Residual effect of methomyl and chlorpyrifos pesticides on tomato fruits produced in Banias region

Dr. Dima aldiab[*]
Faten ibrahim[**]

(Received 27 / 8 / 2023. Accepted 20 / 9 / 2023)

□ ABSTRACT □

Food contamination with agricultural pesticides is considered one of the important topics at the present time, as a result of the harmful effects of these pesticides on human health in the long term. Tomatoes were chosen as one of the important vegetables widely consumed for their health benefits and are largely produced in the coastal region. The presence of both methomyl and chlorpyrifos was detected and the concentrations of these pesticides were determined using a gas chromatography device equipped with a flame ionization detector (FID). The results showed that about 70% of the samples contained pesticides, as chlorpyrifos was found in 27 samples in a range of concentrations ranging from 0.019-988 mg / kg, and all samples exceeded the MRL value approved by the European Union, of 0.01 mg / kg, and methomyl was found in 13 samples in the range The concentrations ranged between 0.028 – 188.6 mg/kg, and all samples exceeded the MRL value approved by the European Union of 0.01 mg/kg, noting that methomyl is currently a pesticide that is banned from use globally.

Keywords: chlorpyrifos, methomyl, tomato, gas chromatography**.**

Copyright **:**Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

[*]**Assistant professor- Faculty of pharmacy-Tishreen University-Lattakia-Syria.**
[**]**Postgraduate student-Faculty of pharmacy- Tishreen University-Lattakia- Syria.**

الأثر المتبقي لمبيدات ميثوميل وكلوربيرفوس في ثمار البندورة المنتجة في منطقة بانياس

د. ديمة الدياب*

فاتن ابراهيم**

(تاريخ الإيداع 27 / 8 / 2023. قبل للنشر في 20 / 9 / 2023)

□ ملخّص □

يعد تلوث الأغذية بالمبيدات الزراعية من المواضيع الهامة في الوقت الحالي وذلك نتيجة للآثار الضارة لهذه المبيدات على صحة الانسان على المدى البعيد. تم اختيار ثمار البندورة كونها من الخضار الهامة المستهلكة بشكل واسع لفوائدها الصحية انتاجها الكبير في المنطقة الساحلية . تمت دراسة وجود كل من المبيدين الزراعيين، الميثوميل والكلوربيرفوس وتحديد تراكيزهما باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية المزودة بكاشف تأين اللهب FID في 43 عينة من ثمار البندورة التي جمعت من السوق المحلية في مدينة بانياس في سورية، بينت النتائج أنه حوالي 70% من العينات احتوت على بقايا هذين المبيدين، اذ عثر على الكلوربيرفوس في 27عينة من العينات المدروسة، بمجال للتراكيز تراوح بين 0.019–988 ملغ/كغ وتجاوزت جميع العينات قيمة MRL المعتمدة في هيئة الاتحاد الأوروبي والبالغة 0.01 ملغ/كغ، بينما عثر على الميثوميل ضمن 13 عينة بمجال للتراكيز تراوح بين 0.028 – 188.6 ملغ/كغ وتجاوزت جميع العينات قيمة MRL المعتمدة في هيئة الاتحاد الأوروبي البالغ 0.01 ملغ/كغ علماً أن الميثوميل حالياً من المبيدات ممنوعة الاستخدام عالمياً.

الكلمات المفتاحية: كلوربيرفوس، ميثوميل، بندورة، الكروماتوغرافيا الغازية.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين– سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

* **أستاذ مساعد – كلية الصيدلة – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.**

** **طالبة ماجستير– كلية الصيدلة – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.**

مقدمة

المبيدات عبارة عن مادة أو خليط من المواد المستخدمة لحماية المحاصيل الزراعية عن طريق منع، تدمير، أو تقليل الضرر الناتج عن أية آفة. يمكن أن تكون تلك الآفات إما حشرات، ديدان، أعشاب، طيور، ثديات أو ميكروبات تنافس الإنسان على الغذاء وتساعد بانتشار الأمراض حيث يتم استخدام هذه المبيدات خلال مراحل الانتاج، التخزين، النقل والتوزيع للمحاصيل (Yadav and Devi, 2017). توجد عدة تصنيفات للمبيدات تبعاً لـ: السمية، طريقة الدخول، وظيفة المبيد والتركيب الكيميائي. تعتمد سمية المبيدات بشكل أساسي على عاملين هما الجرعة وزمن التعرض، وبناءً عليه يوجد نوعين من السمية حادة ومزمنة. صنفت منظمة الصحة العالمية WHO المبيدات على أساس السمية الحادة بالتعرض عن طريق الفم والجلد لدى الفئران، وذلك بناءُ على قيمة (LD_{50}) lethal dose 50 وهي عدد ميليغرامات المادة السامة لكل كيلوغرام من وزن الجسم (mg/Kg) اللازمة لقتل 50% من حيوانات التجربة وعندما يكون المبيد بالشكل الغازي يتم اعتماد قيمة (LC_{50}) lethal concentration 50 وهي متوسط تراكيز المادة الكيميائية اللازمة لقتل 50% من حيوانات التجربة وهنا التعرض عن طريق الاستنشاق ويعبر عنها بالميلغرام لكل ليتر (mg/L). لضمان أمان الأغذية تم اعتماد قيمة الحد الأقصى للبقايا (MRL) Maximum residue limits وهو أقصى تركيز مسموح به لبقايا المبيدات معبراً عن بالميلغرام لكل كيلوغرام (mg/Kg) وهي قيمة خاصة بكل مبيد (Akash *et al*, 2018; Zikankuba *et al*, 2019). تقسم المبيدات تبعاً لطريقة الدخول للمجموعات التالية: مبيدات جهازية، مبيدات غير جهازية، تسمم المعدة، التبخير والمواد الطاردة للحشرات (Abubakar *et al*,2020)، تصنف المبيدات حسب الوظيفة وفق التالي: مبيدات الفطريات، مبيدات الأعشاب، مبيدات حشرية، مبيدات ديدان ومبيدات القوارض (Pandya, 2018)، أما بالاعتماد على التركيب الكيميائي تصنف ضمن المجموعات التالية: مبيدات الآفات غير العضوية ومبيدات الآفات العضوية التي تقسم الى Organochlorine، organophosphate، Carbamate، Pyrethroids .

