مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية ــ (2014) المجلد (30) ــ العدد 3 ــ الصفحات: 155-169

تقدير بقايا بعض المبيدات في ثمار البندورة المأخوذة من سوق الخضار المركزي في مدينة درعا

بشار الهلال[1] و فوزي سمارة [2] و هيثم كحيل[1]

الملخّص

جُمعت 66 عينة من ثمار البندورة من سوق الخضار المركزي في مدينة درعا بين 20 تشرين الأول 2009 و4 تشرين الأول 2010 بهدف التحري عن وجود بقايا 26 مبيداً تنتمي لمجموعات كيميائية مختلفة، وذلك باستخدام أجهزة الكروماتوغرافيا الغازية المزودة بكواشف (µECD، FPD، MSD)، استخلصت بقايا المبيدات من عينات البندورة بحسب طريقة QuEChERS وحددت خطية الكواشف وحدود الكشف لكل مبيد وقُدّرت نسب الاسترجاع للمبيدات المدروسة إذْ كانت ضمن المجال (90.6% للفينفاليريت وحتى 105.5% للبروبارجيت)، وقد بيّنت النتائج أن 54.5% من العينات المجموعة احتوت على بقايا قابلة للكشف، وكان الكلوربيرفوس والسايبرمثرين من أكثر المبيدات تكرارية في العينات المجموعة، في حين كانت بقايا كل من البروبارجيت والميثاميدوفوس والسايبرمثرين والكلوربيرفوس هي العليا قيمةً إذْ بلغت قيمها 0.99، 0.15، 0.015 و0.012 مغ/كغ على الترتيب وتجاوزت بقايا الميثاميدوفوس في عينتين الحد الأقصى المسموح به بحسب دستور الغذاء في الاتحاد الأوروبي ولم تتجاوز كميات بقايا أي من المبيدات الأخرى الحدود القصوى المسموح بها.

الكلمات المفتاحية: كروماتوغرافيا، مبيدات، أثر متبقٍ، بندورة.

[1]باحث في الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية، [2]أستاذ في قسم وقاية النبات، كلية الزراعة، جامعة دمشق، سورية.

Determination of residues of certain pesticides in fruits of tomatoes collected from central vegetable market in Darr´aa City

AL-Hilal, B[(1)]. F. Samara[(2)] and H. Kaheel [(1)]

Abstract

In this research, 66 samples of tomatoes were collected from vegetables central market in Darr´aa city during the period extended between 20 October/2009 - 4 October/2010) to investigate the presence of 26 pesticide residues which belong to different chemical classes using Gas Chromatography instruments equipped with µECD, FPD, MSD detectors. QuEChERS extraction method was used for residue extraction from tomato samples. The detectors linearity and pesticide detection limits were determined for every pesticide studied, and the recovery for all pesticides ranged from 90.6 for fenvalerate to 105.5% for propargite. Results showed that 56.1% of tomato samples contained detectable residues and Chlorpyrifos and cypermethrin were the most detected pesticides, while amounts of propargite, methamidofos, cypermethrin, chlorpyrifos were the largest detected and mounted to 0.99, 0.15, 0.015, 0.012 mg/kg respectively as a median values. Residues of methamidofos in only 2 samples were above the European MRLs.,

Keywords: Chromatography, Pesticides, Residues, Tomato.

[(1)] General commission for scientific agricultural research, [(2)] Prof. Dep. Plant protect., Fac. Agric., Damascus Univ. Damascus, Syria.

المقدمة

تحتل البندورة مركزاً مميزاً بين محاصيل الخضار في القطر العربي السوري إذْ تشغل الزراعة المكشوفة مساحة تزيد على 12679 هكتاراً وبإنتاج يصل إلى 622263 طناً، أمَّا في الزراعة المحمية فقد بلغ عدد البيوت التي تُزرع بالبندورة 88787 بيتاً، وبلغ إنتاجها نحو 532722 طناً، أما إنتاج محافظة درعا فقد بلغ 53.06% من إجمالي إنتاج البندورة المكشوفة في القطر في عام 2011 (المجموعة الإحصائية، 2011). يتعرض محصول البندورة خلال مدة نموه للإصابة بالعديد من الآفات، مما يقتضي استخدام طرائق الوقاية والمكافحة المختلفة ومن بينها الرش بالمبيدات الكيماوية. وفي ضوء سمية المبيدات وقدرتها على الثبات والاستمرارية نجد حاجة ملحة لتحديدها ومراقبتها (Bempah وزملاؤه، 2011)، يضاف إلى ذلك كميات الاستهلاك الكبيرة من الخضار يصبح من الضروري تحليل هذه الأنواع من المواد الغذائية للتأكد من انسجام مستويات الملوثات الموجودة بها مع المعايير المقبولة عالمياً (Radwan و Salama، 2006). وبتعبير آخر فإن الهدف من عمليات المراقبة لبقايا المبيدات هو التأكد من أن استهلاك بقايا المبيدات مع الغذاء يندرج تحت مستويات مقبولة دون أية آثار سلبية في الصحّة، ويعتمد الخطر الذي يتعرّض له الإنسان من خلال تناوله لبقايا المبيدات الموجودة في الغذاء على مستوى هذه البقايا في النظام الغذائي وعلى مدة التعرّض (Nowacka و Gnusowski، 2007). وقد أصبح تحديد بقايا المبيدات في الأغذية والأوساط البيئية الأخرى مثل التربة، المياه، الفاكهة والخضار وفي النظام الغذائي كاملاً أمراً ضرورياً وأساسياً للمستهلكين وللمنتجين ولأصحاب القرار؛ وذلك من أجل ضمان جودة الأغذية وسلامتها.

