۵/۴۶                | ۸۷/۰۰           | ۱۴/۰۰                            | ۱۰۸/۳۳          | Endosulfan-I        |
| ۱۱/۹۹               | ۹۸/۰۰           | ۴/۴۵                             | ۱۰۴/۰۰          | Endosulfan-II       |
| ۲۱/۴۷               | ۸۷/۰۰           | ۱۷/۸۸                            | ۸۳/۰۰           | Endosulfan-sulphate |
| ۳/۴۹                | ۱۱۵/۶۷          | ۱۴/۵۵                            | ۱۰۷/۰۰          | Fenvalerate         |
| ۴/۰۲                | ۱۰۷/۳۳          | ۶/۲۲                             | ۶۱/۶۷           | Phosalone           |

۱. تکرار پذیری انحراف معیار نسبی

جدول ۳- مقایسه شاخص‌های آماری مربوط به باقیمانده آفت‌کشهای شناسایی شده به روش GC/Mass در نمونه‌های سبزی (سال ۱۳۸۴)

| گوجه‌فرنگی (ورامین) | گوجه‌فرنگی (قزوین) | خیار (خرم‌آباد) | خیار (پل‌دختر)      | خیار (پل‌دختر) | خیار (پل‌دختر) | محصول                        |
|---------------------|--------------------|-----------------|---------------------|----------------|----------------|------------------------------|
| Fenvalerate         | phosalone          | chlorpyrifos    | endosulfan-sulphate | endosulfan II  | endosulfan I   | باقیمانده سم                 |
| ۰/۰۵                | ۰/۰۲               | ۰/۰۲            | ۰/۰۳                | ۰/۰۲           | ۰/۰۲           | Min(Mg/kg)                   |
| ۰/۰۵                | ۰/۰۷               | ۰/۰۴            | ۰/۰۵                | ۰/۰۴           | ۰/۰۵           | Max(Mg/kg)                   |
| ۰/۰۵                | ۰/۰۴۵ ± ۰/۰۰۸۳۷    | ۰/۰۲۸ ± ۰/۰۰۳۷۴ | ۰/۰۴ ± ۰/۰۰۳۱۶      | ۰/۰۳ ± ۰/۰۰۴۴۷ | ۰/۰۳۲ ± ۰/۰۰۴۹ | Mean ± $S_{\bar{X}}$ (Mg/kg) |
| -                   | ۰/۰۱۶۷             | ۰/۰۱۷۶          | ۰/۰۳۱۲              | ۰/۰۱۷۶         | ۰/۰۱۸۴         | حد پایین اطمینان ۹۵٪         |
| -                   | ۰/۰۶۳۲             | ۰/۰۳۸۴          | ۰/۰۴۴۸              | ۰/۰۴۲۴         | ۰/۰۴۵۶         | حد بالای اطمینان ۹۵٪         |
| -                   | -                  | -               | -۱۴۵/۴۶۵***         | -۱۰۵/۰۹۵***    | -۹۵/۵۳***      | آماره t MRLs CODEX           |
| -                   | -۹۴/۰***           | -۵/۸۸***        | -۳/۱۶۲*             | -۴/۴۷۲*        | -۳/۶۷*         | آماره t MRLs EU              |
| ۱                   | ۱                  | ۰/۵             | -                   | ۰/۵***         | -              | MRLs CODEX (Mg/kg)           |
| ۰/۰۲                | ۱                  | -               | -                   | ۰/۵***         | -              | MRLs EU (Mg/kg)              |

\*- وقتی که  $S_{\bar{X}}$  صفر باشد، حداقل مقدار برای کمیت مورد نظر، معنی دار است.

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

\*\*\* - حد تعیین شده برای مجموع اندوسولفان است.

## • بحث

ارزیابی باقیمانده ۱۱۷ نوع سم در ۳۰ نمونه به روش GC/ITMS نشان داد که ۵۳/۳۳ درصد نمونه‌ها، دارای باقیمانده سموم انواع حشره‌کش بودند و ۴۶/۶۷ درصد آنها آلودگی نداشتند. این نتایج با میزان اعلام شده توسط برنامه‌های پایش کشورهای اتحادیه اروپا، نروژ و ایسلند (۲۰۰۲) مطابقت دارد و با یافته‌های Dogheim (۲۰۰۱) که هیچیک از سموم غیرمجاز مانند انواع DDT و  $\gamma$ -HCH در نمونه‌های بررسی شده او وجود نداشت، شباهت دارد.

