فصلنامه علوم محیطی، دوره سیزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۴

۵۷-۶۶

بررسی وضعیت تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی بر اساس نوع فرمولاسیون و شاخص‌های کنترل کیفی آن‌ها

الهام شاهین‌فر[۱]، احمد حیدری[۲*] و بابک حیدری علیزاده[۲]

[۱]دانشجوی کارشناسی ارشد حشره‌شناسی، دانشکده علوم‌زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع‌طبیعی ساری، ساری
[۲]استادیار بخش تحقیقات آفت‌کش‌ها، موسسه تحقیقات گیاه‌پزشکی کشور، تهران

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۴/۳۱

چکیده

آلودگی محیط‌زیست با پسماندهای خطرناک و زیان‌آور در بسیاری از موارد غیر قابل اصلاح است. آفت‌کش‌های تاریخ منقضی در انبارهای سراسر جهان یکی از این نوع پسماندها هستند. عدم توجه و رسیدگی به این انبارها پیامدهای ناگواری برای انسان ها و محیط‌زیست در پی دارد. این تحقیق با هدف بررسی امکان بازیافت سموم تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی انجام شده است. تست های کنترل کیفی نمونه ها براساس دستورالعمل های فائو، اتحادیه بین المللی شورای تجزیه شیمیایی آفت‌کش‌ها و شرکت‌های سازنده آفت‌کش‌ها انجام شد. نتایج میزان تجزیه شدن این آفت کش ها بر اساس مدت زمان تولید آن‌ها، نوع فرمولاسیون، شاخص های کنترل کیفی و شرکت های تولیدکننده فرمولاسیون EC دسته‌بندی شد. تجزیه و تحلیل آماری بر اساس آزمون کای دو برای تعیین اختلاف بین متغیرهای مورد مطالعه و آزمون ریسک برای نشان دادن ریسک نسبی تجزیه شدن انجام شد. نتایج نشان داد که در نمونه‌های مورد بررسی همبستگی معنی‌داری بین مدت زمان تولید آفت کش‌ها و درصد تجزیه شدن آن‌ها وجود ندارد. درصد تجزیه شدن در فرمولاسیون های EC، SC، WP و SL به ترتیب معادل ۶۲٪، ۶۰٪، ۳۲٪ و ۳۸٪ بود. ماده مؤثره در سه فرمولاسیون EC، SL، WP و pH در فرمولاسیون SC بیشتر از سایر شاخص های کنترل کیفی دچار تغییرات غیر قابل قبول شده بود. هم‌چنین نتایج نشان داد آفت‌کش های تولید داخل از ماندگاری بالاتری نسبت به تولیدات هندی/ چینی در فرمولاسیون EC برخوردار بوده‌اند.

کلمات‌کلیدی: آفت‌کش‌های تاریخ منقضی، کنترل کیفی، فرمولاسیون‌ها، انبار.

To Investigate the Degradation Status of Expired Pesticides Based on the Formulation and Quality Control Prameters

Elham Shahinfar, [1] Ahmad Heidari [2]* & Babak Heidari Alizadeh[2]

[1]MSc. Student of Agriculture Entomology, Faculty of Crop Sciences Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari
[2]Assistant Prof., Department of Pesticide Research, Iranian Research Institute of Plant Protection, Tehran

Abstract

In many cases environmental contamination with hazardous and harmful wastes is irreversible. Expired pesticides stockpiles in worldwide warehouses are considered as one of these types of wastes. Lack of attention to these warehouses makes the horrible effects to human's health and environment. This study investigated the possibility of recycling the expired pesticide stockpiles of agricultural supportive services company. Quality control tests were performed according to the FAO, CIPAC and pesticide manufacturers' guidelines.The results were classified based on the date of production, type of formulation, quality control parameters and EC formulations manufacturers. Data were analyzed by Chi-Square test, in case of significance; the risk test was performed to determine the relative risk for the variables. Result showed a no-significant correlation between the time lagged after production of pesticides and percentage degradation of pesticides. The percent degradation of EC, SC, WP and SL formulation were 62%, 60%, 32% and 38 % respectively. Active ingredient in three formulations included EC, SL, WP and pH in SC formulation were unacceptable changes more than other the quality control parameters.Also, theresults showed that pesticides with EC formulations were produced in the country have more durability than Indian/Chinese.

Keywords: Expired Pesticides, Quality Control, Formulation, Warehouses.

* Corresponding Author. *E-mail Address*: heidari419@yahoo.com

۱- مقدمه

از نظر سازمان خواروبار و کشاورزی ملل متحد[1] آفت‌کش‌های سنواتی[2] شامل آفت‌کش‌هائی هستند که دیگر برای هدف اصلی و یا اهداف دیگر قابل استفاده نیستند بنابراین باید معدوم شوند[۱]. این سموم شامل آفت‌کش‌های ممنوع شده به لحاظ مخاطرات بهداشتی و زیست‌محیطی، سموم تاریخ مصرف گذشته، سموم خراب شده، سموم صدمه دیده، ترکیبات بی‌نام و ظروف آلوده خالی اند. این سموم هم‌چنین می‌توانند شامل سمومی باشند که بعد از کنترل آفات به صورت مازاد باقی` مانده و در انبارها دچار تغییرات فیزیکی و شیمیایی می‌شوند[۲،۳،۴و۵]. آفت‌کش‌های سنواتی یک نگرانی زیست‌محیطی و بهداشتی بسیار سمی‌اند. این سموم در انبارهای باز و نامناسب نگهداری می‌شوند و در اثر خوردگی ظروف آفت‌کش‌ها، محتویات درون آن‌ها به بیرون نشت کرده و خطرات جدی برای سلامت انسان و محیط‌زیست به همراه خواهند داشت [۶، ۷، ۸، ۹،۱۰،۱۱و۱۲].