أجريت دراسات عديدة عن مراقبة بقايا المبيدات في المواد الغذائية الموجودة في الأسواق فقد قام Hadian و Azizi (2007) بالتحقق من وجود بقايا 105 مبيدات منها مبيدات فوسفورية وبيروثرويدية وذلك في 25 عينة من الخضار الطازجة ومن خضار البيوت المحمية. أظهرت النتائج أن 80% من العينات التي حُلّلت احتوت على بقايا مبيدات بكميات قابلة للتقدير الكمي. وفي دراسة قام بها Safi وزملاؤه (2002) جُمعت 45 عينة من البندورة والخيار والفريز من 15 موقعاً من محافظة غزة في فلسطين وأظهرت نتائج التحليل، بشكل عام، أن عينات البندورة كانت الأقل من ناحية مستوى البقايا وعدد المبيدات الموجودة وكانت البقايا الموجودة جميعها أقل من الحدود القصوى باستثناء مبيد chlorfluazuron. وجد Bempah وزملاؤه (2011) بقايا للمبيدات بتراكيز مختلفة راوحت بين 0.01 g/gμ و0.11 g/gμ؛ وذلك عند تحليل عينات من البندورة والتفاح المستورد والبابايا جمعت من مدينة Accra في غانا لمعرفة مدى تلوثها ببقايا بعض المبيدات الكلورية. وفي دراسة قام بها Darko و Akoto (2008) جرى التحري

عن تلوث بعض الخضار ببقايا المبيدات الفوسفورية العضوية، فوجد أن 42% من عينات البندورة، و10% من عينات الباذنجان، و16% من عينات الفليفلة احتوت على بقايا الكلوربيرفوس، وكانت الكميات الموجودة جميعها أقل من الحد الأقصى المسموح به، وكان مبيد الديكلوروفوس الأكثر وجوداً في معظم العينات التي حُلّلت، أمَّا مستويات بقايا المالاثيون في كل من البندورة والفليفلة فقد تجاوزت قيم الحد الأقصى المسموح به. وفي دراسة نفذت في سورية حُلّلت بقايا المبيدات في عينات عشوائية من الخضار جُمعت من بعض أسواق محافظات حمص وحماة وطرطوس، وجد أن 65% من عينات ثمار البندورة المحللة كانت ملوثة ببقايا المبيدات (الحسن، 2011).

الأهداف

تقصي بقايا بعض المبيدات التي تعود لمجموعات كيميائية مختلفة في ثمار البندورة المسوقة في محافظة درعا وتقديرها، وذلك لما لهذه الثمار من أهمية كبيرة كونها تشكل أحد المكونات الأساسية للمائدة السورية وتستهلك طازجة وبكميات كبيرة نسبياً، فضلاً عن تعرض نباتاتها لعدة عمليات رش بمبيدات مختلفة خلال الموسم الواحد.

مواد البحث وطرائقه

المواد: يبيّن الجدول (1) المبيدات التي جرى التحري عن بقاياها في هذا البحث ونقاوة المواد القياسية المستخدمة، أمَّا المذيبات المستخدمة في إنجاز هذا البحث فكانت بدرجة النقاوة الخاصة بتحليل بقايا المبيدات، وهي: الأسيتونتريل من إنتاج شركة Panreac PAI نقاوته 99.9% والأسيتون من إنتاج شركة CHEM-LAB نقاوة 99.5%، واستخدمت سلفات المغنيزيوم اللامائية نقاوة 99.5% فضلاً عن أسيتات الصوديوم اللامائية نقاوة 99% وكلاهما من إنتاج BIO BASIC واستخدم أيضاً حمض الخل بنقاوة 99.5% من إنتاج شركة Wacker Chemie AG الألمانية، ومن أجل عملية التنقية استخدمت مادتا PSA (Primary Secondary Amine) وC18 وكلتاهما من إنتاج شركة MN الألمانية.

استخدمت ثلاثة أجهزة كروماتوغرافيا غازية من صناعة شركة Agilent Technologies وهي:

- جهاز الكروماتوغرافيا الغازية طراز6850 مزود بكاشف الالتقاط الالكتروني (µECD) وبحاقن آلي طراز7683 Agilent، ركّب على هذا الجهاز العمود DB–5 قطره الداخلي 0.25 ملم، وثخانة الطور الفعال 0.25 ميكرومتراً، طوله 30 متراً من إنتاج شركة Agilent Technologies، واستخدم في التقدير الكمي للمبيدات البيروثرويدية والمبيدات الأخرى، كما استخدم الجهاز نفسه مع العمود DB-35 قطره الداخلي (0.25 ملم)، وثخانة

الطور الفعال 0.25 ميكروميتراً، طوله 30 متراً من إنتاج شركةAgilent Technologies؛ وذلك من أجل التأكيد الأولي لوجود بقايا المبيدات البيروثرويدية والمبيدات الأخرى.

- جهاز الكروماتوغرافيا الغازية طراز 6890N مزود بكاشف اللهب الضوئي (FPD) وبحاقن آلي طراز G4513A/ 7693A G، رُكّب على هذا الجهاز العمـــود OPTIMA–1–Accent قطره الداخلي 0.25 ملم، وثخانة الطور الفعال 0.25 ميكروميتراً، طوله 30 متراً من إنتاج شركة MACHERY-NAGEL من أجـــل التقـــدير الكمـــي لبقايـــا المبيـــدات الفوسفورية، أمَّا تأكيد وجود بقايا المبيدات الفوسفورية فقد جرى باستخدام العمود DB-17 ذي القطر الداخلي 0.53 ملم وثخانة الطور الفعال 1 ميكرومتر، طوله 30 متر من إنتـــاج شركة Agilent Technologies.

