

نامه انجمن حشره شناسان ایران
جلد چهارم شماره (۲۰۱) - اسفند ۲۰۳۰

بررسی اندازه گیری باقیمانده حشره کش دیازینون در میوه خیار با استفاده از کروماتوگرافی با گاز (۱)

نگارش :

مهندس خلیل طالبی جهرسی
مری گروه گیاه پزشکی دانشگاه تهران

دکتر محمدجواد مراد اسحقی
دانشیار گروه گیاه پزشکی دانشگاه تهران

خلاصه

میوه های خیاری که با امولسیون دیازینون ۶ درصد علیه شته سمپاشی شده بود بفاصله یک تاده روز بعد از سمپاشی نمونه برداری و پس از استخراج باقیمانده سم ، مقدار آن با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی با گاز اندازه گیری شد. نتیجه این پژوهش نشان داد که باقیمانده دیازینون از یک تا چهار روز پس از سمپاشی مقدارش در پوست میوه خیار بیشتر از گوشت آنست . ولی پس از آن سریعاً کاهش می یابد . در هر صورت مقدار باقیمانده این سم تاده روز پس از سمپاشی نسبتاً قابل ملاحظه است .

مقدمه و هدف: دیازینون حشره کش فسفره ای است که از ۱۹۵۰ در گیاه پزشکی مورد استفاده قرار گرفته است . این حشره کش بعلت میدان تأثیر وسیعی که دارد علیه تعداد زیادی از آفات گیاهان زراعی بخصوص آفات مکنده بکار میرود . خیار از محصولاتی است که در بیشتر نقاط کشور ما کاشته می شود و به آفات نظیر شته *Aphis gossypii* و کنه های جنس *Tetranychus* آلوده می گردد.

(۱) - نویسندگان این مقاله از دانشگاه تهران که وسیله انجام این پژوهش را از نظر مالی در طرح ۱۸۲ بیماریهای مهم گیاهی میسر ساخته است سپاسگزارند

ضمن تماسی که باچندتن از زارعین در اطراف تهران و کرج گرفته شد معلوم گردید که عده‌ای از آنها از سم دیازینون علیه آفات خیار استفاده می‌کنند. براین اساس این بررسی انجام گرفت و باقیمانده سم دیازینون روی خیار اندازه‌گیری شد.

بررسی نوشته‌ها : اندازه‌گیری باقیمانده حشره‌کش دیازینون در محصولات کشاورزی و خاک و آب توسط تعداد زیادی از پژوهندگان انجام گرفته است. بیشتر از نتایج این پژوهشها توسط Bartsch در ۱۹۷۴ خلاصه و بصورت نوشته مفصلی ارائه گردیده است. در بیشتر موارد روشهای آنالیز مورد استفاده روش سولفاید (Sulfide method) بوده است. این روش البته بسیار جالب و از نظر آنالیتیک در خور توجه است ولی از نظر دقت به پایه روشهای جدیدی مانند کروماتوگرافی با گاز نمیرسد. لذا بررسی باقیمانده این قبیل سموم باروشهای جدید و باوسائلی که دقت بیشتری دارند ضروری بنظر میرسد. از طرفی همانطور که بارها تذکر داده شده است ارقام و آماری که از باقیمانده سموم مختلف در روی محصولات کشاورزی و محیط زیست داده شده است میتواند بعنوان راهنمای کارهای پژوهشی ما باشد ولی صرفاً براین آمار و ارقام نمیتوان تکیه کرد و باید این پژوهشها در نقاط مختلف ایران که از نظر خصوصیات آب و هوایی تفاوتهای فاحشی بایکدیگر و باسماکک خارجی دارند انجام شده و نتیجه‌گیری براساس آمار حاصله و با توجه به رژیم غذایی مردم این سرزمین بدست آید.

