

## الفصل التاسع والعشرون

### طرق عامة لتعريف مخلفات المبيدات في عينات غير معلومة المصدر ( الاصل )

#### General approaches to the identification of pesticide residues in samples of unknown origin

يتطلب التحكم الشديد في مخلفات مبيدات الآفات في العينات مجهولة الاصل خبرات فائقة في التحليل والكفاءة . نظرا لوجود عدد كبير جدا من المواد الفعالة في الاسواق فمن الضروري توجيه التحليل لتقدير مخلفات المبيدات المؤكد وجودها او المشكوك في تواجدها في المواد الغذائية . هناك الحاجة للتعاون الدولي في مجال المعلومات الخاصة بمخلفات المبيدات في السلع التجارية وهذا يستدعى توفر طرق للكشف عن العديد من المخلفات تمتاز بالتخصص بالاضافة لطرق الغرلة البسيطة .

#### مقدمة Introduction :

من النادر عدم معرفة بلد المنشأ لأية سلعة متوفرة تجاريا على المستوى العالمي ومن الممكن ان يكون المنتج مجهول الهوية . قد تتواجد مواد غذائية مصنعة ومخلوطة دون اية معلومات عن المبيدات المستخدمة والمواد الخام . في العادة تقع مشاكل التحليل الخاصة بمخلفات المبيدات في مجموعتين بناء على تبعتها للسلع المحلية أو المستوردة . في حالة العينات المحلية فانه عادة وبدون معنى توجه كافة الجهود تجاه المبيدات المعروف صلاحية او القيود على استخدامها . تعتبر سجلات المبيعات كوثائق هامة في تحديد شيوع مبيدات الآفات . بالنسبة للسلع الغذائية المستوردة تكون المعلومات المتوفرة عن استخدام مبيدات الآفات نادرة بالرغم من توفر قوائم للمبيدات المسجلة في مناطق الانتاج بشكل عادى وروتينى . نقرر حقيقة أن اية معلومات متاحة عن تاريخ العينات سوف تقلل من عدد مرات التحليل المطلوب . في الوقت الحالي فان البيانات التي تساعد في اختبار المخلفات التي يشملها التحليل يمكن الحصول عليها من سلسلة الدوريات المعروفة " Good agricultural practice" التي تعدها الحكومة الكندية من خلال قائمة الحدود القصوى للمخلفات MRL's الموصى بها من قبل هيئات CC/PR وكذلك من نشرات سلسلة Evalua- tion of pesticide residues in Food لهيئة دستور مخلفات المبيدات .

الكم الضخم من بيانات التحليل التي جمعت من معمل الخدمات تمثل عصب الجدول رقم (١) موضحا السلع الغذائية الشائعة ومخلفات المبيدات فيها . هناك ضرورة لجداول مقارنة تحتوي على العديد من التفاصيل للتخطيط لتحليل المخلفات ، هذه الاحصائيات لا تؤكد اى شئ عن تحليل المخلفات الاخرى . تعتمد طرق التحليل التي ستتبع على الاجهزة والامكانيات المتوفرة وكذلك على نوع السلعة الغذائية والمركبات مجال التحليل . في حالة عدم توفر الاجهزة المتطورة والغالية السعر يجب اللجوء الى الطرق البسيطة قليلة التكلفة وتطويرها لتقدير مخلفات المبيدات بنجاح . ولقد نشر الباحث Batora ومعاونوه تجميعه لطرق التحليل البسيطة للمخلفات .

جدول ( ١ ) : بعض السلع الغذائية ومخلفات المبيدات في النطاق التجاري .

++ = مخلفات غالبا موجودة بكميات عالية

+ = مخلفات غالبا موجودة

( - ) = مخلفات موجودة بصورة عرضية .

