



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

تعیین میزان دیازینون و سایپرمتترین در شیر، پنیر و کره در شهر گنبدکاووس در سال ۱۴۰۰

فرزاد کلتله^۱، محمدحسین موثق^{۲*}

۱- دانشکده دامپزشکی، واحد شبستر، دانشگاه آزاد اسلامی، شبستر، ایران
۲- بخش بهداشت مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، واحد شبستر، دانشگاه آزاد اسلامی، شبستر، ایران

چکیده

زمینه و هدف: وجود آفتکش‌ها در شیر و فرآورده‌های آن می‌تواند برای مصرف‌کنندگان مخاطره‌آمیز باشد. هدف از این مطالعه تعیین میزان دیازینون و سایپرمتترین در شیر، پنیر و کره عرضه‌شده در شهر گنبدکاووس بود.
روش بررسی: در این مطالعه تعداد ۵۰ نمونه شامل شیر خام، شیر پاستوریزه، شیر فرادما، پنیر سنتی و کره سنتی از دی‌ماه تا اسفندماه ۱۴۰۰ از مراکز عرضه در شهر گنبدکاووس به‌صورت تصادفی اخذ گردید و میزان سموم با روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا تعیین گردید.
یافته‌ها: میانگین میزان دیازینون در نمونه‌های شیر خام، شیر پاستوریزه و شیر فرادما به ترتیب $41/91 \pm 9/68 \mu\text{g/kg}$ ، $28/07 \pm 5/86 \mu\text{g/kg}$ و $40/21 \pm 9/52 \mu\text{g/kg}$ بود. میانگین میزان سایپرمتترین در نمونه‌های شیر خام، شیر پاستوریزه و شیر فرادما به ترتیب $34/06 \pm 8/20 \mu\text{g/kg}$ ، $22/63 \pm 5/88 \mu\text{g/kg}$ و $29/82 \pm 8/09 \mu\text{g/kg}$ بود. اختلاف معنی‌دار در بین انواع نمونه‌ها از نظر میزان دیازینون و سایپرمتترین مشاهده گردید. در نمونه پنیر میانگین میزان دیازینون و سایپرمتترین به ترتیب $10/59 \pm 57/23 \mu\text{g/kg}$ و $38/12 \pm 8/69 \mu\text{g/kg}$ بود. در نمونه کره میانگین میزان دیازینون و سایپرمتترین به ترتیب $4/15 \pm 16/77 \mu\text{g/kg}$ و $6/47 \pm 17/5 \mu\text{g/kg}$ بود.
نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه نشان داد انواع شیر در گنبدکاووس دارای باقیمانده دیازینون بیش از حد مجاز هستند. این در حالی است که باقیمانده سایپرمتترین در نمونه‌ها کمتر از حد مجاز بود. با توجه به نتایج حاصله برنامه مدونی برای کاهش میزان باقیمانده دیازینون در شیر، پنیر و کره توزیعی در شهر گنبدکاووس باید اجرا گردد

اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۲۱
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۰۶/۰۶
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۱۱
تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۰۹/۲۱

واژگان کلیدی: دیازینون، سایپرمتترین، شیر، پنیر، کره

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
drmhmg@gmail.com

Please cite this article as: Kalteh F, Movassagh MH. Determination of diazinon and cypermethrin levels in milk, cheese, and butter in Gonbad-Kavus city in 2021-2022. Iranian Journal of Health and Environment. 2024;17(3):497-510.

مقدمه

طبق اعلام مرکز آمار ایران، سرانه مصرف شیر به ازای هر فرد ایرانی در خانوار در سال ۱۳۹۶ حدود $30/2 \text{ kg}$ بوده است که در سال ۱۳۹۷ این رقم به $28/2 \text{ kg}$ رسید. مصرف سرانه شیر و محصولات آن که در سال ۱۳۹۶ حدود 107 kg بوده است در سال ۱۳۹۷ به 100 kg رسید. به نظر می‌رسد در سال‌های اخیر میزان سرانه مصرف کاهش یافته است ولی به علت عدم دسترسی به آمار میزان مصرف، امکان تخمین وجود ندارد (۱).

مواد آلاینده ممکن است در مراحل مختلف از طریق ترکیبات مختلف مانند مواد تشکیل‌دهنده کود و آلاینده‌های صنعتی، آب آبیاری و آفت‌کش‌ها از طرق مختلف وارد مواد غذایی شوند. آفت‌کش‌ها با کنترل حشرات، علف‌های هرز، ارگانوسم‌های مسئول بیماری‌های گیاهی و سایر آفات نقش مهمی در تولید مواد غذایی دارند. باقیمانده آفت‌کش‌ها در مواد غذایی در حیوانات و انسان سطوح متفاوتی از آسیب را ایجاد می‌کنند. دام‌ها به واسطه مصرف خوراک دام حاوی باقیمانده آفت‌کش یا استفاده دامدار از آفت‌کش برای از بین بردن انگل‌های سطح بدن دام با آفت‌کش‌ها تماس می‌یابند و امکان حضور آفت‌کش‌ها در شیر و محصولات آن وجود دارد (۲).

امروزه به دلیل مشکلات زیست‌محیطی و تبعات ناشی از وجود بقایای آفت‌کش‌ها، کاهش میزان استفاده از این ترکیبات مورد توجه قرار گرفته است (۳). با توجه به لزوم مصرف شیر و فرآورده‌های آن در کودکان، بیش از ۸۰ درصد باقیمانده آفت‌کش‌ها خطرات جدی از نظر سلامتی ایجاد می‌کند. همچنین تقریباً ۲۰ درصد از سموم دفع آفات نباتی ممکن است ایجاد سرطان کنند (۴).

دیازینون یک آفت‌کش ارگانوفسفره تماسی با طیف اثر وسیع است که به‌عنوان حشره‌کش، کنه‌کش و نامتودکش استفاده می‌شود. دیازینون به‌طور گسترده‌ای برای کنترل حشرات و آفات خاک، شاخه و برگ درختان در طیف گسترده‌ای

از محصولات مانند انواع میوه‌ها، برنج، انگور، نیشکر، ذرت و سیب‌زمینی استفاده می‌شود. دیازینون همچنین برای کنترل کنه، جرب، شپش و مگس در گوسفند، گاو، خوک، بز و اسب استفاده می‌شود. تماس از طریق دستگاه گوارش، پوست و مسیر تنفسی بر روی سیستم عصبی تأثیرات نامطلوب دارد و باعث ایجاد علائمی نظیر آبریزش از چشم و بینی، کاهش اشتها، سرفه، دل‌درد و استفراغ می‌شود (۵). سایپرمتترین از دسته سموم پایروترئیدی سنتتیک است و به‌عنوان حشره‌کش استفاده می‌شود. آفت‌کش‌های پایروترئیدی سموم قوی عصبی و مختل‌کننده غدد درون‌ریز بوده و باعث فلجی می‌شوند. پایروترئیدها نسخه سنتتیک پایترین (Pyrethrin)، یک حشره‌کش طبیعی هستند و در مقابل نور خورشید پایدارتر هستند. آفت‌کش‌های پایروترئیدی حشره‌کش‌های محبوبی هستند زیرا به‌راحتی می‌توانند از اسکلت بیرونی حشره عبور کنند (۶). مسمومیت انسان با این سم از مسیر گوارشی، تنفسی و پوست ایجاد می‌شود. سموم پایروترئیدی از مسیر پوست سمیت پائینی در انسان ایجاد می‌کنند (۷).

