



الجمهورية العربية السورية

جامعة دمشق

كلية الزراعة

قسم وقاية النبات

دراسة ثبات ومبيد المبيدات وتوزيعه في ثمار الزيتون والتربة والماء والهواء

*Study of Stability and Distribution of Dimethoate in
Olive Fruits, Soil, Water and Air*

رسالة جامعية أعيدت ليلى مارجية الماجستير في وقاية النبات التخصص وقاية النبات

إعداد

المهندس محمد ماهر محمد أشرف الخزنوي

دبلوم دراسات عليا في وقاية النبات

1430-2009



الجمهورية العربية السورية

جامعة دمشق

كلية الزراعة

قسم وقاية النبات

دراسة ثباتية مبيد الملاثيون وتوزعه في ثمار الزيتون والتربة والماء والهواء

*Study of Stability and Distribution of Dimethoate in
Olive Fruits, Soil, Water and Air*

رسالة جامعية أعيدت ليها صيغة المأخوذة في وقاية النبات والخصائص وقاية النبات

إعداد

المهندس محمد ماهر محمد أشرف الخزنوي

دبلوم دراسات عليا في وقاية النبات

المشرف المشارك

الدكتور مروان الدمشقي

المشرف

الدكتور محمد جمال حجار

1430-2009

"تصريح"

أصرح بأن هذا البحث تحت عنوان :

"دراسة ثباتية مبيد الدايثوات وتوزعه في ثمار الزيتون، التربة، الماء والهواء"
لم يسبق أن قُبل لأي شهادة، ولا هو مقدم حالياً للحصول على أية شهادة أخرى.

المرشح

محمد ماهر الخزنوي

"DECLARATION"

I certify that this work entitled:

**Study of Stability and Distribution of Dimethoate in
Olive Fruits, Soil, Water and Air**

has not already been accepted for any degree, nor it is being submitted concurrently for any other degree.

Candidate

M. Maher Khaznawi

"شهادة"

نشهد بأن العمل الموصوف في هذه الرسالة هو محصلة جهد شخصي قام به المرشح محمد ماهر الخزنوي تحت إشراف الدكتور محمد جمال حجار والدكتور مروان الدمشقي. وإن أية معلومات أو طرائق أو نتائج أخرى ذكرت في الرسالة قد نسبت إلى مصادرها ومؤلفيها بوضوح في النص وفي قائمة المراجع.

المشرفان

الدكتور مروان الدمشقي

الدكتور محمد جمال حجار

"CERTIFICATION"

It is thereby certified that the work described in this thesis is the result of the author's own Mohammad Maher Khaznawi investigation under the supervision of Dr. Mohammad Jamal Hajjar and Dr. Marwan Dimashki and any references to other research work have been duly acknowledged in this text.

Supervisors

Dr. M. Jamal Hajjar

Dr. Marwan Dimashki

نصادق على ترشيح المرشح لدرجة الماجستير

المشرف العلمي: د. محمد جمال الحجار

المشرف العلمي المشارك: د. مروان الدمشقي

صفحة القبول

عنوان الرسالة

دراسة ثباتية مبيد الدايمثوات وتوزعه في ثمار الزيتون، التربة، الماء والهواء

Study of Stability and Distribution of Dimethoate in Olive fruits, Soil, Water And Air

الدرجة العلمية: ماجستير في الهندسة الزراعية – وقاية النبات – تحليل الأثر المتبقي للمبيدات

المرشح: محمد ماهر محمد أشرف الخزنوي

دُفع عن هذه الرسالة بتاريخ 2009/11/26

قُبلت من لجنة الحكم المؤلفة من السادة:

الدكتور محمد جمال حجار
كلية الزراعة – جامعة دمشق
عضواً مشرفاً

الدكتور زكريا الناصر
كلية الزراعة – جامعة دمشق
عضواً

الأستاذ الدكتور صبحي منى
كلية الزراعة – جامعة حلب
عضواً

شكر خاص

إلى ذاك الإنسان الذي طالما كان أنموذجاً يحتذى به، عرفته أستاذاً، لكنه أظهر ما أبعد من تلك العلاقة التي تجمع عادة بين الطالب وأستاذه، لقد كان ولا يزال الأخ الأكبر والصديق العزيز، لم يبخل علي أبداً حتى في أدق الجزئيات الصغيرة والذي تفضل مشكوراً بالإشراف على هذه الرسالة.

الدكتور محمد جمال حجار

إلى من كان لي الشرف في التعرف عليه.... وموافقته على المشاركة في الإشراف على بحثي هذا والاستفادة من خبراته في تحليل متبقيات المبيدات في الهواء.

الدكتور مروان الدمشقي

إلى لجنة الحكم لنفضلهم بقبول تحكيم هذه الرسالة:

الأستاذ الدكتور صبحي منى في قسم الوقاية - كلية الزراعة - جامعة حلب
الدكتور زكريا الناصر في قسم الوقاية - كلية الزراعة - جامعة دمشق
إلى جميع الذين أعتز بهم في كلية الزراعة:

الدكتور حمزة بلال عميد كلية الزراعة

الدكتور صاموئيل موسى نائب عميد كلية الزراعة للشؤون العلمية

الدكتور جمال حسنه نائب عميد كلية الزراعة للشؤون الإدارية - رحمه الله

الدكتور محمد خير طحله نائب عميد كلية الزراعة للشؤون الإدارية

الدكتور محمود أبو غرة رئيس قسم وقاية النبات

جميع أساتذتي الكرام في قسم وقاية النبات

الدكتورة ريتا منصور - قسم التربة واستصلاح الأراضي وجميع القائمين على مخبر التربة.

جميع العاملين في كلية الزراعة الذين كان لهم دوراً في نجاح بحثي وهم القائمين على مخبر

أبحاث المبيدات، القائمين على مزرعة أبي جرش مشرفين وعمال، أعضاء لجنة المشتريات،

القائمين على أمور مراقبة الدوام.

الدكتور هيثم كحيل رئيس مخبر المبيدات في الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية

المهندس فؤاد النوى - مخبر التمويل المركزي

المهندس محمد دعاس - شركة ميموزا للتعهدات والدراسات الفنية

الأستاذ أحمد فياض - مركز الدراسات البيئية

وإلى كل محب قدم لي المشورة والمساعدة لإتمام أعمال هذا البحث المتواضع

أُجريت الدراسة في مزرعة أبي جرش، كلية الزراعة، جامعة دمشق بهدف دراسة ثباتية واستمرارية مبيد الدايمثوات بما في ذلك ناتج استقلابه (المشابه الأوكسجيني) الأومثوات في كل من ثمار الزيتون والتربة والماء والهواء. بتاريخ 2007/10/11، تمّ رش أشجار الزيتون المزروعة بمساحة 1 دونم بمبيد الدايمثوات 40% مركز قابل للاستحلاب حتى مرحلة تساقط قطرات الرش **Run off** وبمعدل 100 مل مستحضر/100 ل ماء (400 غ مادة فعالة/هكتار) حيث استهلك كمية 200 ل من سائل الرش. جمعت عينات الثمار والتربة والماء على فترات زمنية بعد الرش مباشرة وحتى 25 يوماً، أما عينات الهواء فجمعت قبل الرش وأثناءه ثم بعد تطبيق الرش مباشرة وبعدها بيوم واحد. نقلت العينات إلى المختبر بعد وضعها في أكياس بولي إيثيلين وأُجريت عليها عمليات الإعداد اللازمة تمهيداً لتحليلها وتقدير المتبقيات بواسطة جهاز الكروماتوغرافي الغازي المزود بكاشف اللهب الضوئي **GC – FPD**.

أوضحت نتائج الدراسة العوامل المؤثرة في سلوك مبيد الدايمثوات وبالتالي انتقاله من النبات إلى الوسط البيئي المحيط به ناهيك عن عمليات الاستقلاب التي تعرض لها المبيد خلال دورة حياته.

بلغت بقايا الدايمثوات في الثمار 9.264 مغ/كغ بعد ساعة من الرش مباشرة، انخفضت إلى 0.723 مغ/كغ بعد 25 يوماً من الرش. بينت النتائج إن اختفاء بقايا الدايمثوات مرّ بمرحلتين أساسيتين: أولهما: مرحلة الاختفاء السريع نسبياً خلال الأيام العشرة الأولى التي تلت عملية الرش، أما المرحلة الثانية: فكانت مرحلة الاختفاء البطيء نسبياً. لقد أخذ الخط الممثل لانحدار بقايا الدايمثوات في الثمار مع الزمن معادلة من الدرجة الأولى، كما أن كمية البقايا (0.723 مغ/كغ) بعد 25 يوماً من الرش كانت أعلى من الحد الأقصى المسموح به عالمياً ($MRL = 0.5$ mg/kg). بلغ عمر نصف المبيد 8.4 يوماً وفترة ما قبل الجني 53.6 يوماً مقارنة مع الفترة المنصوح بها على لصاقة المبيد (21 يوماً).

أما في التربة، فقد بلغت كمية البقايا 5.059 مغ/كغ بعد ساعة من الرش مباشرة، انخفضت إلى 1.026 مغ/كغ بعد 25 يوماً من الرش. بينت النتائج أن اختفاء بقايا المبيد مرّ بمرحلتين أساسيتين أولهما: مرحلة الاختفاء السريع بعد يوم واحد من الرش، أما المرحلة الثانية: مرحلة الاختفاء البطيء نسبياً والتي يمكن أن نسميها مرحلة الاختفاء المتأرجح وذلك بسبب التناوب في الانخفاض والارتفاع في كمية البقايا. لقد أخذ الخط الممثل لانحدار بقايا الدايمثوات في التربة مع الزمن معادلة من الدرجة الأولى وبلغ عمر نصف المبيد 30 يوماً.

بيّنت نتائج تحديد خواص التربة أن النسبة المئوية للإسترباطية بلغت 2.7%، درجة حموضة الوسط $pH = 8$ (تربة قلوية)، نسبة المادة العضوية 1.9% (متوسطة الخصوبة) وقوام التربة من النوع اللومي الطيني.

أما في الماء فلم تكن هناك أية آثار لبقايا المبيد في عينات الماء. وبالنسبة للهواء بلغت البقايا 0.542 ميكروغرام/م³ أثناء الرش، انخفضت إلى 0.140 ميكروغرام/م³ بعد نصف ساعة من الرش مباشرة، ثم انخفضت بشكل واضح إلى 0.050 ميكروغرام/م³ بعد 24 ساعة من الرش.

كما بيّنت الدراسة استمرارية وجود ناتج استقلاب الدايمثوات (المشابه الأوكسجينى) وهو الأومثوات في عينات الثمار والتربة من بدء عملية الرش حتى نهاية فترة الدراسة بعد 25 يوماً من جمع العينات، حيث تراوحت كمية بقايا الأومثوات في الثمار ما بين 0.361 - 0.836 مغ/كغ، وما بين 0.001 - 0.069 مغ/كغ في التربة، بينما لم يستقلب المبيد إلى الأومثوات في الهواء علماً أنه لم يكن موجوداً في الماء نهائياً.

In 11th of October, 2007 this study was carried out at Abou Jarash farm, Faculty of Agriculture, Damascus University, to study the stability and persistence of Dimethoate and its oxygen – analogue metabolite (Omethoate) in olive fruits, soil, water and air at the recommended application rate of 100 ml\ 100 liter water (400 g of a.i. \ hectare) of Dimethoate 40% EC on olive trees which the spraying liquid was 200 liter. Olive fruits, soil and water Samples were collected after application to 25 days, air samples were collected before, during application, and one hour and 24 hour after application respectively. samples were transferred to the laboratory after putting them in polyethylene bags and were subjected to whole preparation process for analysis by GC - FPD.

The results showed factors that affected Dimethoate behavior and then its mobility from plant into the environment surrounding the plant, in addition the metabolism of dimethoate during its life cycle.

The residues in olive fruits were 9.264 mg\kg after one hour post treatment, decreased to 0.723 mg\kg, after 25 days of application. The results showed that the pesticide dissipation (degradation) underwent through two main stages: The first is the relative sharp degradation stage during the first 10 days after application but in the 2nd stage the degradation was relatively slow.

The regression line of Dimethoate degradation in olives took a first order equation, also the remaining deposit of 0.723 mg\kg after 25 days was above the recommended MRL=0.5 mg\kg on olives. The Dimethoate half-life on olives was 8.4 days and the calculated pre-harvest interval (PHI) was 53.6 days, whereas the PHI as sated by the manufacturing company was 21 days.

In the soil, the pesticide residues were 5.059 mg\kg after one hour post treatment, decreased to 1.026 mg\kg after 25 days. Results showed that the pesticide dissipation (degradation) undergone through tow main stages: Firstly is a relative sharp degradation which happened directly after one day of the application but in the 2nd stage the degradation was relatively slow with a fluctuation in decreasing\increasing of residue quantities. The regression line of Dimethoate degradation in soil took a First order reaction and the half-life on soil was 30 days.

The results of soil analysis showed that the humidity percent was 2.7%, pH = 8, organic matter percentage 1.9% and the soil type is clay – loam.

There weren't any residues in water samples. However, in air samples residues quantities were 0.542 microgram\m3 during application, decreased to 0.140 microgram\m3 after half-hour post treatment, then decreased to 0.050 microgram\m3 after 24 hours of application.

Abstract

This study also, showed that, the persistence of Omethoate in both olives and soil, were observed at the beginning of application until the end of sampling periods (25 days post treatment). The residue quantities ranged from 0.836 to 0.361 mg/kg, in olives and from 0.069 to 0.001 mg/kg, in soil, whereas Dimethoate wasn't metabolized into Omethoate in the air, indeed, Omethoate wasn't present in water samples, at all.

6.....	Introduction مقدمة
9.....	الهدف من البحث

الفصل الأول: الدراسة المرجعية

1.....	المبيدات Pesticides
11.....	1.1 المبيدات الفسفورية العضوية Organophosphorus Pesticides
2.....	2. الأثر المتبقي للدايمثوات والعوامل المؤثرة في ذلك
12.....	2.1 في النبات Plant
22.....	2.2 في التربة Soil
28.....	2.3 في الماء Water
31.....	2.4 في الهواء Air
33.....	3. طرق دراسة وتحليل الأثر المتبقي للمبيدات

الفصل الثاني: (مواد وطرائق البحث)

أ- مواد البحث: Materials	
39.....	1. المواد المستخدمة حقلياً
40.....	2. المواد المستخدمة مخبرياً
ب- طرائق البحث: Methods	
1. حقلياً	
45.....	1.1 موقع ومخطط الدراسة
45.....	1.2 المعاملة بالمبيد و جمع العينات
2. مخبرياً	
49.....	2.1 تحضير المحاليل القياسية Preparation of Standard Solutions
50.....	2.2 حدود الكشف والتقدير الكمي Detection\Quantification Limits
51.....	2.3 تحضير العينات Sample Preparation

3. الدراسة التحليلية.....53

دراسة ثباتية وتوزع الدايثوثات في ثمار الزيتون والتربة والماء والهواء

1. دراسة كفاءة الاسترجاع Recovery Efficiency	53
2. دراسة منحنى المعايرة وزمن الاحتباس Calibration Curve & Retention Time	54
3. تقدير بقايا الدايثوثات	54
3.1 الاستخلاص و التنقية Extraction & Cleanup	54
أولاً- عينات الثمار	54
ثانياً- عينات التربة	56
ثالثاً- عينات الماء	58
رابعاً- عينات الهواء	60
3.2 التحليل والحسابات Analysis & Calculations	61
4. تحديد خواص التربة Soil Properties	63
5. تفكك البقايا ونصف العمر وفترة ما قبل الجني Residue Degradation, Half-life & Pre-harvest Period	64
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة Results & Discussion	66
الفصل الرابع: الاستنتاجات Conclusion	93
الفصل الخامس: التوصيات والمقترحات Recommendations	96
الفصل السادس: المراجع References	98
ملحق (1) الجداول	104
ملحق (2) الأشكال	105
ملحق (3) المخططات	106
ملحق (4) أهم المصطلحات العلمية	107

(بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ)

تعاني معظم الدول وخاصة العالم النامي منها من مشاكل التلوث الغذائي والبيئي بمتبقيات المبيدات والتأثيرات البيئية الضارة الناجمة عن الاستخدام المكثف وغير السليم للمبيدات في مكافحة الآفات، وقد حظيت هذه المشاكل باهتمام قطاعات عريضة من المتخصصين والمسؤولين وحتى الناس العاديين وذلك لارتباطها المباشر بصحة الإنسان ونظافة البيئة.

تعدّ سورية من أشد دول الشرق الأوسط صرامةً من ناحية التعامل مع المبيدات الزراعية من خلال القوانين والتشريعات التي توازي المتبعة في الدول المتقدمة عالمياً. لكن بالرغم من ذلك، تحتاج سورية إلى الكثير من الإجراءات التي تتناسب مع احتياجاتها الخاصة لتسجيل المبيدات والرقابة عليها وذلك بغية التأكد من الاستخدام الأمثل للمبيدات المتداولة في القطر وبالتالي الحد من المخاطر البيئية المحتملة جراء استخدام هذه المبيدات. ولعل أهم ما في الموضوع هو لزوم التركيز الأساسي من قبل الجهات الحكومية المختصة على موضوع تحليل المبيدات ومتبقياتها في الأوساط البيئية المحلية المختلفة من نبات وحيوان وتربة وماء وهواء وبوجه الخصوص الإنسان، وذلك من خلال إيلاء الأولوية التامة في توفير كافة المتطلبات التي تلبي هذه الأهداف من خلال إيجاد البنى التحتية وانتهاً بالكوادر البشرية العاملة في هذا المجال. تساهم المبيدات في زيادة 30% من الإنتاج العالمي للغذاء، وقد قُدر الاستهلاك العالمي من المبيدات بـ 2.5 مليون طن/سنة في نهايات القرن الماضي، (Watson, 1996). وعلى الرغم من مساهمة المبيدات في زيادة وتحسين إنتاج الغذاء فإن انتشار متبقياتها في الغذاء والبيئة قد سبب مشاكل كثيرة.

قدرت منظمة الصحة العالمية أن حوالي ثلاثة ملايين حالة تسمم تحدث كل عام، معظمها تقع خلال فترة العمل المرتبطة باستخدام المبيدات، منها حوالي 220 ألف حالة وفاة، أي كل 17 دقيقة يموت فرد متسمماً بالمبيدات. كما تم تقدير وجود 12000 إصابة بالسرطان في الولايات المتحدة الأمريكية (Watson, 1996).

إن تلوث البيئة ليست مشكلة جديدة وتُعد من أهم وأخطر قضايا العصر، والتي تهتم بها كافة المستويات. فمُنذ أقدم العصور كان الإنسان يواجه مشاكل بيئية، لكنها قد تختلف تماماً عن المشاكل التي يواجهها إنسان هذا العصر كالتعرض للعديد من الأخطار، من أهمها تعرضه لمدى واسع من الملوثات البيئية المستحدثة والتي ليس لها شبيه في البيئة نتيجة ظهور النهضة

الصناعية الناتجة عن التطور الهائل في العلم والتكنولوجيا، والتي صاحبها ظهور أنواع جديدة من الملوثات الكيميائية الصناعية غير المعروفة من قبل. والجديد في هذه القضية هو زيادة شدة التلوث البيئي الذي ينشأ أساساً من تراكم المواد الكيميائية غير القابلة للتحلل في النظام البيئي. وتعتبر مبيدات الآفات من أهم وأشد الملوثات الكيميائية المصنعة التي يتعرض لها الإنسان والبيئة معاً. وتعتبر الصناعة من الدعائم الأساسية لإحداث التنمية الاقتصادية والاجتماعية، إلا أنه مع زيادة التصنيع واتساع آفاقه ازداد انتشار مخاطر المبيدات من جميع النواحي.

تحتل شجرة الزيتون مكانة هامة بين الأشجار المثمرة الأخرى لما تنتجه من ثمار وزيت يستعملان في تغذية الإنسان ناهيك عن دخول زيت الزيتون في الكثير من المستحضرات الطبية والكثير من الصناعات. ولا ننسى فائدة خشب الزيتون في استخدامه للوقود وإنتاج الفحم الخشبي. تتعرض هذه الشجرة المباركة للإصابة بالكثير من الآفات الحشرية والفطرية والأعشاب الضارة والأمراض الفيزيولوجية. ومن هنا يكمن دور استخدام المبيدات في عملية مكافحة من هذه الآفات وخاصة مبيد الدايثوثات الذي يتميز بالفعالية العالية، وكونه من المبيدات شائعة الاستخدام ضد آفات الزيتون وعلى نطاق عالمي واسع.

تُعد سورية من ضمن قائمة الدول الخمس الأولى عالمياً المنتجة للزيتون وزيته في العالم، إضافة إلى السمعة العالمية الذي يشتهر به زيت الزيتون السوري (وزارة الزراعة، 2007)، ووفق آخر إحصائية للعام 2007 فقد بلغت المساحة المزروعة بالزيتون في القطر سقياً حوالي 53457 هكتاراً وحوالي 547041 هكتاراً بعلأ (وزارة الزراعة، 2007).

يعتبر معظم الزيتون المزروع في سوريا محصولاً بعلياً ومنتج نظيف وخالي من المبيدات وذلك لندرة استخدام المبيدات في مكافحة آفات الزيتون، حيث تعتمد المكافحة بشكل أساسي على استخدام الطرق الزراعية الخدمية والوقائية ولكن هذه الممارسة ليست عامة، حيث نجد الكثير من الفلاحين وخاصة في البساتين المروية يعتمدون على استخدام المبيدات في مكافحة آفات الزيتون، ويعتبر مبيد الدايثوثات من أكثر المبيدات الحشرية شيوعاً واستخداماً لمكافحة الآفات الحشرية التي تصيب الزيتون، وللوقوف عن كثب عند مصير هذا المبيد لدى استخدامه على أشجار الزيتون فقد تركّز هذا البحث على دراسة ثباتية مبيد الدايثوثات وتوزعه في ثمار الزيتون والوسط البيئي (التربة، الماء والهواء) المحيط بأشجار الزيتون المعاملة.

قسّم البحث إلى مقدمة وستة فصول، يتناول الفصل الأول موضوع الدراسة المرجعية التي تركّز على تعريف مجموعة المبيدات الفسفورية العضوية ومبيد الدايمثوات وناتج استقلابه (الأومثوات)، ومن ثم الأثر المتبقي للمبيدات في الأوساط المذكورة أعلاه والعوامل التي تؤثر على ذلك مشيراً فيها إلى أهم النتائج التي توصل إليها العديد من الباحثين والمنظمات في هذا المجال، إضافة إلى ذلك تم التطرق إلى الطرق المرجعية المتبعة في تحليل متبقيات المبيدات. يتناول الفصل الثاني مواد البحث وطرائقه وفيها تم التركيز على الجانب الحقلّي من حيث موقع الدراسة ومعاملة النبات بالمبيد وجمع العينات ونقلها إلى المخبر، والجانب المخبري من خلال إعداد العينات، تحضيرها وتخزينها لحين إجراء التجارب. وأيضاً موضوع الدراسة التحليلية، التي تركّز على موضوع استخلاص وتنقية العينات ثم تحليلها وفق الطرق المرجعية المشروعة وذلك لكل وسط من أوساط الدراسة بشكل منفصل. يتطرق الفصل الثالث إلى النتائج والمناقشة، ويتناول الفصلين الرابع والخامس أهم الاستنتاجات المناسبة مع مجموعة من التوصيات والمقترحات وأخيراً يضم الفصل السادس قائمة بالمراجع العلمية العربية والأجنبية.

الهدف من البحث

- 1- دراسة الأثر المتبقي لمبيد الدايمثوات **Dimethoate** وناتج استقلابه (المشابه الأوكسجينيني) **Omethoate** في ثمار الزيتون والتربة والماء والهواء .
- 2- دراسة مصير وسلوك وثباتية واستمرارية هذا المبيد في الأطوار البيئية المختلفة.
- 3- تحديد الاستخدام الأمثل وعمر النصف وفترة الأمان لمبيد الدايمثوات **Dimethoate** ضمن الظروف البيئية المحلية.

الفصل الأول

المدرسة المرحلية

1. المبيدات الفسفورية العضوية Organophosphorus Pesticides:

يعد العالم الألماني شرادار Schrader الأب الروحي للمبيدات الفسفورية العضوية التي أنتجت كغازات سامة خلال الحرب العالمية الثانية لكنها ولحسن الحظ لم تستخدم آنذاك ضد الجنس البشري، وبذلك قام شرادار باكتشاف خواصها الإبادية ضد الحشرات والأكاروسات وقام بتحضير أكثر من 300 مبيد فسفوري عضوي ضد الآفات الضارة. يتم تحضير هذه المبيدات من تفاعل حمض الفسفور H_3PO_4 أو أحد مشتقاته (أورثوفوسفور، ثيوفوسفور، داي ثيوفوسفور، بيروفوسفور.....الخ) مع الكحولات لنتج أملاحاً كالأسترات والأميدات (الحجار ورفاقه، 2009).

آلية تأثير مبيدات الفوسفور العضوية Mode of action:

تتميز هذه المبيدات بطريقة تأثير قوية وذلك من خلال تأثيرها على عمل أنزيم الكولين أستيراز وتعطيله ليؤدي بذلك إلى تراكم مادة الأستيل كولين في المواقع العصبية مما يؤدي إلى الشلل ثم الموت، وتُعد هذه المبيدات من أقوى المثبطات لعمل الكولين أستيريز، فهي ترتبط به وتحوله إلى شكل آخر غير قادر على تحليل مادة الأستيل كولين ويسمى هذا الأنزيم بالأنزيم المفسر (أي المتحد مع المركب الفسفوري) ويكون هذا الارتباط وثيقاً غير قابلاً للعكس Irreversible وهذا ما يزيد من سمية المبيدات الفسفورية وبالتالي صعوبة إسعاف وعلاج المصاب بها (الحجار ورفاقه، 2009).

ومن أهم مواصفات هذه المجموعة من المبيدات:

- 1- معظمها سام جداً لذوات الدم الحار.
- 2- فعالية عالية جداً في مكافحة الحشرات والأكاروسات.
- 3- غير سامة للنبات ضمن التراكيز المنصوح بها.
- 4- لا تتراكم في البيئة لفترات زمنية طويلة وتتحطم بسرعة عالية مقارنة مع المبيدات الكلورية العضوية.

2. الأثر المتبقي للمبيدات والعوامل المؤثرة في ذلك:

2.1 الأثر المتبقي للدايمثوات في الزيتون والنباتات الأخرى:

يُعد النبات عموماً والأوراق والثمار خصوصاً، الجزء الأهم الذي يدخل في السلسلة الغذائية ككل سواءً من حيث فائدته كغذاء رئيسي للإنسان أو حتى الحيوان. ونظراً لتعرض النبات المباشر أو غير المباشر للمبيدات، فإن ذلك يؤدي إلى بقاء نسب معقولة جداً من آثارها في الجزء النباتي، وبالتالي لابد من إلقاء نظرة حول استخدامات هذا المبيد وآثاره في النبات.

2.1.1 Olives الزيتون

أُجريت العديد من الدراسات والأبحاث حول استخدام الداييمثوات في مكافحة ذبابة ثمار الزيتون وبالتالي معرفة البقايا في ثمار وزيت الزيتون. ففي منتصف الخمسينيات من القرن الماضي استُخدم المبيد وبشكل واسع في معظم بلدان حوض البحر الأبيض المتوسط وبالخصوص من قبل وزارة الزراعة الإيطالية وذلك خلال أعوام 1957، 1958 و1959 والتي أظهرت نتائجها أن كمية بقايا مبيد الداييمثوات في ثمار الزيتون كانت أقل من 0.1 مغ/كغ. وتبين أن السبب في انخفاض كمية البقايا يعود إلى واحد من الأسباب التالية:

1. تطبيق الرش في الموعد المناسب وذلك قبل القطاف أي (الاستخدام الزراعي الجيد) من حيث العناية بالمحصول من بداية الزراعة حتى انتهاء موعد الحصاد.

2. التقطك (التحطم) السريع جداً لبقايا المبيد.

3. قطبية المبيد وبشكل خاص مشابه الأوكسجيني (الأومثوات).

4. عمليات معالجة الثمار وغسلها بالماء كخطوة أولى في إزالة بعض البقايا التي لا تزال موجودة على سطح الثمار وذلك قبل عمليات العصر من أجل الحصول على الزيت.

في البرتغال وفي دراسة عن سلوك اختفاء بقايا مجموعة من المبيدات الفوسفورية العضوية ومن بينها الداييمثوات 40% على شكل مركز قابل للاستحلاب EC في ثمار الزيتون وباستخدام معدل 0.6 كغ/ل مادة فعالة، كان متوسط كمية بقايا الداييمثوات مساوياً 5.3، 3.1، 1.5، 0.78، 0.41، 0.28 و 0.03 مغ/كغ على التوالي، بعد 1، 7، 14، 21، 28، 35 و 41 يوماً على التوالي من المعاملة، بينما لم تُكتشف أية بقايا للمبيد في الزيت، كما أن كمية البقايا بعد 28 يوماً من المعاملة والتي بلغت 0.41 مغ/كغ كانت أدنى من الحد الأقصى المسموح به (MRL = 0.5 mg/kg). الجدول رقم (1) الصف رقم (1) (Ferriera and Tainha, 1983).

في دراسة أخرى وعند تحليل سبع عينات من ثمار الزيتون الطازج غير المصنع والتي جُمعت من حقول مرشوشة بمبيدي الدايمثوات Dimethoate والفينثيون Fenthion، فقد تراوحت كمية بقايا مبيد الدايمثوات لوحده ما بين 0.005 و 0.07 مغ/كغ في العينات المجموعة عند القطاف مباشرةً (Rizos, 1994) الجدول رقم (1) الصف رقم (2).

وجد (Cabras et al., 1997) وزملاؤه في إيطاليا الجدول رقم (1) الصف رقم (3)، أنه عند استخدام مجموعة من المبيدات الفسفورية العضوية من بينها الدايمثوات على محصول الزيتون، أن كمية بقايا مبيد الدايمثوات في الثمار كانت أعلى من البقايا في الزيت على عكس المبيدات الفسفورية الأخرى، ووجد أن نصف عمر المبيد كان 4.3 يوماً، أما كمية البقايا فكانت 1.60 و 1.08 و 0.17 مغ/كغ بعد 1، 8 و 14 يوماً من بعد تطبيق الرش. كما وجد الباحث أن المبيد يتحطم بسرعة أكبر مقارنة مع غيره من المبيدات المستخدمة في الدراسة.

نتائج أخرى حسب (Ferreira et al., 1983) أعطت معدلات تحطم أبطأ لمبيد الدايمثوات في ثمار الزيتون وبمعدل نصف عمر 8.7 و 10.2 يوم على التوالي.

وُجد أن كمية بقايا مبيد الدايمثوات في ثمار الزيتون وعند تطبيق المعدلات المنصوح بها كانت تساوي 0.6 مغ/كغ بعد 30 يوماً من المعاملة والتي كانت بدورها أعلى من قيم الحد الأقصى المسموح به عالمياً ($MRL = 0.5 \text{ mg/kg}$) وبنصف عمر 12 يوماً الجدول رقم (1) الصف رقم (4)، كما أن كمية بقايا ناتج استقلاب الدايمثوات (المشابه الأوكسجيني) الأومثوات كانت عالية بمقدار 67% من مجموع كمية البقايا بعد 30 يوماً من المعاملة بالمبيد (FAO, 1967).

في إسبانيا، إيطاليا واليونان أجريت 9 محاولات خلال الأعوام 1999-2001 لدراسة بقايا مبيد الدايمثوات في محصول الزيتون وذلك بعد استخدام معدل 0.42-0.45 كغ مادة فعالة/هكتار من مبيد الدايمثوات بتركيز 40% على شكل مركّز قابل للاستحلاب EC حيث تم رش أشجار الزيتون بالمبيد 4 مرات، ووجد أن كمية بقايا مبيد الدايمثوات بعد 28 يوماً من المعاملة كانت أقل من: 0.01/ 0.01/ 0.03/ 0.04/ 0.13/ 0.15/ 0.21/ 0.34 مغ/كغ في مكررات الدراسة بينما كان معدل مجموع المبيدين (الدايمثوات والأومثوات) -0.61 -0.73 -2.01 -2.24 -2.75 -3.31 -4.01 و 4.34 مغ/كغ حتى 20 يوماً من المعاملة في نفس المكررات وعلى هذا الأساس تم اعتماد الحد الأقصى المسموح به للبقايا (MRL) في الزيتون 0.5 مغ/كغ (FAO, 2003).

في إسبانيا وجد أن كمية بقايا مبيد الدايثوثات في ثمار الزيتون بلغت 0.7 و 0.3 و 0.5 مغ/كغ على التوالي، وذلك بعد 1 و 15 و 30 يوماً من المعاملة بالمبيد (FAO, 1984)، الجدول رقم (1) الصف (5). بينما تراوحت كمية بقايا المبيد ما بين 0.93-0.95 مغ/كغ بعد 24 ساعة من المعاملة (Albi & Rejano, 1982)، الجدول رقم (1) الصف رقم (6).

جدول رقم (1) نتائج الدراسات المرجعية حول بقايا الدايثوثات في الزيتون

المرجع	معدل الاستخدام	الفترة بعد المعاملة يوم	كمية البقايا مغ/كغ	نصف العمر
(Ferriera et al., 1983)	600 غ/هـ	1-7-14-21 28-35-41	1.5-3.1-5.3 -0.41-0.78 0.03-0.28 على التوالي	----(1)
(Rizos,1994)	المنصوح به	بعد القطاف مباشرة	0.07 و 0.005 على التوالي	----
(Cabras,1997)	المنصوح به	1، 8 و 14 يوم	1.08 و 1.60 و 0.17 على التوالي	4.3 يوم
(FAO, 1967)	المنصوح به	30	0.6	12 يوم
(FAO, 1984)	المنصوح به	1، 15 و 30	0.5 و 0.3 و 0.7 على التوالي	----
(Albi & Rejano, 1982)	المنصوح به	بعد 24 ساعة	بين 0.93-0.95 على التوالي	----

(1) لم يُذكر قيم نصف العمر.

إن التفاوت في كمية البقايا الموضحة في الجدول أعلاه ربما يعود إلى الاختلاف في الظروف البيئية ما بين منطقة وأخرى.