الجدول(1) المبيدات المدروسة

المجموعة الكيماوية	الاسم العربي	الاسم الأجنبي	المادة القياسية المستخدمة	
			النقاوة%	الشركة المنتجة
المبيدات البيروثرويدية Pyrethroids	تفلوثرين	Tefluthrin	99.3	Syngenta
	فينبروباثرين	Fenpropathrin	94	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	لامبداسيهالوثرين	Lambda cyhalothrin	98.7	Syngenta
	بيرمثرين	Permethrin	93	Syngenta
	سيفلوثرين	Cyfluthrin	96.8	Bayer
	سايبرمثرين	Cypermethrin	98.3	Chinoin pharmaceutical and chemical works
	فنفاليريت	Fenvalerate	99	Sumitomo-chemical.Co.Ltd
	دلتامثرين	Deltamethrin	99	Dr. Ehrenstorfer GmbH
Benzilate	بروموبروبيلات	Bromopropylate	99.7	Dr. Ehrenstorfer GmbH
Unclassified	تترادیفون	Tetradifon	99.9	Uniroyal chemical company
Unclassified	بروبارجيت	Propargite	98.5	Dr. Ehrenstorfer GmbH
المبيدات الفوسفورية Organophosphorous	ميثاميدوفوس	Methamidophos	96.5	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	ديازينون	Diazinon	96.0	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	باراثيون إيثيل	Parathion -ethyl	98.9	Riedel-de Haën
	مونوكروتوفوس	Monocrotophos	97	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	كلوربيريفوس	Chlorpyrifos	99	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	كلوربيريفوس مثيل	Chlorpyrifos-methyl	99	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	دايمثوات	Dimethoate	99.8	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	بروفينوفوس	Profenofos	90.0	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	أزينفوس ميثيل	Azinphos methyl	98.5	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	فينيتروثيون	Fenitrothion	96.4	Sumitomo-chemical.Co.Ltd
	مالاثيون	Malathion	98.1	Riedel-de Haën
	أزينفوس إيثيل	Azinphos ethyl	99.0	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	باراثيون ميثيل	Parathion methyl	99.4	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	أومثوات	Omethoate	97.0	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	ميثيداثيون	Methidathion	99.8	Syngenta

- جهاز الكروماتوغرافيا الغازية المزود بكاشف مطياف الكتلة (MSD) صناعة شركة Agilent Technologies طراز 6890N وبحاقن آلي طراز Agilent 7683B، رُكب عليه العمود HP-5MS قطره الداخلي 0.25 ملم، وثخانة الطور الفعال 0.25 ميكرومتراً وطوله 30 متراً من إنتاج شركة Agilent Technologies واستخدم هذا العمود في مرحلة التأكيد الثانية لبقايا المبيدات المدروسة جميعها. استخدم غاز الهليوم نقاوته 99,999% كغاز حامل وغاز الآزوت بنقاوة 99,999% كغاز تعويض والمعبأين في اسطوانات، وتم الحصول على الهيدروجين نقاوة 99.9999% باستخدام مولد هيدروجين ماركة (Peak- Scientific طراز PH200)، وتم الحصول على الهواء الصفري من خلال جهاز Zero Air Gas Generator ZA300 ماركة PEAK.

استخدم في طحن العينات خلاط فواكه مخبري laboratory blender ماركة WARING طراز MS153-22، مجانس مخبري ماركة (Heidolph) طراز DIAX 100 KB سرعة دورانه 7000-25000 دورة/دقيقه ومثفّلة ماركة IECCentra-4R سرعة دورانها حتى 5000 دورة/ دقيقة، واستخدم ميزان حساس ماركة Sartorius نموذج MC 410S ويزن بدقة 0.0001 غراماً.

حفظت العينات المحضرة والمستخلصات النهائية والمحاليل القياسية في مجمدة ماركة HILIFE NF تعمل بالتبريد الهوائي مع نظام إلكتروني لمنع تشكل الجليد تعطي درجات حرارة تصل حتى 30 درجة مئوية تحت الصفر. واستخدمت أيضاً بعض الأدوات الزجاجية مثل: بياشر، ودوارق معيارية بأحجام مختلفة، ماصات وسلندرات مدرجة، وفيالات (عبوات زجاجية) مزودة بأغطية من إنتاج كل من شركتي Agilent و Shimadzu بأحجام تراوح من 2 إلى 5 مل، وأنابيب تثفيل سعة 50 ml مصنوعة من البولي إيتيلين، وسباتيولات، ولصاقات ورقية لكتابة أسماء العينات، وأكياس بولي إيتيلين بأحجام مختلفة لنقل العينات وتعبئتها وحفظها في المجمدات.

