

مقاله پژوهشی

تعیین هم‌زمان مقدار کلرپایریدینول و مهم‌ترین ناخالصی‌های آن، سولفوتپ و ۳ و ۵ و ۶-تری کلروپیریدینول

در تکنیکال شرکت‌های مختلف به‌روش کروماتوگرافی مایع

وحیده مهدوی[✉]، احمد حیدری

به‌ترتیب استادیار و دانشیار بخش تحقیقات آفت‌کش‌ها، مؤسسه تحقیقات گیاه‌پزشکی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران
(تاریخ دریافت: آبان ۱۳۹۹؛ تاریخ پذیرش: فروردین ۱۴۰۰)

چکیده

سمیت ناخالصی‌های یک آفت‌کش حتی در غلظت‌های بسیار اندک، در برخی موارد ممکن است معادل ماده مؤثره آفت‌کش یا بیشتر از آن باشد. این سمیت می‌تواند برای مصرف‌کننده محصولات کشاورزی و همچنین محیط زیست خطرناک باشد. بنابراین کنترل این ناخالصی‌ها در تکنیکال آفت‌کش‌ها بسیار مهم است. بر این اساس در این تحقیق درصد خلوص تکنیکال کلرپایریدینول و همچنین میزان دو ناخالصی مهم آن شامل سولفوتپ و ۳ و ۵ و ۶-تری کلروپیریدینول یا TCP بررسی شد. بدین منظور از تکنیکال کلرپایریدینول متعلق به ۳۱ شرکت فرمولاتور به‌صورت تصادفی نمونه برداری و آنالیز شد. برای آنالیز از دستگاه LC-MS/MS مجهز به آنالایزر چهار قطبی سه گانه استفاده شد. نتایج نشان داد، ۶/۴ درصد از نمونه‌های تکنیکال حاوی ماده مؤثره کمتر از مقدار حد مجاز بودند. در ۹/۷ درصد از نمونه‌ها مقدار سولفوتپ بیشتر از مقدار مجاز توصیه شده FAO بود و در بیش از ۳۲/۲ درصد از نمونه‌ها مقدار TCP بیشتر از حد مجاز بود. نتایج این تحقیق نشان داد تأمین تکنیکال آفتکش‌ها از منابع معتبر و بررسی میزان ناخالصی‌ها آن‌ها یک ضرورت اجتناب‌ناپذیر بوده و باید در مراحل کنترل کیفی آنها مورد توجه جدی قرار گیرد.
واژه‌های کلیدی: ۳ و ۵ و ۶-تری کلروپیریدینول (TCP)، سولفوتپ، طیف سنج جرمی، کلرپایریدینول

Simultaneous determination of chlorpyrifos and its major impurities sulfotep and 3,5,6-trichloropyridinol in the technicals of different companies by liquid chromatograph

V. MAHDAVI[✉], A. HEIDARI

Assistant Professors and Associate Professor at Pesticide Research Department, Iranian Research Institute of Plant Protection, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran

Abstract

Impurities of a pesticide, even in very small concentrations, is toxic and in some cases may be equivalent or greater than the active ingredient of the pesticide. This toxicity can be dangerous for the consumer of agricultural products as well as the environment. So, in this study, the purity percentage of chlorpyrifos as well as the amount of its two important impurities sulfotep and 3, 5, 6-trichloropyridinol (TCP) were evaluated in their technicals. The technical samples of 31 formulation companies in Iran were randomly sampled and analyzed by LC-MS/MS instrument equipped with a triple quadrupole analyzer. The results showed that 6.4% of the technical samples contained the active ingredient less than the standard limit. In 9.7% of the samples the amount of sulfotep was higher than the value recommended by FAO. The amount of TCP was higher than the standard level in 32.2% of the samples. The results of this study showed that reliable sources of the pesticide technical supplies and the evaluation of their impurities are inevitable necessities and should be given serious attention in their quality control stages.

Keywords: 3,5,6-trichloropyridinol (TCP), chlorpyrifos, mass spectrometry, sulfotep

مقدمه

انسان از طریق تماس مستقیم، حضور در مناطق سمپاشی شده، بقایای موجود در محیط زیست و مصرف مواد غذایی آلوده، در معرض آفت‌کش‌ها و ناخالصی‌های آنها قرار می‌گیرد. بر اساس پایگاه اطلاعاتی اتحادیه اروپا در سال ۲۰۱۵ بیش از ۱۳۰۰ ماده مؤثره، شناخته شده است که حدود ۵۰۰ نوع از آنها توسط این اتحادیه تأیید شده‌اند (Płonka *et al.*, 2016). اسناد منتشر شده از EPA تجارت بسیار گسترده و پر درآمد سموم را نشان می‌دهد. یکی از این آفت‌کش‌های پرمصرف، کلرپایریفوس است. کلرپایریفوس حشره‌کش و کنه‌کش فسفره تماسی، گوارشی و تنفسی است که جهت کنترل آفات به‌صورت گسترده در خاک و روی گیاهان در بیش از ۱۰۰ محصول متفاوت، تحت نام‌ها و فرمولاسیون‌های مختلف کاربرد دارد. کیفیت تکنیکال‌های مختلف کلرپایریفوس با وجود داشتن ماده مؤثره یکسان، به‌دلیل تولید در شرایط متفاوت و کیفیت مواد اولیه، ممکن است تفاوت قابل توجهی داشته باشند. از آنجا که تفاوت در میزان ناخالصی‌های موجود در تکنیکال‌ها می‌تواند منجر به تغییر در ویژگی‌های فیزیوشیمیایی شده و پایداری ماده مؤثره کلرپایریفوس را تحت تأثیر قرار دهد، بررسی میزان این ناخالصی‌ها دارای اهمیت است (NRA of chlorpyrifos, 2000).