سلوك مبيد الدايثوثات (الاستقلاب):

في دراسة حول توزيع مبيد الدايثوثات وناتج استقلابه (المشابه الأوكسجيني) الأومثوات في ثمار الزيتون، وذلك باستخدام الدايثوثات الموسوم بالفسفور المشع P32 ، تبين أن المبيد يدخل الثمار من خلال اختراقه للطبقة الجلدية للثمرة وأيضاً وبشكل جهازي عن طريق الساق (Bazzi et al., 1960). كما تبين أن تركيز المبيد في الثمار ينخفض بشكل واضح ومستمر مع ارتفاع كمية نواتج الفوسفور المشع إلى أقصى ما يمكن ثم انخفاضها بعد ذلك.

في دراسة أخرى حول استقلاب مبيد الدايثوثات في النبات بشكل عام ومحصول الزيتون بشكل خاص وجد (Santi, 1962) باستخدامه لمحاليل من مبيد الدايثوثات الموسوم بالفسفور المشع P32 على الليمون، الدراق والزيتون أن اختراق المبيد يتم عن طريق القشرة بالنسبة للليمون لتصل إلى داخل الثمرة، ومن خلال اللب في الدراق، ومن خلال الطبقة الجلدية لتصل إلى داخل النواة وذلك عند تطبيق الرش قبل نضج ثمار الزيتون لأن بعد النضج وتصلب النواة لن يستطيع المبيد من اختراق النواة.

2.1.2 الثمار الأخرى Other Fruits

الخوخ: باستخدام الدايثوثات بمعدل 120 غ مادة فعالة/هكتار كانت كمية البقايا 0.3 مغ/كغ، انخفضت إلى 0.01 مغ/كغ بعد 14 يوماً من الرش، وعند زيادة معدل الاستخدام إلى 500 غ/هكتار تضاعفت البقايا وكانت 1.94 مغ/كغ انخفضت إلى 0.15 مغ/كغ بعد الفاصل الزمني نفسه 14 يوم بعد الرش (FAO,1998).

الدراق: بينت النتائج أن تكرار عدد مرات الرش لمبيد الدايثوثات يؤثر على كمية البقايا وذلك باستخدام معدل 400 غ مادة فعالة/هكتار لمرتين متتاليتين فكانت البقايا 1.9 و 0.64 مغ/كغ بعد 1 و 14 يوماً من الرش، على التوالي، بينما عند الاستخدام لـ 3 مرات متتالية وبنفس معدل الاستخدام أدى ذلك إلى زيادة كمية البقايا بشكل ملحوظ وبلغت 2.3 و 1.0 مغ/كغ بعد الفواصل نفسها (Ferreira et al., 1987).

الكرز: في دراسة تمت على الكرز الحلو باستخدام الدايثوثات و الأومثوات بمعدل 1377 غ مادة فعالة/هكتار كانت البقايا 4.2 مغ/كغ وبعد 7 أيام من الرش انخفضت البقايا إلى 0.44 مغ/كغ تقريباً نفس الحد المسموح به عالمياً بالرغم من ارتفاع معدل الاستخدام

مرتين وهذا يدل على قدرة الكرز على التخلص من المبيد بسرعة، بينما لم تتجاوز أعلى قيمة لبقايا الأومثوات 0.18 مغ/كغ. ولدى زيادة تركيز الدايمثوات المستخدم إلى 2072 غ/هكتار كانت البقايا 7.76 مغ/كغ انخفضت إلى 1.77 مغ/كغ عند الفاصل الزمني نفسه، بينما لم تتجاوز أعلى قيمة لبقايا الأومثوات 0.25 مغ/كغ وذلك بعد 14 يوماً من الرش (Zwick *et al.*, 1977).

التفاح: عند استخدام معدل 400 غ مادة فعالة/هكتار ولد 5 مرات متتالية كانت البقايا 1.8 و 0.86 مغ/كغ بعد 1 و 14 يوماً من الرش. ولكن عند نفس التركيز ولد 7 مرات متتالية كانت البقايا 2.6 و 1.5 مغ/كغ بعد الفواصل نفسها، على التوالي (Ferreira *et al.*, 1987). أما في ألمانيا عام 1980 وبمعدل استخدام 670 غ/هكتار كانت البقايا 0.2 مغ/كغ وانخفضت إلى 0.12 مغ/كغ بعد 7 أيام من الرش (FAO, 1990).

في دراسة قام بها (كحيل، 2000) حول الأثر المتبقي للدايمثوات في التفاح بعد رش المبيد مرتين وبفاصل زمني 45 يوماً كانت البقايا 1.89 مغ/كغ انخفضت إلى 0.53 مغ/كغ بعد 35 يوماً من الرش وكانت فترة ما قبل الجني حسب دراسته 11.6 يوماً مقارنة مع 7 أيام وهي الفترة الموصى بها من قبل الشركة الصانعة للمبيد المستخدم في تجربته وهو مبيد أكتوات 40% من إنتاج شركة أغريفو الفرنسية.

النخيل: في دراسة أجريت في سلطنة عمان برش النخيل بالدايمثوات بمعدل 400 غ/ه وجد أن البقايا كانت 0.44 مغ/كغ في الثمار بعد 15 يوم من الرش ووصلت إلى 1.98 مغ/كغ بعد 45 يوم، ثم انخفضت إلى 0.14 مغ/كغ بعد 60 يوم من الرش (Khan *et al.*, 2002).

الكرمة: في دراسة لتقدير بقايا بعض المبيدات الحشرية والفطرية على العنب، وجد أنه لدى استخدام الدايمثوات بمعدل 750 غ/هكتار على صنفين ولد 3 مرات متتالية كانت البقايا على صنف Nuragus بمقدار 0.56 مغ/كغ بعد 28 يوماً من آخر رشة. بينما كانت البقايا على الصنف الثاني Monica بحدود 1.27 مغ/كغ بعد 16 يوماً من آخر رشة، علماً بأن الحد الأقصى المسموح به في ثمار العنب (MRL) هو 1.5 مغ/كغ، وفترة ما قبل الجني Pre Harvest Period على العنب هي 20 يوماً من آخر رشة (Cabras *et al.*, 1982).

في دراسة أجريت لتقدير الأثر المتبقي للدايمثوات على أوراق العنب وبمعدل 75 مل من المستحضر التجاري لكل 100 لتر ماء (30 غ مادة فعالة/100 لتر ماء) كانت البقايا 136.98 مغ/كغ، انخفضت البقايا بسرعة وبنسب اختفاء قدرها 52.6 و 79.2 و 93.9 % وذلك بعد 1 و 3 و 6 أيام من الرش، على التوالي. وبعد 10 أيام انخفضت البقايا إلى مستوى أقل من الحد الأقصى المسموح به لهذا المبيد على الخضار (MRL)، حيث وصلت كمية البقايا إلى 1.88 مغ/كغ وبنسبة اختفاء بلغت 98.6 % من البقايا. كما بلغ نصف عمر المبيد 23 ساعة فقط (Hegazy et al., 1999). كما أوضحت الدراسة نفسها أن عملية سلق أوراق العنب في الماء المغلي لمدة 3 دقائق كانت كافية لإزالة بقايا المبيد من الأوراق بنسبة خفض بلغت 98 % وكانت فترة ما قبل الجني يوم واحد فقط لأوراق العنب التي تعرضت لعملية السلق.

في دراسة أجراها (الحجار ورجب، 2001) لتحديد استمرارية مبيدي الدايمثوات والدلتامثرين على ثمار العنب، تبين أنه باستخدام الدايمثوات بمعدل 50 غ مادة فعالة/هكتار (التركيز المنصوح به) كانت البقايا على الثمار 2.798 مغ/كغ، انخفضت إلى أقل من الحد المسموح به (MRL) بعد 7 أيام من الرش، ولم تكتشف بقاياها بعد 28 يوما من الرش، كما بلغ نصف عمر المبيد 5.23 يوماً.

الحمضيات: في دراسة أجريت على ثمار البرتقال والليمون برش الدايمثوات بالتركيز المنصوح به، حيث من المعروف أن المبيد يتمتع بالخاصية الجهازية وبالتالي وصول البقايا إلى لب الثمار وليس البقاء على القشور فقط. جمعت العينات بعد 52 و 59 يوماً من الرش، وتم غسل الثمار لمنع تلوث اللب أثناء التقشير ثم تقشيرها وتحليل الجزء المأكول من الثمار (اللب) لتحديد البقايا، ولم يمكن الكشف أكثر من 0.01 مغ/كغ وهذا ما يتوافق مع دراسات أخرى والتي أشارت إلى ضالة كمية البقايا لمبيد الدايمثوات في لب الثمار المعاملة بالمبيد (Iwata et al., 1979). في نفس الدراسة أعلاه باستخدام المبيد على الأوراق بمعدل 4.1 كغ/هـ كانت البقايا بعد 4 أيام من المعاملة 2.5 و 0.13 ميكروغرام/مل على أوراق البرتقال والليمون، على التوالي. وبعد 15 يوما من الرش (فترة ما قبل الجني) كانت البقايا 0.03 و أقل من 0.01 ميكروغرام/مل على أوراق البرتقال والليمون، على التوالي. أما المشابه الأوكسجيني للدايمثوات (الأومثوات) كان موجودا أيضا ولكن لم تحتو أي عينة على بقايا أكثر من 0.05 ميكروغرام/مل. وبلغ نصف عمر الدايمثوات 3.6 و 2.6 يوما على البرتقال والليمون، على التوالي.

في دراسة تسويقية لتقدير بقايا مجموعة من المبيدات الفسفورية العضوية والكلورية العضوية في ثمار البرتقال اكتشف وجود الدايثوات في 29 عينة وبمتوسط تركيز قدره 0.132 مغ/كغ ووصل أعلى تركيز له إلى 1.22 مغ/كغ علماً أن الحد الأقصى المسموح به عالمياً على ثمار البرتقال (MRL) هو 2 مغ/كغ (Dogheim et al., 1996). في دراسة في كل من إيطاليا، إسبانيا واليونان برش الليمون بالدايثوات 400 غ/هـ حسب معدلات الاستخدام المنصوح بها، وجد أن بقايا المبيد بلغت 1.10 ملغ/كغ بعد 21 يوماً من الرش والتي تمثل فترة ما قبل الجني حسب توصيات الشركة الصانعة، بينما بلغت بقايا الأومثوات عند الفترة الزمنية نفسها 0.11 ملغ/كغ (FAO, 2003).

2.1.3 الخضار Vegetables

الملفوفيات: أوضحت نتائج الدراسة التي أجريت على نبات البروكولي عند استخدام معدل 308 غ/هكتار من الدايثوات أن البقايا بلغت 0.64 مغ/كغ، انخفضت إلى 0.37 و 0.06 مغ/كغ بعد 1 و 7 أيام من الرش، على التوالي. وعند مضاعفة التركيز إلى 615 غ/هكتار كانت كمية البقايا 0.79 مغ/كغ، انخفضت إلى 0.60 و 0.16 مغ/كغ بعد الفواصل الزمنية نفسها، على التوالي. أما عند استخدام الدايثوات 154 غ/هكتار على الكرنب كانت البقايا 3.14 مغ/كغ، انخفضت إلى أقل من 0.05 مغ/كغ بعد 3 أيام من الرش (Nelson et al., 1966).

الهلين: في دراسة قام بها (Szeto et al., 1985) باستخدام معدلات عديدة على الهليون، فتبين أنه باستخدام المعدل 250 غ/هكتار كانت البقايا 2.68 و 0.89 مغ/كغ بعد 1 و 7 أيام من الرش، على التوالي. وباستخدام المعدل 500 و 1000 غ/هكتار كانت البقايا 8.94 و 1.64 مغ/كغ و 12.1 و 2.15 مغ/كغ لكلا التركيزين بعد الفواصل الزمنية نفسها، على التوالي.

الفجل: في دراسة أجريت باستخدام مبيد الدايثوات بالتركيز المنصوح به 0.06 % على نبات الفجل وبعمر 29 يوماً كانت كمية البقايا على الجذور 0.49 مغ/كغ ثم وصل بعدها إلى 0.41 مغ/كغ وذلك بعد 5 أيام تماماً من الرش (Regupathy et al., 1984).

2.1.4 نباتات أخرى Other Plants

القمح: في تقرير منشور لمنظمة الأغذية والزراعة العالمية (FAO, 1998) تبين أنه باستخدام الدايثوثات بمعدل 240 غ/هكتار مادة فعالة كانت كمية البقايا 3.27 مغ/كغ، انخفضت إلى 0.12 مغ/كغ بعد 13 يوماً من المعاملة. وعند زيادة التركيز إلى 340 غ/هكتار ازدادت البقايا إلى 5.81 مغ/كغ وكانت 0.74 مغ/كغ بعد 14 يوماً من المعاملة، أما على الحبوب والتبن الناتج كانت 0.06 و 0.24 مغ/كغ بعد 21 يوماً من المعاملة، على التوالي. وعند استخدام معدل 400 غ/هكتار كانت البقايا 5.3 مغ/كغ، انخفضت إلى 2.4 و 0.2 مغ/كغ بعد 1 و 7 أيام من الرش، على التوالي (FAO, 1994). وفي مقالة عن اثر المبيد في القمح وجد أن كمية البقايا بعد الرش مباشرة 63.2، 41.5 و 17.4 مغ/كغ على التوالي، بينما انخفضت بعد 17 يوم من الرش إلى 0.02، 0.36 و 0.62 مغ/كغ على التوالي، كما لوحظ انخفاض كمية البقايا في النباتات الفتية بشكل ملحوظ وواضح (Lee et al., 1981).

الذرة الصفراء: في الدانمارك عام 1994 وباستخدام الدايثوثات بمعدل 320 غ مادة فعالة /هكتار كانت البقايا 13.2 مغ/كغ، انخفضت إلى 0.52 مغ/كغ بعد 7 أيام من الرش، وكانت البقايا أقل من 0.01 مغ/كغ على العرائيس والحبوب بعد 28 يوماً من الرش (FAO, 1998).

2.1.5 العوامل المؤثرة على ثباتية وتوزيع بقايا الدايثوثات:**أولاً: تأثير معدل الاستخدام:**

من المعروف أن لكل مبيد معدل منصوح به وذلك حسب توصيات كل شركة مصنعة للمبيد بعد إجراء العديد من التجارب على المبيد ودراسة تأثير معدلات الاستخدام المختلفة على الآفات التي تهاجم النبات.

إن استخدام تراكيز مختلفة للمبيد على محصول معين وذلك حسب الآفة المراد مكافحتها وشدة الإصابة يؤثر على كمية البقايا للمبيد واستمراريتها، وهذا ما أكدته دراسات عديدة أوضحت أن زيادة معدل استخدام مبيد الدايثوثات تؤدي إلى زيادة كمية البقايا على النباتات المعاملة، وقد سجل ذلك على كل من السبانخ، الفاصولياء، الخس، السلق، ملفوف بروكسيل، الشوندر السكري، ثمارا لعنب، المشمش، عنب الدب، الفريز، الكرز، الخوخ، الفليفلة الحلوة، الباذنجان والهليون (FAO, 1984, 1990, 1994). كما يمكن أن لا تؤدي زيادة

معدل استخدام المبيد إلى زيادة كمية البقايا بنسبة قريبة إلى نسبة الزيادة، حيث سجل ذلك على كل من الملفوف الصيني، الكرنب الصيني، البروكولي وثمار الأفوكادو (FAO, 1990, 1998), (Nelson et al., 1966), (Szeto et al., 1985).

ثانياً: تأثير عدد مرات الرش:

إن العلاقة بين زيادة عدد مرات الرش وارتفاع كمية بقايا المبيد هي علاقة طردية، وقد سجل ذلك على كل من الملفوف، البازلاء، الدراق والتفاح (FAO, 1998)، وهذا ما وجد عند استخدام الدايثوثات بالتركيز المنصوح به على الدراق للمرة الثانية بأن كمية البقايا كانت 1.8 ملغ/كغ، انخفضت بعد ذلك إلى 0.52 ملغ/كغ بعد 21 يوماً من الرش، بينما في الرش الثالث عند نفس التركيز كانت البقايا 2.4 ملغ/كغ، انخفضت بعد ذلك إلى 0.9 ملغ/كغ بعد الفاصل الزمني نفسه (Ferreira et al., 1987).

ثالثاً: السطح النباتي المعامل (أوراق، ثمار):

أشارت العديد من الدراسات والأبحاث إلى اختلاف كمية البقايا لنفس المبيد على السطح النباتي المعامل (أوراق وثمار) عند استخدامه بنفس التركيز، وهذا ما سجله (Iwata et al., 1979) عندما استخدم أعلى تركيز منصوح به من الدايثوثات على البرتقال، فكانت البقايا على الأوراق بعد 59 يوماً من الرش تعادل 0.04 ملغ/كغ، بينما على الثمار فكانت أقل بكثير ولم تتجاوز 0.01 ملغ/كغ. وذلك يعود إلى الطبيعة المختلفة لكل من الأوراق والثمار، فمساحة الأوراق أكبر من الثمار مقارنة مع أوزانها، بالإضافة إلى الاختلافات المورفولوجية، حيث تتمتع سطوح الأوراق النباتية بخشونة ملمسها، بينما تكون الثمار ملساء على الأغلب، وكل ذلك يؤدي إلى تعرض أوراق النباتات للمبيد بشكل أكبر من الثمار وبالتالي تكون البقايا على الأوراق أكبر بكثير مما هي عليه في الثمار (شاكر وآخرون، 1991)، (Iwata et al., 1979).

رابعاً: تأثير عمر النبات:

تمتلك النباتات الفتية قدرة أكبر على تفكيك المبيدات من النباتات الأكثر عمراً، وذلك بفضل النشاط الأنزيمي الكبير داخل خلاياها وهذا ما أكدته (Regupathy et al., 1984) عند دراسته للأثر المتبقي للدايثوثات على أوراق الفجل، حيث وجد أنه لدى استخدام المبيد بمعدل 0.06 % على النبات بعمر 21 يوماً كانت قيمة البقايا على الأوراق 28.10 ملغ/كغ انخفضت إلى 9.66 ملغ/كغ بعد يوم واحد من الرش، بينما على نباتات بعمر 29 يوماً كانت البقايا 14.8 ملغ/كغ، انخفضت إلى 10.96 ملغ/كغ بعد يومين من الرش، على التوالي.

خامساً: تأثير الظروف البيئية السائدة:

تلعب الظروف البيئية دوراً أساسياً في اختلاف نتائج استمرارية بقايا المبيدات على نباتات النوع الواحد وباستخدام تركيز متساوي من المبيد، فقد تختلف هذه النتائج من منطقة جغرافية لأخرى تبعا للظروف البيئية السائدة فيها، أو تختلف حسب الفترة الزمنية من السنة التي تجري فيها الدراسة، وهذا ما أشارت إليه العديد من الدراسات على نباتات مختلفة (Nelson et al., 1998, 1990, FAO), 1966. فعند استخدام معدل 500 غ/هكتار من الدايمثوات على التفاح في منطقتين في ألمانيا كانت البقايا في المنطقة الأولى 0.13 مغ/كغ، انخفضت إلى 0.06 مغ/كغ بعد 14 يوماً من الرش، بينما في المنطقة الثانية كانت البقايا 0.47 مغ/كغ، انخفضت إلى 0.15 مغ/كغ بعد 14 يوماً من الرش أيضاً.

في إيطاليا وفي دراسة عن تأثير درجات الحرارة على تفكك بقايا الدايمثوات في ثمار الزيتون، حيث تم رش أشجار الزيتون بمبيد الدايمثوات (تركيز 60%) وعلى فترات مختلفة بين آب وتشيرين الثاني، فتبين أن نصف عمر المبيد الأولي كان من 3-4 أيام في شهر آب وذلك بسبب الحرارة العالية التي زادت من نسبة فقد المبيد ناهيك عن تبخره بالتطاير في الهواء مقارنة مع شهر تشيرين الثاني الذي يتمتع بانخفاض درجات الحرارة، حيث بلغ نصف عمر المبيد 23 يوماً (Bazzi et al., 1960).

سادساً - ظروف التخزين:

إن ظروف التخزين تلعب دوراً كبيراً في مدى ثباتية المبيدات في العينات المعاملة، حيث تؤثر درجات الحرارة المنخفضة على ثباتية المبيدات وفقدانها في نفس الوقت. فقد وجد أن مبيدي الدايمثوات والأومثوات بقيا ثابتين في ثمار الفريز لأكثر من 6 أشهر عند تخزينها على درجة حرارة - 18 م°، ووجد في استراليا ثبات الدايمثوات والأومثوات لمدة 3 أشهر على درجة حرارة - 10 م° وهذا يدل على أنه بانخفاض درجة حرارة التخزين تزداد فترة ثباتية المبيد والعكس صحيح (FAO, 2003).

2.2 الأثر المتبقي للدايمثوات ومصيره في التربة:

2.2.1 سلوك ومصير المبيدات في التربة:

إنّ استخدام المبيدات على الأجزاء النباتية بمختلف أنواعها يؤدي إلى وصول جزء من المبيد إلى التربة وبالتالي تلوث التربة بالمبيد دون نسيان دورة حياة المبيد ومراحل توزيعه وانتقاله في الأوساط البيئية المختلفة.

إن سلوك المبيد في التربة يعتمد على عدة عوامل: الخواص الفيزيائية والكيميائية للمبيد نفسه، العوامل البيئية (حرارة، رياح، أشعة الشمس، رطوبة التربة ومكوناتها العضوية، درجة حموضة التربة، التفاعل بين مكونات التربة الحيوية وغير الحيوية وخاصة أنزيمات التربة. إن الخواص الفيزيائية والكيميائية للتربة مهمة جداً لاستمرارية، استقلال وتكك المبيدات في التربة (Vig et al., 2001).

إن الطبيعة الكيميائية للمبيد ونوع التربة المعاملة هي من الأولويات التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار عندما تهدف لدراسة التأثيرات الحاصلة على البيئة من جراء استخدام المبيدات ولهذا السبب فإن العمليات الفيزيائية أو الحيوية في التربة يجب أن تكون مفهومة ومدروسة وذلك من الناحية البيئية. يتوقف ثبات المبيد في التربة على صفات المبيد من درجة التطاير، الذوبان، التركيز المستخدم وأيضاً نوع ومواصفات التربة التي يتواجد فيها المبيد (زيدان هندي، 2001).

هناك العديد من العوامل المعروفة بتأثيرها في سلوك ومصير المبيدات في التربة (الحجار ورفاقه، 2009) وهذه تتضمن:

أولاً- نوع التربة ومحتواها من الرطوبة، الطين والمواد العضوية: فقد وجد في دراسة عن وكالة حماية البيئة البريطانية فقدان ما نسبته 77% من مبيد الدايمثوات في الترب اللومية الطينية بعد أسبوعين من المعاملة، وكان نصف عمر المبيد بين 4-16 يوماً. في دراسة لبقايا الدايمثوات في الترب اللومية الطينية بعد أسبوعين من المعاملة، تحطم المبيد بنسبة 18-20% على التوالي في الترب المعقمة حرارياً والموسومة بأشعة غاما. بينما تحطم بنسبة 7% بعد أسبوعين في الترب غير المعقمة العادية (Getzin and Rosefield, 1968).

في دراسة عن خصائص انتشار الدايمثوات في الترب اللومية السلتية، وجد أن معدلات الانتشار تغيرت بشكل قليل مثلما زاد تركيز المبيد بسرعة بازدياد رطوبة التربة. كان هناك تحرك وانتقال للمبيد باستثناء الحركة العالية في الترب الرطبة (Graham-Bryce, 1969).

وفي دراسة أخرى حول تواجد الدايثوثات في ثلاث أنواع من الترب: اللومية الرملية، اللومية الطينية و اللومية الطينية السلتية، وجد تواجد أكبر كمية من بقايا المبيد في الترب الغنية بمحتواها العضوي وذات القدرة العالية على التبادل الكاتيوني. كما وجد أن كمية البقايا الأولية للمبيد كانت صغيرة لكنها ازدادت بسرعة خلال أول يومين (Kawamori *et al.*, 1971). كما وجد في دراسة أخرى أن تحول الدايثوثات إلى الأومثوثات كان عالياً وسريعاً جداً في الترب الرطبة (Duff and Menzer, 1973).

لقد تبين في إحدى الدراسات حول مصير الدايثوثات في التربة، أن فقدان مبيد الدايثوثات في التربة عن طريق الارتشاح ازداد تبعاً لنوع التربة وذلك حسب الترتيب التالي: طيني > طيني لومي > رملي طيني لومي > رملي. وبشكل عام، فإن الفقد نتيجة الرش لنوع واحد من الترب يزداد مع كمية المبيد المستخدمة. أما فقد المبيد عن طريق التبخر والتفكك (التحطم) و الادمصاص يزداد حسب الجرعة المستخدمة من المبيد حسب الترتيب التالي: طيني < طيني لومي < رملي < رملي طيني لومي < لومي. بينما الفقد نتيجة التبخر لوحده كان وفق الترتيب التالي: رملي < رملي طيني لومي < طيني لومي < لومي. إن قلة المحتوى العضوي في التربة أدى إلى انخفاض معدل التدهور أو التفكك الحيوي (التحلل الحيوي) للمبيد لكن سرّع من الفقد بالرش أو التبخر (El Beit *et al.*, 1977).

ثانياً - طبيعة المبيد، شكله وعدد مرات الرش: في دراسة لتأثير تكرار عمليات الرش على خصائص تربة محصول القطن (Vig *et al.*, 2001)، وجد أنه في عام 1995 كانت بقايا الدايثوثات في التربة على عمق 0-20 سم بعد الرش مباشرة 16.68 مغ/كغ انخفضت إلى 4.08 مغ/كغ بعد 15 يوماً من الرش ثم إلى 3.25 مغ/كغ بعد 30 يوماً من الرش. بينما عند تطبيق الرش في العام التالي كانت البقايا 23.35 مغ/كغ انخفضت إلى 7.5 مغ/كغ بعد 15 يوماً من الرش ثم إلى 5.5 مغ/كغ بعد 30 يوماً من الرش. أما نصف عمر المبيد كان ما بين 9.12-13.44 يوماً.

ثالثاً - درجة حموضة التربة: تتأثر المبيدات بشكل كبير بدرجة حموضة التربة التي تلعب دوراً كبيراً في التأثير على ثباتية المبيد واستمراره، حيث أن مبيد الدايثوثات يتميز بسرعة تحطمه وانهيائه في الترب القلوية والتي يكون فيها $pH = 8$ فما فوق، حيث يبلغ نصف عمر مبيد الدايثوثات في هذه الأوساط 4.4 يوماً (Pesticide Manual, 2006). وعلى العكس فإنه يتميز ببطء الانهيار في الأوساط الحامضية (Alexander and Rosenberg,

(1979). وقد وجد أنه يتحطم في الترب القلوية بالحلمهة، حيث سجل فقدان ما نسبته 23-40% بالتبخير أو التطاير (EPA, 1993).

رابعاً- درجة حرارة التربة: في دراسة عن تأثير الحرارة على ثباتية مجموعة المبيدات الفسفورية العضوية، وجد بأنه كلما زادت درجة حرارة التربة زاد معدل تفكك المبيد وبالتالي زيادة سرعة اختفاءها في التربة (زيدان، 1988). بينما يتفكك المبيد كلياً في التربة المعرضة للشمس خلال 20 يوماً مقارنة مع التربة الموجودة في جو معتم حيث يتفكك 30% من المبيد فقط خلال 20 يوماً (Roberts, 1999).

خامساً- تحرك المبيد مع المياه الجارية والارتشاح لجوف التربة: إن قابلية ذوبان المبيدات في محلول التربة هي خاصية مهمة لتقييم ثباتية المبيد بالتربة. وهذه المبيدات سواءً أكانت عالية أو متوسطة الذوبان بالماء فإنها قد تترشح خلال الترب وذلك ضمن حدود ولكن بشكل أسرع من المبيدات عديمة الذوبان بالماء والقليلة الذوبان بالماء. على أية حال فإن المبيدات القابلة للذوبان بالماء مثل المبيدات الفوسفورية العضوية والكارباماتية تتجه لأن تكون ذات ثباتية منخفضة في التربة.

سادساً- التحلل الحيوي للمبيدات في التربة Biodegradation: إن الكائنات الحية الدقيقة الموجودة بالتربة هي بشكل أساسي الطحالب والفطور والبكتيريا ومعظم تلك الكائنات تعتمد على مركبات عضوية للحصول على الطاقة اللازمة لها. وعندما تضاف المبيدات العضوية للتربة ويأخذ هذا المركب طريقه إلى التوازن في محاليل التربة وغروياتها، فإن أي جزيء في محلول التربة سيهاجم مباشرةً لكونه مصدر كامن وأساسي للطاقة وإذا كانت المواد الكيميائية المضافة للتربة جاهزة للانحلال بمحلول التربة أو تتجه نحو محلول التربة، فإن أي جرثومة يمكن أن تلائم نفسها مع هذا المركب كمصدر طاقة سريع لها وهذا يؤدي لزيادة عدد الكائنات الحية الدقيقة إلى الحد الذي تتحلل به كامل المادة العضوية بالتربة (Alexander & Rosenberg, 1979).

ففي دراسة عن تأثير بقايا مبيد الدايمثوات على الأحياء الدقيقة الموجودة في التربة والتي نفذت في جمهورية اليمن (Khan et al., 2005) تبين أن نسبة البقايا طيلة فترة الدراسة تراوحت ما بين 0.914-5.18 مغ/كغ وذلك في الطبقة السطحية بينما كانت نسبة بقايا الأومثوات ما بين 0.005-0.020 مغ/كغ. أما في الطبقة تحت السطحية كانت البقايا 1.368-3.157 مغ/كغ للدايمثوات و ما بين 0.001-0.067 مغ/كغ للأومثوات . ولوحظ

أن مستوى تلوث التربة بالمبيد كان أكثر من 0.5 مغ/كغ والتي هي أكثر من عتبة التركيز الحدي الإجمالي بالنسبة لكامل المبيد في التربة.

سابعاً- التحلل الكيميائي للمبيدات في التربة. التحطم أو التفكك degradation: وهو تحول المبيد إلى أشكال ومركبات أخرى أشد أو أقل فاعلية (سمية) من المركب الأصلي ومن صور التفكك: التفكك الضوئي Photolysis، التفكك الكيميائي Chemical degradation (مثل التحلل المائي والأكسدة).

ثامناً- تأثير النبات على معدل ثبات المبيد في التربة: يسلك المبيد بعد رشه على النبات في العادة الطريقتين التاليتين: أولهما الدخول والنفاذية للنبات ومن ثم الانتقال عن طريق العصارة للوصول إلى الجذور ومن ثم تحريرها في التربة عبر إفرازات الجذور، الأمر الذي سيؤدي إلى تركيز المبيد في التربة علماً أن هذه النقطة غائبة عن الأذهان، الأمر الذي يتطلب الكثير من الجهد والدراسة. ثانيهما أن جزءاً من المبيد سيمتص بوساطة الشعيرات الجذرية، وينتقل في العصارة ويصعد لأعلى الأوراق، ويمثل ويتحول لمركبات أخرى قد تكون أقل سمية أو أكثر سمية مما يؤدي إلى انخفاض تركيز المبيد في التربة (زيدان هندي، 2001).

تاسعاً- التطاير Volatility (التبخر إلى الجو الخارجي): هناك مجموعة من العوامل تؤثر في نزعة المبيدات للتطاير من سطح التربة على شكل بخار وهي:

- التركيب الكيميائي لمركب المبيد هام جداً بسبب كونه يحدد الضغط البخاري للمبيد.
- قابلية المبيد للذوبان في مياه التربة.
- نزعة المبيد للامتزاز.
- حالة التربة الحرارية من خلال كونها باردة أو حارة.
- طبيعة التربة من خلال كونها جافة أو عالية المحتوى العضوي (طينية) (الحجار ورفاقه، 2009).

2.2.2 الأثر المتبقي للدايمثوات في التربة:

يوجد عالمياً دراسات متعددة حول الأثر المتبقي لمبيدات الآفات ودرجة ثباتيتها وتوزعها في وسط التربة. في دراسة حول اختفاء بقايا مبيد الـ دايمثوات تحت الظروف الحقلية في الولايات المتحدة الأمريكية وجد (Cheminova, 1994) عند استخدام مستحضر تجاري بتركيز 250 غ/كغ كمسحوق قابل للبلل WP وبمعدل استخدام 4.48 كغ/هـ (448 غ/دونم) وجد أن بقايا المبيد على عمق 0-15 سم كانت 1.38 مغ/كغ بعد الرش مباشرة وازدادت إلى

1.52 مغ/كغ بعد يومين من المعاملة ثم انخفضت إلى 0.09 مغ/كغ بعد 14 يوم من المعاملة. أما بعد 28 يوم من المعاملة فكانت أقل من حد التقدير الكمي $LOQ = 0.01$ مغ/كغ باستثناء مكرر واحد بلغت البقايا فيه 0.025 مغ/كغ. نصف عمر المبيد حسب الدراسة 4.6 يوم. بينما وجدت بقايا الأومثوات في الطبقة السطحية عند تركيز 0.010 مغ/كغ في مكرر واحد فقط بعد يومين من المعاملة وكان متوسط التركيز في 3 مكررات بعد 3 أيام من المعاملة 0.017 مغ/كغ وبالتالي فإن بقايا مبيد للأومثوات لم تتجاوز حد التقدير الكمي (0.01 مغ/كغ) وكان نصف عمر الأومثوات حسب نتائج الدراسة أقل من يوم واحد. أما بتطبيق المبيد نفسه وبمعدل استخدام 4.5 كغ/هـ في نيويورك كانت البقايا 0.59 مغ/كغ على عمق 0-15 سم في تربة لومية رملية وذلك بعد 28 يوما من المعاملة. أما عند تطبيق المبيد في تكساس وبتركيز 43.5% وبمعدل استخدام 1.7 كغ/هـ كانت البقايا 0.32 مغ/كغ في تربة لومية سلتية بعد 6 أيام من الرش.

في دراسة عن الأثر المتبقي ومصير مبيد الدايمثوات ومستقلبه الأومثوات في التربة (EPA, 1993) وجد أن نصف عمر المبيد تراوح بين 5-15 يوما بشكل عام عند إجراء التجارب

التالية:

أ- عند تطبيق مستحضر تجاري بتركيز 25% كمسحوق قابل للبلل على تربة رملية لومية في نيويورك كان نصف عمر المبيد حوالي 5 أيام وتم العثور على المبيد عند اليوم 28 في الطبقة السطحية وكان تركيز الدايمثوات 0.023 مغ/كغ في الطبقة السطحية عند اليوم العاشر. أما الأومثوات كان تركيزه عند اليوم الثاني 0.010 مغ/كغ و0.017 مغ/كغ عند اليوم الثالث.