جمع العينات وتحضيرها:

جُمعت العينات من سوق درعا المركزي للخضار بشكل دوري و بفاصل زمني قدره 15 يوماً تقريباً (جولات نصف شهرية) بدءاً من تاريخ 2009/10/20 وحتى 2010/10/4، في كل جولة أُخذت 3 عينات من ثلاثة متاجر اختيرت بشكل عشوائي ضمن السوق وبوزن 2 كغ تقريبا لكل عينة وقد بلغ عدد العينات المجموعة 66 عينة، وأعطيت كل عينة رقماً مخبرياً متسلسلاً خاصاً بها. بعد جمع العينات نُقلتْ مباشرة إلى المخبر حيث تفرغ الثمار من الأكياس البلاستيكية ويزال كأس الثمرة إن وجد (PAM، 1994) ومن ثم تطحن العينة، وبعد ذلك تخلط بشكل جيد لمجانستها ومن ثم يُؤخذ 3 عينات ممثلة (sub samples) بوزن 25 غ يوضع كل منها في كيس من البولي إيثيلين سبق غسله بالأسيتون، ثم توضع العينات في المجمدة في درجة حرارة -26 مئوية حتى الاستخلاص.

طريقة الاستخلاص:

استخلصت العينات بحسب خطوات الاستخلاص المذكورة في طريقة QuEChERS وذلك وفق الخطوات الآتية (Lehotay وزملاؤه، 2005):

أخرجت العينة من المجمّدة ونقلت من كيس البولي إيتيلين وتركت بدرجة حرارة المخبر حتى زوال التجمّد عنها، وأخذ 15 غ إلى أنبوب تثفيل سعة 50 مل (يؤخذ 3 مكررات)، وأضيف إلى العينة 15 مل من (الأسيتونتريل الذي يحوي حمض الخل بنسبة 1%) وجونست العينة لمدة دقيقة باستخدام المجانس المخبري (Heidolph)، ثمَّ أضيف للأنبوب 6 غ من سلفات المغنيزيوم اللامائية، و1.5 غ من أسيتات الصوديوم، ورج باليد بقوة لمدة دقيقة، ووضعت الأنابيب في المثفلة وثفلت بسرعة 5000 دورة/ دقيقة مدة دقيقة وبذلك تتحقق عملية الفصل حيث نحصل على طورين عضوي علوي ومائي سفلي، ونُقل 2 مل من الطور العضوي إلى فيال بحجم 4 مل يحوي 100 مغ من مادة (C18) و100 مغ (PSA) و300 مغ سلفات المغنيزيوم اللامائية، ورُجّ الفيال باليد لمدة ثلاثين ثانية ثم يثفل مدة دقيقة على سرعة 5000 دورة بالدقيقة. نُقل المستخلص إلى فيال سعته 2 مل يزود بلصاقة ورقية صغيرة يكتب عليها رقم العينة ووضع في المجمدة حتى إجراء عملية الحقن على جهاز الكروماتوغرافيا الغازية.

- **كفاءة طريقة الاستخلاص للمبيدات المدروسة**: لتقدير كفاءة طريقة الاستخلاص أجريت عملية التقوية بمستويات (0.05 – 0.5 – 1 – 2 مغ/كغ) وبثلاثة مكررات لكل تركيز، وذلك بالنسبة إلى لمزيج القياسي إلى المبيدات البيروثرويدية وأضيف المستوى 0.1 في حالة المزيج القياسي للمبيدات الفوسفورية.

- **اختبار المجال الخطي للكاشف بالنسبة إلى كل من المبيدات المدروسة**: تم اختبار خطية استجابة كل من الكاشفين (FPD) و(µECD) لتراكيز مختلفة من مزيج المبيدات المدروسة، وذلك ضمن مجال البقايا المتوقع اكتشافه في العينات المدروسة (0.05، 0.1، 0.5، 1، 2 مغ/ل)، ثم حقن كل تركيز ثلاث مرات وحسب متوسط المساحة الناتجة عن حقنات كل تركيز ورسم المنحني القياسي الممثل للعلاقة بين تركيز المبيد واستجابة الكاشف.

- **حدود كشف المبيدات المدروسة**: اعتُمد حد كشف المبيد وحُسب على أنه كمية المادة الفعالة من المبيد التي تعطي عند حَقنها بيكاً (peak) ارتفاعه يعادل ثلاثة أضعاف قيمة التشويش (Falqui-Cao وزملاؤه، 2001).

- **التقدير الكمي للبقايا في العينات**: جرى التقدير الكمي لبقايا المبيدات المدروسة في العينات بالاعتماد على طريقة القياسي الخارجي، حُقن كل مكرر من مكررات العينة ثلاث حقنات وجرت مقارنة متوسط المساحة للحقنات الثلاث مع متوسط ثلاث حقنات للمحلول القياسي المزيج المعلوم التركيز، وقد استخدم في تحضير المحلول القياسي المزيج مستخلص عينة بندورة خالية من بقايا المبيدات المدروسة (Meloan، 1996) وذلك

لتفادي تأثير خلفية العينة في الحسابات، وحسبت كمية البقايا في العينة الأصلية من خلال المعادلة الآتية:

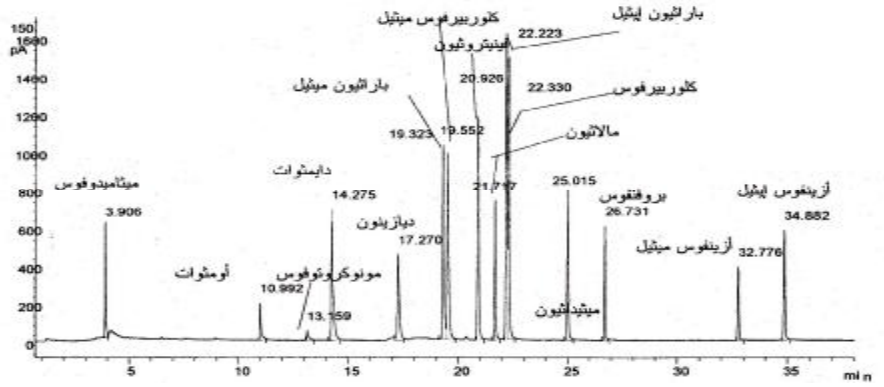
$$\text{كمية البقايا (مغ/كغ)} = \frac{\text{مساحة منحنى العينة} \times \text{الحجم المحقون من القياسي(ميكروليتر)} \times \text{تركيز القياسي (ج.ف.م)}}{\text{مساحة منحنى القياسي} \times \text{الحجم المحقون من العينة(ميكروليتر)} \times \text{الوزن المكافئ من العينة (مغ/ميكروليتر)}}$$

