

رصد وتقليل متبقيات بعض المبيدات في أوراق الملفوف المجموعة من سوق الهال بدمشق في 2021

محمد عامر ركاوي¹

¹ ماجستير في قسم وقاية النبات - كلية الهندسة الزراعية، جامعة دمشق - سورية.

الملخص:

أجري البحث لتحديد متبقيات أربعة من مبيدات الآفات وهي: (Cypermethrin و Deltamethrin) التابعة لمجموعة المبيدات البيروثروبيدية العضوية و (Chlorpyrifos و Dimethoate) التابعة لمجموعة المبيدات الفوسفورية العضوية، لدراسة متبقياتها في أوراق الملفوف المجموعة من سوق الهال في الزبلطاني - دمشق، سورية، خلال شهري تشرين ثاني وكانون أول من عام 2021، وتم تقدير المتبقيات باستخدام الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) بكاشف الأشعة فوق بنفسجية (UV) والكروماتوغرافيا الغازية المزودة بوحدة الكتلة. أظهرت النتائج وجود متبقيات المبيدات الأربعة المدروسة وبتراكيز مختلفة في العينات المدروسة. فوجدت متبقيات المبيدات Dimethoate و Chlorpyrifos بتراكيز أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها (MRL) حسب الاتحاد الأوروبي في 16.67 و 50 % على التوالي من العينات الكلية. وبينت النتائج أن مبيد Dimethoate هو المبيد الأكثر تكراراً في العينات، تلاه كلاً من المبيدين Cypermethrin و Deltamethrin.

كما شملت الدراسة تقييم فاعلية العمليات المنزلية التالية: كالغسيل بماء الصنبور مع الفرك باليد لمدة خمس دقائق، والنقع في محلول ملحي 2% لمدة عشر دقائق، والنقع بمحلول حمض الخل 2% لمدة عشر دقائق، والغليان لمدة خمس دقائق، وذلك بهدف إزالة بقايا المبيدات المدروسة في أوراق الملفوف. وأظهرت النتائج أنّ العمليات المنزلية خفضت بقايا المبيدات المدروسة بشكل متباين وفقاً للتركيب الكيميائي والصفات الفيزيائية والكيميائية للمبيد في أوراق الملفوف. مهما يكن كانت العمليات المنزلية أكثر فاعلية لإزالة متبقيات مبيد Chlorpyrifos مقارنة بالمبيدات الأخرى. وكانت عمليتي النقع بالمحلول الملحي والمحلول الحمضي أكثر فاعلية مقارنة بباقي العمليات المنزلية المدروسة في خفض متبقيات المبيدات.

الكلمات المفتاحية: مبيدات الآفات، كشف بقايا المبيدات، تقليل متبقيات المبيدات، ملفوف.

تاريخ الإيداع: 2022/10/6

تاريخ القبول: 2023/1/23



حقوق النشر: جامعة دمشق -

سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق

النشر بموجب الترخيص CC

BY-NC-SA 04

Monitoring and Reducing the Residues of Some Pesticides in Cabbage Leaves Collected from Al-Hal Market in Damascus in 2021

MHD. Amer Rekabi¹

¹MS. in Plant Protection Department, College of Agricultural Engineering, Damascus University, Syria.

Abstract:

Current study was conducted for detection of the residues of four pesticides: (Cypermethrin, Deltamethrin) belonging to the group of organic pyrethroid pesticides and (Chlorpyrifos and Dimethoate) belonging to the group of organophosphorous pesticides to study their residues in cabbage leaves collected from Al-Hal Market in Zablalani- Damascus, Syria, during November and December 2021. Residues were analyzed by High performance liquid chromatography (HPLC) coupled to UV detector and GC-MAs. Results showed that samples were contaminated with the four studied pesticides at different concentrations. The concentrations of Dimethoate and Chlorpyrifos pesticides residues were higher than the upper maximum residual limits of European union (MRL-Eu) in 16.67 and 50%, respectively in the total samples. The most frequent pesticide in analyzed samples was Dimethoate, followed by Cypermethrin and Deltamethrin.

Also, current work was to evaluate the effects of household processing, such as washing with tap water with hand rubbing for 5 min, soaking in 2% salt solution for 10 min, soaking in 2% acetic acid solution for 10 min, and boiling for 5 min to decontaminate the studied pesticides residues in Cabbage leaves. Result showed that household processing reduced the studied pesticides in Cabbage leaves, at different rates, according to the composition and physiochemical properties of pesticide in Cabbage leaves. However, household processing was removed Chlorpyrifos residue effectively compared with the other pesticides. In addition, the soaking in salt solution and soaking in acetic acid solution were the most effective in decontaminate residues pesticides compared with the other treatments.

Key Words: Pesticides Residue, Monitoring, Washing Procedure, Cabbage.

Received: 6/10/2022

Accepted: 23/1/2023



Copyright: Damascus University- Syria, The authors retain the copyright under a CC BY- NC-SA

المقدمة:

ينتمي الملفوف الأبيض (*Brassica var. capitata*) إلى الفصيلة الصليبية Brassicaceae (Cruciferae) ورتبة Brassicales، وسُمي بهذا الاسم نسبةً إلى الكلمة اللاتينية Capita وتعني الرأس (Head). وقد يكون رأس الملفوف بعدة ألوان وطعمات وأشكال مختلفة. فللصنف *capitata* أربعة أنماط أو أشكال: الأبيض (*alba*) والأحمر (*rubra*) و (*sabauda*) (savoy cabbage) و (*acuta*) (cone cabbage) (Björkman, et al., 2011). وقد عُرف الملفوف منذ قديم الزمان وتنتشر زراعته في كل أنحاء العالم واستخدم بالتغذية، فقد عرفه الهنود قبل 3000 سنة قبل الميلاد وانتقلت زراعته إلى إيران والشرق الأوسط ودول البلطيق ودول العالم (Franzke, et al. 2011). ويزرع الملفوف أيضاً كنبات طبي فقد صنع منه عصير الملفوف في مصر ورومانيا واليونان ويصدر عالمياً، ويستخدم الملفوف كمضاد للتسمم بالفطر المأكول (Mushroom) ولمعالجة أوجاع الرأس والصرع، ومضاد لضربة الشمس، ولمعالجة مرض السكري من النوع الثاني وكثير من الأمراض المذكورة بالطب الشعبي الأوربي (Passalacqua, et al. 2007). ومن المعروف أيضاً أن الملفوف من الخضروات الشتوية وينمو في الجو البارد الرطب، وهنا في سورية قد انتشرت زراعته بشكل كبير فقد تجاوزت المساحة المزروعة منه 711 هكتار (مؤشرات وزارة الزراعة، 2010).

تهاجم نباتات الملفوف العديد من الآفات من فصائل حشرية مختلفة منها حشرة الذبابة البيضاء (*Bemisia tabaci*) من رتبة (Hemiptera) وحشرات من الملفوف (*Brevicoryne brassicae*) والمن الأخضر (*Myzus persicae*) من رتبة (Hemiptera:Aphididae) ودودة اللوز الأمريكية (*Helicoverpa armigera*) ودودة ورق القطن و فراشة أبي دقيق الملفوف (*Pieris brassicae*) من رتبة حرشفية الأجنحة (Lepidoptera) والخنفساء البرغوثية (*Phyllotreta cruciferae*) من غمديه الأجنحة (Coleoptera) (Nouatin, et al. 2019).

