مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (38) العدد (2) 2016
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (38) No. (2) 2016

تحديد الأثر المتبقي لمبيديimidacloprid وacetamiprid في ثمار البندورة ضمن الزراعة المحمية في الساحل السوري

الدكتور موسى السمارة*
الدكتور محمد طويل**
نسرين علي علي***

(تاريخ الإيداع 8 / 10 / 2015. قبل للنشر في 7 / 4 / 2016)

□ ملخّص □

تم تقصي الأثر المتبقي للمبيدين imidacloprid و acetamiprid من مجموعة المبيدات النيونيكوتينيةNeonicotinoids في ثمار البندورة. جمعت العينات قبل الجني مباشرة من بيوت بلاستيكية في محافظة طرطوس، كما أخذت عينات عشوائية من ثمار البندورة من الأسواق في حمص وطرطوس واللاذقيةومن مراكز تجميع الخضار والفواكه في طرطوس.بغية تحديد الأثر المتبقي لهذين المبيدين والذي يمكن أن يصل إلى المستهلك. أجريت التحاليل باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء High Performance Liquid Chromatography(HPLC)باعتماد عمود Teknokroma C-18 (250mm* 4.6mm). تراوحت تراكيز المبيد acetamiprid بين 0.005-0.5 مغ/كغ والمبيد imidacloprid بين 0.01-0.48 مغ/كغ.

احتوى 13.6% من عينات البندورة في البيوت البلاستيكية ومن مراكز التجميع والأسواق على أثر متبقي من مبيد acetamiprid فوق الحدود العليا المسموحة maximum residue level (MRL) من قبل منظمة الأغذية والزراعة العالمية Food And Agriculture Organization(FAO)ومنظمة الصحة العالمية World Health Organization(WHO)ومن الاتحاد الأوروبي، بينماكان محتوى العينات من المبيد imidacloprid ضمن الحدود المسموح بها.

الكلمات المفتاحية: ايميداكلوبراید، اسيتامبراید، المبيدات النيونيكوتينية، البندورة، الأثر المتبقي للمبيدات.

* أستاذ – قسم الوقاية البيئية – المعهد العالي لبحوث البيئة – جامعة تشرين– اللاذقية– سورية
** أستاذ – قسم وقاية النبات – كلية الزراعة – جامعة تشرين– اللاذقية– سورية
*** طالبة ماجستير – قسم الكيمياء البيئية – المعهد العالي لبحوث البيئة – جامعة تشرين– اللاذقية– سورية

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (38) العدد (2) 2016
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (38) No. (2) 2016

Determination of imidacloprid and acetamiprid Residues in Greenhouse Tomato fruitsin the Coastal Area, Syria

Dr. Moussa Al Samara*
Dr. Mohammad Tawil **
Nesreen Ali ***

(Received 8 / 10 / 2015. Accepted 7 / 4 /2016)

□ ABSTRACT □

This study quantitatively measured the residues of two Neonicotinoids (acetamiprid&imidacloprid) in greenhouse tomato fruits. Samples were collected before harvest from greenhouses in Tartous and Latakia governorates,also random samples were collected from traditional markets in Hims, Tartous and Latakiaand market halls in Tartous to determine the insecticides residues which reach the customers. The analysis were performed using High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with column Teknokroma C-18 (250mm* 4.6mm – 5 μm). The concentrations varied between 0.005-0.5 mg/Kg for acetamiprid and between 0.01-0.48 mg/Kg for imidacloprid. The tested greenhouse tomatoes and random samples showed 13.6% contamination with acetamiprid above the maximum residue level (MRL)according to the Food And Agriculture Organization (FAO), World Health Organization (WHO) and the European Union legislationswhile all the tested samples for imidacloprid have concentrations below MRL limits, with imidacloprid having the highest detection rate among all samples.

Key words: imidacloprid, acetamiprid, Neonicotinoids, tomatoes, insecticides residues.

* **Professor in Environment Protection - High Institute of Environmental Researches – Tishreen University, Lattakia - Syria**
** **Professor in Plant Protection – Agriculture Faculty - Tishreen University, Lattakia - Syria**
*** **Master student in Environmental Chemistry - High Institute of Environmental Researches - Tishreen University, Lattakia – Syria**

مقدمة

تأتي البندورة في المرتبة الأولى من حيث المساحات المزروعة بين الخضار الطازجة في معظم بلدان العالم، فهي تنتشر بشكل واسع في آسيا وأوروبا وأمريكا الشمالية والجنوبية وشمال أفريقيا، وقد أصبحت من أهم المحاصيل الغذائية الرئيسية في العالم خلال أقل من خمسين عاماً.وفي سوريا احتلت البندورة المركز الرابع بين المواد الغذائية من حيث الكمية المنتجة في عام 2011 بحسب إحصاءات منظمة الأغذية والزراعة Food & Agriculture(FAO) Organization، فقد ازداد الإنتاج وأصبح كافياً للاستهلاك بالإضافة إلى وجود فائض للتصدير؛ وبلغ من البندورة المزروعة في الحقول أعوام 2002و2011 و 2013 على التوالي: 561562و622263 و 273009 طن والبندورة المزروعة في البيوت البلاستيكية 338586و532722 و 226734 طن، بينما ازداد عدد البيوت البلاستيكية من 56431 عام 2002 ليصبح 88787 عام 2011 ليتناقص مجدداً حيث بلغ 37789 بيت بلاستيكي في عام 2013 [1،2].

تساعد الظروف المناخية المعتدلة في الساحل على إنتاج البندورة في البيوت البلاستيكية باستخدام الحد الأدنى من التدفئة والتهوية الصناعية في الشتاء، وتنتج محافظتا طرطوس واللاذقية مايعادل 98% من البندورة المنتجة في البيوت البلاستيكية [3،4]. أدت العديد من العوامل إلى التمايز بين الشمال والجنوب في الساحل السوري، ويتميز الجزء الجنوبي بارتفاع نسبة البيوت البلاستيكية التي تتناقص مع الاتجاه للشمال وخاصة شمال بانياس، وحسب الإحصاءات الرسمية فقد تم تخصيص 80% من مساحة البيوت البلاستيكية لزراعة البندورة، يليها الخيار والفليفلة الخضراء والباذنجان [5].