پسماند خطرناک آفت‌کش‌هایی که به درستی ذخیره و انبار نمی‌شوند به بیرون نشت پیدا کرده و مشکلاتی را برای انسان و محیط‌زیست ایجاد می‌کنند. بسیاری از کشاورزان به علت عدم دسترسی به اطلاعات به روز برای نگهداری سموم تاریخ منقضی، در معرض مسمومیت قرار دارند[۲]. نتیجه نشت مواد به بیرون، ورود آن‌ها به آب‌های سطحی، روان‌آب‌ها، آب‌های زیر زمینی و ایجاد آلودگی در آن‌ها است. سموم با فرمولاسیون مایع می‌توانند از نقاط ضعیف ظروف و درزها به بیرون نشت کنند. بعضی از آفت‌کش‌ها در طول مدت نگهداری اسیدی‌تر شده و باعث خوردگی ظروف فلزی و در نهایت نشت مواد سمی به بیرون می شوند[۱۳]. محصولات غذایی در زمین‌های آلوده کشت و آب‌های آلوده برای آبیاری و آشامیدن استفاده می‌شود[۱۴]. آبشویی این پسماندهای خطرناک می‌تواند منجر به مسمومیت‌های مزمن شامل ایجاد سرطان، اختلال در تولید مثل و مشکلات عصبی شود[۲]. آفت‌کش‌ها یک نگرانی جهانی‌اند زیرا برخی از این سموم آلاینده‌های آلی پایدار بوده که استفاده از آن‌ها توسط کنوانسیون استکهلم ممنوع شده است[۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸ و ۱۹].

بر اساس تخمین فائو در حدود نیم میلیون تن آفت‌کش تاریخ منقضی در انبارهای دنیا وجود دارد که بیش از ۲۰٪ آن‌ها در گروه آلاینده های آلی پایدار[3] طبقه‌بندی می‌شوند[۲۰]. باقی مانده آلاینده‌های آلی پایدار توسط فرآیندهای زیست‌محیطی و اقلیمی به مسافت‌های دور منتقل می‌شوند[۱]. سازمان بهداشت جهانی تخمین می‌زند که قرار گرفتن در معرض آفت‌کش‌ها سالانه سه میلیون نفر را دچار مسمومیت حاد می‌کند که ۲۰ هزار نفر از این قربانیان می‌میرند. تخمین‌های دیگر نشان می‌دهد سالانه ۲۵ هزار نفر در کشورهای در حال توسعه دچار مسمومیت می‌شوند[۲۱]. تخمین‌های متفاوتی از میزان سموم منقضی و ممنوع شده در جهان وجود دارد. برخی محققان میزان این ذخایر را در کشورهای در حال توسعه ۴۴۰ تا ۵۵۱ هزار تن برآورد کرده اند[۱۴]. بر اساس توصیه فائو لازم است قبل از هر اقدام در خصوص سموم تاریخ منقضی، امکان استفاده از این ترکیبات بررسی شود. تاریخ منقضی شدن یک ترکیب آفت‌کش به معنی عدم امکان استفاده از ترکیب نیست. ترکیب مورد نظر اگر در شرایط خوبی انبار شده باشد ممکن است مدت زمانی بیشتر از زمان تعیین شده سالم بماند. بنابراین توصیه شده است این ترکیبات تا حد ممکن مجددا آزمایش شوند و در صورت مطابقت با شرایط استاندارد، بر روی برچسب آن‌ها تاریخ انجام آزمایش[4] ذکر شود[۲۲].

در ایران از ابتدای سال ۱۳۶۰ خرید سموم بر عهده شرکت خدمات حمایتی کشاورزی گذارده شد و این وضعیت تا سال ۱۳۸۶ ادامه یافت. در طی این مدت سموم مازاد خریداری شده در انبارهای شرکت خدمات حمایتی که در استان‌های مختلف کشور قرار دارد نگهداری شده است[۲۳]. این تحقیق با هدف مقایسه میزان تجزیه شدن آفت‌کش‌های تاریخ منقضی بر اساس نوع فرمولاسیون و تعیین موثرترین شاخص کنترل کیفی در غیرقابل مصرف کردن آفت‌کش‌های تاریخ منقضی انجام شده است.

۲- مواد و روش‌ها

به منظور بررسی امکان بازیافت سموم تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی‌کشاورزی طرح پژوهشی گسترده‌ای به اجرا درآمد. تحقیق حاضر بخشی از این پروژه وسیع است. بدین منظور از آفت‌کش‌های تاریخ منقضی که در بازه زمانی ۱۳۷۸ تا ۱۳۸۷ تولید شده و در انبارهای شرکت خدمات حمایتی‌کشاورزی در استان‌های کرمان، فارس، گلستان، خراسان رضوی، مازندران، کرمانشاه، خوزستان، مرکزی، اصفهان، قم، لرستان، گیلان، آذربایجان شرقی، آذربایجان غربی، کهکیلویه و بویراحمد، همدان، هرمزگان، چهارمحال و بختیاری، قزوین، تهران، اردبیل،

خراسان جنوبی، خراسان شمالی، سمنان، کردستان، ایلام، بوشهر، زنجان، یزد و دو شهر آبیک و جیرفت قرار داشت بر اساس شماره بچ[5] تولیدی نمونه‌برداری شد.

نمونه‌های جمع‌آوری شده شامل ۲۲۶ نمونه حشره/کنه‌کش، ۶۲۵ نمونه علف‌کش، ۳۸۶ نمونه قارچ‌کش و۷۳ نمونه نماتدکش بود که در آزمایشگاه کنترل کیفی براساس دستورالعمل‌های فائو، اتحادیه بین‌المللی شورای تجزیه شیمیایی آفت‌کش‌ها[6] و شرکت‌های سازنده آن‌ها بررسی شد. آزمایش های کنترل کیفی فیزیکوشیمیائی سموم شامل تعیین درصد ماده مؤثره، پایداری تعلیق، پایداری امولسیونی، پایداری رقت، تست تر شوندگی، تست pH[7]، پایداری در سرما، تست الک‌تر و بررسی وضعیت ظاهری نمونه‌ها بود که با توجه به نوع فرمولاسیون و نوع آفت‌کش روی نمونه‌های جمع‌آوری شده انجام شد.

