Journal of Environmental Research
Vol. 17, No. 33, Spring & Summer 2026

Journal Homepage: www.iraneiap.ir
Print ISSN: 2008-9597 Online ISSN 2008-9590

Investigation the Residue Level and Dissipation Kinetics of Dimethoate Insecticide in Biocompatible Synthetic Nanoformulations Compared to Commercial Formulation on Soybean (*Glycine max L.*) under Field Conditions

Shirin Jahanbakhshi[1], Mohammad Reza Rezaei[2*], Nargess Memarizadeh[3*]

1. Ph.D in of Environmental, Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Environment, University of Birjand, Birjand, Iran. Email: jahanbakhshish93@gmail.com
2. Corresponding Author, Assosiate Professor, Department of Environment, Faculty of Environment, University of Birjand, Birjand, Iran. Email: mrrezaei@birjand.ac.ir
3. Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Pesticides Researches, Iranian Research Institute of Plant Protection, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Tehran. Iran. Email: memarizadeh@iripp.ir

Document Type
Research Paper

Received:
2025/01/ 22

Accepted:
2026/06/08

Abstract
The improper and excessive use of pesticides is harmful to the environment, particularly to water and soil quality and non-target organisms. It also increases pesticide residues in products beyond the Maximum Residue Limits (MRL). Nanoformulations with the property of controlled release by increasing the performance and reducing the consumption of poisons have reduced the negative effects of these compounds on the environment to negligible or low levels. For this purpose, in this study, monomers of glycerol (Gly), adipic acid (Ad), maleic acid anhydride (Ma), polyethylene glycol (PEG) 1000 and zinc oxide nanoparticles (ZnO) were used for the synthesis of dimethoate nanoformulations by polycondensation method. The dissipation kinetics of concentration and residue of four nanoformulations of dimethoate Gly-Ad-Ma/DiM (Nano-DiM I), Gly-Ad-Ma-ZnO/DiM (Nano-DiM I/ZnO), Gly-Ad-Ma-PEG/DiM (Nano-DiM II) and Gly- Ad-Ma-PEG-ZnO (Nano-DiM II/ZnO) were evaluated in the leaves and pods of soybean (Glycine max) with SFOK (Simple First-Order Kinetic) and FODED (First-Order Double-Exponential Decay) models under field conditions and compared with the commercial formulation of dimethoate. To conduct this research, "Ketol" soybean plant was done in the field near Gorgan (Kordkoi) in the form of a completely randomized block design with three replications in the middle of June 2019. At the beginning of flowering, when the populations of Thrips tabaci L. and Bemisia tabaci Genn, the treatments of different nanoformulations of dimethoate in the recommended concentration (7%) and traditional formulation (EC=40%) were uniformly sprayed onto the soybean plants. After extracting dimethoate residues with HPLC and quantifying them, the data were fitted with two (SFOK) and (FODED) models. The high sensitivity of the analytical method and the efficiency of the extraction and purification steps were confirmed by considering the detection limit (0.03) and recovery percentage (89% and 92%) were determined. The results of analysis of variance showed that the data obtained were consistent with SFOK and FODED models and were significantly different ($P<0.01$). Statistical indices (DT_{50}, DT_{90} and PHI) in nanoformulations (Nano-DiM I) and (Nano-DiM I/ZnO) by fitting the FODED model, respectively (0.43, 1.46 and 14 days) and (0.33, 1.10 and 7 days) respectively. Statistical indices in nanoformulations (Nano-DiM II) and (Nano-DiM II/ZnO) were obtained by fitting the SFOK model (0.42, 1.42 and 7 days) and (0.33, 1.11 and 7 days), and in the case of commercial dimethoate by fitting both models (1.91, 6.38, and 14 days) were estimated. The results showed that the residual dimethoate in synthetic nanoformulations dissipated rapidly in soybean leaves and pods. Therefore, the use of these nano-pesticides is suggested due to low use of pesticide and rapid decomposition of residues. In addition, the biodegradable nature of these nanoformulations and better efficiency suggest that they could be introduced as environmentally friendly pesticides into the environment.

Keywords: Pesticide residue, Nano-dimethoate, Decay models, Pre-Harvest Intervals

Cite this article: Jahanbakhshi, Sh., Rezaei, M. R., & Memarizadeh, N. (2026). Investigation the Residue Level and Dissipation Kinetics of Dimethoate Insecticide in Biocompatible Synthetic Nanoformulations Compared to Commercial Formulation on Soybean (Glycine max L.) under Field Conditions. *Journal of Environmental Research*, *17* (33), 171-189. https://doi.org/10.22034/eiap.2026.485591.2614

© The Author(s).

Publisher: Iranian Association for Environmental Assessment

DOI: https://doi.org/10.22034/eiap.2025.246792

Introduction

One of the most important issues in human life is food security. Pesticides must be used to eliminate pests that reduce production (Ohkawa, 2008). Studies show that exposure to pesticide residues can pose serious risks to human health (Given et al., 2007). Long-term consumption of foods containing pesticide residues causes cancer, neurological diseases, reproductive disorders, and birth defects (Hadian et al., 2006). Today, most research studies are in the field of agricultural productivity, maintaining human and ecosystems health, in which nanotechnology has shown promising effects, while the potential effects of pesticides and nanopesticides on food and the environment have received less attention (Chaud et al., 2021). Nanoformulations with controlled release properties have resulted in zero or reduced negative impacts of pesticides on the environment by increasing yields and reducing the use of these compounds (Tang et al., 2012). Nanoencapsulation involves enclosing pesticides within a controlled-release membrane in which pesticides are coated with any semipermeable membrane, which may consist of an organic or inorganic polymer, so that the pesticides can dissolve in water and the active ingredients are released as a result of diffusion, osmotic pressure, ion exchange or matrix degradation (Sopena et al., 2009). Researchers encapsulated the insecticide imidacloprid with chitosan and sodium alginate and investigated the residue levels of the imidacloprid nanoformulation in soil and soybeans after 35 days.

The researchers found that the residue levels in soil were below the detection limit and in soybeans were below the maximum residue level of the United States Environmental Protection Agency, which is considered safe for field use (Guan et al., 2010). Another study showed that encapsulating atrazine in polycaprolactone nanocapsules improved the preemergence herbicide activity against the weed L. *Bidens pilosa* and reduced the residual time of the herbicide in soybeans, which reduced environmental risks (Preisler et al., 2020). For the first time, this study evaluates the kinetics of concentration and residue depletion (i.e., loss rates and pre-harvest intervals) of synthesized dimethoate nanoformulations with copolymers (Gly-Ad-Ma), (Gly-Ad-Ma-ZnO), (Gly-Ad-Ma-PEG), and (Gly-Ad-Ma-PEG-ZnO) on soybean (*Glycine max*) leaves and pods using the SFOK and FODED models under field conditions. Furthermore, the results are compared with the commercial dimethoate formulation (EC=40%).The results of this study are essential for risk assessment of the aforementioned synthesized dimethoate nanoformulations under field conditions.

Methodology

The optimal copolymers developed in this study for encapsulating dimethoate were synthesized using a polycondensation approach and the following precursors: Glycerol (Gly), Adipic acid (Ad), Maleic anhydride acid (Ma), and Polyethylene glycol (PEG) 1000. ZnO nanoparticles (ZnO-NPs) were synthesized using a chemical precipitation method and incorporated into the aforementioned copolymers to introduce photodegradable properties. Nanocapsules containing dimethoate were characterized using spectroscopy, microscopy, and thermal analyses. TEM images after 50 days of synthesis confirmed the average particle sizes of 50 nm, 60 nm, 80 nm, and 100 nm for the Gly-Ad-Ma/DiM (Nano-DiM I), Gly-Ad-Ma-ZnO/DiM (Nano-DiM I/ZnO), Gly-Ad-Ma-PEG/DiM (Nano-DiM II), and Gly-Ad-Ma-PEG-ZnO (Nano-DiM II/ZnO) formulations, respectively. To evaluate dimethoate residues in soybean plants, sampling was carried out on days 1, 3, 7, 14 and 21 after spraying the treatments: (1) (Nano-DiM I), 2) (Nano-DiM I/ZnO), 3) (Nano-DiM II), 4) (Nano-DiM II/ZnO), 5) dimethoate and (6) distilled water. At each stage, for each replication, 5 plants were randomly selected and 10 soybean leaves and pods were removed from the upper, middle, and lower parts of the plants and and stored at −20 °C until extraction. The QuEChERS method was used to extract dimethoate from plant tissue and HPLC was used to measure pesticide residue levels. Mathematical models (Simple First-Order Kinetic (SFOK) and First-Order Double-Exponential Decay (degradation) model (FODED) were used to analyze the pesticide degradation process.

