دانشگاه پیام نور

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی تجزیه

دانشکده علوم پایه

گروه علمی شیمی

عنوان پایان نامه:

ردیابی و اندازه گیری سموم دیازینون و تریفلورالین در خاک و محصولات مزارع کشاورزی شهرستان بیرم واقع در جنوب فارس به روش کروماتوگرافی گازی

استاد راهنما: دکتر حسین تولّلی

استاد مشاور: مهدی بامروّت

نگارش : عباس کریم پور

اردیبهشت ۱۳۸۸

دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی

تصویب پایان نامه /رساله

پایان نامه تحت عنوان : ردیابی و اندازه گیری سموم دیازینون و تریفلورالین در خاک و محصولات مزارع کشاورزی شهرستان بیرم واقع در جنوب فارس به روش کروماتوگرافی گازی که توسط آقای عباس کریم پور در مرکز شیراز تهیه و به هیأت داوران ارائه گردیده است مـورد تأییـد می‌باشد.

تاریخ دفاع: ۱۳۸۸/۲/۳۱ نمره: ۱۹ درجه ارزشیابی : عالی

اعضای هیأت داوران:

نام و نام خانوادگی	هیأت داوران	مرتبه علمی	امضاء
۱– دکترحسین تولّلی	استاد راهنما:	دانشیار	
۲– مهدی بامروّت	استاد مشاور:	مربّی	
۳– دکترحبیب اللّه خواجه شریفی	استاد داور:	استادیار	
۴– دکتر احمد خاکساری	نماینده تحصیلات تکمیلی	استادیار	

تقدیم به:

پدر و مـادر مهربانم که همواره از حمایت های بی دریغ آن ها بهره‌مند بوده و همسر و فرزندانم که مرا در این مهمّ یاری کرده اند و تقدیم به آنان که مرا علم آموخته اند.

سپاسگزاری:

سپاس و تشکر خدایی را که توفیق تلاش در برابر شکست و صبر در برابر نومیدی را به من عطا فرمود.

از جناب آقای دکتر حسین تولّلی استاد محترم راهنما و همینطور از جناب آقای مهدی بامرّوت استاد محترم مشاور اینجانب که همواره با رهنمودها و کمکهای بی شائبه خود مرا به سر منزل مقصود موفقیت رهنمون کرده اند کمال تشکر و قدردانی را دارم. اکنون که بر فراز قلّه موفّقیّت رسیده ام خاضعانه در برابرشان زانو می زنم و دانش خود را مدیون ایشان می دانم.

همینطور از استاد محترم جناب آقای دکتر حبیب الله خواجه شریفی که داوری این پروژه را پذیرفته اند صمیمانه سپاسگزاری می کنم.

چکیده

در این تحقیق از تکنیک کروماتوگرافی گازی با دتکتور FID و ستون مویین با طول۳۰ m و ضخامت ۰/۳۲ mm با پوشش سیلیکا مدل CP- SIL- 8CB برای ردیابی و اندازه گیری آفت کش هایی نظیر دیازینون و تریفلورالین در نمونه های خاک و محصولات زراعی استفاده شد. منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۰/۲۹–۳۱/۹۶ µg/ml و ۰/۴۱–۳۶/۹۶ µg/ml به ترتیب برای دیازینون و تریفلورالین بدست آمد. درصد انحراف استاندارد نسبی با سه بار تکرار در غلظت های ۵/۲۸ µg/ml و ۱۲/۹۶ µg/ml به ترتیب برای دیازینون و تریفلورالین مقادیر ۸/۰۴٪ و ۴/۸۵٪حاصل گشت. بررسی های انجام گرفته وجود سموم را در نمونه های خاکی و حقیقی بیش از حد مجاز تعیین شده از سوی آژانس حفظ محیط زیست EPA[1] نشان می دهد. زمان ماندگاری حدود ۲ ماه برای دیازینون و ۱۱ ماه برای تریفلورالین معرفی می شود که این تهدیدی برای سلامت انسان محسوب خواهد شد.