تساعد الظروف في البيوت البلاستيكية من حيث درجة الحرارة والرطوبة المرتفعة على حدوث إصابات مرضية وحشرية ونيماتودية [6]مما يتطلب استخدام المبيدات لمكافحتها بتراكيز عالية [7]، كما أن عدم التقيد بفترات الانتظار يؤدي إلى تراكم الآثار المتبقية من المبيدات [6]. تعتبر الفواكه الحلقة الأضعف بسبب استهلاكها طازجة يليها الخضار والحبوب التي قد تطهى، مما يؤدي إلى تقليل نسبة الأثر المتبقي من المبيدات [8].

تفيد مراقبة الآثار المتبقية من المبيدات في المحاصيل الحقلية والبيوت البلاستيكية في التعرف على مخاطر الاستخدام المكثف للمبيدات الكيميائية، وزيادة الوعي لضرورة التقيد بفترات الانتظار بعد استخدامها، كل ذلك يشكل مساهمة مفيدة لضمان القدرة على دخول الأسواق التصديرية، وسيصب في مصلحة المستهلكين [5].

تعتمد السيطرة على آفات البندورة على استخدام المبيدات الكيميائية الصناعية التقليدية والتي تؤثر على الجهاز العصبي وتستهدف مجموعة كبيرة من الآفات، مثل المبيدات الفوسفورية العضوية Organophosphorus Compounds والكارباماتية Carbamates والبيروثرويدات Pyrethroids والنيونيكوتينات Neonicotinoids[9]. تعد المبيدات النيونيكوتينية مجموعة جديدة من المبيدات الحشرية تمتلك خصائص جهازية قوية[10]،تؤثر في الجهاز العصبي المركزي تنافسياً على مستقبلات الأستيل كولين النيكوتينية وتستخدم ضد الحشرات الثاقبة الماصة[11].

وجد أن المبيدينacetamiprid و imidacloprid لهما تأثيرات مشابهة للنيكوتين على مستقبلات nAChR عند الثدييات عند تراكيز أعلى من 1 ميكرومول/لتر، وبالتالي تؤثر سلباً على صحة الإنسان وخاصة تطور الدماغ، ولذلك هناك حاجة لمزيد من التحقيقات حولها لحماية صحة الأطفال [12]. بناء على نتائج هذه الدراسة ومقترحاتها، طلبت لجنة حماية الغذاء والدواء الأوروبية European Food Safety authority (EFSA)من هيئة منتجات حماية النبات Panel of Plant Protection Products (PPR) إعداد تقرير علمي عن تأثير هذين المبيدين، ووجد أنهما

قد يؤثران على النموتطور الوظائف العصبيةعند الأطفال[13]. تبين أن بعض هذه المبيدات تؤثر على النحلحيث تم منع استخدام المبيدات clothianidin و imidaclopridو thiamethoxam في الاتحاد الأوروبيعلى المحاصيل التي تجتذب النحلمنذ آذار 2013 [14،15،16]. بانتظار المزيد من المعلومات لإصدار قرار فيما يخص هذه المبيدات، سيستمر جمع المعلومات لتتم معالجتها [17].

وضعت السلطات المختصة أسساً للحد من خطورة هذه المشتقات وأصدرت القوانين التي تحدد قيم MRLلكل من المبيدين acetamiprid و imidacloprid في الخضار ومنها البندورة بـ 0.2 و 0.5 مغ/كغ على التوالي[18،19،20،21].

أهمية البحث وأهدافه

تتجلى أهداف هذا البحث في:

-تحديد الأثر المتبقي لمبيديimidacloprid و acetamipridفي ثمار البندورة ضمن الزراعة المحميةوبعد وصولها إلى الأسواق.

-رصد تأثير الممارسات الزراعية على الأثر المتبقي من المبيدات.

-مقارنة النتائج مع المعايير العالمية بهدف الوقوف على درجة أمان استخدام هذه المبيدات ضمن سوريا.

طرائق البحث و موادهـ

1. المواد المستخدمة

اختيرت للتحليل طريقة Obana وزملائه [22] حيث استخدمت مواد مرجعية معيارية لمبيدي acetamipridو imidaclporid من إنتاج شركة Sigma–Aldrich الألمانية وبنقاوة 99.9% لكل من المادتين، وحضرت المحاليل المعيارية للمبيدات بحل المواد المعيارية للمبيدات بالميتانول من أجل تحضير المحاليل المعيارية الأساسية stock solutions بتراكيز 100 مغ/لتر وحفظت في البراد بدرجة حرارة – 18°م لحين الاستخدام. أما محاليل العمل working solutions فحضرت من المحاليل الأساسية بالتمديد للحصول على التراكيز المطلوبة. استخدمت المذيبات المستخدمة:

أسيتونتريلacetonitrile نقاوة 99.8%(HPLC grade)إنتاج شركة Eurolab.

أسيتون acetone نقاوة 99.8% (HPLC grade)إنتاج شركة Chem–Lab.

هكسانn–Hexane نقاوة 95%(HPLC grade) إنتاج شركة Eurolab.

ميتانولmethyl alcohol نقاوة 99.9%(HPLC grade) إنتاج شركة Eurolab.

واستخدم لتجفيف العينات كلور الصوديوم Sodium Chloride نقاوة 99%(EP grade) إنتاج شركة Eurolab. وفي تحضير الطور المتحرك للتحليل على جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLCفوسفات أحادية البوتاسيوم Potassium Phosphate, Monobasic نقاوة 99%(ACS reagent) إنتاج شركة Sigma–Aldrich.

استخدمت خراطيش التنقيةcartridge من شركة Agilent الأمريكية: Bond Elut – PSA (500 مغ \ 3 مل) ونشطت بغسل المادة الماصة باستخدام 10 مل أستون متبوعة 10 مل أستون/هكسان 5:5 (v/v).

وSI–Mega BE (1 غرام\ 6 مل) ونشطت بغسل المادة الماصة باستخدام 10 مل أستون متبوعة 10 مل أستون/هكسان(v/v) 7:3.

2. الأجهزة المستخدمة

جهاز التحليل الكروماتوغرافي: استخدم في إنجاز هذا البحث جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC من إنتاج شركة Shimadzu اليابانية الموجود في مخابر المعهد العالي لبحوث البيئة – جامعة تشرين، والمزود بمضخة موديل LC–20AT، نازع غازات موديل DGU–20A3، حاقن آلي موديل SIL–20A يتسع لـ100 عبوة بحجم 2 مل، كاشف UV–VIS مع نظام diod array detector موديل SPD–M20Aووحدة معالجة موديل CBM–20A.استخدم للتحليل عمود C18 ماركة Teknokroma حجم الحبيبات 5ميكرومتر، طول العمود 25 سم وقطره 0.46 سم.وربط الجهاز بكومبيوتر يحوي برنامج التحكم وهو برنامج تشغيل نظام HPLC(LC solution) من شركة Shimadzu.