ولما كان الحجم المحقون من القياسي والحجم المحقون من العينة واحداً في عمليات التقدير جميعها (2 ميكروليتر)، والوزن المكافئ من العينة في المستخلص النهائي هو 1 مغ/ميكرولتر، أصبحت معادلة تقدير البقايا كما يأتي:

$$\text{كمية البقايا (مغ/كغ)} = \frac{\text{مساحة منحنى العينة} \times \text{تركيز القياسي (ج.ف.م)}}{\text{مساحة منحنى القياسي}}$$

النتائج والمناقشة

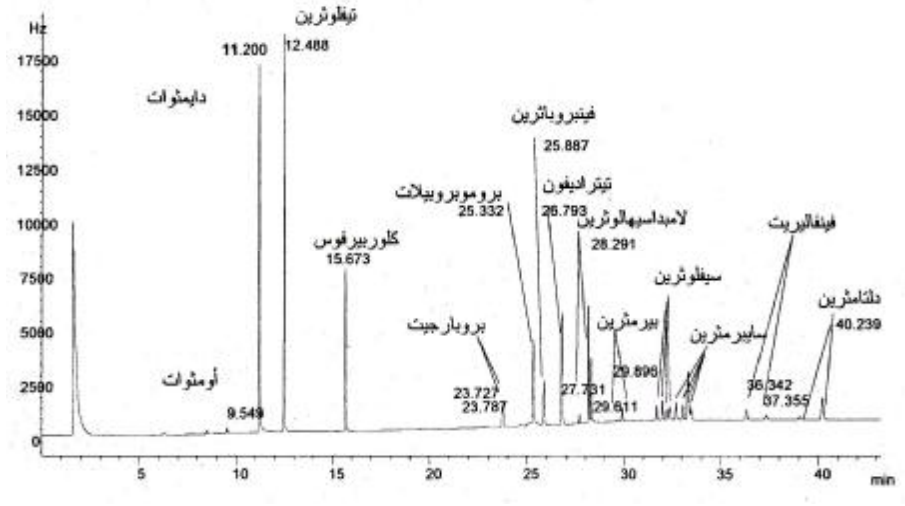
فصل المبيدات: تم التوصل باستخدام العمود Optima-1-Accent إلى البرنامج الحراري ومستوى تدفق الغاز الحامل المناسبين للحصول على فصل جيد للمبيدات الفوسفورية. ويبيّن الشكل 1 الكروماتوغرام الناتج عن حقن 2µL من مزيج المبيدات الفوسفورية الخمسة عشر ذي التركيز 1mg/L على عمود Optima-1-Accent والبرنامج الحراري لفرن العمود وبرنامج تدفق الغاز الحامل، وكانت درجة حرارة الحاقن 250 °م ودرجة حرارة الكاشف 240°م، وقد استخدم حجم حقن قدره 2 ميكروليتر، ونفذت عملية الحقن.



البرنامج الحراري $120^{o}C \xrightarrow[4^{o}C/\min]{2\min} 200^{o}C \xrightarrow[10^{o}C\ \min]{2^{o}\min} 240^{o}C \xrightarrow{10\min} (\text{الزمن}\ 38\ \min)$

التدفق ضمن العمود $1.5ml/\min \xrightarrow[0.5ml/\min]{15\min} 1ml/mni \xrightarrow{24\min} (\text{الزمن}\ 38\ \min)$

الشكل (1) الكروماتوغرام الناتج عن حقن 2 ميكرولتر قياسي خليط للمبيدات الفوسفورية المدروسة بتركيز 1 مغ/ لتر.



البرنامج الحراري $120^{\circ}C \xrightarrow[10^{\circ}C/\min]{2\min} 200^{\circ}C \xrightarrow[4^{\circ}C/\min]{2^{\circ}\min} 230^{\circ}C \xrightarrow[6^{\circ}C/\min]{1^{\circ}\min} 240^{\circ}C \xrightarrow[30^{\circ}C/\min]{34^{\circ}\min} 260^{\circ}C \xrightarrow{16\min}$ (الزمن 43.24min)

الشكل (2) الكروماتوغرام الناتج عن حقن المبيدات البيروثرويدية ومبيدات أخرى تركيز 0.1 مغ/لتر على كاشف µECD باستخدام العمود DB-5.

بنظام عدم التجزئة (Splitless) أمَّا غازات الاشتعال المستخدمة فكانت الهيدروجين بتدفق 100 مل/د والهواء الصفري بتدفق 150 مل/د.