[1] **The Environmental Protection Agency's**

فهرست مطالب

فصل اول: آفت کش

عنوان	صفحه
مقدمه	۱
فصل اول – آفت کش ها	۲
۱- تاریخچه استفاده از سموم آفت کش	۳
۱-۱- حشره کش ها	۷
۱-۱-۲- انواع طبقه بندی حشره کش ها	۸
۱-۱-۲-۱- طبقه بندی از لحاظ نحوه تاثیر حشره کش ها	۹
۱-۱-۲-۱-۱- حشره کش تماسی	۹
۱-۱-۲-۱-۲- حشره کش نفوذی	۹
۱-۱-۲-۱-۳- حشره کش سیستمیک	۹
۱-۱-۲-۲- طبقه‌بندی حشره کش براساس دارا بودن مواد شیمیایی	۱۰
۱-۱-۲-۲-۱- سموم کلره	۱۰
۱-۱-۲-۲-۲- سموم فسفره	۱۰
۱-۱-۲-۲-۳- کاربامات‌ها	۱۱
۱-۱-۲-۲-٤- سموم پایروتروئید	۱۱
۱-۱-۲-۳- سایر سموم جدید	۱۲
۱-۱-۳- مکانیسم عمل حشره کش بر روی حشرات	۱۲
۱-۱-٤- راههای مقابله با مقاومت در حشرات	۱۳
۱-۲- علف کش ها	۱٦
۱-۲-۱- طبقه بندی علف کش ها	۱٦

۱-۲-۱-۱- طبقه بندی از نظر طیف تاءثیر ۱٦
۱-۲-۱-۱-۱- علف کش های عمومی ۱٦
۱-۲-۱-۱-۲- علف کش های انتخابی ۱۷
۱-۲-۱-۲- طبقه بندی از لحاظ کاربرد و تاثیر ۱۷
۱-۲-۱-۲-۱- مصرف علف کش ها روی برگ (برگ مصرف) ۱۷
۱-۲-۱-۲-۱-۱- علف کش های تماسی غیر سیستمیک ۱۷
۱-۲-۱-۲-۱-۲ – علف کش های سیستمیک ۱۸
۱-۲-۱-۲-۲- علف کش های خاک مصرف ۱۸
۱-۲-۱-۳- طبقه بندی از نظر زمان مصرف علف کشها ۱۸
۱-۲-۱-۳-۱- سمپاشی قبل از بذر پاشی یا قبل از کشت نشاء ۱۸
۱-۲-۱-۳-۲- سمپاشی پیش از رویش ۱۹
۱-۲-۱-۳-۳- سمپاشی پس رویشی ۱۹
۱-۲-۱-٤- سایر طبقه بندی علف کش ها ۱۹
۱-۲-۱-٤-۱- علف کش های موثر روی پهن برگها ۱۹
۱-۲-۱-٤-۲- علف کش های موثر روی باریک برگها ۱۹
۱-۲-۲- روش های کنترل علف های هرز ۲۰

فهرست مطالب

فصل دوم : کروماتوگرافی

عنوان	صفحه
۲-۱- کروماتوگرافی	۲۲
۲- ۲ - کروماتوگرام	۲۳
۲ – ۳ - کروماتوگرافی گاز - مایع	۲٤
۲- ٤ - وسایل تزریق	۲۵
۲-٤-۱- سیستم انژکتور ویژه ستون پرشده	۲۵
۲-٤-۲- سیستم انژکتور ویژه ستون لوله باز	۲٦
۲-۵- ستون ها در گاز کروماتوگرافی	۲۸
۲-۵-۱- ستون های پرشده	۲۸
۲-۵-۲- ستون های لوله ای باز	۲۸
۲-٦-آشکارسازها	۳۱
۲-٦-۱- آشکارسازهای یونش شعله ای	۳۱
۲-۷- کاربردهای کروماتوگرافی گاز - مایع	۳۳
۲-۷-۱ - تجزیه کیفی	۳٤
۲-۷-۲- تجزیه کمی	۳٤

