

Assessment of Organophosphorus Residues together in Strawberry Produced in Mazandaran, Iran

Mohammad Gholipour¹,
Mohammad Shokrzadeh²,
Mohammad Hossein Esfahenezadeh¹,
Laleh Karehzadeh¹,
Bahar Ebrahemmagam³,
Ebrahim Salehifar⁴,
Ahmad Ali Enayati⁵

¹ Food Material Center Laboratory, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

² Pharmaceutical Sciences Research Center, Department of Toxicology and Pharmacology, Faculty of Pharmacy, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

³ Laboratory Center North of Iran, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

⁴ Associate Professor, Department of Clinical Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Thalassemia Research Center and Pharmaceutical Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

⁵ Professor, Department of Entomology, Health Sciences Research Center Faculty of Health's, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received June 9, 2013 ; Accepted October 12, 2013)

Abstract

Background and purpose: Pesticides are used to control pests in agricultural crops. According to the integrity and permeability status of surface skin of strawberry, pesticides can penetrate and precipitate in the fruit. Thus, the study was performed to assess the level of Organophosphorus pesticide residues together in strawberry produced in Mazandaran province.

Material and methods: In this study, 211 strawberry samples were collected in the different cities of Mazandaran province during spring 2012, and the residual levels of malation, diazinon, dursban and etion were analyzed using QUECHERS and GC-MS. The data were analyzed by One-way ANOVA statistical analysis. $P < 0.05$ was comprehended as significant.

Results: The results showed that the mean residual contents of malation, diazinon, dursban and etion were 4.58 ± 2.8 ppb, 37.2 ± 6.8 ppb, 6.07 ± 1.78 ppb and 2.67 ± 1.74 ppb, respectively. Despite the malation and etion, the mean concentrations of diazinon and dursban in strawberry samples were lower than that of Iran standard level.

Conclusion: As a result, regarding to the use of large amount of unaccepted pesticides, permanent control of pesticide residues in agricultural products such as strawberry, seems to be necessary.

Keywords: Organophosphorus pesticide residues (malation, diazinon, dursban and etion), strawberry, GC/MS

بررسی میزان باقی مانده انواع سموم ارگانوفسفره در توت فرنگی تولیدی استان مازندران

محمد قلی پور^۱محمد شکرزاده^۲محمدحسین اصفهانی زاده^۱لاله کریم زاده^۱بهار ابراهیم مقام^۳ابراهیم صالحی فر^۴احمدعلی عنایتی^۵

چکیده

سابقه و هدف: برای کنترل آفات در محصولات مختلف کشاورزی از جمله توت فرنگی، از آفت کش ها استفاده می شود. با توجه به این که توت فرنگی پوسته سطحی یک نواختی مشابه سایر میوه ها ندارد، لذا سموم دفع آفاتی که در پرورش این میوه به کار برده می شوند، در آن نفوذ کرده و به راحتی نیز از آن حذف نمی شود. از این رو این تحقیق با هدف بررسی میزان هم زمان باقی مانده آفت کش های ارگانوفسفره در توت فرنگی تولیدی استان مازندران انجام شده است.

مواد و روش ها: در این مطالعه ۲۱۱ نمونه توت فرنگی از شهرهای استان مازندران در بهار سال ۱۳۹۱ از سطح مزارع تولیدی جمع آوری شد و به طور هم زمان باقی مانده سموم مالاتیون، دیازینون، دورسبان (کلرپیروفوس) و اتیون در آنها مورد بررسی قرار گرفت. آماده سازی نمونه ها با روش QUECHERS صورت گرفت و به وسیله دستگاه GC-mass اندازه گیری کمی سموم مورد نظر انجام شد. مقایسه میانگین هر کدام از سموم با حدود استاندارد به روش آنالیز واریانس یک طرفه (ANOVA) مورد بررسی آماری قرار گرفت.

یافته ها: نتایج پژوهش نشان داد که میانگین و انحراف معیار کل غلظت سموم مالاتیون، دیازینون، دورسبان و اتیون بر حسب ppb به ترتیب $۴/۵۲ \pm ۲/۸$ ، $۳۷/۲ \pm ۶/۸$ ، $۶/۰۷ \pm ۱/۷۸$ و $۲/۶۷ \pm ۱/۷۴$ بود. از سوی دیگر اگر چه میانگین دیازینون و دورسبان در نمونه های مورد بررسی پایین تر از حد مجاز استاندارد ملی ایران به ترتیب ۱۰۰ و ۳۰۰ ppb می باشد در حالی که براساس این استاندارد مصرف مالاتیون و اتیون در توت فرنگی مجاز نمی باشد.

استنتاج: یافته های به دست آمده مبنی بر وجود باقی مانده سموم در نمونه ها، کنترل دوره ای سلامت این محصول ضروری به نظر می رسد.

واژه های کلیدی: باقی مانده سموم ارگانوفسفره (مالاتیون، دیازینون، دورسبان و اتیون)، توت فرنگی، گاز کروماتوگرافی جرمی

مقدمه

افزایش مداوم جمعیت جهان سبب افزایش نیاز به تولید غذا می شود و این مسئله باعث شده تا استفاده از

ترکیبات شیمیایی گوناگونی برای محافظت محصولات کشاورزی در برابر حشرات و سایر آفات گسترش پیدا

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی شماره ۱۴-۹۰ است که توسط معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران تامین شده است.