در مطالعه Ranjbar و همکار میزان سموم سایپرمتترین، دلتامترین و هگزاکلروبنزن (HCB) در شیر، کره و پنیر توزیعی در شهر تهران به روش کروماتوگرافی تعیین گردید. از ۵۰ نمونه اخذشده، ۳۸، ۴۲ و ۱۰۰ درصد نمونه‌ها حاوی سایپرمتترین، دلتامترین و هگزاکلروبنزن بیش از حد مجاز اتحادیه اروپا بودند (۸). نتایج مطالعه‌ای در شهر اصفهان نشان داد که در تمام نمونه‌های شیر، پنیر و کره میزان هگزاکلروبنزن (HCB) بیش از حد مجاز اروپا بود. بیشترین میزان سایپرمتترین در نمونه‌های کره و پنیر مشاهده گردید (۹). در مطالعه‌ای توسط Ramazani و همکاران، باقیمانده ۵۰ نوع آفت‌کش در نمونه‌های شیر خام، شیر پاستوریزه، شیر خشک و شیر انسان در شهر تهران نشان داد که ۹۱ درصد نمونه‌ها فاقد باقیمانده آفت‌کش بودند (۱۰). Ashnagar و همکاران در شهر اهواز میزان باقیمانده ۷ آفت‌کش ارگانوکلره

در شیر خام طبق استاندارد ملی ایران به ترتیب $50 \mu\text{g}/\text{kg}$ و $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ است (۱۵، ۱۶). حد مجازی برای باقیمانده سموم فوق در پنیر و کره در استاندارد ملی ایران و اتحادیه اروپا تعیین نشده است.

هدف از این مطالعه تعیین میزان دیازینون و سایپرمتترین در شیر، پنیر و کره توزیعی در شهر گنبدکاووس به روش کروماتوگرافی بود. با توجه به جستجو در منابع در دسترس، این مطالعه برای اولین بار در شهر گنبدکاووس انجام گرفته است. مطالعه حاضر می‌تواند در شناسایی خطرات احتمالی حضور باقیمانده دیازینون و سایپرمتترین در شیر، پنیر و کره، ارتقای سلامت عمومی جامعه، رعایت حدود استانداردهای مربوطه و توسعه علمی در زمینه کنترل کیفی شیر و فرآورده‌های آن مورد استفاده قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

_ مواد آزمایشگاهی

سایپرمتترین، دیازینون، استونیتریل، متانول و نیتریک اسید از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.

_ جمع‌آوری نمونه‌ها

۵۰ نمونه شامل ۱۰ نمونه شیر خام، ۱۰ نمونه شیر پاستوریزه (از ۵ برند تجاری)، ۱۰ نمونه شیر فرادما (از ۵ برند تجاری)، ۱۰ نمونه کره سنتی و ۱۰ نمونه پنیر سنتی از مراکز عرضه در شهر گنبدکاووس از دی‌ماه تا اسفندماه سال ۱۴۰۰ به روش تصادفی ساده اخذ شد. برای نمونه‌برداری شهر گنبدکاووس به ۵ منطقه شمال، جنوب، شرق، غرب و مرکز تقسیم شد و مراکز عرضه شیر و محصولات لبنی علامت‌گذاری گردید و سپس به روش تصادفی ساده از هر منطقه نمونه‌ها اخذ گردید. نمونه‌ها در ظروف با حجم ۲۰۰ mL در مجاورت یخ خشک به آزمایشگاه بیوشیمی دانشگاه خوارزمی ارسال گردید. شهر گنبدکاووس با جمعیتی حدود ۱۵۵۰۰۰ نفر در شرق

را در ۳۵ نمونه شیر با روش کروماتوگرافی بررسی نمودند. نتایج نشان داد که میزان سم لیندن و ددت در نمونه‌ها بیش از حد مجاز بود (۱۱). Vakili Saatloo و همکاران در تحقیقی بر روی ۳۰ نمونه شیر خام در سال ۱۳۹۹ در شهر ارومیه، ترکیبات ارگانوکلره را در شیر بررسی نمودند که نتایج نشان داد که بالاترین میزان سم آفت کش مربوط به لیندن بود. تعداد ۱۵ نمونه حاوی سم آترازین بودند و ۱۳ نمونه حاوی سم آلاکلر بود (۱۲). در مطالعه مروری توسط Akhtar و همکاران، باقیمانده آفت‌کش‌ها در شیر و فرآورده‌های آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعه انجام شده در سراسر جهان از جمله پاکستان، نشان داد که سلامت انسان در اثر مواجهه با سموم ارگانوکلره، ارگانوفسفره و پایروتریئیدی تهدید می‌شود. مطالعات آلودگی شیر با انواع سموم آفت‌کش را نشان داده‌اند. در اکثر کشورها به‌ویژه در کشور پاکستان، نیاز ضروری به ایجاد نظارت بر باقیمانده آفت‌کش‌ها، برنامه‌های آنالیز شیر برای مصرف انسان، بهبود ایمنی مواد غذایی و کاهش خطرات مواجهه برای مصرف‌کنندگان ضروری هست. علاوه بر این، این یافته‌ها نشان داد که باید به تولیدکنندگان شیر آموزش‌های لازم برای جلوگیری از ورود آفت‌کش‌ها در زنجیره غذایی داده شود (۱۳). در مطالعه مروری توسط Boudebbouz و همکاران، ۳۵ مقاله منتشر شده مرتبط باوجود باقیمانده آفت‌کش در شیر، از سال ۲۰۱۰ مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت. بقایای آفت‌کش در شیر خام گاو در سراسر جهان شناسایی شد. تنوع فصلی و فعالیت کشاورزی می‌تواند بر سطوح باقیمانده آفت‌کش‌ها تأثیر بگذارد. بر اساس نتایج بررسی با Target Hazard Quotients، مواجهه با آفت‌کش‌ها می‌تواند بر سلامت انسان تأثیر بگذارد (۱۴). امروزه در تدوین و به‌روزرسانی استانداردهای ملی در ایران با توجه به خطرات ناشی از وجود باقیمانده آفت‌کش‌ها در شیر و فرآورده‌های آن، حدود مجاز برای انواع سموم تعیین گردیده است. میزان حد مجاز برای سایپرمتترین و دیازینون

استان گلستان با فاصله ۹۸ km از مرکز استان واقع شده است و بعد از شهر گرگان دومین شهر پرجمعیت استان گلستان است.