فهرست مطالب

فصل سوم: روش عملی

عنوان	صفحه
۳-۱- دستگاههای مورد استفاده	۳٦
۳-۲- تهیه محلول های مورد نیاز	۳٦
۳-۳- تریفلورالین	۳۸
۳-۳-۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی تریفلورالین	۳۸
۳-۳-۲- پایداری و سمیت تریفلورالین	٤۰
۳-۳- ۳- موارد مصرف تریفلورالین	٤۱
۳-۳-٤- نحوه عملکرد تریفلورالین	٤۲
۳-٤- دیازینون	٤۳
۳-٤-۱- خصوصیات دیازینون	٤٤
۳-٤-۲- نحوه عملکرد دیازینون	٤٥
۳-٤-۳- پایداری دیازینون	٤٥
۳-٤-٤- سمیت دیازینون	٤٦
۳-٤-٥- موارد مصرف دیازینون	٤۸
۳-٥- روش کار تجربی	٤۹
۳-٥-۱- آماده سازی خاک و بذرپاشی	٤۹
۳-٥-۲- نمونه برداری از خاک	٥۰
۳-٦- مشخصات دستگاه کروماتوگرافی	٥۱
۳-۷- تعیین زمان بازداری سموم	٥۲

۳-۷-۱- تعیین زمان بازداری حلال ۵۳

۳-۷-۲- تعیین زمان بازداری دیازینون ۵۳

۳-۷-۳- تعیین زمان بازداری تریفلورالین ٥٤

۳-۷-٤- تعیین زمان بازداری به صورت تزریق هم زمان ٥٤

۳-۸- کالیبراسیون ٥٥

۳-۸-۱- منحنی کالیبراسیون دیازینون ٥٦

۳-۸-۲- منحنی کالیبراسیون تریفلورالین ٥٨

۳-۹- سنجش نمونه های حقیقی در خاک ٦٠

۳-۱۰- روش تهیه نمونه حقیقی بادمجان ٦٩

۳-۱۱- نتیجه گیری ۷۱

منابع ۷۲

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول۱-۱ - تعیین انواع فرمولاسیون سموم و علائم اختصاری آنها	۱٤
جدول۳-۱- شرایط دستگاه گاز کروماتوگرافی	۵۱
جدول۳-۲- برنامه دمایی ستون	۵۲
جدول۳-۳- اندازه گیری سطح $A_{DZ}(mm2)$ بر حسب غلظت استاندارد $C_{DZ}(\mu g/ml)$ دیازینون	۵٦
جدول۳-٤- نتایج منحنی کالیبراسیون دیازینون در غلظتهای µg/ml ۳۱/۹٦-۰/۲۹	۵۷
جدول۳-۵- اندازه گیری سطح تریفلورالین(A_{TF}) برحسب غلظت (C_{TF}) در هر بار تزریق	۵۸
جدول۳-٦- نتایج منحنی کالیبراسیون تریفلورالین در غلظتهای ۰/٤۱- µg/ml ۳٦/۹٦	۵۹
جدول۳-۷- اندازه گیری غلظت تریفلورالین در سطح خاک	٦۲
جدول۳-۸- اندازه گیری غلظت دیازینون در سطح خاک	٦۳
جدول۳-۹- اندازه گیری تریفلورالین در عمق ۲۰cm از خاک	٦٤
جدول۳-۱۰- اندازه گیری دیازینون در عمق ۲۰ cm از خاک	٦۵
جدول۳-۱۱- اندازه گیری غلظت تریفلورالین در عمق ۵۰ cm خاک	٦٦
جدول۳-۱۲- اندازه گیری غلظت دیازینون در عمق ۵۰ cm خاک	٦۷
جدول۳-۱۳- اندازه گیری سموم در بادمجان	۷۰

فهرست نمودارها

عنوان	صفحه
نمودار۱-۱- مصرف سموم در ایران در سال ۱۳۸٤	۵
نمودار۱-۲- نسبت مصرف علف کشها در محصولات مختلف در جهان	٦
نمودار۳-۱- منحنی کالیبراسیون دیازینون در غلظتهای µg/m ۳۱/۹٦- ۰/۲۹	۵۷
نمودار۳-۲- منحنی کالیبراسیون تریفلورالین	۵۸