من المبيدات الحشرية المستخدمة من قبل المزارعين، الكلوربيرفوس الذي ينتمي لمجموعة الفوسفور العضوي ويعتبر من المبيدات الحشرية واسعة الطيف، فعال عن طريق التلامس والابتلاع لأنواع مختلفة من محاصيل الخضراوات والفواكه (Rathod and Garg, 2017)، ووفقاً لتصنيف منظمة الصحة العالمية WHO للسمية ينتمي الكلوربيرفوس الى المبيدات ذات السمية المعتدلة (Farsani *et al*, 2021). تبلغ قيمة الحد الأقصى للبقايا في ثمار البندورة MRL 0.01 ملغ/كغ وذلك اعتماداً على هيئة الاتحاد الأوروبي. تتمثل آلية عمله بتثبيط أنزيم الأستيل كولين أستيراز (AChE) (Schulze *et al*,1997)، وتشمل علامات التسمم الحاد: افراز اللعاب، ضيق التنفس، شلل، قيء، جحوظ العينين، اسهال، عدم انتظام دقات القلب، ارتفاع ضغط الدم، اما في حال التسمم المزمن نذكر منها: ضعف الذاكرة والتركيز، الارتباك، الاكتئاب الشديد، صداع، صعوبات في الكلام، أرق، فقدان شهية، العجز الحركي والادراكي بالاضافة لزيادة خطر الاصابة ببعض أنواع السرطان مثل سرطان الرئة، سرطان الكولون والمستقيم وأيضاً الاصابة بليمفوما لاهودجيكن (Testai *et al*, 2010).

الميثوميل هوعبارة عن مبيد حشري اوكسي كارباماتي يتحكم بطيف واسع من المفصليات يستخدم بشكل أساسي لمحاصيل الذرة الحلوة، البطاطا، الخس، البصل والبندورة. تتدرج حالات التعرض البشري للميثوميل في ثلاث فئات

للسمية حددتها وكالة حماية البيئة EPA وهي أولاً التعرض الفموي (شديد السمية)، التعرض عن طريق الاستنشاق (معتدل السمية) والتعرض الجلدي (قليل السمية).

يثبط الميثوميل أنزيم الأستيل كولين استيراز AChE مما يؤدي الى تراكم الأستيل كولين وتحفيز الجهاز العصبي للكائنات الحية المستهدفة وغير المستهدفة بما في ذلك البشر(Van Scoy *et al*, 2013).

تعد البندورة (*Solanum Lycopersicum L*) من أكثر الخضراوات استهلاكاً في العالم نظراً لكونها مكون أساسي في مجموعة متنوعة من الاطعمة النيئة أو المطبوخة أو المصنعة، كما أنها مصدر هام للعديد من العناصر الغذائية ومن ضمنها الليكوبين الذي يتمتع بخواص مضادة للأكسدة (Melendez- Martinez,2019)، الفيتامينات كحمض الأسكوربيك ذي التأثيرات الحيوية المتعددة حيث توفر البندورة حوالي 40% من الحاجة اليومية منه (Al Diab and Al Asaad, 2018)، اضافة الى ذلك تحتوي البندورة على أنواع مختلفة من المركبات الفينولية التي تعزى لها العديد من التأثيرات الهامة الداعمة للصحة مثل الفعالية المضادة للتخثر (أحمد وزملاءه، 2023)، الفعالية المضادة للجراثيم (أحمد وزملاءه،2023)، بالاضافة الى الفعالية المضادة للالتهاب (Nezam A *et al*, 2021).

تزرع البندورة في جميع أنحاء العالم للاستخدام المحلي وكمحصول للتصدير. تحتل سوريا المركز التاسع عشر بين الدول الأكثر انتاجاً للبندورة حسب منظمةالأغذية العالمية لعام 2011. تحتل البندورة المرتبة الاولى من بين الخضراوات في الزراعة المحمية في المنطقة الساحلية وذلك لأهميتها الغذائية ومساهمتها في دعم الاقتصاد الوطني (حورية والحايك،2016) حيث تساهم محافظة طرطوس بـــ 68% من الانتاج والمساحة للزراعة المحمية (NAPC, 2015).

أهمية البحث وأهدافه

تأتي أهمية هذا البحث نتيجة لـ:

الانتاج الكبير والاستهلاك العالي والدائم لثمار البندورة بكافة أشكالها (طازجة، معلبة، عصائر)، بوجود الاستخدام العشوائي للمبيدات بمختلف أنواعها لزيادة الانتاج مما يؤثر على صحة المستهلكين.

يهدف البحث الى الكشف عن وجود كل من الميثوميل والكلوربيرفوس في محصول البندورة المنتج في منطقة بانياس وتحديد الأثر المتبقي لهذين المبيدين ومقارنة النتائج مع القيم المرجعية الدولية.

طرائق البحث ومواده

يوضح الجدول1 والجدول 2 المواد والأجهزة المستخدمة في هذه الدراسة على التوالي

الجدول (1) المواد المستخدمة في الدراسة

المادة	الشركة
كلوربيرفوس ايتيل 480 غ/ل Chlorpyrifos ethyl 480g/l (w/v)	Agri Pes, Syria
ميثوميل 90% و/و (w/w) Methomyl 90%	Agri Pes, Syria
أسيتونتريل Acetonitrile	Merck, Germany

حمض الخل الثلجي Acetic acid glacial	England
سلفات مغنيزيوم لا مائية Magnesium Sulphate anhydrous	India
أسيتات صوديوم لا مائية Sodium acetate anhydrous	BDH , England
فحم فعال Charcoal activated grains	India

الجدول (2) الأجهزة المستخدمة

الجهاز	الطراز
ميزان ذو حساسية 0.0001 غ	Precisa XT 220A
مثفلة Laboratory centrifuge	Hettich centrifuge D- 7200 Tuttingen Typ 4800
خلاط فواكه Blender	Starmix of Germany turbo blender model BL 400
ميكروبيبيت Micropipette (10-100µl)	Labkit (Chemelex, S.A., Spain)
الكروماتوغرافيا الغازية Gas Chromatography GC	UNICAM Analytical Systems 4600 Series Gas Chromatographs Cambridge, United Kingdom مزود بكاشف تأين اللهب Flam Ionization Detector(FID) ركب عليه عمود من نوع capillary silica columns (CP- SIL 5CB) ، قطره الداخلي 0.25 ملم وطوله 50 متر، نوع الغاز الحامل الهيدروجين بمعدل تدفق 20 مل/ الدقيقة، وكان حجم الحقنة 2 ميكروليتر.

جمع العينات

جمعت 43 عينة من ثمار البندورة الناضجة من المتاجر والسوق المحلي ضمن مدينة بانياس بشكل عشوائي وبفترات زمنية مختلفة بين الشهر السابع عام 2022 والشهر السابع منالعام2023 وكان حجم كل عينة كيلو غرام .

طريقة الاستخلاص

استخلصت عينات البندورة بحسب خطوات الاستخلاص في طريقة QuEChERS (Bakirci *et al*, 2014).

