

بررسی باقی مانده و دوره کارنس آفت کش کارباریل بر روی محصول کاهو در ایران

وحیده مهدوی^۱، رویا نوربخش^۲، سعید باقری^۳، رحیم فیروزی^۴، قاسم فدوی^{*۲}

^۱عضو هیات علمی مؤسسه تحقیقات گیاه پزشکی کشور

^۲کارشناس پژوهشی پژوهشکده صنایع غذایی و کشاورزی، پژوهشگاه استاندارد

^۳عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی دزفول

^۴عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی ورامین

چکیده

کاهو از سبزیهای بسیار مفید و پر مصرف است. از مهمترین آفات کاهو می توان به لاروهای برگخوار، کرم طوقه بر، حلزون و شته ها اشاره نمود که به منظور کنترل این آفات ۲ تا ۳ نوبت سمپاشی محصول با آفت کش های نظیر کلریپیریفوس، دیمتوات، دلتامترین و کارباریل انجام می شود. بررسی میزان باقی مانده آفت کش ها در این محصول در بهبود ایمنی غذایی جامعه مؤثر است. از آفتکش هایی که برای کاهو توصیه شده، حشره کش کارباریل است که در این مطالعه باقی مانده و دوره کارنس آن بررسی شد. در زمان های مختلف و هر بار سه بوته کامل به صورت تصادفی به عنوان نمونه از مزارع استان خوزستان و شهرستان ورامین نمونه برداری شد. روش استخراج بر روی نمونه های شاهد ارزیابی شده و میزان بازیافت آفت کش از نمونه های شاهد بررسی و صحت روش استخراج تأیید شد. پس از استخراج کارباریل و تزریق نمونه ها به دستگاه HPLC و مقایسه پیک های کروماتوگرام با استاندارد کارباریل، مقادیر باقی مانده کارباریل محاسبه شد. دوره کارنس حشره کش کارباریل برای کاهو در ورامین ۳/۴۴ و در خوزستان ۳/۴۸ روز بدست آمد. دوره کارنس کارباریل برای کاهو را می توان ۴ روز پیشنهاد نمود و منطقه کشت تأثیری چندانی روی آن ندارد. این نتیجه با سایر مطالعات همخوانی دارد.

واژه های کلیدی: کارباریل، کاهو، دوره کارنس، بیشینه مجاز باقی مانده

۱- مقدمه

کاهو از سبزیهای بسیار مفیدی است که علاوه بر خواص درمانی، مصرف غذایی نیز داشته و در میان سبزیها، ارزش تغذیه ای و اقتصادی بالایی دارد (۱). معمولاً کاهو بصورت تازه خوری و خام مصرف می شود و بالطبع کنترل میزان باقیمانده آفتکش روی این محصول در بهبود ایمنی سبد غذایی جامعه مؤثر است (۲). استان خوزستان از نظر تولید صیفی و سبزی، رتبه اول را در کشور به خود اختصاص داده است و از طرفی عدم حمایت جدی اجرایی و تحقیقاتی از این بخش از تولید موجب شده است مشکلاتی در زمینه به نژادی، تغذیه متناسب و کنترل آفات و بیماری های این محصولات از جمله کاهو بروز نماید، به طوری که طی چند سال اخیر خسارت جدی از محل آفات بخصوص شته کاهو^۱ (به واسطه پیچیدگی شدید برگها و بدشکلی آنها و در نتیجه کاهش عملکرد و کاهش بازار پسندی محصول) ایجاد می گردد.

از مهمترین آفات کاهو می توان به لاروهای برگخوار، کرم طوقه بر، حلزون و شته ها اشاره نمود که به منظور کنترل این آفات بسته به منطقه و نوع آفت ۲ تا ۳ نوبت اقدام به سمپاشی محصول با آفتکش های نظیر کلرپیریفوس، دیمتوات، دلتامترین و کارباریل می شود (۳). در مورد هیچیک از این آفات و در هیچ زمینه ای، از بیولوژی و سیستماتیک گرفته تا مباحث مربوط به انبوهی و تغییرات جمعیت و نیز مدیریت و کنترل آنها تحقیقات اختصاصی انجام نشده است. بنابر این سمپاشی ها در مزارع عمدتاً بی هدف، بی موقع، غیر مؤثر و غیر اقتصادی بوده و باعث آلودگی محصول و محیط زیست می شود. یکی از آفتکش هایی که برای کاهو و دیگر سبزیجات برگی، از طرف سازمان حفظ نباتات و کمیسیون بین المللی کدکس توصیه شد، حشره کش کارباریل (سوین) با نام علمی ۱ نفتیل متیل کاربامات^۲ و بیشینه مجاز باقی مانده آن برای کاهو ۰/۰۵ ppm بود (۴).

