

تأثیر مراحل تولید رب گوجه فرنگی بر کاهش باقیمانده دیازینون

زهرا براتیان قرقی^{۱*}، علیرضا صادقی ماهونک^۲، محمد قربانی^۲، منصوره شایقی^۳

۱- کارشناس ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳- دانشیار گروه حشره شناسی پزشکی و مبارزه با ناقلین، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تهران

(تاریخ دریافت: ۹۰/۳/۳ تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۰/۸)

چکیده

آفت کش ها در میوه و سبزیجات تازه و نیز مواد غذایی و محصولات مختلف فرایند شده یافت می شوند. در این مقاله حضور باقیمانده دیازینون در گوجه فرنگی و تأثیر فرایندهای تولید رب گوجه فرنگی بر میزان این سم بررسی شده است. نمونه ها شامل نمونه های قبل از شستشو، بعد از شستشو، آب گوجه فرنگی، تفاله و رب بودند که توسط روش HPTLC جهت ردیابی میزان باقیمانده دیازینون تجزیه گردیدند. تحقیق حاضر در دو سطح زمانی ۱ دقیقه و ۱۰ دقیقه غوطه وری گوجه فرنگی ها در محلول سم به غلظت ۲ ppt انجام شد. نمونه ها در ۳ تکرار بررسی شدند و انحراف معیار برابر با ۲/۶۳ بود. در سطح ۱۰ دقیقه غوطه وری تأثیر تیمار خیساندن در محلول کلر نیز ارزیابی گردید. نتایج آزمایش ها، باقیمانده دیازینون بر روی گوجه فرنگی ها را در دو سطح زمانی ۱ دقیقه و ۱۰ دقیقه غوطه وری به ترتیب ۱۶/۵۶ و ۱۹/۸ میکروگرم بر گرم، نشان دادند. فرایندهای مختلف تولید رب نیز در این دو سطح زمانی به ترتیب چنین باقیمانده هایی را نشان دادند: شستشو ۱۳/۰۴ و ۱۶/۶ میکروگرم بر گرم، آب گوجه فرنگی ۱۲ و ۱۳/۶۸ میکروگرم بر گرم، تفاله گوجه فرنگی ۳۰/۵۲ و ۳۹/۹۶ میکروگرم بر گرم. در سطح زمانی ده دقیقه غوطه وری میزان باقیمانده دیازینون در نمونه رب گوجه فرنگی ۸/۸۴ میکروگرم بر گرم بود. تأثیر خیساندن در محلول کلر نیز میزان باقیمانده دیازینون را در این سطح زمانی ۲۴/۹۶ نشان داد.

کلید واژگان: گوجه فرنگی، دیازینون، باقیمانده، فرآیند

* مسئول مکاتبات: zbg_82@yahoo.com

۱- مقدمه

میوه ها و سبزی ها قسمت های تازه و خوراکی گیاهان هستند. آنها مواد غذایی مهم و با فواید بالایی می باشند. حاوی اجزاء غذایی با ارزشی هستند که به صورت شکر فی باعث افزایش سوخت و ساز و ترمیم بافت های صدمه دیده بدن می شوند ولی، پارامترهای مختلفی باعث کاهش راندمان تولید این محصولات می گردند. این پارامترها به طور اصلی آفات و بیماری های گیاهی می باشند که حاصلخیزی محصول را به شدت تحت تاثیر منفی خود قرار می دهند [۱]. این تاثیرات مضر بخصوص برای محصولاتی که با اهمیت تر هستند و مصرف بیشتری توسط انسانها دارند، مشکل سازترند. گوجه فرنگی با نام علمی *Lycopersicon esculentum*، میوه ای است که چه به صورت خام و چه به صورت فراوری شده در اشکال مختلف، مصرف بالایی دارد، در نتیجه معیوب شدن و از بین رفتن این محصول می تواند مشکلات زیادی را به بار آورد. از این رو، به دلیل مقابله با آفات مقادیر زیادی از آفت کش ها توسط کشاورزان مصرف می شود. بدین منظور از سم پاشی به صورت چندین مرحله در فصل رویش استفاده می گردد، متأسفانه برخی از کشاورزان به دلیل عدم آگاهی این مراحل را بیشتر تکرار می کنند. اگر سم پاشی خصوصاً در مرحله رنگ اندازی گوجه فرنگی و میوه رسیده آن انجام شود تجمع باقیمانده آفت کش در محصول محتمل تر است [۲، ۳، ۴].

دیازینون حشره کشی است که روی گوجه فرنگی ها به منظور کاهش آفات استفاده می شود [۵]. این حشره کش از گروه ارگانوفسفره ها است و سمیت آن به علت بازدارندگی آنزیم استیل کولین استراز موجود در سیستم عصبی موجود زنده می باشد [۶]. حداکثر میزان باقیمانده مجاز دیازینون روی میوه گوجه فرنگی، طبق آمار CODEX ۰/۵ میلی گرم بر کیلوگرم است [۷]. آلودگی سبزی ها و میوه ها به باقیمانده آفت کش ها توسط چندین محقق به اثبات رسیده است [۲، ۳، ۴]. از اینرو سیاستهایی باید در جهت تضمین سلامت مواد غذایی خصوصاً در کشورهای در حال توسعه که آلودگی منابع غذایی آنها به دلیل کاربرد بی رویه آفت کش ها زیاد است وضع گردند. فراوری مواد غذایی به

