

تحديد بعض الشروط المثلى لتحليل المبيدين الفوسفوريين Dichlorovos و Dimethoate في ترب الزراعات المحمية لمنطقة برج اسلام - محافظة اللاذقية باستخدام تقانة HPLC

د. هاجر ناصر*

د. طارق عراج**

ضياء علي***

(تاريخ الإيداع 18 / 2 / 2020. قُبل للنشر في 21 / 9 / 2020)

□ ملخص □

أُجريت هذه الدراسة في محافظة اللاذقية (قرية برج اسلام) بهدف دراسة مستوى تلوث تربة الزراعات المحمية بمبيدين هما Dichlorovos و Dimethoate من مجموعة المبيدات الفوسفورية العضوية، وقد تم تحديد طول الموجة المناسب لتحليل كل من المبيدين باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء المزودة بكاشف UV/DAD. بينت نتائج الدراسة أن طول الموجة المناسب لتحليل مبيد Dimethoate هو 200 nm، بينما كان طول الموجة المناسب لتحليل Dichlorovos 195 nm، وقُدِّرَت نسب الاسترجاع للمبيد Dimethoate عند طول الموجة 200 nm فكانت 101.33 ± 3.868 وللمبيد Dichlorovos عند طول الموجة 195 nm كانت 98.995 ± 2.078 . كما أظهرت الدراسة أن تربة الزراعات المحمية ملوثة بآثار المبيدين فقد وُجد Dimethoate بتركيز تتراوح بين (0.839–2.668) ppm، في حين وُجد Dichlorovos بتركيز تتراوح بين (10.046–44.359) ppm، مما يدل على الاستخدام المكثف للمبيدين لاسيما Dichlorovos الذي كان تركيزه أعلى من تراكيز Dimethoate في المواقع المدروسة.

الكلمات المفتاحية: المبيدات الفوسفورية العضوية، آثار المبيدات، التربة، HPLC–DAD، سورية.

* أستاذ - كيمياء تحليلية، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

** مدرس - قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

*** طالبة دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

diaa.alidws@gmail.com

Determination of some Optimal Conditions for Analyzing the two Organophosphorus Pesticides Dimethoate and Dichlorovos in Greenhouses' Soil in Burj-Islam - Lattakia by HPLC

Dr. Hajer Nasser*
Dr. Tareq Arraj**
Diaa Ali***

(Received 18 / 2 / 2020. Accepted 21 / 9 / 2020)

□ ABSTRACT □

This study was conducted in Lattakia Governorate (Burj Islam Village) to study the level of contamination of the greenhouses soil with the two organic phosphorous pesticides Dimethoate and Dichlorovos. The optimal wavelength was determined for the analysis of both pesticides using High Performance Liquid Chromatography (HPLC) technology with UV/DAD detector. According to the results, the optimal wavelength for the analysis of Dimethoate is 200 nm, while it was 195 nm for the analysis of Dichlorovos. The recovery of Dimethoate was estimated at wavelength 200 nm which was 101.33 ± 3.868 and for dichlorvos at wavelength 195 nm when it was 98.995 ± 2.078 . The results also showed that the greenhouses soil were contaminated with the residues of both pesticides, Dimethoate was detected in concentrations between (0.839 - 2.668) ppm, while Dichlorovos concentrations were between (10.046 - 44.359) ppm, indicating extensive use of both especially Dichlorovos, whose concentrations were higher than Dimethoate's in the studied sites.

Keywords: organophosphorus pesticides, pesticides residues, soil, HPLC-DAD, Syria.

* Professor - Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Assistant Professor - Environmental Chemistry, Higher Institute of Environment Researches, Tishreen University, Lattakia, Syria.

*** Postgraduate Student (Master) - Environmental Chemistry, High Institute of Environmental Researches, Tishreen University, Lattakia, Syria. diaa.alidws@gmail.com

مقدمة:

أصبحت مبيدات الآفات مكوناً هاماً من مكونات النظم الزراعية، لذا ازداد إنتاج المبيدات على مستوى العالم بمعدل حوالي 11% سنوياً من 0.2 مليون طن في عام 1950 إلى أكثر من 5 ملايين طن بحلول عام 2000 [1]. لكن رغم الفوائد الكبيرة التي حققتها المبيدات إلا أنها سببت أضراراً جمة على مكونات البيئة، بسبب سوء استخدامها أو الإفراط فيه، مما أدى إلى تزايد تركيزها من عام إلى آخر سواء في التربة أو في الماء أو في أجسام الكائنات الحية [2].

تصنف المبيدات حسب تركيبها الكيميائي إلى عدة مجموعات أهمها المبيدات غير العضوية والمبيدات الكرباماتية والبيرثرونيديّة والمبيدات العضوية من أصل نباتي والمبيدات العضوية الصناعية التي تشمل المبيدات الكلورية العضوية والمبيدات الفوسفورية العضوية [3]. إذ تعرف المبيدات الفوسفورية العضوية Organophosphorus Pesticides (OPPs) بأنها مركبات عضوية تحتوي على عنصر الفوسفور، بعضها ثابت كيميائياً وحيوياً ويحقق مكافحة فاعلة طويلة الأمد، وتستخدم في مجال الزراعة والإنتاج الحيواني وفي مجال الصحة العامة [3, 4, 5]. وقد ازداد استخدامها في جميع أنحاء العالم لحماية المحاصيل بسبب كفاءتها العالية في مكافحة الآفات وتكلفتها المنخفضة، وحلت تدريجياً محل مبيدات الآفات الكلورية العضوية التي خُطر معظمها بسبب فترة بقائها الطويلة في البيئة [6]. تتضمن المبيدات العضوية الفوسفورية ما يزيد عن 250 نوعاً من المواد الكيميائية المصنعة في جميع أنحاء العالم يستخدم منها 140 مركب تقريباً كمبيدات لحماية المحاصيل الزراعية من الآفات المختلفة أو القضاء على الحشرات الضارة [7]. وهي تؤثر على الجهاز العصبي للحشرات حيث أنها ترتبط بالأنزيم المفكك للناقل العصبي مما يحدث خلل في الوظيفة العصبية [8, 9].

هذا وقد ازدادت الزراعات المحمية في الساحل السوري بشكل ملحوظ، وأصبح السوق السوري يعتمد على استهلاك الكثير من الخضراوات من الزراعات المحمية. تساعد الظروف في البيوت البلاستيكية من ناحية درجة الحرارة والرطوبة إلى حدوث إصابات مرضية وحشرية ونيماطودية، مما يتطلب استخدام المبيدات بتركيز عالية لمكافحتها [10].

تستقبل التربة الزراعية المبيدات الفوسفورية العضوية من خلال التطبيق المباشر على سطح التربة أو أثناء تطبيق المبيدات على المحاصيل، ويمكن أن تتلوث التربة أيضاً بمياه الري الزراعية الملوثة بهذه المبيدات، وبالمقابل يمكن أن يتم تصريف هذه المبيدات من التربة إلى المياه السطحية أو يتم ترشيحها إلى المياه الجوفية، وتشكل الانبعاثات من التربة أيضاً مصدراً هاماً لتلوث الهواء، وهكذا تُعد التربة خزاناً رئيساً ومصدر انبعاث ثانوي للملوثات العضوية بما في ذلك المبيدات الفوسفورية العضوية [6].