تستخدم مكافحة الكيمائية لآفات الملفوف باستخدام مبيدات من مجموعات مختلفة منها: مجموعة المبيدات الفوسفورية (Dimethoate و Chlorpyrifos) والكريماتية العضوية (Endosulfan) ومبيدات البيروثروئيدات (Lambda-cyhalothrin, Cypermethrin) والنيكوتينات الصناعية Imidacloprid و Acetamiprid و Thiamethoxam (Ahmad and Akhtar, 2013) و (Zabeirou et al. 2018 و Mawussi, et al. 2014).

إن استخدام مبيدات الآفات الزراعية لها سلبيات كثيرة فهي تؤثر على الكائنات الحية الأخرى غير المستهدفة، وتترك متبقيات سامة على المحصول تضر بالمستهلكين (Albaseer.2019)، وأغلب المزارعين لا تستخدم ألبسة الوقاية الفردية عند رش المبيدات، ولا شروط حماية الأعداء الحيوية ولا تراعي فترات التحريم لاستخدام المبيدات (فترة ما قبل الجني وفترة ما قبل الدخول) (Wognin, et al. 2013 و Soro et al.2019).

وقد ذكر العديد من الباحثين تلوث الخضار بمتبقيات مبيدات الآفات بتركيز أعلى من قيم الحد الأقصى المسموح به (MRL)، وقد ينتج عن ذلك أضرار صحية كبيرة للمستهلكين (Mukherjee and Gopal,2003). لذلك اتجهت العديد من دول العالم نتيجة الاستخدام الواسع للمبيدات إلى إنشاء برامج تقصي لمتبقيات المبيدات لحماية صحة المستهلكين (Arias et al. 2014). وقد درس العديد من الباحثين متبقيات المبيدات في سلة التسوق، وذكر Dogheim وزملاؤه (2001) وجود متبقيات لمبيدات الآفات بنسبة 23.9% أقل من قيم MRL و 2.59% من العينات بمتبقيات أعلى من قيم EU- MRL من أصل 1579 عينة من الخضار والفواكه أخذت من أسواق القاهرة. وأشار Kne`zevim and Serdar (2009) أن 25.8% من العينات فيها متبقيات للمبيدات أقل من MRL و 7.5% من العينات فيها متبقيات أعلى من قيم EU- MRL من 240 عينة من الخضار والفواكه جمعت من أسواق

كرواتيا. ووجد Bempah وآخرون (2011) أن 43.5% من العينات فيها متبقيات للمبيدات أقل من قيم الحد الأقصى المسموح به و19% من العينات فيها متبقيات أعلى من قيم EU-MRL من أصل 350 عينة من الخضار والفواكه جمعت من أسواق غانا. وتوجد دراسات محلية قليلة عن تقدير متبقيات المبيدات في المنتجات الزراعية الموجودة بالأسواق في سورية (كحيل، 2000؛ والحسن، 2011؛ والحسن، 2015؛ والهلال، 2013؛ وعجيب وآخرون 2020 والحريري 2020)، حيث قامت الحسن (2011) برصد متبقيات المبيدات في 260 عينة من الخضار والفواكه والحبوب في حمص وحماء وطرطوس، فوجدت أن 83 عينة من الخضار من أصل 130 عينة كانت ملوثة ببقايا المبيدات وتجاوز تركيز المبيدات في 24% من العينات المحللة الحد الأقصى المسموح به EU-MRL. ووجد الهلال (2013) أن مبيد سايبيرمثرين ودلتا مثرين وكلوربيرفوس وجدت في عينات الملفوف المجموعة من أسواق درعا بتركيز أقل من الحدود القصوى المسموح بها من الفاو والاتحاد الأوربي. وكان مبيد Cypermethrin (19.44%) أكثر تكرارية بالعينات المدروسة تلاه في ذلك Deltamethrin (13.89%) و Chlorpyrifos (8.33%). ووجدت عجيب وآخرون (2020) متبقيات لبعض المبيدات الفوسفورية (Dimethoate و Chlorpyrifos) والبيرثروثيديية (Cypermethrin و Deltamethrin) في أوراق الملفوف المجموعة من أسواق دمشق بتركيز أقل من قيم الحدود القصوى المسموح بها من الفاو والاتحاد الأوربي. ووجد Armah (2011) متبقيات مبيدات في الملفوف المجموعة من أسواق غانا 2011 أعلى من الحدود المسموح بها، وذلك في العينات المجموعة من شهر 12 لعام 2010 حتى شهر 4 من عام 2011، فقد وجدت متبقيات مبيد Deltamethrin بتركيز 4.74690 ± 1.694768 مغ/كغ ومبيد Cypermethrin بتركيز 0.31180 ± 0.367967 مغ/كغ. وذكر Zhang وآخرون (2006) أن نصف عمر المبيدات Chlorpyrifos و Dimethoate و Cypermethrin و Deltamethrin على الملفوف الصيني في الحقل في الخريف 4.7 و 5.3 و 3.5 و 4.3 يوم على الترتيب. وجد Otchere وآخرون (2020) أن متبقيات مبيد Cypermethrin 0.007 ± 0.012 mg/kg في عينات الملفوف المجموعة من السوق (Sofoline) في غانا. وفي دراسة لـ Ramadan وزملاؤه (2020) لمتبقيات المبيدات في عينات الملفوف المجموعة من سوق منطقة العسير (السعودية) لعام 2018 من شهر آذار حتى شهر أيلول، وجد متبقيات مبيد Chlorpyrifos-methyl على ثلاث عينات بمتوسط تركيز تراوح بين 0.008-0.005 مغ/كغ أقل من الحدود القصوى المسموح بها متبقيات مبيد Lambda-Cyhalothrin في عينتين بمتوسط تركيز تراوح بين 0.031-0.027 مغ/كغ أقل من الحدود القصوى المسموح بها. وأثبت العديد من الباحثين أن العمليات المنزلية للخضار والفواكه مثل، الغسيل بالماء والتشهير والطبخ والعصر خفضت بشكل معنوي بقايا المبيدات في الغذاء (FAO, 1995) و (Angioni و Cabras and Angioni. 2000 و Kaushik وآخرون، 2009). حيث وجد الباحث (Abou-Arab. 1999) أن عمليات غسل ثمار الخضار والفواكه تؤدي إلى تقليل بقايا المبيدات التي تكون قريبة جداً من السطح، بينما يزيل التشهير حتى تلك البقايا التي تخترق الكيوتيكل في الفواكه والخضار. وذكر Uysal-Pala (2006) أن متبقيات مبيد Deltamethrin في ثمار البندورة وجدت بعد الجني بتركيز 0.00855 مغ/كغ، وكان تركيز المتبقيات بعد عملية الغسيل 0.00448 مغ/كغ ولم يوجد بلب الثمار. وكانت قيمة عامل الكفاءة (PFs) = 0.54 لذلك نستنتج أن بقايا هذا المبيد قد توجد في المادة الغذائية. وذكرت جبريني (2009) أن عملية النقع والغسيل بالماء أو النقع والغسيل بالماء والصابون لثمار العنب الملوثة بمتبقيات مبيد مونوكروتوفوس أدت إلى تخفيض بقايا المبيد إلى مستوى أقل من البقايا المسموح بها (0.2 مغ/كغ). وأثبت Keikotlhaile وآخرون (2010) أن بعض عمليات التصنيع الغذائي تسبب فقط تناقصاً في بقايا المبيدات في الفواكه والخضار وهي: الطهي بالبخار، الطهي، التشهير والغسيل. وفي بعض الحالات تزداد بقايا المبيدات نتيجة لعمليات

التحضير الغذائي مثل: الغلي، التعليب، العصر التي تسبب زيادة في كمية المبيدات المتبقية. وأشار Satpathy وآخرون (2012) أنّ المحلول الملحي بتركيز 1% أعطى إزالة جيدة لبقايا مبيد كلوروثالونيل من الملفوف. وذكر (Bajwa and Sandhu, 2014) أنّ إضافة الكلورين أو حمض الخل لماء غسيل الخضار يعطي فاعلية أكبر في إزالة متبقيات المبيد الفطري ابرودين خلال عملية الغسيل. ووجد Liu وآخرون (2014) أنّ عملية غسيل ثمار البندورة بالماء الجاري أعطت تخفيضاً بنسبة 25 و 13% لبقايا مبيدي ثيوفانات الميثيل والكريندازيم على الترتيب. وكانت قيمة PFs أقل من 1.