یکی از معیارهای مهم انتخاب یک روش تجزیه‌ای مناسب میانگین بازیابی و تکرارپذیری انحراف معیار نسبی است. میانگین بازیابی سموم Endosulfan-II، Endosulfan-I، Fenvalerate، Endosulfan-sulphate، Chlorpyrifos و Phosalone در نمونه‌های خیار به ترتیب ۱۰۴، ۸۳، ۱۰۷، ۱۰۸/۳۳، ۹۱/۳۳ و ۶۱/۶۷ تعیین شد. در نمونه‌های گوجه فرنگی میانگین بازیابی سموم Endosulfan-II، Fenvalerate، Chlorpyrifos، Endosulfan-sulphate و Endosulfan-I به ترتیب ۹۸، ۸۷، ۸۷، ۱۰۷/۳۳، ۱۱۵/۶۷ و ۹۸، ۸۷، ۸۷ و ۱۰۷/۳۳ بود. میانگین بازیابی ۱۱۸ سم در محصولات خیار و گوجه فرنگی تازه به ترتیب در محدوده ۱۰۸/۳۳-۶۱/۶۷ درصد و ۱۱۵/۶۷-۸۴/۶۷ درصد تعیین شد که با حد بازیابی تعیین شده ۱۴۰-۶۰ درصد اتحادیه اروپا (۲۸) مطابقت می‌کند.

تکرارپذیری انحراف معیار نسبی در محصولات خیار و گوجه فرنگی در محدوده ۱۷/۸۸-۴/۴۵ درصد و ۲۱/۴۷-۳/۴۹ بود و با تکرارپذیری انحراف معیار نسبی تعیین شده توسط اتحادیه اروپا (<۲۰٪) به عنوان یکی از معیارهای روشهای تجزیه آزمایشگاهی مناسب، همسویی دارد. حد تشخیص روش در این بررسی برای ۸۷/۳ درصد سموم  $1 \text{ mgkg}^{-1}$ ، برای ۱۰/۲ درصد سموم  $0.2 \text{ mgkg}^{-1}$  و برای ۲/۵ درصد سموم  $0.5 \text{ mgkg}^{-1}$  بود.

نمونه‌های کاهو و کلم، فاقد باقیمانده سموم بودند.

نتایج تحقیقات Hill (۲۰۰۳) در انگلستان، Torrese

(۲۰۰۲) در اسپانیا و Safi (۲۰۰۲) در فلسطین نمایانگر ارتباط بین تغییرات میزان باقیمانده سم با زمان سمپاشی، میزان و نحوه کاربرد سم، نوع محصول، فصل و فاصله زمانی بین زمان برداشت تا سم پاشی است.

مقایسه انواع سموم شناسایی شده در نمونه‌های این تحقیق با راهنمای طبقه بندی توصیه شده WHO (۲۰۰۴) مربوط به مخاطرات آفت کشها نشان می‌دهد که همه آنها در رده II (Moderately hazardous) قرار داشتند. به عبارت دیگر LD50 تعیین شده این رده  $2000-50 \text{ mgkg}^{-1} \text{ BW}$  و جذب پوستی آن معادل  $4000-100 \text{ mgkg}^{-1} \text{ BW}$  است. شایان ذکر است که WHO دوز خوراکی سموم به شکل جامد و مایع در حد ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی گرم به ازای هر کیلوگرم را به عنوان نقطه بی اهمیت در ایجاد مخاطره حاد بهداشتی اعلام کرده است.

در مجموع، با توجه به نتایج آزمون آماری T-test و وجود اختلاف آماری معنی دار در سطح کمتر از ۵ درصد میان شاخصهای مربوط به مقادیر سموم آفت کشهای شناسایی شده در نمونه‌های مورد بررسی در مقایسه با میزان FAO/ Codex MRLs و اتحادیه اروپا و از طرف دیگر مقایسه این باقیمانده‌ها با مقادیر توصیه شده توسط WHO، چنین استنباط می‌شود که میزان سموم موجود در این سبزیها سلامت مصرف کننده را تهدید نمی‌کند.

## • سپاسگزاری

از مسئولان محترم انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور جهت حمایت‌های مالی و همکاری آزمایشگاههای خاتم و CSL در انجام این تحقیق تشکر و قدردانی می‌شود.

## • منابع

- Helferich, W., winter, C. 2001. Food Toxicology. USA. CRC. P:163-185.
- فهرست سموم مجاز کشور. سازمان حفظ نباتات. ۱۳۷۸
- Hernandez-Torres, ME., Egea-Gonzalez, F.J., Castro- Cana, M.L. Residue of methamidofos malathion and methiocarb in greenhouse crops J. of Agricultural & Food Chemistry. 2002; 50(5) 1172-1177.

