

بررسی روند کاهش باقی مانده دیازینون در غوره تحت شرایط مزرعه

احسان ترابی^{۱*} و خلیل طالبی جهرمی^۲

۱، ۲، دانشجوی سابق کارشناسی ارشد و استاد پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۹۰/۹/۲۷ - تاریخ تصویب: ۹۱/۳/۳۰)

چکیده

به منظور اندازه گیری میزان باقی مانده دیازینون در غوره تحت شرایط مزرعه، آزمایشی طی بهار و تابستان ۱۳۹۰ در باغ انگور مرکز تحقیقات کشاورزی خراسان رضوی (مشهد) انجام شد. در این تحقیق دیازینون در دو غلظت توصیه شده (۱/۵ در هزار) و دو برابر غلظت توصیه شده (۳ در هزار) در دو نوبت و به فاصله ۲۳ روز بر روی انگور رقم کشمش قوچان با روش معمول منطقه سم پاشی شد. آزمایش در قالب طرح بلوک های کامل تصادفی با سه تکرار پیاده شد. نمونه برداری در فواصل زمانی ۰، ۱، ۲، ۵، ۸، ۱۲ روز بعد از سم پاشی نوبت دوم (مرحله غوره) انجام شد و پس از استخراج و خالص سازی باقی مانده آفت کش به روش استخراج فاز جامد، مقدار آن توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به شناساگر نیتروژن-فسفر اندازه گیری شد. بر اساس نتایج، بخش اعظم دیازینون در روزهای اول و تحت شرایط محیطی تجزیه شد و نیمه عمر آن در تیمار دز توصیه شده و دز دو برابر به ترتیب ۱/۵ و ۱/۲۱ روز بدست آمد. سرعت تجزیه دیازینون در دز دو برابر بیشتر از دز توصیه شده بود به طوری که اختلاف بین آنها در روزهای آخر غیر معنی دار شد. در نمونه گیری قبل از سمپاشی دوم هیچگونه باقی مانده دیازینون مشاهده نشد که نشان دهنده تجزیه این آفت کش طی بیست و سه روز دوره بعد از سم پاشی اول بود.

واژه های کلیدی: استخراج فاز جامد، باقی مانده دیازینون، غوره، نیمه عمر،

کروماتوگرافی گازی

مقدمه

شب پره خوشه خوار انگور از جمله آفات مهم انگور در ایران و استان خراسان رضوی می باشد که خسارات اقتصادی زیادی را به محصول انگور در مراحل مختلف گل دهی، غوره و انگور رسیده وارد می سازد (Behdad, 2009). با توجه به شدت حمله آفت و به منظور کنترل آن، غالباً سم پاشی ها در سه نوبت انتهایی گلدهی، غوره دهی و مرحله ترش و شیرین شدن انگورها با استفاده از آفت کش هایی مثل دیازینون صورت می گیرد (Sheikhi et al, 2010; Behdad, 2009). مرحله غوره گی انگور معمولاً کوتاه است و با توجه به شیرین شدن میوه باید زود برداشت شود ولی با توجه به سم پاشی که

یکی از موارد مصرف انگور، غوره (انگور نارس) است که عمدتاً به صورت غوره و آب غوره مورد استفاده قرار می گیرد. آب غوره به دلیل خواص دارویی (Aminian et al, 2006) و طعم منحصر به فرد آن، گاهی جایگزین سرکه و آلبیمو شده و در آشپزی ایرانی و برخی دیگر از کشورهای حاشیه دریای مدیترانه به عنوان چاشنی جایگاه خاصی دارد (Hayoglu et al., 2009). آب غوره معمولاً به طریقه سنتی و از طریق له کردن دانه های غوره در اثر فشار تولید می شود و هیچ گونه فرآوری روی آن صورت نمی گیرد (Hayoglu et al., 2009).

بیشتر تابع عامل زمان است تا سایر فاکتورهایی از قبیل شستشو یا پوست کندن (Cengiz *et al.*, 2006) و میزان باقی مانده آن در مقایسه با سموم سیستمیک با شیب تندتری کاهش می یابد (Prieto *et al.*, 2002).

هدف از این تحقیق تعیین روند کاستی دیازینون در غوره و در شرایط طبیعی مزرعه در دو میزان مصرف توصیه شده و دو برابر میزان توصیه شده است که نتایج آن می تواند در تعیین دوره پیش از برداشت در این محصول مورد استفاده قرار گیرد. این نتایج زمان مناسب بین آخرین سم پاشی و برداشت را مشخص می کنند تا بر اساس آن، محصول سالم جهت تهیه آب غوره و سایر فرآورده ها به بازار عرضه گردد.