مؤلف مسئول: محمد شکرزاده - ساری: کیلومتر ۱۸ جاده خزرآباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، مرکز تحقیقات علوم دارویی E-mail: mslamuk@yahoo.com

۱. آزمایشگاه کنترل مواد غذایی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۲. مرکز تحقیقات علوم دارویی، گروه سم شناسی داروشناسی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۳. آزمایشگاه جامع تحقیقات علوم پزشکی شمال ایران، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۴. دانشیار، مرکز تحقیقات تالاسمی و مرکز تحقیقات علوم دارویی، گروه داروسازی بالینی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۵. استاد، گروه حشره شناسی، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۳/۱۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۴/۱۸ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۷/۲۰

است (۲). MRL سمومی که در استاندارد ایران برای آن‌ها در توت فرنگی تعیین شده شامل: پرمترین، پیریمیکارب، تیومتون، دلتامترین، دی کلرووس، دیازینون، دورسبان (کلرپیریفوس)، برومو پروپیلات و فن پیروکسی میت می‌باشند. از میان سموم ذکر شده دیازینون و کلرپیریفوس جز سموم ارگانوفسفره^۲ می‌باشند که MRL آن‌ها به ترتیب ۱۰۰ و ۳۰۰ ppb است (۲).

توت فرنگی گیاهی از جنس *Fragaria* و خانواده *Rosaceae* یکی از بی نظیرترین ریز میوه‌های مناطق معتدله است که در دهه‌های اخیر در زمره تولیدات مهم و تجاری قرار گرفته است. این محصول به دلیل عطر، طعم و محتویات سرشار از ویتامین، به خوبی شناخته شده و جایگاه خود را در رژیم غذایی میلیون‌ها نفر در جهان پیدا کرده است به طوری که طبق گزارش FAO میزان تولید جهانی توت فرنگی در سال ۲۰۰۵ بیش از ۳/۱ میلیون تن بوده است. توت فرنگی به دلیل تنفس بالا، مقدار آب زیاد، فعالیت متابولیکی بالا و حساسیت به پوسیدگی‌های میکروبی و قارچی یکی از میوه‌های بسیار فسادپذیر بوده و طول عمر پایینی دارد از این رو در سال ۲۰۰۵ بیش از ۵۰ درصد تولید جهانی آن از بین رفت (۸،۷). با توجه به این که مدت زمان بین برداشت تا مصرف توت فرنگی بسیار کوتاه است، بنابراین مصرف آفت‌کش‌ها برای کنترل بیماری‌ها و حفظ کیفیت آن باید با دقت بیش تری صورت گیرد تا بقایای شیمیایی مضر در آن باقی نماند (۸).

در پژوهشی که در چارچوب نظارت بر مواد غذایی با هدف ارزیابی میزان باقی مانده سموم در ۵۹۳ نمونه توت فرنگی (که منشأ آن آلمان، اسپانیا، ایتالیا و مراکش بود) در فاصله سال‌های ۲۰۰۲ تا ۲۰۰۵ در اشته‌نگارد آلمان انجام گردید، در ۹۸ درصد از نمونه‌ها باقی مانده آفت‌کش شناسائی شد و ۹۳ درصد از نمونه‌ها داری چند نوع آفت‌کش به صورت هم‌زمان بودند (۹).

ترکیبات ارگانوفسفره، حشره کش پر مصرف در استان مازندران هستند که با مکانیسم مهار آنزیم استیل

کند (۱) لذا در مزارع مختلف دنیا به منظور کاهش خسارت محصولات ناشی از حشرات و بیماری‌ها از ترکیبات مختلفی از جمله آفت‌کش‌های مختلف نظیر کنه‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها و استفاده می‌شود (۲،۳).

براساس داده‌های EU's Pesticide Action Network در سال ۲۰۰۸، ۳۵۰ حشره‌کش مختلف در فراورده‌های غذایی در اتحادیه اروپا (EU) جدا شد که در بیش از ۵ درصد فراورده‌ها میزان حشره‌کش‌ها بالاتر از حد مجاز EU بوده است (۴). در کشور ما از حدود ۸۰۰ آفت‌کش مورد مصرفی در دنیا ۲۴۲ نوع ترکیب شیمیایی با فرمولاسیون‌های مختلف و کاربردهای متنوع ثبت شده است (۵). با توجه به این که وجود این ترکیبات در مواد غذایی متفاوت می‌تواند خطر جدی برای سلامت انسان‌ها و محیط زیست به شمار رود لذا سازمان‌های مختلف باید به منظور حفظ سلامت مصرف‌کننده‌ها از دریافت میزان غیرقابل قبول باقی‌مانده آفت‌کش‌ها و سایر مواد، نظارت‌های سخت‌گیرانه‌ای را اعمال نمایند. از این رو کمیته اروپایی، برای آفت‌کش‌ها در محصولات کشاورزی، بیشینه حد مجاز (MRL)^۱ تعیین کرده است (۲،۶). برای تأیید سلامت یک محصول از لحاظ آلودگی به آفت‌کش‌ها، مؤید مصرف بیش از حد مجاز آفت‌کش برای مبارزه مؤثر با آفات نیست. کلیه آفت‌کش‌های احتمالی شامل موارد دارای مرز بیشینه، ممنوع می‌باشد و آفت‌کش‌های مجازی که مصرف آن‌ها در محصولات فوق توصیه نشده باید پایش شود (۲). با توجه به این که در هر کشور بسته به تنوع مصرف آفت‌کش‌ها روی محصولات و نیز سهم هر یک از محصولات در جیره غذایی آن کشور مقادیر مرز بیشینه مانده آفت‌کش‌ها متفاوت می‌باشد. موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران نیز برای باقی‌مانده سموم در محصولات سردسیری از جمله توت فرنگی در استاندارد شماره ۱۳۱۱۷، MRL برخی از سموم را تعیین کرده

