

ثباتية متبقيات مبيد الدايثوثات في ثمار الزيتون تحت الظروف الحقلية

محمد ماهر الخزنوي¹، محمد جمال حجار²، مروان الدمشقي³

ملخص

أجريت الدراسة في مزرعة أبي جرش، كلية الزراعة، جامعة دمشق بهدف دراسة ثباتية متبقيات مبيد الدايثوثات بما في ذلك ناتج استقلابه (المشابه الأوكسجيني) الأومثوات في ثمار الزيتون. تم رش أشجار الزيتون بمبيد الدايثوثات بتركيز 40% قابل للاستحلاب وبمعدل 100 مل/100 لتر ماء. جمعت عينات الثمار على فترات زمنية بعد الرش مباشرة امتدت حتى 25 يوماً ونقلت إلى المخبر بعد وضعها في أكياس بولي إيثيلين وأجريت عليها عمليات الإعداد اللازمة تمهيداً لتحليلها وتقدير المتبقيات بواسطة جهاز الكروماتوغرافيا الغازية. بلغت بقايا الدايثوثات في الثمار 9.264 ملغ/كغ بعد ساعة من الرش مباشرة، وانخفضت إلى 0.723 ملغ/كغ بعد 25 يوماً من الرش. بينت النتائج أنّ اختفاء بقايا الدايثوثات مرّ بمرحلتين أساسيتين: أولاهما مرحلة الاختفاء السريع نسبياً خلال الأيام العشرة الأولى التي تلت عملية الرش، أما المرحلة الثانية فهي مرحلة الاختفاء البطيء نسبياً. لقد أخذ الخط الممثل لانحدار بقايا الدايثوثات في الثمار مع الزمن معادلة من الدرجة الأولى، وكانت كمية البقايا بعد 25 يوماً من الرش أعلى من الحد الأقصى المسموح به عالمياً (0.5 ملغ/كغ). بلغ نصف عمر المبيد 8.4 يوم وفترة الأمان 53.6 يوم مقارنة مع الفترة المنصوح بها على لاصقة المبيد (21 يوماً). كما بينت الدراسة استمرارية وجود الأومثوات في الثمار من بدء عملية الرش حتى نهاية فترة الدراسة بعد 25 يوماً، وتراوح بين 0.84 و 0.36 ملغ/كغ في الثمار.

الكلمات الدالة: الأثر المتبقي للدايثوثات، ثبات الدايثوثات، فترة الأمان، ثمار الزيتون.

المقدمة

عام والمبيدات بشكل خاص، ويعد مبيد الدايثوثات من أكثر أنواع المبيدات المستخدمة على نطاق واسع، وهو يتمتع بالفعالية العالية في القضاء على هذه الآفة. وقد ركّز العديد من الدراسات والأبحاث على موضوع استخدام هذا المبيد وما يمكن أن يتركه من آثار سامة سواء في الثمار أو التربة أو الماء أو الهواء، كما ركزت على مصير ومآل سلوك هذا المبيد في تلك الأوساط وبالتالي القيام بعمليات التحليل. ومنها دراسات:

(Vig et al., 1995; Rizos, 1994; Khan et al., 2002; Cabras et al., 1993).

في هذا البحث، تمت دراسة ثباتية هذا المبيد وتوزعه في الثمار باستخدام الطرق المرجعية المتبعة في عمليات استخلاص

يعد محصول الزيتون من أهم المحاصيل الاستراتيجية في سوريا، ويدخل بشكل رئيسي في الاقتصاد الوطني، كما يمتلك السمعة العالية كأجود أنواع المحاصيل في العالم (المجموعة الإحصائية الزراعية، 2007). لكن بالرغم من كل ذلك فإن هذا المحصول يهاجم من قبل الكثير من الآفات الزراعية سواء الحشرية أو الفطرية. تعد حشرة ذبابة ثمار الزيتون من أهم الحشرات التي تصيب هذا المحصول، وتتم مكافحتها بالعديد من الوسائل بشكل

(1) قسم المبيدات الحشرية، مديرية وقاية النبات، وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، سوريا.

(2) قسم وقاية النبات، كلية الزراعة، جامعة دمشق، دمشق، سوريا.

(3) الوكالة العامة لشؤون البيئة، سوريا.

تاريخ استلام البحث 2009/6/8 وتاريخ قبوله 2009/10/28.

شركة Heidolph/أمريكا لاستخلاص العينات، وخلط مجاني Polytron/+++ عالي السرعة (25000 دورة/دقيقة)، وجهاز قياس تقطير ماء أحادي محلي الصنع، ومجمدات لحفظ العينات محلية الصنع من ماركة الحافظ.

طرائق العمل

معاملة الأشجار وجمع العينات

تم رش أشجار الزيتون في مزرعة أبي جرش، كلية الزراعة، جامعة دمشق، المزروعة في حقل مساحته دونم واحد بمبيد الدايثوثات حتى مرحلة تساقط القطرات Run-off حسب التركيز المنصوح به من قبل الشركة الصانعة البالغ 100مل/100لتر ماء باستخدام مرش سعته 600 لتر يستمد طاقته من جرار زراعي. ومن ثم جمعت عينات الثمار من المكررات بوزن 500 غرام بعد وضعها في أكياس من البولي إيثيلين، حيث تم اختيار 4 مكررات (كل مكرر يمثل شجرة) وذلك من منتصف الحقل حيث المسافة بين الشجرة والأخرى 5 أمتار بعد تجنب أخذ العينات من أطراف الحقل وذلك خلال الفترات الزمنية التالية:

(بعد ساعة من الرش، 1، 3، 7، 10، 15، 20، 25 يوماً) ونقلت مباشرة إلى المختبر بعد وضعها في أكياس من البولي إيثيلين.