وذلك بالشكل التالي:

يزال الكأس وتقطع الثمار ثم تطحن بواسطة الخلاط حتى الحصول على عصير متجانس، يؤخذ 10غ الى أنبوب تثفيل سعة 100 مل ويضاف لها 10 مل من الأسيتونتريل و 0.1 مل من حمض الخل الثلجي ثم تجانس بالهز لمدة دقيقة. يضاف لكل أنبوب 4غ من سلفات المغنيزيوم اللا مائية و 1غ من أسيتات الصوديوم اللا مائية ثم ترج باليد بقوة لمدة دقيقة للمجانسة ثم تنقل للمثفلة وتثفل بسرعة 2500 دورة / دقيقة لمدة 5 دقائق، بالتالي يتم الحصول على طورين طور عضوي علوي وطور مائي سفلي. يؤخذ الطور العضوي ويرشح ويؤخذ منه 2 ميكروليتر وتحقن ضمن جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC للكشف عن الكلوربيرفوس، يؤخذ 2 مل من القسم المتبق وتوضع في أنبوب تثفيل

يحتوي 100 ملغ من الفحم فعال و 200 ملغ من سلفات المغنيزيوم اللا مائية ثم تهز لمدة 30 ثانية ويعاد التثفيل عند 2500 دورة / دقيقة لمدة 5 دقائق، يؤخذ أيضاً القسم العضوي ويرشح ويؤخذ منه 2 ميكروليتر وتحقن ضمن جهاز الكروماتوغرافيا الغازية للكشف عن الميثوميل. تم تكرار استخلاص كل عينة ثلاث مرات وقيست بواسطة GC – FID (Flam Ionization Detector), وتم التعبير عن النتيجة بالمتوسط الحسابي للتراكيز (ملغ/كغ) ± الانحراف المعياري.

تحضير السلاسل العيارية

تحضير سلسلة الكلوربيرفوس

حضرت سلسلة عيارية من الكلوربيرفوس بدءاً من عبوة المبيد ذات التركيز 480 غ/ل حيث بدايةً حضر محلول أم بتركيز 1 غ/ل بعد ذلك حضرت مجموعة من المحاليل بدءاً من المحلول الأم بتراكيز (100، 10، 1 ملغ / ل). كرر تحضير السلسلة العيارية ثلاث مرات وعبر عن التراكيز بالمتوسط الحسابي ± الانحراف المعياري وحسبت تراكيز الكلوربيرفوس في العينات المدروسة بالرجوع الى السلسة وكان التعبير عن النتيجة بعدد ميليغرامات المبيد في كيلوغرام من ثمار البندورة.

تحضير سلسلة عيارية للميثوميل

حضرت سلسلة عيارية للميثوميل بدءاً من عبوة المبيد ذات التركيز 90% و/و ، في البداية حضر محلول أم بتركيز 1 غ/ل أيضاً وحضرت مجموعة من المحاليل بدءاً من المحلول الأم بتراكيز (100، 50، 1 ملغ/ل). كرر تحضير السلسلة العيارية ثلاث مرات وعبر عن االتراكيز بالمتوسط الحسابي ± الانحراف المعياري وحسبت تراكيز الميثوميل في العينات المدروسة بالرجوع الى السلسة وكان التعبير عن النتيجة بعدد ميليغرامات المبيد في كيلوغرام من ثمار البندورة.

تحديد حد الكشف الكمي والكيفي

حدد حد الكشف الكيفي Limit of detection (LOD) وحد الكشف الكمي Limit of quntitation (LOQ) لكل من الكلوربيرفوس والميثوميل بالاعتماد على المنحني العياري لكل منهما وباستخدام برنامج Excel وباستخدام المعادلات التالية:

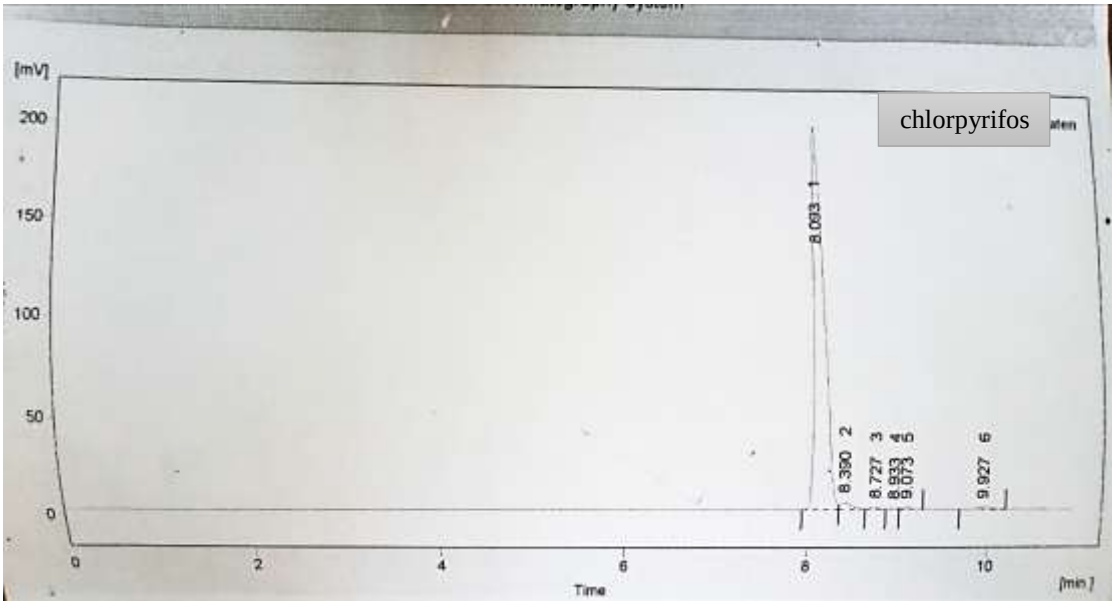
$$\mathbf{LOD} = 3.3 * \boldsymbol{SD\ of\ intercept/Slop}$$
$$\mathbf{LOQ} = 10 * \boldsymbol{SD\ of\ intercept/Slop}$$
$$\mathbf{SD\ of\ intercept} = \boldsymbol{Standard\ Error\ (SE)} \times \sqrt{N}$$