يتراوح نصف عمر المبيدات الفوسفورية في التربة بين أيام، أسابيع وأشهر [1]. لكن الاستخدام المستمر والمكثف لهذه المبيدات يكسبها صفة تراكمية. وإنّ لآثار المبيدات في التربة أضراراً عديدة أهمها سمية النباتات وتلوث السلسلة الغذائية عند امتصاص جذور النباتات لآثار المبيدات [11]، وهذا لا يحدث ضرراً مباشراً على صحة الإنسان وإنما تكمن خطورته على المدى الطويل. فقد بينت الدراسات أن آثار المبيدات تسبب الاضطرابات السلوكية العصبية، اضطرابات النمو، اضطرابات الغدد الصماء، العيوب الخلقية، ضعف المناعة والسرطانات. كما أنها تؤثر على الخصائص الحيوية للتربة كتعداد الأحياء الدقيقة، خصوبة التربة، وبعض اللاقاريات التي تعيش فيها كدودة الأرض. بالإضافة إلى أنها تلوث المياه الجوفية والسطحية من خلال الترشيح والجريان السطحي [8, 12, 13, 14].

ازداد الاهتمام بالمخاطر الصحية المرتبطة بآثار مبيدات الآفات بشكل عام والمبيدات الفوسفورية بشكل خاص في البيئة [1]، إذ تمت دراسة الأثر المتبقي للمبيدات الفوسفورية العضوية في الحبوب [15]، والخضروات [10، 13، 16]، والفواكه [17]، والحليب [18]، والأسماك [19]، والمياه السطحية [7]، والمياه الجوفية [20]. لكن الدراسات حول الأثر المتبقي لهذا النوع من المبيدات في التربة محدودة [1].

درس Mahajan ورفاقه طول الموجة المناسب للكشف المتزامن لمبيدي profenofos و fenthion من مجموعة المبيدات الفوسفورية العضوية حيث درست القيم الكروماتوغرافية عند أطوال موجية تراوحت بين 190 و 330 nm، وتبين أن طول الموجة 210 nm هو الأمثل للكشف المتزامن عن هذين المبيدين [21]. وقد بين Nollet أن طول الموجة المناسب للكشف عن مبيدي Dimethoate ($C_5H_{12}NO_3PS_2$) و Dichlorovos ($C_4H_7Cl_2O_4P$) هو أقل من 200 nm [22]. وفي حين تم تحليل هذين المبيدين عند أطوال موجية مختلفة لذلك أجري في هذا البحث تحديد طول الموجة الأمثل لتحليل هذين المبيدين.

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث:

تتركز أهمية البحث في تسليط الضوء على تلوث ترب الزراعات المحمية في محافظة اللاذقية بالمبيدات الفوسفورية العضوية، إذ أن هذه التربة لم تخضع سابقاً لأي برامج مراقبة أو تقييم التلوث بالمبيدات ولا سيما المبيدات الفوسفورية، لذلك جاء البحث لكي يساهم في وضع الأسس الأولية لمعرفة مدى تأثير الأثر المتبقي للمبيدات الفوسفورية العضوية في النظم البيئية الحية وصحة الإنسان.

أهداف البحث:

- تحديد طول الموجة المناسب كشرط من الشروط المثلى لتحليل مبيدي Dimethoate و Dichlorovos.
- دراسة وجود هذين المبيدين في مجموعة من ترب الزراعات المحمية في محافظة اللاذقية - منطقة برج اسلام، وتحديد تركيزها.

طرائق البحث ومواده:

1- المواد المستخدمة

أستخدمت مواد مرجعية عيارية للمبيدات المدروسة بنقاوة 98.5 - 98.9 لكل من Dimethoate, Dichlorovos على التوالي (إنتاج شركة AccuStandard Inc الأمريكية). مذيبات عضوية (نظامي الهكسان والأسيتون والأسيتونتريل والميتانول والبروبانول) نقاوة HPLC grade. خراطيش التنقية (SUPCLEAN LC-18 SPE) Tube سعة 1 مل (إنتاج شركة SUPELCO الأمريكية). أسطوانة آزوت، وأدوات زجاجية مختلفة.

2- الأجهزة المستخدمة

جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC (إنتاج شركة Shimadzu اليابانية) الموجود في مخبر المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين، والمزود بمضخة ثنائية الطور (LC-20AT)، حاقن آلي (SIL-M20A)، كاشف UV-VIS مع نظام Diod Array Detector (SPD-M20A) ووحدة معالجة (CBM-20A)، عمود التحليل

HPLC (LC برمجة) (C18 (125 ×4 mm) (انتاج شركة Wissenschaftliche Gerätebau الألمانية), حزمة برمجة LC) (Shimadzu شركة) Solution).

3-منطقة الدراسة

تم اختيار قرية برج اسلام في محافظة اللاذقية في سوريا للدراسة حيث تحتوي هذه القرية على ما يقارب 3000 بيت بلاستيكي حسب الوحدة الإرشادية في برج اسلام لعام 2018, تُزرع فيها أنواع مختلفة من الخضراوات أهمها الخيار والبندورة والفليفلة والفاصولياء والباذنجان, يتم تسويق هذه الخضراوات في محافظة اللاذقية.

تم تحديد ثلاثة مواقع للاعتيان وهي:

- الموقع الأول Loc 1: وهو عبارة عن صالة مكونة من 10 بيوت بلاستيكية, يقع شمال القرية في منطقة مرتفعة, لزراعة الفاصولياء (الشكل 1 - A).
- الموقع الثاني Loc 2: وهو عبارة عن صالة مكونة من 3 بيوت بلاستيكية, يقع جنوب القرية في منطقة منخفضة, لزراعة الخيار (الشكل 1 - B).
- الموقع الثالث Loc 3: وهو عبارة عن صالة مكونة من 10 بيوت بلاستيكية, يقع غرب القرية في منطقة مرتفعة, لزراعة البندورة (الشكل 1 - C).



B



A



C

الشكل (1): يبين مواقع جمع العينات

4- جمع العينات

تم جمع عينات التربة من البيوت البلاستيكية في شهر شباط عام 2019 حيث جُمعت عينة مركبة من كل موقع بعد تقسيم كل موقع إلى مربعات (مساحة المربع 16 متر مربع) وذلك لجمع عينات مفردة من كل مربع بعمق يتراوح بين 10-30 سم، أُخذت العينات المفردة وُخلطت بشكل جيد لتشكيل العينة المركبة، ثم وُضعت كل عينة في عبوة زجاجية ووُضعت في صندوق عاتم، ونُقلت مبردة إلى مخابر المعهد العالي لبحوث البيئة.

