



تعیین باقیمانده حشره کش پیریمیفوس متیل در گندم انباری به روش نشاندار کردن با کربن ۱۴

شهرام مشایخی*، هادی فتح‌اللهی

بخش کشاورزی هسته‌ای، مرکز تحقیقات کشاورزی و پزشکی هسته‌ای کرج، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۳۱۴۸۵-۴۹۸

چکیده: در این کار پژوهشی، پیریمیفوس متیل نشاندار شده با کربن-۱۴، که اکتیویته ویژه آن $53.39 \mu\text{Ci}/\text{mg}$ بود، با پیریمیفوس متیل خالص به نسبت $8.88 \text{ mg}/\text{kg}$ مخلوط و به عنوان سم حشره کش بر روی گندم انباری بکار برده شد. بذرها پس از تیمار، در شرایط آب و هوایی کرج در گستره دمایی ۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۸۰ روز درون ظرفهای شیشه‌ای در بسته نگهداری شدند. باقیمانده‌های سطحی و نفوذ یافته قابل استخراج این حشره کش، در بازه‌های زمانی معین اندازه‌گیری شد [۳]. باقیمانده پیریمیفوس متیل نشاندار شده با کربن-۱۴ در گندم انباری پس از گذشت ۳۸۰ روز به $82/02\%$ دز بکار رفته رسید: باقیمانده سطحی از 63% به 33% تقلیل یافت اما باقیمانده نفوذ یافته قابل استخراج از 32% به 49% رسید. این اندازه‌گیری نشان می‌دهد که باقیمانده پیریمیفوس متیل با گذشت زمان کم‌کم از سطح بذر به عمق آن نفوذ می‌کند. نتایج حاصل بیانگر این کیفیت است که میزان کاهش پیریمیفوس متیل در گندم انباری پس از مدتی بیش از یک سال حدود 18% بوده است که پایداری نسبی آن را نشان می‌دهد. بنابراین با توجه به اینکه بیشترین حد مجاز باقیمانده در غله انباری $(\text{MRL})^{(1)} = 1.0 \text{ mg}/\text{kg}$ است [۸]، بکاربردن دزهای بیشتر از این مقدار ممکن است باقیمانده‌ای بیشتر از حد مجاز در بر داشته باشد. [۳].

واژه‌های کلیدی: آفت‌کش، پیریمیفوس متیل، غله انباری، باقیمانده سطحی، باقیمانده نفوذ یافته

Determination of Pirimiphos-Methyl Residue in Stored Wheat by ^{14}C -Pirimiphos-Methyl Labeling

S.H. Mashayekhi* , H. Fathollahi

Nuclear Research Center for Agriculture & Medicine, AEOI, P.O. Box: 31485-498, Karaj - Iran

Abstract: The ^{14}C -labelled Pirimiphos-methyl with specific activity of $53.39 \mu\text{Ci}/\text{mg}$ in combination with Non-labelled and pure pirimiphos-methyl were used on stored wheat with the concentration of $8.88 \text{ mg}/\text{kg}$. After treatment, the grains were stored in glass-containers with tight caps for 380 days at $5-30^\circ\text{C}$ in such a climate as Karaj. Surface and extractable penetrated residues were measured at specific times [3].

*- e-mail: smashayekhi@nrcam.org

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۸۰/۶/۲۸ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۸۱/۳/۸

The ¹⁴C-labelled Pirimiphos-methyl residue in stored-wheat reached to %82.02 of the applied dose after 380 days. During this period the surface residue decreased from %63 to %33, but the extractable residue increased from %32 to %49. This experiment shows that Pirimiphos-methyl residue penetrates from the surface to the body of the grain as time goes by. It was also indicated that Pirimiphos-methyl is rather persistent. Due to the fact that the maximum residue limit in stored grains is 10 mg/kg [8], therefore, higher dose application above this limit may leave non-tolerable residue amount in stored-wheat.

