ألمجلة أللليبية لوقاية النبات

Libyan Journal of Plant Protection

http://www.ljpp.org.ly

ISSN : 2709-0329

رصد بقايا المبيدات وبعض المعادن الثقيلة في ثمار الطماطم المزروعة تقليديًا وعضويًا في منطقة البيضاء مع حساب مؤشرات الخطر المتعلقة بصحة الإنسان.

أحلام سعد عقوب محمد[1] وأحلام فرج سليمان[2]

1- قسم المراعي - كلية الموارد الطبيعية 2- قسم وقاية النبات- كلية الزراعة - جامعة عمر المختار

Received –December 25, 2024; Revision – January 21, 2025; Accepted –February 11, 2025; Available Online – February 15, 2025.

*Corresponding author E-mail: ahlam.khanfar@omu.edu.ly (Ahlam Saad Aqoub Mohamed)

الملخص/

في هذه الدراسة، تم تقدير متبقيات 8 من المبيدات الشائع استخدامها لمكافحة الآفات الحشرية والفطرية في مزارع الطماطم في منطقة البيضاء، وكذلك تم تقدير متبقيات 4 من المعادن الثقيلة هي الرصاص والكادميوم الزنك والنحاس في الطماطم المنزرعة زراعة تقليدية وتم جمعها من أسواق البيضاء واخري منزرعة عضويا في كلية الموارد الطبيعية بجامعة عمر المختار. استخدمت طريقة QuEChERS للاستخلاص وتنقية العينات، وتم تحليل المتبقيات باستخدام جهاز كروماتوجرافيا الغاز ذو مطياف الكتلة (GC-MS-MS). تم تحديد الاستهلاك اليومي المتوقع (EDI) ومؤشر الخطر.(HI) كانت الانحرافات المعيارية للمحاليل القياسية تتراوح بين 6% إلى 17.5%، بينما تراوحت حدود الكشف (LOD) من 0.0005 إلى 0.0121 ميكروجرام /جم. بينما كانت حدود التقدير الكمي للمركبات (LOQ) بين 0.0018 إلى 0.00578 نانوجرام/جم. علاوة على ذلك، تم الحصول على قيمة R^2 أكبر من 0.98.

أظهرت تحاليل متبقيات المبيدات في الطماطم المنزرعة تقليديا خلال عام 2023 ان عينات الطماطم المجمعة من الاسواق كانت ملوثة بمبيدات الكلوربيريفوس، الكلورفينابير، السيبرمثرين، السيهالوثرين، البروبارجيت، اللوفينورون والإيميداكلوبريد والكاربيندازيم بنسبة 35% من العينات المختبرة بتركيزات تراوحت بين 0.007 إلى 0.119 ميكروجرام/جم. بينما لم تظهر باقي المبيدات المستهدفة، وتجاوزت تركيزات الكلورفينابير والبروبارجيت الحدود القصوى المسموح بها في الطماطم بنسبة (25.00%) من العينات التي تم جمعها. بينما لم تتجاوز تركيزات المبيدات الأخرى الحدود القصوى المسموح بها (MRL) فيما نسبته 75% من العينات المنزرعة تقليديًا، وكانت قيمة معدل الخطر عالي فقط لمبيد البروباجيت (3.32). مما يوجب الحذر الشديد من استخدامه في مزارع الطماطم. في حين لم تحتوي عينات الطماطم المنزرعة عضويا على بقايا مبيدات قابلة للكشف في حدود التقدير للجهاز.

أظهرت نتائج تحليل متبقيات العناصر الثقيلة (الرنك والكادميوم الرصاص والنحاس) في الطماطم المنزرعة تقليديًا باستخدام جهاز الامتصاص الذري للعناصر ارتفاعا معنويا مقارنةً بتلك المنتجة من الزراعة العضوية. وان الزنك هو العنصر الأكثر ظهوراً في جميع عينات الطماطم. كانت قيم مؤشر الخطر (HI) للخضروات المزروعة عضويا وتقليديًا 0.22 و0.64 على

التوالي. ونظرًا لأن كلا القيمتين أقل من واحد، فإن التعرض لهذه العناصر من خلال استهلاك الخضروات المدروسة قد لا يشكل خطرًا صحيًا كبيرًا. أظهرت نتائج تقدير العناصر الصغرى في نوعي الطماطم ان جميع التركيزات المقدرة للمعادن الثقيلة أقل من الحدود المسموح بها التي وضعتها منظمتي الأغذية والزراعة والصحة العالمية والتي تتراوح بين 0.02 إلى 0.05 ملجم/كجم في الطماطم. كما أظهر مؤشر خطر المعادن الثقيلة في الطماطم أن الزنك (Zn)كان أكثرها بمؤشر (2.71) والكادميوم (Cd) (0.551). كما أشارت قيم HI إلى أن المخاطر الصحية لتناول الطماطم المنزرعة عضويا أقل بكثير من تلك الخاصة بالطماطم المنزرعة تقليديا.
الكلمات الدالة: متبقيات المبيدات، الطماطم، معدل الخطر، المعادن الثقيلة.