5- تحضير العينات**5-1- التجفيف**

تم تجفيف عينات التربة في الظل بدرجة حرارة الغرفة، ثم نُخلت بواسطة منخل معدني (2مم) وأزيلت الأحجار الصغيرة وبقيت الجذور في حال وجودها، ثم حُفظت في البراد عند درجة حرارة 4°C حتى إجراء عملية الاستخلاص.

5-2- الاستخلاص

تم اعتماد طريقة الاستخلاص باستخدام جهاز سوكسليه [23]، وتم تطبيق الاستخلاص على ثلاثة مكررات لكل عينة، حيث تم وزن 20 غ تربة ووضعت في خرطوشة الاستخلاص، وأُجري الاستخلاص باستخدام 200ml من مزيج أسيتون: هكسان (1 : 1) لمدة 12 ساعة، بعد ذلك بُخّر المستخلص حتى 4 ml باستخدام جهاز المبخر الدور (درجة الحرارة 35°C)، وتم تبخير الحجم المتبقي تحت تيار هادئ من غاز الآزوت حتى الجفاف.

5-3- التنقية

اتبعت الخطوات التالية [24]: أُذيب مستخلص العينة الناتج عن الاستخلاص في 1 ml أسيتونتريل ثم مرر على الطور الصلب ضمن خرطوشة من النوع Cartridge C18، سعة 1 ml (بعد التنشيط بـ 5 ml أسيتونتريل)، مرر بعدها على التالي 2 ml أسيتونتريل، ثم 1 ml بروبانول، جمعت الـ 4 ml الناتجة وبُخرت بتيار هادئ من غاز الآزوت حتى تمام الجفاف، ثم أُذيب مستخلص العينة في 1ml ميثانول (لتشابه بذلك المحاليل العيارية المستخدمة) لتصبح جاهزة للتحليل لاحقاً (التحليل باستخدام جهاز HPLC).

6- طريقة التحليل**6-1- شروط التحليل:** يوضح الجدول رقم (1) الشروط المتبعة في التحليل

الجدول(1): شروط التحليل المتبعة

حرارة الفرن	C°40
التدفق	ml/min 0.8
الكاشف	UV
حجم الحقنة	μl 20
الطور المتحرك	أسيتونتريل: ماء بنسبة 75(V/V): 25

6-2- اختبار المجال الخطي لكاشف Dichlorovos و Dimethoate وتحديد طول موجة الامتصاص

لتحضير السلاسل العيارية خُضرت من المحاليل العيارية الأساسية تراكيز مختلفة لكلا المبيدين ضمن المجال ppm (0.25 - 50) لمبيد Dimethoate، و ppm (1 - 40) لمبيد Dichlorovos، وتم اختبار خطية استجابة الكاشف حيث خُفّن كل تركيز ثلاث مرات (حجم الحقنة 20 μl) وحُسب متوسط المساحة الناتجة عن حقنات كل تركيز ورُسم المنحني القياسي الممثل للعلاقة بين التراكيز مع متوسط المساحة لكل تركيز.

لاختيار طول الموجة الأمثل لتحليل المبيدين تمت مقارنة متوسط المساحة الناتجة عن حقنات كل تركيز عند أطوال موجية مختلفة هي: 190, 195, 200, 205, 210 نانومتر.

3-6- تقدير حد الكشف (LOD) Limit of Detection

حُسب حد الكشف على أنه كمية المادة الفعالة من المبيد التي تعطي عند حقنها قمة (peak) ارتفاعها يعادل ثلاثة أضعاف قيمة التشويش. وحُسب من العلاقة التالية:

$$LOD = 3SD/a$$

حيث SD: الانحراف المعياري للاستجابة (ارتفاع التشويش), a: ميل منحنى المعايرة [25]

النتائج والمناقشة:

1- اختبار المجال الخطي لكاشف Dimethoate و Dichlorovos وتحديد طول موجة الامتصاص

يبين الجدول رقم (2) متوسط المساحات الناتجة عن حقن التراكيز المختلفة للمبيد Dimethoate عند الأطوال الموجية المدروسة، وحُسب الانحراف المعياري النسبي المئوي RSD%, وحد الثقة CL من العلاقتين التاليتين:

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100$$

$$CL = \bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$$

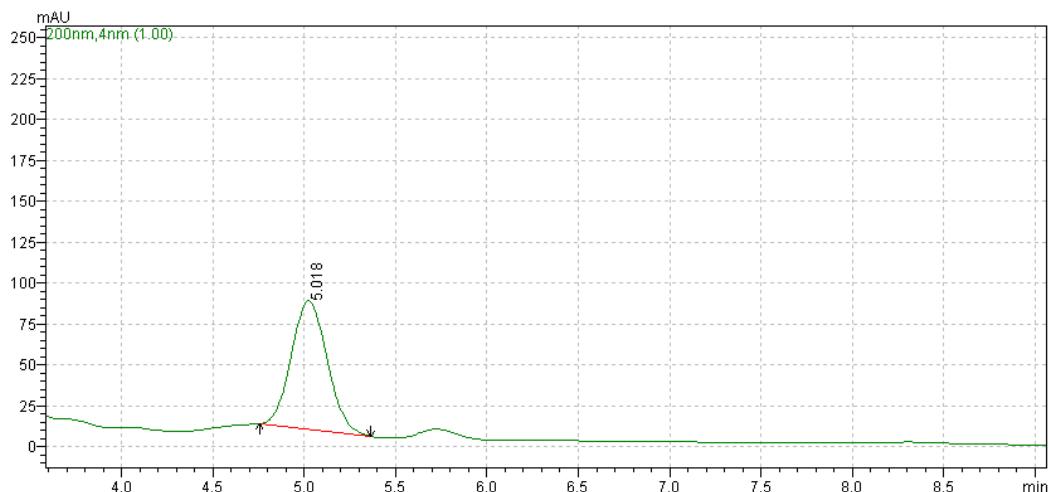
حيث: $\bar{X}$ متوسط مساحة القمة, n=3, SD الانحراف المعياري, t عامل احصائي يعتمد على عدد درجات الحرية ومستوى الثقة المطلوب وهو يساوي 3.182 عندما n=3 ومستوى الثقة 95%.

