

ارزیابی ریسک های بهداشتی ناشی از باقیمانده سموم در محصولات غذایی با روش های طیف سنجی پیشرفته

رعنا کشمیری^۱

^۱ گروه صنایع غذایی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

چکیده

گسترش کاربرد آفت کش های شیمیایی در مدیریت آفات کشاورزی و باقی ماندن آن ها در زنجیره غذایی، از چالش های بنیادین سلامت عمومی و بهداشت محیط است که به اختلالات مزمن اندام های حیاتی، سمیت سلولی و اثرات کارسینوژنیک در انسان منجر می شود. هدف این پژوهش، سنجش دقیق غلظت باقیمانده سموم ارگانوفسفره، نئونیکوتینوئید و پیرتروئید در پرمصرف ترین محصولات تره بار (گوجه فرنگی، خیار، سیب زمینی و کاهو) با بهره گیری از تکنیک های طیف سنجی پیشرفته جرمی-کروماتوگرافی (LC-MS/MS و GC-MS/MS) و طیف سنجی رامان با تقویت سطحی (SERS) و همچنین ارزیابی ریسک های سلامت غیرسرطان زایی (HQ و HI) و سرطان زایی (CR) در دو گروه جمعیتی بزرگسالان و کودکان است. این پژوهش از حیث روش شناسی یک مطالعه کاربردی، توصیفی-تحلیلی و مبتنی بر سنجش آزمایشگاهی و مدل سازی آماری-بهداشتی استاندارد سازمان حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (USEPA) است. جامعه آماری مشتمل بر اقلام غذایی تره بار میادین مرکزی توزیع میوه و تره بار کلان شهر تهران بوده که ۲۴۰ نمونه استاندارد به روش نمونه برداری تصادفی خوشه ای از چهار محصول جمع آوری و با روش استخراج QueChERS آماده سازی و آنالیز شدند. نتایج نشان داد که در ۶۳.۷۵ درصد نمونه ها باقیمانده سموم ردیابی شد و در ۲۸.۳۳ درصد نمونه ها مقادیر سموم از بیشینه حد مجاز آلاینده ها (MRL) مصوب سازمان ملی استاندارد و کدکس فراتر رفته بود؛ سموم دیازینون و کلرپیریفوس بیشترین فراوانی تخطی را داشتند. شاخص خطر تجمعی (HI) برای گروه کودکان در محصولات گوجه فرنگی و خیار بالاتر از یک ($HI > 1$) برآورد شد که نشان دهنده پتانسیل بالای تهدید سلامت عمومی است. همچنین، پلتفرم SERS تطابق تحلیلی ۹۶.۵ درصدی با طیف سنجی جرمی نشان داد که اثربخشی آن را به عنوان یک روش غربالگری سریع، ارزان و غیرتخریبی به اثبات می رساند. این یافته ها ضرورت بازنگری در دوره های کارنس سموم و استقرار سامانه های پایش طیف سنجی در مبادی عرضه را تبیین می نماید.

واژه های کلیدی: ارزیابی ریسک بهداشتی، باقیمانده آفت کش ها، طیف سنجی رامان تقویت شده سطحی، کروماتوگرافی جرمی، حد مجاز آلاینده، سمیت تجمعی، سلامت غذا.

مقدمه

امنیت و سلامت زنجیره غذایی یکی از ارکان بنیادی توسعه پایدار، سلامت جامعه و پیشگیری از بار بیماری های غیرواگیر در نظام سلامت بین المللی است (حسینی و همکاران، ۱۴۰۲؛ ژانگ و همکاران، ۲۰۲۳). با رشد روزافزون جمعیت جهان و تشدید تغییرات اقلیمی، فشار فزاینده ای بر بخش کشاورزی جهت بهینه سازی تولید محصولات زراعی و باغی وارد آمده است؛ موضوعی که به کاربرد لجام گسیخته، غیراصولی و مکرر انواع آفت کش های سنتزی نظیر ارگانوفسفره ها، کاربامات ها، پیرتروئیدها و نئونیکوتینوئیدها در عملیات گیاه پزشکی و حفاظت نباتات انجامیده است (صادقی و اسماعیلی، ۱۴۰۱؛ پرز-لوپز و همکاران، ۲۰۲۲). اگرچه استفاده از سموم کشاورزی نقش غیرقابل انکاری در کنترل آفات جونده، قارچ های پاتوژن و حشرات ناقل بیماری های گیاهی ایفا کرده و تلفات محصول را پیش از برداشت کاهش می دهد، اما پایداری شیمیایی این ترکیبات، متابولیت های سمی ثانویه و عدم رعایت دوره کارنس (فاصله زمانی بین آخرین سم پاشی تا برداشت محصول) منجر به تجمع مقادیر قابل توجهی از این مواد آلاینده در بافت های مصرفی محصولات خوراکی می شود (میرزایی و کریمی، ۱۴۰۳؛ آلونسو-پرال و همکاران، ۲۰۲۴).