2. Organophosphorus compounds (OPC)

1. Maximum residue levels

کولین استراز پایانه‌های عصبی، از طریق فسفریلاسیون گروه هیدروکسیل سرین در جایگاه فعال این آنزیم باعث تجمع استیل کولین در محل گیرنده‌های کولینرژیک شده و باعث تحریک مداوم فیبرهای کولینرژیک در میان سیستم عصبی مرکزی و محیطی می‌شود، از طرفی قرار گرفتن در معرض ترکیبات ارگانوفسفره می‌تواند مرگ آور باشد و علت مرگ معمولاً، فلج عضله دیافراگم و عضله بین دنده‌ای، و در نتیجه آسیب سیستم تنفسی، کاهش فعالیت مرکز تنفسی در مغز، اسپاسم و افزایش ترشحات برونش می‌باشد. تماس طولانی مدت با این حشره کش‌ها می‌تواند باعث این استان به عنوان زایی، ناقص‌الخلقه‌ای و اختلالات ژنتیکی شود (۳)، با توجه به این که در مازندران مصرف ترکیبات ارگانوفسفره رایج، و این استان یکی از مراکز مهم کشاورزی و تولید توت فرنگی در ایران است (۱۰)، و تاکنون در مورد ارزیابی باقی مانده سموم ارگانوفسفره در توت فرنگی تولید شده در ایران و این استان بررسی صورت نگرفته، لذا این پژوهش با هدف بررسی میزان باقی مانده هم زمان سموم ارگانوفسفره (مجاز و غیر مجاز به مصرف)، در میوه توت فرنگی تولیدی شهرستان‌های استان مازندران در شمال ایران صورت پذیرفته است.

مواد و روش‌ها

بر اساس اطلاعات سازمان جهاد کشاورزی استان مازندران، سطح زیر کشت محصول توت فرنگی طی سال ۱۳۹۱ در شهرهای مختلف مشخص گردید، سپس با در نظر گرفتن نسبت آماری ۲۰-۱۵ درصدی از سطح کل زیر کشت این محصول در هر شهر، تعداد نمونه از جامعه آماری (سطح زمین تولیدی توت فرنگی) به تعداد

۲۱۱ نمونه به صورت تصادفی - طبقه ای و براساس دوره کارنس سموم از مزارع شهرهای مختلف استان بر اساس جدول شماره ۱ انتخاب شدند (کشت گلخانه‌ای در این مطالعه وارد نشد) و به جهت نمونه‌گیری، هر شهر به ۵ منطقه جغرافیایی (شمال، جنوب، شرق، غرب و مرکز) تقسیم شد و چنانچه در یکی از این مناطق کشت توت فرنگی صورت نمی‌گرفت، تعداد نمونه‌های مربوط به آن منطقه، بین سایر مناطق توزیع می‌گردید و نمونه‌ها بعد از تهیه از زمین‌های زراعی در شرایط برودتی (4°C) و در بسته‌بندی نایلونی با کد مشخص به آزمایشگاه منتقل و تا زمان انجام مراحل آماده سازی و آنالیز دستگاهی در فریزر (18°C -) نگهداری شدند (۹، ۱۰). نکته مهم این که (از گرد و یا محلول این دسته از سموم موجود در بازار ایران) کشاورزان برای به جهت سم پاشی این میوه از دو زمان استفاده می‌کنند، می‌پذیرد، ابتدا در مزرعه هنگامی که میوه توت فرنگی روی بوته بوده و سم پاشی به صورت مه پاشی از گرد یا مایع امولسیونه این سموم که با آب رقیق سازی شده استفاده می‌شود و دیگری زمانی است که میوه از بوته جدا شده و در مراحل نگهداری و عرضه محصول به صورت گرد پاشی و یا تهیه غلظت‌های بالا و پاشیدن بر روی میوه توت فرنگی، سم پاشی صورت می‌پذیرد. در این مطالعه دستگاه گاز کروماتوگرافی مدل (Varian 450 GC, USA) با دکتورجرمی (Varian) 240Ms, USA، سانتریفوژ یخچال دار (Hittech of Germany)، شیکر گردابی (Vortex)، آب دیونیزه یا دوبار تقطیر شده، استونیتریل HPLC grad، پودر (PSA (primary secondary amine)، پودر (Supelco, USA)، پودر سولفات منیزیم ایندروس، کلرید سدیم (Germany, Merck) و استاندارد سموم مالاتیون، اتیون، دورسبان، دیازینون (Accu standard, USA)

جدول شماره ۱: تعیین تعداد نمونه‌ها براساس سطح زیر کشت توت فرنگی در مناطق مورد بررسی استان مازندران در سال ۱۳۹۱

شهرستان	تنکابن	بهمنیر- بابلسر	آمل	بابل	جویبار	کیاکلا	ساری	بهشهر	جمع
سطح زیر کشت (هکتار)	۱۷	۶۸۲	۲۸	۸۵	۱۷۰	۵۷	۵۷	۱۱۳	۱۲۰۰
تعداد نمونه	۳	۱۲۰	۵	۱۵	۲۸	۱۰	۱۰	۲۰	۲۱۱

استاندارد داخلی TPM تری فیل متان (Germany, Merck) استفاده گردید.

آماده سازی نمونه ها با روش QUECHERS (Quick Easy cheap Effective Rugged and Safe) که روشی ساده، ارزان و سریع بوده و برای تعیین باقی مانده آفت کش ها در مواد غذایی معرفی شده است، صورت گرفته، لذا ابتدا تمامی ظروف و وسایل مورد استفاده را با اسید نیتریک ۵ درصد به مدت ۲۴ ساعت اسیدواش نموده و با آب دوبار تقطیر آب کشی و خشک شد. و سپس ۱۰ گرم از هر نمونه ارسال شده به آزمایشگاه را توسط بلندر خرد کرده و آن را به یک لوله فالکن ۵۰ میلی لیتری منتقل ۱۰ میکرو لیتر از محلول استاندارد داخلی (۱۰۰۰ mg/Lit) به آن اضافه، چند ثانیه آن را هم زده و ۱۰ میلی لیتر استونیتریل نیز اضافه نمودیم و سپس ۴ گرم سولفات منیزیم و یک گرم کلرید سدیم بدون آب اضافه شد. مخلوط به دست آمده را با سانتریفوژ یخچال دار در دمای 5°C - با دور ۸۰۰۰ rpm/min سانتریفوژ، لایه بالائی وارد لوله فالکن ۱۵ میلی لیتری دیگری گردید و به این مخلوط ۱ گرم سولفات منیزیم خشک و ۳۰۰ میلی گرم PSA (به عنوان جاذب) اضافه شد، این کار باعث حذف بسیاری از ترکیبات قطبی، تمام اسیدهای آلی، رنگدانه های قطبی، قندها و بعضی از ناخالصی ها می شود (۹).