Results and discussion

Validation results for dimethoate residues in soybean leaves and pods showed that, considering the detection limit (0.03) and recovery percentage (92% and 89%), the high sensitivity of the analysis method and the efficiency of the extraction and purification steps were confirmed. The standard deviation was less than 20%. The results of fitting the decreasing trend of commercial dimethoate residues in soybean leaves and pods under field conditions at the recommended concentration were consistent with the two SFOK and FODED models and were statistically significant ($P< 0.01$). Based on the statistical indices, RMSE, CRM and R^2 in the two models and their comparison, it was found that the decline in commercial dimethoate residues is also consistent with both models. Therefore, the values of statistical indices including DT_{50}, DT_{90} and PHI were estimated as 1.916, 6.38 and 14 days respectively. The significance of the model parameters of both models also showed that the data obtained are consistent with the two SFOK and FODED models, but with regard to the percentage of dimethoate residue reduction, the SFOK model, i.e. the one-stage reduction process of dimethoate with commercial formulations, was confirmed, indicating that most of the reduction of dimethoate residues in soybean leaves and pods is occurs mainly during the first few days after spraying, with a steep decline. The initial concentration of commercial dimethoate at the recommended dose was 19.22 mg/L. After 21 days, this value had decreased to 0.2, indicating that 99.02% of the dimethoate in soybean leaves and pods had dissipated. Since soybean leaves and pods are not edible, no maximum residue limit has been established for them. However, based on the maximum residue limits for similar herbaceous plants specified by Health Canada, the reference value was 0.5 mg/kg. Therefore, a pre-harvest interval of 14 days was estimated for commercial dimethoate. The results of the analysis of variance for the fitted the decreasing trend of dimethoate residues in different nanoformulations in soybean leaves and pods under field conditions with the recommended concentration showed that the data obtained are consistent with the two SFOK and FODED models and were statistically significant ($p<0.01$). Based on the RMSE, CRM, and R^2 statistical indicators for both models and their comparison, it was determined that the trend of dimethoate residue reduction in nanoformulations (Nano-DiMI) and (Nano-DiMI/ZnO) were more consistent with the FODED model, and indicating that in these nanoformulations at the recommended dose, the trend of dimethoate residue reduction in soybean leaves and pods is two-stage. In the first stage, i.e. the initial days after spraying these treatments, the trend of reduction has a steep slope, and in the second stage, the rate of residue reduction slows down and the decline becomes less steep. Therefore, the values of statistical indices DT_{50}, DT_{90} and PHI were calculated for the formulations (Nano-DiMI) (0.43, 1.46 and 14 days) and (Nano-DiMI/ZnO), (0.33, 1.10 and 7 days), respectively. An examination of the statistical indices RMSE, CRM and R^2 of both SFOK and FODED models in nano-formulation (Nano-DiMII) showed that the mentioned indices had similar values, so the data are consistent with both models. However, examination of the parameters of both models and the lack of significance of these parameters through the analysis of variance tables with the FODED model, showed that the decreasing trend of dimethoate residues in soybean leaves and pods is well expressed by the SFOK model, and indicating that in this nanoformulation at the recommended dose, the decreasing trend of dimethoate residues in soybean leaves and pods proceeds at a constant rate. The DT_{50}, DT_{90} and PHI values were obtained as (0.42, 1.42 and 7 days), respectively. In the Nano-DiMII/ZnO nanoformulations, because of the low RMSE and CRM values, it was determined that the decrease of dimethoate residues were more consistent with the SFOK model. Accordingly, the estimated values of DT_{50}, DT_{90} and PHI values were obtained as (0.33, 1.11 and 7 days), respectively. Pre-Harvest Intervals Finally, a comparison of the half-life and pre-harvest interval of nanoformulations showed that these time intervals were shorter than those of the commercial formulation for all nanoformulations, therefore, the use of these nanoformulations is recommended.

Conclusion

A comparative study of dissipation kinetics in nanoformulations (Nano-DiMI), (Nano-DiMI/ZnO), (Nano-DiMII) and (Nano-DiMII/ZnO) using the SFOK and FODED decay models showed that the statistical indices DT_{50}, DT_{90} and PHI at the recommended dose (7%) in the aforementioned dimethoate nanoformulations were lower than those of the commercial formulation (EC=40%). This indicates that dimethoate residues in these nanoformulations dissipate rapidly in soybean leaves and pods. Therefore, the use of these nanopesticides is recommended because they require lower pesticide use and rapid decomposition of residues. In addition, the biodegradability of these nanoformulations and better efficiency suggest them as environmentally friendly pesticides for introduction into the market as environmentally friendly pesticides.

پژوهش‌های محیط‌زیست

سال ۱۷، شماره ۳۳، بهار و تابستان ۱۴۰۵

Journal Homepage: www.iraneiap.ir
Print ISSN: 2008-9597 Online ISSN 2008-9590

نوع مقاله:
مقاله پژوهشی

بررسی میزان باقیمانده و سینتیک کاهش حشره‌کش دی‌متوات با نانوفرمولاسیون‌های سنتزی زیست سازگار در مقایسه با فرمولاسیون تجاری روی سویا (*Glycine max* L.) در شرایط مزرعه

شیرین جهانبخشی[۱]، محمدرضا رضایی[*۲]، نرگس معماری زاده[*۳]

۱. دکتری محیط‌زیست، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع‌طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران. یارانامه: jahanbakhshish93@gmail.com

۲. نویسنده مسئول، دانشیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع‌طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران. یارانامه: mrrezaei@birjand.ac.ir

۳. نویسنده مسئول، استادیار، گروه تحقیقات آفت‌کش‌ها، مؤسسه تحقیقات گیاه‌پزشکی ایران، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران. ایران. یارانامه: memarizadeh@iripp.ir

تاریخ دریافت:
۱۴۰۳/۱۱/۰۳

تاریخ پذیرش:
۱۴۰۵/۰۳/۱۸

چکیده

مصرف نادرست و مکرر آفت‌کش‌ها برای محیط‌زیست به‌خصوص از حیث کیفیت آب و خاک و موجودات غیرهدف، مخاطره‌آمیز می‌باشد و از طرفی باعث افزایش میزان باقیمانده آفت‌کش‌های دفع آفات در محصولات از حداکثر سطوح مجاز می‌شود. نانوفرمولاسیون‌ها با خاصیت رهایش کنترل شده با افزایش عملکرد و کاهش مصرف آفت‌کش‌ها سبب شده‌اند تأثیرات منفی این ترکیبات بر محیط‌زیست، صفر یا کاهش یابد. در راستای این هدف، در این مطالعه از مونومرهای گلیسرول (Gly)، اسید آدیپیک (Ad)، اسید مالئیک انیدرید (Ma) و پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)۱۰۰۰ و نانوذرات اکسید روی (ZnO) جهت سنتز چهار نانوفرمولاسیون دی‌متوات به روش polycondensation استفاده شد. سینتیک کاهش غلظت و باقیمانده نانوفرمولاسیون‌ها ی دی‌متوات Gly-Ad-Ma/DiM (Nano-DiM I)، Gly-Ad-Ma-ZnO/DiM (Nano-DiM I/ZnO)، Gly-Ad-Ma-PEG/DiM (Nano-DiM II) و Gly-Ad-Ma-PEG-ZnO (Nano-DiM II/ZnO) بر روی برگ و غلاف سویا (*Glycine max*) با دو مدل سینتیک مرتبه اول ساده (SFOK) و تجزیه دونمایی مرتبه اول(FODED) در شرایط مزرعه ارزیابی و با فرمولاسیون تجاری دی‌متوات مقایسه شد. برای انجام این پژوهش، کاشت مزرعه‌ای گیاه سویا رقم «کتول» در مزرعه اطراف گرگان (کردکوی) در قالب طرح بلوک‌های کاملاً تصادفی با سه تکرار و در نیمه خرداد ۱۳۹۹ انجام شد. با آغاز گلدهی و افزایش جمعیت تریپس و عسلک، پاشش تیمارهای نانو فرمولاسیون‌های مختلف دی‌متوات در غلظت توصیه شده (۷ درصد) و دی‌متوات تجاری (۴۰ درصد=EC) روی گیاه سویا به‌صورت یکنواخت انجام شد. پس از استخراج باقیمانده‌های دی‌متوات با دستگاه HPLC و کمّی‌سازی آنها، داده‌ها با دو مدل (SFOK) و (FODED) برازش داده شدند. با توجه به حد تشخیص (۰/۰۳) درصد بازیابی (۹۲ درصد و ۸۹ درصد)، حساسیت بالای روش تجزیه‌وتحلیل و کارآمد بودن مراحل استخراج و خالص‌سازی مشخص شد. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که داده‌های به‌دست آمده با دو مدل SFOK و FODED مطابقت داشتند و از سطح معنی‌داری آماری ($P<0.01$) برخوردار بودند. شاخص‌های آماری (DT_{50}،DT_{90} و PHI) در نانوفرمولاسیون‌های (Nano-DiM I) و (Nano-DiM I/ZnO) با برازش مدل FODED به ترتیب (۰/۴۳، ۱/۴۶ و ۱۴ روز) و (۰/۳۳، ۱/۱۰ و ۷ روز) و در نانوفرمولاسیون‌های (Nano-DiM II) و (Nano-DiM II/ZnO) با برازش مدل SFOK به ترتیب (۰/۴۲، ۱/۴۲ و ۷ روز) و (۰/۳۳، ۱/۱۱ و ۷ روز) به‌دست آمد و در مورد دی‌متوات تجاری با برازش هر دو مدل (۱/۹۱، ۶/۳۸ و ۱۴ روز) تخمین زده شد. این بدان معناست که باقیمانده دی‌متوات در نانوفرمولاسیون‌های سنتزی در برگ و غلاف سویا سریع تجزیه می‌شود. بنابراین استفاده از این نانو آفت‌کش‌ها، با توجه به استفاده کمتر از آفت‌کش و تجزیه سریع باقیمانده پیشنهاد می‌شود. علاوه بر این، زیست تخریب‌پذیر بودن این نانوفرمولاسیون‌ها و کارایی بهتر، آنها را به عنوان آفت‌کش‌های دوستدار محیط‌زیست جهت معرفی به بازار و محیط‌زیست پیشنهاد می‌کند.

کلید واژه‌ها: باقیمانده آفت‌کش، نانو دی‌متوات، مدل‌های فروپاشی، دوره کارنس

استناد: جهانبخشی، شیرین؛ رضایی، محمدرضا و معماری‌زاده، نرگس (۱۴۰۵). بررسی میزان باقیمانده و سینتیک کاهش حشره‌کش دی‌متوات با نانوفرمولاسیون‌های سنتزی زیست سازگار در مقایسه با فرمولاسیون تجاری روی سویا (Glycine max L.) در شرایط مزرعه. *نشریه پژوهش‌های محیط‌زیست*، ۱۷ (۳۳)، ۱۷۱-۱۸۹ .
https://doi.org/10.22034/eiap.2026.485591.2614

ناشر: انجمن ارزیابی محیط‌زیست ایران.

© نویسندگان.