أجهزة مخبرية أخرى شملت: ميزان حساس ماركة Shimadzu يزن بدقة±0.0001 غرام، قمع بوخنر موصول بمضخة تخلية، خلاط منزلي ماركة Braun، جهاز ultrasonic cleaner لنزع الغازات من المحاليل المستخدمة، براد منزلي ماركة Hilife مزود بمجمدة حتى درجة – 26°م، مبخر دوار ، خلاط مغناطيسي . شملت الأدوات الزجاجية المستخدمة قياسات مختلفة من: دوارق وأقماع زجاجية، أسطوانات مدرجة، دوارق معيارية، حوجلات تبخير، ماصات زجاجية، أقماع فصل، زجاجات مزودة بأغطية، بالإضافة لماصات ميكروية بقياسات متعددة وسباتولات وحوامل معدنية وورق ترشيح.

3.منطقة الدراسة

اختيرت المنطقة الساحلية في سوريا للدراسة حيث تتركز زراعة البندورة في البيوت البلاستيكية. جمعت ثمار البندورة من البيوت البلاستيكية خلال أشهر آذار ونيسان وأيار عام 2015 من مناطق مختلفة موزعة على طول الساحل السوري شملت مناطق حريصون ودير البشلوابتلة، وبيوت بلاستيكية قريبة من مدينة بانياس على أوتوستراد بانياس وبصيرة وبلاطة والصفصافةوالدكيكة، بالإضافة لأخذ عينات من الأسواق في مدن طرطوس واللاذقية وحمصخلال أشهر نيسان وأيار وحزيران، وأماكن تجميع للخضار والفواكه (سوق هال) في منطقة الخراب ومدينة طرطوسخلال شهري نيسان وأيار.

تم الاعتيان من البيوت البلاستيكية قبل جمع ثمار البندورة بغرض تسويقها وأخذت معلومات حول رش المبيدات وفترات الانتظار قبل الجمع. لم يتم التأثير على قرارات الجمع والتوزيع بغرض تحديد الأثر المتبقي من المبيدات المدروسة والذي يصل إلى المستهلك النهائي. جمع 1 كغ من الثمار من ارتفاعات مختلفة للنبات، معرضة ومغطاة بالأوراق ومن كامل البيت البلاستيكي ومن الأطراف ونهاية الصفوف، وبحيث لا يقل عدد النباتات عن 12 نبتة، وفي حال كون البيت البلاستيكي مكون من أكثر من صالة، جمعت عينة من كل صالة على حدا، ووضعت في أكياس من البولي اتيلن.

كان الاعتيان عشوائياً من محلات البيع وأخذت عينات بوزن 1 كغ في كل مرة. كانت الخضار المسوقة في اللاذقية من إنتاج البيوت البلاستيكية في بانياس، بينما كانت في محافظتي طرطوس وحمص من إنتاج محافظة طرطوس. أما بالنسبة لنقطة تجميع الخراب التابعة لمدينة طرطوس، فكانت البندورة معدة للاستهلاك المحلي بالإضافة إلى نوع معد للتصدير، ويبين الجدول 1 مواعيد أخذ العينات من البيوت البلاستيكية والأسواق وأماكن التجميع.

الجدول 1: مواعيد وأمكنة أخذ العينات وعدد العينات

مكان العينات	تاريخ أخذ العينات	عدد العينات
بيوت بلاستيكية	2015/5/20---2015/3/12	22
أماكن تجميع الخضار في طرطوس	2015/5/10---2015/4/20	6
محلات بيع الخضار في الأسواق	2015/6/2---2015/4/20	22

4. تحضير العينات

طبقت بعد نقل العينات الخطوات التالية:تم وزن عينة 1 كغ من ثمار البندورة بعد إزالة حوامل الثمرة، وطحنت العينات كاملة بدون غسيل لمدة 5 دقائق للحصول على خليط متجانس، ونقلت بعدها إلى بيشر ليتم تحريكها وخلطها عند تعبئتها في أكياس من البولي اتيلن بوزن 250 غرام لكل كيس للحفاظ على تجانس الخليط، وبذلك قسمت إلى عينات فرعية sub samples، ودونت المعلومات التفصيلية عنها، ثم حفظت في المجمدة على درجة حرارة – 26°م حتى إجراء عملية الاستخلاص.

تم اعتماد طريقة الاستخلاص للمبيدين المدروسين حسب Obana وزملائه (2002) [22]، حيث تخرج العينة من المجمدة وتترك بدرجة حرارة الغرفة حتى زوال التجميد. يوزن 20 غرام من العينة وتنقل إلى دورق زجاجي سعة 250 مل ويضاف 100 مل أسيتونتريل لاستخلاص المبيدات ويتم التحريك باستخدام خلاط مغناطيسي لمدة دقيقتين، ثم تنقل الخلاصة بعد ترشيحها إلى قمع فصل.يضاف 5 غرام كلور الصوديوم ويرج قمع الفصل لمدة دقيقة لفصل طبقة الماء، ويؤخذ كمية 50 مل من الخلاصة بعد ترشيح الطور العضوي لفصل بلورات الملح المتبقية، وهذه الكمية تعادل 10 غرام من العينة.

اتبعت الخطوات التالية لتنقية العينات: يؤخذ 50 مل من الخلاصة في حوجلة ذات قاع مدور وتبخر حتى تجف تقريباً، وتحل المادة المتبقية باستخدام 2 مل أستون، ثم تغسل الحوجلة باستخدام 2 مل أستون وتجمع مع 4 مل هكسان بحيث يصبح تركيز الأستون النهائي 50%.يضاف الخليط إلى عمود التنقيةPSA الموصول إلى وعاء زجاجي مزود بغطاء لاستقبال المزيج ويرمى؛ يضاف لاحقاً 5 مل من مزيج أستون –هكسان (1:1) لحل المبيدات من عمود PSA، ثم يبخر المزيج ويحل المتبقي في 2 مل من مزيج أستون –هكسان (7:3).يمرر المزيج في عمود التنقية SI ، ثم يغسل العمود باستخدام 10 مل من المزيج السابق ويرمى المحلول، ويغسل العمود مجدداً باستخدام مزيج أستون – هكسان (6:4) لحل مبيدي استامبرايد وايميداكلوبرايد، ثم يبخر المزيج ويحل المتبقي بعدها بالميتانول ويضبط الحجم النهائي على 2 مل.