از دیدگاه علوم پزشکی، سم شناسی و بهداشت عمومی، ورود مستمر و حتی با دوزهای پایین باقیمانده سموم شیمیایی به بدن انسان از طریق رژیم غذایی روزانه، عامل محرک طیف گسترده ای از عوارض حاد و مزمن سلامتی است (فرهمند و باقری، ۱۴۰۰؛ کیم و همکاران، ۲۰۲۱). سموم ارگانوفسفره و کاربامات از طریق مهار برگشت ناپذیر یا برگشت پذیر آنزیم استیل کولین استراز در سیستم عصبی مرکزی و محیطی، زمینه ساز اختلالات نورودژنراتیو، سندروم های رفتاری و نقص در تکامل شناختی کودکان می شوند (محمدی و عباسی، ۱۴۰۱؛ وانگ و همکاران، ۲۰۲۳). از سوی دیگر، شواهد اپیدمیولوژیک نشان داده اند که برخی سموم پایدار به عنوان برهم زننده های غدد درون ریز عمل کرده و با ایجاد استرس اکسیداتیو، آسیب به ساختار DNA و تداخل در فعالیت میتوکندریایی، ریسک ابتلا به انواع بدخیمی های سرطانی، نارسایی های کلیوی، کبد چرب غیرالکلی و اختلالات باروری را به طور معناداری افزایش می دهند (حیدری و طاهری، ۱۳۹۹؛ گونزالس و همکاران، ۲۰۲۲). حساسیت ویژه گروه کودکان به علت وزن بدنی کمتر، سیستم های متابولیک و آنزیمی نابالغ و مصرف بالاتر مواد غذایی به ازای واحد وزن بدن، ارزیابی دقیق ریسک بهداشتی مصرف تره بار را به یک فوریت در بهداشت عمومی مبدل ساخته است (ناصری و سلطانی، ۱۴۰۲؛ رحمان و همکاران، ۲۰۲۵).

با وجود اهمیت حیاتی پایش سلامت غذا، روش های مرسوم و کلاسیک آنالیز باقیمانده سموم که عموماً مبتنی بر استخراج های وقت گیر و آنالیزهای استاندارد طلایی مانند کروماتوگرافی گازی-طیفسنجی جرمی (GC-MS) و کروماتوگرافی مایع-طیفسنجی جرمی متوالی (LC-MS/MS) هستند، گرچه از حساسیت و گزینش پذیری بسیار بالایی برخوردارند، اما نیازمند حلال های آلی سمی فراوان، فرآیندهای پیچیده آماده سازی نمونه، دستگاه های بسیار گران قیمت و اپراتورهای متخصص بوده و به هیچ وجه امکان پایش در لحظه (Real-time) و غربالگری پرسرعت محموله های ورودی به میادین توزیع غذا را فراهم نمی کنند (امیری و همکاران، ۱۴۰۲؛ ژائو و همکاران، ۲۰۲۴). در سال های اخیر، طیفسنجی های پیشرفته نوری و مولکولی به ویژه طیفسنجی رامان با تقویت سطحی، طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و تصویربرداری ابرطیفی (HSI) به عنوان رویکردهایی انقلابی، سبز و سریع جهت شناسایی درجا (In-situ) و شناسایی مولکولی باقیمانده سموم در ماتریس های پیچیده غذایی ظهور کرده اند (شریفی و نجفی، ۱۴۰۱؛ لی و همکاران، ۲۰۲۳).

شکاف دانشی بنیادین در مطالعات پیشین، عدم پیوند یکپارچه میان کارآمدی متدهای نوین طیفسنجی سریع (SERS) با متدهای اعتبارسنجی جرمی و ترجمان این داده های تحلیلی فیزیکوشیمیایی به مدل های استاندارد ارزیابی ریسک سلامت

انسانی (مانند شاخص های خطر غیرسرطان زایی و سرطان زایی تجمعی USEPA) در ماتریس های متراکم غذایی بومی است (فلاحی و زمانی، ۱۴۰۱؛ چن و لیو، ۲۰۲۴). بیشتر پژوهش ها یا صرفاً به توسعه نانوحسگرها در محیط های سنتزی بدون ماتریس واقعی تریبار پرداخته اند، یا ریسک بهداشتی را بدون در نظر گرفتن عدم قطعیت های ناشی از هم افزایی سموم چندگانه محاسبه نموده اند (روشن و کاظمی، ۱۴۰۰؛ بائر و همکاران، ۲۰۲۱). بنابراین، هدف اصلی این پژوهش، توسعه و مقایسه یک روش تشخیصی تلفیقی مبتنی بر طیف سنجی نوری پیشرفته (SERS) و کروماتوگرافی جرمی متوالی (LC-MS/MS) جهت شناسایی و تعیین کمی همزمان سموم پرمصرف کشاورزی در سبب تریبار پرمصرف و سپس ارزیابی جامع ریسک های بهداشتی غیرسرطان زایی و سرطان زایی ناشی از مصرف آن ها در گروه های جمعیتی حساس و بزرگسال جامعه است.

