الفصـــل التـاســع

- طرق تحليل مخلفات المبيدات :

Methods of analysis for pesticide residues

١ - مقدمـــة Introduction

* المجال والهدف Scope
* معايير إختيار طرق التحليل Criteria for the selection of analytical methods
* الاختبارات التأكيدية Confirmatory tests
* استخدام طرق التحليل Application of methods

٢ - قائمة طرق التحليل List of methods of analysis

٣ - قائمة المراجع References

* الدوريات manuals
* المراجع المنشورة Literature

- خطوات التحليل المناسبة Suitable procedures

* قائمة المراجع

طـــرق تحليـــل مخلفـــات المبيـــدات

Methods of analysis for pesticide residues

(أ) توصيات لجنة الدستور – المجموعة المسئولة عن طرق تحليل المخلفات :

١ – مقدمـــــة Introduction :

١٠١ – المجال والهدف Scope :

فى هذا التقرير وضعت التوصيات الخاصة بطرق التحليل والتى يمكن استخدامها لتقدير مخلفات المبيدات للأغراض الرقابية تبعا لخبرات مجموعة العمل وكذا توصيات CCPR . ويتضمن الجدول التالى المبيدات التى ما زالت تحت المناقشة من قبل لجنة الدستور Codes MRL'S . هذه القائمة لا تعالج الموضوع معالجة كاملة والطرق الغير مذكورة فى الجداول يمكن ان تستخدم كذلك فى التحليل تحت بعض الظروف .

٢٠١ – معايير اختيار طرق التحليل

Criteria for the selection of analytical methods

كلما كان ممكنا استعملت اللجان ومجموعة العمل المعاييـــر التالية عند اختيار طرق التحليل :

أ – تكون منشورة فى مراجع متاحة ومعروفة Open literature .

ب – تم دراستها بالتعاون بين المعامل المختلفة أو معروف صلاحيتها فى عدد من المعامل مع التسليم بصلاحية البيانات المنشورة عن هذه الطرق .

حـ – تكون الطريقة قادرة على الكشف عن اكثر من مركب واحد اى طريقة لتقدير متعدد المخلفات .

د – مناسبة للكشف عن المخلفات فى اكثر من سلعة وعند حدود اقل من المستوى الاقصى للمخلفات MRL's .

هـ – تصلح للتطبيق فى المعامل المسئولة عن التحليل الروتينى للمخلفات والمجهزة بالاجهزة الروتينية للتحليل .

وبالاضافة الى ذلك تعطى الافضلية للطرق التى تعتمد على اجهزة الكروماتوجرافى الغازى – السائل Gas liquid chromatography . ومن الطبيعى ان تتضمن الطرق الاسيكتروفوتومترية والكروماتوجرافى ذى الالواح الرقيقة TLC وكذلك الكروماتوجرافى فائق المقدرة السائل HPLC كما ان الطرق الخاصة بقياس الكتلة MASS SPECTROMETRY تستخدم لأغراض التأكيد .

٣٠١ – الاختبارات التأكيدية Confirmatory tests :

فى العمود الاخير من الجداول مدونة طرق الكشف التأكيدية . يعتبر تأكيد تواجد المخلفات التى تم الكشف عنها بالطرق الموصى بها أمرا ضروريا فى مجال طرق التحليل العملية الجيدة (GAP) خاصة اذا اوضحت النتائج الاولية وجود مستوى مخلفات اعلى من الحدود القصوى المسموح بها MRL's . ويعتمد اختبار طرق التحليل التأكيدية على التكنيك المستخدم فى التقدير الأولى ومدى توافر الاجهزة والخبرات اللازمة لاجراء هذه الاختبارات .

٤٠١ – استخدام طرق التحليل Application of methods :

بالرغم من ان طرق التحليل المدونة فى الجداول قد اختيرت بعناية الا ان هناك دائما للقائم بالتحليل التأكد من صلاحية الطريقة قبل ان يقرر استخدامها فى الناحية العملية فى برامج التحليل المسئول عنها . وهناك حاجة مستمرة لتقييم كفاءة هذه الطرق فى الكشف عن المخلفات فى حدود MRL's أو الحدود الأقل من ذلك . والطرق الموجودة فى الجداول موصى بها فقط للكشف عن المخلفات على السلع الموجودة فى اصل الطريقة كما يوضحها المرجع المنشورة فيه . ومن المفهوم ان هذه الطرق تصلح كذلك للكشف عن مخلفات المبيدات على سلع اخرى اذا اتبعت خطوات التحليل الجيدة .

٢ – قائمة طرق التحليل List of methods of analysis :

تتضمن الجداول فى العمود الاول اسم المركب والرقم المعطى له من قبل لجنة دستور مخلفات المبيدات CCPR بين قوسين (––) وهذا يمكن الوصول اليه بالاتصال المباشر بهذه الهيئة . أما العمود الثانى يتضمن الطرق الموصى بها واماكن نشرها وهى اما فى الدوريات Manuals أو فى قائمة المراجع (٣ –) . ويتضمن العمود الثالث بعض الطرق الاخرى للكشف

عن مخلفات المبيدات المعينة والمدرجة فى الجداول ويمكن للقارئ الاهتداء اليها بنفس الطريقة فى العمود الثانى من خلال الرجوع للدوريات والمراجع (٣) . والعمود الرابع يتناول طرق الاختبارات التأكيدية ويمكن الحصول عليها بنفس الاسلوب فى العمودين الثانى والثالث . ومن الافضل ان تترك كما هى باللغة الانجليزية لأن ترجمتها للعربية مستحيل لأنه سيفقدها جوهرها وقيمتها وسأشير فقط الى عناوين الاعمدة الاربعة باللغة الانجليزية وقد سبق ترجمتها للعربية فى اعلاه .