به منظور تعیین مقدار آفت کش های مورد نظر از روش کروماتوگرافی گازی با دکتور جرمی (GC/MS) با فاز متحرک گاز هلیم با خلوص ۹۹/۹ درصد و ستون DB5 با ابعاد $DF=0.25\mu\text{m}$, $l=30\text{m}$, $ID=0.25\text{mm}$ و دمای تزریق 260°C با سرعت ml/min استفاده شد که قابلیت بازیابی این روش از ۸۵ تا ۱۰۱ درصد و حد تشخیص آن در حد ۰/۰۱ ppb است، لذا برای آنالیز کمی سموم ابتدا استانداردهایی از سموم مورد ارزیابی با حداقل پنج غلظت مختلف (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ $\mu\text{g/Lit}$ را از محلول مادر ۱۰۰۰ ppm تهیه و به دستگاه تزریق نمودیم. منحنی استاندارد هر یک از

سموم رسم شد، با محاسبه میزان r هر یک از منحنی ها، نسبت به تزریق نمونه های آماده شده توت فرنگی به صورت جداگانه به دستگاه اقدام نموده و غلظت هر یک از سموم را بر حسب $\mu\text{g/kg}$ توت فرنگی (ppb) به دست آوردیم (۱۲، ۱۱، ۹) که در ذیل به طور مثال به نمودارهای شماره ۱ و ۲ (یکی برای استاندارد دیازینون با $r=0.989$ و دیگری کروماتوگرام نمونه توت مثبت شده در خصوص باقی مانده دیازینون $Rt=25/2$) اشاره شده است.

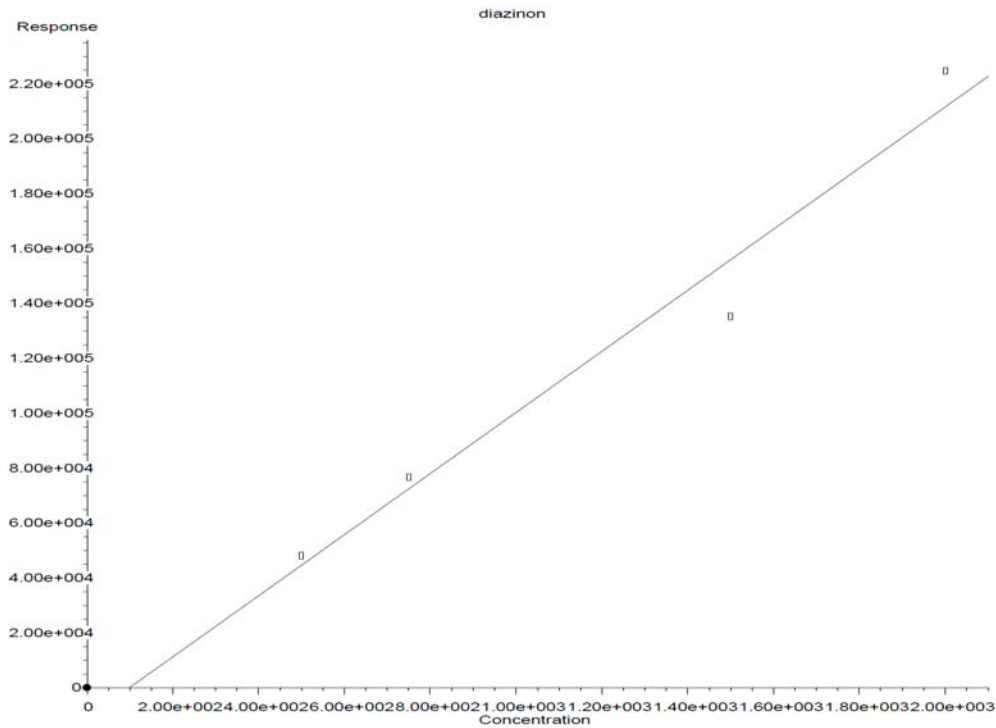
پس از تعیین مقادیر هر یک از سموم در هر نمونه از هر شهر ابتدا میانگین و انحراف معیار سموم توسط نرم افزار SPSS 16 محاسبه و به منظور آنالیز کمی آماری این میانگین ها و اختلاف آن ها از استاندارد و هم چنین مقایسه با میزان باقی مانده سموم در شهرستان های مختلف از آزمون آماری آنالیز واریانس ها (ANOVA) و Post test تی زوجی استفاده شده است که $p < 0.05$ به عنوان معنی دار در نظر گرفته شده است.