مواد و روش ها

فرایند اجرای آزمایش در مزرعه

آزمایش در قالب بلوک های کامل تصادفی در سه تیمار با سه تکرار در باغ کلکسیون انگور ایستگاه تحقیقات طرق (مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی خراسان رضوی) در بهار و تابستان ۱۳۹۰ اجرا شد. سه تیمار شامل مصرف توصیه شده دیازینون (۱/۵ در هزار)، دو برابر میزان توصیه شده (۳ در هزار) و شاهد (آب پاشی بدون آفت کش) بودند. ردیف های رقم انگور محلی تحت عنوان کشمش سفید، سلطانا یا کشمش کوچان، که در منطقه از سطح زیر کشت قابل توجهی برخوردار است، برای این تحقیق انتخاب شد. هر بلوک شامل ۲۶ درخت در یک ردیف کاشت انتخاب شد. واحدهای آزمایشی شامل ۶ درخت بودند که تیمارها و نمونه گیری روی آنها صورت گرفت. به منظور حذف اثر بادبردگی در واحدهای آزمایشی قبل و بعد از هر واحد دو درخت به عنوان حاشیه در نظر گرفته شد. سمپاشی یکنواخت کل بوته به روش متداول منطقه و توسط سمپاش لانس دار فرغونی و با نازل مخروطی انجام شد. نوبت اول در زمان آخر گل دهی و شروع تشکیل میوه که با حمله نسل اول آفت کرم خوشه خوار انگور مصادف است و نوبت دوم ۲۳ روز بعد به هنگام پر آب شدن دانه های غوره که معمولاً با حمله نسل دوم آفت همراه مصادف است، صورت گرفت. نمونه برداری در فواصل زمانی ۰، ۱، ۲، ۵، ۸، ۱۲ روز پس از سم پاشی نوبت دوم انجام شد. در هر

کشاورزان به ناچار در این مرحله انجام می دهند، وجود باقی مانده آفت کش هایی مثل دیازینون در این فرآورده می تواند بسیار نگران کننده باشد. روش های مختلفی برای استخراج و خالص سازی دیازینون در میوه جات و سبزیجات گزارش شده است که از جمله مهمترین آنها می توان به استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction) (Akiyama *et al.*, 2002; Snyder *et al.*, 2003; Pico Cengiz *et al.*, *et al.*, 2006; Ettien *et al.*, 2006; 2006)، استخراج مایع مایع (Liquid Liquid Extraction) (Gebara *et al.*, 2008, Ripley *et al.*, 2000)، استخراج با حلال تسریع شده (Accelerated Solvent Extraction) (Obana; Cervera *et al.*, 2010) (Solvent Extraction) (Turgut *et al.*, 1997) و روش کچرز (QuEChERS) (al, 2010) اشاره کرد. همچنین تحقیقات نشان داده اند

دستگاه کروماتوگرافی گازی با شناساگر نیتروژن-فسفر (NPD) گزینه مناسبی برای اندازه گیری آفت کش های دارای نیتروژن و فسفر مثل دیازینون می باشد زیرا به علت حساسیت بالا، غلظت های کم آفت کش، را بهتر اندازه گیری می کند (Wang *et al.*, 2010). بررسی ها نشان می دهند در کشور ما مطالعاتی در زمینه پایش باقی مانده این حشره کش در محصولات از جمله پیاز و پیازچه (Yadegarian, 1998)، گیلاس (Haji Razagh, 1998)، خیار (Ganjeyi Zade Rohani, 2008 2009) Rezvani Moghaddam Salahi Ardakani, 2009 2008 (et al, 2009)، گوجه فرنگی (Ganjeyi zade rohani, 2009 2008) Rezvani Salahi; Ardakani, 2009 2008 Rezvani Moghaddam *et al.*, 2009) و خربزه (Rezvani Moghaddam *et al.*, 2009) تا کنون انجام شده است و گزارشی در خصوص غوره در دسترس نیست. به طور کلی این مطالعات نشان می دهند باقی مانده دیازینون موجود در این محصولات در مناطق مختلف کشور، بسته به شرایط اقلیمی و نوع مدیریت اعمال شده در مزارع متفاوت بوده است (Rezvani Moghaddam *et al.*, 2009). در مطالعات خارج از کشور هم گزارشی مبنی بر پایش یا بررسی رفتار کاهشی دیازینون در غوره در دسترس نبود. در عین حال، گزارشات متعددی در خصوص روند کاهش باقیمانده دیازینون در سایر محصولات منتشر شده است که نشان داده اند این روند

عبور داده شد تا دیازینون موجود در نمونه جذب ستون شود. پس از آن ستون‌ها توسط ۱۰ میلی‌لیتر متانول شسته شد و در ظرف مخصوصی جمع‌آوری گردید. محلول‌های جمع‌آوری شده با دمیدن جریان گاز نیتروژن در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد تا حجم ۵ میلی‌لیتر تبخیر شدند و بدین ترتیب نمونه‌ها برای اندازه‌گیری با دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) با شناساگر نیتروژن-فسفر آماده گردیدند.

فرایند اندازه‌گیری باقی‌مانده دیازینون

برای اندازه‌گیری باقی‌مانده دیازینون از دستگاه GC (مدل 7890A ساخت Agilent) استفاده شد. ستون مورد استفاده از نوع کاپیلاری HP-5 و با طول ۳۰ متر، قطر ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت لایه جاذب ۰/۲۵ میکرومتر بود. آشکارساز دستگاه از نوع نیتروژن فسفر (NPD) بود و از هلیوم با خلوص بالا (۹۹/۹٪) به عنوان گاز حامل استفاده شد. حجم تزریق ۱ میکرولیتر و به صورت Splitless انجام شد.