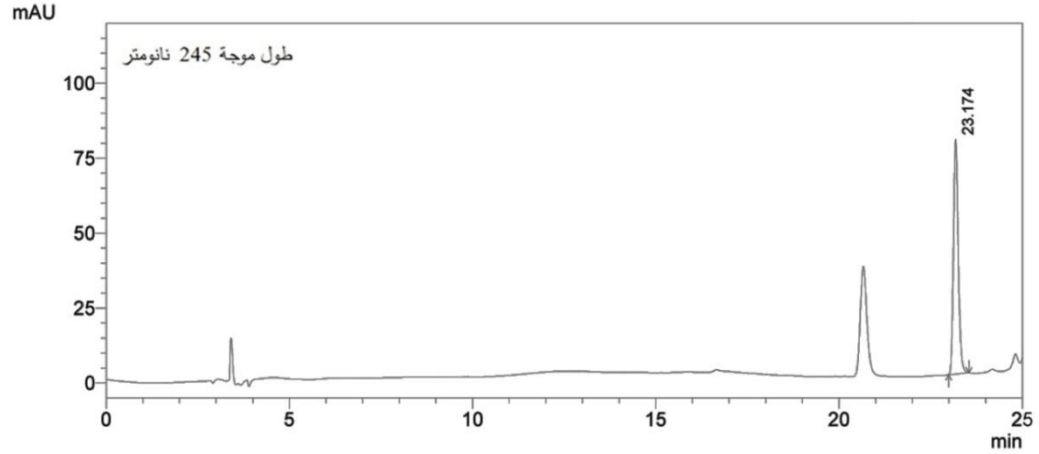
5. طريقة التحليل

تم اعتماد طريقة التحليل لمبيدي imidacloprid, acetamiprid حسبObana وزملائه [22]، حيث استخدم جهاز HPLC–UV مع نظام Diod–Array Detector (DAD) لأن مبيد imidacloprid غير طيار، ولتجنب تداخل مصفوفة العينة عند تحديد الأثر المتبقي لمبيد acetamiprid عند استخدام جهاز GC. أجري التحليل بدرجة حرارة المخبر والتي ضبطت على الدرجة 26 ± 2 °م من خلال المكيف الموجود داخل المخبر حيث أن الجهاز غير مزود بفرن حراري.

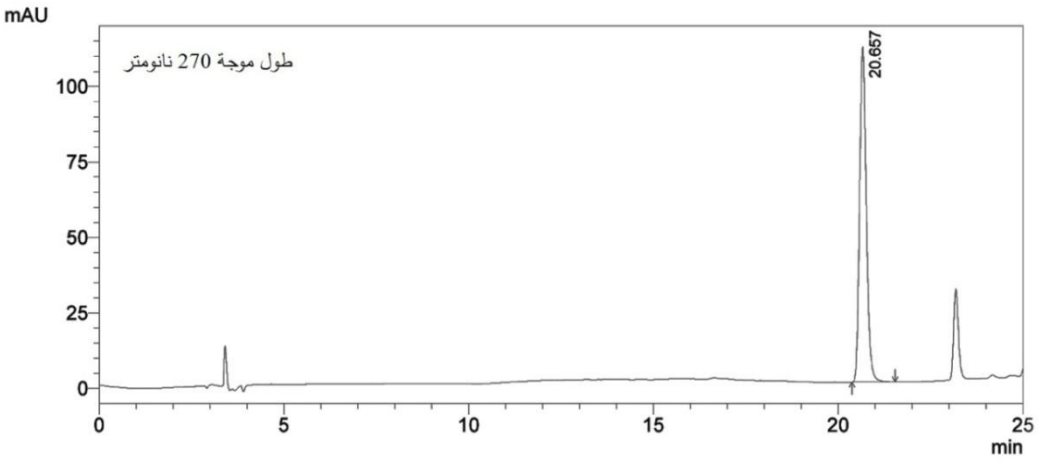
النتائج والمناقشة

1.4. اختبار المجال الخطي للكاشف لمبيدي استامبراید وایمیداکلوبراید

يظهر الشكلان 1 و 2 الكروماتوغرامات الناتجة عن حقن المحلول المعياري لكل من المبيدين معاً بتركيز 5 مغ/لتر عند طولي موجة 245 و 270 نانومتر ، يكون الامتصاص الأعظمي λ_{max} لمبيد اسيتامبراید عند طول موجة 245 نانومتر وزمن احتفاظ 23.17 دقيقة، وللايميداكلوبراید عند طول موجة 270 نانومتر وزمن احتفاظ 20.66 دقيقة. حللت المبيدات وحددت بدقة ووضوح بدون تداخلات مع مصفوفة العينة أو بين القمتين الممثلتين للمبيدين المدروسين.



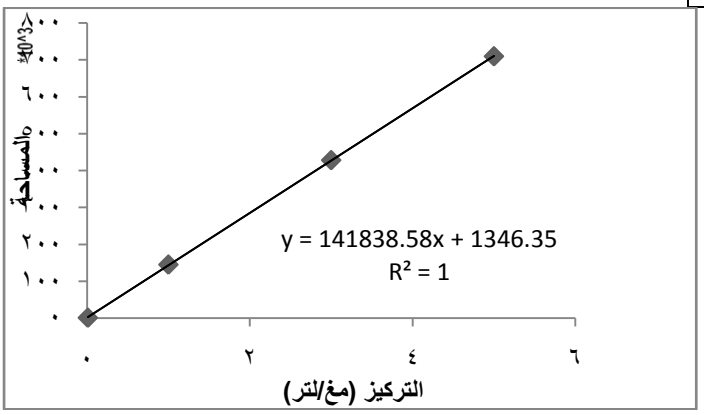
الشكل 1: الكروماتوغرام الناتج عند طول موجة 245nm لمبيد acetamiprid