1. *Lycopersicon esculentum*

شکل خانگی یا صنعتی تقریباً یک وسیله خوب و مناسب برای مقابله با مواد غذایی ناسالم و آلوده به این مواد شیمیایی می باشد [۸]. هگازی و همکاران (۲۰۰۶)، اثر برخی فرایندها مانند شستشو و آنزیم بری در حذف باقیمانده های دیازینون روی میوه گوجه فرنگی را بررسی کردند. نتایج این تحقیق نشان دادند که باقیمانده اولیه دیازینون در میوه گوجه فرنگی بعد از یک ساعت از زمان سم پاشی با محلول ۱/۵ در هزار دیازینون، ۱/۴۹ پی پی ام بود. ولی هنگامی که گوجه فرنگی ها با آب شیر شسته شدند میزان کاهش این باقیمانده ها ۳۱/۵۴٪ و بعد از فرایند بلانچینگ میزان کاهش ۴۷/۶۵٪ بود [۹]. پوست گیری از محصولات خام بیشتر از ۵۰٪ باقیمانده آفت کش حاضر در محصول مورد نظر را حذف می کند. بنابراین، حذف پوست اغلب فرایند کاملی برای حذف باقیمانده ها است. این موضوع خصوصاً برای میوه هایی که به همراه پوست خورده نمی شوند مانند موز و مرکبات با اهمیت است [۱۰]. تاثیر آبیگری بر باقیمانده آفت کش ارگانوفسفره اسفات در گوجه فرنگی میزان بالاتری از سم را داخل عصاره نسبت به تقاله نشان داد [۱۱].

هدف این مقاله بررسی باقیمانده دیازینون در گوجه فرنگی و تاثیر فرایندهای تولید رب گوجه فرنگی بر روی بقایای آن می باشد.

۲- مواد و روش ها

آماده سازی نمونه ها

نمونه های گوجه فرنگی به وزن ۳۰ کیلوگرم از بازار خریداری شدند. گوجه فرنگی ها به صورت مجزا با آب شیر شسته و با دستمال خشک گردیدند. ابتدا گوجه فرنگی ها در محلول سم به غلظت ۲ ppt در هر دو سطح زمانی ۱ دقیقه و ۱۰ دقیقه غوطه ور شدند، عملیات آماده سازی نمونه ها یکسان و به صورت زیر بود، که در ادامه فقط به توضیح فرایند ۱۰ دقیقه غوطه وری اشاره می گردد. به منظور بررسی اثر فرایندهای مختلف تولید رب گوجه فرنگی بر روی باقیمانده دیازینون، گوجه فرنگی ها در محلول از پیش تهیه شده از سم دیازینون و آب به مدت ده دقیقه غوطه ور شدند. بعد از ده دقیقه غوطه وری، نمونه ها از محلول خارج و به مدت یک ساعت [۹، ۱۲، ۱۳] کنار گذاشته شدند تا نفوذ سم به داخل گوجه فرنگی ها امکان پذیر گردد. سپس

جلوگیری از بیرون ریختن مواد پودری پر شده داخل ستون) در انتهای ستونی شیشه ای قرار داده شد تا ارتفاع بخش پنبه به ۱ سانتی متر رسید و سپس ۵ گرم سولفات سدیم، ۵ گرم اکسید آلومینیوم، ۱۰ گرم کربن فعال، ۲ گرم فلورسیل، ۵ گرم سیلیکاژل و ۵ گرم سولفات سدیم و سپس مقداری پنبه داخل ستون پر شد. یک میلی لیتر عصاره تغلیظ شده داخل ستون مذکور که از قبل با استن مشروط شده بود، ریخته شد و ستون با ۱۰۰ میلی لیتر استن متناوباً شسته شد تا اطمینان حاصل شود که دیگر باقیمانده سمی در داخل ستون وجود ندارد. عصاره حاصله تا غلظت ۱ میلی لیتر جهت بررسی مقدار باقیمانده دیازینون غلیظ گردید. بعد از تغلیظ سازی عصاره با استفاده از دستگاه تبخیرکننده چرخان حجم نهایی نمونه (۱ میلی لیتر) جهت تجزیه با استفاده از روش $^1\text{HPTLC}$ آماده شد.

تعیین و اندازه گیری

روش جامعی که از سال ها قبل برای تشخیص بقایای آفت کش ها مورد استفاده قرار گرفته روش کروماتوگرافی لایه نازک است. این روش به علت سرعت و حساسیت قابل توجه به عنوان یک روش کیفی و کمی مورد توجه است و در مقایسه با سایر روش ها بسیار ساده و کم هزینه تر می باشد. اساس این روش بر پایه تفکیک اجزاء یک نمونه بر روی سطح یک لایه جاذب استوار است.

در این بررسی عملیات کروماتوگرافی به این ترتیب انجام شد که بر روی صفحه های آلومینیومی آماده آغشته به سیلیکاژل G، لکه-هایی از عصاره تهیه شده به همراه نمونه های استاندارد با فاصله ۲ سانتی متر توسط دستگاه لکه گذار خودکار (ساخت شرکت CAMAG سوئد) قرار داده شدند. پس از عمل لکه گذاری، صفحه ها در حلال بالارونده هگزان/ استن به نسبت ۸۰ به ۲۰ قرار گرفتند و بعد از صعود لکه ها تا ارتفاع ۱۰ سانتی متر، صفحه ها از حلال پیشرو خارج شدند و پس از خشک کردن صفحه، عمل آشکارسازی لکه ها در UVchamber (ساخت شرکت CAMAG سوئد) و در طول موج ۲۵۴ نانومتر و با اشعه ماوراءبنفش انجام شد [۱۵]، سپس صفحه ها داخل دستگاه