مبانی نظری

پایه های نظری ارزیابی ریسک آلاینده های شیمیایی در غذا بر چارچوب بین المللی تحلیل ریسک ارائه شده توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO)، سازمان غذا و کشاورزی (FAO) و آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (USEPA) استوار است (حسینی و همکاران، ۱۴۰۲؛ آلونسو-پرال و همکاران، ۲۰۲۴). این فرآیند از چهار مرحله به هم پیوسته شامل: (۱) شناسایی خطر (۲) توصیف خطر (۳) ارزیابی مواجهه (۴) توصیف ریسک تشکیل یافته است (کیم و همکاران، ۲۰۲۱). در مرحله مواجهه، دوز دریافت روزانه تخمینی بر مبنای غلظت ماده موثره سم در غذا (C)، نرخ مصرف روزانه ماده غذایی (IR) و وزن بدن مصرف کننده (BW) محاسبه می شود:

$$EDI = \frac{C \times IR}{BW}$$

برای برآورد پتانسیل خطرات غیرسرطان زایی (Non-carcinogenic Risk)، شاخص نسبت خطر (Hazard Quotient - HQ) از تقسیم دوز دریافت روزانه به دوز مرجع سم شناسی (Reference Dose - RfD) یا دوز دریافت روزانه قابل قبول (Acceptable Daily Intake - ADI) تعیین می گردد. در شرایطی که مصرف کننده به طور همزمان در معرض چندین سم با مکانیسم اثر فیزیولوژیک مشترک (نظیر مهار استیل کولین استراز توسط چند سم ارگانوفسفره) قرار گیرد، شاخص خطر تجمعی (Hazard Index - HI) از مجموع مقادیر HQ تک تک آلاینده ها به دست می آید (میرزایی و کریمی، ۱۴۰۳؛ وانگ و همکاران، ۲۰۲۳):

$$HQ = \frac{EDI}{RfD}$$

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i$$

چنانچه مقدار HQ یا HI از عدد ۱ فراتر رود ($HI > 1$)، نشان دهنده وجود ریسک بالقوه غیرقابل قبول برای سلامت مصرف کنندگان در درازمدت است و مستلزم مداخلات فوری مدیریتی و بهداشتی می باشد (فرهمند و باقری، ۱۴۰۰؛ پرز-لوپز و همکاران، ۲۰۲۲). همچنین برای ارزیابی ریسک سرطان زایی مادام العمر (Cancer Risk - CR) از حاصل ضرب دوز دریافت

روزانه در فاکتور شیب سرطان‌زایی (Cancer Slope Factor - CSF) استفاده می‌شود (حیدری و طاهری، ۱۳۹۹؛ USEPA، ۲۰۱۹).

از منظر تئوری فیزیکوشیمیایی طیف‌سنجی، روش SERS مبتنی بر پدیده تشدید پلاسمون سطحی موضعی (LSPR) در نانوساختارهای فلزات نجیب (به‌ویژه طلا و نقره) است. هنگامی که مولکول‌های سم با گروه‌های عاملی خاص (نظیر باندهای $S=SP=SP=P$ در سموم فسفره یا پیوندهای کلر و بنزن در پیرتروئیدها) در فاصله چند نانومتری از نانوذرات قرار می‌گیرند، میدان الکترومغناطیسی موضعی به شدت تقویت شده و سیگنال پراکندگی رامان افزایش می‌یابد؛ امری که امکان تشخیص غلظت‌های بسیار اندک در حد نانوگرم بر گرم (ppb) را بدون نیاز به تخریب بافت غذایی فراهم می‌سازد (امیری و همکاران، ۱۴۰۲؛ لی و همکاران، ۲۰۲۳).

پیشینه پژوهش

مطالعات متعددی در سال‌های اخیر به سنجش آلودگی محصولات کشاورزی به باقیمانده آفت‌کش‌ها و ارزیابی پیامدهای بهداشتی آن پرداخته‌اند. (صادقی و اسماعیلی، ۱۴۰۱) با بررسی باقیمانده سموم در محصولات گلخانه‌ای غرب ایران نشان دادند که بیش از ۴۲ درصد نمونه‌های خیار و گوجه‌فرنگی حاوی سموم بالاتر از MRL ملی بوده‌اند، اما مطالعه آن‌ها به روش‌های سنتی کروماتوگرافی محدود بود و روش‌های طیف‌سنجی نوین مورد استفاده قرار نگرفت. (پرز-لوپز و همکاران، ۲۰۲۲) در مطالعه‌ای روی میوه‌ها و سبزیجات حوزه مدیترانه دریافتند که حضور همزمان سموم پیریمیکارب، ایمیداکلوپرید و کلرپیریفوس باعث ایجاد شاخص خطر ترکیبی نگران‌کننده‌ای در کودکان خردسال می‌شود.

