

تعیین باقیمانده متیل بروماید روی گندم ضد عفونی شده

Determining of methyl bromide residue on treated wheat

محمد رضا افشاری و محمد صادق طاهری
موسسه تحقیقات آفات و بیماریهای گیاهی

چکیده

در این بررسی دانه های گندم با دز ۴۰ گرم در مترمکعب از گاز متیل بروماید تحت عمل تدخین قرار گرفت. ۱۸ مورد نمونه برداری در فواصل یک ساعت تا ۸۰ روز بعد از ضد عفونی انجام و باقیمانده ترکیب فوق در نمونه ها تعیین گردید. نتایج حاصل نشان داد که با توجه به میزان قابل تحمل متیل بروماید در گندم که برابر ۵۰ پی پی ام است (FAO/WHO, 1967) میزان باقیمانده آن در گندم بعد از ضد عفونی قابل توجه نبوده و در حد مجاز میباشد.

مقدمه

هر ساله مقدار قابل توجهی از محصولات کشاورزی که با زحمت و هزینه زیاد از گزند آفات مختلف در مزرعه حفاظت شده است در انبارها در صورت عدم انجام مبارزه و ضد عفونی توسط آفات انباری دستخوش خسارت میشوند. برای حفظ محصولات انبار شده روش های متعددی وجود دارد که متداول ترین آنها تدخین (Fumigation) میباشد. در این روش سم مصرفی بصورت گاز بوده و با نفوذ به اعماق توده انبار شده باعث نابودی آفات موجود در آن میشود. متیل بروماید یکی از موادی است که برای انجام عمل تدخین در سطح وسیع روی محصولات انباری بویژه غلات مورد استفاده قرار میگیرد. بعد از انجام عمل تدخین قسمت اعظم گاز مصرفی از محیط عمل خارج میشود و مقداری از آن جذب محصول میگردد که البته نوع محصول ممکن است در این امر تاثیر داشته باشد زیرا وجود چربی ها، پروتئین ها و سایر ترکیبات آلی در محصولات مختلف ممکن است در میزان باقیمانده متیل بروماید موثر باشد. متیل بروماید بصورت خالص مایعی است بی رنگ که در ۴/۵ درجه سانتی گراد به جوش آمده و به گازی بی رنگ و بی بو تبدیل میشود. برای انسان شدیداً سمی است. مقدار مجاز آن در هوا ۲۰ ppm و غلظت کشنده (LC₁₀₀) آن در هوا برای موش آزمایشگاهی برابر ۵۱۴ ppm میباشد (WHO/FAO, 1967). متیل بروماید با ساختمان شیمیائی CH₃Br دارای وزن ملکولی ۹۴/۵۱

است و بنابراین در حالت گازی بیش از سه برابر از هوا سنگین تر میباشد و از این رو در داخل توده انبار شده نفوذ می نماید. بعد از انجام عمل تدخین چنانکه توده ضد عفونی شده در معرض جریان هوا قرار بگیرد بقایای گاز موجود در محیط پراکنده شده و با جریان هوا منتقل میشود. تحت شرایط معمولی (۲۸-۲۰ درجه سانتی گراد) باقیمانده گاز متیل بروماید روی گندم و سایر موادی که تحت عمل تدخین قرار میگیرند مسئله ساز نمیشود، هر چند که بعد از تدخین مقداری از گاز جذب ماده مورد تیمار شده و به صورت دائمی در داخل ماده باقی می ماند که این عمل در نتیجه انجام واکنش شیمیائی بین فومیگانت و اجزاء تشکیل دهنده ماده میباشد. در اثر این واکنش اتم برم متیل بروماید بصورت برم غیرآلی (یون برم Br^-) در می آید و این در حالی است که خیلی از مواد غذایی از جمله گندم بطور طبیعی دارای مقداری برم میباشند (Heywood, 1966).