بسیاری از آلودگی هایی که وارد زنجیره های غذایی و محیط زیست می گردند، هنوز ناشناخته اند و اثرات دراز مدت برخی از آفتکش ها هنوز بررسی نشده است. اکنون متخصصان گیاهپزشکی عقیده دارند که شیوع روزافزون بیماری های خطرناک، بویژه سرطان ها رابطه ای مستقیم و غیر مستقیم با مصرف مواد غذایی آلوده دارد. همچنین بسیاری از ناراحتیهای

ژنتیکی و روانی انسان را هم به مصرف مواد خوراکی آغشته به آفتکش ها نسبت داده اند (۵). در زمینه مطالعه میزان باقی مانده آفتکش و دوره کارنس آفتکش های مصرفی روی محصول کاهو در کشور هیچ اطلاعی در دست نیست. مؤسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور وظیفه تعیین بیشینه مانده مجاز آفت کش (MRL) در محصولات کشاورزی را بر عهده دارد که این امر باید بطور مستمر، در مورد آفتکش های ثبت شده و یا آفتکش های جدیدی که جهت ثبت ارائه می شوند، انجام گیرد.

در سال ۱۹۹۹ دنلوی و همکارش باقی مانده آفتکش کارباریل و دیگر آفتکش های کلره را از نمونه های کاهو به روش استخراج سریع به کمک عوامل مکانیکی اندازه گرفت (۶). در سال ۲۰۰۱ اتحادیه اروپا باقی مانده آفتکش های مختلف از جمله کارباریل را در نمونه های کاهو اندازه گیری کرد که حدود ۹٪ از نمونه ها دارای باقی مانده بیش از حد مجاز بودند (۷). در سال ۲۰۰۲ کورتز باقیمانده آفتکش های اورگانوفسفره را در کاهو اندازه گرفت (۸). در سال ۲۰۰۳ ساندر و همکارانش باقیمانده چند آفتکش در نمونه های مختلف از جمله کاهو را اندازه گیری کردند (۹). در سال ۱۹۹۷ پیرس و ترنری آفتکش کارباریل را به روش استخراج با سیال فوق بحرانی از نمونه های توت فرنگی استخراج کرد (۱۰). در سال ۲۰۰۰ کرول و رنه با استفاده از تست های آماری نشان دادند که شستشوی محصول با آب شیر تأثیر معنی داری در کاهش باقی مانده برخی آفتکش های شیمیایی از جمله کارباریل دارد (۱۱). در سال ۲۰۰۲ بیچی و کوردرو با تکنیک جذب روی تیغه باقی مانده آفتکش های مختلف از جمله کارباریل را در چای استخراج و اندازه گیری کردند (۱۲). در سال ۲۰۰۳ گنزالز باقی مانده کارباریل را در گوجه فرنگی و تره تعیین کرد (۱۳) و سایر پژوهشگران نیز همچنان در حال پژوهش .

و گزارش باقیمانده آفتکش ها، به روش های متفاوت، بویژه روی سبزی ها هستند (۱۴). با توجه به سطح زیر کشت وسیع کاهو در دو استان تهران و خوزستان، هدف از این مطالعه بررسی میزان باقی مانده آفتکش کارباریل روی کاهو و تعیین دوره کارنس مربوطه در دو استان فوق بود.

۲- مواد و روش ها

پس از آماده نمودن زمین، کشت مستقیم کاهو انجام شد. پس از سبز شدن، مزرعه تنک و علفهای هرز وجین گردید. دفعات

^۱ -*Nasonovia ribicnigri*

^۲ 1-naphtyl methyl carbamat

مخلوط دی کلرومتان و هگزان، با روتاری تا نزدیک خشک شدن تبخیر شده، پس از افزودن ۱ml متانول، به دستگاه HPLC مجهز به آشکارساز UV تزریق گردید.

برای بررسی کارایی روش استخراج، ابتدا آزمایش بازیافت انجام گرفت. برای این کار از نمونه‌های شاهد (برداشت شده یک ساعت قبل از سمپاشی) استفاده شد. ابتدا برای تعیین پیک زمینه، نمونه شاهد استخراج شد و پس از تزریق به دستگاه پیک زمینه بدست آمد. سپس دو نمونه ۲۵ گرمی شاهد توسط محلول استاندارد ۱۰۰ppm کارباریل به میزان ۱۰ppm و ۱ppm آلوده شدند و پس از استخراج کارباریل از نمونه‌های بازیافت میزان کارایی روش ارزیابی شد.