– روش استخراج و تعیین میزان سموم دیازینون و سایپرمترین

برای استخراج دیازینون از نمونه‌ها، مقدار ۱۰ g از نمونه با ترازو توزین شد. ابتدا از حلال استون استفاده گردید. سم استخراج‌شده به داخل متیلن کلراید منتقل شد. بعد از تبخیر حلال، بر روی باقیمانده ۱۰ mL هگزان اضافه گردید و سپس به آن استونیتریل اضافه شد و تغلیظ در متانول انجام شد و با استفاده از یک ستون آلومینا پاک‌سازی انجام گرفت و در نهایت نمونه آماده تزریق به دستگاه کروماتوگرافی بود (۱۷).

برای تعیین میزان سم دیازینون از روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا با ستون کروماتوگرافی مدل Nucleosil 120-5 C-18s (250mm×4.6mm) استفاده شد. دمای ستون °C ۲۰ بود. از دستگاه کروماتوگرافی مدل Unicam crystal-200 (انگلستان) استفاده شد. ترکیبات با استفاده از یک گرادیان ۱ تا ۸۰ درصد استونیتریل در آب (pH برابر با ۳) با سرعت جریان ۱ mL/min جدا شد. دستگاه آشکارساز از نوع دتکتور فرابنفش در طول موج ۲۶۶ nm بود. مدت‌زمان بازداری ۹/۵ min بود (۱۷).

برای استخراج سایپرمترین مقدار ۱۰ g نمونه به یک ظرف مناسب انتقال داده شد و با اسید هیدروکلریدریک ۰/۱ N به pH برابر با ۴ رسانده شد. سپس ۵۰ mL استونیتریل به نمونه اضافه شد و بر روی شیکر به مدت ۳۰ min به صورت مکانیکی تکان داده شد. نمونه در یک قیف شیشه‌ای کاغذ صافی فیلتر شد. باقیمانده در فیلتر کاغذی به ارلن مایر منتقل شد. استونیتریل (۲۵ mL) اضافه شد و به مدت ۱۵ min به صورت مکانیکی تکان داده شد. سپس نمونه دوباره با همان روش و همان فیلتر کاغذی فیلتر شد. نمونه

فیلتر شده نیز در همان بشر با فیلتر اول جمع‌آوری شد. فیلتر (فاز استونیتریل) در لیوان به یک قیف جداکننده منتقل شد. ۱۵ mL ان-هگزان به فیلتر اضافه شد و مخلوط به مدت تقریباً ۱ min تکان داده شد. این روش دو بار تکرار شد. فازهای استونیتریل در یک بشر جمع‌آوری شد، فازهای هگزان به همان قیف جداکننده منتقل شدند، ۴۵ mL استونیتریل به آن اضافه شد و تقریباً ۱ min تکان داده شد. فاز هگزان دور ریخته شد و لایه استونیتریل در یک بشر حاوی اولین فازهای استونیتریل جمع‌آوری شد. فاز استونیتریل در یک سیستم تخلیه تحت جریان نیتروژن تبخیر شد و در دمای °C ۵۰ تا خشک شدن حرارت داده شد (۱۸).

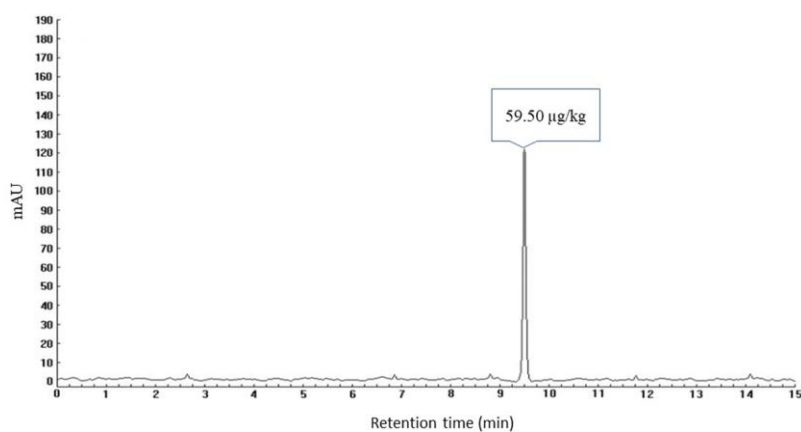
نمونه آماده تزریق به دستگاه کروماتوگرافی مدل Unicam crystal-200 (انگلستان) تزریق شد. سیستم از نوع ایزوکراتیک (Isocratic) بود. سرعت فاز متحرک ۱ mL/min بود. فاز متحرک شامل استونیتریل و آب مقطر دیونیزه به نسبت ۸۰ به ۲۰ بود. دستگاه آشکارساز از نوع دتکتور فرابنفش در طول موج ۲۶۶ nm بود. مدت‌زمان بازداری (Retention) ۸/۶۸ min بود (۱۸).

– روش آنالیز آماری

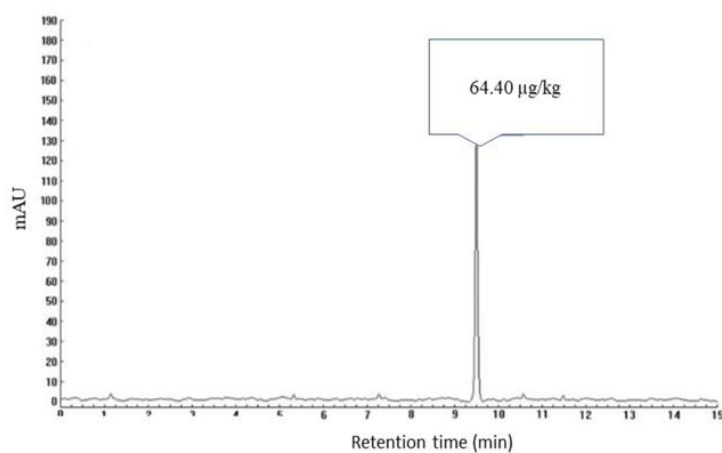
نمونه‌های شیر از نظر میانگین میزان سموم با آزمون کروسکال والیس اچ (Kruskal-Wallis H) مقایسه گردید. برای مقایسه میزان میانگین سم در انواع شیر با حد استاندارد از آزمون نشانه (Sign test) استفاده شد. کلیه عملیات آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۳ انجام شد. سطح معنی‌داری کمتر از ۰/۰۵ در نظر گرفته شد.