TLC اسکنر (ساخت شرکت CAMAG سوئد) جهت تعیین مقدار حشره کش روی لکه ها، گذاشته شدند. مقادیر حشره کش

تعدادی گوجه فرنگی جهت نمونه های قبل از شستشو جداسازی شدند و بقیه گوجه فرنگی ها داخل آب با حجمی برابر با حجم محلول سم به مدت ۱۰ دقیقه خیسانده گردیدند (برای شبیه سازی مراحل به مراحل موجود در صنعت) سپس از زیر دوش های آب مشابه با دوش های آب میز درجه بندی گوجه فرنگی ها، همانظوری که در صنعت انجام می شود، عبور داده شدند. بعد از این مرحله تعدادی گوجه فرنگی جهت نمونه های بعد از شستشو جدا گردیدند و بقیه گوجه فرنگی ها با صافی ها آبیگری شدند و از آب گوجه فرنگی و تفاله حاصله از آن نیز نمونه برداری شد و بقیه آب گوجه فرنگی به داخل تبخیرکننده آزمایشی تحت خلاء جهت رسیدن به بریکس ۲۸ رب گوجه فرنگی، انتقال داده شدند. مقداری از گوجه فرنگی های قبل از شستشو نیز در یک تیمار جداگانه داخل محلول کلر به غلظت ۲/۵ پی پی ام به مدت ۱۰ دقیقه خیسانده شدند و سپس به عنوان نمونه های خیسانده شده در محلول کلر نمونه برداری شدند.

استخراج

نمونه های گوجه فرنگی قبل از شستشو، بعد از شستشو و خیسانده شده در محلول کلر به صورت مجزا با مخلوط کن، کاملاً همگن و خرد شدند. نمونه های آب گوجه فرنگی و تفاله و رب گوجه فرنگی بدون نیاز به این عمل برای انجام مراحل بعدی به همراه دیگر نمونه ها مورد استفاده قرار گرفتند. ۵۰ گرم از نمونه ها برداشته شد و عمل استخراج با استفاده از ۲۰۰ میلی لیتر استن و ۵۰، ۱۰۰ و مقدار دوباره ۵۰ میلی لیتر دی کلرومتان بر اساس روش Ambrus [۱۴] انجام گردید. در ادامه ۳۰ گرم سولفات سدیم به منظور گرفتن رطوبت نمونه اضافه گشت و با استفاده از دستگاه تبخیرکننده چرخان تا حجم ۱ میلی لیتر تغلیظ شد.

خالص سازی:

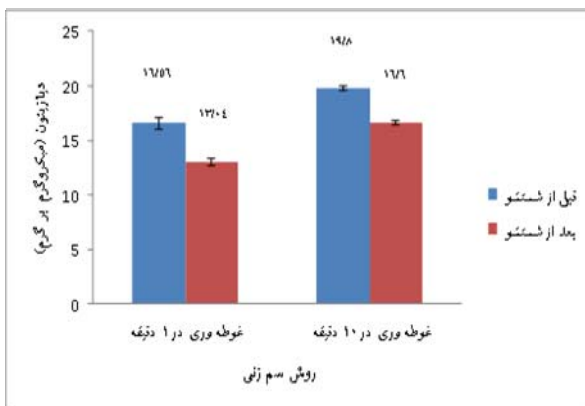
یک میلی لیتر عصاره تغلیظ شده از مرحله استخراج توسط ستونی (۳۰ سانتیمتر در ۲۲ میلی متر) از فلورسیل، سولفات سدیم، سیلیکاژل، اکسید آلومینیوم و زغال اکتیو مشابه روش SPE^۱ با استفاده از استن به عنوان فاز متحرک خالص سازی شد. برای ساختن چنین ستونی مقداری پنبه (جهت

1. Solid phase extraction
2. High performance thin layer chromatography
3. Recovery

۳- نتایج و بحث

مقایسه تاثیر فرایند شستشو بر تیمارهای سم

فرایندهای شستشو و آبیگری جزء فرایندهای اصلی در کاهش باقیمانده سموم در طی تولید رب گوجه فرنگی هستند. زیرا این مراحل سبب کاهش و حذف مقادیری از آفت کش قبل از ورود آب گوجه فرنگی به داخل فرایند تغلیظ و تولید رب می شوند. تیمار شستشو ۲۱/۲۵ و ۱۶/۱۶ درصد کاهش در میزان باقیمانده دیازینون را به ترتیب در تیمارهای زمانی غوطه‌وری در ۱ دقیقه و غوطه‌وری در ۱۰ دقیقه نشان داد. این بررسی نشان داد که شستشو به صورت غوطه‌وری گوجه فرنگی‌ها در حوضچه آب به مدت ۱۰ دقیقه و سپس عبور آنها از زیر دوش های آب، در مورد گوجه فرنگی های هر دو تیمار زمانی مورد مطالعه، تاثیر مفیدی بر کاهش باقیمانده دیازینون روی گوجه فرنگی‌ها داشت. محققان مختلفی اثبات کرده اند که تاثیر شستشو بر باقیمانده سم بسته به عواملی چون: محل وجود حشره کش روی گوجه فرنگی، مدت زمانی که از سم پاشی گوجه فرنگی گذشته است، میزان حلالیت سم در آب، دمای آب شستشو و نحوه فرایند شستشو می باشد [۲۰، ۱۹، ۱۸، ۱۷]. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است شستشو میزان باقیمانده دیازینون را به ترتیب از ۱۹/۸ به ۱۶/۶ میکروگرم بر گرم و از ۱۶/۵۶ به ۱۳/۰۴ میکروگرم بر گرم در دو تیمار ۱۰ دقیقه و ۱ دقیقه غوطه‌وری کاهش می دهد. درصد کاهش این اثر در دو تیمار ذکر شده به ترتیب، ۱۶/۱۶٪ و ۲۱/۲۵٪ می باشد.