سرآغاز

یکی از مسائلی که در زندگی بشری به آن توجه ویژه‌ای شده است امنیت غذایی است. به‌منظور از بین بردن آفات که باعث کاهش تولید هستند به ناچار باید از آفت‌کش‌ها استفاده کرد (Ohkawa, 2008). آفت‌کش‌ها در سطح و داخل بافت سبزی‌ها، میوه‌ها و دانه‌های غلات نفوذ می‌کنند. کاهش آفت‌کش از سطح محصولات از طریق شستشو و پوست کندن صورت می‌گیرد اما از بین بردن آفت‌کش از بافت‌های درونی به نظر می‌رسد که غیر ممکن باشد به طوری که در محصولاتی که دوره کارنس آفت‌کش به پایان نرسیده باشد و به مصرف برسند حاوی مقادیری از آفت‌کش می‌باشند که از آن به باقیمانده یاد می‌شود که این پدیده باعث به خطر افتادن سلامت انسان و آلودگی محیط‌زیست می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد بیش از ۸۰ درصد باقیمانده آفت‌کش‌ها مخاطرات جدی برای انسان در بردارند (Given et al., 2007). استفاده از موادغذایی حاوی باقیمانده آفت‌کش‌ها در بلند مدت، سبب ایجاد سرطان، بیماری‌های عصبی، اختلال در تولید مثل و ناقص الخلقگی می‌شود (Hadian et al., 2006). تجزیه آهسته و طولانی مدت آفت‌کش‌ها در طبیعت و تجمع تدریجی آنها در موجودات از مشکلات شایان توجه در توسعه آفت‌کش‌ها است (Rahimi et al., 2016). از نظر مکانیسم اثر، آفت‌کش‌های شیمیایی به آفت‌کش‌های تماسی، سیستمیک، گوارشی و تدخینی تقسیم‌بندی می‌شوند. اگر دوره کارنس آفت‌کش‌های سیستماتیک و نفوذی در محصولات جالیزی و میوه‌ها طی نشده باشد باقیمانده آنها به هیچ عنوان با فریز کردن، حرارت دادن و شستن از بین نمی‌روند (INSO, 2016). از جمله آفت‌کش‌های پرمصرف می‌توان به آفت‌کش‌های دفع آفات نباتی حاوی ترکیبات آلی فسفردار اشاره کرد (Nazarian & Mousawi., 2005). یکی از حشره‌کش‌های آلی فسفره پرمصرف و بسیار سمّی، دی‌متوات ($C_5H_{12}NO_3PS_2$) است (Zhang et al., 2005). مکانیسم اثر آن مهار آنزیم استیل کولین استراز است و نحوه تأثیر آن به شکل سیستمیک– تماسی و گوارشی می‌باشد. بنابراین، بقایای آفت‌کش روی محصولات می‌تواند اثرات مخربی بر سلامت مصرف‌کنندگان داشته باشد (Geiser & Kreyling, 2010; Simon & Joner, 2008).

تعیین قوانین مربوط به حداکثر غلظت مجاز باقیمانده آفت‌کش‌های دفع آفات نباتی در موادغذایی (MRLs)[1] توسط WHO، Codex/FAO و اتحادیه اروپا صورت می‌گیرد که این میزان تحت عوامل مختلفی مانند آب و هوای هر کشور و هر منطقه از آن و شرایط مختلف کشاورزی متفاوت می‌باشد (Maybury, 1989; Hernandez-Torres et al., 2002). در مسایل مربوط به امنیت و سلامت غذایی علاوه بر حداکثر غلظت مجاز باقیمانده آفت‌کش، تعیین دوره کارنس(PHI)[2] که عبارتند از «فاصله زمانی پس از سمپاشی تا زمان برداشت» بسیار مهم می‌باشد به طوری‌که در این مدت، میزان باقیمانده آفت‌کش باید به مقدار حداکثر غلظت مجاز باقیمانده آفت‌کش برسد. مدت زمان دوره کارنس برای آفتکش‌های مختلف، محصولات مختلف، شرایط متفاوت محیطی و سمپاشی متفاوت می‌باشد (Tadeo, 2008). امروزه، اکثر بررسی‌های تحقیقاتی در زمینه بهره‌وری از محصولات کشاورزی و حفظ سلامت انسان و اکوسیستم‌ها می‌باشد که نانوتکنولوژی در این زمینه تأثیرات خوبی داشته است در حالی که اثرات بالقوه آفت‌کش‌ها و نانو آفت‌کش‌ها برای مواد غذایی و محیط‌زیست کمتر مورد توجه قرار گرفته است (Chaud et al., 2021).

مصرف نادرست و مکرر آفت‌کش‌ها برای محیط‌زیست به‌خصوص از لحاظ کیفیت آب و خاک و موجودات غیرهدف، مخاطره‌آمیز می‌باشد و از طرفی باعث می‌شود میزان باقیمانده آفت‌کش‌های دفع آفات در محصولات از حداکثر سطح مجاز بیشتر شود. نانوفرمولاسیون‌ها با خاصیت رهایش کنترل شده با افزایش عملکرد و کاهش مصرف آفت‌کش‌ها سبب شده‌اند تأثیرات منفی این ترکیبات بر محیط‌زیست، صفر یا کاهش یابد (Tang et al., 2012). به نظر می‌رسد حشره‌کش محلول در آب، به دلیل حلالیت زیاد در آب می‌تواند محیط‌زیست را تخریب کند. کپسوله کردن آنها با نانوذرات از آزادسازی سریع حشره‌کش ممانعت به عمل می‌آورد و باعث کاهش سمّیت در خاک و ارگانیسم‌های غیرهدف شود نانوکپسولاسیون به عنوان فناوری بسته‌بندی نانوذرات جامد، مایع یا گاز به‌عنوان هسته یا ماده فعال، در یک ماده ثانویه به نام ماتریس یا پوسته تعریف می‌شود. نانوکپسوله‌سازی آفت‌کش‌ها، با هدف رهش آهسته آنها انجام می‌شود تا مواد مؤثره آنها در غلظت و مدت زمان مناسب برای دریافت پاسخ موردنظر از آفت بدون دریافت پاسخ منفی از گیاهان زراعی، آزاد شده و در

1. Maximum Residue Limits
2. Pre-Harvest Intervals

دسترس باشند. نانوکپسولاسیون، یک غشاء کنترل شده است. سیستمی که در آن آفت‌کش‌ها با هر غشای نیمه‌تراوا که ممکن است پلیمر آلی یا معدنی باشد پوشانده می‌شوند، به‌طوری که در آب حل می‌شوند و مواد فعال در نتیجه انتشار، فشار اسمزی، تبادل یونی و یا تخریب ماتریس‌ها، رهایش پیدا می‌کنند (Sopena et al., 2009).

Guan et al., (2010) حشره‌کش ایمیداکلوپرید را با کیتوزان و آلژینات سدیم کپسوله کردند و میزان باقیمانده نانوفرمولاسیون ایمیداکلوپرید را پس از ۳۵ روز در خاک و گیاه سویا مورد بررسی قرار دادند مشخص شد که در خاک میزان باقیمانده پایین‌تر از حد تشخیص بود و در گیاه سویا از حداکثر سطح باقیمانده آژانس حفاظت از محیط‌زیست ایالات متحده پایین‌تر بود که برای استفاده در مزارع ایمن است. تحقیق دیگری نشان داد که محصور کردن آترازین در نانوکپسول‌های پلی‌کاپرولاکتون، فعالیت علف‌کش پیش‌رویشی در مقابل علف هرز *Bidens Pilosa* L. بهبود بخشید و سبب کاهش زمان باقیمانده علف‌کش در سویا شد که این امر باعث کاهش مخاطرات محیط‌زیست می‌شود (Preisler et al., 2020).

برای اولین بار، این تحقیق سینتیک کاهش غلظت و باقیمانده (یعنی نرخ اتلاف و فواصل قبل از برداشت) نانوفرمولاسیون‌های دی‌متوات سنتز شده با کوپلیمرهای (Gly-Ad-Ma)، (Gly-Ad-Ma-ZnO)، (Gly-Ad-Ma-PEG) و (Gly-Ad-Ma-PEG-ZnO) را بر روی برگ و غلاف سویا (*Glycine max*) با دو مدل SFOK و FODED در شرایط مزرعه ارزیابی می‌کند. علاوه بر این، همه فاکتورها را با فرمولاسیون تجاری دی‌متوات (۴۰ درصد =EC) مقایسه می‌کند. نتایج حاصل از این مطالعه برای ارزیابی ریسک نانوفرمولاسیون‌های دی‌متوات سنتز شده مذکور، در شرایط مزرعه ضروری است.

مواد و روش‌ها

جهت تشکیل کوپلیمرها از گلیسرول (دکتر مجللی)، اسید آدیپیک، اسید مالئیک انیدرید، پلی‌اتیلن گلیکول (۱۵۰۰ = وزن مولکولی) (شرکت کیمیا تجارت تات ایران در تهران) و روغن سیلیکون (شرکت مرک آلمان)، استفاده شد. کپسوله کردن آفت‌کش و کوپلیمرها با استفاده از ماده تکنیکال دی‌متوات (درجه خلوص ۹۸ درصد از شرکت رازی شیمی خرم در تهران) و حلال‌های استون و اتانول (شرکت مرک آلمان) انجام شد. از استات روی دی هیدرات، تری سدیم سیترات، اتیلن گلیکول و هیدرکسید سدیم (شرکت شیمی دارویی نوترون در تهران) به منظور سنتز نانوذره روی به کار گرفته شد. از دی‌متوات تجاری (شرکت آریا شیمی مستقر در زاهدان)، استونیتریل، سولفات منیریم بدون آب، کلرید سدیم بدون آب، نمک آمین‌های نوع اول و دوم (PSA)[3]، کربن سیاه گرافیتی (GCB)[4] (شرکت مرک آلمان) نیز درآزمایشات تعیین باقیمانده دی‌متوات مورد استفاده قرار گرفتند.

• سنتز کوپلیمرهای Gly-Ad-Ma

بر اساس روش پلی کاندنسیشن با (نسبت مولی گلیسرول- دی‌کربوکسیلیک اسید (اسید آدیپیک و اسید مالئیک انیدرید)) (۱-۱-۳) در دمای ۱۵۰ °C و ۴۰۰ =rpm به مدت ۶ ساعت تحت فشار خلأ انجام شد (Jahanbakhshi et al., 2024).

• سنتز کوپلیمرهای Gly-Ad-Ma-PEG

ابتدا گلیسرول و دی‌کربوکسیلیک اسیدها در دمای دمای ۱۵۰ °C و ۴۰۰ =rpm تحت شرایط خلاء به مدت ۲ ساعت مخلوط شدند. پس از آن، پلی‌اتیلن گلیکول به مخلوط وارد شد و دما به ۱۷۰ °C افزایش یافت و به مدت ۵ ساعت در این دما قرار گرفت (Jahanbakhshi et al., 2024).

3. Primary Secondry Amine salts
4. Geraphite Carbon Black

• سنتز نانوذرات روی (ZnO-NPs)

استات روی دی هیدرات (۰/۱ مولار)، هیدروکسید سدیم (۰/۰۸ مولار) و تری سدیم سیترات (۰/۰۲ مولار) در ۵۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزن ۱۱۰۰ دور در دقیقه حل شدند تا یک مخلوط همگن حاصل شد. سپس به مدت ۱۸ ساعت در آون با دمای ۲۰۰ °C قرار گرفت. برای جداسازی نانوذرات، رسوب به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده شد. پس از چندین بار شستشو با آب مقطر و خشک کردن، نانوذرات روی استخراج شد (Jahanbakhshi et al., 2024).