طبق تعریف FAO، ناخالصی‌ها موادی هستند که در مقایسه با ماده مؤثره آفت‌کش می‌توانند منجر به تشدید اثرات سمی آفت‌کش، گیاه‌سوزی و تأثیر بر خواص فیزیوشیمیایی فرمولاسیون‌ها شوند. ناخالصی‌ها همچنین منجر به حضور بقایای نامطلوب در غذا یا آسیب‌های زیست محیطی مختلف می‌شوند. برای برخی از این ناخالصی‌ها حداکثر غلظت مجاز تعریف شده است. سموم تکنیکال می‌بایست درجه خلوص بالایی داشته باشند در حالی که دارای مخلوط پیچیده‌ای از ترکیبات شیمیایی هستند که تحت فرایندهای مختلفی نظیر واکنش‌های جانبی و ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه

تولید شده‌اند. ناخالصی‌ها ممکن است در میزان سمیت ماده مؤثره نیز تأثیرگذار بوده یا حتی خواص فیزیکی فرآورده را هم تحت تأثیر قرار دهند (Besinger-riedel *et al.*, 2014). از آنجا که ترکیبات موجود در محصولات تکنیکال می‌توانند نشان‌دهنده فرایند تولید باشد این اطلاعات به‌صورت محرمانه در روابط تجاری مطرح می‌باشد و معمولاً فقط برای مقامات دولتی مرتبط با ثبت و کمیته‌های مشورتی بین‌المللی قابل دسترس است. اما به‌رحال اطلاع از ماهیت و تأثیر مواد همراه سموم و ناخالصی‌ها در ارزیابی‌های ایمنی آفتکش‌ها امری ضروری است. منشأ ناخالصی‌های موجود در سموم تکنیکال می‌تواند در مواد اولیه باشد یا طی فرایند سنتز، انبارداری یا حمل و نقل ایجاد شده باشد.

تشخیص و اندازه‌گیری ناخالصی‌های ناشناخته یک آفت‌کش در سطح g/kg به‌علت ماهیت پیچیده مواد تکنیکال، دشوار می‌باشد. بهترین روش این است که بر مبنای روش‌های سنتز، واکنش‌های اصلی و فرعی که ممکن است طی سنتز ایجاد و به‌تبع آن تولید ترکیبات جانبی نماید را بررسی نموده و سپس به‌صورت هدفمند (Targeted) ترکیبات موردنظر را دنبال کرد. تعیین ناخالصی‌ها با مقدار ناچیز و کمتر از ۰/۱ درصد بسیار دشوار است و نیاز به تلفیق چند روش شناسایی از قبیل GC-MS/MS (Su-Yan *et al.*, 2005)، LC/MS/MS (Yang *et al.*, NMR و (Winter *et al.*, 1991) GC/FTIR (2015) با قدرت تفکیک بالا (High resolution) دارد (Marlena *et al.*, 2016).

سمیت ناخالصی‌های یک آفت‌کش حتی در غلظت‌های بسیار اندک، در برخی موارد ممکن است معادل ماده مؤثره آفت‌کش یا بیشتر از آن باشد (Ambrus *et al.*, 2003).

سولفوتپ به‌عنوان یک حشره‌کش غیر سیستمیک استفاده می‌شد اما طبق مقررات (EC) شماره ۲۰۰۹/۱۱۰۷ دیگر برای استفاده در کشورهای عضو اتحادیه اروپا مورد تأیید نیست (EU, 2009). در حال حاضر، سولفوتپ

فرایند کنترل کیفی آفت‌کش‌ها در کشور توجه چندانی به بررسی ناخالصی‌های احتمالی در تکنیکال‌ها نمی‌شود. بر این اساس و با توجه به اهمیت و ضرورت تعیین این ناخالصی‌ها در این مطالعه سعی شد درصد خلوص تکنیکال کلرپایرِفوس و دو ناخالصی مهم آن بررسی شود.

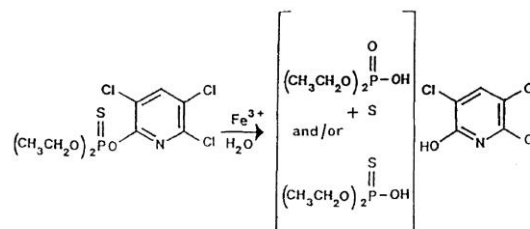
مواد و روش‌ها

برای انجام این تحقیق نمونه‌های مختلف تکنیکال کلرپایرِفوس از شرکت‌های فرمولاتور داخلی (بر اساس منبع تأمین تکنیکال) جمع‌آوری شد. بدین منظور به‌طور مستقیم از تکنیکال‌های کلرپایرِفوس خریداری شده توسط شرکت‌های فرمولاتور کشور به‌صورت تصادفی نمونه‌برداری انجام شد و در بطری‌های شیشه‌ای تیره رنگ به حجم ۲۵۰ ml با ذکر نام شرکت تولیدکننده (اصلی) تکنیکال و فرمولاتور و همچنین تاریخ تولید، به آزمایشگاه منتقل شد.

استانداردهای کلرپایرِفوس، سولفوتپ و TCP از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شد. محلول‌های استاندارد اولیه با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، در استونیتریل خالص تهیه شد. حلال استونیتریل به‌عنوان یکی از فازهای متحرک HPLC، مورد نیاز برای آنالیز دستگاهی با درجه LC-MS و آب خالص مورد نیاز با استفاده از دستگاه آب خالص‌ساز با هدایت کمتر از پنج صدم $\mu\text{s/cm}$ به‌صورت تازه و روزانه تهیه شد.

برای آنالیز از دستگاه LC-MS/MS از کمپانی Agilent مدل ۶۴۱۰ مجهز به آنالیزر Triple quadrupole استفاده شد. جداسازی در LC مدل ۱۲۰۰ شرکت Agilent انجام شد. از ستون SB-C₁₈, Zorbax Eclipse با مشخصات (۵۰/۰ mm) $\times 3/0$ و $1/8 \mu\text{m}$ که در محفظه مجهز به ترموستات، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس ثابت تنظیم شده بود، استفاده شد. برای جداسازی از فازهای متحرک استونیتریل و آب حاوی ۰/۱ درصد فرمیک اسید استفاده شد که شرایط شویش طبق (جدول ۱) انجام گرفت.

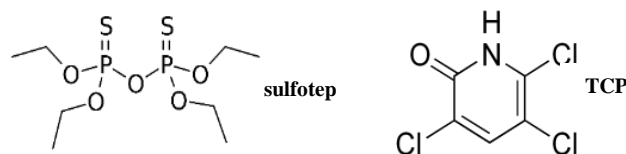
به‌عنوان مهمترین ناخالصی مربوط به کلرپایرِفوس در نظر گرفته می‌شود. طی فرایند تولید، نگهداری، جابجایی و سایر شرایط محیطی، ناخالصی‌هایی در کلرپایرِفوس حاصل می‌شود، مسیر پیشنهادی تخریب کلرپایرِفوس در شکل (۱) آمده است (Sultatos *et al.*, 1983).



