Name of Candidate: Gouda abdallha Ramadan **Degree:** M.SC.

Title of Thesis: Establishment of a simple and rapid analytical method for determination of pesticide residues and heavy metals in honey bee

Supervisors: Prof. Dr. Ahmed Abd- EL- Salam Barakat, Prof. Dr. Hanay Mahmod Ashour and Dr. Emil Yosef Salama

Department: Economic Entomology and Pesticides

Branch: Pesticides **Approval:** / /

ABSTRACT

Three different analytical methods were used in this investigation to choose the suitable method with high recovery to validate an analytical method for pesticide residues in honey samples. After development and validation of pesticide residues method of analysis in honey,. The method was used for controlling the levels of pesticide residues in honey samples. The three tested analytical methods gave relatively high recoveries for the tested pesticides (84.1-99.5%) with standard divisions varying from ± 8 to 10.7% for different pesticides.

Validation of analytical method for pesticide residues in honey bee.

The method performance was tested on 46 pesticides representing different types of pesticides. The limit of detection (LOD) ranged between 0.001 and 0.168 µg/g. The limit of quantitation (LOQ) was mostly in the range of 0.02 and 0.05 µg/g and good linearity of the response was found for all pesticides using the three concentrations. It was accredited in 2006 by the Finnish Accreditation Service body (FINAS) according to the requirements of the international standard ISO/IEC 17025.

Detection of pesticide residues in honey samples

All the collected honey samples during two years were free from any pesticides contamination except one sample was contaminated with chlorpyrifos -ethyl at concentration 0.02 µg/g (below the quantification limit 0.05 µg/g).

Validation of analytical method ford determination of heavy metals in honey samples.

The limit of quantitation ranged between 0.002 and 0.5µg/g. The mean recovery ranged between 94.0 to 111.0 % at low spike level, while reached from 100.0 to 112 % in high spike level. The tested concentrations were found to be linear from the limit of quantitation; 0.02, 0.002, 0.50, 0.01 µg/g up to 0.10, 0.03, 4.0 and 0.10. this method was accredited in 2006 (by the Finnish Accreditation Service body (FINAS) according to ISO/IEC 17025.

Detection of heavy metals in collected honey samples.

In the analysis of the heavy metals in honey samples from the three Governorates, it was found that Copper (Cu) was the most abundant element present in all the honey samples, while cadmium (Cd) was present in the lowest amount. All the collected honey samples during year 2006 from the three Governorates were free from any traces of mercury (Hg). The percent contamination of all tested honey samples was reached to 100% with the element (Cu) and was ranged between 71.4 and 100% for lead (Pb) and from 25.0 to 42.9% for cadmium (Cd).

H.M.A. Badawy Barakat

اسم الطالب: جوده عبد الله رمضان **الدرجة:** ماجستير

عنوان الرسالة: إيجاد طريقة سهلة وسريعة لتقدير متبقيات المبيدات والعناصر الثقيلة في عسل النحل

المشرفون : **الأستاذ الدكتور :** أحمد عبد السلام براكات
الأستاذ الدكتور : هانى محمود عاشور
الدكـــــــتور :إميل يوسف سلامه

قسم: الحشرات الأقتصادية والمبيدات **فرع:** المبيدات **تاريخ منح الدرجة:** / /

المستخلص العربي

درست ثلاث طرق مختلفة لتقدير متبقيات المبيدات في عسل النحل والمفاضلة بينهم على اساس كفائتها فى تقدير متبقيات المبيدات و اقتصاديات الطريقة وكذلك السرعة فى انهاء تحليل العينة. وكذلك الوصول إلى طريقة مثلي لتقدير العناصر الثقيلة فى العسل. ثم عمل تقدير لمتبقيات المبيدات والعناصر الثقيلة في عينات عسل النحل المجموعه من مناحل مختلفه تابعه لثلاث محافظات مختلفه. أعطت طرق التحليل الثلاثة المختبرة كفاءة إسترجاع عالية بالنسبة لكل المبيدات المختبرة تتراوح بين(٨٤,١ - ٩٩,٥ %) مع انحراف معياري ± ٨ إلى ± ١٠,٧ % لكل مبيد مختبر.

