Annals of Agric. Sci., Moshtohor **ISSN 1110-0419**
Vol. 51(3) (2013), 315 - 324 **http://annagricmoshj.com**

تقدير متبقيات بعض المبيدات في عينات ثمار الخيار المجمعة من سوق الخضار المركزي في مدينة درعا، سوريا

بشار الهلال[1]، فوزي سمارة [2]، هيثم كحيل [1]
[1] الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية ، [2] قسم وقاية النبات–كلية الزراعة–جامعة دمشق، دمشق–سوريا

الملخص

تم في هذا البحث جمع 66 عينة من ثمار الخيار المتداولة من سوق الخضار المركزي في مدينة درعا، سوريا خلال الفترة بين 20 تشرين الأول 2009 و4 تشرين الأول 2010 وذلك بهدف التقصي عن متبقيات 26 مبيداً تنتمي لمجموعات كيميائية مختلفة، وذلك باستخدام أجهزة الكروماتوغرافيا الغازية المزودة بكواشف (μECD، FPD، MSD). استخلصت متبقيات المبيدات من ثمار الخيار حسب طريقة QuEChERS وحددت خطية الكواشف وحدود الكشف لكل مبيد كما قُدّرت نسب الاسترجاع للمبيدات المدروسة حيث كانت ضمن المجال (88.38% للتيفلوثرين و 107.70% للفينفاليريت). وقد بينت النتائج أن 71.2% من العينات المجموعة قد احتوت على متبقيات قابلة للتقدير، وكان الكلوربيرفوس والديازينون والبروموبروبيلات والسايبرمثرين من أكثر المبيدات تكرارياً في العينات المدروسة، ووجد أن متبقيات كل من البروبارجيت والميثاميدوفوس والفينبروباثرين والدايمثوات هي الأعلى قيمةً حيث بلغت قيم متوسط المتبقيات لكل منها 0.57، 0.23، 0.21 و 0.21 مغ/كغ، على الترتيب، وتجاوزت متبقيات الديازينون والميثاميدوفوس والبروموبروبيلات والبروبارجيت والدايمثوات والأومثوات والفينبروباثرين في 6، 5، 4، 3، 1،1،1 عينات، على الترتيب، الحدود القصوى المسموح بها حسب دستور الأغذية في الاتحاد الأوروبي Pesticide EU–MRL ولم تتجاوز متبقيات المبيدات الأخرى المقدّرة الحدود القصوى المسموح بها.

الكلمات المفتاحية: مبيدات، متبقيات، خيار، درعا، سوريا.

المقدمة

يحتل الخيار مركزاً متقدماً بين المحاصيل الخضرية في القطر العربي السوري حيث بلغت المساحة المزروعة بالخيار والقثاء عام 2011 (10605 هكتاراً) وبإنتاج يصل إلى 154368 طناً، أما إنتاج محافظة درعا فقد بلغ 15887 طناً وبمساحة مزروعة قدرها 1279 هكتاراً (المجموعة الإحصائية،2011). يتعرض محصول الخيار خلال فترة نموه للإصابة بالعديد من الآفات مما يستدعي مكافحتها باستخدام الطرق المختلفة ومن ضمنها الرش بالمبيدات الكيماوية. وفي ضوء الطبيعة السمية للمبيدات الكيميائية المعتادة وقدرة بعضها على الثبات والاستمرارية فإن هناك حاجة ملحّة للكشف عنها ومراقبتها (Bempah وزملاؤه،2011)، وعند الأخذ بالحسبان كميات الاستهلاك الكبيرة من الخضار فإنه يصبح من الضروري تحليل هذه المنتجات الغذائية للتأكد من تطابق مستويات الملوثات الموجودة بها مع المعايير المقبولة عالمياً (Radwan و Salama، 2006) وبتعبير آخر فإن الهدف من عمليات المراقبة لمتبقيات المبيدات هو التأكد من أن استهلاك المنتجات الغذائية المحتوية عليها يندرج تحت مستويات مقبولة لا تترك آثار سلبية على صحّة المستهلكين، ويعتمد الخطر الذي يتعرّض له الإنسان من خلال تناوله للأغذية الملوثة بمتبقيات المبيدات على مستوى هذه المتبقيات في النظام الغذائي وعلى مدة التعرّض (Nowacka و Gnusowski ، 2007).

أجريت دراسات عديدة حول العالم لمراقبة متبقيات المبيدات في الخضروات المتداولة بالأسواق، ففي إيران قام Hadian و Azizi (2008) بالتحقق من وجود متبقيات 105 مبيدات من ضمنها مبيدات فوسفورية وبيروثرويدية وذلك في 25 عينة من الخضار الطازجة ومن خضار البيوت المحمية، أظهرت النتائج أن 80% من العينات التي تم تحليلها احتوت على متبقيات مبيدات بكميات قابلة للتقدير الكمي. وجمع Safi وزملاؤه (2002) 45 عينة من الخيار و الطماطم و والفراولة من 15 موقعاً من محافظة غزة في فلسطين وأظهرت نتائج التحليل، بشكل عام، أن متوسط متبقيات غالبية المبيدات المقدرة كان أدنى من الحدود القصوى المسموح بها.