ب- وفي تجربة أخرى وعند تطبيق نفس المستحضر أعلاه بمعدل رشتين بفاصل 14 يوم بين الرش والآخرى وذلك في منطقة كاليفورنيا على تربة رملية لومية كان نصف عمر المبيد 9 أيام بينما كان تركيز المبيد 0.014 عند اليوم 7 و0.272 مغ/كغ (طبقة سطحية) عند اليوم 18 كما تم العثور على المبيد في اليوم 48 من المعاملة. وبالنسبة للأومثوات كان التركيز 0.093 مغ/كغ عند اليوم 18 أيضا كما تم العثور عليه في اليوم 27 ولم تلاحظ أي آثار له في الطبقة تحت السطحية.

ج- وفي تجربة أخرى وعند تطبيق مستحضر تجاري بتركيز 40% مركز قابل للاستحلاب في تكساس على تربة سلتية لومية (رشة واحدة) كان نصف عمر المبيد 9 يوما وعثر على المبيد في اليوم 28 من المعاملة في الطبقة السطحية بينما الأومثوات كان تركيزه 0.010 مغ/كغ على نفس العمق عند اليوم السادس.

د- وعند تنفيذ رشتين وبمعدل 14 يوما بين الرشّة والأخرى على تربة رملية لومية في كاليفورنيا كان نصف عمر المبيد 15 يوما وعثر على المبيد عند اليوم 159 يوم من المعاملة في الطبقة السطحية وكان أعلى تركيز للمبيد 1.8 مغ/كغ عند اليوم 15. كما وجد في الطبقة تحت السطحية عند أول يومين من المعاملة وكان تركيزه على عمق 80-100 سم 0.025 مغ/كغ عند اليوم 14. أما الأومثوات فقد وجد عند اليوم 159 في الطبقة السطحية وكان أعلى تركيز له 0.561 مغ/كغ عند اليوم 18 من الرش ووجد بتركيز 0.015 مغ/كغ عند اليوم 3 و 7 على التوالي في الطبقة المتوسطة أما في العمق 80-100 سم فكان التركيز 0.012 مغ/كغ عند اليوم الثالث من الرش.

هـ- وبتنفيذ 3 رشّات بمعدل 28 يوم بين الرشّة والأخرى على تربة لومية رملية في كاليفورنيا كان نصف عمر المبيد 11 يوما ووجد المبيد في اليوم 113 (طبقة سطحية) وكانت البقايا عالية بتركيز 0.212 مغ/كغ عند اليوم 14 أما الأومثوات فقد وجد عند اليوم 28 و 76 على التوالي وكان التركيز الأعلى له 0.059 مغ/كغ عند اليوم الثالث.

2.3 الأثر المتبقي للدايمثوات في الماء :

في دراسة لاستمرارية 28 مبيداً معروفاً في مياه الأنهار العذبة ولمدة 8 أسابيع كفترة زمنية للدراسة وجمع العينات. وجد أن مبيد الداييمثوات كان الأكثر ثباتاً في ماء النهر مقارنة مع المبيدات الفوسفورية العضوية الأخرى مثل الباراثيون، المالاثيون والفينثيون. كما كان أكثر ثباتاً من المبيدات الكرباماتية وأقل من الكلورية العضوية (Eichelberger and Lichtenberg, 1971).

في دراسة تحليلية للماء المأخوذ من حقول الذرة والصويا المرشوشة بمجموعة من مبيدات الحشائش والحشرات في الولايات المتحدة الأمريكية، وجد أن الداييمثوات كان واحداً من المبيدات التي تم الكشف عنها في 10 عينات من أصل 129 عينة وذلك عند مستويات 0.0043 مغ/ل التي كانت أعلى من حد الكشف 0.0001 مغ/ل (Kadoun and Mock, 1978).

سلوك المبيد في الماء :

التحطم والتفكك الضوئي photodegradation :

وجد أن الداييمثوات لا يتحطم بسرعة في الماء ضمن الوسط الحامضي، وفي تجربة باستخدام النظير المشع للدايمثوات عند تركيز 10 ppm وفي وسط $pH = 5$ كان نصف عمر المبيد أكثر من 175 يوماً، ووجد أن تركيز المبيد بعد 15 يوماً بلغ 9.21 ppm (EPA, 1993). وفي دراسة عن تأثير درجة الحموضة (pH) ودرجة الحرارة على سلوك مبيد الداييمثوات وذلك بقياس درجة الحموضة عند المستويات 4 - 6 - 8 - 10 و 11.5 عند درجة حرارة 25م° و 52م°، ووجد أن نصف عمر المبيد تراوح بين 206 يوماً إلى 39 دقيقة عند درجة حرارة 25م° ومن 5.6 يوماً إلى 205 ثانية عند درجة حرارة 52م° (Noble, 1984).

الحلمة Hydrolysis :

إن المبيد يتفكك ويتحلله ببطء شديد في الأوساط الحامضية والمعتدلة عند $pH = 5, 7$ ولكنه يتميز بالحلمة السريعة في الأوساط القلوية $pH = 9$ ونصف عمر 4.4 يوماً. ففي دراسة باستخدام النظير المشع للدايمثوات بتركيز 200 p.p.m وجد تفكك المبيد بنصف عمر 156، 68 و 4.4 يوماً، على التوالي عند $pH = 5, 7, 9$ (EPA, 1993).

مسارات التلوث بالمبيدات في المياه الأرضية والسطحية:

يرجع تلوث المياه الأرضية والسطحية بمبيدات الآفات في جانب منها إلى التداول غير المناسب لهذه الكيماويات ذات التأثيرات البيئية وكذلك التحولات العرضية في الزراعة والصناعة والتجارة. من جهة أخرى قد تصل المبيدات إلى المياه الأرضية والسطحية حتى مع العمليات الزراعية الجيدة. من وجهة نظر الزراعة فإن مسارات المبيد في المياه هي:

- 1- الانتقال في هيكل الأرض مع الغسيل بوساطة مياه الأمطار خلال المنطقة غير المشبعة للماء الأرضي.
- 2- الصرف المناسب داخل أجسام المياه ومن المحتمل مستودعات ومخازن المياه.
- 3- التلوث المباشر للمياه السطحية من خلال الانجراف (الجريانات السطحية).

التنبؤ بارتشاح المبيدات إلى المياه الجوفية Prediction of Leaching:

من المعقول ميل أي مبيد إلى التسرب لتحت الأرض والماء الأرضي وبالتالي فإن المركب ذو نصف عمر قليل بالأيام في الأراضي السطحية وتحت السطحية لا يميل إلى التسرب والوصول إلى الماء الأرضي حتى لو كان ضعيف الادمصاص فقط. لقد وضع (Cohen, 1984) مجموعة من المعايير للتنبؤ بما إذا كانت بعض المبيدات تتسرب إلى الماء الأرضي نتيجة للاستخدامات الزراعية العادية، ومن هذه المعايير:

أولاً: معايير الحركة:

- 1- الذوبان في الماء أكبر من 30 مغ/ليتر.
- 2- معامل الادمصاص Kd أقل من 5 وأكثر من 1-2.
- 3- ثابت الكربون العضوي Koc أقل من 300-500.

ثانياً: معايير الثبات:

- 1- نصف عمر خلال التحلل المائي أكبر من 25 أسبوع.
- 2- نصف عمر خلال التفكك الضوئي أكبر من أسبوع.
- 3- نصف العمر في التربة أكبر من 2-3 أسابيع.

عندما يحقق المركب هذه المعايير يعتبر ذات قابلية عالية من حيث تلوث الماء الأرضي. وقد خلص Cohen إلى أن أي مبيد يفشل في تحقيق هذه المعايير أو يزيد عنها لا يمكن الكشف عنه في الماء الأرضي. وهذا ما أدى إلى المقارنة مع مقياس محدودية الماء الأرضي أو دليل Gus حيث أن المبيدات ذات المقاييس التي تؤدي إلى دليل Gus الأقل من

1.8 تعتبر متسربات غير محتملة أما المبيدات ذات الدليل الأكبر من 2.8 تعتبر متسربات محتملة. ويعرف دليل Gus بالمعادلة التالية:

$$\text{دليل Gus} = \text{لوغاريتم (2/ل)} \times (-4 - \text{لوغاريتم KOC})$$

حيث: ل نصف عمر المبيد و KOC معامل الكربون العضوي.

2.4 الأثر المتبقي للدايمثوات وسلوكه في الهواء:

تعتبر الملوثات البيئية المتنوعة الصلبة والغازية من أهم وأخطر القضايا التي أخذت وتأخذ اهتماماً كبيراً من أعلى المستويات الدولية، ومن هذه الملوثات البيئية المبيدات التي تعتبر ملوثة لعناصر البيئة بكافة جوانبها ومن إحدى عناصرها الأساسية الهواء. تُعد قضية تلوث البيئة من أهم وأخطر قضايا العصر، والتي تهتم بها كافة المستويات، وهذه المشكلة ليست جديدة بل الجديد في هذه القضية هو زيادة شدة التلوث البيئي الذي ينشأ أساساً من تراكم المواد الكيميائية غير القابلة للتحلل في النظام البيئي. وتعتبر مبيدات الآفات من أهم وأشد الملوثات الكيميائية المصنعة التي يتعرض لها الإنسان والبيئة معاً، حيث قدرت منظمة الصحة العالمية أن حوالي ثلاثة ملايين حالة تسمم تحدث كل عام معظمها تقع خلال فترة العمل المرتبطة باستخدام المبيدات، منها حوالي 220 ألف حالة وفاة أي في كل 17 دقيقة يموت فرد متسمماً بالمبيدات (WHO, 1990).

يجد المبيد طريقه للهواء مباشرة عن طريق الرش ويكون مصيره غالباً التفكك الضوئي أو الحراري أو نتيجة الظروف البيئية كالرطوبة الجوية وسرعة الرياح. ومعروف عن المبيدات الفوسفورية العضوية بشكل عام أن نصف عمرها يتراوح من بضع دقائق إلى عدة ساعات، وبالتالي نصف العمر القصير والتفكك الذي تعرض له هذه المبيدات يؤدي إلى منع استمراريتها في الهواء (Fritz, 1993).

حسب (Atmospheric Oxidative Program (AOP فإن نصف عمر المبيدات عموماً يتراوح بين 2.4-17.8 ساعة و المبيدات الفوسفورية بشكل عام 12.8 ساعة (Fritz, 1993). في دراسة حول تقدير قيم الداييمثوات في الهواء، تم قياس تراكيز مبيد الداييمثوات في الهواء تحت المناخ الحار على مسافة 300 متر من منطقة الرش. وتراوحت التراكيز في يوم الرش بين 0.061 - 0.142 ملغ/م³ لكنها انخفضت خلال الأربع أيام التالية إلى 0.004 - 0.014 ملغ/م³. أما على مسافة 1500 متر لم يكشف عن الداييمثوات نهائياً عند نفس الفترات (Madzhidov, 1970).

يعد مبيد الداييمثوات ناتج وسيط في عملية حلمة مبيد الفورموثيون، حيث تم العثور على مبيد الفورموثيون في الهواء بعد الرش مباشرة وعثر على الداييمثوات خلال العشر الأيام التي تلت عملية الرش (Melnikov et al., 1977).

في دراسة للتعرض المهني الذي قام بها (السعيد وآخرون، 2008) حول تقدير متبقيات المبيدات الموجودة في هواء أحد المصانع المصنعة للمبيدات، بالإضافة إلى مخزن

للمبيدات، وجد أن عمال مصنع المبيدات يتعرضون إلى نسب أعلى من الحدود المسموح يومياً بها للتعرض لمتبقيات مبيد الديازينون **Diazinon**، الكلوربيريفوس **Chlorpyrifos**، الكاربوسلفان **Carbosulfan**، ألفا-أندوسلفان **α -Endosulfan**،

بيتا-أندوسلفان **β -Endosulfan**، حيث أتضح أنهم يتعرضون إلى (25.05 - 62.86 - 8.31- 2.55 و 1.1) ضعف الحد المسموح للتعرض له يومياً من كل مبيد على التوالي، كما دلت النتائج على وجود متبقيات الديازينون والكلوربيريفوس والدايمثويت **Dimethoate** والأندوسلفان **Endosulfan** التابعة للمبيدات الحشرية، ولوحظ أن عينات الهواء احتوت على متبقيات مبيد الأندوسلفان بنوعيه **α -Endosulfan**، **β -Endosulfan**.

وقد وجد أن مبيد الديازينون كان أعلى تركيزاً حيث بلغ 25 ميكروجرام/مل في تسع عينات ثم تلاه الكلوربيريفوس (7 ميكروجرام/مل) في ثمان عينات وبعدهما، الدايمثويت (0.552 ميكروجرام/مل) في أربع عينات، المالاثيون **Malathion** (0.233 ميكروجرام/مل) في أربع عينات.

أوضحت النتائج وجود متبقي لمبيد الديازينون بتركيز 0.016 ميكروجرام/مل في عينات هواء المخزن على الرغم من أن ذلك المبيد لم يكن موجوداً في المخزن، إلا أن ظهوره يدل على أن متبقياته موجودة من جراء كثرة استخدامه وتخزينه سابقاً بنفس المخزن، وربما كانت عالقة على ذرات الغبار الموجودة بالمخزن أو بالأتربة المنتشرة على أرضية المخزن. لوحظ أن العمال يتعرضون إلى تراكيز أعلى من الحدود المسموح بها دولياً، وهذا يتوافق مع ما لاحظته كل من (Lu et al., 2004) و (Kuo et al., 1993).

نفس الدراسة حول وجود متبقيات المبيدات في أترية مخازن ومحلات بيع المبيدات بمدينة الرياض، وجد أن العمال يتعرضون إلى نسب أعلى من الحدود المسموح بها لمعظم متبقيات المبيدات المعرضين لها.

حيث أظهرت النتائج أن عمال المصنع يتعرضون لـ 2.78 ميكروجرام/مل من مبيد الديازينون، والتي تعادل 25.05 ضعف الحد المسموح بالتعرض له يومياً والمقدر بـ 0.111 ميكروجرام/مل، بينما يتعرض العمال لـ 62.86 ضعف الحد المسموح من مبيد الكلوربيريفوس حيث يتعرضون يومياً لـ 0.88 ميكروجرام/مل، بينما الحد المسموح به هو 0.014 ميكروجرام/مل.

3. طرق دراسة وتحليل الأثر المتبقي للمبيدات:

تعد عملية تحليل بقايا المبيدات في الفواكه والخضار والأوساط البيئية المختلفة (تربة، ماء وهواء) عمل رئيسي تتبعه كافة المنظمات الدولية والشركات والمصانع والمخابر التي تعمل في هذا المجال وذلك على نطاق واسع في العالم. حيث أن حوالي 200 ألف عينة يتم تحليلها في السنة الواحدة ولأغراض عديدة. إن عملية التحليل حساسة جداً وتتطلب الدقة والضبط والحساسية والتخصص. هناك العديد من الطرق المتبعة في دراسة الأثر المتبقي للدايمثوات وتحليل بقاياها في النبات والأوساط البيئية. ومن المعروف أن الدراسة التحليلية تتضمن مجموعة من الخطوات أولها جمع وتحضير العينات ثم الاستخلاص والتنقية ومن ثم التحليل بالجهاز المناسب الذي يفى بالغرض.

3.1 جمع وتحضير العينات Sample Collection & preparation:

تتطلب عملية جمع العينات الخبرة الكافية، ويفضل أن يكون القائم بأخذ العينات من الأشخاص المدربين لضمان الدقة وعدم التحيز، وقبل ذلك يجب أن يتبادر للذهن دائماً الهدف من أخذ العينات وما هي العينة التي تحقق ذلك، وما هي الأسئلة التي يمكن الإجابة عليها، وما هي عدد الأماكن والمواقع المطلوبة لتمثيل الاختلافات وأيضاً ما هو مستوى الحساسية والدقة المطلوبة، وباختصار فإن الطرق السليمة في جمع العينات وكيفية التعامل معها تعتبر البداية والأساس لنجاح أي عملية تحليلية.

تجرى عمليات التحضير باستخدام مختلف الأجهزة والطرق المتاحة، فعينات الثمار مثلاً، لا بد أن يتم تمثيلها بعينات أصغر من حجمها الحقيقي وذلك من خلال تقشيرها أو تقطيعها إلى أصغر حجم ممكن باستخدام أجهزة مختلفة والتي تعمل على تقطيع أو طحن أو سحق وتفتيت المواد الصلبة أو شبه الصلبة وعلى سبيل المثال الخلطات قطاعات الفواكه وأجهزة طحن الحبوب (PAM, 1994).

3.2 الاستخلاص والتنقية Extraction & Cleanup:

في الحقيقة تعد عمليتي الاستخلاص والتنقية من أهم الخطوات المستخدمة في التحليل، وتعد المفتاح في نجاح أي عملية تحليلية، وتختلف هذه العملية حسب:

- 1- نوع العينة المراد الاستخلاص منها.
- 2- طريقة الاستخلاص المتبعة ما إذا كانت وحيدة أو عديدة للكشف عن عدد من المبيدات، وفي جميع الطرق أيضاً يختلف نوع المذيب المستخدم في الاستخلاص والتنقية بالإضافة إلى المواد المستخدمة في عمليات الاستخلاص والتنقية (PAM, 1994).

تتمثل الخطوة الأولى في تحليل بقايا المبيدات في عزلها وفصلها من خلال الاستخلاص بالمذيبات العضوية. ويتم استخلاص المبيدات من المواد المختلفة باستعمال المذيبات العضوية وتتوقف فعالية الاستخلاص على اختيار المذيب القادر على إذابة أكبر كمية ممكنة من البقايا، ويجب اختيار المذيب القادر على استخلاص البقايا من أكبر عدد من العينات بمختلف أشكالها، ومن أهم المذيبات المستخدمة في عمليات استخلاص البقايا (الأسيتون، الأسيتونتريل، الكحولات، البنزين، الكلوروفورم، الهكسان، خلات الإيثيل والديكلوروميثان).

أغلب العينات التي تحوي رطوبة عالية أكثر من 70% مثل الفواكه والخضار وعينات الماء يتم استخلاص البقايا منها بمذيب الأسيتون ومن ثم تنقل من محلول الأسيتون المائي إلى الديكلوروميثان/بتروليوم إيثر بوساطة عملية الفصل مع إضافة ملح كلوريد الصوديوم مثلاً إلى الطبقة المائية بعد عملية الفصل الأولى للمساعدة على الانتقال، (PAM, 1994).

كما يتم الاستخلاص بمذيب الأسيتونتريل القابل للمزج مع الماء الموجود في العينة والقادر على إذابة البقايا العضوية، حيث بعد ذلك يتم نقل ناتج الاستخلاص الأولي إلى مذيب البتروليوم إيثر بوساطة عملية الفصل سائل-سائل (Liquid-Liquid partition) ومن ثم التركيز حتى الحصول على المستخلص النهائي للعينة، (PAM, 1994). أما عملية التنقية Clean-up: الهدف منها تنقية مستخلص العينة من المواد المتداخلة Co-extractive مع المبيد والتي قد تؤثر على النتائج وتعتمد طرق الاستخلاص والتنقية على واحد أو أكثر من الطرق التالية:

1- طريقة الفصل سائل-سائل (Liquid-Liquid Partition):

أي استخلاص بقايا المبيدات من الماء أو العينات المختلفة بالفصل التجزيئي باستخدام مذيب واحد فقط مثل الديكلوروميثان للمبيدات الفسفورية العضوية (Chaput, 1988) أو مزيج مناسب من (الديكلوروميثان/الهكسان) للمبيدات الكلورية العضوية (الزميتي, 1992) أو مزيج من (الديكلوروميثان/بتروليوم إيثر) (Sances et al., 1993) ومن ثم الترشيح خلال عمود سلفات الصوديوم اللامائية وتركيز مستخلص العينة بوساطة التبخير باستخدام جهاز كوديرنادانيس أو جهاز المبخر الدوراني (زيدان هندي، 1999) (Dekok et al., 1992).

2- طريقة الفصل على الطور الصلب (Solid-phase Partition):

وتسمى بطريقة الإمتزاز على عمود كرماتوغرافي باستخدام العديد من مواد الإمتزاز مثل (أكسيد الألمنيوم، الفلورسيل، أكسيد المغنيزيوم، الفحم المنشط، الكربون المعالج والسيليكاجيل)، ففي دراسة حول معرفة كمية بقايا من المبيدات في ثمار النخيل، تم عملية

الاستخلاص للبقايا بمذيب الأسيتون بعد طحن العينات جيداً وتبعها بعد ذلك عملية الفصل التجزيئي سائل-سائل بمذيب الكلوروفورم ومن ثم عملية التقية بعمود الفلورسيل المحشو بالفحم المنشط والتحليل بتقنية جهاز الـ GC/MS. هذه الطريقة قام بها العديد من الباحثين مثل (Nunes et al., 1998) & (Meloan, 1996).

كما تم دراسة بقايا مجموعة من المبيدات الكلورية العضوية والفسفورية العضوية من بينها الدايمثوات بالاستخلاص بالأسيتون (الفصل صلب-سائل) والتقنية بخراطيش الأمينوبروبيل والتحليل بالـ GC/MS، (PAM, 1994).

أيضاً في دراسة لتقدير البقايا في العينات الدسمة والزيتية من بينها الزيتون، تم الاستخلاص بمذيب الأسيتونتريل تبعه عملية الفصل سائل-سائل بمذيب البتروليوم إيثر ومن ثم التقية بعمود من الفلورسيل النشط على درجة حرارة 110 م باستخدام 3 خلائط من البتروليوم إيثر، (PAM, 1994).

3-كروماتوغرافيا الهلام (Gel Perimition Chromatography (GPC):

والتي تستخدم من أجل إزالة الدهون من العينات نظراً للأضرار التي تسببها هذه الدهون لأعمدة التحليل الكروماتوغرافية (Meloan, 1996)، وقد استخدمت هذه الطريقة مع العديد من العينات والأوساط مثل عينات الثمار الزيتية وأيضاً عينات البرتقال (Russo et al., 1992). في دراسة تحليلية لفصل المواد الدهنية والدسمة والزيتية من البقايا، تمت عملية الفصل عن طريق هذه التقنية وذلك بغية ترشيح الدسم أولاً ومن ثم الحصول على البقايا في الجزء التالي من الرشاحة (PAM, 1994). كما تم الاستخلاص بخلات الإيثيل كمذيب استخلاص أولي ومن ثم التقية بعمود الهلام (FAO, 2003).

أما في عينات الهواء تمت عملية استخلاص المبيدات من عينات الهواء المدمصة على أنبوبة XAD-2، وذلك بتفريغ وخطط محتوى أنبوبة XAD-2 مع 4 مل من مخلوط (التلوين:الأسيتون) بنسبة 1:9 (حجم:حجم)، ثم وُضعت القارورة بمحتوياتها بعد غمرها بماء مقطر في حمام مزود بتقنية الأمواج فوق الصوتية لمدة 30 دقيقة، ورُشحت بمرشح HPLC، ثم رُكزت العينة بجهاز التبخير الحراري الدوار Rotary Evaporator إلى حجمها النهائي تمهيداً لحقنها في جهاز الكروماتوغرافيا الغازية لتقدير متبقيات المبيدات بها (PAM, 1994).

3.3 التحليل Analysis:

إن عملية تحليل وتقدير بقايا المبيدات الزراعية بجميع أشكالها، تتم بإتباع العديد من الطرق التي تعتمد على استخدام أجهزة مختلفة ومن هذه الطرق:

كروماتوغرافي الطبقة الرقيقة **Thin Layer Chromatography (TLC)** والكروماتوغرافي الغازي **Gas Chromatography (GC)** وتقنية كروماتوغرافي الغاز-السائل **Gas-Liquid Chromatography (GLC)** والتقنية المعتمدة على كروماتوغرافي السائل العالي الأداء **High Performance Liquid Chromatography (HPLC)** والطرق السبكتروفوتومترية **Spectrophotometric Methods**. ونظراً لأن جهاز الكروماتوغرافي الغازي والمزود بكاشف اللهب الضوئي **FPD** المتخصص في تحليل الدايمثوات سوف نركز على هذه التقنية دون غيرها. إن عملية التحليل بالـ **GC** يتطلب توفر شروطاً مثالية من أجل الحصول على النتائج المرجوة، ومن أهم هذه الشروط:

- 1- الجاهزية التامة للجهاز.
- 2- توفر الغازات اللازمة للتشغيل من نتروجين أو هليوم كغاز حامل والهيدروجين كغاز ووقود مشعل للهب (كل هذه الغازات ذات نقاوة عالية جداً) بالإضافة للهواء الضاغط الذي يُنتج عن طريق جهاز ضاغط الهواء الملحق بالجهاز.
- 3- توفر كافة المواد والملحقات الخاصة بالجهاز من الكواشف، الأعمدة، الحواقي وغيرها.
- 4- إتباع ظروف التشغيل المعتمدة حسب الطريقة المرجعية من درجات الحرارة وغيرها من الثوابت.

بقدر ما تكون الظروف مهيأة ومبرمجة بشكل مثالي، بقدر ما تكون عملية التحليل دقيقة والنتائج المتحصل عليها ضمن الحدود المرجوة.

أشارت العديد من الدراسات والأبحاث المرجعية إلى إمكانية استخدام جهاز الكروماتوغرافية الغازية (**GC**) المزود بكاشف اللهب الضوئي **Flame Photometric Detector (FPD)** في تحليل بقايا المبيدات الفسفورية العضوية بشكل عام والدايمثوات بشكل خاص والمستخلصة من العينات النباتية، الحيوانية والبيئية من تربة، ماء وهواء. يتميز هذا الجهاز بأنه انتقائي (اختياري) **Selective** أي من الممكن بواسطته الكشف عن بقايا المبيدات الفسفورية العضوية باستخدام الأعمدة الشعرية وكاشف اللهب الضوئي **FPD** المتخصص بالكشف عن تلك المبيدات، بالإضافة إلى إمكانية الكشف عن بقايا المبيدات البيروثرويدية

والمبيدات الكلورية العضوية عن طريق استخدام الأعمدة الزجاجية المحشوة وأيضاً كاشف اللقط الإلكتروني المتخصص بذلك **Electron Capture Detector ECD**. تشير معظم الدراسات المرجعية إلى إمكانية استخدام الأعمدة الشعرية والأعمدة الزجاجية المحشوة في عملية الفصل الكروماتوغرافي للدايمثوات بوساطة جهاز الكروماتوغرافيا الغازية كما أشار إلى ذلك كل من الباحثين أدناه:

(Fillion et al., 1995), (Zwick et al., 1977), (Lee& Westcott, 1981), (Prieto et al., 1999), (Ferreira et al., 1987), (Hegazy et al., 1999), (Hiskia et al., 1998), (Parkash& Verma, 1983), (Iwata et al., 1979) and (Lee et al., 1991).

الفصل الثاني

مبادئ وطرائق البحث

أ- مواد البحث Materials:

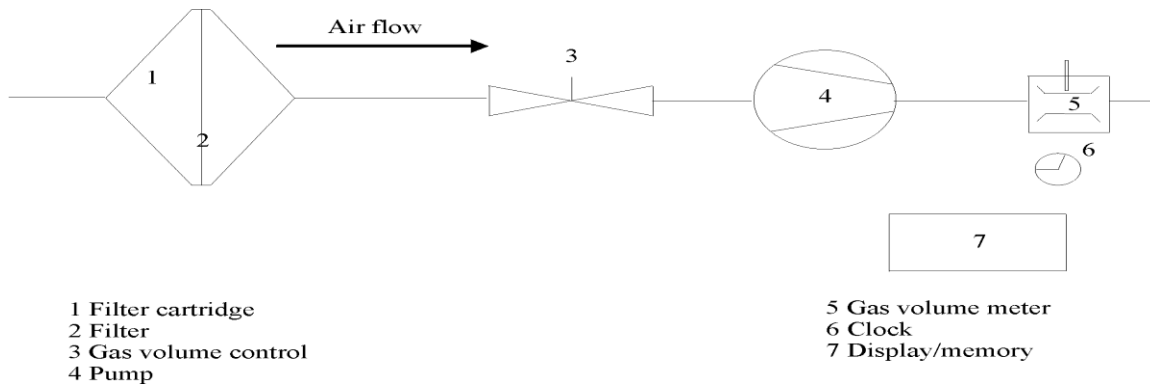
1. المواد المستخدمة حقلياً:

- أ- مرش مبيدات بسعة 600 لتر
 ب- جرار زراعي
 ت- مستحضر تجاري باسم كيماتوات Chemathoate 40% EC من إنتاج شركة Cheminova الدانماركية والمسجل رسمياً في سورية
 ث- أكياس سحب من البولي إيثيلين ، بطاقات تعريف
 ج- حاظفة من الستيريوبور لحفظ العينات أثناء نقلها إلى المخبر
 ح- مسبر مدرج لجمع عينات التربة
 خ- جهاز جمع عينات الهواء ذو الضخ العالي High volume sampler من مركز الدراسات البيئية بدمشق الذي يعتمد على مبدأ سحب الهواء الخارجي والمزود من الداخل بمصيدة تحوي فلترًا وظيفته التقاط الهواء المحمل بجزيئات المبيد، خلال الإعتيان يقوم الجهاز بتحديد تدفق الهواء ،فترة الإعتيان والحجم الكلي للهواء المأخوذ.

مكونات الجهاز:

- 1- غطاء الفلتر 2- الفلتر 3- تحكم بحجم الغاز 4- المضخة 5- مقياس حجم الغاز 6- الساعة 7 - الذاكرة /تزويد المعلومات.

مخطط (1) مبدأ عمل جهاز أخذ عينات الهواء (HVS)



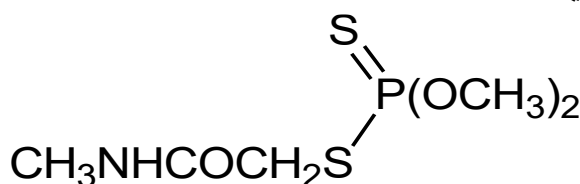
2. المواد المستخدمة مخبرياً:

2.1 المبيدات القياسية Pesticide Standards:

دايمثوات قياسي عالي النقاوة 99 % من إنتاج شركة Cheminova
أومثوات قياسي عالي النقاوة 98.3 % من إنتاج شركة Riedel-de-Haen
أ – الدائمثوات: (Pesticide Manual, 2006):

التصنيف:

- الاسم العام: Dimethoate
- المبيد حشري وعناكبي
- المجموعة الكيميائية: فوسفوري عضوي
- الاسم الكيميائي حسب (IUPAC):
- O,O-dimethyl S-methylcarbamoylmethylphosphorodithioate
- الاسم الكيميائي المختصر Chemical abstract name
- O,O-dimethyl S-[2-(methylamino)-2-oxoethyl] phosphorodithioate
- الصيغة الكيميائية Chemical structure



- الصيغة الجزيئية المجملية Molecule Formula
- C5H12NO3PS2
- الوزن الجزيئي Molecular Weight
- 229.3 غ/مول

الصفات الفيزيائية والكيميائية:

الوزن الجزيئي 229.3 غ/مول، الشكل: عبارة عن كريستالات بلورية بيضاء اللون، نقطة الانصهار: 50-51.5 م°، ثابت التوزع بين الماء والأوكتانول: $\log P = K_{ow} = 0.704$ ، الذوبان: في الماء 23.3، 23.3 و 25 غ/ل على حرارة 25 م° عند pH = 5, 7, 9 على التوالي. عالي الذوبان في معظم المذيبات العضوية (الكحول، البنزين، التولوين، الكلوروفورم، الديكلوروميثان والكيثونات) بمعدل 300 غ/ل عند درجة حرارة 20 م°.

الثباتية: ثابت في معظم الأوساط السائلة عند pH= 2-7 الحلمهة في الأوساط والمحاليل القلوية، عمر النصف 4.4 أيام عند pH= 9، الثبات الضوئي Photostability بنصف عمر أكبر من 175 يوم عند pH= 5. يتفكك بالتسخين مشكلاً المشابه الأوكسجيني O,S-dimethyl analogue

التطبيقات (Applications): مبيد جهازى حشري وعناكبى معدي وتلامسى، من مثبطات الكولين أستيراز. سجل للمرة الأولى عام 1955 من قبل العالمين (Hoegberg and Cassaday) وأنتج تجارياً عن طريق شركة American Cyanamid Co. تحت الاسم التجارى (Cygon) (Worthing and Hance, 1991).

يوجد لمبيد الدايمثوات مشابهه أوكسيجينى هو الأومثوات Omethoate، أكثر سميةً من الدايمثوات ويمكن أن يستخدم كمبيد فعال ضد الكثير من الآفات الحشرية (Brady and Arthur, 1963).

فترة ما قبل الجنى (الأمان): 21 يوماً على الزيتون حسب توصيات الشركة الصانعة. الحد الأقصى المسموح به للبقايا (Maximum Residue Level (MRL): 0.1 مغ/كغ للخضار، 0.4 مغ/كغ للخرشوف و0.5 مغ/كغ للزيتون.

السمية Toxicity:

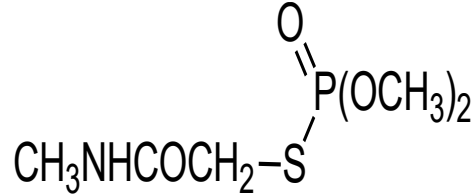
- عن طريق الفم: الجرعة النصفية القاتلة $LD_{50} = 387$ مغ/كغ للجرد، 160 مغ/كغ لأنثى الفأر، 300 مغ/كغ للارانب و350 مغ/كغ لخنزير غينيا.
- عن طريق الجلد: الجرعة النصفية القاتلة LD_{50} أكثر من 2000 مغ/كغ للجرد.
- عن طريق الاستنشاق: التركيز النصفى القاتل LC_{50} (4 ساعات) أكثر من 1.6 مغ/ل.
- التصنيف السمي حسب (WHO Class) II متوسط السمية للمادة الفعالة.
- التصنيف السمي حسب (EPA) II متوسط السمية للمستحضر.
- السمية البيئية Ecotoxicology: سام للأسماك والنحل وغير سام عملياً للطيور.

