

تقدير تركيز مبيد الـدايمثوات في بعض ترب البيئة المحيطة ببحيرة السن

ديما عقدة * إبراهيم صقر ** طارق عراج ***

(الإيداع: 9 ايار 2023، القبول: 24 تموز 2023)

الملخص

هدف البحث إلى تحديد تركيز المبيد الفوسفوري العضوي الصناعي الـدايمثوات في ترب البيئة المحيطة ببحيرة السن خلال الفترة الممتدة من شهر كانون الأول 2020 وحتى شهر حزيران 2021. أخذت عينات التربة من موقعين أحدهما بستان حمضيات والآخر زراعة محمية. استمرت الدراسة مدة سبعة أشهر متتالية، حُدد كل من قوام التربة والمادة العضوية فصلياً، بالإضافة إلى كل من قيم الأس الهيدروجيني (pH) ومجموع الأملاح الكلية المنحلة (TDS) وتركيز أيونات الفوسفات (PO_4^{3-}) والناقلية الكهربائية (EC) وكذلك الرطوبة. حُدد تركيز المبيد باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC. أظهرت النتائج وجود آثار متبقية من الـدايمثوات في عينات الترب المدروسة بتركيزات تراوحت بين $(4-34) \text{ mg.kg}^{-1}$ ، حيث لوحظ تلوث التربة بالـدايمثوات في جميع المواقع المدروسة، وكانت أعلى التركيزات في الزراعة المحمية، وذلك نتيجة الاستخدام المكثف له.

الكلمات المفتاحية: المبيدات الفوسفورية العضوية- الـدايمثوات- حوض نبع السن- التربة- HPLC

* طالبة دكتوراه- قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي للبحوث البيئية -جامعة تشرين.

** أستاذ - قسم وقاية النبات - كلية الزراعة - جامعة تشرين

*** مدرس - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي للبحوث البيئية -جامعة تشرين.

Determination of Dimethoate Pesticide concentration in some soils of Al–Sin Lake Surrounding Environment

Deema Okdeh* Ibrahim Saqr** Tariq Araj***

(Received: 9 May 2023, Accepted: 24 July 2023)

Abstract

The research aimed to determine the concentration of the synthetic organophosphorous pesticide Dimethoate in the soils of the environment surrounding Lake Al–Sin during the extended period from December 2020 to June 2021. Soil samples were taken from two sites, one citrus and the other greenhouse. The study continued for seven consecutive months, the soil texture was determined and the organic matter was determined seasonally, and the pH – electric conductivity (EC), PO_4^{3-} and humidity were measured. The herbicide analysis was carried out using high performance liquid chromatography (HPLC). The results showed the presence of dimethoate residues in the studied soil samples, with concentrations ranging between (4–34) $mg.kg^{-1}$, and thus soil contamination with dimethoate was observed in the soil, and the highest concentrations were found in the greenhouse installation, as a result of the intensive use of dimethoate.

Keywords: Organophosphate pesticides, Dimethoate, Al Sin spring basin, soil, HPLC

*PhD student – Department of Environmental Chemistry – Higher Institute of Environmental Research – Tishreen University.

**Professor – Department of Plant Protection – Faculty of Agriculture – Tishreen University

***Lecturer – Department of Environmental Chemistry – Higher Institute of Environmental Research – Tishreen University.

المقدمة:

تعتمد الإجراءات الزراعية العالمية في إنتاج المحاصيل، إلى حد كبير، على استعمال المبيدات الكيميائية، ومن المفترض أن استعمالها سيزداد حتى عام 2050 أكبر بمقدار 2.7 مرة عن عام 2000، الأمر الذي سوف ينعكس سلباً على كل من الإنسان والبيئة بحالات كثيرة وخطيرة (Joko *et al.*, 2018, Wee *et al.*, 2016, Dehghani *et al.*, 2012). استخدمت المبيدات الفوسفورية العضوية (OPPs) Organophosphorus Pesticides على نطاق واسع في جميع أنحاء العالم لحماية المحاصيل، نظراً لكفاءتها العالية في مكافحة الآفات وانخفاض تكلفتها، ولأنها قابلة للتحلل بسهولة في البيئة وقد جلبت فوائد اقتصادية كبيرة خلال العقود الخمسة الماضية (Pan *et al.*, 2018). تساهم تلك المبيدات بشكل كبير في الإنتاج الزراعي، حيث يمثل إنتاج المبيدات الفوسفورية العضوية أكثر من ثلث إجمالي إنتاج المبيدات في العالم، إلا أنها أيضاً تسبب التلوث البيئي وتؤثر سلباً على صحة الإنسان (Binhui *et al.*, 2011)، ولديها ثبات معتدل (لأسابيع) ويمكن أن تتراكم في البيئة لفترة طويلة نوعاً ما، وذلك بسبب استخدامها المتكرر وغير المنضبط (Pan *et al.*, 2018). تُعد الأنشطة الزراعية من المصادر الرئيسية لتلوث البيئة بـ OPPs، وأدى الاستخدام المستمر والمفرط لها إلى تلوث المياه والرواسب في مناطق مختلفة من العالم، وإلى تلوث التربة وقتل الكائنات الحية غير المستهدفة، كما ألحقت الضرر بالكتلة الحيوية في التربة، ويمكن تصريف هذه المبيدات من التربة إلى المياه السطحية أو ارتشاحها إلى المياه الجوفية، وبالتالي تعتبر التربة خزناً رئيسياً ومصدراً للملوثات العضوية بما في ذلك مركبات OPPs (Pan *et al.*, 2018, Joko *et al.*, 2018).

أفادت الدراسات الحديثة أن التسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية هو مشكلة صحية عالمية، حيث تسجل حوالي ثلاثة ملايين حالة تسمم كل عام، لذلك هناك قلق متزايد على صحة الإنسان فيما يتعلق بمخلفاتها في البيئة والغذاء (Pan *et al.*, 2018). تم إجراء عدد كبير من دراسات السمية على تلك المبيدات وقد ثبت أن العديد منها شديد السمية تجاه الكائنات غير المستهدفة حتى في التراكيز المنخفضة، بسبب تأثير تثبيط أنزيم الكولين استراز (AChE: cholinesterase) (Vagi *et al.*, 2010).