• سنتز نانو دی‌متوات (Gly-Ad-Ma/DiM (Nano-DiM I و Gly-Ad-Ma-PEG/DiM (Nano-DiM II)

از طریق کپسوله کردن، ماده تکنیکال دی‌متوات در اتیل استات به نسبت ۱ گرم در ۶ میلی‌لیتر و هر یک از کوپلیمرهای Gly-Ad-Ma, Gly-Ad-Ma–PEG به طور مجزا در اتانول به عنوان حلال پایه به نسبت ۱ گرم در ۳ میلی‌لیتر حل و در دمای اتاق به مدت ۸ ساعت هم زده شدند. پس از مخلوط کردن و افزودن سورفاکتانت سولفوسوکسینات (1%; V/V) مخلوط به مدت ۳ ساعت دیگر تحت یک همزن مغناطیسی قرار داده شد (Jahanbakhshi et al., 2024).

• تهیه نانو دی‌متوات/اکسید روی (Nano-DiM I/ZnO) Gly-Ad-Ma-ZnO/DiM و Nano-DiM II/ZnO (Gly-Ad-Ma-PEG-ZnO)

یک گرم نانوذرات اکسید روی به‌طور جداگانه با کوپلیمر Gly-Ad-Ma و کوپلیمر Gly-Ad-Ma-PEG در اتانول با نسبت ۱ گرم در ۳ میلی‌لیتر مخلوط شدند. مخلوط‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شدند. سپس، یک گرم دی‌متوات تکنیکال در اتیل استات به نسبت ۱ گرم در ۶ میلی‌لیتر حل و به‌صورت جداگانه به محلول‌های حاوی کوپلیمر و نانوذرات اکسید روی اضافه شد. این مخلوط‌ها به مدت ۸ ساعت در دمای اتاق هم زده شدند. پس از آن، سورفکتانت سولفوسوکسینات به مخلوط نهایی اضافه شد. در نهایت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کوپلیمرها، نانوذرات روی و نانو دی‌متوات با استفاده از تکنیک‌های مختلف از جمله FTIR، TEM، NMR، DLS و TGA مورد تجزیه‌وتحلیل قرار گرفت. سنتز موفقیت‌آمیز چهار نانوفرمولاسیون دی‌متوات با استفاده از طیف‌سنجی (FTIR و NMR) تجزیه‌وتحلیل میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) تأیید شد.

تصاویر TEM پس از ۵۰ روز سنتز، میانگین اندازه ذرات (Nano-DiM I) (50 nm)، (Nano-DiM I/ZnO) (60 nm)، (Nano-DiM II) (80 nm) و(Nano-DiM II/ZnO) (100 nm) را نشان داد (Jahanbakhshi et al., 2024).

• تعیین میزان باقیمانده دی‌متوات درگیاه سویا

جهت تعیین میزان باقیمانده دی‌متوات درگیاه سویا در نانو فرمولاسیون‌های دی‌متوات و مقایسه آن با دی‌متوات تجاری، کاشت مزرعه‌ای گیاه سویا رقم «کتول» در مزرعه اطراف گرگان (کردکوی) در قالب طرح بلوک‌های کاملاً تصادفی با سه تکرار و در نیمه خرداد سال ۱۳۹۹ انجام شد. برای اجرای این آزمایش از پلات‌های ۴×۳ استفاده شد. فاصله بین تکرارهای یک تیمار، جاده‌های فرعی یک متری و فاصله بین تیمارهای مختلف، جاده‌های اصلی دو متری بود. با آغاز گل‌دهی و افزایش جمعیت تریپس و عسلک، پاشش تیمارهای نانو دی‌متوات فرمولاسیون‌های مختلف در غلظت توصیه شده (۷ درصد) و دی‌متوات تجاری (۴۰ درصد=EC) در صبح زود با استفاده از سم‌پاش پشتی اتومایزر لانس‌دار با حجم ۲۰ لیتر، روی گیاه سویا به‌صورت یکنواخت انجام شدکه تیمارهای مورد استفاده عبارتند از: ۱) (Nano-DiM I)، ۲) (Nano-DiM I/ZnO)، ۳) (Nano-DiM II)، ۴) (Nano-DiM II/ZnO)، ۵) دی‌متوات و ۶) آب مقطر.

به‌منظور ارزیابی باقیمانده دی‌متوات، نمونه‌برداری‌ها در روزهای ۱، ۳، ۷، ۱۴ و ۲۱ روز پس از پاشش تیمارها صورت گرفت. در هر مرحله زمانی، برای هر تکرار، ۵ بوته به‌طور تصادفی انتخاب شد و از قسمت‌های بالایی، میانی و پایینی بوته‌ها، ۱۰ عدد برگ و غلاف سویا برداشته و در فریزر در دمای ۲۰- °C تا زمان استخراج نگهداری شدند.

• استخراج دی‌متوات از بافت گیاهی

روش‌های سنتی مرحله آماده‌سازی نمونه‌ها که مهمترین مرحله از مراحل آنالیز آفت‌کش‌ها جهت استخراج آفت‌کش می‌باشد بسیار گران و مستلزم مصرف مقادیر زیادی حلال است. مصرف زیاد حلال‌های هیدروکربن‌دار سبب تولید پسماندهای خطرناک و سرطان‌زا و از بین رفتن لایه ازن می‌شود. علاوه بر این، هنگام عمل استخراج، بخشی از ماده موردنظر به علت داشتن مراحل زیاد، از بین می‌رود. بنابراین با توجه به مشکلات مذکور، باید روش‌های آماده‌سازی جدیدی استفاده شود که مشکلات روش‌های سنتی را نداشته باشند (Gilbert Lopez et al., 2009; Cieslik et al., 2011). اخیراً در نمونه‌های میوه و سبزی، برای استخراج و خالص‌سازی همزمان آفت‌کش‌های متعدد از روش کچرز که یک روش ارزان، آسان، سریع و قابل انجام در یک مقیاس کوچک است استفاده می‌شود (Dong Nguyen et al., 2008). آماده‌سازی نمونه‌ها بر اساس روش اصلی کچرز و استخراج با استونیتریل انجام گرفت (Anastassiades, 2007). به همین منظور، ابتدا ۱۰ گرم از غلاف و برگ‌های گیاه سویا با دستگاه خردکن هموژن، خرد و داخل لوله سانتریفیوژ ۵۰ ml ریخته شد. سپس ml ۲۰ حلال استونیتریل به نمونه اضافه و به‌منظور آغشته شدن نمونه به حلال به مدت یک دقیقه هم زده شد. در مرحله بعد، نمک $MgSO_4$ بدون آب (4 gr) و NaCl (1 gr) برای آبگیری بهتر به آن اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه در rpm ۴۰۰۰ سانتریفیوژ شدند. به منظور حذف رنگدانه‌ها و ناخالصی‌ها از مخلوط نمک آمین‌های نوع اول و دوم (PSA= ۰/۱۵ gr)، آبگیری ($MgSo_4$ = ۰/۱۵ gr) و حذف رنگدانه (GCB = ۰/۰۲ gr) استفاده شد. مواد مذکور در ته لوله سانتریفیوژ ریخته و از مایع رویی لوله سانتریفیوژ ml ۱ برداشته و به آن اضافه و به مدت ۵ دقیقه در rpm ۴۰۰۰ سانتریفیوژ شدند و برای اندازه‌گیری مقدار باقیمانده آفت‌کش در فاز رویی از دستگاه HPLC استفاده شد.

• اندازه‌گیری میزان باقیمانده آفت‌کش

برای اندازه‌گیری میزان باقیمانده آفت‌کش از دستگاه HPLC استفاده شد. دستگاه مورد استفاده مدل Maxi-star K-1000، ساخت شرکت Knauer، دتکتور مدل ۲۵۰۰ K- spectrophotometer و طول ستون Erospher ۲۵ سانتی‌متر و قطر آن ۴ میلی‌متر بود. برای فاز متحرک از استونیتریل/آب استفاده شد. طول موج آشکارساز روی nm ۳۷۰ تنظیم شد. شدت جریان ml ۱ در دقیقه و مقدار نمونه تزریق شده µ۲۰ بود. منحنی کالیبراسیون، از تهیه غلظت‌های مختلف ماده تکنیکال حشره‌کش دی‌متوات و تزریق به دستگاه HPLC به‌دست آمد. غلظت دی‌متوات با استفاده از مقدار عددی سطح زیر پیک نمونه‌ها و محاسبه آن در رابطه منحنی کالیبراسیون استاندارد به‌دست آمد.

• مدل‌های ریاضی برای روند تجزیه آفت‌کش

جهت تجزیه‌وتحلیل داده‌ها و مدل‌های ریاضی از نرم افزار سیگما پلات استفاده شد.

• مدل سینتیکی درجه اول ساده (SFOK)[5]

این مدل یک رابطه نمایی ساده با دو مؤلفه می‌باشد (Banerjee et al, 2008).

$$[C]_t = [C]_1 \, ^{-k_1 t}$$ **رابطه (۱)**

C= (mg/kg) غلظت باقیمانده دی‌متوات در برگ و غلاف سویا

$[C]_t$= t (روز =t) غلظت باقیمانده در زمان

$[C]_1$ = غلظت اولیه‌ی دی‌متوات در زمان صفر

K = ثابت سرعت تجزیه بر واحد زمان

t = روز

5. Simple First-Order Kinetic

نیمه عمر دی‌متوات ($DT_{۵۰}$) یعنی مدت زمانی که باقیمانده آن به نصف مقدار اولیه خود می‌رسد از رابطه (۲) و مدت زمان کاهش ۹۰ درصد باقیمانده دی‌متوات بر طبق رابطه (۳) به‌دست آمد (Banerjee et al, 2008).

$$DT_{۵۰}=\ln(۲)\times k^{-1}$$ رابطه (۲)

$$DT_{۹۰}=\ln(۱۰)\times k^{-1}$$ رابطه(۳)

• مدل روند رو به کاهش (تجزیه) دو نمایی درجه اول (FODE D)[۶]

مدل FODED مجموع دو رابطهٔ نمایی با ۴ مؤلفه است (Banerjee et al, 2008).

$$[C]_t=[C]_1\, e^{-k1t}+[C]_2\, e^{-k2t}$$ رابطه (۴)

C = (mg/kg) غلظت باقیمانده دی‌متوات در برگ و غلاف سویا

$[C]_t$=t](روز =t) غلظت باقیمانده در زمان

$[C_1$ و $C_2]$ = غلظت اولیهٔ دی‌متوات در زمان صفر

K_1 و K_2 = ثابت سرعت تجزیه بر واحد زمان ۱ و ۲

t = روز

در این مدل، رابطه محاسباتی برای نیمه عمر دی‌متوات و تجزیه ۹۰ درصدی آن، وجود ندارد و بر اساس ویژگی تکرارکنندگی مدل محاسبه می‌شود. برای هر دو مدل، دوره کارنس، با توجه به بالاترین حد مجاز باقیمانده محاسبه می‌شود.