شکل ۱ تاثیر شستشو بر مقدار باقیمانده دیازینون

مورد بررسی با استفاده از نرم افزار CATS4 تعیین گردید [۱۶]. کلیه مواد مصرفی مورد استفاده، مربوط به شرکت مرک آلمان بود.

آزمایش بازیافت سم جهت تشخیص صحت

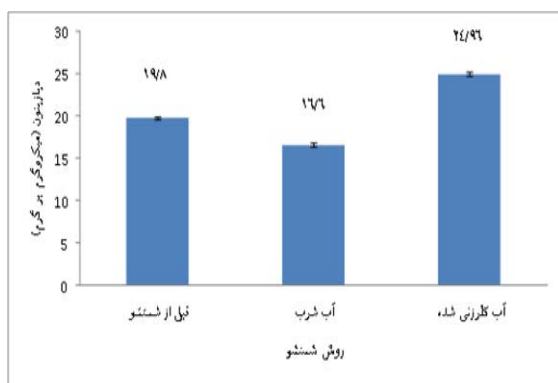
دستگاه

آزمون های بازیافت سم بر اساس افزودن مقادیر مشخصی از آفت کش ها به نمونه های میوه و سبزی و انجام مراحل استخراج، خالص سازی و تعیین مقدار توسط روش مورد استفاده، مانند دیگر نمونه ها انجام گرفت. آزمون بازیافت سم در ۳ تکرار به این صورت انجام شد که مقدار ۱ میکرولیتر از سم تجاری دیازینون ۶۰٪ به داخل ۵۰ گرم عصاره همگن و خوب مخلوط شده گوجه فرنگی ریخته شد. از آن جایی که چگالی دیازینون در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد، ۱/۱۱۷ گرم بر میلی لیتر می باشد و سم مصرفی در انجام آزمون بازیافت سم، از نوع تجاری با خلوص ۶۰٪ بود، مقدار ماده موثره دیازینون در ۱ میکرولیتر، ۶۷۰/۲ میکروگرم محاسبه شد. در زمان لکه گذاری، ظرف های خشک شده حاوی سم با ۱ میلی لیتر استن حل شدند. با توجه به این موضوع که ۱ میلی لیتر استن مبین سم موجود در ۵۰ گرم عصاره گوجه فرنگی تجزیه شده بود، در نتیجه باید میزان سم در ۱ میلی لیتر استن نیز ۶۷۰/۲ میکروگرم می بود. از آن جایی که مقدار ۱۰ میکرولیتر از ۱ میلی لیتر استن موجود در ویال جهت لکه گذاری برداشته شد، میزان سم باید ۶۷۰/۲ اندازه گیری می شد، اما نتایج میزان سم را ۵/۷۳ میکروگرم نشان دادند. با انجام محاسبات مشخص شد که درصد بازیافت سم دیازینون برای روش مورد استفاده در این تحقیق به میزان ۸۵٪ بود.

روش آماری

جهت بررسی اثر فرایند بر میزان بقایای سم در فراوری رب گوجه فرنگی آزمایش به صورت فاکتوریل و در قالب طرح کاملا تصادفی با سه تکرار اجرا شد. میانگین‌ها به روش دانکن و در سطح معنی‌داری ۰/۰۵ مقایسه شدند. نرم‌افزار مورد استفاده برای تجزیه واریانس و مقایسه میانگین‌ها MSTATC بود و جهت ترسیم نمودار از نرم‌افزار Microsoft excel استفاده گردید.

با توجه به این که فاصله لکه‌های دیازینون و دیازوکسون در سیستم حلال دوم تحقیق پتروسکا که قطبیت کمتری از سیستم حلال اول داشت، نزدیک‌تر به هم بود می‌توان چنین فرضیه‌ای را در نظر گرفت که با کاهش قطبیت سیستم حلال مصرفی اعداد R_f دیازینون و دیازوکسون به یکدیگر نزدیکتر می‌شوند و این احتمال امکان‌پذیر می‌شود که سیستم حلال هگزان:استن به قدری غیر قطبی بوده است که توانسته در روش HPTLC دو لکه مربوط به دیازینون و دیازوکسون را در یک R_f قرار دهد و دستگاه لکه-های موردنظر را به عنوان لکه‌های دیازینون در نظر گرفته و به این علت افزایش مقدار باقیمانده دیازینون در نمونه‌های خیسانده شده در کلر مشاهده شده باشد.



شکل ۲ تاثیر شستشو با آب شرب و آب کلرزی شده (۲/۵) میلی گرم بر لیتر) بر باقیمانده دیازینون در نمونه‌های گوجه فرنگی در روش ۱۰ دقیقه غوطه وری

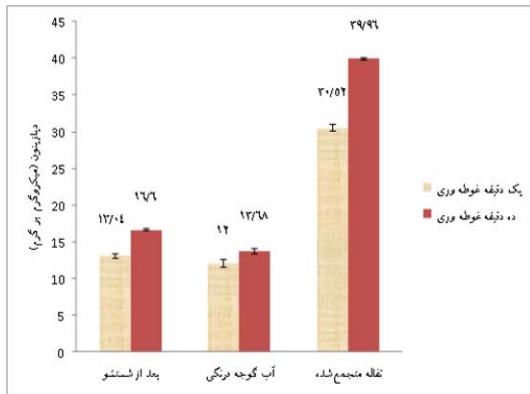
اثر صاف کردن آب گوجه فرنگی بر میزان بقایای دیازینون