بر اساس اطلاعات ارائه شده از سوی WHO و FAO مقدار قابل قبول دریافت روزانه (ADI) برم بصورت معدنی برای انسان حداکثر یک میلی گرم بر کیلوگرم وزن بدن میباشد (WHO/FAO, 1967). همین منبع میزان باقیمانده مجاز متیل بروماید را بصورت برم غیر آلی در رژیم غذایی، روزانه ۵۰ ppm ذکر میکند. مسئله ای که در این جا وجود دارد این است که بعد از تشکیل باقیمانده برم غیرآلی در دانه های تدخین شده قسمت دیگر ملکول متیل بروماید یعنی بنیان متیل چه سرنوشتی پیدا میکند. نتایج حاصل از آزمایشات متعدد نشان داده است که بعد از انجام عمل تدخین روی دانه های گندم بنیان متیل با پروتئین موجود در دانه ها ترکیب گردیده و عمل متیله شدن (methylation) صورت میگیرد (Bridges, 1955). این عمل تاثیر محسوسی در کاهش اسیدهای آمینه نمی گذارد (Winteringham, 1955). هم چنین متیل بروماید با گروه ویتامین های B هم وارد واکنش شده که در این مورد نیز چنانچه عمل تدخین بطور معمول صورت بگیرد میزان کاهش این ویتامین ها در دانه ها معنی دار نخواهد بود (Clegg & Lewis, 1953).

روش بررسی

برای تدخین دانه های گندم ۱۲ کیلوگرم گندم ضد عفونی نشده تهیه و در داخل کیسه پارچه ای قرار داده شد و سپس در داخل اتاقک تدخین و بر اساس توصیه های فنی بوسیله متیل بروماید تحت عمل تدخین قرار گرفت. دز بکار رفته ۴۰ گرم متیل بروماید در متر مکعب، مدت زمان تدخین ۲۴ ساعت و دمای محیط در هنگام گازدهی ۲۸-۲۰ درجه سانتی گراد بود. نوع گندم مورد عمل تدخین رقم فلات بود که از منطقه گرگان تهیه گردید. قبل از عمل گازدهی مقدار یک کیلوگرم از گندم مورد تیمار بعنوان نمونه شاهد جهت انجام آزمایش بازایی و تعیین میزان برم طبیعی برداشته شد و بقیه گندم ها تحت عمل تدخین قرار گرفت. پس از اتمام عملیات گازدهی گندم ضد عفونی شده به آزمایشگاه منتقل و در فواصل یک ساعت،

۱،۲،۳،۴،۵،۶،۷،۸،۹،۱۰،۱۱،۱۲،۱۳،۱۴،۱۵،۱۶،۱۷،۱۸،۱۹،۲۰،۲۱،۲۲،۲۳،۲۴،۲۵،۲۶،۲۷،۲۸،۲۹،۳۰،۳۱،۳۲،۳۳،۳۴،۳۵،۳۶،۳۷،۳۸،۳۹،۴۰،۴۱،۴۲،۴۳،۴۴،۴۵،۴۶،۴۷،۴۸،۴۹،۵۰،۵۱،۵۲،۵۳،۵۴،۵۵،۵۶،۵۷،۵۸،۵۹،۶۰،۶۱،۶۲،۶۳،۶۴،۶۵،۶۶،۶۷،۶۸،۶۹،۷۰،۷۱،۷۲،۷۳،۷۴،۷۵،۷۶،۷۷،۷۸،۷۹،۸۰،۸۱،۸۲،۸۳،۸۴،۸۵،۸۶،۸۷،۸۸،۸۹،۹۰،۹۱،۹۲،۹۳،۹۴،۹۵،۹۶،۹۷،۹۸،۹۹،۱۰۰ روز بعد از انجام تدخین به مقدار نیم کیلوگرم نمونه برداری و بمنظور تعیین میزان باقیمانده متیل بروماید تحت تجزیه شیمیائی قرار گرفت (Zweig, 1964). برای این کار ابتدا نمونه گندم با استفاده از آسیاب تبدیل به آرد شد سپس ۲۵ گرم از آرد حاصل در یک ارلن مایر و در مجاورت اتانول و اتانول آمین مدت سه ساعت تحت عمل تقطیر برگشتی (بمنظور هیدرولیز) قرار گرفت سپس محتویات ارلن به بوته نیکلی منتقل گردید و پس از تبخیر الکل اضافی مقدار ۱۰ گرم سود به داخل بوته ریخته و روی اجاق برقی سوزانده شد. سپس بوته حاوی ماده سیاه رنگ جامد برای کامل شدن عمل سوختن به کوره ۶۰۰ درجه سانتی گراد منتقل و بمدت یک ساعت کلیه مواد آلی موجود در نمونه سوزانده شد. در این حالت برم موجود در نمونه ها بصورت نمک معدنی آن یعنی سدیم بروماید (NaBr) درمی آید. روی محتوای داخل بوته مقدار ۲ گرم پراکسید سدیم اضافه شد و برای کامل شدن عمل اکسیداسیون و احیاء مجدداً به مدت ۱۵ دقیقه در داخل کوره قرار داده شد. پس از سرد شدن، محتوای داخل بوته در مقداری آب مقطر گرم حل و سپس طی مراحل مختلف و با افزودن یدوریتاسیم اتم ید در ملکول NaBr جانشین Br شده و مازاد ید موجود در محیط توسط تیوسولفات سدیم در مجاورت معرف نشاسته مورد سنجش قرار گرفت. در هر بار آزمایش میزان حجم مصرفی از تیوسولفات ۰/۱ نرمال اندازه گیری و با استفاده از رابطه زیر مقدار برم غیرآلی در هر کدام از نمونه ها تعیین گردید.