كشف Chen وزملاؤه (2011) عن متبقيات 22 مبيداً تنتمي لمجموعات مختلفة، في 1135 عينة من الخضار والفواكه من ضمنها 258 عينة خيار، فوجد أن 20.9% من عينات الخيار كانت تحتوي على متبقيات مبيدات بكميات يمكن كشفها.

تم تحليل 13556 عينة تتضمن 22 نوعاً من الخضار والفواكه بالإضافة إلى الأرز والفاصولياء وذلك من خلال برنامجي مراقبة متبقيات المبيدات في البرازيل خلال الفترة الممتدة بين 2001 و 2010. فتبين وجود متبقيات للمبيدات في 48.3% من العينات، وكانت نسبة العينات التي تحتوي على متبقيات تتجاوز الحدود القصوى المسموح بها أقل من 3% من العينات، ومن بين عينات الخيار الـ 146 المحللة وُجد أن 53.4% منها

تحتوي على متبقيات مبيدات (Jardim و Caldas، 2012). وفي دراسة نفذت في سورية تم تحليل متبقيات المبيدات في عينات عشوائية من الخضار المجمّعة من بعض أسواق محافظات حمص وحماة وطرطوس، ووُجد أن 70% من عينات ثمار الخيار المحلّلة كانت ملوثة بمتبقيات بعض المبيدات المدروسة (الحسن، 2011). ويهدف هذا البحث لتقصي وتقدير متبقيات بعض المبيدات التابعة لمجموعات كيميائية مختلفة في ثمار الخيار المسوّقة في محافظة درعا وذلك لما لهذه الثمار من أهمية كبيرة من ناحية كونها أحد المكونات الأساسية للمائدة السورية ولكونها تستهلك طازجة وبكميات كبيرة نسبياً، بالإضافة لتعرض نباتاتها للعديد من عمليات الرش بالمبيدات المختلفة خلال موسم النمو.

المواد والطرائق

1- المواد المستخدمة: يبين الجدول رقم (1) المبيدات التي تم الكشف عن متبقياتها في هذا البحث ونقاوة

جدول.1 المبيدات المدروسة والمواد القياسية المستخدمة

المجموعة الكيماوية	الاسم العام	المادة القياسية المستخدمة	
		النقاوة %	الشركة المنتجة
المبيدات البيروثرويدية Pyrethroid pesticides	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 Organophosphorus pesticides	ميثاميدوفوس (Methamidophos)	96.5	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	دیازینون (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

المواد القياسية المستخدمة. أما المذيبات المستخدمة في تنفيذ هذا البحث فكانت الأسيتونتريل، من إنتاج شركة Panreac PAI نقاوته 99.9%، والأسيتون، من إنتاج شركة CHEM-LAB نقاوة 99.5%، وكلاهما استخدم بالنقاوة الخاصة بتحليل متبقيات المبيدات، كما استخدمت سلفات المغنيزيوم اللامائية نقاوة 99.5% بالإضافة لخلات الصوديوم اللامائية نقاوة 99% وكلاهما من إنتاج شركة BIO BASIC.
واستخدم أيضا حمض الخليك بنقاوة 99.5% من إنتاج شركة Wacker Chemie AG الألمانية، ومن أجل عملية التنقية استخدمت مادتي PSA (Primary Secondary Amine) و C18 وكلاهما من إنتاج شركة MN الألمانية.

2- الأجهزة و الأدوات المستخدمة :

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

أ - جهاز الكروماتوغرافيا الغازية طراز 6850 مزود بكاشف الالتقاط الالكتروني Micro Electron Capture Detector (µECD) وبحاقن آلي طراز 7683 Agilent، ركّب على هذا الجهاز العمود DB-5 قطره الداخلي 0.25 مم، وثخانة الطور الفعال 0.25 ميكرومتر، 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 مم، وثخانة الطور الفعال 0.25 ميكرومتر، طوله 30 متر من إنتاج شركة Agilent Technologies وذلك من أجل التأكيد الأولي لنتائج متبقيات المبيدات البيروثرويدية والمبيدات الأخرى.

ب - جهاز الكروماتوغرافيا الغازية طراز 6890N مزود بكاشف اللهب الضوئي Flame Photometric Detector (FPD) وبحاقن آلي طراز G4513A/ 7693A G ، رُكّب على هذا الجهاز العمود Accent -1- Optima قطره الداخلي 0.25 مم، وثخانة الطور الفعال 0.25 ميكرومتر، طوله 30 متراً من إنتاج شركة MACHERY-NAGEL من أجل التقدير الكمي لمتبقيات المبيدات الفوسفورية، وبالنسبة لتأكيد نتائج متبقيات المبيدات الفوسفورية فقد تم باستخدام العمود DB-17 ذو القطر الداخلي 0.53 مم وثخانة الطور الفعال 1 ميكرومتر، طوله 30 متراً من إنتاج شركة Agilent Technologies.