فرایند صاف کردن برخلاف فرایند شستشو که سبب کاهش باقیمانده سم می‌شود، باعث توزیع سم به داخل آب گوجه فرنگی و تفاله به نسبت ۱۵/۶۶ به ۱ گردید. گوجه فرنگی دارای ۹۴٪ آب و ۶٪ مواد دیگر است در فرایند آبیگری پوست و بذر به عنوان تفاله در نظر گرفته می‌شوند [۲۳]. بر این اساس باید سم موجود در گوجه فرنگی به همین نسبت یعنی نسبت ۱ به ۱۵/۶۶ بین تفاله و آب گوجه فرنگی تقسیم شود. این بررسی نشان داد که این فرض کاملا با واقعیت مطابق بود. علت چنین توزیعی این طور بیان می‌گردد که در فرایند صاف کردن آب گوجه فرنگی و

تاثیر شستشو با آب شرب و خیساندن در آب کلردار بر بقایای دیازینون در گوجه فرنگی

تیمار شستشو با کلر فقط برای روش غوطه‌وری در ۱۰ دقیقه انجام گردید. نتایج آزمایش‌ها میزان باقیمانده دیازینون را برای نمونه‌های شسته شده با آب شرب ۱۶/۶ میکروگرم بر گرم نشان دادند و عدد گزارش شده برای نمونه‌های خیسانده شده در محلول کلر ۲۴/۹۶ میکروگرم بر گرم بود. شکل ۲ این تفاوت را نشان می‌دهد. باند $P=S$ در آفت‌کش‌های ارگانوفسفره می‌تواند به پیوند $P=O$ توسط کلر اکسید شود و محصولاتی با نام اکسون^۱ را تشکیل دهد. دیازوکسون به عنوان محصول تجزیه‌ای دیازینون است که توسط فرایند اکسیداسیون در معرض کلر آزاد تشکیل می‌شود. وانگ (۲۰۰۷)، وزن ملکولی دیازوکسون را ۲۸۸ و وزن مولکولی دیازینون را ۳۰۴ گزارش کرد [۲۱]. می‌توان علت افزایش میزان باقیمانده سم اندازه‌گیری شده توسط روش HPTLC را به تجزیه دیازینون به دیازوکسون در مجاورت آب کلرزی شده دانست. با این وصف مولکولهای دیازینون به مولکولهای دیازوکسون با وزن مولکولی کمتر و در نتیجه مقدار بیشتر تجزیه می‌شوند. از آنجایی که ترکیبات ارگانوفسفره از جمله دیازینون و دیازوکسون توسط روش HPTLC در طول موج ۲۵۴ نانومتر قابل اندازه‌گیری می‌باشند صحت این ادعا محرزتر می‌گردد، اما نکته‌ای که در این جا حائز اهمیت است وزن‌های مولکولی مختلف دیازینون و دیازوکسون است که می‌توانند در روش TLC دارای R_f های مختلف باشند. پتروسکا و همکاران (۱۹۸۵)، با استفاده از سیستم حلال پیشرو شماره ۱، کلروفرم:استن (۱:۸) میزان عدد R_f را برای دیازینون و دیازوکسون در روش HPTLC به ترتیب ۰/۸۸ و ۰/۳۸ تعیین کردند و با استفاده از سیستم حلال پیشرو شماره ۲، کلروفرم:بنزن:استن (۱:۲:۲) میزان عدد R_f را برای دیازینون و دیازوکسون ۰/۸۶ و ۰/۶۵ به دست آوردند [۲۲]. از آن جایی که حلال پیشرو مورد استفاده در این تحقیق هگزان:استن (۱:۴) بود و این که سیستم حلال مورد استفاده در این تحقیق قطبیت کمتری از هر دو سیستم‌های حلال مصرفی توسط پتروسکا را داشت و

1. oxon



شکل ۳ تاثیر صاف کردن بر باقیمانده دیازینون

اثر فراوری حرارتی بر بقایای سم دیازینون در رب گوجه فرنگی

در این تحقیق میزان باقیمانده دیازینون در نمونه‌های آب گوجه فرنگی در تیمار ۱۰ دقیقه غوطه‌وری ۱۳/۶۸ میکروگرم بر گرم و در رب گوجه فرنگی ۸/۸۴ میکروگرم بر گرم اندازه‌گیری شد. نمونه‌های رب گوجه فرنگی شامل نمونه‌های رب با بریکس ۲۸ و پاستوریزه شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه بودند. فرایند تغلیظ در بدنه‌های اواپراتور برای تولید رب از آب گوجه فرنگی از دو جنبه بر روی باقیمانده دیازینون تاثیرگذار بود:

- ۱- تاثیر حرارت روی باقیمانده دیازینون
 - ۲- تاثیر فرایند تغلیظ روی باقیمانده دیازینون [۲۳].
- نتایج تحقیقات مختلف انجام شده روی اثر تغلیظ بر باقیمانده آفت‌کش‌ها در محصولات متعدد نشان دادند که تغلیظ از لحاظ کاهش آب موجود در نمونه سبب افزایش غلظت سم در داخل آن می‌شود. باقیمانده پنکونازول^۳ در رب گوجه فرنگی به دلیل تغلیظ شدن، سطوح بالاتری را نسبت به میزان باقیمانده آفت‌کش مذکور در عصاره گوجه فرنگی نشان داد [۲۷]. هولاند و همکاران (۱۹۹۴)، کاهش رطوبت در طی تغلیظ رب گوجه فرنگی را دلیل عمده بر افزایش میزان باقیمانده‌ها در رب در مورد برخی آفت‌کش‌ها گزارش کردند [۲۴]. از طرفی پژوهشگران دیگر اثر حرارت را بر باقیمانده آفت‌کش‌های متعدد بررسی کردند و به نتیجه اثر کاهشی این فرایند بر روی باقیمانده سموم رسیدند.