$$\text{حجم تیوسولفات مصرف شده (ml)} = \text{ppm برم غیرآلی در نمونه} \times \frac{13}{32}$$

بدین ترتیب کلیه نمونه ها مطابق روش فوق الذکر مورد سنجش قرار گرفت و مقدار برم باقیمانده در آنها تعیین گردید. نمونه شاهد نیز بهمین ترتیب مورد آزمایش قرار گرفت و میزان برم طبیعی موجود در آن اندازه گیری شد. مقدار کل برم (مجموع برم ناشی از متیل بروماید و برم طبیعی) نمونه ها در جدول ۱ درج شده و با استفاده از این اعداد و ارقام در شکل ۱ منحنی مربوط به میزان برم در گندم در فواصل مختلف نمونه برداری نشان داده شده است. برای انجام آزمایش بازیابی مقدار ۵۰ میکروگرم برم بصورت نمک KBr به ۲۵ گرم آرد حاصل از نمونه شاهد اضافه شد و مطابق روش فوق کارهای مربوط به اندازه گیری برم روی این نمونه هم صورت گرفت. درصد بازیابی که نشان دهنده میزان حساسیت روش میباشد محاسبه و در جدول ۲ ذکر شده است.

نتیجه و بحث

همانطور که اشاره شد قسمت اعظم گاز متیل بروماید مصرفی بعد از خاتمه عمل تدخین و قرار گرفتن ماده تدخین شده در معرض هوا (تهویه محیط) از محیط عمل خارج میشود. از طرفی این گاز خاصیت نفوذی زیادی داشته بطوریکه مقداری از آن جذب ماده تیمار شده میگردد. ملکول متیل بروماید بعد از اینکه جذب شد با ترکیبات موجود در فرآورده غذایی مثل

جدول ۱- میزان کل برم در نمونه های گندم در فواصل زمانی مختلف بعد از تدخین.

Table 1. Total bromide in wheat samples at different time periods after fumigation

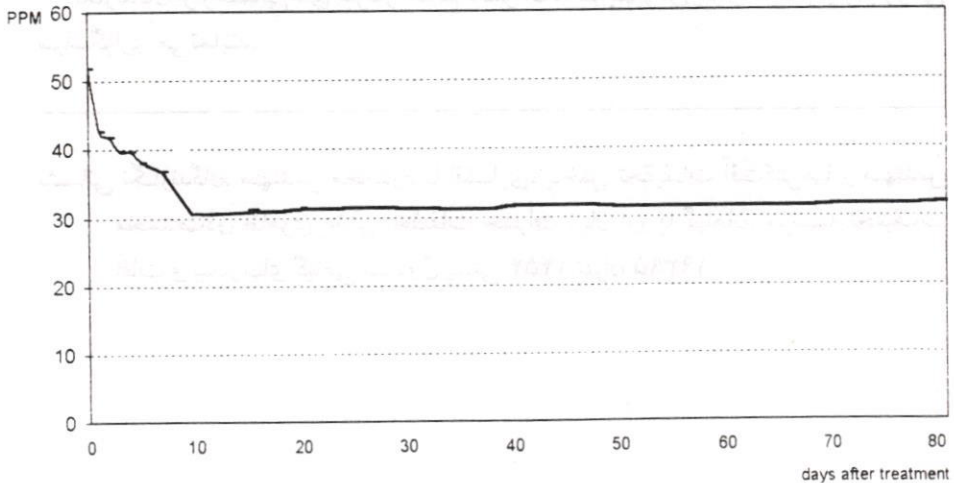
زمان نمونه برداری Sampling time	میزان کل برم Total bromide (ppm)
Before fumigation (control)	16.52
1 hr. after fumigation	51.79
1 day " "	42.62
2 day " "	41.83
3 day " "	39.69
4 day " "	39.69
5 day " "	38.10
7 day " "	36.76
10 day " "	30.58
15 day " "	31.17
20 day " "	31.44
25 day " "	31.44
30 day " "	31.17
40 day " "	31.70
50 day " "	31.44
60 day " "	31.44
70 day " "	31.70
80 day " "	31.96