ج - جهاز الكروماتوغرافيا الغازية المزود بكاشف مطياف الكتلة Mass Selective Detector (MSD) صناعة شركة Agilent Technologies طراز 6890N وبحاقن آلي طراز Agilent 7683B، رُكّب عليه العمود HP-5MS قطره الداخلي 0.25 مم، وثخانة الطور الفعال 0.25 ميكرومتر وطوله 30 متراً من إنتاج شركة Agilent Technologies واستخدم هذا النظام لإجراء عملية تأكيد ثانية لمتبقيات جميع المبيدات المدروسة.

استخدم غاز الهليوم نقاوته 99.999% كغاز حامل وغاز الآزوت بنقاوة 99.999% كغاز تعويض، وكلاهما معبأ في اسطوانات، وتم الحصول على الهيدروجين نقاوة 99.9999 % باستخدام مولد هيدروجين ماركة (Peak- Scientific طراز PH200)، كما تم الحصول على الهواء الصفري من خلال جهاز Zero Air Gas Generator ZA300 ماركة PEAK.

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

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.

شروط التقدير الكمي للمتبقيات على أجهزة الكروماتوغرافيا:

أ- المبيدات الفوسفورية: التدفق داخل العمود (Accent -1- Optima) 1.5 مل/د ويستمر لمدة 15 دقيقة، ثم يخفض الى 1 مل/د بمعدل 0.5 مل/د ويستمر لمدة 24 دقيقة. والبرنامج الحراري لفرن العمود: الحرارة الأولية 120°م تستمر 2 دقيقة ثم ترفع الحرارة بمعدل 4°م/د حتى تصل إلى 200°م وتستمر لمدة 2 دقيقة ثم ترفع الحرارة بمعدل 10°م/د حتى تصل إلى 240°م وتستمر لمدة 10 وبالتالي فإن زمن الحقنة هو 38 دقيقة. درجة حرارة الحاقن 250°م ودرجة حرارة الكاشف 240°م، وقد استُخدم حجم حقن قدره 2 ميكرولتر باستخدام الحاقن الآلي، طريقة إدخال العينة إلى عمود الفصل بدون تجزئة Splitless Injection. غازات الاشتعال الهيدروجين بتدفق 100 مل/د والهواء بتدفق 150 مل/د.

ب- المبيدات البيروثرويدية: التدفق ضمن العمود (DB-1) 1 مل/د، حجم الحقن 1 ميكرولتر باستخدام الحاقن الآلي، وكانت طريقة إدخال العينة إلى العمود بدون تجزئة Splitless Injections، الغاز المستخدم: هيليوم، درجة حرارة الحاقن 250°م، الضغط 15.45 PSI، التدفق الكلي 8.9 مل/د. أما البرنامج الزمني لحرارة فرن العمود فكان كما يلي: الحرارة الأولية 120°م ويحافظ الجهاز على هذه الحرارة مدة 2 دقيقة، ثم ترفع الحرارة بمعدل 10°م/د حتى تصل إلى 200°م ويحافظ الجهاز على هذه الحرارة مدة 3 دقيقة، ثم ترفع الحرارة بمعدل 4°م/د حتى تصل إلى 230°م ويحافظ الجهاز على هذه الحرارة مدة 1 دقيقة، ثم ترفع الحرارة بمعدل 6°م/د حتى تصل إلى 240°م ويحافظ الجهاز على هذه الحرارة مدة 3.4

دقيقة، وأخيراً ترفع الحرارة بمعدل 30°/د حتى تصل إلى 260°م ويحافظ الجهاز على هذه الحرارة مدة 16 دقيقة ويكون بذلك زمن الحقنة 43.24 دقيقة. أما درجة حرارة الكاشف فكانت 300 °م، واستُخدم غاز النيتروجين كغاز تعويض بتدفق قدره 25 مل/ د.

3- جمع العينات وتحضيرها في المخبر:

تم جمع العينات من السوق المركزي للخضار والفواكه في مدينة درعا 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 تم أخذ 3 عينات من ثلاثة متاجر، اختيرت بشكل عشوائي، ضمن السوق وبوزن 2 كغ تقريباً لكل عينة وقد بلغ عدد العينات المجموعة 66 عينة، وأعطيت كل عينة رقم مخبري متسلسل خاص بها. بعد جمع العينات تم نقلها مباشرة إلى المخبر حيث تفرغ الثمار من الأكياس البلاستيكية وتزال منطقة عنق الثمرة إن وجدت (PAM، 1994) ومن ثم تطحن العينة، وبعد ذلك تخلط بشكل جيد لمجانستها ومن ثم يؤخذ 3 عينات ممثلة (sub samples) بوزن 25 غ يوضع كل منها في كيس من البولي ايثيلين سبق غسله بالأسيتون ثم توضع العينات في المجمدة على درجة حرارة -26 مئوية لحين الاستخلاص.