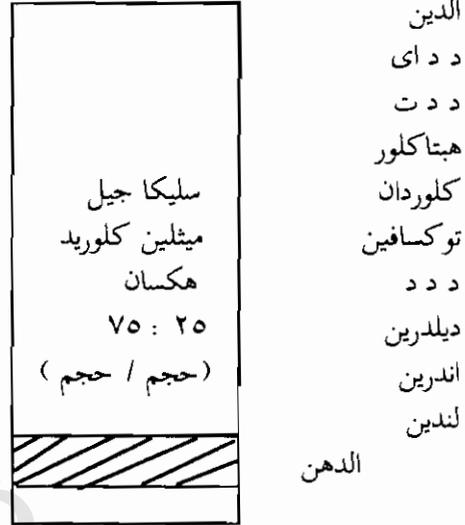
	benomyl	EBDIC 's	other fungicides	OC- compounds <sup>a</sup>	OP- compounds <sup>b</sup>	other Insecticides	bromine	others
carrot	-	-	+	+	+	+	-	tecnazene
red beet	-	-	+	-	+	+	-	
celery cabbage	+	+	+	+	+	+	++	
lettuce	-	++	+	+	+	-	++	
cabbage	-	+	-	-	-	-	-	
cauliflower	-	+	+	+	+	-	-	
peas	-	-	-	-	-	-	+	
cucumber	-	++	+	+	+	+	+	
tomatoe	+	++	+	+	+	+	++	
red pepper	+	++	+	+	+	+	+	
citrus fruits	++	-	+	-	++	+	+	) thiabendazole
apples	++	++	+	+	++	-	-	) biphenyl
pear	++	++	+	+	+	-	-	) o-phenylphenole
banana(pulp)	+	+	-	-	-	-	-	thiabendazole
wine grapes	++	+	+	+	+	+	-	
apricot	-	++	-	-	-	-	+	
cherry	+	+	+	-	-	-	++	
plum	++	+	+	+	+	-	-	
strawberry	+	+	-	+	-	-	-	
fish(wild)	-	-	-	++	-	-	-	
cereals	-	-	-	-	+	-	+	chlormequat
dried fruits	-	-	-	-	-	-	++	
nuts	-	-	-	-	-	-	++	

a) OC = organochlorine

b) OP = organophosphorus

من الثابت ان العديد من مبيدات الآفات يمكن الكشف عنها عن طريق الـ (TLC) باستخدام الطرق المعلومة للمخلفات المتعددة . من الممكن تقدير المبيدات الكلورينية والفوسفورية والكاربامات والترازينات . البقع الدالة للمركبات يمكن اظهارها بالاشعة فوق البنفسجية (UV) باستخدام الالواح الفلوريسينية بمساعدة الجواهر الكشافة الملونة .

الشكل (١) يوضح تقدير المركبات الكلورينية فى دهن الحيوانات بطريقة الـ TLC . ولقد اجرى الإستخلاص بطريقة الـ FDA .



شكل (١) : تقدير المبيدات الكلورينية فى كبد السمك بطريقة الـ TLC .

طريقة الكروماتوجرافى ذو الالواح الرقيقة تستخدم كطريقة سريعة للفرولة بين المركبات ضممانا لعدم تضيق الوقت والاسهلاك الغير واعى للاجهزة عالية التطور . يستطيع القائم بعملية التحليل المتمرس تحقيق نتائج نصف كمية تتميز بالدقة الكافية باستخدام المحاليل القياسية للمركبات القياسية يمكن على ضوءها تحديد ما اذا كان حد الامان اكثر من المسموح به او هناك حاجة لتحليلات متقدمة . بالاضافة لطرق الـ TLC توجد طرق اخرى اقل تكلفة تفيد فى تقدير مخلفات المبيدات . تعتبر المبيدات الفطرية من مجموعة الداى ثيوكرامات مثالا للمبيدات الهامة التى يمكن الكشف عنها وتقديرها بعد تحليلها مائيا الى ثانى كبريتور الكربون بمساعدة الجواهر الكشافة الملونة . كثافة اللون بعد الاظهار يمكن قياسه ليس فقط بالطريقة الاسبكترومترية ولكن بمجرد النظر فى الضوء المرئى . سهولة شراء وتوفير اجهزة الاسبكترومترية البسيطة والرخيصة تجعل من الممكن تقدير العديد من المبيدات من اهمها البينوميل والمبيدات الفطرية القريبة التركيب منه . مركب الـ Thiabenda-zole ذات خاصية الفلوريسينية القوية يمكن تمييزها وبساطة بتعريض عينات الشمار للأشعة فوق البنفسجية (UV) ومن تم تعتبر هذه احدى طرق الفرولة وتكشف عن مخلفات هذا المركب فى حدود جزء فى المليون او أكثر .

البرنامج (١) يوضح الاقتراب من عينة غير معروفة المنشأ باستخدام طرق قليلة التكلفة وهذا الاقتراب يعتبر ملائماً من الناحية التطبيقية لعدة اسباب منها : البساطة وفي النهاية توجد حدود للطرق قليلة التكلفة خاصة ما يتعلق بقلة التخصص والحساسية في حالة المخاليط المعقدة بوجه خاص ونفس الحال مع التركيزات الواطية . يتطلب التحكم والتحديد الدقيق لمخلفات المبيدات توفر اجهزة حديثة ومتقدمة وقد يميل تفكير البعض الى اعتبار جهاز الكروماتوجرافي الغازي GLC المزود بكاشفات متخصصة على اساس تجهيز معمل تحليل مخلفات المبيدات حديثا ، لكن يجب اعتبار اهمية اجهزة UV والاسبكتروميتر والـ HPLC في هذا الخصوص .