شکل ۱- واکنش تخریب کلرپایرِفوس طی فرایند فرمولاسیون.

Fig. 1- The reaction of chlorpyrifos degradation during the formulation process.

بر این اساس مهمترین ناخالصی‌های این ترکیب در شکل (۲) نشان داده شده است:



شکل ۲- محصولات حاصل از تخریب کلرپایرِفوس طی فرایند تولید.

Fig. 2- Products resulting from the degradation of chlorpyrifos during the production process.

گرچه سولفوتپ LD50 کمتری نسبت به کلرپایرِفوس دارد اما TCP با LD50 برابر با ۳۱۲۹bw سمیت کمتری نسبت به ماده اصلی دارد (EFSA, 2019). حشره کش کلرپایرِفوس به دلیل داشتن طیف تأثیر گسترده، برآفات مختلفی در ایران مصرف می‌شود، به طوری که مصرف سالانه آن به بیش از دو هزار و سیصد تن رسیده و در حال حاضر پر مصرف‌ترین آفت‌کش کشور به حساب می‌آید (Morteza *et al.*, 2017).

طی سال‌های اخیر تکنیکال کلرپایرِفوس عمدتاً از شرکت‌های چینی و هندی توسط فرمولاتورهای داخلی وارد شده و در داخل کشور فرموله می‌شود. متأسفانه در

طبق اطلاعات به‌دست آمده، تکنیکال کلرپایریفوس با توجه به بافت مذاب آن، یکنواخت و همگن می‌باشد، اما برای اطمینان، ابتدا نمونه‌ها در حمام آب ۳۵ درجه سلسیوس به مدت نیم ساعت قرار داده شد و پس از آن که کاملاً مذاب شدند آن‌ها را هم زده و سپس توزین از نمونه همگن مایع انجام گرفت. سپس محلول‌های با غلظت $1 \mu\text{g/ml}$ از هر یک از نمونه‌ها در استونیتریل تهیه شد، محلول‌های تهیه شده تحت شرایط بهینه شده که در بخش تجربی شرح داده شد، به دستگاه LC-MS/MS تزریق شدند. در نهایت، آنالیز نمونه‌ها بر اساس اطلاعات جدول شماره (۲) انجام گرفت. همانطور که گفته شد از بین روش‌های کروماتوگرافی، LC-MS/MS با توجه به اطلاعات ساختاری حاصل، برای تشخیص آنالیت اصلی (کلرپایریفوس) و ناخالصی‌های موجود در آن بسیار کارا و مؤثر است. این تکنیک به روش‌های مختلفی شکست‌ها را دنبال می‌کند که توانایی دستگاه را چندین برابر در شناسایی و تشخیص محصولات تخریب شده از ماده اولیه، افزایش می‌دهد. یکی از این روش‌ها استفاده از مود پایش واکنش چندگانه (Multiple Reaction Monitoring) یا MRM است که موجب افزایش صحت (Accuracy)، حساسیت (Sensitivity) و گزینش پذیری (Selectivity) روش می‌شود. در این روش حداقل یک یون به‌عنوان یون کمی در نظر گرفته می‌شود این یون معمولاً از بین پرشدت‌ترین شکست‌های یون والد انتخاب می‌شود و حداقل یک یون نیز به‌عنوان یون کیفی انتخاب می‌شود که این یون معمولاً پایدارترین یون می‌باشد.

جدول ۱- شرایط شویش استفاده شده در HPLC جهت استخراج کلرپایریفوس و ناخالصی‌های آن.

Table 1. Washing conditions used in HPLC to extract of chlorpyrifos and their impurities.

Time (min)	% mobile phase (% ACN)	Flow (ml/min)	Maximum pressure (bar)
0.1	20	0.6	400
2	60	0.6	400
5	60	0.6	400
7	20	0.6	400
15	20	0.6	400

برای کالیبره کردن دستگاه LC-MS/MS با استانداردهای کلرپایریفوس و دو ناخالصی آن، ابتدا با تزریق مستقیم محلول استاندارد $1 \mu\text{g/ml}$ هر یک از استانداردهای کلرپایریفوس، سولفوتپ و TCP به آشکارساز MS ولتاژ قطعه قطعه شدن (F.V.) (fragmentation voltage) یون مادر (Precursor Ion) و انرژی برخورد برای هر یک از یون‌های دختر (Daughter Ion) یا یون‌های تولیدی (Product Ion) هر یک از ترکیبات بهینه شد. به عبارتی در این مرحله بهترین شرایط برای تشخیص با حساسیت بالا برای هر یک از ترکیبات تعیین شد که اطلاعات شرایط بهینه در جدول شماره (۲) نشان داده شده است.

پس از مشخص کردن شرایط بهینه دستگاه در بحث جداسازی (HPLC) و تعیین شرایط بهینه جداسازی و کالیبره کردن یا اصطلاحاً تیون (Tune) کردن آشکارساز Triple Quadrupole که جزئیات آن در بخش تجربی آمد، فرایند آنالیز درصد و مقدار ماده مؤثره کلرپایریفوس و دو ناخالصی مهم موجود در نمونه‌های تکنیکال شروع شد. اولین مرحله همگن‌سازی نمونه‌های تکنیکال بود. اگرچه