4- طريقة الاستخلاص:

استخلصت العينات حسب طريقة QuEChERS وذلك وفق الخطوات الموصى بها من قبل Lehotay وزملاؤه (2005).

5- كفاءة طريق 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 للمزيج القياسي للمبيدات البيروثرويدية وأضيف المستوى 0.1 في حالة المزيج القياسي للمبيدات الفوسفورية. وذلك باستخدام عينات خيار خالية من متبقيات المبيدات المدروسة.

6- اختبار المجال الخطي للكاشف بالنسبة لكل من المبيدات المدروسة:

تم اختبار خطية استجابة كلاً من الكاشفين (FPD) و(µECD) لتراكيز مختلفة من مزيج المبيدات المدروسة وذلك ضمن مجال المتبقيات 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.

7- حدود كشف المبيدات المدروسة:

تم اعتماد وحساب حد كشف المبيد على أنه كمية المادة الفعالة من المبيد التي تعطي عند حقنها منحنى يعادل ارتفاعه ثلاثة أضعاف قيمة التشويش (noise) (Falqui-Cao وزملاؤه، 2001).

8- التقدير الكمي للمتبقيات في العينات:

تم التقدير الكمي لمتبقيات المبيدات المدروسة في العينات بالاعتماد على طريقة القياسي الخارجي، حيث تم حقن كل مكرر من مكررات العينة ثلاث مرات وقورن متوسط المساحة للحقنات الثلاثة مع متوسط ثلاث حقنات للمحلول القياسي للمزيج معلوم التركيز، وقد استخدم في تحضير المحلول القياسي المزيج مستخلص عينة خيار خالية من متبقيات المبيدات المدروسة، وذلك لتفادي تأثير خلفية العينة على الحسابات، وتجدر الإشارة إلى عدم استخدام نسب الاسترجاع في تصحيح كميات بقايا المبيدات المقدّرة في الخضار.

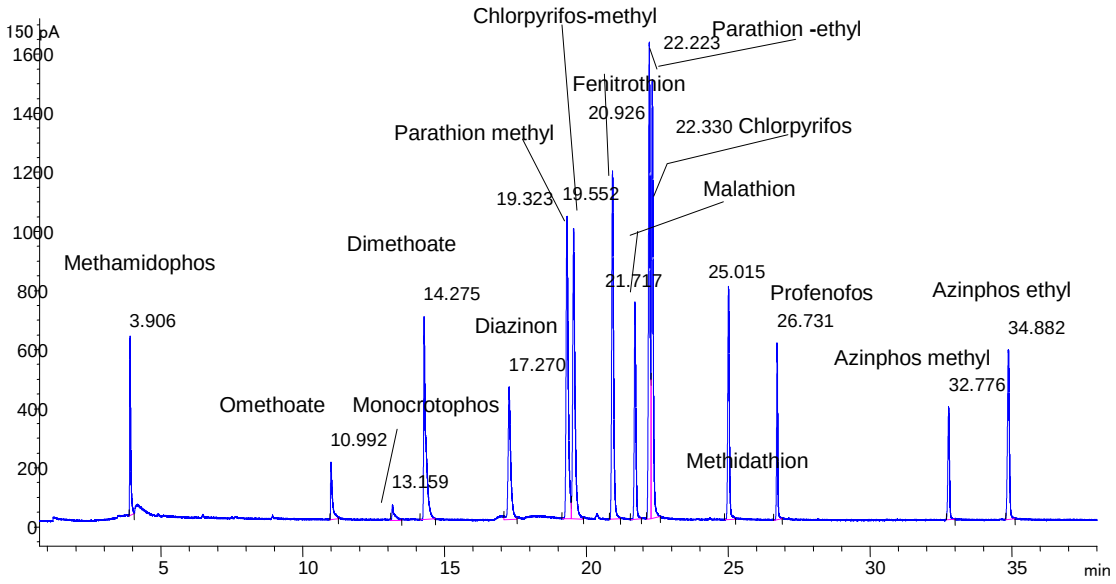
وحسبت كمية المتبقيات في العينة الأصلية من خلال المعادلة التالية:

$$\text{كمية المتبقيات (مغ/كغ)} = \frac{\text{مساحة منحنى العينة} \times \text{تركيز القياسي (ج.ف.م)}}{\text{مساحة منحنى القياسي}} \quad \text{(Meloan، 1996)}$$

النتائج والمناقشة:

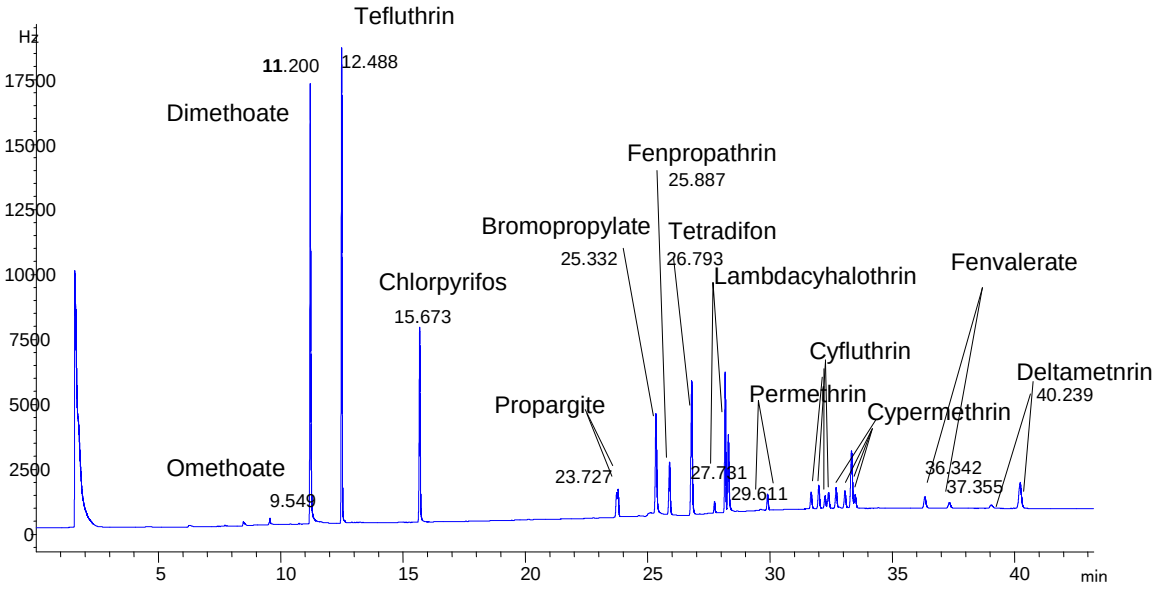
1- فصل المبيدات:

تم التوصل باستخدام العمود (Optima-1-Accent) إلى البرنامج الحراري ومعدل تدفق الغاز الحامل المناسبين للحصول على فصل جيد للمبيدات الفوسفورية. ويبين الشكل (1) الكروماتوغرام الناتج عن حقن 2µL من مزيج المبيدات الفوسفورية الخمسة عشر بتركيز 1mg/L على عمود Optima-1-Accent.



شكل.1 الكروماتوغرام الناتج عن حقن 2 ميكرولتر من قياسي خليط للمبيدات الفوسفورية المدروسة بتركيز 1 مغ / لتر على كاشف FPD باستخدام عمود Optima-1-Accent الملحق بجهاز Agilent GC 6890N .

أما المبيدات البيروثرويدية والمبيدات الأخرى فقد تم التوصل باستخدام العمود DB-5 إلى البرنامج الحراري ومعدل تدفق الغاز الحامل المناسبين للحصول على فصل جيد لها، ويبين الشكل (2) الكروماتوغرام الناتج عن حقن 1 ميكرولتر من محلول قياسي خليط يحوي المبيدات البيروثرويدية والمبيدات الأخرى المدروسة على العمود DB-5.



شكل.2 الكروماتوغرام الناتج عن حقن 1 ميكرولتر من قياسي خليط للمبيدات البيروثرويدية ومبيدات أخرى تركيز 0.1 مغ/ لتر على كاشف µECD باستخدام العمود DB-5 الملحق بجهاز Agilent GC 6850.

2- كفاءة طريقة الاستخلاص للمبيدات المدروسة:

جدول.2 نسب استرجاع المبيدات البيروثرويدية والمبيدات الأخرى من ثمار الخيار:

المبيد	مستويات التقوية					S.D±متوسط نسبة الاسترجاع
	0.05 مغ/كغ	0.1 مغ/كغ	0.5 مغ/ كغ	1 مغ/ كغ	2 مغ/كغ	
	نسب الاسترجاع					
تيفلوثرين	97.80	92.50	91.14	83.70	76.76	88.38±8.2
بروموبروبيلات	105.00	95.30	91.56	100.98	98.39	98.20±5.2
فينبروباثرين	107.50	90.60	109.20	103.15	112.90	104.70±8.6
تترادیفون	96.60	99.70	94.80	100.19	100.60	98.40±2.5
لامبداسيهالوثرن	98.20	101.30	79.15	94.98	95.42	93.80±8.6
بيرمثرين	96.30	94.05	88.77	101.37	96.74	95.40±4.6
سفلوثرين	99.00	97.50	84.84	108.40	97.59	97.50±8.4
سايبرمثرين	97.30	99.90	86.60	108.20	99.70	98.30±7.8
فنفاليريت	103.90	97.40	93.20	109.40	104.60	107.70±6.4
دلتامثرين	109.10	97.20	97.60	114.26	96.60	102.95±8.2
بروبارجيت	-	-	99.70	93.10	115.22	102.70±11.4

جدول.3 نسب استرجاع المبيدات الفوسفورية من ثمار الخيار:

المبيد	مستويات التقوية					S.D± متوسط نسبة الاسترجاع
	0.05 مغ/كغ	0.1 مغ/ كغ	0.5 مغ/ كغ	1 مغ/ كغ	2 مغ/كغ	
	نسب الاسترجاع					
ميثاميدوفوس	89.93	75.82	92.33	100.57	96.02	90.94±9.4
أومثوات	113.48	88.20	100.29	100.37	91.78	98.83±9.8
مونوكروتوفوس	-	-	100.41	101.37	100.24	100.67±0.6
دايمثوات	107.30	111.43	102.85	99.87	104.87	105.27±4.4
ديازينون	95.42	83.21	98.40	100.25	100.28	95.51±7.2
باراثيون ميثيل	100.06	115.10	102.48	101.32	105.82	104.96±6.1
كلوربيرفوس ميثيل	100.11	109.88	100.75	100.09	105.20	103.21±4.3
فينيتروثيون	98.32	113.31	103.71	100.84	106.76	104.59±5.8
مالاثيون	85.74	97.49	102.51	100.48	107.19	98.68±8.1
باراثيون إيثيل	95.76	102.35	101.07	100.97	104.61	100.95±3.2
كلوربيرفوس إيثيل	87.31	103.19	96.49	100.01	101.09	97.62±6.2
ميثيداثيون	99.24	104.49	100.81	100.91	105.39	102.17±2.6
بروفينفوس	100.42	113.00	99.43	100.89	98.75	102.50±5.9
أزينفوس ميثيل	98.70	92.90	95.62	99.22	96.07	96.50±2.6
أزينفوس إيثيل	104.52	94.40	97.33	101.60	111.68	101.91±6.7

تبين الجداول (2) و(3) متوسط نسب الاسترجاع لمجموعة التراكيز المختبرة لكل مبيد، ويتضح من خلال الجداول (2) و(3) أن قيم متوسط الاسترجاعية لمستويات التراكيز المدروسة قد تراوحت بين 88.38% للتيفلوثرين و107.7% للفينفاليريت وهي قيم مقبولة وفق المعايير الدولية (Berrada وزملاؤه، 2010؛ Kin و Huat، 2010).

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

بينت الدراسة أن استجابة كل من الكاشفين كانت جيدة الخطية ضمن مجال المتبقيات المدروسة (0.05 – 2 مغ/ل) وكان مربع معامل الارتباط ضمن المجال 0.930– 0.997 لجميع المبيدات المدروسة.

أما حدود الكشف للمبيدات المدروسة على كاشف FPD فقد تراوحت بين (0.007 مغ/ل لمبيد الكلوربيرفوس و0.29 مغ/ل لمبيد المونوكروتوفوس)، أما المبيدات الأخرى التي تم تقدير متبقياتها على كاشف µECD فكانت حدود كشفها ضمن المجال (0.0002 مغ/ل لمبيد التيفلوثرين و0.005 مغ/ل لمبيد البروبارجيت).

4- نتائج تحليل العينات:

يلاحظ من خلال الجدول رقم (4) أن 19 عينة من العينات المحللة لم تكتشف بها متبقيات تعود للمبيدات المدروسة وهي تشكل نسبة 28.8% من مجموع العينات المدروسة، وأن 47 عينة احتوت على متبقيات لهذه المبيدات، وشكلت ما نسبته 71.2% من إجمالي عدد العينات، ونلاحظ أن هذه النسب متقاربة مع نتائج دراسة قامت بها الحسن (2011) حيث وجدت الباحثة أن 70% من عينات الخيار المجموعة كانت ملوثة بمتبقيات المبيدات. كما تتقارب النتائج التي حصلنا عليها مع النسبة التي وجدها Osman وزملاؤه (2011) حيث وجدوا أن 12 عينة من أصل 20 عينة خيار(60% من إجمالي عدد العينات) أخذت من منطقة القسيم في السعودية احتوت متبقيات مبيدات أمكن الكشف عنها.

جدول.4 توزّع العينات حسب عدد المبيدات التي وُجدت بها

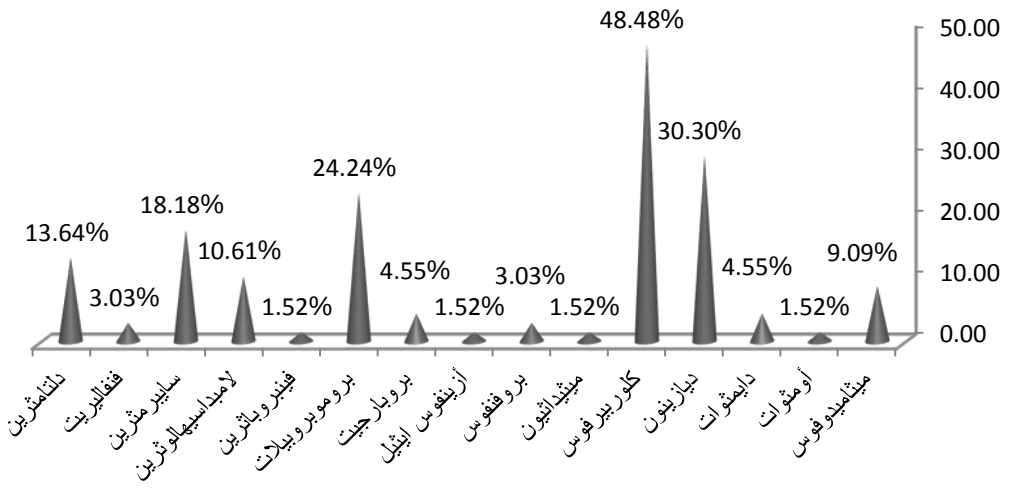
نوع العينات	عدد العينات	النسبة المئوية		العينات الحاوية على متبقيات مبيدات		
				عدد المبيدات في العينة	عدد العينات	النسبة المئوية
لم تكشف بها متبقيات•	19	28.8		مبيد واحد	15	22.7
تحوي متبقيات مبيدات	47	71.2		مبيدين	13	19.7
				ثلاثة مبيدات	10	15.2
				أكثر من ثلاثة مبيدات	9	13.6
المجموع	66	100		**المجموع**	47	71.2