تفاله آن تحت فشار در مجاورت هم قرار می‌گیرند و در نتیجه سم در مدت زمانی که این فرایند به طول می‌انجامد فرصت مهاجرت به داخل آب گوجه فرنگی را از پوست آن دارد. ولی اگر قبل از آبیگری عملیات پوست‌گیری انجام می‌شد دیگر چنین نتایجی به دست نمی‌آمد. میزان باقیمانده در نمونه‌های تفاله بیشتر از آب گوجه فرنگی بود ولی باید در نظر داشت که نمونه‌های تفاله به صورت تغلیظ شده می‌باشند یعنی از تعداد بیشتری گوجه فرنگی برای رسیدن به وزن یکسان با وزن نمونه آب گوجه فرنگی به دست آمده‌اند. شکل ۳ تاثیر صاف کردن بر باقیمانده دیازینون در نمونه‌های گوجه فرنگی دو روش سم‌زنی ۱ و ۱۰ دقیقه غوطه‌وری را نشان می‌دهد. سطوح باقیمانده آفت‌کش‌ها در عصاره گوجه فرنگی بسته به خواص توزیعی آفت‌کش بین پوست میوه و عصاره آن می‌باشد. آفت‌کش‌هایی که خاصیت لیپوفیلی متوسط تا بالا دارند به مقدار کمی به داخل عصاره انتقال می‌یابند [۲۴]. براساس تحقیقات یوسال پالا و بیللسلی (۲۰۰۶)، میزان باقیمانده دو آفت‌کش دلتامترین^۱ و اندوسولفان^۲ بیشتر در تفاله گوجه فرنگی جمع می‌شود [۲۵]. بورجات و همکاران (۱۹۹۸)، توزیع ۹ آفت‌کش را بین عصاره و پالپ هویج و گوجه فرنگی در طی فرایندهای خانگی بررسی کردند. پالپ گوجه فرنگی و هویج دارای درصدهای بالاتری از باقیمانده همه آفت‌کش‌های مورد مطالعه به غیر از مانکوزب در گوجه فرنگی بودند. ارتباط معنی‌داری بین توزیع آفت‌کش در پالپ یا عصاره محصول و حلالیت آفت‌کش در آب دیده شد. آفت‌کش‌هایی که حلالیت بیشتری در آب داشتند مقدار بیشتری از آن‌ها در داخل عصاره اندازه‌گیری شدند. اما استثنائاتی مانند دیازینون و پاراتیون وجود داشت که حلالیت زیادی در آب نداشتند ولی مقادیر بالایی در عصاره نمونه را نشان دادند [۲۶]. این موضوع با نتایج به دست آمده در این پژوهش همخوانی داشت.

1. Deltamethrin
2. Endosulfan

1. Penconazole

۳- نتیجه گیری

فرایندهای مورد بحث در این مطالعه هرچند که اثر کاهشی روی باقیمانده دیازینون داشتند ولی فرایندهای کاملی برای حذف ۱۰۰٪ حشره کش مذکور نبودند. در نتیجه باید به کشاورزان و مزرعه داران اطلاعات و هشدارهای لازم در جهت مصرف بی رویه سموم کشاورزی بر روی محصولات غذایی داده شود.

۴- تشکر و قدردانی

بدینوسیله از شرکت کشت و صنعت زشک خراسان در همکاری با اجرای این طرح سپاسگزاری می شود.

۵- منابع

- [1] Kumari, B. 2008. Effects of Household Processing on Reduction of Pesticide Residues in Vegetables. *ARNP Journal of Agricultural and Biological Science*. 3(4): 46-51.
- [2] Kumari, B., Madan V.K., Kumar R. and Kathpal T.S. 2002. Monitoring of seasonal vegetables for pesticide residues. *Environmental Monitoring and Assessment*. 74: 263-270.
- [3] Kumari, B., Kumar R., Madan V.K., Singh Rajvir, Singh Jagdeep, Kathpal T.S. 2003. Magnitude of pesticidal contamination in winter vegetables from Hisar, Haryana. *Environmental Monitoring and Assessment*. 87: 311-318.
- [4] Madan V.K., Kumari B., Singh R.V., Kumar R., Kathpal T.S. 1996. Monitoring of pesticide from farmgate samples of vegetables in Haryana. *Pesticide Research Journal*. 8(1): 56-60.
- [5] Prieto A, Molero D, González G, Buscema I, Ettiene G, Medina D, 2002. Persistence of methamidophos, diazinon, and malathion in tomatoes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 69(4): 479-85.
- [6] Archana A. Sharbidre, Vimal Metkari and Priyanka Patode. 2011. Effect of Diazinon on Acetylcholinesterase Activity and Lipid Peroxidation of *Poecilia reticulata*. *Research Journal of Environmental Toxicology*. 5: 152-161.