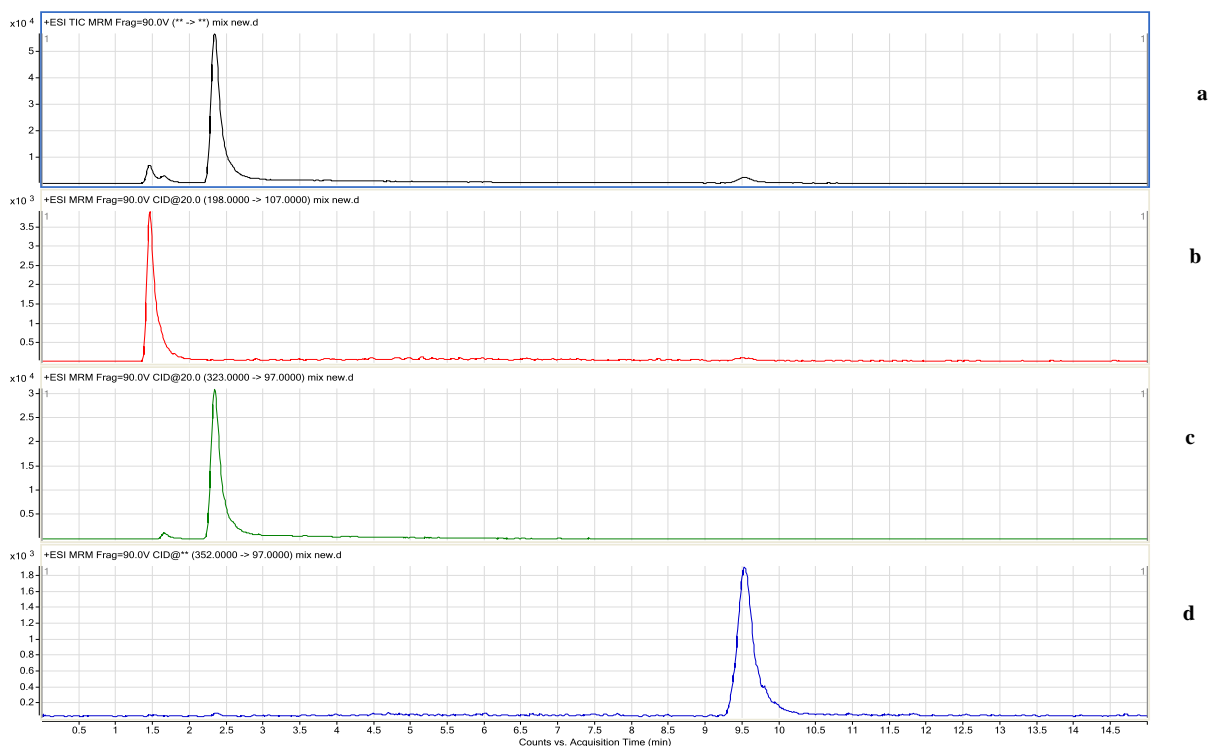
جدول ۲- شرایط بهینه برای به‌دست آوردن حداکثر حساسیت نسبت به کلرپایریفوس و ناخالصی‌های آن.

Table 2. Optimized parameters for maximum intensity of chlorpyrifos and their impurities.

Compound name	Retention time (min)	Parent ion [M+H] ⁺ (fragmentation voltage)	Qualification ion (m/z) (collision energy)	Quantification ion (m/z) (collision energy)	Dwell time (ms)
Chlorpyrifos	9.5	352 (90)	198 (15)	97 (40)	70
Sulfotep	2.3	323 (90)	171 (20)	97 (20)	70
TCP	1.4	198 (90)	134 (20)	107 (20)	70

آنالیت‌ها ابتدا منحنی کالیبراسیون در بازه غلظت از $\mu\text{g/ml}$ ۱۰-۱۰۰۰ رسم شد و بر این اساس آنالیز کمی هر یک از نمونه‌های تکنیکال تکمیل گردید.

در شکل (۳) کروماتوگرام کل یون‌ها و همچنین کروماتوگرام استخراج شده یون کمی هر یک از آنالیت‌های TCP، سولفوتپ و کلرپایریفوس نشان داده شده که بر اساس سطح زیر پیک یون‌های کمی هر یک از



شکل ۳- (a) کروماتوگرام کل یون‌ها، (b) یون کمی‌سازی TCP، (c) یون کمی‌سازی سولفوتپ، (d) یون کمی‌سازی کلرپایریفوس در مخلوط استاندارد های $1 \mu\text{g/ml}$.

Fig. 3. a) Total Ion chromatogram (TIC), a) quantification ion of TCP, c) quantification ion of sulfotep, d) quantification ion of chlorpyrifos in $1 \mu\text{g/ml}$ of mix of standards.

نتایج

مقایسه درصد ماده مؤثره محاسبه شده با مقدار قابل قبول FAO طبق مشخصات FAO (FAO Specification)، حداقل مقدار قابل قبول ماده مؤثره کلرپایریفوس 940 g/kg معادل ۹۴ درصد می‌باشد (FAO, 2007)، لذا همان‌طور که در (جدول ۴) مشخص است تنها در دو شرکت آراسنج شیمی و کیمیاکاران زرین مامطیر دارای مقدار ماده مؤثره کمتر از مقدار ذکر شده بود. همان‌طور که مشخص است مقدار خلوص تکنیکال در شرکت‌های آراسنج شیمی و کیمیاکاران به ترتیب ۸۳ و ۸۷ درصد بوده است که ۱۱ و ۷ درصد از حد مجاز FAO کمتر می‌باشد.

نتایج کامل حاصل از آنالیز مقدار ماده مؤثره و ناخالصی‌ها در ۳۱ نمونه تکنیکال از شرکت‌های مختلف در جدول (۳) نشان داده شده است. لازم به ذکر است مقدار مجاز سولفوتپ بر اساس استاندارد FAO معادل 3 g/kg و مقدار TCP معادل 5 g/kg است (Płonka *et al.*, 2016b). همان‌طور که مشخص است از ۳۱ نمونه تکنیکال مورد بررسی تعداد ۲۹ نمونه تکنیکال به لحاظ درصد ماده مؤثره در شرایط قابل قبول قرار دارند. تعداد ۳ شرکت دارای مقدار سولفوتپ بالاتر از حد مجاز و تعداد ۱۲ شرکت دارای مقدار TCP بالاتر از حد مجاز هستند.

در سه نمونه تکنیکال متعلق به شرکت‌های کیمیاکاران زرین مامطیر، آران سنج شیمی و گیاه مقدار سولفوتپ، بیشتر از حد مجاز تعیین شده توسط FAO می‌باشد (جدول ۵).

جدول ۵- مشخصات نمونه‌های تکنیکال کلرپایریفوس حاوی

سولفوتپ بیشتر از حد مجاز.

Table 5. Specifications of technical samples containing sulfotep exceed the limit.