4. <http://Pesticide>. 2001 Windhom B. The health effects of pesticides.
5. Given, M.L., Lu, C., Bartell, S.M., Pearson, M.A. Estimation dietary consumption patterns among children: A comparison between cross-sectional and longitudinal study designs. *Environmental research*. 2006. In press.
6. Hotchkiss, JH. Pesticide residue controls to ensure food safety . *Critical Review in Food Science & Nutrition*. 1992; 31(3):191-203.
7. <http://Pesticide>. Annual Report of Pesticide/FDA.
8. <http://WHO> Recommended Classification of Pesticide by Hazard 2004.
9. O'keefe, M. Residue analysis in food principles and application. The Netherlands Harwood academic. 2000; P:229. 9.
10. Motohashi, N., Nagashima, H., Parkanyi C., Subrahmanyam, B., Zhang, G. W. Official multiresidue methods of pesticide analysis in vegetables, fruits and soil. *J. Chromatography A*. 1996; 754 : 333-346.
11. Gelsomino, A., B. Petrovicova, B., Tiburini, S., Magnani, E., Felici , M. Multiresidue analysis of pesticides in fruits and vegetables by gel permeation chromatography followed by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometric detection. *J. Chromatography A* 1997; 782:105-122.
12. Torres, C.M., Pico, Y., Manes, J. Comparison of octadecylsilica and graphitized carbon black as materials for solid-phase extraction of fungicide and insecticide residues from fruits and vegetables. *J. Chromatography A*. 1997. 778: 127-137.
13. Hernandez-Torres, ME., Egea-Gonzalez, F.J., Castro-Cana, M.L. Residue of methamidofos malathion and methiocarb in greenhouse crops *J. of Agricultural & Food Chemistry* . 2002 ; 50(5) 1172-1177.
14. Lehotay, S.J., Valverde- Garcia, A. Evaluation of different solid- phase traps for automated collection and clean- up in the analysis of multiple pesticides in fruits and vegetables after supercritical fluid extraction. *J. of Chromatography A*. 1997; 765: 69- 84.
15. Dogheim, S.M., Gad Alla, S.A., EL-Marsafy, A.M. Monitoring of pesticide residues in Egyptian fruits and vegetables during 1996. *Journal of AOAC International*. 2001; 84 :519- 531.
16. Hill, ARC, Reynolds, SL. Unit-to-Unit Variability of Pesticide residues in fruit and Vegetables. *Food Additive & Contaminants*. 2002 ; 19(8):733-747.
17. Akiyama, Y., Yoshioka, N., Tsuji, M. pesticide residue in agricultural products monitored in Hyogo Prefecture Japan FYs 1995-1999. *J. of AOAC International*. 2002 ; 85(3):692-703.
18. Fytianos, K., Raikos, N., Theodoridis, G., Z., Velinova, Tsoukali, H. Solid phase microextraction applied to the analysis of organophosphorus insecticides in fruits. *Chemosphere*. 2006. In press.
19. Sojo, L.E., Brocke, A., Fillion, J., Price S.M. 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.
20. Niessner, G., Buchberger, W., Eckerstorfer, R. Multiresidue screening methods for the determination of pesticides in plant materials. *J. chromatography A*. 1999; 846:341-348.
21. Schenck, F.J., Lehotay, S.J. Dose further clean-up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatography analysis of pesticide residues in food? *J. Chromatography A*, 2000; 868:51-61.
22. Fillion, J., Sauve, F., Selwyn, J. Multiresidue method for the determination of residues of 251 pesticide in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/ fluorescence detection. *Journal of AOAC International*. 2000; 83(3):698-713.
23. Pang, G.F., Can, Y.Z., Fan, C.L., Zhang, J.J., Li, X.M., Mu, J., Wang, D.N., Liu, S.M., Song, W.B., Li, H.P., Wong, S.S., Kubinec, R., Tekel, J., Tahoma, S. Interlaboratory study of identification and quantification of multiresidue pyrethroids in agricultural products by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatography A*. 2000; 882: 231-238.
24. Rosenblum, L., ttieder, T., Morgan, J. Determination of Pesticides in Composite Dietary samples by Gas chromatography/Mass spectrometry in the selected ion monitoring mode by using a temperature-programmable large volume injector with preseparation column. *J. AOAC Interenational*. 2001; 84 (3): 891- 900.
25. Ueno, E., Oshim. Chun O.K., Kang H.G., Kim, M.H. Multiresidue method for the determination of pesticides in Korean domestic crops by gas chromatography/Mass selective detection. *J. AOAC Interenational*. 2003; 86 (4). 823- 831.
26. The Plant Protection Products Directive (91/414/EEC): European Commission implemented in the UK. 2003.
27. Codex Alimentarius. Pesticide residues in food methods of analysis and sampling . 2000. 24: part1.
28. Stajnbaher, D., Zupancic, Kralj L. 2000 . Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatography A*; 1015 : 185-198