Keywords: pesticide, pirimiphos-methyl, stored wheat, surface residue, extractable residue

۱- مقدمه

پیریمیپوس متیل از جمله سم‌هایی است که به علت دارا بودن قابلیت تدخین، در انبارها و سیلوها برای از بین بردن و کنترل آفت‌های انباری بکار می‌رود. ماده مؤثر این آفت‌کش O,O-dimethyl-O-(2-diethylamino-6-methyl-pyrimidin-4-yl)phosphorothioate می‌باشد. این آفت‌کش در حالت خلوص مایعی زرد رنگ است که معمولاً کمی فرّار است و به آسانی در حلال‌های آلی حل می‌شود، اما در آب بسیار کم محلول است. از لحاظ شیمیایی پایدار است ولی در محیط‌های اسیدی شدید و قلیایی به ترکیبات غیر سمّی تجزیه می‌شود و با مرور زمان در اثر تبخیر ناپدید می‌گردد. پیریمیپوس متیل یک حشره کش و کنه کش تماسی است که اثر تدخینی و نفوذی دارد [۱ و ۲ و ۶]. یکی از روش‌های اندازه‌گیری باقیمانده این آفت‌کش در مواد سم پاشی شده استفاده از روش نشاندار کردن آن به وسیله کربن ۱۴ و تعیین مقدار آکتیویته آن عنداللزوم با دستگاه شمارنده سوسوزن مایع (LSC)^(۲) است.

برای دستیابی به دقت لازم در اندازه‌گیری باقیمانده حشره کش در نمونه‌ها به وسیله این دستگاه، می‌بایست تصحیحاتی بر روی خاموشیهای^(۳) مختلف ناشی از عوامل گوناگون صورت گیرد. برای این منظور، سنج‌بندی (کالیبراسیون) دستگاه به وسیله چشمه استاندارد پرتوگامای Eu-152 انجام گرفت [۴ و ۵]. در اینجا متذکر می‌شویم که در بعضی از کشورها با این روش اثر آفت‌کش‌های گوناگون بر روی محصولات انباری مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۳].

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد شیمیایی

پیریمیپوس متیل نشاندار شده با کربن-۱۴، دارای آکتیویته ویژه ۱۶/۳ میلی کوری بر میلی مول (mCi/mmol) و پیریمیپوس متیل خالص از شرکت "Internationale isotope" آلمان خریداری شد. سایر مواد شیمیایی مصرفی عبارتند از: Wallac Optiphase "Hisafe" 3 Scintillation Cocktail (به عنوان مایع سوسوزن)، متانول و تویین ۸۰.

۲-۲- تیمار بذرها

برای شروع آزمایش مقدار ۵ کیلوگرم گندم نوع آذر که از پیش با هیچگونه آفت‌کشی آغشته نشده بود، تهیه و پاک شد و دانه‌های شکسته و سنگریزه‌های آن جداگشت. رطوبت نسبی بذرها با استفاده از رطوبت سنج به ۱۱٪ رسانده شد. آزمایش‌ها با یک تیمار و سه تکرار انجام گرفت. در هر آزمایش یک کیلوگرم گندم پاک شده توزین و بر روی یک سینی استیل مسطح گسترده و با محلول آفت‌کش تهیه شده به طور یکنواخت سم پاشی گردید. برای هر یک کیلوگرم گندم، مخلوطی از پیریمیپوس متیل نشاندار شده با ۶۷/۱۲ میکروکوری کربن ۱۴ و ۷/۶۲ میلی گرم پیریمیپوس متیل خالص در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حاوی ۲/۹۳٪ تویین ۸۰ افزاینده شد، بذر سم پاشی شده بخوبی به هم زده شد تا در حد امکان یکنواخت گردد و به مدت ۲۴ ساعت زیر هود قرار گرفت تا خشک شود؛ سپس درون ظروف شیشه‌ای دهان‌گشاد ریخته و در آنها محکم بسته شد و در گستره دمایی ۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد در هوای آزاد منطقه کرج نگهداری شد [۳].