دمای محل تزریق و شناساگر به ترتیب ۲۴۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شدند. جریان گاز حامل و فشار آن در ستون به ترتیب ۳ میلی‌لیتر در دقیقه و ۱۵/۷ پی‌اس‌ای (psi) تعیین شدند و به منظور جداسازی هرچه بهتر دیازینون در ستون از برنامه دمایی بدین شرح استفاده شد: دمای اولیه ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ دقیقه تنظیم شد.

سپس با سرعت ۳۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه به دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و به مدت ۱ دقیقه در این دما حفظ شد. مجدداً با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه به دمای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد رسانده شد که پس از ۲ دقیقه انتظار در این دما با سرعت ۳۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه به دمای نهایی ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و به مدت ۳ دقیقه در این دما باقی ماند. مدت زمان کل تزریق ۱۳ دقیقه بود. با این شرایط زمان بازداری برای دیازینون ۸/۳۲ دقیقه بود. (شکل ۱).

توصیف رفتار منتهی به کاستی دیازینون

به منظور توصیف رفتار منتهی به کاستی دیازینون از معادله کینتیک مرتبه اول (معادله ۱) استفاده شد (Banerjee et al, 2008; Sternsen, 2004).

نوبت یک درخت از هر واحد آزمایشی به صورت تصادفی انتخاب و ۱۰ خوشه انگور با الگوی فضایی X به منظور تصادفی کردن نمونه‌برداری از داخل آن برداشت شد (Old, 2003). پس از مخلوط کردن نمونه‌ها، مقدار ۲۵۰ گرم به عنوان نمونه نهایی در کیسه پلاستیکی تیره قرار داده شد. نمونه‌ها در دمای ۲ تا ۴ درجه سلسیوس بلافاصله برای تهیه مخلوط همگن به آزمایشگاه حمل شدند. مخلوط‌های همگن منجمد شده در ظروف مخصوص تیره رنگ و عایق روی یخ خشک بلافاصله جهت انجام آنالیز به آزمایشگاه گروه گیاهپزشکی دانشکده کشاورزی دانشگاه تهران منتقل و تا زمان آزمایش در دمای ۴۰- درجه سلسیوس نگهداری شدند.

فرایند استخراج و خالص‌سازی

استخراج و خالص‌سازی براساس روش Cook et al (1999) با کمی تغییرات صورت گرفت. پس از یخ زدایی، ۲۰ گرم از نمونه همگن شده برداشته و درون ظرف شیشه‌ای ریخته شد و pH نمونه اندازه‌گیری شد. به دلیل پایداری بهتر دیازینون در محدوده pH بین ۶-۷ و کاهش احتمال تجزیه دیازینون حین انجام عملیات استخراج و همچنین مناسب بودن این محدوده برای انجام عملیات خالص‌سازی به روش استخراج فاز جامد، pH نمونه‌ها توسط محلول سدیم هیدروکسید ۱ نرمال به محدوده مورد نظر رسانده شد. عمل استخراج، دو بار و با اضافه کردن ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونایز، ۱۰ میلی‌لیتر متانول و ۱۰ میلی‌لیتر استونیتریل به نمونه صورت گرفت. به منظور حذف مواد جامد معلق، محلول بدست آمده به مدت ۱۰ دقیقه در سانتریفیوژ ۳۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت و محلول بالایی جدا شده از رسوبات از صافی‌های میکرومتری (از جنس سلولوزی و با قطر منافذ ۰/۲ میکرومتر) عبور داده شد.

به منظور خالص‌سازی و حذف مواد اضافی روش استخراج فاز جامد و ستون‌های جاذب C₁₈ (ساخت Varian، حجم ستون برابر ۶ میلی‌لیتر و مقدار ماده جاذب ۵۰۰ میلی‌گرم) مورد استفاده قرار گرفتند. ابتدا ستون‌ها با استفاده از ۱۰ میلی‌لیتر هگزان نرمال شسته شدند. سپس ۵ میلی‌لیتر آب دیونایز و به دنبال آن ۵ میلی‌لیتر استونیتریل از ستون‌ها عبور داده شدند. محلول بدست آمده از مرحله استخراج از روی ستون

(معادله ۱)

$$[C]_t = [C]_1 e^{-kt}$$

که در این معادله، $[C]_t$ غلظت ماده دیازینون در غوره (بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم) در زمان t ، $[C]_1$ غلظت اولیه دیازینون در زمان صفر که از طریق رابطه کینتیک مرتبه اول تجزیه می‌شود، k ثابت سرعت تجزیه بر واحد زمان t^{-1} و t زمان (روز) می‌باشد.

برای محاسبه نیمه عمر دیازینون (DT_{50}) مدت زمانی که باقی‌مانده به ۵۰٪ مقدار اولیه خود می‌رسد از معادله ۲ استفاده شد (Banerjee et al, 2008).