• تعیین میزان انطباق داده‌ها با مدل

به منظور میزان انطباق داده‌های به‌دست آمده با مدل‌های مذکور، از خطای حداقل مربعات (RMSE) و ضریب حجم باقیمانده داده‌های مشاهده شده و پیش‌بینی شده (CRM) رابطه (۵) استفاده شد.

خطای حداقل مربعات (RMSE)، میانگین انحراف بین داده‌های مشاهده شده و برآورد شده توسط مدل را نشان می‌دهد که می‌بایست به صفر نزدیک باشد.

$$RMSE=\frac{۱}{M_{av}}\sqrt{\frac{\sum_{i=۱}^{n}(F_i-M_i)^۲}{n}}$$ رابطه (۵)

Mav = میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده

Fi = مقادیر برازش شده

Mi = مقدار اندازه‌گیری شده

n = تعداد مشاهدات

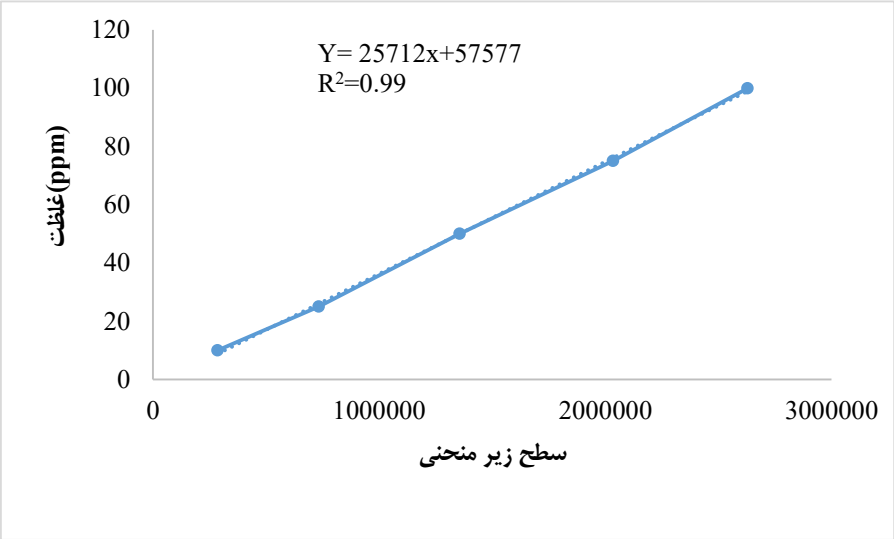
CRM، برای تمام اندازه‌گیری‌ها، خطاهای قطعی مقادیر پیش‌بینی شده را محاسبه می‌کند و هر چه ضریب CRM به صفر نزدیک باشد، آن مدل، برازش بهتری از داده‌های مشاهده شده و پیش‌بینی شده را نشان می‌دهد رابطه (۶) (Sarmah & Close, 2009) .

$$CRM=\frac{\sum_{i=1}^{n}(F_i-M_i)}{\sum_{i=1}^{n}(F_i)}$$ رابطه (۶)

نتایج و بحث

با توجه به حد تشخیص (۰/۰۳) و درصد بازیابی (۹۲ درصد و ۸۹ درصد)، حساسیت بالای روش تجزیه‌وتحلیل و کارآمد بودن مراحل استخراج و خالص‌سازی مشخص شد. همچنین میزان انحراف معیار کمتر از ۲۰ درصد بود. بنابراین اعتبارسنجی روش آنالیز باقیمانده دی‌متوات در برگ و غلاف سویا تایید شد.

6. First-Order Double-Exponential Decay



شکل ۱. منحنی کالیبراسیون دی‌متوات منتج شده شده از دستگاه HPLC

جدول ۱. نتایج اعتبارسنجی روش آنالیز باقیمانده دی‌متوات در برگ و غلاف سویا

غلظت (ppm)	درصد بازیابی (mean±RSD)	حد تشخیص (IDL)[۷] (ppm)	حد کمّی شدن (IQL)[۸] (ppm)	حد تشخیص روش ارزیابی (EMDL)[۹] (ppm)
۱۰	۸۹±۵/۲	۰/۰۳	۰/۱	۰/۰۰۳
۲۵	۹۲±۴/۱	۰/۰۳	۰/۱	۰/۰۰۳

• مدل‌سازی روند کاهشی دی‌متوات در گیاه سویا در شرایط مزرعه

جهت بررسی نوع فرمولاسیون در روند کاهش میزان باقیمانده دی‌متوات، از برگ و غلاف گیاه سویا در روزهای ۱، ۳، ۷، ۱۴ و ۲۱ روز پس از سمپاشی با نانو فرمولاسیون‌های (Nano-DiM I)، (Nano-DiM I/ZnO)، (Nano-DiM II) و (Nano-DiM II/ZnO) در غلظت توصیه شده (۷ درصد) و فرمولاسیون تجاری دی‌متوات (۴۰ درصد=EC) نمونه‌برداری انجام و با دو مدل سینتیکی SFOK و FODED برازش داده شد.

• بررسی میزان کاهش باقیمانده دی‌متوات تجاری در برگ و غلاف سویا در شرایط مزرعه‌ای

در جدول (۲) برازش روند رو به کاهش باقیمانده دی‌متوات تجاری در برگ و غلاف سویا در شرایط مزرعه‌ای با غلظت توصیه شده نشان داده شده است. نتایج نشان داد که داده‌های به‌دست آمده، با دو مدل SFOK و FODED مطابقت دارد و از سطح معنی‌داری آماری ($P<0.01$) برخوردار است. با توجه به شاخص‌های آماری، RMSE، CRM و R^2 موجود در دو مدل و مقایسه آنها مشخص شد که روند کاهش باقیمانده دی‌متوات تجاری، نیز با هر دو مدل مطابقت دارد. بنابراین مقادیر شاخص‌های آماری شامل DT_{50}، DT_{90} و PHI به‌ترتیب ۱/۹۱۶، ۶/۳۸ و ۱۴ روز تخمین زده شد (جدول ۳). بررسی معنی‌داری پارامترهای هر دو مدل نیز نشان داد که داده‌های به‌دست آمده با دو مدل SFOK و FODED مطابقت دارند (جدول ۴). اما با توجه به درصد کاهش باقیمانده دی‌متوات، مدل SFOK یعنی یک مرحله‌ای بودن روند کاهشی دی‌متوات با فرمولاسیون تجاری مورد تأیید می‌باشد (جدول ۵). یعنی قسمت اعظم کاهش باقیمانده دی‌متوات در برگ و غلاف سویا مربوط به روزهای اولیه پس از سمپاشی و با شیب تند، می‌باشد. غلظت اولیه دی‌متوات تجاری برای دوز توصیه شده ۲۲/۱۹ میلی‌گرم بر لیتر بود بعد از سپری شدن ۲۱ روز از سمپاشی، این میزان به ۰/۲ تقلیل یافت یعنی ۹۹/۰۲

7. Instrumental Detection Limit
8. Instrumental Quantification Limit
9. Estimated Method Detection Limit

درصد از دی‌متوات موجود در برگ و غلاف سویا کاهش یافته است جدول (۵). از آنجا که برگ و غلاف سویا خوراکی نیستند بیشترین حد باقیمانده برایش تعیین نشده است. اما از روی بیشترین حد باقی مانده گیاهان علفی مشابه که توسط سازمان سلامت کانادا مشخص شده است شاخص موردنظر، ۰/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در نظر گرفته شد. بنابراین، دوره کارنس ۱۴ روز برای دی‌متوات تجاری تخمین زده شد جدول (۳).

جدول ۲. نتایج تجزیه واریانس و مقایسه میانگین برازش مدل‌های سینتیکی FODED و SFOK مربوط به کاهش میزان باقیمانده دی‌متوات در برگ و غلاف سویا از فرمولاسیون دی‌متوات تجاری با کاربرد دوز توصیه شده در شرایط مزرعه

مدل	منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
FODED	رگرسیون	۴	۱۳۹۴/۶۷	۳۴۸/۶۶	۲۵/۱۶	<۰/۰۱
	خطا	۱۱	۱۳۲/۵۶	۱۲/۰۵		
	کل	۱۵	۱۵۲۷/۲۳	۱۰۱/۸۱		
SFOK	رگرسیون	۲	۱۳۹۴/۶۷	۶۹۷/۳۳	۸۷۷/۲۲	<۰/۰۱
	خطا	۱۳	۱۳۲/۵۶	۱۰/۱۹		
	کل	۱۵	۱۵۲۷/۲۳	۱۰۱/۸۱		

جدول ۳. بررسی شاخص‌های آماری در سینتیک مدل‌های تجزیه فرمولاسیون دی متو ات تجاری (SFOK) و (FODED) در برگ و غلاف سویا در شرایط مزرعه

مدل	شاخص‌ها	دوز توصیه شده
SFOK	$DT_{۵۰}$	۱/۹۱
	$DT_{۹۰}$	۶/۳۸
	PHI	۱۴
	RMSE	۰/۳۹
	CRM	۰/۷۴
	$R^۲$	۰/۹۸
FODED	$DT_{۵۰}$	۱/۹۱
	$DT_{۹۰}$	۶/۳۸
	PHI	۱۴
	RMSE	۰/۳۹
	CRM	۰/۷۴
	$R^۲$	۰/۹۸

جدول ۴. پارامترهای مدل‌های سینتیک تجزیه فرمولاسیون دی‌متوات تجاری در برگ و غلاف گیاه سویا

مدل	پارامتر	واحد	دوز توصیه شده
SFOK	K_1	Day^{-1}	۰/۳۶**
	C_1	$mg\ kg^{-1}$	۳۸/۵۵**
FODED	K_1	Day^{-1}	۰/۳۶**
	C_1	$mg\ kg^{-1}$	۲۳/۱۳**
	K_2	Day^{-1}	۰/۳۶**
	C_2	$mg\ kg^{-1}$	۱۵/۴۱**

** از لحاظ آماری در سطح ۰/۰۱ درصد معنی‌دار است.

جدول ۵. درصد کاهش دی‌متوات و مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده توسط مدل‌های سینتیکی در برگ و غلاف سویا در فرمولاسیون‌های تجاری برای دوز توصیه شده در شرایط مزرعه

درصد کاهش	میزان باقیمانده (مشاهده شده) (ppm) انحراف معیار ±میانگین	میزان باقیمانده (پیش بینی با مدل (SFOK)	میزان باقی مانده (پیش بینی با مدل (FODED)	زمان بعد از تیمار (روز)	تیمار
۰	۲۲/۱۹±۱/۲۸	۱۹/۴۹	۱۹/۴۹	۰	دی‌متوات
۸۹/۳۶	۲/۳۶±۰/۲	۶/۵۶	۶/۵۶	۳	
۹۲/۷۹	۱/۶±۰/۲	۲/۲۱	۲/۲۱	۷	
۹۹/۱۰	۰/۲±۰/۱۲	۰/۷۴	۰/۷۴	۱۴	
۹۹/۱۰	۰/۲±۰/۲	۰/۲۵	۰/۲۵	۲۱	

• بررسی میزان کاهش باقیمانده نانوفرمولاسیون‌های دی‌متوات در برگ و غلاف سویا در شرایط مزرعه‌ای

در جداول (۶ و ۷) برازش روند رو به کاهش باقیمانده دی‌متوات در نانو فرمولاسیون‌های مختلف در برگ و غلاف سویا در شرایط مزرعه‌ای با غلظت توصیه شده نشان داده شده است. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که داده‌های به‌دست آمده با دو مدل SFOK و FODED مطابقت دارند و از سطح معنی‌داری آماری ($p <$ ۰/۰۱) برخوردار هستند.