Company	Source	% Calculated	% Deviation
Kimia karan	India	7.4	7.1
Zarin mamtir			
Ara sanj shimi	India	1.57	1.27
Giah	India	1.23	0.93

مقایسه مقدار محاسبه شده TCP با مقدار مجاز آن

از آنجایی که سمیت سولفوتپ به مراتب بیشتر از سایر ناخالصی‌ها و حتی بیشتر از ماده مؤثره است (Ambrus *et al.*, 2003) حد مجاز آن را در تکنیکال کلرپایریفوس ۳ در هزار g/kg تعیین کرده است (Płonka *et al.*, 2016b). اما برای TCP با توجه به سمیت کمتر در مقایسه با سولفوتپ حد تعیین نکرده است لذا با توجه به این‌که برای سایر ناخالصی‌ها حد ۵ در ۱۰۰۰ g/kg را پیشنهاد داده، در ارزیابی مقدار TCP نمونه‌های تکنیکال جمع‌آوری شده از شرکت‌های واردکننده سموم، این مقدار لحاظ می‌شود که نتایج آن در جدول (۶) آمده است.

جدول ۶- مشخصات نمونه تکنیکال‌های کلرپایریفوس

حاوی TCP بیشتر از حد مجاز.

Table 6. Specifications of chlorpyrifos technical samples containing TCP exceed the limit.

Importer company	Source	% Calculated	% Deviation
Ara sanj shimi	India	15.5	15
Kimia karan zarin mamtir	India	5.1	4.6
Giah1	India	2.4	1.9
Gol shimi sepahan	India	1.5	1
Gol same Gorgan	China	1.4	0.9
Keshavarzi Khooshe	China	0.8	0.3
Sab avarane parvin	India	1.17	0.67
Giah 2	India	1.17	0.67
Raja shimi	China	0.63	0.13
Kavosh kimia Kerman	India	0.6	0.1
Pak same Iranian	India	0.54	0.04
Mahab shimi Rey	China	0.53	0.03

جدول ۳- نتایج حاصل از اندازه‌گیری خلوص کلرپایریفوس و

ناخالصی‌های نمونه‌های تکنیکال.

Table 3. Results of chlorpyrifos purity and impurities analysis in technical samples.

Formulation companies	% Chlorpyrifos	% Sulfotep	% TCP
Oxin shimi afagh	99.99	0.01	0.00
Sayan shimi	99.99	0.01	0.00
Gol sam gorgan	98.06	0.53	1.41
Kimia sa'adat Iranian	99.81	0.06	0.13
Kavosh kimiya Kerman	99.25	0.15	0.60
Keshavarzi khooshe	99.21	0.03	0.76
Aras sanj shimi	82.93	1.57	15.50
Razi shimi Khorram	99.77	0.01	0.22
Moshk-fam Fars	99.97	0.03	0.00
Shimi keshavarz	99.91	0.09	0.00
Raja shimi	99.30	0.08	0.63
Hef	99.76	0.01	0.23
Bahavar shimi	99.84	0.03	0.13
Ghazal shimi	99.89	0.00	0.11
Teyf sabz	99.95	0.01	0.04
Alborz behsam	99.19	0.31	0.49
Farad	99.97	0.01	0.02
Gita shimi sahand	99.67	0.01	0.32
Pak sam Iranian	99.31	0.14	0.55
Sabzavar parvin	98.72	0.11	1.18
Parto naar	99.88	0.01	0.11
Arya shimi	99.91	0.02	0.07
Sadat mahan	99.52	0.17	0.31
Giah1	96.37	1.23	2.40
Giah2	98.57	0.26	1.18
Gol shimi sepahan1	99.81	0.01	0.17
Gol shimi sepahan2	98.30	0.16	1.54
Kavoshkimiya Kerman	99.86	0.08	0.05
Mahershimi	99.77	0.17	0.06
Kimia karan zarin Mamtir	87.45	7.42	5.14
Mahab shimi Rey	99.38	0.08	0.54

موارد کمتر از حد مجاز میزان درصد ماده مؤثره و بیش از حد مجاز ناخالصی‌ها Bold شده است.

جدول ۴- مشخصات نمونه‌های تکنیکال کلرپایریفوس حاوی مقدار

ماده مؤثره کمتر از مقدار قابل قبول FAO

Table 4. Specifications of chlorpyrifos technical samples containing less active ingredient than FAO acceptable.

Company	Source	% FAO specification	% Calculated	% Deviation
Ara sanj shimi	India	94 %	83 %	11 %
Kimia karan	India	94 %	87 %	7 %
Zarin mamtir				

مقایسه مقدار محاسبه شده سولفوتپ با مقدار مجاز آن

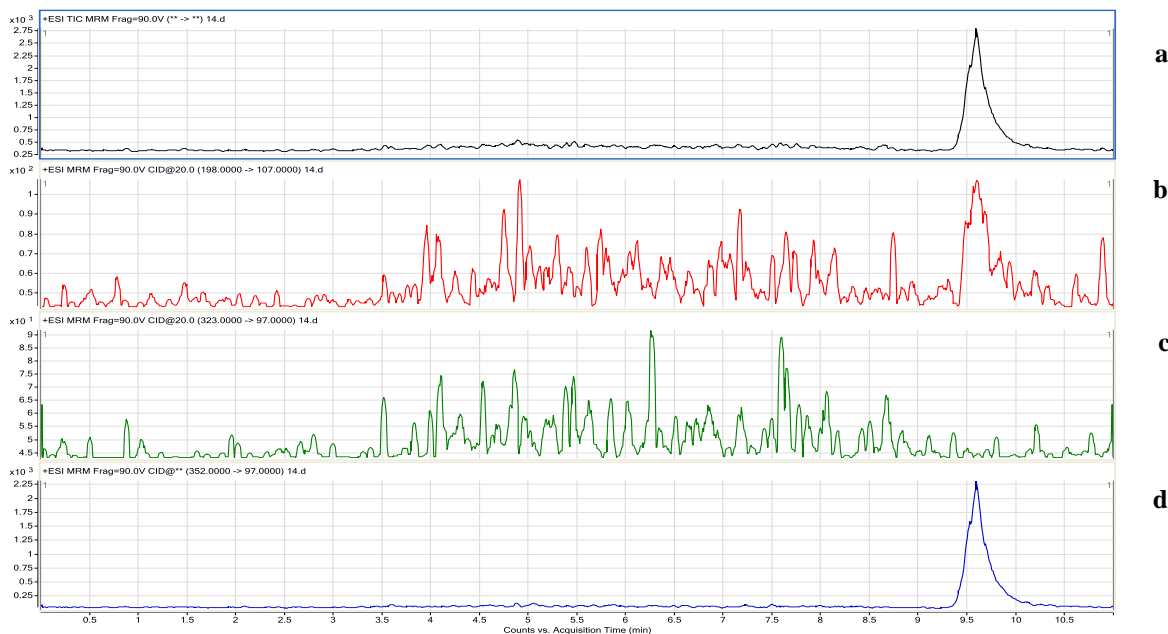
مقدار مجاز سولفوتپ طبق استاندارد FAO، معادل ۳