(معادله ۲)

$$DT_{50} = \ln(2) \times k^{-1}$$

تهیه غلظت‌های استاندارد و رسم منحنی کالیبراسیون، بازبایی و حد تشخیص

به منظور رسم منحنی کالیبراسیون ابتدا ۵ غلظت ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲ و ۵ میلی‌گرم بر لیتر در متانول تهیه شد و با تزریق آن‌ها به دستگاه GC در شرایط ذکر شده، منحنی کالیبراسیون و معادله خط (معادله ۳) بدست آمد که در این رابطه C ، Y ، m و i به ترتیب معرف غلظت نمونه، پاسخ دستگاه، شیب خط و عرض از مبدا خط می‌باشند. هر غلظت استاندارد ۳ مرتبه تزریق شد و حجم هر تزریق ۱ میکرولیتر بود.

(معادله ۳)

$$Y = m \cdot C + i$$

مقادیر حد تشخیص (Limit Of Detection) و حد کمی شدن (Limit Of Quantification) با استفاده از روش جذر خطای حداقل مربعات (Root Mean Square Error Method) و با توجه به منحنی کالیبراسیون محاسبه گردید

(Corley, 2003; European Medicines Agency,)

(1995). در این روش ابتدا با توجه به شیب و عرض از مبدا منحنی کالیبراسیون بدست آمده مقادیر Y پیش بینی شده (Y_p) محاسبه شد. سپس میزان خطای هر مشاهده (E) از طریق معادله ۴ بدست آمد و در نهایت مجموع مربعات خطاها محاسبه شد.

(معادله ۴)

$$E = |Y_p - Y|$$

مقدار جذر خطای حداقل مربعات (RSME) هم با

استفاده از معادله ۵ محاسبه شد:

(معادله ۵)

$$RMSE = \left[\frac{\sum_{j=1}^n E_j^2}{n} \right]^{1/2}$$

در نهایت مقادیر حد تشخیص LOD و حد کمی شدن LOQ بر اساس معادلات ۶ و ۷ محاسبه گردیدند.

(معادله ۶)

$$LOD = \frac{3 \cdot RSME}{m}$$

(معادله ۷)

$$LOQ = \frac{10 \cdot RSME}{m}$$

به منظور تعیین درصد بازبایی (Recovery)، استاندارد دیازینون به نمونه‌های شاهد که فاقد هر گونه آفت‌کش بودند اضافه گردید و دو غلظت ۰/۵ و ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در سه تکرار تهیه شد. سپس عملیات استخراج، خالص سازی و اندازه‌گیری مقدار دیازینون توسط GC مشابه روش استفاده شده برای نمونه‌های اصلی، صورت گرفت.

محاسبات آماری

برای تجزیه آماری رفتار منتهی به کاستی دیازینون و بدست آوردن رابطه‌ها و ضرایب مربوطه از نرم افزار Sigma plot نسخه ۱۲ استفاده شد. تجزیه واریانس و مقایسه میانگین‌ها در محیط نرم افزار SPSS نسخه ۱۳ انجام شد. برای مرتب کردن داده‌ها و رسم نمودارها از نرم افزار Excel نسخه ۲۰۱۰ استفاده شد.

نتایج و بحث

منحنی کالیبراسیون، در صد بازبایی و حد تشخیص

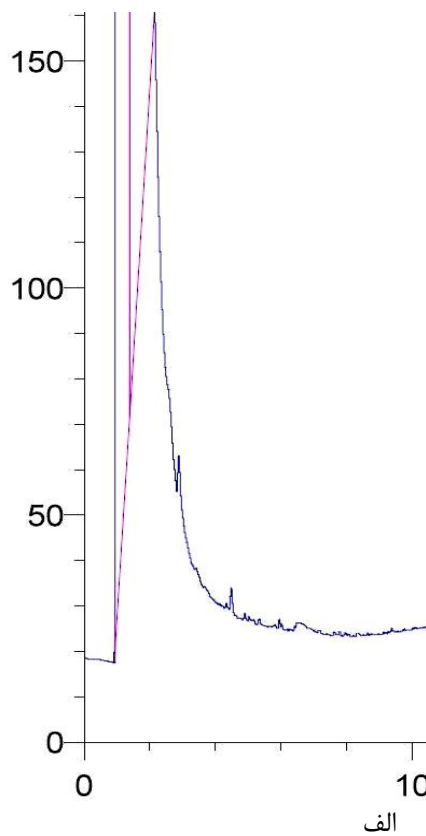
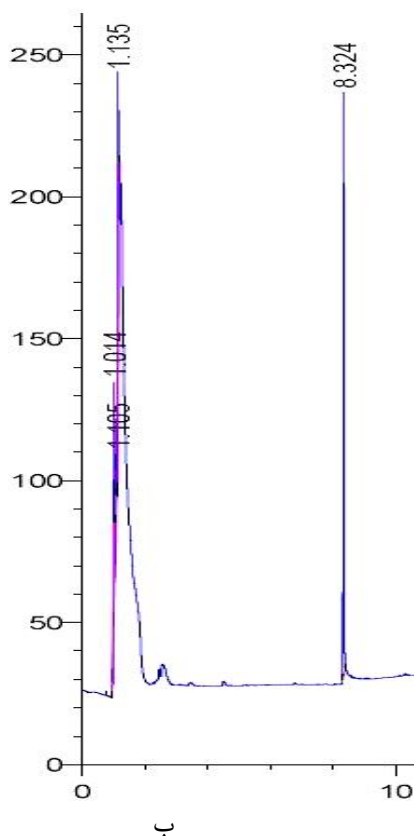
با تزریق ۵ غلظت تهیه شده به دستگاه، معادله خط بدست آمده به صورت $Y = 1358X + 134.2$ با $R^2 = 0.999$ بدست آمد که نشان از خطی بودن بالای آن در محدوده استانداردهای ۰/۲۵ تا ۵ میلی‌گرم بر لیتر بود. نتایج بازبایی و حد تشخیص در جدول ۱ نشان داده شده‌اند که نشان‌دهنده حساسیت بالای روش آنالیز و کارآمد بودن مراحل استخراج و خالص‌سازی می‌باشد.