المقدمة /

تعتبر الزراعة العضوية طريق الخلاص للإنسان ولبيئته التي يعيش فيها من أخطار المتبقيات السامة للمبيدات.[5] . والزراعة العضوية هي نظام زراعي لإنتاج الغذاء مع الأخذ في الاعتبار المحافظة على البيئة بجانب الاهتمام بالظروف الاقتصادية ومتطلبات المجتمع. كما أن الزراعة العضوية تحد من استعمال المبيدات بكافة أنواعها والأسمدة الكيميائية. ومن جهة أخرى تشجع الاعتماد على مقاومة النبات المكتسبة في مقاومة الأمراض والآفات مع تقليل متبقيات المبيدات والعناصر الثقيلة للحد الأدنى في الغذاء [31,23,22,15,12,11,10,6,1].وعلي الرغم من زيادة مساحات الزراعة العضوية، فإن هناك نقص ملحوظ في الدراسات الشاملة التي تقارن بين سلامة وجودة الخضروات المزروعة عضويا وتلك المزروعة تقليديا وهي من الاهمية لأن المستهلكين أصبحوا أكثر وعياً بالصحة وقلقاً بشأن سلامة الغذاء [13,6]. يرجع وجود بقايا المبيدات بشكل رئيسي في الزراعات التقليدية إلى التطبيق غير السليم للمبيدات من قبل المزارعين الذين يحاولون السيطرة على الآفات والأمراض من أجل تحسين إنتاج المحصول. ومع ذلك، أدى عدم الالتزام بفترات الأمان PHI قبل الحصاد والإفراط في استخدام المبيدات إلى تلوث المحصول بهذه المتبقيات الكيميائية السامة.[18,8,3]. وتعتبر المراقبة المستمرة لبقايا المبيدات أمرًا بالغ الأهمية لتقييم مستوياتها في الخضر، وتقدير المخاطر الصحية المحتملة على المستهلكين، وتعزيز استخدام المبيدات بشكل أكثر أمانًا وتدبرًا. كما يساعد التقييم الكمي لمخاطر النظام الغذائي في تقدير وإدارة المخاطر المرتبطة بالتعرض المزمن وتسليط الضوء على السلع التي تحتاج إلى مراقبة أشد[14,12,10,9,2]. نفذت عدة دول لوائح تشريعية لتنظيم بقايا المبيدات في الغذاء باستخدام مستويات الحد الأقصى لبقايا المبيدات، أوMRLs ، لحماية صحة المستهلكين [31]. والتي تهدف عادةً إلى تقليل تعرض المستهلكين لمخاطر المبيدات أو تناولها غير الضروري، وضمان التطبيق المناسب للمبيدات وفقًا للوائح والتسجيل (معدلات التطبيق وفترات ما قبل الحصاد [7] والسماح بحرية تجارة وتداول السلع المعالجة بالمبيدات طالما أنها تلتزم بالحدود القصوى المتبعة لبقايا المبيدات [28,16].

تستهدف الدراسة بشكل خاص تقدير مجموعة من المبيدات، بما في ذلك المبيدات الحشرية والفطرية الشائع استخدامها في مزارع الطماطم التقليدية في ليبيا ومصر والمعادن الثقيلة في الطماطم العضوية والتقليدية التي قد تشكل مخاطر صحية للمستهلكين .مما يجعلها ذات صلة بتقييم السلامة. والمقارنة في نهاية المطاف بين مستويات التلوث وتقييم المخاطر الصحية المرتبطة.

طرائق ومواد البحث /

المبيدات والمواد الكيميائية: تم الحصول على المواد الفعالة للمبيد من شركة ميرك (المانيا)، بينما تم شراء كبريتات

المغنيسيوم اللامائي, والأمين الثانوي الاولي PSA ؛ حجم حبيبات PSA (40 ميكروميتر) من شركة سيجما-ألدريتش -الولايات المتحدة الأمريكية. كانت جميع المذيبات العضوية والمواد المستخدمة (أسيتونيتريل - أسيتون - حمض خليك – كبريتات ماغنسيوم لا مائية - Primary (PSA) secondary amine) ذات جودة عالية مطابقة لتقنيات الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء(HPLC).

إعداد العينات لتحليل متبقيات المبيدات: تم جمع 6 عينات طماطم عشوائية وزن كل منها 1كجم من طماطم منزرعة عضويا في مزرعة كلية الموارد بالجامعة لم تستخدم بها أي نوع من الكيماويات وأسمدة كيماوية خلال العشر سنين الماضية. ولم تعامل الطماطم بأي مبيدات أو أسمدة صناعية ولكنها سمدت بنوعين من الكمبوست (حيواني ونباتي) وثلاثة أنواع من السماد الحيوي (مثبت للنتروجين – مذيب للفوسفات – مذيب البوتاسيوم) - وعوملت بمستخلص النيم وبكتريا BT ومستخلص طحلب بحري (الشيتوزان) ورشت النباتات بسلسلات الميثيل لتحفيز النبات لمقاومة الآفات. كما جمعت أيضا 6 عينات من الطماطم المنزرعة بطريقة غير العضوية (أي معاملة بالأسمدة الكيماوية المعدنية وعوملت بمبيدات الحشائش والمبيدات الفطريات والمبيدات الحشرية المختلفة لمكافحة الآفات من 6 متاجر لبيع الخضروات ووضعت في اكياس من البولي اثيلين. تم أعداد العينات للتحليل بأن تم خلط العينات المجمعة العضوية جيدا (عينة مركبة)، ثم اخذ منها عشوائيا عينتين (1 كجم) ثم اخذ من واحدة منها 3 عينات 300 جرام للاستخلاص ولإجراء التحليل المناسب، بينما العينة الثانية تم حفظها ببياناتها في الفريزر على - 20 °م (كعينة احتياطية). كذلك تم في العينات المجموعة من الأسواق خلطت معا واخذ منها عينتين كما ذكر سابقا.

جدول 1: المبيدات التي تم رصدها في العينات.