یافته‌ها

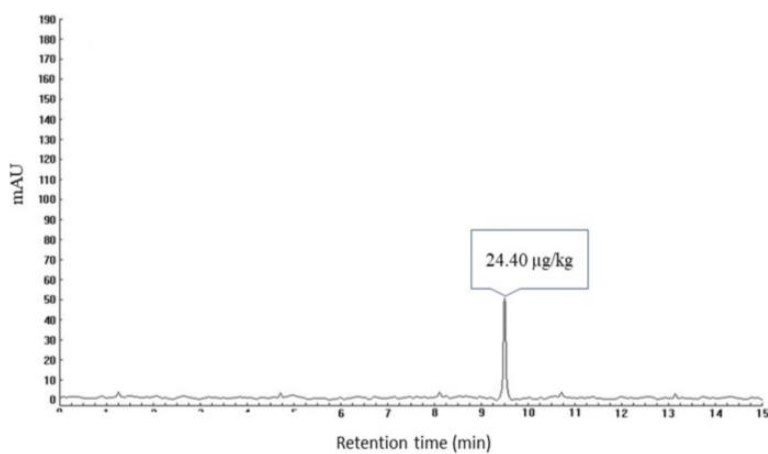
برخی از کروماتوگرام‌های مربوط به میزان سموم در نمونه‌ها در اشکال ۱ تا ۶ نشان داده شده است.



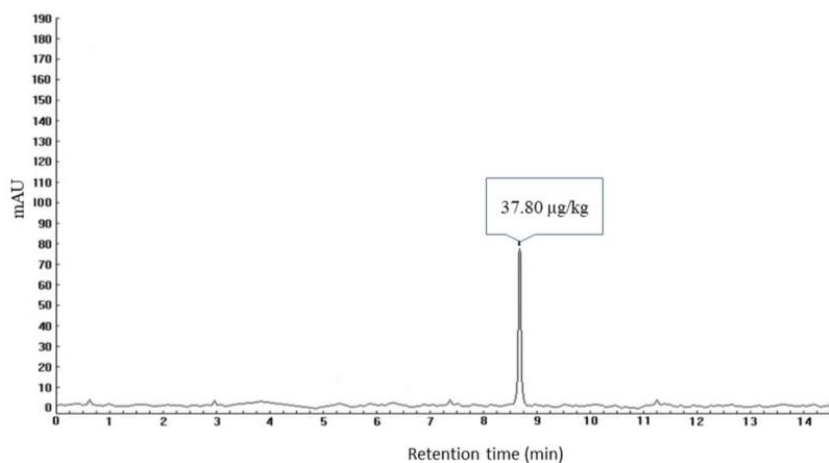
شکل ۱- کروماتوگرام مربوط به میزان دیازینون در نمونه شیر خام در شهر گنبدکاوس



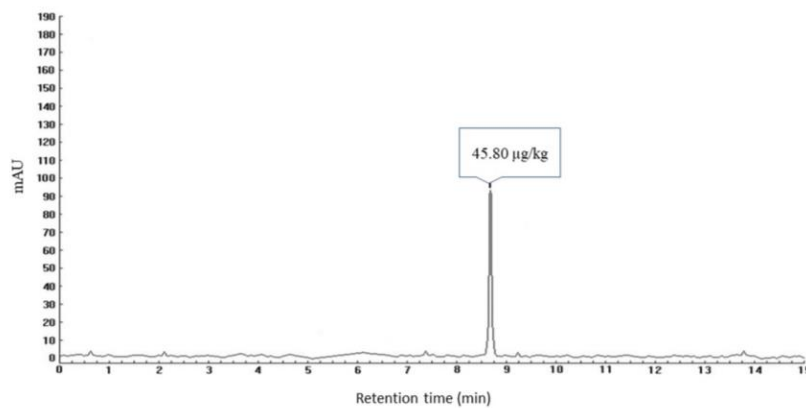
شکل ۲- کروماتوگرام مربوط به میزان دیازینون در نمونه پنیر در شهر گنبدکاوس



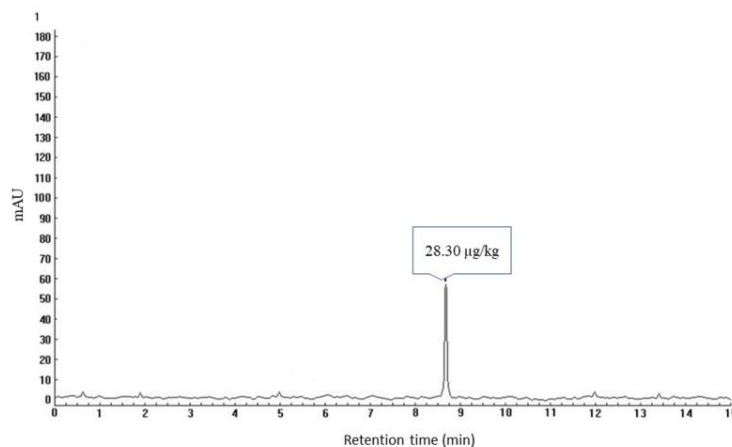
شکل ۳- کروماتوگرام مربوط به میزان دیازینون در نمونه کره در شهر گنبدکاوس



شکل ۴- کروماتوگرام مربوط به میزان سایپرمترین در نمونه شیر خام در شهر گنبدکاوس



شکل ۵- کروماتوگرام مربوط به میزان سایپرمترین در نمونه پنیر در شهر گنبدکاوس



شکل ۶- کروماتوگرام مربوط به میزان سایپرمترین در نمونه کره در شهر گنبدکاوس

سایپرمتترین در تمام نمونه‌های جمع‌آوری شده مشاهده گردید. با توجه به نتایج حاصله در انواع نمونه‌های شیر از نظر باقیمانده سموم اختلاف معنی‌دار مشاهده گردید.

