الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة دمشق
كلية الهندسة الزراعية
قسم وقاية النبات

دراسة الأثر المتبقي للمبيدات في ثمار البندورة المجموعة من أسواق دمشق وكفاءة العمليات المنزلية في خفض البقايا

أطروحة أعدت لنيل درجة الماجستير في الهندسة الزراعية – تخصص وقاية النبات

إعداد

م. محمد عامر الركابي

إشراف

الأستاذ الدكتور
زكريا الناصر – مشرفاً رئيساً

الأستاذ الدكتور
دعاس عز الدين – مشرفاً مشاركاً

كلية الهندسة الزراعية – قسم وقاية النبات
جامعة دمشق

2022م

نوقشت هذه الرسالة الموسومة بعنوان:

دراسة الأثر المتبقي للمبيدات في ثمار البندورة المجموعة من أسواق دمشق

وكفاءة العمليات المنزلية في خفض البقايا

في جلسة علنية بتاريخ: 2022/08/20

وأجيزت من قبل لجنة التحكيم التالية اسمائهم مع التواقيع:

الأستاذ الدكتور فوزي سمارة	عضو لجنة الحكم
الأستاذ الدكتور زكريا الناصر	عضو لجنة الحكم – المشرف
الأستاذ الدكتور غسان ابراهيم	عضو لجنة الحكم

"تصريح"

أصرح بأنّ البحث الموصوف في هذه الأطروحة بعنوان: **" دراسة الأثر المتبقي للمبيدات في ثمار البندورة المجموعة من أسواق دمشق وكفاءة العمليات المنزلية في خفض البقايا"** لم يسبق أن قُدم للحصول على اية درجة جامعية أخرى، وغير مقدم حالياً لذلك، وأنّ كافة الأعمال والنتائج المذكورة هي جهودي الشخصية، وبتوجيه من المشرفين العلميين الأستاذ الدكتور زكريا الناصر والأستاذ الدكتور دعاس عز الدين، وأيّة معلومات أو نتائج أخرى ذُكرت في الرسالة قد نُسبت إلى مصادرها ومؤلفيها في النص، وفي قائمة المراجع.

المرشح

م. محمد عامر الركابي

"DECLARATION"

I declare that the present research work; entitled:"

Study the Residues of Pesticides in Tomato Fruits Collected from Damascus Markets and the Efficiency of Home Processing in Reducing that Residues". Is a new research work, and has never been studied by any other researchers for any other degree, and currently it is not submitted by any one for any degree. All the mentioned results are my own efforts, and done by the direct supervision of my scientific guides, Prof Zakaria Al Naser and Prof. Daas Ezz Al-dden, All the referred literature is cited, and well- documented in the list of references.

Candidate

MHD Amer Rekabi

"شهادة"

نشهد بأن العمل الموصوف في هذه الرسالة هو محصلة جهد شخصي قام به المرشح محمد عامر الركابي بإشراف الأستاذ الدكتور زكريا الناصر والأستاذ الدكتور دعاس عز الدين. وإن أية معلومات أو طرائق أو نتائج أخرى ذكرت في الرسالة قد نسبت إلى مصادرها ومؤلفيها بوضوح في النص وفي قائمة المراجع.

المرشح	المشرف المشارك	المشرف الرئيس
محمد عامر الركابي	أ. د. دعاس عز الدين	أ. د. زكريا الناصر

"CERTIFICATION"

It is thereby certified that the work described in this thesis is the result of the author's own MHD Amer Rekabi investigation under the supervision of prof. Zakaria Al-Naser and prof. Daas Ezz Al-dden and any references to other research work have been duly acknowledged in this text.

Candidate: Eng. MHD Amer Rekabi

Co-supervisor: Prof. Daas Ezz Al-dden

Chairman: Prof. Zakaria Al naser

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ﴾. [سورة التوبة: 105]

إلى من كلّت أنامله ليقدم لي لحظة سعادة...
إلى من أحمل اسمه بكل فخر...

إلى من حملتني وهنا على وهن، إلى بسمة الحياة وسر الوجود...
إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي...

إلى ملاكي الذي عرفت معه معنى الحياة...
إلى من تجرع الكأس فارغاً ليسقيني قطرة حب ووفاء...

إلى من أرى في بريق عينيه مستقبلي...
وأرنو إليه لتحقيق طموحي...

إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم...
وأنار لي دربي وأخذ بيدي إلى جنات المعرفة...

إلى أشقاء القلب والروح ورياحين الحياة...
ولطالما كان عطائهم الحب وبذلهم الإخاء...
إلى من آثروني على نفسهم، وعلموني علم الحياة...
إلى من كانوا ملاذي وملجئي وعشت معهم أجمل اللحظات...

الباحث

م. محمد عامر ركابي

شكر وتقدير

الحمد والشكر لله أولاً الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا على أداء هذا الواجب العلمي، ووفقنا إلى إنجاز هذا العمل المتواضع، وأشكر الله العلي القدير الذي أنعم علينا بنعمة العقل والعلم، القائل في محكم التنزيل:

"وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ" - صدق الله العظيم - سورة يوسف آية 76.

أما بعد فإني أتقدم بأسمى آيات الشكر والتقدير والمحبة إلى المعلم الأول ونبراس هذه البشرية محمد ﷺ.

وإلى كل الذين حملوا من بعده أقدس رسالة في الحياة، إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة، إلى جميع أساتذتنا الأفاضل... تلك العقول التي أعطت بلا حدود فاستحقت منَّا خالص الحب والوفاء والتقدير .

وعبارات الشكر والامتنان تختص بالذكر أيضاً أولئك المخلصين أصحاب الفضل الذين قدموا لي يد العون والمساعدة في مسيرتي العلمية ولا سيما في هذا البحث العلمي المتواضع - على وجه الخصوص- من إشراف ومتابعة وأخص منهم: ﴿الأستاذ الدكتور زكريا الناصر﴾ و ﴿الأستاذ الدكتور دعاس عز الدين﴾

الذين لم يألوا جهداً في توجيهي في مجال البحث العلمي وإعداد المادة البحثية والذين لم يبخلوا عليَّ بتوجيهاتهم ونصائحهم القيمة التي كانت عوناً لي في إتمام هذا العمل، داعياً الله أن يحفظهم ويجزيهم عنِّي خير الجزاء، وأن يكون هذا العمل المتواضع في ميزان حسناتهم...

والشكر موصول لكل من ﴿الدكتور بسام عقلة والدكتور غسان أبو شامة والدكتورة أمينة إبراهيم﴾ لتقديمهم يد العون والمساعدة في عمليات التحليل والدعم المخبري العلمي في مخابر علوم الأغذية وكلية العلوم في جامعة دمشق وأشكر لهم توجيهاتهم القيمة التي هي محل كل تقدير.

وأتقدم بجزيل الشكر والعرفان أيضاً لأعضاء لجنة الحكم الأكارم:

﴿الأستاذ الدكتور غسان ابراهيم﴾ و ﴿الأستاذ الدكتور فوزي سمارة﴾

الذين شرفوني بمناقشة رسالتي هذه ولهم مني وافر التقدير وعظيم الامتنان لدورهم الكبير في إثراء هذه الرسالة بملاحظاتهم وتوجيهاتهم التي هي محل كل تقدير، والشكر موصول لكل من ساهم بتوجيه وتحسين وإخراج وتحكيم هذا العمل المتواضع.

الباحث

م. محمد عامر ركابي

قائمة المحتويات - Table of contents -

الموضوع	رقم الصفحة
الملخص	2
المقدمة	3
أهمية البحث	5
مشكلة البحث	6
تساؤلات البحث	6
فرضيات البحث	6
أهداف البحث	7
مبررات البحث	7
محددات البحث	8
الفصل الأول	**10**
1- الدراسة المرجعية	10
1-1-1 الأهمية الاقتصادية للبندورة	10
1-1-2 البندورة في سورية	10
1-1-3 أهم الآفات التي تصيب محصول البندورة	12
1-1-4 المكافحة الكيميائية للأمراض والآفات الحشرية	12
1-2 بعض المصطلحات الخاصة بدراسة الآثار المتبقية للمبيدات	13
1-3 دراسة متبقيات المبيدات في خضار سلة التسوق	15
1-4 النسب المئوية لتواجد المبيدات في العينات المجموعة من الأسواق	17
1-5 دور العمليات التصنيعية والتوضيبية والغسيل في خفض المتبقيات في الخضار	19
1-6 المبيدات المدروسة	23

الفصل الثاني	**27**
2- المواد وطرائق البحث	27
2-1 الأدوات والتجهيزات	27
2-2 الزجاجيات والمواد الأخرى	28
2-3 جمع وتحضير عينات ثمار البندورة	28
2-4 كفاءة العمليات المنزلية في خفض بقايا المبيد في ثمار البندورة	29
2-5 تحضير المحاليل القياسية	30
2-6 استخلاص وتنقية بقايا المبيدات	31
2-6-1 استخلاص بقايا المبيدات	31
2-6-2 التنقية	31
2-6-3 استخلاص مبيد الكربندازيم	32
2-7 حساب معدل الاسترجاع	32
2-8 فصل المبيدات المدروسة باستخدام الكروماتوغرافيا السائلةHPLC	33
2-9 فصل المبيدات المدروسة باستخدام GC-MAS	33
2-10 التحليل الإحصائي	33
الفصل الثالث	**34**
3- النتائج والمناقشة	34
3-1 معدل الاسترجاع	34
3-2 الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في ثمار البندورة المجموعة من سوق الهال بدمشق للموسم الشتوي 2020.	36
3-3 الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الهال بدمشق للموسم الصيفي 2020.	39
3-4 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال الموسمين الشتوي والصيفي من سوق الهال بدمشق	41
3-5 الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق	44

الشريبيشات - دمشق لشتاء 2021.	
6-3 الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الشريبيشات - دمشق لصيف 2021.	46
7-3 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال الموسمين الشتوي والصيفي من سوق الشريبيشات بدمشق	48
8-3 الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق برزة - دمشق لشتاء 2021	51
9-3 الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق برزة - دمشق لصيف 2021.	53
10-3 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال الموسمين الشتوي والصيفي من سوق برزة بدمشق	55
11-3 فاعلية العمليات المنزلية في تخفيض بقايا متبقيات المبيدات المدروسة في ثمار البندورة	58
4- الخاتمة	**61**
النتائج	63
التوصيات	64
المراجع	65

فهرس الجداول

العنوان	الصفحة
جدول. 1-1 مساحة وإنتاج البندورة المزروعة في البيوت البلاستيكية وتطورها من 2011- 2020 في سورية	10
جدول 1-2 مساحة وإنتاجية البندورة الصيفية وتطورها من 2011 حتى 2020 في سورية	11
جدول 1-3 المبيدات المدروسة وبعض صفاتها	23
جدول 3-4: معدل استرجاع المبيدات المدروسة وحدود الكشف وزمن الاحتباس في ثمار بندورة	35
جدول 3-5: الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الهال-دمشق لشتاء 2020	38
جدول 3-6: الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الهال - دمشق لصيف 2020	40
جدول 3-7. النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال موسمي الشتوي والصيفي من سوق الهال بدمشق	42
جدول 3-8: الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الشربيشات - دمشق لشتاء 2020	45
جدول 3-9: الكشف عن بقايا المبيدات المدرسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الشربيشات -دمشق لشتاء 2021	47
جدول 3-10. النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال موسمي الشتوي والصيفي من سوق الشربيشات بدمشق	49
جدول 3-11: الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق برزة-دمشق لشتاء 2021	52
جدول 3-12: الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق برزة-دمشق لصيف 2021	54
جدول 3-13: النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال موسمي الشتوي والصيفي من سوق برزة بدمشق	56

فهرس الأشكال

اسم الشكل	الصفحة
الشكل 3-1 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات في عينات البندورة ونسب العينات تجاوز فيها المتبقيات الحدود المسموحة المجموعة من سوق الهال في الموسم الشتوي	43
الشكل 3-2 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات في عينات البندورة ونسب العينات تجاوز فيها المتبقيات الحدود المسموحة المجموعة من سوق الهال في الموسم الصيفي	43
الشكل 3-3 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات في عينات البندورة ونسب العينات تجاوز فيها المتبقيات الحدود المسموحة المجموعة من سوق الشربيشات في الموسم الشتوي	50
الشكل 3-4 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات في عينات البندورة ونسب العينات تجاوز فيها المتبقيات الحدود المسموحة المجموعة من سوق الشربيشات في الموسم الصيفي	50
الشكل 3-5 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات في عينات البندورة ونسب العينات تجاوز فيها المتبقيات الحدود المسموحة المجموعة من سوق برز في الموسم الشتوي	57
الشكل 3-6 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات في عينات البندورة ونسب العينات تجاوز فيها المتبقيات الحدود المسموحة المجموعة من سوق برز في الموسم الصيفي	57

ملخص الموضوع

أجري البحث لتحديد متبقيات أربعة مركبات من مبيدات الآفات (Methomyl وChlorpyrifos وDeltamithrin : مبيدات حشرية وCarbendazim: مبيد فطري) في ثمار البندورة المجموعة من أسواق الهال في الزبلطاني وسوق برزه وسوق الشريبيشات – دمشق، سورية. وذلك خلال الموسم الشتوي من كانون الثاني حتى آذار، ومن شهر آب حتى شهر أيلول الموسم الصيفي. وتم تقدير المتبقيات باستخدام الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء(HPLC) بكاشف الأشعة الفوق بنفسجية (UV) والكروماتوغرفيا الغازية الملحق بوحدة الكتلة.

أظهرت النتائج وجود متبقيات المبيدات الأربعة المدروسة وبتراكيز مختلفة في العينات المدروسة. وجدت متبقيات المبيدات Methomyl وChlorpyrifos وDeltamithrin وCarbendazim بتراكيز أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها (MRL) حسب الاتحاد الأوربي في 33.33 و 16.67 و50 % على التوالي من العينات الكلية. وبينت النتائج أن Chlorpyrifos و carbendazimهما المبيدان الأكثر تكراراً في العينات، تلاها مبيد Deltamithrin.

الهدف الثاني لهذا العمل تقييم فاعلية العمليات المنزلية التالية: الغسيل بماء الصنبور مع الفرك باليد لمدة خمس دقائق والنقع في محلول ملحي 2% لمدة عشر دقائق والنقع بمحلول حمض الخل 2% بالماء لمدة عشر دقائق والغليان بعد الغسيل بماء الصنبور، لإزالة بقايا المبيدات المدروسة في ثمار البندورة. أظهرت النتائج أنّ العمليات المنزلية خفضت بقايا المبيدات المدروسة بشكل متباين وفقا للتركيب الكيميائي والصفات الفيزيائية والكيميائية للمبيد في ثمار البندورة. مهما يكن كانت العمليات المنزلية أكثر فاعلية لإزالة متبقيات مبيد Methomyl مقارنة بالمبيدات الأخرى.

الكلمات المفتاحية: مبيدات الآفات، كشف بقايا المبيدات، عمليات الغسيل، البندورة.

ABSTRACT

Current study was conducted for detection of the residues of three pesticides (Methomyl and Deltamithrin: insecticides, and Carbendazim: fungicide) in tomato fruits collected from Damascus, Syria, local markets (Al-Zabltani, Barzeh and Shrebeshat) during 2020 and 2021. Residues were analyzed by High performance liquid chromatography (HPLC) coupled to UV detector.

Results showed that samples were contaminated with the three studied pesticides at different concentrations.

The concentrations of pesticides residues were higher than the upper maximum residual limits of European commission (MRL-Eu) in 33.33, 16.67 and 50%, respectively in the samples. The most frequent pesticide in analyzed samples was Carbendazim, followed by Deltamithrin.

The second objective of the current work was to evaluate the effects of home processing, such as washing up with tap water with hand rubbing for 5min, soaking in 2% salt solution for 10 min, soaking in 2% acetic acid solution for 10 min, and boiling for 5 min to clean up the studied pesticides residues in tomato fruits. Result showed that household processing reduced the studied pesticides on tomato fruits, at different rates, according to the composition and physiochemical properties of pesticide in tomato fruits. However, household processing was removed Methomyl residues effectively compared to the other pesticides.

Key Words: Pesticides Residue**,** Monitoring, Home Processing, Tomato.

Syrian Arab Republic
Damascus University
Faculty of Agriculture Engineering
Department of plant protection

Study of the Residues of Pesticides in Tomato Fruits Collected from Damascus Markets and The Efficiency of Home Processing in Reducing that Residues

A dissertation submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Master Degree in Agricultural Engineering – plant protection Dept.

By

Eng. MHD Amer Rekabi

Supervisors

Prof. Zakaria Al-Naser

Prof. Daas Ezz Al-dden

Department of Plant Protection - Faculty of Agriculture Engineering

Damascus University

2022

جدول المصطلحات واختصاراتها		
المختصر	**انكليزي**	**عربي**
ADI	Acceptable Daily Intake	المقدار المسموح تناوله يوميا
TADI	Temporary Acceptable Daily Intake	المقدار المؤقت المسموح تناوله يومياً
GAP	Good Agricultural Practices	التطبيقات الزراعية الجيدة
FAO	Food and Agriculture Organization	منظمة الأغذية والزراعة
LD_{50}	lethal dose	الجرعة النصفية القاتلة
HPLC	High-performance liquid chromatography	جهاز الكروماتوغرافي السائل عالي الأداء
GC-MAS	Gas chromatography–mass spectrometry	جهاز الكروماتوغرافي الغازي ملحق بوحدة الكتلة (لقياس طيف الكتلة)
MRL	Maximum Residue Limit	الحد الأقصى للمتبقيات المسموح بها
PF	Processing Factor	عامل الكفاءة العملية
PHI	Pre-Harvest Interval	الفترة الفاصلة قبل الجني
QuEChERS	Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe	الطريقة السريعة والسهلة والرخيصة والفعالة والحازمة والآمنة
WHO	World Health Organization	منظمة الصحة العالمية

الملخص

أجري البحث لهدفين أساسيين، الهدف الأول كان لتحديد متبقيات أربعة من مبيدات الآفات (Methomyl وChlorpyrifos وDeltamithrin: كمبيدات حشرية وCarbendazim: كمبيد فطري) في ثمار البندورة المجموعة من أسواق الهال في الزبلطاني وبرزه والشريبيشات – دمشق، سورية، خلال الموسم الشتوي من كانون الثاني حتى أذار، وخلال الموسم الصيفي من شهر أب حتى شهر أيلول، وتم تقدير المتبقيات باستخدام الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء(HPLC) بكاشف الأشعة الفوق بنفسجية (UV) والكروماتوغرفيا الغازية الملحق بوحدة الكتلة.

أظهرت النتائج وجود متبقيات المبيدات الأربعة المدروسة وبتراكيز مختلفة في العينات المدروسة. وجدت متبقيات المبيدات Methomyl وChlorpyrifos وDeltamithrin وCarbendazim بتراكيز أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها (MRL) حسب الاتحاد الأوربي في 33.33 و16.67 و50 % على التوالي من العينات. وبينت النتائج أن Chlorpyrifos وCarbendazim هما المبيدان الأكثر تكراراً في العينات، تلاها مبيد Deltamithrin.

بالنتيجة وجدنا أنّ متبقيات المبيدات الكيميائية موجودة في ثمار البندورة (وهي من المحاصيل الأكثر استهلاكاً)، وبالتالي نحتاج إلى رصد منتظم لمتبقيات المبيدات في البندورة، وتوعية المزارعين بأهمية التطبيق الآمن للمبيدات والتقيد بفترة الآمان لكل مبيد.

الهدف الثاني لهذا العمل كان تقييم فاعلية العمليات المنزلية التالية: الغسيل بماء الصنبور مع الفرك باليد لمدة خمس دقائق، والنقع في محلول ملحي 2% لمدة عشر دقائق، والنقع بمحلول حمض الخل 2% بالماء لمدة عشر دقائق، والغلي بعد الغسيل بماء الصنبور، لإزالة بقايا المبيدات المدروسة في ثمار البندورة.

أظهرت النتائج أنّ العمليات المنزلية خفضت بقايا المبيدات المدروسة بشكل متباين وفقا للتركيب الكيميائي والصفات الفيزيائية والكيميائية للمبيد. على أية حال كانت العمليات المنزلية أكثر فاعلية لإزالة متبقيات مبيد Methomyl مقارنة بالمبيدات الأخرى.

الكلمات المفتاحية: مبيدات الآفات، كشف بقايا المبيدات، عمليات التوضيب المنزلية، البندورة.

المقدمة

تزرع البندورة (*Lycopersicon esculentum* Mill) في جميع أنحاء العالم لأهميتها الاقتصادية وقيمتها الغذائية العالية للإنسان، حيث تستخدم طازجة أو مطبوخة أو مصنعة، وتحتوي العديد من الفيتامينات ومضادات الأكسدة والمعادن. وأكبر عشر دول منتجة للبندورة هي: الصين والولايات المتحدة الأمريكية وتركيا والهند ومصر وايطاليا وإيران واسبانيا والبرازيل والمكسيك وهي تنتج مجتمعة 73% من الإنتاج العالمي للبندورة (FAO, 2011).

تزرع البندورة في سورية في الحقول المكشوفة والبيوت المحمية. وقدرت وزارة الزراعة السورية في منشوراتها (المجموعة الإحصائية الزراعية السنوية 2020) المساحة المزروعة بسورية بـ 10192 هكتار وبلغ الإنتاج 618893 طناً لعام 2020 وكانت الغلة 60723 كغ/هكتار. ويعد نبات البندورة حساساً للعديد من الآفات الحشرية والأمراض الفطرية في الحقول المفتوحة والبيوت المحمية. فيصاب بأمراض فطرية (Agrios, 2005). وتهاجمه العديد من الآفات الحشرية، أهمها حافرة أنفاق البندورة.