أمَّا المبيدات البيروثرويدية والمبيدات الأخرى فقد تم التوصل باستخدام العمود DB–5 إلى البرنامج الحراري ومستوى تدفق الغاز الحامل المناسبين للحصول على فصل جيد لها، ويبيّن الشكل 2 الكروماتوغرام الناتج عن حقن 1 ميكرولتر من محلول قياسي خليط يحوي المبيدات البيروثرويدية والمبيدات الأخرى المدروسة على العمود DB-5 والبرنامج الحراري المناسب، وكان التدفق ضمن العامود 1 مل/د، وحجم الحقن 1 ميكروليتر، ونظام الحقن Splitless، ودرجة حرارة الحاقن 250°م، ودرجة حرارة الكاشف (µECD) 300°م، وتدفق غاز التعويض(النيتروجين) 25 مل/د.

- **كفاءة طريقة الاستخلاص للمبيدات المدروسة**: تبيّن الجداول (2) و(3) قيم الاسترجاع (Recovery) لكل مبيد ولكل تركيز مستخدم ومتوسط الاسترجاع. ويتضح أن قيم متوسط الاسترجاع لمستويات التراكيز المدروسة قد تراوحت بين 90.6% للفينفاليريت و105.53% للبروبارجيت وهي قيم مقبولة وفق المعايير الدولية (Berrada وزملاؤه، 2010؛ Kin وHuat، 2010).

الجدول (2) نسب استرجاع المبيدات البيروثرويدية والمبيدات الأخرى في ثمار البندورة.

المبيد	مستويات التقوية				متوسط±S.D نسبة الاسترجاع
	0.05 مغ/ كغ	0.5 مغ/ كغ	1 مغ/ كغ	2 مغ/كغ	
	نسب الاسترجاع				
تيفلوثرين	109.15	94.47	98.70	89.30	8.42±97.91
فينبروباثرين	102.30	87.84	85.63	-	9.10±91.90
لامبداسيهالوثرن	115.32	97.14	94.15	101.92	9.36±102.13
بيرمثرين	103.09	95.30	94.27	104.82	5.36±99.37
سفلوثرين	93.62	96.76	98.21	91.54	3.02±95.03
سايبرمثرين	101.35	93.42	96.47	87.70	5.72±94.74
فينفاليريت	99.10	87.91	91.55	83.82	6.50±90.60
دلتامثرين	114.00	81.20	84.11	88.89	14.97±92.05
بروموبروبيلات	111.20	97.23	110.75	99.65	7.31±104.71
ترتراديفون	108.89	91.38	94.68	95.18	7.76±97.50
بروبارجيت	-	97.76	107.52	111.30	6.99±105.53

الجدول (3) نسب استرجاع المبيدات الفوسفورية في ثمار البندورة.

المبيد	مستويات التقوية					متوسط ±S.D نسبة الاسترجاع
	0.05 مغ/كغ	0.1 مغ/ كغ	0.5 مغ/ كغ	1 مغ/ كغ	2 مغ/كغ	
	نسب الاسترجاع					
ميثاميدوفوس	97.92	97.38	94.18	94.69	95.67	1.64±95.97
أومثوات	90.52	93.21	106.77	101.51	98.01	6.48±98.00
مونوكروتوفوس	89.20	95.94	101.79	107.09	95.95	6.76±97.99
دايمثوات	93.79	96.69	94.18	104.98	101.24	4.82±98.17
ديازينون	94.64	92.31	97.64	103.79	101.47	4.73±97.97
باراثيون ميثيل	93.07	98.70	106.26	103.03	105.09	5.39±101.24
كلوربيرفوس ميثيل	97.80	98.10	98.13	98.78	101.48	1.51±98.86
فينيتروثيون	91.64	99.14	105.44	105.02	105.13	5.99±101.27
مالاثيون	97.92	103.26	104.42	104.50	104.15	2.80±102.85
باراثيون إيثيل	95.70	102.47	105.23	101.60	104.32	3.74±101.86
كلوربيرفوس إيثيل	93.51	95.78	99.64	107.02	100.92	5.20±99.38
ميثيداثيون	94.60	103.25	92.24	104.11	103.90	5.73±99.62
بروفينفوس	92.94	97.14	103.57	101.51	100.06	4.14±99.05
أزينفوس ميثيل	86.75	91.41	109.74	106.65	109.30	10.86±100.77
أزينفوس إيثيل	102.58	107.89	106.93	104.24	105.64	2.12±105.46

- **المجال الخطي للكاشف بالنسبة لكل من المبيدات المدروسة وحدود كشفها**:

بيّنت الدراسة أن استجابة كل من الكاشفين كانت جيدة الخطية ضمن مجال البقايا المدروسة (0.05-2 مغ/ل) وكان مربع معامل الارتباط ضمن المجال 0.983- 0.999 للمبيدات المدروسة جميعها.

أمّا حدود الكشف للمبيدات المدروسة على كاشف FPD فقد راوحت بين (0.006 مغ/ل لمبيد الميثاميدوفوس و0.18 مغ/ل لمبيد المونوكروتوفوس)، أمَّا المبيدات الأخرى التي قُدّرت على كاشف μECD فكانت حدود كشفها ضمن المجال (0.0002 مغ/ل لمبيد التيفلوثرين و0.012 مغ/ل لمبيد البروبارجيت).

- **نتائج تحليل العينات**:

يلاحظ من خلال الجدول (4) أن 30 عينة من العينات المحللة لم تكشف فيها بقايا تعود للمبيدات المدروسة، وهي تشكل نسبة 45.45% من مجموع العينات المدروسة، وأن 36 عينة فقط احتوت على بقايا من هذه المبيدات، وشكلت من ثمَّ ما نسبته 54.55% من إجمالي عدد العينات، ونلاحظ أيضاً أن هذه النسب متقاربة مع نتائج دراسة قامت بها الحسن (2011) إذْ وجدت الباحثة أن 65% من عينات البندورة المجموعة كانت ملوثة. كما تتقارب النتائج التي حصلنا عليها مع النسبة التي وجدها Osman وزملاؤه (2011) إذْ وجدوا أن 9 عينات من أصل 20 عينة بندورة أخذت من منطقة القسيم في السعودية احتوت بقايا مبيدات يمكن كشفها.