عده‌ای از پژوهندگان ضمن بررسیهایی درزمینه باقیمانده دیازینون در هویج معلوم کرده‌اند که مقدار باقیمانده در هویج برحسب نوع فرمولاسیون مورد مصرف، زمان مصرف و روش کاربرد متغیر است (Finlayson et al, 1968; Suett, 1971).

در هر صورت Bartsch (1974) ضمن بررسی این تحقیقات نتیجه‌گیری می‌کند که هویج بعلت داشتن مواد چربی زیاد مقدار زیادی مواد حشره‌کش را در خود ذخیره می‌نماید زیرا مواد چربی ترکیبات حشره‌کش را از اثر تغییرات و تجزیه‌های متابولیک محفوظ میدارد. باقیمانده دیازینون در سایر سبزیجات مانند لوبیا، نخود، خیار و گوجه فرنگی نیز توسط این پژوهنده گزارش شده است و عقیده دارد که ۱۴ روز پس از سمپاشی مقدار باقیمانده به ۱ ppm / میرسد. همچنین متذکر میشود که در سبزیجاتی نظیر کاهو، اسفناج، گل‌گلم و جعفری بلافاصله پس از سمپاشی مقدار

زیادی باقیمانده دیازینون دیده شده است. ولی این باقیمانده بسرعت کاهش پیدا کرده است.

براساس تحقیقاتی که از سال ۱۹۵۵ تا ۱۹۶۹ توسط کارخانه های گایگی در امریکا در مورد باقیمانده دیازینون روی میوه خیار شده است معلوم گردیده که پودر قابل تعلیق این سم وقتی که بغلظت ۶/۱ در هزار مصرف شود تا هشت روز پس از سمپاشی باقیمانده ای بمقدار ppm ۱۳/۱ از خود باقی میگذارد. هرچند که روش آنالیز در این پژوهش روش سولفاید بوده است و نمیتواند دقت روش کروماتوگرافی با گاز را داشته باشد ولی در هر حال نتایج حاصله قابل تعمق است.

روش کار: قطعه زمینی بطول ۳ و عرض ۱۵ متر در محل مزرعه دانشکده کشاورزی در کرج انتخاب گردید و بذر خیار واریته بیلانکوه در ردیفهائی به فاصله یک متر در آن کاشته شد. عملیات مربوط به کاشت و داشت در این قطعه زمین بخوبی انجام گرفت. بوته های خیار بعد از آنکه میوه های آنها بطول در حدود ۵ سانتیمتر رسیدند علیه شته با مولسیون دیازینون ۶ درصد سمپاشی شد. این تیمار در چهار تکرار و همراه باشد بود. سمپاشی در صبح انجام و به فاصله یک تاده روز بعد از سمپاشی نمونه برداری شد و نمونه ها در کیسه های پلاستیکی به آزمایشگاه منتقل گردیدند. هر نمونه صحرائی شامل چهار کیلو خیار بود که از بین آنها به تصادف نمونه آزمایشگاهی و تجزیه ای انتخاب شد.

برای استخراج (Extraction) باقیمانده دیازینون از خیار از روشی که Sethunathan و همکارانش در ۱۹۷۱ بکار بردند استفاده شد. این روش با مختصر تغییراتی که بتواند با امکانات آزمایشگاهی و مواد شیمیائی موجود تطبیق نماید بشرح زیر انجام گرفت.

نمونه آزمایشگاهی را که وزن آن یک کیلوگرم بود به قطعات کوچکی که ابعاد آن در حدود یک الی دو سانتیمتر بود بریده شد و از این قطعات ۴ گرم انتخاب و در دستگاه خرد کننده (Blender) همراه با ۱ گرم سولفات سدیم و ۱۶ سانتیمتر مکعب استون خرد کردیم. مخلوط را وارد ظرف شیشه ای درب سنباده ای کرده و برای مدت ۲ دقیقه بشدت تکان دادیم. آنگاه مخلوط را بکمک پشم شیشه صاف کردیم و ۸ سانتیمتر مکعب از شیر حاصله را به قیف جدا کننده یک لیتری منتقل نمودیم. به این محلول ۴ سانتیمتر مکعب هگزان نرمال اضافه کرده و برای مدت دو دقیقه شدیداً تکان دادیم. پس از جدا شدن دو فاز، قشر هگزان را

در یک بالن ته‌گرد به حجم ۲۵۰ سانتیمتر مکعب ریخته و قشر استون باقیمانده را در قیف جداکننده دو دفعه دیگر هر دفعه با ۲۰ سانتیمتر مکعب هگزان نرمال شستشو داده و به آن اضافه کردیم.