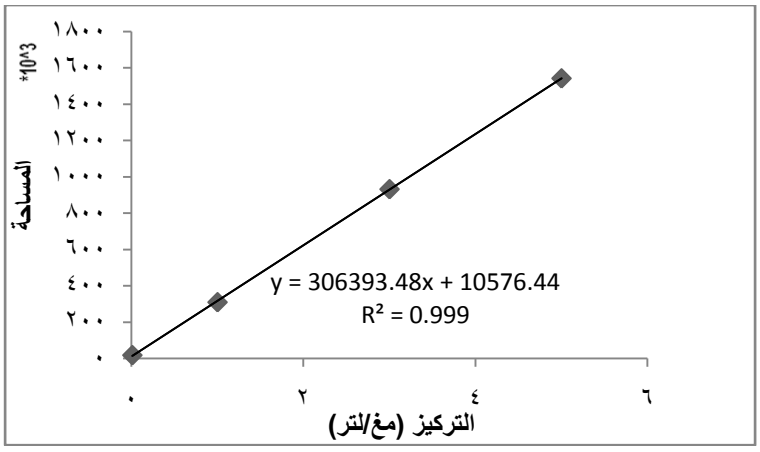
الشكل 2: الكروماتوغرام الناتج عند طول موجة 270 nm لمبيد imidacloprid

تم اختبار المجال الخطي لاستجابة الكاشف للمبيدات المدروسة، حيث حقنت تراكيز مختلفة من المبيدين وهي0.01 , 1 ,3 , 5مغ/لتر، وكانت العلاقة خطية ضمن المجال المذكوروالتركيز الأخفض الممكن كشفه 0.01 مغ/لتر لكل من مبيدي استامبراید وایمیداکلوبراید والذي يقابل0.002 مغ/كغ بندورة. يبين الشكلان 3 و 4الخط المستقيم الممثل للعلاقة بين التركيز واستجابة الكاشف (المساحة) لكل من المبيدين.

Acetamiprid	
المساحة	التركيز (مغ/لتر)
909	0.01
144921	1
428020	3
709501	5



الشكل 3: المنحني المعياري للأسيتامبرايد



الشكل 4: المنحني المعياري للإيميداكلوبرايد

Imidacloprid	
المساحة	التركيز (مغ/لتر)
18310	0.01
309900	1
932246	3
1542455	5

2. تحديد الأثر المتبقي للمبيدين في عينات البندورة المجموعة من البيوت البلاستيكية

يبين الجدول (2) نتائج تحديد المبيدات في العينات المجموعة من البيوت البلاستيكية. تراوحت تراكيز مبيد اسيتامبرايد بين 0.005 – 0.3 مغ/كغ بندورة وكانت 12 عينة خالية تماماً من المبيد، وكان التركيز أقل من حد الكشف في عينة واحدة.أظهرت النتائج وجود 3 عينات مخالفة بنسبة 13.6% من العينات، وجميعها من منطقة بانياس.

تراوحت تراكيز مبيد ايميداكلوبراید 0.02 – 0.48 مغ/كغ، وكانت عينتان خاليتان تماماً من المبيد، بينما كان عدد العينات الحاوية على مبيد أقل من حد الكشف 9 عينات، وكانت كل العينات مطابقة بحسب FAO والاتحاد الأوروبي.

الجدول 2: نتائج تحديد المبيدين في عينات البندورة المجموعة من البيوت البلاستيكية

رقم العينة	مكان العينات	تاريخ أخذ العينة	تاريخ إجراء التحليل	الأثر المتبقي من المبيد (مغ/كغ)	
				acetamiprid	imidacloprid
1	بانياس – حريصون	2015\3\12	2015\8\9	0.30	0.28
2	بانياس – اوتوستراد طرطوس	2015\3\12	2015\8\16	0.24	0.12
3	طرطوس بصيرة 1	2015\3\28	2015\8\4	–	0.06
4	طرطوس – بصيرة 2	2015\3\28	2015\8\4	–	Nd
5	طرطوس – بصيرة 3	2015\3\28	2015\8\4	0.07	0.02
6	بانياس – حريصون	2015\3\28	2015\8\9	0.06	0.48
7	طرطوس – الصفصافة 1	2015\4\4	2015\8\4	–	0.02
8	طرطوس – الدكيكة 1	2015\4\4	2015\8\4	–	0.04
9	طرطوس الدكيكة 2	2015\4\4	2015\8\4	–	Nd
10	طرطوس – الصفصافة 2	2015\4\4	2015\8\9	0.10	0.03
11	طرطوس – الدكيكة 3	2015\4\10	2015\8\4	–	Nd
12	طرطوس – الدكيكة 4	2015\4\10	2015\8\9	Nd	Nd
13	طرطوس – الدكيكة 5	2015\4\17	2015\8\9	0.07	–
14	طرطوس – الدكيكة6	2015\4\17	2015\8\18	–	Nd
15	طرطوس – الصفصافة 3	2015\4\20	2015\8\16	0.005	–
16	بانياس – ابتلة	2015\4\20	2015\8\9	0.23	0.04
17	طرطوس – البلاطة	2015\4\20	2015\8\16	–	0.22
18	بانياس – دير البشل	2015\4\20	2015\8\18	0.05	0.10
19	طرطوس – الصفصافة 4	2015\4\20	2015\8\18	–	Nd
20	طرطوس – الدكيكة 7	2015\4\20	2015\8\24	–	Nd
21	طرطوس – الصفصافة 5	2015\4\20	2015\8\18	–	Nd
22	طرطوس – الصفصافة 6	2015\5\20	2015\8\24	–	Nd

Nd*: Not detected أقل من حد الكشف (0.002مغ/كغ)

3. تحديد الأثر المتبقي للمبيدينفي العينات المأخوذة من الأسواق

يبين الجدول (3) نتائج تحديد المبيدات في العينات المجموعة من محلات البيع في الأسواق. تراوحت تراكيز مبيد اسيتامبراید بين 0.03 – 0.5 مغ/كغ بندورة وكانت 13 عينة خالية تماماً من المبيد. عدد العينات المخالفة 3عينات بنسبة 13.6% من العينات بحسب الكودكس، وهي اثنتان من مدينة حمص (مصدرها من محافظة طرطوس)

وواحدة من مدينة اللاذقية (مصدرها من ريف بانياس).تراوحت تراكيز مبيد ايميداكلوبراييد 0.01 – 0.22 مغ/كغ، وكانت عينة واحدة خالية تماماً من المبيد، بينما كان عدد العينات الحاوية على مبيد أقل من حد الكشف 15 عينة، وكانت كل العينات مطابقة.