الهدف من البحث:

هدف هذا البحث إلى تقدير متبقيات أربعة من مبيدات الآفات:

(Cypermethrin و Deltamethrin و Chlorpyrifos و Dimethoate) الشائعة الاستخدام لمكافحة الحشرات في أوراق الملفوف المجموعة من سوق الهال في الزيلطاني - دمشق، سورية في نهاية عام 2021.

مواد وطرائق البحث:

نُفذ البحث في مخابر قسم وقاية النبات - كلية الهندسة الزراعية في جامعة دمشق - عام 2021.

المبيدات المدروسة:

تضمنت أربعة من مبيدات الحشرات الأكثر استخداماً (Cypermethrin و Deltamethrin و Chlorpyrifos و Dimethoate). وفيما يلي المعلومات التفصيلية عن هذه المبيدات (Tomlin, 2004)

الجدول(1): المبيدات المدروسة وبعض الصفات الفيزيائية والكيميائية

| المبيدات | Cypermethrin | Deltamethrin | Dimethoate | Chlorpyrifos |
|--|-----------------|-----------------|--------------|--------------|
| المجموعة الكيميائية | بيروثرويدي عضوي | بيروثرويدي عضوي | فوسفوري عضوي | فوسفوري عضوي |
| آلية عمل المبيد | تلامسي | تلامسي | جهازي | تلامسي |
| معدل الذوبان بالماء (مغ/ليتر) عند درجة حرارة 20 | 0.001 | 0.0002 | 23800 | 1.05 |
| نقطة الغليان (760 mmHg) | 826 | 535.5 | 310.3 | 395.8 |
| الوزن الجزيئي (غ/ المول) | 416.3 | 505.2 | 229.3 | 350.89 |

- جمع وتحضير عينات الملفوف:

جُمعت عينات رؤوس الملفوف من سوق الزيلطاني في دمشق، من 2021/11/7 حتى 2021/12/21 بفواصل أسبوع بين مواعيد جمع العينات. حيث جمع خمس من رؤوس الملفوف ووزن رأس الملفوف تقريبا 2.5 كغ لرأس الملفوف الواحد متجانسة باللون

(الأبيض) والحجم، سليمة غير مصابة بالحشرات أو الفطريات كل أسبوع بشكل عشوائي. وضعت عينات رؤوس الملفوف بأكياس بولي إيثيلين وكتب عليها مكان الجمع وتاريخ الجمع ونقلت إلى المخبر. ووفقاً للقواعد المعمول بها في الدستور الغذائي، قسمت العينات المجموعة إلى قسمين كل قسم 5 كغ. القسم الأول لاستكشاف متبقيات المبيدات المدروسة، والقسم الثاني للعمليات المنزلية بهدف معرفة مقدرتها على التخلص من المتبقيات.

في المخبر، أخذت الأوراق وطُحنت بخلاط فواكه وخُطت بشكل جيد لمجانستها وفقاً (Codex Alimentarius، 2000)، ثم أخذت عينات صغيرة ممثلة وزن كل منها 25 غ، (ثلاث عينات ممثلة ثلاث مكررات) ووضعت بأكياس بولي إيثيلين، وزُوِّدت بالبطاقة الخاصة المدوّنة عليها كافة المعلومات عن العينة، ومن ثم وُضعت في المجمدة على درجة حرارة (-20) درجة مئوية لحين الاستخلاص.

- فاعلية العمليات المنزلية في خفض بقايا المبيد في أوراق الملفوف:

القسم الثاني من رؤوس الملفوف (في العينات التي أعطت أعلى متبقيات للمبيدات المدروسة): فصلت الأوراق عن بعضها وقسمت إلى خمسة أجزاء بمعدل 1 كغ لكل معاملة. تمت المعاملات المنزلية كالاتي:

1. الغسيل بالماء الجاري مع الفرك باليد بلطف لمدة 5 دقيقة.
2. النقع بمحلول ملحي (كلوريد الصوديوم) بتركيز 2% دون تحريك لمدة 10 دقائق، ثم وضعت الأوراق بالماء العادي بضع ثوان لإزالة المحلول الملحي ثم وضعت في مصافي للتخلص من ماء الغسيل لمدة 20 دقيقة.
3. النقع بمحلول خل التفاح بتركيز 2% دون تحريك لمدة 10 دقائق، ثم وضعت الأوراق بالماء العادي بضع ثوان لإزالة المحلول الحمضي ثم وضعت في مصافي للتخلص من ماء الغسيل لمدة 20 دقيقة.
4. الغسيل بالماء الجاري مع الفرك باليد بلطف لمدة 5 دقيقة، ثم تقطيع 250 غرام من الأوراق بواسطة سكين إلى قطع كبيرة، ثم الغليان في أواني ستانلس تحوي 1000 مل ماء بماء على درجة حرارة 100 س⁰ لمدة خمس دقائق. ثم نقلت إلى مصافي للتخلص من الماء الزائد والتبريد.

ثم خلطت أوراق كل قسم بخلاط فواكه كهربائي. ثم أخذت عينات صغيرة ممثلة وزن كل منها 25 غ بمعدل ثلاث عينات (ثلاث مكررات)، ووضعت بأكياس بولي إيثيلين، وزُوِّدت بالبطاقة الخاصة المدوّنة عليها كافة المعلومات عن العينة، ومن ثم وُضعت في المجمدة على درجة حرارة (-20) درجة مئوية لحين الاستخلاص.

- حساب عامل كفاءة العملية:

عامل كفاءة العملية = Processing Factor

كمية المبيد في العينة بعد إجراء العملية (مغ/كغ) / كمية المبيد في العينة الخام (مغ/كغ)

PF أكبر من 1 (العملية زادت من كمية المبيد).

PF أقل من 1 (العملية خفضت من كمية المبيد) (FAO/WHO, 2012).

- تحضير المحاليل القياسية:

حُضِرَت المحاليل القياسية (Stock Standard Solution) للمبيدات المدروسة باستخدام المواد القياسية المرجعية لكل منها (Reference Standards Materials) جدول (1)، وذلك بالوزن الدقيق للكمية المناسبة من المادة العيارية داخل دورق معياري سعة 100 مل، وأضيف الأسيتونتريل كمذيب حيث سيستخدم في الكروماتوغرافيا السائلة، وضُبط الحجم حتى العلامة الموجودة على

الدورق للحصول على المحلول الأم (Stock Standard Solution) تركيزه 1000مغ/لتر، ثم استخدمت عملية التخفيف للمحلول الأم لتحضير المحلول الوسيط 100مغ/لتر، وأُستخدمت هذه المحاليل في تحضير المحلول القياسي المزيج بالتركيز 10مغ/لتر، والذي حُضرت منه محاليل العمل المختلفة.

- استخلاص وتنقية بقايا المبيدات:

تم استخلاص بقايا المبيدات وفق طريقة QuEChERS وهي اختصار لبداية الكلمات التالية:
Anastassiades) Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (Zemla, 2003).