تستخدم المبيدات في الزراعة بشكل كبير لمكافحة الآفات والأمراض في الحقل أو في المخزن. إذ أن الفقد بالمحاصيل نتيجة الإصابة بالآفات الحشرية وأمراض النبات مرتفعة في الدول المتطورة والدول النامية حيث تتراوح نسب الفقد بين 10–30%(Roy, 2002). ويستخدم 70% من المبيدات بالعالم المتقدم و30% منها يستخدم في الدول النامية (Pimentel, 1997). إلا أنّ استخدام هذه المبيدات بشكل واسع ومكثف وغير علمي أدى لظهور أضرار كثيرة لهذا الاستخدام على البيئة المحيطة (التربة والماء والهواء) والحياة البرية والإنسان والحيوان (هندي،2011).

فقد ذكر Patil وKatti (2012) أن استخدام مبيدات الآفات في قطاع الزراعة يُحدث 14% من حالات الأضرار للعاملين بالزراعة و10% من هذه الأضرار خطيرة. وأشار Shehata وزملاؤه

(2012) وجود متبقيات مبيدات الحشرات بنسبة 76.7 و92.5 و100% في دم كلٍ من عمال المزرعة وعمال التسوق وعمال رش المبيدات على الترتيب. وتلوث التربة والماء والهواء وقتل الأعداء الحيوية والكائنات الحية غير المستهدفة من ضمنها ملقحات النباتات والحيوانات البرية نتيجة الاستخدام المكثف وغير المبرمج للمبيدات (Hussain, *et al*., 1999). من جهة أخرى تتعرض متبقيات المبيد بعد الرش لعدة عوامل تؤدي لتحللها واختفاءها جزئياً أو كلياً، كالتفكك الضوئي والمائي والحراري والتأكسد وحموضة الوسط وغيرها، حيث تقاس ثباتية المبيد وقدرته على مقاومة العوامل المفككة له بمؤشر نصف العمر وهو المدة الزمنية المطلوبة لاختفاء نصف كمية المبيد، ومن الممكن أن تتراوح من بضع ساعات إلى أيام أو سنين كما هو الحال بالمبيدات الكلورية العضوية، وهو يرتبط بالصفات الفيزيوكيميائية للمبيد وبالظروف البيئية المحيطة وبنوع ومواصفات المحصول الزراعي (Helfrich, 2009).

اتجهت كثير من دول العالم نتيجة الاستخدام الواسع للمبيدات إلى إنشاء برامج تقصي لمتبقيات المبيدات لحماية صحة المستهلك، وتهدف برامج رصد متبقيات المبيدات في الخضار والفواكه إلى التأكد من أنّ تركيز المتبقيات دون الحدود المسموح بها (MRLs) في هذه المنتجات التي تم تحديدها من قبل المسؤولين في بلد ما، فمن المؤكد أنّ الاستخدام الخاطئ للمبيدات ينتج عنه زيادة في كمية المتبقيات في الخضار والفواكه المستهلكة. ومن المهم رصد متبقيات المبيدات في الخضار والفواكه في الأسواق لتقيم مخاطرها على المستهلك، ويتم رصد متبقيات المبيدات غالباً من قبل جهات حكومية ومكاتب تابعة لوزارة الزراعة أو وزارة الصحة.

درس العديد من الباحثين في سورية متبقيات المبيدات في سلة التسوق، منها دراسات محلية (Al naser،1999 – وكحيل، 2000 – وهلال، 2013 – والحسن،2015 – وعجيب،2020) ويأتي هذا العمل في إطار سلسلة متواصلة من هذه الدراسات التي قد تفيد في وضع قيم للحدود القصوى المسموح بتواجدها في الخضار والفاكهة خاصة بسورية أسوةً بالبلاد الأخرى.

تضمنت هذه الدراسة ثلاثة فصول:

- تتضمن الفصل الأول الدراسات المرجعية الموثقة والمرتبطة بأهمية البندورة في سورية ورصد متبقيات المبيدات في محاصيل الخضر.
- تضمن الفصل الثاني المواد وطرائق البحث والتي تشمل الأدوات والتجارب المهمة وطرائق الاستخلاص والتنقية والموثقة بالأبحاث العالمية.
- تضمن الفصل الثالث النتائج والمناقشة التي تم فيها تبويب النتائج بجداول وأشكال وتم شرح النتائج وتفسيرها ومناقشتها مع الأبحاث المتصلة بهذه الدراسة.

أهمية البحث:

يعد محصول البندورة من المحاصيل المهمة في سورية ويزرع في جميع المحافظات السورية، حيث يزرع هذا المحصول في البيوت المحمية والحقول المكشوفة. وتستهلك ثمار البندورة طازجة أو مطبوخة أو مصنعة وبكميات كبيرة في الشتاء والصيف من قبل المستهلك السوري. وتصاب نباتات البندورة في البيوت المحمية والحقول المكشوفة بالعديد من الآفات الحشرية والأمراض الفطرية. مما يستدعي استخدام المبيدات الكيميائية الزراعية. ويعتمد العديد من المزارعين استخدام المبيدات بكميات كبيرة خلال فصل نمو المحصول أو خلال فترة الإثمار التي تمتد لأكثر من ثلاثة أشهر.

ومما لا شك فيه أنّ الاستخدام المكثف والعشوائي للمبيدات وخاصة عند فترة الإثمار وعدم احترام فترة ما قبل الجني لكل مبيد، يؤدي ذلك لمشاكل كبيرة بتواجد متبقيات المبيدات في الثمار التي تستهلك طازجة أو مصنعة. لذلك جاء البحث لاستكشاف متبقيات المبيدات في ثمار البندورة، وكفاءة خفض هذه المتبقيات بالعمليات المنزلية.

مشكلة البحث:

تستخدم المبيدات الزراعية في حقول البندورة بشكل واسع ومكثف لحماية المحصول من الآفات الزراعية وزيادة الإنتاج كماً ونوعاً، إلا أنّ هذا الاستخدام قد يؤدي لتراكم متبقيات المبيدات في الثمار وتصل بالنهاية إلى المستهلك. لذا فإنّ كثيراً من دول العالم تفرض على المنتجين الحصول على شهادات للمنتجات الزراعية تثبت خلوها من متبقيات المبيدات سواءً للاستهلاك المحلي أو الرصد الدائم للتصدير. لذلك لابد من الرصد الدائم لمتبقيات المبيدات في محاصيل الخضر والفاكهة والمحاصيل الحقلية للتأكد من خلوها من متبقيات المبيدات أو على الأقل من عدم تجاوز هذه المتبقيات للحدود القصوى المسموح بها عالمياً.

تساؤلات البحث،

- وجود متبقيات مبيدات الآفات بثمار البندورة أم لا (في سلة التسوق المحلية).
- وجود متبقيات مبيدات الآفات في ثمار البندورة بتركيز أكبر من الحدود المسموح بها أم لا (في سلة التسوق المحلية).
- كفاءة العمليات المنزلية بالتخلص من متبقيات المبيدات إلى ما دون الحدود المسموح بها عالمياً.

فرضيات البحث:

- رش المبيدات الزراعية في حقول البندورة بالبيوت المحمية أو المكشوفة يؤدي إلى تراكم متبقيات المبيد بثمار البندورة.
- يؤدي رش المبيدات الحشرية والفطرية على محصول البندورة بمرحلة الإثمار إلى وجود متبقيات المبيدات بتراكيز أعلى من القيم المسموح بها عالمياً.
- عمليات التوضيب والغسيل المنزلية لثمار البندورة قد تخفض متبقيات المبيدات إلى ما دون الحدود المسموح بها.

أهداف البحث:

- رصد متبقيات مبيدات الآفات الأكثر استخداماً في ثمار البندورة المجموعة من أسواق دمشق.
- دراسة تباين نسب وتراكيز متبقيات المبيدات المستكشفة في ثمار البندورة وفقا لنوع المبيد وموعد أخذ العينات.
- دراسة كفاءة العمليات المنزلية في خفض متبقيات المبيدات في ثمار البندورة.

مبررات البحث:

يعد استخدام المبيدات الكيميائية الزراعية بالوقت الراهن أمر لا مفر منه وضرورة من ضروريات تطوير الإنتاج الزراعي كماَ ونوعاً. فقد بلغ تعداد سكان الأرض ما يقارب 8 مليار نسمة، ونسبة الفقر والجوع تزداد مع خروج كثير من الأراضي الزراعية نتيجة التعديات عليها إما لإنشاء معامل أو منتجعات سياحية أو للبناء السكني. إضافة إلى التغيرات المناخية التي يرافقها التصحر لكثير من الأراضي الزراعية نتيجة جفاف الأنهار أو الحرائق الكبيرة التي تقضي على مساحات زراعية واسعة. لذلك بدأت الزراعة العامودية والمكثفة بدلاً من الزراعة الأفقية، كالزراعات المكثفة والبيوت المحمية والزراعات المائية دون الاعتماد على التربة. كل ذلك يؤدي إلى تكثيف المحاصيل وبالتالي استخدام الأسمدة الكيميائية لتغذية النباتات. إضافة لاستخدام المبيدات الكيميائية للقضاء على الآفات الزراعية (حشرات وفطريات وأكروسات ونيماتودا وأعشاب وغيرها). إنّ وجود أصناف نباتية عالية الإنتاجية، غالباً تكون حساسة للآفات وبالتالي تحتاج إلى الرش بالمبيدات الزراعية.

ويعد محصول البندورة من المحاصيل المهمة في تغذية الإنسان، حيث يتم تناول ثمار البندورة إما طازجة أو مطبوخة أو مصنعة أو عصائر. وتزرع نباتات البندورة في الحقول المكشوفة والبيوت المحمية. وهي تنمو بكثافة كبيرة وتحتاج إلى رطوبة عالية. عدا عن كون الأصناف الحديثة تعطي نباتات ذات مجموع خضري كبير وفترة إثمار طويلة. وهذا يعرض هذه النباتات إلى الآفات الحشرية (التربس والذبابة البيضاء وديدان الثمار) والفطريات (لفحات الأوراق والتبقعات وأعفان الجذور). وجميع هذه العوامل

تفرض استخدام مبيدات كيميائية من مجاميع مختلفة للحفاظ على نمو النباتات وإنتاج ثمار ناضجة وسليمة طيلة فترة نمو الإنبات التي لا تقل عن ثلاثة أشهر. ونتيجة الاستخدام المكثف للمبيدات الزراعية قد يترك متبقيات سامة على الثمار، وهذه المتبقيات سامة للعاملين بالزراعة والمستهلك وفي البيئة على حد سواء. وتسبب أمراض مثل الفشل الكلوي والصداع والسرطان وغيرها من الأمراض المستعصية. لذلك أصدرت الجهات المعنية قرارات تمنع الاستخدام المكثف للمبيدات وتحديد الأنواع المسموح بها، إلا أنَّ الكثيرين لم يتقيدوا بها. ومازال المزارعون يستخدمون المبيدات بشكل كبير على المحاصيل الحقلية والخضروات وعلى الأشجار المثمرة طيلة موسم النمو. وتبقى متبقيات هذه المبيدات في بقايا المحاصيل أو في التربة ومنها جزء كبير يصل إلى الماء الأرضي، وهذا الماء الأرضي يصل إلى المياه الجوفية والتي بدورها تستخدم للري والشرب، وبالتالي فإنّ استخدام المبيدات بشكل متكرر وعشوائي في المحاصيل والخضار والأشجار المثمرة يؤدي إلى تراكم متبقيات المبيدات في مكونات البيئة والسلاسل الحيوية وتصل إلى الإنسان. لذلك جاءت فكرة البحث لتحديد ورصد متبقيات المبيدات في ثمار البندورة المجموعة من أسواق دمشق الرئيسة في دراسات دورية ومحلية للوصول إلى معلومات كافية عن تراكم المتبقيات في ثمار هذا المحصول الهام في سورية.

محددات البحث:

تم دراسة التوثيق المرجعي الأكثر توافراً وأهميةً وارتباطاً بالبحث عن رصد متبقيات مبيدات الآفات في ثمار البندورة وكفاءة العمليات المنزلية في خفض متبقيات المبيدات بالثمار. حيث استخدم مراجع منها القديم وأكثرها حديث من الدراسات العالمية والمحلية. وتعد هذه الدراسة مهمة من الناحية العلمية والعملية في التعريف بمتبقيات المبيدات الأكثر تواجداً في ثمار البندورة محلياً وإمكانية تخفيض هذه المتبقيات بالعمليات المنزلية إلى المستويات الأقل من الحدود المسموح بها.

المحددات المكانية: نُفذت الدراسة في مخابر قسم وقاية النبات – كلية الهندسة الزراعية – جامعة دمشق.

المحددات الزمانية: نفذت الدراسة خلال الأعوام: 2020 – 2021 – 2022.

الفصل الأول

1- الدراسة المرجعية

1-1-1 الأهمية الاقتصادية للبندورة:

نبات البندورة (*Lycopersicon esculentum* Mill.) من العائلة الباذنجانية Solanaceae، وهو من محاصيل الخضار الأكثر استهلاكاً في العالم بعد البطاطا وأكثرها شعبية، ويزرع في كل بلاد العالم (Pritesh *et al.*, 2011 وHadian *et al.*, 2011). وتعد سورية البلد الثامن عشر في إنتاج البندورة (FAO,2005). وتوصف الخضروات التي تشمل البندورة من المحاصيل عالية القيمة الغذائية، وعلى وجه الخصوص الفيتامينات والمعادن والألياف Stock (2004). وتستخدم ثمار البندورة طازجة أو مطبوخة أو يصنع منها العديد من المنتجات الصناعية مثل: عصير البندورة و(الكاتشب) ودبس البندورة. وتعد ثمار البندورة مصدراً جيداً للحديد والفيتامينات (كفيتامين أ وفيتامين ج) والكاروتينات وليكوبين (Lycopene)) التي لها صفات مضادات أكسدة والمهمة لصحة الإنسان حيث تخفض من الإصابة بسرطان البروستات وأمراض القلب، وكميات قليلة من فيتامينات ب والثيامين والنياسين والريبوفلافين (Avrdc, 2003). ويحتوي 100 غرام بندورة ناضجة طازجة على 93 % ماء، و2.9% كربوهيدرات، و1 % بروتين، و1.8 % ألياف وطاقة 20 كالوري (Fanasca *et al*, 2006). والبندورة من النباتات الحولية الاقتصادية التي تزداد المساحات المزروعة بها بسبب زيادة الطلب عليها من قبل المستهلك.

1-1-2 البندورة في سورية:

تعد سورية من أهم الدول المنتجة للبندورة في الشرق الأوسط، إذ تشكل زراعة البندورة دخل مهم للمزارعين. وتزرع البندورة في سورية في البيوت المحمية (جدول1-1) والحقول المكشوفة (1-2).

جدول. 1–1 مساحة وإنتاج البندورة المزروعة في البيوت البلاستيكية وتطورها من 2011– 2020 في سورية:

| البيان | مستـــــــ

جدول.1-2 مساحة وإنتاجية البندورة الصيفية وتطورها من 2011 حتى 2020 في سورية

البيان	سقي Irrigated			بعل Non- Irrigated			المجموع Total		
	مساحة Area	إنتاج Production	غلة Yield	مساحة Area	إنتاج Production	غلة Yield	مساحة Area	إنتاج Production	غلة Yield
2011	8917	482394	54098	724	2687	3711	9641	485081	50314
2012	7632	258959	33932	573	2219	3870	8205	261178	31831
2013	4493	205239	45683	636	2186	3437	5129	207425	40443
2014	4997	178187	35660	615	1503	2444	5612	179690	32021
2015	7065	265106	37523	625	2259	3612	7691	267365	34766
2016	5510	305652	55477	487	1621	3326	5997	307273	51239
2017	9023	438331	48579	466	1801	3865	9489	440132	46383
2018	6560	342415	52197	425	1642	3862	6985	344057	49255
2019	9622	607010	63086	524	1731	3303	10146	608741	59998
2020	9700	617121	63621	492	1772	3602	10192	618893	60723
السويداء	553	56620	102387	68	453	6662	621	57073	91905
درعـــا	3090	380100	123010	-	-	-	3090	380100	123010
القنيطرة	243	19440	80000	-	-	-	243	19440	80000
ريف دمشق	677	37908	55994	-	-	-	677	37908	55994
حمـــص	305	6906	22643	20	20	1000	325	6926	21311
حمـــاه	622	16924	27209	279	363	1301	901	17287	19186
الغـــاب	86	1949	22663	-	-	-	86	1949	22663
اللاذقية	-	-	-	-	-	-	-	-	-
طرطوس	153	3767	24621	81	657	8111	234	4424	18906
اللاذقيـــة	135	3037	22496	24	273	11375	159	3310	20818
حلـــب	380	10500	27632	20	6	300	400	10506	26265
الرقـــة	450	13500	30000	-	-	-	450	13500	30000
دير الزور	2000	51380	25690	-	-	-	2000	51380	25690
الحســكة	1006	15090	15000	-	-	-	1006	15090	15000

المساحة: بالهكتار، الإنتاج: طن، الغلة كغ/ هكتار

(المصدر) المجموعة الإحصائية الزراعية السنوية. 2020. منشورات وزارة الزراعة، وزارة الزراعة السورية.

1 -1-3 أهم الآفات التي تصيب محصول البندورة:

يصاب محصول البندورة (*L. esculentum*) بالعديد من الآفات منها:

الأمراض الفطرية: ومن أهمها هو فطر *Alternaria solani* المسبب الرئيسي لمرض اللفحة المبكرة وفطر الفوزاريوم *Fusarium oxysporum* f.sp. *lycopersici* المسبب لمرض الذبول الفيوزاريومي الوعائي وهما من أهم الأمراض المسؤولة عن تخفيض إنتاجية محصول البندورة (Ke-Qiang &Bruggen, 2001) ومرض العفن الرمادي (*Botrytis cinerea*) ومرض العفن الريزكتوني (*Rhizoctonia solani*). واللفحة المتأخرة (*Phytophthora infestans*) على البندورة (Agrios, 2005).

الآفات الحشرية: مثل الذبابة البيضاء (*Bemisia tabaci*) ويرقات حرشفية الأجنحة (*Helicoverpa armigera*) وحشرة *Spodoptera litura* و*Tutabsoluta*.

الأكاروسات: مثل الأكروس (*Tetranychus urticae*) الذي يمكن أنّ تسبب انخفاض لمحصول البندورة بنسبة 20-30% (Pandey, *et al* 2006 و Kamaraj, *et al*. 2008 و Cabrera, *et al* , 2010).

1-1-4 المكافحة الكيميائية للأمراض والآفات الحشرية:

يلجأ المزارعون إلى استخدام المبيدات الكيميائية لمكافحة الآفات الزراعية التي تهاجم المحاصيل الحقلية الزراعية مثل الفطريات والحشرات والنيماتودا والأعشاب وغيرها (Agriose, 2005، Al-Naser 2006). وتستخدم المبيدات الحشرية في المحاصيل الحقلية والخضار وأشجار الفاكهة من مجاميع مختلفة ومنها الفوسفورية العضوية (كلوربيرفوس والدايمثوات وغيرها) والمبيدات الكربماتية العضوية (الكربريل والميثوميل وغيرها) والمركبات البريثروئيدية الصنعية (دلتامثرين والسيبرمثرين) والنيكوتينات الصنعية الحديثة (ايميداكلوبريد والثيومكسام) (Man,2004). وتستخدم أيضاً المبيدات الفطرية من مجموعات الدايثوكاربامايت (الثيرام والمانكوزيب) ومجموعة البنزاميدازول (الكربندازيم والثيوفانات ميثيل) وغيرها (Maloy,1993).

1-2- بعض المصطلحات الخاصة بدراسة الآثار المتبقية للمبيدات:

توجد العديد من المصطلحات الخاصة بدراسة الأثر المتبقي للمبيدات وقد حددها ملتقى منظمة الزراعة والغذاء ومنظمة الصحة العالمية لتقدير متبقيات المبيدات **FAO-WHO (2020).**

1-2-1 الآثار المتبقية للمبيدات: وتعني أي مادة كيميائية غريبة متواجدة في الغذاء أو المجتمع الزراعي أو غذاء الحيوانات، وهذه المادة ناتجة عن استعمال المبيدات، وهذا المصطلح يتضمن كل مشتقات ونواتج الاستقلاب المبيدات، والشوائب، والمواد المضافة مع المبيدات، وهذه المواد تؤخذ بعين الاعتبار من ناحية تأثيراتها السمية. وهذه المتبقيات تحسب في ظروف التطبيق الزراعي الجيد **(GAP)** والتي تعني الاستخدام المنصوح، والمعتمد رسمياً للمبيدات، وتحت الظروف العملية، والطبيعية، وتحت أي مرحلة من مراحل النمو، ومراحل المكافحة سواء أكانت في المخازن أو وسائل الانتقال أو مراحل التصنيع، وتحضير الأغذية أو المجتمع الزراعي أو بالغذاء الحيواني مع الأخذ بعين الاعتبار الاختلافات بين المواقع، والمناطق الزراعية في العالم.

1-2-2-الحد اليومي المسموح به يومياً بالغذاء من الآثار المتبقية: Acceptable Daily Intake (ADI): وهي عبارة عن الكمية المأخوذة يومياً من الآثار المتبقية من مادة كيميائية خلال فترة حياة الإنسان، وهي عبارة عن 100 عام حيث لا تسبب هذه المادة أي خطر أو ضرر مهم لصحة الإنسان المستهلك، وبناء على المعطيات، والمعلومات المتوفرة لدى FAO/WHO تمكنوا من تقييم قيمة هذا المصطلح ADI.

1-2-3 الحد المؤقت المسموح بتناوله Temporary Acceptable Daily Intake:

وهو الحد المسموح بتناوله يومياً مع الغذاء إن وجد عليه، وهي تتضمن تحديد عوامل أمان وتعد أكبر من الحالة المقيم بها ADI وهذا الرقم عين لتحديد الفترات الزمنية الآمنة بعد الرش وهذه المعلومات تفتح الطريق لمعلومات إضافية للحصول عليها في الكيمياء الحيوية، والسمية وغيرها من الحالات اللازمة لتحديد قيمة ADI.