هولاند و همکاران (۱۹۹۴)، گزارش کردند که کاهش کاربایل طی فرایند جوشاندن گوجه فرنگی‌ها به مدت ۳۰ دقیقه سبب کاهش ۶۹٪ باقیمانده شد [۲۴]. آنگ و همکاران (۱۹۹۶)، تنها ۱۳ تا ۱۴٪ باقیمانده پاراتیون در گوجه فرنگی‌ها را در عصاره یا کچاپ کنسروی آنها اندازه‌گیری کردند [۲۸]. فارو و همکاران (۱۹۶۹)، هیچ باقیمانده مالاتیون در رب گوجه فرنگی را گزارش ندادند و این مسئله را ناشی از انهدام حرارتی این سم در فرایند تولید رب گوجه فرنگی دانستند [۲۹]. ابو عرب (۱۹۹۹)، استفان و همکاران (۲۰۰۵) و بالینوا و همکاران (۲۰۰۶)، چنین گزارش کردند که فرایندهایی که در طی پختن رخ می‌دهند شامل تبخیر باقیمانده، آبکافت و تجزیه حرارتی سم می‌باشند [۳۲، ۳۱، ۳۰]. راماندان (۱۹۹۰)، چنین گزارش کرد که در طی حرارت دادن جهت تغلیظ عصاره گوجه فرنگی به رب و نیز حرارت نهایی رب گوجه فرنگی جهت انجام عمل پاستوریزاسیون (۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه) میزان باقیمانده آفت‌کش‌ها کاهش می‌یابد [۳۳]. در این کار پژوهشی هر دو این فرایندها (اثر تغلیظ و اثر حرارت) باهم بر روی باقیمانده دیازینون تاثیرگذار بودند. بریکس اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های آب گوجه فرنگی به صورت میانگین ۵ درجه بریکس و برای نمونه‌های رب گوجه فرنگی ۲۸ درجه اندازه‌گیری شد. مقدار سم دیازینون در نمونه آب گوجه فرنگی ۱۳/۶۸ و در رب حاصله ۸/۸۴ میکروگرم بر گرم دیازینون ارزیابی گردید. با توجه به بریکس‌های نمونه‌های آب گوجه فرنگی و رب نهایی و با احتساب مقدار ۱۳/۶۸ میکروگرم بر گرم دیازینون در نمونه آب گوجه فرنگی، باید میزان باقیمانده دیازینون در رب نهایی ۷۶/۶۰۸ میکروگرم بر گرم بود در صورتی که میزان اندازه‌گیری شده باقیمانده سم در نمونه‌های رب ۸/۸۴ میکروگرم بر گرم گزارش شد.

این نتیجه نشان می‌دهد که تنها فرایند تغلیظ بر کاهش میزان باقیمانده اثرگذار نبوده و حرارت نیز تاثیر بسزایی بر باقیمانده سم موجود در نمونه‌ها داشت زیرا در صورت نفی اثر انهدامی حرارت بر میزان باقیمانده باید عدد اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های رب ۷۶/۶۰۸ میکروگرم بر گرم گزارش می‌شد. نتیجه این که تاثیر حرارت، بسیار بیشتر از تاثیر فرایند تغلیظ در طی تولید رب گوجه فرنگی از آب گوجه فرنگی می‌باشد.

- and Indian Colza. *Indian Journal of Agricultural Science*. 56: 661.
- [18] Geisman J.R. 1975. Reduction of pesticide residues in food crops by processing. *Residue Rev.* 54: 43-54.
- [19] Gunther F.A., Carmen G.E., Blinn R.D. and Barkley J.H. 1963. Persistence of residues of guthion on and in mature lemons and oranges in laboratory processed citrus "Pulp" *Cattle Feed*. 11: 424-427.
- [20] Sarode, S.V. and Lal, R. 1982. Dissipation of fenitrothion residues on cauliflower. *Indian Journal of Agricultural Science*. 56: 173-176.
- [21] Wang, Tongwen. 2007. Hyphenated HPLC-MS technique for analysis of compositional monosaccharides of transgenic corn glycoprotein and characterization of degradation products of diazinon, fonofos and aldicarb in various oxidation systems. Doctor of Philosophy. University of Missouri-Polla.
- [22] Petruska, J.A., Mullins, D.E. Young, R.W. and Collins, E.R. 1985. Transformation of radiolabeled diazinon and chlordane in a benchtop model compost system. *Nuclear and Chemical Waste Management*. 5: 177-182.
- [23] Mazaheri, T., Mortazavi, S. A., Zia, H. R., and A. Ghandi. 2007. Qualitative characteristics of tomato processing - Volume II. Tehran: Marzdanesh.
- [24] Holland, P.T., Hamilton, D., Ohlin, B., and Skidmore, M.W. 1994. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products, *Pure Appl. Chem*. 66: 335-356.
- [25] Uysal-Pala, C., and Bilisli, A. 2006. Fate of endosulfan and deltamethrin residues during tomato paste production. *Journal of central European agriculture*. 7(2): 343-348.
- [26] Burchat, C.S. Ripley, B.D. Leishman, P.D. Ritcey, G.M. Kakuda, Y. and Stephenson, G.R. 1998. The distribution of nine pesticides between the juice and pulp of carrots and tomatoes after home processing, *Food Additives and Contaminants*. 15(1): 61-71.
- [27] Romeh, A.A., Mekky, T.M., Ramadan, R.A., and Hendawi, M.Y. 2009. Dissipation of Profenofos, Imidacloprid and Penconazole in Tomato Fruits and Products. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 83: 812-817.
- [28] Ong, K.C., Cash, J.N., Zabik, M.J., Siddiq, M., and Jones, A.L. 1996. Chlorine and ozone [7]<http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/pesticides/details.html?id=22> Taken on 20 August 2012
- [8] Kaushik, G., Satya, S., and Naik, S.N. 2009. Food processing a tool to pesticide residue dissipation—A review. *Food Research International*. 42: 26-40.
- [9] Hegazy, M.E.A., Afify, A.M.R., Hamama, A.A., and EL-Refahey, T.F.A. 2006. Persistence and behavior of certain insecticide residues on tomato fruits in relation to processing and biochemical constituents of fruits. *Egyptian Journal of Agricultural Research*. 84: 853-866.
- [10] Heiss, R. 1990. *Lebensmitteltechnologie-Biotechnologische chemische mechanische und thermische Verfahren der Lebensmittelverarbeitung* Springer-Verlag, Berlin. p: 187-188.
- [11] FAO. 1996. Pesticide Residues in Food—1996 Evaluations Part I, Residues, FAO Plant Production and Protection Paper 142, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- [12] Ahmed-MT; Loutfy-N; Razik-MA; Hegazy-ME; El-Hadidy-F. 2000. Residues of chlorpyrifos methyl and malathion on broad beans. *Archiv-fur-Lebensmittelhygiene*. 51:3, 65-67.
- [13] El-Baki-MAA; Hegazy-MEA; Shady-MFA. 2000. Pirimiphos-methyl insecticide residues on and in some vegetable crops. *Egyptian-Journal-of-Agricultural-Research*. 78:(3) 1049-1062.
- [14] Ambrus A, Lantus V, VisiE. 1980. General method for determination of pesticides residue in samples of plant origin, soil and water. I. *Assoc Anal Chem*. 64: 749-68.
- [15] Shayeghi, M., Motesadi, Z., S., Ladoni, H., and S. Shayeghi. 2000. Assessing Lindane Residue in Rice Fields Surface Layers: Using TLC Method. *The Journal of Qazvin University of Medical Sciences* 4:29-35.
- [16] Shayeghi, M., Darabi, H. Abtahi, H., M., Sadeghi, M. Pakbaz, F. and Golestane, S. R. 2007. Assessment of Persistence and Residue of Diazinon and Malathion in Three Rivers (Mond, Shahpour and Dalaky) of Bushehr Province 2004-2005. *Iranian South Medical Journal* 10:54-60.
- [17] Dikshit A.K., Handa S.K. and Verma S. 1986. Residues of methamidophos and effect of washing and cooking in cauliflower, cabbage