جدول ۶. نتایج تجزیه واریانس و مقایسه میانگین برازش مدل سینتیک دونمایی FODED با روند کاهش میزان باقیمانده دی‌متوات در برگ و غلاف سویا با کاربرد دوز توصیه شده از فرمولاسیون‌های مختلف در شرایط مزرعه

فرمولاسیون	منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
Nano-DiMI	رگرسیون	۴	۱۸۳۹/۵۴	۴۵۹/۸۸	۷۱۵/۲۲	<۰/۰۱
	خطا	۱۱	۷/۰۷	۰/۶۴		
	کل	۱۵	۱۸۴۶/۶۱	۱۲۳/۱۰		
Nano-DiMI/ZnO	رگرسیون	۴	۱۴۸۶/۳۸	۳۷۱/۵۹	۱۶۸۱/۴۳	<۰/۰۱
	خطا	۱۱	۲/۴۳	۰/۲۲		
	کل	۱۵	۱۴۸۸/۸۱	۹۹/۲۵		
Nano-DiMII	رگرسیون	۴	۶۴۰۸/۵۶	۱۶۰۲/۱۴	۲۲۲۸/۲۹	<۰/۰۱
	خطا	۱۱	۷/۹۰	۰/۷۱		
	کل	۱۵	۶۴۱۶/۴۷	۴۲۷/۷۶		
Nano-DiMII/ZnO	رگرسیون	۴	۶۲۰۰/۴۳	۱۵۵۰/۱۱	۵۸۹/۱۷	<۰/۰۱
	خطا	۱۱	۲۸/۹۴	۲/۶۳		
	کل	۱۵	۶۲۲۹/۳۸	۴۱۵/۲۹		

با توجه به شاخص‌های آماری RMSE، CRM و R^2 موجود در هر دو مدل و بررسی مقایسه‌ای مشخص شد که روند کاهش باقیمانده دی‌متوات در نانوفرمولاسیون‌های (Nano-DiMI) و(Nano-DiMI/ZnO)، بیشتر با مدل FODED مطابقت دارد و این نتیجه نشان‌دهنده این است که در این نانوفرمولاسیون‌ها در دوز توصیه شده، روند کاهش باقیمانده دی‌متوات در برگ و غلاف سویا دو مرحله‌ای است. در مرحله اول یعنی روزهای اولیه پس از سمپاشی این تیمارها، روند کاهش دارای شیب تند و در مرحله دوم روند کاهش باقیمانده، آهسته شده و شیب ملایمی پیدا می‌کند. بنابراین مقادیر شاخص‌های آماری (DT_{50}, DT_{90} و PHI) به‌ترتیب برای فرمولاسیون‌های (Nano-DiMI) (۰/۴۳، ۱/۴۶ و ۱۴ روز) و (Nano-DiMI/ZnO)، (۰/۳۳، ۱/۱۰ و ۷ روز) محاسبه شد (جدول ۸). بررسی شاخص‌های آماری RMSE، CRM و R^2 هر دو مدل SFOK و FODED در نانو فرمولاسیون (Nano-DiMII) نشان داد که شاخص‌های مذکور از مقادیر یکسانی برخوردار هستند. بنابراین داده‌ها با هر دو مدل مطابقت دارند (جدول ۸). اما در بررسی پارامترهای

هر دو مدل (جدول ۹) و عدم معنی‌داری این پارامترها از طریق جدول آنالیز واریانس (جدول‌های ۱۰ و ۱۱) با مدل FODED مشخص شد روند رو به کاهش باقیمانده دی‌متوات در برگ و غلاف سویا توسط مدل SFOK به خوبی بیان می‌شود و این نتیجه بیانگر این است که در این نانوفرمولاسیون در دوز توصیه شده، روند کاهش باقیمانده دی‌متوات در برگ و غلاف سویا با شیب ثابت افزایش پیدا می‌کند.

جدول ۷. نتایج تجزیه واریانس و مقایسه میانگین برازش مدل سینتیک SFOK با روند کاهش میزان باقیمانده دی‌متوات در برگ و غلاف سویا با کاربرد دوز توصیه شده از فرمولاسیون‌های مختلف در شرایط مزرعه

فرمولاسیون	منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
Nano-DiMI	رگرسیون	۲	۱۸۳۷/۰۳	۹۱۸/۵۱	۵۱۶/۱۶	<۰/۰۱
	خطا	۱۳	۹/۵۸	۰/۷۳		
	کل	۱۵	۱۸۴۶/۶۱	۱۲۳/۱۰		
Nano-DiMI/ZnO	رگرسیون	۲	۱۴۸۴/۷۸	۷۴۲/۳۹	۲۳۹۴/۰۴	<۰/۰۱
	خطا	۱۳	۴/۰۳	۰/۳۱		
	کل	۱۵	۱۴۸۸/۸۱	۹۹/۲۵		
Nano-DiMII	رگرسیون	۲	۶۴۰۸/۵۶	۳۲۰۴/۲۸	۵۲۶۷/۶۰	<۰/۰۱
	خطا	۱۳	۷/۹۰	۰/۶۰		
	کل	۱۵	۶۴۱۶/۴۷	۴۲۷/۷۶		
Nano-DiMII/ZnO	رگرسیون	۲	۶۲۰۰/۴۳	۳۱۰۰/۲۱	۱۳۹۲/۴۱	<۰/۰۱
	خطا	۱۳	۲۸/۹۴	۲/۲۲		
	کل	۱۵	۶۲۲۹/۳۸	۴۱۵/۲۹		

میزان (DT_{50}, DT_{90} و PHI) به ترتیب (۰/۴۲، ۱/۴۲ و ۷ روز) به‌دست آمد. در نانو فرمولاسیون‌های (Nano-DiMII/ZnO) با توجه به پایین بودن شاخص‌های آماری RMSE، CRM مشخص شد که کاهش باقیمانده دی‌متوات بیشتر با مدل SFOK مطابقت دارد بر همین اساس مقدار میزان تخمینی (DT_{50}, DT_{90} و PHI) به‌ترتیب (۰/۳۳، ۱/۱۱ و ۷ روز) به‌دست آمد.

جدول ۸. بررسی شاخص‌های آماری مربوطه در سینتیک مدل‌های تجزیه دی‌متواتSFOK وFODED با نانو فرمولاسیون‌های دی‌متوات در برگ و غلاف سویا در شرایط مزرعه

فرمولاسیون	مدل SFOK						مدل FODED					
	DT_{50}	DT_{90}	PHI	RMSE	CRM	R^2	DT_{50}	DT_{90}	PHI	RMSE	CRM	R^2
Nano-DiMI	۰/۵۱	۱/۱۷۲	۱۴	۰/۲۳	۰/۱۰	۰/۹۹	۰/۴۳	۱/۴۶	۱۴	۰	۰	۰/۹۹
Nano-DiMI/ZnO	۰/۵۳	۱/۷۶	۷	۰/۰۲	۰	۰/۹۹	۰/۳۳	۱/۱۰	۷	۰	۰	۰/۹۹
Nano-DiMII	۰/۴۲	۱/۴۲	۷	۰	۰	۰/۹۹	۰/۴۳	۱/۴۳	۷	۰	۰	۰/۹۹
Nano-DiMII/ZnO	۰/۳۳	۱/۱۱	۷	۰	۰	۰/۹۹	۰/۳۳	۱/۱۰	۷	۰/۰۲	۰	۰/۹۹

میزان باقیمانده دی‌متوات در نانوفرمولاسیون‌های (Nano-DiMI), (Nano-DiMI/ZnO) (Nano-DiMII), (Nano- DiMII/ZnO) بلافاصله پس از اعمال تیمارهای مذکور به ترتیب ۲۴/۶۸، ۲۲/۱۸، ۴۶/۱۸ و۴۵/۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌دست آمد که پس از سپری شدن دو هفته از سمپاشی با تیمارهای مذکور این میزان به ترتیب به ۰/۷، ۰/۱۱، ۰ و ۰ رسید و درصد کاهش ۹۷/۱۶، ۹۹/۵، ۱۰۰ و ۱۰۰ به‌دست آمد. در روز ۲۱ پس از سمپاشی هیچ اثری از دی‌متوات در فرمولاسیون‌هایی که باقیمانده داشتند یعنی (Nano-DiMI) و (Nano-DiMI/ZnO) مشاهده نشد یعنی صددرصد دی‌متوات از برگ و غلاف سویا حذف شده بود (جدول۱۲ و شکل ۲).