- طريقة الاستخلاص المتبعة:

1. تخرج العينة من المجمدة وتترك بدرجة حرارة المخبر حتى زوال التجمد عنها، ويؤخذ منها وزن حوالي 10 غ (ثلاث مكررات لكل معاملة) إلى أنبوب تثقيل سعة 50 مل مصنوع من البولي بروبيلين.
2. يُضاف إلى العينة 10 مل من الأسيتونتريل، ويُرج أنبوب التثقيل باليد بقوة لمدة دقيقة.
3. يُضاف للأنبوب 4 غ من سلفات المغنيزيوم اللامائية، و 1 غ من ملح كلور الصوديوم NaCl، و 0.5 غ من سترات ثنائي الصوديوم $1.5H_2O$ ، و 1 غ من سترات ثلاثي الصوديوم $2H_2O$ ، وبعد إحكام إغلاقه يُرج أنبوب التثقيل باليد بقوة لمدة دقيقة.
4. تُوضع الأنابيب في المنقلة بسرعة 3000 دورة/دقيقة لمدة خمس دقائق وبذلك تتحقق عملية الفصل حيث نحصل على طورين عضوي علوي ومائي سفلي.

- خطوات عملية التنقية:

1. تُنقل الطبقة العلوية الناتجة في الخطوة السابقة إلى أنبوب تثقيل سعة 15 مل مزود بغطاء محكم الإغلاق ومصنوع من البولي بروبيلين.
2. يضاف إلى أنبوب التثقيل (150 غ من مادة PSA، 15 غ من الفحم النشط، و 900 غ من سلفات المغنيزيوم اللامائية) هذا بالنسبة للعينات ذات المحتوى المتوسط من الكلوروفيل والكاروتينات كالتفاح والإجاص والملفوف والكريب فروت والقرنبيط والبطاطا والكوسا.
3. بعد إحكام إغلاقه يُرج أنبوب التثقيل باليد بقوة لمدة دقيقة.
4. تُوضع الأنابيب في المنقلة بسرعة 3000 دورة/دقيقة لمدة خمس دقائق.
5. تُنقل الطبقة العلوية إلى زجاجة مزودة بغطاء تفلون وتحمض الطبقة العلوية باستخدام حمض الفورميك 5% في الأسيتونتريل (10 μ L لكل 1 مل من الطبقة العلوية المستخلصة).

- حساب معدل الاسترجاع:

أُجريت عملية التقوية بمستويات 0.03، 0.05، 0.1، 0.5، 1 مغ/لتر، وذلك حسب الخطوات التالية: تُخرج العينة من المجمدة وتترك حتى تصبح بدرجة حرارة المخبر، تُؤخذ من كل عينة (ثلاث تحت عينات، مكررات) بوزن 10 غ تُنقل من كيس البولي إيثيلين إلى أنبوب تثقيل سعة 50 مل. وتُجرى عملية التقوية بإضافة الكمية المناسبة من المحلول القياسي المزيج إلى العينة لتحقيق مستوى التقوية المطلوب. تُترك العينة المقواة (المضاف لها المبيد) لمدة نصف ساعة. تُكمل خطوات عملية الاستخلاص والتنقية

اللاحقة. ومن ثم تُحسب النسبة المئوية للاسترجاع استناداً للعلاقة التالية: (ESYD G-2010، SANCO Guideline) و (FYTOPROST، 2016):

$$\text{نسبة الاسترجاع (\%)} = \frac{\text{كمية المبيد المسترجعة (مغ/كغ)}}{\text{كمية المبيد المضافة (مغ/كغ)}} \times 100$$

- فصل المبيدات المدروسة باستخدام الكروماتوغرافيا السائلة HPLC:

أستخدم جهاز الكروماتوغرافيا السائلة ماركة (YL9100 Plus HPLC) مزود بكاشف (YL9160 PDA Detector) وفق الشروط التالية: العمود: YL C18-4D بطول 250 مم والقطر الداخلي 4.6 مم وحجم الحبيبات 5 ميكرومتر. الكاشف وطول الموجة: UV254 نانومتر (للمبيدين: Cypermethrin و Deltamethrin). حجم السرنية (Loop): 20 ميكروليتر. والطور المتحرك: اسيتونتريل: ماء (75: 25 حجم / حجم).

- فصل المبيدات المدروسة باستخدام GC-MAS:

أستخدم جهاز الكروماتوغرافيا الغازية المزود بوحدة الكتلة للكشف عن المبيدين Dimethoate و Chlorpyrifos بالشروط التالية: العمود: HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox بطول 30 م، وثمانية الطور الفعال 0.25 ميكرومتر، قطره الداخلي 0.25 مم، التدفق 1 مل/د، حجم الحقنة 2 ميكروليتر Splitless Injection الغاز المستخدم الهليوم بتدفق 40 مل/د، والهواء بتدفق 400 مل/د، درجة حرارة الحاقن 270 م°، درجة حرارة الكاشف 300 م°. البرنامج الزمني لحرارة الفرن: الحرارة الأولية 120 م° ويحافظ عليها لمدة 2 دقيقة، ثم ترفع الحرارة بمعدل 4 م°/د حتى تصل إلى 200 م° ويحافظ على هذه الدرجة لمدة 2 دقيقة، ثم ترفع الحرارة بمعدل 5 م°/د حتى تصل درجة الحرارة إلى 300 م° ويحافظ على هذه الدرجة لمدة 10 دقيقة (PAM, 1994).

التحليل الإحصائي: تم استخدام التصميم العشوائي الكامل في تجربة التخلص من المبيدات، واستخدم برنامج SPSS، لمعرفة أقل فرق معنوي عند 0.01.

النتائج والمناقشة:

- معدل الاسترجاع:

تمت دراسة معدل استرجاع المبيدات المدروسة في أوراق الملفوف غير المعاملة عند التراكيز 0.03 و 0.05 و 0.1 و 0.5 و 1 مغ/كغ من المبيد (جدول 2). وجد أنّ استخدام الطريقة السريعة في استخلاص وتنقية المبيدات (QuEChERS) كانت ذات كفاءة عالية في تقدير متبقيات المبيدات الأربعة المدروسة في أوراق الملفوف. حيث بلغت النسب المئوية للاسترجاع 92.14 ± 1.45 و 88.45 ± 2.53 و 87.58 ± 2.63 و 89.41 ± 1.93 % عند التركيز 0.03 مغ/كغ و 94.21 ± 2.81 و 92.75 ± 1.91 و 91.14 ± 1.21 و 93.47 ± 2.17 % عند التركيز 1 مغ/كغ. لكل من المبيدات Dimethoate و Chlorpyrifos و Deltamethrin و Cypermethrin على الترتيب. وهذه النتائج متوافقة مع معدلات الاسترجاع المقبولة (من 70-120%) لمتبقيات المبيدات (Sanco Guideline، 2010 و Stoytcheva، 2001، 2017، FAO). ومع العديد من الدراسات التي أثبتت فاعلية الطريقة (QuEChERS) في استخلاص المبيدات من الخضار الطازجة (Srivastava وآخرون، 2011) و (Jallow وآخرون، 2017). وقد وجد Dong, et al. (2008) وزملاؤه (2008) أنّ معدل استرجاع مبيد Deltamethrin من أوراق الملفوف كان 89.5%. وفي

الدراسات المحلية وجد الهلال (2013) أنّ متوسط معدل استرجاع المبيدات Dimethoate (80.91%) و (115.64%) ووجدت عجيب وآخرون (2020) أنّ متوسط معدل استرجاع المبيدات Dimethoate (92.88%) و Chlorpyrifos (90.12%) و Deltamethrin (90.72%) و Cypermethrin (94.36%) عند التركيز 0.05 مغ/كغ في أوراق الملفوف. حيث استخدم الباحثون الطريقة السريعة والرخيصة (QuEChERS) بالاستخلاص والتنقية.