نتایج آزمایش‌های کنترل کیفی این آفت‌کش‌ها چنانچه خارج از حدود استانداردهای مورد نظر بود به عنوان سموم رد شده (تجزیه شده) و در صورتی که در محدوده استاندارد قرار داشت به عنوان سموم تائید شده (ماندگار) محسوب شد. سپس نتایج بر اساس متغیر مدت زمان تولید آفت‌کش‌ها (بازه زمانی از تاریخ تولید تا تاریخ انجام آزمایش) دسته‌بندی و درصد تجزیه شدن در آن‌ها محاسبه و در نهایت همبستگی بین مدت زمان تولید آفت‌کش‌ها و درصد تجزیه شدن آن‌ها محاسبه شد.

علاوه بر این از میان نمونه‌های مورد بررسی تعداد ۱۰۲۶ نمونه که در بازه زمانی ۱۳۸۰ تا ۱۳۸۷ تولید شده بودند بر اساس نوع فرمولاسیون در چهار دسته شامل فرمولاسیون‌های EC[8]، SC[9]، SL[10] و WP[11] دسته‌بندی و به لحاظ تجزیه شدن و ماندگاری مقایسه شدند. هم‌چنین از میان فرمولاسیون‌های مورد بررسی فرمولاسیون EC که از بیشترین فراوانی درمیان سایر فرمولاسیون‌ها برخوردار بود براساس شرکت‌های تولیدکننده (ایرانی، هندی/ چینی) دسته‌بندی و به لحاظ تجزیه شدن و ماندگاری مقایسه شد.

به منظور بررسی مهم‌ترین عامل در تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی، فراوانی شاخص‌های کنترل کیفی در فرمولسیون‌های EC، SC، SL و WP که دچار تغییرات غیر قابل قبول شده بودند بررسی شد (جدول۱).

تجزیه و تحلیل آماری توسط آزمون کای دو[12] برای تعیین اختلاف بین گروه‌های مختلف به لحاظ تجزیه شدن و ماندگاری روی اطلاعات طبقه‌بندی شده انجام و در صورت معنی‌دار بودن، آزمون ریسک[13]برای نشان دادن خطر نسبی تجزیه شدن و نسبت شانس[14]تجزیه شدن در فاصله اطمینان[15] ۹۵ ٪ برای متغیرهای مورد بررسی به صورت دو به دو با کمک نرم افزار SPSS-18 انجام شد.

لازم به توضیح است که شانس در این آزمایش نسبت تعداد نمونه‌های تجزیه شده به تعداد نمونه‌های سالم در هر گروه است و برای مقایسه دو گروه به لحاظ تجزیه شدن و ماندگاری از نسبت شانس دو گروه باهم استفاده شد. هم‌چنین ریسک نسبی، نسبت نمونه‌هایی است که در یک گروه دچار تجزیه شده‌اند. به عبارت دیگر با کمک آزمون ریسک امکان تخریب آفت‌کش‌ها در دسته‌بندی های مورد بررسی مشخص شد.

جدول۱- شاخص‌های کنترل کیفی مورد بررسی آفت‌کش‌ها به تفکیک نوع فرمولاسیون

نوع فرمولاسیون	تست‌های کنترل کیفی
EC	تعیین درصد ماده مؤثره، پایداری امولسیونی، تست pH ، پایداری در سرما و بررسی وضعیت ظاهری نمونه
SC	تعیین درصد ماده مؤثره، پایداری تعلیق، تست pH ، تست الک‌تر و بررسی وضعیت ظاهری نمونه
SL	تعیین درصد ماده مؤثره، پایداری رقت، تست pH و بررسی وضعیت ظاهری نمونه
WP	تعیین درصد ماده مؤثره، پایداری تعلیق، تر شوندگی، تست الک‌تر و بررسی وضعیت ظاهری نمونه

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی روند تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی بر اساس مدت زمان پس از تولید آفت‌کش‌ها

همبستگی بین مدت زمان پس از تولیدآفت‌کش‌های تاریخ منقضی و درصد تجزیه شدن آن‌ها نشان داد که رابطه معنی‌داری بین مدت زمان پس از تولید آفت‌کش‌ها و درصد تجزیه شدن آن‌ها وجود ندارد ($r=۰/۴۲۷$ ،$n=۱۰$ ،$P>۰/۰۵$) (جدول۲). علت‌های مختلفی را می‌توان برای آن در نظر گرفت. نمونه‌های آفت‌کش تاریخ منقضی مورد بررسی در این تحقیق توسط شرکت‌های مختلفی تولید شده بودند که به لحاظ کیفیت مواد اولیه و رعایت استانداردهای تولید در شرایط متفاوتی قرار داشتند. احتمالا این مسئله تاثیر زیادی بر میزان تجزیه آفت‌کش‌ها داشته و اثر زمان تولید را تحت الشعاع خود قرار داده است.لذا طبق نتیجه به‌دست آمده نمی‌توان صرفا براساس تاریخ تولید آفت‌کش‌ها قضاوت خاصی در خصوص میزان تجزیه شدن آن‌ها ارائه کرد.

جدول۲- درصد تجزیه شدن آفت‌کش‌های تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی بر اساس مدت زمان پس از تولید

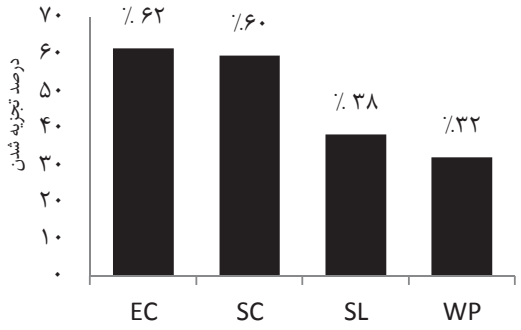
مدت زمان پس از تولید (سال)	درصد تجزیه شدن	نتیجه آنالیز آماری
۲	٪۵۰	
۳	٪۳۵	r = ۰/۴۲۷
۴	٪۴۰	
۵	٪۵۸	P= ۰/۲۱۸^{ns}
۶	٪۵۸	
۷	٪۴۹	
۸	٪۳۵	
۹	٪۶۲	
۱۰	٪۵۹	
۱۱	٪۵۴	

^{ns}: عدم وجود تفاوت معنی‌دار.