تحضير العينات

أفرغت العينات من الأكياس وأجريت عليها عمليات التحضير اللازمة من فرز، وغرلة، والتخلص من البذور، وطحن وغيرها من العمليات الضرورية، ثم قسمت العينات إلى تحت -عينات بوزن 25 غ وذلك بواقع ثلاث تحت -عينات لكل مكرر من المكررات الأربعة؛ أي ما مجموعه 96 تحت -عينة موزعة طيلة فترة الدراسة، بعد ذلك حفظت كافة العينات في المجمدة في درجة حرارة -20°م لحين الاستخلاص والتنقية.

دراسة كفاءة الاسترجاع

تم أخذ عينات من الثمار من الحقل قبل الرش، حيث استخدم جزء منها كعينات شاهد للتأكد من خلوها من المبيدات

وتنقية بقايا المبيدات ومن ثم التحليل باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية التي قام بها العديد من الباحثين مثل:

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

مواد البحث

المواد والكيمويات

استخدمت عينات قياسية عالية النقاوة بنسبة 99% من مبيد الدايثوثات من إنتاج شركة Syngenta/سويسرا ومشابهه الأوكسجيني (الأومثوات 98.3%) من شركة Riddle-Haien/ألمانيا، ومذيبات نقية (أسيتون، كلوروفورم، هكسان، ميثانول، أسيتونتريل، خلات الإيثيل ديكلوروميثان) من شركة Riddle-Haien/ألمانيا، وغيرها من المواد الكيميائية مثل الأحماض. كما تم تحضير محاليل قياسية من المبيدين بتركيز 1000 ppm في المختبر بعد تصحيح الوزن لكل مبيد على حدة ومنهما خُصرت محاليل قياسية تحوي خليطاً من المبيدين بتركيز 100 ppm وحضرت منها فيما بعد محاليل مخففة لتكون محاليل العمل القياسية ومحاليل الكروماتوغرافيا القياسية. أما المواد المستخدمة فهي زجاجيات مخبرية من شركة Duran/ألمانيا، وخلط وقطاعة فواكه (محلية الصنع)، وورق ترشيح من شركة Whatman/إنكلترا وغيرها.

الأجهزة

جرى استخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية من ماركة Varian /أمريكي الصنع المزود بكاشف اللهب الضوئي (FPD) الخاص بالكشف عن المبيدات الفسفورية العضوية مع ملحقاته من مولدة النتروجين من شركة Whatman/إنكلترا كغاز حامل ومولدة الهيدروجين من شركة Whatman/إنكلترا وضغط هواء من شركة Varian/أمريكا، وحاسب شخصي من نوع Dell أمريكي موصول مع الجهاز مع برنامج خاص لمعالجة النتائج. كما استخدم جهاز المبخر الدوراني من شركة Bibby/إنكلترا لتركيز العينات، وجهاز الأمواج فوق الصوتية من شركة Polyscience/أمريكا، وجهاز الرجاج الدوراني من

(25000 دورة/دقيقة) بغية الحصول على عينة متجانسة.
 2- خضت ورجت العينة المتجانسة بوساطة الرجراج الدوراني لمدة 30 دقيقة على سرعة 200 دورة/دقيقة وذلك للمساعدة في توزع وانتشار أكبر قدر ممكن من المبيد في المذيب (Mikio وزملاؤه، 1993).
 3- فصل طبقة الكلوروفورم وترشيحها في ورق عبر قمع بوخز المزود بورق ترشيح مع 3 غرامات من سلفات الصوديوم اللامائية للتخلص من أية آثار للماء في العينة.
 4- استخلاص البقايا الصلبة (تفل الزيتون) المتبقية بـ 50 مل إضافية من الكلوروفورم ثم خلطها بالمجانس لمدة دقيقة واحدة وفصل طبقة الكلوروفورم وترشيحها كما ورد أعلاه وضمها للرشحة الأولى.
 5- ضبط حجم الراشح في مخبر مدرج عند 200 مل وتسجيل ذلك.

6- نقل 25 مل من الراشح تمثل (3.125) غرام من العينة إلى حوجلة المبخر الدوراني وتركيز العينة وتبخيرها على السرعة 3 (65 دورة/دقيقة) ضمن حمام مائي في درجة حرارة 40° م إلى ما قبل الجفاف، ويكون ضغط التفريغ أقل من 1 ملم زئبق.
 7- إعادة إذابة البقايا الناتجة في 1-2 مل هكسان وتدويرها جيداً ثم نقلها كميّاً بوساطة ماصة شعرية زجاجية إلى دورق حجمي ذي سعة 5 مل وإكمال الحجم النهائي بالهكسان حتى مستوى العلامة بمساعدة حمام مائي للأموح فوق الصوتية للتخلص من الفقاعات الهوائية والمساعدة في إذابة المبيد في المذيب ومن ثم حفظ محلول ناتج الاستخلاص النهائي في درجة حرارة -20° م لحين التحليل، حيث تم تحليل المستخلصات النهائية دون الإبقاء عليها مخزنة لفترات طويلة.

التحليل

تم تقدير البقايا بوساطة جهاز الكروماتوغرافيا الغازية المزود بكاشف اللهب الضوئي FPD باستخدام عمود الفصل الشعري VA-1 ذي القطر الداخلي 0.530 ملم وطول 30 متراً وثخانة الطور السائل 1.5 ميكرون، وقد تم حقن 2 ميكرو لتر من المستخلص النهائي للعينة وكررت عملية الحقن ثلاث مرات لكل مستخلص، حيث تم تحليل 96 تحت- عينة من

وأجريت عليها عمليات التحضير اللازمة وطبقت عليها كافة عمليات الاستخلاص والتنقية والتحليل. وبعد التأكد من خلوها من المبيدات أخذت ثلاث تحت- عينات عقيمة بوزن 25 غراماً تمثل ثلاثة مكررات لمستوى التقوية الواحد، حيث تمت تقويتها بإضافة حجم 1.25، 2.5 و 5 مل على التوالي من محلول قياسي بتركيز 5 ppm يحوي خليطاً من الدايمثوات والأومثوات وبالتالي الحصول على مستويات التقوية بالتركيز التالية (0.25، 0.5 و 1 ملغ مبيد/كغ عينة). طبقت على العينات كافة عمليات الاستخلاص والتنقية والتحليل وحسبت النسبة المئوية % لمعدل الاسترجاع حسب (Meloan, 1996):

$$\text{Recovery \%} = \frac{\text{residue found (mg/kg)}}{\text{residue added (mg/kg)}} \times 100$$