1-2-4- الحدود العظمى من متبقيات المبيدات المسموح بتواجدها بالغذاء :(MRL) Maximum Residue Limit:

وهي التركيز الأعظمي من بقايا المبيدات الناتجة عن استعمال المبيدات بالشكل الصحيح، وضمن الحدود المنصوح بها (GAP) وهي الكميات والآثار المتبقية المسموح بها قانونياً، وفي الغذاء، والمجتمع الزراعي، أو المنتجات الزراعية ولذلك حسب Codex Alimentarius Commission هذا التركيز يعبر عنه بالشكل مغ/كغ. إنّ التطبيقات الزراعية الجيدة (Good Agricultural Practices, GAP) هي التطبيقات التي تسمح باستخدام المعدلات الموصى بها من المبيدات في مكافحة الآفات وتحرم فترة ما قبل الجني (Pre-Harvest Interval (PHI)) وهي الفترة الفاصلة بين آخر رشة وجني المحصول حيث تكون متبقيات المبيدات في أدنى الحدود.

في سورية لم تحدد قيم MRLs للمبيدات في المواد الغذائية لذلك تعتمد قيم MRL وADI من المراجع العالمية مثل Codex Alimentarius Commission الصادر من قبل منظمة الصحة العالمية ومنظمة الأغذية والزراعة (FAO/WHO).

1-3 دراسة متبقيات المبيدات في خضار سلة التسوق:

اهتمت دراسات عديدة بسلّة التسوق الغذائية في العالم وذلك لتحديد مقدار التعرض الفعلي للمتبقيات المأخوذة من خلال النظام الغذائي للمجتمعات. فقد وجد Hossain وزملاؤه (2013) متبقيات لتسعة مبيدات في البندورة المجموعة من أسواق داكا (بنغلادش) وهي: Acephate وChlorpyrifos وFenthion وFenitrothion وParathion وEthion وCarbaryl و Carbofuran وCypermethrin، وتواجدت متبقيات المبيدين Parathion (0.23 مغ/كغ) وCarbaryl (1.52 مغ/كغ) في البندورة وهي أعلى من قيم EU-MRL (0.05 مغ/كغ). وأشار Osman وزملاؤه (2011) إلى وجود متبقيات المبيد الكربماتي Carbaryl في البندورة المجموعة من منطقة القصيم في السعودية بتركيز 0.1 و0.09 مغ/كغ على الترتيب.

ودرس Ashutosh وزملاؤه (2011) متبقيات 13 مبيد من المبيدات الحشرية الكلورية العضوية و17 مبيد من المبيدات الفوسفورية العضوية و10 مبيدات من المبيدات البيرثروئيدية الصنعية و9 مبيدات أعشاب في سلة التسوق المأخوذة من أسواق مدينة Lucknow بالهند باستخدام الطريقة QuEChERS، وشملت العينات خضار ورقية وجذور وسوق وثمار منها السبانخ والجزر والملفوف والبندورة، ووجدوا متبقيات لـ 23 مبيداً من مجموع 48 مبيداً مدروساً بنسبة 0.005 -12.35 جزء بالمليون، وأهمها : Dimethoate, Dichlorvos, Fenvalerate-I ,β-cyfluthrin-II ,Permethrin-II Malathion,، ووُجدت متبقيات المبيدات المدروسة في البندورة بقيم أقل من قيم MRL.

ورصد Bempah وزملاؤه (2011) بقايا بعض المبيدات في عينات من البابايا والتفاح المستورد والبندورة، جُمعت من أسواق محلية في مدينة Accra في Ghana، بينت نتائج التحليل باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية المزودة بكاشف الالتقاط الالكتروني وجود اختلاف في تراكيز المبيدات بين 0.01µg/g وحتى 0.11µg/g وذلك حسب نوع المبيد، Heptachlor epoxide، Endrin aldehyde، Endrin ketone.

ذكر Farag وزملاؤه (2011) أنّ بقايا الكربندازيم تواجدت في الفول الأخضر المجموع من أسواق القاهرة بمتوسط تركيز 0.613 مغ/كغ بقيم أعلى من قيمة MRL (0.5 مغ/كغ) في حين لم يتواجد بعينات البندورة. وأشار Phansawan وزملاؤه (2015) أنّ بقايا المبيد كربندازيم تواجدت في 66% من عينات الخضار المجموعة من أسواق Chiang Mai city (تايلند) بين شهري أب وتشرين الأول من عام 2011 بتراكيز مختلفة ولكن كانت أقل من قيم MRL. إذ كان متوسط بقايا المبيد في البندورة (0.039 مغ/ كغ).

ووجدت عجيب وزملاؤها (2019) متبقيات لبعض المبيدات الفوسفورية والنيكوتين الصنعية والبيرثروئيدية في ثمار البندورة المجموعة من أسواق دمشق.

وفي دراسة لسلة التسوق بالسودان وجد Ali وزملاؤه (2020) في سوقي الخرطوم المركزي وأم درمان، أنّ بقايا مبيد Deltamethrin وجدت بتركيز 0.011-0.052 مغ/كغ وهو أقل من قيمة (MRL 0.3= مغ/كغ) في عينتين من البندورة المجموعة بالصيف. ووجدت متبقيات المبيد في عينتين بالخريف بتركيز 0.524 و0.453 مغ/كغ وهو أعلى من قيمة MRL. في حين وجدت متبقيات المبيد في أسواق أم درمان بالصيف (0.834مغ/كغ) وبثلاث عينات بالخريف (0.952 و0.576 و0.474 مغ/كغ) وبعينتين في الشتاء بتركيز (1.425 و0.921 مغ/كغ) أعلى من قيمMRL.

1-4- النسب المئوية لتواجد المبيدات في العينات المجموعة من الأسواق:

وجد Lee وزملاؤه (1998) أنّ 36.2% من العينات فيها متبقيات للمبيدات أقل من قيم MRL و2.3% من العينات فيها متبقيات أعلى من قيمFAO (MRL) في 126 عينة من الخضار والفواكه المجموعة من أسواق جمهورية موريشيوس. وذكر Dogheim وزملاؤه (2001) وجود متبقيات لمبيدات الآفات بنسبة 23.9% أقل من قيم MRL و2.59% من العينات فيها متبقيات أعلى من قيم MRL – EU من 1579 عينة من الخضار والفواكه من أسواق القاهرة.

وأشار Kneˇzevi´c وSerdar (2009) أنّ 25.8% من العينات فيها متبقيات للمبيدات أقل من MRL و7.5% من العينات فيها متبقيات أعلى من قيم EU- MRL من 240 عينة من الخضار والفواكه المجموعة من أسواق كرواتيا. ووجد Bempah وزملاؤه (2011) أنّ 43.5% من العينات فيها متبقيات للمبيدات أقل من قيم الحد الأقصى المسموح به و19% من العينات فيها متبقيات أعلى من قيم EU- MRL من 350 عينة من الخضار والفواكه المجموعة من أسواق غانا.

وأجرت الحسن (2011) في سورية رصد متبقيات المبيدات في 260 عينة من الخضار والفواكه والحبوب في حمص وحماه وطرطوس، وجدت أنّ 83 عينة من الخضار من أصل 130 عينة كانت ملوثة ببقايا المبيدات وتجاوز تركيز المبيدات في 24% من العينات المحللة الحد الأقصى المسموح به EU-MRL. ووجد الهلال (2013) أنّ مبيد سايبرمثرين أكثر تكرارية في العينات المدروسة من الخضار المجموعة من أسواق درعا تلاه في ذلك الكلوربيرفوس والبروموبروبيلات.

وعند استكشاف 400 عينة من البندورة في أسواق كولمبيا وجد أنّ 70.5% من العينات الكلية تحتوي متبقيات للمبيدات وكان مبيد carbendazim من بين المبيدات الأكثر تكراراً في العينات (Arias *et al* 2014).

رصد Mutengwe وزملاؤه (2016) 199 عينة من الخضار والفواكه من أسواق جنوب أفريقيا خلال عامي 2012 و2014 لاستكشاف 74 من مبيدات الآفات، ووجدوا أنّ متبقيات المبيدات كانت أقل من الحد الأقصى المسموح به في91% من العينات، و1% من العينات كانت متبقيات المبيدات فيها أعلى من قيم MRL في حين كانت 8% من العينات تحوي متبقيات لمبيدات غير مسجلة، وكانت نسبة العينات التي تحوي متبقيات لأكثر من مبيد 4.02%.

ورصدت عجيب وزملاؤها (2019) في سورية متبقيات 22 مركباً من مبيدات الآفات في 72 عينة خضار (البندورة والخيار والباذنجان والفليفلة)، والمجموعة من أسواق دمشق (سوق الهال في الزبلطاني وسوق الهال في شارع الثورة وسوق المزة)، دمشق– سورية، خلال شهري أب وتموز من عام 2017، تمت عملية الاستخلاص والتنقية بطريقة (QuEChERS)، وتم تقدير المتبقيات باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية(GC) بكاشف التأين باللهب (FID) وكاشف الالتقاط الإلكتروني (ECD) وباستخدام الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء(HPLC) بكاشف الأشعة فوق بنفسجية(UV). أظهرت النتائج وجود متبقيات المبيدات الحشرية كـ: Imidacloprid وChlorpyrifos وCypermethrin وDimethoate وغيرهم في العينات المدروسة. وتواجدت متبقيات بعض المبيدات بتراكيز أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها (MRL) حسب الاتحاد الأوربي في 15.28 % من العينات، في حين تواجدت متبقيات المبيدات بتراكيز أقل من قيم MRL للاتحاد الأوربي في 27.79% من العينات، ولم تتواجد في 56.94% من العينات المختبرة، وبينت النتائج أن مبيد Chlorpyrifos هو المبيد الأكثر تكراراً، تلاه مبيد Cypermethrin.

ووجد الحريري (2020) أنّ عينات ثمار البندورة المجموعة من أسواق حماة كانت ملوثة ببقايا مبيد الكربندازيم بنسبة بلغت 72.92%، في حين تجاوزت بقايا المبيدات في 29.17% من العينات المحللة الحد الأعظمي (MRL-FAO=0.05 مغ/كغ).

1-5 دور العمليات التصنيعية والتوضيبية والغسيل في خفض متبقيات المبيدات في الخضار:

تتواجد متبقيات المبيدات في ثمار الخضار والفاكهة خلال مراحل مختلفة من النمو فقد تستخدم المبيدات قبل العقد أو بعد العقد أو خلال نمو الثمرة أو بعد الجني لذلك مكان تواجد بقايا المبيد في الثمار يختلف وفقاً لموعد استخدام المبيد خلال فترة نمو الثمرة، فتركيز متبقيات المبيدات في عنق وبشرة الثمرة يكون كبير مقارنة مع لب الثمرة (Trewavas and Stewart 2003). وعادة كمية قليلة من المبيدات الجهازية تتسرب إلى الجزء اللحمي للثمرة (Lewis *et al*. 1998).

أوضح الباحث Burchat ورفاقه (1998) العلاقة بين توزع المبيدات في اللب/العصير والانحلالية في الماء، فالمبيدات ذات الانحلالية الأعلى في الماء تواجدت بشكل كبير في عصير الجزر والبندورة خلال عمليات التحضير الغذائي. وأبدى الباحثون في مجال التصنيع الغذائي اهتماماً كبيراً بدراسة دور العمليات التصنيعية والتوضيبية والغسيل على مسار متبقيات المبيدات في الخضار والفواكه لما لها من أهمية في حساب مقدار التعرض للمبيدات وتقدير الخطورة الناجمة عنها نتيجة استهلاك المواد الزراعية الخام والمصنعة.

أكد(1989)Elkins و(1991)Chin فعالية عمليات الغسيل والمعاملات الحرارية والتقشير والعصير في تقليل متبقيات المبيدات على العديد من محاصيل الولايات المتحدة الأميركية كالبندورة والقرنبيط والسبانخ، **و**أوضح Jankowska وزملاؤه (2016) أن عمليتي الغسيل والتقشير كان لها فعالية أكبر في تقليل متبقيات بعض المبيدات الفطرية التلامسية على ثمار البندورة مقارنة مع المبيدات الجهازية التي ينفذ قسم منها إلى داخل أنسجة النبات، بينما أدت المعاملة الحرارية إلى اختفاء للمبيدات بمعدل أكبر من 99% وهذا يعود لعمليات التفكك الحراري والحلمهة والتبخر للمبيدات.

أثبت العديد من الباحثين أنّ العمليات المنزلية للخضار والفواكه مثل: الغسيل بالماء والتقشير والطبخ والعصير خفضت بشكل معنوي بقايا المبيدات في الغذاء (Kaushik وزملاؤه، 2009 و,Mebdoua وزملاؤه، 2017 وعجيب، 2020). ومن أهم العوامل التي تؤثر في نجاح عملية التخلص من بقايا المبيدات في المواد الغذائية هي الصفات الفيزوكيميائية للمبيد المدروس مثل: معدل الذوبان بالماء (القطبية) وعامل التجزئة بين الأوكتانول والماء. فالمبيدات القطبية أسرع بإزالة بقاياها بالمواد الغذائية من المبيدات منخفضة القطبية. فقد أثبتت العديد من الدراسات أن المبيدات الأقل في قيمة التجزئة بين الأوكتانول والماء أسرع بالتخلص من بقاياها (Zhao *et al.* 2014). وقد وجد Bull (1992) أنّ عمليتي الغسيل والطبخ يمكن أن تخفض متبقيات المبيدات في الخضار من 35–60% من المبيدات الفوسفورية العضوية و20–25% من المبيدات الكلورية العضوية. ودرس الباحث Burchat ورفاقه (1998) توزع تسعة مبيدات بين عصير ولب الجزر والبندورة خلال عمليات التحضير الغذائي، ووجدوا أن لب الجزر والبندورة يحتوي على نسبة أعلى من بقايا كل المبيدات عدا المانكوزيب في البندورة مقارنة مع العصير، رغم أن هناك فرق في التوزع النسبي للمبيدات بين المنتجات، فإن المبيدات اتبعت الاتجاه نفسه في كليهما، وقد كانت العلاقة بين التوزع في اللب/العصير والانحلالية في الماء للمبيدات المدروسة واضحة، فالمبيدات ذات الانحلالية الأعلى في الماء تواجدت بشكل كبير في العصير. وجد الباحث (Abu-Arab, 1999) أن عمليات غسل ثمار الخضار والفواكه تؤدي إلى تقليل بقايا المبيدات التي تكون قريبة جداً من السطح، بينما يزيل التقشير حتى تلك البقايا التي تخترق الكيوتيكل في الفواكه والخضار. وذكر Balinova وزملاؤه (2006) أن العمليات التي تحدث عادة خلال الطبخ: التبخر، الحلمهة والتفكك الحراري تؤدي إلى التخلص من بعض المبيدات، وهذه النتائج قد تتأثر بالخصائص الفيزوكيميائية للمبيد. وذكر Uysal-Pala (2006) أنّ متبقيات مبيد Deltamethrin في ثمار البندورة

وجدت بعد الجني بتركيز 0.00855 مغ/كغ، وكان تركيز المتبقيات بعد عملية الغسيل 0.00448 مغ/ كغ ولم يوجد في لب الثمار، في حين وجد في تفل العصير 0.25420 مغ/ كغ وبالعجينة المصنعة 0.00459 مغ/ كغ وكانت قيمة عامل الكفاءة (PFs) =0.54 لذلك نستنتج أنّ بقايا هذا المبيد قد توجد في المادة الغذائية. ووجد Cengiz وزملاؤه (2007) أنّ تركيز البقايا الأولية للمبيد الفطري بروسيميدون في ثمار البندورة كانت 0.86 مغ/كغ، وقد خفضت بغسيل الثمار مع الفرك باليد لمدة 15 ثانية بالماء الجاري. وذكرت جبريني (2009) أنّ عملية النقع والغسيل بالماء أو النقع والغسيل بالماء والصابون لثمار العنب الملوثة بمتبقيات مبيد مونوكروتوفوس أدت إلى تخفيض بقايا المبيد إلى مستوى أقل من البقايا المسموح بها (0.2 مغ/كغ). ودرس Keikotlhaile وزملائه (2010) تأثير عمليات التصنيع الغذائي على بقايا المبيدات في الفواكه والخضار فوجد أن بعض العمليات تسبب فقط تناقص في بقايا المبيدات وهي: الطهي بالبخار، الطهي، التقشير والغسيل. وفي بعض الحالات تزداد بقايا المبيدات نتيجة لعمليات التحضير الغذائي مثل: الشوي، الغلي، التعليب، العصر التي تسبب زيادة في كمية المبيدات المتبقية. وبينت الدراسة Rohan وزملاؤه (2012) مقارنة بين مستوى المتبقيات من المبيدات على عينات الفواكه المدروسة قبل الغسيل وبعد الغسيل بالماء الدافئ وبعد الغسيل بالماء المضاف إليه مواد تعقيم، وتبين وجود متبقيات لـ 15 مبيد في عينات التفاح، ووُجد أن متبقيات كلاً من المبيدات التالية Chlorpyrifos، Thiabendazole، Malathion، Diphenylamine أعلى من الحد الأقصى المسموح به MRL قبل عمليات الغسيل. بينما انخفض معدل مبيد Diphenylamine بعد الغسيل بالماء الدافئ إلى مادون مستوى MRL في صنف Pink lady apple، بينما بقي أعلى من قيم MRL في الأصناف الأخرى. وبعد الغسيل بالماء المعقم بقيت معدلات المتبقيات لـ Malathion وThiabendazole أعلى من قيم MRL وكذلك مبيد Chlorpyrifos بقيت أثاره أعلى من الحد المسموح به في كل من الصنفين Gold

and Granny smith apple. بينما في عينات الإجاص وُجد متبقيات لـ سبعة مبيدات أعلى من قيم MRL في العينات قبل الغسيل، وبقي أثر Thiabandazole أعلى من الحدود القصوى بعد الغسيل بالماء الدافئ بمعدل 78%، وانخفضت هذه النسبة إلى 43% للمبيد بعد الغسيل بالماء المعقم. وأشار Satpathy وزملاؤه (2011) أنّ المحلول الملحي بتركيز 1% أعطى إزالة جيدة لبقايا مبيد كلوروثالونيل من الملفوف. ووجد Cengiz و Certel (2013) أن بقايا مبيد المانكوزيب في ثمار البندورة المجموعة من البيوت البلاستيكية انخفضت بنسبة 29% عند غمر الثمار بماء الحنفية لمدة 5 دقائق. ودرس Harinathareddy وزملاؤه (2014) فاعلية إزالة بقايا المبيد دايمثوات من ثمار البندورة بالعمليات المنزلية مثل: الغسيل بالماء الجاري والنقع بالمحلول الملحي 2% والنقع بمحلول حمضي. وجدوا أن الغسيل بالماء الجاري خفض بقايا المبيدات من الثمار بنسبة تراوحت بين 73 و73.2% والنقع بالمحلول الملحي خفض البقايا بنسبة تراوحت بين 44.3 و78.7% والنقع بالماء الحامض بنسبة بين 17.1 و58.5%. في حين ذكر Bajwa وزملاؤه (2014) أنّ إضافة الكلورين أو حمض الخل لماء غسيل الخضار يعطي فاعلية أكبر في إزالة متبقيات المبيد الفطري (ابرودين) خلال عملية الغسيل. وأدى غمر الباميا بالمحلول الملحي لمدة 10 دقائق ثم الغسيل بالماء العادي خفض بقايا المبيدات (Nair وزملاؤه، 2014). ووجد Liu وزملاؤه (2014) أنّ عملية الغسيل ثمار البندورة بالماء الجاري أعطت تخفيض بنسبة 25 و13% لبقايا مبيدي (ثيوفانات الميثيل والكربندازيم) على الترتيب. وكانت قيمة PFs أقل من1. ووجد E. Xia وزملاؤه (2016) أنّ المعاملات المنزلية: عملية الغسيل بالماء الجاري، وعملية الفرك مع الغسيل بالماء الجاري خفضت بقايا المبيد كربندازيم لفطر *Pleurotus ostreatus* بنسبة 70.30% و93.04% على الترتيب.

1-6 المبيدات المدروسة:

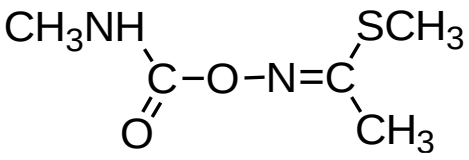
تضمنت ثلاثة من المبيدات الحشرية ومبيد فطري واحد، وفيما يلي المعلومات التفصيلية عن هذه المبيدات. حيث تم الرجوع إلى أهم صفات ومجال المكافحة للمبيدات التي ظهرت بالدراسة بالاعتماد على المرجعين (Tomlin, 2004) والمعمار وزملاؤه (2018).

جدول 1-3: المبيدات المدروسة وبعض صفاتها:

المبيد	المصدر	الوزن الجزيئي	النقاوة %	الانحلالية بالماء (مغ/ليتر)	معامل التوزع أوكتانول-ماء - log P[a]
Methomyl $C_5H_{10}N_2O_2S$ كربماتي – جهازي	Riedel-de Haen	162.2	99.95	5800	1.24
Deltamithrin $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$ بيروثرويدي –تلامسي	Bayer Crops Science	503	99.6	0.0002	5.43
Carbendazim $C_9H_9N_3O_2$ بنزاميدازول– جهازي	BASF AG (France)	191.12	97	8	1.49
Chlorpyrifos $C_9H_{11}CL_3NO_3PS$ فوسفوري-جهازي	DOW	349	100	1.05	4.7

a- Log p: Octanol-water partition coefficient at pH 7 ,20C°

الاسم العام: Methomyl من المبيدات الحشرية الكرباماتية العضوية



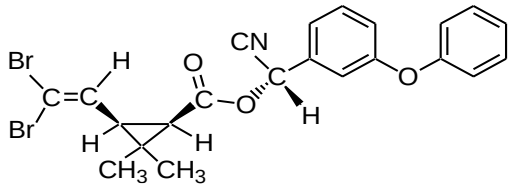
S-methyl (EZ)-N-(methylcarbamoyloxy)thioacetimidate

المركب النقي: بلورات صلبة بيضاء، لها رائحة كبريت خفيفة، تذوب في الماء بمقدار 57.9 غ/ليتر على درجة 25 مْ، يذوب في معظم المذيبات العضوية.