از دستگاه HPLC مدل CTO-10ACvp مجهز به ستون ODS و آشکارساز UV ساخت شرکت Shimadzu استفاده شد. طول موج آشکارساز ۲۸۰nm و سرعت جریان فاز حامل ۱ml/min انتخاب شد. از حلال مخلوط آب و متانول به نسبت ۷۰ : ۳۰ استفاده شد.

پس از بدست آمدن نتایج سه تکرار و محاسبه میانگین، با استفاده از نرم افزار Stat Graph بهترین معادله روی داده‌ها برازش داده شد (معادله ۱) و با انتخاب معادله غیر خطی و با بررسی ضریب تغییرات (R^2) بهترین معادله انتخاب شد و بر اساس نسبت بدست آمده از معادله رگرسیون و لحاظ نمودن میزان MRL ملی، دوره کارنس تعیین شد. با توجه به نرمال بودن داده‌ها، تمام آنالیز آماری بر روی داده‌های اصلی انجام گرفت.

$$f = a * \exp(-b * x) \quad \text{معادله ۱}$$

۳- نتایج و بحث

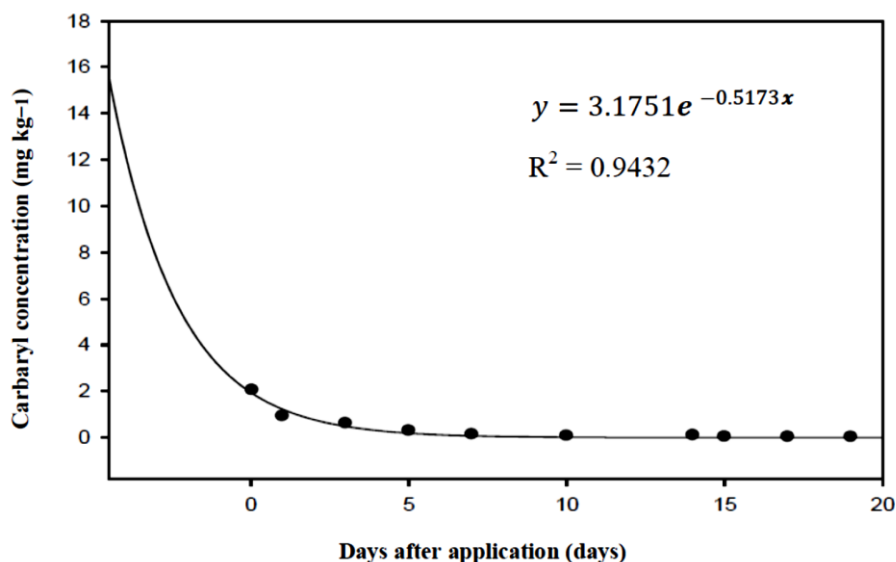
میزان ریکاوری حدود ۸۰٪ تعیین شد. همانگونه که در نمودارهای ۱ و ۲ مشخص است میزان باقی مانده آفتکش کارباریل در نمونه کاهوی خوزستان پس از ۳/۴۸ روز و در نمونه ورامین پس از ۳/۴۴ روز کاهش معنی داری نداشت (دوره کارنس).

آبیاری بر اساس شرایط آب و هوایی بود. مزارع با آفتکش کارباریل و دوز سه کیلوگرم در هکتار سمپاشی شد. نمونه برداری ها بصورت تصادفی انجام گرفت. نمونه برداری اول، قبل از سمپاشی و نمونه برداری های بعدی مطابق جدول شماره یک انجام شد. حجم هر نمونه شامل ۳ بوته کامل بود که بصورت تصادفی برداشت شد. نمونه‌ها به صورت منجمد به آزمایشگاه منتقل و تا زمان آزمون در دمای 20°C - نگهداری شدند.