• : أقل من حد الكشف

كما يبين الجدول رقم (4) أيضاً أن نسبة العينات التي احتوت على متبقيات تعود لمبيد واحد بلغت 22.7% من مجموع العينات الكلّية (66 عينة)، أما نسبة العينات التي احتوت متبقيات مبيدين فكانت 19.7%، واحتوت 15.2% من عينات الخيار على متبقيات ثلاثة مبيدات، في حين وجد في 13.6% من العينات متبقيات تعود لأكثر من ثلاثة مبيدات.

وبينت النتائج أن المتبقيات التي تم تقديرها تعود لـ 15 مبيداً من أصل الـ 26 مبيداً التي تم التقصي عن متبقياتها، ويبين الشكل رقم (4) المبيدات التي تم اكتشافها وتكرارية كل منها في العينات المحللة، حيث يلاحظ من هذا الشكل أن مبيد الكلوربيريفوس كان أكثر المبيدات تكراراً في العينات، حيث وجد في 32 عينة من أصل 66 عينة تم جمعها أي ما نسبته 48.48%، وتلاه الديازينون والبروموبروبيلات ثم السايبرمثرين حيث وجد كل منها في30.30 و 24.24 و18.18%، على الترتيب. وبالمقارنة مع دراسات سابقة نجد أن الكلوربيرفوس كان أكثر المبيدات تكراراً في عينات الخيار التي جمعها Kumari وزملاؤه (2001)، حيث وُجدت متبقيات هذا المبيد في 8 عينات من أصل 10 عينات تم تحليلها. بينما وجد Al Kurdi (2000) عند أخذه عينات من الخيار من منطقة كفر شكر في محافظة القليوبية في مصر، أن مبيد الفينتروثيون هو الأكثر تكراراً في العينات التي جمعها حيث وُجدت متبقياته في 75% من عينات الخيار المجموعة من تلك المنطقة .

شكل.4 المبيدات المكتشفة وتكرار تواجد متبقياتها في ثمار الخيار



جدول.5 مجال مستوى المتبقيات المكتشفة في ثمار الخيار بالمقارنة بالحدود الدولية القصوى المسموح بها

المبيد	عدد العينات الموجود فيها	مستوى المتبقيات المكتشفة	S.D± متوسط المتبقيات	عدد العينات التي تتجاوز المتبقيات فيها الـ UE MRLs	Codex MRL$^{\Delta}$	EU MRLs$^{\blacksquare}$
ديازينون	20	0.004-0.017	0.01±0.006	6	0.1	0.01
كلوربيرفوس	32	0.004-0.022	0.009±0.006	-	-	0.5
بروفنفوس	2	0.005-0.047	0.026±0.03	-	-	0.05
ميثاميدوفوس	6	0.006-1.1	0.226±0.435	5	-	0.01
ميثيداثيون	1	0.004	0.004	-	0.05	0.02
دايمثوات	3	0.02-0.58	0.207±0.323	1	-	0.02
أومثوات	1	0.06	0.06	1	-	0.02
أزينفوس ايثيل	1	0.008	0.008	-	-	0.02
بروبارجيت	3	0.4-0.9	0.570±0.286	3	-	0.01
بروموبروبيلات	16	0.001-0.03	0.008±0.011	4	0.5	0.01
فينبروباثرين	1	0.210	0.210	1	-	-
لامبداسيهالوثرين	7	0.001-0.003	0.002±0.001	-	-	0.1
سايبرمثرين	12	0.001-0.19	0.054±0.018	-	-	0.2
فنفاليريت	2	0.005-0.021	0.003	-	0.2	0.02
دلتامثرين	9	0.001- 0.006	0.002±0.002	-	-	0.2

Δ الحد الأقصى المسموح به حسب هيئة الدستور الغذائي .