روند رو به کاستی دیازینون درغوره

در نمونه‌گیری قبل از سمپاشی نوبت دوم، که به منظور سنجش اثر تجمعی باقی‌مانده دیازینون مرحله اول

توصیه شده و دو برابر) از مدل کینتیک مرتبه اول (معادله ی ۱) پیروی کرده است که معنی داری مدل، ضرایب و معنی داری آن‌ها و سایر مشخصات مدل در میزان مصرف توصیه شده و دو برابر در جدول ۲ بیان شده‌اند.

سم‌پاشی صورت گرفت، هیچ‌گونه باقی مانده‌ای مشاهده نشد که نشان می‌دهد حشره‌کش به علت کوچک بودن اندازه میوه‌ها، عدم جذب مقدار کافی و تحت شرایط محیطی از جمله باران‌های بهاره به طور کامل از بین رفته است. نتایج نمونه‌گیری پس از سم‌پاشی دوم نشان داد روند رو به کاستی دیازینون در هر دو میزان مصرف



شکل ۱- کروماتوگراف GC: الف) نمونه شاهد ب) استاندارد، ۱ نانوگرم دازینون.

جدول ۱- مقادیر بازیابی و حد تشخیص برای دیازینون در غوره

LOQ (میلی گرم بر لیتر)	LOD (میلی گرم بر لیتر)	درصد بازیابی (% RSD ± میانگین)	غلظت تهیه شده (میلی گرم بر لیتر)
۰/۰۳	۰/۰۱	۸۷/۴۱ ± ۹/۳۸	۰/۵
		۷۲/۵۲ ± ۱/۵۴	۱

محاسبه شد. میانگین‌های میزان باقی مانده دیازینون در هر زمان در مصرف توصیه شده و دو برابر در جدول ۳ نمایش داده شده‌اند. میانگین مقدار اولیه دیازینون در مصرف توصیه شده پس از سم‌پاشی برابر ۴/۲۴ میلی گرم بر کیلوگرم بود که در نهایت پس از ۱۲ روز به زیر حد کمی شدن (LOQ) کاهش یافت. در مورد مصرف دو

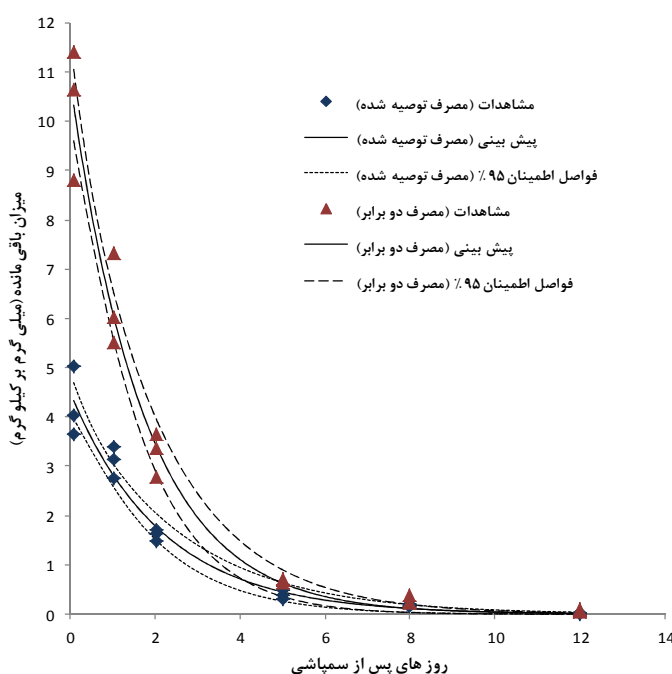
مقادیر این پارامترها نشان می‌دهند مدل مورد نظر رفتار منتهی به کاستی دیازینون را در غوره در دو میزان مصرف به خوبی تبیین می‌کند. مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. بر این اساس نیمه عمر دیازینون در غوره در مصرف توصیه شده و دو برابر به ترتیب معادل ۱/۵ و ۱/۲۱ روز

برابر این میانگین پس از سم‌پاشی برابر ۱۰/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید.
بر کیلوگرم بود که در نهایت پس از ۱۲ روز به ۰/۰۷