الجدول (4) توزع العينات بحسب عدد المبيدات الموجودة بها

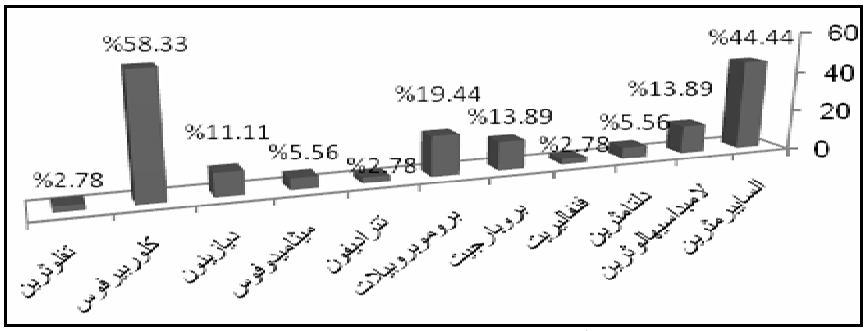
عدد العينات	عدد العينات	%	العينات التي تحتوي على بقايا مبيدات		
			عدد المبيدات في العينة	عدد العينات	%
لم تكشف بها بقايا	30	45.45			
تحوي بقايا مبيدات	36	54.55	مبيد واحد	15	22.73
			مبيدين	15	22.73
			ثلاثة مبيدات	4	6.06
			أكثر من ثلاثة مبيدات	2	3.03
المجموع	66	100	المجموع	36	54.55

• : أقل من حد الكشف

كما يبيّن الجدول (4) أيضاً أن نسبة العينات التي احتوت على بقايا تعود لمبيد واحد بلغت 22.73% من مجموع العينات الملوثة، وهي تمثل النسبة نفسها من العينات التي تحوي بقايا مبيدين، واحتوت 6.06% من العينات الملوثة على بقايا ثلاثة مبيدات، في حين كانت 3.03% من العينات الملوثة تحوي بقايا تعود إلى أكثر من ثلاثة مبيدات.

نجد في الشكل (4) أن عدد المبيدات التي وُجدت لها بقايا في عينات البندورة هو 11 من أصل 26 مبيداً تم التحري عن بقاياها، كما نلاحظ أيضاً أن مبيد الكلوربيريفوس كان

من أكثر المبيدات تكراراً في العينات المدروسة، إذْ وجد في 21 عينة من أصل 36 عينة احتوت على بقايا المبيدات أي ما نسبته 58.33% من العينات الملوثة، وتلاه السايبرمثرين والبروموبروبيلات إذْ وجد كل منهما في 44.4 و19.4% من العينات الملوثة، على الترتيب، في حين كانت مبيدات الفينفاليريت والتفلوثرين والتنراديفون الأقل تكراراً في العينات وبنسبة قدرها 2.78% لكل منها (الجدول 5).



الشكل (4) المبيدات التي كُشفت بقاياها وتكرار وجود بقايا كل مبيد في ثمار البندورة

ووجد Al Kurdi (2000) أن75% من عينات البندورة المأخوذة من منطقة كفر شكر في محافظة القليوبية في مصر احتوت على كلوربيرفوس، فينتروثيون أو ألفاسايبرمثرين، واحتوى 50% منها على مالاثيون أوبروفينفوس. ووجد Darko و Akoto (2008) الكلوربيرفوس في 42% من عينات البندورة وهي تقارب -إلى حد ما- النسبة (58.33%) التي وجدت في هذه الدرسة، أمَّا Zawiyah وزملاؤه (2007) فقد وجدوا بقايا السايبرمثرين في 30% من العينات.

الجدول (5) مجال البقايا الموجودة في ثمار البندورة

المبيد	عدد العينات المكتشف فيها	مجال البقايا	متوسط البقايا S.D±	Codex MRL[D]	EU MRLs[§]
كلوربيرفوس	21	0.005-0.021	0.012±0.012	-	0.5
سايبرمثرين	16	0.002-0.054	0.015±0.015	0.2	0.5
بروموبروبيلات	7	0.001-0.007	0.002±0.003	-	0.01
لامبداسيهالوثرين	5	0.001-0.004	0.001±0.001	-	0.1
بروبارجيت	5	0.56-1.5	0.098±0.990	2	2
ديازينون	4	0.004-0.009	0.002±0.006	0.5	0.01
دلتامثرين	2	0.001	0.001	0.3	0.3
ميثاميدوفوس	2	0.04-0.26	0.16±0.150	-	0.01
فنفاليريت	1	0.004	0.004	1	0.05
تفلوثرين	1	0.003	0.003	-	0.05
تنراديفون	1	0.003	0.003	-	0.01

Δ الحد الأقصى المسموح به بحسب هيئة الدستور الغذائي Codex. **§** الحد الأقصى المسموح به بحسب الاتحاد الأوروبي.