جدول ۲- میزان برم بازیافت شده در نمونه گندم شاهد.

Table 2. Recovery of bromide from wheat.

ماده اضافه شده Additive substant	مقدار Amount	بازیافت شده Recovery	درصد بازیافت % Recovery
KBr	50 μ g	42.30 μ g	84.60

پروتئین ها، چربی ها، ویتامین ها و سایر ترکیبات آلی وارد واکنش شده و بنیان متیل روی زنجیرهای کربن این ترکیبات عمل متیله کردن را انجام میدهد و اتم برم به برم معدنی تبدیل میشود. بعد از اینکه این عمل انجام شد سمیت فوق العاده زیاد متیل بروماید تا حدود زیادی



شکل ۱- میزان کل برم در نمونه های گندم در فواصل زمانی مختلف بعد از تدخین
 Fig. 1. Total bromide in wheat samples at different sampling intervals after fumigatin.

کاهش میابد و در اینجا سمیت برم معدنی مطرح میشود.
 از این مرحله به بعد میزان برم معدنی در ماده غذایی ثابت میماند و همانطوریکه در شکل ۱ نشان داده شده است هفت روز بعد از عمل تدخین میزان برم معدنی به حدی میرسد که بعد از آن هیچگونه تغییری تا روز هشتماد یعنی آخرین نمونه برداری حاصل نمیشود. با توجه به اینکه در منابع بین المللی میزان قابل قبول دریافت روزانه (ADI) برای برم معدنی معادل یک میلی گرم بر کیلوگرم (یک پی پی ام) و میزان قابل تحمل (تولرانس) آن برای انسان ۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم ذکر شده است (WHO/FAO,1967)، بنابراین با توجه به جدول شماره ۱ در نمونه ای که یک ساعت بعد از تدخین مورد آزمایش قرار گرفته است میزان برم معدنی کمی بیشتر از حد قابل تحمل میباشد و در بقیه نمونه ها تا نمونه شماره ۷ میزان باقیمانده برم سیر نزولی را طی کرده و

از روز دهم به بعد مقدار آن تثبیت شده است که آن هم در حد مجاز بوده و مسئله ساز نمیباشد. لذا با توجه به نتایج حاصل از این بررسی چنانچه عمل تدخین در شرایط معمول و توصیه شده روی گندم صورت بگیرد باقیمانده برم در این دانه غذایی هیچگونه مسئله و عوارض سوئی نخواهد داشت. البته در حین عمل تدخین و در موقع تهویه محیط بدلیل پراکنده شدن گاز سمی در اطراف محل بایستی کلیه مسائل ایمنی مورد نظر قرار بگیرد.

سپاسگزاری

نگارندگان از راهنمایی‌های سرکار خانم دکتر ماندانا بهبودی برای انجام این بررسی سپاسگزاری می‌نمایند.

نشانی نگارندگان: مهندس محمدرضا افشاری، بخش تحقیقات آفت‌کش‌ها و مهندس محمدصادق طاهری بخش تحقیقات حشرات زیان آور به گیاهان، موسسه تحقیقات آفات و بیماریهای گیاهی صندوق پستی ۱۴۵۴ تهران ۱۹۳۹۵