الجدول 3: نتائج تحديد المبيدين في عينات البندورة من الأسواق

رقم العينة	مكان العينات	تاريخ أخذ العينة	تاريخ إجراء التحليل	الأثر المتبقي من المبيد (مغ/كغ)	
				acetamiprid	imidacloprid
1	حمص	2015\4\3	2015\8\4	–	–
2	طرطوس	2015\4\3	2015\8\9	0.03	Nd
3	حمص	2015\4\20	2015\8\9	0.21	Nd
4	اللاذقية	2015\4\20	2015\8\16	–	0.08
5	اللاذقية	2015\4\20	2015\8\24	–	0.15
6	اللاذقية	2015\4\20	2015\8\24	–	Nd
7	حمص	2015\4\26	2015\8\4	–	0.07
8	اللاذقية	2015\4\27	2015\8\4	0.07	Nd
9	اللاذقية	2015\4\27	2015\8\4	0.08	0.03
10	حمص	2015\4\28	2015\8\4	–	Nd
11	طرطوس	2015\4\29	2015\8\16	–	Nd
12	طرطوس	2015\5\2	2015\8\24	0.15	0.22
13	حمص	2015\5\3	2015\8\4	–	Nd
14	اللاذقية	2015\5\3	2015\8\9	–	0.01
15	حمص	2015\5\3	2015\8\4	0.50	Nd
16	اللاذقية	2015\5\5	2015\8\16	0.22	Nd
17	طرطوس	2015\5\5	2015\8\18	0.11	Nd
18	اللاذقية	2015\5\6	2015\8\18	0.07	Nd
19	حمص	2015\5\9	2015\8\4	–	Nd
20	حمص	2015\5\20	2015\8\4	–	Nd
21	حمص	2015\6\2	2015\8\4	–	Nd
22	طرطوس	2015\6\2	2015\8\16	–	Nd

Nd*: Not detected أقل من حد الكشف (0.002 مغ/كغ)

4. تحديد الأثر المتبقي للمبيدات المدروسة في عينات البندورة المجموعة من نقاط التجميع

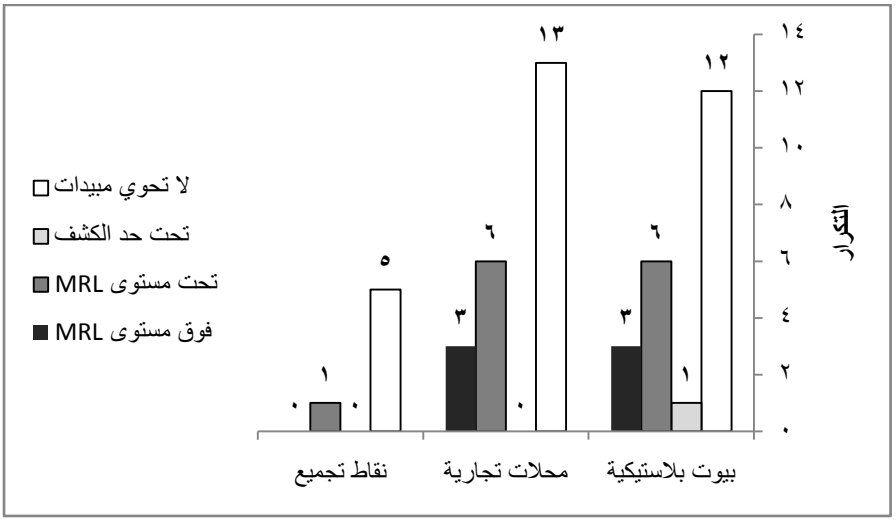
يبين الجدول (4) نتائج تحديد المبيدات في العينات المجموعة من نقاط التجميع. احتوت عينة واحدة على مبيد اسيتامبراييد تحت حدMRL، بينما كانت باقي العينات خالية تماماً من المبيد.تراوحت تراكيز مبيد ايميداكلوبراييد 0.01 – 0.36 مغ/كغ، وكان عدد العينات الحاوية على مبيد أقل من حد الكشف3 عينات، وكل العينات مطابقة.

الجدول 4: نتائج تحديد المبيدين في عينات البندورة المجموعة من نقاط التجميع

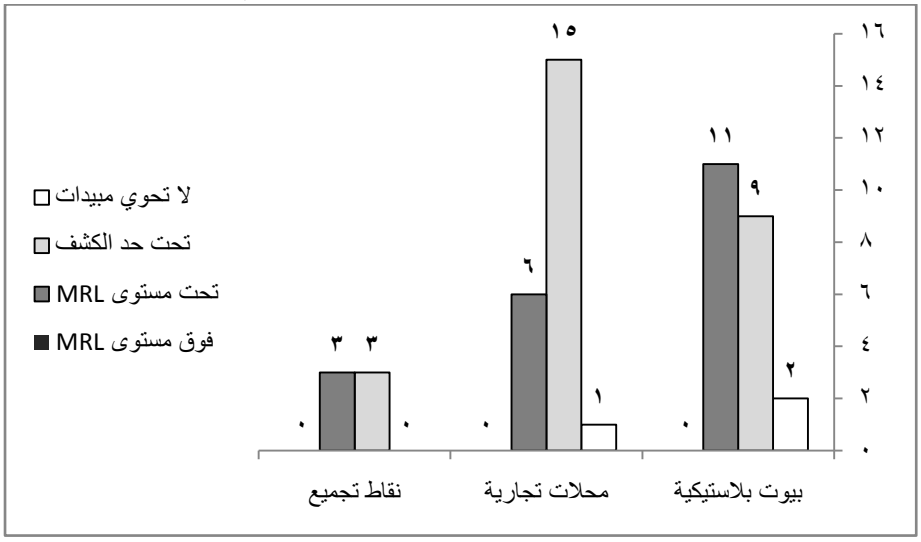
رقم العينة	مكان العينات	تاريخ أخذ العينات	تاريخ إجراء التحليل	الأثر المتبقي من المبيد (مغ/كغ)	
				Acetamiprid	imidacloprid
1	طرطوس	2015\5\10	2015\8\4	–	Nd
2	الخراب 1	2015\4\20	2015\8\4	–	0.01
3	طرطوس	2015\5\10	2015\8\4	–	0.02
4	الخراب 2	2015\4\20	2015\8\16	0.16	0.36
5	الخراب 3	2015\4\20	2015\8\18	–	Nd
6	الخراب 4	2015\4\20	2015\8\24	–	Nd