إثبات كفاءة طريقة تقدير متبقيات المبيدات (Validation) تم تقدير حدود الكشف (LOD) لكل مبيد فى عينات العسل وتراوحت بين ٠,٠٠١ إلى ٠,١٦٨ مج/كج. وحد التقدير (LOQ) كان في الغالب في مدى ٠,٠٢ إلى ٠,٠٥ مج/كج . أظهرت النتائج خطية جيدة في استجابة المبيدات المستخدمة عند الثلاث تركيزات المختلفة .

واعتمدت هذه الطريقة من هيئة الاعتماد الفلندية سنة ٢٠٠٦ طبقا لمتطلبات الأيزو ١٧٠٢٥ (ISO/ IEC17025)

مراقبة متبقيات المبيدات في عيناتِ العسل:

بعد أجراء تطوير للطريقة والحصول على الإعتماد الدولي من الإتحاد الأوربي. استعملت الطريقة للسيطرة على مستويات متبقيات المبيدات في العسل وتم تحليل ٥٠ عينة جمعت خلال عامين ٢٠٠٥و٢٠٠٦ على التوالى وأظهرت النتائج أن٩٨% من العينات المحللة لم يكتشف فيها متبقيات للمبيدات و٢% من العينات كانت ملوثة بمبيد الكلوربيريفوس – إثيل بنسبة أقل من حد التقدير الكمي.

إثبات كفاءة طريقة تقدير العناصر الثقيلة في عسل النحل. أختبرت الطريقه المستخدمة لتقدير العناصر الثقيلة في عسل النحل (الرصاص/ الكادميوم / النحاس/ الزنبق) وكان حد التقدير الكمي يتراوح بين ٠,٠٠٢ إلى ٠,٥ مج/كج. أوضحت التركيزات المختبرة أن الطريقة كانت خطية من حدود التقدير الكمي ٠,٠٠٢، ٠,٠٠٢، ٠,٥، ٠,٠١ مج/كج إلى ١، ٠,٣، ٠,٤ ، ١ مج/كج . **واعتمدت هذه الطريقة من هيئة الاعتماد الفلندية سنة ٢٠٠٦ طبقا لمتطلبات الأيزو ١٧٠٢٥ (ISO/ IEC17025)**

مراقبة مستوى العناصر الثقيلة في عيناتِ العسل:

أوضحت نتائج تقدير العناصر الثقيلة فى العينات المجموعة من ثلاث محافظات مختلفة أن عنصر النحاس يوجد فى جميع العينات المجموعة بينما كان الكادميوم أقلها تواجدا. كما أوضحت النتائج خلو جميع العينات من الزئبق ووصلت نسبة التلوث بعنصر النحاس إلى ١٠٠% وتراوحت ما بين ٧١,٤ – ١٠٠% للرصاص ومن ٢٥ – ٤٢,٩ % بالنسبة للكادميوم .

CONTENTS

INTRODUCTION 1
REVIEW OF LITERATURE 5
1. Determination of pesticide residues in honey: 5
2. Determination of Heavy Metals in honey: 25
MATERIALS AND METHODS 38
I. Development and validation of analytical method for Pesticide residues in honey samples 38
2 .Validation of analytical method for pesticide residues in honey samples. 44
a. Used pesticides in validation 45
b. Validation procedure 47
3- Detection the pesticide residues in collected honey samples from different apiaries through years 2005 and 2006. 52
a. Sampling 52
b. Determination of pesticide residues in honey samples 53
4. Validation of analytical method for determination of heavy metals in honey samples 53
5. Determination of lead, cadmium, copper and mercury in honey samples. 57
6. Detection the heavy metals in collected honey samples from different apiaries through year 2006. 62
RESULTS AND DISCUSSION 63
1. Development of analytical method for pesticide residues in honey samples 63
2. Validation of analytical method for pesticide residues in honey samples 66
3. Detection of pesticide residues in honey samples 106
4. Validation of analytical method for determination of heavy metals in honey sampl 115
5. Detection of heavy metals in collected honey samples 120
SUMMARY 125
REFERENCES 135