جدول ۹. پارامترهای مدل‌های سینتیک تجزیه نانو فرمولاسیون‌های مختلف دی‌متوات در برگ و غلاف گیاه سویا

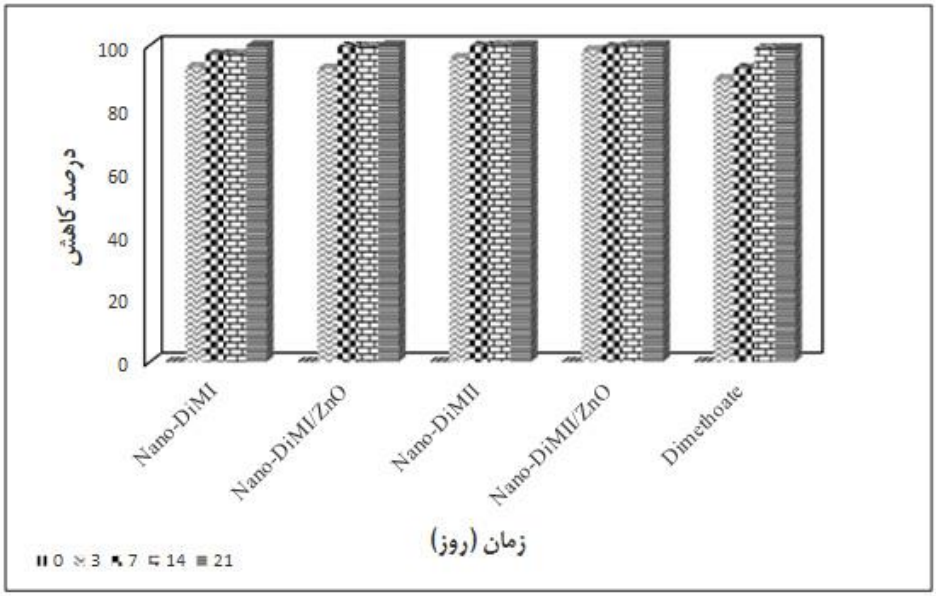
فرمولاسیون	مدل	پارامتر	واحد	دوز توصیه شده
Nano-DiMI	SFOK	K_1	Day^{-1}	۱/۳۳**
		C_1	$mg\ kg^{-1}$	۹۳/۷۰**
	FODED	K_1	Day^{-1}	۰/۰۸
		C_1	$mg\ kg^{-1}$	۱/۴
		K_2	Day^{-1}	۱/۸۱
		C_2	$mg\ kg^{-1}$	۱۴۴/۲۵
Nano-DiMI/ZnO	SFOK	K_1	Day^{-1}	۱/۳۰**
		C_1	$mg\ kg^{-1}$	۸۱/۴۷**
	FODED	K_1	Day^{-1}	۰/۲۱
		C_1	$mg\ kg^{-1}$	۳/۱۰
		K_2	Day^{-1}	۳/۹۵
		C_2	$mg\ kg^{-1}$	۱۰۱۹/۳۳
Nano-DiMII	SFOK	K_1	Day^{-1}	۱/۶۲**
		C_1	$mg\ kg^{-1}$	۲۳۳/۰۴**
	FODED	K_1	Day^{-1}	۱/۶۲
		C_1	$mg\ kg^{-1}$	۱۴/۹۰
		K_2	Day^{-1}	۱/۶۲
		C_2	$mg\ kg^{-1}$	۲۴۷/۹۴
Nano-DiMII/ZnO	SFOK	K_1	Day^{-1}	۲/۰۸**
		C_1	$mg\ kg^{-1}$	۳۶۳/۶۶**
	FODED	K_1	Day^{-1}	۲/۰۸
		C_1	$mg\ kg^{-1}$	۳۲/۴۳
		K_2	Day^{-1}	۲/۰۸
		C_2	$mg\ kg^{-1}$	۳۹۶/۰۹

جدول ۱۰. نتایج تجزیه واریانس پارامترهای مدل سینتیک FODED با روند کاهش میزان باقیمانده دی‌متوات در برگ سویا

فرمولاسیون	f = a*exp(-b*x)+c*exp(-d*x)	Cofficient	Std/Error	t	P
Nano-DiMI	a	۱/۴	۱/۷۳	۰/۸	<۰/۰۱
	b	۰/۰۸	۰/۱۱	۰/۷	
	c	۱۴۴/۲۵	۰/۷	۱/۲۲	
	d	۱/۸۲	۰/۸۷	۲/۰۸	
Nano-DiMI/ZnO	a	۳/۱	۵/۳۹	۰/۵۷	
	b	۰/۲۱	۰/۲۳	۰/۹۲	
	c	۱۰۱۹/۳۳	۰/۷۵	۰/۰۰۸	
	d	۳/۹۴	۰/۳۸	۰/۰۳	
Nano-DiMII	a	۱۴/۹۰	(+inf)	۰	
	b	۱/۶۱	(+inf)	۰	
	c	۲۴۷/۹۳	(+inf)	۰	
	d	۱/۶۱	(+inf)	۰	
Nano-DiMII/ZnO	a	۳۲/۴۲	۰/۸۷	۱۴/۲۴	
	b	۲/۰۷	۰/۶۵	۷/۵۸	
	c	۳۹۶/۰۹	۰/۷۸	۱۷/۳۸	
	d	۲/۰۷	۰/۶۱	۹/۱۰	
	d	۰/۳۷	(+inf)	۰	

جدول ۱۱. نتایج تجزیه واریانس پارامترهای مدل سینتیک SFOK با روند کاهش میزان باقیمانده دی‌متوات در برگ سویا

فرمولاسیون	f = a*exp(-b*x)	Cofficient	Std/Error	t	P
Nano-DiMI	a	۹۳/۷۰	۰/۸۴	۶/۷۶	<۰/۰۱
	b	۱/۳۳	۰/۱۴	۹/۱۹	
Nano-DiMI/ZnO	a	۸۱/۴۷	۰/۱۵	۹/۹۹	
	b	۱/۳۰	۰/۰۹	۱۳/۲۷	
Nano-DiMII	a	۲۳۳/۰۳	۰/۱۲	۸	
	b	۱/۶۱	۰/۱۲	۱۳/۰۳	
Nano-DiMII/ZnO	a	۳۶۳/۶۶	۰/۸	۱/۶۴	
	b	۲/۰۸	۰/۶۰	۳/۴۲	



شکل (۲): میزان کاهش درصد دی‌متوات در برگ و غلاف سویا در دوز توصیه شده برای فرمولاسیون‌های مختلف به مدت ۲۱ روز تحت شرایط مزرعه

برای تعیین دوره کارنس، باید بیشترین حد باقیمانده در برگ سویا داشته باشیم اما با توجه به این که برگ سویا، خوراکی نیست لذا بر اساس بیشترین حد باقیمانده تعیین شده برای گیاهان علفی که توسط سازمان سلامت کانادا تعریف شده است ppm ۰/۵در نظر گرفته شد. بنابراین دوره کارنس برای فرمولاسیون‌های مذکور به ترتیب ۱۴، ۷، ۷ و ۷ روز تخمین زده شد (جدول ۸).

(Lee et al., 2019) الگوهای اتلاف حشره‌کش‌های استامیپرید و کلرانترانیلیپرول در کلم کیمچی را با مدل (FODED) بیان کردند که تابعی از فروپاشی نمایی بود که نتایج تحقیق مذکور با نتایج این تحقیق در مورد فرمولاسیون‌های (Nano-DiMI) و (Nano-DiMI/ZnO) مطابقت داشت.

(Torabi & Talebi, 2013) به این نتیجه رسیدند که روند اتلاف برای دوز توصیه شده دیازینون ((0/9 g a.i. L(-1)) از مدل (SFOK) پیروی کرد که با نتایج این تحقیق در مورد فرمولاسیون‌های (Nano-DiMII) و (Nano- DiMII/ZnO) مطابقت داشت.

محققان سینتیک اتلاف دو نانوفرمولاسیون ایمیداکلوپرید با عنوان (Nano-IMI و$Nano\text{-}IMI/TiO_2$) بر روی لوبیا *Phaseolus* L. *vulgaris* در شرایط مزرعه در دوز توصیه شده g/ha ۳۰ و دو برابر دوز توصیه شده مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که داده‌ها با هر دو مدل (SFOK) و (FODED) مطابقت دارند. فقط فرمولاسیون Nano-IMI با دو برابر دوز توصیه با مدل SFOK بیان شد. سایر منحنی‌های کاهش به بهترین وجه با مدل FODED برازش داده شدند (Memarizadeh et al., 2019).

جدول (۱۲): درصدکاهش باقی مانده دی‌متوات و مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده توسط مدل‌های سینتیکی در برگ و غلاف سویا در فرمولاسیون‌های مختلف برای دوز توصیه شده در شرایط در برگ و غلاف سویا در فرمولاسیون‌های مختلف

تیمار	زمان بعد از تیمار (روز)	میزان باقی مانده (پیش بینی با مدل (FODED	میزان باقی مانده (پیش بینی با مدل (SFOK	میزان باقی مانده (مشاهده شده) (ppm)) انحراف معیار ±میانگین	درصد کاهش
Dimethoate	۰	۲۲/۱۹	۲۲/۱۹	۲۲/۱۹±۱/۲۸	۰
	۳	۲/۴۵	۲/۴۲	۲/۳۶±۰/۲	۸۹/۳۶
	۷	۱/۳۵	۰/۰۲	۱/۶±۰/۲	۹۲/۷۹
	۱۴	۰/۴۷	۰	۰/۲±۰/۱۲	۹۹/۱۰
	۲۱	۰/۱۶	۰	۰/۲±۰/۲	۹۹/۱۰
Nano-DiMI	۰	۲۴/۶۸	۲۴/۶۸	۷۴/۶۸±۱/۲۴	۰
	۳	۱/۷۰	۱/۷۱	۵۴/۷±۰/۱	۹۳/۱۱
	۷	۰/۷۷	۰/۴۱	۰/۷±۰/۰۷	۹۷/۱۶
	۱۴	۰/۴۳	۰	۰/۷±۰/۰۵	۹۷/۱۶
	۲۱	۰/۲۴	۰	۰	۱۰۰
Nano-DiMI/ZnO	۰	۲۲/۱۸	۲۲/۱۸	۲۲/۱۸±۱/۰۶	۰
	۳	۱/۶۴	۱/۶۴	۱/۶۳±۰/۲۵	۹۲/۶۵
	۷	۰/۶۹	۰/۶۷	۰/۱±۰/۷۳	۹۹/۵۵
	۱۴	۰/۱۵	۰	۰/۱±۰/۰۳	۹۹/۵۵
	۲۱	۰/۰۳	۰	۰	۱۰۰
Nano-DiMII	۰	۴۶/۱۸	۴۶/۱۸	۴۶/۱۸±۱/۹۶	۰
	۳	۱/۸۱	۱/۸۱	۱/۸۱±۰/۲۷	۹۶/۰۸
	۷	۰/۱۳	۰/۱۳	۰/۱۱±۰/۰۱	۹۹/۷۶
	۱۴	۰	۰	۰	۱۰۰
	۲۱	۰	۰	۰	۱۰۰
Nano-DiMII/ZnO	۰	۴۵/۴۵	۴۵/۴۵	۴۵/۴۵±۳/۷	۰
	۳	۰/۷۱	۰/۷۱	۰/۷۱±۰/۱۸	۹۸/۴۴
	۷	۰/۳۱	۰/۳۱	۰/۳±۰/۰۲	۹۹/۳۴
	۱۴	۰	۰	۰	۱۰۰
	۲۱	۰	۰	۰	۱۰۰

با توجه به مدلFODED، نرخ اتلاف دی‌متوات در فرمولاسیون‌های (Nano-DiMI) و (Nano-DiMI/ZnO) با گذشت زمان کاهش یافت یعنی تجزیه در دو مرحله (مرحله اول سریع و مرحله دوم کند) اتفاق افتاده است (جدول ۷). این نتیجه، رفتار سیستمیک این آفت‌کش‌ها، جذب آن در بافت‌های گیاهی و در نتیجه دسترسی کم آن به عوامل تخریب‌کننده محیطزیست را نشان می‌دهد.