النتائج والمناقشة

أولاً الكلوربيرفوس

1-زمن الاحتباس

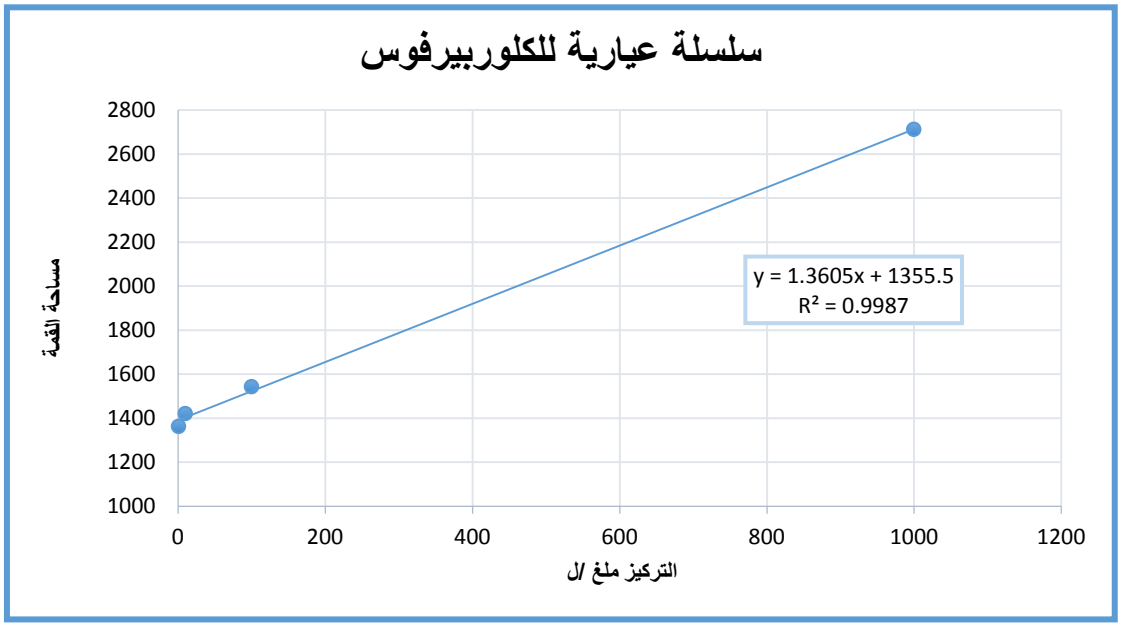
حدد زمن الاحتباس للكلوربيرفوس وفقاً للشروط الكروماتوغرافية المذكورة سابقاً فكان عند 8.093 دقيقة ،كما في الشكل (1).



الشكل (1): زمن الاحتباس للكلوربيرفوس

2-السلسة العيارية للكلوربيرفوس

يظهر في الشكل (2) المنحني العياري للسلسلة العيارية للكلوربيرفوس بالتراكيز التالية (1، 10، 100، 1000 ملغ/ل). كانت المعادلة الخطية (y= 1.3605x + 1355.5)، وكانت قيمة معامل التحديد R^2 تساوي 0.9987،وتم حساب التراكيز استناداً للمعادلة الخطية للسلسلة العيارية.



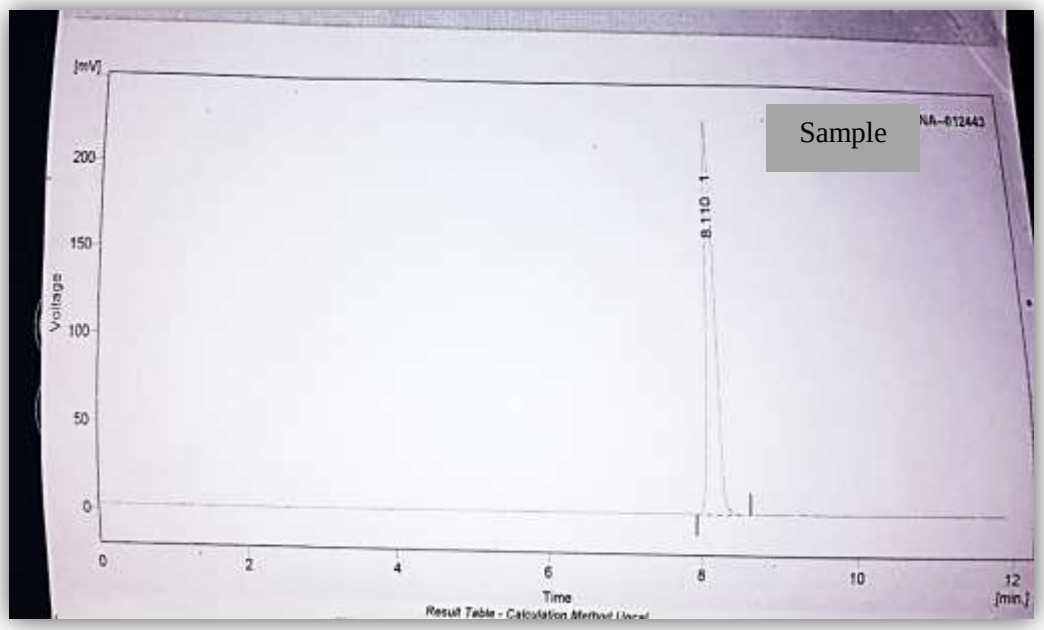
الشكل (2): سلسلة عيارية للكلوربيرفوس

3-حد الكشف الكيفي والكمي

تم حساب حد الكشف الكيفي والكمي باستخدام المعادلات الرياضية السابقة فكان 0.0152 LOD ملغ/كغ، أما LOQ فكان 0.046 ملغ / كغ علماً أنه أكبر من قيمة MRL الحالية البالغة 0.01 ملغ /كغ.

4- الكشف عن الكلوربيرفوس وتحديد تراكيزه

تم استخلاص عينات البندورة ثم تحليلها وبعد ذلك تم تعويض مساحة القمة الناتجة عنها في معادلة السلسة العيارية وحساب التراكيز بواحدة ملغ /كغ و كرر تحليل كل عينة مدروسة ثلاث مرات، ثم تم التعبير عن النتيجة بـ المتوسط الحسابي ±الانحراف المعياري. يوضح الشكل 3 كروماتوغرام لعينة مستخلصة من ثمار البندورة تحتوي على الكلوربيرفوس، أما النتائج فتظهر في الجدول (3).



الشكل (3): كروماتوغرام عينة محتوية على الكلوربيرفوس.