إعداد منحنى المعايرة

تم إعداد منحنى المعايرة القياسي للمبيدين الذي سيستخدم لمعرفة المدى الخطي Linear Range للعلاقة بين التركيز القياسي (ppm) واستجابة الكاشف مقدرة (بوحدة المساحة) باستخدام خيار المعايرة القياسية الخارجية External Standard Calibration من برنامج عمل ومعالجة بيانات الحقن الملحق مع الجهاز وذلك بعد حقن 2 ميكرو لتر من خمسة محاليل قياسية تحوي خليطاً من المبيدين عند التراكيز (0.1، 0.5، 1، 2 و 5) ppm على الترتيب، وقد كررت الحقنة ثلاث مرات من كل تركيز، حيث يقوم البرنامج الملحق بالجهاز بعد ذلك بمعالجة بيانات نتائج الحقن إحصائياً.

الاستخلاص والتنقية والتحليل

الاستخلاص والتنقية

تم إجراء عمليات الاستخلاص والتنقية على تحت- العينات بالوزن 25 غ المذكرة طريقة تحضيرها سابقاً وذلك حسب طريقة الباحث (Paolo, 1997) وفق الخطوات التالية:
 1- وضع 25 غ من الثمار المحضرة مسبقاً في مرطبان (وعاء) الخلط الزجاجي، ومن ثم إضافة 100 مل من مذيب الكلوروفورم (1 جزء عينة/4 أجزاء مذيب)، بعدها خلط المزيج جيداً لمدة 3 دقائق بوساطة خلاط مجانس عالي السرعة

الإحصائي لمعامل الانحدار، وذلك لحساب معامل الانحدار وميل معامل الانحدار، وهذا بدوره يساعدنا في حساب نصف عمر المبيد وفترة الأمان.

النتائج

كفاءة الاسترجاع

يبين الجدول (1) كفاءة استرجاع كل من مبيدي الدايثوثات والأومثوثات من ثمار الزيتون. ويتضح من الجدول أن كفاءة الاسترجاع تراوحت من 73% إلى 91% للأومثوثات ومن 90% إلى 113% للدايثوثات.

الجدول (1): كفاءة استرجاع المبيدات من ثمار الزيتون.

معدل استرجاع	معدل استرجاع	مستوى التقوية
الدايثوثات % \pm SD *	الأومثوثات % \pm SD *	ملغ/كغ
4.36 \pm 113	4.36 \pm 73	0.25
5.00 \pm 90	3.00 \pm 85	0.50
1.73 \pm 98	4.36 \pm 91	1.00
3.70 \pm 100	3.91 \pm 83	متوسط معدل
		الاسترجاع % \pm SD

* متوسط معدل الاسترجاع % لثلاثة مكررات من كل مستوى تقوية.

منحني المعايرة وزمن الاستبقاء

بعد معالجة برنامج الجهاز لبيانات نتائج الحقن نحصل على منحني المعايرة البياني الممثل بمعادلة الخط المستقيم من الدرجة الأولى الذي يعكس العلاقة بين تركيز المبيد (ppm) واستجابة الكاشف (مقدرة بوحدة المساحة)، وتم تمثيل هذا المنحني بيانياً كجزء من الطريقة التحليلية المتبعة. وكان معامل الارتباط) للأومثوثات $r = 0.97$ وللدايثوثات $r = 0.99$ ، وكان زمن استبقاء المبيد Retention Time تحت ظروف تشغيل الجهاز المذكورة في الفقرة الخاصة بالتحليل 3.85 دقيقة للأومثوثات و 4.00 دقائق للدايثوثات.

ثمار الزيتون بواقع 3 تحت- عينات من كل مكرر من المكررات الأربعة وذلك طيلة فترة الدراسة. حسب التركيز النهائي للبقايا في نواتج الاستخلاص كمتوسط لتراكيزها في جميع الحقنات، وكان البرنامج الحراري للعمود كالتالي: درجة حرارة العمود في البداية 100°م لمدة دقيقة واحدة، ثم رفعت درجة الحرارة بمعدل 40°م /دقيقة لتصل إلى الدرجة 260°م في غضون 4 دقائق (الزمن الكلي 5 دقائق). وكانت درجة حرارة الحاقن 250°م، ودرجة حرارة الكاشف 275°م، وتدفق الغاز الحامل (النيتروجين) 30 مل/دقيقة، وتدفق غاز الهيدروجين 140 مل/دقيقة، وتدفق الهواء (1) = 80 مل/دقيقة، وتدفق الهواء (2) = 170 مل/دقيقة.

الحسابات

كمية البقايا

تم تقدير البقايا الفعلية على أساس المقارنة بين مساحة قمم العينات مجهولة التركيز و مساحة قمة المحلول القياسي الخليط عند زمن الاستبقاء نفسه وفق المعادلة التالية: (Brenneck, 1990)

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

حيث:

- (R) معدل الاسترجاع.
- (Fa) مساحة منحنى العينة.
- (Fstd) مساحة المنحني القياسي.
- (Cstd) الكمية القياسية بالنانوغرام الموجودة في الحقنة القياسية.
- (G) وزن العينة بالغرام.
- (Vwr) حجم الجزء من الراشح المستخدم في التبخير (مل).
- (Vr) حجم الراشح الكلي المضبوط بعد الترشيح (مل).
- (Vend) حجم محلول العينة النهائي المكمل بالأسيتون إلى 5مل.
- (Vinj) حجم الحقنة (ميكرو لتر).