جدول ۲- مقادیر پارامترها و آماره‌های محاسبه شده برای معادله کینتیک مرحله اول در مصرف توصیه شده و دو برابر

دiazinon (مصرف دو برابر)			دiazinon (مصرف توصیه شده)			واحد	پارامترها*
معنی داری	خطای معیار	مقدار	معنی داری	خطای معیار	مقدار		
۰/۰۰۰۱	۰/۰۴۴۶	۰/۵۶۹۶	۰/۰۰۰۱	۰/۰۴۴۱	۰/۴۶۰۶	Day ⁻¹	K
۰/۰۰۰۱	۰/۳۷۸۹	۱۰/۸۰۸۱	۰/۰۰۰۱	۰/۱۸۶۸	۴/۴۶۳۱	mg.kg ⁻¹	C ₀
-	-	۱/۲۱	-	-	۱/۵	Day	DT ₅₀
R ² (مدل)			۰/۹۷۶				

* پارامترها در معادلات (۱) و (۲) تعریف شده اند.



شکل ۲- نمودار کاستی Diazinon در غوره نسبت به روزهای پس از سم‌پاشی (در محلی که خطوط اطمینان ۹۵٪ بالا و پایین بر هم منطبق می‌شوند، اختلاف معنی‌داری بین دو میزان مصرف وجود ندارد).

جدول ۳- میانگین میزان باقی‌مانده Diazinon در زمان‌های مختلف در غوره

روزهای پس از سم‌پاشی	Diazinon (مصرف توصیه شده)		Diazinon (مصرف دو برابر)	
	میانگین باقیمانده ± خطای استاندارد (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	درصد کاهش	میانگین باقیمانده ± خطای استاندارد (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	درصد کاهش
۰	۴/۲۴ ± ۰/۴۱	-	۱۰/۲۸ ± ۰/۷۷	-
۱	۳/۱۰ ± ۰/۱۹	۲۶/۸۳	۶/۲۸ ± ۰/۵۴	۳۸/۹۰
۲	۱/۶۱ ± ۰/۰۶	۶۲/۰۰	۳/۲۷ ± ۰/۲۶	۶۸/۲۳
۵	۰/۳۹ ± ۰/۰۵	۹۰/۸۷	۰/۶۸ ± ۰/۰۲	۹۳/۳۹
۸	۰/۱۸ ± ۰/۰۲	۹۵/۷۵	۰/۲۹ ± ۰/۰۵	۹۷/۱۸
۱۲	BQL	-	۰/۰۷ ± ۰/۰۰۸	۹۹/۲۹

BQL: زیر حد کمی شدن (Below Quantification Limit)

این شیب کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد روند رو به کاستی آفت‌کش غیر سیستمیکی مثل Diazinon در ابتدا و خارج از بافت میوه تحت تأثیر عوامل محیطی مثل

همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد، روند رو به کاستی Diazinon در دو میزان مصرف توصیه شده و دو برابر در روزهای اول شیب تندتری داشتند که به تدریج

روزهای انتهایی، دو نمودار بر یکدیگر منطبق شده و اختلاف معنی داری بین آن‌ها وجود نداشت (شکل ۲). نیمه عمر دیازینون در غوره در دو میزان مصرف توصیه شده و دو برابر به ترتیب ۱/۵ و ۱/۲۱ روز محاسبه گردید (جدول ۲). این نتایج با نتایج بدست آمده در تحقیقات دیگر که نیمه عمر دیازینون را در گیاهان بین ۱ تا ۱۴ روز گزارش کرده‌اند کاملاً مطابقت داشت. (Prieto *et al*, 2002 ; Kamrin, 1997)

بررسی‌ها نشان دادند در سایر کشورها هم مانند کشور ما مقداری برای حد مجاز باقی مانده (Maximum Residue Level) دیازینون در غوره تعریف نشده است. این امر احتمالاً به دلیل مصرف کمتر غوره و فرآورده‌های آن نسبت به سایر فرآورده‌های حاصل از انگور در جهان می‌باشد. تحقیقات نشان داده‌اند دیازینون در محیط‌های آبی و در شرایط اسیدی تحت دمای محیط سریعاً تجزیه شده و نیمه عمر کوتاه در حد چند ساعت دارد (Moore *et al.*, 2007). تاکنون گزارشی مبنی بر روند تجزیه آن در آب‌غوره، که یک محیط اسیدی می‌باشد و معمولاً در دمای محیط تهیه و نگهداری می‌شود، منتشر نشده است. از آنجایی که یکی از مصارف عمده انگور در ایران به خصوص در خراسان رضوی و شمالی به صورت آب‌غوره می‌باشد، انجام تحقیقاتی در این زمینه ضروری به نظر می‌رسد.

نتیجه‌گیری کلی

این تحقیق نشان داد دیازینون در دو میزان مصرف توصیه شده و دو برابر چندان پایدار نبوده و بخش اعظم آن در روزهای اول تحت شرایط محیطی تجزیه می‌شود. همچنین نتایج نشان داد سرعت تجزیه دیازینون در مصرف دو برابر بیشتر از مصرف توصیه شده بود و تفاوت معنی‌داری بین باقی‌مانده این دو میزان مصرف در روزهای آخر مشاهده نشد. در عین حال زیان‌های بهداشتی و زیست محیطی ناشی از مصرف بیش از حد توصیه شده را باید در نظر داشت.