* العمود الأول : Compound (CCPR - number in parentheses)

* العمود الثانى : Collaboratively checked or otherwise assessed methods

* العمود الثالث : Other analytical methods

* العمود الرابع : Confirmatory tests

2. LIST OF METHODS OF ANALYSIS قائمة طرق التحليل

Compound (CCLPR-number in parentheses)	collaboratively checked or otherwise assessed methods	other analytical methods	confirmatory tests
acephate	2c. 2d	Leary Richmond	2 e
aldrin/dieldrin (1)	1a, 2a, 2d, 3a, 4 (S1-5, S8-10, S12) Greve (2) Holmes Mestres (1, 4) Panel (4) Telling	5 Porter Sissons Specht	2f. 3b . 4a Abbott (2) Mestres (5)
amitrole (79)	none	2e, 4 (4) Loke	none
azinphos-methyl (2)	2c, 2d, 3a, 4 (S5, S8) Abbott (1) Panel (3) Mestres (1) Mestres (5)	2e, 4 (63) Bowman (1) Eichner Krause	2f Cochrane (3) ernst (1) Mendoza (1)

binapacryl (3)	2a, 3a	4 (8, 43) Baker (3) Specht	Baker (3)
bromophos (4)	2a, 2d, 4 (S5, S8-10, S13, S17) Abbott (1) Mestres (1) Working Group	4 (210) Krause Specht	Ernst (1) Mestres (5)
bromophos-ethyl (5)	2a, 2d , 3a, 4 (S13, S17) Abbott (1) Mestres (1)	4 (263) Specht	Ernst (1) Mestres (5)
bromopropylate(70)	2a	Stijve (1)	Stijve (1)
sec-butylamine(89)	none	2e Baker Day	none
captafol (6)	2d Mestres (1)	Baker (2) eichner	Pomerantz (1) Kilgore (2) Pomerantz (2) Specht Zweig (4)
captan (7)	1g, 2a, 2d , 3a, 4 (S8, S12) Mestres (1)	4 (12), 5 Baker (2) Kilgore (1) Pomerantz (2) Specht	3 b Pomerantz (1)
carbaryl (8)	1e , 1h , 2d , 3a Mestres (6)	4 (100) Cohen Lawrence (2)	2f Cochrane (3) Ernst (1)

			Mendoza(1, 2)
carbofurran (96)	1e, 3a	2e Lawrence (2) Moellhoff (2)	2e , 2f Cochrane (3) Mendoza (2)
carbophenothion (11)	1c , 2c, 2d, 3d 3a , 4 (S8, S10, S13, S16)	2e Bowman (1) Specht	2f Ernst (1) Mestres (5)
cartap (97)	none	official Gazette Zweig (1)	none
chinomethionate (80)	2d	4 (189) Tjan (1)	2e Francoeur Mestres (1)
chlordane (12)	2a , 2d , 3a , 4 (S9, S10, S12) Mestres (1)	5 Cochrane (2) Specht	2f , 3 b Chau (1) Mestres (5)
chlordimeform (13)	none	2e Zweig (1)	zweig (1)
chlorfenviphos (14)	2d, 3a , 4 (S13, S17) Abbott (1) Mestres (1)	2e, 4 (239) Krause Specht	2f Ernst (1) Mestres (5)
chlormequat (15)	none	Mooney Nierle Sachse Stijve (2) Zweig (1)	Tafduri (1, 2)
chlorobenzilate (16)	2a , 3a Mestres (1)	Fromica	Mestres (5)

chlorothalonil (81)	2a, 2d , 3a	Zweig (2)	none
chlorpyrifos (17)	2a, 2c , 2d, 3a, 4 (S9, S13) Mestres (1,6)	5 Bowman (1) Braun (1) Specht	2f Ernst (1) Mestres (5)
chlorpyrifos-methyl (90)	2c , 2d Mestres (6)	Desmarchelier	none
crufomate (19)	none	2e Bowman (1)	2f Greenhalgh (1,2)
cyanofenphos (91)	none	Takimoto (2)	none
cyhexatin (67)	none	2e Gauer Moellhoff (3) Love Zweig (1)	2e
2, 4-D (20)	2b, 3a	4 (27) , 5 Allebone Bjerke Clark Dupuy Meagher	2f Cochrane (3) Mestres (5) Suffet
DDT (21)	1a, 2a, 2d, 3a, 4 (S1-5, S8-10), S12) Greve (2) Holmes Mestres (1, 4) Panel (4) Telling	4 (30), 5 Porter Sissons Specht	2f , 3b Abbott (2) Chau (1) Mestres (5)
demeton (92)	2c ,2d,4 (S5,S16) abbott (1)	none	2f Ernst (1)
demeton-s-methyl (73)	2c,2d, 4 (S5,S13, S16)	Krause Thornton (2)	2f Ernst (1)

	Abbott (1)	Vandermerwe Wagner (2)	
dialifos (98)	2a, 2d	4 (281) Westlake	Ernst (1)
diazinon (22)	1a, 2a, 2c, 2d 3a, 4 (S5, S8, S10, S13, 517) Abbott (1) Mestres (1) Working Group	4 (35) Bowman (1) Krause Machin Specht	2f Ernst (1) Mendoza (1, 2) Mestres (5) Singh
dischlofluanid (82)	4 (S8, S12)	4 (203) Specht	Mestres (5)
dicloran (83)	2a, 2d, 3a	DeVos	none
dichlorvos(25)	2c, 2d, 3a, 4 (S5, S13, S17) Abbott (1) Panel (1, 3) Mestres (1,6)	4 (200) Dale Dracger (1) Elgar Krause	2f Cochrane (3) Ernst (1) Mendoza (2) Mestres (5)
dicofol (26)	2a, 2d, 3a, 4 (S9 , S12) Mestres (1) Telling	4 (69) Morgan Specht	2f
dimethaote (27)	2c, 2d, 3a, 4 (S5, S8, S13, S17) Abbott (1) Mestres (1) Panel (3) Working Group	4 (42, 236), 5 Krause Specht Steller Wagner (1)	2f Greenhalgh (2) Mestres (5)
dioxathion (28)	2c , 2d , 4 (S8, S13)	none	Ernst (1)