الجدول(2): معدل استرجاع المبيدات المدروسة وحدود الكشف وزمن الاحتباس في أوراق الملفوف

| التركيز (مغ/كغ) | | | | | حدود الكشف مغ/ليتر | زمن الاحتباس | المبيد |
|--------------------|------------|------------|------------|------------|-----------------------|-----------------|--------------|
| 1 | 0.5 | 0.1 | 0.05 | 0.03 | | | |
| معدل الاسترجاع (%) | | | | | مغ/ليتر | زمن الاحتباس | المبيد |
| GC-MS | | | | | | | |
| 94.21±2.81 | 92.87±2.63 | 93.11±1.37 | 91.24±2.48 | 92.14±1.65 | 0.002±0.0004 | 17.54 | Dimethoate |
| 92.75±1.92 | 93.45±2.17 | 94.45±1.85 | 87.75±1.61 | 88.45±2.53 | 0.003±0.0001 | 21.89 | Chlorpyrifos |
| HPLC | | | | | مغ/ليتر | زمن الاحتباس | المبيد |
| 91.14±1.21 | 90.32±2.19 | 89.74±2.12 | 91.23±1.42 | 87.58±2.64 | | | |
| 93.47±2.17 | 92.65±1.84 | 93.82±2.91 | 92.17±1.65 | 89.41±1.93 | 0.0027±0.0001 | 11.69 | Cypermethrin |

- استكشاف بقايا المبيدات المدروسة في أوراق الملفوف المجموعة من سوق الهال (الزبلطاني) دمشق، سورية في خريف 2021. جُمعت عينات رؤوس الملفوف على مدار 6 أسابيع في عام 2021 ابتداء من: 2021/11/07 حتى 2021/12/21، وتم استكشاف بقايا أربع مبيدات حشرية (Chlorpyrifos و Deltamethrin و Dimethoate و Cypermethrin). يلاحظ من النتائج المبوبة في الجدول (3) أنّ تركيز بقايا المبيدات المدروسة في أوراق الملفوف تباينت وفقاً لموعد جمع العينة والتركيب الكيميائي والصفات الفيزيوكيميائية للمبيد. فقد أظهرت النتائج أنّ متبقيات مبيد Chlorpyrifos الحشري الفوسفوري كانت الأكثر تردداً في العينات المجموعة، حيث كانت نسبة العينات التي تحتوي متبقيات المبيد في الملفوف 66.67% من العينات الكلية المجموعة. تلاها متبقيات مييدي Cypermethrin و Deltamethrin من مجموعة البيرثروثويدات الصناعية، حيث كانت نسبة العينات التي تحتوي متبقيات المبيدين في الملفوف 50% من العينات الكلية المجموعة. في حين كانت متبقيات المبيد الفوسفوري الحشري Dimethoate أقلها تردداً بالعينات. حيث بلغت نسب تردد متبقيات المبيد 16.67% من العينات الكلية المجموعة (جدول 3). من جهة أخرى، وجدت بقايا المبيد Chlorpyrifos بقيم أعلى من قيمة الحدود القصوى المسموح بها في الاتحاد الأوروبي (=0.01 MRL-EU مغ/كغ) بنسبة 50% من العينات الكلية المجموعة. وكانت أقل قيمة لمتبقيات المبيد 0.0083±0.0012 مغ/كغ في العينات المجموعة في 2021/12/15، وأعلى قيمة لمتبقيات المبيد 0.51±0.052 مغ/كغ في العينات المجموعة في 2021/11/07. في حين بلغت نسبة العينات التي تحتوي متبقيات المبيد Dimethoate أعلى من قيم الحدود العظمى للاتحاد الأوروبي (MRL-EU=0.02) 16.67% في العينات المجموعة. وكان تركيز متبقيات المبيد 0.38±0.022 مغ/كغ في العينات المجموعة في 2021/11/21 ولم يكن قابلاً للكشف في باقي العينات. في حين لم تحتوي عينات الملفوف المجموعة خلال خريف عام 2021 متبقيات للمبيدين Cypermethrin و Deltamethrin أعلى من قيم الحدود العظمى للاتحاد الأوروبي والفاو، وبلغت أعلى نسبة لمتبقيات المبيد Deltamethrin 0.0094±0.0002 مغ/كغ في العينات المجموعة في 2021/12/15. وأعلى نسبة لمتبقيات

المبيد Cypermethrin 0.15 ± 0.003 مع/كغ في العينات المجموعة بتاريخ 2021/12/07. وتشير البيانات في الجدول (3) أن نسبة العينات التي تحوي متبقيات ثلاثة مبيدات كانت 16.67%، ونسبة العينات التي تحوي متبقيات مبيدين فقط هي 50%. تستخدم مبيدات الحشرات من مجموعات مختلفة في مكافحة الآفات الحشرية التي تصيب الملفوف خلال موسم النمو ومنها حشرات المنّ والديدان القارضة (Shiberu and Negeri, 2016). فقد وجد (Ashutosh وزملاؤه 2011) متبقيات لـ 23 مبيد من أصل 48 مبيد مدروس في سلة التسوق المأخوذة من أسواق مدينة Lucknow بالهند، وشملت العينات خضار ورقية وجذور وسوق وثمار بنسبة 0.005 - 12.35 جزء بالمليون، وأهمها:

HCH Dicofol, Endosulfan, Fenprothrin, Permethrin-II, β -cyfluthrin-IIFenvalerate-Dichlorvos, Dimethoate, Diazinon, Malathion, Chlorofenvinfos, Anilophos Dimethachlor، وكانت متبقيات المبيدات أعلى من قيم MRL بجذور الفجل والخيار وبذور دوار الشمس والملفوف والبامياء لكل من HCH, PermethrinII, Dichlorvos Chlorofenvinfos بينما وجدت متبقيات المبيدات الأخرى في باقي الخضار بقيم أقل من قيم MRL. كما درس Wasfi وزملاؤه (2016) متبقيات 103 من المبيدات الحشرية والفطرية في بعض الخضار الورقية (الملفوف والخس والسبانخ) في مصر، ووجدوا أن متبقيات لـ 15 مبيد في 83 عينة بنسبة 54.2% من العينات المدروسة، وكانت نسبة متبقيات المبيدات الأعلى من قيم الحد الأقصى المسموح به 14.5%، في حين كانت نسب تلوث الملفوف بالمبيدات 71.4% والخس 44.4% والسبانخ 47.8%. وأكثر المبيدات تواجداً في العينات هي Chlorpyrifos وProfenofos. وأشار Bempah وآخرون (2011) أن متبقيات المبيدات البيروثرويديّة Permethrin وDeltamethrin وFenvalerate في أوراق الملفوف المجموعة من أسواق غانا بتراكيز أقل من قيم MRL للاتحاد الأوروبي. وذكر Osman وآخرون (2011) أن عينات الملفوف المجموعة من القسم (السعودية) كانت أكثر أنواع الخضار المدروسة تلوثاً بمتبقيات المبيدات حيث تواجدت متبقيات المبيدات في 16 عينة وكانت متبقيات المبيدات في 11 عينة أعلى من قيم MRL وتواجدت متبقيات مبيد Chlorpyrifos بتراكيز 6.207 مع/كغ. وتتوافق هذه النتائج مع الدراسات المحلية لكل من الهلال (2013) وعجيب وآخرون (2020).