يقوم أنزيم AChE بحلمهة مادة الأستيل كولين المتواجدة في الجهاز العصبي المركزي للأحياء، والتي تنقل المؤثرات العصبية خلال مواقع معينة في الجهاز العصبي، وبعد انتهاء العملية يقوم الأنزيم AChE بحلمتها إلى أساس الكولين وحمض الخل. تؤثر المبيدات الفوسفورية العضوية على أنزيم AChE وتوقفه عن عمله، وبالتالي تتراكم مادة الأستيل كولين، فيستمر مرور السائلة العصبية ومعها التنبيه العصبي، فتحدث ارتجاجات تؤدي إلى إصابة الكائن الحي بالشلل الذي ينتهي بالموت. يُسمى الأنزيم الذي ترتبط به المركبات الفوسفورية العضوية تسمية الأنزيم المفسر، وهذا ما يزيد من سمية المبيدات الفوسفورية العضوية، التي تعتبر من أقوى مثبطات أنزيم الكولين استراز (صقر، 2001).

أهمية البحث وأهدافه:

إن أهمية حوض السن وتأثره بالأنشطة البشرية المختلفة، ولاسيما النشاطات الزراعية المتمثلة بالاستخدام غير الرشيد للمركبات الفوسفورية العضوية، أدى إلى ضرورة مراقبة تلوث التربة بتلك المركبات في البيئة المحيطة بالتجمعات السكنية والأراضي الزراعية ووصف الحالة الراهنة للتلوث البيئي، لذلك هدف البحث إلى تحديد تركيز مبيد الدايمثوات في ترب البيئة المحيطة ببحيرة السن.

مواد البحث وطرقه:

1-مبيد الدايثوثات Dimethoate

مبيد حشري أكاروسي فوسفوري عضوي صناعي، يؤثر سلباً على الصحة عن طريق اللمس والجهاز الهضمي وبشكل خاص على المعدة، يستخدم في جميع أنحاء العالم في الزراعة والمناطق الحضرية، بسبب فعاليته العالية وتحلله البيئي السري مقارنةً بالمركبات الكلورية الصناعية وبعض المركبات المعدنية، ينتمي لمجموعة دايثيوفوسفات Dithiophosphate ذات الصيغة الكيميائية الموضحة في الشكل (1)، حيث يُسمى علمياً وفق ل IUPAC:

O,O-dimethyl S-methylcarbamoylmethyl phosphorodithioate,

2 -dimethoxyphosphinothioylthio-N-methylacetamide

من بعض أسمائه الشائعة Dimet, Cygon, يرمز له DMT $LD_{50}=180-387 \text{ mg.Kg}^{-1}(0)$ [هي الجرعة اللازمة لموت نصف عدد أفراد العينة المُختبرة عن طريق الفم(0)] (Kaushik,2017)، يظهر الجدول (1) بعض خصائصه الفيزيائية والكيميائية.



الشكل (1): الصيغة الكيميائية لمبيد الدايثوثات

الجدول (1): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمبيد الدايثوثات

$C_5H_{12}NO_3PS_2$	الصيغة الكيميائية ^{1,2}
229.3 g.mol^{-1}	الكتلة المولية ^{1,2}
$25900 \text{ mg.l}^{-1} (20^\circ\text{C})$	الذوبانية ³ (في الماء)
مستقر عند pH=2-7 12 يوم عند pH=9	العمر النصف للتحلل المائي ²
20	$^{3,2}K_{oc}$

¹FAO,2012; ² Scoy *et al.*,2016; ³PPDB,2014

$^{3}K_{oc}$ ثابت الامتزاز العضوي: ميل المبيدات إلى الارتباط بجزيئات التربة يُثبط الدايثوثات مثل غيره من المبيدات الفوسفورية العضوية أزيد أستيل إستراز (AChE) ما يؤدي إلى حدوث كل من الرعشة والتشنج وتوقف التنفس والموت، حيث تتمثل علامات التسمم به كما يلي: الرجفان، سيلان اللعاب، الدمع، الإسهال وأحياناً ضيق التنفس يتأخر ظهور الأعراض من نصف ساعة إلى ساعتين (Kaushik,2015).
يتمتع الدايثوثات بذبوانية مرتفعة في الماء وبانخفاض ثباته في التربة، لأنه يضم مجموعة (NH-CO-) المحبة للماء، يُصنف من المبيدات القابلة للانتقال أي أنه يرتشح بسهولة، مسبباً تلوثاً للمياه الجوفية. تلعب المادة العضوية الدبالية دوراً ضعيفاً في ادمصاصه (Scoy *et al.*,2016).

1- المواد والأجهزة المستعملة:

A- المواد الكيميائية المستعملة:

مذيبات عضوية نقاوة 99.9% HPLC Grade وهي: الأسيتونتريل Acetonitrile من Honeywell، نظامي الهكسان n-Hexane، الميثانول Methyl Alcohol، الأسيتون Acetone من شركة Merck.

حمض الكبريت المركز نقاوة 95-97% من شركة Merck، محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ، مشعر الفيروئيين، محلول كبريتات الحديدية النشاردية (ملح مور) $[FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O]$ ، مولبيدات الأمونيوم $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ، كلوريد القصدير $SnCl_2$.

B- الأجهزة المستعملة:

جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) High Performance Liquid Chromatography (إنتاج شركة Shimadzu اليابانية) الموجود في مخابر 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 (C18-250 x 4.6 mm, $5\mu m$) (إنتاج شركة Wissenschaftliche Gerätebau الألمانية)، حزمة برمجية (HPLC (LC Solution) (إنتاج شركة Shimadzu)، ويظهر الجدول (2) شروط حقن على الجهاز:

جهاز مقياس الطيف الضوئي Spectrophotometre إنتاج شركة Shimadzu

جهاز قياس الأس الهيدروجيني ماركة (HM Digital, Inc. 5819)

ميزان حساس شركة Shimadzu وزن بدقة ± 0.0001 g.