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل۲-۱- انژکتور ویژه یک ستون پر شده	۲۵
شکل۲-۲- انژکتور ویژه ستون لوله باز	۲٦
شکل۲-۳- انژکتور ویژه ستون لوله باز با قطر بزرگتر	۲۷
شکل۲-٤- سطح مقطع ستون هایWCOT و PLOT	۳۰
شکل۲-۵- آشکارساز یونش شعله ای نوعی	۳۲
شکل۳-۱- فرمول ساختاری تریفلورالین	۳۹
شکل۳-۲- فرمول ساختاری دیازینون	٤۳
شکل۳-۳- موقعیت نقاط نمونه برداری در سطح زمین	۵۰
شکل۳-٤- کروماتوگرام های محلول استاندارد دیازینون در غلظت های ۱٤۰µg/mlو ٤۰۰ µg/ml	۵۳
شکل۳-۵- کروماتوگرام های محلول استاندارد تریفلورالین در غلظت های ۱۵۰µg/ml و ۳۹۰µg/ml	۵٤

شکل۳-٦- کروماتوگرام تریفلورالین و دیازینون بترتیب با غلظت های ۱۵۰µg/ml و ۱٤۰µg/ml ۵۵
شکل۳-۷- کروماتوگرام دیازینون در نمونه حقیقی خاک ٦۰
شکل۳-۸- کروماتوگرام تریفلورالین در نمونه حقیقی خاک ٦۱
شکل۳-۹- کروماتوگرام های تریفلورالین و دیازینون در نمونه حقیقی خاک ٦۱
شکل۳-۱۰- کروماتوگرام دیازینون در نمونه حقیقی بادمجان ۷۰

مقدمه

آلودگی خاک و محصولات کشاورزی مسئله ای است که نگرانی های زیست محیطی را افزایش داده است. به همین دلیل امروزه اندازه گیری آفت کش ها با توجه به سمیّتشان مورد توجه قرار گرفته است. دیازینون به عنوان شته کش و تریفلورالین به عنوان یک علف کش، به طور قابل ملاحظه ای در باغات مرکبات و محصولات جالیزی و مزارع کشاورزی به کار گرفته می شوند

مهم ترین خاصیت حشره کش دیازینون، جذب شدید در خاک و بدن انسان و از مهم ترین خواص علف کش تریفلورالین زمان ماندگاری در خاک است. اگر چه آلودگی آب و خاک و محصولات کشاورزی با این نوع آفت کش ها بستگی زیادی به خواص محیط و فاکتورهای متعدد دیگری نظیر باران، باد، درجه حرارت و بافت جغرافیایی منطقه دارد، لکن مصرف زیاد، آنها را تبدیل به آلاینده هایی نموده است که در جاهای مهمّ دیگر، از جمله بدن انسان، بافتهای حیوانات، منابع آب زیر زمینی، رودخانه ها و دریاچه ها یافت می شوند. بی تردید استفاده از تکنیک سریع کروماتوگرافی گازی جهت آنالیز و تعیین غلظت سموم فوق اهمیت این تحقیق را روشن می کند .

فصل اول

آفت کش ها

۱- تاریخچه استفاده از سموم آفت کش

در طول تاریخ بعضی از بندپایان به عنوان دشمن انسان در جهت کاهش محصولات کشاورزی و ناقل بیماری ها شناخته شده‌اند و انسان از بدو پیدایش و به ویژه از آغاز متمدن شدن، همواره به دنبال روش های مقابله با این دشمنان بوده است. در زمان های قدیم انسان از مواد طبیعی موجود مانند مواد معدنی و گیاهی برای مبارزه استفاده می‌نمود، لازم به ذکر است که تا قبل از شروع جنگ جهانی دوم اکثر مواد شیمیایی استفاده شده بر علیه آفات از مواد معدنی چون آرسنیک و گوگرد بودند، و به طور هم زمان، استفاده از گیاهانی همچون گل پیرتروم[۱]، نیکوتین[۲] و روتنون[۳] نیز مرسوم بود. دهۀ ۱۹۴۰ آغازی بود که در آن «انقلاب حشره‌کش ها» به وقوع پیوست. در آن زمان سم DDT[۴] در سطح وسیعی به عنوان حشره‌کش مورد استفاده قرار گرفت. خاصیت حشره‌کشی این ماده توسط پاول مولر[۵] در سال ۱۹۳۹ کشف شد و به خاطر این کشف و استفاده از آن در کنترل بسیاری از بیماری ها جایزه صلح نوبل در سال ۱۹۴۸ را از آن خود ساخت و متعاقباً سم DDT در سطح وسیعتری تولید و مصرف گردید و تولید صنعتی سایر سموم نیز ادامه یافت. با کشف سم DDT و استفاده از آن در از بین بردن حشرات، سازمان جهانی بهداشت این ماده را بنام (گلولۀ سحرآمیز) ، نامید و ادعا نمود با در دست داشتن آن قادر به ریشه‌کنی بسیاری از بیماری ها و ازجمله بیماری مالاریا خواهد بود. که این موضوع با بروز مقاومت به سموم در حشرات با شکست مواجه شد[۱].