الجدول(3): استكشاف بقايا المبيدات المدروسة في أوراق الملفوف المجموعة من سوق الهال (الزليطاني)

دمشق، سورية - خريف 2021

| Chlorpyrifos | Dimethoate | Deltamethrin | Cypermethrin | موعد جمع العينة | |
|---|--------------|---------------|--------------|--|---------|
| تركيز بقايا المبيدات في أوراق الملفوف (مغ/كغ) | | | | | |
| 0.51±0.052 | n.d | 0.0025±0.0004 | n.d | 2021/11/07 | |
| 0.13±0.017 | n.d | n.d | n.d | 2021/11/15 | |
| n.d | 0.38±0.022 | 0.0079±0.0004 | n.d | 2021/11/21 | |
| 0.081±0.005 | n.d | n.d | 0.15±0.003 | 2021/12/07 | |
| 0.0083±0.0012 | n.d | 0.0094±0.0002 | 0.001±0.0002 | 2021/12/15 | |
| n.d | n.d | n.d | 0.009±0.0003 | 2021/12/21 | |
| 1 | 0.05 | - | 1 | مغ/كغ | MRL-FAO |
| 0.01 | 0.02 | 0.1 | 1 | | MRL-EU |
| 66.67 | 16.67 | 50 | 50 | % للعينات التي تحوي بقايا | |
| 50 | 16.67 | - | - | % للعينات التي تحوي بقايا < MRL-EU | |

الأرقام بالجدول متوسط 3 مكررات، n.d: غير قابل للكشف

- فاعلية العمليات المنزلية في خفض بقايا المبيدات المدروسة في أوراق الملفوف:

تظهر النتائج في الجدول (4) كفاءة بعض العمليات المنزلية التي تتم على أوراق الملفوف قبل استعمالها كغذاء في خفض متبقيات المبيدات المدروسة. وأشارت النتائج إلى كفاءة العمليات المنزلية في خفض متبقيات المبيدين Dimethoate و Chlorpyrifos من المبيدات الفوسفورية العضوية، وبفروق معنوية مقارنة مع كفاءة العمليات المنزلية في خفض متبقيات المبيدين Cypermethrin و Deltamethrin من مجموعة المبيدات البيروثرونيديّة الصنعية. وخفضت العمليات المنزلية (الغسيل بالماء الجاري والنقع بمحلول ملحي والنقع بمحلول حمضي) متبقيات المبيد الفوسفوري Chlorpyrifos في أوراق الملفوف بفروق معنوية مع باقي المبيدات. في حين كانت عملية الغليان أعطت أعلى خفض لمتبقيات المبيد Dimethoate وبفروق معنوية مع متبقيات المبيدات الأخرى. وقد أدت عملية الغليان إلى خفض لمتبقيات المبيد Dimethoate (0.015 مغ/كغ) أقل من قيم الحدود القصوى الأوروبية (MRLEU = 0.02 مغ/كغ). وأشارت النتائج أنّ عمليتي النقع بالمحلول الملحي والحمضي خفضت متبقيات المبيدات الأربعة بنسبة أعلى من 40% دون وجود فروق معنوية بين المعاملتين. تفسر هذه النتائج أنّ الغسيل بمحلول حمض الخل 2% له كفاءة أعلى في إزالة المتبقيات من الغسيل بالماء الجاري، وهذا يعود إلى أن معدل تفكك المبيد تزداد بزيادة حموضة الوسط. وهذا يتوافق مع (Abou-Arab 1999) حيث بين أن معدل خفض متبقيات المبيدات بعملية الغسيل مرتبط طردياً بتركيز محلول حمض الخل في البندورة، كذلك وجد Radwan وزملاؤه (2005) أن استخدام محلول حمض الخل كان ذو فعالية أكبر في تخفيض متبقيات المبيدات. من جهة أخرى أعطت عملية الغليان زيادة في تركيز متبقيات المبيدين Cypermethrin (0.19 مغ/كغ) و Deltamethrin (0.011 مغ/كغ). حيث كانت متبقيات المبيدين في العينات قبل المعاملة 0.15 و 0.0094 مغ/كغ على الترتيب. أيضاً لم يوجد فرق معنوي في خفض متبقيات المبيدين عند جميع العمليات المنزلية. تفسر النتائج بفاعلية العمليات المنزلية في خفض متبقيات المبيدين Dimethoate و Chlorpyrifos لكون المبيدين من المبيدات الفوسفورية العضوية، ولهما معدل انحلال عال بالماء ودرجة غليان منخفضة مقارنة بالمبيدات البيروثرونيديّة. في حين أعطت عمليات الغسيل كفاءة أعلى بخفض متبقيات المبيد Chlorpyrifos لكون المبيد تلامسي يبقى على سطح الأوراق. في حين أعطت عملية غليان الأوراق كفاءة أكبر بخفض متبقيات المبيد Dimethoate نسبة 96.05% في أوراق الملفوف مقارنة بالمبيدات الأخرى كون معدل ذوبان المبيد عالٍ في الماء (23800 مغ/ليتر) ودرجة غليانه (310.3 م°) جدول (1) أخفض من درجة غليان باقي المبيدات المدروسة. من جهة أخرى، كانت كفاءة العمليات المنزلية في خفض متبقيات المبيدين Cypermethrin و Deltamethrin منخفضة كون المبيدين من المبيدات البيروثرونيديّة قليلة الذوبان بالماء (منخفضة القطبية) (0.001 و 0.0002 مغ/ليتر) ودرجة الغليان لكل منهما عالية (826 و 535.8 م°) على الترتيب. ما يجعلها أكثر مقاومة للتحلل الحراري (Amvrazi, 2011) وبالتالي يؤدي إلى تبخر الماء وزيادة تركيز متبقيات هذه المبيدات. فقد وجد Kaushik (2009) أنّ المبيدات غير قطبية تتمسك بقوة بالطبقة الشمعية في قشرة الثمار الخضار والفواكه مثل Chlorpyrifos و Cypermethrin. وتتوافق هذه النتائج مع ما وجدته Lozowicka وزملاؤه (2015) عندما درس كفاءة عملية الغلي في تقليل التركيز الأولي لمتبقيات المبيدات المستكشفة في ثمار الفريز وتبين أنّ تركيز المبيدات التي تتبع المبيدات البيروثرونيديّة (Cypermethrin و Lambada-cyhalothrin و Deltamethrin) ارتفع بعد إجراء المعاملة الحرارية.