تدهور (انحدار) بقايا المبيد ونصف عمر المبيد وفترة الأمان تم حساب معدلات تدهور المبيد في العينات بالتحليل

الأثر المتبقي للدايمثوات في الثمار

يبين الجدول (2) كمية بقايا الدايمثوات ومستقبله (المشابه الأوكسجيني) الأومثوات في الثمار خلال فترة الدراسة. فقد تراوحت كمية البقايا بين 0.723 و 9.264 ملغ/كغ بالنسبة للدايمثوات، وبين 0.36 و 0.84 ملغ/كغ للأومثوات. كما يتضح من الجدول أن الراسب الأولي (التوضع الأولي) Initial Deposit للدايمثوات في اليوم صفر (بعد ساعة من الرش مباشرة) بلغ 9.264 ملغ/كغ، وبدأت البقايا بالانخفاض مع مرور الوقت حتى وصلت في نهاية فترة الدراسة (25 يوماً) إلى 0.723 ملغ/كغ، وينسبة اختفاء قدرها 92.19% من قيمة الراسب الأولي؛ بينما كان الراسب الأولي (التوضع الأولي) Initial Deposit للأومثوات في اليوم صفر (بعد ساعة من الرش مباشرة) 0.84 ملغ/كغ، وبدأت البقايا بالانخفاض مع مرور الوقت حتى وصلت في نهاية فترة الدراسة (25 يوماً) إلى 0.36 ملغ/كغ.

الجدول (2): كمية بقايا المبيدين في/على ثمار الزيتون، ونصف العمر، وفترة الأمان.

الزمن/يوم	بقايا الأومثوات ملغ/كغ ± SD *	بقايا الدايمثوات ملغ/كغ ± SD *
0 (بعد ساعة من الرش)	0.51 ± 0.84	3.87 ± 9.26
1	0.31 ± 0.57	2.36 ± 5.42
3	0.56 ± 0.72	3.17 ± 3.97
7	0.18 ± 0.66	0.39 ± 2.66
10	0.27 ± 0.58	1.32 ± 2.28
15	0.36 ± 0.56	1.11 ± 1.43
20	0.18 ± 0.58	1.00 ± 1.69
25	0.07 ± 0.36	0.43 ± 0.72
نصف العمر	25.0	8.4
فترة الأمان	13.0	53.7
معامل الانحدار	- 0.012	- 0.036
معامل الارتباط	** - 0.80	*** - 0.95

* متوسط كمية البقايا (استخلاص 4 مكررات من كل فترة زمنية).

** عند مستوى الثقة (5%). *** عند مستوى الثقة (1%).

خط انحدار البقايا في الثمار وقيم نصف العمر وفترة الأمان

بينت نتائج التحليل الإحصائي أن عملية تكسر بقايا مبيد الدايمثوات Pesticide Residues Degradation في عينات الثمار قد أخذت منحى من الدرجة الأولى First Order Reaction ممثلاً بالمعادلة $(Y = a + bX)$ ؛ إذ إن (Y) تمثل لوغاريتم (البقايا ملغ/كغ × 1000) و (a) تمثل ميل معامل الانحدار (نقطة تقاطع خط انحدار البقايا مع محور البقايا ملغ/كغ) و (b) تمثل معامل الانحدار و (X) تمثل الزمن بالأيام (Timme and Frehse, 1980). وعلى أساس ذلك، تم حساب معدلات تكسر بقايا المبيد في الحقل. وتم حساب نصف عمر المبيد من المعادلة $TI/2 = \log 2 / b$. أما فترة الأمان فحسبت من المعادلة $T = (\log k / MRL) / b$ (Timme and Frehse, 1980)، حيث (T) فترة الأمان بالأيام و (MRL) الحد الأقصى المسموح به من المبيد على الزيتون = 0.5 ملغ/كغ و (K) كمية الراسب الأولي المحسوب عند الزمن صفر (بعد ساعة من الرش) (Hoskins, 1961). لقد أخذ الخط الممثل لانحدار بقايا المبيد في الثمار مع الزمن المعادلة: $Y = 3.78 - 0.036 X$ ($R^2 = 0.89$)، حيث: $b = -0.036$ و $a = 3.78$ و Y تمثل لوغاريتم (البقايا ملغ/كغ × 1000) و X تمثل الزمن بالأيام. كما يبين الجدول (2) أن نصف عمر الدايمثوات بلغ 8.4 يوم. أما فترة الأمان المحسوبة على أساس الحد الأقصى المسموح به 0.5 ملغ/كغ فقد بلغت 53.7 يوم. أما للأومثوات فكانت المعادلة $Y = 0.73 - 0.012 X$ ، وبلغ نصف عمره في الثمار 25 يوماً، وكانت فترة الأمان 13 يوماً، الجدول (2).

المناقشة

كفاءة الاسترجاع

يتبين من الجدول (1) أن كفاءة استرجاع الدايمثوات في الثمار تراوحت من 73% إلى 91% للأومثوات ومن 90% إلى 113% للدايمثوات. وهذا يقع ضمن المجال المقبول في الطريقة التحليلية وهو من 70% إلى 120% (Paolo, 1997). وهذا يؤكد أن طريقة الاستخلاص المستخدمة كانت ذات كفاءة

مقبولة في استرجاع المبيد من الثمار الكاملة.