جدول۳- وضعیت تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی بر اساس نوع فرمولاسیون

فرمولاسیون	نتیجه تست شیمیایی			نتیجه آزمون آماری
	رد شده	تائید شده	جمع	
EC	۳۵۵	۲۲۱	۵۷۶	
SC	۴۳	۲۹	۷۲	X^2 = ۶۷/۳۷۹ **
SL	۷۱	۱۱۴	۱۸۵	
WP	۶۲	۱۳۱	۱۹۳	df= ۳
جمع	۵۳۱	۴۹۵	۱۰۲۶	

* معنی دار در سطح احتمال ۰/۰۱



شکل۱- درصد تجزیه شدن آفت‌کش‌های تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی کشاورزی بر اساس نوع فرمولاسیون

۳-۲- بررسی وضعیت تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی براساس نوع فرمولاسیون آن‌ها

نتایج مقایسه فرمولاسیون‌های مختلف نشان داد که میزان تجزیه شدن در فرمولاسیون EC معادل ۶۲ ٪، فرمولاسیون SC معادل ۶۰ ٪، فرمولاسیون SL معادل ۳۸ ٪ و فرمولاسیونWP معادل۳۲ ٪ بوده است. آزمون کای دو اختلاف معنی‌داری را بین فرمولاسیون‌های EC، SC، SL و WP به لحاظ ماندگاری و تجزیه شدن نشان داد (۰/۰۱ >P، df=۳، X^2=۶۷/۳۷۹) (جدول ۳).

با توجه به معنی‌دار شدن آزمون کای دو، با آزمون ریسک مشخص شد شانس تجزیه شدن فرمولاسیون EC نسبت به فرمولاسیون WP معادل ۳/۳۹۴ و نسبت به فرمولاسیون SL معادل ۲/۵۷۹ است. هم‌چنین شانس تجزیه شدن فرمولاسیون SC نسبت به فرمولاسیون SL معادل ۲/۳۸۱ و نسبت به فرمولاسیون WP معادل ۳/۱۳۳ است. اما تفاوت معنی‌داری بین فرمولاسیون EC و SC (P= ۰/۷۵۴ ، ۱/۷۸۶ – CI= ۰/۶۵۷، OR= ۱/۰۸۳) و هم‌چنین بین

فرمولاسیون SL و WP (P = ۰/۲۰۳، ۲/۰۰۹ – ۰/۸۶۲ = CI، ۱/۳۱۶ = OR) دیده نشد (جدول۴).

این نتایج نشان می‌دهد که فرمولاسیون EC بیش از دو فرمولاسیون WP و SL تجزیه شده است. اما میزان تجزیه شدن در دو فرمولاسیون EC و SC تقریبا برابر است. این نتایج هم‌چنین نشان می‌دهد که فرمولاسیون SC نسبت به فرمولاسیون‌های SL و WP ریسک تجزیه شدن بالاتری دارد. درصد تجزیه شدن دو فرمولاسیون SL و WP تقریبا مشابه است و به لحاظ خراب شدن با هم اختلاف آماری معنی‌داری ندارند. علت این امر احتمالا به نحوه فرموله کردن آن‌ها در زمان ساخت بر می‌گردد. در فرمولاسیون‌های EC، SL و SC به دلیل داشتن حالت فیزیکی مایع و وجود حلال‌هایی با کیفیت و درجه خلوص متفاوت نسبت به فرمولاسیون WP که به حالت پودری است شانس تجزیه شدن بیشتری داشتند. تغییرات درجه حرارت یکی از عواملی است که روی سموم مایع نسبت به آفت‌کش‌های جامد بیشتر تاثیرمی‌گذارد. آفت‌کش‌های پودری و گرانوله تحت تاثیر دمای پایین نیستند درصورتی که کاهش دما در فرمولاسیون‌های مایع باعث تبلور و انعقاد آن‌ها می‌شود[۲۴]. این امر باعث تخریب فرمولاسیون و غیرقابل مصرف شدن آفت‌کش می‌شود. به همین دلیل فائو تاکید می‌کند که محل نگهداری آفت‌کش‌های مایع از آفت‌کش‌های جامد جدا در نظر گرفته شود[۱].

جدول۴- نسبت شانس(OR) و ریسک نسبی رد شدن در تست فیزیکوشیمیایی بر اساس نوع فرمولاسیون آفت‌کش‌های تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی‌کشاورزی

		حدود اعتماد ۹۵٪	
	مقدار	حدبالا	حدپایین
نسبت شانس (EC به WP)	۳/۳۹۴	۴/۷۹۶	۲/۴۰۲
ریسک نسبی تجزیه شدن	۱/۹۱۹	۲/۳۷۹	۱/۵۴۷
نسبت شانس (EC به SC)	۱/۰۸۳	۱/۷۸۶	۰/۶۵۷
ریسک نسبی تجزیه شدن	۱/۰۳۲	۱/۲۶۱	۰/۸۴۵
نسبت شانس (EC به SL)	۲/۵۷۹	۳/۶۲۶	۱/۸۳۵
ریسک نسبی تجزیه شدن	۱/۶۰۶	۱/۹۴۹	۱/۳۲۳
نسبت شانس (SC به WP)	۳/۱۳۳	۵/۴۸۲	۱/۷۹۰
ریسک نسبی تجزیه شدن	۱/۸۵۹	۲/۴۵۸	۱/۴۰۶
نسبت شانس (SC به SL)	۲/۳۸۱	۴/۱۵۳	۱/۳۶۵
ریسک نسبی تجزیه شدن	۱/۵۵۶	۲/۰۲۵	۱/۱۹۶
نسبت شانس (SL به WP)	۱/۳۱۶	۲/.۰۰۹	۰/۸۶۲
ریسک نسبی تجزیه شدن	۱/۱۹۵	۱/۵۷۲	۰/۹۰۸

۳-۳- بررسی وضعیت تجزیه فرمولاسیون EC براساس شرکت‌های تولید کننده

آزمون کای دو اختلاف معنی‌داری را برای دو گروه از شرکت‌های تولید کننده (ایرانی، هندی/ چینی) به لحاظ ماندگاری و تجزیه شدن نشان داد (جدول۵).