میانگین میزان باقیمانده سموم، کمینه، بیشینه و مقایسه میانگین سموم در انواع شیرهای توزیعی در شهر گنبدکاووس در جدول ۱ نشان داده شده است. باقیمانده سموم دیازینون و

جدول ۱- مقایسه میانگین میزان دیازینون و سایپرمتترین و درصد نمونه‌های بیش از حد مجاز در انواع نمونه‌های شیر توزیعی در شهر گنبدکاووس

نوع نمونه	دیازینون ($\mu\text{g/kg}$)			سایپرمتترین ($\mu\text{g/kg}$)			
	میانگین (انحراف معیار \pm میانگین)	بیشینه	کمینه	تعداد و درصد نمونه‌های حاوی سم بیش از حد مجاز	میانگین (انحراف معیار \pm میانگین)	بیشینه	کمینه
شیر خام	$41/91 \pm 9/68$	59/5	28/8	10 (100)	$34/06 \pm 8/20$	47/7	21/2
شیر پاستوریزه	$28/07 \pm 5/86$	37/3	19/5	9 (90)	$22/63 \pm 5/88$	32	15/4
شیر فرادما	$40/21 \pm 9/52$	56/6	26/6	10 (100)	$29/82 \pm 8/09$	42	18
انحراف معیار میانگین (SEM)	1/89				1/58		
درجه آزادی	2				2		
کای اسکوتر	11/605				878		
سطح معنی‌داری	0/003				0/012		

بود. در نمونه کره میانگین میزان دیازینون و سایپرمتترین به ترتیب $4/15 \mu\text{g/kg} \pm 16/77$ و $6/47 \mu\text{g/kg} \pm 17/5$ بود.

در جدول ۲ مقایسه میانگین سموم در نمونه‌های شیر با حد مجاز استاندارد نشان داده شده است. طبق نتایج حاصله میزان میانگین دیازینون در انواع نمونه‌های شیر در مقایسه با حد استاندارد اختلاف معنی‌داری را نشان داد و بیش از حد مجاز بود. میانگین میزان سایپرمتترین در نمونه‌های شیر با حد مجاز به‌طور معنی‌داری کمتر از حد مجاز استاندارد بود.

در جدول ۱ فراوانی و درصد نمونه‌های حاوی سم بیش از حد مجاز نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصله از نظر میزان باقیمانده دیازینون، ۱۰۰ درصد نمونه‌های شیر خام، شیر فرادما و ۹۰ درصد نمونه‌های شیر پاستوریزه حاوی مقادیر بیش از حد مجاز ایران و اتحادیه اروپا ($20 \mu\text{g/kg}$) بودند. میزان باقیمانده سم سایپرمتترین در نمونه‌های شیر کمتر از حد مجاز ایران و اتحادیه اروپا ($50 \mu\text{g/kg}$) بود. در نمونه پنییر میانگین میزان دیازینون و سایپرمتترین به ترتیب $10/59 \mu\text{g/kg} \pm 57/23$ و $8/69 \mu\text{g/kg} \pm 38/12$

جدول ۲- مقایسه میانگین میزان دیازینون و سایپرمتترین با حد مجاز باقیمانده سم در انواع نمونه‌های شیر توزیعی در شهر گنبدکاووس

نوع نمونه	دیازینون ($\mu\text{g/kg}$)		سایپرمتترین ($\mu\text{g/kg}$)	
	میانگین (انحراف معیار \pm میانگین)	سطح معنی‌داری	میانگین (انحراف معیار \pm میانگین)	سطح معنی‌داری
شیر خام	$41/91 \pm 9/68$	0/002	$34/06 \pm 8/20$	0/002
شیر پاستوریزه	$28/07 \pm 5/86$	0/021	$22/63 \pm 5/88$	0/002
شیر فرادما	$40/21 \pm 9/52$	0/002	$29/82 \pm 8/09$	0/002

بحث

بیشتر از حد استاندارد اتحادیه اروپا ($50 \mu\text{g}/\text{kg}$) بود و در کره و پنیر پاستوریزه و پنیر محلی ۵ نمونه (۸۰ درصد) بیشتر از حد مجاز اتحادیه اروپا بود. با توجه به نتایج مطالعه حاضر میزان میانگین و درصد نمونه‌های حاوی سایپرمترین در نمونه‌های شهر گنبدکاووس کمتر از شهر اصفهان بود (۹).

Ashnagar و همکاران در شهر اهواز میزان باقیمانده ۷ آفت‌کش ارگانوکلره را در ۳۵ نمونه شیر با روش کروماتوگرافی بررسی نمودند. نتایج نشان داد که میزان سم لیندن و ددت در نمونه‌ها بیش از حد مجاز بود (۱۱).

در مطالعه‌ای در شهر تبریز توسط Koochi و همکاران، میزان آفت‌کش‌های لیندن، آلدین، دیلدین، اندوسولفان و ددت در نمونه‌های شیر، پنیر، خامه و کره به روش کروماتوگرافی گازی تعیین گردید. میزان آلدین در برخی نمونه‌های شیر و میزان دیلدین در برخی نمونه‌های کره بیش از حد مجاز بود. در سایر نمونه‌ها مقادیر آفت‌کش‌های مورد مطالعه کمتر از حد مجاز بود (۱۹).

در مطالعه Vakili Saatloo و همکاران در شهر ارومیه میزان باقیمانده سموم در ۳۰ نمونه شیر خام با دستگاه کروماتوگرافی گازی تعیین شد. باقیمانده سموم ارگانوکلره آلاکلر، آترازین و لیندن در نمونه‌های شیر خام بیش از حد مجاز بود. بالاترین میزان باقیمانده این سموم مربوط به سم لیندن با دامنه $300-600 \mu\text{g}/\text{kg}$ در ۵ نمونه شیر بود. تعداد ۱۵ نمونه از ۳۰ نمونه مورد سنجش حاوی باقیمانده سم آترازین با دامنه $13-1330 \mu\text{g}/\text{kg}$ و ۱۳ نمونه نیز دارای سم آلاکلر با دامنه $35-500 \mu\text{g}/\text{kg}$ بودند (۱۲). با توجه به نتایج مطالعه حاضر علیرغم متفاوت بودن نوع سموم بررسی شده در دو مطالعه، مقادیر سموم در مطالعه حاضر کمتر از سموم مورد مطالعه در شهر ارومیه بود.