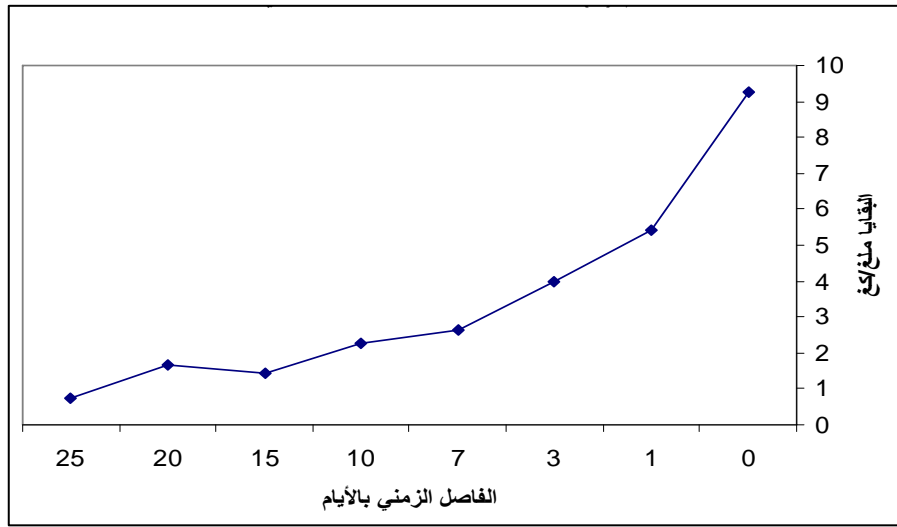
كمية البقايا واختفاؤها في الثمار

يبين الشكل (1) منحني اختفاء بقايا الدايثوثات في ثمار الزيتون. ويتضح من 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 ملغ/كغ إلى 2.278 ملغ/كغ؛ أي اختفاء ما نسبته 75.41% من كمية الراسب الأولي، بينما **المرحلة الثانية**: مرحلة الاختفاء البطيء نسبياً، وفيها انخفضت البقايا من 2.278 ملغ/كغ إلى 0.723 ملغ/كغ؛ أي اختفاء ما نسبته 16.78% من مجموع الراسب الأولي. إن هذا النموذج من الاختفاء ثنائي الطور سبق أن سجل من قبل عدد من الباحثين الذين قاموا بدراسة الأثر المتبقي للدايثوثات في النبات مثل: (Ferreira et al., 1987) على ثمار الدراق والتفاح، و(Iwata et al., 1979) على أوراق البرتقال والليمون، و(Zwick et al., 1977) على ثمار الكرز. كما يتضح من الجدول أن كمية البقايا بلغت 5.422 و 1.429 ملغ/كغ بعد 1 و 15 يوماً من الرش، وهذا يتطابق مع (Ferreira et al., 1983)، حيث بلغت كمية البقايا 5.3 و 1.5 ملغ/كغ بعد 1 و 14 يوماً من الرش على التوالي. وتحليل النتائج إحصائياً من خلال تحليل معامل الانحدار تم الحصول على انحدار خطي لبقايا المبيد مع الزمن ويمعامل ارتباط $(R^2 = 0.89)$ ومعامل انحدار = -0.036 وميل معامل الانحدار = 3.78 كما يبين الشكل (5)، ومن خلاله تم حساب نصف عمر المبيد الذي بلغ 8.4 يوم مقارنة مع ما وجده (Cabras et al., 1997)، حيث بلغ نصف عمر المبيد 4.3 يوم على الزيتون. لكن تم الحصول على معدلات تحطم أبطأ ويمعدل نصف عمر 8.7 و 10.2 يوم على التوالي بالنسبة للزيتون أيضاً في إيطاليا (Ferreira et al., 1983). أما فترة الأمان التي حصلنا عليها وبالبالغة 53.7 يوم فهي تزيد عن الفترة المنصوح بها من قبل الشركة المنتجة للمبيد وهي 21 يوماً على الزيتون، وهذا غير كافٍ تحت الظروف المناخية المحلية خلال فترة الدراسة. كما نلاحظ من الجدول (2) أن البقايا في اليوم 7 كانت 2.662، وبعد 3 أيام - أي في اليوم 10 حيث كان اليوم مطراً وعند تحليل عينات

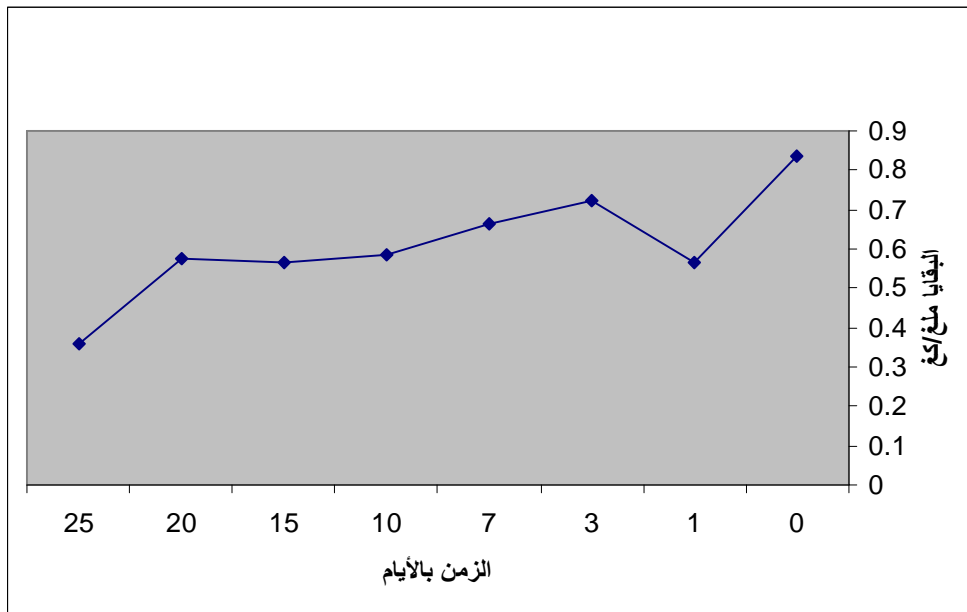
اليوم 10 - بلغت البقايا 2.278 ، ولم تنزل إلى ما دون الحد الأقصى البالغ 0.5 ملغ/كغ، وهذا يعني أن المطر لعب دوراً في تخفيض البقايا بنسبة 14.42% ولكن لم يأخذ الدور الكامل في ذلك، وهذا قد يكون سببه الفترة الزمنية القصيرة جداً الفاصلة بين هطول المطر وجمع العينات في ذلك اليوم، ومعنى ذلك هو العمليات الفيزيولوجية (عمليات الاستقلاب خارج وداخل الثمرة) وتأثرها بالعوامل الجوية البيئية. وقد يكون السبب أيضاً وجود كمية كبيرة نسبياً من البقايا داخل نسيج الثمرة، التي تصبح بمعزل عن تأثير عملية الغسيل بالمطر، بينما ما تم فقده من الطبقة السطحية بسبب المطر هو النسبة القليلة المتبقية على الطبقة السطحية، حيث فقدت الكمية الكبيرة نسبياً مسبقاً خلال مرحلة الاختفاء السريع الذي سبق شرحه. وهذه النتائج تتفق مع ما وجده (Kaheel, 2000) عند دراسته لتأثير عملية غسيل ثمار التفاح المرشوشة بالدايثوثات، حيث وجد عدم تأثير ذلك في خفض البقايا من الثمار المجموعة في الفترة الزمنية بعد 9 أيام من الرش. أما بعد 5 أيام من أخذ عينات اليوم 10 أي بعد 15 يوماً من الرش، فقد بلغت البقايا 1.429؛ أي انخفاض البقايا بنسبة 37.3%، وهذا يؤكد العلاقة بين الفترة الزمنية اللازمة لتدهور واختفاء البقايا وبين عمليات استقلاب المبيد والظروف التي ساعدتها في هذا الاختفاء. كما يلاحظ مما سبق تفسيره عدم انخفاض البقايا إلى ما دون 0.5 ملغ/كغ (الحد الأقصى). أما بالنسبة للأومثوات فقد أوضحت نتائج الدراسة تحول مبيد الدايثوثات إلى الأومثوات كأحد نواتج استقلابه كما يبين الجدول (2)، حيث بلغت كمية بقاياها بعد ساعة من المعاملة 0.84 ملغ/كغ، وانخفضت إلى 0.36 ملغ/كغ بعد 25 يوماً من المعاملة. إن تشكل الأومثوات أمر طبيعي نتيجة تأثير بعض العوامل المؤثرة في سلوك الدايثوثات داخل النبات، حيث يواجه المبيد إنزيمات الأكسدة التي تقوم بأكسدة المبيد وتحويله إلى ناتج أكثر سمية وهو الأومثوات، ومعروف أن الأكسدة هي المرحلة الأولى في استقلاب الدايثوثات (Bardy et al., 1963).