سپاسگزاری

بدینوسیله از مسئولین محترم مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی خراسان رضوی که در انجام کارهای

باران بهاره، نور خورشید، حرارت، جریان باد و غیره قرار می‌گیرد و بخش اعظم آن در همان ابتدا تجزیه می‌شود. نتایج تحقیقات دیگر هم این امر را تایید می‌کنند. به طور مثال در یک تحقیق روند رو به کاستی باقی‌مانده آفت‌کش‌های سیستمیک و غیر سیستمیک در گوجه فرنگی مورد مقایسه قرار گرفتند که نتایج آن نشان داد روند رو به کاستی آفت‌کش‌های غیر سیستمیک نسبت به ترکیبات سیستمیک در روزهای اول شدیدتر است (Prieto *et al*, 2002). در این تحقیق مهمترین عامل تجزیه آفت‌کش غیر سیستمیک روی میوه گوجه‌فرنگی دمای بالای تابستانی و تبخیر شدید محلول در همان ابتدا گزارش شده است. منابع دیگری هم در دسترس هستند که در آن‌ها روند رو به کاستی آفت‌کش‌های سیستمیک هم از ابتدا در انگور کاهشی گزارش شده است (Banerjee *et al*, 2008)، در حالی که برخی دیگر از تحقیقات نشان دادند این روند در مورد آفت‌کش‌های سیستمیک در میوه‌ای مثل خیار می‌تواند کاملاً متفاوت باشد. به طور مثال Keramat *et al* (2005) در یک تحقیق نشان دادند میزان باقی‌مانده قارچ‌کش متالاکسیل در خیار پس از یک دوره افزایشی رو به کاهش بوده است. ایشان نتیجه گرفتند میزان آفت‌کش سیستمیک در داخل بافت گیاه ظرف چهار روز به اوج خود می‌رسد و پس از آن به تدریج کاهش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد پوست و بافت میوه هم می‌تواند در این تغییر روندها موثر باشد به نحوی که احتمالاً پوست میوه‌هایی مثل غوره و گوجه‌فرنگی در ابتدا در مقابل نفوذ آفت‌کش بیشتر مقاومت می‌کنند. ضمن اینکه تفاوت شرایط فصلی سم‌پاشی این میوه‌ها را نباید از نظر دور داشت که عامل باران بهاره در شستن سم و گرما در تبخیر سریع محلول آفت‌کش‌های سیستمیک و غیر سیستمیک تجمع یافته روی میوه می‌تواند بسیار موثر باشند. میزان خطای استاندارد مشاهده شده بین تکرارها در روزهای اول (جدول ۳) را نیز می‌توان به اثرات محیطی نسبت داد.

با توجه به جدول ۲، ثابت سرعت تجزیه دیازینون (k) در مصرف دو برابر بیشتر از مصرف توصیه شده بود و مقایسه نمودار کاستی در دو میزان مصرف نشان داد در

مزرعهای این تحقیق مساعدت فرموده‌اند صمیمانه قدردانی می‌گردد.