اولین سابقه تولید صنعتی آفت کش ها در ایران مربوط به سال ۱۳۰۹ می باشد که برخی سموم آرسنیک و معدنی در کارخانه شیمیایی کرج فرموله می‌شد این کارخانه پس از مدتی متوقف و عملاً صنعت فرمولاسیون سموم دفع آفات نباتی از سال ۴۴ در ایران آغاز گردید.

---

[1] **Pyrthrum**
[2] **Nicotin**
[3] **Rotenone**
[4] **Dichloro Diphenyl Trichloroethane**
[5] **Paul Muller**

کارخانه شیمیایی کرج از سال ۱۳۴۴ با ظرفیت ۴۴۰۰ تن در سال مبادرت به فرموله کردن برخی سموم بر پایه شیمی آلی نمود و تا زمان انقلاب اسلامی ۱۵ کارخانه تولید سموم دفع آفات نباتی در ایران فعالیت داشتند.

در گذشته فرمولاتورها رأساً مبادرت به واردات مواد اولیه می‌نمودند و پس از فرموله کردن و دریافت تأیید سازمان حفظ نباتات محصول را بسته‌بندی و به بازار عرضه می‌کردند. متأسفانه از سال ۱۳۶۱ به لحاظ انحصاری کردن واردات و توزیع، علیرغم این که سطح زیرکشت محصولات افزایش چندانی نداشت با توجه به حجم واردات عملاً تولید ۱۲ کارخانه متوقف گردید.

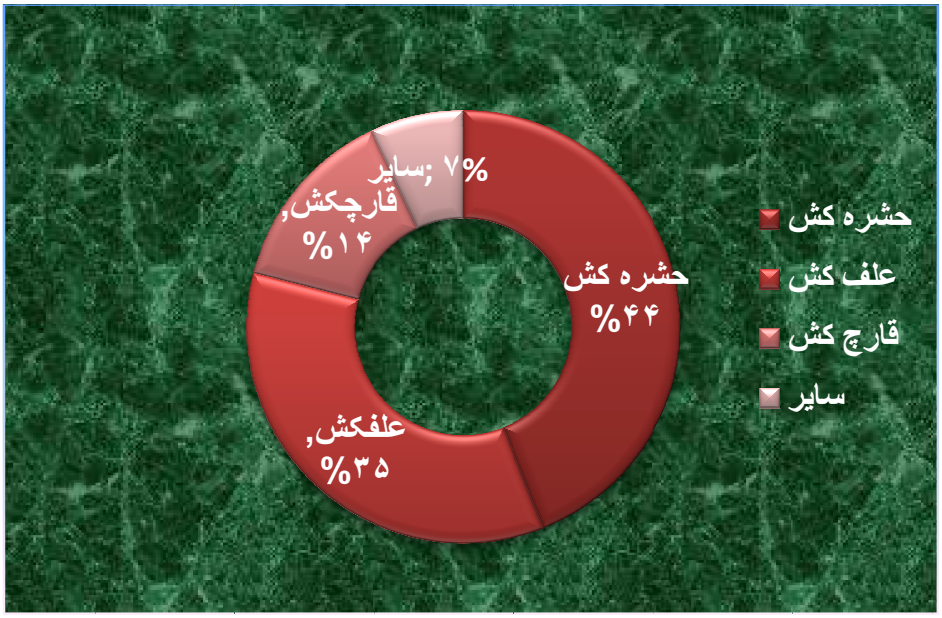
خوشبختانه در سال های اخیر، توجه بیشتر به تولید داخل سبب شده کارخانجات جدیدی نیز راه‌اندازی گردد و این بخش صنعت پیشرفت های قابل توجهی کرده است.