كما يلاحظ من الجدول (2) التناوب في انخفاض وارتفاع كميات البقايا، ويعتبر هذا الأمر طبيعياً إذا عرفنا أن هذا المركب غير ثابت كيميائياً بالإضافة إلى أن كمياته مرتبطة بشكل أساسي بتحلل الدايثوثات، وهذا التذبذب في كميات

الأومثوات سبق أن أشار إليه (MacNeil *et al.*, 1975) في ثمار الكرز الحلو والحامض.



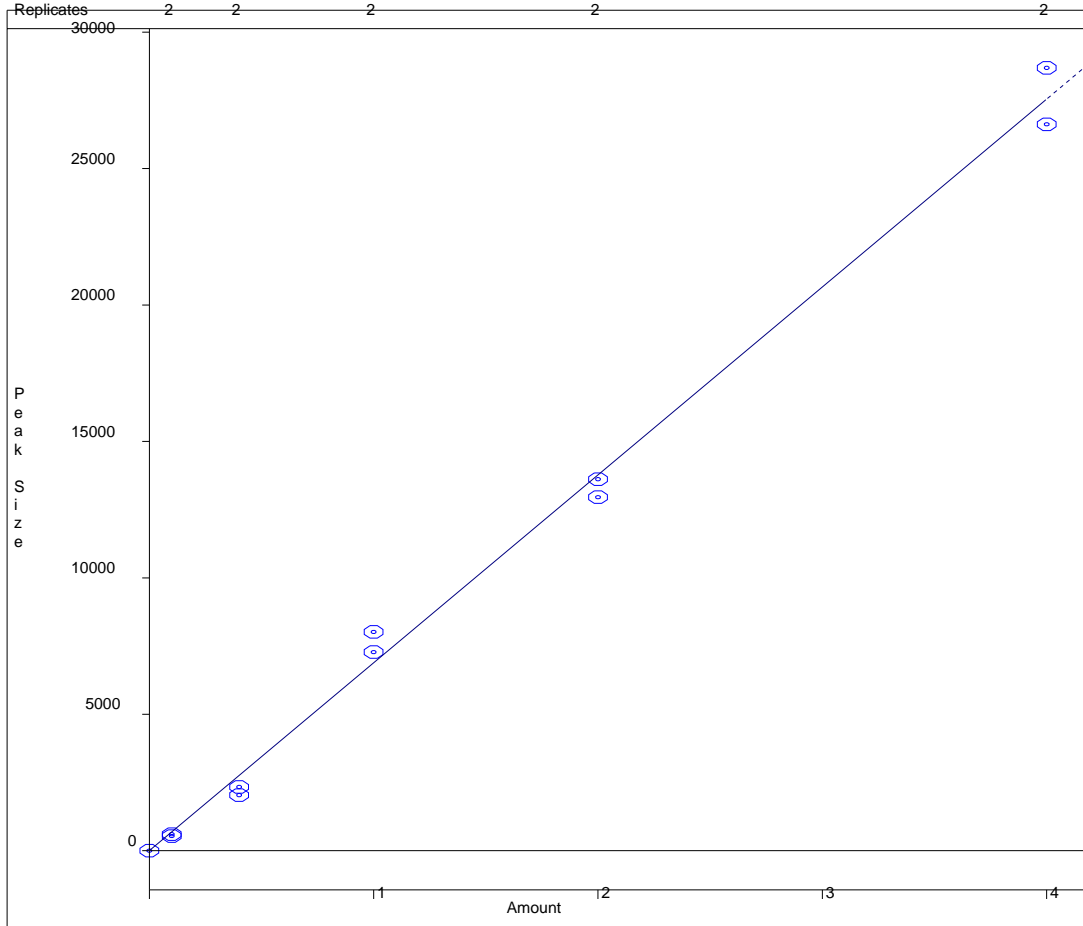
الشكل (1): منحنى اختفاء بقايا الدايمثوات في الثمار.



الشكل (2): منحنى اختفاء بقايا الأومثوات في الثمار.