ب- الأومثوات: (Pesticide Manual, 2006):

التصنيف:

الإسم العام: Omethoate مبيد حشري وعناكبى
المجموعة الكيميائية: فوسفوري عضوي
الاسم الكيميائي حسب (UPAC):
O,O-dimethyl S-methylcarbamoylmethyl phosphorothioate
الاسم الكيميائي المختصر Chemical abstract name:
O,O-dimethyl S-[2-(methylamino)-2-oxoethyl] phosphorothioat

الصيغة الكيميائية Chemical structure:



C5H12NO4PS

الصيغة الجزيئية المجملية Molecule Formula:

الصفات الفيزيائية والكيميائية:

الوزن الجزيئي: 213.2 غ/مول، الشكل: عبارة عن سائل عديم اللون، نقطة الانصهار: -28 م°، ثابت التوزع بين الماء والأوكتانول: $K_{ow} = \log P = -0.74$ ، الذوبان: ذواب (miscible) في الماء، الكحولات والأسيتون. ضعيف الانحلال في الداى إيثيل إيثر وغالباً غير قابل للانحلال في البترولسيوم إيثر. الثباتية: بطيء الحلمهة في الأوساط الحامضية. الحلمهة في الأوساط والمحاليل القلوية، نصف عمره 28 ساعة عند pH=9، 17 يوماً عند pH=7 و 102 يوماً عند pH=4 وذلك عند الحرارة 20 م°.

التطبيقات (Applications):

مبيد جهازى حشري وعناكبى معدي وتلامسى، يُعد من مثبطات الكولين أستيراز. أكثر سميةً من الدايمثوات (Brady and Arthur, 1963).

السمية Toxicity:

- عن طريق الفم: الجرعة النصفية القاتلة $LD_{50} = 25$ مغ/كغ للجرذ.
 - عن طريق الجلد: الجرعة النصفية القاتلة $LD_{50} = 232$ مغ/كغ لذكر الجرذ و 145 مغ/كغ لأنثى الجرذ.
 - عن طريق الاستنشاق: التركيز النصفى القاتل LC_{50} (4 ساعات) 0.3 ملغ/ل.
- التصنيف السمي حسب منظمة الصحة العالمية (WHO Class) Ib عالي السمية للمادة الفعالة.

السمية البيئية Ecotoxicology: سام للأسماك والنحل ومتوسط السمية للطيور.

2.2 الكواشف والمذيبات Reagents and solvents:

- أ- مذيبات عالية النقاوة HPLC Grade من إنتاج شركة Riedel-de-Haen مثل (الأسيتون، البتروليوم إيثر مقطر على الدرجة 40-60 م°، ثنائي كلور الميثان أو الديكلوروميثان، الكلوروفورم، الهكسان، الأسيتونتريل، الميثانول والإيثانول)
- ب- فلورسيل Florosil منشط على حرارة 140 م° لمدة 3 ساعات وصوف زجاجي Glass Wool
- ت- سلفات الصوديوم اللامائية نقاوة 99.5% المنشطة على درجة حرارة 140 م° لمدة 3 ساعات
- ث- محلول ديكرومات البوتاسيوم، مشعر الفيروئين وماء مقطر منزوع الشوارد
- ج- محلول حمض الكبريت المركز 10% و 20% ومحلول كلوريد الصوديوم 20%.

2.3 الأدوات والزجاجيات Glass ware:

- أ- كؤوس بيشر، دوارق معيارية، دوارق تفريغ، حواجل تبخير، أقماع فصل، أقماع وأوعية زجاجية ذات غطاء تغلون (جميعها ماركة Duran ألمانية الصنع).
- ب- مرطبات زجاجية مختلفة الحجم، أقماع بوخنر من البورسلان واسطوانات (سلندر) مدرجة مختلفة الأحجام، فيالات حقن وأنايب زجاجية مختلفة الأحجام
- ت- ماصات مدرجة مختلفة الأحجام، ماصات شعرية وحيدة الاستخدام، ماصات ميكرونية و سحاحات زجاجية
- ث- ورق ترشيح، أطباق بتري زجاجية وأطباق بتري بلاستيكية وحيدة الاستخدام
- ج- سكين تقطيع حادة، مقص، ورق قصدير، مناخل مختلفة الأقطار وبطاقات تعريف.

2.4 الأجهزة والمعدات Apparatus and instruments:

- أ- خلاط فواكه ماركة هنديكو (محلي الصنع)، ميزان حساس بدقة 0.01 غ و 0.00001 غ ماركة Sartorius PT211D
- ب- مجانس Homogenizer: عالي السرعة ماركة Polytron بسرعة دوران 25000 دورة/دقيقة مزود بعمود خلط مصنوع من الستانلس ستيل مع دائرة إلكترونية للتحكم بسرعة الدوران.
- ت- جهاز المبخر الدوراني Rotary Evaporator ماركة BIBBY RE100 إنكليزي الصنع مزود بمضخة تفريغ مع حمام مائي
- ث- جهاز تقطير أحادي محلي الصنع

- ج- جهاز رجّاج دوراني ماركة Heidolph أمريكي الصنع مزود بسرعات مختلفة
- ح- جهاز حمام مائي للأمواج فوق الصوتية ماركة Elma 460/H
- خ- فرن تجفيف حراري حتى (110م) ماركة Kelvin
- د- مجمدات ماركة الحافظ تبريد حتى -30م عدد 3
- ذ- جهاز قياس الـ pH ماركة Orion 420A
- ر- جهاز الكروماتوغرافيا الغازية (Gas Chromatography) ماركة Varian 3400cx
- أمريكي الصنع يتألف من الأجزاء التالية:
- 1- حجرة الحقن: وتتألف من حاقنين الأول خاص بالأعمدة الشعرية Capillary Column يتمتع بميزة الـ Split/Splitless للتحكم بكمية العينة المحقونة لتلائم طبيعة العمود الشعري والحاقن الثاني خاص بالأعمدة الزجاجية المحشوة Packed Column.
- 2- فرن الأعمدة: يتسع لعمودين في آن واحد ومزود بباب محكم الإغلاق مع مروحة خلفية للتبريد عند الحاجة.
- 3- الكواشف Detectors: الجهاز مزود بكاشفين أولهما كاشف اللهب الضوئي Flame Photometric Detector (FPD) الخاص بالمركبات الحاوية على الفوسفور والكبريت. والثاني كاشف اللقط الإلكتروني Electron Capture Detector (ECD) المزود بمصدر مشع هو النيكل المشع Ni63 خاص بالمبيدات البيروثرويدية والكلورية العضوية. والجهاز ككل موصول مع حاسب من نوع Dell مزود ببرنامج Varian Star Workstation خاص بالتشغيل والتحكم ومكاملة النتائج مع طابعة ماركة hp.
- الملحقات الأساسية لجهاز الكروماتوغرافيا:
- آ- مولدة غاز النتروجين ماركة Whatman إنكليزي الصنع وظيفتها إنتاج غاز النتروجين بنقاوة 99.9999% مصدره الهواء الخارجي عن طريق ضاغط الهواء المزود بخزان للهواء المضغوط.
- ب- اسطوانة هيدروجين ذات نقاوة 99.999% من إنتاج محلي.
- ج- ضاغط هواء خاص بجهاز الكروماتوغرافيا مزود بصمامات للتحكم بكمية الهواء المتدفق للجهاز.

ب- طرائق البحث Methods:

1. حقلياً:

1.1 موقع ومخطط الدراسة:

أجريت الدراسة الحقلية في حقل الزيتون الموجود في مزرعة أبي جرش - كلية الزراعة، جامعة دمشق، حيث تمّ تحديد حقل تجريبي بمساحة 1 دونم والمزروع بأشجار الزيتون ضمن صفوف متساوية والمسافة بين الشجرة والأخرى حوالي 5 أمتار، ارتفاع الشجرة الواحدة 2-3 أمتار تقريباً، تم تحديد أربع مكررات للدراسة وبشكل عشوائي من منتصف الحقل (كل مكرر يمثل شجرة واحدة) مع تجنب اختيار المكررات من أطراف الحقل.

1.2 المعاملة بالمبيد و جمع العينات:

1.2.1 المعاملة بالمبيد Pesticide Application:

أجريت عملية رش أشجار الزيتون بتاريخ 2007/10/11 باستخدام المستحضر التجاري Chematoate 40% EC مركز قابل للاستحلاب Emulsifiable Concentration وذلك حتى مرحلة تساقط قطرات الرش (Run off) بالنسبة لمكررات الدراسة للتأكد من حدوث البلل وبهدف إيصال الجرعة الموصى بها من المبيد إلى الهدف في التوقيت الصحيح وبأكبر تغطية ممكنة وذلك باستخدام مرش بلاستيكي محلي الصنع سعة 600 لتر مزود بفالة رش واحدة يستمد طاقته من جرار زراعي تابع لكلية الزراعة، وقد استخدم محلول رش للمبيد حسب التركيز (المعدل) المنصوح به من قبل الشركة الصانعة وهو (100 مل مستحضر تجاري/100 لتر ماء) وهذا يعادل 400 غ مادة فعالة/هكتار، (تركيز المبيد في سائل الرش 400 ppm) حيث استهلكت كمية 200 لتر ماء من محلول الرش أي (200 مل مستحضر تجاري/200 لتر ماء). عوبرت فالة المرشة بحيث تعطي تغطية جيدة على شكل قطرات متناهية في الصغر.

1.2.2 جمع العينات:

أولاً- عينات الثمار:

1. عينات الشاهد:

أخذت عينات عشوائية من الثمار قبل تطبيق الرش وبمعدل أربع عينات من كل مكرر من المكررات الأربع بوزن 500 غرام لكل عينة وذلك من كامل محيط الشجرة ومختلف الاتجاهات ووضعت في أكياس من البولي إيثيلين السحاب وزودت ببطاقات التعريف المناسبة

ثم نقلت إلى المخبر لإجراء عمليات التحضير اللازمة عليها حيث جزء منها سيستخدم كشاهد بغية التأكد من خلوها من المبيدات والجزء الآخر لدراسة كفاءة الاسترجاع.

2. عينات الدراسة:

أخذت عينات عشوائية من الثمار بعد تطبيق الرش وبمعدل أربع عينات من كل مكرر من المكررات الأربع بوزن 500 غرام لكل عينة وذلك من كامل محيط الشجرة ومختلف الاتجاهات حيث أخذت العينات حسب الفترات التالية: بعد جفاف محلول الرش مباشرة أي بعد ساعة من الرش، وبعد 1، 3، 7، 10، 15، 20، 25 يوماً من الرش، على التوالي. ووضعت في أكياس سحب من البولي إيثيلين بعد تزويدها ببطاقات التعريف ونقلت إلى المخبر مباشرة.

ثانياً - عينات التربة:

1. عينات الشاهد:

أخذت عينات عشوائية من التربة على عمق 0-20 سم باستخدام مسبر مدرج قبل تطبيق الرش وبمعدل أربع عينات من كل مكرر من المكررات الأربع بوزن 1 كغ لكل عينة ومن مواقع مختلفة حول الشجرة ضمن دائرة قطرها 2 متر، وضعت العينات في أكياس من البولي إيثيلين السحاب وزودت ببطاقات التعريف المناسبة ثم نقلت إلى المخبر وأجريت عليها عمليات التحضير اللازمة حيث جزء منها سيستخدم كشاهد بغية التأكد من خلوها من المبيدات والجزء الآخر لدراسة كفاءة الاسترجاع.

2. عينات الدراسة:

أخذت عينات عشوائية من التربة باستخدام مسبر مدرج بعد تطبيق الرش وبمعدل أربع عينات من كل مكرر من المكررات الأربع بوزن 1 كغ لكل عينة وذلك من مواقع مختلفة حول الشجرة ضمن دائرة قطرها 2 متر، حيث أخذت العينات حسب الفترات الزمنية نفسها كما في الثمار. وضعت العينات في أكياس سحب من البولي إيثيلين بعد تزويدها ببطاقات التعريف ونقلت إلى المخبر مباشرة.

ثالثاً - عينات الماء:

1. عينات الشاهد:

أخذت عينات بحجم 60 مل من ماء الصنبور في مخبر أبحاث المبيدات في كلية الزراعة ووضعت في قوارير زجاجية محكمة الإغلاق بغطاء من التفلون وزودت ببطاقات التعريف المناسبة وبمعدل عينة واحدة كشاهد للتأكد من خلوها من المبيدات و(9) عينات لدراسة كفاءة الاسترجاع عند 3 مستويات تقوية (كل 3 عينات تمثل مستوى تقوية معين).

2. عينات الدراسة:

جمعت عينات الماء من أقرب مصدر مائي موجود في المزرعة وهو (ساقية الماء الموجودة بين وحدة تربية النحل وحقل الدراسة) والتي تقع على مسافة 15 م تماماً من الحقل ووضعت في قوارير زجاجية محكمة الإغلاق بغطاء من النقلون ماركة دوران سعة 120 مل حيث كان حجم العينة الواحدة 60 مل وذلك لمنع تكسرها في المجمدة نتيجة تمددها. عدد العينات تساوي 5 عينات في الفترة الزمنية الواحدة وذلك من مواقع مختلفة من المصدر المائي حيث أن فترة أخذ العينات كانت هي نفس فترة أخذ عينات التربة والثمار، زودت العينات ببطاقة التعريف المناسبة ونقلت إلى المخبر مباشرة وحفظت في البراد على حرارة -20 م° لحين الاستخلاص والتنقية والتحليل.

رابعاً- عينات الهواء:

1. عينات كفاءة الاسترجاع:

تم تحضير فلترين نظيفين غير معاملين بالمبيد بقطر 30 سم وذلك من أجل إجراء عمليات التقوية بالمبيد بغية دراسة كفاءة الاسترجاع.

2. عينات الشاهد (قبل تطبيق الرش):

تم أخذ عينات من الهواء عبر فلتر نظيف قبل نصف ساعة من الرش تماماً وكانت عبارة عن عينة واحدة وسميت بفلتر شاهد رقم 3 (Blank filter) ووضعت في كيس بولي إيثيلين سحاب زودت ببطاقة التعريف المناسبة والتي تحوي على المعلومات الآتية: (((الوزن قبل وبعد القياس، التدفق (م3/دقيقة)، الحجم م3 ، زمن بدء الاعتيان، زمن انتهاء الاعتيان والزمن الكلي للاعتيان))) جدول (2) ثم حفظت على درجة حرارة -20 م°.

تم الاعتيان باستخدام جهاز اعتيان الهواء ذو الضخ العالي، شكل (1) والذي يعتمد على مبدأ سحب الهواء الخارجي والمزود من الداخل بمصيدة مزودة بورق فلتر (ترشيح) وظيفتها التقاط الجزيئات المحمولة في الهواء والتي قد تكون ملوثة بالمبيد، وذلك بعد وضع الجهاز في منتصف الحقل تقريباً مواجهاً لجهة هبوب الرياح أي مع اتجاه الرياح لتستقبل أكبر كمية ممكنة من الهواء المحمل بالجزيئات الملوثة بالمبيد.

جدول رقم (2) معلومات عن عينات الهواء المجموعة

العينه	الحجم م3	مدة الإعتيان بالدقائق	وقت الإعتيان	التدفق م3/ساعة	الوزن قبل القياس غرام
فلتر 3	26	30	قبل الرش	50	3.717
فلتر 4	18	21	أثناء الرش	46	3.821
فلتر 5	45	60	بعد الرش	45	3.701
فلتر 6	45	60	بعد يوم رش	45	3.803
فلتر 7	46	60	بعد يوم رش	46	3.713

شكل (1) جهاز اعتيان عينات الهواء



3. بعد تطبيق الرش:

تم أخذ عينات هوائية حسب التالي:

- أثناء عملية رش المبيد في الحقل والتي استغرقت 21 دقيقة حيث تم اعتيان عينة واحدة فقط وسميت بالعينه 4 (Sample).

- بعد الانتهاء من الرش بنصف ساعة: تم اعتياد عينه واحدة وسميت بالعينة 5 (Sample) وكان الزمن الكلي للاعتياد ساعة واحدة فقط.
- بعد يوم واحد من الرش: تم أخذ عينتين بمعدل عينه واحدة كل ساعة وسميت بالعينة 6 و 7 على الترتيب (Sample 6 & 7). وضعت جميع العينات في كيس بولي إيثيلين سحب وزودت ببطاقة التعريف المناسبة ونقلت إلى المخبر مباشرة وحفظت في المجمدة على درجة -20 م لحين الاستخلاص والتنقية والتحليل.

2. مخبرياً:

2.1 تحضير المحاليل القياسية Standard Solutions Preparation:

2.1.1 المحلول القياسي الأم Mother Stock Solution:

تم ذلك بوزن 100 ملغ بعد تصحيح الوزن من قياسي مبيد الدايمثوات 99% والأومثوات 98.3% على حدة ووضع كل وزن في دورق حجمي منفصل سعة 100 مل ثم كمل بالأسيتون حتى مستوى العلامة لنحصل بعد ذلك على محلول قياسي بتركيز 1000 ppm (مغ/ليتر) لكل من المبيدين على الترتيب. حفظ المحلولين في المجمدة على درجة حرارة -20/ م.

2.1.2 المحاليل القياسية الوسط Middle Standard Solutions:

بالماسة تم أخذ حجم 10 مل من المحلول الأم لكل مبيد على حدة إلى دورق حجمي سعة 100 مل وكمل بالأسيتون حتى مستوى العلامة لنحصل بعد ذلك على محلول قياسي بتركيز 100 ppm (مغ/ليتر) لكل مبيد على حدة. كما تم تحضير محلول قياسي يحوي خليطاً من الدايمثوات والأومثوات بتركيز 20 ppm (مغ/ليتر) وذلك بنقل 20 مل من محلول الدايمثوات القياسي 20 ppm (مغ/ليتر) و 20 مل من محلول الأومثوات القياسي 20 ppm (مغ/ليتر) إلى دورق حجمي سعة 100 مل ثم كمل بالأسيتون حتى مستوى العلامة.

2.1.3 محاليل العمل القياسية Work Standard Solutions:

من المحلول القياسي الخليط تركيز 20 ppm (مغ/ليتر) أخذت حجوم مختلفة بهدف الحصول على محاليل قياسية خليطة بتركيزات مختلفة تدرجت ما بين 0.1-5 ppm (مغ/ليتر) والتي استخدمت في دراسة الخطية (منحنيات المعايرة) وتعريف زمن احتباس Retention Time مبيدي الدايمثوات والأومثوات وتقدير حدود الكشف والتقدير الكمي.

2.2 تحديد حدود الكشف والتقدير الكمي:

2.2.1 حد الكشف (LOD) :Limit of Detection

يعرف بأنه أقل تركيز من المبيد في العينة يمكن تحديد نوعه دون تحديد كميته تحت شروط التجربة (Meloan, 1996). كما عرّف بأنه تركيز المبيد الذي يسبب إشارة كهربائية تساوي ثلاثة أضعاف التشويش لخط الأساس (Baseline) بالنسبة للكروماتوغرام أي (S/N=3) (Rubinson and Kenneth, 1998). وكان حد كشف مبيد الدايمثوات يساوي 0.003 ppm.

وتم حساب ذلك وفق المعادلة التالية (Rubinson, 1998):

$$\left[Lod(ppm) = \frac{Cstd \times Vstd \times Noise \times 3}{ESW \times Vinj \times Hightstd} \right]$$

حيث أن:

$Cstd$ تركيز القياسي = 1 نانوغرام/ميكروليتر

$Vstd$ حجم القياسي المحقون = 2 ميكروليتر

$Noise$ قيمة التشويش = 14.48 ميكروفولت

ESW الوزن المكافئ للعينة = 0.625 ملغ/ميكروليتر

$Vinj$ حجم ناتج الاستخلاص المحقون = 2 ميكروليتر

$Hight std$ ارتفاع منحنى القياسي 23168 ميكروفولت

2.2.2 حد التقدير الكمي (LOQ) :Limit of Quantification

يعرّف بأنه أقل كمية مقاسة من المبيد تكون عندها إشارة المبيد تساوي عشرة أضعاف الضجيج أو التشويش (noise) لخط الأساس (Baseline) بالنسبة للكروماتوغرام أي (S/N=10) (Meyer, 2006).

كما يعرف بأنه أقل تركيز من بقايا المبيد يمكن قياسه كمياً وتعريفه مع درجة مقبولة من التأكيد (Meloan, 1996) ويمثل حد التقدير الكمي الكمية الدنيا من المبيد القابلة للقياس والإثبات وفقاً لـ (PAM, 1994). كما عرف Garcia وزملاؤه عام 1991 بأنه أقل تركيز من المبيد يختبر فعلياً ويتم إثباته. وكان حد التقدير الكمي لبقايا الدايمثوات يساوي 0.010 ppm.

2.3 تحضير العينات Sample Preparation:

أولاً- عينات الثمار:

1. عينات الشاهد والتقوية Blank & Fortification samples:

أُخرجت عينات الثمار غير المرشوشة بالمبيد من الأكياس وخلطت جيداً مع بعضها البعض بغية التجانس بين مكونات العينة، ومن ثم طحنت بوساطة قطاعة الفواكه إلى أصغر حجم ممكن بعد تقطيعها بسكين حادة والتخلص من النواة، ثم قسمت إلى 9 تحت عينات Sub samples بوزن 25 غراماً للعينة الواحدة من أجل التقوية بالمبيد عند 3 مستويات كما تم أخذ 3 تحت عينات Sub samples بنفس الوزن استخدمت كعينات شاهد للتأكد من خلوها من المبيدات ووضعت في أطباق بتري زجاجية معروفة الوزن بعد تغطيتها بورق الألمنيوم وتزويدها ببطاقات التعريف المناسبة ثم حفظت في المجمدة على درجة حرارة -20 م° لحين الاستخلاص والتنقية.

2. عينات الدراسة:

أُخرجت عينات الثمار من الأكياس وتم خلط عينات كل مكرر من المكررات الأربع مع بعضها البعض جيداً بغية التجانس بين مكونات العينة وقطعت بسكين حادة بعد التخلص من النواة ثم طحنت بوساطة قطاعة الفواكه إلى أصغر حجم ممكن، بعدها قسمت العينات إلى 3 تحت عينات Sub samples بوزن 25 غراماً لكل مكرر من المكررات الأربع أي ما مجموعه 96 تحت عينة والموزعة طيلة فترة الدراسة، ثم وضعت في أطباق بتري بعد تغطيتها بورق الألمنيوم وتزويدها ببطاقات التعريف المناسبة، بعد ذلك حفظت كافة العينات في المجمدة على درجة حرارة -20 م° لحين الاستخلاص والتنقية.

ثانياً- عينات التربة:

1. عينات الشاهد والتقوية Blank & Fortification samples:

أُفرغت العينات من الأكياس وخلطت جيداً مع بعضها البعض بغية التجانس بين مكونات العينة ونظفت من الحجارة والأجسام الغريبة المرافقة ثم نخلت بمنخل ذو قطر 1 ملم ثم أعيد نخلها بمنخل 600 ميكرون ثم قسمت إلى 9 تحت عينات Sub samples بوزن 50 غراماً للعينة الواحدة من أجل التقوية بالمبيد عند 3 مستويات (كل ثلاث تحت عينات تمثل مستوى تقوية)، ووضعت في أطباق بتري زجاجية معروفة الوزن بعد تغطيتها بورق الألمنيوم وتزويدها ببطاقات التعريف المناسبة، بعد ذلك حفظت في المجمدة على حرارة -20 م° لحين الاستخلاص والتنقية.

2. عينات الدراسة:

2.1 عينات التحليل: أفرغت عينات كل مكرر من المكررات الأربع من الأكياس وخلطت جيداً مع بعضها البعض بغية التجانس بين مكونات العينة ونظفت من الحجارة والأجسام الغريبة المرافقة ثم نخلت بمنخل ذو قطر 1 ملم ثم أعيد نخلها بمنخل 600 ميكرون ثم قسمت إلى 3 تحت عينات بوزن 50 غراماً ووضعت في أطباق بتري بعد تغطيتها بورق الألمنيوم وتزويدها ببطاقات التعريف المناسبة وذلك بواقع ثلاث تحت عينات لكل مكرر من المكررات الأربع أي ما مجموعه 96 تحت عينة والموزعة طيلة فترة الدراسة، بعد ذلك حفظت كافة العينات في المجمدة على درجة حرارة -20م لحين الاستخلاص والتنقية.

2.2 عينات تحديد خواص التربة: تم تحضير عينات من التربة لدراسة وتحليل نسبة المادة العضوية، قياس حموضة الوسط pH، والمحتوى الرطوبي (الوزن الجاف) المشروحة في فقرة الدراسة التحليلية للتربة لاحقاً.

ثالثاً- عينات الماء: عينات الماء الخاصة بدراسة كفاءة الاسترجاع والتحليل تم شرحها في الفقرة ثالثاً- عينات الماء، من 1.1.2.2 جمع العينات.

رابعاً- عينات الهواء:

1. عينات التقوية (كفاءة الاسترجاع) Fortification samples:

قمنا بأخذ الفلاتر ذات الأرقام 1 و2 وقسمنا كل فلتر إلى نصفين متساويين بوساطة مشروط حاد ونظيف من أية آثار ملوثة، بعد ذلك وضع كل نصف (جزء) في كأس بيشر سعة 250 مل ورقمت بالأرقام من 1 إلى 4 على التوالي، بعد تزويدها ببطاقات التعريف المناسبة، حيث يمثل الجزء الأول شاهد استرجاع دون معاملة (Recovery blank) أما الأجزاء الثلاثة الأخرى 2، 3 و4 فقد خصصت من أجل التقوية بالمبيد الموضح لاحقاً في فقرة الدراسة التحليلية لدراسة كفاءة استرجاع الطريقة المرجعية.

2. عينات الدراسة:

أخرجت عينات الهواء (الفلاتر) ذوات الأرقام من 3 إلى 7 من المجمدة وتركت تعود إلى حالتها الأصلية ضمن جو المخبر، ومن ثم أخرجت من الأكياس وقسم الفلتر رقم 3/ فقط الممثل للعينة المأخوذة قبل تطبيق الرش إلى نصفين (جزأين) متساويين ووضعت في كأس بيشر نظيف خالي من أي آثار للمواد الكيميائية، بينما الفلاتر الباقية فقد تم العمل على كامل الفلتر وأعطيت العينات بعدها أرقاماً وزودت ببطاقات التعريف المناسبة.

3. الدراسة التحليلية:

دراسة ثباتية وتوزع مبيد الدايثوثات في ثمار الزيتون والتربة والماء والهواء

1. دراسة كفاءة الاسترجاع Recovery Efficiency :

أجريت عمليات الاستخلاص والتنقية على عينات الشاهد المعدة للتأكد من خلوها من المبيدات، بعدها أجريت دراسة كفاءة الطريقة على عينات الثمار والتربة والماء والهواء الخالية من المبيدات بعد إجراء عمليات التقوية Fortification وذلك بإضافة الحجم المناسب من المحلول القياسي الحاوي على خليط من مبيدي الدايثوثات والأومثوثات بتركيز 5 ppm (مغ/ل) لـ 25 غراماً من عينات الثمار وتركيز 20 ppm (مغ/ل) لـ 50 غراماً من عينات التربة و60 مل من عينات الماء المستخدمة لتحقيق مستوى التقوية المطلوب حيث استخدم ثلاث مكررات لكل مستوى تقوية. أما بالنسبة لعينات الهواء فقد أجريت دراسة كفاءة الاسترجاع على عينات (فلتر) الهواء النظيفة غير المعاملة بالمبيد والمحضرة مسبقاً كما في فقرة إعداد وتحضير العينات بعد إجراء عمليات التقوية بإضافة حجم 5 مل من المحاليل القياسية الخليطة المحضرة مسبقاً بالتركيز 0.1 و1 و3 ppm (مغ/ل) على التوالي.

تمت تقوية عينات الثمار بالمبيد عند المستويات 0.25 و0.5 و1 ppm (مغ مبيد/كغ عينة) على التوالي، بفواصل 3 مكررات لمستوى التقوية الواحد بعد إضافة (1.25 و2.5 و5) مل، على التوالي من محلول القياسي الخليط المذكور أعلاه. أما في التربة، فقد تمت التقوية بالمبيد عند المستويات 0.4 و2 و4 ppm (مغ مبيد/كغ عينة) على التوالي، وذلك بعد إضافة (1 و5 و10) مل على التوالي من محلول القياسي الخليط المذكور أعلاه. وبالنسبة للماء، فقد تمت التقوية بالمبيد عند المستويات 1 و2 و5 ppm (مغ مبيد/ليتر عينة) على التوالي، وذلك بعد إضافة (3 و6 و15) مل، على التوالي من محلول القياسي الخليط المذكور أعلاه. بعد عملية التقوية أجريت على العينات جميع خطوات الاستخلاص والتنقية المتبعة والمطبقة على عينات الدراسة وفق الطريقة المرجعية لحساب كفاءة الاسترجاع. حسب كفاءة الاسترجاع من المعادلة التالية:

$$\text{Recovery} = \frac{Fa}{Fstd}$$

حيث:

Fa مساحة منحنى (Peak) العينة.

Fstd مساحة (Peak) منحنى القياسي.

2. دراسة منحنى المعايرة وزمن الاحتباس Calibration Curve & Retention Time:

تم إعداد منحنى المعايرة القياسي للمبيدين في كل طريقة تحليلية متبعة والذي سيستخدم لمعرفة المدى الخطي Linear range للعلاقة بين تركيز القياسي (ppm) واستجابة الكاشف مقدر (بوحدة المساحة)، باستخدام خيار المعايرة بالقياسي الخارجي External Standard Calibration من برنامج عمل ومعالجة بيانات الحقن إحصائياً الملحق مع الجهاز وذلك بعد حقن 2/2 ميكروليتر من خمس محاليل قياسية تحوي خليطاً من المبيدين عند التراكيز 0.1، 0.5، 1، 2 و 5 ppm (مغ/ل) على الترتيب، هذا وقد كررت الحقنة ثلاث مرات من كل تركيز ، حيث بعد ذلك يقوم البرنامج الملحق بالجهاز بمعالجة بيانات نتائج الحقن إحصائياً.

3. تقدير بقايا الدايمثوات:

3.1 الاستخلاص والتنقية Extraction & Cleanup:

أولاً- عينات الثمار:

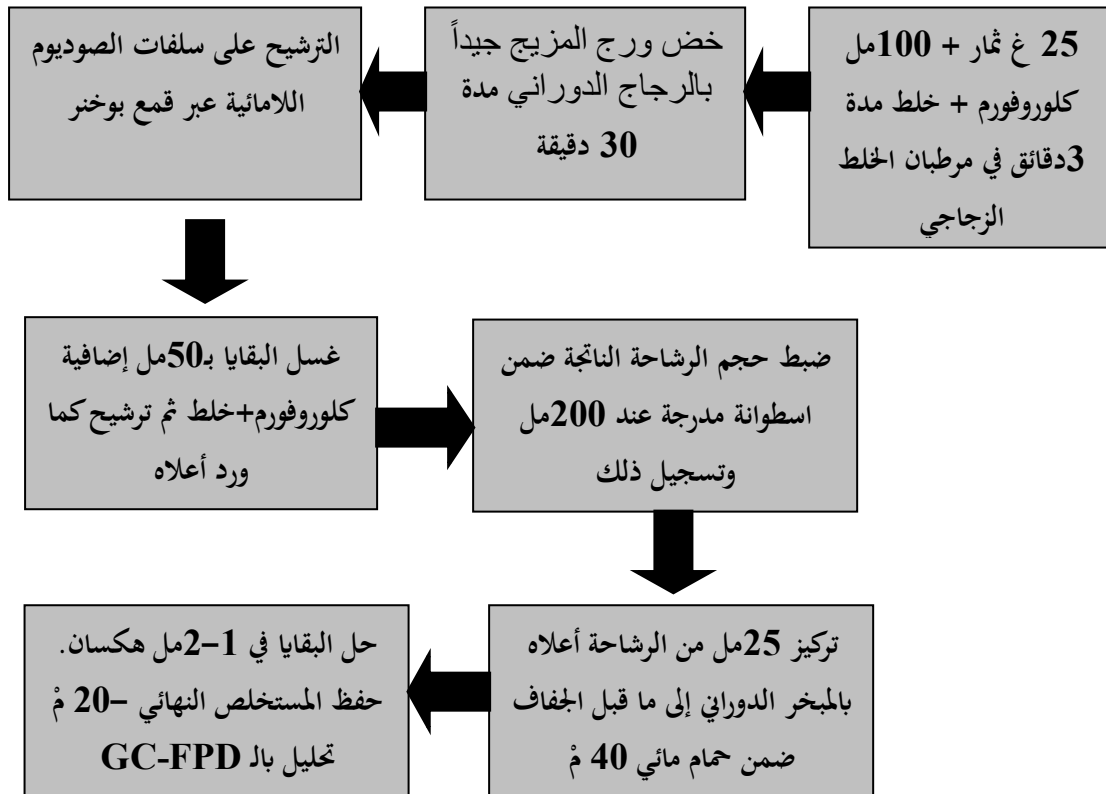
أُجريت عمليات الاستخلاص والتنقية على عينات الثمار بوزن 25 غراماً والمحضرة مسبقاً بإتباع طريقة الباحث الإيطالي (Cabras, 1997) مع بعض التعديلات المشار إليها في مكان ورودها وذلك وفق الخطوات التالية مخطط (2):

1- وُضع 25 غ من الثمار المحضرة مسبقاً في مرطبان الخلط الزجاجي بدلاً من 10 غ (الطريقة المرجعية) ومن ثم أُضيف 100 مل من مذيب الكلوروفورم (1 جزء عينة/4 جزء مذيب) بدلاً من 10 مل (الطريقة المرجعية) حيث أن هذه الكمية من المذيب كانت كافية جداً في نجاح عملية الاستخلاص بعد ثبوت ذلك في دراسة كفاءة الاسترجاع، بعدها خُلط المزيج جيداً لمدة 3 دقائق بواسطة خلاط مجانس عالي السرعة (25000 دورة/دقيقة) بغية الحصول على عينة متجانسة (هذه الخطوة غير موجودة في الطريقة المرجعية).

2- خضت ورجت العينة المتجانسة بواسطة الرجّاج الدوراني لمدة 30 دقيقة على سرعة 200 دورة/دقيقة وذلك للمساعدة على توزيع وانتشار أكبر قدر ممكن من المبيد في المذيب (طريقة Mikio وزملاؤه) وقد قمت بالاعتماد على تقنية الرجّاج الدوراني بدلاً من التثقيب على سرعة عالية.