رم	الاسم التجاري للمبيد	الاسم الكيمائي
1	Propagate	2-[4-(1,1, di-methyl ethyl)phenoxy]cyclohexyl 2-propynyl sulfite
2	Chlorfenapyr	4- bromo-2- (4-chlorophenyl)-1- (ethoxy methyl) -5-(trifluoro methyl)-1*H*-pyrrole-3-carbonitrile
3	Imidacloprid	(2E)-1-[(6-chloro-3- pyridinyl) methyl]-N-nitro-2-imidazolidiaimine
4	Cypermethrin	: α cyano(3-phenoxy phenyl) methyl3-(2,2-dichloro ethenyl)-2,2-dimethyl cyclopropane carboxylate
5	Cyhalothrin	[1α(*S**), 3α (*Z*)]- cyano (3-phenoxy phenyl) methyl 3-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propenyl)- 2,2-dimethyl cyclopropane carboxylate
6	Carbendazim	methyl 1*H*-benzimidazol-2-methyl carbamate
7	lufenuron	*N*-[[[2,5-dichloro-4-(1,1,2,3,3,3-hexa fluoro propoxy) phenyl]amino] carbonyl]-2,6-difluoro benzamide
8	Chlorpyriphos	*O, O*- di-ethyl *O*-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) phosphono-thioate

طريقة الاستخلاص: تم أتباع طريقة QuEChERS والتي تتميز بأنها طريقة سريعة وسهلة ورخيصة وفعالة وقوية وآمنة Easy, Cheap, Effective, Rugged and (Quick,Safe)، والتي حظيت بالاهتمام البالغ لتحليل متبقيات المبيدات المختلفة في القطبية في الخضروات والفاكهة مع استخدام الحد الأدنى من المذيبات[21,19]. تم تحضير المحاليل القياسية للمبيدات تحت الدراسة وتحت الظروف المثلي لفصل هذه المبيدات باستخدام، GC/MS-MS [17]. تم أخذ 7.5جم من العينة بعد الهرس بإضافة 7.5 مل من أسيتونيتريل بالماصة الخاصة. 1.5مل من حامض الخليك. إضافة 3جم من كبريتات الماغنيسيوم الامائية. + 0.75% من خلات الصوديوم، والرج لمدة دقيقة في الرجاج. ثم طرد مركزي لمدة 5 دقائق على سرعة 3700 لفة في الدقيقة. تم أخذ 2.5مل من الرائق بالفلتر في أنبوبة جديدة. أضافة 0.375جم من كبريتات الماغنيسيوم اللإمائية. وإضافة0.125جم من SPA ثم الرج لمدة 20 ثانية ثم الطرد المركزي على 3700 لفة في الدقيقة لمدة 5 دقائق.

إعداد العينات لتحليل المعادن الثقيلة: يؤخذ من العينة المركبة عينة عشوائية تقطع إلى أجزاء صغيرة وتوضع في فرن على درجة حرارة 80 درجة مئوية لمدة 24 ساعة. تطحن العينة المجففة في خلاط يؤخذ منها ثلاث عينات (5جم لكل عينة) وتوضع في بوتقة وتوضع في فرن الترميد على درجة الحرارة (500 درجة مئوية) لمدة 4 ساعات ثم هضم في حمض الهيدروكلوريك 20% وترشح من خلال أوراق باتمان في دورق معياري ثم تحليل المعادن باستخدام جهاز الامتصاص الذري للعناصر.

تحضير المحاليل وعمل المنحنيات القياسية للمبيدات وتحديد الظروف المثلي لفصل بقايا المبيدات على جهاز GC-MSMS.

إعداد المحاليل القياسية: تم إعداد محاليل المبيدات الفردية بتركيز 10 ميكروجرام /مل لكل مبيد في دورق معياري سعة 10 مل باستخدام الأسيتونيتريل، وتم تخزينها في درجة حرارة −20 °م.

عمل المنحنيات القياسية: وفقًا لتوصيات المفوضية الأوروبية[31] تم إنشاء المنحنيات القياسية لكل مبيد. لتحقيق تركيزات تتراوح من 0.01 إلى 10ميكروجرام \μl\مل، تم عمل محاليل متعددة المتبقيات في مستخلصات الأسيتونيتريل [17]. تم تخزين المعايير في درجة حرارة −20 °م حتى الحاجة إليها. تم استخدام هذه المحاليل لتقدير حدود الكشف (LOD)، وحدود التقدير الكمي (LOQ)، نسبة الاسترجاع، تم رسم مساحة تحت المنحني Peak والتركيز باستخدام برنامج Excel لرسم المنحنى القياسي. تم حساب الانحراف المعياري وميل المنحنى لجميع العينات باستخدام الانحدار في برنامج Excel.

وتم حساب LOD كما يلي:

$$LOD = \frac{(3.3 \text{ X } SE)}{b}$$

$$LOQ = \frac{(10 \text{ X } SE)}{b}$$

حيث

SE = الخطأ المعياري لمنحنى المعايرة

b = ميل منحنى المعايرة

كانت الانحرافات المعيارية للمحاليل القياسية تتراوح بين 6% إلى 17.5%، بينما تراوحت حدود الكشف (LOD) من 0.0005 إلى 0.0121 ميكروجرام /جم. بينما كانت حدود التقدير الكمي للمركبات (LOQ) بين 0.0018 إلى 0.00578 نانوجرام/جم. علاوة على ذلك، تم الحصول على قيمة R^2 أكبر من 0.98.

نسبة الاسترجاع: تم تنظيف العينات من أي متبقيات باستخدام الأسيتونيتريل واستخدامها كعينات نقية لحساب نسب الاسترجاع. تم تعزيز العينات النقية بتركيزات مختلفة من المبيدات، واستخلاصها باستخدام نفس الإجراء (طريقة الكوتشرز)، وتقييمها بواسطة (GC-MS/MS). تم حساب نسب الاسترجاع كما يلي.

$$\text{نسبة الاسترجاع} = \frac{1-(CB-CA)}{CB} \times 100$$

حيث: CA =التركيز بعد المعالجة CB = التركيز قبل المعالجة. حسب ما ذكره [4].