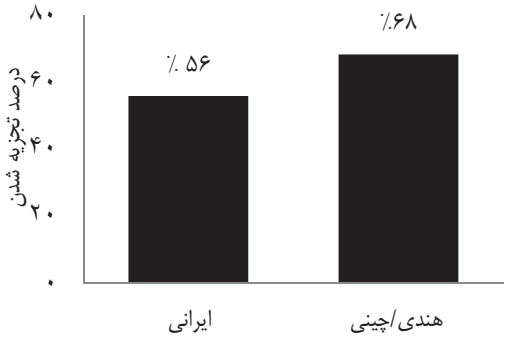
با توجه به معنی‌دار شدن آزمون کای دو، با آزمون ریسک مشخص شد که نسبت شانس تجزیه شدن آفت‌کش‌ها با فرمولاسیون EC که توسط شرکت‌های داخلی تولید شده بودند نسبت به تولیدات هندی/ چینی کمتر از یک است. این نشان‌دهنده آن است که تولیدات داخلی ماندگاری بالاتری پس از گذشت تاریخ انقضای خود داشتند. به عبارت دیگر تغییرات شیمیایی کمتری در فرمولاسیون خود نسبت به تولیدات هندی/ چینی داشته‌اند که این امر امکان استفاده مجدد این سموم را پس از انجام تست‌های آزمایشگاهی فراهم می‌کند (OR = ۰/۵۸۶) (جدول۶).

علت این امر احتمالا به دلیل برخورداری از استانداردهای بهتر تولید و نظارت‌های فراگیر بر تولیدات داخلی در مقایسه با نمونه‌های وارداتی از هند و چین است. با توجه به اینکه کیفیت مواد اولیه و درجه خلوص حلال‌های مورد استفاده در آفت‌کش‌ها در ماندگاری آن‌ها اثر فراوانی دارد و وجود ناخالصی در مواد تشکیل دهنده آن‌ها عاملی است که سرعت و شدت تغییرات در فرمولاسیون را بیشتر خواهد کرد، بنابراین نظارت بر مراحل ساخت آفت‌کش‌ها بر کیفیت آن‌ها مؤثر خواهد بود. با توجه به اهمیت این امر امکان نظارت بر این موضوع برای تولیدات داخلی فراهم است اما بررسی آن در محصولات وارداتی امکان پذیر نخواهد بود.

جدول۵- وضعیت تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با فرمولاسیون EC موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی‌کشاورزی براساس شرکت تولید کننده

نتیجه تست شیمیایی	شرکت های تولید کننده فرمولاسیون EC			نتیجه آزمون آماری
	ایرانی	هندی/چینی	جمع	
رد شده	۱۷۵	۸۶	۲۶۱	X^2=۵/۸۴۲*
تائید شده	۱۳۹	۴۰	۱۷۹	
جمع	۳۱۴	۱۲۶	۴۴۰	df= ۱

*معنی دار در سطح احتمال۰/۰۵



شکل۲- درصد تجزیه شدن آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با فرمولاسیون EC موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی‌کشاورزی بر اساس شرکت‌های تولید کننده

جدول۶- نسبت شانس(OR) و ریسک نسبی رد شدن در تست فیزیکوشیمیائی در نمونه‌های آفت‌کش تاریخ منقضی موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی‌کشاورزی براساس شرکت‌های تولید کننده

فرمولاسیون EC		حدود اعتماد ۹۵٪	
	مقدار	حدبالا	حدپایین
نسبت شانس تولیدات ایرانی به هندی/ چینی	۰/۵۸۶	۰/۹۰۶	۰/۳۷۹
ریسک نسبی تجزیه شدن	۰/۸۱۷	۰/۹۵۳	۰/۷

۳-۴- بررسی وضعیت تجزیه آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با فرمولاسیون‌های مختلف بر اساس شاخص‌های کنترل کیفی

۳-۴-۱- فرمولاسیون EC

نتایج حاصل از آزمایش‌های کنترل کیفی ۱۵۶ نمونه از آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با فرمولاسیون EC نشان داد که ماده مؤثره نسبت به چهار شاخص کیفی دیگر بیشتر دچار تغییرات غیر قابل قبول شده است (۵۴٪). در این بررسی تنها ۱۳٪ از نمونه‌ها دچار تغییرات غیر قابل قبول ظاهری شده‌اند که در آن‌ها تجزیه فرمولاسیون به راحتی قابل شناسایی است. این در حالی است که ۸۷٪ نمونه‌ها شکل ظاهری کاملا سالمی داشتند اما بعد از انجام آزمایش‌های کنترل کیفی مشخص شد که نمونه‌ها دچار تجزیه و تغییرات شیمیایی در ساختار خود شده‌اند. حدود ۴۴٪ آفت‌کش‌های مورد بررسی توانایی تشکیل امولسیون پایدار را نداشتند که نشان‌دهنده تجزیه شدن امولسیفایر است. این مسئله باعث می‌شود سم بعد از مخلوط شدن با آب نتواند امولسیون پایدار و یک دستی را تشکیل دهد و در نتیجه غیر قابل استفاده می‌شود. کیفیت و درجه خلوص امولسیفایر می‌تواند در ماندگاری بیشتر آفت‌کش‌ها به خصوص در فرمولاسیون EC نقش اساسی داشته باشد. در این پژوهش بیش از نیمی از سمومی که توانایی تشکیل امولسیون کامل را نداشتند ساخت کشور هند بودند و با توجه به نتایج آزمون مقایسه شرکت‌ها مشخص است که تولیدات هندی ماندگاری بالایی نداشتند. هم‌چنین حدود نیمی از (۴۹٪) نمونه‌ها در اثر قرارگیری در دمای صفر درجه سانتی‌گراد پایداری خود را از دست داده، فرمولاسیون آن‌ها شکسته و ایجاد رسوب کردند که با توجه به استانداردها، غیر قابل مصرف بودند. علاوه بر این ۲۸٪ نمونه‌های مورد بررسی دچار تغییرات pH شده بودند که این تغییرات خارج از محدوده استاندارد قرار داشت (جدول۷).