(محمدی و عباسی، ۱۴۰۱) در پژوهشی جامع پیرامون ارزیابی ریسک دیازینون در استان‌های شمالی کشور گزارش کردند که غلظت بالای سم در منابع آب و صیفی‌جات، پتانسیل ایجاد سمیت عصبی مزمن را در جوامع روستایی تقویت کرده است. (لی و همکاران، ۲۰۲۳) با طراحی بستر نانوحسگر طلا-سیلور برای شناسایی SERS سم تیابندازول و کلرپیریفوس در سیب و پرتقال، نشان دادند که حد تشخیص این روش به ۰.۰۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌رسد که کاملاً با استانداردهای حساسیت دستگاه‌های جرمی مطابقت دارد. (فرهمند و باقری، ۱۴۰۰) با مدل‌سازی مواجهه تجمعی با حشره‌کش‌های ارگانوفسفره در رژیم غذایی شهروندان ایرانی، مقادیر بالای شاخص HQ را ناشی از مصرف محصولات برگی مانند کاهو و سبزی خوردن اعلام کردند.

(وانگ و همکاران، ۲۰۲۳) طیف‌سنجی جرمی متوالی را برای ردیابی ۶۵ آفت‌کش در سبزیجات پرمصرف به کار بردند و تأکید کردند که ماتریس‌های غنی از کلروفیل و قندها باعث کاهش راندمان تفکیک کروماتوگرافی می‌شوند که نیاز به فازهای استخراج پیشرفته مانند QuEChERS اصلاح‌شده دارد. (ناصری و سلطانی، ۱۴۰۲) اثر فرآیندهای شستشو و پوست‌گیری را بر کاهش ریسک سموم بررسی کرده و نشان دادند اگرچه عملیات خانگی تا ۴۰ درصد سموم سطحی را می‌کاهد، اما سموم سیستمیک نئونیکوتینوئید به عمق بافت نفوذ کرده و خطرات بهداشتی آن‌ها پابرجا می‌ماند. (آلونسو-پرال و همکاران، ۲۰۲۴) با بررسی داده‌های یک دهه پایشی اتحادیه اروپا نشان دادند که حتی در غلظت‌های زیر حد مجاز، اثرات هم‌افزایی چند آلاینده می‌تواند برای زنان باردار پرخطر باشد. (چن و لیو، ۲۰۲۴) یکپارچه‌سازی تصویربرداری طیف‌سنجی و الگوریتم‌های یادگیری ماشین را برای تفکیک سریع سموم در تره‌بار پیشنهاد دادند و دقت تشخیصی ۹۸ درصدی را ثبت نمودند.

نویسندگان و سال	محصولات مورد مطالعه	روش تجزیه و دستگاهی	سموم هدف	مهم ترین دستاوردها و نتایج بهداشتی
(صادقی و اسماعیلی، ۱۴۰۱)	خیار، گوجه فرنگی، فلفل	GC-NPD / HPLC	دیازینون، پرمترین	تخطی ۴۲ درصدی از MRL؛ لزوم کنترل شدید دوره کارنس
(پرز-لوپز و همکاران، ۲۰۲۲)	سبزیجات برگی و صیفی جات	LC-MS/MS	کلرپیرفوس، ایمیداکلوپرید	بالا بودن شاخص خطر جمعی ($HI < 1$) در گروه سنی کودکان
(محمدی و عباسی، ۱۴۰۱)	صیفی جات و آب آشامیدنی	GC-MS	دیازینون، مالاتیون	ثبت اثرات مهارکنندگی آنزیم کولین استراز در گروه های در معرض
(لی و همکاران، ۲۰۲۳)	سیب، گوجه فرنگی، پرتقال	طیف سنجی SERS نانوذرات طلا	تیابندازول، کلرپیرفوس	دستیابی به حد تشخیص زیر ۰.۰۱ ppm و زمان پاسخ کمتر از ۵ دقیقه
(فره مند و باقری، ۱۴۰۰)	کاهو، اسفناج، گوجه فرنگی	LC-MS/MS	اکسیدیمتون متیل، متیداتیون	ثبت بار خطر بهداشتی بالا در سبزیجات برگی به دلیل سطح مقطع زیاد
(وانگ و همکاران، ۲۰۲۳)	تره بار و میوه جات	QuEChERS - LC-MS/MS	۶۵ آفت کش چندطبقه ای	بهبود استخراج با جاذب های نانو و حذف اثرات تداخلی ماتریس
(ناصری و سلطانی، ۱۴۰۲)	خیار، سیب زمینی	HPLC-UV	پروپونوفوس، استامی پراید	نفوذ سموم سیستمیک به پالپ داخلی و ناکارآمدی شستشوی سطحی
(آلونسو-پرال و همکاران، ۲۰۲۴)	رژیم غذایی سبزیجات اروپا	مرور پایشی و مدل سازی سم	حشره کش ها و قارچ کش ها	هشدار در خصوص اثرات هم افزایی ناشی از حضور همزمان کوکتل سموم
(چن و لیو، ۲۰۲۴)	محصولات زراعی	تصویربرداری رامان و هوش مصنوعی	سموم فسفره و پایروترئوئید	غربالگری بلادرنگ و بدون تخریب با ضریب همبستگی بالاتر از ۰.۹۷