السمية: LD_{50} 17–24 مغ/ كغ للجرذ عن طريق الفم، عالي السمية للثدييات، سام للنحل والأسماك. وهو مبيد مقيد الاستخدام RUP نظراً لسميته الحادة العالية للإنسان.

مبيد حشرات وأكاروسات كرباماتي **جهازي** يؤثر بالملامسة والهضم، مبيد حشرات واسع الطيف ويستخدم كمبيد لمكافحة القراد والعناكب، كما يستخدم للمعاملة الورقية للخضار والأشجار المثمرة والمحاصيل الحقلية والقطن ونباتات الزينة، كما يستخدم في مكافحة آفات الصحة العامة، خاصة الذباب في أماكن تجمع الحيوانات مثل الحظائر. نظراً لذوبانه العالي في الماء وحركته الكبيرة في التربة ويمكنه تلويث المياه الجوفية، يتدهور بسرعة بفعل الكائنات الدقيقة فعمر النصف في التربة ستة أسابيع. وعمر النصف على الأوراق المعاملة 3– 7 أيام.

الاسم العام: Deltamethrin من المبيدات الحشرية البيرثرويدية



[(*S*)-Cyano-(3-phenoxyphenyl)-methyl] (1*R*,3*R*)-3-(2,2-dibromoethenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropane-1-carboxylate

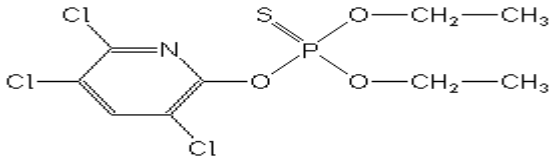
المركب النقي: مسحوق بشكل كريستالات عديمة اللون، عديمة الرائحة، غير ذواب في الماء، يذوب بمقدار أقل من 1 جزء بالمليون في درجة حرارة الغرفة غير ثابت في الأوساط القلوية.

السمية: LD_{50} 135–500 مغ/ كغ للجرذ عن طريق الفم.

مبيد حشرات بيرثرويدي يؤثر عن طريق الملامسة والهضم ويتميز بسرعة فعله الإبادي، يستخدم المبيد بكفاءة في مكافحة مدى واسع من الآفات الحشرية التي تشمل غمدية الأجنحة وحرشفية الأجنحة ومتشابهة الأجنحة والجراد وغيرهم على النجيليات والحمضيات والقطن والعنب والذرة وفول الصويا والخضراوات كما يستخدم المبيد في مكافحة آفات الصحة العامة مثل الصراصير، البعوض، الذباب،

ولمكافحة الآفات المتطفلة خارجياً على الحيوانات. يتدهور بسرعة في التربة خلال أسبوع إلى أسبوعين، لا يسبب سمية نباتية، تختفي بقاياه من سطح النبات المعامل بعد 10 أيام من استعماله.

الاسم العام: Chlorpyrifos من المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية



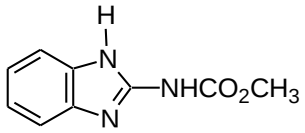
O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate

المركب النقي: حبيبات متبلورة بيضاء تنصهر على الدرجة 41.5 –43.5 مئوية، المادة الخام كريستالات صلبة عنبرية إلى بيضاء اللون لها رائحة كبريت غير حادة. ضعيف الذوبان في الماء بمعدل 2 مغ/ ليتر على درجة حرارة 25م°.ويذوب في المذيبات العضوية. غير قابل للخلط مع القلويات.

السمية: LD_{50} 95–270 مغ/ كغ للجرذ عن طريق الفم.، متوسط السمية للإنسان.

مبيد حشرات فوسفوري عضوي يؤثر تأثيراً رئيسيّاً عن طريق الملامسة وله بعض التأثير عن طريق الهضم وله أثر بخاري، واسع الطيف استعمل بشكل أساسي للقضاء على البعوض ولكنه لم يعد مسجل لهذا الاستعمال. كلوربيريفوس فعال للقضاء على الديدان القارضة ويرقات جذور الذرة، الصراصير، الخنافس، الذباب، النمل الأبيض، والقمل. استخدم على الحبوب والقطن والأشجار المثمرة وكذلك على الجوز والخضار والمحاصيل والمروج ونباتات الزينة، كما سجل للاستخدام على الأغنام والديك الرومي وفي الإسطبلات والمباني الزراعية وصناديق التخزين والمؤسسات التجارية. عادةً عمر النصف للكلوربيريفوس 60– 120 يوم، لكنها يمكن أن تتراوح بين أسبوعين إلى سنة وذلك حسب نوع التربة والطقس وشروط أخرى. تبقى بقاياه على سطح النبات من 10–14 يوم.

الاسم العام: Carbendazim من مجموعة مبيدات البنزاميدازول



methyl benzimidazol-2-ylcarbamate

المركب النقي: مسحوق أبيض اللون ينحل في الماء بمعدل 29 **مغ/ ليتر** على درجة حموضة 4 و8 **مغ/ ليتر** عند حموضة 7 على درجة حرارة 20 م°. **السمية: LD_{50}6400 مغ/ كغ** للجرذ بالهضم (Titang AG).

مبيد فطري جهازي وقائي علاجي مستأصل يمتص عن طريق الأوراق والجذور **يستخدم رشاً على المجموع الخضري** لمكافحة كثير من الأمراض التي تصيب المجموع الخضري والمتسببة عن فطريات التابعة للمجموعات التالية: الفطريات الناقصة (Imperfecti fungi) والفطريات الزقية (Ascomycetes) والفطريات الدعامية (Basidiomycetes fungi). **يكافح الأمراض الناتجة عن الفطريات** المسببة التبقع السركوسبوري والبياض الدقيقي المتسببة عن الفطريات (*Cercospora* , *Erysiphe*) في الشوندر السكري ، ومرض العفن الرمادي على الكرمة وأمراض المجموع الخضري على البندورة المتسببة عن فطريات .*Botrytis* sp , *Cladosporium* sp ومرض العفن البني (*Monilia* sp.) على اللوزيات والجرب (*Venturia* sp.) على التفاح. **يستخدم كذلك في معاملة التربة والبذور لحماية البادرات** من فطريات التربة في النجيليات والقطن **ويستخدم لمعاملة الثمار بعد الجمع** لمكافحة فطريات العفن الأخضر والأزرق والأسود التي تصيب الثمار في المخزن.

الفصل الثاني

2- المواد وطرائق البحث

* نُفذت الدراسة في مخابر قسم وقاية النبات – ومخابر قسم علوم الأغذية في كلية الهندسة الزراعية - جامعة دمشق - 2020 – 2022.

* كما تم إجراء بعض التحاليل في مخابر كلية العلوم – جامعة دمشق.

2-1 الأدوات والتجهيزات:

- ميزان حساس ماركة SCALTEC SBC من شركة SCALTEC instrument Gm BH- Germany، بدقة 0.0001 غرام، للوزن ضمن المجال 0.01-220 غرام.
- ميزان حساس ماركة Sartorius نموذج GP3100 S.G، بدقة 0.01 غرام، للوزن ضمن المجال 0.5-3100 غرام.
- خلاط فواكه مخبري Laboratory blender.
- مجمدة ماركة الحافظ super freeze موديل NVF1400 تعمل بالتبريد الهوائي على درجة حرارة 30 درجة سيليزوس تحت الصفر.
- جهاز الأمواج الفوق صوتية Ultrasonic صنع شركة Compacted سعة 30 ليتر، طراز TUC 300/600، يعمل مع إمكانية التسخين لدرجة حرارة 80C° مع الأمواج أو بشكل منفصل.
- جهاز قياس الحموضة PH meter صنع شركة Metrohm طراز (780 pH meter).
- مثفلة طراز A-2-DWP, 5810 من شركة Eppendorf Centerfuge، Rotor FA-45-30-11IncL-aerosol tight lid، max 14000 1/min.

2-2 الزجاجيات والمواد الأخرى:

استُخدمت في الدراسة مجموعات متنوعة من الأدوات الزجاجية وبقياسات مختلفة وذلك حسب الحاجة، وأهم هذه المواد هي: دوارق معيارية (بالونات معايرة) مزودة بأغطية بقياسات مختلفة تتراوح بين 5 مل إلى 1000 مل، سلندارات مدرجة، عبوات زجاجية سعة 1000مل، ماصات زجاجية بأحجام مختلفة من 1 مل حتى 25 مل، ممصات باستور، أنابيب تثفيل من البولي إيتيلين، زجاجيات مخبرية مزودة بأغطية (فيالات) بأحجام تتراوح من 2 إلى 25 مل، سباتيولات، لُصاقات ورقية لكتابة معلومات العينات، أكياس بولي إيتيلين بأحجام مختلفة لنقل وتعبئة العينات وحفظها في المجمدات، سكاكين خاصة وقشارات، أواني بلاستيكية ذات سطح واسع، مصافي ستانلس ستيل بأحجام مختلفة.

2-3 جمع وتحضير عينات ثمار البندورة:

جُمعت عينات ثمار البندورة من سوق الهال/الزبلطاني دمشق. خلال موسم الشتاء من7 كانون الثاني حتى 21 آذار وفي الموسم الصيفي من 7/6 حتى 2020/9/21. ومن سوق برزة وسوق الشريبيشات خلال موسم الشتاء من7 كانون الثاني حتى 21 آذار وفي الموسم الصيفي من 7/6 حتى 9/21 لعام 2021. حيث جمع 10 كغ من ثمار البندورة مكتملة النضج متجانسة اللون والحجم سليمة غير مصابة بالحشرات أو الفطريات، ولا يوجد بها جروح ميكانيكية، وكان الجمع كل أسبوعين بشكل عشوائي. ووضعت عينات الثمار بأكياس بولي ايثلين وكتب عليها مكان الجمع وتاريخ الجمع ونقلت إلى المخبر. ووفقاً للقواعد المعمول بها في الدستور الغذائي، قسمت العينات المجموعة إلى قسمين كل قسم 5 كغ. القسم الأول لاستكشاف متبقيات المبيدات المدروسة، والقسم الثاني للعمليات المنزلية بهدف معرفة مقدرتها على التخلص من المتبقيات. في المخبر أُزيلت منطقة العنق وكأس الثمرة إن وجدت، وطُحنت

بخلاط فواكه وخُلطت بشكل جيد لمجانستها وفقا Codex Alimentarius (2000). ثم أُخذت عينات صغيرة ممثلة وزن كل منها 25 غ، (ثلاث عينات ممثلة ثلاث مكررات) ووضعت بأكياس بولي إيتيلين، وزُوّدت بالبطاقة الخاصة المدوّن عليها كافة المعلومات عن العينة، ومن ثم وُضعت في المجمدة على درجة حرارة (−20) درجة مئوية لحين الاستخلاص.

2−4 كفاءة العمليات المنزلية في خفض بقايا المبيد في ثمار البندورة:

القسم الثاني من الثمار (في العينات التي أعطت أعلى متبقيات للمبيدات المدروسة): قسمت إلى خمسة أجزاء بمعدل 1 كغ لكل معاملة. تمت المعاملات المنزلية كالآتي:

1− الغسيل بالماء الجاري مع الفرك باليد بلطف لمدة 5 دقيقة.

2− النقع بمحلول ملحي (كلوريد الصوديوم) بتركيز 2% دون تحريك لمدة 5 دقائق.

3− النقع بمحلول حمض خل التفاح بتركيز 2% دون تحريك لمدة 5 دقائق.

4− الغلي لمدة خمس دقائق من بدء الغليان.

بعد كل عملية غسيل أو نقع وضعت الثمار على ورق ترشيح في المخبر حتى جفاف سطح الثمار، ثم خلطت ثمار كل قسم بخلاط فواكه كهربائي. ثم أُخذت عينات صغيرة ممثلة وزن كل منها 25 غ بمعدل ثلاث عينات (ثلاث مكررات)، ووضعت بأكياس بولي إيتيلين، وزُوّدت بالبطاقة الخاصة المدوّن عليها كافة المعلومات عن العينة، ومن ثم وُضعت في المجمدة على درجة حرارة (−20) درجة مئوية لحين الاستخلاص.

- **حساب نسبة الإزالة لبقايا المبيد من ثمار البندورة:**

$$\% \text{ لإزالة بقايا المبيد} = \frac{\text{التركيز الأولي لبقايا المبيد على الثمار} - \text{تركيز البقايا بعد المعاملة}}{\text{التركيز الأولي لبقايا المبيد على الثمار}} \times 100$$

- **حساب عامل كفاءة العملية:**

عامل كفاءة العملية Processing Factor = كمية المبيد في العينة بعد إجراء العملية (مغ/كغ) / كمية المبيد في العينة الخام (مغ/كغ).

PF أكبر من 1 (العملية زادت من كمية المبيد) ،PF أقل من1 (العملية خفضت من كمية المبيد) (FAO/WHO, 2012).

2-5 تحضير المحاليل القياسية:

حُضّرت المحاليل القياسية (Stock Standard Solution) للمبيدات المدروسة باستخدام المواد القياسية المرجعية لكل منها (Referance Standards Materials) (جدول 1)، وذلك بالوزن الدقيق للكمية المناسبة من المادة العيارية داخل دورق معياري سعة 100مل، وأُضيف الأسيتونتريل كمذيب حيث سيستخدم في الكروماتوغرافيا السائلة، وضُبط الحجم حتى العلامة الموجودة على الدورق للحصول على المحلول الأساسي (Stock Standard Solution) تركيزه 1000 مغ/لتر، ثم استخدمت عملية التخفيف للمحلول الأم لتحضير المحلول الوسيط 100مغ/لتر، واُستخدمت هذه المحاليل في تحضير المحلول القياسي المزيج بالتركيز 10مغ/لتر، والذي حُضرت منه محاليل العمل المختلفة.

2-6 استخلاص وتنقية بقايا المبيدات:

تم استخلاص بقايا المبيدات (ميثوميل ودلتامثرين والكلوربيرفوس) وفق طريقة QuEChERS هي اختصار لبداية الكلمات التالية **Quick**, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (Anastassiades وزملاؤه، 2003).

2-6-1 استخلاص بقايا المبيدات:

1- تخرج العينة من المجمدة وتُترك حتى زوال التجمّد عنها، ويؤخذ منها وزن حوالي 10غ تقريباً، ويُنقل هذا الوزن إلى أنبوب تثفيل سعة 50 مل مصنوع من البولي بروبيلين ومزود بغطاء محكم الإغلاق.

2- يُضاف إلى العينة 10 مل من الأسيتونتريل، ويُرج أنبوب التثفيل باليد بقوة لمدة دقيقة.

3- يُضاف للأنبوب 4غ سلفات المغنزيوم اللامائية، و1غ ملح كلور الصوديوم، و0.5غ سترات ثنائي الصوديوم، و1غ من سترات ثلاثي الصوديوم $2H_2O$، ويُرج أنبوب التثفيل باليد بقوة لمدة دقيقة.

4- تُوضع الأنابيب في المثفلة بسرعة 3000 دورة/دقيقة لمدة خمس دقائق وبذلك تتحقق عملية الفصل حيث نحصل على طورين – عضوي سفلي ومائي علوي.

2-6-2 التنقية:

1- تُنتقل الطبقة العلوية الناتجة في الخطوة السابقة إلى أنبوب تثفيل سعة 15 مل.

2- يضاف إلى أنبوب التثفيل (150غ PSA (Primary Secondary Amine)، 15غ فحم نشط، و900غ سلفات المغنزيوم اللامائية ($MgSO_4$ Anhydrous magnesium sulfate)) هذا بالنسبة للعينات ذات المحتوى المتوسط من الكلوروفيل أما في حال العينات ذات المحتوى العالي من الصبغات النباتية فتُرفع كمية الفحم النشط إلى 45غ.

3- يُرج أنبوب التثفيل بقوة لمدة دقيقة وتُوضع الأنابيب في المثفلة 3000 دورة/د لمدة 5 دقائق.

4- تُنقل الطبقة العلوية إلى زجاجة مزودة بغطاء تيفلون وتُحمّض الطبقة العلوية باستخدام حمض الفورميك 5% في الأسيتونتريل (10µL لكل 1 مل من الطبقة العلوية المستخلصة).

2-6-3 استخلاص مبيد الكربندازيم:

تمت عملية الاستخلاص والتنقية وفقاً للمرجع Phansawan وزملاؤه (2015).

تمت عملية الاستخلاص والتنقية وفقاً للمرجع Phansawan وزملاؤه (2015). تم طحن العينات باستخدام خلاط الفواكه المخبري كل عينة على حدا. تم وزن 5 غرام من مطحون ثمار البندورة ووضعت في خرطوشة الاستخلاص وأُضيف لها 1 مل من 0.05 حمض كلور الماء (عياري 0.05) و0.5 غرام خلات الصوديوم و15 مل من خلات الايثيل. وضعَ الأنبوب في جهاز رجّ الفورتكس (vortex mixer) لمدة دقيقة واحدة. ومن ثم ينقل أنبوب الاستخلاص إلى حمام مائي لجهاز الأمواج فوق الصوتية (ultrasonic) عند درجة حرارة 25-28 س° لمدة 15 دقيقة. بعد ذلك يرشح المستخلص على ورق ترشيح Whatman (No.1) باستخدام قمع بوخنر. بعد ذلك تمت عملية التنقية باستخدام عمود التنقية حيث وضع 7.5 مل من المستخلص بأنبوبة التنقية ثنائي الطبقة نوع SAX/PSA، ومن ثم يمرر 5 مل من خلات الايثيل لغسيل الأنبوب وتجمع مع الرشاحة السابقة. تم تبخير المذيب كلياً باستخدام المبخر الدوراني تحت التفريغ للوصول إلى الطبقة الرقيقة، والطبقة الجافة يتم إعادة حلها بـ 1 مل من الطور المتحرك اسيتونتريل: ماء (25:75 حجم/حجم).

2-7 حساب معدل الاسترجاع:

أُجريت عملية التقوية بمستويات 0.03، 0.05، 0.1، 0.5، 1 مغ/لتر، وذلك حسب الخطوات التالية: تُخرج العينة من المجمدة وتُترك حتى تصبح بدرجة حرارة المخبر، تُؤخذ من كل عينة (ثلاث تحت عينات، مكررات) بوزن 10غ تُنقل من كيس البولي إيتيلين إلى أنبوب تثفيل سعة 50 مل. وتُجرى عملية التقوية بإضافة الكمية المناسبة من المحلول القياسي المزيج إلى العينة لتحقيق مستوى التقوية المطلوب. تُترك العينة المقواة لمدة نصف ساعة. تُكمل خطوات عملية الاستخلاص والتنقية اللاحقة. تُحسب النسبة المئوية للاسترجاع استناداً للعلاقة التالية وفقاً (SANCO Guideline، 2010 و-ESYD G FYTOPROST، 2016):

$$\text{نسبة الاسترجاع (\%)} = \frac{\text{كمية المبيد المسترجعة (مغ/كغ)}}{\text{كمية المبيد المضافة (مغ/كغ)}} \times 100$$

2-8 فصل المبيدات المدروسة باستخدام الكروماتوغرافيا السائلة HPLC:

أُستخدم جهاز الكروماتوغرافيا السائلة ماركة (YL9100 $_{Plus}$HPLC) مزود بكاشف (YL9160 PDA Detector) وفق الشروط التالية: العمود: YL C18-4D بطول 250mm والقطر الداخلي 4.6mm وحجم الحبيبات 5µm. الكاشف وطول الموجة: UV254 nm (للمبيدين: Methomyl وDeltamithrin). حجم السرنجة (Loop):20µl. الطور المتحرك: يتكون من 60% ماء مقطر منزوع الشوارد يحوي حمض الفوسفور 0.02% + 40% اسيتونتريل، معدل التدفق: 1 مل/د. ولمبيد Carbendazim كان طول الموجة: 254 نانومتر، التدفق: 1مل/دقيقة وحرارة العمود: 25 درجة والضغط: 13 k Pa. والطور المتحرك: اسيتونتريل: ماء (25:75 حجم / حجم)

2-9 فصل المبيدات المدروسة باستخدام GC-MAS:

أُستخدم جهاز الكروماتوغرافيا الغازية المزود بوحدة الكتلة بالشروط التالية: العمود HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox: بطول 30m، وثخانة الطور الفعال 0.25µm، قطره الداخلي 0.25mm، التدفق 1مل/د، حجم الحقنة 2 ميكوليتر Splitless Injection الغاز المستخدم الهليوم بتدفق 40مل/د، والهواء بتدفق 400 مل/د، درجة حرارة الحاقن 270 م°، درجة حرارة الكاشف 300 C°. البرنامج الزمني لحرارة الفرن: الحرارة الأولية 120C ° ويحافظ عليها لمدة 2 د، ثم ترفع الحرارة بمعدل 4م°/د حتى تصل إلى200 C° ويحافظ على هذه الدرجة لمدة 2 د، ثم ترفع الحرارة بمعدل 5 C°/ د حتى تصل درجة الحرارة إلى300 C°ويحافظ على هذه الدرجة لمدة 10د (PAM, 1994).