- 3- رشحت العينة جيداً في دورق ترشيح عن طريق قمع بوخنر المزود بورق ترشيح مع 3 غ سلفات الصوديوم اللامائية للتخلص من احتمال وجود أي آثار للماء في العينة.
- 4- غسلت البقايا الصلبة (تقل الزيتون) المتبقية بـ 50 مل إضافية من الكلوروفورم ثم خلطت بالمجانس لمدة دقيقة واحدة ورشحت العينة كما ورد أعلاه.
- 5- ضُبط حجم الرشاحة في اسطوانة مدرجة عند 200 مل وسُجل ذلك.
- 6- نقل 25 مل من الرشاحة والتي تمثل (3.125) غرام من العينة إلى حوجلة المبخر الدوراني وتركيزها وتبخيرها على السرعة 3 ضمن حمام مائي على حرارة 40 م° إلى ما قبل الجفاف.
- 7- إعادة إذابة البقايا الناتجة في 1-2 مل هكسان وتدويرها جيداً ثم نقلها كميّاً بواسطة ماصة زجاجية شعرية إلى دورق حجمي سعة 5 مل وإكمال الحجم بالهكسان حتى مستوى العلامة بمساعدة حمام مائي للأمواج فوق الصوتية للتخلص من الفقاعات الهوائية والمساعدة على انحلال المبيد في المذيب ومن ثم حُفظ المحلول النهائي على درجة حرارة -20/ م° لحين التحليل.

مخطط (2) طريقة استخلاص البقايا من الثمار



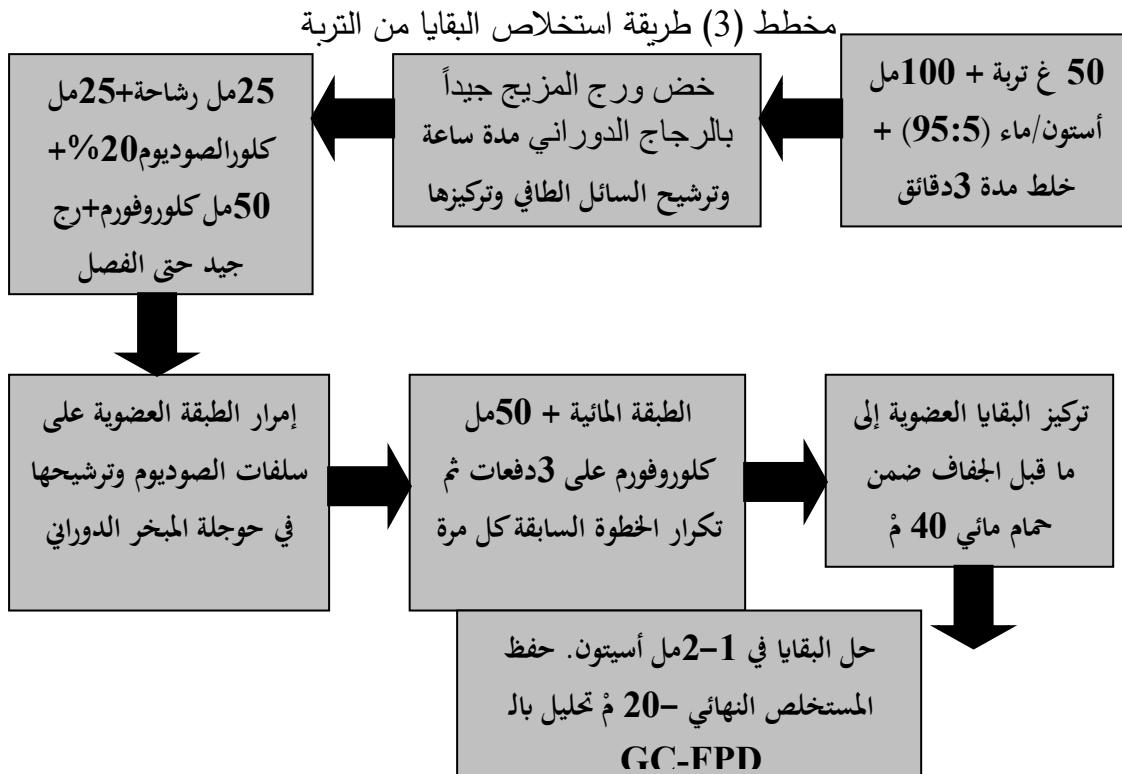
ثانياً - عينات التربة:

- أجريت عمليات استخلاص وتنقية البقايا في عينات التربة بإتباع طريقة (Aoki, 1975) مع بعض التعديلات المشار إليها في مكان ورودها وذلك وفق مايلي، مخطط (3):
- 1- أخرجت عينات التربة ذات الوزن 50 غراما من المجمدة وتركت حتى زوال التجميد على درجة حرارة المخبر لتعود إلى حالتها الأصلية ثم وضعت في مطربان الخلط لزجاجي.
 - 2- أضيف (2 جزء مذيب / 1 جزء عينة) أي 100 مل من مذيب الاستخلاص أسيتون : ماء بنسبة (5/95) بدلاً من 250 مل في الطريقة المرجعية وذلك بهدف الإقلال من كمية المذيب المستخدم في الاستخلاص حيث في النهاية كانت كفاءة الاسترجاع عالية حتى مع تقليل كمية المذيب، ثم خلطت العينة لمدة 3-5 دقائق بالخلط المجانس على سرعة 25000 دورة/ دقيقة وبعد ذلك غُسل عمود الخلط بـ 10 مل من مذيب الاستخلاص.
 - 3- رجت العينة جيداً باستخدام الرجّاج الدوراني على السرعة 6 (200 دورة/دقيقة) ولمدة ساعة كاملة. هذه الخطوة غير موجودة في الطريقة المرجعية وأضيفت إلى الطريقة بغية زيادة انحلال جزيئات التربة في المذيب وهي مستوحاة من إحدى الطرق المرجعية الأخرى (طريقة Mikio وزملائه). بعد ذلك تركت العينة مدة ربع ساعة تماماً حتى الترقيد وانفصال السائل عن التربة جيداً.
 - 4- نُقل السائل الطافي عن طريق ممص زجاجي مدرج بإمرارها على قمع زجاجي مزود بوري ترشيح مناسب مع 3 غ سلفات الصوديوم اللامائية وذلك إلى أسطوانة مدرجة سعة 250 مل ثم غسّلت العينة جيداً بحوالي 10 مل من مذيب الاستخلاص وأضيفت الرشاحة فوق ناتج الترشيح.
 - 5- ضُبط حجم الرشاحة في الأسطوانة المدرجة (السلندر) عند 100 مل (200 مل) في الطريقة المرجعية.
 - 6- ركزت الرشاحة جيداً عن طريق المبخر الدوراني إلى حوالي 25 مل.
- التنقية Clean up عن طريق الفصل سائل - سائل:
- 1- نُقل 25 مل من ناتج التبخير في الفقرة 6 من الاستخلاص إلى قمع فصل سعة 250 مل يحوي 25 مل من محلول كلوريد الصوديوم 20% ثم أضيف 50 مل من الكلوروفورم مع رج محتويات القمع بقوة لمدة 30-60 ثانية وتركت حتى تشكل طبقتي فصل.

2- جففت الطبقة العضوية السفلية بإمرارها على قمع زجاجي مزود بورق ترشيح يحوي سلفات الصوديوم اللامائية بسماكة 2 سم وجمع ناتج الترشيح في حوجلة المبخر الدوراني سعة 500 مل.

3- أخضعت الطبقة العلوية السائلة المتبقية في قمع الفصل ثلاث مرات إلى المعاملة بـ 50 مل من الكلوروفورم حتى يتشكل في كل مرة طبقتين منفصلتين وبالتالي تجفيف الطبقة العضوية كما سبق أعلاه إلى نفس حوجلة التبخير الحاوية على البقايا العضوية ومن ثم غسل طبقة السلفات بـ 10 مل كلوروفورم يضاف إلى البقايا العضوية في الحوجلة ومن ثم التخلص من الطبقة السائلة في النهاية.

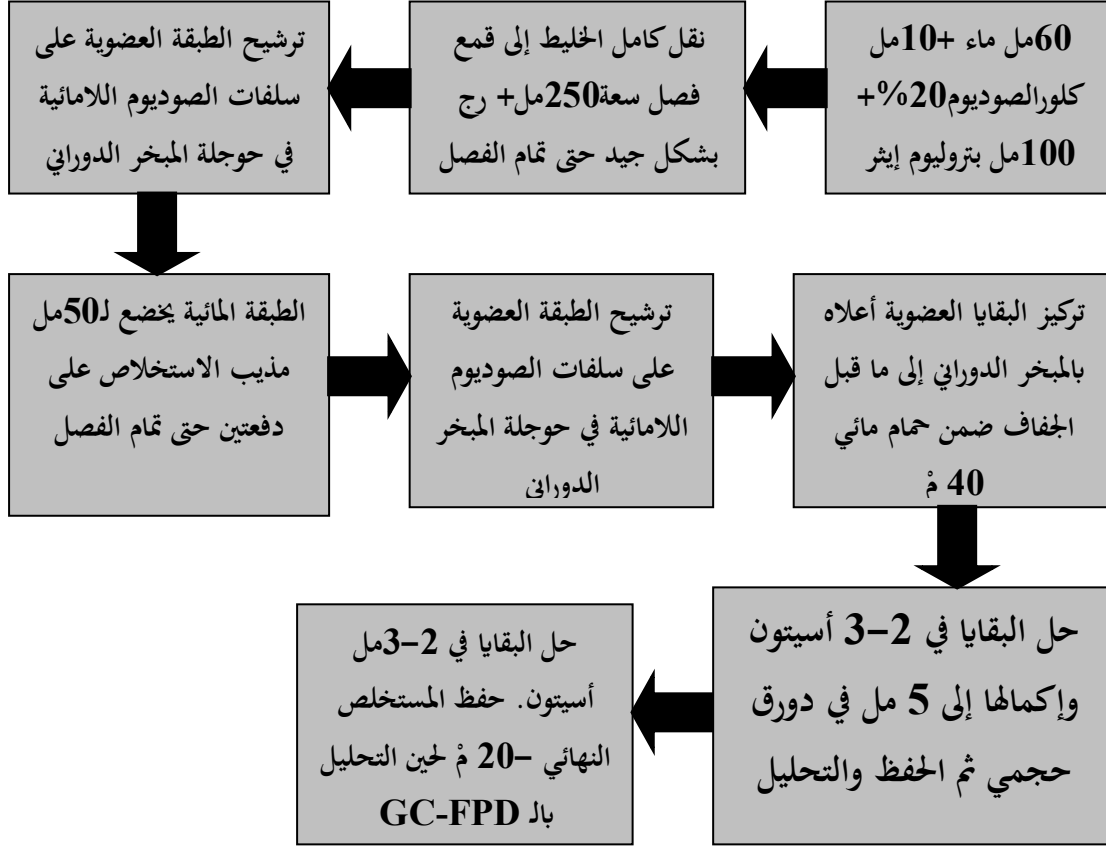
4- ركزت البقايا العضوية بالمبخر الدوراني إلى ما قبل الجفاف تقريباً ومن ثم أعيد إذابتها في 2 مل أسيتون ومن ثم نقلت البقايا كميّاً بواسطة ماصة زجاجية شعيرية (تستعمل لمرة واحدة فقط) إلى دورق حجمي سعة 5 مل مزود بغطاء من النغلقون وضبط الحجم بالأسيتون بمساعدة حمام مائي بالأمواج فوق الصوتية للمساعدة على انحلال البقايا جيداً في الأسيتون وحفظت في المجمدة على حرارة -20 م° لحين إجراء التحليل اللازم بجهاز الكروماتوغرافية الغازية حيث أن حجم الحقن هو 2 ميكروليتر في كل حقنة. بينما تركيز القياسي المستخدم في الحقن هو 1 ppm.



ثالثاً- عينات الماء :

- أجريت عمليات استخلاص البقايا من عينات الماء بإتباع طريقة الباحث (Zweig, 1975) وذلك وفق الخطوات التالية، مخطط (4):
- 1- أخرجت عينات الماء ذات الحجم 60 مل من المجمدة وتركت على درجة حرارة المخبر لتعود إلى حالتها الأصلية.
 - 2- أضيف 10 مل من محلول كلوريد الصوديوم 20% إلى العينة ومن ثم 100 مل من مذيب الاستخلاص بتروليوم إيثر عالي النقاوة.
 - 3- نُقل كامل العينة (170 مل) إلى قمع فصل سعة 250 مل ورجت العينة جيداً باليد لمدة 3 دقائق، ثم تركت العينة مدة ربع ساعة تماماً حتى تمام تشكل طبقتين منفصلتين.
 - 4- تم فصل الطبقة العضوية عبر تمريرها على 3 غرام سلفات الصوديوم اللامائية ضمن ورق ترشيح إلى حوجة المبخر الدوراني.
 - 5- الطبقة المائية في قمع الفصل، عوملت بـ 50 مل مذيب على دفعتين وفي كل مرة تم إمرار الطبقة العضوية على سلفات الصوديوم اللامائية كما سبق أعلاه إلى حوجة المبخر الدوراني.
 - 6- غسلت طبقة السلفات بـ 2 × 10 مل من مذيب الاستخلاص ورشحت إلى حوجة المبخر الدوراني.
 - 7- بعد ذلك ركزت الطبقات العضوية بالمبخر الدوراني ضمن حمام مائي على حرارة 40 م° حتى ما قبل الجفاف.
 - 8- بعدها أعيد إذابة البقايا بـ 2-3 مل أسيتون ثم نقلت كمياً بواسطة ماصة شعرية إلى دورق حجمي سعة 5 مل وكملت بالأسيتون حتى مستوى العلامة ووضعت في حمام مائي يعمل بالأمواج فوق الصوتية للمساعدة على انحلال البقايا بالأسيتون وحفظت لحين التحليل.

مخطط (4) طريقة استخلاص البقايا من عينات الماء

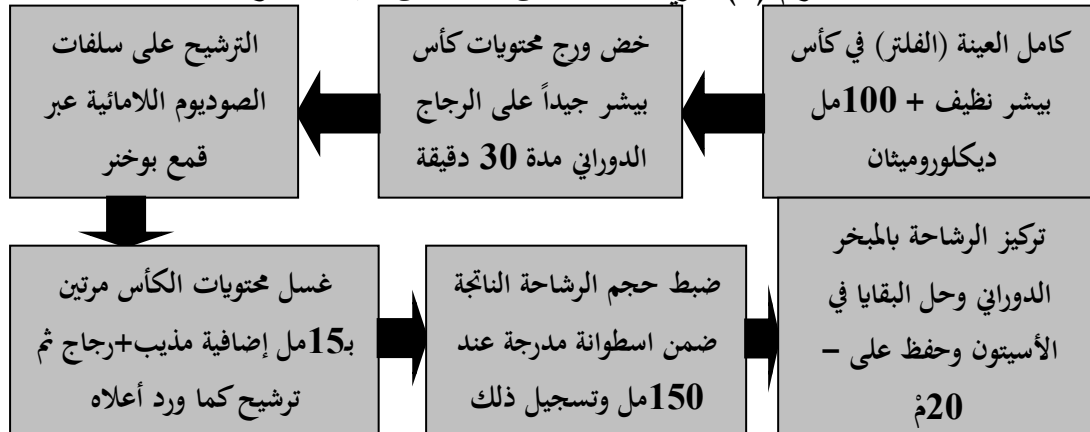


رابعاً- عينات الهواء :

تم استخلاص البقايا من عينات (فلتر) الهواء باستخدام طريقة الباحث (Cabras, 1997) نفسها والتي طبقت على عينات الثمار مع بعض التعديلات وفق الخطوات التالية، مخطط (5):

- 1- وُضع كامل الفلتر المحضّر مسبقاً في كأس بيشر نظيف تماماً، ومن ثم أُضيف 100 مل من مذيب الديكلوروميثان. (لم تتم عملية خلط العينة بالخلاط المجانس لعدم الحاجة إلى تفتيت العينة) ثم خضت ورجت العينة بالرجاج الدوراني لمدة 30 دقيقة على سرعة 200 عالية (Mikio et al., 193).
- 2- رشحت العينة جيداً في ورق ترشيح عن طريق قمع بوختر المزود بورق ترشيح مع 0.5 غ من سلفات الصوديوم اللامائية ثم غُسل الفلتر في البيشر بـ 15 × 2 مل إضافية من المذيب على دفعتين ثم رُجت بالرجاج الدوراني لمدة 5 دقائق ورشحت العينة كما ورد أعلاه، ثم غُسل طبقة السلفات بـ 5 مل من المذيب. بعد ذلك ضُبط حجم الرشاحة في اسطوانة مدرجة عند 150 مل وسُجل ذلك.
- 3- نقلت الرشاحة كاملة إلى حوجلة المبخر الدوراني وركزت العينة بالمبخر الدوراني على السرعة 3 ضمن حمام مائي على حرارة 40 م° إلى ما قبل الجفاف تقريباً. بعدها أعيد إذابة البقايا الناتجة في 2-3 مل أسيتون بدلاً من الهكسان وتم تدويرها جيداً ثم نقلت كميّاً بوساطة ماصة شعرية زجاجية إلى ورق حجمي سعة 5 مل وكُمّل الحجم النهائي بالأسيتون حتى مستوى العلامة بمساعدة حمام مائي للأمواج فوق الصوتية للتخلص من الفقاعات الهوائية والمساعدة على انحلال المبيد في المذيب ومن ثم حُفظ المحلول النهائي على درجة حرارة -20/ م° لحين التحليل.

مخطط رقم (5) طريقة استخلاص البقايا من عينات الهواء



3.2 التحليل والحسابات:

3.2.1 التحليل: تم تقدير البقايا في جميع العينات بواسطة جهاز الكروماتوغرافي الغازي

المزود بكاشف اللهب الضوئي FPD باستخدام عمود الفصل الشعري من النوع VA-1 (100% Methyl) (القطر الداخلي 0.530 ملم، الطول 30 متراً وثخانة الطور السائل 1.5 ميكرون) وقد تم حقن 2/ ميكروليتر من المستخلص النهائي للعينات في الجهاز وكررت عملية الحقن ثلاث مرات لكل عينة استخلاص، حيث تم تحليل 96 تحت عينة من الثمار والتربة بواقع 3 تحت عينات من كل مكرر من المكررات الأربع وذلك طيلة فترة الدراسة و40 عينة من الماء و5 عينات من الهواء. حسب التركيز النهائي للبقايا في ناتج الاستخلاص كمتوسط لتراكيزها في جميع الحقنات. ظروف التشغيل الحراري للجهاز مبين في الجدول رقم (3).

الجدول رقم (3) ظروف عمل جهاز GC أثناء تحليل عينات الدراسة

الوصف	الثمار	التربة	الماء	الهواء
درجة حرارة العمود	100 م° لمدة 1 دقيقة ثم رفعت الحرارة بمعدل 40 م° /دقيقة لتصل إلى الدرجة 260 م° في غضون 4 دقائق	200 م°	100 م° لمدة دقيقة واحدة ثم رفعت إلى 260 م° بمعدل 40 م°/د 5 دقائق	100 م° لمدة 1 دقيقة، ثم رفعت الحرارة بمعدل 40 م° / دقيقة لتصل إلى الدرجة 260 م°
درجة حرارة الحاقن	250 م°	220 م°	250 م°	250 م°
درجة حرارة الكاشف	275 م°	250 م°	275 م°	275 م°
تدفق النتروجين	30 مل/دقيقة	30 مل/دقيقة	30 مل/دقيقة	30 مل/دقيقة
تدفق الهيدروجين	140 مل/دقيقة	140 مل/دقيقة	140 مل/دقيقة	140 مل/دقيقة
تدفق الهواء 1	80 مل/دقيقة	80 مل/دقيقة	80 مل/دقيقة	80 مل/دقيقة
تدفق الهواء 2	170 مل/دقيقة	170 مل/دقيقة	170 مل/دقيقة	170 مل/دقيقة

3.2.2 الحسابات:

حسبت كمية البقايا في جميع عينات الدراسة وفق معادلة (Brenneck, 1990)

$$\text{Residue (mg \ kg)} = \frac{Fa \times Vend \times Cstd \times Vr}{Fstd \times Vinj \times G \times Vwr \times R}$$

حيث أن:

Fa: مساحة منحنى العينة.

Fstd: مساحة منحنى القياسي.

Cstd: كمية القياسي (نانوغرام) الموجودة في حقنة 2 ميكروليتر من المحلول القياسي.

G: وزن العينة بالغرام.

Vwr: حجم جزء من الرشاحة المستخدم في التبخير.

Vr: حجم الرشاحة الكلي المضبوط بعد الترشيح.

Vend: حجم محلول العينة النهائي المكمل بالأسيتون (5 مل).

Vinj: حجم الحقنة (ميكروليتر).

R: قيمة معدل الاسترجاع المحسوبة.

تم حساب النسبة المئوية للوزن الجاف لعينات التربة حسب المعادلة:

% للوزن الجاف = وزن التربة الجافة غ / وزن التربة قبل التجفيف غ × 100

أو % الوزنية للرطوبة = وزن الماء المفقود من العينة غ / وزن التربة الجاف غ × 100

حيث أن النسبة المئوية للوزن الجاف والرطوبة عبارة عن متوسطات العينات خلال الفترات

الزمنية لجمع العينات. كما تم حساب كمية المادة العضوية من المعادلة التالية:

$$\text{Org} = \frac{C\%}{58}$$

حيث C% نسبة الكربون و 58 هي نسبة الفحم في الدبال وهي ثابتة.

أما نسبة الكربون C% حسبت من المعادلة:

$$C\% = \frac{(a - b).N.0.003.100}{E}$$

حيث (a) الحجم المستهلك من ملح مور في معايرة الشاهد، (b) الحجم المستهلك من ملح مور في معايرة العينة، N نظامية ملح مور، 0.003 وزن واحد ميلي مكافئ مقدراً بالغرام، E وزن عينة التربة (الكردى وأبو نقطة، 1976).

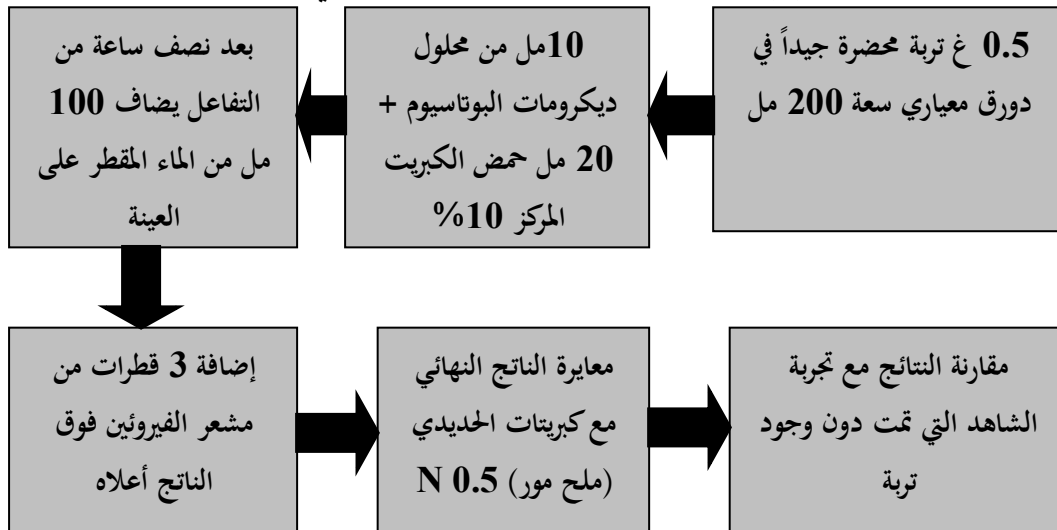
4. تحديد خواص التربة:

4.1 تحديد الوزن الجاف: بما أن بقايا المبيدات في التربة تحسب على أساس الوزن الجاف للعينة فقد تم حساب المحتوى الرطوبي للعينة وذلك بأخذ جزء من عينة كل مكرر بوزن 5 غرامات ووضعها في جفنة بورسلان معروفة الوزن مسبقاً ثم وضعت في الفرن الحراري على درجة 110 م مدة 24 ساعة حتى ثبات الوزن وذلك بهدف دراسة المحتوى الرطوبي وحساب النسبة المئوية للوزن الجاف.

4.2 تعيين درجة pH التربة: وذلك بتحضير معلق تربة (5:1) بخلط 10 غ من التربة مع 50 مل ماء مقطر ثم التحريك على رجاج دوار لمدة 15 دقيقة، يترك المعلق ليرقد حتى تمام الفصل ومن ثم نقل السائل الطافي وقياس الـ pH.

4.3 حساب نسبة المادة العضوية: وذلك بإضافة 10 مل من محلول ديكرومات البوتاسيوم مع 20 مل من حمض الكبريت المركز 10% إلى 0.5 غ تربة في ورق معياري سعة 200 مل وتركت نصف ساعة، بعدها أضيف 100 مل ماء مقطر مع 3 قطرات من مشعر الفيرورين وعویر الناتج مع كبريتات الحديدي (ملح مور) 0.5 نظامي وقورنت النتائج مع تجربة الشاهد مخطط (6)، (الكردى وأبو نقطة، 1976).

مخطط (6) تجربة حساب نسبة المادة العضوية في التربة



5. تفكك (انحدار) بقايا المبيد وعمر النصف وفترة الأمان:

تم حساب معدلات تدهور المبيد في جميع عينات الدراسة بالتحليل الإحصائي لمعامل الانحدار وذلك لحساب ميل معامل الانحدار (Slope) وتحديد قيمة (Intercept) والتي بدورها سيستخدم لحساب نصف عمر المبيد وفترة الأمان من خلال تحديد المعادلة من الدرجة الأولى التي تمثل ميل أو انحدار تدهور المبيد مع الزمن في الوسط المعامل.

6. الظروف الجوية السائدة خلال فترة التجربة:

يوضح الجدول (4) درجات الحرارة العظمى والصغرى ونسبة الرطوبة الجوية اليومية وسرعة الرياح أثناء فترة الدراسة في كلية الزراعة.

جدول (4) الحالة الجوية السائدة خلال فترة التجربة

درجة حرارة التربة (م)		سرعة الرياح (م/ثا)	الرطوبة النسبية %		درجة الحرارة (م)		اليوم
الدنيا	العظمى		الدنيا	العظمى	الدنيا	العظمى	
25.96	26.47	1.1	22.28	76.2	13.24	28.58	2007/10/11
25.74	26.26	0	17.76	74.1	13.77	30.09	2007/10/12
25.6	25.98	2.22	21.42	71	13.57	28.51	2007/10/14
24.12	24.65	32	16.41	49.35	9.69	23.87	2007/10/18
24.02	24.36	0.57	23.33	71.7	13.37	27.88	2007/10/21
23.82	24.27	2.52	17.5	71	12.45	28.51	2007/10/26
22.43	22.77	2.45	37.6	83.2	10.04	23.34	2007/10/31
21.69	22.08	2.37	13.54	60.6	10.25	27.94	2007/11/5

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Results & Discussion

أولاً- عينات الثمار

1. عينات الشاهد وكفاءة استرجاع الطريقة:

ثبت أن عينات الشاهد التي أجريت عليها عمليات الاستخلاص والتنقية وبعد حقن مستخلص العينة النهائي في جهاز الكروماتوغرافية الغازية بأنها خالية تماماً من المبيدات لعدم ظهور أي منحنيات (Peaks) وبالتالي تطبيق التقوية بالمبيد ومشابهه الأوكسجيني لدراسة كفاءة الاسترجاع. يبين الجدول (5) كفاءة طريقة استخلاص كلاً من الدايثوات ومشابهه الأوكسجيني الأومثوات من ثمار الزيتون. والذي يوضح بأن طريقة الاستخلاص المستخدمة كانت ذات كفاءة عالية في استرجاع المبيد من الثمار الكاملة. يتضح من الجدول بأن كفاءة الاسترجاع تراوحت من 73-91% للأومثوات عند المستويات الثلاثة وبمتوسط 83% ومن 90-113% للدايثوات بمتوسط 100% وهذا يطابق المجال من 70-120% كما في الطريقة التحليلية.

جدول (5) كفاءة استرجاع المبيدات من ثمار الزيتون

مستوى التقوية مغ/كغ	SD ± معدل استرجاع الأومثوات % *	SD ± معدل استرجاع الدايثوات % *
0.25	73 ± 4.53	113 ± 4.36
0.50	85 ± 3.09	90 ± 5.00
1.00	91 ± 4.17	98 ± 1.73
δ ± المتوسط	83 ± 3.93	100 ± 3.70

* متوسط % معدل الاسترجاع لثلاث مكررات من كل مستوى تقوية

2. منحنى (Peak) المعايرة وزمن احتباس المبيد:

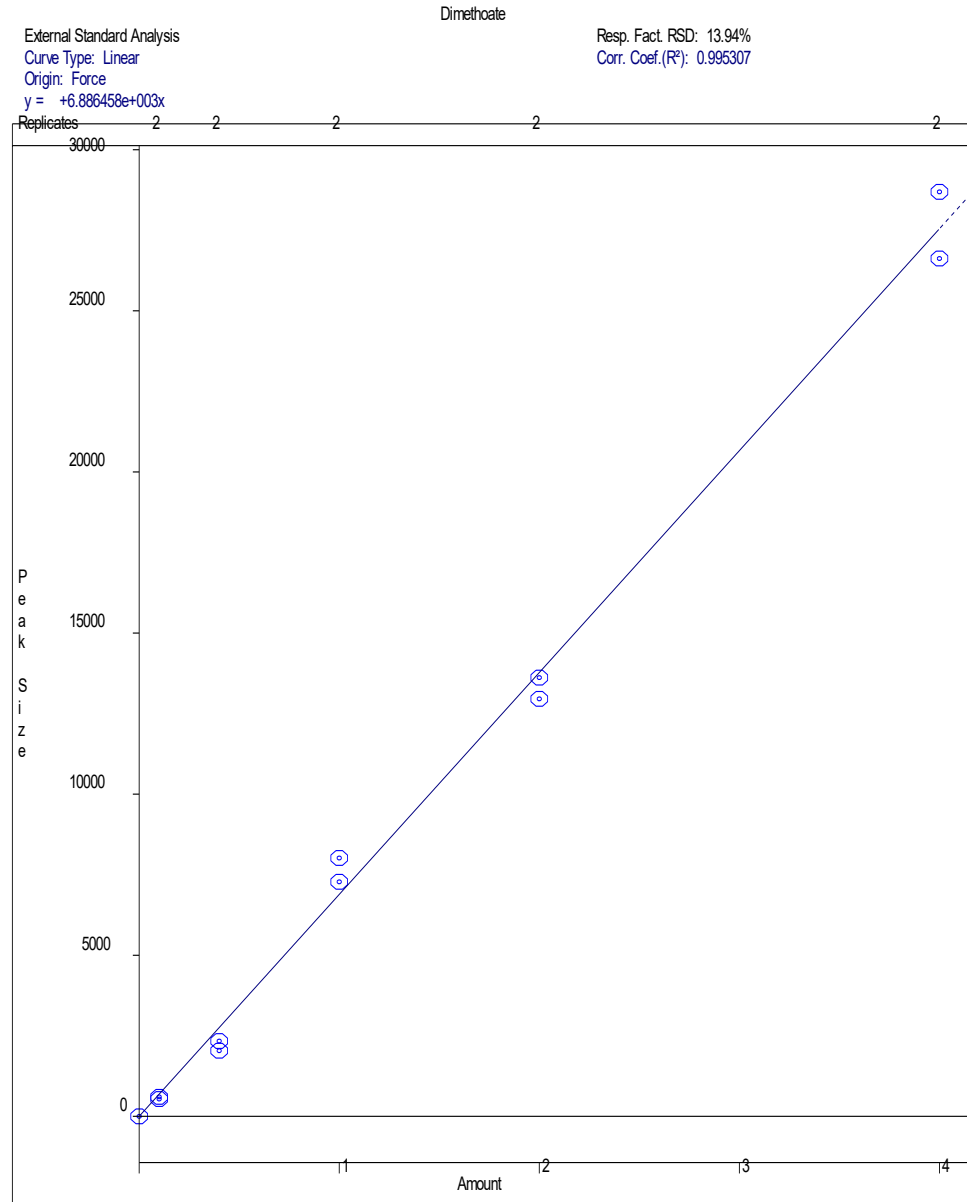
بعد معالجة برنامج الجهاز لبيانات نتائج الحقن إحصائياً نحصل على منحنى المعايرة البياني الممثل بمعادلة الخط المستقيم من الدرجة الأولى الذي يعكس العلاقة بين تركيز المبيد (ppm) واستجابة الكاشف (مقدرة بوحدة المساحة) وتم تمثيل هذا المنحنى بيانياً لتصبح جزءاً من الطريقة التحليلية المتبعة الشكل (2) و(3)، وكان معامل الارتباط عالياً للأومثوات $r^2 = 0.97$ وللدايثوات $r^2 = 0.99$ كما كان زمن احتباس المبيد Retention Time تحت ظروف تشغيل الجهاز المذكور في فقرة الدراسة التحليلية للثمار يساوي 3.85 دقيقة للأومثوات و 4.00 دقائق للدايثوات.