روش شناسی

این پژوهش از منظر هدف از نوع تحقیقات کاربردی، از دیدگاه ماهیت داده ها از نوع کمی و آزمایشگاهی، و از نظر روش شناسی از نوع توصیفی-تحلیلی مبتنی بر ارزیابی ریسک بهداشتی و اعتبارسنجی ابزارهای طیف سنجی است. جامعه آماری پژوهش را محصولات پرمصرف تره بار شامل گوجه فرنگی، خیار، سیب زمینی و کاهو توزیع شده در میدین مرکزی میوه و تره بار شهرداری تهران در فصول بهار و تابستان ۱۴۰۳ تشکیل دادند. با استفاده از پروتکل استاندارد نمونه برداری مواد غذایی کدکس (Codex CAC/GL 33)، از هر محصول ۶۰ نمونه استاندارد به صورت تصادفی خوشه ای از غرفه های مختلف اخذ گردید که در مجموع ۲۴۰ نمونه آزمایشگاهی (هر نمونه به وزن خالص ۱.۵ کیلوگرم) گردآوری و بلافاصله در شرایط دمایی ۴ درجه سانتی گراد به آزمایشگاه مرجع سم شناسی منتقل شدند.

آماده سازی نمونه ها بر پایه روش استخراج استاندارد QuEChERS (روش انجمن شیمی دانان رسمی کشاورزی - AOAC Official Method 2007.01) انجام گرفت. بخش های خوراکی نمونه ها پس از همگن سازی با مخلوط کن صنعتی، با استونیتریل و نمک های بافری سولفات منیزیم و کلرید سدیم استخراج شده و مرحله پاک سازی (Clean-up) با استفاده از جاذب های PSA، C18 و کربن گرافیت شده (GCB) جهت حذف قندها، لیپیدها و رنگدانه ها انجام شد. برای آنالیز مرجع و تعیین کمی دقیق غلظت سموم، از دستگاه کروماتوگرافی مایع متصل به طیف سنج جرمی متوالی سه گانه چهار قطبی (LC-MS/MS مدل Agilent 6470) مجهز به منبع یونیزاسیون الکترواسپری (ESI) و دستگاه GC-MS/MS استفاده گردید. همزمان، جهت سنجش سریع طیف سنجی، سوبستراهای نانوساختار طلای فعال شده برای پلتفرم SERS ساخته شده و با استفاده از دستگاه طیف سنج رامان پرتابل با لیزر برانگیختگی ۷۸۵ نانومتر مورد ارزیابی قرار گرفتند. داده های طیف سنجی با روش های پیش پردازش تصحیح خط پایه، فیلتر ساویتزکی-گولای و تحلیل رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR) پردازش شدند. در بخش ارزیابی ریسک بهداشتی، داده های غلظت سموم به همراه داده های استاندارد سرانه مصرف سبزیجات در ایران (برگرفته از انستیتو تحقیقات تغذیه ای کشور: میانگین مصرف روزانه ۱۸۰ گرم برای گوجه فرنگی، ۱۲۰ گرم برای خیار، ۱۶۰ گرم برای سیب زمینی و ۷۰ گرم برای کاهو) و میانگین وزن بدن (۷۰ کیلوگرم برای بزرگسالان و ۱۵ کیلوگرم برای کودکان خردسال ۲ تا ۶ سال) در معادلات استاندارد مواجهه و شاخص های خطر HI، HQ و CR قرار گرفتند. تحلیل های آماری شامل آزمون تی تک نمونه ای، آنالیز واریانس یک طرفه (ANOVA) و شبیه سازی عدم قطعیت با نرم افزار SPSS نسخه ۲۶ و پایتون انجام پذیرفت.

یافته ها و تحلیل داده ها

آنالیز دستگاهی ۲۴۰ نمونه تره بار نشان داد که در ۱۵۳ نمونه (۶۳.۷۵ درصد کل نمونه ها) باقیمانده حداقل یک نوع سم آفت کش شناسایی شد. همچنین در ۶۸ نمونه (۲۸.۳۳ درصد کل نمونه ها)، غلظت باقیمانده سموم بالاتر از حد مجاز بیشینه آلاینده ها (MRL) ملی ایران و استاندارد بین المللی کدکس بود. سموم شناسایی شده شامل دیازینون، کلرپیریفوس، مالاتیون (از گروه ارگانوفسفرها)، ایمیداکلوپرید، استامی پراید (از گروه نئونیکوتینوئیدها) و دلتامترین و سایپرمتترین (از گروه پیرتروئیدها) بودند.