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

External Standard Analysis
 Curve Type: Linear
 Origin: Force
 $y = +6.886458e+003x$
 Dimethoate
 Resp. Fact. RSD: 13.94%
 Corr. Coef.(R²): 0.995307

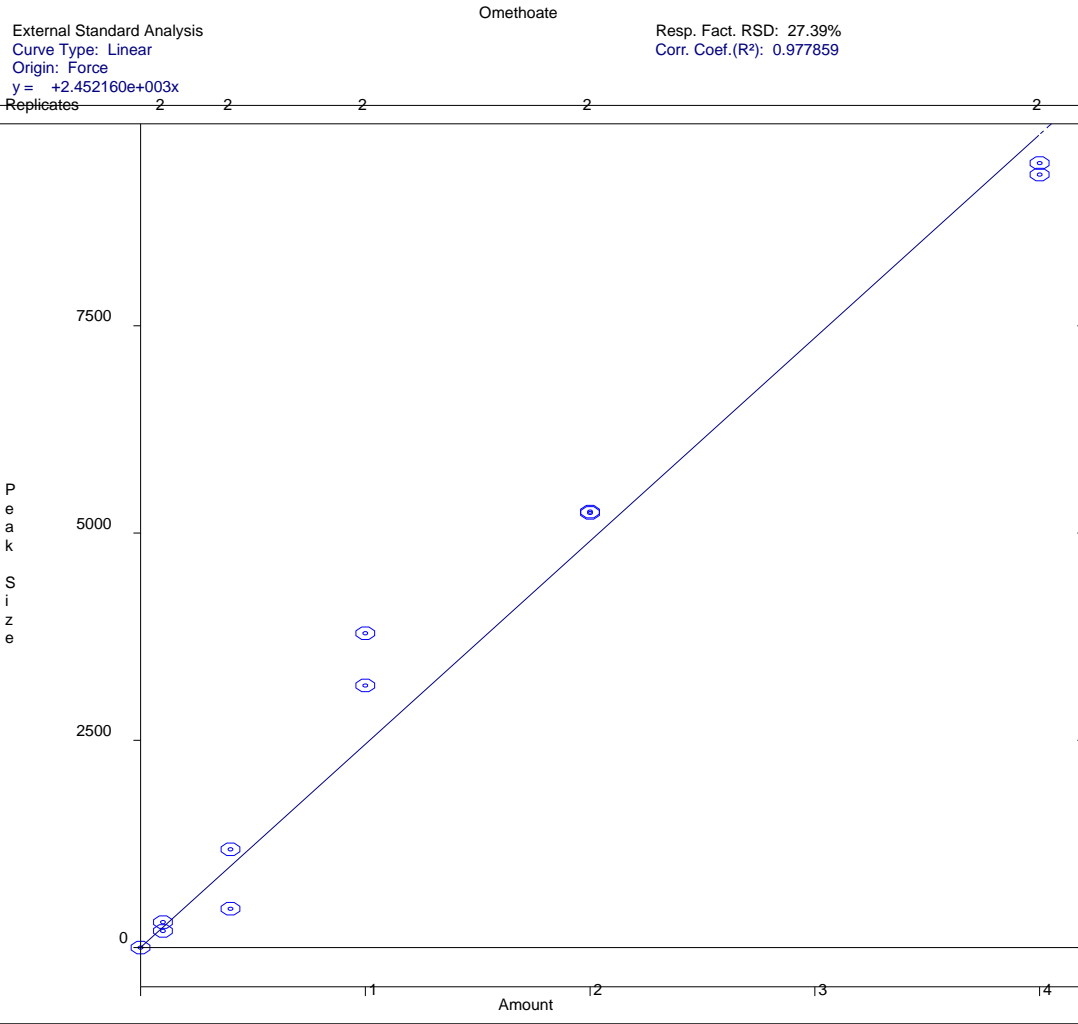


الشكل (3): منحنى الخطية للدايمثوات في عينات الثمار.

Amount = التركيز القياسي ppm

Peak Size = مساحة المنحنى

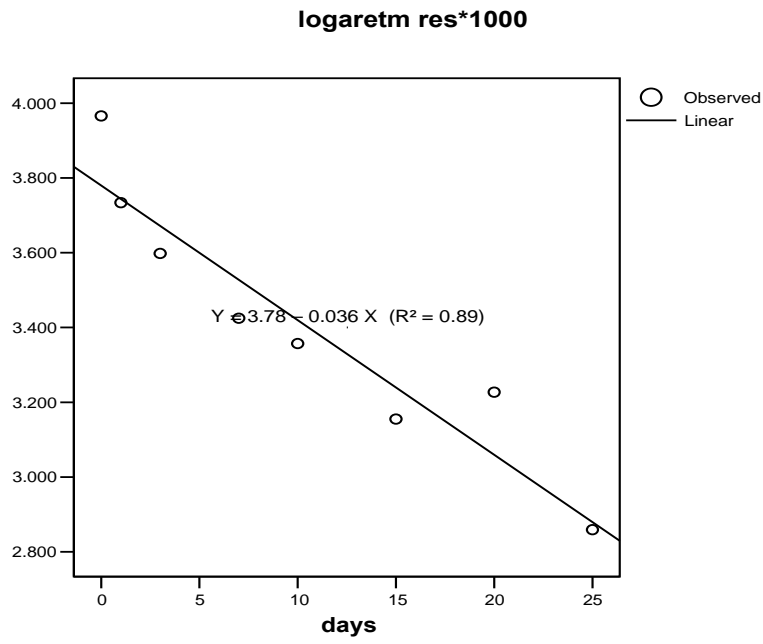
Calibration Curve Report
 File: e:\star\asirmth\lapaolo.mth
 Detector: ADC Board, Address: 16, Channel ID: B