2-10 التحليل الإحصائي:

تم استخدام التصميم العشوائي الكامل، واستخدم برنامج SPSS, 20 لمعرفة أقل فرق معنوي عند 0.01.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

3-1 معدل الاسترجاع:

تمت دراسة معدل استرجاع المبيدات المدروسة في ثمار البندورة الشاهد عند التراكيز 0.03 و0.05 و0.1 و0.5 و1 مغ/كغ من المبيد (جدول 4). وجد أنّ استخدام الطريقة السريعة في استخلاص وتنقية المبيدات (QuEChERS) كانت ذات كفاءة عالية في تقدير متبقيات المبيدات الثلاثة Methomyl وDeltamithrin وChlorpyrifos في ثمار البندورة، وهي طريقة مناسبة لطيف كبير من المبيدات وخاصة لتحديد متبقيات المبيدات في الخضار والفواكه ذات المحتوى العالي من الماء (SANCO،2010). حيث بلغت النسب المئوية للاسترجاع (83.21 و81.96 و84.52%) عند التركيز 0.03 مغ/كغ و(91.23 و88.67 و97.35 %) عند التركيز 1 مغ/كغ على الترتيب. وهذا يتوافق مع العديد من الدراسات التي أثبتت فاعلية الطريقة (QuEChERS) في استخلاص المبيدات من الخضار الطازجة. حيث وجد العديد من الباحثين أنّ معدل استرجاع مبيد Methomyl من البندورة باستخدام الطريقة السريعة كان بنسب تراوحت بين 87.1- 94.5% (Malhat وزملاؤه، 2015) و103.6% (Elgueta وزملاؤه،2021) و85.6% (Corrias،2020). كما وجدت عجيب وزملاؤها (2019) عند استخدامها الطريقة السريعة (QuEChERS) أنّ متوسط معدل استرجاع المبيد Methomyl 100.54% وDeltamithrin 89.82% وChlorpyrifos 99.28% في ثمار البندورة. كما كانت كفاءة الطريقة المستخدمة في استخلاص مركب Carbendazim مناسبة في استخلاص متبقيات المبيد من ثمار البندورة. حيث بلغت نسب الاسترجاع 78.23% و87.14% عند التركيزين

0.03 و1 مغ/كغ ثمار على الترتيب. وهذه النتائج متوافقة مع معدلات الاسترجاع المقبولة (من70–120%) لمتبقيات المبيدات (Sanco Guideline، 2011 و Stoytcheva،2011، FAO, 2017). وتتوافق مع Lin وزملاؤه (2013) أن معدل استرجاع مبيد الكربندازيم في ثمار الخضار والفواكه كانت تتراوح من 82 إلى 96% عند التراكيز 0.1 و0.5 و1 ppm. وذكر الحريري وزملاؤه (2019) أنّ متوسط استرجاع مبيد الكربندازيم من ثمار البندورة كان 95.91% مغ/كغ.

جدول 3–4: معدل استرجاع المبيدات المدروسة وحدود الكشف وزمن الاحتباس في ثمار بندورة:

المبيد	زمن الاحتباس	حدود الكشف	التركيز المستخدم (مغ/ كغ)				
			0.03	0.05	0.1	0.5	1
			معدل الاسترجاع (%)				
Carbendazim	1.81	0.002	78.23	83.21	82.36	85.61	87.14
Methomyl	5.52	0.004	83.21	85.62	85.98	88.26	91.23
Deltamithrin	10.38	0.007	81.96	83.58	83.96	86.17	88.67
Chlorpyrifos	22.12	0.003	84.52	86.54	93.56	95.23	97.35

- الأرقام بالجدول عبارة عن متوسط ثلاثة مكررات.

3-2 الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في ثمار البندورة المجموعة من سوق الهال بدمشق، للموسم الشتوي 2020:

جُمعت عينات البندورة على مدار 6 أسابيع للموسم الشتوي لعام 2020 ابتداء من 2020/01/07 حتى 2020/03/21، وتم الكشف عن بقايا المبيدات (Carbendazim وDeltamethrin وMethomyl وChlorpyrifos). وجد من النتائج المبوبة في الجدول (3-5) أنّ تركيز بقايا المبيدات المدروسة في ثمار البندورة تباينت وفقاً لموعد جمع العينة والتركيب الكيميائي والصفات الفيزيوكيميائية للمبيد. وكانت أقل قيمة لمتبقيات المبيد Deltamethrin 0.016 مغ/كغ في العينات المجموعة في 2020/01/07، وأعلى قيمة لمتبقيات المبيد 0.675 مغ/كغ بالعينات المجموعة في 2020/02/21. من جهة أخرى، وجدت بقايا المبيد Carbendazim بقيم أعلى من قيمة (مغ/كغ0.3=MRL-EU) بنسبة 50% من العينات الكلية المجموعة. وكانت أقل قيمة لمتبقيات المبيد 0.025 مغ/كغ في العينات المجموعة في 2020/02/21، وأعلى قيمة لمتبقيات المبيد 0.853 مغ/كغ في العينات المجموعة في 2020/03/21. في حين بلغت نسبة العينات التي تحتوي متبقيات المبيد Methomyl أعلى من قيم الحدود العظمى (MRL-EU=0.2) 33.33%. وكانت أقل قيمة لمتبقيات المبيد 0.012 مغ/كغ في العينات المجموعة في 2021/01/21، وأعلى قيمة لمتبقيات المبيد 0.792 مغ/كغ في العينات المجموعة في 2020/03/07. وتواجدت متبقيات المبيد Chlorpyrifos في أربعة مواعيد لجمع العينات فقط في الموسم الشتوي، حيث كان تركيز متبقيات المبيد أعلى من الحدود القصوى المسموح بها من قبل الفاو (0.05 مغ/كغ) والاتحاد الأوربي (0.01 مغ/كغ) في الموعدين 01/07 و03/21 لعام 2020. فقد بلغ تركيز المتبقيات 0.07 و0.12 مغ/كغ على الترتيب. ووجدت فروق معنوية بين تركيز تواجد متبقيات كل مبيد في عينات ثمار البندورة بين فترات جمع العينات عند مستوى معنوية 0.01.

وتواجدت متبقيات لثلاثة مبيدات في أربعة مواعيد للجمع، في مواعيد الجمع، 01/07 و01/21 و02/21 و2020/03/21 في حين تواجدت متبقيات مبيدين في موعدين فقط من مواعيد جمع العينات. ويمكن تفسير النتائج بكون العينات جُمعت خلال فصل الشتاء وغالباً مصدرها البيوت المحمية حيث تستخدم المبيدات الفطرية بكثافة لحماية النباتات من الأمراض الفطرية وأهمها مرض العفن الرمادي الذي يهاجم نباتات البندورة بكثافة في البيوت المحمية (Agrios, 2005).

وجد Bhandari وزملاؤه (2019) أنّ أكثر المبيدات تردداً في ثمار البندورة المجموعة من جنوب نيبال المبيد الفطري Carbendazim. وتواجدت بقايا المبيدات في 44% من عينات البندورة أعلى من قيم MRL للاتحاد الأوربي. وتتوافق مع Arias وزملاؤه (2014) أنّ متبقيات مبيد Carbendazim من بين المبيدات الأكثر تكرارا في العينات. وذكر Bakırci وزملاؤه (2014) أنّ متبقيات المبيدات بثمار الخضار ومنها البندورة بتركيا كانت موجودة في 67% من عينات البندورة الكلية ووجدت المتبقيات بتركيز أعلى من قيم MRL بنسبة 14% من العينات الكلية ومنها بقايا مبيد Carbendazim. كما وجدت متبقيات مبيد Carbendazim في جميع عينات البندورة المجموعة من أسواق النيبال (Bhandari, *et al* 2019). ويفسر وجود متبقيات المبيدات الحشرية لاستخدم مبيدات الحشرات بكثافة في البيوت المحمية لمكافحة حافرة أوراق البندورة التي تنتشر بكثافة في البيوت المحمية بالساحل السوري (مفلح وزملاؤه، 2014 وأبو كف وزملاؤه، 2021) والذبابة البيضاء (مهنا وبرهوم، 2014) وعند استكشاف متبقيات المبيدات في عينات البندورة المجموعة من أسواق مختلفة من إيران وجد أنّ 72% من العينات تحتوي بقايا مبيدات (Salamzadeh, *et al* 2018). وتتفق النتائج مع Malhat وزملاؤه (2015) حيث ذكر أنّ متبقيات مبيد Methomyl وجدت بتركيز أقل من MRL حتى بعد الرش مباشرة. ومع Jallow وزملاؤه (2017) فقد أثبت وجود متبقيات للمبيدات في ثمار البندورة

المجموعة من الكويت، وأنّ 21% من العينات تحتوي متبقيات أعلى من قيم MRL ومنها بقايا مبيد Deltamethrin. في حين وجد Ramadan (2020) عند رصد متبقيات المبيدات في الخضار في أسواق المملكة العربية السعودية أنّ متبقيات المبيد Methomyl كانت الأعلى تكرارية في ثمار البندورة. وذكر Elgueta وزملاؤه (2021) أنّ متبقيات المبيد Methomyl وجدت بتركيز 0.05 مغ/كغ في ثمار البندورة المجموعة من أسواق شيلي أقل من قيم MRL-FAO. وفي دراسة بتركيا وجد أنّ 61% من عينات البندورة المجموعة من البيوت المحمية قد احتوت متبقيات مبيدات الآفات ومنها مبيد Deltamethrin (Hepsa وKizildeniz، 2021).

جدول 3-5: الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الهال- دمشق لشتاء 2020

Chlorpyrifos	Carbendazim	Deltamethrin	Methomyl	موعد جمع العينة	
تركيز بقايا المبيدات في ثمار البندورة (مغ/كغ)					
0.07 b	0.132d	0.016b	n.d	2020/1/7	
0.12a	**0.621b**	n.d	0.012c	2020/1/21	
0.002c	n.d	0.021b	n.d	2020/2/7	
0.008c	0.025d	**0.675 a**	n.d	2020/2/21	
n.d	**0.357c**	n.d	**0.792a**	2020/3/7	
n.d	**0.853a**	0.058b	**0.453 b**	2020/3/21	
0.041	0.217	0.134	0.212	**L.S.D.0.01**	
0.05	0.5	0.3	1	مغ/كغ	MRL-FAO
0.01	0.3	0.3	0.2		MRL-EU

- الأرقام في الجدول متوسط 3 مكررات، n.d: غير محدد
- الحروف المختلفة في العمود ذاته تشير إلى وجود فروق معنوية عند مستوى ثقة 0.01%

3-3 الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الهال بدمشق للموسم الصيفي 2020:

تشير البيانات بالجدول (3-6) نتائج استكشاف متبقيات المبيدات الحشرية (Methomyl وDeltamethrin وChlorpyrifos) والمبيد الفطري (Carbendazim) في ثمار البندورة المجموعة من سوق الهال في دمشق. ويلاحظ تباين في تواجد متبقيات المبيدات المدروسة وفقاً للتركيب الكيميائي للمبيد وطريقة تأثيره جهازي أو تلامسي وموعد أخذ العينة. فقد تواجدت متبقيات المبيد Methomyl وDeltamethrin وCarbendazim وChlorpyrifos بأعلى تركيز 0.36 و0.54 و0.85 و0.28 مغ/كغ في ثمار البندورة المجموعة بتاريخ 06/07 و07/07 و06/21 و07/21 لصيف 2020 على الترتيب. في حين تواجدت متبقيات المبيد Methomyl وDeltamethrin وCarbendazim وChlorpyrifos بأقل تركيز 0.012 و0.005 و0.046 و0.004 مغ/كغ في ثمار البندورة المجموعة بتاريخ 07/07 و08/07 و07/21 و08/07 لصيف 2020 على الترتيب. ووجدت فروق معنوية بين تركيز متبقيات كل مبيد في عينات ثمار البندورة بين فترات جمع العينات عند مستوى معنوية 0.01. وكانت أعلى قيم لمتبقيات المبيد Methomyl بموعدي الجمع 07/07 و07/21 بفروق معنوية مع باقي الفترات المدروسة. كما أظهرت نتائج دراسة متبقيات المبيدات في ثمار البندورة تواجد متبقيات ثلاثة مبيدات في العينات المجموعة في كل من 07/06 و06/21 و7/7 و07/21 وتواجدت متبقيات مبيدين في العينات المجموعة في كل من 08/07 و07/21 لصيف عام 2020. قد تفسر هذه النتائج كون بداية الجمع كانت في أول الموسم الصيفي لجمع ثمار البندورة لمكافحة حشرات المنّ والذبابة البيضاء وديدان الثمار وحافرات الأوراق. بينما انخفض تركيز المتبقيات ووجود متبقيات عدد أقل من المبيدات في نهاية الموسم نتيجة عدم رش المبيدات عند اقتراب نهاية الموسم الصيفي.

جدول 3-6: الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الهال- دمشق لصيف 2020

Chlorpyrifos	Carbendazim	Deltamethrin	Methomyl	موعد جمع العينة	
تركيز بقايا المبيدات في ثمار البندورة (مغ/كغ)					
0.015 b	n.d	0.024b	**0.36 a**	2020/7/7	
n.d	**0.85 a**	0.018b	**0.29 a**	2020/7/21	
n.d	**0.14b**	**0.54 a**	0.012d	2020/8/7	
0.28 a	0.046c	n.d	0.093c	2020/8/21	
0.004b	n.d	0.005c	n.d	2020/9/7	
0.03b	n.d	n.d	0.14b	2020/9/21	
0.21	0.65	0.012	0.073	**L.S.D.0.01**	
0.05	0.5	0.3	1	مغ/كغ	MRL-FAO
0.01	0.3	0.3	0.2		MRL-EU

- الأرقام في الجدول متوسط 3 مكررات، n.d: غير محدد
- الحروف المختلفة في العمود ذاته تشير إلى وجود فروق معنوية عند مستوى ثقة 0.01%

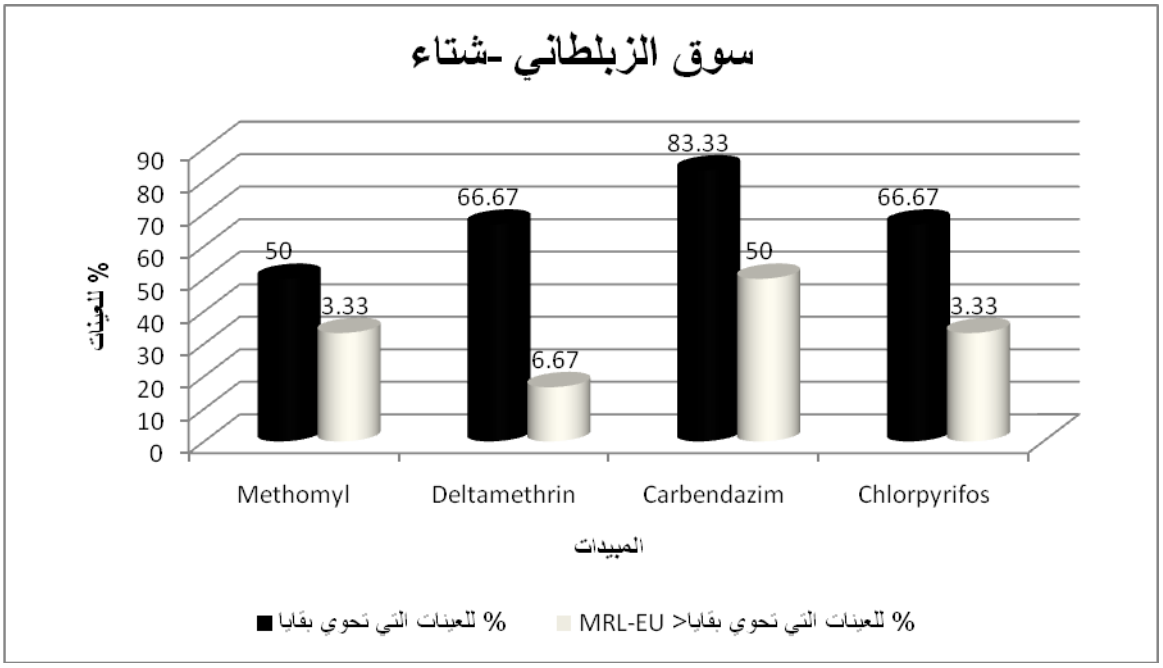
3-4 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال الموسمين الشتوي والصيفي من سوق الهال بدمشق:

تظهر النتائج بالجدول (3-7) والشكلين (3-1 و3-4) أنّ متبقيات المبيدات المدروسة تواجدت بتكرارية متباينة في عينات ثمار البندورة وفقاً لنوع المبيد وموسم الجمع. في الموسم الشتوي، أظهرت النتائج أنّ متبقيات المبيد الفطري Carbendazim كانت الأكثر تردداً في العينات المجموعة، تلاها متبقيات المبيد الحشري Deltamethren، في حين كانت متبقيات المبيد Methomyl أقلها تردداً بالعينات. حيث بلغت نسب تردد متبقيات المبيدات 83.33 و66.67 و50% على التوالي في العينات الكلية المجموعة. وبلغت نسبة العينات التي تحوي متبقيات المبيد Deltamethrin أعلى من قيم الحدود العظمى للاتحاد الأوربي والفاو (MRL-EU=0.3) 16.67%. بالمقابل كانت نسب العينات التي تواجدت فيها متبقيات المبيد Chlorpyrifos 66.67%. ونسب العينات التي تحتوي متبقيات أعلى من قيم الحدود العظمى للاتحاد الأوربي بلغت 33.33%. ووجدت المتبقيات المبيدات المدروسة في ثمار البندورة المجموعة في موسم الصيفي بنسب 83.33 و66.67 و50 و66.67 % لكل من المبيدات Methomyl وDeltamethrin وCarbendazim وChlorpyrifos على الترتيب. في حين تواجدت متبقيات المبيدات بتراكيز أعلى من الحدود القصوى المسموح بها من قبل الاتحاد الأوربي (MRL-EU) بنسب 33.33 و16.67 و33.33 و50% للمبيدات السابقة على الترتيب.

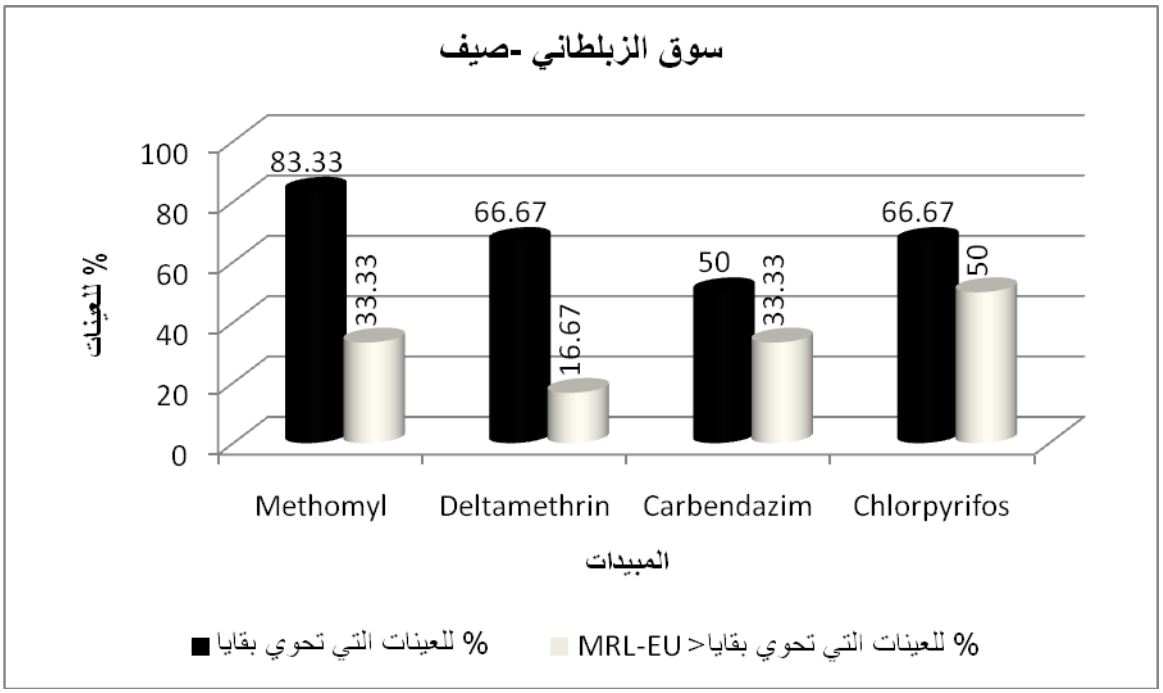
ذكر Moura وزملاؤه (2020) أنّ فترة ما قبل الجني لمبيد Chlorpyrifos هي 21 يوماً بعد الرش وذلك للوصول لمتبقيات أقل من الحدود القصوى 0.5 مغ/كغ. فقد بلغت متبقيات مبيد Chlorpyrifos بتركيز 0.37 مغ/كغ بعد 21 يوماً من الرش وهي أقل من قيمة الحدود القصوى المسموح بها (0.5 مغ/كغ). بينما كانت متبقيات المبيد قبل 21 يوم من التخزين 0.96 مغ/كغ وهي أعلى من قيم MRL.

جدول 3-7. النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال الموسمين الشتوي والصيفي من سوق الهال بدمشق:

المبيد	الموسم	Methomyl	Deltamethrin	Carbendazim	Chlorpyrifos
% للعينات التي تحوي بقايا	الشتوي	50	66.67	83.33	66.67
% للعينات التي تحوي بقايا< MRL-EU		33.33	16.67	50	33.33
% للعينات التي تحوي بقايا	الصيفي	83.33	66.67	50	66.67
% للعينات التي تحوي بقايا< MRL-EU		33.33	16.67	33.33	50



شكل3-1. النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات في عينات البندورة ونسب العينات التي تجاوزت فيها المتبقيات الحدود المسموحة (المجموعة من سوق الهال في الموسم الشتوي)



الشكل 3-2 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات في عينات البندورة ونسب العينات التي تجاوزت فيها المتبقيات الحدود المسموحة (المجموعة من سوق الهال في الموسم الصيفي)

3-5 الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الشريبيشات – دمشق لشتاء 2021:

تظهر النتائج بالجدول (3-8) متبقيات المبيدات المدروسة في ثمار البندورة خلال موسم الشتاء. حيث وجدنا أنّ متبقيات المبيد Deltamethrin تواجدت بقيم أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها في الفاو والإتحاد الأوربي خلال ثلاثة فترات من الجمع في عينات البندورة. حيث بلغ تركيز المتبقيات لمبيد Deltamethrin 0.65 و0.49 و0.37 مغ/كغ عند فترات الجمع 01/07 و03/07 و03/21، بينما تواجدت متبقيات المبيد Chlorpyrifos بقيم أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها في الفاو والاتحاد الأوربي خلال فترتين من الجمع في عينات البندورة وبلغ تركيز المتبقيات لمبيد Chlorpyrifos 0.62 و0.21 مغ/كغ عند فترات الجمع 01/21 و02/21 لشتاء 2021. قد تعود هذه النتائج بارتفاع تركيز متبقيات المبيدين في الشتاء إلى استخدام المزارعين للمبيدات الحشرية الصاعقة مثل مبيد Deltamethrin والمبيد التلامسي الفوسفوري Chlorpyrifos لحماية النباتات من الآفات الحشرية مثل ديدان الثمار وحشرات المنّ وغيرها. وقد وجدت فروق معنوية بين تركيز تواجد متبقيات كل مبيد في عينات ثمار البندورة بين فترات جمع العينات عند مستوى معنوية 0.01. وكانت أعلى قيم لمتبقيات المبيدين Methomyl وDeltamethrin بموعد واحد للجمع 01/07 بفروق معنوية مع باقي الفترات المدروسة. بينما تواجد مبيد Chlorpyrifos بأعلى تركيز بموعد الجمع 01/21 وبفروق معنوية مع باقي فترات الجمع. ووجد مبيد Carbendazim بأعلى تركيز بموعد الجمع 02/07 وبفروق معنوية مع باقي فترات الجمع.