یافته ها

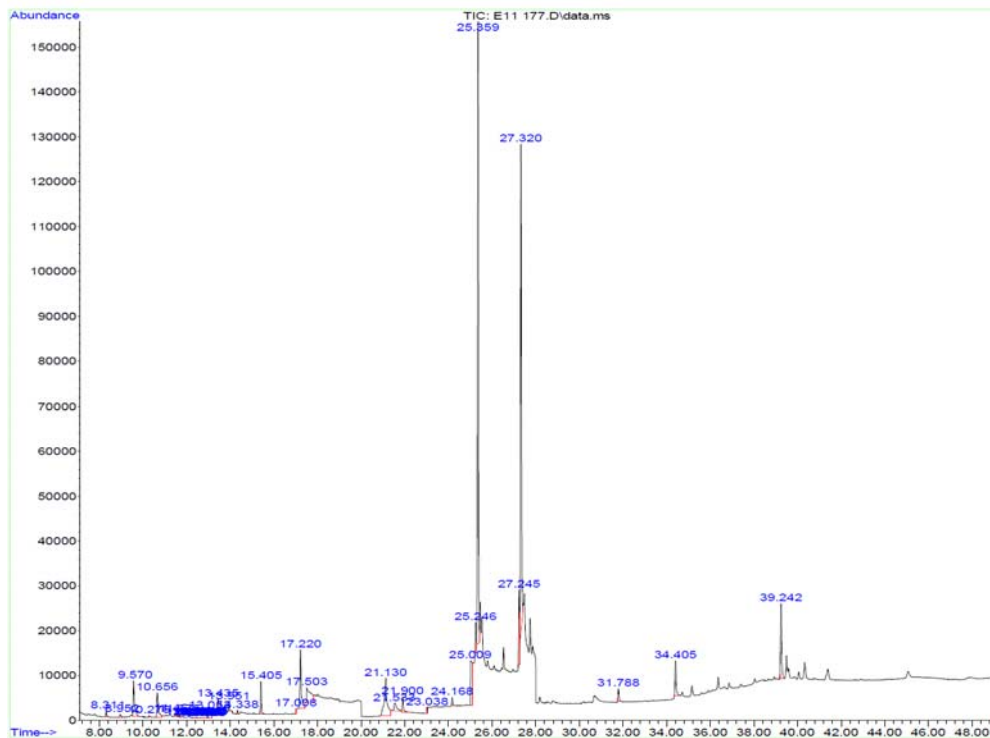
در این مطالعه میانگین غلظت سموم مورد بررسی (دیازینون، مالاتیون، دورسبان و اتیون) در ۲۱۱ نمونه توت فرنگی به تفکیک شهرهای مورد بررسی (بر حسب ppb) در جدول شماره ۲ آورده شد. بر اساس این جدول بیشترین میانگین مالاتیون در نمونه توت فرنگی مربوط به بابل (۷/۹۹ ± ۰/۹۳ ppb) و بیشترین میانگین دیازینون مربوط به شهرستان بهشهر (۳۲/۵۶ ± ۲/۱۹ Ppb) بود، هم چنین بالاترین میزان دورسبان و اتیون مربوط به شهرستان جویبار به ترتیب (۱/۶۵ ± ۹/۹۹ و ۱/۱۵ ± ۱۲/۱۵) بوده است. در جدول شماره ۳ میانگین کل آلودگی به سموم دورسبان، دیازینون، اتیون و مالاتیون در نمونه های توت فرنگی مورد بررسی نشان داده شد. بالاترین میانگین و درصد آلودگی مربوط به دیازینون بود به طوری که میانگین دیازینون محاسبه شده

اتیون بود. به طوری که میانگین اتیون مجاسبه شده ۲/۶۷ و ۲/۸۵ (ppb) $\mu\text{g}/\text{kg}$ و فراوانی آن درصد به دست آمد.

۳۷/۲ $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) و فراوانی آن ۲۷/۴۹ درصد، هم چنین پایین ترین میانگین و درصد آلودگی مربوط به



نمودار شماره ۱: نمودار استاندارد دیازینون تزریق شده به دستگاه در نمونه مورد سنجش توت فرنگی



نمودار شماره ۲: نمودار کروماتوگرام سم دیازینون سنجش در یک نمونه توت فرنگی

جدول شماره ۲: میانگین و انحراف معیار باقی مانده سموم دورسبان، دیازینون، اتیون و مالاتیون در توت فرنگی تولیدی شهرهای مورد بررسی با تعداد نمونه های مثبت شده در استان مازندران بر حسب ppb)

شهرستان	تعداد نمونه	دورسبان	دیازینون	اتیون	مالاتیون
تکاب	۳	ND*	ND	ND	ND
بهمنیر-بابلسر	۱۲۰	۶/۴۷±۰/۵۲	۹/۱۰±۱/۴۹	۱/۳۵±۰/۰۶	۷/۹۹±۰/۹۳
آمل	۵	ND	ND	ND	ND
بابل	۱۵	۸/۸۲±۰/۸۲	ND	ND	ND
جویبار	۲۸	۹/۹۹±۱/۶۵	۱/۸۴±۰/۲۹	۱۲/۱۵±۱/۱۵	ND
کیاکلا	۱۰	ND	۶/۲۳±۱/۳۳	۶/۲۳±۰/۲۳	ND
بهشهر	۱۰	ND	۲۱۹/۶۸±۳۲/۵۶	ND	۰/۵۶±۰/۰۴
ساری	۲۰	۹/۳۳±۱/۳۳	۱۷۴/۵±۱۰/۱۴	ND	ND

جدول شماره ۳: توزیع فراوانی مطلق، نسبی و میانگین کل آلودگی به سموم دورسبان، دیازینون، اتیون و مالاتیون بر حسب ppb در توت فرنگی های تولیدی در استان مازندران

نام سم	تعداد (درصد)	انحراف معیار± میانگین
مالاتیون	(۱۰) ۳/۳۲	۴/۵۲±۲/۸
دیازینون	(۵۸) ۲۷/۴۹	۳۷/۲±۶/۸
دورسبان	(۱۷) ۸/۰۶	۶/۰۷±۱/۷۸
اتیون	(۱۲) ۲/۸۵	۲/۶۷±۱/۷۴