شكل (2) منحنى المعايرة (الخطية) للدايمثوات في عينات الثمار

Calibration Curve Report

File: e:\star\asimth\lapaolo.mth

Detector: ADC Board, Address: 16, Channel ID: B



محور السينات Amount = تركيز القياسي ppm ومحور العيّنات Peak Size = مساحة المنحنى

شكل (3) منحنى المعايرة (الخطية) للأومثوات في الثمار

Calibration Curve Report

File: e:\star\asirmth\lapolo.mth

Detector: ADC Board, Address: 16, Channel ID: B

Omethoate

External Standard Analysis

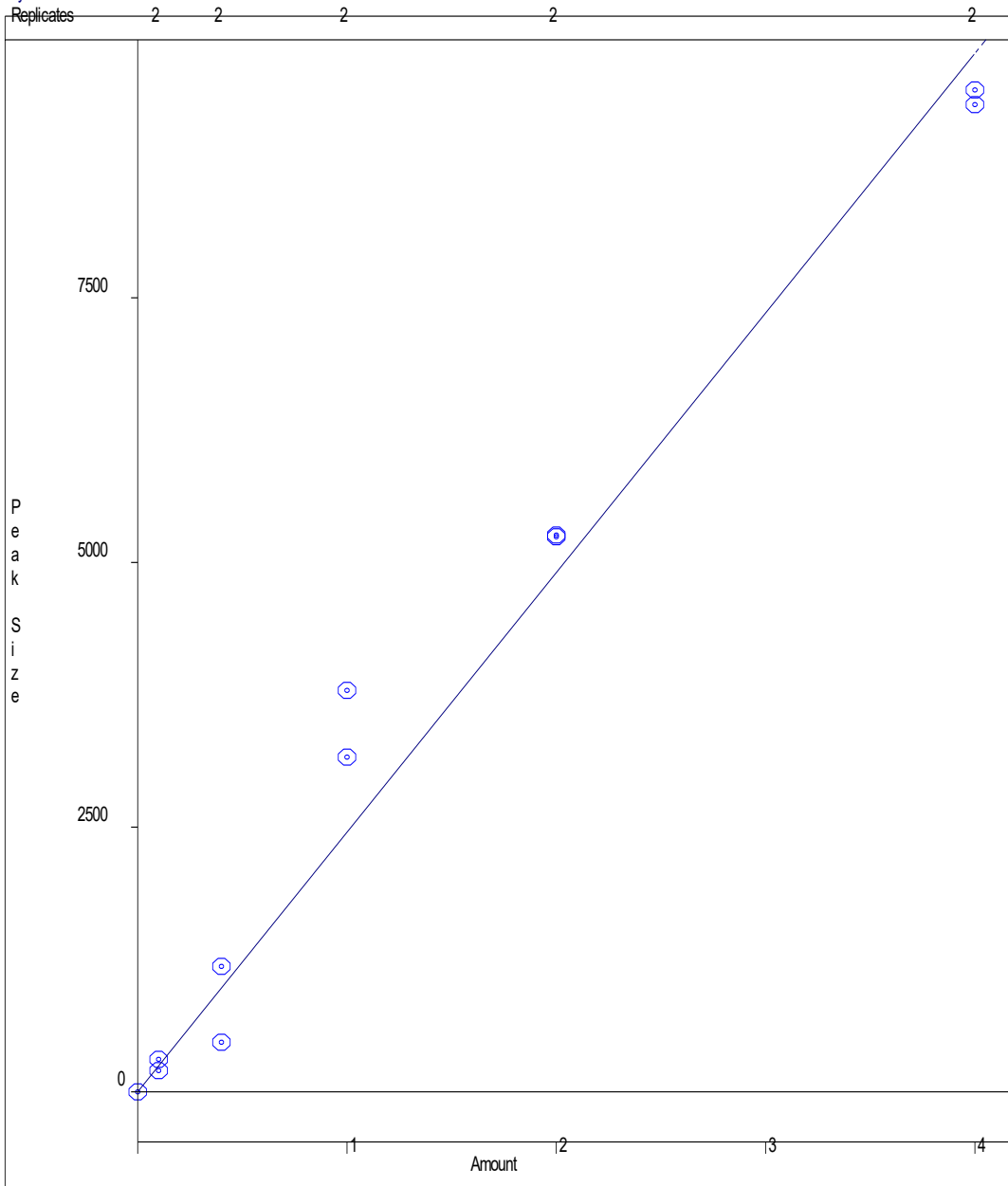
Curve Type: Linear

Origin: Force

y = +2.452160e+003x

Resp. Fact. RSD: 27.39%

Corr. Coef. (R²): 0.977859



محور السينات Amount = تركيز القياسي ppm ومحور العينات Peak Size = مساحة المنحنى

3. بقاء مبيدي الأومثوات والدايمثوات في ثمار الزيتون:

يبين الجدول (6) كميات بقاء الأومثوات والدايمثوات في ثمار الزيتون عند الفواصل الزمنية المدروسة. يتضح من خلال الجدول بأن الراسب الأولي (التوضع الأولي) **Initial Deposit** للدايمثوات في اليوم صفر (بعد ساعة من الرش مباشرة) بلغ 9.264 مغ/كغ وبدأت البقايا بالانخفاض مع مرور الوقت حتى وصلت إلى 5.422 مغ/كغ بعد يوم واحد من الرش وبنسبة فقد قدرها 41.47% من قيمة الراسب الأولي، ثم انخفضت إلى 3.968 و 2.278 مغ/كغ على التوالي، بعد 3 و 10 أيام من الرش وبنسب فقد قدرها 57.16 و 75.41% بينما وصلت كمية البقايا في نهاية فترة الدراسة (25 يوماً) إلى 0.723 مغ/كغ والتي كانت أعلى من (الحد الأقصى المسموح به $MRL = 0.5$ مغ/كغ) وبنسبة فقد قدرها 92.19% من قيمة الراسب الأولي. كما يتضح من الجدول، أن كمية البقايا بلغت 5.422 و 1.429 مغ/كغ بعد 1 و 15 يوماً من الرش، وهذا ما يتطابق مع ما وجد في البرتغال باستخدام المعدل المنصوح به من المبيد على الزيتون (Ferreira et al., 1983) حيث بلغت كمية البقايا في ثمار الزيتون 5.3 و 1.5 مغ/كغ بعد 1 و 14 يوماً من الرش على التوالي. وهذا معناه أن تطابق النتائج يعني تطابق الظروف البيئية ومعدلات الاستخدام.

جدول (6) بقاء الأومثوات والدايمثوات (مغ/كغ) في ثمار الزيتون 1

الزمن ²	بقايا الأومثوات ³	بقايا الدايمثوات ³	نسبة الفاقد ⁴	مجموع المبيدين ³
0	0.836	9.264	0	10.1
1	0.565	5.422	41.47	5.987
3	0.722	3.968	57.16	4.690
7	0.664	2.662	71.26	3.326
10	0.583	2.278	75.41	2.861
15	0.564	1.429	84.57	1.993
20	0.577	1.687	81.78	2.264
25	0.361	0.723	92.19	1.084

1- متوسط استخلاص أربع مكررات

2- الزمن بالأيام

3- البقايا مغ/كغ

4- نسبة مئوية %

كما يلاحظ من الجدول بأن كمية البقايا بعد 15 يوماً من الرش كانت 1.429 مغ/كغ، وارتفعت إلى 1.687 مغ/كغ بعد 20 يوماً من الرش وبمعدل 2.79 %، ثم عاودت الانخفاض بعد 25 يوماً من الرش وبلغت 0.723 مغ/كغ، وهذا يتفق مع ما تمّ في سلطنة عمان حيث وجد أن البقايا كانت 0.44 مغ/كغ في ثمار النخيل بعد 15 يوماً من الرش ووصلت إلى 1.98 مغ/كغ بعد 45 يوماً، ثم انخفضت إلى 0.14 مغ/كغ بعد 60 يوماً من الرش (Khan et al., 2002). وهذا معناه انتقال المبيد من الأوراق للثمار. وبعد فترة 20 يوم يصبح إمكانية انتقال المبيد من الأوراق للثمار ضئيلة جداً بسبب تحلل المبيد في الأوراق كنتيجة لكبر سطحها وبقاء معظمه في الثمار.

يبين الشكل رقم (4) منحنى تحلل (اختفاء) بقايا الدايمثوات في ثمار الزيتون ويتضح من خلال هذا الشكل مرور الاختفاء بمرحلتين أساسيتين هما:

المرحلة الأولى: مرحلة الاختفاء السريع نسبياً خلال الأيام العشرة الأولى التي تلت عملية الرش، وفيها انخفضت البقايا من 9.264 مغ/كغ إلى 2.278 مغ/كغ أي اختفاء ما نسبته 75.41% من كمية الراسب الأولي. **المرحلة الثانية:** مرحلة الاختفاء البطيء نسبياً، وفيها انخفضت البقايا من 2.278 مغ/كغ إلى 0.723 مغ/كغ أي اختفاء البقايا بنسبة 16.78% من مجموع الكمية المختفية.

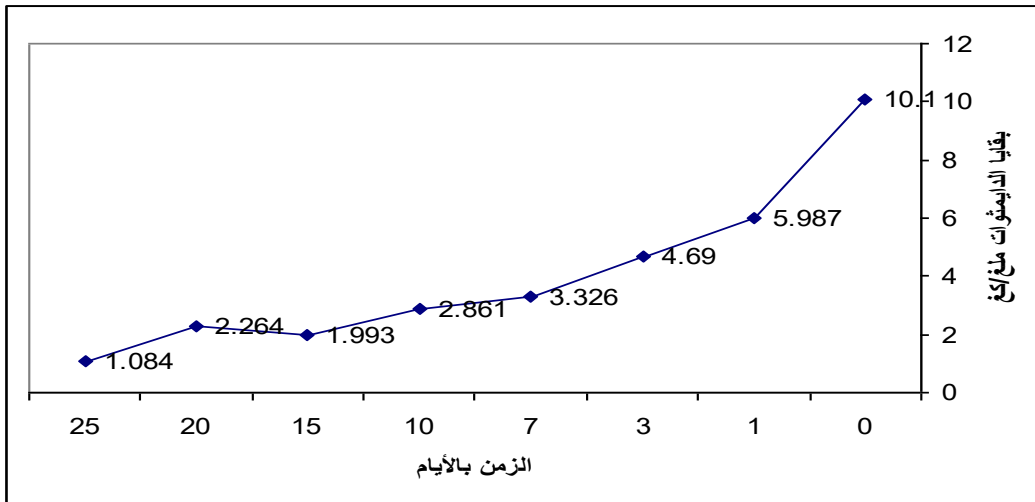
إن هذا النموذج من الاختفاء عبارة عن نموذج اختفاء ثنائي الطور وسبق أن سُجل من قبل عدد من الباحثين مثل: (كحيل، 2000) على ثمار التفاح، (Ferreira et al., 1987) على ثمار الدراق والتفاح، (Iwata et al., 1979) على أوراق البرتقال والليمون و (Zwick et al., 1977) على ثمار الكرز و (Woodham et al., 1974) على أوراق البرتقال.

إن ارتفاع البقايا في الثمار بعد الرش مباشرة ربما يعود إلى الخاصية الجهازية التي يتمتع بها المبيد وبالتالي قلة بقاء البقايا على السطح وانتقالها إلى داخل الثمرة. كما إن الاختفاء السريع للبقايا خلال الفترة التي تلي عملية الرش مباشرة هي حالة شائعة في سلوك تدهور المبيد وهي تعود بشكل رئيسي إلى أن كميات البقايا المتواجدة على سطح النبات تكون كبيرة جداً وبالتالي كما هو معروف فإن معدلات الفقد تكون متناسبة مع المجموع الكلي للبقايا الموجودة على النبات في أي وقت من الأوقات شريطة أن تكون جميع البقايا معرضة بشكل متساوٍ لعوامل الاختفاء المختلفة كالعوامل الجوية مثلاً (Hoskins, 1961) وهذا الشرط يكون محققاً في الأيام القليلة الأولى التي تلي عملية الرش مباشرة. وقد يكون السبب في ذلك أيضاً هو الحركية العالية للمبيد وانتقاله عبر النسغ إلى الجذور الممتدة في التربة وامتصاصها من

قبل جزيئات التربة (ريتا، 2007). أما المرحلة الثانية (مرحلة الاختفاء البطيء) فإن كمية البقايا الكلية تصبح أقل، نتيجة اختفاءها السريع في المرحلة الأولى وبالتالي انخفاض معدل الفقد نتيجة اختراق المبيد للطبقة السطحية الخارجية للثمرة ونفاذها إلى الداخل مما تصبح محمية من تأثير عوامل الفقد الناتجة من العوامل الجوية المختلفة وتسمى هذه الآلية بآلية الاختفاء بالتحلل داخل النبات (كحيل، 2002) و (Hoskins, 1961).

إن هذه الآلية في الاختفاء والتدهور قليلة لأن البقايا التي تدمص على الطبقة الشمعية أو التي تنتقل إلى الطبقة الموجودة تحت طبقة الكيوتيكل تتحلل بالدهون داخل النبات لتصبح محمية من تأثير الأنزيمات المسؤولة عن عملية التحلل كما أن فرصة عودة هذه البقايا المنحلة بالزيوت والدهون إلى السطح الخارجي للنبات قليلة وبالتالي فإن فرصة تعرضها مرة أخرى لتأثير العوامل الجوية ضئيلة جداً (Moody et al., 1977).

شكل (4) منحنى اختفاء بقايا المبيد في ثمار الزيتون*



* مجموع بقايا الدائمات والأومثوات

كما أن البقايا في اليوم السابع بلغت 2.662 مغ/كغ والتي انخفضت إلى 2.278 مغ/كغ كانت أعلى من الحد الأقصى المسموح به $MRL = 0.5$ مغ/كغ وذلك في اليوم العاشر الذي كان مائلاً وهذا معناه أن المبيد جهازى ولا يبقى على سطح النبات إلا القليل حيث يصبح المبيد بمعزل عن تأثير العوامل الجوية المذكورة أعلاه، أي أن هذا الفقد طبيعي وليس بالضرورة أن يكون سببه المطر.

هذا وتتفق نتائج الدراسة مع التقرير المنشور لمنظمة الأغذية والزراعة العالمية (FAO, 1998) حول تأثير معدل الاستخدام والنوع النباتي على ثباتية مبيد الدايثوثات، حيث وجد أنه باستخدام الدايثوثات بمعدل 240 غ/هـ مادة فعالة (400 غ/هـ في تجربتي) كانت البقايا 3.27 ملغ/كغ، انخفضت إلى 0.12 مغ/كغ بعد 13 يوماً من المعاملة. وعند زيادة التركيز إلى 340 غ/هـ ازدادت البقايا إلى 5.81 مغ/كغ وكانت 0.74 مغ/كغ بعد 14 يوماً من المعاملة، أما على الحبوب والتبن الناتج كانت 0.06 و 0.24 مغ/كغ بعد 21 يوماً من المعاملة، على التوالي. أما عند استخدام معدل 400 غ/هـ كانت البقايا 5.3 مغ/كغ، انخفضت إلى 2.4 و 0.2 مغ/كغ بعد 1 و 7 أيام من الرش، على التوالي (FAO, 1994).

تبين من النتائج أيضاً أن كمية البقايا التي بلغت 0.723 مغ/كغ بعد 25 يوماً من الدراسة كانت أعلى من الحد الأقصى المسموح (MRL = 0.5 mg/kg) وعلى العكس تماماً مع ما وجد أن كمية البقايا التي بلغت 0.41 مغ/كغ بعد 28 يوماً من الرش كانت أدنى من الحد الأقصى المسموح به وذلك حسب (Ferriera et al., 1983). بينما وجد أن كمية بقايا مبيد الدايثوثات في ثمار الزيتون عند تطبيق المعدلات المنصوح بها كانت تساوي 0.6 مغ/كغ بعد 30 يوماً من المعاملة والتي كانت بدورها أعلى من قيم الحد الأقصى المسموح به عالمياً (MRL = 0.5 mg/kg) (FAO, 1967). إن هذا الاختلاف في ما ورد أعلاه غالباً يعزى إلى الاختلاف في طبيعة الظروف البيئية والتي تلعب دوراً مؤثراً في سلوك المبيد.

أيضاً يتضح من النتائج، استمرارية المشابه الأوكسجيني للدايثوثات إلى نهاية فترة الدراسة، حيث يبين الجدول (6) كميات بقايا الأومثوثات في عينات ثمار الزيتون عند الفواصل الزمنية المدروسة. ويتضح من الجدول بأنه بعد الرش مباشرة تحول مبيد الدايثوثات إلى مشابيه الأوكسجيني (الأومثوثات) والذي يعتبر أكثر سمية منه، وهذا سلوك طبيعي لأن الدايثوثات في أول مرحلة من عملية استقلابه يتعرض لعملية الأكسدة وبالتالي التحول إلى الأومثوثات حيث بلغت كميته بعد الرش مباشرة 0.836 مغ/كغ، انخفضت في نهاية فترة الدراسة بعد 25 يوماً من الرش إلى 0.361 مغ/كغ.

4. خط انحدار البقايا في الثمار، قيم نصف العمر وفترة الأمان:

لحساب قيم نصف العمر وفترة الأمان حُللت النتائج إحصائياً باستخدام طريقة التحليل الانحداري لمعادلة من الدرجة الأولى وبالتالي حساب قيمة ميل معامل الانحدار (Slope) و (Intercept) وبينت نتائج التحليل الإحصائي أن عملية تدهور بقايا مبيد الدايثوثات في عينات

الثمار قد أخذت منحني من الدرجة الأولى **First Order Reaction** ممثلاً بالمعادلة $(Y = a + bX)$ شكل (5).
حيث أن:

b : تمثل ميل معامل الانحدار (Slope)

Y : تمثل لوغاريتم (البقايا ملغ/كغ $\times 1000$)

a : تمثل نقطة تقاطع خط انحدار البقايا مع محور البقايا ملغ/كغ

X : الزمن بالأيام

وعلى أساس ذلك تم حساب معدلات تدهور بقايا المبيد في الحقل (Timme and Frehse, 1980).

تم حساب نصف عمر المبيد من المعادلة: $T_{1/2} = \log 2 / b$

أما فترة الأمان فحسبت من المعادلة: $T = (\log k / \text{MRL}) / b$

حيث أن:

T : فترة الأمان بالأيام

MRL : الحد الأقصى المسموح به **Maximum Residue Level** من المبيد على الزيتون = 0.5 ملغ/كغ

K : كمية الراسب الأولي المحسوب عند الزمن صفر (بعد ساعة من الرش) (Hoskins, 1961).

لقد أخذ الخط الممثل لانحدار بقايا مبيد الدايمثوات في الثمار مع الزمن المعادلة التالية:

$Y = 3.78 - 0.036 X$ ($R^2 = 0.89$) أما في الأومثوات فكانت: $Y = 0.73 - 0.012 X$ كما أن

نصف عمر الدايمثوات في الثمار بلغ 8.4 أيام، أما فترة الأمان المحسوبة على أساس الحد

الأقصى المسموح به 0.5 مغ/كغ فقد بلغت 53.6 يوماً. وبلغ نصف عمر الأومثوات في الثمار

25 يوماً، وكان فترة الأمان مساوياً 13 يوماً.

بلغ نصف عمر المبيد 8.4 أيام مقارنة مع ما سبق من نتائج أخرى. حيث وجد أنه

يساوي 4.3 يوماً على الزيتون في إيطاليا (Cabras, 1997) وربما يعود السبب في هذا الفرق إلى

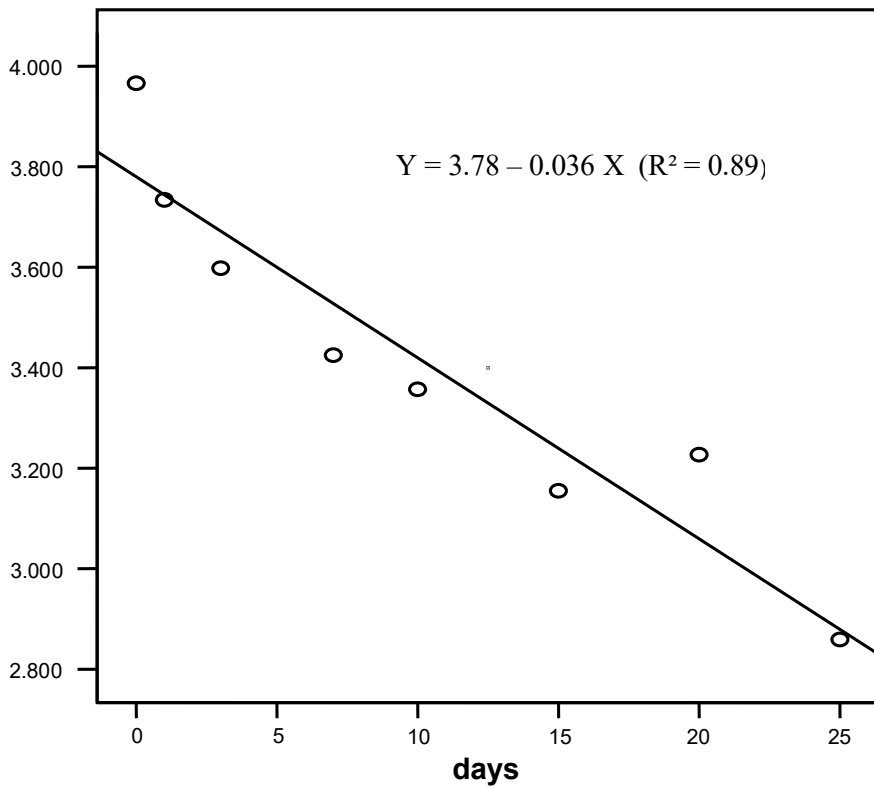
الاختلاف في الظروف البيئية المحلية والظروف هناك في إيطاليا وتأثير ذلك على سلوك المبيد

في الثمار.

نتائج أخرى في البرتغال حسب (Ferreira et al., 1983) أعطت معدلات تحطم أبطأ على الزيتون أيضاً وبمعدل نصف عمر 8.7 و 10.2 على التوالي. وهذا يتطابق مع نصف عمر المبيد الذي تم الحصول عليه في بحثي هذا، ويمكن تفسير ذلك بأن التشابه ربما في الظروف البيئية المحلية والظروف البيئية في البرتغال.

أما فترة ما قبل الجني (الأمان) المحسوبة على أساس الحد الأقصى المسموح به 0.5 مغ/كغ فقد بلغت 53.6 يوماً وهذا يختلف تماماً مع فترة ما قبل الجني المنصوح به من قبل الشركة المنتجة للمبيد وهي 21 يوماً على الزيتون وهذا غير كاف تحت الظروف المناخية المحلية خلال فترة الدراسة. ففي دراسة للأثر المتبقي للدايمثوات على ثمار التفاح وجد أن فترة الأمان بلغت 11.61 يوماً مقارنة مع الفترة المنصوح بها من قبل الشركة الصانعة للمبيد وهي 7 أيام (كحيل، 2000). وهذا يؤكد اختلاف قيم فترات الأمان للمبيد على الرغم من اختلاف المحاصيل المستهدفة.

شكل (5) التمثيل البياني المستقيم لتحلل بقايا الدايمثوات في الثمار *



* محور العينات يمثل لوغاريتم (البقايا ملغ/كغ $\times 1000$)

ثانياً - التربة

1. عينات الشاهد وكفاءة استرجاع الطريقة:

ثبت أن عينات الشاهد التي أجريت عليها عمليات الاستخلاص والتنقية وبعد حقن مستخلص العينة النهائي في جهاز الكروماتوغرافية الغازية بأنها خالية تماماً من المبيدات لعدم ظهور أي منحنيات (Peaks) وبالتالي تطبيق التقوية بالمبيد ومثابه الأوكسجيني لدراسة كفاءة الاسترجاع.

يوضح الجدول (7) كفاءة استرجاع الطريقة لكل من مبيدي الدايمثوات والأومثوات من عينات التربة. ويتضح من الجدول بأن كفاءة الاسترجاع تراوحت من 82-119% للأومثوات عند مستويات التقوية الثلاثة وبمتوسط 106% ومن 101-121% للدايمثوات وبمتوسط 114% وهذا يطابق المجال من 80-130% كما في الطريقة التحليلية وبالتالي الكفاءة العالية للطريقة في استرجاع المبيد من العينات.

جدول (7) كفاءة استرجاع المبيدات من التربة

مستوى التقوية مغ/كغ	SD ± معدل استرجاع الأومثوات % *	SD ± معدل استرجاع الدايمثوات % *
0.40	117 ± 3.15	121 ± 3.21
2.00	119 ± 4.42	120 ± 4.33
4.00	82 ± 3.46	101 ± 0.58
δ ± المتوسط	106 ± 3.68	114 ± 2.71

* متوسط معدل الاسترجاع % لثلاث مكررات من كل مستوى تقوية

2. خواص التربة الفيزيائية والعضوية:

يبين الجدول (8) خواص التربة الفيزيائية ومحتواها من المادة العضوية، ويتضح من الجدول بأن تربة الدراسة (الحقل) ذات قوام لومي طيني، ودرجة حموضة الوسط pH = 8 أي أن الوسط قلوي، كما أن نسبة المادة العضوية فيها بلغت 1.98% أقل من 2% (التربة متوسطة الخصوبة) والنسبة المئوية للإستربابية حوالي 2.7%. وهذا ما يتفق مع النتائج التي حصلت عليها (منصور ريتا، 2007) من حيث قوام التربة ودرجة حموضة وسط التربة باستثناء النسبة المئوية للرطوبة والتي بلغت لديها ما بين 8-10% وذلك كونها قامت بسقاية التربة قيد الدراسة، بينما في هذه الدراسة فهذه تدل على الإستربابية لأن التربة سطحية وغير مروية.

جدول (8) خواص التربة الفيزيائية

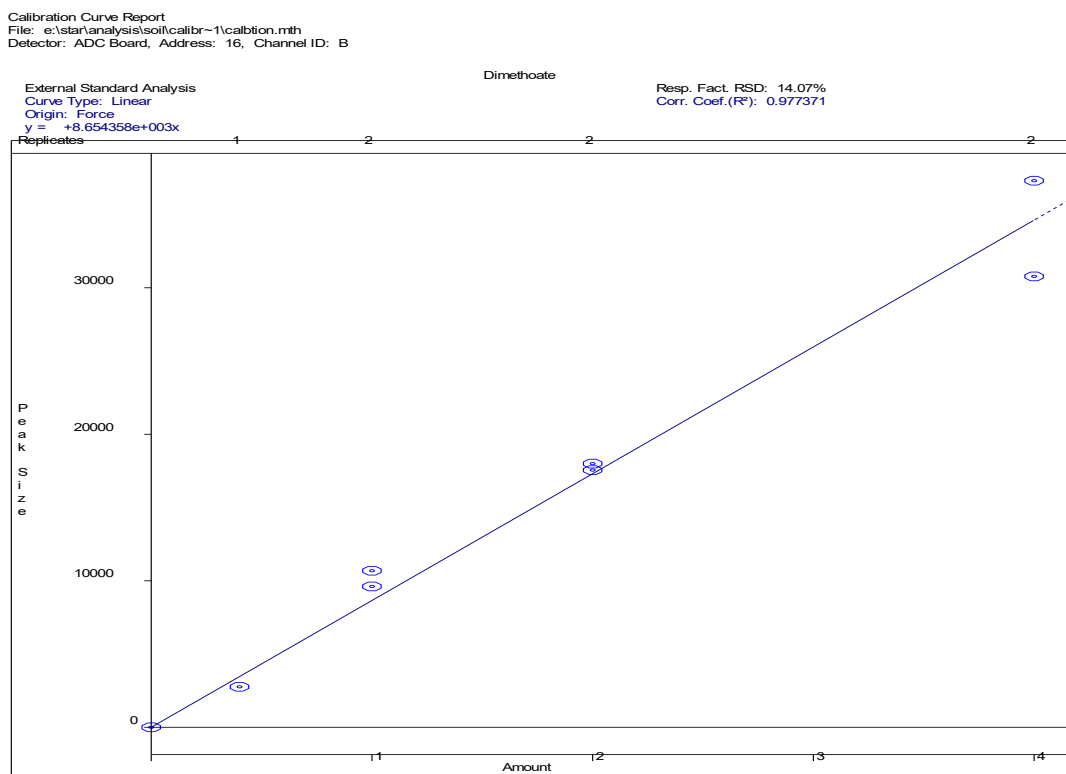
نوع التربة	قوام التربة	pH التربة ونوعها	% المادة العضوية*	% للإسترطابية
تربة الحقل	لومي طيني	8 قلوي	1.98 متوسط الخصوبة	2.7

* متوسط ثلاث عينات بالمقارنة مع تجربة الشاهد

3. منحنى المعايرة وزمن ظهور المبيد:

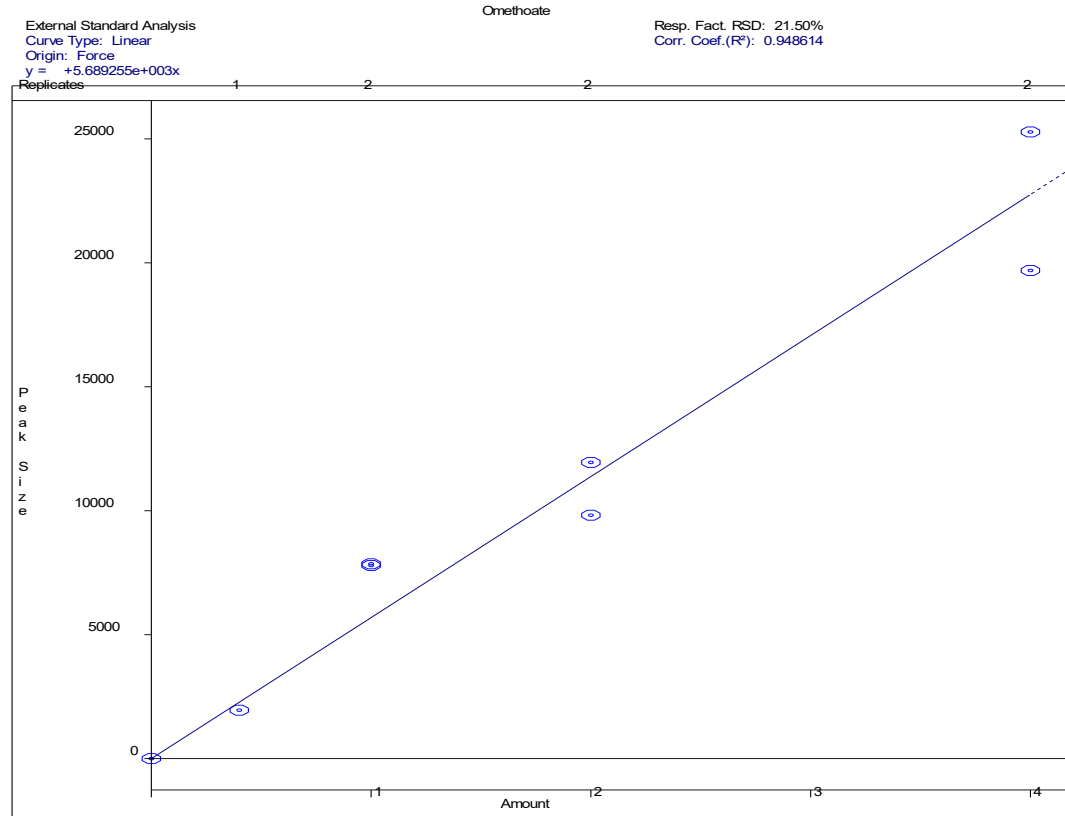
بعد معالجة برنامج الجهاز لبيانات نتائج الحقن إحصائياً نحصل على منحنى المعايرة البياني الممثل بمعادلة الخط المستقيم من الدرجة الأولى الذي يعكس العلاقة بين تركيز المبيد (ppm) واستجابة الكاشف (مقدرة بوحدة المساحة) وتم تمثيل هذا المنحنى بيانياً لتصبح جزءاً من الطريقة التحليلية المتبعة الشكل (6) و(7)، وكان معامل الارتباط عالياً للأومثوات $r^2 = 0.94$ وللدايمثوات $r^2 = 0.97$ وكان زمن احتباس المبيدين يساوي 1.147 دقيقة للأومثوات و1.651 دقيقة للدايمثوات.

شكل (6) منحنى المعايرة (الخطية) للدايمثوات في عينات التربة



شكل (7) منحنى المعايرة (الخطية) للأومثوات في عينات التربة

Calibration Curve Report
File: e:\star\analysis\soil\calibr~1\calibion.mth
Detector: ADC Board, Address: 16, Channel ID: B



4. بقايا مبيدي الأومثوات والدايمثوات في التربة:

جدول (9) بقايا الأومثوات والدايمثوات (ملغ/كغ) في تربة الزيتون¹

الزمن ²	بقايا الأومثوات ³	بقايا الدايمثوات ³	نسبة الفاقد ⁴	مجموع المبيدين ³
0	0.023	5.059	0	5.082
1	0.028	0.789	84.40	0.817
3	0.058	1.006	80.11	1.064
7	0.069	0.614	78.86	0.683
10	0.020	0.555	89.02	0.575
15	0.011	0.687	86.42	0.689
20	0.001	0.377	92.54	0.378
25	0.003	1.026	79.71	1.029

1. متوسط استخلاص أربع مكررات

2. الزمن بالأيام

3. البقايا ملغ/كغ

4. نسبة مئوية %

يبين الجدول (9) كميات بقايا الدايثوثات في التربة عند الفواصل الزمنية المدروسة ويتضح من خلال الجدول أن الراسب الأولي Initial Deposit للدايثوثات بعد ساعة من الرش مباشرة بلغت 5.059 مغ/كغ وبدأت البقايا بالانخفاض مع مرور الوقت حتى وصلت إلى 0.789 مغ/كغ بعد يوم واحد من الرش ونسبة اختفاء قدرها 84.40% من قيمة الراسب الأولي، ثم ارتفعت إلى 1.006 مغ/كغ بعد 3 أيام من الرش، ثم واصلت الانخفاض بعد هذه الزيادة حتى وصلت إلى 0.377 مغ/كغ بعد 20 يوم من الرش، بينما وصلت كمية البقايا في نهاية فترة الدراسة (25 يوماً) إلى 1.026 مغ/كغ أي ازدياد البقايا.

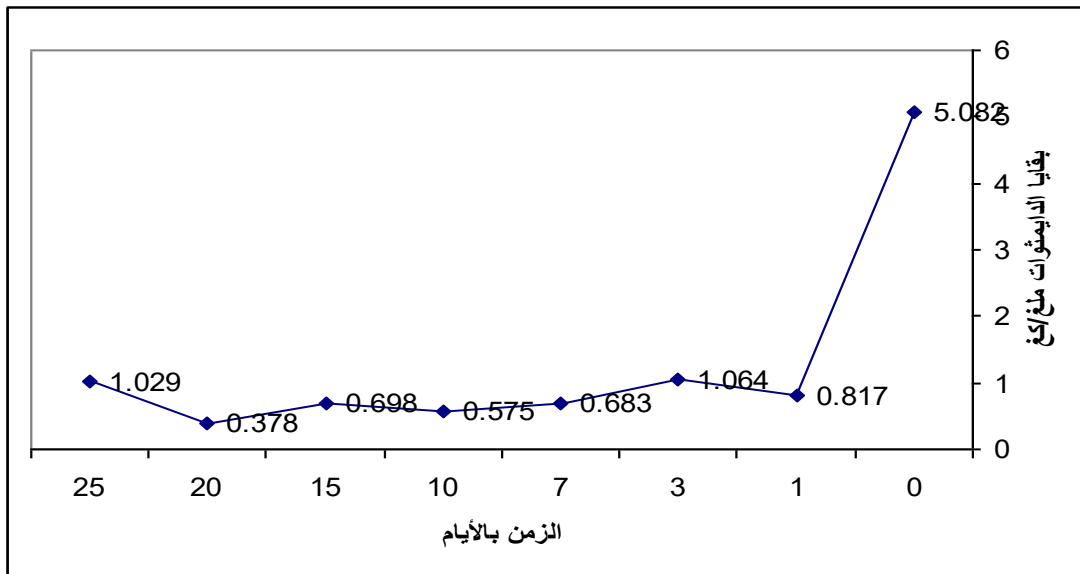
يبين الشكل (9) منحنى اختفاء بقايا الدايثوثات في تربة الزيتون ويتضح من خلال هذا

الشكل مرور الاختفاء بمرحلتين أساسيتين هما:

المرحلة الأولى: مرحلة الاختفاء السريع بعد يوم واحد من الرش، وفيها انخفضت البقايا من 5.059 مغ/كغ إلى 0.789 مغ/كغ أي اختفاء ما نسبته 84.40% من كمية الراسب الأولي.