در مطالعه‌ای توسط Ramazani و همکاران، باقیمانده ۵۰ نوع آفت‌کش در نمونه‌های شیر خام، شیر پاستوریزه، شیر خشک و شیر انسان در شهر تهران به روش کروماتوگرافی گازی بررسی شد. در ۹۱ درصد نمونه‌ها آفت‌کشی مشاهده

در مطالعه حاضر تعداد نمونه‌های حاوی سم دیازینون بیش از حد مجاز استاندارد ملی ایران و اتحادیه اروپا در شهر گنبدکاووس بسیار بالا بود. با توجه به مصرف شیر و فرآورده‌های آن در ایران به نظر می‌رسد کنترل باقیمانده سموم آفت‌کش اهمیت فراوانی دارد. در مطالعه Ranjbar و همکار، در سال ۱۴۰۱ تعداد ۵۰ نمونه شامل شیر خام، شیر پاستوریزه، شیر فرادما، کره سنتی، کره پاستوریزه، پنیر سنتی و پنیر پاستوریزه از مراکز عرضه شهر تهران به صورت تصادفی اخذ گردید و میزان سموم سایپرمترین، دلتامترین و هگزاکلروبنزن در نمونه‌ها به روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا تعیین شد. میزان سایپرمترین در شیر خام، شیر پاستوریزه، شیر فرادما، کره سنتی، کره پاستوریزه، پنیر سنتی و پنیر پاستوریزه به ترتیب $43/69 \pm 16/58 \mu\text{g}/\text{kg}$ ، $32/28 \pm 9/85 \mu\text{g}/\text{kg}$ ، $29/44 \pm 10/58 \mu\text{g}/\text{kg}$ ، $71/92 \pm 17/35 \mu\text{g}/\text{kg}$ ، $75/64 \pm 22/40 \mu\text{g}/\text{kg}$ و $57/38 \pm 17/42 \mu\text{g}/\text{kg}$ بود (۸). در مقایسه با نتایج مطالعه حاضر، مقادیر سایپرمترین در نمونه‌های اخذ شده از شهر تهران بالاتر بود. همچنین در مطالعه انجام گرفته در شهر تهران مقادیر سایپرمترین در ۳۸ درصد نمونه‌ها بیش از حد مجاز بود که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی ندارد.

در مطالعه Jafari و همکار در شهر اصفهان، تعداد ۵۰ نمونه انواع شیر، پنیر و کره در سال ۱۴۰۱ جمع‌آوری شد و مقادیر باقیمانده سموم سایپرمترین و هگزاکلروبنزن در نمونه‌ها به روش کروماتوگرافی تعیین گردید. میزان سایپرمترین در شیر خام، شیر پاستوریزه، شیر فرادما، کره محلی، کره پاستوریزه، پنیر محلی و پنیر پاستوریزه به ترتیب $33/35 \pm 11/08 \mu\text{g}/\text{kg}$ ، $44/51 \pm 17/74 \mu\text{g}/\text{kg}$ ، $81/02 \pm 23/77 \mu\text{g}/\text{kg}$ ، $36/78 \pm 10/19 \mu\text{g}/\text{kg}$ ، $71/33 \pm 21/05 \mu\text{g}/\text{kg}$ و $62/08 \pm 17/36 \mu\text{g}/\text{kg}$ بود. از مجموع ۵۰ نمونه مورد مطالعه میزان باقیمانده سایپرمترین در نمونه‌های کره محلی

بیشترین میزان سم شامل ددت و هگزاکلروسیکلوهاگزان بود. در دهه‌های ۲۰۰۰ و ۲۰۱۰ میزان ددت و سیکلوکلروهگزان در شیر مادران کاهش داشته است. نمونه‌های مناطق روستایی و جنوب چین حاوی مقادیر باقیمانده آفت کش بالاتری بودند (۲۴).

در مطالعه Shahzadi و همکاران، ۱۴۰ نمونه شیر از مراکز عرضه و تولید شیر در منطقه لاهور پاکستان جمع‌آوری و میزان باقیمانده آفت‌کش‌ها به روش کروماتوگرافی تعیین گردید. نتایج نشان داد که ۵۰ درصد نمونه‌ها حاوی باقیمانده سم بودند. در بین آفت‌کش‌ها، در نمونه‌ها دلتامترین بیش از بقیه سموم مشاهده گردید (۲۵).

با توجه به نتایج مطالعات انجام گرفته در شهرهای مختلف ایران و سایر کشورها به نظر می‌رسد کنترل دوره‌ای مواد غذایی به‌ویژه شیر و فرآورده‌های آن از نظر میزان باقیمانده سموم آفت‌کش اهمیت فراوانی دارد.

در برخی از کشورهای پیشرفته نظیر استرالیا، شیر از نظر میزان باقیمانده آفت‌کش‌ها، داروهای دامپزشکی و آلاینده‌های محیطی سالیانه بررسی می‌گردد. در این برنامه The Australian Milk Residue Analysis (AMAR)) ۱۰۰۰ نمونه شیر خام به‌صورت تصادفی از کل کشور جمع‌آوری شده و با روش‌های استاندارد کنترل می‌شود. در صورت مشاهده نمونه نامنتطبق بر استاندارد، موارد به ارگان‌های ذیربط ارجاع داده می‌شود و دستور جمع‌آوری موارد نامنتطبق صادر می‌شود (۲۶).

با توجه به اینکه اکثر سموم آفت‌کش خاصیت چربی‌دوستی دارند، به نظر می‌رسد میزان سموم آفت‌کش در شیر و محصولات مربوطه با چربی بالاتر بیشتر مشاهده گردد (۸، ۹). البته در مطالعه حاضر میزان سم مشاهده شده با میزان چربی نمونه‌ها مطابقت نداشت که یکی از علل احتمالی می‌تواند مربوط به روش تهیه کره در روش سنتی باشد که از ماست تهیه می‌گردد و نیازمند انجام مطالعات بیشتر برای یافتن علت عدم تطابق فوق است. اثر حرارت در تیمارهای حرارتی رایج در صنایع

نگردید. در ۳ نمونه شیر خام گاو میزان باقیمانده دیمتوات (Dimethoate) بیش از حد مجاز بود. در یک نمونه شیر انسان میزان ددت بیش از حد مجاز بود (۱۰).

در مطالعه Khajeamiri و همکاران، میزان باقیمانده ددت در ۶۰ نمونه شیر پاستوریزه در شهر تهران به روش کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. باقیمانده سم ددت در تمام نمونه‌ها مشاهده گردید (۲۰).

در مطالعه‌ای در کشور هند، ۱۱۸۳ نمونه شیر گاو از ۵ منطقه کشور هند جمع‌آوری و از لحاظ سموم آفت‌کش با روش کروماتوگرافی گازی بررسی شد. در نمونه‌ها سموم هگزاکلروسیکلوهاگزان (HCH)، ددت، اندوسولفان، سایپرترین، سیهالوترین، پرمترین، کلروپریفوس، اتیون و پروفنوفوس مشاهده گردید (۲۱).