الجدول (3): المتوسط الحسابي للكلوربيرفوس في عينات البندورة

العينة	mean ± SD mg/kg	العينة	mean ± SD mg/kg	العينة	mean± SD mg/kg	العينة	mean ± SD mg/kg	العينة	mean ± SD mg/kg
1	937 ± 93.9	11	1.82 ± 1.16	21	0.052 ± 0.037	31	0.0027 ± 0.0088*	41	------
2	295.5 ± 39.82	12	0.284 ± 0.54	22	440.1 ± 0.31	32	------	42	------
3	177.5 ± 72.84	13	37.69 ± 2.11	23	3.51 ± 0.4	33	0.03 ± 0.017*	43	0.38 ± 0.05
4	----------	14	1.917 ± 1.574	24	----------	34	-------		
5	8.86 ± 0.86	15	-------	25	----------	35	0.6 ± 0.007		

6	41.18 ± 0.93	16	1.26 ± 1.09	26	113 ± 2.69	36	-------		
7	0.0088 ± 0.0063•	17	264.23 ± 3.51	27	0.019 ± 0.002*	37	-------		
8	----------	18	0.0136 ± 0.0021•	28	148.66 ± 0.49	38	0.39 ± 0.046		
9	988 ± 3.71	19	5.59 ± 0.26	29	0.0085 ± 0.0021•	39	-------		
10	0.36 ± 0.34	20	-------	30	21.56 ± 0.98	40	0.636 ± 0.029		

•< LOD

***< LOQ**

يظهر من الجدول السابق للعينات المحللة أنه من أصل 43 عينة بندورة ، تم الكشف عن الكلوربيرفوس في 27عينة منها بنسبة (62.79%) وذلك ضمن مجال للبقايا تراوح بين 0.019 – 988 ملغ / كغ وبالمقارنة مع قيمة الحد الأقصى للبقايا MRL المعتمدة في هيئة الاتحاد الأوروبي والبالغة 0.01 ملغ/ كغ، يلاحظ أن جميع العينات تجاوزت قيمة MRL ومن ضمن هذه العينات 3 عينات كانت بتراكيز أقل من حد الكشف الكمي. وتجدر الاشارة الى أنه لا توجد ضمن الدستور الغذائي والمواصفات القياسية السورية أي قيمة حدية لتركيز الكلوربيرفوس في ثمار البندورة يجب عدم تجاوزها.

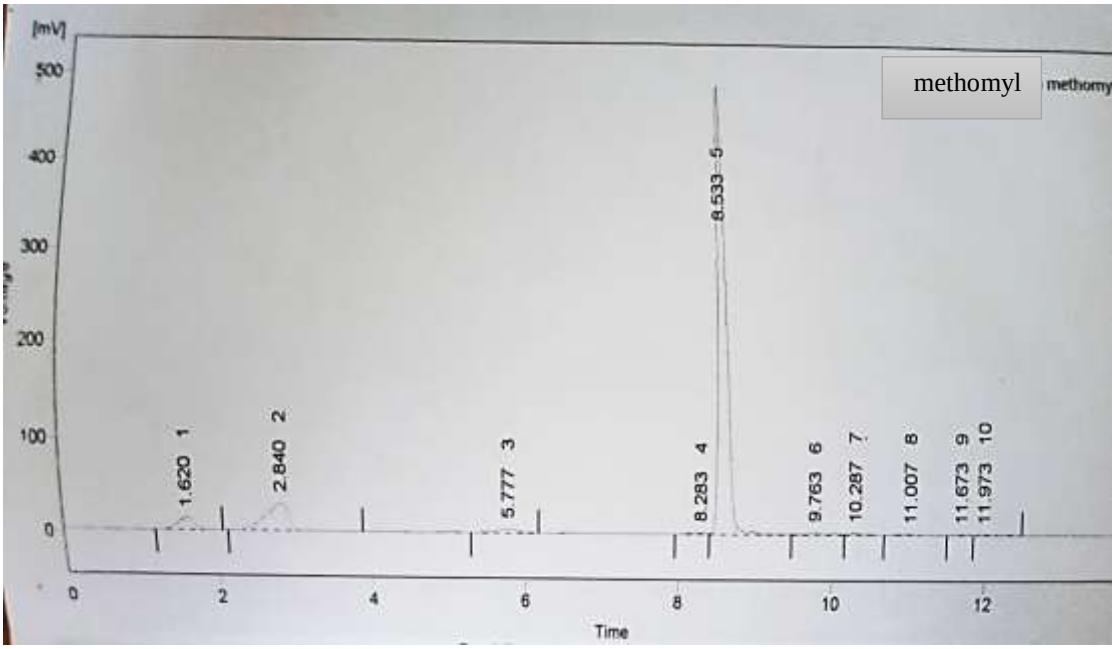
توجد العديد من الدراسات حول الأثر المتبقي للمبيدات بمختلف أنواعها حيث قام (الهلال وزملاؤه، 2014) بتقدير بقايا بعض المبيدات في66 عينة بندورة جُمعت من سوق الخضار المركزي في درعا وباستخدام طريقة استخلاص QuEChERS وجهاز GC مزود بكاشف Flam photometric detector (FPD) حيث وجدوا أن 21 عينة احتوت على بقايا للكلوربيرفوس (58.33 %) لكن في هذه الدراسة لم تتجاوز العينات الملوثة قيمة MRL، وهذه النتيجة مخالفة تماماً لما حصلنا عليه.

أيضاً في دراسة في بنغلادش للكشف عن بقايا 19 مبيد في الخضراوات الطازجة باستخدام جهاز GC – MS ، عثر على 5 عينات من أصل 30 عينة بندورة ملوثة بالكلوربيرفوس و3 من هذه العينات تجاوزت MRL (Chawdhury et al, 2013).

ثانياً الميثوميل

1-زمن الاحتباس

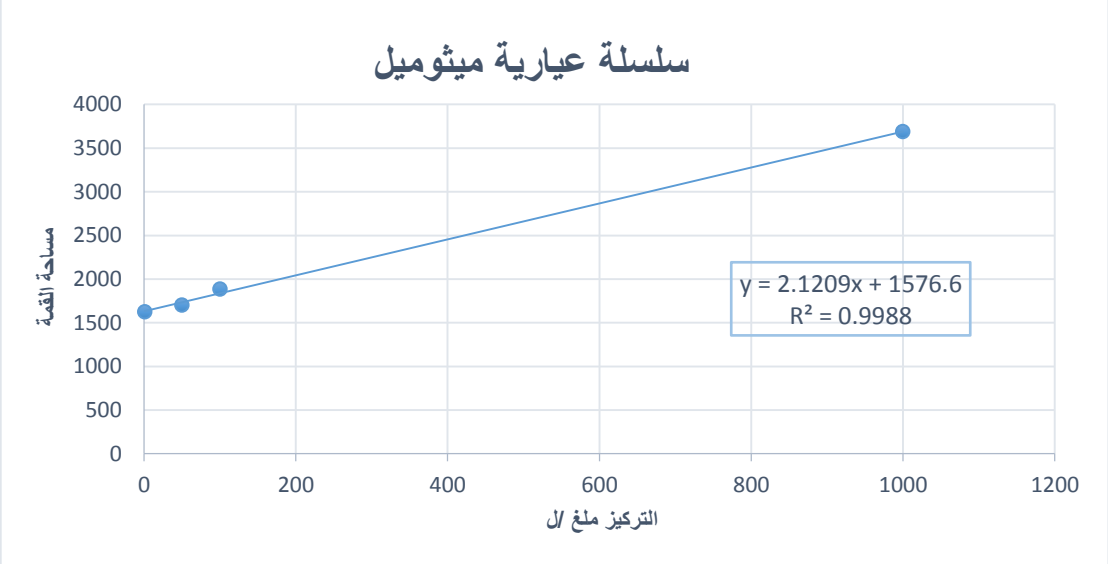
حدد زمن الاحتباس للميثوميل وفقاً للشروط الكروماتوغرافية السابقة فكان عند 8.533 دقيقة، كما في الشكل (4).