تم استخدام جهاز GC/MS MS (Thermo Scientific Trace) مع مطياف الكتلة الرباعي DSQ II، المجهز بعمود كابيلاري HP-5 MS، حيث تم استخدام الهيليوم كغاز خامل بمعدل تدفق 1 مل/دقيقة. تم ضبط درجة حرارة المحقن، ومصدر الأيونات، وخط النقل على التوالي عند 250، 250 و280 °م. تم حقن واحد ميكرو لتر من المبيدات [32,14] تم إجراء التحليل في وضع SIM بناءً على استخدام أيون هدف واحد وأيونين مؤهلين. تم تحديد المبيدات وفقًا لزمن الخروج Retention time، وأيونات الهدف والمُؤهلة. كان التقدير يعتمد على نسبة منطقة الذروة للأيون الهدف.

برنامج درجة الحرارة المستخدم للتحليل: درجة الحرارة الابتدائية، 50˚ م تم الاحتفاظ بها لمدة 1 دقيقة، ثم بمعدل 20˚ م/دقيقة إلى 180˚ م، ثم بمعدل 10˚ م/دقيقة إلى 190˚ م، ثم بمعدل 3˚ م/دقيقة إلى 240˚ م، وأخيرًا بمعدل 10˚ م/دقيقة إلى 300˚ م مع الحفاظ على هذه الدرجة لمدة 5 دقائق. كانت درجة حرارة منفذ الحقن 220˚ م وتم حقن حجم واحد ميكروليتر µl. تم الحفاظ على درجات حرارة مصدر التأين عند 230˚ م. للتعرف على الأيونات الرئيسية (m/z) وأوقات الاحتفاظ Retention time لكل مبيد.

النتائج والمناقشة /

بقايا المبيدات في الطماطم المنزرعة تقليديا : أظهرت البيانات أن عينات الطماطم كانت ملوثة بمبيدات الكلوربيريفوس، الكلورفينابير، السيبرمثرين، السيهالوثين، البروبارجيت، الإيميداكلوبريد، واللوفينورون، بتركيزات تراوحت بين 0.007 إلى 0.119 ميكروجرام/جم. تجاوزت تركيزات الكلورفينابير والبروبارجيت الحدود القصوى المسموح بها في الطماطم في سوق البيضاء (الجدول 2). بينما لم تتجاوز تركيزات المبيدات الأخرى الحدود القصوى المسموح بها.(MRL) . تم إجراء العديد من الدراسات في العالم لتحديد بقايا المبيدات في الخضروات والفواكه. بالنسبة لعينات الطماطم، كانت المواد التي تم الكشف عنها هي الكلوربيريفوس، الكلورفينابير، والبروبارجيت، والتي كانت مشابهة نتائج [14] في مصر في حالة الكلوربيريفوس والبروبارجيت، وكانت النتائج غير متوافقة مع [13] بالنسبة للكلورفينابير والميثوميل، حيث لم يذكروه في مسحهم، بينما وجدناه. بالنسبة لعينات الطماطم، وقد تم رصد الدايمثويت والبروفينوفوس) قد أبلغ عنها أيضًا.[29,12] على الرغم من أن نتائجنا كانت غير متوافقة مع نتائجهم بالنسبة لمبيدات أخرى مثل الكاربندازيم، الكلوربيريفوس، اللوفينورون، والبيروثريدات الصناعية. لم يتم الإبلاغ عن هذه المبيدات من قبل [27]. من الممكن أن يكون ظهور بقايا المبيدات في دراستنا ناتجًا عن نقص الوعي بين المزارعين حول أهمية اتباع المعدلات الموصي بها لاستخدام المبيدات، وطرق التطبيق الصحيحة، والحاجة إلى الالتزام بالإرشادات التي وضعتها وزارة الزراعة. أو الفترات الزمنية قبل الحصاد PHI. الطماطم قد تحتوي على

مستويات أعلى من بقايا المبيدات بسبب شدة هجمات الآفات والأمراض، وخاصة حشرة صانعة أنفاق الطماطم *Tuta absolut* والتي دخلت البلاد كحشرة غازية مما يتطلب مكافحتها تطبيقات متعددة من مجاميع مختلفة من المبيدات من اول الموسم الي اخرة غالبًا ما يتم تطبيق المبيدات مباشرة على الجزء القابل للأكل من المحصول بالقرب من وقت الحصاد لضمان حماية النبات. بالإضافة إلى ذلك، يقوم المزارعين بتطبيق المبيدات بشكل متكرر يصل إلى مرتين في الشهر أو مرة في الأسبوع. ولضمان عدم تأثر الصحة العامة بشكل سلبي من بقايا المبيدات، من المهم وضع طرق لمكافحة الآفات تضمن أن تكون مستويات المبيدات في الطماطم المعروضة للبيع أقل من الحدود القصوى المسموح به او استخدام مبيدات فترة الأمان PHI لها لا تزيد عن ثلاثة ايام.

مخاطر تناول بقايا المبيدات في الطماطم التقليدية من سوق البيضاء: استخدامة النتائج التي تم الحصول عليها لحساب متوسط التناول اليومي المتوقع من المبيدات Expected daily intake (EDI) معبرًا عنه بالمليجرام من بقايا المبيدات لكل كيلوجرام من وزن الجسم في اليوم (ملجم/كم من وزن الجسم/يوم). (EDI)، وباستخدام قيمة معدل الأخذ اليومي المسموح به Acceptable daily intake (ADI) وهو تقدير واقعي للتعرض للمبيدات تم حسابه وفقًا للإرشادات الدولية (منظمة الأغذية والزراعة / منظمة الصحة العالمية / لجنة كودكس للأغذية) [30].

$$EDI = \frac{(\sum C \times F)}{(D \times W)}$$

حيث أن:

C = تركيز متبقيات المبيد (ملجم/كجم).