بحث

می دهد که ۸۲ نمونه یا ۳۸/۸۶ درصد از نمونه ها، حداقل دارای یکی از سموم مورد بررسی (دیازینون، مالاتیون، دورسبان و اتیون) بودند و ۸ نمونه یا ۳/۷۹ درصد حاوی بیش از یک آفت کش بودند. حضور هم زمان چند آفت کش در یک محصول می تواند دلایل مختلف داشته باشد، که شامل استفاده از فرمولاسیون هایی است که حاوی بیش از یک آفت کش (آفت کش های مرکب) است، حضور ترکیبات معین پایدار در محیط و کاربرد آفت کش های مختلف در مراحل مختلف رشد و ترکیب کردن مقادیر زیاد از سموم متفاوت، می تواند سبب آن شود (۹) از سوی دیگر متاسفانه در ایران به علت شرایط تولید، توزیع و تجویز سموم و هم چنین عدم آگاهی کافی کشاورزان از نحوه مصرف و خطرات ناشی از مصرف بی رویه این ترکیبات، به استفاده غیر استاندارد و بیش تر از حد مجاز سموم منجر شده است (۱۳).

در چارچوب نظارت بر مواد غذایی، به منظور بررسی باقی مانده سموم، مجموعاً ۵۹۳ نمونه توت فرنگی از کشورهای آلمان، اسپانیا، ایتالیا و مراکش در سال های ۲۰۰۲ تا ۲۰۰۵ مورد ارزیابی قرار گرفت. یافته ها نشان داد که ۹۸ درصد نمونه ها حاوی باقی مانده آفت کش بودند و در ۹۳ درصد آن ها، باقی مانده چند آفت کش به طور هم زمان مشاهده شد. میزان باقی مانده در ۵۴ نمونه توت فرنگی (۹ درصد نمونه ها) بالاتر از پیشینه حد مجاز EU-harmonised در آلمان بود. آفت کش میپانیپیریم فراوان ترین ترکیب غیر مجاز

در بررسی حاضر به استناد استاندارد ملی ایران استفاده از سموم مالاتیون و اتیون برای توت فرنگی مجاز نمی باشد در حالی که استفاده از دورسبان و دیازینون مجاز می باشد و برای آن ها MRL و (به ترتیب ۳۰۰ و ۱۰۰ ppb) در نظر گرفته شد. در تمامی نمونه هایی که سموم مجاز، شناسایی شدند میزان باقی مانده پایین تر از حد مجاز بود به جز بهشهر، که میزان باقی مانده دیازینون به طور معنی داری بالاتر از استاندارد ملی ایران بود ($p < 0/001$). هم چنین در مورد مصرف سموم غیر مجاز، مصرف مالاتیون در شهرهای بهشهر، بابلسر و بهمنیر و اتیون در شهرهای جویبار، کیاکلا، و بابلسر و بهمنیر مشاهده گردید. در محصولات مورد بررسی بیش ترین فراوانی و میانگین مصرف مربوط به دیازینون بود، (۲۷/۴۹ درصد) که نشان می دهد رایج ترین آفت کش مورد مصرف در پژوهش حاضر بوده و به دنبال آن ها دورسبان، مالاتیون و اتیون با فراوانی به ترتیب ۸/۰۶، ۳/۳۲، و ۲/۵۸ درصد قرار داشتند. از سوی دیگر نتایج (جدول شماره ۳) نشان

شدند (۱۴). این مطالعه از میوه توت فرنگی سموم دورسبان، دیازینون، اتیون و مالاتیون و شناسایی شدند. اما دوره زوال آن‌ها متفاوت می‌باشد و در خصوص سم دیازینون این زمان ۲۱ روزه می‌باشد (۱۳)، که این بازه زمانی در خصوص نگهداری میوه توت فرنگی با شرایط ویژه آن (عدم وجود پوست در اطراف میوه) غیر قابل تصور می‌باشد. نتایج یک پژوهش یک‌ساله که به منظور بررسی باقی‌مانده ۵۳ نوع حشره‌کش توسط Ferrer و همکاران بر روی ۱۳ نمونه آب میوه از جمله آب توت فرنگی به روش LC-MS/MS انجام شد، میزان سم Imazalil و Triadimenol به ترتیب ۷ و ۶ ppb بود را نشان داد (۱۵).

در مطالعه‌ای که توسط یادگاریان به منظور بررسی میزان باقی‌مانده سموم ارگانو فسفره، در محصول سیب سردخانه‌های منطقه ارومیه به روش کروماتوگرافی گازی GC/NPD انجام شد، با توجه به نتایج، سموم اتریملوس، دیازینون، مالاتیون، اتیون و فنیتروتیون در نمونه‌ها شناسایی گردید، که همه سموم به جز فنیتروتیون جزء فهرست سموم توصیه شده برای مبارزه با آفات سیب می‌باشند، مقادیر به دست آمده، بیانگر میزان باقی‌مانده کم‌تر از حداکثر مجاز استاندارد کدکس بودند که بیانگر این امر است که دوره کارنس در سم پاشی باغ‌های سیب مورد مطالعه رعایت شده بود. مصرف سم فنیتروتیون که یک سم حشره‌کش برای مبارزه با سن گندم می‌باشد در سیب بیانگر پایین بودن سطح دانش و آگاهی تعدادی از کشاورزان، برای مبارزه با آفات سیب می‌باشد (۱۶). نکته مهم دیگر این که شستشو، پوست‌گیری و قرنطینه کردن قبل از مصرف، سبب کاهش مقدار قابل توجهی از سموم در میوه‌ها و سبزی و صیفی جات می‌شود (۱۷)، چون میوه توت فرنگی دارای شرایط نگهداری بلند مدت در سردخانه و شرایط طبیعی را ندارد و پوستی در اطراف آن موجود نیست تا میوه به شکل پوست‌کنده مصرف شود و به علت شیرینی و شرایط میوه آن خیلی سریع در معرض