Nd*: Not detected أقل من حد الكشف (0.002 مغ/كغ)

يظهر الشكلان 5 و6ملخصاً لنتائج البحث للمبيدين المحللينويشمل عدد العينات وتوزعها بحسب أماكن العينات وتقسيمها بحسب نتائج التحاليل فيما إذا كانت تحوي على مبيدات أو تجاوز التراكيز لحدود MRL المسموحة.كانت أغلب العينات إما لا تحوي مبيد اسيتامبراييد مطلقاً أو أن التراكيز تحت حد الكشف (31 عينة) بينما كانت التراكيز تحت حد MRL في 13 عينة، أما العينات المخالفة فهي 6 عينات (3 من البيوت البلاستيكية جميعها من ريف بانياس و 3 من المحلات التجارية اثنتان منها جمعت من مدينة حمص وعينة واحدة من اللاذقية).أما بالنسبة لمبيد ايميداكلوبراييد كانت 30 عينة غير حاوية على المبيد أو أن التراكيز تحت حد الكشف، بينما احتوت 20 عينة على أثر متبقي من المبيد تحت الحد المسموح به ولم يوجد عينات مخالفة. أخذت ثمار البندورة الناضجة والجاهزة للقطاف عند جمع العينات من البيوت البلاستيكية خلال فترات لم تتجاوز 3–4 أيام من تاريخ آخر رش للمبيد على المحصول، وإن فترات الانتظار قبل القطاف للمبيدات هي : يوم واحد لمبيد اسيتامبرايدو 3 أيام لمبيد ايميداكلوبراييد، لذلك فمن الضروري التقيد بفترات الانتظار قبل القطاف وكذلك الكميات الواجب استخدامها من المبيدات عند رش نباتات البندورة، وقد يكون استخدام كميات كبيرة من المبيدات السبب في تجاوز الأثر المتبقي لمبيد اسيتامبراييد الحد المسموح به في كل من عينات البيوت البلاستيكية وعينات الأسواق.

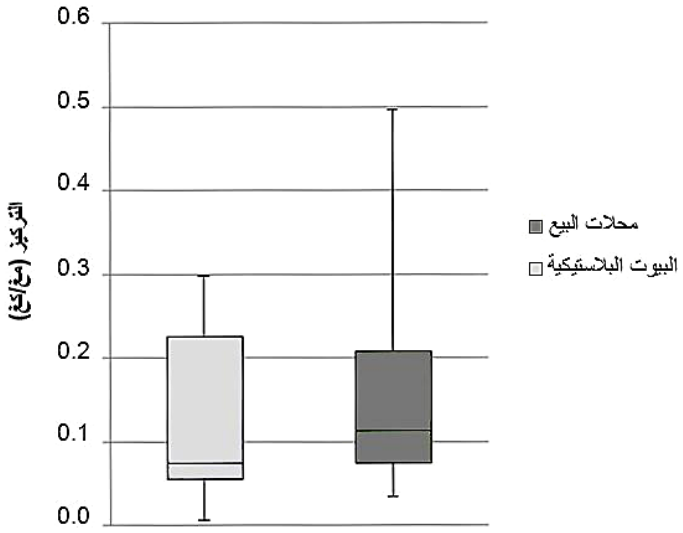


الشكل 5: عدد العينات وتوزيعها بحسب مصدرها واحتوائها على أثر متبقي من مبيد اسيتامبراييد

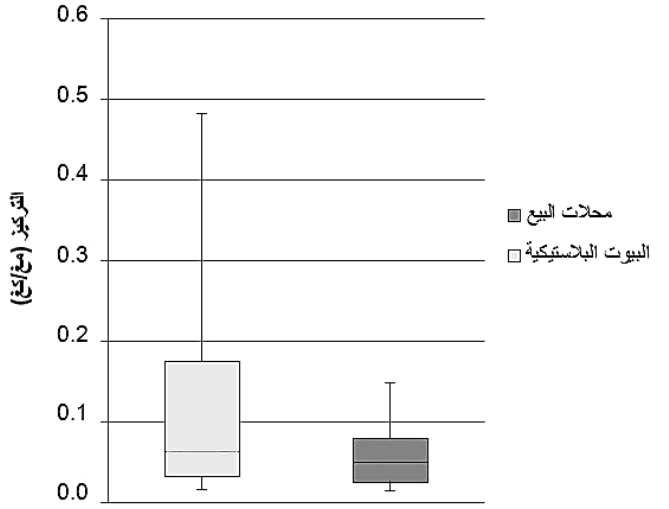


الشكل 6: عدد العينات وتوزيعها بحسب مصدرها واحتوائها على أثر متبقي من مبيد ايميداكلوبراييد

يبين الشكلان 7 و 8 توزع التراكيز في العينات الحاوية على أثر متبقي من المبيدات المدروسة، وقد تباينت قيم التراكيز المحددة لمبيد اسيتامبراييد في عينات البيوت البلاستيكية حيث أن قيمة الوسيط 0.07 والقيمة الدنيا والعليا 0.005 و 0.3 مغ/كغ على التوالي، بينما كان التباين أكبر في عينات محلات البيع وقيمة الوسيط 0.11 بينما القيمة الدنيا والعليا 0.03 و 0.5 مغ/كغ على التوالي. أما بالنسبة لمبيدايميداكلوبراييد، تباينت قيم التراكيز بشكل كبير في عينات البيوت البلاستيكية وكانت قيمة الوسيط 0.06 مغ/كغ بينما القيمتين العليا والدنيا 0.015 و0.48 على التوالي، أما القيم المحددة في عينات محلات البيع فهي أكثر تجمعاً حيث أن قيمة الوسيط 0.05 والقيمتين الدنيا والعليا 0.01 و0.15 على الترتيب.