2-منطقة الدراسة

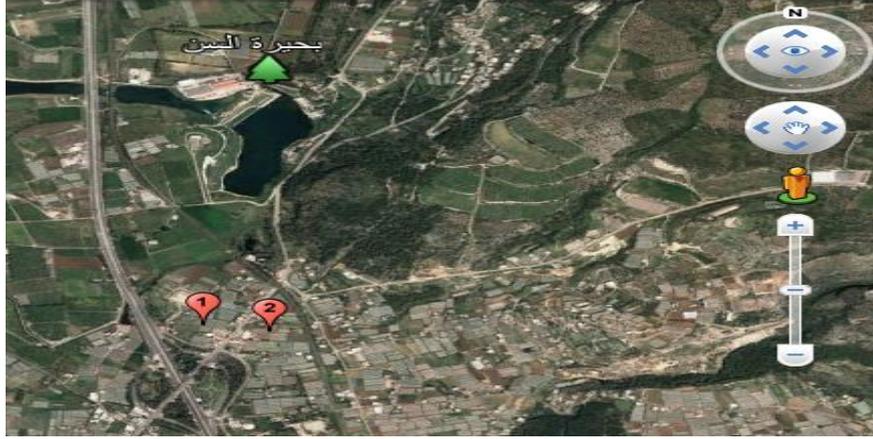
يعد حوض السن من أهم أحواض مناطق الساحل السوري المائية إذ يرفد تلك المنطقة بالنسبة الأكبر من مياه الشرب. تتحكم عدة عوامل في المنظومة الهيدروجيولوجية لهذا الحوض المهم: الهطولات المطرية والجريان الجوفي المغذي، وشبكة الشقوق والفوالق الموزعة في المنطقة، تتميز منطقة حوض السن ببنية تكتونية فالقية رئيسية تربط مناطق تغذية الحوض الجبلية شرقاً بمناطق التصريف المائي السهلية غرباً، واتجاهات حركة المياه الجوفية نحو الغرب والجنوب الغربي (الأزكي والعبد الله، 2013؛ عيسى، 2015)، ودلت الدراسات أن هشاشة طبقات الأرض في كثير من المناطق تتيح لمياه الأمطار التغلغل بسهولة عبر الشقوق والتكهفات حتى تصل إلى المستوى المائي الأساسي المغذي لمياه نبع السن، وإن وجود المناطق السكنية القريبة من بحيرة السن والمنتشرة في حوضه، وكذلك الأراضي الزراعية المجاورة، كان له الدور الأكبر في انتقال الملوثات الكيميائية إلى التربة والمياه السطحية أو حتى ارتشاحها ضمن التربة إلى المياه الجوفية، كل ذلك أدى إلى تدهور نوعية مياه البحيرة، ومياه الآبار والينابيع في المناطق الريفية الموجودة في حوض السن (شريف، 2000)، لذلك تمت دراسة مصير مبيد الدايثوات في ترب البيئة المحيطة ببحيرة السن.

مواقع الدراسة:

جمعت عينات التربة، من خلال جولات حقلية بمعدل مرة واحدة شهرياً، تم اختيار موقعين، كما هو موضح في الشكل (2)، وهي:

الموقع الأول S_1 : جنوب البحيرة، بستان حمضيات.

الموقع الثاني S_2 : جنوب البحيرة، بيوت بلاستيكية عبارة عن 8 بيوت منفردة، و3 صالات كل منها مكونة من 2 بيوت محمية (زراعة بندورة).



الشكل (2): المواقع المدروسة

3- تحضير العينات

جُمعت عينة مركبة بعد تقسيم كل موقع إلى مربعات (مساحة المربع 25 متراً مربعاً) وذلك لجمع عينات مفردة من كل مربع بعمق يتراوح بين (10-30)cm، جُمعت العينات المفردة وخلطت بشكل جيد لتشكيل العينة المركبة، ثم وضعت كل عينة في عبوة زجاجية ووضعت في صندوق عاتم، ونُقلت مبردة إلى مخابر المعهد العالي لبحوث البيئة-جامعة تشرين.

جُففت عينات التربة في الظل بدرجة حرارة الغرفة، أُزِيحت الأحجار الصغيرة وبقايا الجذور في حال وجودها، ونخلت بوساطة منخل معدني (2mm) ، وقُسمت إلى قسمين الأول لدراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية للتربة والثاني لتحديد الأثر المتبقي للدايمثوات في التربة، وحُفظت في البراد بدرجة حرارة (4°C) ليتم تحليلها لاحقاً.

أولاً: تحديد قوام التربة والمادة العضوية

يعتمد تحديد قوام التربة على التوزيع الحجمي لمكونات التربة، حيث يتم تقدير نسبة كل من الطين والسلت والرمل في عينة التربة، وقد تم تحديد قوام التربة باستخدام طريقة الهيدرومتر (Bouyoucos, 1962; Sommer Hydrometer Method *et al.*, 2013). ويقوم مبدأ هذه الطريقة على قياس كثافة معلق التربة عند أزمنة مختلفة بوساطة الهيدرومتر، حيث إن كثافة المعلق المتجانس تتغير مع الزمن نتيجة ترسيب الحبيبات الفردية بسرعة تتناسب مع أحجامها حسب قانون ستوكس، كما تؤثر درجة حرارة المعلق على سرعة ترسيب الحبيبات الفردية، حيث تؤدي درجات الحرارة الأعلى إلى خفض اللزوجة وترسب أسرع للحبيبات المتساقطة، تم تحديد قوام التربة في مركز البحوث الزراعية في اللاذقية، كما حددت المادة العضوية بشكل فصلي، بطريقة ولكلي بلاك (Walkley and Black., 1934).