المرحلة الثانية: مرحلة الاختفاء البطيء نسبياً والتي يمكن أن نسميها مرحلة الاختفاء المتأرجح، وذلك بسبب التناوب في الانخفاض والارتفاع في كمية البقايا، وفيها ارتفعت البقايا بعد 3 أيام من الرش لتصل إلى 1.006 مغ/كغ، ثم انخفضت البقايا من 1.006 مغ/كغ إلى 0.377 مغ/كغ بعد 20 يوماً من الرش أي اختفاء بنسبة 92.54%، أما في نهاية فترة الدراسة ارتفعت البقايا مرة أخرى لتصل إلى 1.026 مغ/كغ.

شكل (8) منحنى اختفاء بقايا المبيد من التربة*



* مجموع بقايا الدايثوثات والأومثوات

إذاً بناءً على ضوء النتائج المتحصل عليها نلاحظ حدثين رئيسيين في سلوك المبيد في التربة وهو الارتفاع والانخفاض في كمية البقايا.

أولاً- ارتفاع البقايا:

إن سبب ارتفاع البقايا في اليوم الأول من الرش يمكن تفسيره على أساس تساقط قطرات المبيد المرشوش من النبات فوق التربة وهذا سلوك شائع وطبيعي عند تطبيق أي مبيد لأنه من البديهي جداً أن أول طريق يسلكه المبيد هو الوصول للتربة نتيجة السقوط المباشر لقطرات الرش. أما ارتفاعها بعد 3 أيام من الرش ولو بشكل بسيط، يمكن تفسيره على أساس العلاقة الوثيقة بين الثمار والتربة ومدى لعب العمليات الفيزيولوجية داخل النبات كعملية النسغ الدور الرئيسي في انتقال بقايا المبيد من المجموع الخضري إلى التربة وبالتالي قيام الجذور بامتصاصها نتيجة الحركية العالية للمبيد مما أدى إلى ازديادها في التربة (ريتا، 2007). وهذا يتطابق مع ما سجلته دراسة لشركة Cheminova عام 1994 عند تطبيق مبيد على شكل مسحوق قابل للبلل بتركيز 25%، حيث أن البقايا ازدادت بعد يومين من المعاملة ثم انخفضت بعد 14 يوم من المعاملة. أما سبب ارتفاع البقايا في نهاية فترة الدراسة بعد 25 يوماً من الرش تماماً يمكن تفسيره على أساس هطول المطر بعد 10 أيام من الرش والتي من المفترض أنها ساعدت على انحلال البقايا بشكل أكبر في وسط التربة وغروياتها.

ثانياً- انخفاض البقايا:

إن الاختفاء السريع للبقايا خلال الفترة التي تلي عملية الرش مباشرة هي حالة شائعة في سلوك تبدد وتدهور المبيد وهي تعود بشكل رئيسي إلى عدة عوامل أهمها التعرض المباشر للتربة لأشعة الشمس التي تؤدي بدورها إلى تسريع تفكك المبيد نتيجة التحلل الضوئي أو الحراري. وهذا يتطابق مع ما وجدته (زيدان، 1988) في دراسته لتأثير الحرارة على ثباتية المبيدات الفسفورية العضوية، حيث وجد بأنه كلما زادت درجة حرارة التربة زاد معدل تفكك المبيد وبالتالي زيادة سرعة اختفاءها في التربة. بينما يتفكك المبيد كلياً في التربة المعرضة للشمس خلال 20 يوماً مقارنة مع التربة الموجودة في جو معتم حيث يتفكك 30% من المبيد فقط خلال 20 يوماً (Roberts, 1999).

قد يكون السبب أيضاً عامل درجة حموضة الوسط حيث كان درجة حموضة الوسط $pH = 8$ ومعروف أن بقايا مبيد الدايمثوات تتفكك في الوسط القلوي بسرعة أكبر من الوسط الحامضي أو المعتدل (Pesticide manual, 2006).

وفي تقرير لوكالة حماية البيئة البريطانية، وجد أن الدائمثوات ذو استمرارية قليلة في التربة بنصف عمر يتراوح بين 4-16 يوماً، حيث سجل فقدان 77% من المبيد في الترب اللومية الطينية بعد أسبوعين، كما أنه يتحطم في الترب القلوية بالحلمهة حيث سجل فقدان ما نسبته 23-40% بالتبخر. وهذا يتتافى مع نتائج الدراسة حيث بلغ نصف عمر المبيد 30 يوماً والسبب قد يكون طبيعة الظروف الجوية أو معدل استخدام المادة أو pH التربة نفسها.

ثالثاً - التناوب في ارتفاع وانخفاض البقايا:

يمكن تفسيره على أساس أن نسبة المادة العضوية في التربة كانت 1.89% أي تربة متوسطة الخصوبة (لأنها تربة سطحية) وهذا ربما كان السبب أيضاً في حركية المبيد مع المياه وخاصة مياه الري وبالتالي تحرره وانتقاله من الغرويات المشبعة به إلى الغرويات الأقل إشباعاً لتحقيق التوازن الامتزازي بين الطورين السائل والصلب. كما هو معروف فإن الأحياء الدقيقة تكثر في الترب الغنية بالمادة العضوية، وأن انخفاض البقايا في السطح يترافق مع ارتفاعها في العمق نتيجة ارتفاع المادة العضوية في العمق التي تزيد من نسبة امتزاز المبيد بالإضافة لانتقال المبيد مع مياه الري إلى الأسفل (Ahmad et al., 2004) (Cox et al., 1993).

أيضاً يتضح من النتائج، استمرارية المشابه الأوكسجيني للدائمثوات إلى نهاية فترة الدراسة، حيث يبين الجدول (11) كميات بقايا الأومثوات في عينات التربة عند الفواصل الزمنية المدروسة. ويتضح من الجدول بأنه بعد الرش مباشرة تحول مبيد الدائمثوات إلى مشابيه الأوكسجيني (الأومثوات) والذي يعتبر أكثر سمية منه، حيث بلغت كميته بعد الرش مباشرة 0.023 مغ/كغ، انخفضت في نهاية فترة الدراسة بعد 25 يوماً من الرش إلى 0.003 ملغ/كغ.

5. خط انحدار البقايا في التربة وقيم نصف العمر:

لحساب قيم نصف العمر وفترة الأمان حُللت النتائج إحصائياً باستخدام طريقة التحليل الانحداري لمعادلة من الدرجة الأولى وبالتالي حساب قيمة ميل معامل الانحدار (Slope) و (Intercept) وبينت نتائج التحليل الإحصائي أن عملية تدهور بقايا مبيد الدائمثوات في عينات الثمار قد أخذت منحني من الدرجة الأولى First Order Reaction ممثلاً بالمعادلة $(Y = a + bX)$ حيث أن:

b : تمثل ميل معامل الانحدار

Y : تمثل لوغاريتم (البقايا ملغ/كغ × 1000)

a : تمثل نقطة تقاطع خط انحدار البقايا مع محور البقايا ملغ/كغ)

X : الزمن بالأيام

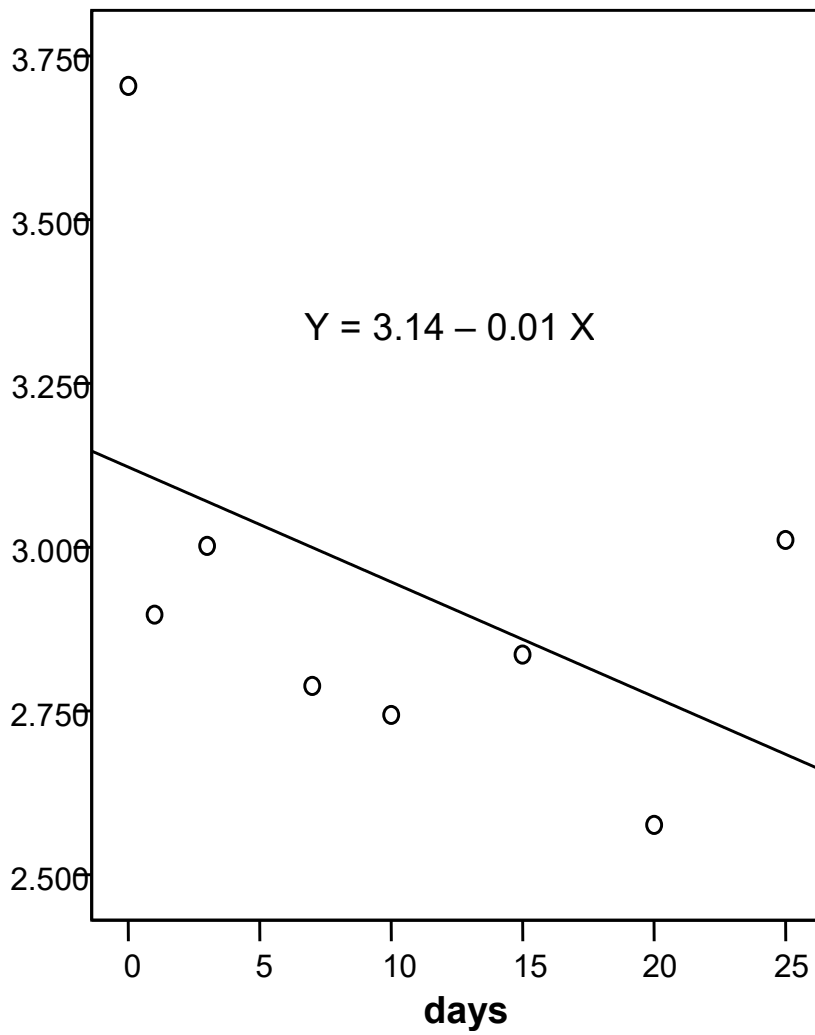
وعلى أساس ذلك تم حساب معدلات تدهور بقايا المبيد في الحقل (Timme and Frehse,

1980). تم حساب نصف عمر المبيد من المعادلة: $T1/2 = \log 2 / b$

لقد أخذ الخط الممثل لانحدار بقايا المبيد في التربة مع الزمن المعادلة:

$Y = 3.14 - 0.01 X$ ($R^2 = 0.86$) شكل (9). بلغ نصف عمر الدايمثوات في التربة 30 يوماً.

شكل (9) التمثيل البياني المستقيم لتحلل بقايا الدايثوات في التربة*



* محور العينات يمثل لوغاريتم (البقايا ملغ/كغ $\times 1000$)

ثالثاً - الماء :

1. كفاءة طريقة الاسترجاع: يوضح الجدول (10) كفاءة طريقة استخلاص كلا من مبيدي الدايمثوات والأومثوات من عينات الماء. ويتضح من الجدول بأن كفاءة الاسترجاع كانت عالية وتراوحت من 72 - 78 % للأومثوات عند مستويات التقوية الثلاث وبمتوسط 74% ومن 91 - 102 % للدايمثوات بمتوسط 98% وهذا يطابق المجال من 70 - 120 % كما في الطريقة التحليلية.

جدول (10) كفاءة استرجاع المبيدات من الماء

مستوى التقوية مغ/كغ	SD ± معدل استرجاع الأومثوات % *	SD ± معدل استرجاع الدايمثوات % *
1.00	73 ± 3.21	99 ± 2.52
2.00	78 ± 3.79	102 ± 2.65
5.00	72 ± 4.62	91 ± 4.81
δ ± المتوسط	74 ± 3.87	98 ± 3.33

* متوسط معدل الاسترجاع % لثلاث مكررات من كل مستوى تقوية

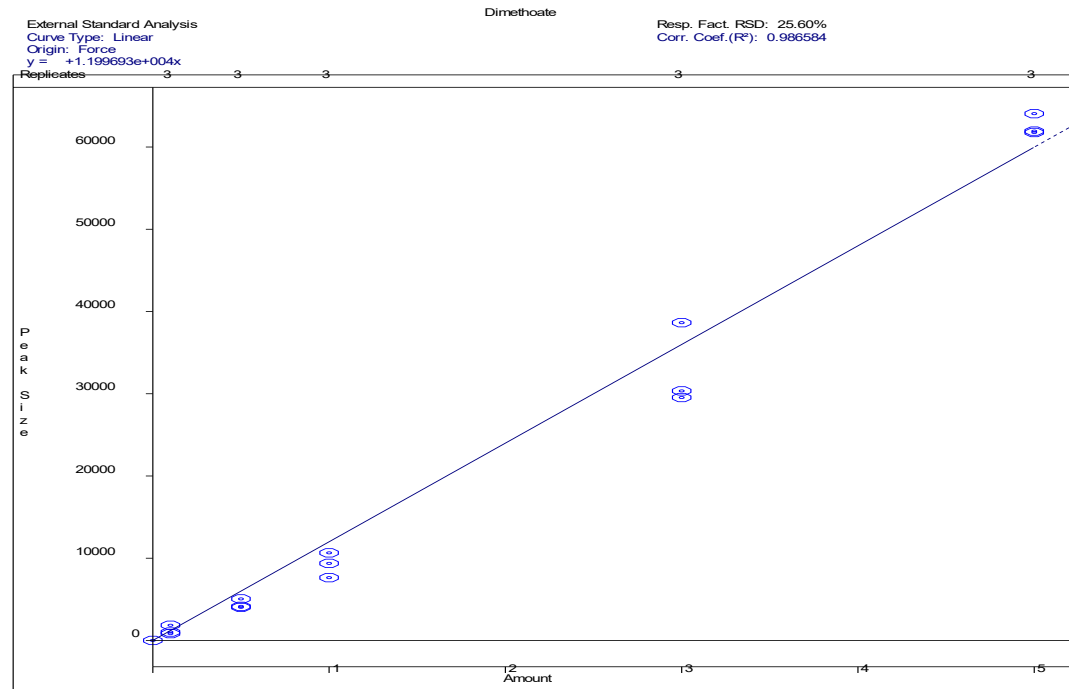
2. منحنى المعايرة وزمن ظهور المبيد: بعد معالجة برنامج الجهاز لبيانات نتائج الحقن نحصل على منحنى المعايرة البياني الممثل بمعادلة الخط المستقيم من الدرجة الأولى الذي يعكس العلاقة بين تركيز المبيد (ppm) واستجابة الكاشف (مقدرة بوحدة المساحة) وتم تمثيل هذا المنحنى بيانياً لتصبح جزءاً من الطريقة التحليلية المتبعة شكل (10+11). وكان معامل ارتباط الأومثوات $r^2 = 0.99$ والدايمثوات $r^2 = 0.98$ بينما كان زمن احتباس المبيد Retention Time تحت ظروف تشغيل الجهاز المذكور في فقرة الدراسة التحليلية للماء يساوي 5.698 دقيقة للأومثوات و 6.107 دقيقة للدايمثوات.

3. البقايا: لم تكشف أية بقايا للدايمثوات ومشابهه الأوكسجيني الأومثوات في عينات الماء بعد تحليلها لعدم اكتشاف الجهاز أي بقايا عند حدود كشف الجهاز في الطريقة المتبعة.

تعد هذه نتيجة سلبية، وتفسير ذلك ربما هو عدم وصول قطرات الرش المحملة بجزيئات المبيد إلى أبعد نقطة ممكنة خارج نطاق حقل التجربة وهي ساقية الماء الموجودة على بعد 15 متر تقريباً بين وحدة تربية النحل والحقل. ربما يكون السبب أيضاً هو التدهور (التفكك) السريع للبقايا في الماء والتي ربما تكون قد وصلت إلى ساقية الماء لكنها اختفت نتيجة الحملة أو التفكك الكيميائي (FAO, 2003).

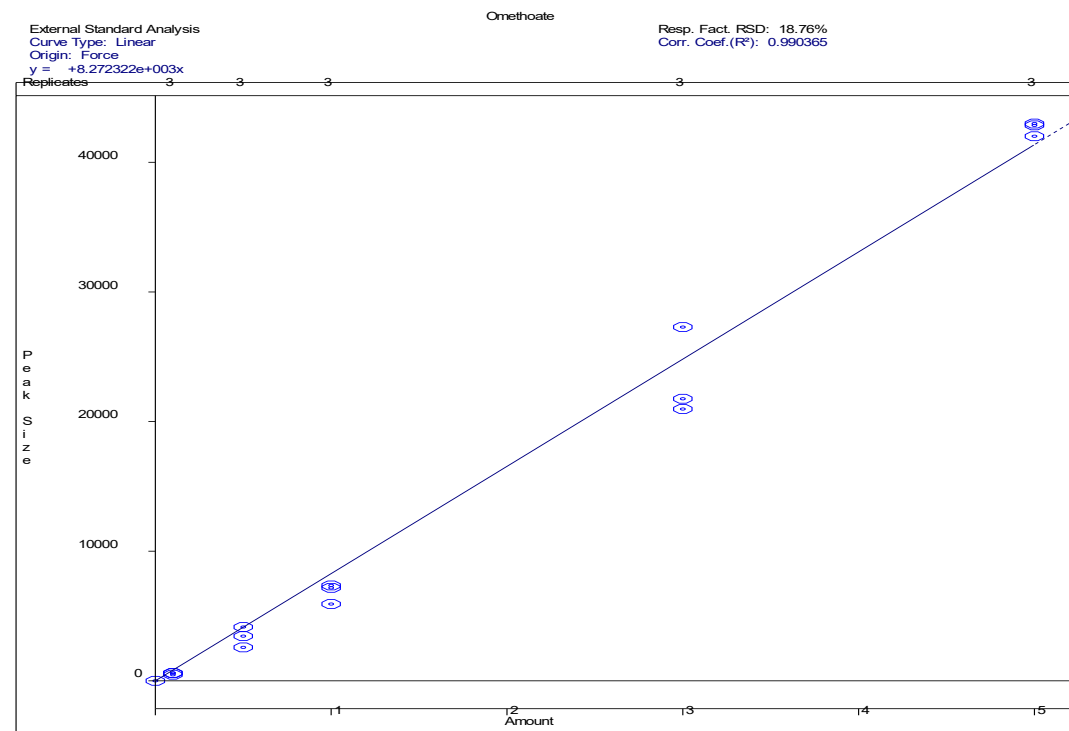
شكل (10) منحنى (المعايرة) الخطية للدايمثوات في عينات الماء

Calibration Curve Report
File: e:\star\analysis\water\water.mth
Detector: ADC Board, Address: 16, Channel ID: B



شكل (11) منحنى (المعايرة) الخطية للدايمثوات في عينات الماء

Calibration Curve Report
File: e:\star\analysis\water\water.mth
Detector: ADC Board, Address: 16, Channel ID: B



رابعاً - الهواء :

1. كفاءة طريقة الاسترجاع:

يبين الجدول (11) كفاءة طريقة استخلاص كلاً من مبيدي الدايثوات والأومثوات من عينات الهواء. والذي يوضح بأن طريقة الاستخلاص المستخدمة كانت ذات كفاءة عالية في استرجاع المبيد من عينات الهواء. ويتضح من الجدول بأن كفاءة الاسترجاع تراوحت من 74-91% للأومثوات عند مستويات التقوية الثلاث بمتوسط 84% ومن 73-103% للدايثوات بمتوسط 89% وهذا يطابق المجال من 70-120% كما في الطريقة التحليلية.

جدول (11) كفاءة استرجاع المبيدات من عينات الهواء

مستوى التقوية ملغ/كغ	SD ± معدل استرجاع الأومثوات % *	SD ± معدل استرجاع الدايثوات % *
0.1	91 ± 3.02	103 ± 3.72
1	88 ± 3.89	91 ± 4.53
3	74 ± 4.12	73 ± 4.10
δ ± المتوسط	84 ± 3.77	89 ± 4.12

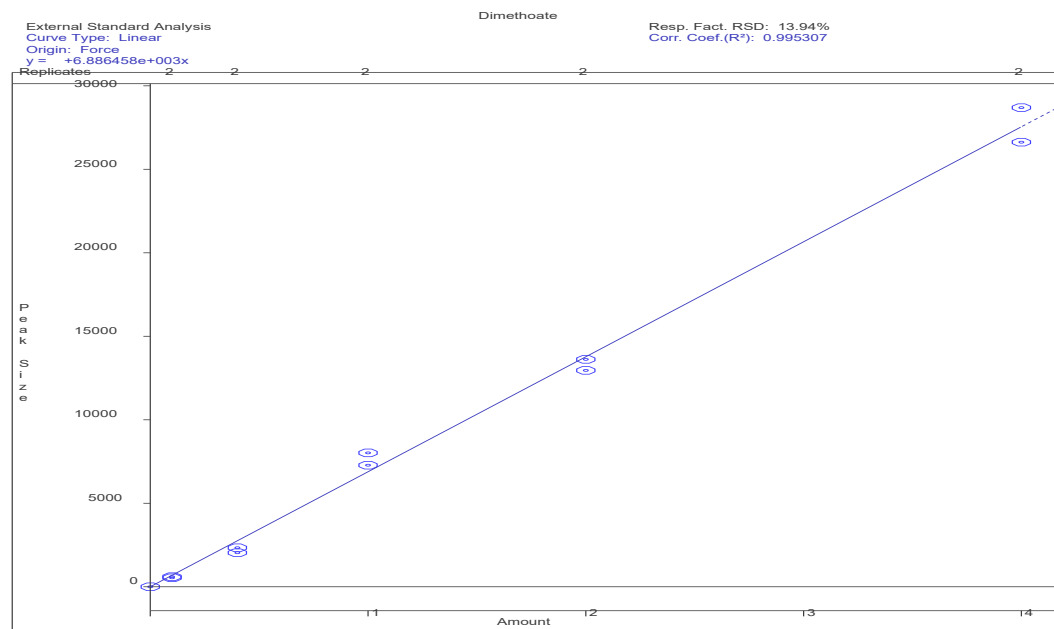
* متوسط معدل الاسترجاع % لثلاث مكررات من كل مستوى تقوية

2. منحنى المعايرة وزمن ظهور المبيد:

بعد معالجة برنامج الجهاز لبيانات نتائج الحقن نحصل على منحنى المعايرة البياني الممثل بمعادلة الخط المستقيم من الدرجة الأولى الذي يعكس العلاقة بين تركيز المبيد (ppm) واستجابة الكاشف (مقدرة بوحدة المساحة) وتم تمثيل هذا المنحنى بيانياً لتصبح جزءاً من الطريقة التحليلية المتبعة شكل (12+13). وكان معامل ارتباط الأومثوات $r^2 = 0.97$ والدايثوات $r^2 = 0$. 99 بينما كان زمن احتباس المبيد Retention Time تحت ظروف تشغيل الجهاز المذكور في فقرة الدراسة التحليلية للهواء يساوي 3.850 دقيقة للأومثوات و 4 دقائق للدايثوات.

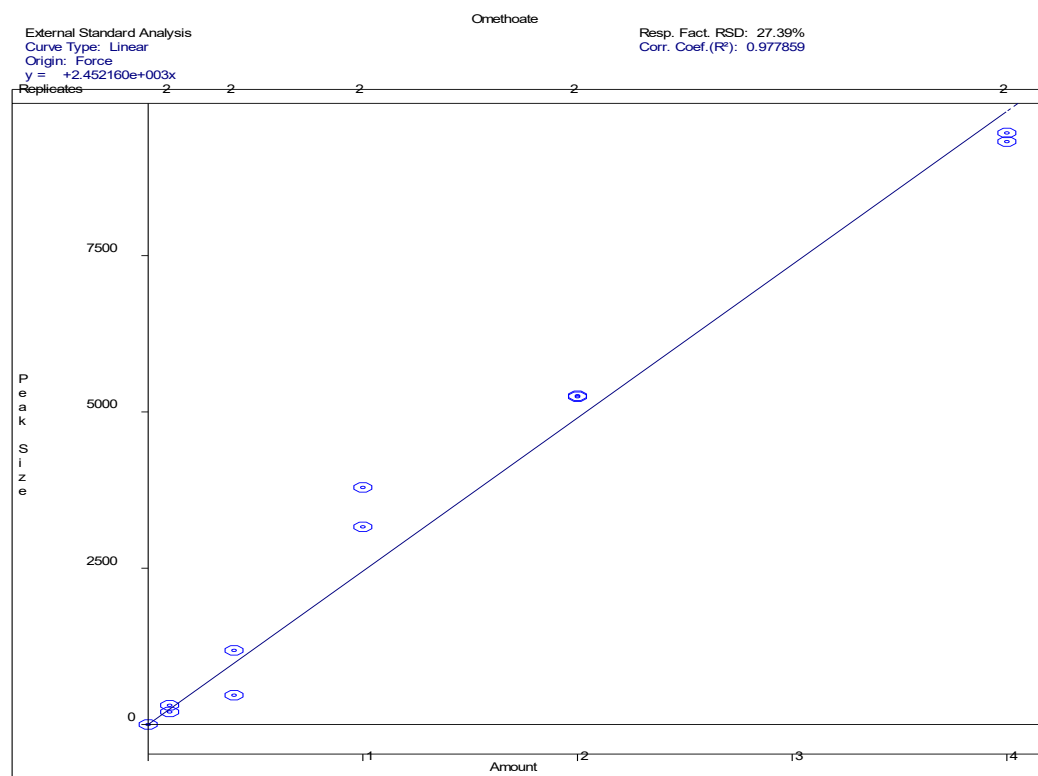
شكل (12) منحنى (المعايرة) الخطية للدايمثوات في عينات الهواء

Calibration Curve Report
File: e:\star\asirmth\apao\mth
Detector: ADC Board, Address: 16, Channel ID: B



شكل (13) منحنى المعايرة (الخطية) للأومثوات في عينات الهواء

Calibration Curve Report
File: e:\star\asirmth\apao\mth
Detector: ADC Board, Address: 16, Channel ID: B



3. بقايا مبيدي الأومثوات والدايمثوات في عينات الهواء :

يبين الجدول (12) كمية بقايا الدايمثوات والأومثوات في عينات الهواء، ويتضح من نتائج الدراسة أننا استطعنا الكشف عن آثار الدايمثوات فقط دون الأومثوات في الهواء المحمل بالجزيئات الملوثة، حيث لم يتم الكشف عن المبيد في عينة الشاهد قبل تطبيق الرش بينما حصلنا على آثار للمبيد أثناء الرش والتي فيها تم اعتيان الهواء حيث تبين أن كمية البقايا بلغت 0.542 ميكروغرام/م³، انخفضت مباشرة إلى 0.14 ميكروغرام/م³ بعد الانتهاء من الرش. كما أنها بلغت 0.050 ميكروغرام/م³ وذلك بعد يوم من الرش. أما الأومثوات فلم يتم الكشف عنه نهائياً خلال مرحلة الدراسة وذلك لأن المبيد كان محملاً على الجزيئات المحملة في الهواء وهي جزيئات تعتبر أسطح جامدة وبالتالي فإن الدايمثوات يتحول للأومثوات بوجود أنزيمات الأكسدة والتي تتواجد فقط في المادة الحية، وقد يكون السبب أيضاً هو التفكك الضوئي والحراري للمبيد.

جدول (12) بقايا الدايمثوات والأومثوات في عينات الهواء

بقايا الدايمثوات ميكروغرام/م ³	بقايا الأومثوات ميكروغرام/م ³	نوع العينة (زمن الجمع)
حد الكشف	حد الكشف	فلتر رقم 3/ قبل الرش
0.542	أقل من حد الكشف	فلتر رقم 4/ أثناء الرش
0.14	أقل من حد الكشف	فلتر رقم 5/ بعد الرش مباشرة
0.051	أقل من حد الكشف	فلتر رقم 6/ بعد يوم من الرش
0.048	أقل من حد الكشف	فلتر رقم 7/ بعد يوم من الرش

متوسط البقايا في يوم الرش = 0.341 ميكروغرام/م³

متوسط البقايا بعد 24 ساعة من الرش = 0.05 ميكروغرام/م³

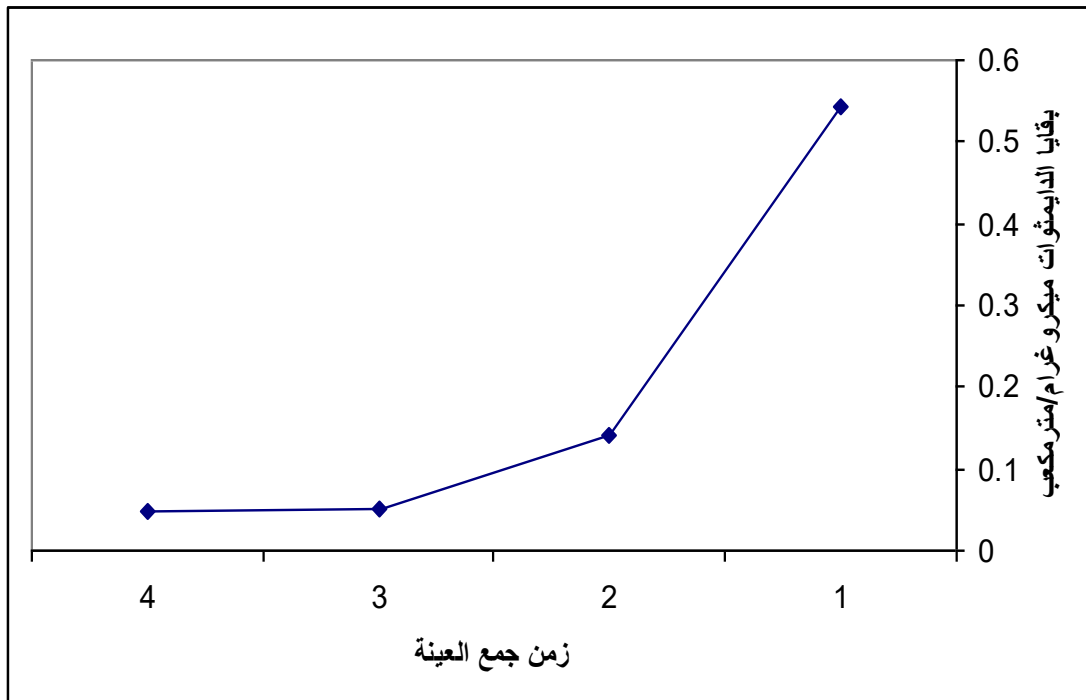
نستنتج من النتائج أن كمية البقايا كانت قليلة جداً بالمقارنة مع ما وجده آخرون في دراساتهم. فقد وجد (Madzhidov, 1970) عند اعتيان عينات الهواء من على مسافة 300 متر من منطقة الرش أن كمية بقايا الدايمثوات بلغت ما بين 60-142 ميكروغرام/م³، علماً أن اعتيان العينات لدينا كانت من منتصف الحقل حيث الرش المباشر ضمن حيز المعاملة. أما (السعيد وآخرون، 2008) فقد وجدوا عند تقدير بقايا المبيدات في هواء أحد مصانع المبيدات أن بقايا الدايمثوات بلغت 55.2 ميكروغرام/م³، علماً أن المصنع يعتبر محيط مغلق وهذا ما

يساعد على وجود أكبر كمية ممكنة من البقايا فيها. نلاحظ الفرق الكبير بين ما وجدته (Madzhidov, 1970) وما بين ما حصلنا عليه في دراستنا، وهذا يعد تناقضاً واضحاً لسلوك المبيد في الهواء، حيث من المعروف أن الدايثوثات من المبيدات التي تسلك طريقها في الهواء مباشرة وتخضع بسرعة كما حدث معنا وهذا ما يتفق مع (Fritz, 1993).

يبين الشكل (14) منحنى اختفاء بقايا الدايثوثات في عينات الهواء، ونلاحظ من الشكل مرور الاختفاء بمرحلتين أساسيتين: المرحلة الأولى: مرحلة الاختفاء السريع جداً خلال الساعات الأولى من المعاملة، حيث بلغت البقايا أثناء تطبيق الرش 0.542 ميكروغرام/م³ وانخفضت مباشرة بع الرش مباشرة إلى 0.14 ميكروغرام/م³ ونسبة فقد وصلت إلى 74.2%. المرحلة الثانية: مرحلة الاختفاء البطيء نسبياً وفيها انخفضت البقايا من 0.14 ميكروغرام/م³ لتصل وخلال 24 ساعة من الرش إلى حوالي 0.05 ميكروغرام/م³.

يمكننا القول أن سبب اختفاء البقايا السريع ربما يكون انتقال جزيئات الهواء المحملة بالمبيد لمنطقة أخرى مع حركة الهواء وترسب هذه الجزيئات على سطح المجموع الخضري للنبات أو التربة مع هطول المطر (Fritz, 1993).