با توجه به اینکه یکی از راه‌های ورود آفت‌کش‌ها به شیر دام، خوراک دام آلوده با آفت‌کش است، در مطالعه‌ای در کشور اتریش توسط Penagos-Tabares، تعداد ۱۰۲ نمونه خوراک دام در سال‌های ۲۰۱۹ و ۲۰۲۰ جمع‌آوری و از نظر وجود بیش از ۷۰۰ نوع آفت‌کش و داروی دامی با روش کروماتوگرافی مایع بررسی گردید. در نمونه‌ها ۱۳ نوع آفت‌کش و سه نوع داروی دامی مشاهده گردید. بیشترین آفت‌کش شامل فلوپیرام (۶۲ درصد)، پیپرونیل بوتوکساید (۳۹ درصد) و دی اتیل تولوآمید (۳۵ درصد) بودند. نتایج مطالعه در اتریش نشان داد که احتمال ورود آفت‌کش‌ها در زنجیره غذایی وجود دارد و همچنین احتمال حضور باقیمانده آفت‌کش‌ها در شیر و گوشت دام‌ها همواره وجود دارد (۲۲).

در مطالعه‌ای در کشور اسپانیا Bentabol و همکار، میزان آفت‌کش‌های ارگانوکلره در ۱۴۶ نمونه پنیر را بررسی کردند. در بیش از ۷۶ درصد نمونه‌ها آفت‌کش‌های لیندن، کلردان، دی آلدین، اندرین، هپتاکلر، هپتاکلر اپوکساید و ایزومرها و متابولیت‌های ددت مشاهده گردید (۲۳).

در مطالعه مروری در کشور چین، مقادیر آفت‌کش‌ها در شیر انسان بررسی شد. با توجه به نتایج حاصله، در دهه ۱۹۸۰

نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصله انواع شیر عرضه شده در گنبدکاووس دارای باقیمانده دیازینون بیش از حد مجاز هستند. این در حالی است که باقیمانده سایپرمتترین در نمونه‌ها کمتر از حد مجاز بود. به نظر می‌رسد در شهر گنبدکاووس، شیر، پنیر و کره توزیعی باید به صورت دوره‌ای از نظر میزان سم دیازینون توسط ارگان‌های نظارتی کنترل گردد. همچنین روش‌های سم‌زدایی برای کاهش میزان سموم آفت‌کش در محصولاتی نظیر پنیر و کره باید شناسایی و مورد استفاده قرار گیرد.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان همه نکات اخلاقی از جمله عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. این مطالعه طبق کد شناسه اخلاق IR.IAU.TABRIZ.REC.1401.145 مجوز کمیته اخلاق را برای انجام مطالعه دریافت کرده است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان‌نامه با عنوان "تعیین میزان دیازینون و سایپرمتترین در شیر، پنیر و کره در شهر گنبدکاووس با روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا" در مقطع دکترای حرفه‌ای (در سال ۱۴۰۱-کد ۵۱۶۲۴۸۷۴۰۷-۱۳۲۸۱۹۷۰۰۵۱۶۲۴۸۷۴۰۷) در مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد شبستر است. نگارندگان بر خود لازم می‌دانند که از زحمات آقای دکتر علی‌رضا احمدزاده بابت همکاری در آنالیزهای آماری و آقای دکتر مسعود مشهدی اکبر بوجار در انجام آنالیزهای آزمایشگاهی تقدیر و تشکر نمایند.

شیر می‌تواند در مورد میزان سموم آفت‌کش به صورت دوگانه مشاهده گردد به طوری که در برخی از سموم باعث کاهش و در برخی دیگر باعث افزایش میزان سم در نمونه غذا می‌گردد (۸). امروزه استفاده از روش‌های جایگزین برای سموم آفت‌کش در کشاورزی پیشنهاد می‌گردد که با استفاده از این روش‌ها می‌توان تا حدودی میزان باقیمانده سموم در مواد غذایی را کاهش داد. این روش‌ها شامل کنترل کشت، کنترل فیزیکی-مکانیکی و مدیریت آفات است (۶). با توجه به آمار غیررسمی کشور سالانه بین ۳۰ تا ۳۵ هزار تن آفت‌کش در کشور مصرف می‌شود که مشاهده باقیمانده سموم در انواع شیر، پنیر و کره با حجم بالای مصرف آفت‌کش قابل توجیه است.

در مطالعه Ayoub و همکاران، اثر حرارت و دمای استریلیزاسیون بر روی میزان کاهش سموم ارگانوکلره نظیر ددت مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که دمای استریلیزاسیون باعث کاهش میزان سم ددت در شیر می‌گردد. ۷۶ درصد سم ددت در طول حرارت دادن کره و تولید روغن کره، کاهش یافته بود (۲۷). در مطالعه کنونی اختلاف معنی‌داری از نظر میزان سموم در انواع شیر مشاهده گردید. به نظر می‌رسد که در مورد تأثیر دمای استریلیزاسیون بر روی میزان سموم دیازینون و سایپرمتترین نیاز به انجام مطالعات بیشتری باشد.

در مطالعه حاضر نمونه‌برداری در یک فصل انجام شده است و برای بررسی تأثیر فصل نمونه‌برداری در میزان سموم آفت‌کش در شیر و فرآورده‌های آن توصیه می‌شود که مطالعه به صورت فصلی در شهر گنبدکاووس انجام گیرد.

References

1. Iran Statistics Center. Report of the Iranian statistics center on the amount of milk production and consumption in Iran and the world Tehran: Iran Statistics Center; 2021 [cited 2024 April 2]. Available from: <http://B2n.ir/p08317>.
2. Watson D. Pesticide, Veterinary and other Residues in Food. 1st ed. Sawston: Woodhead publishing; 2004.
3. Torres C, Picó Y, Manes J. Determination of pesticide residues in fruit and vegetables. *Journal of Chromatography A*. 1996;754(1-2):301-31.
4. Hadian Z, Azizi MH. Determination of pesticide residues in fresh and greenhouse vegetables. *Journal of Water and Soil Science*. 2008;12(43):195-204 (in Persian).
5. Aggarwal V, Deng X, Tuli A, Goh KS. Diazinon—chemistry and environmental fate: a California perspective. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 2013;223:107-40.
6. Samad Khan M, Shafiur Rahman M. Pesticide residue in foods: sources, management, and control. New York: Springer International Publishing; 2017. p. 103-12.
7. World Health Organization. Cypermethrin. Geneva: WHO; 1989 [cited 2024 April 10]. Available from: <https://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/Home/Chemical/876#:~:text=Maximum%20daily%20intake%20of%20368%20%20C2%B5g%20cypermethrin%20equivalents%2Fp%2Fd,650%20%20C2%B5g%2Fp%2Fd>.
8. Ranjbar F, Movassaghghazani M. Cypermethrin, deltamethrin, and hexachlorobenzene contents in milk and dairy products in Tehran, Iran. *International Journal of Environmental Studies*. 2023;80(6):1808-19.
9. Jafari S, Movassaghghazani M. Determination of cypermethrin and hexachlorobenzene levels in milk and dairy products using high-performance liquid chromatography in Isfahan, Iran. *International Journal of Environmental Studies*. 2024;81(4):1-10.
10. Ramezani S, Mahdavi V, Gordan H, Rezaeost H, Conti GO, Khaneghah AM. Determination of multi-class pesticides residues of cow and human milk samples from Iran using UHPLC-MS/MS and GC-ECD: A probabilistic health risk assessment. *Environmental Research*. 2022;208:112730.
11. Ashnagar A, Naseri NG, Farmad MC. Determination of organochlorine pesticide residues in cow's milk marketed in Ahwaz city of Iran. *International Journal of PharmTech Research*. 2009;1(2):247-51.
12. Vakili Saatloo N, Mehdizadeh T, Aliakbarlu J, Tahmasebi R. Determination of organochlorine pesticide residues in the raw milk taken from milk collection centers in Urmia in 2020. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;14(2):215-24 (in Persian).
13. Akhtar S, Ahad K. Pesticides residue in milk and milk products: Mini review. *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*.