	Abbott (1)		
diphenyl (29)	1f , 2d Mestres (3)	4 (256) Farrow Pyysalo	Beernaert
diphenylamine (30)	none	2e Allen Gutenmann Luke	none
diquat (31)	none	2e , 4 (37) Calderbank (2) Zweig (4)	King
disulfoton (74)	2a, 2e, 2d, 3a, 4 (S5, S8, S13, S16, S17) Abbott (1) working Group	2e Bowman (2) Specht Thornton (1)	2e, ef Mendoza (1) Mestres (5)
dithiocarbamates (105)	3a, 4 (S15) Keppel Mestres (7)	2e Mc Leod Ripley (1) Rosenberg	none
dodine (84)	1i, 2e	Newsome	none
edifenphos (99)	none	Vogeler	none
Endosulfan (32)	1b, 2a, 2d, 3a, 4 (S5, S8, S12) Mestres (1) Teeling	4 (50), 5 Porter Sissons Specht	2f, 3b Abbott (2) Chau (2) Cochrane (3) Greve (1) Mestres (5) Musial Putnam

endrin (33)	1a, 2a, 2d, 3a, 4 (S5, S9-10, S12) Holmes Mestres (1, 4) Panel (4) Telling	5 Sissons Specht	2f, 3b Abbott (2) Chau (3, 4) Mestres (5) Musial
ethiofencarb (107)	none	4 (393) Draeger (2)	none
ethion (34)	1a, 2a, 2c, 2d 3a, 4 Abbott (1) Mestres (1)	Bowman (1) Ivey Specht	2f Ernst (1) Mendoza (1,2) Mestres (5)
ethoxyquin (35)	none	2e, 4 (500) Ernst (2) Winell	Weilenmann
fenamiphos (85)	2d, 4 (S15)	Thornton (3)	none
fenbutatin oxide (109)	none	Zweig (4)	none
fenchlorphos	1a, 2a, 2c, 2d, 3a, 4 (S8-10, S13, S17) Abbott (1) mestres (1)	specht	2f Ernst (1) Meseres (5) Singh
fenitrothion	2a, 2c, 2d, 3a, 4 (S5, S8, S13d, S17) Abott (1) Mestres (1) Working Group	4 (58) Desmarchelier Krause Specht Takimoto (1)	2f Ernst (1) Mestres (5) Singh
fensulfothion (38)	2c, 2d, 3a, 4 (S13, S16, S17)	bowman (3) Williams Zweig (1)	none

Fenthion (39)	2a, 2c, 2d, 3a, 4 (S5, S8, S13, S16, S17) Abbott (1) Mestres (1)	2e Bowman (2) Krause Wright	2f Ernst (1)
fentin (4)	none	2e, 4 (55)	2e
ferbam (105)	see dithiocarbamates		
folpet (41)	2a, 2d, 3a, 4 (S8, S12) Mestres (1)	4 (91) Baker (2) Pomerantz (2)	Pomerantz (1)
formothion (42)	2c, 2d, 4 S5, S8) Abbott (1) Mestres (1)	4 (236) Specht Zweig (2)	Ernst (1) Mestres (5)
guazatine (114)	none	kobayashi	none
heptachlor (43)	1a, 2a, 2b, 2d, 3a, 4 (S1-4, S8-10, S12) Greve (2) Holmes Mestres (1, 4) Telling	5 eichner Porter Sissons Specht	2f, 3b Abbott (2) Chau (1, 4) cochrane (3) Mestres (5) Musial Ward
hydrogen cyanide (45)	none	2e, 4 (11) Heuser (1) Jaulmes	none
hydrogen phosphide (46)	none	2e, 4 (13) burce Greve (4)	robison
imazalil (110)	none	Greenberg Norman Specht Wijnants	none

inorganic bromide (47)	Greve (3) Panel (12	2e Heuser (2)	none
Iprodione (111)	Mestres (1)	4 (419) Zweig (5)	none
liadane (48)	1a, 2a, 2d, 3a , 4 (S1-5, S8-10, S12) Greve (2) Holmes mestres (1, 4, 6) Panel (5) Telling	4 (70), 5 DeVos Porter Sissons Specht	Abbott (2) Cochrane (1) Mestres (5)
malathion (49)	1a, 2a, 2c , 2d , 3a, 4 (S5,S8,S10,S13,S17) Abbott (1) Mestres (1, 6) Panel (1, 3) Working Group	4 (72) 2f Bowman (1) Desmarchelier krause Specht	Cochrane(1) Ernst (1) Mendoza (1, 2) Mestres (5) singh
mancozeb (5)	see dithiocarbamates		
maneb (105)	see dithiocarbamates		
methamidophos (100)	2c , 2d, 3a	4 (365) , 5 Leary Lubkowitz Moellhoff (1) Specht	none
methidathion (51)	2a, 2c, 2d, 3a, 4 (S5, S13)	2e, 4 (232) Krause Leary Specht Zweig (2)	Ernst (1) Mestres (5)

mevinphos (53)	2c, 2d, 3a, 4 (S5, S8, S13, S17) Abbott (1) Mestres (1) Mestres (5)	4 (93) krause Specht	2 f Cochrane (3) Ernst (1) Mendoza (1)
monocrotophos	2c, 2d	2e Lawrence(1)	2f Ernst (1) Lawrence (1) Mestres (5)
Omethoate (55)	2c , 2 d , 4 (S13, S17) Abbott (1) panel (3)	4 (236), 5 Specht Steller Wagner (1)	Ernst (1) Mestres (1)
ortho-phenyl- phenol (56)	2d Mestres (3)	4 (256) Farrow Pyysalo	Beernaert Cochrane(3) Nose
paraquat (57)	none	2e, 4 (134) Calderbank (1) Khan Lott Zweig (4)	Cochrane (3)
parathion (58)	1a, 1c, 2a, 2c, 2d, 3sa, 4 (S5,S8, S10,S13,S17) Abbot (1) Mestres (1) Panel (3)	4 (87) bowman (1) Krause Specht	2f Cochrane (3) Ernst (1) Mendoza (1, 2) Mestres (5) Singh
parathion- methyl (59)	1a, 2a, 2c, 2d, 3a, 4 (S5, S8, S13, S17) Abbott (1) Mestres (1)	4 (88) bowman (1) Krause Specht	2f Cochrane (3) Mendoza (1, 2) Mestres (5) Singh