الجدول (2): متوسط المساحات الناتجة عن حقن التراكيز المختلفة للمبيد Dimethoate عند الأطوال الموجية المدروسة

طول الموجة	190nm	195 nm	nm200	nm205	nm 210
	$\bar{X} \pm RSD\%$	$\bar{X} \pm RSD\%$	$\bar{X} \pm RSD\%$	$\bar{X} \pm RSD\%$	$\bar{X} \pm RSD\%$
التركيز	CL	CL	CL	CL	CL
0.25ppm	7303 ± 1.401	12650 ± 1.941	13744 ± 1.415	4258 ± 3.771	1238 ± 2.705
	7303 ± 187.94	12650 ± 451.19	13744 ± 357.19	4258 ± 294.95	1238 ± 61.51
0.5 ppm	13826 ± 3.609	22545 ± 3.098	25735 ± 2.369	6093 ± 6.540	2757 ± 3.756
	13826 ± 916.61	22545 ± 1283.32	25735 ± 1119.81	6093 ± 732.09	2757 ± 190.22
1 ppm	24056 ± 3.635	37788 ± 3.929	39957 ± 2.251	14316 ± 3.737	9830 ± 3.850
	24056 ± 1606.65	37788 ± 2727.30	39957 ± 1652.29	14316 ± 982.74	9830 ± 695.35
2.5 ppm	30987 ± 3.267	40197 ± 3.818	44996 ± 2.455	30394 ± 3.174	13464 ± 3.636
	30987 ± 1859.81	40197 ± 2819.16	44996 ± 2029.00	30394 ± 1772.07	13464 ± 899.36
5 ppm	92923 ± 1.512	109296 ± 1.732	135844 ± 1.174	92825 ± 2.181	42576 ± 2.054
	92923 ± 2580.31	109296 ± 3478.69	135844 ± 2929.39	92825 ± 3719.63	42576 ± 1606.58
10 ppm	280718 ± 2.884	314780 ± 3.207	391499 ± 2.589	276162 ± 3.040	126273 ± 2.725
	280718 ± 14870.72	314780 ± 18543.06	391499 ± 18618.54	276162 ± 15423.62	126273 ± 6320.63
20 ppm	573678 ± 1.978	660106 ± 2.113	808185 ± 1.848	566478 ± 1.754	250275 ± 1.722
	573678 ± 20848.94	660106 ± 25621.65	808185 ± 27432.82	566478 ± 18256.56	250275 ± 7917.09
30 ppm	935349 ± 1.394	1066543 ± 1.447	1296372 ± 1.418	913762 ± 1.297	412023 ± 1.819
	935349 ± 23962.46	1066543 ± 28357.62	1296372 ± 33774.57	913762 ± 21765.21	412023 ± 13766.34
50 ppm	1851568 ± 1.002	2161049 ± 0.909	2479459 ± 1.696	1607044 ± 0.985	768020 ± 1.281
	1851568 ± 34067.65	2161049 ± 36099.23	2479459 ± 77238.96	1607044 ± 29088.86	768020 ± 18074.41
$\bar{X}$ متوسط مساحة القمة, RSD % الانحراف المعياري النسبي المئوي, CL حد الثقة.					

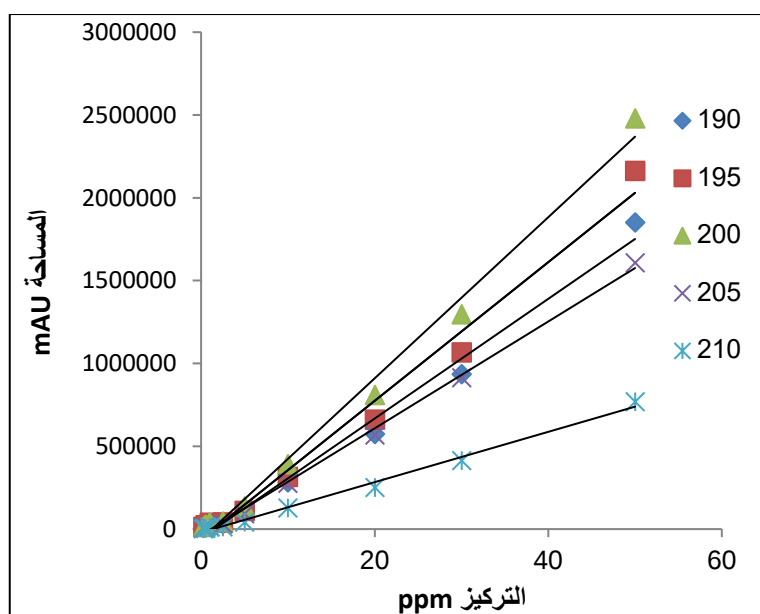
نستنتج من الجدول (2) تزايد مساحة قمم الامتصاص بازدياد تركيز المبيد، وأن قيمة مساحة الامتصاص عند طول الموجة 200 nm هي الأكبر من غيرها من القمم الموافقة لأطوال موجية أخرى سواء بالنسبة للانحراف المعياري النسبي المئوي أو مجال الثقة.

ويبين الشكل (2) أن الامتصاص الأعظمي لمبيد Dimethoate يكون عند زمن احتفاظ 5.018 دقيقة.



الشكل (2): الكروماتوغرام الناتج عن حقن Dimethoate تركيز 20 ppm عند طول الموجة 200 nm.

دُرست استجابة الكاشف لمبيد Dimethoate من خلال تحديد العلاقة بين مساحة قمة الامتصاص وتركيز المبيد. يُظهر الشكل (3) بأن هذه العلاقة هي علاقة خطية من أجل الأطوال الموجية المختلفة. كانت استجابة الكاشف أفضل عند طول الموجة 200 nm ويعود ذلك إلى قيمة معامل الارتباط $R^2 = 0.9916$ من جهة وإلى معادلة الخط المستقيم $y = 48636x - 62674$ من جهة أخرى إذ أن y تُعبر عن مساحة قمة الامتصاص و x تُعبر عن تركيز المبيد.



الشكل (3): المنحنيات العيارية لمبيد Dimethoate عند الأطوال الموجية المختلفة

الجدول (3): قيم مربع معامل الارتباط والميل للمبيد Dimethoate عند الأطوال الموجية المدروسة.

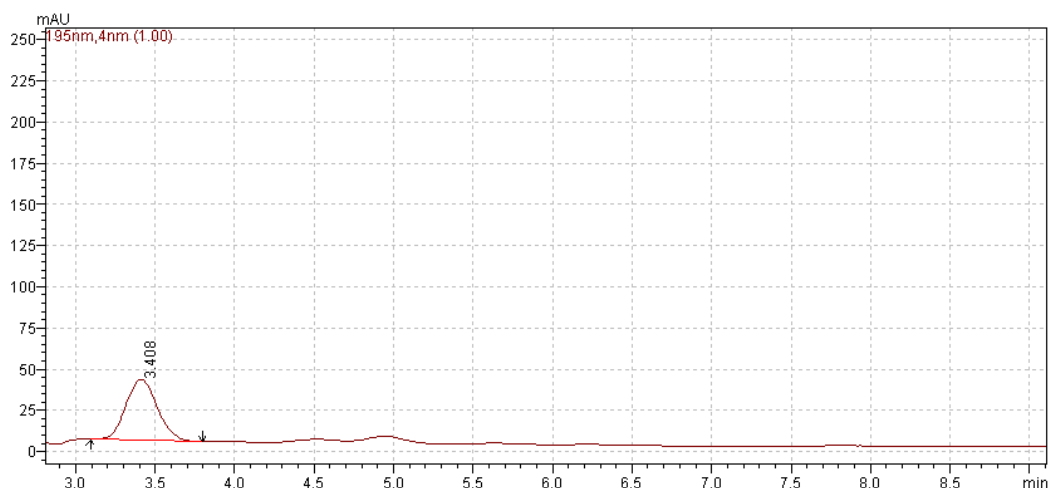
معامل الارتباط	معادلة المستقيم	طول الموجة nm
$R^2 = 0.9882$	$y = 36135x - 55404$	190
$R^2 = 0.9854$	$y = 41856x - 62936$	195
$R^2 = 0.9916$	$y = 48636x - 62674$	200
$R^2 = 0.9974$	$y = 32259x - 37286$	205
$R^2 = 0.9936$	$y = 15191x - 20567$	210