جدول۷- نتایج حاصل از آزمایش‌های فیزیکوشیمیایی برای فرمولاسیون EC تاریخ گذشته موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی‌کشاورزی

شاخص‌های کنترل کیفی	تعداد کل نمونه	تعداد رد شده‌ها	درصد رد شده‌ها
ماده مؤثره	۱۵۶	۸۱	۵۲
تست pH	۱۵۶	۴۳	۲۸
پایداری امولسیونی	۱۵۶	۶۸	۴۴
پایداری در سرما	۱۵۶	۷۶	۴۹
شکل ظاهری	۱۵۶	۲۱	۱۳

جدول۸- نتایج حاصل از آزمایش‌های فیزیکوشیمیایی برای فرمولاسیون WP سموم تاریخ گذشته موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی‌کشاورزی

شاخص‌های کنترل کیفی	تعداد کل نمونه	تعداد رد شده ها	درصد رد شدن
ماده مؤثره	۵۸	۳۱	۵۳
پایداری تعلیق	۵۸	۲۵	۴۳
تست الک تر	۵۸	۲۱	۳۶
قابلیت تر شوندگی	۵۸	۲	۳
شکل ظاهری	۵۸	۰	۰

جدول۹- نتایج حاصل از آزمایش‌های فیزیکوشیمیایی برای فرمولاسیون SL سموم تاریخ گذشته موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی‌کشاورزی

شاخص‌های کنترل کیفی	تعداد کل نمونه	تعداد رد شده ها	درصد رد شدن
ماده مؤثره	۷۰	۵۱	۷۳
تست pH	۷۰	۱۴	۲۰
پایداری رقت	۷۰	۴۴	۶۳
شکل ظاهری	۷۰	۱	۱

۳-۴-۲- فرمولاسیون WP

نتایج آزمایش‌های کنترل کیفی ۵۸ نمونه از آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با فرمولاسیون WP نشان داد که ماده مؤثره نسبت به سایر شاخص‌های کنترل کیفی بیشتر دچار تغییرات غیر قابل قبول شده است (۵۳٪) در حالی‌که ۴۳٪ نمونه‌های مورد مطالعه قابلیت تعلیق خود را از دست داده و ایجاد رسوب کرده بودند. این امر منجر می‌شود تا سم بعد از اختلاط با آب نتواند سوسپانسیون یکنواختی را تشکیل دهد و در زمان سمپاشی بعد از چند ثانیه در کف سمپاش رسوب کرده و عملکرد سمپاشی را کاهش دهد. هم‌چنین ۳۶٪ نمونه ها قادر به عبور از الک های مربوطه نبوده و باقی مانده‌ای بیش از حد مجاز روی الک به جای گذاشتند که با توجه به استانداردها، این میزان غیر قابل قبول است. نمونه‌های پودری مورد بررسی به لحاظ شکل ظاهری عاری از هرگونه کلوخه و دارای رنگ طبیعی بودند که مطابق با استانداردهای اعلام شده بود. این امر نشان‌دهنده شرایط فیزیکی خوب انبارداری آن‌ها است که مانع از فشردگی ذرات سموم یا اکسید شدن و تغییر رنگ آن‌ها است. علاوه بر این قابلیت ترشوندگی ۹۷٪ نمونه‌ها در محدوده استاندارد قرار داشت (جدول۸). با توجه به آن‌که این نمونه‌ها در یک یا بیش از یک شاخص‌کنترل کیفی رد شده بودند لذا بر اساس استانداردهای مورد نظر غیر قابل قبول تشخیص داده شده‌اند.

۳-۴-۳- فرمولاسیون SL

نتایج آزمایش‌های کنترل کیفی ۷۰ نمونه از آفت‌کش‌های تاریخ گذشته با فرمولاسیون SL نشان داد که ماده مؤثره ۷۳٪ نمونه‌ها دچار تغییرات غیر قابل قبول شده است. بیش از نیمی از نمونه‌ها (۶۳٪) قابلیت تشکیل امولسیون پایدار را نداشتند. هم‌چنین ۲۰٪ نمونه‌ها تغییرات

کاهشی pH را نشان دادند که خارج از محدوده استاندارد قرار داشت. تنها ۱٪ نمونه‌های SL شکل ظاهری سالمی نداشته و در فرمولاسیون آن‌ها تغییر رنگ، رسوب و کریستال دیده شد (جدول۹).

۳-۴-۴- فرمولاسیون SC

نتایج آزمایش‌های کنترل کیفی۲۳ نمونه از آفت‌کش‌های تاریخ گذشته با فرمولاسیون SC نشان داد که pH در نمونه‌ها با فرمولاسیون SC بیش از سایرشاخص‌های کنترل کیفی دیگر دچار تغییرات غیر قابل قبول شده است (۵۲٪). درصد تغییرات ماده مؤثره و تست الک‌تر برابر بوده است (۳۵٪). هم‌چنین ۹۶٪ نمونه‌ها از پایداری تعلیق خوبی برخوردار بوده و بعد از اختلاط با آب سوسپانسیون یکنواختی را تشکیل دادند. علاوه بر این تمام نمونه‌ها شکل ظاهری سالمی داشتند که مطابق با استانداردهای توصیه شده بود (جدول۱۰).