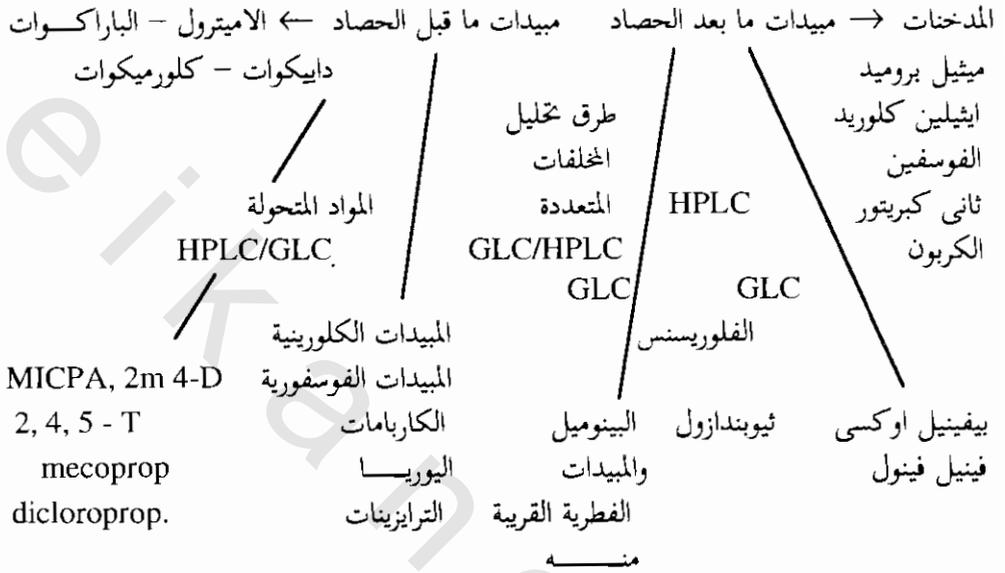


برنامج (١) : الاقتراب قليل التكلفة لعينة غير معلومة المصدر .

يمكن تطوير طرق الاستخلاص للمخلفات المتعددة بنجاح بما يلائم الكروماتوجرافي الغازي GLC في بعض الحالات للـ HPLC . من بين اهم مجموعات المبيدات الهامة ما لا يمكن استخلاصها بالطرق العامة للمخلفات المتعددة ولكن يكشف عنها بالـ GLC وهي مجموعة مبيدات حشائش الفينوكس . هذه المركبات تتحول لتكوين استرات متطايرة . الاستر يقدر بالكروماتوجرافي الغازي باستخدام الكاشف صائد الالكترونات او غيره من الكاشفات المتخصصة . يمكن تقدير مخلفات المدخنات واسعة الانتشار والاستخدام مثل البروميد الغير عضوي والايثيلين اوكسيد (الايثيلين كلوروهيدرين) والفوسفين وثاني كبريتور الكربون CS2 بصورة كمية بطرق الكروماتوجرافي الغازي . يمثل الشكل (٢) تحليل عينة مجهولة المصدر بطرق الاجهزة . والطرق

المدونة هنا تشمل تلك التي اوصت بها لجنة الدستور الخاصة بمخلفات المبيدات والتي نشرتها هيئة الـ GIFAB . عندما يجرى التحليل روتينيا في عينات مجهولة المصدر يجب ان تجرى اختبارات تأكيدية لتأكيد النتائج خاصة عندما تزيد المخلفات عن الحدود القصوى المسموح بتواجدها MRL او في حالة كشف مخلفات مبيدات غير معروف ارتباطها او استخدامها على السلعة محل الدراسة .

### العينة غير معلومة المصدر



شكل (٢) : الاقتراب من تحليل عينة مجهولة المصدر بطرق الاجهزة .

واضح من الجدول (١) انه في العديد من المواد الوسيطة توجد بعض مخلفات المبيدات بصورة منتظمة وفي هذه الحالة لا تكون هناك ضرورة لاستخدام الطرق التأكيدية مع جميع العينات . في العادة تجرى الاختبارات التأكيدية بواسطة اعمدة بديلة للـ HPLC والكاشفات البديلة واسبيكتروميتر الكتلة وظروف بديلة للـ TLC تفاعلات التحول وطرق الـ HPLC غالبا ما تكون بوسائل كشف مزدوجة واستخدام التفاعلات الكيميائية والطبيعية .

هناك ما يعرف بطريقة GLC/SIM (selected ion monitoring - GIC) كاختبار تأكيدى لتقدير المبيدات الكلورينية في عينات كبد السمك حيث تتداخل الملوثات البيئية خاصة PCB's مع طرق التحليل . ويستعاض عن هذه الطريقة عالية التكلفة بطريقة الاختبار قليلة التكاليف والمعروفة (Retention Index monitoring) لتحليل وتقدير المخاليط المعقدة من مخلفات المبيدات . وهذه الاخيرة تعتمد على استخدام الكاشفات المتخصصة القوية الحرارية (ATD) او صائدات الالكترونات (ECD) .