شناسایی شده بود، به دنبال آن acaricides، pyrifenoxy و lufenuron قرار داشتند. میانگین کل غلظت آفت‌کش‌ها ۰/۴۱ mg/kg به دست آمد که بالاتر از میانگین باقی‌مانده سموم مصرفی در پژوهش حاضر بود. بیش‌ترین و کم‌ترین باقی‌مانده به ترتیب در محصولات ایتالیا و آلمان دیده شد. در مجموع ۱۰۵ آفت‌کش شناسایی شد که در ۶۵ درصد موارد باقی‌مانده کم‌تر از ۰/۰۵ و در ۹۶ درصد موارد باقی‌مانده کم‌تر از ۰/۵ mg/kg بوده است. نکته مهم این که، فراوانی قارچ‌کش‌ها بیش‌تر از حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها بود و tolylfluanid، fenhexamid، fludioxonil، cyprodinil و azoxystrobin فراوان‌ترین ترکیبات شناسایی گردیدند و شامل ۵۰ درصد کل موارد شناسایی شده بودند (۹). در حالی که در پژوهش حاضر بیش‌ترین فراوانی مربوط به دیازینون بود.

در یک مطالعه که به منظور ارزیابی میزان دریافت واقعی باقی‌مانده آفت‌کش در مواد غذایی مصرفی در کشور فرانسه انجام گرفت، باقی‌مانده ۳۲۵ آفت‌کش و متابولیت‌های آن‌ها در ۱۸۵۲۵ فراورده غذایی انتخابی که شامل ۱۹۴ قلم ماده غذایی بود، مورد بررسی قرار گرفتند و میوه‌ها هم قبل از آزمون شسته شدند. یافته‌ها نشان دادند که، از ۳۷ درصد نمونه‌ها حداقل یک آفت‌کش جدا شد که ۵۰ درصد آن‌ها حاوی تنها یک آفت‌کش، ۴۱ درصد شامل ۲ تا ۵ آفت‌کش، ۸ درصد از ۶ تا ۱۰ آفت‌کش و ۱ درصد حاوی بیش از ۱۰ آفت‌کش بودند. بیشینه ۱۶ آفت‌کش به همراه هم در یک نمونه از انگور سفید دیده شد. فراوان‌ترین حشره‌کش مربوط به، ۳ سم ارگانو فسفره pirimiphos methyl، chlorpyrifos و chlorpyrifos-methyl و از پایروتریئیدها مربوط به بیفن‌ترین، لامبدا-سیهالوتترین بود. اما حشره‌کش ویژه جدا شده، پیریمیفس-متیل بود که در ۷/۲ درصد نمونه‌ها وجود داشت، هم‌چنین حشره‌کش‌هایی مانند تریفلوئورون، تفلوبنورون، پروپاریت و اتوفنپروکس از میوه‌های خام جدا

تهاجم آفات خصوصاً قارچ‌ها قرار می‌گیرد لذا از نظر سلامتی و بهداشتی دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد (۱۸). در مطالعه دیگری که در کشور مصر در سال ۲۰۱۰ در ارتباط با باقی‌مانده انواع سموم کلره و فسفره در فصول مختلف سال در توت فرنگی تولید شده به صورت سنتی و پرورشی به عمل آمده مشخص گردید که این میوه واجد باقیمانده انواع سموم کلره و فسفره بوده ولی مقادیر سموم فسفره بیش‌تر از سموم کلره می‌باشد، که علت این افزایش به خاطر مصرف این سموم برای مبارزه با آفات این میوه خصوصاً قارچ‌ها می‌باشد که نتایج این مطالعه با تحقیق انجام شده مطابقت دارد (۱۹). در بررسی که بر روی ۷۶ نمونه خیار به روش گاز کروماتوگرافی با دتکتور ECD، به منظور بررسی دو نوع سم مانکوزب و بنومیل در استان مازندران انجام گرفت، میانگین بنومیل در خیار درختی و غیر درختی (بر حسب ppm) به ترتیب ۰/۰۳۶ و ۰/۰۳۲ و میانگین سم مانکوزب در خیار درختی و غیر درختی به ترتیب ۰/۰۳۶ و ۰/۰۳۵ بود. مقادیر محاسبه شده بالاتر از حد مجاز تعیین شده توسط استاندارد ملی ایران (۰/۰۱ ppm) بود (۲۰). در مطالعه حاضر نیز از سم دیازینون در میوه توت فرنگی استفاده شد که بالاتر از حد مجاز پیشنهادی استاندارد ملی ایران بوده که علت آن، عدم آشنایی کشاورزان به نوع آفات، نوع سم، حتی میزان کاربرد، نحوه مصرف و هم‌چنین کشت توت فرنگی در زمین‌هایی که در سال زراعی قبل، تحت کشت برنج قرار گرفته بود در این مزارع برای کرم ساقه خوار و سایر آفات برنج دیازینون مصرف شده را قید نمود (۲۱-۱۳). مطالعه حاضر نشان می‌دهد نوع سموم مصرفی در نقاط مختلف با هم فرق دارند و با توجه به این که اغلب این سموم نظیر دیازینون برای موارد دیگری نظیر کرم

ساقدار برنج تجویز می‌شوند ولی عدم آگاهی کشاورزان سهم مهمی در استفاده نابه‌جا از این سموم دارد که دلیل عمده، دسترسی آسان به آن می‌باشد. این بررسی نشان داد در مناطقی که به صورت حرفه‌ای و هر ساله در آن مناطق توت فرنگی کشت می‌شود (بابلسر و بهنمیر)، موارد استفاده از سموم نامناسب کم‌تر است. از طرف دیگر سموم مالاتیون، دیازینون، دورسبان و اتیون دارای دوره کارنسی هستند که برای استفاده در مزارع توت فرنگی مناسب نمی‌باشند.