كما يتضح أن قيم بقايا البروبارجيت والميثاميدوفوس والسايبرمثرين والكلوربيرفوس هي العليا قيمةً حيث بلغت قيم متوسط البقايا لكل منها 0.99، 0.15، 0.015 و0.012 مغ/كغ، على الترتيب. وتجاوزت بقايا الميثاميدوفوس في عينتين الحد الأقصى المسموح به بحسب دستور الأغذية في الاتحاد الأوروبي Pesticide EU-MRLs ولم تتجاوز بقايا المبيدات الأخرى الموجودة في العينات الحدود القصوى المسموح بها بحسب هيئة الدستور الغذائي Codex Alimentarius commission وبحسب الاتحاد الأوروبي.

واستنتج أن أكثر من 50% من عينات ثمار البندورة المجموعة من سوق الخضار المركزي في محافظة درعا كانت ملوثة ببقايا المبيدات، وأنها تعود لـ 11 مبيداً من أصل 26 مبيداً تم التحري عن وجودها. كما أظهرت الدراسة أن مستويات البقايا التي وُجدت في البندورة كانت بشكل عام، متدنية مقارنةً بالحدود المقبولة عالمياً، إلا أن وجود بقايا لعدة مبيدات في العينة الواحدة يجعل تناول هذه الثمار خطراً.

يوصي بتقدير بقايا أكبر عدد ممكن من المبيدات، ولاسيّما المبيدات الفطرية، في ثمار البندورة وفي أسواق محافظات أخرى في سوريا، وضرورة إجراء دراسات مراقبة دورية لبقايا المبيدات في منتجات الخضار والفواكه المختلفة في الأسواق المحلية لما لهذه الدراسات من أهمية في معرفة مستويات بقايا المبيدات ومدى تأثير هذه المستويات في الصحة العامة.

References المراجع

الحسن، رجاء حسن، 2011. دراسة استمرارية بعض المبيدات وتحديد الأثر المتبقي منهـا فـي بعـض الخضار والفواكه المحلية. رسالة دكتوراه، كلية العلوم، جامعة البعث، سورية.

المجموعة الإحصائية الزراعية.2011. وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي في القطر العربي السوري.

Al Kurdi, G. M. 2000. Study of food contamination with pesticide residues in Kalubia governorate Ph. D theses. Faculty of agriculture. Ain Shams university. Egypt.

Bempah, C. K., A. Donkor., P. O. Yeboah., B. Dubey and P. Osei-Fosu. 2011. A preliminary assessment of consumer's exposure to organochlorine pesticides in fruits and vegetables and the potential health risk in Accra Metropolis, Ghana. Food Chemistry, 28: 1058–1065.

Berrada, H., M. Fernández., M. J. Ruiz., J. C. Moltó., J. Mañes and G. Font. 2010. Surveillance of pesticide residues in fruits from Valencia during twenty months (2004/5). Food Control, 21: 36-44.

Darko, G and O. Akoto. 2008. Dietary intake of organophosphorus pesticide residues through vegetables from Kumasi, Ghana. Food and Chemical Toxicology, 46: 3703–3706.

El-Nahhal, Y.. 2004. Contamination and Safety Status of Plant Food in Arab Countries, Journal of Applied Sciences 4(3):411-417.

Falqui-Cao, C., Z. Wang., L. Urruty., J. J. Pommier and M. Montury. 2001. Focused microwave assistance for extracting pesticide residues from strawberries into water before their determination by SPME/HPLC/DAD. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 49: 5092-5097.

FDA. 1994. Pesticide Analytical Manual (PAM): Multiresidue Methods Vo1, 3rd Edition, 1994.

Hadian, Z and M. H. Azizi. 2008. Determination of Pesticide Residues in Fresh and Greenhouse Vegetables. J. Sci. & Technol. Agric. Natur. Resour, 12 (43):195-204.

Kin, C. M and T. G. Huat, 2010. Headspace solid-phase microextraction for the evaluation of pesticide residue contents in cucumber and strawberry after washing treatment. Food Chemistry, 123: 760-764.

Lehotay, S.J., A.D. Kok., M. Hiemstra and P. Bodgraven. 2005. Validation of a Fast and Easy Method for the Determination of Residues from 229 Pesticides in Fruits and Vegetables Using Gas and Liquid Chromatography and Mass Spectrometric Detection. Journal of AOAC International, 88(2): 595-614.

Meloan, C. E., Pesticides Laboratory Training Manual. 1996. Published by AOAC International.

Nowacka, A. and B. Gnusowski. 2007. Estimation of the dietary exposure to pesticide residue in Polish crops in 2006. Journal of protection research, 47(4): 469-476.

Osman, K. O., A.I. Al-Humaid., S. M. Al-Rehiayani and K. N. Al-Redhaiman. 2011. Estimated daily intake of pesticide residues exposure by vegetables grown in greenhouses in Al-Qassim region, Saudi Arabia. Food Control, 22: 947-953.

Radwan, MA and A. K. Salama.2006. Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. Food Chem Toxicol, 44:1273-1278.

Safi, J. M., N. S. Abou-Foul., Y. Z. El-Nahhal and A. H. El-Sebae. 2002. Monitoring of pesticide residues on cucumber, tomatoes and strawberries in Gaza Governorates, Palestine. Nahrung, 46: 34–39.

Zawiyah, S., Y. B. Che Man., S. A. H. Nazimah., C. K. Chin., I. Tsukamoto., A. H.Hamanyza and I. Norhaizan. 2007. Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in fruit and vegetables using SAX/PSA clean-up column. Food Chemistry, 102: 98–103.

Received	**2013/04/09**	**إيداع البحث**
Accepted for Publ.	**2013/07/01**	**قبول البحث للنشر**