برای خالص کردن (Clean-up) از ستون کروماتوگرافی به ارتفاع ۴۰ و قطر ۲/۵ سانتیمتر استفاده شد ستون را از پشم شیشه و ۱ گرم اکسید آلومینیم و ۵ گرم سولفات سدیم پر کرده و محتوی را با ۵ سانتیمتر مکعب هگزان نرمال شستشو دادیم سپس محتوی بالن ته‌گرد را از آن عبور داده و مجدداً ستون را با ۵ سانتیمتر مکعب هگزان نرمال شستیم. محلول حاصله را در دستگاه تبخیرکننده دوار (Rotary evaporator) تغلیظ کرده و پس از تبخیر هگزان، آنرا در ۱ سانتیمتر مکعب استون حل کرده و به دستگاه گاز کروماتوگراف با شرایط و خصوصیات زیر تزریق نمودیم:

دستگاه گاز کروماتوگراف واریان (Varian) سری ۲۷۰۰ مجهز به دیتکتور یونیزاسیون شعله‌ای قلیائی (AFID) ستون فلزی به ابعاد ۵ فوت \times $\frac{1}{8}$ اینچ پر شده از ۱/۵ درصد OV-17 روی کروموسورب G با درشتی ۱۰۰ تا ۱۲۰ (Mesh). از گاز ازت به عنوان گاز حامل با سرعت ۱ سانتیمتر مکعب در دقیقه استفاده شد. سرعت گاز هیدروژن ۴ سانتیمتر مکعب و سرعت هوا ۲۶۶ سانتیمتر مکعب در دقیقه بود. درجه حرارت: ستون ۲۱۳، دیتکتور ۲۳۰ و آنزکتور ۲۴۵ درجه سانتیگراد بود. سرعت قلم ثبات ۲۰۰ سانتیمتر در ساعت بود و تحت این شرایط منحنی دیازینون ۴/۵ دقیقه پس از منحنی حلال ظاهر گردید. مقادیر حشره کش در نمونه‌های مورد تجزیه از نسبت ارتفاع منحنی (Peak) حاصله به ارتفاع منحنی حشره کش استاندارد حاصل گردید.

بحث و نتیجه: روش استخراج و تصفیه ذکر شده در مورد خیارهایی که بعنوان شاهد بکاررفته بودند با اضافه کردن مقدار معینی محلول دیازینون در آزمایشگاه برای تعیین درصد بازدهی (Recovery) بکار رفت. این عمل در پنج تکرار انجام گرفت و اعداد حاصله عبارت بودند از: ۸۲ - ۷۷ - ۹۱ و ۹۷ - ۸۶ که دارای میانگینی برابر ۸۶/۶ میباشد. بالا بودن درصد بازدهی نشانه دقت و مناسب بودن روش تجزیه در مورد دیازینون و احتمالاً سایر سموم فسفره می‌باشد. از طرفی متذکر میگردیم که طی دو سال گذشته آزمایشهای متعددی برای پیدا کردن مناسبترین روش تجزیه باقیمانده سموم در خیار انجام دادیم و اغلب بعلت موجود بودن

آب زیاد درخیار، خالص کردن نمونه مورد تجزیه با اشکالاتی مواجه بود. در این روش بعلت اینکه در عمل استخراج و تصفیه از سولفات سدیم بی آب جهت آب گیری نمونه ها استفاده گردیده است این اشکال برطرف شده است. همچنین در مواردی که نمونه های استخراج شده احتیاج به شستشو داشته است صرفاً از حلال استفاده گردیده و برخلاف بیشتر روشهای دیگر از بکار بردن آب خودداری شده است.