phosalone (60)	2a, 2c , 2d, 3a Abbott (1) Mestres (1)	5 Eichner Specht Zweig (1)	Ernst (1) Mestres (5)
phosmet (103)	2c, 2d Mestres (1)	bowman (1,4)	none
phosphamidon	2c, 2d, 3a, 4 (S5, S13) Abbott (1) Mestres (1)	Voss	Mestres (5)
piperonyl butoxide (62)	none	11, 2e, 4 (163) Isshiki Munday Specht	none
pirmicarb (101)	none	5 Zweig (1)	Mestres (8)
pirimiphos-methyl (86)	Mestres (1, 6) working Group	Brealey Desmarchelier Zweig (2)	Mestres (6)
propargite (113)	2d , 3a	2e Devinel (1,2) Zweig (1)	none
propineb (105)	see dithiocarbamates		
propoxur (75)	1e	4 (216) Cohen lawrence (2) Specht Stanley Zweig (1)	Cochrane (3) Ernst (1) Mendoza (2)

pyrethrins (63)	mestres (6)	2e	none Specht
quintozene (64)	2a, 2d, 3a , 4 (S8, S9, S12) Mestres (1)	4 (99) Baker (1) DeVos Goursaud Specht	2f Baker (1) Mestres (5)
tecnazene (115)	2a, 4 (S8, S12)	4 (108) DeVos Specht	none
thiabendazole (65)	2d Mestres (2b)	4 (256) aharonson Farrow Gorbach Maeda Rajzman Tjan (2)	Tanaka Wegman
thioneton (76)	2c, 2d, 4 (S13) Abbott (1)	Zweig (2)	Ernst (1)
Thiophanate- methyl (77)	Mestres (2a)	2e, 5 Engst Gnaegi Gorbach Shiga	Wegman
thirman (105)	see dithiocarbamates		
trichlorfon (66)	2d, 3a, 4 (S5, S13) Abbott (1) Mestres (1) Mestres (5)	2e, 4 (112), 5	2f Cochrane (3) Ernst (1)
triforine (116)	none	4 (338) Zweig (4)	none
zineb (105)	see dithiocarbamates		
ziram (105)	see dithiocarbamates		

٣ – قائمة المراجع : REFERENCES

١٠٣ – الدوريات : 3.1 Manuals

(1) Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 13th edition (1980); of also McMahon, B. and Burke, J.A., JAOAC, 61, 640-652 (1978).

(a) 29.001-20.0181 - Multiresidue methods for chlorinated and certain organophosphorus pesticides.

(b) 29.029-29.034 - Alternate elution system for endosulfan.

(c) 29.029-29.043 - Organophosphorus pesticides, "Storherr" multiresidue method.

(d) 29.056-29.057 - Fumigants, multiresidue method.

(e) 29.058-29.063 - Carbamates, "Holden" multiresidue method.

(f) 29.067-29.074.

(g) 29.076-29.080

(h) 29.082-29.090

(i) 29.108-29.111

(j) 29.112-29.118

(k) 29.123-29.126

(l) 29.161-29.164

(2) Pesticide Analytical manual, as revised June 1979, Food and Drug Administration, Washington, D.C.

(a) Volume I, Tables 201-A, ;;201-C, and sections 211, 212, 231, 232.1 and 252 Multiresidue methods for chlorinated and organophosphorus pesticides in fatty and non-fatty foods.

(b) Volume 1, Table 201-lD and sections 221 - Chlorophenoxy acids in fatty and non-fatty foods.

(c) Volume 1, Table 201-H and section 232.3 - Stokherr organophosphate/carbon clean-up for non - fatty foods

(d) Volume 1, Table 201-1 and section 232.4 - Luke et al., for various pesticides in non-fatty foods.

(e) Volume II, Method under compound name (when in thes reference several methods have been given, they are generally listed in order of preference).

(f) volume 1, Table 651-A and section 650 and 651 - Confirmatory tests.

(3) Candian manual on Analytical methods for Pesticide Residues in Foods. Information Canada, Ottawa, Canada, Cat. No. H 44-2869-REV (1973).

(a) analytical methos (section 5-8)

(b) confirmatory methods (section 11)

(4) Methodensammlung zur Rueckstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, 5. Lieferung (1979), Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse, Federal Republic of Germany (the numbers in parentheses refer to the numbers of the methods in tbis manual).

(5) Laboratory Manual for Pesticide Residue Analysis in Agricultural Products, compiled by the R.B. Maybury, Pesticide laboratory, Food Production and Inspection Branch, Agriculture Canada, Ottawa, Ontario KIA OC5, Canda (1980).

3.2 Literature ٢٠٣ - المراجع المنشورة :

Abbott (1), D.C. et al., Pestic sci 1, 10-13 (1970).

Abbott (2), D.C. et al., J. Chromatog., 16, 481-487 (1964).

Aharonson, N. and Ben-Aziz, A., JAOAC, 56, 1330-1334 (1973).

Allebone, J. E. and hamilton, R.J., J. Chromatog., 108-188 - 193 (1975)

Baker, H.J., JAOAC, 61, 1001-003 (1978).

Baker (1), P.B. and Flaherty, B., Analyst, 97, 378-382 (1972).

Baker (2), P.B. and Flahertly, B., Analyst, 97, 713-718 (1972).

Baker (3), P.B. and Hoodless, R.A., Analyst, 98, 172-175 (1973).

Beernaert, H. J., Chromatog., 77, 331-338 (1973).

Bjerke, E.L et al., J. Agr. Fd. Chem., 20, 963-967 (1972).

Bong, R.L., JAOAC, 58, 557-561 (1975).

Bowman (1), M.C. and Beroza, M., JAOAC, 50, 1228-1236 (1967).

Bowman (2), M.C. and Beroza, M., JAOAC, 52, 1231-1237 (1969).