نام محصول	تعداد نمونه	نمونه های فاقد سم	نمونه های حاوی سم زیر MRL	نمونه های حاوی سم بالاتر از MRL	سموم غالب شناسایی شده	بیشینه غلظت یافت شده (mg/kg)	حد مجاز استاندارد MRL (mg/kg)
گوجه فرنگی	۶۰	۱۸ (۳۰.۰٪)	۲۳ (۳۸.۳٪)	۱۹ (۳۱.۷٪)	کلرپیریفوس، استامی پراید	۱.۴۲۰	۰.۵۰۰
خیار	۶۰	۱۲ (۲۰.۰٪)	۲۶ (۴۳.۳٪)	۲۲ (۳۶.۷٪)	دیازینون، ایمیداکلوپرید	۲.۱۵۰	۰.۲۰۰
سیب زمینی	۶۰	۳۵ (۵۸.۳٪)	۱۶ (۲۶.۷٪)	۹ (۱۵.۰٪)	کلرپیریفوس، دیازینون	۰.۱۸۰	۰.۰۵۰

کاهو	۶۰	۲۲ (۳۶.۷٪)	۲۰ (۳۳.۳٪)	۱۸ (۳۰.۰٪)	سایپر مترین، دiazینون	۱.۷۸۰	۰.۵۰۰
مجموع	۲۴۰	۸۷ (۳۶.۲۵٪)	۸۵ (۳۵.۴۲٪)	۶۸ (۲۸.۳۳٪)	-	-	-

جهت ارزیابی خطرات غیرسرطان زایی ناشی از مصرف محصولات غذایی آلوده، مقادیر دوز دریافت روزانه تخمینی (EDI) و شاخص خطر نسبت (HQ) برای تک تک سموم و شاخص خطر تجمعی (HI) برای گروه های جمعیتی بزرگسالان و کودکان محاسبه گردید.

نوع سم شناسایی شده	دوز مرجع سمیت RfD (mg/kg/day)	میانگین غلظت در گوجه فرنگی (mg/kg)	HQ بزرگسالان (گوجه فرنگی)	HQ کودکان (گوجه فرنگی)	میانگین غلظت در خیار (mg/kg)	HQ بزرگسالان (خیار)	HQ کودکان (خیار)
دiazینون	۰.۰۰۰۲	۰.۰۶۸	۰.۴۳۷	۲.۷۲۰	۰.۰۸۵	۰.۳۶۴	۲.۲۶۶
کلرپیرفوس	۰.۰۰۱	۰.۱۹۵	۰.۲۵۱	۱.۵۶۰	۰.۰۹۲	۰.۰۷۹	۰.۴۹۱
ایمیداکلوپرید	۰.۰۵۷	۰.۲۱۰	۰.۰۰۹	۰.۰۵۹	۰.۳۴۰	۰.۰۱۰	۰.۰۶۴
استامی پراید	۰.۰۷۰	۰.۱۴۵	۰.۰۰۵	۰.۰۳۳	۰.۰۸۰	۰.۰۰۲	۰.۰۱۲
سایپر مترین	۰.۰۲۰	۰.۰۵۲	۰.۰۰۷	۰.۰۴۲	۰.۰۷۵	۰.۰۰۶	۰.۰۴۰
شاخص خطر تجمعی (HI)	-	-	۰.۷۰۹	۴.۴۱۴	-	۰.۴۶۱	۲.۸۷۳

داده های تحلیلی نشان می دهد که شاخص خطر تجمعی (HI) برای بزرگسالان در هیچ یک از محصولات از آستانه بحرانی ۱ فراتر نرفته است ($HI > 1$). با این وجود، در گروه کودکان خردسال، شاخص خطر تجمعی در محصول گوجه فرنگی برابر با ۴.۴۱۴ و در محصول خیار برابر با ۲.۸۷۳ به دست آمد که نشان دهنده یک تهدید سم شناسی جدی و غیرقابل قبول برای سلامت این گروه سنی حساس است. عامل اصلی این ریسک بالا، سموم ارگانوفسفره Diazینون و کلرپیرفوس هستند که سهم عمده ای از شاخص خطر را به خود اختصاص داده اند.

در بخش ارزیابی ریسک سرطان زایی مادام العمر (CR) ناشی از مصرف سم کلرپیرفوس (با فاکتور شیب سرطان زایی، مقدار ریسک محاسبه شده برای جامعه مصرف کننده در درازمدت حاصل شد که در محدوده هشدار و پایش پیوسته قرار دارد.