- food. Food Additives and Contaminants. 23(9): 895-901.
- [32] Stepan, R., Ticha, J., Hajslova, J., Kovalczuk, T., and Kocourek, V. 2005. Baby food production chain: pesticide residues in fresh apples and products. Food Additives and Contaminants. 22(12): 1231-1242.
- [33] Ramadan, R.A. 1990. Residues of profenofos and pirimiphos methyl in tomato and okra fruits as influenced by certain technological processes. 4th Natural control of pests and diseases in vegetables and fruits in Egypt.
- washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce. Food Chemistry. 55: 153-160.
- [29] Farrow R.P., Elkins E.R., Rose W.W., Lamb F.C., Rall J.W. and Mercher W.A. 1969. Canning operations that reduce insecticide level in prepared foods and in solid food wastes. Residue Rev. 29: 73.
- [30] Abou-Arab, A.A.K. 1999. Behavior of pesticides in tomatoes during commercial and home preparation. Food Chemistry. 4: 509-514.
- [31] Balinova, A.M., Mladenova, R.I., and Shtereva, D.D. 2006. Effects of processing on pesticide residues in peaches intended for baby

Effect of tomato paste production stages on decreasing diazinon residue

Baratian Ghorghi, Z. ^{1*}, Sadeghi Mahoonak, A. R. ², Ghorbani, M. ², shaeghi, M. ³

1. MSc, food science and technology department, Agricultural Sciences & Natural Resources University of Gorgan,
2. Assistant professor, Food science and Technology department, Faculty of agriculture, Agricultural Sciences & Natural Resources University of Gorgan,
3. Assistant professor, Food science and Technology department, Faculty of agriculture, Agricultural Sciences & Natural Resources University of Gorgan
3. Associate professor, Department of Medical Entomology and Vector Control, School of Public Health & Institute of Public Health Research, Tehran University of Medical Sciences

(Received: 90/3/3 Accepted: 90/10/8)

Pesticides are found in fresh fruits, vegetables and different processed products as well. In this research, diazinon residue in tomato and also effect of different processes in tomato paste production on residue amount was studied. Applying HPTLC method, measurement of the pesticide residues was carried out on arrival, before washing, after washing and rinsing, in the juice, after concentration, and in the tomato pomace. In this study two different kinds of spiking on the tomato fruit was used: Immerging of tomatoes into 2 ppt solution of diazinon and water for one and ten minutes. Samples were analyzed in triplicate and the standard deviation was 2.63. Effect of chlorination on reducing the pesticide residues level was also measured after ten minutes dipping. Experimental results revealed that diazinon residues in tomatoes after one and ten minutes dipping were 16.56 and 19.8 $\mu\text{g/g}$, respectively. Effect of different processes during tomato paste production on residue amount after one and ten minutes dipping were as follow: after washing was 13.04, 16.6 $\mu\text{g/g}$, in the juice and in the tomato pomace samples was 12, 13.68 $\mu\text{g/g}$ and 30.52, 39.96 $\mu\text{g/g}$. tomato paste sample was 8.84 $\mu\text{g/g}$ for ten minutes dipping. Effect of chlorination on reducing the pesticide residues level of measured 24.96 $\mu\text{g/g}$, for ten minutes dipping.

Keywords: Tomato, Diazinon, Residue, Process

* Corresponding Author E_mail Address: zbg_82@yahoo.com