Bowman (3), M.C. and Hill, K.R., J. Agr. Fd. Chem., 19, 342-345 (1971)

Bowman (4), M.C. and Beroza, M., JAOAC, 49, 1154-11 (1966).

Braun, H.E., JAOAC, 57, 182-188 (1974).

Brealey, C.J. et al., J. Chromatog., 168, 461-469 (1979).

Bruce, R.B. et al., J. Agr. Rd. Chem., 10, 18-25 (1962).

Calderbank (1), A. and Yuen, S. H., Analyst, 90, 99-106 d(1965).

Calderbank (2), A. and Yuen, S. H., Analyst, 91, 625-629 (1966).

Chau (1), A.S.Y. and Lanouette, M., JAOAC, 55, 1058-1066 (1972).

Chau (2), A.S.Y., JAOAC, 55, 1232-1238 (1972).

Chau (3), A.S.Y. Bull. Envir. Cont. tox., 8, 169-176 (1972).

Chau (4), A.S.Y., JAOAC, 57, 585-591 (1974).

Clark, D.E. et al., J. Agr. Fd. Chem., 23, 573-578 (1975).

Cochrane (1), W.P. and Maybury, R.B., JAOAC, 56, 1324-1329 (1973).

Cochrane (2), W.P. et al., JAOAC, 58, 1051-1061 (1975).

Cochrane (3), W.P. J. Chromat. Sci., 17, 124-137 (1979).

Cohen, I.C. et al., J. Chromatog., 49, 215-221 (1970).

Dale, W.E. et al., J. Agr. Fd. Chem., 21, 858-860 (1973).

Day, E. V. et al., JAOAC, 51, 39-44 (1968).

Desmarchelier, J. et al., Pestic. Sci., 8, 473-483 (1977).

Devine (1), J.M. and Sisken, H.R., J. Agr. Fd. Chem., 20, 59-61 (1972).

Davine (2), J. M., J. Agr. Fd. Chem., 23, 598-599 (1975).

DeVos, R. H. et al., J. Chromatog., 93, 91-98 (1974).

Draeger (1), G. Pflanzensch. Machr. Bayer, 21, 377-384 (1968).

Draeger (2), G. Pflanzensch. Machr. Bayer, 27, 144-155 (1974).

Dupuy, A.E. et al., J. Agr. Fd. Chem., 23, 827-828 (1975).

Eichner, M., Z. Lebansm. Unters. Forsch., 167, 245-249 (1978).

Elgar, K.E. et al., Analyst, 95, 875-878 (1970).

Ernst (1), G.F. et al., J. Chromatog., 133, 245-251 (1977).

Ernst (2) , G.F. and Verveld-Roeder, S.Y., J. Chromatog., 269-271 (1979).

Farrow, J.E. et al., Analyst, 102, 752-758 (1977).

Formica, C., Meded. Fac. Landb. Gent., 40, 1135-1148 (1975).

Francoeur, Y. mallet, V., JAOAC, 59, 172-173 (1976).

Francoeur, Y. and Mallet, V., JAOAC, 59, 172-173 (1976).

Gauer, W.O. et al., J. Agr. Ed. Chem., 22, 252-254 (1974).

Gnaegi, F. et al., Trav. Soc. Pharm. Montpellier, 34, 91-100 (1974).

Gorbach, S., Pure Appl. Chem., 52, 2569-2590 (1980).

Goursaud, J. et al., Ann. Fals. Expert. Chem., 69, 327-336 (1976).

Greenberg, R. and Resnick, C., Pest. Sci., 8, 59-64 (1977).

Greenhalgh (1), R. et al., Bull. Envir. Cont. Tox., 7, 237-242 (1972).

Greenhalgh (2), R. and kovacicova, J., J. Agr. Fd. Chem., 23, 325-329 (1975).

Greve (1), P.A. and Wit, S.L., J. Agr. Fd. Chem., 19 372-374 (1971).

Greve (2), P.A. and Grevenstuk, W.B.F., Meded, Fac. landb. Gent. 40, 1115-1123 (1975).

Greve (3), P.A. and Grevenstuk, W.B.F., Meded, Fac. landb. Gent. 41, 1371-1381 (1979).

Greve (4), P.A. and Hogendoorn, E.A., Meded, Fac. landb. Gent. 44, 877-884 (1979).

Gutenmann, W.H. and Lisk, D. J., J. Agr. Fd. Chem., 11, 468-470 (1963).

Heuser (1), S. G. and Scudamore, K.A., J. Scr. Fd. Agric., 20, 566-572 (1969).

Heuser (2), S. G. and Scudamore, K.A., Pestic. Sci., 1, 244-249 (1970).

Holmes, D.C. and Wood, N.F., J. Chromatog., 67, 173-174 (1972).

Isshiki, K. et al., Bull. Envir. Cont. Tox., 19, 518-523 (1978).

Ivey, M.C. and Mann, H.O., J. Agr. Fd. Chem., 23, 319-321 (1975).

Jaulmes, P. and Mestres, R., Ann. Tecnol. Agric., 11, 249-269 (1962).

Keppel, G.E., JAOAC, 54, 528-532 (1971).

Khan, S. U., Bull. Envir. cont. Tox., 14, 745-749 (1975).

Kilgore (1), W.W. et al., J. Agr. Fd. Chem., 15, 1035-1037 (1967).

Kilgore (2), W.W. and White, E.R., J. Agr. Rd. Chem., 15, 118-1120 (1967).

King, R.R., J. Agr. Fd. Chem., 26, 1460-1463 (1978).

Kobayashi, H. et al., J. Pest. Sci., 2, 427-430 (1977) .

Krause, C. and Kirchhof, S., Deutsch lebensm. Rundsch., 66, 194-199 (1970).

Lawrence (1), J.F. and Mcleod, H.A., JAOAC, 59, 637-640 (1976).

Lawrence (2), J.F. J. Agr. Fd. Chem., 25, 211-212 (1977).

Leary, J., JAOAC, 57, 189-191 (1974).

Lokke, H., J. Chromatog., 200, 234-237 (1980).

Lott, P.E. and Lott, J.W., J. chromat. Sci., 16, 390-395 (1978).