جدول۱۰- نتایج حاصل از آزمایش‌های فیزیکوشیمیایی برای فرمولاسیون SC سموم تاریخ گذشته موجود در انبارهای شرکت خدمات حمایتی‌کشاورزی

شاخص‌های کنترل کیفی	تعداد کل نمونه	تعداد رد شده ها	درصد ردشدن
ماده مؤثره	۲۳	۸	۳۵
تست pH	۲۳	۱۲	۵۲
پایداری تعلیق	۲۳	۱	۴
تست الک تر	۲۳	۸	۳۵
شکل ظاهری	۲۳	۰	۰

فرمولاسیون آفت‌کش‌ها در معرض سه نوع تجزیه قرار می‌گیرند که شامل: تجزیه شیمیایی، میکروبی و نوری است[۲۵]. در مجموع نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که فعل و انفعالات شیمیایی که در گذر زمان بین عناصر سازنده آفت‌کش‌ها رخ داده عامل اصلی در تجزیه آفت‌کش‌ها است و این مطلب تنها با انجام آزمایش‌های کنترل کیفی قابل شناسایی است. در این بررسی مشخص شد که وضعیت ظاهری چهار فرمولاسیون مورد بررسی کمتر دچار تغییرات شده لذا اکثر نمونه‌ها از وضعیت فیزیکی خوبی برخوردار بودند اما در شاخص‌های دیگر کنترل کیفی که تحت تاثیر تجزیه شیمیائی بوده دچار تغییرات شده اند.

نتایج این بررسی نشان داد که فرمولاسیون EC و SC که دارای حلال‌های آلی و مایع هستند شرایط مناسبی برای تولید محیط اسیدی دارند. زیرا pH فرمولاسیون‌های EC و SC در اکثر موارد کاهش یافته بود. این کاهش باعث ایجاد پروتون(H^+) در محیط فرمولاسیون می‌شود. اکثر آفت‌کش‌ها که دارای عامل گروهی کربنیلی (ارگانوفسفره) بوده و یا دارای گروه‌های استری (کاربامات‌ها) هستند به راحتی در محیط اسیدی شکسته می‌شوند. در مورد سموم با فرمولاسیون WP که حالت جامد دارند، ماده مؤثره کمتر در معرض شکستگی و تغییرات pH است.

نتایج این تحقیق با یافته های دیگر محققان نیز مطابقت دارد. در تحقیقی، پایداری چهار آفت‌کش (دس اتیل آترازین، فونوفوس، فنیتروتیون، فتامیفوس) تحت شرایط انبارداری مختلف برروی کارتریج پلی سالیدفیس بررسی شد[۲۶]. هم‌چنین فاکتور اسیدی و غیر اسیدی نیز در پایداری آفت‌کش‌ها در سه دمای ۲۰-، ۴ درجه سانتی‌گراد و دمای محیط بررسی شد. نتایج نشان داد که اضافه کردن محیط اسیدی به عنوان نگهدارنده به آفت‌کش‌ها می‌تواند باعث شکست سریع مولکول آفت‌کش‌ها شود[۲۶].

در تحقیق دیگری میزان تجزیه ماده مؤثره در فرمولاسیون تجاری آفت‌کش‌ها در محلول محیط اسیدی آبی با کاتالیت فوتون فنتون[۱۶] در مراحل اکسیداسیون مقایسه شد[۲۷]. نتایج این بررسی نشان داد که در اکثر موارد ماده مؤثره در کمتر از ۳۰ دقیقه از بین رفت. علاوه بر این واکنش معدنی شدن قابل ملاحظه‌ای در طی ۱۲۰ دقیقه به وسیله کاهش مجموع کربن آلی[۱۷] در اکثر آفت‌کش‌ها صورت گرفته بود[۲۷]. بنابراین مشخص شد که آفت‌کش‌ها چه به صورت ماده مؤثره و چه در فرمولاسیون، در محیط اسیدی در معرض واکنش فوتون فنتون بوده و باعث تجزیه شدن آن‌ها می‌شود. درصد معدنی شدن با ساختار شیمیایی آفت‌کش‌ها متفاوت است. اما در اکثر موارد بیش از نیمی از مجموع کربن آلی مواد آفت‌کش‌ها از بین می‌رود [۲۷].

پایداری امولسیون عامل بسیار مهمی در جلوگیری از تجزیه فرمولاسیون‌های EC وSL است. زیرا با خراب شدن

پایداری امولسیون، دو فازی در محلول امولسیون ایجاد شده و در نتیجه مواد محلول در روغن وارد فاز آلی گشته و به مرور زمان شرایط برای تجزیه آن‌ها فراهم می‌شود. ماده مؤثره اکثر آفت‌کش‌ها قابلیت حلالیت در حلال‌های آلی را دارد و به راحتی از مولکول امولسیفایر جدا شده و با مولکول‌های موجود در امولسیون واکنش شیمیایی داده و شکسته می‌شود. در واقع محلول امولسیون حالتی ایجاد می‌کند که در آن مولکول‌های ماده مؤثره بوسیله مواد امولسیون‌کننده احاطه شده و مانع واکنش شیمیایی آن‌ها می‌شوند. با گذشت زمان و با خراب شدن امولسیون این مولکول‌ها آزاد شده و در محیط آلی با یکدیگر واکنش می‌دهند[۲۷].

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاضر مشخص شد که آفت‌کش‌ها با فرمولاسیون مایع نسبت به سموم جامد بیشتر تجزیه می‌شوند. لذا مصرف به موقع این گروه از سموم باید در اولویت قرار گیرد. هم‌چنین مشخص شد که اکثر سموم وارداتی از هند و چین از کیفیت ماندگاری قابل قبولی برخوردار نبودند لذا لازم است ضمن تجدید نظر شرایطی را فراهم نمائیم که با نظارت‌های فراگیر از ورود سموم بی کیفیت از این منابع جلوگیری به عمل آید. نتایج نشان داد همبستگی زیادی بین میزان تجزیه‌شدن آفت‌کش‌های تاریخ منقضی با تاریخ تولید آن‌ها وجود ندارد و این مسئله بیشتر به نوع آفت‌کش، نوع فرمولاسیون و کیفیت مواد تشکیل‌دهنده بستگی دارد. لذا درج یک تاریخ انقضای ثابت(۲سال) روی بر چسب آفت‌کش‌ها همانند آن چیزی که در حال حاضر در کشور وجود دارد چندان منطقی نیست و بهتر است در مورد هر آفت‌کش با توجه به شرایط خاص آن تصمیم‌گیری شود.