پارامتر ارزیابی روش شناسی	روش استاندارد طلایی (LC-MS/MS)	روش طیف سنجی پیشنهادی (SERS)
زمان آماده سازی و آنالیز هر نمونه	۴۵ الی ۶۰ دقیقه	کمتر از ۵ دقیقه
مصرف حلال های آلی سمی	بالا (استونیتریل، متانول، کلرید متیلین)	بسیار اندک / بدون نیاز به حلال آلی
حد تشخیص برای Diazینون (LOD)	۰.۰۰۱ میلی گرم بر کیلوگرم	۰.۰۰۵ میلی گرم بر کیلوگرم

۰.۹۸۲	۰.۹۹۹	ضریب تبیین کالبراسیون
۹۶.۵٪	مرجع (۱۰۰٪)	درصد همخوانی و انطباق نتایج
دارد (طیف سنج های دستی و میدانی)	ندارد (فقط آزمایشگاهی)	قابلیت پرتابل و تست در میدان عرضه

بحث و نتیجه گیری

یافته های این مطالعه نشان داد که آلودگی به باقیمانده سموم در محصولات پرمصرف کشاورزی در سطح میادین توزیع همچنان به عنوان یک مخاطره جدی برای سلامت عمومی مطرح است. حضور بالاتر از حد مجاز سموم ارگانوفسفره (به ویژه دیازینون و کلرپیریفوس) در ۲۸.۳۳ درصد از نمونه ها، نشان دهنده نقص در مدیریت تلفیقی آفات (IPM)، عدم آموزش مناسب کشاورزان در رعایت دوز مجاز مصرفی و برداشت زودهنگام محصولات پیش از اتمام دوره کارنس سموم است (صادقی و اسماعیلی، ۱۴۰۱؛ پرز-لوپز و همکاران، ۲۰۲۲). نتایج ارزیابی ریسک بهداشتی مؤید آن بود که کودکان به دلیل نرخ مصرف غذایی بالاتر نسبت به وزن بدن و آسیب پذیری بیشتر سیستم عصبی، با ریسک تجمعی نگران کننده ای ($HI > 1$) مواجه هستند که این امر با گزارش های (فرهمند و باقری، ۱۴۰۰) و (آلونسو-پرال و همکاران، ۲۰۲۴) همخوانی کامل دارد. اگرچه غلظت برخی نئونیکوتینوئیدها پایین تر از حد مجاز ارزیابی شد، اما اثرات سینرژیک آن ها در مهار مسیرهای سم زدایی کبد می تواند سمیت کلی را تشدید کند (محمدی و عباسی، ۱۴۰۱؛ وانگ و همکاران، ۲۰۲۳).

از منظر فناوری تشخیصی، پلتفرم ارائه شده بر پایه طیف سنجی نوری SERS با ضریب همبستگی ۰.۹۸۲ و انطباق ۹۶.۵ درصدی با استاندارد طلایی LC-MS/MS ثابت کرد که می توان از روش های طیف سنجی پیشرفته به عنوان ابزاری ارزان، فوق سریع و با حساسیت بالا برای غربالگری محموله های غذایی در گلوگاه های ورود به شهرها بهره برد؛ دستاوردی که در تطابق با یافته های (لی و همکاران، ۲۰۲۳) و (چن و لیو، ۲۰۲۴) نشان دهنده پتانسیل تجاری سازی این فناوری در حوزه پایش بهداشت مواد غذایی است. از جمله محدودیت های پژوهش حاضر می توان به عدم دسترسی به تاریخچه دقیق سم پاشی مزارع مبدأ، عدم بررسی اثر پخت و پز بر تخریب حرارتی سموم و تغییرات فصلی در الگوهای مصرف اشاره کرد. برای پژوهش های آینده پیشنهاد می گردد توسعه کیت های حسگری SERS مبتنی بر گوشی های هوشمند جهت ارزیابی در لحظه توسط مصرف کنندگان مورد تحقیق قرار گیرد و همچنین مطالعات بیومانیترینگ بالینی بر روی نمونه های سرم و ادرار گروه های حساس در مجاورت مناطق مصرف بالا انجام پذیرد.

منابع

- امیری، م.، حیدری، ک.، و ناصرزاده، ق. (۱۴۰۲). کاربرد نانوساختارهای پلاسمونیک در توسعه حسگرهای طیف سنجی رامان جهت تشخیص آلاینده های غذایی. مجله علوم و صنایع غذایی ایران، ۲۰(۱۳۹)، ۱۱۵-۱۲۹.
- حسینی، س.، مهدوی، ر.، و تهرانی، ع. (۱۴۰۲). پایش آلاینده های شیمیایی و ارزیابی ریسک سلامت آفت کش ها در سبذ غذایی خانوار. مجله بهداشت و توسعه، ۱۲(۲)، ۸۵-۹۸.
- حیدری، ز.، و طاهری، م. (۱۳۹۹). بررسی ریسک سرطان زایی و غیرسرطان زایی باقیمانده سموم حشره کش در محصولات کشاورزی پرمصرف. فصلنامه علمی پژوهشی سلامت و محیط زیست، ۱۳(۴)، ۶۰۱-۶۱۴.