Codex http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/index.html

▪ الحد الأقصى المسموح به حسب الاتحاد الأوروبي.

http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=substance.selection

يوضح الجدول رقم (5) مستوى المتبقيات لكل مبيد ومتوسط كل منها، ويلاحظ من الجدول أن قيم متبقيات البروبارجيت والميثاميدوفوس والفينبروباثرين والدايمثوات هي الأعلى قيمةً حيث بلغت قيم متوسط كل منها 0.570، 0.226، 0.210 و0.207 مغ/كغ، على الترتيب.

وتجاوزت متبقيات الديازينون والميثاميدوفوس والبروموبروبيلات والبروبارجيت والدايمثوات والأومثوات والفينبروباثرين في 6، 5، 4، 3، 1، 1، 1 عينات على الترتيب، الحدود القصوى المسموح بها حسب دستور الأغذية في الاتحاد الأوروبي EU−MRL Pesticide ولم تتجاوز متبقيات المبيدات الأخرى الحدود القصوى المسموح بها حسب هيئة الدستور الغذائي Codex Alimentarius commission وحسب الاتحاد الأوروبي.

الاستنتاجات والتوصيات

نستنتج من هذه الدراسة أن أكثر من 70% من عينات ثمار الخيار المجموعة من سوق الخضار المركزي في محافظة درعا كانت ملوثة بمتبقيات المبيدات، وأن هذه المتبقيات تعود لـ 15 مبيداً من أصل 26 مبيداً تم التقصّي عن وجودها، لذلك نوصي بتقدير متبقيات أكبر عدد ممكن من المبيدات، وخاصةً المبيدات الفطرية، في ثمار الخيار وفي أسواق محافظات أخرى في سوريا.

كما أظهرت الدراسة أن مستويات المتبقيات التي وُجدت بالعينات كانت بشكل عام، متدنية مقارنةً مع الحدود المقبولة عالمياً، إلا أن وجود متبقيات لعدة مبيدات في العينة الواحدة يجعل تناول هذه الثمار خطراً على صحة الإنسان، لذا نؤكد على ضرورة إجراء دراسات مراقبة دورية لمتبقيات أكبر عدد ممكن من المبيدات في منتجات الخضار والفواكه المختلفة في الأسواق المحلّية وفي باقي مكونات السلّة الغذائية للمستهلك لما لهذه الدراسات من أهمية في معرفة مستويات متبقيات المبيدات ومدى تأثير هذه المستويات على الصحّة العامة للمستهلكين.

المراجع

الحسن، رجاء حسن. 2011. دراسة استمرارية بعض المبيدات وتحديد الأثر المتبقي منها في بعض 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., 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., G. Font.2010. Surveillance of pesticide residues in fruits from Valencia during twenty months .Food Control, 21: 36-44.

Chen, C., Y. Qian., O. Chen., C. Tao., C. Li., Y. Li. 2011. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Xiamen, China. Food Control, 22: 1114-1120.

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

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

Jardim, A. N. O., E. D. Caldas. 2012. Brazilian monitoring programs for pesticide residues in food - Results from 2001 to 2010. Food Control, 25: 607-616.

Kin, C. M., 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.

Kumari, B., V. K. Madan., R. Kumar., T. S. Kathpal. 2001. Monitoring of Seasonal vegetables For Pesticide Residues. Environmental Monitoring and Assessment, 74: 263-270.

Lehotay. S.J., A.D. Kok., M. Hiemstra., 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. CE. 1996. Pesticides Laboratory Training Manual. Published by AOAC International.

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

Osman, K. O., A.I. Al-Humaid., S.M. Al-Rehiayani., 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.

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

Radwan, M. A., A. K. Salama. 2006. Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. Food Chem Toxicol; 44: 1273-8.

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

Determination of Some Pesticide Residues in Cucumber Samples Collected from Central Vegetable Market in Darr´aa City, Syria.

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

[(1)] General commission for scientific agricultural research, [(2)] plant protection department, faculty of agriculture, Damascus, Syria.

Abstarct

In this research, 66 samples of cucumber were collected from vegetables central market in Darr´aa city during the period between (20 October/2009 - 4 October/2010) in order to determine 26 pesticide residues which belong to different chemical classes using Gas Chromatography instruments equipped with µECD, FPD, MSD detectors. Pesticide residues were extracted from the fruits cucumber by QuEChERS method. The detectors linearity and pesticide detection limits were determined for every pesticide studied, and the recoveries ranged from 88.38 for tefluthrin to 107.70% for fenvalerate. Results showed that 71.2% of cucumber samples contained detectable residues and Chlorpyrifos, diazinon, bromopropylate and cypermethrin were the most detected pesticides, while amounts of Diazinon, methamidofos, fenbropathrin and dimethoate were the highest amounts detected 0.57, 0.23, 0.21, 0.21 mg/kg, respectively, as a median values. Residues of Diazinon, Methamidofos, Bromopropylate, Propargite, Dimethoate, Omethoate and Fenbropathrin were above the European MRLs in 6, 5, 4, 3, 1, 1, 1 samples, respectively, but the all other determined residues of studied pesticides were less than their maximum residue limits.

Key Words: Pesticides, residues, cucumber, Darr´aa, Syria.