F = هو متوسط تناول الطماطم سنويًا لكل شخص،

D = هو عدد الأيام في السنة (365)

W = هو متوسط وزن الجسم (70 كجم).

حسب ما ذكر [20].

تم حساب مؤشر المخاطر الصحية للمتبقيات باستخدام البيانات التي تم الحصول عليها واستهلاك الغذاء. تم تحديد معدل استهلاك الغذاء في البيضاء من خلال إجراء استبيان لـ 500 شخص في منطقة البيضاء وحساب متوسط الاستهلاك من الطماطم الذي كان 71.47 كجم/سنة. تم تقدير مؤشرات الخطر عن طريق قسمة EDI (ملجم/كجم/يوم) على القيم المقابلة لمعدل الاخذ اليومي المسموح به من منظمة الصحة العالمية/منظمة الأغذية والزراعة، منظمة الصحة العالمية. معدل الخطر

$$\text{Risk ratio} = \frac{\text{EDI}}{\text{ADI}} X100$$

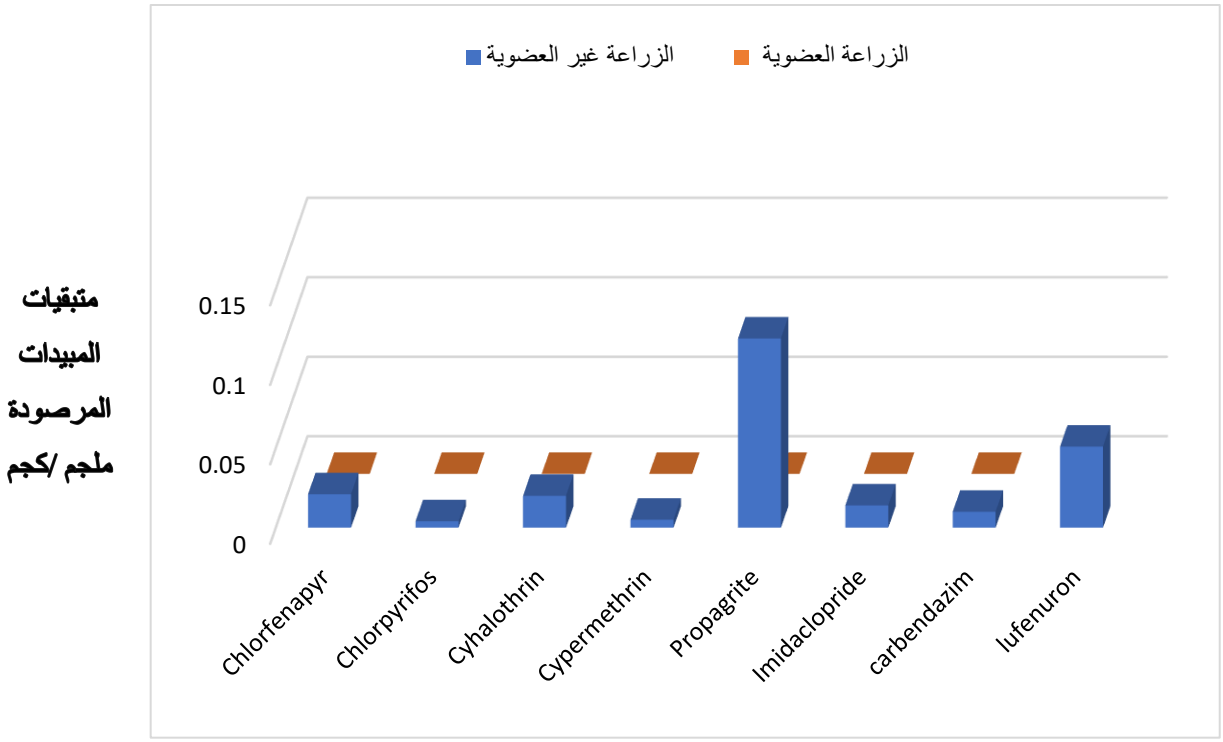
إذا زاد عن واحد فانه يكون متبقيات هذا المبيد خطرة او العنصر الثقيل خطرة على الانسان. تؤكد النتائج المتحصل عليها أن بعض المبيدات موجودة في الطماطم في عينات الزراعة التقليدية وأنه من الضروري إجراء مراقبة روتينية لهذه الملوثات في المواد الغذائية لمنعها والسيطرة عليها وتقليل التلوث وتقليل المخاطر الصحية. في بعض الحالات، كان معدل الخطر لمبيد البروبارجيت في عينات الطماطم المزروعة كزراعة تقليدية أكبر من واحد. وبالتالي، فإن الاستهلاك مدى الحياة للطماطم المعاملة بهذا المبيد قد يشكل خطرًا صحيًا على سكان البيضاء ومع ذلك، تظهر الدراسة الحالية وجود نسبة من متبقيات المبيدات (معظمها مبيدات حشرية) في الطماطم المزروعة في ظروف البيوت الزجاجية، (جدول 3) ويجب أخذ الحذر لأن معظم الطماطم المستهلكة تُستخدم دون معالجة طهو وتُستخدم طازجة في إعداد أطباق السلطة. علاوة على ذلك، قد يتعرض مستهلكو الخضروات لأكثر من مبيد في نفس الوقت. أخيرًا، تشير النتائج أعلاه إلى أن مستهلكي الطماطم التقليدية يتعرضون

لتركيزات منخفضة من المبيدات التي قد تسبب أمراضًا مزمنة. حيث أظهرت النتائج ان تركيزات المبيدات كانت متغيرة من اقل او اعلي من القيم العظمي للمتبقيات (MRLs) وبالتالي فإن الاستهلاك المستمر لمثل هذه الطماطم التقليدية بمستوى تلوث معتدل يمكن أن يتراكم في جسم المستهلك مما يكون له سمية مزمنة. اما في الطماطم العضوية، لم يمكن الكشف عن متبقيات المبيدات المختبرة وعادةً تكون أقل من مستوي التقدير في الجهاز بسبب اللوائح والممارسات الأكثر صرامة التي تحد من استخدام المواد الكيميائية في الزراعة العضوية. ومع ذلك، يمكن أن يحدث التلوث من خلال العوامل البيئية أو التلوث المتبادل [26,25].