في حين يبين الجدول رقم (4) متوسط المساحات الناتجة عن حقن التراكيز المختلفة للمبيد Dichlorovos عند الأطوال الموجية المدروسة:

جدول (4): متوسط المساحات الناتجة عن حقن التراكيز المختلفة للمبيد Dichlorovos عند الأطوال الموجية المدروسة

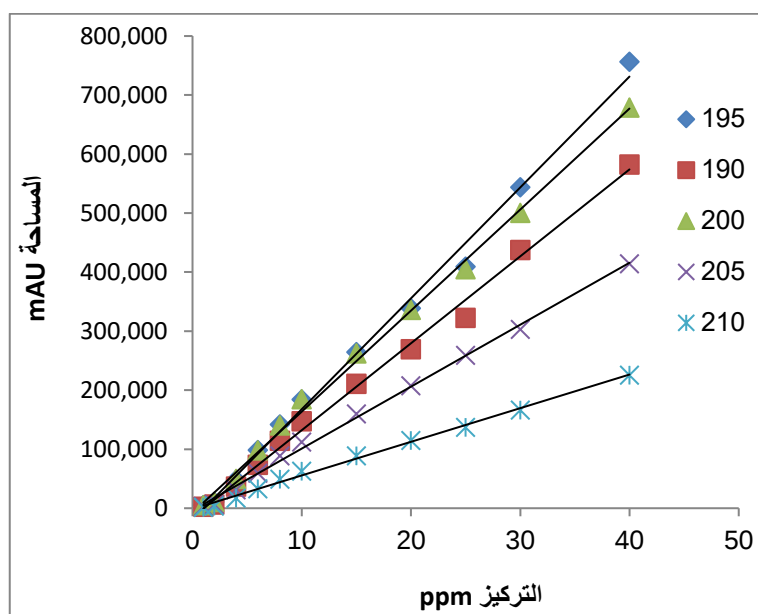
طول الموجة	nm 190	nm 195	nm 200	nm 205	nm 210
التركيز	$\bar{X} \pm RSD\%$ CL	$\bar{X} \pm RSD\%$ CL	$\bar{X} \pm RSD\%$ CL	$\bar{X} \pm RSD\%$ CL	$\bar{X} \pm RSD\%$ CL
1 ppm	2798 ± 3.522 2798 ± 181.034	5223 ± 3.647 5223 ± 349.92	5318 ± 3.786 5318 ± 369.87	3152 ± 3.271 3152 ± 189.39	1767 ± 4.468 1767 ± 145.03
2 ppm	6536 ± 4.734 6536 ± 568.375	11121 ± 4.320 11121 ± 882.69	10919 ± 4.381 10919 ± 878.75	6503 ± 4.326 6503 ± 516.79	3620 ± 3.371 3620 ± 224.19
4 ppm	37059 ± 5.48 37059 ± 3730.903	48331 ± 4.142 48331 ± 3677.46	49863 ± 4.432 49863 ± 4059.58	31439 ± 4.709 31439 ± 2719.78	17428 ± 5.247 17428 ± 1680.06
6 ppm	74016 ± 2.788 74016 ± 3790.667	98833 ± 3.132 98833 ± 5687.28	98250 ± 3.472 98250 ± 6267.17	59490 ± 3.415 59490 ± 3732.29	32940 ± 4.977 32940 ± 3011.96
8 ppm	114253 ± 5.264 114253 ± 11049.36	141943 ± 4.948 ± 12901.47 141943	140325 ± 4.799 140325 ± 12372.67	89108 ± 4.640 89108 ± 7595.49	49104 ± 4.467 49104 ± 4029.75
10 ppm	147342 ± 5.472 147342 ± 14812.51	184384 ± 5.507 ± 18653.90 184384	184861 ± 4.832 184861 ± 16409.29	112403 ± 5.466 112403 ± 11286.40	63102 ± 4.920 63102 ± 5703.37
15 ppm	210932 ± 5.202 210932 ± 20157.87	264832 ± 3.996 264832 ± 15038.26	262643 ± 4.925 262643 ± 23762.03	160117 ± 5.678 160117 ± 16701.51	89158 ± 4.928 89158 ± 8072.44
20 ppm	269634 ± 3.713 269634 ± 18393.76	339048 ± 3.402 ± 21187.30 339048	336206 ± 3.578 336206 ± 22101.36	207831 ± 4.338 207831 ± 16561.61	114951 ± 3.465 ± 7318.18 114951
25 ppm	322637 ± 4.35 322637 ± 25781.86	409322 ± 4.444 ± 33416.32 409322	405350 ± 4.026 405350 ± 29984.52	259230 ± 4.604 259230 ± 21927.22	137430 ± 3.860 ± 9746.08 137430
30 ppm	437639 ± 4.973 437639 ± 39980.75	543961 ± 5.297 ± 52930.37 543961	500446 ± 5.040 500446 ± 46333.11	303300 ± 4.890 303300 ± 27249.47	166469 ± 5.048 ± 15438.37 166469
40 ppm	582701 ± 3.926 582701 ± 42026.69	756532 ± 3.596 ± 49974.83 756532	678955 ± 3.997 678955 ± 49849.73	414323 ± 3.722 414323 ± 28329.51	225751 ± 4.365 ± 18104.47 225751
$\bar{X}$ متوسط مساحة القمة، RSD % الانحراف المعياري النسبي المنوي، CL حد الثقة					

نستنتج من الجدول (4) تزايد مساحة قمم الامتصاص بازدياد تركيز المبيد Dichlorovos, كما تبين أن قيمة مساحة الامتصاص عند طول الموجة 200 nm وطول الموجة 195 nm متقاربة وهي الأكبر مقارنةً مع القمم الموافقة لأطوال موجية أخرى, ومن بين طولي الموجة المذكورين كانت قيمة مساحة الامتصاص عند طول الموجة 195 nm هي الأكبر. ويبين الشكل (4) أن الامتصاص الأعظمي لمبيد Dichlorovos يكون عند زمن احتفاظ 3.4 دقيقة.