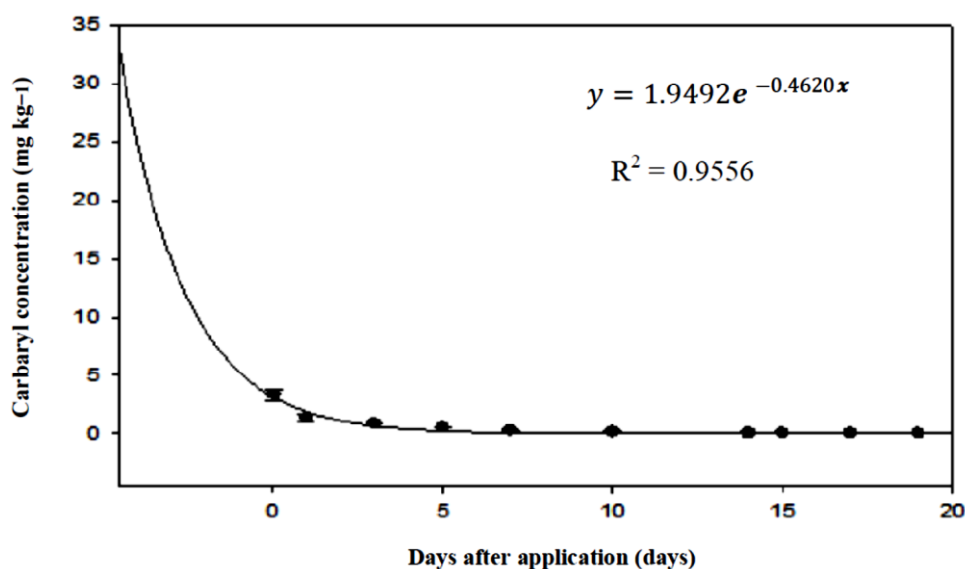
جدول ۱- زمان نمونه برداری

شماره نمونه	زمان نمونه برداری
۱	یک ساعت قبل از سمپاشی
۲	یک ساعت بعد از سمپاشی
۳	یک روز بعد از سمپاشی
۴	سه روز بعد از سمپاشی
۵	پنج روز بعد از سمپاشی
۶	هفت روز بعد از سمپاشی
۷	ده روز بعد از سمپاشی
۸	چهارده روز بعد از سمپاشی
۹	پانزده روز بعد از سمپاشی
۱۰	هفده روز بعد از سمپاشی
۱۱	نوزده روز بعد از سمپاشی

برای استخراج باقی مانده آفتکش، ابتدا مقداری از کاهو خرد شد. ۲۵ گرم از نمونه خرد شده درون بشر توزین، پس از افزودن ۱۰۰ml استن به مدت ۳ دقیقه هموژن گردید. نمونه را صاف و محلول حاصل از صاف کردن را با ۱۰۰ml مخلوط (w/w) ۵۰ : ۵۰ هگزان و دی کلرومتان در داخل دکانتور ریخته و به مدت ۲ دقیقه به شدت همزده شد. دو فاز دی کلرومتان در بالا و فاز هگزان در پایین حاصل شد. فاز استن جدا شده و در دو مرحله با ۷۰ml دی کلرومتان شسته شد. فاز بالا استن و فاز پایین دی کلرومتان بود. فاز دی کلرومتان و هگزان حاصل از مراحل قبل مخلوط گردیده و با استفاده از سولفات سدیم آگیری شد.



شکل ۱- باقیمانده حشره کش کارباریل در برابر زمان (خوزستان)



شکل ۲- باقیمانده حشره کش کارباریل در برابر زمان (تهران / ورامین)

سبزی و میوه با آب می تواند به شکل معنی داری میزان باقی مانده را بیش از ۳۰٪ کاهش دهد (۱۷). در بررسی میزان باقی مانده کارباریل روی خیار گلخانه‌ای، پژوهشگران نتیجه‌ای مشابه نمونه خوزستان بدست آوردند و باقی مانده آفتکش روی خیار مورد مطالعه تنها پس از چهارده روز به کمتر از حد مجاز رسید (۱۸). از آنجاییکه آفتکش کارباریل، حشره کشی وسیع الطیف و پر مصرف بود و اثری حاد و مزمن روی سایر گونه های غیر هدف داشت و همچنین احتمال دریافت بیش از حد مجاز توسط انسان، از سال ۲۰۰۸ ثبت و مصرف آن توسط کنوانسیون رتردام ممنوع گردید (۱۹).

طبق نتایج بدست آمده می توان دوره کارنس در هر دو استان را برابر و معادل ۴ روز در نظر گرفت که تفاوت معنی داری بین آنها نبود و با نتایج سایر تحقیقات همخوانی داشت. در برخی منابع دوره کارنس کارباریل را برای کنترل حشراتی مانند شپش روی محصولات کشاورزی ۵ روز اعلام نموده اند (۱۵) و در مطالعه‌ای دیگر دوره کارنس این آفتکش روی بادنجان را ۳ روز اعلام نمود (۱۶). میانگین باقی مانده آفتکش کارباریل روی کاهو در ورامین از ۲/۰۵۷ mg/kg در ساعت اول سمپاشی به ۰/۰۷۸ mg/kg در روز چهاردهم و در روی نمونه خوزستان میزان آن از ۳/۳۵ mg/kg در ساعت اول به ۰/۰۶۰ mg/kg در روز پانزدهم کاهش یافت. با توجه به قطبی بودن ملکول کارباریل، شستن

analysis of organophosphorus pesticides in vegetables using the through oven transfer adsorption desorption (TOTAD) interface. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2006,54(6):1997-2002.