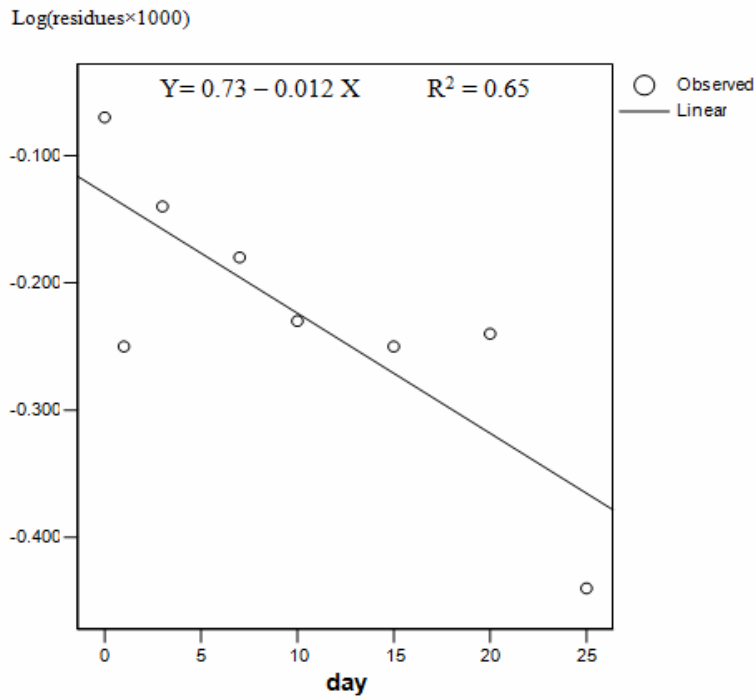
الشكل (4): منحنى المعايرة (الخطية) للأومثوات في الثمار.

Amount = التركيز القياسي ppm

Peak Size = مساحة المنحني



الشكل (5): خط تكسر الاديمثوات في الثمار.



الشكل (6): خط تكسر الأومثوات في الثمار.

المراجع العربية

المجموعة الإحصائية الزراعية، 2007، محصول الزيتون، وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي - الجمهورية العربية السورية.

المراجع الأجنبية

- Bardy, U.E. JR. and Arthur, B.W. 1963. Biological and chemical properties of dimethoate and related derivatives. *Journal of Economic Entomology*, 56 (4): 477-482.
- Brenneck, R. 1990. Method for gas chromatographic determination of residue of triaperthenol (RSW 9411) and metabolites in plant material, soil and water. *Pflanzenschutz-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.*, 45: 244-247.
- Cabras, P., Spanedda, L., Garau, V. L., Melis, M. and Pirisi, F. M. 1993. Persistence and fate of fenthion olives and olive products. *J. Agric. Food Chem.*, 41: 2431-2433.
- 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.*, 35: 506-508.
- Ferreira, J.R. and Tainha, A.M. 1983. Organophosphorus insecticides residues in olives and olive oil. *Pesticide Science*, 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.*, 8(5): 1252-1266.
- 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.*, 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.*, 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.*, 27 (6): 1141-1145.
- Kaheel, H. D. 2000. Study of chlorperpyphos and dimethoate residues in apple. Faculty of Agriculture-Damascus University.
- Khan, A. J., Azam, K.M. and Razvi, S. A. 2002. Pesticide residues analysis of date palm fruits by gas chromatography mass spectrophotometry. Sultanate of Oman. Internet Pages.
- 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.*, 29(4): 860-862.
- MacNeil, J. D., Hikichi, M. and Banham, F. L. 1975. Persistence of dimethoate and dimethoxon on cherries. *J. Agric. Food Chem.*, 23(4) : 758-760.
- Meloan, C.E. 1996. Pesticides laboratory training manual. *AOAC International*, 464.
- 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.*, 41: 2160-2163.
- Parkash, O.M. and Verma, A.N. 1983. Effect of pre- and transplanting time soil application of dimethoate and disufoton granules on the residues of these insecticides

- in/on brinjal fruits. *Indian J. Ent.*, 45(1): 16-19.
- 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*, 16(2): 57-61.
- Rizos Chaido Lentza. 1994. Monitoring pesticide residues in olive products: organophosphorus insecticides in olives and oil, *Journal of AOAC International*, 77 (5): 1096-1100.
- Timme, G. and Frehse, H. 1980. Statistical interpretation and graphic representation of the degradational behavior of pesticide residues. *Nachrichten Bayer*, 1: 47-60.
- 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.
- Zweig, G. and Sherma, J. 1975. Analytical methods for pesticides and plant growth regulators, *Organophosphate Pesticides*, 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.*, 25: 937-940.

Persistence of Dimethoate Residues in Olive Fruits under Field Conditions

M. Maher Khaznawi¹, M. Jamal Hajar² and Marwan Dimashki³

ABSTRACT

This study was carried out at Abou Jarash farm, Faculty of Agriculture, Damascus University, to study the stability of dimethoate residues and its oxygen-analogue metabolites (omethoate) in olives at the recommended application rate of 100 ml/100 liter water of dimethoate 40% EC on olive trees. Samples were collected after application which extended to 25 days, then transferred to the laboratory after putting them in polyethylene bags, and the whole preparation procedures were applied to conduct the analysis by gas chromatography. Dimethoate residues in olive fruits was 9.264 mg/kg after one-hour post treatment, and then decreased to 0.723 mg/kg after 25 days of application. The results showed that the pesticide dissipation has gone through two main stages. The first is the relative sharp dissipation stage during the first 10 days after application. In the second stage, the dissipation was relatively slow. The line regression of dimethoate degradation in olives took a first- order reaction, 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 53.7 days, whereas the PHI as stated by the manufacturing company was 21 days. This study also showed that the persistence of omethoate in olives was observed at the beginning of application until the end of the sampling period 25 days post treatment. The residue quantities ranged from 0.84 to 0.36 mg/kg in olives.

- 1) Pesticide Division, Directorate of Plant Protection, Ministry of Agriculture and Agrarian Reform, Syria.
- 2) Plant Protection Division, Faculty of Agriculture, Damascus University, Syria.
- 3) General Agency of Environment Affairs, Syria.

Received on 8/6/2009 and Accepted for Publication on 28/10/2009.