في حين نجد أنّ متبقيات المبيد الحشري Methomyl والفطري Carbendazim ذات الصفة الجهازية تواجدت فقط مرة واحدة لكليهما في الموسم الشتوي بقيم أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها في الفاو والاتحاد الأوربي. قد يعود ذلك كون المبيدات الحشرية الأخرى كانت كافية للتخلص من الآفات الزراعية. كما أنّ الزراعة المكشوفة للبندورة لا تحتاج إلى مكافحة الأمراض الفطرية على النباتات مقارنة بالنباتات المزروعة بالبيوت المحمية التي فيها الشروط مناسبة للأمراض الفطرية.

جدول 3-8: الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الشريبيشات – دمشق لشتاء 2020

Chlorpyrifos	Carbendazim	Deltamethrin	Methomyl	موعد جمع العينة	
تركيز بقايا المبيدات في ثمار البندورة (مغ/كغ)					
0.007^{c}	n.d	**0.65 ^{a}**	**0.41^{a}**	2021/01/7	
0.62^{a}	0.018^{c}	n.d	0.07^{b}	2021/01/21	
n.d	**0.34^{a}**	n.d	n.d	2021/02/7	
0.21^{b}	0.075^{b}	n.d	n.d	2021/02/21	
n.d	0.09^{c}	**0.49 ^{b}**	0.08^{b}	2021/03/7	
0.009^{c}	n.d	**0.37 ^{b}**	n.d	2021/03/21	
0.31	0.046	0.11	0.15	**L.S.D.0.01**	
0.05	0.5	0.3	1	مغ/كغ	MRL-FAO
0.01	0.3	0.3	0.2		MRL-EU

- الأرقام في الجدول متوسط 3 مكررات، n.d: غير محدد
- الحروف المختلفة في العمود ذاته تشير إلى وجود فروق معنوية عند مستوى ثقة 0.01%

3-6 الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الشريبيشات – دمشق لصيف 2021:

تظهر النتائج بالجدول (3-9) أنّ متبقيات المبيدين Methomyl وCarbendazim وجدت بتراكيز أقل من التراكيز العظمى المسموح بها في كل من الفاو والاتحاد الأوربي في جميع عينات ثمار البندورة المجموعة خلال الفترة من 07/07 حتى 2021/09/21. حيث وجدت متبقيات المبيدين Methomyl وCarbendazim بأعلى تركيز (0.12 و0.25) مغ/كغ بعينة ثمار البندورة المجموعة 09/07.

وتواجدت متبقيات المبيد Deltamethrin في عينة واحدة بتركيز (0.38 مغ/كغ) أعلى من القيم العظمى المسموح بها من قبل الفاو والاتحاد الأوربي (0.3 مغ/كغ) في العينات المجموعة بتاريخ 2021/2/21. وقد تواجدت متبقيات المبيد Chlorpyrifos في عينتين بتركيز أعلى من القيم العظمى المسموح بها من قبل الفاو (0.05 مغ/كغ) والاتحاد الأوربي (0.01 مغ/كغ) في العينات المجموعة بتاريخ 2021/08/21 بتركيز (0.54 مغ/كغ) وبتاريخ 2021/09/21 بتركيز (0.13 مغ/كغ). وقد ووجدت فروق معنوية بين تركيز تواجد متبقيات كل مبيد في عينات ثمار البندورة بين فترات جمع العينات عند مستوى معنوية 0.01. وكانت أعلى قيم لمتبقيات المبيد Methomyl بموعد واحد للجمع 09/07 بفروق معنوية مع باقي الفترات المدروسة. بينما تواجد مبيدي Deltamethrin وChlorpyrifos بأعلى تركيز بموعد الجمع 08/21 وبفروق معنوية مع باقي فترات الجمع.

كما تظهر النتائج بالجدول (3-9) أنّ عينات البندورة بالموسم الصيفي لعام 2021 المجموعة من سوق الشريبيشات قد وجدت فيها متبقيات أكثر من مبيد. فقد وجدت متبقيات مبيدين في كل من الثمار المجموعة بـ 07/21 و09/07 وتواجدت متبقيات ثلاثة مبيدات في العينات المجموعة بـ 08/07 و09/21. مهما يكن تواجدت متبقيات المبيدات الأربعة في عينة واحدة فقط جمعت بتاريخ 2021/08/21.

جدول 3-9: الكشف عن بقايا المبيدات المدرسة في عينات البندورة المجموعة من سوق الشريبيشات – دمشق لصيف 2021

Chlorpyrifos	Carbendazim	Deltamethrin	Methomyl	موعد جمع العينة	
تركيز بقايا المبيدات في ثمار البندورة (مغ/كغ)					
0.007 c	n.d	n.d	n.d	2021/07/07	
0.009 c	n.d	0.15bc	n.d	2021/07/21	
0.006c	n.d	0.07c	0.021b	2021/08/07	
0.54 a	0.006b	**0.38 a**	0.009b	2021/08/21	
n.d	0.25a	n.d	0.12a	2021/09/07	
0.13 b	0.009b	0.24b	n.d	2021/09/21	
0.086	0.041	0.11	0.014	**L.S.D.0.01**	
0.05	0.5	0.3	1	مغ/كغ	MRL-FAO
0.01	0.3	0.3	0.2		MRL-EU

- الأرقام بالجدول متوسط 3 مكررات، n.d: غير محدد
- الحروف المختلفة في العمود ذاته تشير إلى وجود فروق معنوية عند مستوى ثقة 0.01%

3-7 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال الموسمين الشتوي والصيفي من سوق الشريبيشات بدمشق:

تظهر النتائج بالجدول (3-10) والشكلين (3-3 و3-4). النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال موسمي الشتوي والصيفي من سوق الشريبيشات بدمشق.

فقد وجد المبيد Methomyl بنسبة 50% من العينات المجموعة خلال موسمي شتاء وصيف العام 2021. وتواجدت متبقيات المبيد بقيم أعلى من الحدود القصوى للاتحاد الأوربي فقط بالموسم الصيفي بنسبة مئوية 16.67%، يعود ذلك كون المبيد من المبيدات الحشرية الجهازية التي لا يستخدمها المزارع إلا عند وجود حشرات ثاقبة ماصة أو إصابة واسعة.

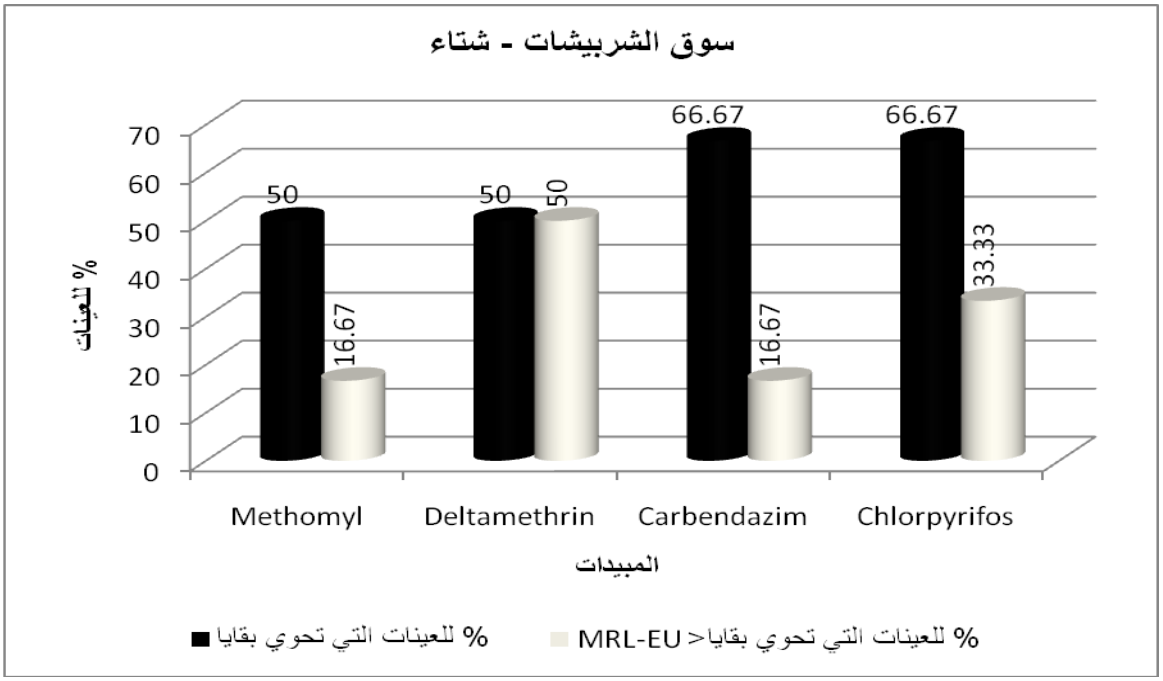
ونجد أنّ متبقيات المبيد Chlorpyrifos تواجدت في 83.33 و66.67% في العينات المجموعة بالموسمين الشتوي والصيفي على الترتيب ويعد المبيد من المبيدات الفوسفورية التلامسية التي تستخدم بكثرة لدى المزارعين في مكافحة كثير من الحشرات في محاصيل الخضار والحقلية. وتواجدت متبقيات المبيد بقيم أعلى من الحدود القصوى المقبولة لدى الاتحاد الأوربي 33.33 % خلال موسمي الدراسة.

وقد تواجدت متبقيات المبيد Carbendazim بقيم أعلى من الحدود القصوى المقبولة لدى الاتحاد الأوربي فقط بالموسم الصيفي بنسبة مئوية 16.67%.

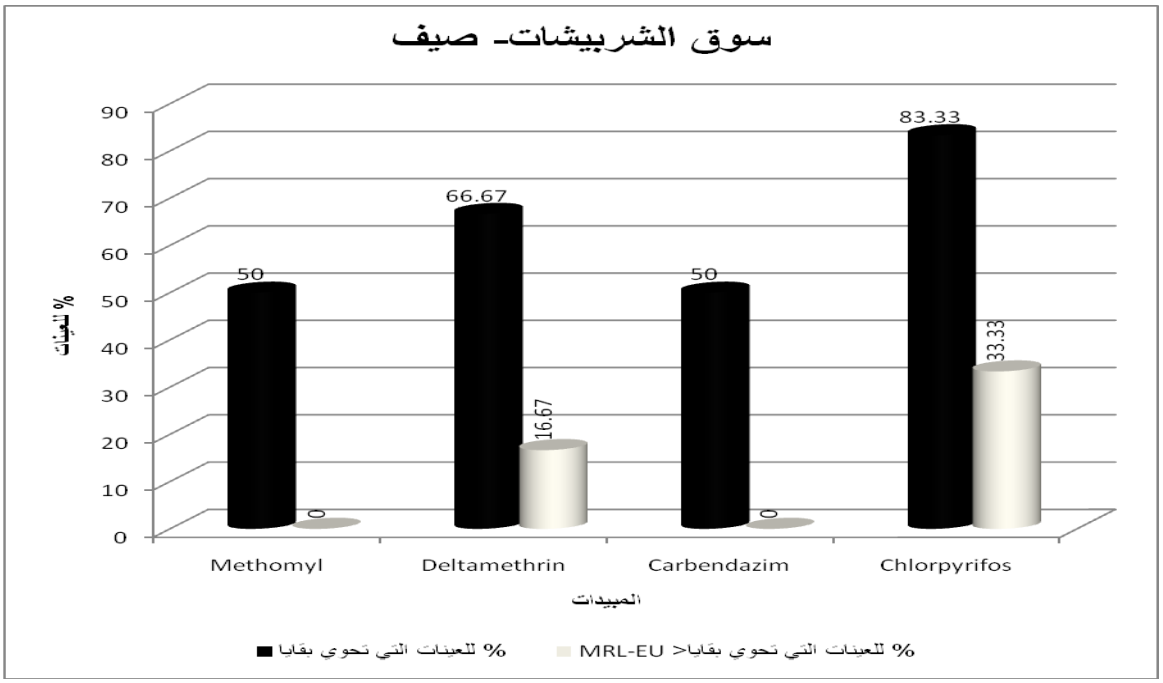
وقد تواجدت متبقيات المبيد Deltamethrin بقيم أعلى من الحدود القصوى المقبولة لدى الاتحاد الأوربي بنسبة مئوية 16.67 و50% بالموسمين الشتوي والصيفي على الترتيب.

جدول 3-10. النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال الموسمين الشتوي والصيفي من سوق الشربيشات بدمشق:

المبيد	الموسم	Methomyl	Deltamethrin	Carbendazim	Chlorpyrifos
% للعينات التي تحوي بقايا	الشتوي	50	50	66.67	66.67
% للعينات التي تحوي بقايا< MRL-EU		16.67	50	16.67	33.33
% للعينات التي تحوي بقايا	الصيفي	50	66.67	50	83.33
% للعينات التي تحوي بقايا< MRL-EU		-	16.67	-	33.33



الشكل 3-3 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات في عينات البندورة ونسب العينات التي تجاوز فيها المتبقيات الحدود المسموحة المجموعة من سوق الشريبيشات في الموسم الشتوي



الشكل 3-4. النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات في عينات البندورة ونسب العينات التي تجاوز فيها المتبقيات الحدود المسموحة المجموعة من سوق الشريبيشات في الموسم الصيفي.

3-8 الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق برزة – دمشق لشتاء 2021:

تظهر النتائج بالجدول (3-11) أنّ متبقيات المبيد Methomyl تواجدت فقط في ثلاثة مواعيد لجمع العينات في موسم شتاء 2020، في 1/21 و2/7 و3/21. وكان تركيز المبيد بثمار البندورة 0.48 مغ/كغ في العينة المجموعة بتاريخ 2/7 وهي أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها في الاتحاد الاوربي (0.2 مغ/ كغ). وتواجدت متبقيات المبيد Deltamethrin في ثمار البندورة المجموعة من سوق برزة في جميع مواعيد أخذ العينات، عدا العينات المجموعة بتاريخ 3/7 كانت المتبقيات أقل من حدود الكشف. وتواجدت متبقيات المبيد بتركيز 0.58 و0.74 مغ/كغ عند فترتي الجمع 1/21 و2/21 على الترتيب. وكانت هذه القيم أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها لدى الفاو والاتحاد الاوربي (0.3 مغ/كغ). في حين تواجدت متبقيات المبيد Carbendazim في أربعة مواعيد لجمع العينات من سوق برزة. وتواجدت متبقيات المبيد في عينة واحدة بتركيز 0.33 مغ/كغ عند فترة الجمع 2/7. وكانت هذه القيم أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها لدى الاتحاد الاوربي (0.3 مغ/كغ). وقد تواجدت متبقيات المبيد Chlorpyrifos في خمس مواعيد لجمع العينات. وتواجدت متبقيات المبيد بتركيز 0.091 و0.14 مغ/كغ عند فترتي الجمع 1/7 و3/7 على الترتيب. وكانت هذه القيم أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها في الفاو (0.05 مغ/ كغ) والاتحاد الاوربي (0.01 مغ/كغ). وقد وجدت فروق معنوية بين تركيز تواجد متبقيات كل مبيد في عينات ثمار البندورة بين فترات جمع العينات عند مستوى معنوية 0.01. وكانت أعلى قيم لمتبقيات المبيدين Methomyl وCarbendazim بموعد واحد للجمع 2/7 بفروق معنوية مع باقي الفترات المدروسة على الترتيب. بينما تواجد مبيد Chlorpyrifos بأعلى تركيز بموعد الجمع 3/7 وبفروق معنوية مع باقي فترات الجمع. ووجد مبيد Deltamethrin بأعلى تركيز بموعد الجمع 2/21 وبفروق معنوية مع باقي فترات الجمع. وتشير البيانات أنّ المبيد

Chlorpyrifos كان أكثر تردداً بالعينات حيث تواجد في خمسة مواعيد للجني، في حين كانت متبقيات المبيد Methomyl أقل ترددا في العينات المجموعة من سوق برزة. حيث تواجدت متبقيات المبيد فقط في ثلاثة عينات. ويلاحظ أيضاً أنّ متبقيات ثلاثة مبيدات تواجدت في كل من العينات المجموعة في 1/7 و2/21 و3/21 وتواجدت متبقيات المبيدات الأربعة فقط في موعد جمع العينات 2/7. وتواجدت متبقيات مبيدين فقط في الموعدين 1/21 و3/7.

جدول 3-11: الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق برزة- دمشق لشتاء 2021

Chlorpyrifos	Carbendazim	Deltamethrin	Methomyl	موعد جمع العينة	
تركيز بقايا المبيدات في ثمار البندورة (مغ/كغ)					
0.091 b	0.27b	0.21c	n.d	2021/1/7	
n.d	n.d	**0.58 b**	0.04c	2021/1/21	
0.008c	**0.33a**	0.03d	**0.48a**	2021/2/7	
0.006c	0.28b	**0.74 a**	n.d	2021/2/21	
0.14 a	0.06c	n.d	n.d	2021/3/7	
0.009c	n.d	0.07d	0.17b	2021/3/21	
0.071	0.05	0.15	0.12	**L.S.D.0.01**	
0.05	0.5	0.3	1	مغ/كغ	MRL-FAO
0.01	0.3	0.3	0.2		MRL-EU

- الأرقام بالجدول متوسط 3 مكررات، n.d: غير محدد
- الحروف المختلفة في العمود ذاته تشير إلى وجود فروق معنوية عند مستوى ثقة 0.01%

3-9 الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق برزة – دمشق لصيف 2021.

نجد من البيانات في الجدول (3-12) أنّ متبقيات المبيدين Methomyl و Deltamethrin كانت أقل من الحدود القصوى المسموح بها في الفاو والاتحاد الأوربي. حيث كانت أعلى قيمة للمتبقيات المبيد Methomyl في ثمار البندورة المجموعة بتاريخ 07/07 وذلك بتركيز قدره (0.17 مغ/كغ). وكانت أعلى قيمة للمتبقيات المبيد Deltamethrin في ثمار البندورة المجموعة بتاريخ 09/21 وذلك بتركيز قدره (0.07 مغ/ كغ). بينما تواجدت متبقيات المبيد Carbendazim بتركيز (0.26 مغ/ كغ) بأعلى تركيز واقل من الحدود القصوى المسموح بها في الإتحاد الأوربي (0.3 مغ/ كغ) في العينات المجموعة بتاريخ 08/07. بالمقابل تواجدت متبقيات المبيد Chlorpyrifos بتركيز 0.053 و0.03 مغ/ كغ أعلى من الحدود القصوى المسموح بها في الإتحاد الأوربي (0.01 مغ/ كغ) في العينات المجموعة بتاريخ 07/21 و09/07.

وقد وجدت فروق معنوية بين تركيز تواجد متبقيات كل مبيد في عينات ثمار البندورة بين فترات جمع العينات عند مستوى معنوية 0.01. وقد تواجدت متبقيات المبيدات المدروسة Methomyl في ثمار البندورة المجموعة بفترة 7/7ومبيد Deltamethrin بفترتي جمع العينات 7/7 و8/7 ومبيد Carbendazim في 8/7 ومبيد Chlorpyrifos في فترت7/21 لموسم صيف 2021 وبفروق معنوية مع باقي فترات الجمع. وتواجدت متبقيات ثلاثة مبيدات في ثمار البندورة المجموعة في 6/7 و7/7. وتواجدت متبقيات مبيدين في الثمار المجموعة 6/21 و8/21.