تولید آفت کش ها در دو بخش سنتز ماده مؤثره و فرمولاسیون قابل بحث است. در حال حاضر۱۲ ماده در ایران سنتز می‌گردد که مهم ترین آنها عبارتند از: آلاکلر[۱]، بوتاکلر[۲]، کلرید آزون[۳]، مالاتیون[۴]، اتیون[۵]، واپام[۶] و گوگرد.

سموم دفع آفات نباتی ترکیبات شیمیایی هستند که به منظورجلوگیری و کنترل اثر انواع آفات گیاهی به کار می‌روند و براساس نوع کاربرد عمدتاً به انواع حشره کش[۷]، علف‌کش[۸]، قارچ کش[۹]، نماتد کش[۱۰] و موش کش[۱۱] تقسیم می‌شوند. آمار مصرف سموم آفت کش در ایران در سال۱۳۸۴ مطابق نمودار(۱-۱) می باشد[۲].

---

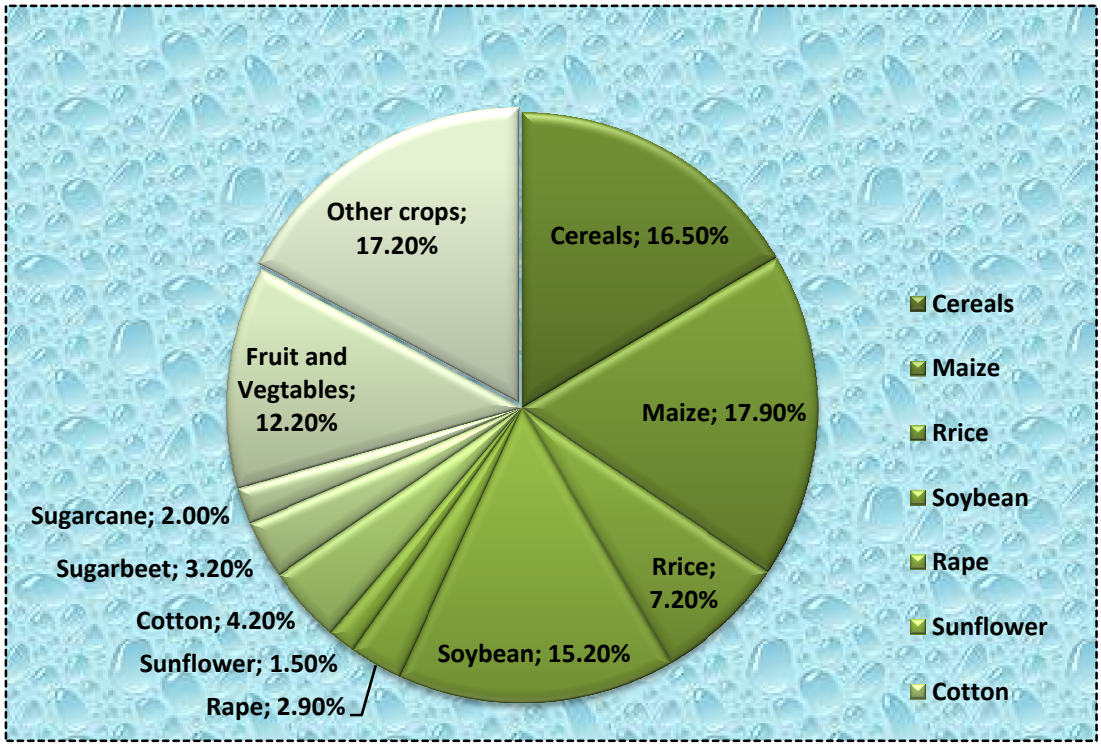
1 Alachlor
2 Butacchlor
3 Chloridazon
4 Malathion
5 Ethion
6 Vapam
7 Insecticide
8 Herbicides
9 Fungicide
10 Nematocide
11 Rodenticide