- 2017;18(1):37-45.
14. Boudebouz A, Boudalia S, Boussadia MI, Gueroui Y, Habila S, Bousbia A, et al. Pesticide residues levels in raw cow's milk and health risk assessment across the globe: A systematic review. *Environmental Advances*. 2022;9:100266.
 15. Iran National Standards Organization. Raw Milk – Specification and Test Methods Tehran: INSO; 2017 [cited 2024 April 10]. Available from: <https://www.inso.gov.ir/portal/home/>.
 16. European Commission. Pesticide Residues. Netherlands: European Union; 2024 [cited 2024 April 11]. Available from: <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/mrls>.
 17. Abu-Qare AW, Abou-Donia MB. Determination of diazinon, chlorpyrifos, and their metabolites in rat plasma and urine by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatographic Science*. 2001;39(5):200-04.
 18. Bissacot DZ, Vassilief I. HPLC determination of flumethrin, deltamethrin, cypermethrin, and cyhalothrin residues in the milk and blood of lactating dairy cows. *Journal of Analytical Toxicology*. 1997;21(5):397-402.
 19. Koohi M, Hejazi M, Mozaffari M, Paktinat S, Sadeghi HG. Determination of organochlorine pesticide residues in dairy products in Tabriz, Iran. *Food Science and Technology*. 2011;8(1):83-89 (in Persian).
 20. Khajeamiri A, Zare Jeddi M, Ahmadkhaniha R, Rastkari N. Carcinogenic and non-carcinogenic risk assessment of DDT and its metabolites residuals in pasteurized milk in general population of Tehran. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2016;9(3):309-18 (in Persian).
 21. Gill J, Bedi J, Singh R, Fairoze MN, Hazarika R, Gaurav A, et al. Pesticide residues in peri-urban bovine milk from India and risk assessment: A multicenter study. *Scientific Reports*. 2020;10(1):8054.
 22. Penagos-Tabares F, Sulyok M, Faas J, Krska R, Khiaosa-Ard R, Zebeli Q. Residues of pesticides and veterinary drugs in diets of dairy cattle from conventional and organic farms in Austria. *Environmental Pollution*. 2023;316:120626.
 23. Bentabol A, Jodral M. Occurrence of organochlorine agrochemical residues in Spanish cheeses. *Pesticide Science*. 1995;44(2):177-82.
 24. Kuang L, Hou Y, Huang F, Hong H, Sun H, Deng W, et al. Pesticide residues in breast milk and the associated risk assessment: A review focused on China. *Science of the Total Environment*. 2020;727:138412.
 25. Shahzadi N, Imran M, Sarwar M, Hashmi AS, Wasim M. Identification of pesticides residues in different samples of milk. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*. 2013;19(2):167-72.
 26. Ambrus A, Hamilton DJ. Food Safety Assessment of Pesticide Residues. Singapore: World Scientific; 2017.
 27. Ayoub M, Desoki M, Hassanin A, Thabet W,

Mansour M, Loutfy NM, et al. Detection of pesticide residues in milk and some dairy products. Journal of Plant Protection and Pathology. 2012;3(8):865-80.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Determination of diazinon and cypermethrin levels in milk, cheese, and butter in Gonbad-Kavus city in 2021-2022

Farzad Kalteh¹, Mohammad Hosein Movassagh^{2,*}

1- Faculty of Veterinary Medicine, Shabestar Branch, Islamic Azad University, Shabestar, Iran

2- Department of Food Hygiene and Quality Control, Faculty of Veterinary Medicine, Shabestar Branch, Islamic Azad University, Shabestar, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 10 June 2024
Revised: 27 August 2024
Accepted: 01 September 2024
Published: 11 December 2024

Keywords: Diazinon, Cypermethrin, Milk, Cheese, Butter

***Corresponding Author:**
drmhmg@gmail.com

ABSTRACT

Background and Objective: The presence of pesticides in milk and dairy products poses a potential risk to consumers. The current study aimed to determine the concentrations of diazinon and cypermethrin in milk, cheese, and butter distributed in Gonbad-Kavus City.

Materials and Methods: A total of 50 samples including raw milk, pasteurized milk, ultra-high-temperature milk, traditional cheese, and traditional butter, were randomly collected from supply centers in Gonbad-Kavus from between 2021 and March 2022. The concentrations of diazinon and cypermethrin in the samples were measured using high-performance liquid chromatography (HPLC).

Results: The mean diazinon levels in raw milk, pasteurized milk, and ultra-high-temperature milk samples were 41.91 ± 9.68 , 28.07 ± 5.86 , and 40.21 ± 9.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The mean cypermethrin levels in raw milk, pasteurized milk, and UHT milk samples were 34.06 ± 8.20 , 22.63 ± 5.88 , and 29.82 ± 8.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. Significant differences were observed among the sample types for both diazinon and cypermethrin levels. In cheese samples, the mean diazinon and cypermethrin levels were 57.23 ± 10.59 and 38.12 ± 8.69 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. In butter samples, the mean diazinon and cypermethrin levels were 16.77 ± 4.15 and 17.50 ± 6.47 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively.

Conclusion: The results of the present study showed that the various types of milk distributed across Gonbad-Kavus contain excessive diazinon residues, while the residual cypermethrin levels were below the allowable limit. Therefore, a codified program to reduce diazinon the residuals in milk, cheese, and butter distributed in Gonbad-Kavus should be implemented.

Please cite this article as: Kalteh F, Movassagh MH. Determination of diazinon and cypermethrin levels in milk, cheese, and butter in Gonbad-Kavus city in 2021-2022. Iranian Journal of Health and Environment. 2024;17(3):497-510.