Love, J. L. and Patterson, J.E., JAOAC, 61, 627-628 (1978).

Lubkowitz, J.A. et al., J. Agr. Fd. Chem., 21, 143-144 (1973).

Luke, B.C. and Cossens, S.A., Bull. Envir. Cont. Tox., 24, 746-751 (1980).

Machin, A.F. and Quick, M.P., Analyst, 94, 221-225 (1969).

Maeda, M. and Tsuji, A., J. Chromatog., 120, 449-455 (1976) .

Malone, B., JAOACIII, 52, 800-805 (1969).

McLeod, H.A. and McCully, K.A., JAOAC, 52, 1226-1230 (1069).

Meagher, W.R., J. Agr. Fd. Chem., 14, 374-377 (1966).

Mendoza (1), C.E. et al., analyst, 93, 34-38 (1968).

Mendoza (2), C. E. and Shields, J.B., JAOAC, 54, 507-512 (1971).

Mestres (1), R. et al., Proc. Int. Soc. Citriculture, 2, 426-429 (1977) and Trav. Soc. Pharm. Montpellierd, 39, 323-329 (1979).

Mestres (2a), R. et al., Proc. Int. Soc. Citriculture, 3, 1103-1106 (1977) and Trav. Soc. Pharm. Montpellierd, 38, 81-86 (1978).

Mestres (2b), R. et al., Ann. Fals. Exp. Chim., 67, 585-598 (1974) and 69, 369.370 (1976).

Mestres (3), R. et al., Trav. Soc. Pharm. Montapellier, 35, 87-100 (1975).

Mestres (4), R. et al., Trav. Soc. Pharm. Montapellier, 36, 43-58 (1976).

Mestres (5), R. et al., Ann. Fals. Exp. Chim. 70, 177-188 (1977).

Mestres (6), R. et al., Ann. Fals. Exp. Chim. 72, 577-589 (1979).

Mestres (7), R. et al., Trav. Soc. Pharm. Montapellier, 33, 191-194 (1973).

Mestres (8), R. et al., Trav. Soc. Pharm. Montapellier, 31, 97-103 (1971).

Moellhoff (1) , E. Pflanzensch, Nachr. Bayer, 24, 252-262 (1971).

Moellhoff (2) , E. Pflanzensch, Nachr. Bayer, 28, 370-381 (1975).

Moellhoff (3) , E. Pflanzensch, Nachr. Bayer, 30, 249-263 (1977).

Mooney, R.P. and Pasarela, N.R., J. Agr. Fd. Chem., 15, 989-995 (1967).

Morgan, N.L., bull. Envir. Cont. Tox., 3, 254-258 (1968).

Munday, W.H., JAOAC, 46, 244-245 (1963).

Musial, C. J. et al., Bull. Envir. Cont. Tox., 16, 98-100 (1976).

Newsome, W.H., J. Agr. Ed. Chem., 24, 997-999 (1976).

Nierle, W., Getteide, Mehl u Brot, 27, 48-51 (1973).

Norman, S. L. and Fouse, D. C., JAOAC, 61, 1469-1474 (1978).

Nose, N. et al., J. Chromatog., 125, 439-443 (1976).

Official Gazette, No. 4, Notification issued on March 20, 1979 by the Japan Environment Agency.

Panel (1) on Dichlorvos and Malathion in Grain, Analyst, 98, 19-24 (1973).

Panel (2) on Fumigant Residues of Inorganic Bromide in Grain, Analyst, 101, 386-390 (1976).

Panel (3) on Organophosphorus Residues in Fruits and Vegatables, Analyst, 102, 858-868 (1977).

Panel (4) on Determination of Organochlorine Pesticides in food stuffs on Animal Origin, Analyst, 104, 425-433 (1979).

Pomerantz (1), I.H. and Ross, R., JAOAC, 51, 1058-1062 (1968).

Pomerantz (2), I.H. et al., JAOAC, 53, 154-157 (1970).

Porter, M.L. and Burke, J. A., JAOAC, 56, 733-738 (1973).

Putnam, T.B. et al., Bull. Envir. Cont. Tox., 13, 662-665 (1975).

Pyysalo, H., J. Chromatog., 168, 512-516 (1978).

Rajzman, A., Analyst, 99, 120.127 (1974).

Robinson, W. H. and Hilton, W.H., J. Agr. Fd. Chem., 19, 875-878 (1971).

Rosenberg, C. and Siltanen, H., Bull. Envir. Cont. Tox., 22, 475-478 (1979).

Sachse, J., Z. Lebansm. Unters. Forsch., 163, 274-277 (1977).

Shiga, N. et al., J. Pest. Sci., 2, 27-32 (1977).

Singh, J. and lapointe, M.R., JAOAC, 57, 1285-1287 (1974).

Sissons, D. J. et al., J. Chromatog., 33, 435-449 (1968).

Specht, W. and Tillkes, M., Fresenius Z. Anal. Chem., 301, 300-307 (1950).

Stanley, C.W. et al., J. Agr. Fd. Chem., 20, 1265-1269 and 1269-1273 (1972).

Stein, V.B. and Pittman, K.A., JAOAC, 59, 1994-10.. (1976)

Steller, W.A. and Pasarela, N.R., JAOAC, 55, 1280-1287 (1972).

Stijve (1), T. Deutsche Lebensm. Rundsch., 76, 119-122 (1980).

Stijve (2), T. Deutsche Lebensm. Rundsch., 76, 234-237 (1980).

Suffet, I.H., J. Agr. Fd. Che., 21, 591-598 (1973).

Tafuri (1) , F. et al., Analyst, 95, 675-679 (1970).

Tafuri (2), F. et al., J. Agr. Fd. chem., 18, 869-871 (1970).

Takimoto (1), Y. and Mikyamoto, J., Residue Rev., 60, 84-95 (1976).

Takimoto (2), Y. and Mikyamoto, J., Report CC-50-0001, JMPR 1975.

Tanaka, A. and Fujimoto, Y., J. chromatog., 117, 149-160 (1976).