ثانياً: تحديد قيمة ال pH والناقلية الكهربائية ومجموع المواد الصلبة المنحلة

تم تقدير درجة الأس الهيدروجيني pH والناقلية الكهربائية في معلق التربة (5:1) (تربة:ماء)، عن طريق وزن 20g من التربة مجففة هوائياً منخولة على منخل قطره (2mm)، ثم أضيف 100ml ماء مقطر، والرج لمدة ساعة (Conyers and Davey, 1988)، ثم تؤخذ القراءة مباشرة على الجهاز ماركة (HM Digital, Inc. 5819)، كما تم حساب الأملاح الكلية TDS من العلاقة التالية:

$$TDS = EC (\mu S/cm) \times 0.064$$

ثالثاً: قياس تركيز أيونات الفوسفات PO_4^{-3}

حُضِر كل من كاشف موليبيدات الأمونيوم وكاشف كلوريد القصدير للكشف عن شاردة الفوسفات في عينات المياه، أُخِذَ 50ml من عينة المياه، وأُضيف 4ml من كاشف موليبيدات الأمونيوم و10 قطرات من كاشف كلوريد القصدير، ومن ثم حُدِدَ تركيز أيون الفوسفات بواسطة جهاز مقياس الطيف الضوئي Spectrophotometre عند طول موجة 690nm (American Public Health Association, 1998).

رابعاً: استخلاص المبيد

جففت العينات هوائياً، ثم تم تنخيلها على منخل قطر (2mm)، أُخِذَ وزن 0.5g من العينة وإضافة 15ml من الهكسان و15ml من الأسيتون (علي، 2020)، ومن ثم وضعهم على جهاز الأمواج فوق الصوتية لمدة أربع ساعات، وبعد ذلك تم ترشيح العينة وتبخيرها باستخدام الأزوت، لاحقاً تم إضافة 1ml محلول ميثانول للعينة، ومن ثم تنقيتها باستخدام فلتر ترشيح بلاستيكية قطر مسامها (0.45µm) وتوصل على الحاقن، وأخيراً حقنها على جهاز HPLC.

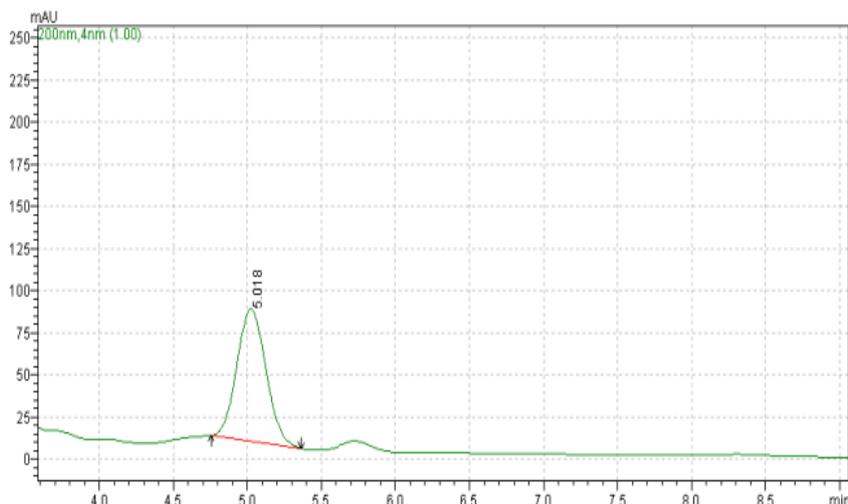
التقانة المستخدمة في التحليل:

تم التحليل الكيفي والكمي للخلاصات النهائية للعينات المدروسة باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا السائلة High Performance Liquid Chromatography (HPLC)، وهي طريقة تسمح بفصل المركبات المختلفة لمزيج معين، اعتماداً على اختلاف توزع هذ المركبات بين طورين أحدهما ثابت والآخر متحرك، واتبعت في هذا البحث الشروط المثلى لتحليل الدايمثوات التي توصلت لها دراسة (علي وآخرون، 2020) كما هي موضحة في الجدول (2)، وفي الشكل (3) كروماتوغرام مبيد الدايمثوات عند الشروط المثلى ذاتها وفق دراسة علي.

الجدول (2): الشروط المطبقة في جهاز الكروماتوغرافيا السائلة HPLC لتحليل مبيد الدايمثوات

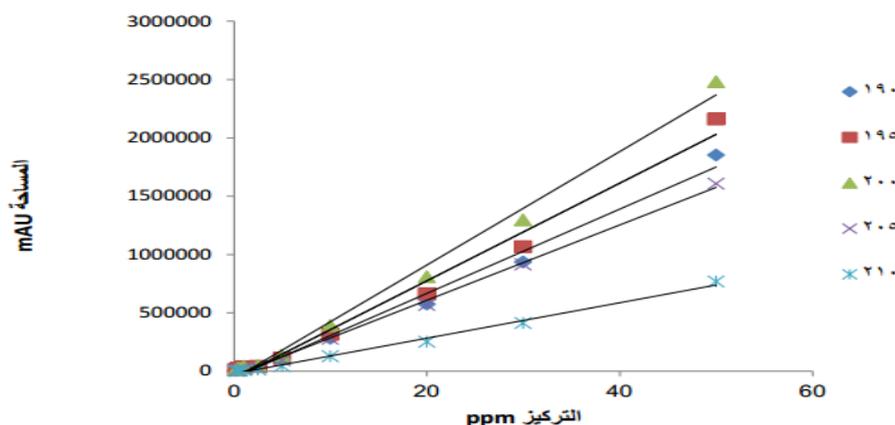
(علي وآخرون، 2020)

العمود	(C18-250 x i.d 4.6 mm, 5µm)
طول الموجة	200nm
الحرارة	40°C
معدل التدفق	1ml\min
الكاشف	UV
حجم الحقنة	20µl
الطور المتحرك	Mobile phase أسيتون:تريل:ماء بنسبة 25:75
زمن الاحتفاظ	Retention time 5.018
نظام isocratic	



الشكل (3): كروماتوغرام مبيد الدايمثوات عند الشروط المثلى

تم اختيار طول موجة الامتصاص الأفضل لمبيد الدايمثوات من قبل (علي وآخرون، 2020)، حيث قامت بتحضير سلسلة عيارية بمجال $(0.25-60) \text{mg.l}^{-1}$ ، وتوصلت إلى وجود علاقة خطية بين مساحة قمة الامتصاص (y) وتركيز المبيد (x) من أجل الأطوال الموجية المختلفة موضحة في الشكل (4)، وكانت قوة الارتباط الخطية بين تركيز المبيد ومساحة قمة الامتصاص قوية جداً عند طول الموجة 200nm كما يبين الجدول (3).