التلوث بالمعادن الثقيلة : أجريت هذه الدراسة للتحقق من تلوث الطماطم بالمعادن الثقيلة (الرصاص (Pb) والكادميوم (Cd) والزنك Zn والنحاس (Cu) وقد تم الكشف عنها في الطماطم من مصادر عضوية وتقليدية. أظهرت النتائج أن مستويات الزنك في عينات الزراعة التقليدية كانت أعلى قيمة للمتبقيات، مما يشير إلى خطر صحي كبير ونتائجنا متوافقة مع [24].بينما اظهرت الطماطم العضوية إلى أنها تحتوي على بقايا عناصر ثقيلة أقل ولم تتعدي الحدود القصوى وفي حدود التقدير، كانت جميع التركيزات المقاسة للمعادن الثقيلة أقل من الحدود المسموح بها التي وضعتها منظمة الفاو/منظمة الصحة العالمية، والتي تتراوح بين 0.02 إلى 0.05 ملجم/كجم للطماطم كما في جدول (4). تظل مشكلة تلوث المعادن الثقيلة مصدر قلق لكل من المنتجات العضوية والتقليدية. يبرز هذا الحاجة إلى مراقبة شاملة وتنظيم لضمان سلامة الغذاء والتحكم في كل الممارسات الزراعية. بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن يساعد تطوير طرق الكشف المتقدمة، مثل التحليل الطيفي الحيوي، في مراقبة هذه الملوثات بشكل أكثر فعالية[12].

جدول (2): متبقيات المبيدات المختلفة (PPM) في ثمار الطماطم التقليدية والعضوية، مع قيم الحدود القصوى للمتبقيات المقدرة حسب مواصفات الاتحاد الأوروبي.

Detected pesticides	طماطم الزراعة التقليدية		طماطم الزراعة العضوية	
	Residues	MRL	Residues	MRL
Chlorfenapyr	0.021	0.01	ND	0.01
Chlorpyrifos	0.004	0.01	ND	0.01
Cyhalothrin	0.020	0.50	ND	0.50
Cypermethrin	0.007	0.01	ND	0.01
Propagrite	0.119	0.01	ND	0.01
Imidacloprid	0.014	0.3	ND	0.3
Carbendazim	0.01	0.3	ND	0.3
lufenuron	0.051	0.4	ND	0.4



شكل1: متبقيات المبيدات المرصودة في الطماطم المنزرعة عضويا والطماطم المنزرعة غير العضوية (ملجم /كجم).

جدول (3). مؤشرات الخطر لمتبقيات المبيدات في الطماطم التقليدية والعضوية في مدينة البيضاء خلال صيف 2023 .

Results	Risk ratio	EDI	AC	ADI	Residues (PPM)	Pesticide	رم
safe	0.580000	0.00031	71.47	0.01	0.021	Chlorfenpyr	1
safe	0.111890	0.000011	71.74	0.01	0.004	Chlorpyrifos	2
safe	0.079900	0.000056	71.47	0.07	0.02	Cyhalothrin	3
danger	3.328700	0.000330	71.47	0.01	0.119	Propagrite	4
safe	0.013053	0.000039	71.47	0.3	0.014	Imidacloprid	5
safe	0.0039	0.000019	71.47	0.5	0.007	Cypermethrin	6
safe	0.035670	0.00014	71.47	0.4	0.051	Lufenuron	7

AC= Average of consumption

جدول (4): متبقيات العناصر الثقيلة في كل من الطماطم التقليدية والعضوية في مدينة البيضاء صيف 2023.

العناصر المقدرة	طماطم الزراعة التقليدية			طماطم الزراعة العضوية		
	Residues (PPM)	معدل الخطر	MRL (PPM)	Residues (PPM)	MRL (PPM)	معدل الخطر
Zn	0.094±0.0041	0.55	0.01	0.012±0.0011	0.01	0.002
Cd	0.0060±0.0011	0.22	0.01	0.0010±0.0008	0.01	0.00014
Pb	0.0032±0.0062	0.0026	0.05	0.001±0.0007	0.05	0.0004
Cu	0.0163±0.0011	0.0003	0.01	ND	0.01	0.0

أظهر مؤشر خطر المعادن الثقيلة في الطماطم التقليدية أن الزرنيخ كان أكثرها بمؤشر الزرنيخ 2.65 (Zn)والكادميوم 0.55(Cd) كان أقل مؤشر خطر متعلق بالنحاس0.0003 (Cu) هذا يشير إلى وجود مخاطر صحية محتملة مرتبطة باستهلاك هذه الطماطم الغير عضوية. [24] لذلك فانه من الضروري مراقبة مستويات هذه المعادن الثقيلة لضمان سلامة الصحة العامة.

المراجع /

[1]. الزميتي, محمد السعيد صالح. 1999. "تحليل متبقيات المبيدات في الأغذية" وحدة مطابع وزارة الزراعة- جمهورية مصر العربية- عدد الصفحات 310.