تاده روز پس از سمپاشی مقدار باقیمانده سم درخیار و پوست آن بطور جداگانه اندازه گیری شده است و نتایج آن در جدول زیر ارائه می شود. علاوه بر آن درصد کل باقیمانده دیازینون موجود در پوست خیار محاسبه و در این جدول نشان داده شده است.

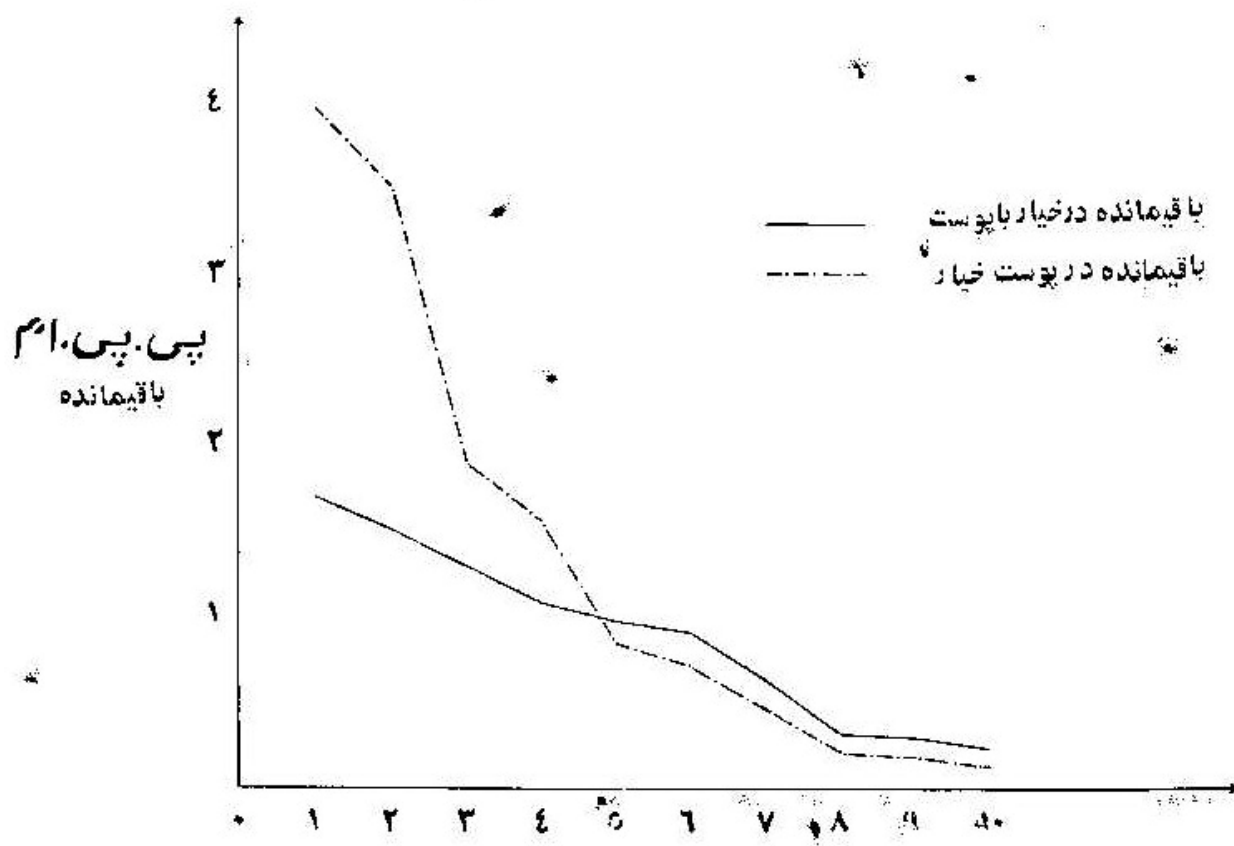
جدول ۱: باقیمانده دیازینون در خیار و پوست آن به p.p.m