جدول 3-12: الكشف عن بقايا المبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من سوق برزة – دمشق لصيف 2021

Chlorpyrifos	Carbendazim	Deltamethrin	Methomyl	موعد جمع العينة	
تركيز بقايا المبيدات في ثمار البندورة (مغ/كغ)					
0.02^{b}	n.d	0.01^{a}	0.17^{a}	2021/7/7	
0.053^{a}	n.d	n.d	0.04^{b}	2021/7/21	
0.008^{c}	0.26^{a}	0.05^{a}	n.d	2021/8/7	
0.007^{c}	0.14^{b}	0.009^{b}	n.d	2021/8/21	
0.03^{b}	n.d	n.d	n.d	2021/9/7	
n.d	0.05^{c}	0.07^{a}	n.d	2021/9/21	
0.021	0.07^{c}	0.04	0.09	**L.S.D.0.01**	
0.05	0.5	0.3	1	مغ/كغ	MRL-FAO
0.01	0.3	0.3	0.2		MRL-EU

- الأرقام في الجدول متوسط 3 مكررات، n.d: غير محدد
- الحروف المختلفة في العمود ذاته تشير إلى وجود فروق معنوية عند مستوى ثقة 0.01%

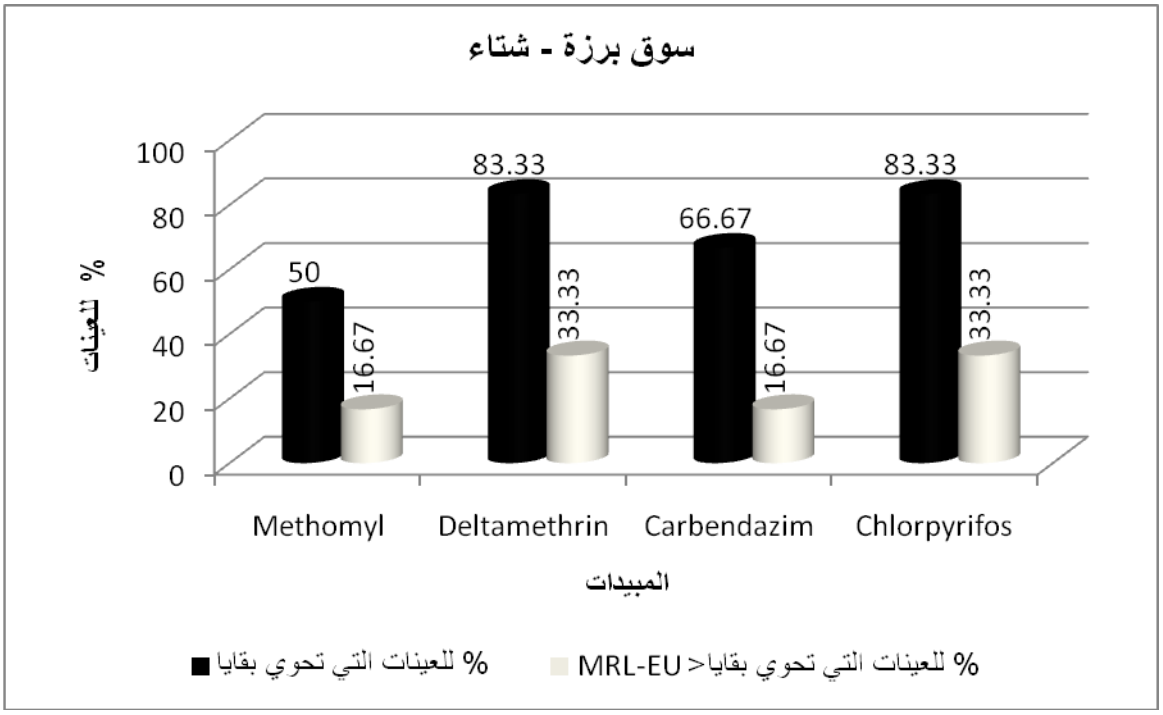
3-10 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال الموسمين الشتوي والصيفي من سوق برزة – دمشق:

تظهر النتائج بالجدول 3-13 والشكلين 3-5 و3-6 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال موسمي الشتوي والصيفي من سوق برزة بدمشق. فقد وجد أنّ متبقيات المبيدين Deltamethrin وChlorpyrifos تواجدت بأعلى نسب مئوية في الموسم الشتوي 83.33% وفي الموسم الصيفي 66.67 و83.33% من العينات المجموعة لعام 2021 لكلا المبيدين على الترتيب. بينما تواجدت متبقيات المبيد Methomyl بأقل النسب في العينات من ثمار البندورة المجموعة لموسمي الشتاء (50%) والصيف (33.33%). وتواجدت متبقيات المبيدات المدروسة بقيم أعلى من الحدود القصوى للاتحاد الأوربي في الموسم الشتوي مقارنة مع الموسم الصيفي. ونجد أنّ متبقيات المبيد Chlorpyrifos تواجدت في 33.33 و50% في عينات ثمار البندورة المجموعة بالموسمين الشتوي والصيفي على الترتيب، بقيم أعلى من الحدود القصوى للاتحاد الأوربي. وقد تواجدت متبقيات المبيد Carbendazim بقيم أعلى من الحدود القصوى للاتحاد الأوربي فقط بالموسم الشتوي بنسبة مئوية 16.67%. ولم تتواجد متبقيات المبيدات Methomyl وDeltamethrin وCarbendazim وفي الموسم الصيفي بتركيز أعلى من قيم الحدود القصوى للاتحاد الأوربي.

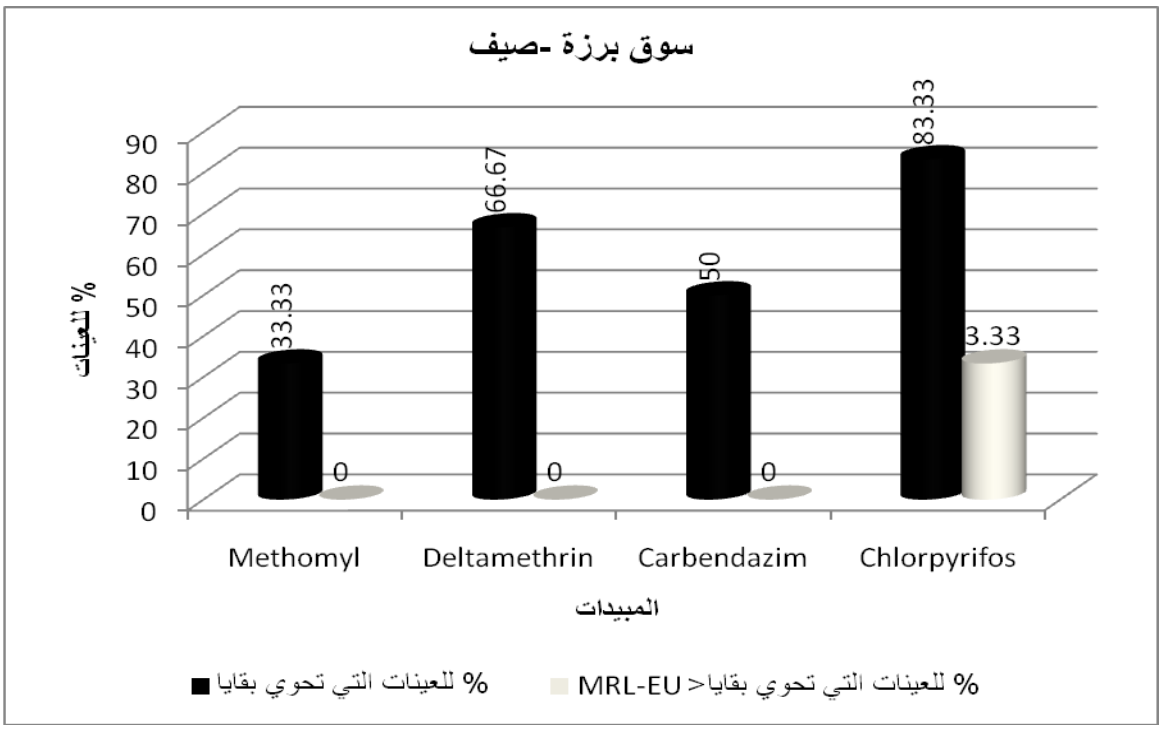
توافقت النتائج مع عجيب وزملاؤها (2019) فقد وجدت متبقيات المبيدات الحشرية كـ: Imidacloprid وChlorpyrifos وCypermethrin وDimethoate وغيرهم في العينات المدروسة من الخضار المجموعة عن طريق سلة التسوق. وتواجدت متبقيات بعض المبيدات بتراكيز أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها (MRL) حسب الاتحاد الأوربي في 15.28 % من العينات، في حين تواجدت متبقيات المبيدات بتراكيز أقل من قيم MRL للاتحاد الأوربي في 27.79% من العينات، ولم تتواجد في 56.94% من العينات المختبرة، وبينت النتائج أن مبيد Chlorpyrifos هو المبيد الأكثر تكراراً، تلاه مبيد Cypermethrin. تعد المركبات التي تتبع مجموعة البينزاميدازول (Benzimidazole) وأهمها والثيوفانات – ميثيل والكربندازيم التي تستخدم في مكافحة العفن الرمادي وتبقع الأوراق والبياض الدقيقي على المجموع الخضري للبندورة (Maloy, 1993).

جدول 3-13: النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات المدروسة في عينات ثمار البندورة المجموعة خلال الموسم الشتوي والصيفي من سوق برزة بدمشق:

المبيد	الموسم	Methomyl	Deltamethrin	Carbendazim	Chlorpyrifos
% للعينات التي تحوي بقايا	الشتوي	50	83.33	66.67	83.33
% للعينات التي تحوي بقايا< MRL-EU		16.67	33.33	16.67	33.33
% للعينات التي تحوي بقايا	الصيفي	33.33	66.67	50	83.33
% للعينات التي تحوي بقايا< MRL-EU		-	-	-	33.33



الشكل 3-5. النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات في عينات البندورة ونسب العينات التي تجاوزت فيها المتبقيات الحدود المسموحة (المجموعة من سوق برزة) في الموسم الشتوي



الشكل رقم 3-6 النسب المئوية لتواجد متبقيات المبيدات في عينات البندورة ونسب العينات التي تجاوزت فيها المتبقيات الحدود المسموحة (المجموعة من سوق برزة) في الموسم الصيفي

3-11 فاعلية العمليات المنزلية في تخفيض بقايا متبقيات المبيدات المدروسة في ثمار البندورة:

تم دراسة فاعلية العمليات المنزلية (الغسيل بالماء الجاري لمدة 5 دقيقة، النقع بمحلول حمض الخل 2% لمدة 5 دقائق والنقع بمحلول ملح الطعام 2% لمدة 5 دقائق، والغلي لمدة خمس دقائق من بدء الغليان) في خفض بقايا المبيدات Methomyl وDeltamethrin وCarbendazim وChlorpyrifos في عينات ثمار البندورة التي وجد فيها أعلى تركيز من متبقيات المبيد 0.792 و0.675 و0.853 و0.620 مغ/كغ على الترتيب (جدول 3-14). أظهرت النتائج أنّ العمليات المنزلية خفضت بقايا المبيدات المدروسة بشكل متباين وفقاً لطريقة المعاملة والتركيب الكيميائي والصفات الفيزيائية (معدل الانحلال بالماء ورقم أوكتان/ماء) للمبيد وطبيعة المبيد جهازي أم تلامسي. وجدت فروق بين المعاملات المنزلية في تخفيض بقايا المبيد في البندورة (جدول 4). وأظهرت النتائج أنّ عملية الغسيل بالماء الجاري لمدة خمس دقائق أعطت فاعلية في إزالة متبقيات المبيدين Methomyl وCarbendazim بفرق معنوي مقارنة بالمتبقيات الأولية الموجودة على ثمار البندورة، حيث انخفضت نسبة متبقيات المبيدين بنسبة 41.29 و26.96% على الترتيب. في حين لم تخفض متبقيات مبيد Deltamethrin بفرق معنوي عن التركيز الأولي الموجود بثمار البندورة. وقد زادت عملية نقع ثمار البندورة بمحلول ملحي من إزالة متبقيات المبيدات الثلاثة المدروسة بفروق معنوية مع المتبقيات الأولية. إلا أنها لم تخفض تركيز المتبقيات بفرق معنوي مع عملية الغسيل بالماء الجاري في حالة مبيدي Deltamethrin وCarbendazim. بالمقابل زادت هذه العملية من إزالة متبقيات مبيد Methomyl بفرق معنوي عن عملية الغسيل بالماء الجاري. حيث بلغت نسبة تخفيض متبقيات المبيد 56.87%. وخفضت معاملة الغسيل بمحلول حمض الخل 2% متبقيات المبيدات الثلاثة بفروق معنوية مع المتبقيات الأولية والمعاملات الأخرى. بالمقابل كانت لعملية غلي الثمار تأثير قليل في خفض متبقيات المبيدين

Deltamethrin وCarbendazim. حيث كانت نسبة الإزالة لمتبقيات المبيدين 29.63 و48.89% على الترتيب. بينما كانت فعالة في إزالة متبقيات المبيد Methomyl بنسبة إزالة 95.96%. من جهة أخرى، كان عامل كفاءة العمليات المستخدمة بإزالة متبقيات المبيدات المدروسة أقل من واحد بمعنى خفضت متبقيات المبيدات مقارنةً بالمتبقيات الأولية. على الرغم من تباين كفاءة الطريقة في خفض المتبقيات. بالمقابل انخفضت متبقيات المبيد Chlorpyrifos بشكل كبير وبنسبة 52.91% و70.16% بالغسيل بالماء الجاري وبمحلول ملحي 2% والمحلول الحمضي 2%. يعود ذلك كون المبيد متوسط إلى جيد الانحلالية بالماء.

يمكن تفسير النتائج التي تم الحصول عليها من خلال معرفة سلوك المبيد بعد المعاملة، حيث تنتشر بقايا راسب المبيد بعد رشه بين الطبقة الشمعية وكيوتكل البشرة للثمار لذلك فإن عملية غسيل الثمار غير كافية للتخلص من متبقيات المبيدات (Cabras, وزملاؤه 1998). ومن أهم العوامل التي تؤثر في نجاح عملية التخلص من بقايا المبيدات في المواد الغذائية هي الصفات الفيزيوكيميائية للمبيد المدروس مثل: معدل ذوبان المبيد بالماء (القطبية) وعامل التجزئة بين الأوكتانول والماء. والمبيدات القطبية أسرع بإزالة بقاياها عن المواد الغذائية من المبيدات قليل القطبية (Holland *et al*.1994). وقد بينت العديد من الدراسات أن المبيدات الأقل في قيمة التجزئة بين أوكتانول والماء أسرع بالتخلص من بقاياها (Kong *et al*. 2012; Zhao *et al*. 2014). كما أنه تختلف المبيدات بالتركيب الكيميائي وطريقة العمل والاستخدام (Malhat, *et al* 2015 and Narenderan, *et al*., 2020). ويعد مبيد Deltamethrin من المبيدات البيرثرويدية الواسعة الطيف التي تعمل بالملامسة وهو من المبيدات التي لا تذوب بالماء وله وزن جزيئي كبير ويسبب تغيرات في هرمونات الغدد الصم وفقا لوكالة البيئة الألمانية UYSAL-PALA (2006). فقد ذكر EXTOXNET (1995) أنّ معدل ذوبان المبيد Deltamethrin في

الماء عند درجة حرارة 25 درجة سيليزيوس كان 0.002 مغ/ ليتر لذلك فإنّ عملية غسيل الثمار لا تعطي كفاءة عالية في التخلص من متبقيات هذا المبيد. ومبيد Methomyl مبيد حشري أكاروسي من مجموعة المبيدات الكربماتية العضوية ينحل بسرعة بالماء بمعدل 58000 مغ/ليتر ماء (Furness, 2005). بينما مبيد Carbendazim مبيد جهازي ومتوسط الانحلال بالماء بنسبة 8 مغ/ليتر. في حين وجدنا أنّ عامل كفاءة العملية (PF) كان أقل من واحد في جميع المعاملات والمبيدات يدل ذلك على كفاءة العمليات المستخدمة في التخلص من متبقيات المبيدات.

جدول 3-14: فاعلية العمليات المنزلية في خفض بقايا المبيدات المدروسة في ثمار البندورة:

المعاملة	متبقيات المبيدات دون معاملة (مغ/كغ)				عامل كفاءة العملية (PF)			
	Methomyl	Deltamethrin	Carbendazim	Chlorpyrifos	Methomyl	Deltamethrin	Carbendazim	Chlorpyrifos
	0.792a	0.675a	-0.853a	0.620a				
	تركيز بقايا المبيد بعد المعاملة (مغ/كغ)							
الغسيل بالماء الجاري	0.465b (41.29)	0.521ab (22.81)	0.623b (26.96)	0.292b (52.91)	0.59	0.77	0.73	0.47
الغسيل بمحلول ملح 2%	0.342c (56.87)	0.462b (31.56)	0.503b (41.03)	0.185c (70.16)	0.44	0.68	0.59	0.30
الغسيل بمحلول حمض الخل2%	0.143d (81.94)	0.189c (72)	0.216c (74.68)	0.132d (78.70)	0.18	0.28	0.25	0.21
الغليان	0.032e (95.96)	0.475b (29.63)	0.436b (48.89)	0.164c (73.55)	0.03	0.70	0.51	0.26
L.S.D 0.01	0.11	0.26	0.13	0.04	———			

- بين قوسين النسبة المئوية للانخفاض، $L.S.D_{0.01}$ لقيم المتبقيات في المعاملات مقارنة مع الشاهد.
- الحروف المختلفة في العمود ذاته تشير إلى وجود فروق معنوية عند مستوى ثقة 0.01%.

4- الخاتمة

تعد دراسة الآثار المتبقية للمبيدات في الخضار من الدراسات الروتينية التي يجب أنّ تتم خلال دورات زمنية متتالية في العام الواحد، كما يجب أنّ تتم بشكل موسمي وقبل تصدير الخضار إلى الخارج كون متبقيات المبيدات من المواد السامة والخطرة على صحة الإنسان. كما أنّ الكثير من الدول لا تقبل محاصيل الخضار إلا بشهادات منشأ تثبت خلوها من متبقيات المبيدات، أو تكون المتبقيات ضمن الحدود المسموح بها من قبل الفاو أو الاتحاد الأوربي.

وتعد حساب القيم العظمى للمتبقيات في محاصيل الخضر ذات أهمية كبيرة لكل بلد، حيث تبنى عليه مخاطر متبقيات المبيدات على المستهلك. لذلك جاء البحث كأحد الدراسات المحلية التي تلقي الضوء على متبقيات المبيدات الأكثر استخداما في مكافحة الآفات الحشرية والمرضية لمحصول البندورة وهي (Methomyl و Deltamethrin و Chlorpyrifos و Carbendazim).

حيث وجدت الدراسة أنّ العينات المحللة من ثمار البندورة كانت تحتوي تراكيز متباينة من متبقيات المبيدات المدروسة، وكانت نسب تردد المبيدات تصل حتى 83.33% في بعض العينات المدروسة. في حين عينات أخرى تحتوي متبقيات مبيد أو أكثر. كما احتوت نسب كبيرة من العينات على متبقيات للمبيدات المدروسة بنسب أعلى من القيم العظمى المسموح بها من قبل الفاو أو الاتحاد الأوربي.

وتثبت هذه الدراسة الاستخدام المكثف وغير المضبوط للمبيدات في الزراعة بالبيوت المحمية والحقول المكشوفة. علماً أنّ تردد وتركيز متبقيات المبيدات وجدت بشكل أكبر في الموسم الشتوي مقارنة بالمتبقيات للمبيدات في العينات المأخوذة بالموسم الصيفي، إضافة لتأثير الموسم من السنة على تواجد متبقيات المبيدات كان التركيب الكيميائي للمبيد وطبيعة المبيد الفيزيائية والكيميائية وطبيعة المبيد كونه جهازي يتحرك داخل النبات كمبيدي Methomyl وCarbendazim التي زادت كمية المتبقيات في عينات ثمار البندورة. في حين تباين متبقيات المبيدات التلامسية (Chlorpyrifos وDeltamethrin) وفقا لمعدل ذوابان المبيد بالماء.

من جهة أخرى، تعد العمليات التوضيبية والمنزلية من العمليات المهمة في التخلص من متبقيات المبيدات في الخضار. حيث تعد عمليات الغسيل بالماء أو الماء الملحي أو الماء الحمضي والغليان من العمليات المنزلية اليومية لكافة أنواع الخضار. لذلك كان لابد من معرفة كفاءة هذه العمليات المنزلية من قدرتها في التخلص أو خفض بقايا المبيدات في الخضار. ومدى سلامة الغذاء المعامل بالمبيدات.

وجدت الدراسة أنّ عمليات الغسيل بالماء الجاري والمحلول الملحي بتركيز 2% والمحلول الحمضي بتركيز 2% لها كفاءة متباينة في خفض متبقيات المبيدات المدروسة في ثمار البندورة وزادت قيمة التخلص من المتبقيات باستخدام المحلول الملحي والحمضي. حيث أصبحت متبقيات المبيدات أقل من الحدود المسموح بها من الفاو والإتحاد الأوربي.

النتائج

- بينت نتائج هذه الدراسة تلوّث ثمار البندورة المجموعة من أسواق دمشق (سوق الهال/الزبلطاني والشريبيشات وبرزة) بمتبقيات المبيدات Methomyl و Deltamethrin و Chlorpyrifos المستخدمة لمكافحة الحشرات والمبيد الفطري Carbendazim خلال موسمي الدراسة. وتواجدت متبقيات المبيدات بنسب متفاوتة وفقا للموسم وموعد جمع العينة بتراكيز أعلى من الحدود القصوى المسموح بها حسب دستور الأغذية في الفاو والاتحاد الأوربي (MRL).
- تواجدت متبقيات المبيدات في ثمار البندورة بتراكيز أكبر وبنسب تردد أكثر بثمار البندورة المجموعة بالموسم الشتوي مقارنة بالموسم الصيفي وذلك في الأسواق الثلاثة.
- تبيّن أنّ لعمليات الغسيل بالماء الجاري والنقع بمحلول ملحي أو حامضي أو الغلي المطبقة على العينات فعالية متباينة في تقليل نسبة متبقيات المبيدات المدروسة. وزادت فاعلية الماء في خفض متبقيات المبيدات بوجود الملح أو الحمض.

التوصيات

- نوصي بوضع برامج رصد دورية لتحديد قيم الحدود القصوى المسموحة لبقايا كل مبيد في مختلف مجالات الغذاء وكذلك قيم الجرعات اليومية المسموحة للتعرض لكل مبيد، واعتماد قيم وحدود قصوى خاصة بسورية وفق تشريعات محددة تمنع تجاوزها.
- ضبط عمليات الرش المكثف وغير المبرمج والعشوائي للمبيدات في الحقول المزروعة، وتوعية المزارعين إلى أهمية التقيد بفترات الأمان قبل الجني وخصوصاً في الموسم الشتوي.
- نوصي المستهلك أو مصنعي البندورة القيام بعمليات الغسيل ونقع الثمار لفترات كافية مع الفرك أو التحريك للتخلص من أكبر قدر ممكن من متبقيات المبيدات.
- التأكيد على أنّ عمليات تصنيع أو غلي ثمار البندورة ليس بالضرورة أن تؤدي للتخلص من متبقيات المبيدات. فقد تزداد تركيز المتبقيات نتيجة تبخر الماء وزيادة كثافة المبيد، وبالتالي يجب أخذ هذه الملاحظة بعين الاعتبار عند تصنيع البندورة.