[2]. Abdel-Sattar, A., Zaitoun, A. A. Hakim, A. S., Mazyad, S. A and Makhamrah, I. M. 2010. Monitoring of pesticide residues in commonly used fruits in Alexandria, Egypt. International. Journal of Environmental Analytical Chemistry, 90: 52-70.

[3]. Abou-Arab, A. and Abou Donia, M. 2001. Pesticide residues in some Egyptian spices and medicinal plants as affected by processing. Food chemistry 72: 439-445.

[4]. Charan, P., Ali, S., Kachhawa,Y. and Sharma,K. 2010. Monitoring of pesticide residues in farmgate vegetables of central Aravalli region of western India. American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Science 7: 255-258.

[5]. Chikte, T., Psota, V., Chwil, M., Kopta, T. and Arizmendi, J. 2024. A Comprehensive Review of Low- and Zero-Residue Pesticide Methods in Vegetable Production. Agronomy (Basel), (ART-2024-141072).

[6]. Crinnion, W. J. 2010. Organic foods contain higher levels of certain nutrients, lower levels of pesticides, and may provide health benefits for the consumer. Alternative Medicine Review, 15(1).

[7]. Darko, G., and Akoto, O. 2008. Dietary intake of organophosphorus pesticide residues through vegetables from Kumasi, Ghana. Food and Chemical Toxicology, 46(12), 3703-3706

[8]. EFSA. 2013. Scientific Colloquium Summary Report. cumulative risk assessment of pesticides to Human Health FAO/WHO. Codex Alimentarius

Commission—Procedural Manual, t. e. F. a. A. O. o. t. U. N. R., Italy, 2004; ISBN 978-92-5-107570-8.

[9]. Farag, M. A., Latif, M. S., Abdelmageed, A. H. and Asran, N. 2011. Monitoring of pesticide residues in commonly used fruits in Alexandria, Egypt. Alexandria Journal of Medicine, 47: 67-74.

[10]. Hussein, S. M. EL Roby, Ifdil, O. EL Awamy and Ahlam F. Soliman, 2015a. Monitoring of some carbamate pesticide residues in certain vegetables in eastern area of Libya Minia conference Agriculture and irrigation March 2015 In press. DOI: 10.13140/RG.2.1.3634.0885

[11]. Hussein, S. M. EL Roby; Ifdil O. EL Awamy and Ahlam F. Soliman. 2015b. Monitoring of some carbamate and synthetic pyrethroid pesticides in certain fruits at eastern area of Libya Fifth International Conference of Plant Protection Res. Institute Hurghada- Egypt 3-6 May 2015.(DOI10.13140/RG.2.1.3109.8006

[12]. Hussein, S. M., Hend, A. M. and Sayed, M. H. 2024. Monitoring pesticide residues in some vegetable crops in Minia Governorate Markets with regard to their risk in human health. Journal of Modern research 6: (2): 232-237

[13]. Ibrahim, M., Belal, M., Abdallah, I. and El-Sawi, S. 2021. Monitoring and Risk Assessment of Pesticide Residues in Some locally produced Vegetables and Fruits. Egyptian Journal of Chemistry, 15(2), 88–90 https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.106776.4920

[14]. Ibrahim, M. A., Belal, M. H., Abdallah, I. S. and El-Sawi, S. A. E. 2022. Monitoring and Risk Assessment of Pesticide Residues in Some locally produced Vegetables and Fruits. Egyptian Journal of Chemistry 65: 429-439.

[15]. Ifdil, E. O., Hussein, S. M. and Soliman, A. F. 2017. Determination of some Carbamat and synthetic Pyrethroid Pesticide Residues in Vegetables

and Fruits in Derna Market at Eastern Part of Libya Egyptian. Academic Journal of Biological Sciences F Toxicology & Pest Control 9: 7-16.

[16]. Katz, J. and Winter, C. 2009. Comparison of pesticide exposure from consumption of domestic and imported fruits and vegetables. Food and Chemical Toxicology 47: 335-338.

[17]. Kole, R. K., Banerjee, H. and Bhattacharyya, A. 2002. Monitoring of pesticide residues in farm vegetable samples in West Bengal. Pest. Res. J. 14: 77–82.

[18]. Nasra, M., Abd-Mageed, E., Ideisan, A. and Abu, Abdulla J. S. 2021. Monitoring of Pesticide Residues in Imported Fruits and Vegetables in United Arab Emirates during 2019. International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, 239-260. doi: 10.9734/IRJPAC/2020/V21I23303.

[19]. Nguyen, T. D., Kyung, J. L., Myoung, H. L. and Gae, H. L. 2010. A multiresidue method for the determination 234 pesticides in Korean herbs using gas chromatography mass spectrometry Microchemical Journal, 95: 43–49

[20]. Osman, K. A., Al-Humaid, A. M., Al-Rehiayani, S. M. and Al-Redhaiman, K. N. 2010. Monitoring of pesticide residues in vegetables marketed in Al-Qassim region, Saudi Arabia. Ecotoxicology and Environmental Safety, 73(6), 1433–1439.

[21]. QuEChERS, 2008. A Mini-Multiresidue Method for the Analysis of Pesticide Residues in Low-Fat Products. www.quechers.com

[22]. Ramakrishnan, B., Maddela, N. R., Venkateswarlu, K. and Megharaj, M. 2021. Organic farming: Does it contribute to contaminant-free produce and ensure Science of The Total Environment, 769, 145079.

[23]. Reiler E., Jørs, E., Bælum, J., Huici, O., Caero, M. M. A. and Cedergreen, N. 2015. The

influence of tomato processing on residues of organochlorine and organophosphate insecticides and their associated dietary risk. Science of the Total Environment, 527, 262-269.