روزهای بعد از سمپاشی	مقدار باقیمانده در خیار یا پوست p.p.m	مقدار باقیمانده در پوست خیار p.p.m	درصد کل باقیمانده موجود در پوست
یک روز	۱/۷۰	۳/۸۸	۷۱/۸۰
دو روز	۱/۴۹	۳/۴۹	۶۶/۷۵
سه روز	۱/۲۹	۱/۸۹	۴۱/۷۵
چهار روز	۱/۰۹	۱/۵۵	۴۰/۵۲
پنج روز	۰/۹۷	۰/۸۶	۲۵/۲۶
شش روز	۰/۹۱	۰/۷۲	۲۲/۵۴
هفت روز	۰/۶۳	۰/۴۵	۲۰/۳۵
هشت روز	۰/۳۲	۰/۲۱	۱۸/۷۰
نه روز	۰/۲۸	۰/۱۸	۱۸/۳۲
ده روز	۰/۲۲	۰/۱۴	۱۸/۱۳

از ارقام حاصله در جدول ۱ چنین استنباط می شود که باقیمانده دیازینون در پوست خیار در چهار روز اول پس از سمپاشی بمراتب بیشتر از مقدار آن در مجموعه خیار با پوست است، ولی در عرض این مدت این باقیمانده کاهش شدید دارد بطوریکه مقدار آن به نصف میرسد. مسلماً این کاهش بعلت دو عامل اساسی است. عامل اول تجزیه و شکسته شدن مقداری از ملکولهای سم بعلت مجاورت بارطوبت هوا و

اشعه ماوراء بنفش است و عامل دوم نفوذ مقدار زیادی از سم به داخل میوه خیار می باشد. مشتقاتی که در اثر تغییر سلکول دیازینون تحت تأثیر عوامل محیطی و آنزیمها ایجاد می شوند عبارتند از: Pyrimidinol - Hydroxy diazinon - Diazoxon و Hydroxy pyrimidinol. از آنجا که تولید دو ترکیب آخری تحت شرایط خاصی انجام می گیرد، لذا تصور نمی رود که این دو ترکیب در روی پوست خیار ایجاد شده باشد ولی به احتمال زیاد در یکی دو روز پس از سمپاشی مقداری از دیازینونی که روی پوست خیار وجود داشته است به دیازوکسون و هیدروکسی دیازینون میتواند تبدیل شده باشد. در هر صورت شیب منحنی مربوط به کاهش مقدار سم در پوست خیار بسیار شدید است و دلیل آنست که عوامل مختلف در کم کردن مقدار سم در پوست خیار شدیداً فعالیت داشته اند. منحنی مربوط به مقدار باقیمانده دیازینون در مجموعه خیار با پوست دارای شیب ملایمتری است. این دو منحنی در حدود بین روزهای چهارم و پنجم یکدیگر را قطع می کنند ولی اختلاف بین مقدار دیازینون موجود در پوست و خیار خیلی جزئی می باشد. در هر صورت از روز پنجم بعد مقدار دیازینون در خیار بیش از مقدار این سم در پوست آنست. و این برتری تا روز دهم پس از برداشت که آخرین نمونه برداری ما بود ادامه داشت (منحنی ۱)