در ۱۰۰۰ g/kg می‌باشد (Płonka *et al.*, 2016b)، که مقایسه

مقدار محاسبه شده سولفوتپ با مقدار مجاز آن نشان داد که

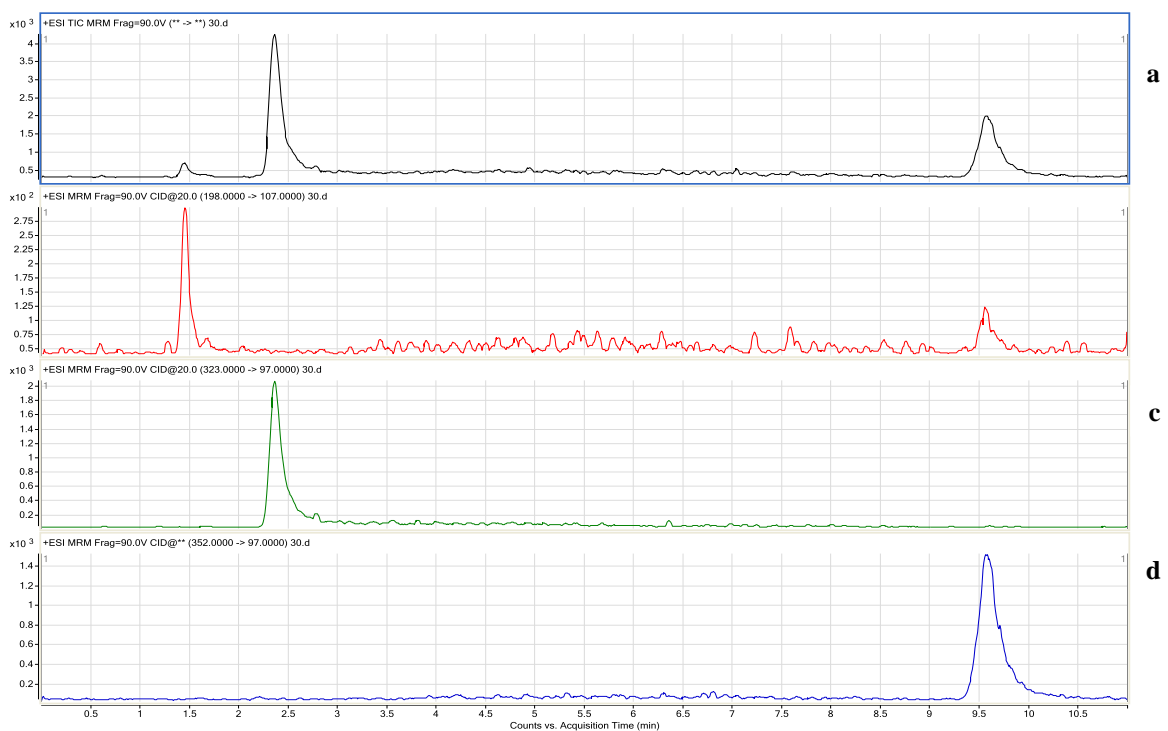
کروماتوگرام مربوط به بهترین وضعیت از لحاظ حداکثر میزان ماده مؤثره و حداقل ناخالصی‌ها در شکل (۴) آمده است.

همان‌طور که در جدول فوق مشاهده می‌شود در ۱۲ نمونه تکنیکال مقدار TCP، بیشتر از حد مجاز (۵ در ۱۰۰۰ گرم در کیلوگرم) می‌باشد که به ترتیب بیشترین انحراف آمده است.



شکل ۴- a) کروماتوگرام کل یون‌ها، b) یون کمی‌سازی TCP، c) یون کمی‌سازی سولفوتپ، d) یون کمی‌سازی کلرپایریفوس نمونه تکنیکال شرکت غزال شیمی.

Fig. 4. a) Total Ion chromatogram (TIC), b) quantification ion of TCP, c) quantification ion of sulfotep, d) quantification ion of chlorpyrifos in a sample of Ghazaal shimi company.



شکل ۵- a) کروماتوگرام کل یون‌ها، b) یون کمی‌سازی TCP، c) یون کمی‌سازی سولفوتپ،

d) یون کمی‌سازی کلرپایریفوس نمونه تکنیکال شرکت کیمیاکاران زرین مامطیر

Fig. 5. a) Total Ion chromatogram (TIC), b) quantification ion of TCP, c) quantification ion of sulfotep, d) quantification ion of chlorpyrifos in a sample of Kimia karan Zarin mamti

حداقل سولفوتپ و TCP به‌ترتیب درجه اهمیت این ناخالصی‌ها عبارتند از: غزال شیمی، طیف سبز، پرتونار، رازی شیمی خرم، اکسین شیمی آفاق، فاراد، هف، سایان شیمی، گیتا شیمی سهند، گل شیمی سپاهان، آریا شیمی، بهاور شیمی.

سولفوتپ به‌عنوان ناخالصی فرمولاسیون‌های تجارتي آفت‌کش‌های ارگانوفسفره از جمله کومافوس، کلرپایریفوس، دمتون، دی‌سولفوتن، فن‌سولفوتیون، پاراتیون، فوزالن و تربوفوس مشاهده شده است (Płonka et al., 2016b).