المراجع

المراجع العربية:

أبو كف، نبيل، روعة يوسف ورفيق عبود. 2021. تأثير درجات الحرارة الثابتة في المؤشرات البيولوجية لحافرة أوراق البندورة/الطماطم) (Meyrick,1917) *Tuta absoluta* على البندورة/الطماطم في حالة التكاثر البكري. مجلة وقاية النبات العربية، 39(2 :)135-145.

جبريني، رداح (2009). **دراسة استمرارية مبيدي أسيتاميبريد ومونوكروتوفوس في ثمار العنب وكفاءة بعض عمليات التحضير المنزلي في التخلص من بقاياهما.** رسالة ماجستير. جامعة دمشق.

الحريري، محمود وزكريا الناصر وطلة قنبر. 2019. **استمرارية المبيد الفطري كربندازيم في ثمار البندورة في ظروف الحقل.** بحث مقبول للنشر بمجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية.

الحريري، محمود. 2020. **رصد وتخفيض متبقيات المبيد الفطري كربندازيم في ثمار البندورة المزروعة في الحقل والمجموعة من الأسواق في محافظة حماة.** رسالة ماجستير. جامعة دمشق. ص68.

الحسن، رجاء حسن.2011. **دراسة استمرارية بعض المبيدات وتحديد الأثر المتبقي منها في بعض الخضار والفواكه المحلية،** رسالة دكتوراه، كلية العلوم، جامعة البعث، سورية. ص150

الحسن، رجاء. 2015. **استمرارية مبيد الدلتا مثرين على التفاح والعنب والخيار والبندورة في البيئة السورية.** مجلة جامعة البعث، المجلد 37، العدد 6. 167-197.

عجيب، ليما. 2020. **رصد الأثر المتبقي للمبيدات في الخضار والفواكه عن طريق سلة التسوق وتقدير أخطارها على المستهلك ودراسة تأثير بعض العمليات التحضيرية والتصنيعية.** رسالة دكتوراه. جامعة دمشق. ص218.

عجيب، ليما. وزكريا الناصر ومحمد خير طحلة .2019. تحديد الأثر المتبقي للمبيدات في بعض الخضار المجموعة من أسواق دمشق باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية والسائلة. **مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية.**

كحيل، هيثم. 2000. **دراسة بقايا مبيدي الدايمثوات والكلوربيرفوس في ثمار التفاح وانتقالها إلى حليب الأبقار المغذاة على ثمار معاملة،** رسالة دكتوراه، قسم وقاية النبات، كلية الزراعة، جامعة دمشق، سورية. 160

المجموعة الإحصائية الزراعية السنوية. 2020. **منشورات وزارة الزراعة** والاصلاح الزراعي في سورية، مديرية الإحصاء والتخطيط– قسم الإحصاء الزراعي– دمشق –سورية.

مفلح، ماجدة، رفيق عبود، حنان حبق، عمر حمودي، فاضل القيم، لينا عدرة ومحمد أحمد. 2014. النشاط الموسمي لعثة أوراق البندورة الأمريكية (Meyrick) *Tuta absoluta* (Gelechiidae:Lepidoptera) وأعدائها الحيوية ومكافحتها كيميائيا في المنطقة الساحلية من سورية. **مجلة وقاية النبات العربية.**32(2): 162- 168.

مهنا، أحمد محمد وهمام شعبان برهوم. 2014. الكشف عن بعض الاختلافات الوراثية بين مجتمعات ذبابة التبغ البيضاء *Bemisia tabaci* .Genn المنتشرة على محصولي البندورة والباذنجان في البيئات المكشوفة والمحمية في الساحل السوري. **مجلة وقاية النبات العربية،**32(1): 16-24.

الهلال. بشار. 2013. **دراسة تلوث بعض أنواع الخضار ببقايا المبيدات على المستوى التسويقي في محافظة درعا.** رسالة ماجستير في وقاية النبات – جامعة دمشق. ص136

هندي، زيدان عبد الحميد. 2011. **الإدارة المتكاملة لمكافحة الآفات في الزراعة المحمية.** دار النشر كانز جروب، القاهرة. 836 صفحة.

المعمار، أنور. وزملاءه (2018) أهم صفات ومجال المكافحة للمبيدات.

المراجع الأجنبية:

Abou-Arab, A.A.K. 1999. **Behavior of pesticides in tomatoes during commercial and home preparation**. Food Chemistry (4), 509–551.

Agrios, G.N. 2005. **Plant Pathology.fifth Edition.** New York, USA.: 948

Al naser, Z. 1999. **Detection and elimination of certain fungicides residues in vegetables.** Thesis of Doctor of Philosophy in Agricultural Science. P. 198.

Ali, S. A., Mohamed E Abdel Aziz, Salah E Mohamed. 2020. **Determination of Pesticides Residues in Eggplant and Tomatoes from Central Marked in Khartoum State Using Quechers Method and Gas Liquid** Chromatography-Mass Spectrometry. Biomed J Sci & Tech Res 24(2)- 2020.18165- 18173.

Anastassiades, M.; Lehotay, S.J.; Štajnbaher, D. and F. J. Schenck. 2003. **Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce.** Journal AOAC Internacional, 86, 2, 412-431.

Arias, L. A., C. R. Bojaca´, D. A. Ahumada, and E. Schrevens. 2014. **Monitoring of pesticide residues in tomato marketed in Bogota**, Colombia. Food Control 35:213–217.

Ashutosh, K., Trivedi, ·M. K., Srivastava, M., Lohani. 2011. **Monitoring of pesticide residues in market basket samples of vegetable from Lucknow** City, India: QuEChERS method. Environ Monit Assess. 176:465–472.

AVRDC. 2003. **Asian Vegetable Research and Development Corporation**, Progress report. Variations of anti-oxidants and their activity in tomato.70-115.

Bajwa, U. and K. S. Sandhu. 2014. **Effect of handling and processing on pesticide residues in food – a review.** Journal of Food Science and Technology, 51(2): 201-220

Bakırcı, G.T.; Y. Acay, D.B.; Bakırcı, F. and S. Ötle. 2014. **Pesticide residues in fruits and vegetables from the aegean region**, Turkey. Food Chem. 160, 379–392.

Balinova, A.M., Mladenova, R.I., Shtereva, D.D. 2006. **Effects of processing on pesticide residues in peaches intended for baby food.** Food Additives and Contaminants 23 (9), P. 895–901.

Bempah, C. K., A. Buah-Kwofie, D. Denutsui, J. Asomaning, and A. O. Tutu. 2011. Monitoring of pesticide residues in fruits and vegetables and related health risk assessment in Kumasi Metropolis, Ghana. Res. J. Environ. Earth Sci. 3:761–771.

Bempah, C. K., A. Buah-Kwofie, D. Denutsui, J. Asomaning, and A. O. Tutu. 2011. Monitoring of pesticide residues in fruits and vegetables and related health risk assessment in Kumasi Metropolis, Ghana. Res. J. Environ. Earth Sci. 3:761–771.

Bhandari, G.; Zomer, P.; Atreya, K.; Mol, H.G.J.; Yang, X. and V. Geissen.2019. Pesticide residues in nepalese vegetables and potential health risks. Environ. Res. 172, 511–521.

Bhanti, M. and A. Taneja. 2005. Monitoring of organochlorine pesticide residues in summer and winter vegetables from Agra, India—a case study. Environmental Monitoring and Assessment. 110:341–346.

Burchat, CS, B.D. Ripley, P.D. Leishman, PD, G.M. Ritcey, Y.

Burchat, CS, B.D. Ripley, P.D. Leishman, PD, G.M. Ritcey, Y. Kakuda and G. R. Stephenson 1998. The distribution of nine pesticides between the juice and pulp of carrots and tomatoes after home processing. Food Addit Contam. 15:61–71.

Cabras, P., A. Angioni, V.L. Garau, M. Melis, F.M. Pirisi, F. Cabitza, M. Pala. 1998. Pesticide residues in raisin processing. J. Agric. Food Chem. 46: 2309-2311.

Cabras, P., and A. Angioni. 2000. Pesticide residues in grapes, wine, and their processing products. J. Agric. Food Chem. 48:967–973.

Cengiz, M. F., Certel, M., Karakas, B and Gocmen, H. 2007. Residue contents of captan and procymidone applied on tomatoes grown in green houses and their reduction by duration of a pre harvest interval and post harvest culinary applications. Food chemistry. 100: 1611-1619.

Cervera, M.I., Portoles, T., Lopez, F.J., Beltran, J., Hernandez, F. 2014. Screening and quantification of pesticide residues in fruits and vegetables making use of gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406:6843-6855. DOI:10.1007/s00216-014-7853-1

Claeys, W. L., S. Jean-Francois, C. Bragard, G. Maghuin-Rogister, P. Luc, and B. Schiffers. 2011. Exposure of several Belgian consumer groups to pesticide residues through fresh fruit and vegetable consumption. Food Control 22:508–516.

Codex Alimentarius Commission. **Pesticide Residues in Food and Feed**. 2017. Plant Production and Protection Division. Available online: http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/ standards/pestres/en .

Codex Alimentarius, **Food Standards Programme**.2000. Portion of commodities to which codex maximum residue limits apply and which is analyzed, 2000; 2A, Part 1, FAO/WHO, Rome.

Corrias , F., A. Atzei, C. Lai , F. Dedola , E. Ibba , G. Zedda , F. Canu and A. Angioni. 2020. Effects of industrial processing on pesticide multiresidues transfer from raw tomatoes. Foods 2020, 9, 1497. 1-15.

Desneux, N.; E. Wajnberg; K. Wyckhuys; C. Arva´ez-Vasquez; J. Gonza´lez-Cabrera; E. Tabone; J. Frandon; and A. Urbaneja. 2010. Biological invasion of European tomato crops by *Tutab soluta*: Ecology,geographic expansion and prospects for biological control .J. Pest. Sci. 83, 197–215.

Dogheim, S. M., S. A. Gad Alla, and A. M. El-Marsafy. 2001. Monitoring of pesticide residues in Egyptian fruits and vegetables during. 1996. J. AOAC Int. 84:519–531.

Elgueta, S., M. Valenzuela, M. Fuentes, P. E. Ulloa, C. Ramos, A. Correa and S. Molinett.2021. Analysis of multi-pesticide residues and dietary risk assessment in fresh Tomatoes (*Lycopersicum esculentum*) from local supermarkets of the metropolitan region, Chile. Toxics, 9, 249 .1-14.

ESYD G-FYTOPROST. 2016. **Guidance document on method validation and quality control procedures** for pesticides residues laboratories. 1- 36. EU-MRLs in View of the First Establishment of Annex II to Regulation (EC) N. 396/2005. http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticides/pesticide.

European Commission. Health and Food Safety. 2016. Regulation. http://ec.europa.eu/food/

European Food Safety Authority. 2010. Annual report on pesticide residues according to article 32 of regulation (EC). EFSA. J. 8:1646.

EXTOXNET. 1995. Pesticide Information Profi les: Deltamethrin. http://ace.orst.edu/info/extoxnet/ pips/deltamet.htm

FAO, STAT. 2005. Food outlook, September 2005, www.fao.org/giews.

FAO. http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor, accessed in April 2011.

FAO/WHO (Food and Agriculture Organization/World Health Organization). Food Standards Programme. 2017. **Pesticide residues in food . Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food a**nd the Environment and the WHO Core Assessment Group on Pesticide Residues Rome, Italy.

FAO/WHO (Food and Agriculture Organization/World Health Organization). Food Standards Programme. 2020. **Pesticide residues in food . Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food**

and the Environment and the WHO Core Assessment Group on Pesticide Residues Rome, Italy.

FAO/WHO.2012. **Updating the principles and methods of risk assessment**: MRLs for pesticides and veterinary drugs: FAO; Rome http://ec.europa.eu/sanco_pesticides /public/index.cfm?event=substance.selection

Farag, R.S., Abdel Latif, M.S., Abd El-Gawad,A.E., Dogheim, S.M. 2011. Monitoring of pesticide residues in some Egyptian herbs, fruits and vegetables. International Food Research Journal. 18: 646-652.

Farag, R.S., M.S. Abdel Latif, A.E. Abd El-Gawad and S.M. Dogheim. 2011. Monitoring of pesticide residues in some Egyptian herbs, fruits and vegetables. International Food Research Journal. 18: 646-652.

Furness, G. 2005. Chemical and integrated control of long tailed mealy bug *Pseudococcus Longispinus* (Targioni-Tozzetti) (Hemiptera: Coccidae) in the riverland of South Australia. Australian Journal of Agricultural Research, 28:319-332.

Hadian, S., K. Rahnama, S. Jamali, and A. Eskandari. 2011. Comparing Neem extract with chemical control on *Fusarium oxysporum* and *Meloidogyne incognita* complex of tomato. Advances in Enviromental Biology 5(8):2052-2057.

Harinathareddy, A., Prasad, N. B. L and Devi, K. L.2014. Effect of household processing methods on the removal of pesticide residues in tomato vegetable. Journal of Environmental Research and Development. 9(1): 50-57.

Helfrich, LA. 2009. **Aquatic animals; a guide to reducing impacts on aquatic systems,** http//publc.ext.vt.edu/420/420-013/420-013htm. Accessed on June 3, 2011.

Hepsa˘ g, F. and T. Kizildeniz. 2021. Pesticide residues and health risk appraisal of tomato cultivated in greenhouse from the Mediterranean region of Turkey. Environ. Sci. Pollut. Res. 28 18, 22551–22562.

Holland, P. T., Hamilton, D., Ohlin, B. and M. W. Skidmore, M. W. 1994. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. Pure and Applied Chemistry, 66, 335–356.

Hossain, S., A. Hossain, A. Rahman, M. Islam, A. Rahman and T. M. Adyel. 2013. Health Risk Assessment of Pesticide Residues via Dietary Intake of Market Vegetables from Dhaka, Bangladesh. Foods, 2, 350-351.

Hussain, A., M.R. Asi, Z. Iqbal and J.A. Chaudhry. 1999. **Impact of heavy repeated long-term pesticide applications on soil properties in cotton agroecosystem. Impact of long-term pesticide use on soil properties using radiotracer techniques.** Report of a final research coordination meeting organized by Joint FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture and held in Hangzhou, Zhejiang, China 25-28 May, 1999, p. 143-148.

Jallow; M., D. Awadh; M. Albaho; V. Devi; and N. Ahmad. 2017. Monitoring of pesticide residues in commonly used fruits and vegetables in kuwait. Int. J. Environ. Res. Public. Health 2017, 14, 833.

Kamaraj, C., Rahuman, A. A. and Bagavan, A. 2008. Antifeedant and larvicidal effects of plant extracts against *Spodoptera litura* (F.), *Aedes aegypti* L. and *Culex quinquefasciatus*. *Parasitol. Res.*, 2008, 103, 325–331.

Kaushik, G., S. Satya, and S. N. Naik. 2009. Food processing a tool to pesticide residue dissipation – A review. Food Res. Int. 42:26–40.

Kaushik, G., Satya, S., Naik,S.N. 2009. **Food processing a tool to pesticide dissipation-Areview,**Food research international,ELSEVIER.42.,26-40.

Keikotlhaile, B. M., Spanoghe, P. and Steurbaut, W. 2010. Behaviour of pesticide residues in selected vegetables after domestic steaming. 62nd

International Symposium on Crop Protection, May 18, Ghent University, Belgium.

Ke-Qiang, C. A. O.and Bruggen, A. C. H. 2001. Inhibitory efficacy of several plant extractsand plant products on *Phytophthora infestans.* Journal Agric university of Hebei, Baoding. 71001, China.

Kneˇzevim,´C, Z. and M. Serdar. 2009. Screening of fresh fruit and vegetables for pesticide residues on Croatian market. Food Control. 20:419–422.

Kong, Z. Q., F. S. Dong, Xu, J., X. G. Liu, J. Li and Y. B. Li, Y. B. 2012. Degradation of acephate and its metabolite methamidophos in rice during processing and storage. Food Control, 23, 149–153.

Lee, L.H., F. Choy, and S. Seeneevassen. 1998. Monitoring of some insecticides residues in vegetables and fruits at the market level, p. 95–102. Amos 98. Food and Agricultural Research Council, R`eduit Mauritius.

Lewis, D.J, S.A. Thorpe, K. Wilkinson and S.L. Reynolds. 1998. The carrythrough of residues of maleic hydrazide from treated potatoes, following manufacture into potato crisps and jacket potato crisps. Food Addit Contam 15:506–509.

Malhat, F. M., H. Watanabe and A. Youssef. 2015. Degradation profile and safety evaluation of methomyl residues in tomato and soil. Hellenic Plant Protection Journal 8: 55-62.

Maloy, O. 1993. **Plant disease control, principles and practice, fungicide characteristics**. John Wiley, New York. P.352.

Mann.P.J . 2004. **The Pesticide Manual.** 3th ed. Database Right © 2004 BCPC (British Crop Protection Council.

Mebdoua,S., Lazali,M., Ounane,S.M., Tellah,S. Nabi,F., Ounane,G .2017.Evaluation of pestivide residues in fruits and vegetables from Algeria;Food additives and contaminants;part B,Volume 10(2).

Moura, A. C.M., I. N. Lago, C. F. Cardoso, A. dos Nascimentoa, I. Pereira, B. G. Vaz, 2020. Rapid monitoring of pesticides in tomatoes (Solanum lycopersicum L.) during pre-harvest intervals by paper spray ionization mass spectrometry**.** A.C.M. Moura, et al. Food Chemistry 310 (2020) 125938

Mukherjee, I and M. Gopal. 2003. **Pesticide Residues in Vegetables.** In: Proceedings of symposium on risk assessment of pesticide residues in water and food, ILSI Washington DC, ITRC Lucknow and ICMR, New Delhi, India, pp. A1-8.

Narenderan, S.T.; Meyyanathan, S.N.; Babu, B.2020. **Review of Pesticide Residue Analysis in Fruits and Vegetables. Pre-Treatment, Extraction and Detection Techniques.** Food Res. Int., 133, 109141.

Osman, K.A.; 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 Cont, 22, 947–953.

PAM, **Pesticide Analytical Manual.** 1994. 3rd ed.; U.S. Department of Health and Human Services. Food & Drug Administration; U.S. Government Printing Office; Washington, DC, Vol. I.

Pandey, A. K., Namgyal, D., Mehdi, M., Mir, M. S. and Shikh, B. A.,2006. A case study: major insect pest associated with different vegetable crops in cold arid region, Ladakh of Jammu and Kashmir. *J. Entomol. Res*., 2006, 30, 169–174.

Patil, D.A. and R.J. Katti. 2012. **Modern agriculture, pesticides and human health:** a case of agricultural labourers in western Maharashtra. Journal of Rural Development. 2012; 31(3):305-318.

Phansawan, B., T. Prapamontol, P. Thavornyutikarn, S. Chantara, A. Mangklabruks and C. Santasup. 2015. A Sensitive Method for Determination of

Carbendazim Residue in Vegetable Samples Using HPLC-UV and Its Application in Health Risk Assessment. Chiang Mai J. Sci.; 42(3): 681-690.

Phansawan, B., T. Prapamontol, P. Thavornyutikarn, S. Chantara, A. Mangklabruks and C. Santasup. 2015. A Sensitive Method for Determination of Carbendazim Residue in Vegetable Samples Using HPLC-UV and Its Application in Health Risk Assessment. Chiang Mai J. Sci.; 42(3) : 681-690.

Pimentel, D.1997. Pest management in agriculture. In D. Pimentel (ed.), Techniques for reducing pesticide use: environmental and economic benefits. John Wiley & Sons, Chichester, 1-11.

Pritesh, P. and Subramanian, R. B. 2011. PCR based method for testing Fusarium wilt resistance of tomato. African Journal of Basic and Applied Sciences, 3(5); 222.

Ramadan, M.F.A.; Abdel-Hamid, M.M.A.; Altorgoman, M.M.F.; AlGaramah, H.A.; Alawi, M.A.; Shati, A.A.; Shweeta, H.A.; Awwad, N.S.2020. Evaluation of Pesticide Residues in Vegetables from the Asir Region, Saudi Arabia. Molecules. 25, 205.

Roy, N. K. 2002. **Pesticide residues and their environmental implications.** In: Roy, NK, editor. Chemistry of pesticides. New Delhi: CBS. p. 265–279.

Salamzadeh, J.; Shakoori, A.; Moradi, V. 2018. Occurrence of Multiclass Pesticide Residues in Tomato Samples Collected from Different Markets of Iran. J. Environ. Health Sci. Eng. 2018, 16, 55–63.

SANCO,.2010. European Commission Directorate General Health and Consumer Protection. Guidance document on pesticide residue analytical methods. SANCO/825.

Satpathy G., Tyagi Y.K. and Gupta R.K. 2011). Removal of organophosphorus (OP) pesticide residues from vegetables using washing solutions and boiling. Journal of Agricultural Science, 4(2): 69-78

Shehata, E. M. S., Y. A. Gehan and A. A. S. Ahmed. 2012. Pesticide-residue relationship and its adverse effects on occupational workers in Dakahlyia, Egypt. Applied Biological Research. 14(1): 24-32.

Stock, R. F. 2004. **Africa South of the Sahara:** A Geographical Interpretation. Guilford Press, New York.

Tomlin, C. 2004. **The Pesticide Manual: A** World Compendium. (13th ed.), British Crop Protection Council, Surrey, (United Kingdom).

Trewavas, A. and D. Stewart. 2003. Paradoxical effects of chemicals in the diet on health. Current Opinion Plant Biol 6:185–190.

Uysal-Pala,C., A. Bilisli. 2006. Fate of endosulfan and deltamethrin residues during tomato paste production. Journal of Central European Agriculture. Vol 7. No 2.343-348.

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

Riedel-de Haen - Bayer Crops Science - BASF AG (France) – DOW.

Zhao, L., Ge, J., Liu, F. and N. Jiang. 2014. Effects of storage and processing on residue levels of chlorpyrifos in soybeans. Food Chemistry, 150, 182–186.

****

انتهى بعونه تعالى

****