Telling, G. M. et al., J. Chromatog., 137, 405-423 (1977).

Tjan (1), G. H. and Konter, Th., JAOAC, 54, 1122-1123 (1971).

Tjan (2), G. H. and Jansen, J. Th. A., JAOAC, 62, 769-773 (1979).

Thornton (1), J.S. and Anderson, C.A., J. Agr. Fd. Chem., 16, 895-898 (1968).

Thornton (2), J. et al., J. Agr. Fd. Chem. 25, 573-576 (1977).

Thornton (3), J. S., J. Agr. Fd. Chem., 19, 890-893 (1971).

Vogeler, K., Pflanzensch, nachr. Bayerd, 21, 317-321 (1968).

Voss, G. et al., Residue Rev., 37, 120-132 (1971)

Wagner (1), K. and Frehse, H., Pflanzensch. Nachr. Bayer, 29, 54-66 (1976).

Wagner (2), K. and thorton, J.S., Pflanzensch. Nachr. Bayer, 30, 1-17 (1977).

Ward, kP.M., JAOAC, 60, 673-678 (1977).

Wegman, R.C.C. et al., meded. Fac. Landb. gent., 40, 1077-1084 (1975).

Weilenmann, H.R. et al., Lebansm. Wiss. u. Technol., 5, 106-107 (1972).

Westlake, W.E., et al., J. Agr. Fd. Chem., 19, 1191-1195 (1971).

Wijnants, J., Meded. Fac. Landb. Gent., 44, 913-926 (1976).

Williams, I.H. et al., J. Agr. Fd. Chem., 19, 456-458 (1971).

Winell, B., Analyst, 101, 883-886 (1976).

Working Group of the Committee for Analytical Methods, Analyst, 105, 515-517 (1980).

Wright, F. C. and Riner, J.C., J. Agr. Fd. Chem., 26, 1258-1259 (1978).

Zweig (1), G. (edit.), Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth and Food Additives, Academic Press, New York - San Francisco - London, Vol. VII (1974.

Zweig (2), G., idem., Vol VIII (1976).

Zweig (3), G., idem., Vol IX (1977).

Zweig (4), G., idem., Vol X (1978).

Zweig (5), G., idem., Vol XI (1980).

(ب) طرق مبسطة لتحليل مخلفات المبيدات Simplified approaches to residue analysis

بالرغم من ان طرق التحليل الحساسة مطلوبة للبحوث والدراسات الخاصة بتمثيل المبيدات الا ان التخصص ليس ضروريا فى هذه الطرق . وحتى الطرق التى تستخدم لتقدير المخلفات فى العينات الواردة من تجارب المخلفات ليست مطلوب منها ان تتلاءم مع التداخلات التى تحدث من مبيدات اخرى يمكن ان تركز طرق التحليل على الحساسية والتكلفة والسرعة . ومن جهة اخرى فان السرعة فى التحليل وانخفاض التكاليف مطلوبة جدا لأى طريقة تستعمل للكشف عن المخلفات فى المحاصيل المختلفة للتأكد من عدم زيادتها عن الحدود القصوى المحددة رسميا .

وحيث انه ليس معروفا عن المخاطر الصحية عند او حول المستويات القصوى للمخلفات التى حددها الدستور فان الحساسية الغير ضرورية او / والدقة يمكن ان تكون مكلفة ويحتمل ان تسفر عن نتائج غير مؤكدة اجابتها نعم أم لا فى العديد من الحالات . ان الاجهزة المتقدمة والمتطورة جدا تتطلب تيار كهربى ثابت وتوفر مذيبات نقية وكذلك اسطوانات للغازات المطلوبة وخدمات صيانة وتوفر قطع الغيار وهذا يعتبر تكلفة عالية ويعتبر نوعا من الرفاهية فى العمل الروتينى للكشف عن المخلفات .

والآن ... اصبح متوفرا للعديد من الطرق التى تستخدم تكنولوجيات مناسبة تفى بغرض الكشف عن المخلفات ولقد قامت اللجنة الخاصة IUPAC بتجميع ونشر الطرق المتاحة التى يجب ان تحقق الاشتراطات التالية :

١ – ذات تخصص وحساسية ودقة معقولة بالمقارنة بالكروماتوجرافى الغازى (GC) او الكروماتوجرافى السائل (LC) .

٢ – تعطى معلومات واقعية عند الكشف عن المخلفات فى تحديد المركب الاصلى مع اهم المركبات المتحولة والناتجة عن الانهيار .

٣ – تكون قادرة على تقدير المخلفات كميا باستخدام طرق مختلفة مع زيادة التكنولوجيا .

٤ – تكون ذات فائدة فى تحديد المخلفات فى مجال التجارة الدولية للسلع أو فى الغذاء فى داخل البلد المجهول الخلفية عن استخدام المبيدات .

٥ – لا تتطلب الطريقة توفر غازات مضغوطة أو كميات كبيرة من المذيبات أو مذيبات ذات نقاوة غير متوفرة وغير شائعة .

٦ – تستخدم اجهزة غير مكلفة نسبيا بالمقارنة بالـ GC أو LC .

وهذه المتطلبات يمكن ان تتحقق بعدد قليل من الطرق مثل كروماتوجرافى الالواح الرقيقة TLC أو الطرق الاسيكترومترييية فى مجال الضوء المرئى . وهناك طرق اخرى قد تصلح تحت ظروف معينة .