۳-۲- نمونه برداری

نمونه برداری در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۸۰، ۲۷۰، ۳۱۵، ۳۵۰ و ۳۸۰ روز پس از افشاندن آفت‌کش انجام گرفت. در هر مرحله از نمونه برداری، ۵۰ گرم از گندم‌های افشانده شده از بالا، وسط و ته ظروف شیشه‌ای برداشته شد، تا با رعایت یکنواخت بودن نمونه‌ها، باقیمانده سطحی و باقیمانده نفوذ یافته قابل استخراج آفت‌کش اندازه‌گیری شود [۳].

۴-۲- تعیین باقیمانده سطحی

به منظور تعیین باقیمانده سطحی آفت‌کش، هر یک از نمونه‌های توزین شده سه بار، هر بار با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر، شسته شد. حجم آب‌های حاصل از شستشو که حاوی باقیمانده سطحی است به وسیله یک استوانه مدرج به دقت اندازه‌گیری شد. از این آب ۱ میلی‌لیتر برداشته و درون لوله‌های آزمایش کوچک (ویال‌های) حاوی مایع سوسوزن ریخته شد تا آکتیویته موجود در آن اندازه‌گیری شود. این عمل در سه تکرار انجام گرفت [۳].

۵-۲- تعیین باقیمانده قابل استخراج

بذرهای شسته شده به مدت ۲۳ ساعت زیر هود آزمایشگاهی خشک، سپس در هاون چینی به دقت نیم‌کوب شدند تا به صورت خرد شده درآیند. بذرهای خرد شده در

بالون‌های سوکسله ریخته شدند و ۱۲۰ میلی‌لیتر متانول به آنها افزوده گردید و به مدت ۲۲ ساعت در متانول داغ جوشانده شدند تا باقیمانده قابل استخراج در متانول حل گردد. پس از پایان عمل استخراج، محلول متانول حاوی سم باقیمانده در استوانه مدرج ریخته شد و حجم آن به دقت اندازه‌گیری گردید. ۱ میلی‌لیتر از این محلول در ویال‌های حاوی مایع سوسوزن ریخته شد و آکتیویته آن به وسیله آشکارساز LSC تعیین گردید. این عمل در سه تکرار انجام گرفت [۳].

به منظور تعیین درصد بازیافت پرمیفوس متیل از یک نمونه مجهول، با توجه به اینکه مقدار آکتیویته موجود در هر نمونه مورد آزمایش بر اساس آکتیویته اولیه اعمال شده قابل محاسبه است، مقدار آکتیویته موجود در هر بار نمونه برداری حساب شد و پس از تعیین آکتیویته نمونه مجهول، درصد بازیافت تعیین گردید. درصد بازیافت در نمونه‌های مختلف از حدود ۸۲ تا ۹۵ درصد بدست آمد (جدول ۱).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- باقیمانده سطحی

با توجه به نمونه برداری‌هایی که در بازه‌های زمانی برنامه صورت گرفت، مشخص شد که باگذشت زمان مقدار باقیمانده سطحی آفت‌کش از ۶۳٪ (در آغاز) به ۳۳٪ (پس از گذشت ۳۸۰ روز) رسیده است. بنابراین باگذشت زمان، مقدار باقیمانده سطحی آفت‌کش روند نزولی داشته است.