الشكل (4): زمن الاحتباس للميثوميل

2- السلسلة العيارية للميثوميل

يظهر في الشكل (5) المنحني العياري للسلسلة العيارية للميثوميل بالتراكيز التالية (1، 50، 100، 1000 ملغ/ل). كانت المعادلة الخطية (y= 2.1209x + 1576.6) ، وكانت قيمة معامل التحديد R2 تساوي 0.9988 وتم حساب التراكيز استناداً للمعادلة الخطية للسلسلة العيارية.



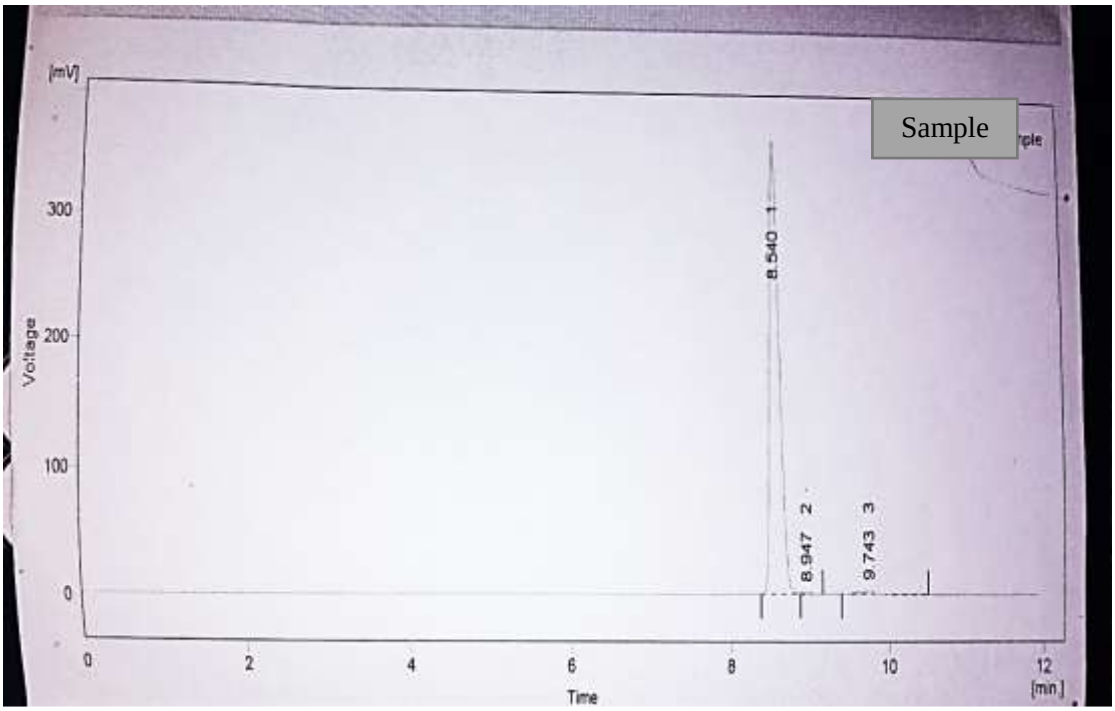
الشكل (5): سلسلة عيارية للميثوميل

3- حد الكشف الكيفي والكمي

تم حساب حد الكشف الكيفي والكمي باستخدام المعادلات الرياضية السابقة فكان LOD 0.0181 ملغ/كغ، أما LOQ فكان 0.055 ملغ / كغ علماً أنه أكبر من قيمة MRL الحالية البالغة 0.01 ملغ /كغ

4- الكشف عن الميثوميل وتحديد تراكيزه

تم استخلاص عينات البندورة ثم تحليلها وبعد ذلك تم تعويض مساحة القمة في معادلة السلسة العيارية وحساب التراكيز بواحدة ملغ /كغ و بعد تكرار التحليل لكل عينة مدروسة ثلاث مرات، تم التعبير عن النتيجة بـ المتوسط الحسابي ±الانحراف المعياري ، ويوضح الشكل (6) كروماتوغرام لعينة تحتوي على الميثوميل، أما النتائج فتظهر في الجدول (4).



الشكل (6): كروماتوغرام عينة محتوية على ميثوميل.

الجدول(4): المتوسط الحسابي للميثوميل في عينات البندورة

العينة	mean ± SD mg/kg	العينة	mean ± SD mg/kg	العينة	mean ± SD mg/kg	العينة	mean ± SD mg/kg	العينة
1	188.6 ± 7.93	11	0.123 ± 0.005	21	0.068 ± 0.005	31	0.003 ± 0.0008	41	----------
2	---------	12	----------	22	--------	32	----------	42	--------
3	--------	13	---------	23	--------	33	-------	43	0.33 ± 0.007

		--------	34	----------	24	8.9 ± 1.47	14	----------	4
		-------	35	14.95 ± 0.45	25	-------	15	0.028 ± 0.0019*	5
		----------	36	0.05 ± 0.0025*	26	15.35 ± 2.04	16	25.62 ± 0.82	6
		--------	37	----------	27	---------	17	----------	7
		-------	38	--------	28	---------	18	4.88 ± 3.68	8
		2.23 ± 0.078	39	--------	29	20.9 ± 0.24	19	-------	9
		---------	40	---------	30	-------	20	--------	10

•< LOD
***< LOQ**

بداية، يجب التأكيد على أن وجود الميثوميل مهما كان تركيزه مخالف للتوصيات الدولية الحديثة التي صنفت الميثوميل ضمن المبيدات الممنوعة من الاستخدام في الوقت الحالي (EU 2022/2310)، لكن نتائج دراستنا أظهرت أنه من أصل 43 عينة بندورة ، تم الكشف عن الميثوميل في 13 عينة منها أي بنسبة (30.23%) وذلك ضمن مجال للبقايا تراوح بين 0.028 – 188.6 ملغ / كغ. بالمقارنة مع قيمة الحد الأقصى للبقايا MRL المعتمدة في هيئة الاتحاد الأوروبي والبالغة 0.01 ملغ/ كغ، يلاحظ أن جميع العينات تجاوزت الحد الأقصى MRL ومن ضمنها عينتان كانتا أقل من حد الكشف الكمي ، أما بالمقارنة مع قيمة MRL حسب الدستور الغذائي والبالغة 1 ملغ /كغ يلاحظ أن 8 عينات تجاوزت هذه القيمة و5 عينات أصغر منها. تجدر الاشارة الى أنه لا توجد أي قيمة حدية تخص الميثوميل في المواصفة القياسية السورية.