الجدول (4): فاعلية العمليات المنزلية في خفض بقايا المبيدات المدروسة في أوراق الملفوف

| Deltamethrin | Cypermethrin | Chlorpyrifos | Dimethoate | L.S.D 0.01 | Deltamethrin | Cypermethrin | Chlorpyrifos | Dimethoate | المعاملة |
|-------------------------|--------------|--------------|------------|---------------|---|---------------------|--------------------|--------------------|------------------------------------|
| عامل كفاءة العملية (PF) | | | | | متبقيات المبيدات دون معاملة (مغ/كغ) | | | | |
| | | | | | تركيز بقايا المبيد بعد المعاملة (مغ/كغ) | | | | |
| 0.66 | 0.63 | 0.41 | 0.61 | 4.42 | 0.0062bc (34.04C) | 0.094c (37.33BC) | 0.21b (58.82A) | 0.23b (39.47B) | الغسيل بالماء الجاري |
| 0.54 | 0.53 | 0.33 | 0.45 | 3.55 | 0.0051cd (45.74C) | 0.079cd (47.33C) | 0.16bc (68.62A) | 0.17bc (55.26B) | الغسيل بمحلول ملح 2% |
| 0.39 | 0.37 | 0.27 | 0.37 | 3.12 | 0.0037d (60.64B) | 0.056d (62.67B) | 0.13c (74.51A) | 0.14c (63.16B) | الغسيل بمحلول حمض الخل 2% |
| 1.17 | 1.27 | 0.18 | 0.04 | | 0.011a *(17.02-) | 0.19a *(26.67-) | 0.092d (81.96) | 0.015d (96.05) | الغليان |
| — | | | | - | 0.002 | 0.03 | 0.07 | 0.05 | L.S.D 0.01 |

القيم التي بين قوسين تمثل النسبة المئوية للانخفاض $L.S.D_{0.01}$ لقيم المتبقيات في المعاملات مقارنة مع الشاهد. الحروف المختلفة في العمود (أو السطر) ذاته تشير إلى وجود فروق معنوية عند مستوى 0.01% تم التحليل الإحصائي للنسب المئوية (السطر) بين المبيدات، والتحليل الإحصائي بين القيم المتبقيات (العمود) بين المعاملات

الاستنتاجات والتوصيات:

- بينت نتائج هذه الدراسة تلوث أوراق الملفوف المجموعة من سوق الهال بدمشق بمتبقيات المبيدات Dimethoate و Chlorpyrifos و Cypermethrin والمستخدمه لمكافحة الحشرات بنسب مختلفة خلال فترة الجمع التي امتدت من 2021/11/07 - 2021/12/21.
- وتجاوزت بقايا المبيدات Dimethoate و Chlorpyrifos في 16.67 و 50% من عينات الملفوف المدروسة على الترتيب الحدود القصوى المسموح بها في الاتحاد الأوروبي (MRL).
- تبيّن أنّ لعمليات الغسيل بالماء الجاري والنقع بمحلول ملحي أو حامضي أو الغليان المطبقة على العينات فعالية متباينة في تقليل نسبة متبقيات المبيدات المدروسة. وتختلف هذه الفعالية حسب تركيب المبيد الكيميائي وآلية عمله ومكان تواجد على النبات.
- نوصي بإجراء عمليات الغسيل بمحاليل ملحية أو حمضية للتخلص من متبقيات المبيدات على أوراق الملفوف.
- نوصي بدراسة متبقيات المبيدات في المنتجات الزراعية في المزارع لتحديد موعد الجني حيث تكون متبقيات المبيدات أقل من قيم الحدود القصوى المسموحة لبقايا كل مبيد.

التمويل : هذا البحث ممول من جامعة دمشق وفق رقم التمويل (501100020595).

References:

1. جبريني، رداح (2009). دراسة استمرارية مبيدي أسيتامبيريد ومونوكروتوفوس في ثمار العنب وكفاءة بعض عمليات التحضير المنزلي في التخلص من بقاياهما. رسالة ماجستير. جامعة دمشق.
2. الحسن، رجاء حسن. 2011. دراسة استمرارية بعض المبيدات وتحديد الأثر المتبقي منها في بعض الخضار والفواكه المحلية، رسالة دكتوراه، كلية العلوم، جامعة البعث، سورية. ص 150
3. الحسن، رجاء. 2015. استمرارية مبيد الدلتا مثرين على التفاح والعنب والخيار والبندورة في البيئة السورية. مجلة جامعة البعث، المجلد 37، العدد 6. 167-197.
4. عجيب، ليما. 2020. رصد الأثر المتبقي للمبيدات في الخضار والفواكه عن طريق سلة التسوق وتقدير أخطارها على المستهلك ودراسة تأثير بعض العمليات التحضيرية والتصنيعية. رسالة دكتوراه. جامعة دمشق. ص 218.
5. كحيل، هيثم. 2000. دراسة بقايا مبيدي الدايمثوات والكلوربيرفوس في ثمار التفاح وانتقالها إلى حليب الأبقار المغذاة على ثمار معاملة، رسالة دكتوراه، قسم وقاية النبات، كلية الزراعة، جامعة دمشق، سورية. 160
6. الهلال. بشار. 2013. دراسة تلوث بعض أنواع الخضار ببقايا المبيدات على المستوى التسويقي في محافظة درعا. رسالة ماجستير في وقاية النبات - جامعة دمشق.
7. مؤشرات وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي. http://cbssyr.sy/Syria_in_figure/Moh_04/Agriculture.htm
8. Abou-Arab, A.A.K. 1999. Behavior of pesticides in tomato during commercial and home preparation. food chemistry. 65, 509-514, 23 ref.
9. Ahmad M, Akhtar S. 2013. Development of insecticide resistance in field populations of *Brevicoryne brassicae* (Hemiptera: Aphididae) in Pakistan. Journal of Economic Entomology 106: 954-958.
10. Albaseer, S.S. 2019. Factors controlling the fate of pyrethroids residues during post-harvest processing of raw agricultural crops: An overview. Food Chem., 295, 58-63.
11. Amvrazi, E.G. (2011) Fate of pesticide residues on raw agricultural crops after postharvest storage and food processing to edible portions. pesticides - formulations, effects, fate. <http://www.intechopen.com/books/pesticidesformulations-effectsfate/fate-of-pesticide-residues-on-raw-agricultural-crops-after-postharvest-storage-and-food-processing-t>. Accessed 2 Dec 2014.
12. Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnbaher, D., Schenck F. J. 2003. Fast and easy multi-residue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce, *Journal of AOAC International*, vol. 86, pp. 412-31.
13. Arias, L., Bojacá, C.R., Ahumada, D.A., Schrevels, E. 2014. Monitoring of pesticide residues in tomato marketed in Bogota, Colombia, *Food Control*, 35(1):213-217. DOI: 10.1016/j.foodcont.2013.06.046
14. Armah, F. 2011. Assessment of pesticide residues in vegetables at the farm Gate: cabbage (*Brassica oleracea*) cultivation in cape coast, Ghana. *Research Journal of Environmental Toxicology*. 5(3): 180-202.
15. Ashutosh, K., Trivedi, M. K., Srivastava, M., Lohani. 2011. Monitoring of pesticide residues in market basket samples of vegetable from Lucknow City, India: QuEChERS method. *Environ Monit Assess*. 176:465-472.
16. Bajwa Usha & Sandhu Kulwant Singh, 2011. Effect of handling and processing on pesticide residues in food- a review. *Association of Food Scientists & Technologists (India)*, 22(9):145-150. DOI 10.1007/s13197-011-0499-5