جدول نتایج حاصل از تجزیه تجلیل پرمیفوس متیل بر روی گندم انباری به وسیله LSC

باقیمانده کل		باقیمانده استخراج شده		باقیمانده سطحی		زمان نمونه برداری (روز)
درصد باقیمانده	ppm	درصد باقیمانده	ppm	درصد باقیمانده	ppm	
۹۵±۲	۸/۵±۰/۱	۳۲±۲	۲/۹±۰/۲	۶۳±۳	۵/۶±۰/۲	۰
۹۵±۴	۸/۵±۰/۴	۳۳±۳	۳/۰±۰/۳	۶۲±۱	۵/۵±۰/۱	۱۵
۸۶±۲	۷/۷±۰/۲	۳۶±۲	۳/۲±۰/۳	۵۰±۱	۴/۵±۰/۳	۳۰
۸۴±۲	۷/۴±۰/۲	۳۶±۲	۳/۲±۰/۲	۴۸±۲	۴/۲±۰/۲	۶۰
۸۶±۴	۷/۶±۰/۲	۴۰±۲	۳/۵±۰/۲	۴۶±۲	۴/۱±۰/۱	۹۰
۸۴±۳	۷/۴±۰/۲	۴۳±۳	۳/۸±۰/۱	۴۱±۱	۳/۶±۰/۳	۱۸۰
۸۶±۲	۷/۷±۰/۳	۴۷±۳	۴/۲±۰/۲	۳۹±۲	۳/۵±۰/۲	۲۷۰
۸۶±۳	۷/۶±۰/۳	۴۸±۱	۴/۲±۰/۱	۳۸±۲	۳/۴±۰/۲	۳۱۵
۹۷±۲	۸/۶±۰/۱	۵۳±۳	۴/۷±۰/۳	۴۴±۳	۳/۹±۰/۳	۳۵۰
۸۲±۴	۷/۲±۰/۴	۴۹±۲	۴/۳±۰/۲	۳۳±۳	۲/۹±۰/۲	۳۸۰



نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل‌ها نشانگر وجود حداکثر $8/6 \text{ mg/kg}$ و حداقل $7/2 \text{ mg/kg}$ پرمیفوس متیل در نمونه بود. بنابراین با توجه به پایداری این آفت‌کش در صورتی که با دز 10 ppm بکار رود، باقیمانده آن زیر حد مجاز خواهد بود و باقیمانده دزهای بیشتر از این مقدار ممکن است از حد مجاز فراتر رود. نتایج حاصل از این بررسی به شرح زیر خلاصه می‌شوند:

الف) مقدار باقیمانده سطحی آفت‌کش بکار رفته از $5/6 \text{ ppm}$ (در آغاز) به $2/9 \text{ ppm}$ (پس از گذشت ۳۸۰ روز) رسید و این نشان می‌دهد که طی ۲۴ ساعت اول پس از تیمار، بیشترین باقیمانده سم بر روی سطح بذر متمرکز بوده و با گذشت زمان از مقدار آن در سطح کاسته شده است.

ب) مقدار باقیمانده نفوذ یافته قابل استخراج از $2/9 \text{ ppm}$ (در آغاز) به $4/3 \text{ ppm}$ (پس از گذشت ۳۸۰ روز) رسیده است و بیانگر آن است که با گذشت زمان باقیمانده نفوذ یافته افزایش می‌یابد، یعنی سم از سطح بذر به درون آن کشیده می‌شود.

ج) این آزمایش با بکار بردن دز $8/9 \text{ ppm}$ آغاز شده است و نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل‌ها بیانگر وجود حداکثر $8/6 \text{ ppm}$ و حداقل $7/2 \text{ ppm}$ پرمیفوس متیل در نمونه بوده است. این نتایج نشان می‌دهد پرمیفوس متیل در غله انباری تا حد زیادی پایدار بوده و میزان کاهش آن با گذشت زمان اندک می‌باشد.

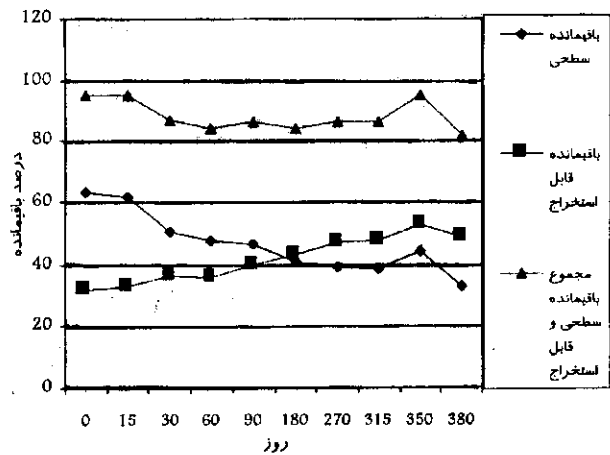
د) حداکثر مقدار قابل تحمل باقیمانده این آفت‌کش در دانه‌های غلات 10 ppm [۸] برآورد شده است بنابراین با توجه به پایداری نسبی این آفت‌کش، در صورتی که حداکثر با دز 10 ppm بکار رود مقدار باقیمانده آن زیر حد مجاز خواهد بود و بکارگیری دزهای بیشتر از این مقدار ممکن است باقیمانده‌ای بیشتر از حد مجاز داشته باشد.