الشكل (4): المنحنيات المعيارية لمبيد Dimethoate عند الأطوال الموجية المختلفة (علي وآخرون، 2020)

الجدول (3): قيم معامل الارتباط وعلاقة الارتباط للمبيد Dimethoate عند الأطوال الموجية المختلفة

(علي وآخرون، 2020)

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

النتائج والمناقشة:

يوضح الجدول (4) التوزيع الحجمي لمكونات التربة ونوع تربة المواقع المدروسة، وقد تبين أن تربة الموقعين لومية طينية، نسبة الطين في الموقع الأول والثاني 28%، 30% على التوالي.

الجدول (4): قوام الترب المدروسة

العينة	قوام التربة	ميكانيكي %		
		رمل	سلت	طين
S ₁	لومية طينية	30	42	28
S ₂	لومية طينية	24	46	30

يظهر الجدول (5) النسبة المئوية للمادة العضوية في الترب المدروسة، ويُفسر المحتوى المرتفع للمادة العضوية في الربيع للموقعين، بتراكم المادة العضوية المنقولة بمياه الري أو الهطولات المطرية، واستخدام مخلفات الأبقار كسماد عضوي (Kachi *et al.*, 2016).

الجدول (5): النسبة المئوية للمادة العضوية فصلياً في الترب المدروسة

المادة العضوية %				
	الربيع	الشتاء	الصيف	
موقع 1	22.21	12.90	2.10	بستان حمضيات
موقع 2	19.48	12.23	3.10	زراعة محمية

تراوح الأس الهيدروجيني في الموقع S₁ بين (6.51–8.51) وسط حمضي ضعيف إلى قلوي كما يظهر في الجدول (6)، ويعود سبب انخفاضه في شهر نيسان وأيار وحزيران، إلى نشاط الكائنات المفككة للمواد العضوية، ما يؤدي إلى انخفاض قيم الـ pH وهذا يتفق مع (رزوقي وآخرون، 2010)، وتراوحت الناقلية الكهربائية EC بين (113–187.8) $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ، وهي ضمن المجال الطبيعي (50–700) $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (Loria *et al.*, 2015)، ويُلاحظ ارتفاعها في أيار وحزيران، ويفسر ذلك أن EC تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة (Bratov et al., 2020, Brevik and Fenton, 2002; Stroh *et al.*, 2001)، وكانت قيم أيونات الفوسفات بين (0.315–2.964) mg.l^{-1} ، وتراوحت الرطوبة % (7.7–18.67).

الجدول (6): البارامترات المختلفة في الموقع الأول S₁

الأشهر							بستان حمضيات
2021						2020	
حزيران	أيار	نيسان	آذار	شباط	كانون الثاني	كانون الأول	
6.51	6.73	6.98	8.51	7.21	6.29	7.76	pH
187.8	148.29	106.9	123.4	108.1	113	133	EC μS.cm ⁻¹
120.1 9	93.42	68.42	78.98	69.18	72.32	85.12	TDS mg.l ⁻¹
9.9	11.35	14.85	15.05	7.7	18.67	11.88	الرطوبة %
1.674	1.323	0.773	0.315	2.964	1.715	1.383	PO ₄ ⁻³ mg.l ⁻¹

تراوح تركيز الدايمثوات في الموقع الأول S₁ بين (4–17) mg.kg⁻¹ كما هو مبين في الجدول (7)، حيث ارتفع تركيزه في كانون الثاني وشباط، بسبب الاستخدام المكثف له لمكافحة العناكب في هذه الفترة من عام 2021، وذلك من قبل المزارعين (اعتماداً على الاستطلاعات الميدانية)، كما يمكن تفسير ارتفاع التركيز في شهر شباط، إلى زيادة عملية الادمصاص مع انخفاض الرطوبة، وبالتالي يصبح المبيد أكثر تركيزاً وهذا يتفق مع (Rani and Sud, 2022; Guleria et al., 2022;) (Kah and Brown, 2006; Deshpande et al., 2004).

بينت النتائج انخفاض تركيز المبيد مع ارتفاع الناقلية الكهربائية، حيث يقل الادمصاص على التربة، لأن ارتفاع تركيز الأملاح يؤدي إلى زيادة المنافسة على مواقع الادمصاص وهذا يتفق مع (Linde,1994).

الجدول (7): تركيز الدايمثوات في الموقع الأول S₁

DMT mg.kg ⁻¹							S ₁
2021						2020	
حزيران	أيار	نيسان	آذار	شباط	كانون الثاني	كانون الأول	
7±0.003	8±0.004	9±0.004	12±0.003	17±0.003	13±0.002	4±0.002	Mean±SD
7±0.036	8±0.044	9±0.037	12±0.022	17±0.019	13±0.012	4±0.047	Mean±RSD%

كان مجال قيم الأس الهيدروجيني في الموقع S₂ بين (6.55–8.48)، وبين وسط حمضي ضعيف وقلوي كما موضح في الجدول (8)، وتراوح الناقلية الكهربائية بين (100.8–606) μS.cm⁻¹ ضمن المجال الطبيعي (Loria et al.,2015)، ونلاحظ ارتفاع الناقلية الكهربائية في كانون الأول والثاني مقارنة مع باقي الأشهر، قد يكون نتيجة الاستخدام المكثف للأسمدة NPK والمبيدات الحشرية في المنطقة المدروسة (Gutpa et al., 2021)، كما ارتفعت في آذار مع ارتفاع نسبة المادة العضوية قد يكون بسبب زيادة الأيونات سالبة الشحنة (من الطين والمواد العضوية) وبالتالي وجود المزيد من الكاتيونات (المشحونة إيجابياً) في محلول التربة التي يتم الاحتفاظ بها، ونلاحظ ارتفاعها في أيار وحزيران مع ارتفاع درجات الحرارة (Bratoev et al.,) 2020، وتراوحت قيم أيونات الفوسفات بين (1.225–7.355) mg.l⁻¹، وكانت الرطوبة بين (6.51–18.60)%.