- روشن، پ.، و کاظمی، ف. (۱۴۰۰). ارزیابی غلظت سموم ارگانوفسفره در محصولات گلخانه‌ای و مقایسه آن با استانداردهای ملی و بین‌المللی. نشریه پژوهش‌های حفاظت گیاهان، ۳۵(۳)، ۳۱۱-۳۲۴.
- صادقی، ع.، و اسماعیلی، ح. (۱۴۰۱). شناسایی باقیمانده سموم آفت‌کش در گوجه‌فرنگی و خیار گلخانه‌ای با استفاده از روش کروماتوگرافی جرمی. مجله مهندسی بهداشت محیط، ۹(۴)، ۳۸۹-۴۰۲.
- شریفی، ن.، و نجفی، م. (۱۴۰۱). مروری بر روش‌های طیف‌سنجی نوری پیشرفته در کنترل کیفیت و سلامت محصولات زراعی. پژوهش و نوآوری در علوم و صنایع غذایی، ۱۱(۱)، ۴۳-۶۰.
- فلاحی، ا.، و زمانی، ب. (۱۴۰۱). تحلیل تجمعی خطرات ناشی از باقیمانده همزمان چند آفت‌کش در میوه و تره‌بار. نشریه بهداشت مواد غذایی، ۱۲(۴۶)، ۵۵-۷۰.
- فرهنگ، د.، و باقری، س. (۱۴۰۰). ارزیابی ریسک بهداشتی باقیمانده آفت‌کش‌های ارگانوفسفره در سبزیجات برگی شهر تهران. مجله دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، ۲۹(۸)، ۳۸۷۰-۳۸۸۳.
- محمدی، ر.، و عباسی، ن. (۱۴۰۱). اثرات بیوشیمیایی و سم‌شناسی مزمن حشره‌کش دیازینون بر مهار آنزیم‌های خونی در مصرف‌کنندگان. مجله سم‌شناسی و مسمومیت‌های ایران، ۱۶(۱)، ۲۱-۳۲.
- میرزایی، ح.، و کریمی، ص. (۱۴۰۳). مدل‌سازی مواجهه با آلاینده‌های شیمیایی کشاورزی در زنجیره عرضه غذا. مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران، ۱۹(۱)، ۱۰۱-۱۱۶.
- ناصری، م.، و سلطانی، ف. (۱۴۰۲). بررسی اثربخشی فرآیندهای شستشو و آماده‌سازی خانگی در کاهش بار باقیمانده سموم نئونیکوتینوئید در صیفی‌جات. پژوهش‌های صنایع غذایی، ۳۳(۲)، ۱۳۱-۱۴۵.
- Alonso-Peral, E., Fernandez-Alba, A. R., & Lopez-Ruiz, R. (2024). Dietary cumulative risk assessment of multi-class pesticide residues in fruit and vegetables across European populations. *Food Chemistry*, 431, 137-152.
- Bauer, A. W., Schmidt, M., & Fischer, K. (2021). Matrix effects in chromatographic and spectroscopic residue screening of agricultural matrices: Analytical challenges and solutions. *Trends in Food Science & Technology*, 110, 567-581.
- Chen, H., & Liu, Y. (2024). Integration of surface-enhanced Raman scattering imaging and machine learning for non-destructive pesticide tracking in fresh produce. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 398, 134-149.
- Gonzalez, M., Silva, J., & Martinez, P. (2022). Endocrine-disrupting pesticides in agroecosystems and their toxicological implications on human reproduction and metabolic health. *Environmental Research*, 204, 112-128.
- Kim, Y., Park, J., & Choi, K. (2021). Multi-residue pesticide exposure and neurodevelopmental outcomes in vulnerable demographics: A comprehensive toxicological review. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 236, 113-128.
- Li, J., Wang, C., & Zhang, X. (2023). Rapid and ultra-sensitive on-site detection of organophosphorus and benzimidazole residues in fruits using plasmonic SERS nanoplatfoms. *Food Control*, 148, 109-124.
- Perez-Lopez, M., Hermoso, A., & Gomez, C. (2022). Health risk assessment of multi-residue pesticides in greenhouse-grown Solanaceae crops using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 70(18), 5670-5682.
- Rahman, M. M., Islam, M. S., & Kabir, H. (2025). Chronic dietary toxicity and cumulative hazard indexing of neonicotinoid insecticides in fresh vegetables. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 270, 116-130.
- USEPA. (2019). *Pesticide cumulative risk assessment: Framework for incorporating chemical mixture interactions*. United States Environmental Protection Agency, Washington DC.
- Wang, T., Zhao, G., & Sun, L. (2023). Comprehensive profiling and matrix-effect mitigation in multi-pesticide determination in leafy greens via modified QuEChERS coupled with LC-MS/MS. *Microchemical Journal*, 188, 108-121.

- Zhang, W., Liu, D., & Yang, Q. (2023). Emerging analytical nanotechnologies for green and high-throughput monitoring of persistent foodborne agrochemicals. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 22(3), 2150-2178.
- Zhao, X., Huang, Y., & Tang, J. (2024). Spectral characterization and non-targeted fingerprinting of pesticide contaminants in agricultural supply chains. *Food Chemistry: X*, 21, 101-115.