پی‌نوشت‌ها

[1] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)
[2] Obsolete Pesticides
[3] Persistent Organic Pollutants
[4] Date of Test
[5] Batch Number
[6] Collaborative International Pesticides Analytical Council (CIPAC)
[7] Power Hydrogen (pH)
[8] Emulsifiable Concentrate(EC)
[9] Suspension Concentrate(SC)
[10] Soluble Liquid(SL)
[11] Wettable Powder(WP)
[12] Chi-Square
[13] Risk
[14] Odd Ration (OR)
[15] Confidence Interval (CI)
[16] Photon-Fenton
[17] Total Organic Carbon

منابع

[1] FAO, Basline study on the problem of obsolete pesticides stocks, FAO pesticide disposal, series 9, The Problem of Obsolete Pesticides, Rome, Italy, http://www.fao.org/docrep/003/X8639E/x8639e00.htm.pdf, (assessed: May 27, **2013**).

[2] Kreisler E, Heiss R. Managing expired pesticides as hazardous waste across borders. The Eighth International Conference on Environmental Compliance and Enforcement, Washington, DC; **2008**.

[3] Mwandia A, Touni E. Obsolete pesticides in Africa-raising awareness of social and environmental implications. Article presented at the International Conference on Pesticide Use in Developing Countries, Environmental Fate, Effects and Public Health Implications, Tanzania; **2006**.

[4] Rajput V.Toxicity effect of expired pesticides on Catla Catla of the Gaula Stream, India. Croatian Jurnal of Fisheries; **2012**;**70**(4):187-196.

[5] Satyavani G, Gopi R A, Ayyappan S, Balakrishnamurthy P, Neelakanta P. Toxicity effect of expired pesticides to freshwater fish, Labeo Rohita. The Journal of Agriculture and Environment; **2011;12**:1-9.

[6] Buczyńska A, Szadkowska-Stańczyk I. Identification of health hazards to rural population living near pesticide dump sites in Poland. International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health; **2005**;**18**(4):331–9.

[7] CLI, obsolete stocks programme country report. Brussels; **2006**.

[8] Curtis C, Olsen C P. The Africa stockpiles programme: cleaning up obsolete pesticides; contributing to a healthier future. industry and environment Journal; **2004**;**27**:37–8.

[9] FAO, Guidelines for the management of small quantities of unwanted and obsolete pesticides. FAO pesticide disposal, series 7, Food and agriculture organization of United Nations, Rome, Italy, http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/obsolete_pesticides/docs/small_qties.pdf, (assessed: May 27 , **2013**).

[10] Minh N H, Minh T B, Kajiwara N, Kunisue T, Subramanian A, Iwata H. Contamination by persistent organic pollutants in dumping sites of Asian developing countries: implication of emerging pollution sources. Archives of Environmental Contamination and Toxicology Journal; **2006**;**50**:474–81.

[11] MisraV, Pandey S. Hazardous waste, impact on health and environment for development of better waste management strategies in future in India. Journal of Environment International; **2005**;**31**:417–31.

[12] PAN-UK, Disposal of obsolete pesticides. Pesticides management notes; no.3. London, http://www.pan-uk.org/archive/Internat/IPMinDC/pmn3.pdf, (assessed: May 12, **2013**)

[13] FAO, Pesticide storage and stock control manual. FAO pesticide disposal, series 3, The Problem of Obsolete Pesticides, Rome, Italy, http://www.fao.org/docrep/v8966e/v8966e00.htm.pdf, (assessed: May 27, **2013**).

[14] Dasgupta S, Meisner C, Wheeler D. Stockpiles of obsolete pesticides and cleanup priorities: A methodology and application for Tunisia. Journal of Environmental Management; **2010**;**91**(4):824-830.

[15] Abiye A, Hadera G. A report on POPs and other pesticides inventory in Ethiopia; POPs/NIP project. Addis Ababa: EPA/SEG; **2005**.

[16] FNG, Ratification of the Stockholm convention on persistent organic pollutants. Proclamation no. 279, 8th year, no. 26. Addis Ababa: Ethiopia; **2002**.

[17] Jacobs M, Dinham B. Pesticides, livelihoods and women's health. London: Zed books Ltd; **2003**.

[18] Orris P, Chary L, Perry K, Asbury J. Persistent organic pollutants(POPs) and human health. New York: World federation of public health associations; **2000.**

[19] UNEP, Stockholm convention on persistentorganic pollutants; **2001**.

[20] Shah B P, Devkota B. Obsolete pesticides: their environmental and human health hazards. The Journal of Agriculture and Environment; **2009**;**10**:60-66.

[21] WHO/UNEP, Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture. Publisher World Health Organization,Geneva, http://www.who.int/iris/handle/10665/39772.pdf, (assessed: November 4, **2013**).

[22] FAO, Prevention of accumulation of obsolete pesticide stocks provisional guidelines. FAO pesticide disposal, series 2, The Problem of Obsolete Pesticides, Food and agriculture organization of United Nations, Rome, Italy, ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/009/v7460e/v7460e.pdf, (assessed: May 27 , **2013**).

[23] [23] Heidari A. Research Strategic Plan For Pesticides. IRIPP press; **2010**. 271 pp. **[In Persian]**

[24] Fishel F. Temperature effects on storage of agricultural pesticides. Department of Agronomy, http://extension.missouri.edu/p/G1921.pdf, (assessed: June 11, **2013**).

[25] Bhattacharyya A, Barik S R, Ganguly P. New pesticide molecules, formulation technology and uses: Present status and future challenges, The Journal of Plant Protection Sciences; **2009**;**1**(1):9-15.

[26] Ferrer I, Barcelo D. Stability of pesticides stored on polymeric solid-phase extraction cartridges. Journal of Chromatography A; **1997**;**778**(1–2):161–170.

[27] Huston P L, Pignatello J J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction, The Journal of Water Research; **1999**;**33**(5):1238–1246.