پی‌نوشت‌ها:

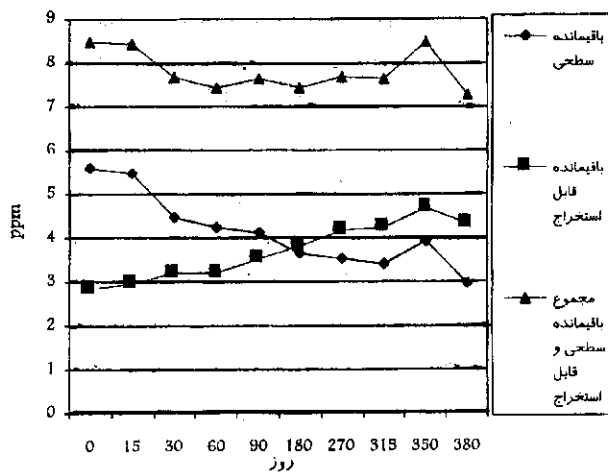
۱- کوناه شده: maximum residue limit

۲- کوناه شده: liquid scintillation counter

۳- quenching



نمودار ۱- متحنی تغییرات درصد باقیمانده پرمیفوس متیل در گندم انباری نسبت به زمان نگهداری



نمودار ۲- متحنی تغییرات باقیمانده پرمیفوس متیل در گندم انباری نسبت به زمان نگهداری بر حسب ppm

۲-۳ باقیمانده قابل استخراج

مشاهدات آماری نشان می‌دهد با گذشت زمان، مقدار باقیمانده قابل استخراج در نمونه‌ها سیر صعودی داشته است، به طوری که پس از گذشت ۳۸۰ روز از ۳۲٪ (در آغاز) به ۴۹٪ رسیده است و نشان می‌دهد که باقیمانده پرمیفوس متیل با گذشت زمان از سطح بذر به درون آن جذب شده و غلظت آن افزایش می‌یابد.

۳-۳ نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این آزمایش نشان می‌دهد پرمیفوس متیل در غله انباری تا حد زیادی پایدار بوده و میزان کاهش آن با گذشت زمان اندک است. مقدار قابل تحمل باقیمانده این آفت‌کش در دانه‌های غلات 10 mg/kg می‌باشد.

(MRL= 10 mg/kg) [۸]



References

۱. فهرست سموم مجاز کشور، انتشارات سازمان حفظ نباتات، (۱۳۷۸).
- ۲- غ. ثنایی، "سم شناسی صنعتی"، جلد ۲، (۱۳۶۵).
3. International Atomic Energy Agency, "Studies of the magnitude and nature of pesticide residues in stored products using radiotracer techniques," Vienna, (1990).
4. International Atomic Energy Agency, "Laboratory training manual on the use of nuclear techniques in pesticide research," No. 225, Vienna, (1983).
5. International Atomic Energy Agency, "Laboratory training manual on the use of nuclear and associated techniques in pesticide residues," No. 329, Vienna, (1991).
6. G.S. Gruzdyev, V.A. Zinchenko, V.A. Kalinin, R.I. Slotsov, "The chemical protection of plants," (1983).
7. Manual of pesticide residue analysis, I, (1997).
8. "Joint FAO/WHO food standards programme," CODEX ALIMENTARIOUS COMMISSION Vol. 2, Pesticide residues in food, (1993).