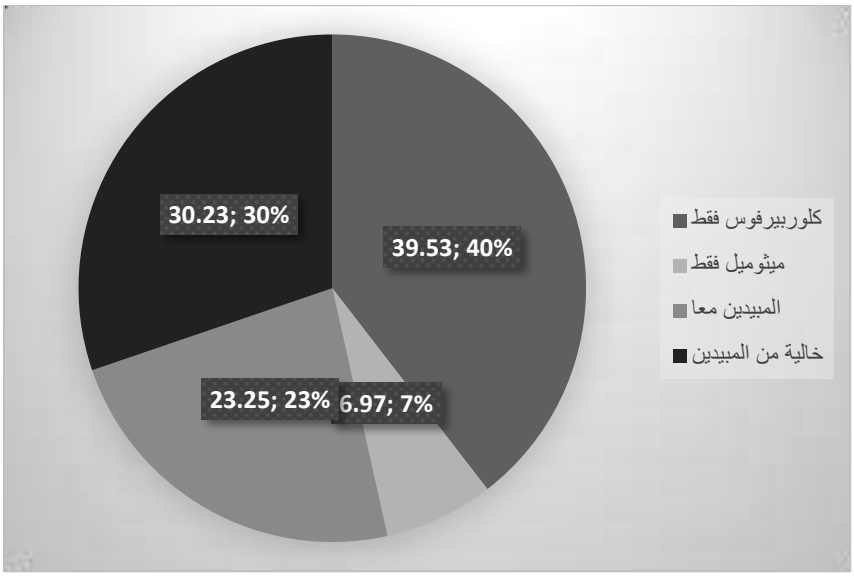
اذاً الميثوميل كمبيد حشري الممنوع من الاستخدام عالمياً في الوقت الحالي مستخدم من قبل مزارعي البندورة في مدينة بانياس بشكل واسع وبكميات كبيرة متجاوزة لـ MRL الذي كان محدد سابقاً قبل أن يتم منع استخدامه.

أجريت دراسة في السعودية في منطقة عسير لتقدير بقايا المبيدات في الخضار وتم التحليل باستخدام جهاز GC – MS/ MS وجهاز UHPLC-MS/MS وباستخدام طريقة QuEChERS في الاستخلاص، وكان عدد عينات البندورة التي تم تحليلها 26 عينة عثر فيها على الميثوميل في 7 عينات ضمن مجال تراكيز 0.005–0.008 ملغ /كغ وهي أصغر من قيمة MRL (Ramadan et al, 2020).

في مصر أجريت دراسة للتحري عن بقايا الميثوميل في 8 عينات بندورة ، كان متوسط التراكيز الناتجة 0.098 ملغ /كغ وتجاوزت عينة واحدة فقط الحد الأقصى المسموح (Ahmad and Ismail, 1995).

وجود الكلوربيرفوس والميثوميل معاً

نلاحظ من الجداول السابقة وجود 3 عينات بندورة احتوت على الميثوميل فقط (6.97%)، بينما 17 عينة عثر فيها على الكلوربيرفوس فقط(39.53 %)، وجد المبيدان معاً في 10 عينات (23.25%) وكانت 13عينة خالية من كلا المبيدين (30.23 %). الشكل (7).



الشكل(7): توزع العينات بحسب نوع المبيدات الملوثة بها

في غرب الجزائر قامت دراسة بتحديد بقايا المبيدات في محصول البندورة، تم تحليل العينات باستخدام جهاز HPLC MS/MS – ,وبعد استخلاصها بطريقة QuEChERS ونتيجة لتحليل 30 عينة من البندورة كانت 14 عينة ملوثة بالميثوميل والكلوربيرفوس معاً (47 %) ، بينما 36% من العينات ملوثة بالكلوربيرفوس فقط دون تجاوز للحد الأقصى، أما الميثوميل فتلوثت به 7% من العينات وتجاوزت عينة واحدة الحد الأقصى المسموح. (Gaouar et al, 2021)

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات

- تم الكشف عن وجود كل من الميثوميل والكلوربيرفوس في ثمار البندورة الطازجة.
- احتوت 30 عينة على بقايا للمبيدات أي بنسبة تقارب 70% في العينات المدروسة.
- تواجد المبيدان معاً في 10 عينات بينما خلت 13 عينة من وجود أي من الكلوربيرفوس والميثوميل.
- تواجد الكلوربيرفوس في 27 عينة وتواجد الميثوميل في 13 عينة.
- جميع العينات الملوثة بالكلوربيرفوس تجاوزت قيمةMRL المعتمدة في الاتحاد الأوروبي البالغة 0.01 ملغ/ كغ.
- تجاوزت جميع العينات الملوثة بالميثوميل قيمة MRL التي تبلغ أيضاً حسب الاتحاد الأوروبي 0.01 ملغ / كغ بينما بالاعتماد على قيمة الدستور الغذائي التي تبلغ 1 ملغ / كغ 8 عينات فقط تجاوزت هذه القيمة.

التوصيات

- الكشف عن وجود الكلوربيرفوس والميثوميل في أصناف أخرى من الخضار والفواكه.
- الكشف عن وجود أنواع أخرى من المبيدات في الخضار والفواكه المزروعة في بلادنا والتأكد من أن التراكيز الموجودة مطابقة للقيم المسموحة عالمياً.
- مراقبة عمليات رش المبيدات والتوجيه للمزارعين للالتزام بالتعليمات والكميات الموصى برشها لكل نوع من المبيدات والمدونة على العبوات.
- التشديد على المزارعين للالتزام بفترة ما قبل الجني للمحاصيل الزراعية.
- ضرورة وجود مواصفة قياسية سورية تحدد الحد الاعلى المسموح لكل المبيدات الحشرية ويتم تحديثها بشكل دوري.