الشكل 7: توزع تراكيز الآثار المتبقية من مبيد اسيتامبراید في العينات الإيجابية



الشكل 8: توزع تراكيز الآثار المتبقية من مبيد ايميداكلوبراید في العينات الإيجابية

الاستنتاجات والتوصيات

كانت معظم النتائج التي توصلنا إليها خلال البحث مطمئنة حيث أن الأثر المتبقي من المبيدات المدروسة تحت الحدود المسموحة وبالتالي تعتبر آمنة، أما بالنسبة للعينات والتي تجاوز فيها الأثر المتبقي لمبيد أسيتامبراید الحدود المسموحة فكانت في عينات البيوت البلاستيكية، وعينات الأسواق قد يكون نتيجة استخدام كميات أكبر من المبيدات عند الرش أو زيادة عدد مرات الرش، لذلك يوصى بـ:

-ضرورة وجود برامج مراقبة للآثار المتبقية من المبيدات في السلع الغذائية تشمل الخضار والفواكه، والسلع المصنعة وأغذية الأطفال بإدارة وزارة التجارة الداخلية وحماية المستهلك ولعدة سنوات، حيث أن هذا العمل كبير لا تكفي الجهود الفردية لتغطيته؛ وإجراء أبحاث في هذا المجال ضمن النشاط البحثي في الجامعات.

-رفع ثقافة المزارعين حول أهمية التقيد بفترات الانتظار لتسويق منتجات آمنة للمستهلك.

المراجع

1. وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي . *المجموعة الإحصائية الزراعية السنوية.* الجمهورية العربية السورية، 2011، 46.

2. وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي . *المجموعة الإحصائية الزراعية السنوية.* الجمهورية العربية السورية، 2013، 214.

3. الحموي. *بشير. ملخصسلعيرقم 3 لمحةعنالبندورةفيسورية*. المركزالوطنيللسياساتالزراعية، وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي بالتعاون مع مشروع الفاو GCP/SYR/006/ITA، 2006، 8.

4. منصور، فايز. المنظور *السلعي الزراعي رقم 3 – البندورة في سوريا*. المركزالوطنيللسياساتالزراعية، وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي بالتعاون مع مشروع الفاو GCP/SYR/006/ITA، 2007، 29.

5. واتنباخ، هورست. *التقرير الفني – النظم الزراعية في الجمهورية العربية السورية.* المركز الوطني للسياسات الزراعية، وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي بالتعاون مع مشروع الفاو GCP/SYR/006/ITA، 2006، 51.

6. CHAUHAN, S, S; NEGI, S; SINGH, N; BHATIA, G; SRIVASTAVA, A. *Monitoring of Pesticides Residues in Farmgate Vegetables of Uttarakhand, India.* Wudpecker Journal of Agriculture Research, Vol. 1, N°. 7, 2012, 250-256.

7. HAARSTAD, K; BAVOR, J; ROSETH, R. *Pesticides in Greenhouse Runoff, Soil and Plants: A Screening.* The Open Environment & Biological Monitoring Journal, Vol, 5, 2012, 1-13.

8. SHEIKH, S, A; NIZAMANI, S, M; PANHAWAR, A, A; MIRANI, B, N. *Monitoring of Pesticide Residues in Vegetables Collected from Markets of Sindh, Pakistan.* Food Science and Technology Letters, Vol. 4, N°. 1, 2013, 41-45.

9. SHAMS EL DIN, A; AZAB, A; ABD EL-ZAHER, T; ZIDAN, Z; MORSY, A. *Persistance of Acetamiprid and Dinotefuran in Cucumber and Tomato Fruits*. American-Eurasian Journal of Toxicological Sciences, Vol. 4, N°. 2, 2012, 103-107.

10. SIMON-DELSO, N; AMARAL-ROGERS, V; BELZUNCES, L, P; BONMATIN, J. M; CHAGNON, M; DOWNS, C; FURLAN, L; GIBBONS, D, W; GIORIO, C; GIROLAMI, V; GOULSON, D; KREUTZWEISER, D, P; KRUPKE, C, H; LIESS, M; LONG, E; MCFIELD, M; MINEAU, P; MITCHELL, E, A, D; MORRISSEY, C, A; NOOME, D, A; PISA, L; SETTELE, J; STARK, J, D; TAPPARO, A; VAN DYCK, H; VAN PRAAGH, J; VAN DER SLUIJS, J, P; WHITEHORN, P, R; WIEMERS, M. *Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites.*Environmental Science and Pollution Research, Vol. 22, N°. 1, 2015, 5-34.

11. LEE, P. *Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals*. John Wiley & Sons Ltd, England, 2003, 1428.

12. KIMURA-KURODA, J; KOMUTA, Y; KURODA, Y; HAYASHI, M; KAWANO, H. *Nicotine-Like Effects of the Neonicotinoid Insecticides Acetamiprid and Imidacloprid on Cerebellar Neurons from Neonatal Rats*. PLoS ONE, Vol. 7, N°. 2, 2012, e32432.

13. (EFSA) EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY.*Scientific Opinion on the Developmental Neurotoxicity Potential of acetamiprid and imidacloprid*. EFSA Journal, Italy, Vol. 11, N°. 12, 2013, d, 47.

14. (EFSA) EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. *Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance clothianidin,*, EFSA Journal, Italy, Vol. 11, N°. 1, 2013, a, 58.

15. (EFSA) EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. *Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance thiamethoxam*. EFSA Journal, Italy, Vol. 11, N°. 1, 2013, b, 68.

16. (EFSA) EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. *Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance imidacloprid*, EFSA Journal, Italy, Vol. 11, N°. 1, 2013, c, 55.

17. (EFSA) EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. *Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of confirmatory data submitted for the active substance imidacloprid*. EFSA Journal, Vol. 12, N°. 7, 2014, 20.

18. (CAC) CODEX ALIMENATRIUS DATABASE. Pesticide Residue In Food And Feed, Maximum Residue Limits For Tomato.http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/commodities/details.html?d-16497-o=2&id=320&d-16497-s=1, Retrieved On 25/1/2015.

19. (CAC) CODEX ALIMENATRIUS DATABASE. Pesticide Residue In Food And Feed, Pesticides Details:Acetamiprid.http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/pesticides/details.html?d-16497-o=1&id=246&d-16497-s=2, Retrieved On 25/1/2015.

20. THE EUROPEAN COMMISSION. *Commission Regulation (EU) No 491/2014*. Official Journal of the European Union, 2014, 91.

21. THE EUROPEAN COMMISSION. *Commission Regulation (EU) 2015/846*. Official Journal of the European Union, 2015, 49.

22. OBANA, H; OKIHASHI, M; AKUTSU, A. *Determination of Acetamiprid, Imidacloprid and Nitenpyran Residues in vegetables and fruits by high-performance liquid chromatography with diod-array detection*. Journal of Agriculture and Food Chemistry, Vol. 50, N°. 16, 2002, 4464-4467.