17. Bempah, C. K., A. Buah-Kwofie, D. Denutsui, J. Asomaning, and A. O. Tutu. 2011. Monitoring of pesticide residues in fruits and vegetables and related health risk assessment in Kumasi Metropolis, Ghana. *Res. J. Environ. Earth Sci.* 3:761–771.
18. Bempah, C.K., Donkor, A., Yeboah, P.O., Dubey, B., Osei-Fosu, P. A.2011. preliminary assessment of consumer's exposure to organochlorine pesticides in fruits and vegetables and the potential health risk in Accra Metropolis, Ghana. *Food Chem*, 128, 1058–1065.
19. Björkman, M., Klingen, I., Birch, A.N., Bones, A.M., Bruce, T.J., Johansen, T.J.,... Stewart, D. (2011). Phytochemicals of Brassicaceae in plant protection and human health–Influences of climate, environment and agronomic practice, *Phytochemistry*, 72(7):538-556.
20. Cabras, P., Angioni, A. 2000. Pesticide residues in grapes, wine, and their processing products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 967e973.
21. Codex Alimentarius. 2000. Food Standards Programme, Pesticide Residues in Food, Methods of analysis and sampling. Volume 2A Part 1. World Health Organization.
22. Dogheim, S. M., S. A. Gad Alla, and A. M. El-Marsafy. 2001. Monitoring of pesticide residues in Egyptian fruits and vegetables during. 1996. *J. AOAC Int.* 84:519–531.
23. Dong,H.,B. I. Pengyu and X. I. Yanli. 2008. Determination of Pyrethroid Pesticide Residues in Vegetables by Solvent Sublation Followed by High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 46, p.622-626.
24. FAO/WHO (Food and Agriculture Organization/World Health Organization). Food Standards Programme. 2017. Pesticide residues in food . Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group on Pesticide Residues Rome, Italy.
25. FAO/WHO.2012. Updating the principles and methods of risk assessment: MRLs for pesticides and veterinary drugs: FAO; Rome http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=substance.selection
26. Franzke, A., Lysak, M.A., Al-Shehbaz, I.A., Koch, M.A., Mummenhoff, K. (2011). Cabbage family affairs: the evolutionary history of Brassicaceae, *Trends in plant science*, 16(2):108-116.
27. Kaushik,G.,Satya,S.,Naik,S.N.2009.Food processing a tool to pesticide dissipation-Areview,Food research international,ELSEVIER.42.,26-40
28. Keikotlhaile, B. M., Spanoghe, P., Steurbaut, W. 2010. Behaviour of pesticide residues in selected vegetables after domestic steaming. 62nd International Symposium on Crop Protection, May 18, Ghent University, Belgium.
29. Knežević, C, Z. and M. Serdar. 2009. Screening of fresh fruit and vegetables for pesticide residues on Croatian market. *Food Control*. 20:419–422.
30. Lozowicka, B .2015. Health risk for children and adults consuming apples with pesticide residue. *Sci Total Environ* 502:184–198.
31. Liu, N., F. Dong, X. Liu, J. Xu, Y. Li., Y. Han, Y. Z., Y.Cheng, Z. Chen, C. Y. Tao, Y. Zheng. 2014. Effect of household canning on the distribution and reduction of thiophanate-methyl and its metabolite carbendazim residues in tomato. *Food Control*. Vo. 43,115-120.
32. Mawussi, G.; Júnior, R.P.S.; Dossa, E.L.; Alaté, K.-K.A.2014. Insecticide residues in soil and water in coastal areas of vegetable production in Togo. *Environ. Monit. Assess.*, 186, 7379–7385.
33. Mukherjee, I and M. Gopal. 2003. Pesticide Residues in Vegetables. In: Proceedings of symposium on risk assessment of pesticide residues in water and food, ILSI Washington DC, ITRC Lucknow and ICMR, New Delhi, India, pp. A1-8.
34. Nouatin, N.E.O. 2019. Effetsd'ExtraitsAqueux de Feuilles de Neem (*Azadirachtaindica* A. Juss) et de Moringa (*Moringaoleifera* Lam.) sur QuelquesInsectes Ravageurs du Chou (*Brassica oleracea* L.) au Sud-Ouest du Togo. Master's Thesis, Université d'Abomey-Calavi, Cotonou, Bénin, 2.

35. Osman, K. O., Al-Humaid, A. I., Al-Rehiayani, S. M., Al-Redhaiman, K. N. 2011. Estimated daily intake of pesticide residues exposure by vegetables grown in greenhouses in Al-Qassim region, Saudi Arabia. *Food Control*, 22: 947-953.
36. Otchere, K.G., J.I. Adam, J.A. Larbi, S.A. Basil, A. Banunle. 2020. Analysis of insecticide residues in cabbage (*Brassica oleracea* var. *Capitata*) from three major markets in Kumasi. *Ann Environ Sci Toxicol* 4(1): 019-023.
37. Passalacqua, N.G., Guarrera, P.M., De Fine, G. (2007). Contribution to the knowledge of the folk plant medicine in Calabria region (Southern Italy), *Fitoterapia*, 78(1):52-68.
38. Pesticide Analytical Manual(PAM). 1994. 3rd ed.; U.S. Department of Health and Human Services. Food & Drug Administration; U.S. Government Printing Office; Washington, DC, Vol. I.
39. Radwan, M.A., Abu-elamayem, M.M, Shiboob, M.H and Abdel-aal, A. 2005. Residual behavior of profenofos on some field-grown vegetables and its removal using various washing solutions and household processing. *Food Chem Toxic*, 43:553–557.
40. Ramadan, M. F. A., M. M. A. Abdel-Hamid, M. M. F. Altorgoman, H. A. Al Garamah, M. A. Alawi, A. A. Shati , H. A. Shweeta and N. S. Awwad. 2020. Evaluation of Pesticide Residues in Vegetables from the Asir Region, Saudi Arabia.. *Molecules*, 25, 205, p. 2 – 20.
41. SANCO , 2010. European Commission Directorate General Health and Consumer Protection .(2010). Guidance document on pesticide residue analytical methods. SANCO/825/00 rev. 8.16 .. http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpeval/jmpr_2010.
42. SANCO, 2010. European Commission Directorate General Health and Consumer Protection . Guidance document on pesticide residue analytical methods. SANCO/825.
43. Satpathy, G., Tyagi, Y.K and Gupta, R.K. 2012. Removal of organophosphorus(OP) pesticide residues from vegetables using washing solutions and boiling. *J Agr Sci*, 4(2):69–78.
44. Shiberu, T. and Negeri M. 2016. Effects of Synthetic Insecticides and Crude Botanicals Extracts on Cabbage aphid, *Brevicoryne brassicae*(L.) (Hemiptera: Aphididae) on Cabbage. *J Fertil Pestic* 7: 162.
45. Soro, G.; Wahabi, S.A.; Adjiri, O.A. and Soro, N. 2019. Risques sanitaires et environnementaux liés à l'usage des produits phytosanitaires dans l'horticulture à Azaguié (Sud Côte d'Ivoire). *J. Appl. Biosci.*, 138, 14072–14081.
46. Stoytcheva, Margarita. 2001. Pesticides in the Modern World -Effects of Pesticides Exposure pesticides-in-the-modern-world-effects-of-pesticides-exposure.
47. Talekar, N.S.; Shelton, A.M. 1993. Biology, ecology, and management of Diamondback moth. *Annu. Rev. Entomol.*, 38, 275–301.
48. Tomlin, Clive 2004. *The Pesticide Manual: A World Compendium*. (13th ed.), British Crop Protection Council, Surrey, (United Kingdom).
49. Uysal-Pala ,C., A. Bilisli. 2006. Fate of endosulfan and deltamethrin residues during tomato paste production. *Journal of Central European Agriculture*. Vol 7. No 2. 343-348.
50. Wasfi, M. T., Shendy, A.H and Sohair A. G. 2016. Chronic exposure of insecticide and fungicide as indicator of health impact in some commonly consumed leafy vegetables: Case study. *Cogent. Food and Agriculture.*, 2: 1193926.
51. Wognin, A.S.; Ouffoue, S.K.; Assemand, E.F.; Tano, K. and Koffi-Nevry, R. 2013. Perception des risques sanitaires dans le maraîchage à Abidjan, Côte d'Ivoire. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 7, 1829–1837.
52. Zabeirou, H.; Guero, Y.; Tankari, D.B.A.; Haougui, A. and Basso, A. 2018. Farmers practices of pesticide use on market gardening in the department of Madaou, Niger. *Environ. Water Sci. Public Health Territ. Intell. J.* 2, 63–74.