الشكل (4): الكروماتوغرام الناتج عن حقن Dichlorovos تركيز 20 ppm عند طول الموجة 195 nm

وقد درست استجابة الكاشف لمبيد Dichlorovos من خلال تحديد العلاقة بين مساحة قمة الامتصاص وتركيز المبيد. ويوضح الشكل (5) أن هذه العلاقة هي علاقة خطية من أجل الأطوال الموجية المختلفة, وكانت العلاقة طردية بين التركيز ومساحة قمة الامتصاص



الشكل (5): المنحنيات المعايرة لمبيد Dichlorovos عند الأطوال الموجية المختلفة.

الجدول (5): قيم مربع معامل الارتباط والميل للمبيد Dichlorovos عند الأطوال الموجية المدروسة.

معامل الارتباط	معادلة المستقيم	طول الموجة nm
$R^2 = 0.9951$	$y = 14725x - 15017$	190
$R^2 = 0.9946$	$y = 18783x - 20051$	195
$R^2 = 0.997$	$y = 17114x - 7475.1$	200
$R^2 = 0.9973$	$y = 10493x - 3868.7$	205
$R^2 = 0.9962$	$y = 5697.3x - 1413.2$	210

لاختبار كفاءة طريقة تحليل مبيد Dimethoate عند طول الموجة 200 nm ومبيد Dichlorovos عند طول الموجة 195 nm، حُقنت ثلاثة تراكيز مختلفة وبثلاثة تكرارات لكل تركيز، وحُسبت نسب الاسترجاع R% (الجدولين 6-7)

$$R\% = \frac{\text{تركيز المبيد المقاس}}{\text{تركيز المبيد المحقون}} \times 100$$

الجدول (6): نسبة الاسترجاع لمبيد Dimethoate لكل تركيز مستخدم ومتوسط الاسترجاع

Dimethoate, 200 nm, (y = 48636x - 62674)					
التركيز النظري ppm	y	التركيز العملي ppm	R%	R% ± SD	الوسطي
15	669842	15.06	100.41	103.16 ± 2.393	101.33 ± 3.868
15	701575	15.71	104.76		
15	698321	15.65	104.31		
25	1239729	26.78	107.11	102.36 ± 4.986	
25	1187298	25.7	102.80		
25	1118837	24.29	97.17		
40	1887915	40.11	100.26	98.47 ± 4.226	
40	1759012	37.46	93.64		
40	1911854	40.60	101.50		
y: مساحة قمة الامتصاص, x: التركيز (mg/l), R% نسبة الاسترجاع, SD الانحراف المعياري, n = 3					

الجدول (7): نسبة الاسترجاع لمبيد Dichlorovos لكل تركيز مستخدم ومتوسط الاسترجاع

Dichlorovos, 195 nm, (y = 18783x - 20051)					
التركيز النظري ppm	y	التركيز العملي ppm	R%	R% ± SD	الوسطي
15	249987	14.377	95.845	97.779 ± 2.038	98.995 ± 2.078
15	254893	14.638	97.586		
15	261432	14.986	99.907		
20	349748	19.688	98.440	98.112 ± 1.922	
20	340762	19.210	96.048		
20	355041	19.970	98.495		
40	719964	39.398	98.495	101.093 ± 2.273	
40	751683	41.087	102.717		
40	746794	40.827	102.066		
y: مساحة قمة الامتصاص, x: التركيز (mg/l), R% نسبة الاسترجاع, SD الانحراف المعياري, n = 3					

يتضح من الجدولين السابقين أن قيم متوسط الاسترجاع لكلا المبيدين مقبولة وفق المعايير الدولية، ولذلك تم اختيار طول الموجة 200 nm لتحليل Dimethoate و 195 nm لتحليل Dichlorovos في عينات التربة.

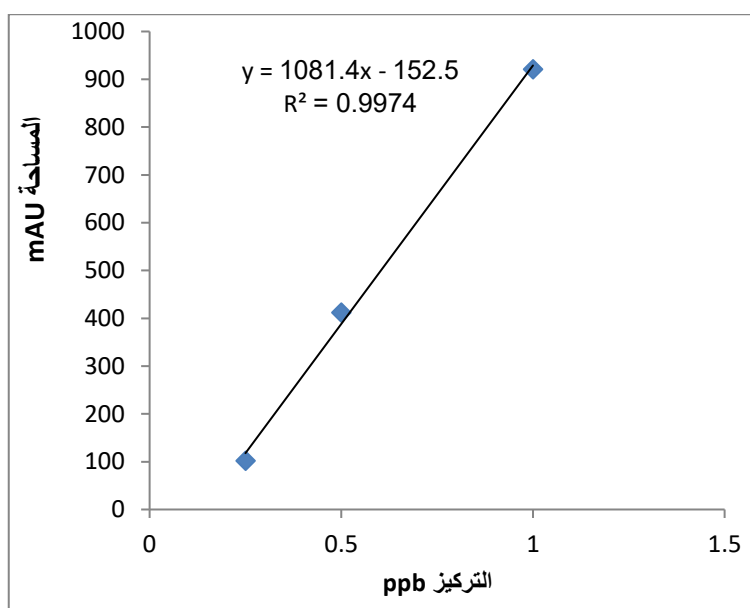
2- تقدير حد الكشف LOD

يوضح الجدول رقم (8) قيم LOD للمبيدين المدروسين

الجدول (8): قيم LOD للمبيدين المدروسين

المبيد	ارتفاع التشويش	$\bar{X}$	SD	a	LOD
Dimethoate	26	17.67	7.371	1081.4	0.020 ppb
	15				
	12				
Dichlorovos	17	14.295	14.295	18783	0.002 ppm
	45				
	26				

حيث a بالنسبة لـ Dichlorovos ميل منحنى المعايرة عند طول موجة 195 nm، أما بالنسبة لـ Dimethoate فقد حُسبت من منحنى المعايرة عند تراكيز منخفضة الموضح في الشكل رقم (6) والجدول رقم (9).



الشكل (6): المنحنى العياري للمبيد Dimethoate عند تراكيز منخفضة

الجدول (9): متوسط المساحات الناتجة عن حقن التراكيز المنخفضة للمبيد Dimethoate

التركيز	$\bar{X} \pm RSD\%$
	CL
0.25 ppb	102 ± 5.837
	102 ± 10.94
0.5 ppb	412 ± 6.296
	412 ± 47.65
1 ppb	921 ± 8.517
	921 ± 144.10
$\bar{X}$ متوسط مساحة القمة، RSD% الانحراف المعياري النسبي المئوي، CL حد الثقة	

3- تحديد الأثر المتبقي لـ Dimethoate و Dichlorovos في عينات التربة:

يوضح الجدول رقم (10) تراكيز الـ Dimethoate الناتجة بالمقارنة مع السلسلة العيارية عند طول الموجة 200nm، والجدول رقم (11) تراكيز الـ Dichlorovos الناتجة بالمقارنة مع السلسلة العيارية عند طول الموجة 195 nm

الجدول (10): تراكيز الـ Dimethoate الناتجة بالمقارنة مع السلسلة العيارية عند طول الموجة 200 nm