الجدول (8): البارامترات المختلفة في الموقع الثاني S₂

الأشهر							زراعة محمية
2021						2020	
حزيران	أيار	نيسان	آذار	شباط	كانون الثاني	كانون الأول	
6.55	6.68	6.90	8.48	7.92	6.68	7.46	pH
136.1	119.71	109.4	164.1	100.8	606	320.3	EC μS.cm ⁻¹
87.10	74.49	70.02	105.02	64.51	387.84	204.99	TDS mg.l ⁻¹
9.55	11.2	13.21	12.76	18.6	17.51	6.51	الرطوبة %
4.998	4.631	4.317	1.225	6.973	1.730	7.355	PO ₄ ⁻³ mg.l ⁻¹

تراوحت تراكيز الدايمنوثات بين $(5-34) \text{ mg.kg}^{-1}$ ، وارتفع تركيزه في كانون الثاني وشباط مقارنة مع باقي الأشهر كما يظهر في الجدول (9)، بسبب زيادة نسبة استخدامه في هذه الفترة لمكافحة العناكب، كما نلاحظ ارتفاع تركيزه في البيوت المحمية مقارنة مع بستان الحمضيات، نتيجة استخدامه بتواتر أعلى، إضافة لارتفاع نسبة الطين وانخفاض نسبة الرمل في تربة البيوت المحمية، حيث يزداد احتمال الاحتفاظ بالمبيدات مع زيادة النسبة المئوية للطين في التربة، وذلك بسبب قدرة معادن الطين على ادمصاص المواد العضوية بما فيها المبيدات العضوية (Nieder et al, 2018).

الجدول (9): تركيز الدايمنوثات في الموقع الأول S₂

DMT mg.kg ⁻¹							S ₂
2021						2020	
حزيران	أيار	نيسان	آذار	شباط	كانون الثاني	كانون الأول	
8±0.00 2	9±0.00 4	11±0.00 3	19±0.00 2	34±0.00 3	27±0.00 3	5±0.00 1	Mean±SD
8±0.02 4	9±0.04 1	11±0.04 6	19±0.00 8	34±0.00 7	27±0.01 0	5±0.01 8	Mean±RSD %

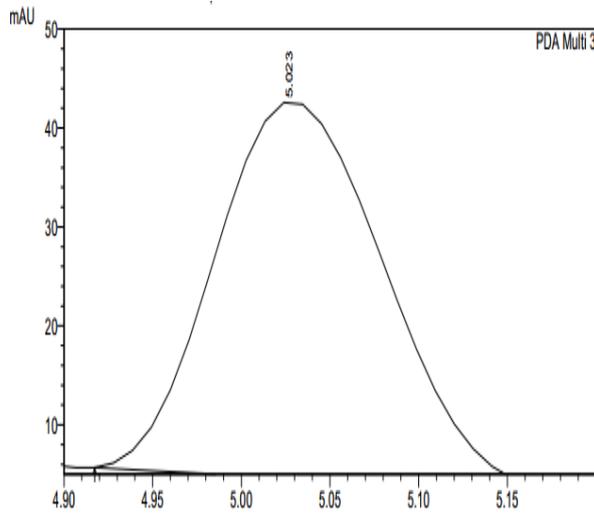
انخفض تركيز الدايمنوثات في الموقعين S₁, S₂ في فصل الربيع (آذار ونيسان وأيار)، قد يفسر أنه مع ارتفاع المادة العضوية يزداد امتصاص الدايمنوثات (تحلله) وتقل عميلة الامصاص (Broznic et al., 2020)، ويعود انخفاضه في حزيران لانخفاض استخدامه صيفا من قبل المزارعين، إضافة أنه مع ارتفاع درجات الحرارة تقل عملية الامصاص كما ذكر (Rani,2014)، وترتفع معدلات تفككه من قبل الكائنات الدقيقة (Public Health Statement, 1997,) (Deshpande,2004).

ازداد تركيز الدايمنوثات مع انخفاض pH في الموقعين (S₂,S₁) ، وقد يكون السبب أن المبيد يبقى لفترات أطول في التربة الحمضية كما ذكر من قبل (Public Health Statement, 1997) ، كما يمكن تفسير ذلك بأن تفكك بعض المجموعات

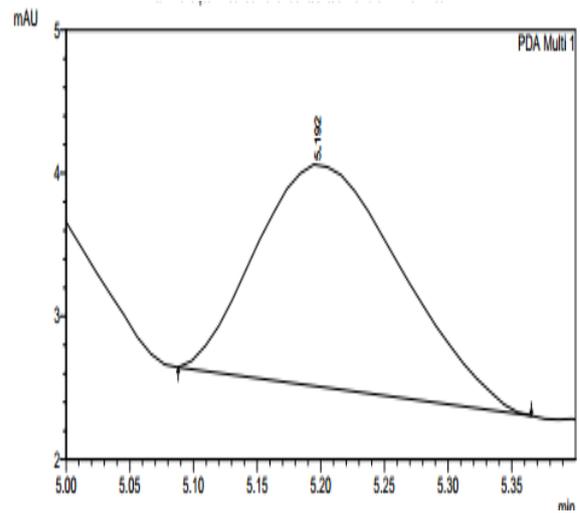
الوظيفية لحمض الهيوميك (HA) في التربة عند انخفاض pH يزيد المواقع الفعالة، مما يزيد من قدرة المادة العضوية OM على امتصاص الملوثات، وبالتالي يزداد تركيز الدايثوثات في التربة (Ferreira et al., 2001)، في حين انخفض تركيز المبيد مع ارتفاع الأس الهيدروجيني في آذار للموقعين، لأنه يتحلل بشكل أسرع مع ارتفاع قيم pH التربة حيث ينخفض عمر النصف له (Scoy et al., 2016).