9- Sandra P, Tienpont B, David F. Multi-residue screening of pesticides in vegetables, fruits and baby food by stir bar sorptive extraction–thermal desorption–capillary gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2003,1000(1):299-309.

10- Pearce KL, Trenerry VC, Were S. Supercritical fluid extraction of pesticide residues from strawberries. *Journal of agricultural and food chemistry*. 1997,45(1):153-7.

11- Krol WJ, Arsenault TL, Pylypiw HM, Incorvia Mattina MJ. Reduction of pesticide residues on produce by rinsing. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2000,48(10):4666-70.

12- Bicchi C, Iori C, Rubiolo P, Sandra P. Headspace sorptive extraction (HSSE), stir bar sorptive extraction (SBSE), and solid phase microextraction (SPME) applied to the analysis of roasted arabica coffee and coffee brew. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2002,50(3):449-59.

13- Gonzalez M, Miglioranza KS, Aizpún de Moreno JE, Moreno VJ. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in tomato (*Lycopersicon esculentum*) crops from organic production. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2003,51(5):1353-9.

14- Nsibandé S, Forbes P. Fluorescence detection of pesticides using quantum dot materials–A review. *Analytica Chimica Acta*. 2016.

15- Rogers ME. General pest management considerations. *Citrus Industry*. 2008,89:12-7.

16- Calumpang S, Tejada A. Insecticide residues in field sprayed eggplant (*Solanum esculentum*) and okra (*Hibiscus esculentus*). *Philippine Agriculturist*. 1995,78.

17- Farrow RP, Lamb FC, Cook RW, Kimball J, Elkins ER. Removal of DDT, malathion, and carbaryl from tomatoes by commercial and home preparative methods. *Journal of agricultural and food chemistry*. 1968,16(1):65-71.

۴- نتیجه گیری

کارباریل از آفتکش های پر مصرف در کشور بوده که، مانند سایر مواد مشابه، تا چند سال پس از ممنوعیت واردات به اشکال مختلف در بازار یافت و مورد استفاده قرار می گیرد. دوره کارنس این آفتکش برای اولین بار در کشور چهار روز تعیین شد و مشخص گردید که شرایط آب و هوایی کشور ما تغییر چندانی روی این زمان ندارد.

۵- منابع

1- Michelmore R, editor. Improvement of the Genome Assembly of Lettuce (*Lactuca sativa*) Using Dovetail/in vitro Proximity Ligation. *Plant and Animal Genome XXIV Conference*. Plant and Animal Genome. 2016.

2- Codex Committee on Pesticide Residues, Monitoring GEMSFC, Programme A. Guidelines for Predicting Dietary Intake of Pesticide Residues (revised): Programme of Food Safety and Food Aid. World Health Organization. 1997.

3- Rubio L, Sarabia L, Ortiz M. Standard addition method based on four-way PARAFAC decomposition to solve the matrix interferences in the determination of carbamate pesticides in lettuce using excitation–emission fluorescence data. *Talanta*. 2015,138:86-99.

4- ISIRI. Pesticides –Maximum residue limit of pesticides – Leafy vegetable. national standard no 12583. 1388.

5- Goldman LR, Koduru S. Chemicals in the environment and developmental toxicity to children: a public health and policy perspective. *Environmental health perspectives*. 2000,108(Suppl 3):443.

6- Denloye SA, van der Hoff GR, Hogendoorn EA, Baumann RA. Potential of a simple mechanical extraction system for the rapid extraction of pesticides from foodstuffs. Application to the determination of organochlorine pesticides in lettuce. *Journal of agricultural and food chemistry*. 1999,47(7):2729-32.

7- Nasreddine L, Parent-Massin D. Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry? *Toxicology letters*. 2002,127(1):29-41.

8- Cortés JM, Sanchez R, Díaz-Plaza EM, Villén J, Vázquez A. Large volume GC injection for the

18- Hassanzadeh N, Bahramifar N, Esmaili-Sari A. Residue content of carbaryl applied on greenhouse cucumbers and its reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest household processing. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2010,90(13):2249-53.

19- Abhilash PC, Singh N. Pesticide use and application: An Indian scenario. *Journal of Hazardous Materials*. 2009,165(1-3):1-12.