Reference

1. Abubakar Y; Tijjani H; Egbuna C; Adetunji C.O; Smritikala; Kryeziu T; Ifemeje J; and Patrick-lwuanyanwu K. *Pesticides, History, and Classification*. Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control, Chpter3, 2020, 29-42.
2. Ahmad M;and Ismail S. *residues of methomyln strawberries tomatoes and cucumber*. Pestic. Sci. 44, 1995, 197-1995.
3. Akashe M. M; Pawade U. V; and Nikam A. V. *Classification of pesticides: A review*. International Jornal of Research in Ayurveda and Pharmacy, 9(4), 2018, 144-150.
4. Al Diab D and Al Asaad N. *Comparative analysis of Ascorbic acid continent and antioxidant activity of fruit juices in Syria*. RJPT, 11(2), 2021, 515-520.
5. Bkirci G; Acay D; Bakirci F; and Otles S. *pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region Turkey*. Food chemistry, 160,2014, 379-392.
6. Chowdhury A; Fakhruddin A; Islam N; Moniruzzaman M; Gan S; and Alam K. *Detection of residues of nineteen pesticides in fresh vegetable sample using gas chromatography – mass spectrometry*. Food control. 34, 2013, 457 – 465
7. Dione M; Djouaka R; Mbokou S; Ilboudo G; Roesel K; Grace D; and Kimght- jones T. *Detection and quantification of pesticide residues in tomatoes sold in urban market of Ouagadougo, Burkina faso*. Forntiers in sustainable food system, 2023, 1-11.
8. Elgueta S; Valenzuela M; Fuents M; Meza P; Manzur J; Liu S; Zaho G; and CorreA. *Pesticide residues and health risk assessment in tomatoes and lettuces from farms of Metropolitan region Chile*. MDPI molecules, 25, 355, 2020, 1-13.
9. Farsani A; Arabi M; and Shadkhast M. *Ecotoxicity of chlorpyrifos on earthworm Eisenia fetida (Savigny, 1826): modification in oxidative biomarkers*. Comparative Biochemistry and Physiology, part c, 2021, 249, 1-10.
10. Gaouar Z; Chefirat B; Saadi R; Djelad S; and Razek-kallah H. *Pesticide residues in tomato crops in western Algeria.* Food and additives & contaminants: part B. 2021, 1-6.
11. Latif y; Sherazi S; and Bhanger M. *Assessment of pesticide residues in commonly used vegetables in Hayderabad, Pakistan*. Ecotoxicology and Environmental safety. 74, 2011, 2229-2303.
12. National Agricultural Policy Center Syria (NAPC). 2015.
13. Nezam A, Al Diab D and Hasan N. *In-vitro anti-inflammatory activity of total phenolic content of some fruit juices in Syria*. RJPT, 14(7), 2021,3686-3689.

14. Pandya I. *Pesticides and their application in agriculture*. Asian Journal of Applied Science and Technology (AJAST).2018, 2(2), 894- 900.
15. Ramadan M; Abdel-Hamid M; Altorgoman M; AlGaramah H; Alawi H; Shati A; Shweeta A; and Awwad N. *Evaluation of Pesticide Residues in Vegetables from the Asir Region, Saudi Arabia.* Molecules MDPI, 2020, 25, 205, 1-20.
16. Rathod A.A; and Garg K. R. *Chlorpyrifos poisoning and its implication in human fatal cases: A foreusic perspective with reference to indian scenario*. Journal of Forensic and legal medicine. 2017, 47, 29- 34
17. Sánchez-Hernández, L.; Hernández-Domínguez, D.; Bernal, J.; Neusüß, C; Martín, M. T; and Bernal, J. L. *Capillary electrophoresis-mass spectrometry as a new approach to analyse neonicotinoid insecticides*. Journal of Chromatography A. 2014, 1359, 317–324.
18. Testai E; Buratti M. F; and Consiglio D. E. Chlorpyrifos. Hayes' Hand book of pesticide toxicology, chapter70. 2010, 1505-1526.
19. Van Scoy R.A; Yue M; Deng X; and Tjeerdema S. R. *Environmental fate and toxicology of methomyl.* Review of environmental contamination and toxicology. 2013, 222, 93-109.
20. Yadav C.I; and Devi L. N. *Pestisides classification and its impact on human and environment.* Environ. Sci. Engg. 2017, Vol 16 toxicology, 141- 158.
21. Zikankuba L. V; Mawnyika G; Netwenya E. J; and James Armachius J. Pesticide regulation and their malpractice implications on food and environment safety. Cogent Food and Agriculture. 2019, 5, 1- 15.
22. أحمد أحمد، الدياب ديمة،و داؤد نزيه. التأثير المضاد للجراثيم لخلاصة أوراق اكليل الجبل لزيادة فترة صلاحية لحوم الفروج. مجلة جامعة تشرين. العلوم الصحية، المجلد (45) العدد (3) 2023، 477−488.
Ahmed Ahmed, Al-Diab Dima, and Daoud Nazih. Antibacterial effect of rosemary leaf extract to increase the shelf life of broiler meat. Tishreen University Magazine. Health Sciences, Volume (45) Issue (3) 2023, 477-488.
23. الهلال بشار، سمارة فوزي، وكحيل هيثم. تقدير بقايا بعض المبيدات في ثمار البندورة المأخوذة من سوق الخضار المركزي في مدينة درعا. مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية. 2014، المجلد 30، العدد 6، 155−169.
Al-Hilal Bashar, Samara Fawzi, and Kahil Haitham. Estimation of some pesticide residues in tomato fruits taken from the central vegetable market in the city of Daraa. Damascus University Journal of Agricultural Sciences. 2014, Volume 30, Issue 6, 155-169.
24. أحمد علاء، حسن نعمى، والدياب ديمة. دراسة الفعالية المضادة للتخثر لمستخلص الوردة الدمشقية في الزجاج. مجلة جامعة تشرين العلوم الصحية المجلد (45) العدد 3، 2023، 319−335.
Ahmed Alaa, Hassan Naomi, and Al-Diab Dima. Study of the anticoagulant activity of Damask rose extract in vitro. Tishreen University Journal of Health Sciences, Volume (45), Issue 3, 2023, 319-335.
25. حورية عادل، وحايك ريتا. تأثير الزيت الصيفي ومسحوق الكبريت الطارد لوضع بيض حافرة أوراق البندورة. مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، سلسلة العلوم البيولوجية. المجلد (38)، العدد 6، 2016، 205− 2013.
Houria Adel, and Hayek Rita. The repellent effect of summer oil and sulfur powder on the egg laying of tomato leaf miners. Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies, Biological Sciences Series. Volume (38), Issue 6, 2016, 205-2013.