انخفض تركيز المبيد مع ارتفاع أيون الفوسفات في الموقعين (ماعدًا شهر شباط)، ويفسر بسبب إضافة الأسمدة الفوسفورية مثل $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ و KH_2PO_4 ، مما يخفض من امتصاص المبيدات الفوسفورية العضوية نتيجة المنافسة وهذا يتفق مع (de Jonge and Wollesen de Jonge, 1999؛ Regitano et al. 1997)، حيث ينخفض امتصاص المبيدات ويعزز تركيزها في محلول التربة وبالتالي ارتشاحها (Kah and Brown, 2006)، كما يُلاحظ ارتفاع تركيز أيونات الفوسفات عن الموقع الأول، قد يكون نتيجة الاستخدام المكثف للأسمدة في هذا الموقع، والسبب في ارتفاع المبيد مع ارتفاع أيونات الفوسفات في شباط هو استخدام الدايثوثات المفرط في هذا الشهر، فإن ارتفاع تركيز المبيد في شهر ما لا يرتبط بخصائص التربة فقط، ولكن بطريقة التطبيق، وبالتالي هو من العوامل الرئيسية لتحديد ارتفاع أو انخفاض تركيز المبيد في فترة معينة. دلت تراكيز الدايثوثات في الموقعين على التلوث الشديد للتربة ضمن المواقع المدروسة، وذلك وفقاً لمعايير الجودة البيئية للتربة، التي أوضحت وجود ثلاث درجات من تلوث التربة بالمبيدات، الدرجة الأولى تربة قليلة التلوث تحتوي على mg.kg^{-1} (0.5–0.05)¹، وتربة معتدلة التلوث من mg.kg^{-1} (1–0.5)، وتربة شديدة التلوث التي تحتوي على أكثر من (1) mg.kg^{-1} (Korimort et al., 2012).

يوضح الشكلين (5) و (6) كروماتوغرام لبعض العينات المدروسة.



الشكل (6) كروماتوغرام العينة S₁



الشكل (5) كروماتوغرام العينة S₂

الاستنتاجات:

تبين النتائج أن ترب الموقعين المدروسين حول البيئة المحيطة ببحيرة السن ملوثة بمبيد الدايثوات، وكان التلوث الأعلى في البيوت المحمية مقارنة مع الحمضيات، كما لوحظ انخفاض تركيز المبيد مع ارتفاع الأس الهيدروجيني، حيث يوصى بإجراء دراسة لتحديد تركيز الدايثوات في مياه المنطقة المدروسة، ودراسة لتحديد الآثار المتبقية لأنواع أخرى من المبيدات الفوسفورية العضوية، إضافة لتوعية المزارعين بطريقة وتوقيت استخدام المبيدات.

المراجع العربية:

- الأزكي، فواز. عبد الكريم العبد الله. (2013). دراسة العلاقة بين هيدرولوجية حوض السن وتكتونيتها. مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية. سلسلة العلوم الأساسية 35 (4)، 55-75.
- رزوقي، سراب محمد؛ الراوي، محمد عمار. (2010). دراسة مقارنة حول سلامة إمدادات مياه الشرب في مدينة بغداد. المجلة العراقية لبحوث السوق وحماية المستهلك، المجلد (2) العدد (4)، 98-129.
- شريف، نعمى. (2000). تحديد مخطط لمياه نبع السن بالعلاقة مع الظروف الهيدرولوجية ومجالات استخدامها. رسالة ماجستير. قسم الهندسة البيئية، كلية الهندسة المدنية، جامعة تشرين: سورية.
- صقر، إبراهيم. (2001). مكافحة الآفات (الجزء النظري). منشورات جامعة تشرين، اللاذقية-سوريا، 269 ص.
- علي، ضياء. تحديد الأثر المتبقي لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية في ترب الزراعات المحمية حالة الدراسة: برج اسلام -محافظة اللاذقية. قسم الكيمياء البيئية-المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة تشرين: سورية، 2020. 80 ص.
- عيسى، مريم. (2015). هيدرولوجية حوض نهر السن وإدارة الموارد المائية فيه. مجلة جامعة دمشق. 31(2+1)، 605-638.

References:

1. Bastien, Charlotte , 1991. Pesticide Levels in Agricultural Drainage Systems in Quebec (Master). McGill University, Montreal, Quebec, Canada.
2. Binhui, J., Chanqi, Y., Hengpeng, W., Kunyu, G., Bin, L., Li, J., Rui, H., Wei, P. (2011). **Study on Relationship between Microbial Diversity and Organophosphate Pesticide Residues in Planting Base Soils of Shenyang**. Fourth International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation. Presented at the 2011 Fourth International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation, pp. 878-881.
3. Bouyoucos, George John. (1962). **Hydrometer Method Improved for Making Particle Size Analyses of Soils**. Agron. J. **54**, 464-465.
4. Bratov et al., 2020, K., Beloev, H., Mitkov, A., Mitev, G., 2020. On the possibility of conducting fast and reliable soil tests. Mechanization in agriculture & Conserving of the resources 66, 71-76.
5. Brevik, E.C., Fenton, T.E., 2002. **The relative influence of soil water, clay, temperature, and carbonate minerals on soil electrical conductivity readings taken**