توصیه می‌شود سمومی به کشاورزان معرفی گردد که ضمن صرفه اقتصادی جهت ترغیب کشاورزان به استفاده از آن‌ها، با دارا بودن نیمه عمر کم (از زمان سم پاشی تا زمان برداشت) سبب تولید میوه توت فرنگی سالم و دارای سموم کم و در حد مجاز شود. راه حل دیگر استفاده پوشش دهنده‌های خاک برای جلوگیری از تماس با میوه توت فرنگی می‌باشد، استفاده از پوشش پلاستیکی و سیستم آبیاری قطره‌ای از بروز بسیاری از بیماری‌ها جلوگیری کرده و زمینه را برای مصرف سموم کاهش می‌دهد. راهکار دیگر ترویج کشت ارگانیک و استفاده از ارقام مقاوم به بیماری‌ها است که به شدت نیاز به مصرف سموم را کم می‌کند.

سپاسگزاری

پژوهش حاضر با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران انجام شده، لذا مجریان پروژه وظیفه خود می‌دانند از تمامی همکاران آن معاونت محترم، معاونت غذا و دارو دانشگاه، پرسنل آزمایشگاه مواد غذایی و آزمایشگاه جامع تحقیقات قطب شمال کشور تشکر و قدردانی داشته باشد.

References

1. Cieslik E, Sadowska-Rociek A, Ruiz JMM, Surma-Zadora M. Evaluation of QuEChERS method for the determination of

organochlorine pesticide residues in selected groups of fruits. J Food Chem 2011; 125(2): 773-778.

2. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. Pesticides-Maximum residue limit of pesticides-Pome, stone & small fruits & nuts. NO:13117. 1th ed. Tehran: ISIRI; 2009 (Persian).
3. Jokanovic M. Structure-activity relationship and efficacy of pyridinium oximes in the treatment of poisoning with organophosphorus compounds: A review of recent data. *Curr Top Med Chem.* 2012; 12(16): 1775-1789.
4. Fenik J, Tankiewicz M, Biziuk M. Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables. *Trac-Trend Anal Chem* 2011; 30(6): 814-826.
5. Meschi M. List of authorized pesticides. 1th ed. Karaj: Ministry of Agriculture, Plant Protection Organization; 2007 (Persian).
6. Castillo M, Gonzalez C, Miralles A. An evaluation method for determination of non-polar pesticide residues in animal fat samples by using dispersive solid-phase extraction clean-up and GC/MS. *Anal Bioanal Chem* 2011; 5(400): 1315-1328.
7. Fatemy LS, Tabatabaei SJ, Fallahi E. The effect of silicon on the growth and yield of strawberry grown under saline conditions. *Journal of Horticultural Sciences* 2009; 23(1): 88-95.
8. Marjanlo A, mostofi Y, Shoeibi Sh, Maghami M. Effect of essence oil of basil on Control of gray rot and post-harvest quality of strawberries (Selva). *J Medicinal Plants* 2008; 8(1):131-139.
9. Looser N, Kostelac DT, Scherbaum E, anastasiades M, Zipper H. Pesticide Residues in Strawberries sampled from the Market of the Federal State of Baden Württemberg in the Period between 2002 and 2005. *J Verbr Lebensm* 2006; (1): 135-141.
10. Khosh akhlagh F, Soltani M. Zoning of Strawberry cultivation agricultural region using geographical information systems. *Journal of Humanities Research and Cultural Studies (sepehr)* 2006; 20(78): 31-38 (Persian).
11. Nguyen TD, Yu JE, Lee DE, Lee GH. A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry. *J Food Chemistry* 2008; 110: 207-213.
12. Angelo M, Des A, Lehotay SJ. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International* 2003; 86(2): 412-431.
13. Motamedzadegan A, Mortazavi A, Maghsoodloo Y, Amiri B, Esmailzadeh Kenari R. Evaluation of pesticide residues in melons sprayed three time with diazinon in Khorasan-Razavi province. *Agricultural Science and Technology Journal* 2006; 5(1): 13-19.
14. Nougadère A, Sirot V, Kadar A, Fastier A, Truchot E, Vergnet C, et al. Total diet study on pesticide residues in France: Levels in food as consumed and chronic dietary risk to consumers. *Environment International* 2012; 45: 135-150.
15. Ferrer C, Martinez-Bueno MJ, Lozano L, Fernandez-Alba AR. Pesticide residue analysis of fruit juices by LC-MS/MS direct injection. One year pilot survey. *Talanta* 2011; 83: 1552-1561.
16. Yadegaran L, Moattar F, Morowati M, Riazi Z. Determination of organophosphate residues in apple product Urmia region cooling. *Journal of Environmental Sciences and Technology* 2002; 1(15): 25-42 (Persian).
17. Kort WJ, Arsenault TL, Pylypiw HM, Mattina MJI. Reduction of pesticide residues on product by rinsing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2000; 48: 4666-4670.

18. Jahaed Khaniki GH, Fadaei AM, Sadeghi M, Mardanie G. Study of Oxydimeton methyl residues in cucumber & tomato grown in some of greenhouses of Chaharmahal va Bachtari province (Iran) by HPLC method. J Shahrekord Univ Med Sci 2011; 13(4): 9-17 (Persian).
19. Ghabbour SI, Zidan ZH, Sobhy HM, Mikhail WZA, Selim MT. Monitoring of Pesticide Residues in Strawberry and Soil from Different Farming Systems in Egypt. American-Eurasian J Agric & Environ Sic 2012; 12(2): 177-187.
20. Shokrzadeh M, Saeedi S. The investigation and measurement of residues of benomyl and mancozeb pesticides in shrub and nonshrub cucumbers sampled from different regions of Mazandaran province (Iran). J Environmental, Agricultural and Chemitry 2009; 8(3): 174-178.
21. Zand E, Baghestani MA, Bitarafan M, Shimi P. A Guidline for Herbicides in Iran. Mashhad: Jahad Publication; 2007 (Persian).