نمودار۱-۱- مصرف سموم در ایران در سال ۱۳۸۴

استفاده جهانی از علف کش ها به میزان ۱۳۱۸۰ میلیون پوند برآورد شده است. نسبت آمار به کارگیری علف کش های مختلف بر روی انواع محصولات نظیر غلات[۱]، ذرت[۲]، برنج[۳]، لوبیا[۴]، خردل[۵]، پنبه[۶]، آفتابگردان[۷] چغندرقند[۸]، نیشکر[۹]، میوه و سبزیجات و دیگر محصولات طبق نمودار(۱-۲) می باشد.

[1] **Cereal**
[2] **Maize**
[3] **Rice**
[4] **Soybean**
[5] **Rape**
[6] **Cotton**
[7] **Sunflower**
[8] **Sugarbeet**
[9] **Sugarcane**



نمودار۱-۲- نسبت مصرف علفکشها در محصولات مختلف در جهان

مصرف علف کش ها به ترتیب در غلات۱۶/۵۰٪، ذرت۱۷/۹۰٪، برنج۷/۲۰٪، لوبیا و باقلا۱۵/۲۰٪، خردل۲/۹۰٪، آفتابگردان۱/۵۰٪، پنبه۴/۲۰٪، چغندرقند۳/۲۰٪، نیشکر۲/۰۰٪، انواع درختان میوه و سبزیجات۱۲/۲۰٪ و دیگر محصولات حدود۱۷/۲۰٪ نشان میدهد.

آفت کش ها همچنین براساس تقسیم بندی فرآورده‌های پتروشیمی به مشتقات اولفینی، دی اولفینی و آروماتیکی تقسیم می‌گردند. عمومی‌ترین ترکیبات شیمیایی مؤثر در هر یک از گروه های آفت کش را نشان می دهد که در ذیل آورده شده است[۵].

۱- حشره کش ها: مانند ارگانوفسفر[۱]، ارگانوکلرین[۲]، کاربامات[۳]، پایروتروئید[۴]،تیوسیانات، سولفونات، دی دی نیتروفنل.

۲- علف کش ها: مانند آلیفاتیک، آمید، آرسنیک، بنزوئیک، بای پیریدیلییوم[۵]، کاربامات، دی نیتروآنیلین[۶]، نیتروآنیلین[۶]،

نیتریل، فنل، فنوکسی، تیوکاربامات، تریازین[۷]، مشتقات اوره

۳- قارچ کش ها: مانند دی تیوکاربامات، ترکیبات آلی کلردار، ترکیبات آلی جیوه، ترکیبات معدنی گوگرد و مس و جیوه

۴- نماتدکش ها: مانند هیدروکربنهای هالوژنه، ارگانوفسفاتها، ایزوتیوسیانات و کاربامات‌ها

۵- موش کش ها: مانند ترکیبات معدنی، کومارین[۸]، ارگانوکلرین، ارگانوفسفات

با این حال فقط به توضیحاتی در مورد حشره کش ها و آفت کش ها می پردازیم.

۱-۱- حشره کش ها

حشره کش ها که برای کنترل حشرات زیان آور محصولات کشاورزی به کار می روند نقش مهمی در زندگی روزمره بشر دارد. براساس برآورد محققان و دانشمندان سالانه حدود ۳۰ ٪ گیاهان زراعی در دوره کاشت، داشت، برداشت و انبار کردن توسط حشرات مضر از بین می روند.

کشور ایران با داشتن سطح وسیع و شرایط متنوع اقلیمی وآب وهوایی یکی از پرتنوع ترین محصولات زراعی و باغی در جهان را دارا می باشد. بنابراین با توجه به تنوع فوق محصولات کشاورزی هر لحظه در معرض خطر حمله آفات گوناگون قرار دارند که اگر به موقع با آنها مبارزه نشود خسارت عمده ای به محصول وارد خواهد شد.

---

[1] Organophosphate
[2] Organochlorine
[3] Carbamates
[4] Pyrethroid
[5] Bipyridylium
[6] Dinitroaniline
[7] Triazinone
[8] Coumarin