نتایج میزان باقیمانده سطحی و جذب شده تیمارهای برگی گیاهان ذرت، پنبه، نخود و سیب زمینی با دی‌متوات رادیواکتیو نشان داد که این حشره‌کش به سرعت جذب و در سطح و داخل شاخ و برگ توسط اکسیداسیون فسفرو تیونات تجزیه و هیدرولیز شد و فقط مقدار بسیار کمی از دی‌متوات و آنالوگ اکسیژندار آن چند روز پس از تیمار باقی ماند (Dauterman et al., 1960).

نرخ اتلاف در فرمولاسیون‌های (Nano-DiMII) و (Nano-DiMII/ZnO) با توجه به مدلSFOK، ثابت بود (جدول ۷). این نتیجه می‌تواند به دلیل تأثیر زیست‌تخریب‌پذیری کوپلیمرهای موجود در نانوفرمولاسیون‌های مذکور در ترکیب با یا بدون فتوکاتالیزور باشد (Memarizadeh et al., 2014; Memarizadeh et al., 2016).

در نهایت مقایسه نیمه عمر و زمان قبل از برداشت نانوفرمولاسیون‌ها نشان داد که این شاخص‌های زمانی در مورد همه نانوفرمولاسیون‌ها کمتر از فرمولاسیون تجاری بود بنابراین استفاده از این نانو فرمولاسیون‌ها توصیه می‌شود.

نتیجه‌گیری

بررسی مقایسه‌ای سینتیک اتلاف در نانوفرمولاسیون‌های (Nano-DiMI)،(Nano-DiMI/ZnO)، (Nano-DiMII) و (Nano-DiMII/ZnO) با استفاده از مدل‌های فروپاشی نمایی (SFOK) و (FODED) نشان داد که شاخص‌های آماری DT_{50}، DT_{90} و PHI در دوز توصیه شده (۷ درصد) در نافوفرمولاسیون‌های دی‌متوات مذکور نسبت به فرمولاسیون تجاری (۴۰ درصد =EC) کمتر بود این بدان معناست که باقیمانده دی‌متوات در این نانو فرمولاسیون‌ها در برگ و غلاف سویا سریع پراکنده می‌شود. بنابراین استفاده از این نانو آفت‌کش‌ها، با توجه به استفاده کمتر از آفت‌کش و تجزیه سریع باقیمانده پیشنهاد می‌شود. علاوه بر این، زیست تخریب‌پذیر بودن این نانوفرمولاسیون‌ها و کارایی بهتر، آنها را به‌عنوان آفت‌کش‌های دوستدار محیط‌زیست جهت معرفی به بازار و محیط پیشنهاد می‌کند.

سپاسگزاری

از دانشگاه بیرجند، مؤسسه تحقیقات گیاه پزشکی و صندوق حمایت از پژوهشگران و نخبگان به جهت کمک‌های مالی، تشکر و قدردانی می‌شود (طرح پژوهشی شماره 98023532).

منابع

Rahimi, R., Parvaresh, H., & Ghiyasi, S. (2016). Pesticides and Environmental Effects. Islamic Azad University, Bandar Abbas Branch. (In Persian).

Anastassiades, M. (2007). Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LCMS /MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE - QuEChERS method. Brussels, Belgium, European Commitee for Standardization.

Banerjee, K., Oulkar, D.P., Patil, S.H., Dasgupta, S., & Adsule P.G. (2008). Degradation kinetics and safety evaluation of tetraconazole and difenoconazole residues in grape. *Pest Management Science*, 64, 283-289.

Chaud, M., Souto, E.B., Zielinska, A., Severino, P., Batain, F., Oliveira-Junior, J., & Alves, T. (2021). Nanopesticides in Agriculture: Benefits and Challenge in Agricultural Productivity, Toxicological Risks to Human Health and Environment. *Toxics*, 9, 131-150.

Cieslik, E., Sadowska-Rociek, A., Ruiz, J.M.M., & Surma-Zadora, M. (2011). Evaluation of QuEChERS method for the determination of organochlorine pesticide residues in selected groups of fruits. *Food Chemistry*, 1252, 773-778.

Dauterman, W. C., Viado, G. B., Casida, J. E., & O'brien, R. D. (1960). Persistence of Dimethoate and Metabolites Following Foliar Application to Plants. *Agriculture and Food Chemistry*, 82, 115-119.

Dong Nguyen, T., Yu, J.E., Lee, Y., & Lee, G.H. (2008). A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using Quechers sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry. *Food Chemistry*, 110, 207-213.

Fatma, N., Kushwaha, V.B., & Srivastav Sunil, K. (2024). Toxic effects of dimethoate on animal. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 131, 1802-1811.

Geiser, M. & Kreyling, W. G. (2010). Deposition and biokinetics of inhaled nanoparticles. *Part Fibre Toxicol*, 7, 2-12.

Gilbert-Lopez, B., Garcia-Reyes, J.F., & Molina-Diaz, A. (2009). Sample treatment and determination of pesticide residues in fatty vegetable matrices: a review. *Talanta*, 792, 109-128.

Given, M.L., Lu, C., Bartell, S.M., & Pearson, M.A. (2007). Estimation dietry consumption patterns among children: Acomparison between cross-sectional and longitudinal study designs. *Environmental research*, 1033, 325-330.

Guan, H., Chi, D., Yu, J., & Li, H. (2010). Dynamics of residues from a novel nano-imidacloprid formulation in soyabean fields. *Crop Protection*. 299, 942-946.

Hadian, Z., Azizi, M.H., & Ferdosi, R. (2006). Determination of chlorinated pesticide residues in vegetables by gas chromatography/ mass spectrometry. *Food science and technology*, 31, 67-74.

Hernandez-Torres, M.E., Egea-Gonzalez, F.J., & Castro- Cana, M.L. (2002). Residue of methamidofos malathion and methiocarb in greenhouse crops. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 505, 1172-1177.

Iranian National Standard Organization. (2016). Pesticides- maximum residueimit of pesticides- tropical and subtropical fruits. 13118.

Jahanbakhshi, S., Rezaei, M. R., Memarizadeh, N., Hosseini, M. (2024). Design of biocompatible nanoformulation of dimethoate for pest control in the feld condition. *International Journal of Environmental Science and Technology*, https://doi.org/10.1007/s13762-024-05757-8.

Lee, J., Kim, B. J., Kim, E., & Kim, J.H. (2019). Dissipation Kinetics and the Pre-Harvest Residue Limits of Acetamiprid and Chlorantraniliprole in Kimchi Cabbage Using Ultra-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Molecules*, 24: 2616-2629.

Maybury, R.B., (1989). Codex alimentarius approach to pesticide residue standards. *Journal of Association of Official Analytical Chemists*, 723, 538-541.

Memarizadeh, N., Adeli, M., & Ghadamyari. M. (2016). Photodegradable, biocompatible and efficient nano-encapsulated formulation 2016/0000071A1.

Memarizadeh, N., Ghadamyari, M., Adeli, M. & Talebi, K. (2014). Linear-dendritic copolymers/indoxacarb supramolecular systems: biodegradable and efficient nano-pesticides. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 1610, 2380-2389.

Memarizadeh, N., Ghadamyari, M., Talebi, K., Torabi, E., Adeli, M., & Jalalipour, R. (2019). Residues and Dissipation Kinetics of Two ImidaclopridNanoformulations on Bean *Phaseolus vulgaris L*. under Field Conditions. *Pollution*, 54, 871-878.

Nazarian, A., & Mousawi, M.A. (2005). Study of bacterial resistance to organophosphorus pesticides in Iran. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 23, 207-2011.

Ohkawa, H. (2008). Pesticide chemistry crop protection, public health, environmental safety, published by Wiley-VCH Verlag GMBH & CO. KGaA, 542.p

Preisler, A.C., Pereira, A.E.S., Campos, E.V.R., Dalazen, G., Fraceto, L.F., & Oliveira, H.C. (2020). Atrazine nanoencapsulation improves pre-emergence herbicidal activity against Bidens pilosa without enhancing long-term residual effect on Glycine max. *Pest Management Science*, 761, 141-149.

Simon, P. & Joner, E. (2008). Conceivable interactions of biopersistent nanoparticles with food matrix and living systems following from their physico-chemical properties. *Journal of Food and Nutrition Research*, 472, 51-59.

Sarmah, A.K., & Close, M.E. (2009). Modelling the dissipation kinetics of six commonly used pesticides in two contrasting soils of New Zealand. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 446: 507-517.

Sopena, F., Maqueda, C., & Morillo, E. (2009). Controlled release formulations of herbicides based on microencapsulation. *Ciencia e Investigacion Agraria*, 351, 27-42.

Tadeo L. (2008). Analysis of pesticides in food and environmental samples published by CRC Press. Taylor & Francis Group an informa business, 382 pages.

Tang, J., X., Huang, X., Huang, X., Xiang, L., & Wang, Q. (2012). Photocatalytic degradation of imidacloprid in aqueous suspension of TiO_2 supported on H-ZSM-5. *Environmental Earth Sciences*, 662, 441-445.

Torabi, E., & Talebi. Kh. (2013). Diazinon residues and degradation kinetics for grapes under field conditions. *Journal of Environmental Science and Health*, 484, 260-265.

Zhang, R., Cui, Z., Jiang, J., He, J., GU, X., & Li, Sh. (2005). Diversity of organophosphorus pesticidedegrading bacteria in a polluted soil and conservation of their organophosphorus hydrolase genes. *Canadian Journal of Microbiology*, 514, 337-343.