REFERENCES

1. Akiyama, Y., Yoshioka N., & Tsuji, M. (2002). Pesticide residues in agricultural products monitored in Hyogo prefecture, Japan, FYs 1995–1999. *Journal of AOAC International*, 85(3), 692-703.
2. Aminian, A., Aminian, B., Nekooian, A. A. & Hoseinali, F. (2006). Effect of unripe grape juice (verjuice) on plasma lipid levels in rabbits rendered hypercholesterolemic by feeding egg yolk. *Acta Medica Iranica*, 44(4), 230-234.
3. Banerjee, K., Oulkar, D. P., Patil, S.H., Dasgupta, S. & Adsule, P.G. (2008). Degradation kinetics and safety evaluation of tetraconazole and difenoconazole residues in grape. *Pest Management Science*, 64, 283–289.
4. Behdad, E. (2009). *Basic entomology and plant pests in Iran* (6th Ed.). Yadbud publications. Isfahan. Iran. (In Farsi)
5. Cengiz, M. F., Certel, M., & Gocmen, H. (2006). Residue contents of DDVP (dichlorvos) and diazinon applied on cucumbers grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications. *Food Chemistry*, 98, 127–135
6. Cervera, M. I., Medina, C., Portolés, T., Pitarch, E, Beltrán, J., Serrahima, E., Pineda, L., Muñoz, G., Centrich, F. & Hernández, F. (2010). Multi-residue determination of 130 multiclass pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, 2873–2891.
7. Cook, J., Beckett, M. P., Reliford, B., Hammock, W. & Engel, M. (1999). Multiresidue analysis of pesticides in fresh fruits and vegetables using procedures developed by the Florida department of agriculture and consumer services. *Journal of AOAC international*, 82(6), 1419-1435.
8. Corley, J. (2003). Best practices in establishing detection and quantification limits for pesticide residues in foods. In *Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals*. (pp: 59-75) John Wiley & Sons Ltd.
9. Ettiene, G., Ortega, S., Sepu'lveda, J., Medina, D., Buscema, I. & Sandoval., L. (2006). Dissipation of organophosphorus pesticides in green onion (*Allium fistulosum*), cultivated in forced system called "Barbacoas". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 76, 415–421.
10. European Medicines Agency. (1995) Note for guidance on validation of analytical procedures: text and methodology (CPMP/ICH/381/95)
11. Ganjeyi Zade Rohani, F. (2008). Measuring the residue of pesticides in green house cucumbers and tomatoes and their comparison with maximum residue levels. Final report of the research project. Iranian Research Institute of Plant Protection. Tehran. (In Farsi).
12. Gebara, A.B., Ciscato, C. H. P. & Monteiro, S. H. (2008). Pesticide residues evaluation in fruit samples commercialized in São Paulo city, Brazil, 2002-2005. *Revista Brasileira de Toxicologia*, 21(2), 87-92.
13. Haji Razagh, N. (1998). Determining the residue and pre-harvest period of diazinon on cherries. Final report of the research project. Plant Pests and Diseases Research Institute. (In Farsi)
14. Hayoglu, I., Kola, O., Kaya, C. & Özer, S. (2009). Chemical and sensory properties of verjuice, a traditional Turkish non-fermented beverage from Kabarcik and Yediveren grapes. *Journal of Food Processing and Preservation*, 33, 252–263.
15. Kamrin, M. A. (1997). *Pesticide Profiles: Toxicity, Environmental Impact and Fate*; Lewis Publishers: Boca Raton. pp 157-159.
16. Keramat, J., Talebi, Kh. & Mosaffa, L. (2005). Determining the variations of metalaxyl fungicide in cucumbers produced under traditional and industrial green house conditions. *Journal of Sciences and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 9(1), 205-213. (In Farsi).
17. Moore, M. T.; Cooper, C.M.; Smith Jr., Cullum, R.F., Knight, S.S., Locke, M.A. & Bennett, E.R. (2007). Diazinon mitigation in constructed wetlands: influence of vegetation. *Water, Air, Soil Pollution*, 184, 313-321.
18. Obana, H., Kikuchib, K., Okihashia, M. & Horia, S. (1997). Determination of organophosphorus pesticides in foods using an accelerated solvent extraction system. *Analyst*, 122, 217–220.
19. Old, J. (2003). Conducting crop residue field trials. In *Handbook of residue analytical methods for agrochemicals: John Wiley & Sons*.
20. Picó, Y., Fernández, M., Ruiz, M.J. & Font, G. (2006). Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70(2), 117-131.

21. Prieto, A., Molero, D., Gonzalez, G., Buscema, I., Ettiene, G. & Medina, D. (2002). Persistence of methamidophos, diazinon, and malathion in tomatoes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69, 479–485.
22. Rezvani Moghadam, P., Ghorbani, R., Koocheki, A., Alimoradi, L., Azizi, G. & Siyamargooyi, A. (2009). Evaluation of pesticide residue in agricultural products: a case study on diazinon residue rate in tomato (*Solanum lycopersicum*), cucumber (*Cucumis Sativus*) and melon (*Cucumis melo*). *Environmental Sciences*, 6(3), 63-72. (In Farsi).
23. Ripley, B.D., Lissimore, L.I., Leishman, P.D., Denommé, A.A. & Ritter, L. (2000). Pesticide residues on fruits and vegetables from Ontario, Canada, 1991–1995. *Journal of AOAC International*, 83(1), 196-213.
24. Salahi Ardakani, A. (2009). Determining the residues of endosulphan and diazinon on cucumber and tomatoes in Kohgiluyeh and Booyeh Ahmad Province. Final report of the research project. Agricultural and Natural Resource Research Center of Kohgiluyeh and Booyeh Ahmad. (In Farsi).
25. Sheikhi, A., Najafi, H., Abbasi, S., Saber, F. & Rashid, M. (2010). *Guide to pesticides in Iran 2009*. Paytakht Book Publication. (In Farsi).
26. Snyder, J.C., Thacker, R.R., Boeniger, M. & Antonious, G.F. (2003). Potential of solid phase extraction disks to aid determination of dislodgeable foliar residues of chlorpyrifos, malathion, diazinon, and acephate. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 45(4), 429-35.
27. Stenersen, J. (2004). *Chemical pesticides mode of action and toxicology*. CRS Press, Florida, USA. 274 pp, ISBN 0-7484-0910-6.
28. Turgut, C., Ornek, H. & Teresa, J.C. (2010). Determination of pesticide residues in Turkey's table grapes: the effect of integrated pest management, organic farming, and conventional farming. *Environmental Monitoring and Assessment*, 173, 315-323.
29. Wang, D., Weston, D. P., Ding, Y. & Lydy, M.J. (2010). Development of a sample preparation method for the analysis of current-use pesticides in sediment using gas chromatography. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58, 255–267.
30. Yadegarian Haji Abadi, L. (1998). Determining the residue of diazinon in onions and green onions. Final report of the research project. Plant Pests and Diseases Research Institute. Tehran. (In Farsi).