ارقام جدول ۱ و منحنی شماره ۱ نشان میدهد که پس از ده روز مقدار دیازینون موجود در خیار ۰/۲۲ p.p.m. بوده است و این خود با توجه به مقدار خیاری که عده ای از مردم این سرزمین بخصوص در فصول بهار و تابستان مصرف می کنند میتواند خطرهای بوجود آورد. البته نکته در خور توجه این است که رشد خیار و بزرگی آن در مرغوبیت و کیفیت و بالنتیجه بازار فروش و مصرف آن بی نهایت اهمیت دارد. با توجه به آماری که از قطر و طول خیارهای مذکور در دست بود معلوم شد که معمولاً زارعین خیارهایی را که طولشان به حدود حداکثر ۱۵ سانتیمتر میرسد به بازار میبرند. با توجه به این مطلب که اغلب خیارها معمولاً پنج الی شش روز پس از سمپاشی به این حد رشد رسیده بودند و این موضوع با توجه به اینکه مقدار دیازینون باقیمانده در خیار پس از این مدت بین ۰/۹۱ تا ۰/۹۷ پی پی ام می باشد اهمیت خطراتی را که ممکن است از این بابت ایجاد شود بر ما روشن می سازد و



روزهای بعد از سمپاشی

منحنی شماره ۱ - تغییرات باقیمانده نیتروژن درخیار و پوست آن تا ده روز پس از سمپاشی

مسئلاً باید از مصرف اینگونه خیارها خودداری کرد. در هر صورت این یک مورد از پژوهشی بود که جهت ارشاد جامعه گیاه پزشکی وزارعین ایران لازم بنظر میرسد. امید است متخصصین دفع آفات با توجه به کاربرد صحیح سموم شیمیائی و ارشاد زارعین اصول تنظیم و اداره جمعیت آفات را بهنگام توصیه های برنامه های سمپاشی در مورد کلیه محصولات کشاورزی بخصوص آنهایی که مستقیماً بمصرف تغذیه مردم میرسد در مد نظر داشته باشند.

Journal of Entomological Society of Iran
March 1977, Vol. 4 (1,2)

Summary

**RESIDUE OF DIAZINON FOUND IN CUCUMBER
USING GAS CHROMATOGRAPH APPARATUS.**

By:

M.J. MORÂDESHÂGHI* & KH. TÂLEBI-JAHROMI**

Cucumber plants are normally attacked by aphids and Tetranychus mites in Iran. Different organophosphorus insecticides are used to suppress the pest population and prevent the damage. Diazinon is one of the insecticides that farmers have been using against the insect pests of cucumber for many years in Iran. This experiment was undertaken to indicate the residue of diazinon on cucumber fruits which was sprayed once with 0.1 per cent diazinon E60 according to the normal programme.

The method used by Sethunathan et al (1971) was employed with some modifications to extract the residue out of the plant tissues. Varian Gas Chromatograph apparatus Model 2700 fitted with AFID detector was employed for residue detection. Our results showed that until four days after treatment the residue in cucumber pill was higher than in the unpilled ones. Since then the residue dropped in both pills and the whole cucumber fruit. However the residue in fruits was 0.22 ppm even 10 days after treatment, considering that cucumbers were suitable for marketing at about 4-5 days after treatment, so the residue was very high and fluctuating at about 1 ppm at this period. This means the growers have to be cautious for insecticides choosing and their application time on cucumber plants.

* Associate prof. Agr. College, Karaj, Iran
** Instructor, Agr. College Karaj, Iran

Literatures cited

- BARTSCH, E. 1974. Diazinon. II. Residue in plants, soil, and water, Residue Reviews. Vol. 51: 37-68. Spring Verlag, New York, Heidelberg, Berlin.
- FYNLAYSON, F.G.; I.H. WILLIAMS and H.G. FULTON 1968. Residues of Diazinon in carrots after treatment against cyclodiene-resistant carrot rust fly. *J. Econ. Entomol.* Vol. 61: 1174-1177.
- SETHUNATHAN, N.; S CABELLA and M.D. PATHAK. 1971. Absorption and Translocation of Diazinon by rice plants from submerged soils and paddy water and the persistence of residue in plant tissues. *J. Econ. Entomol.* Vol. 64:571-576.
- SUETT, D.L. 1971. Persistence and degradation of chlorfenvinphos, diazinon, fonofos and phorate in soils and their uptake by carrots. *Pest. Sci.* Vol. 2:105-112.