سولفوتپ ناخالصی بسیار سمی در حشره‌کش ارگانوفسفره کلرپایریفوس است و برای پستانداران مسمومیت متوسط ایجاد می‌کند. بر اساس داده‌های حاصل از پایش این ترکیب در آسیا، برخی از تولیدکنندگان سموم، کلرپایریفوس را با بیش از ۱۷ درصد سولفوتپ تولید می‌نمایند (Ahmed et al., 2010).

طی یک بررسی نمونه‌های مختلف حشره‌کش کلرپایریفوس با مدت‌های متفاوت انبارداری، از نظر ناخالصی‌های TCP و سولفوتپ ارزیابی شدند. مقدار TCP یافت‌شده در نمونه با عمر انبارداری ۱، ۳، ۴ و ۵ سال به‌ترتیب کمتر از ۰/۰۵ تا ۱/۲ درصد، ۰/۱ تا ۰/۲ درصد، ۰/۱۹ تا ۳/۸ درصد و ۰/۴ تا ۰/۵۷ درصد بود. اما مقدار سولفوتپ استخراج شده با عمر انبارداری نمونه‌ها همخوانی نداشت. ضمن بررسی دیگری در یک گاوداری، علت مرگ ۵۰ راس گاو نو به استفاده از کلرپایریفوس دوساله حاوی ۱۳/۸ از TCP و ۰/۶۵ از سولفوتپ به‌منظور کنترل انگل‌های خارجی نسبت داده شد (Ambrus et al., 2003b). اما در بررسی‌های انجام گرفته علیرغم انتظار، ارتباط معنی‌داری بین تاریخ تولید و مقدار TCP مشاهده شده، دیده نشد.

بنابراین اطلاعات دقیق درباره تکنیکال (ماده مؤثره) آفت‌کش به‌منظور ارزیابی و ثبت آفت‌کش و بررسی‌های سم‌شناسی باید در اختیار دستگاه‌های نظارتی ثبت آفت‌کش‌ها قرار گیرد. در مواردی مانند کلرپایریفوس، که ناخالصی موجود در ماده مؤثره آفت‌کش، سمی‌تر از خود ماده مؤثره

نمونه غزال شیمی، حداکثر ماده مؤثره و حداقل ناخالصی‌ها را داشت. همان‌طور که در شکل (۴) قسمت (b) دیده می‌شود در دقیقه ۱/۳ پیک مربوط به ناخالصی TCP مشاهده نمی‌شود در قسمت (c) این نمودار در دقیقه ۲/۴ نیز پیک مربوط به سولفوتپ مشاهده نمی‌شود و در دقیقه ۹/۶ نیز پیک مربوط به ماده مؤثره کلرپایریفوس در مقدار حداکثری قابل مشاهده می‌باشد.

کروماتوگرام مربوط به بدترین وضعیت از لحاظ کمترین میزان ماده مؤثره و بیشترین ناخالصی‌ها در شکل (۵) آمده است.

نمونه شرکت کیمیاکاران زرین مامطیر به‌عنوان ضعیف‌ترین شرکت در داشتن کمترین ماده مؤثره و بیشترین ناخالصی‌ها شناخته شد همان‌طور که در شکل (۵) قسمت (b) دیده می‌شود در دقیقه ۱/۳ پیک مربوط به ناخالصی TCP به مقدار قابل توجهی مشاهده می‌شود در قسمت (c) این نمودار در دقیقه ۲/۴ نیز پیک مربوط به سولفوتپ به‌صورت شاخص قابل مشاهده است.

نتیجه و بحث

بررسی کلی نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که بیشترین انحراف‌ها از مقادیر مجاز (مقدار ماده مؤثره و ناخالصی‌ها) مربوط به تولید کشور هند می‌باشد و می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری نمود که کیفیت سموم وارداتی کلرپایریفوس از کشور هند نسبت به کشور چین پایین‌تر است که جا دارد این نکته مورد توجه شرکت‌های واردکننده سموم و مسئولین قرار گیرد.

مقایسه کلی تکنیکال شرکت‌های مختلف نشان داد از بین شرکت‌های واردکننده سموم پائین‌ترین کیفیت چه در مقدار ماده مؤثره و چه در وجود ناخالصی‌ها مربوط به نمونه‌های تکنیکال شرکت‌های آراسنج شیمی و کیمیاکاران زرین مامطیر می‌باشد و بالاترین کیفیت مربوط به نمونه‌های تکنیکال شرکت‌های واردکننده از لحاظ میزان ماده مؤثره،

قابل قبولی داشته باشد و اثرات نامطلوبی از قبیل گیاه‌سوزی نیز نداشته باشد.

به‌رحال آنچه باید مدنظر قرار گیرد این است که نتایج ارزیابی‌های سم‌شناسی ماده مؤثره یک تکنیکال خاص توسط یک تولیدکننده خاص، برای سایر تکنیکال‌های دارای ترکیبات مختلف و با خلوص کمتر، معتبر نمی‌باشد. همچنین، اطلاعات سم‌شناسی یک محصول فرموله‌شده خاص نمی‌تواند برای سایر فرمولاسیون‌هایی که از مواد مختلف تهیه شده‌اند، به‌راحتی مورد استفاده قرار گیرد. زیرا برخی از ترکیبات بی‌اثری که در فرمولاسیون‌ها استفاده می‌شوند، سمی هستند و سبب تشدید سمیت آن آفت‌کش می‌گردند (Ambrus et al., 2003). به‌دلیل حساسیت‌های تجاری، اطلاعات مربوط به کیفیت آفت‌کش، نتایج آنالیز کنترل کیفی سموم در بسیاری از کشورها منتشر نمی‌شود. البته اطلاعات موجود بیانگر آن است که حتی در کشورهای دارای نظام ثبت و نظارت پیشرفته، کیفیت آفت‌کش‌ها با آنچه که در مستندات ثبت آنها موجود است، همواره هم‌خوانی ندارد. با اینحال منابع منتشرشده دارای مثال‌های متعددی است که بیانگر نیاز به توجه دقیق به‌ناخالصی‌های احتمالی در زمان ثبت آفت‌کش و نیز ضرورت توسعه سیستم‌های پایش کنترل کیفیت سموم پس از ثبت، در بازار است.