خطوات التحليل المناسبة Suitable procedures

جميع طرق تحليل مخلفات المبيدات تتضمن الاستخلاص والتنظيف وما يتبع ذلك من خطوات التقدير . وفى كل حالة فان الخطوة الاخيرة تتطلب ضرورة التنقية للمستخلصات وكذلك درجة التنظيف . والطرق المنشورة لا تعنى ان تستخدم فقط فى المجال الذى تناولته ولكن يصبح من المميزات دمج خطوات من طرق مختلفة . وبالاضافة الى ذلك يمكن لبعض طرق التحليل ان تقوم بتحليل مدى اوسع من هذه المخلفات . تعتبر طريقة الكروماتوجرافى ذات الالواح الرقيقة TLC من اكثر الطرق مناسبة للكشف عن مجموعة من المبيدات المختلفة فى التحليل المتعدد وهى بسيطة وسريعة وحساسة وهى ذات تخصص كافى وهى تتساوى ان لم تتفوق على العديد من الطرق الاخرى خاصة فى خطوات التقدير من حيث السرعة والتكاليف (مرجع – ١) . طريقة TLC ذات قيمة خاصة للكشف وتعريف المخلفات بينما التقدير الكمى يكون محدودا . والتطوير الحديث للـ TLC الكمية للمبيدات (مرجع – ٢) وكذلك اتوماتيكية تقدير مخلفات المبيدات (٣) زادت من فائدة TLC للتقدير الكمى . ولقد استخدم هذا التكنيك على نطاق واسع ولسنوات عديدة لتأكيد التعريف الخاص بمخلفات المبيدات التى كشف عنها بالطرق الاخرى مثل الكرماتوجرافى الغازى GC (٤) .

بالنسبة لطرق الكشف المتعدد عن المركبات الكلورينية وصفت طرق TLC مناسبة فى العديد من الدوريات (٥ و ٦ و ٧ و ٨) . وجميع هذه الطرق تعتمد على فصل المبيدات ونواتج تمثيلها على طبقات السليكا جيل أو الالومينا مع استخدام نظم مذيبات غير قطبية مثل ايثير البترولييم او مخاليط ايثير البترول مع الاسيتون أو الداى ايثيل ايثير أو الايثانول . والكشف عن المركبات المفصولة عادة يتم باستخدام نترات الفضة والاشعة الفوق بنفسجية UV وهى تسمح بالكشف عن مخلفات فى حدود ٠,٠١ ملجم/كجم فى معظم الحالات .

بالنسبة للمبيدات الفوسفورية العضوية ونواتج تمثيلها (مثل الاوكسون والسلفوكسيد والسلفونات) تستخدم السليكا جيل ويعتمد نظام المذيبات العضوية على قطبية المركبات التى يراد الكشف عنها . بالنسبة للجواهر الكشافة الملونة يستخدم ٤ (بارا – نيتروبنزيل) بيريدين أو ٢ و ٦ داى برومو – ن – كلورو – بارا – كوينونيجين وغيرها . وفى العديد من الحالات يوصى باستخدام الكشف الانزيمى حيث يمكن تقليل عمليات التنظيف بدرجة كبيرة (٩ و ١٠) وطرق الكشف عن الكاربامات يناسبها الطرق الانزيمية .

توجد طرق TLC مناسبة فى المتناول (II) لتحليل مخلفات مبيدات الحشائش مثل أحماض الكلوروفينوكسى الكانويك والتريازين واليوريا والكاربامات .

والتقدير الكمى عادة يعنى بالكشف المقارن لحجم البقع المفصولة مع المركبات القياسية ويمكن الحصول على نتائج اكثر دقة باستخدام مقياس الكثافة للبقع .

فى المقابل للـ TLC تعطى الطرق الاسبكترومترية تقديرات كمية فقط . فيما عدا التخصص فى تكوين اللون فان الطرق الاسيكتروفوتومترية تفتقر الى التخصص ومن ثم تكون اكثر حساسية للمواد المتداخلة (١٢) . لذلك تكون الطرق الاسبكتروفوتومترية مفيدة عندما تندمج مع TLC كوسيلة تأكيدية Confirmatory .

عندما لا تتوفر طريقة التحليل المناسبة أو البحث عن بديل للطرق القائمة يمكن استخدام طرق التقييم الحيوى bilogical assay (١٣ و ١٤ و ١٥) . وبالرغم من ان هذه الطرق غير متخصصة الا انه يسهل دمجها مع TLC مما يزيد من سرعة التحليل .

لقد نشرت لجنة IUPAC المختصة بكيمياء المبيدات مختصرا عن تطوير وتقييم طرق الكشف المبسطة لمخلفات المبيدات (١٦) . وخلصت الى ضرورة واهمية تطوير طرق تحليل متعددة الاغراض تعتمد على الاجهزة والإمكانيات البسيطة كما تتميز بالسرعة وقلة التكاليف .

References : قائمة المراجع

1 . C.E. Mendoza, Residue Rev. 50, 43 (1974).

2 . J.D. McNeil, R.W. Frei, J. Chromatogr. Sci. 13, 397 (1975).

3 . B.A. Karlhuber, D.O. Eberle, Analyt. Chem. 46, 1094 (1975).

4 . M.S. Schechter, Pestic. Monit. J. 2, 1 (1968).

5 . Pesticide Analytical manual, Vol. I, U.S. Department of Health, Education and Welfare, FDA (1977).

6 . Analytical Methods for Pesticide Residues in Food Canada Department of National Health and Welfare, Ottawa (1973).

7 . Deutsche Forschungsgemeinschaft : Ruckstandsanlytik von Pfflanzenschutzmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 1977.

8 . Klisenko, M., ed. Methods for Determination of Pesticide Residues in Foodstuffs, and Environmental materials, Moscow "Kolos", (1977) pp. 368.

9 . C.E. Mednoza, J.B. Shields, J. Agr. Food Chem, 21, 1978 (1973).

10 . H. Ackermann, J. Chromatogra, 36, 309 (1968).

11 . G. Yip, J. Chromatogr. Sci. 13 (5) 225 (1975).

12 . G.E. Keppel, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 52, 162 (1969).

13 . S. Nagasawa, Ann. Rev. Entomol. 4, 319 (1959).

14 . W.M. Hoskins, R. Craig, Ann. Rev. Entomol. 7, 437 (1962).

15 . R.C.C. Wegman, M.D. Northolt and P.A. Greve, Mededed. /Rijksfac. Landb. Gent. 40, 1077 (1975).

16 . V. Batora, S. Lj. Vitotovic, H., Thier, M.A. Klisenko, IUPAC Report on Pesticides (13) Development and Evaluation of Simplified Approaches to Residue Analysis (1981).