الموقع	y	X (y = 48636x – 62674)	$\bar{X} \pm SD$	RSD%
Loc 1	2427067	51.191	51.418 ± 1.536	2.99
	2517694	53.055		
	2369463	50.007		
Loc 2	1548200	33.121	33.574 ± 1.333	3.97
	1643189	35.074		
	1519245	32.526		
Loc 3	5288260	110.020	106.731 ±4.923	4.61
	5243640	109.103		
	4853047	101.072		
y: مساحة قمة الامتصاص , x: التركيز (mg/l) , $\bar{X}$: متوسط التركيز , n = 3 , SD الانحراف المعياري				

الجدول (11): تراكيز الـ Dichlorovos الناتجة بالمقارنة مع السلسلة العيارية عند طول الموجة 195 nm

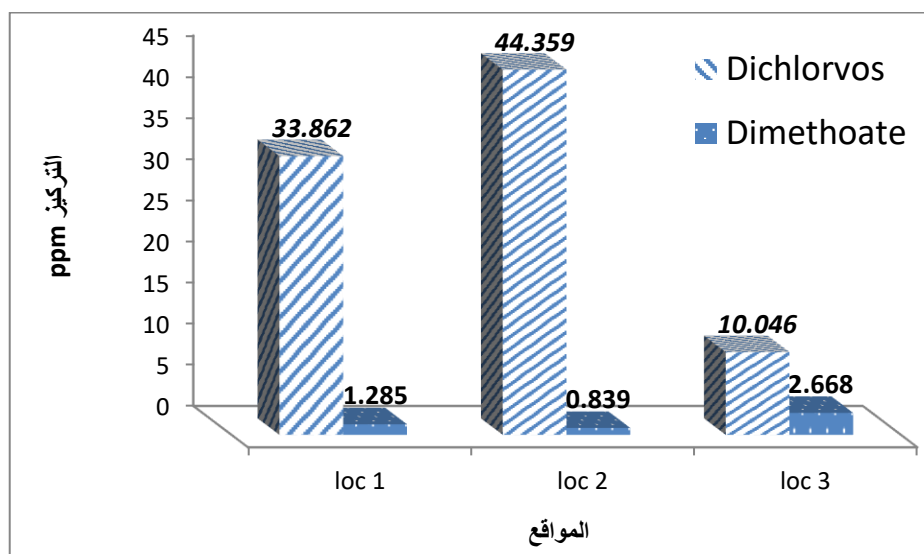
الموقع	y	X (y = 48636x – 62674)	$\bar{X} \pm SD$	RSD%
Loc 1	25164047	1340.792	1354.468 ± 29.349	2.17
	26053739	1388.159		
	25044974	1334.453		
Loc 2	33658971	1793.059	1772.355 ± 58.067	3.27
	32084641	1709.242		
	34179384	1820.765		
Loc 3	7270214	388.131	401.857 ± 13.378	3.33
	7772209	414.857		
	7541655	402.582		
y: مساحة قمة الامتصاص , x: التركيز (mg/l) , $\bar{X}$: متوسط التركيز , n = 3 , SD الانحراف المعياري				

وبحساب كمية المبيدات في 1 ml من الخلاصة التي تم تحضيرها انطلاقاً من 20 g تربة ومن ثم النسب إلى 1000 g من التربة تكون التراكيز الحقيقية مقدرة بـ mg/kg هي الموضحة في الجدول (12)

الجدول (12) تراكيز الآثار المتبقية للمبيدين في تربة المواقع الثلاثة المدروسة

المبيد	الموقع	$\bar{X} \pm SD$	RSD %
Dimethoate	Loc 1	1.285 ± 0.038	2.99
	Loc 2	0.839 ± 0.033	3.97
	Loc 3	2.668 ± 0.123	4.61
Dichlorovos	Loc 1	33.862 ± 0.734	2.17
	Loc 2	44.359 ± 1.452	3.27
	Loc 3	10.046 ± 0.334	3.33
$\bar{X}$ متوسط التركيز (mg/kg), n = 3, SD الانحراف المعياري			

تراوحت تراكيز Dimethoate بين (0.839 – 2.668) ppm، وتراكيز Dichlorovos بين (10.046 – 44.359) ppm. وبنتيجة الدراسة تبين أن أعلى تركيز لـ Dichlorovos في الموقع الثاني مقابل أقل تركيز له في الموقع الثالث، بينما كان تركيز الـ Dimethoate الأعلى في الموقع الثالث والأقل في الموقع الثاني. هذا وقد كانت تراكيز Dichlorovos أكبر بنسبة ملحوظة من تراكيز Dimethoate في جميع المواقع، وذلك موضح في الشكل رقم (7).



الشكل (7): مقارنة تراكيز المبيدين في عينات التربة المحمية.

ويبين الشكل رقم (8) كروماتوغرام المبيدات الفوسفورية في تربة البيوت المحمية



الشكل (8): كروماتوغرام المبيدات الفوسفورية في تربة البيوت المحمية.

تُشير النتائج إلى تراكم المبيدين في ترب البيوت المحمية ولا سيما مبيد الـ Dichlorvos التي كانت تراكيزه أكبر، وقد يعود ذلك إلى عدم التوازن الحاصل بين رش المبيدات وتفككها في التربة، وتتفق هذه النتائج مع نتائج الدراسة التي أُجريت لتقدير تراكيز بعض المبيدات الفوسفورية العضوية في مياه سد الباسل في صافيتا- سورية، حيث وُجد Dichlorvos بتراكيز تراوحت بين (67 – 145.01)ppb، في حين لم يتم الكشف عن مبيد Dimethoate [7]. تجدر الإشارة إلى أن آبار المياه الموجودة في المنطقة المدروسة في هذا البحث قريبة من البيوت البلاستيكية وهي تستخدم للشرب وري المزروعات مما يزيد من مخاطر انتقال هذه المبيدات إلى سكان المنطقة مع مياه الشرب. هذا وقد بينت الدراسة التي أُجريت في نيجيريا لتحديد بقايا مبيدات فوسفورية عضوية عدة (Dichlorvos, Chlorpyrifos, Fenitrothion, Diazinon) في بعض الخضراوات وفي الترب الزراعية أن متوسط تراكيز بقايا diazinon, chlorpyrifos, fenitrothion متقاربة من بعضها، بينما كان متوسط تراكيز Dichlorvos أعلى بنسبة ملحوظة في جميع العينات النباتية، وقد وُجدت آثار المبيدات في جميع أجزاء النبات، وفي جميع عينات التربة أيضاً وتراوح متوسط التركيز بين (50 - 275)ppm، وكان تركيز Dichlorvos أعلى من تركيز المبيدات الأخرى [13].