- with an EM–38 along a Mollisol catena in central Iowa.** Soil Survey, Horizons 43, 9–13
6. Broznic, D., Didovic, M. P., Rimac, V and Marinic, j. (2021). **Sorption and leaching potential of organophosphorus insecticide dimethoate in Croatian agricultural soils.** Chemosphere, 273: 128563.
 7. Conyers, M.K. and B.G. Davey. 1988. **Observations on some routine methods for soil pH determination.** Soil Science, 145: 29–36.
 8. Dehghani, R., , M., Esalmi, H., Moosavi, S.G., Khah Rabani, D., Hossein Shahi, D. (2012). **Detrmination Shayeghi of Organophosphorus Pesticides (Diazinon and Chlorpyrifos) in Water Resources in Barzok, Kashan.** Zahedan J. Res. Med. Sci. 14, 66–72.
 9. de Jonge, H., Wollesen de Jonge, L., 1999. **Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil.** Chemosphere 39, 753–763.
 10. Deshpande, N., Sarnaik, S.S., Paranjpe, S., Kanekar, P. (2004). **Optimization of Dimethoate Degradation by Brevundimonas sp. MCM B–427 Using Factorial Design: Studies on Interactive Effects of Environmental Factors.** World J. Microbiol. Biotechnol. 20, 455–462.
 11. FAO 2012 **Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides Dimethoate,** CGA, 184927, 0230.
 12. Ferreira, JA, Nascimento, OR, Martin–Neto, L. (2001). **Hydrophobic interactions between spin–label 5–SASL and humic acid as revealed by ESR spectroscopy.** Environ Sci Technol 35:761–765.
 13. Guleria, S. Jaggi, Shanker, A., Singh, B., 2022. **Determination of Deltamethrin & Dimethoate in Tea Soil.** International Journal for Scientific Research & Development, 2021 | ISSN (online): 2321–0613 Vol. 9, 132–137.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.6576238>
 14. Joko, T., Anggoro, S., Sunoko, H.R., Rachmawati, S. (2018). **Identification of Soil Properties and Organophosphate Residues From Agricultural Land in Wanasari Sub–District, Brebes, Indonesia.** E3S Web Conf. 31, 06010.

15. Kah, Melanie and Brown, Colin. (2006). **Adsorption of Ionisable Pesticides in Soils. Reviews of environmental contamination and toxicology.** Rev Environ Contam Toxicol 188:149–217.
16. Kachi, N., Kachi, S., Houria, K. (2016). **Effects of Irrigated Agriculture on Water and Soil Quality (Case Perimeter Guelma, Algeria).** Soil Water Res. 11,(2) 97–104.
17. Kaushik, Ekta. (2017). **Persistence of Dimethoate, Malathion and Tetraniliprole in Tomato.** Department of Entomology, Uttarakhand University of Horticulture & Forestry (UUHF), India.
18. Korimort, N., Blum, W., Sieghardt, M., Lesueur, C., Mentler, A. (2012). **A preliminary study of the content and distribution of pesticide residues in soil samples from the Kathmandu valley, Nepal.** Span. J. Soil Sci. 2, 20–31.
19. Linde, C.D., 1994. **Physico-chemical Properties and Environmental Fate of Pesticides.** Environmental Hazards Assessment Program, State of California, Environmental Protection Agency, Department of Pesticide Regulation, Environmental Monitoring and Pest Management Branch.
20. Loria, N., Verma, K., Bhardwaj, S.K., Brahmi, M., 2015. **Impact of catchment land use on water quality of Pong Wetland of Himachal Pradesh.** Indian Journal of Ecology 42, 21–26.
21. Loria, N., Bhardwaj, S., Ndungu, C., 2016. **Impact of cropping systems on soil properties, nutrient availability and their carbon sequestration potential in Shiwalik hills of Himachal Pradesh.** Journal of Applied and Natural Science 8, 1479–1484. <https://doi.org/10.31018/jans.v8i3.987>
22. Pan, L., Sun, J., Li, Z., Zhan, Y., Xu, S., Zhu, L. (2018). **Organophosphate pesticide in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China: concentration, distribution, and risk assessment.** Environ. Sci. Pollut. Res. 25.
23. Public Health Statement, Dieldrin. (1997). **Department of Health and Human Services, Public Health Service.**
24. PPDB (2014). **The pesticide properties database.** Accessed 10 Aug 2014.
25. Rani, S., Sud, D., 2022. **Degradation of Dimethoate Pesticide in Soil: Impact of Soil Moisture and Enhanced Sunlight Intensity.** Water Air Soil Pollut 233, 24.
26. Regitano, J.B., Bischoff, M., Lee, L.S., Reichert, J.M., Turco, R.F., 1997. **Retention of imazaquin in soil.** Environmental Toxicology and Chemistry 16, 397–404.

27. Scoy, A. V., Pennell, A., & Zhang, X.. **Environmental fate and toxicology of dimethoate. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology.** 2016, Volume 237, 53–70.
28. Sommer, Rolf., George, Estefan., Ryan, John. (2013). **Methods of soil, plant, and water analysis." A manual for the West Asia and North Africa, region 3.** ed.
29. Stroh, J.C., Archer, S.R., Doolittle, J.A., Wilding, L.P., 2001. **Detection of edaphic discontinuities with groundpenetrating radar and electromagnetic induction.** Landscape Ecol. 16 (5), 377– 390.
30. Vagi, M.C., Petsas, A.S., Kostopoulou, M.N., Lekkas, T.D. (2010). **Adsorption and desorption processes of the organophosphorus pesticides, dimethoate and fenthion, onto three Greek agricultural soils.** Int. J. Environ. Anal. Chem. 90, 369–389.
31. Walkley, A. and A. Black. (1934). **An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method.** Soil Sci., 37: 29–38.
32. Wee, S.Y., Omar, T.F.T., Aris, A.Z., Lee, Y. (2016). **Surface Water Organophosphorus Pesticides Concentration and Distribution in the Langat River, Selangor, Malaysia.** . 8:497–51