با توجه به اهمیت موضوع پیشنهاد می‌شود با راه‌اندازی آزمایشگاه‌های مستقل برای اندازه‌گیری ناخالصی سموم، بتوان نقش مهمی در ارتقای ایمنی آفت‌کش‌ها ایفا نمود. همچنین شرکت‌های فرمولاتور باید ترکیبات ماده مؤثره را به‌طور مداوم کنترل نمایند تا از کیفیت مناسب آن، اطمینان حاصل نمایند. در صورت مشاهده نتایج غیر قابل قبول، باید مانع تولید آفت‌کش شد.

هستند (سولفوتپ)، علاوه بر سایر ویژگی‌های سم‌شناسی آفت‌کش، باید گیاه‌سوزی، آلودگی مواد غذایی و خواص فیزیکی فرمولاسیون آن نیز تعیین شود.

به‌منظور سلامتی محصول غذایی از نظر باقی مانده آفت‌کش، ارزیابی سم‌شناسی باقی‌مانده آفت‌کش‌ها باید مقادیر باقیمانده ناخالصی‌ها را نیز مدنظر قرار داد.

از اینرو برای اطمینان از ایمنی یک آفت‌کش، ارزیابی جامع ایمنی و کارایی آن به‌منظور ثبت به‌تنهایی کافی نیست. به‌منظور اجتناب از اثرات نامطلوب، آفت‌کش باید به‌طرز صحیحی انبار (ذخیره‌سازی) شود و طبق برچسب رسمی مورد استفاده قرار گیرد. اعتماد عمومی به‌کیفیت آفت‌کش‌ها نیاز به آنالیز و ارزیابی در قالب یک برنامه پایش و نظارت دولتی دارد. بنابراین کیفیت محصولات آفت‌کش فروخته شده و غلظت ناخالصی‌های مربوطه باید (به‌عنوان بخشی از کنترل نظارتی کاربرد آفت‌کش‌ها) با بهره‌گیری از آزمایشگاه‌های مجهز به ابزار و با استفاده از مهارت مناسب صورت گیرد و دستگاه‌های متولی ثبت آفت‌کش‌ها باید آفت‌کش‌های تولیدشده توسط تولیدکنندگان مختلف را به‌صورت جداگانه ارزیابی کنند. ثبت یک آفت‌کش نباید بدون تعیین تولیدکنندگان و کشورهای تولید آن پذیرفته شود. ماده مؤثره مورد استفاده در فرمولاسیون یک آفت‌کش نیز باید مشخص شود و نظام‌های مدیریت مناسب آفت‌کش‌ها و عملیات مناسب ذخیره‌سازی (انبارداری) باید در راستای ممانعت از خراب شدن آفت‌کش‌ها باشد. امکان افزایش دز مصرف آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با هدف افزایش کارایی آنها، در صورتی مقدور است که ناخالصی‌های آفت‌کش بیش از حد مجاز از نظر سم‌شناسی نباشد، آفت‌کش خواص فیزیکی

References

AMBRUS, A., HAMILTON, D.J., KUIPER, H.A. and RACKE, K.D., 2003a. Significance of impurities in the safety evaluation of crop protection products (IUPAC technical report). Pure and Applied Chemistry. 75, 937-973.

AMBRUS, A., HAMILTON, D.J., KUIPER, H.A. and RACKE, K.D., 2003b. Chemistry and the environment division significance of impurities in the safety evaluation of crop protection products (IUPAC Technical Report) 75, 937-973.

- BESINGER-RIEDEL, J.S.A. and VINKE, C., 2014. Determination of active substances, co-formulants and impurities in plant protection products using high performance liquid chromatography and gas chromatography. *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, 137–144. <https://doi.org/10.1007/s00003-014-0873-0>.
- FAO, 2007. *FAO Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides*. FAO 1–62.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. 2019. Statement on the available outcomes of the human health assessment in the context of the pesticides peer review of the active substance chlorpyrifos. *EFSA Journal* 17. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5809>.
- AHMED, M.H.M., AHMED I.S., SALEH M.A. and ISMAIL I.I., 2010. The Quality of Chlorpyrifos Emulsifiable Concentrate Formulations. *Egyptian Journal of Chemistry*, 671, 661–671.
- MARLENA, P., MISZCZYK, M. and KRONENBACH-DYLONG, D., 2016. Simultaneous gas chromatographic determination of chlorpyrifos and its impurity sulfotep in liquid pesticide formulations, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 0, 1–6.
- MORTEZA, Z., MOUSAVI, S.B., BAGHESTANI, M.A. and AITIO, A., 2017. An assessment of agricultural pesticide use in Iran, 2012-2014. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 15, 1–8. <https://doi.org/10.1186/s40201-017-0272-4>.
- CHLORPYRIFOS, 2000. National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals.
- PLONKA, M., WALORCZYK, S., MISZCZYK, M., 2016a. Chromatographic methods for the determination of active substances and characterization of their impurities in pesticide formulations. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.03.011>.
- PLONKA, M., WALORCZYK, S., MISZCZYK, M., KRONENBACH-DYLONG, D., 2016b. Simultaneous gas chromatographic determination of chlorpyrifos and its impurity sulfotep in liquid pesticide formulations. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 51, 736–741.
- EUROPEAN UNION. 2009. No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC. EU, Brussels.
- SU-YAN, Z., Yu, G., YIN-LONG, G., HAO, W., LONG, L., 2005. Identification of Novel Pesticides and Impurities by the Combination of LC-MS with GC-MS Analysis. *Chinese Journal of Chemistry* 23, 870–874.
- SULTATOS, L.G., MURPHY, S.D., 1983. Kinetic analyses of the microsomal biotransformation of the phosphorothioate insecticides chlorpyrifos and parathion. *Fundamental and Applied Toxicology* 3, 16–21.
- WINTER, C.K., JONES, A.D., 1991. Artifact formation in the GC/MS analysis of Zolone EC (Phosalone) insecticide formulation. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 39, 1113–1117.
- YANG, Y., KONG, W., ZHAO, L., XIAO, Q., LIU, H., ZHAO, X., YANG, M., 2015. A multiresidue method for simultaneous determination of 44 organophosphorous pesticides in *Pogostemon cablin* and related products using modified QuEChERS sample preparation procedure and GC-FPD. *Journal of Chromatography B* 974, 118–125.