لا توجد حدود مرجعية لآثار المبيدات الفوسفورية العضوية في التربة، وإنما توجد حدود للآثار المتبقي في كل الخضراوات التي تنمو في التربة المدروسة، حيث أنه بحسب الاتحاد الأوروبي فإن الحد الأقصى لآثار Dimethoate و Dichlorvos في الخيار والبندورة والفاصولياء

EU MRL Dimethoate = 0.01 mg/kg.[26]

EU MRL Dichlorvos = 0.01 mg/kg.[27]

وبحسب التقرير الصادر عن الاجتماع المشترك بين منظمة الاغذية والزراعة ومنظمة الصحة العالمية بشأن آثار مبيدات الآفات JMPR عام 2019 بالنسبة لمبيد Dimethoate والتقرير الصادر عام 2011 بالنسبة لمبيد Dichlorvos فإن المتناول اليومي المسموح ADI، والجرعة المرجعية الحادة ARfD هي كالتالي:

ARfD Dimethoate (0.02) mg/kg bw , ADI Dimethoate (0 – 0.001) mg/kg bw/day[28]

ARfD Dichlorvos (0.01) mg/kg bw , ADI Dichlorvos (0 – 0.004) mg/kg bw/day[29]

الاستنتاجات والتوصيات:

بينت نتائج هذه الدراسة أن طول الموجة المناسب لتحليل مبيد Dimethoate هو 200 nm، ولتحليل Dichlorvos 195 nm، وتبين أن ترب الزراعات المحمية ملوثة بآثار المبيدين المدروسين، مما يدل على الاستخدام المكثف للمبيدات. لذلك نوصي بمراقبة منتجات الزراعة المحمية وبيان حدود تراكم المبيدات، والمساهمة في إيجاد وسائل زراعية أكثر حماية يتم من خلالها التقليل أو عدم استخدام المبيدات.

References:

- [1] FERNANDO, C. *Pesticides, environment, and food safety*. Food and Energy Security, 6.2, 2017, 48-60.
- [2] Alhumwi, M; Amin, y. removal of some pesticides contaminated water by bentonite. Chemistry department, College of Science, Damascus university: Syria 2009, 9-10. (In Arabic).
- [3] YADAV, I. C; DEVI, N. L. *Pesticides classification and its impact on human and environment*. Environmental Science and Engineering. 6, 2017, 140-158.
- [4] ABU SHABANA, A. *Pesticide... scientific basis areas of use and environmental effects*. Arab publishing house, Egypt, 2005. (In Arabic).
- [5] DARKO, G; AKOTO, O. *Dietary intake of organophosphorus pesticide residues through vegetables from Kumasi*. Food and Chemical Toxicology, Ghana, 46(12), 2008, 3703-3706.
- [6] PAN, L; SUN, J; LI, Z; ZHAN, Y; XU, S. *Organophosphate pesticide in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China: concentration, distribution, and risk assessment*. Environmental Science and Pollution Research, 25(1), 2018, 4-11.
- [7] Kara Ali, A; Sultan, I. Estimating the concentrations of some organophosphorus pesticides in the al-Bassel dam waters Safita-Syria. Tishreen university journal for scientific research an studies, Syria, (1)41, 2019, 173-184. (In Arabic).
- [8] SAKAR, I. *Pest control*. Directorate of books and publication at Tishreen University, Syria, 2001, 435. (In Arabic).
- [9] GUDSIA, S; MONA, S. *Herbs and their control*. Directorate of university books and publications, Syria, 1990. (In Arabic)
- [10] Alsamara, M; Ali, N. Determination of imidacloprid and acetamiprid Residues in Greenhouse Tomato fruits in the Coastal Area. Tishreen university journal for scientific research an studies, Syria, (2) 38, 2017, 173-187. (In Arabic).
- [11] LIU, Y; LI, S; NI, Z; QU, M; ZHONG, D; YE, C; and TANG, F. *Pesticides in persimmons, jujubes and soil from China: Residue levels, risk assessment and relationship between fruits and soils*. Science of the Total Environment, 542, 2016, 620-628.
- [12] KAZEMI, M; TAHMASBI, A. M.; VALIZADEH, R.; NASERIAN, A. A; and SONI, A. *Organophosphate pesticides: A general review*. Agric. Sci. Res. J, 2(9), 2012, 512-522.

- [13] AKAN, J. C; JAFIYA, L., MOHAMMED, Z., and ABDULRAHMAN, F. I. *Organophosphorus pesticide residues in vegetables and soil samples from alau dam and gongulong agricultural areas, Borno State, Nigeria*. Ecosystems, 3: 6, 2013.
- [14] FOSU-MENSAH, B. Y et al *Organophosphorus pesticide residues in soils and drinking water sources from cocoa producing areas in Ghana*. Environmental Systems Research, 2016, 5.1:10.
- [15] OKOFFO, E. D., FOSU-MENSAH, B. Y., & GORDON, C. *Contamination levels of organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in cocoa beans from Ghana* Food control, 73, 2017, 1371-1378.
- [16] YU, R et al. *Concentrations of organophosphorus pesticides in fresh vegetables and related human health risk assessment in Changchun, Northeast China*. Food Control, 60, 2016, 353-360.
- [17] NARENDERAN, S.T et al. *Multivariate response surface methodology assisted modified QuEChERS extraction method for the evaluation of organophosphate pesticides in fruits and vegetables cultivated in Nilgiris, South India*. Food chemistry, 2019, 300: 125188.
- [18] GOLGE, O; KOLUMAN, A; KABAK, B. *Validation of a modified QuEChERS method for the determination of 167 pesticides in milk and milk products by LC-MS/MS*. Food analytical methods, 11(4), 2018, 1122-1148.
- [19] NAGARAJU, B; RATHNAMMA, V. *Determination of Pesticide Residues in Freshwater Fish Tissues by Gas Liquid Chromatography*. Journal of Stress Physiology and Biochemistry, 15(2), 2019.
- [20] MA, J et al. *Determination of organophosphorus pesticides in underground water by SPE-GC-MS*. Journal of chromatographic science, 47(2), 2009, 110-115.
- [21] MAHAJAN, R; CHATTERJEE, S. *A simple HPLC–DAD method for simultaneous detection of two organophosphates, profenofos and fenthion, and validation by soil microcosm experiment*. Environmental monitoring and assessment, 2018, 190.6: 327.
- [22] NOLLET, L.M.L., *Chromatographic Analysis of the Environment, Third Edition, Chromatographic Science Series*. CRC Press. 2005, 1320.
- [23] METHOD 3540C (SOXHLET EXTRACTION), Revision 3, December 1996.
- [24] PAGLIUCA, G et al. *Residue analysis of organophosphorus pesticides in animal matrices by dual column capillary gas chromatography with nitrogen–phosphorus detection*. Journal of Chromatography A, 1071(1-2), 2005, 67-70.
- [25] SHRIVASTAVA, A; GUPTA V B. *Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods*. Chronicles of young scientists, 2.1, 2011, 21
- [26] <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN&pestResidueId=76>
- [27] <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN&pestResidueId=73>
- [28] FAO and WHO. 2020. Pesticide residues in food 2019 - Report 2019 - Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. Rome.
- [29] FAO and WHO. 2011. Pesticide residues in food 2011 - Report 2011- Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. Rome.