شكل (14) منحنى اختفاء بقايا الدايثوثات في عينات الهواء *



* زمن جمع العينة موضح في الجدول (14)

4. خط انحدار البقايا في الهواء وقيم نصف العمر:

لحساب قيم نصف العمر وفترة الأمان خُللت النتائج إحصائياً باستخدام طريقة التحليل الانحداري لمعادلة من الدرجة الأولى وبالتالي حساب قيمة ميل معامل الانحدار (Slope) و (Intercept) وبينت نتائج التحليل الإحصائي أن عملية تدهور بقايا مبيد الدايمثوات في عينات الثمار قد أخذت منحني من الدرجة الأولى First Order Reaction ممثلاً بالمعادلة:

$$(Y = a + bX)$$

حيث أن:

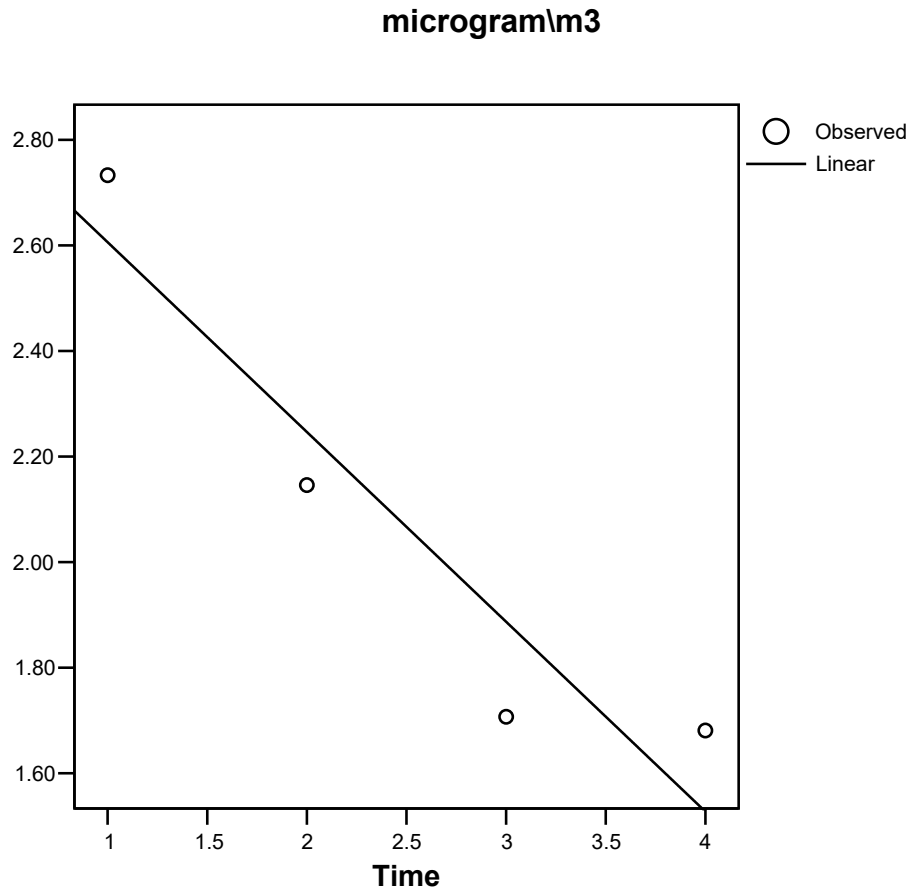
b: تمثل ميل معامل الانحدار و **Y:** تمثل لوغاريتم (البقايا ميكروغرام/م³ × 1000) و **a:** تمثل نقطة تقاطع خط انحدار البقايا مع محور البقايا ميكروغرام/م³ و **X:** الزمن. وعلى أساس ذلك تم حساب معدلات تفكك بقايا المبيد في الهواء (Timme and Frehse, 1980). تم حساب نصف عمر المبيد من المعادلة: $T_{1/2} = \log 2 / b$

لقد أخذ الخط الممثل لانحدار بقايا المبيد في الهواء مع الزمن المعادلة:

$Y = 2.96 - 0.4 X$ (حيث $R^2 = 0.94$) $b = -0.4$ و $a = 2.96$ وبلغ نصف عمر الدايمثوات في الهواء 18 ساعة الشكل (15).

نستنتج مما سبق أن نصف عمر المبيد في الهواء يعتبر قصير بشكل عام مقارنة مع نصف عمره في التربة والثمار وقريب أيضاً مما أثبتته (Fritz, 1993) والتي بلغت 12.8 ساعة، مع العلم أن نصف العمر لدينا كان أكثر بحوالي 4 ساعات ولكن يبقى ضمن الحدود.

شكل (15) التمثيل البياني المستقيم لتحلل بقايا الدايمثوات في الهواء *



* محور العينات يمثل لوغاريتم (البقايا ميكروغرام/م³ × 1000)

الفصل الرابع

الاستنتاجات

Conclusion

بعد معاملة محصول الزيتون بمبيد الدايثوثات وذلك بالمعدل المنصوح به 100 مل مستحضر تجاري /100 ل ماء وجمع العينات من كافة الأوساط (ثمار، تربة، ماء وهواء) ومن ثم استخلاصها وتنقيتها وتحليلها وفق الطرق المرجعية المتبعة تبين لدينا مايلي:

أولاً- الثمار:

- 1- إن استخدام مبيد الدايثوثات وبالتركيز المنصوح به أعطى استمرارية طويلة في ثمار الزيتون، حيث بلغت البقايا 9.264 ملغ/كغ بعد الرش مباشرة، ثم انخفضت بعد ذلك واستمرت حتى نهاية فترة الدراسة بعد 25 يوماً من الرش لتبلغ 0.723 ملغ/كغ.
- 2- كمية البقايا في نهاية فترة الدراسة بعد 25 يوماً من الرش كانت أكبر من الحد الأقصى المسموح به عالمياً ($MRL = 0.5 \text{ mg/kg}$) والتي بلغت 0.723 ملغ/كغ.
- 3- إن فترة الأمان المحلية لمبيد الدايثوثات على الثمار واللازمة للوصول للحد الأقصى المسموح به عالمياً ($MRL = 0.5 \text{ mg/kg}$) بلغت 53.6 يوماً بعد الرش، وهي طويلة جداً وتختلف تماماً عن الفترة المنصوح بها من قبل الشركة الصانعة للمبيد.
- 4- بلغ نصف عمر المبيد في الثمار (الزمن اللازم لاختفاء 50% من البقايا) 8.4 أيام، ويعد كبيراً مقارنة مع بعض الدراسات والأبحاث الأخرى.
- 5- كان مصير المبيد هو تحوله إلى الشكل الأكثر سميةً وهو المشابه الأوكسجيني (الأومثوات) وذلك في اليوم الأول من الرش والذي استمر حتى نهاية فترة الدراسة.

ثانياً- التربة:

- 1- إن استخدام مبيد الدايثوثات وبالتركيز المنصوح به على الثمار أدى إلى انتقال المبيد مباشرة إلى التربة سواء بالسقوط الحر أو نتيجة العمليات الفيزيولوجية وانتقالها من النبات لتمتص عن طريق الجذور في التربة، كما أعطى استمرارية طويلة في التربة، حيث بلغت البقايا 5.059 ملغ/كغ بعد الرش مباشرة، ثم انخفضت بعد ذلك واستمرت حتى نهاية فترة الدراسة بعد 25 يوماً من الرش لتبلغ 1.026 ملغ/كغ.
- 2- بلغ نصف عمر المبيد في التربة (الزمن اللازم لاختفاء 50% من البقايا) 30 يوماً، ويعد كبيراً مقارنة مع بعض الدراسات والأبحاث الأخرى.

الاستنتاجات

conclusion

- 3- كان مصير المبيد هو تحوله إلى الشكل الأكثر سميةً وهو المشابه الأوكسجيني (الأومثوات) وذلك في اليوم الأول من الرش والذي استمر حتى نهاية فترة الدراسة.

ثالثاً - الماء :

- 1- عدم وجود بقايا للمبيد في عينات الماء
- 2- قد يكون السبب في هذه النتيجة السلبية هو عدم قدرة قطرات الرش المحملة بالمبيد من الوصول ساقية الماء الموجودة على بعد 15 متراً من الحقل أو انتقال المبيد مع المياه كونها مياه جارية في الساقية.

رابعاً - الهواء :

- 1- شق المبيد طريقة إلى الهواء مباشرة والدليل اكتشاف بقايا للمبيد رغم قلة كمياتها.
- 2- الاختفاء السريع للبقايا وعدم استمراريتها طويلاً حيث أعطى نصف عمر قصير جداً بلغ 18 ساعة، وربما كان السبب في ذلك هو تعرضه لعوامل الاختفاء كالتفكك الحراري أو الضوئي، أو انتقال الجزيئات المجملّة بالمبيد مع الهواء لمكان آخر بعيد عن الحقل.

في النهاية، نجد أن مبيد الدايثوات من حيث السلوك والمصير في البيئة قد حقق ذلك وسلك طريقه في البيئة حيث تواجد في الثمار والتربة والهواء وإن اختلفت الكميات سواء بالزيادة أو النقصان عن ما وجدته الآخرون. كما أثبتت الدراسة استمرارية المبيد في الثمار والتربة طويلاً على مستوى الظروف البيئية المحلية.

الفصل الخامس

التوصيات والمقترحات

Recommendations

- 1- وجوب الانتباه الجيد لفترة أمان المبيد المكتوبة على لصاقة عبوة المادة وذلك نتيجة الفرق الواضح في هذه الدراسة والدراسات السابقة في القطر بين فترة الأمان المحلية للمبيد والفترة المنصوح بها من قبل الشركة الصانعة على مختلف المحاصيل الزراعية.
- 2- ضرورة إجراء التجارب والتحليل اللازمة على جميع المبيدات المسجلة نظامياً في القطر، وذلك للتأكد من كافة المعلومات الواردة من بلد المنشأ.
- 3- دراسة استمرارية الدائمثوات على نفس المحصول ومحاصيل أخرى وفي ظروف جوية مختلفة.
- 4- دراسة تأثير بعض عمليات التحضير الغذائي لثمار الزيتون (غسيل، تخليل، عصر وغيرها) ودورها في خفض البقايا.
- 5- وضع معايير محلية للحدود القصوى المسموح بها من المبيدات المسجلة في سوريا بشكل خاص وذلك على مختلف المواد الغذائية والنباتات والأوساط البيئية المختلفة.
- 6- نظراً لعدم اكتشاف البقايا في الماء وذلك بسبب عدم الري يقترح إجراء دراسة للمبيد في حقول مروية أو في مجاميع مائية كالأنهار والبحيرات والتي ربما تحتوي على بقايا وهي قريبة من حقول زراعية وتعتبر من مصادر ري هذه الحقول.
- 7- المتابعة والتعميق في دراسة بقايا وسلوك المبيد في الماء الموجود في سوريا بمختلف أشكاله.

الفصل السادس

المراجع

References

- الحجار، محمد جمال. المعمار، أنور والناصر زكريا (2009) سمية المبيدات واختباراتها الحيوية (الجزء النظري). مديرية الكتب والمطبوعات - جامعة دمشق. 59 ص.
- الحجار، محمد جمال والرجب، عبد الجبار (2001) استمرارية مبيدي الدايثوات والدلتامثرين في ثمار العنب تحت الظروف الحقلية في حماه. مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية مجلد 17:2.
- الزميتي، محمد السعيد (1992) تحليل متبقيات المبيدات في الأغذية. كلية الزراعة - جامعة عين شمس - القاهرة. 75-102 ص.
- السعيد، محمد حمزة والدوسري، صالح عبد الله (2008) تقدير متبقيات المبيدات في هواء مصانع المبيدات. مقالة إنترنت.
- الكردى فؤاد و أبو نقطة فلاح (1976) حساب محتوى العضوية في التربة. كتاب علم الأراضي-الجزء العملي. المطبعة الجديدة-كلية الزراعة-جامعة دمشق. 50-78 ص.
- المجموعة الإحصائية الزراعية (2007) محصول الزيتون. وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي - الجمهورية العربية السورية.
- شاكر، خلود عبد المجيد. العادل، خالد محمد والسامرائي عدنان (1991) تلاشي بقايا مبيد فينتروثيون (سوميثيون) في الخيار المزروع في البيوت المحمية. مجلة وقاية النبات العربية. 9(2):80-83 ص.
- عبد الحميد، زيدان هندي (1988) الاتجاهات الحديثة في المبيدات ومكافحة الآفات - الجزء الثاني: التواجد البيئي والتحكم المتكامل. الدار العربية للنشر. 25 ص.
- عبد الحميد، زيدان هندي (1999) أساسيات تحليل مبيدات الآفات. المكتبة الأكاديمية. 63 - 530 ص.
- عبد الحميد، زيدان هندي (2001) الموارد والاتساخ بالمبيدات. جانزا جروب للنشر - الطبعة الأولى. 138 ص.
- عبد الحميد، زيدان هندي (2003) وبائية التعرض المزمّن للمبيدات بين الصحة العامة والبيئة، كانزا جروب للنشر. كلية الزراعة - جامعة عين شمس - القاهرة. 512 ص.
- كحيل، هيثم ديب (2000) دراسة بقايا مبيدي الدايثوات والكلوربيريفوس في ثمار التفاح وانتقالها إلى حليب الأبقار المغذاة على ثمار معاملة. رسالة دكتوراه - كلية الزراعة - جامعة دمشق.
- منصور، ريتا (2007) دراسة تحليلية للأثر المتبقي لمبيد الأوكساميل في التربة وفي نبات الخيار والبندورة. رسالة دكتوراه - كلية العلوم - جامعة دمشق.

References

- Ahmad, R.; Kookana, R.S.; Megharaj, M. and Alston, A.M. (2004)** Aging reduces of the bioavailability of even a weakly sorbed pesticides in soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (9). 2084-2087.
- Albi, M. and Reijano, N. A. (1982)** Analytical methods of dimethoate residues in olives and oil. *J. Agric. Food Chem.* Vol.47: 1134-1137.
- Alexander, M. and Rosenberg, A. (1979)** Microbial cleavage of various Organophosphorus insecticides. *Applied and environm. Microbiol.*, 37(5):886-891.
- Aoki et al., (1975)** Comparative Study of Methods for the Extraction of Eleven Organophosphorus Pesticide Residues in Rice, *JAOAC*, Vol. 58, No. 6, pp. 1286-293.
- Bardy, U.E. JR. and Arthur B.W. (1963)** Biological and Chemical Properties of Dimethoate and Related Derivatives. *Journal of Economic Entomology*, Vol.56 (4): 477-482.
- Barefoot, A. C. (1985)** Photodegradation of C14-Oxamyl on Soil. Dupont Internal Report AMR. 334-385. int.
- Bazzi, B.; de Pietri-Tonelli, C. and Barontini, A. (1960)** persistenz d'attività dachicida nelle olive appartenente a piante trattate, in diverse epoche, con Rogor e con parathion. Milano: 1st. Ric. agrar. Soc. Montecatini.
- Pesticide Manual. (2006)** BCPC - the e- Pesticide Manual. Version 3.2, 13th Edition.
- Bewick D. W.; Bharti H. and Vickers J. A (1987)** 11th International Congress of Plant Protection. 5-9 oct., Manila.
- Brenneck, R. (1990)** Method for Gas Chromatographic Determination of Residue of Triaperthenol (RSW 9411) and Metabolites in Plant Material, Soil and Water. *Pflan zenschutz-Nachrichten Bayer.* 43. 159-201.
- Cabras, P.; Angioni, A.; Garau, V. L.; Melis. M.; Pirisi, F. M.; Karim, M. and Minelli, E. V. (1997)** Persistence of Insecticide Residues in Olives and Olive Oil. *J. Agric. Food Chem.* Vol.45: 2244-2247.
- Cabras, P.; Angioni, A.; Melis. M.; Pirisi, F. M. and Minelli, E. V. (1997)** Simplified Multiresidue Method for Determination of Organophosphorus Insecticides in Olive Oil. *J. Agric. Food Chem.* Vol.761: 327-331.
- Cabras, P.; Diana, P.; Meloni, M. and Pirisi, F.M. (1982)** Residue Determination of Some Insecticides and Fungicides on Grapes by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography. *J. Agric. Food Chem.* Vol.30: 569-572.
- Cabras, P.; Spanedda, L.; Garau, V. L.; Melis. M. and Pirisi, F. M. (1993)** Persistence and Fate of Fenthion in Olives and Olive Products. *J. Agric. Food Chem.* Vol.41: 2431-2433.
- Chaput, D. (1988)** Simplified Multiresidue method for liquid chromatographic in fruits and vegetables. *J. Assoc. off. Anal. Chem.* 71: 542-546.
- Cheminova (1994)** Dimethoate technical. Residues studies in Water, Air, Soil and Olive.
- Cox, L; Hermosin, M.C. and Comejo, J. (1993)** Adsorption of methomyl by soils of southern Spain and soil components. *Chemosphere.* 27 (5). 837-844.
- Degradation and Sorption Parameters.** Chapter 8, PLAP-Monitoring Results. May 1999- June 2000.
- Dekok. A. and Hiemstra, M. (1992)** *JAOAC.* 75 (6). 1063. int. C.
- Dekok. A.; Hiemstra, M. and Vreeker, C. (1987)** *Chromatographia* 24, 469. int.

- Dekok, A.; Hiemstra, M. and Vreeker, C. (1990)** *Chromatographia* 507, 459.
int.
- Dogheim S.M.; Gad Allah S.A.; El-Syes S.M.A.; Almaz M.M. and Salma E.Y. (1996)** Organochlorine and Organophosphorus Pesticide Residues in Food from Egyptian Local Markets. *Journal of AOAC International*. Vol.79 (4): 949-952.
- Duff, W.G. and Menzer, R.E. (1973)** Persistence, mobility, and degradation of 14C- dimethoate in soils. *Environ. Entomol.* 2 (3):309- 318.
- Eichelberger, J.W. and Lichtenberg, J.J. (1971)** Persistence of pesticides in river water. *Environ. Sci. Technol.* 5:541.
- El Beit, I.O.D., Wheelock, J.V. and Cotton, D.E. (1977)** Factors affecting the fate of dimethoate in soils. *Int. J. Environ. Stud.* 11(2):113-124.
- FAO (1984)** pesticide residues in food, FAO Plant Production and Protection, paper 88/1: 136-151.
- FAO (1990)** pesticide residues in food, FAO Plant Production and Protection, paper 103/1: 125-144.
- FAO (1994)** pesticide residues in food, FAO Plant Production and Protection, paper 131/1: 383-396.
- FAO (1998)** pesticide residues in food, FAO Plant Production and Protection, paper 152/1: 381-512.
- FAO (2003)** pesticide residues in food, FAO Plant Production and Protection, paper 027/1: 5.
- FAO/WHO (1967)** Dimethoate. In: Evaluation of some pesticide residues in food, Rome, Food and Agricultural Organization of the United Nations, p. 232.
- Ferreira, J.R.; Falco, M.M. and Tainha, A. (1987)** Residues of Dimethoate and Omethoate in Peaches and Apples Following Repeated Applications of Dimethoate. *J. Agric. Food Chem.* Vol.35: 506-508.
- Ferreira, J.R. and Tainha, A.M. (1983)** Organophosphorus Insecticides Residues in Olives and Olive Oil. *Pesticide Science*. Vol.14: 167-172.
- Fillion, J.; Hindle, R.; Lacroix, M. and Selwyn, J. (1995)** Multiresidue Determination of Pesticides in Fruit and Vegetables by Gas Chromatography-Mass-selective Detection and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Journal of AOAC International*. Vol. 78(5): 1252-1266.
- Fritz, R. (1993)** Pesticides in the atmosphere. *Pflanzenschutz Nachrichten Bayer*. Vol. 461 (64). P: 248-249.
- Getzin, L.W. and Rosefield, I. (1968)** organophosphorus insecticide degradation by heat-labile substances in soil. *J. Agr. Food Chem.* 16(4):598-601.
- Graham-Bryce, I.J. (1969)** Diffusion of organophosphorus insecticides in soils. *J. Sci. Food Agr.* 20:489-494.
- Hegazy, M.E.A.; Abdel-Razik, M.; EL-Hadidi, M.F.; Abu-Zahum, M.; Shokr S.A. and Ibrahim Y.S. (1999)** Residual Behavior of Certain Pesticides on and in Grape Leaves. *Egyptian Journal of Agricultural Research*. Vol.77 (1): 159-169.
- Hiskia, A. E.; Atmajidou, M. E. and Tsipi, D. F. (1998)** Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Greek Virgin Olive Oil by Capillary Gas Chromatography. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 46: 570-574.
- Hoskins W.M (1961)** Mathematical Treatment of the Rate of Loss of Pesticide Residues. FAO Plant Protection. Bull. 9: 163-168.
- Iwata Yutaka; Dusch, M.E.; Carman, G.E. and Gunther, F.A.(1979)** Worker Environment Research: Residues from Carbaryl, Chlorobenzilate, Dimethoate and Trichlorofon Applied to Citrus Trees. *J. Agric. Food Chem.* Vol.27 (6):1141-1145.

- Jerrold, H.Z (1984)** Biostatistical Analysis, Second edition. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs and New Jersey 07632 pp: 718.
- Kadoun, A.M. and Mock, D.E. (1978)** Herbicide and insecticide residues in tailwater pits: water and pit bottom soil from irrigated corn and sorghum fields. *J. Agric. Food Chem.* 26(1):45-50.
- Kawamori, J., Saito, T. and Iyatomi, K. (1971)** The fate of organophosphorus insecticides in soils. Part 1. The retention of ³²P- labeled disulfaton and dimethoate in three soils. *Botyu-Kagaku*, 36(1):7-12.
- Khan, A. J; Azam, K.M. and Razvi, S. A. (2002)** Pesticide Residues Analysis of Date Palm fruits by Gas Chromatography Mass Spectrophotometer. Sultanate of Oman. Internet Pages.
- Khan, M. Z.; Ghole, S. and Murshed, A. V. (2005)** Effect of Dimethoate Residues on Soil Micro-arthropods Population in The Valley of Zendan in Yemen. *Journal of Applied Science and Environmental Management*. Vol.10: 37-41.
- Knight B. and Tomlinson T.E (1967)** *Journal of Soil Science*. Vol.18, 233.
- Koehn, S. Z. (1984)** Treatment and Disposal of Pesticide Wastes. ACS Washington DC, p:297.
- Kuo, H. W.; Li, C. S. and Wang, J. D. (1993)** Occupational exposure to 4,4'-bipyridyl vapor and aerosol during paraquat manufacturing. *American Industrial Hygiene Association Journal*. 54(8):440-445.
- Lee, S.; Papathaksis, M.L.; Feng, H.M.C.; Hunter, G.F. and Carr, J.E. (1991)** Multipesticide Residue Method for Fruits and Vegetables: California Dep. Of Food and Agriculture. *Journal of Analytical Chemistry*. Vol.339: 376-383.
- Lee, Y.W. and Westcott, N.D.(1981)** Gas Chromatographic Quantitation Analysis and Persistence of Dimethoate and Dimethoxon Residues on and in Wheat Plants. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 29(4): 860-862.
- Lu, C.; Kedan, G.; Andersen, J.F.; Krssel, J. C. and Fenske, R.A. (2004)** Multipathway Organophosphorus pesticide exposures of preschool living in agricultural and non agricultural communities. *Environmental Research*. 96(2004): 283-289.
- Madzhidov, U.A. (1970)** Atmospheric pollution with fosfamid in agricultural application. *Med. J. Uzb.*, 9: 40-42 .
- Melnikov, N.N.; Volkov, A.I. and Korotkova, O.A. (1977)** Pesticides and the environment. Moscow, Khimiya Publishers, pp. 240.
- Meloan C.E. (1996)** Pesticides Laboratory Training Manual. AOAC International, p. 464.
- Meloan C.E. (1996)** Pesticides Laboratory Training Manual. AOAC International, p. 296- 307.
- Meyer, R. V. (2006)** Practical high performance liquid chromatography. Wiley. 4-143.
- Mikio, C.; Fulop, J.; Mcgravey, D. and Potter, W. (1993)** Distribution and Persistence of Oxamyl in Relation to root-lesion Nematode Control following seed treatment of Corn. *J. Agric. Food Chem.* Vol.41: 2160-2163.
- Moody, R. P; Prasad, R; Greenhalgh, R. and Weinberger, P. (1977)** Fate of fenitrothion in forest trees.VI. Some factors affecting rate of dissipation from Balsam fir and White spruce in pesticide management and insecticide resistance. Ed. By Waston, D.L and Brown, A.W.A. pp: 583-598. Acad Press.
- Nelson, K.A.; Menzer, R.E. and Ditman, L.P. (1966)** Dimethoate Residues in Leafy Crops. *Journal of Economic Entomology*, Vol.59 (2): 404-406.
- Nicholls P. H. and Evans A. A (1985)** *Proc Brit Crop Prot Conf Weeds* p. 333.

Noble, A. (1984) Breakdown rates of dimethoate on post-harvest fruit dips. Accepted for publication in Pesticide Science 1984.

Nunes, G.; Ribeiro, M.; Polese, L. and Barcelo, D. (1998) Comparison of Different Clean-up Procedures for Determination of N-methyl carbamate insecticides in Vegetable matrices by High Performance Liquid Chromatography with UV detection. *Journal of Chromatography. A* 795 Elsevier. 43-51.

OECD (1981) Guideline for Testing of Chemicals. No.106- Adsorption, Desorption.

Parkash, O.M. and Verma, A.N.(1983) Effect of pre and Transplanting time Soil Application of Dimethoate and Disulfaton granules on the Residues of these insecticides in/on Brinjal Fruits. *Indian J. Ent.* Vol. 45(1): 16-19.

Pesticide Analytical Manual(PAM), 3rd ed.; U.S. Department of Health and Human Services. Food & Drug Administration; U.S. Government Printing Office; Washington, DC, (1994) Vol. I.

Prieto, A.; Ettiene, G.; Medina, D.; Buscema, I.; Gunzalez, G. and Araujo, L.(1999) Analyzing Organophosphorus Pesticides in Wines using Graphitized Carbon black Extraction Cartridges. *Food Additives and Contaminants.* Vol. 16(2): 57-61.

Regupathy, A.; Habeebullah, B. and Balasubramanian, M. (1984) Studies on Dissipation of Certain insecticides in/on Radish. *Indian Journal of Entomology*, Vol. 46(2): 174-178.

Rizos Chaido Lentza (1994) Monitoring Pesticide Residues in Olive Products: Organophosphorus Insecticides in Olives and Oil, *Journal of AOAC International.* Vol.77 (5): 1096-1100.

Roberts, T. R and Hutson, D. V. (1999) Metabolic Pathways of Agrochemicals. The royal society of chemistry. P: 561-565.

Rubinson Judith. F. and Rubinson Kenneth A. (1998) Contemporary Chemical Analysis. Simon Hschaster / Aviacom Company. USA, PP. 613.

Russo, C; Lanza, M. C. and Tomaselli, F. (1992) Size exclusion chromatography as clean-up method in methomyl residue determination on citrus fruits. *Industries-alimentary* 31: 117-119 (abstract).

Sances, F; Gaston, L. K; Campos, R; Dusch, M. and Tascaon, N. C. (1993) Multiple insecticide treatments affect harvest residues of lettuce. *J. Econ. Entomol*, 86: 1781- 1785.

Santi, R. and Giacomelli, R. (1962) Metabolic fate of P32-labelled dimethoate in olive fruits and some toxicological implications. *J. Agric. Food Chem.* 10:257.

Sawaya, W.N.; Al-Awadhi, F.A.; Saeed, T.; Al-Omair, A., Ahmad, N.; Husain, A.; Khalafawi, S.; Al-Amiri, H.; Al-Otaaibi, J. and Al-Saqer, J. (1999) Dietry Intake of Pesticide: State of Kuwait total diet study. *Food Additives and Contaminants.* Vol. 16, No.11, 473-480.

Szeto, S.Y.; Vernon, R.S. and Brown, M.J. (1985) Degradation of Dimethoate and Pirimicarb in Asparagus. *J. Agric. Food Chem.* Vol.33: 763-767.

Timme, G and Frehse H. (1980) Statistical interpretation and graphic representation of the degradational behavior of pesticide residues. *Nachrichten Bayer*, Vol. 1: 47-60.

United State Environmental Protection Agency (EPA). (1993) Dimethoate residues.Internet article.

Vig, K.; Singh; D. K.; Agarwal, H. C.; Dhawan, A. K. and Durega, P. (2001) Effect of Repeated Pesticide Application on Soil Properties in Cotton Fields. Internet Article.

Watson, J. E. (1996) Pesticide as a source of pollution (Chapter- 17). In pollution science (Ed) by. Brendecke et al, Academic Press, P: 253-265.

WHO (1990) Report on poisoning of peoples by pesticides.

Woodham, D. W; Reeves, R. G; Williams, C. B; Richardson, H. and Bond, C. A. (1974) Residues of Dimethoate and its oxygen analog on and in citrus leaves following ahelicopter treatment of the trees with dimethoate ultra-low volume concentrate and high volume spray. *J. Agric. Food Chem.* 22(4):731-734.

Worthing C.R. and Hance R.J. (1991) "The Pesticide Manual", ninth edition, a world Compendium, British Crop Protection Council, (London).

Yao, Y.; Tudurin, L.; Harner, T.; Blanchard, P.; Waite, D.; Poissant, L.; Nurphy, C.; Belzer, W.; Aulagnier, F.; Li, Y. F. and Sverko, E. (2006) Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions. *Atmospheric Environment.* 10(20): 3-39.

Zweig, G and Sherma, J. (1975) Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Organophosphate Pesticides. pp: 195.

Zwick, R. W.; Kiigemagi, U. and Field, G.J. (1977) Residues of Dimethoate and Dimethoxon on Sweet Cherries Following Air Carrier Application. *J. Agric. Food Chem.* Vol.25: 937-940.

ملحق (1) الجداول

الصفحة	رقم وعنوان الجدول
14	جدول (1) نتائج الدراسات المرجعية عن بقايا الدايمثوات في الزيتون
48	جدول (2) معلومات عن عينات الهواء المجموعة
61	جدول (3) ظروف عمل جهاز GC أثناء تحليل عينات الدراسة
64	جدول (4) الحالة الجوية السائدة خلال فترة التجربة
66	جدول (5) كفاءة استرجاع المبيدات من ثمار الزيتون
69	جدول (6) بقايا الأومثوات والدايمثوات في ثمار الزيتون
76	جدول (7) كفاءة استرجاع المبيدات من التربة
77	جدول (8) خواص التربة الفيزيائية
78	جدول (9) بقايا الأومثوات والدايمثوات في تربة الزيتون
84	جدول (10) كفاءة استرجاع المبيدات من الماء
86	جدول (11) كفاءة استرجاع المبيدات من عينات الهواء
88	جدول (12) بقايا الأومثوات والدايمثوات في عينات الهواء

ملحق (2) الأشكال

الصفحة	رقم وعنوان الشكل
48	شكل (1) جهاز اعتيان عينات الهواء
67	شكل (2) منحني المعايرة (الخطية) للدايمثوات في عينات الثمار
68	شكل (3) منحني المعايرة (الخطية) للأومثوات في عينات الثمار
64	شكل (4) منحني اختفاء بقايا المبيد من ثمار الزيتون
71	شكل (5) التمثيل البياني المستقيم لتحلل بقايا الدايمثوات في الثمار
77	شكل (6) منحني المعايرة (الخطية) للدايمثوات في عينات التربة
78	شكل (7) منحني المعايرة (الخطية) للأومثوات في عينات التربة
79	شكل (8) منحني اختفاء بقايا المبيد من التربة
83	شكل (9) التمثيل البياني المستقيم لتحلل بقايا الدايمثوات في التربة
85	شكل (10) منحني المعايرة (الخطية) للدايمثوات في عينات الماء
85	شكل (11) منحني المعايرة (الخطية) للأومثوات في عينات الماء
87	شكل (12) منحني المعايرة (الخطية) للدايمثوات في عينات الهواء
87	شكل (13) منحني المعايرة (الخطية) للأومثوات في عينات الهواء
89	شكل (14) منحني اختفاء بقايا الدايمثوات من الهواء
91	شكل (15) التمثيل البياني المستقيم لتحلل بقايا الدايمثوات في الهواء

ملحق (3) المخططات

الصفحة	رقم وعنوان المخطط
39	مخطط (1) مبدأ عمل جهاز اعتيان الهواء
55	مخطط (2) طريقة استخلاص البقايا من عينات الثمار
57	مخطط (3) طريقة استخلاص البقايا من عينات التربة
59	مخطط (4) طريقة استخلاص البقايا من عينات الماء
60	مخطط (5) طريقة استخلاص البقايا من عينات الهواء
63	مخطط (6) تجربة حساب نسبة المادة العضوية في التربة

ملحق (4) قائمة بأهم المصطلحات العلمية

ADI	Acceptable daily intake	الوجبة اليومية المقبولة
a.i.	Active ingredient	المادة الفعالة
BCPC	British Crop Production Council	مجلس إنتاج المحاصيل البريطاني
b.p.	Boiling point	نقطة الغليان
b.w.	Body weight	وزن الجسم
CAS No.	Chemical Abstract Service	رقم خدمة الاختصار الكيميائي
DT50	Half-life	نصف العمر
ECD	Electron Capture Detector	كاشف اللقط الإلكتروني
EPA	Environmental Protection Agency	وكالة حماية البيئة
Et al.	And others (authors)	ومؤلفون آخرون
FAO	Food & Agriculture Organization	منظمة الأغذية والزراعة
FID	Flame Ionization Detector	كاشف التأين باللهب
f.p.	Freezing Point	نقطة التجمد
FPD	Flame Photometric Detector	كاشف اللهب الضوئي
GC	Gas Chromatography	كروماتوغرافيا الغاز
GC- MS	Gas Chromatography-Mass Spectrophotometer	كروماتوغرافيا الغاز - مطياف الكتلة
GLC	Gas Liquid Chromatography	كروماتوغرافيا الغاز - السائل
Ha	Hectares	هكتار
HI	Hectoliter	100 لتر
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	كروماتوغرافيا السائل العالي الأداء
IPM	Integrated Pest Management	الإدارة المتكاملة للآفات
LC	Liquid Chromatography	كروماتوغرافيا السائل
IUPA C	International Union of Pure & Applied Chemistry	الإتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية والنقية
LOQ	Limit of Quantification	حد التقدير الكمي
NPD	Nitrogen Phosphorus Detector	كاشف النيتروجين-فوسفور
ppb	Part per billion	جزء في البليون
ppm	Part per million	جزء في المليون
UNEP	United Nations Environment Programme	برنامج الأمم المتحدة للبيئة
WHO	World Health Organization	منظمة الصحة العالمية

Syrian Arab Republic

Damascus University

Faculty of Agriculture

Department of Plant Protection



***Study of Stability and Distribution of Dimethoate in
Olive Fruits, Soil, Water and Air***

Master Thesis

By

Mohammad Maher Khaznawi

Under Supervision

Dr. M. Jamal Hajjar

Dr. Marwan Dimashqi

2009-1430

Syrian Arab Republic

Damascus University

Faculty of Agriculture

Department of Plant Protection



***Study of Stability and Distribution of Dimethoate in
Olive Fruits, Soil, Water and Air***

Master Thesis

By

Mohammad Maher Khaznawi

2009-1430