[24]. Ribeiro, I. C. and dos Santos Paranhos, V. M. 2024. Consideration on tomato consumption: is organic food better for children's health? Brazilian Journal of Health Revie w, 7(3), e70190-e7019

[25]. Rodriguez-Alcala, L. M., Pimentel, Sa, C., Pestana, L. L., Teixeira, D., Faria, A. and Gomes, A. 2015. Endocrine disruptor DDE associated with a high-fat diet enhances the impairment of liver fatty acid composition in rats. Journal of agricultural and food chemistry, 63(42), 9341-9348.

[26]. Rong, L., Wu, X., Xu, J., Dong, F., Liu, X., Pan, X., Du, P., Wei, D. and Zheng, Y. 2018. Simultaneous determination of three pesticides and their metabolites in unprocessed foods using ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Food Additives & Contaminants: Part A, 35(2), 273–281. https://doi.org/10.1080/19440049.2017.1398419

[27]. Rony, M., O. and Khnayzer, S. Y. 2022. Monitoring of Pesticide Residues in Lebanese Vegetables and Agricultural Soils and Their Impact on Soil Microbiological Properties. Asian Journal of Water, Environment and Pollution, , 2022. **19**(6): p. 27-35.

[28]. Sahyoun, W., Sopheak, N., Moomen, B. and Baghdad, O. 2022. Monitoring of pesticides residues in fruits and vegetables: Method optimization and application. Food bioscience, 50:102175-102175. doi: 10.1016/j.fbio.2022.102175.

[29]. Sheir, M. M., Nasra, M. M. and Abdallah, O. Y. 2021. Chitosan alginate nanoparticles as a platform for the treatment of diabetic and non-diabetic pressure ulcers: Formulation and in vitro/in vivo evaluation. International Journal of Pharmaceutics, 607, 120963.

[30]. USEPA, 2004. Health Effects Test Guidelines: Acute Toxicity Background.US Environmental Protection gency. Available: www.epa.gov/opptsfrs/publications/OPPTS_Harmonized/870_Health_Effects_Test_Guidelines/Revised/S. Accessed December .

[31] . Wahab, S., Muzammil, K., Nasir, N., Khan, M. S., Ahmad, M. F., Khalid, M. and Busayli, A. M. 2022. Advancement and new trends in analysis of pesticide residues in food: A comprehensive review. *Plants*, *11*(9), 1106.

[32]. Zhang, S., He, Z. , Zeng, M. and Chen, J. 2023. Impact of matrix species and mass spectrometry on matrix effects in multi-residue pesticide analysis based on QuEChERS-LC-MS. Foods 12: 1226.

Monitoring of Pesticide Residues and Certain Heavy Metals in Conventionally and Organically Grown Tomatoes in El-Beyda Region with Regard to Their Risk in Human Health

Ahlam Saad Aqoub Mohamed[1] and Ahlam Frag Soliman[2]
[1]- Pastures Department, Faculty of Natural Resources
[2]- Department of Plant Protection, Faculty of Agriculture, Omar Al-Mukhtar University

Abstract\

In this study, residues of 8 commonly used pesticides for controlling insect and fungal pests in tomato farms in Al-Bayda area were estimated, as well as residues of 4 heavy metals, namely lead, cadmium, zinc and copper, in conventionally grown tomatoes collected from Al-Bayda markets and organically grown tomatoes in the College of Natural Resources at Omar Al-Mukhtar University. QuEChERS method was used for extraction and purification of samples, and residues were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS-MS). Expected daily intake (EDI) and hazard index (HI) were determined. Standard deviations of standard solutions ranged from 6% to 17.5%, while limits of detection (LOD) ranged from 0.0005 to 0.0121 µg/g. While limits of quantification (LOQ) of compounds ranged from 0.0018 to 0.00578 ng/g. Moreover, the R2 value was obtained greater than 0.98. Pesticide residue analyses in conventionally grown tomatoes during 2023 showed that tomato samples collected from markets were contaminated with chlorpyrifos, chlorfenapyr, cypermethrin, cyhalothrin, propargite, lufenuron, imidacloprid and carbendazim pesticides in 35% of the tested samples at concentrations ranging from 0.007 to 0.119 µg/g. While the rest of the targeted pesticides did not appear, and the concentrations of chlorfenapyr and propargite exceeded the maximum permissible limits in tomatoes in (25.00%) of the collected samples. While the concentrations of other pesticides did not exceed the maximum permissible limits (MRL) in 75% of the conventionally grown samples, and the risk rate value was high only for the pesticide propargite (3.32). This requires extreme caution when using it in tomato farms. While organically grown tomato samples did not contain detectable pesticide residues within the estimation limits of the device. The results of the analysis of heavy metal residues (zinc, cadmium, lead and copper) in conventionally grown tomatoes using the atomic absorption spectrometer showed a significant increase compared to those produced from organic farming. Zinc was the most abundant element in all tomato samples. The hazard index (HI) values for organically and conventionally grown vegetables were 0.22 and 0.64, respectively. Since both values are less than one, exposure to these elements through the consumption of the studied vegetables may not pose a significant health risk. The results of the estimation of trace elements in the two types of tomatoes showed that all estimated concentrations of heavy metals were below the permissible limits set by the Food and Agriculture Organization and the World Health Organization, which range from 0.02 to 0.05 mg/kg in tomatoes. The heavy metals hazard index in tomatoes showed that zinc (Zn) was the highest with an index of (2.71) and cadmium (Cd) (0.551). The HI values also indicated that the health risks of eating organically grown tomatoes were much lower than those of conventionally grown tomatoes.

Keywords: pesticide residues, tomatoes, hazard ratio, heavy metals.

Classified as Q4 Journal / Impact factor (ARCIF) : 0.0909