

سلوك الهدم لمبيد ميثوميل في ثمار الخيار تحت الظروف الحقلية والبيوت البلاستيكية بالساحل السوري

فؤاد فارس النوى¹، محمد جمال الحجار² ومنذر بدر حلوم³

(1) المخبر المركزي، وزارة التموين والتجارة الداخلية، دمشق، سورية؛ (2) قسم وقاية النبات، كلية الزراعة، جامعة دمشق، دمشق، سورية؛

(3) قسم وقاية النبات، كلية الزراعة، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

الملخص

النوى، فؤاد فارس، محمد جمال الحجار ومنذر بدر حلوم. 2004. سلوك الهدم لمبيد ميثوميل في ثمار الخيار تحت الظروف الحقلية والبيوت البلاستيكية بالساحل السوري. مجلة وقاية النبات العربية. 22: 92-95.

تمت معاملة نباتات الخيار في الحقل والبيت البلاستيكي بالمبيد ميثوميل 90% (methomyl) بالمعدل الأعلى المنصوح به (60 غ مادة فعالة/100 لتر ماء) بهدف دراسة استمرارية بقايا المبيد ميثوميل في ثمار الخيار في الحقل والبيت البلاستيكي تحت الظروف المحلية في الساحل السوري وتحديد المعايير الإحصائية لهدم المبيد ميثوميل. أشارت نتائج التحليل الإحصائي إلى أن عمر نصف المبيد 2.4 يوماً في الحقل خلال شهر أيار/مايو مقابل 4 أيام في البيت البلاستيكي في شهر تشرين الثاني/نوفمبر، وكانت فترة أمان المبيد 4 أيام في الحقل في شهر أيار/مايو مقابل 8 أيام في البيت البلاستيكي في شهر تشرين الثاني/نوفمبر. كلمات مفتاحية: أثر متبقي، ثمار الخيار، ميثوميل، سورية.

مواد البحث وطرائقه

1. التجارب المحمية والحقلية

أجريت التجربة المحمية في بيت بلاستيكي عام 1998 بين شهري أيلول/سبتمبر وتشرين الثاني/نوفمبر. بلغت مساحته حوالي 250 م². زرعت نباتات الخيار (صنف أنثوي هجين) (*Cucumis sativus* L.cv NOVO) في أرض البيت البلاستيكي في أربعة خطوط مزدوجة، بحيث يمثل كل خط مزدوج قطعة تجريبية. أجريت عملية الرش بالمبيد بتاريخ 1998/11/13 على ثلاث قطع (تمثل ثلاثة مكررات) وتركت القطعة الرابعة كشاهد دون رش.

أجريت التجربة الحقلية في محافظة اللاذقية وذلك في الفترة الواقعة بين شهري شباط/فبراير وأيار/مايو، عام 1999، حيث زرعت نباتات الخيار صنف (بيبلوس) على جوانب مصاطب عرضها 1.5 م في أرض مساحتها حوالي 1500 م². قسمت أرض الحقل إلى أربع قطع تجريبية، وأجريت عمليات الرش بالمبيد بتاريخ 1999/5/10 على ثلاث قطع تجريبية (تمثل ثلاثة مكررات) وتركت القطعة الرابعة كشاهد دون رش. أجريت عمليات الرش في البيت البلاستيكي والحقل بالمستحضر التجاري ميثوميل 90% (methomyl) من إنتاج شركة دوبون الأمريكية، وهو عبارة عن مسحوق ذواب في الماء (WSP) بالمعدل الأعلى المنصوح به من قبل الشركة الصانعة (60 غ مادة فعالة/100 لتر ماء) بوساطة مرش ظهري ماركة Volpi إيطالي الصنع. غطيت النباتات بالكامل بمحلول الرش حتى تساقط قطرات الرش من أوراق النباتات (Run-off) كما هو منصوح به في تجارب تحديد الأثر المتبقي للمبيدات.

سجلت الظروف المناخية السائدة أثناء إجراء عمليات الرش وجمع العينات في البيت البلاستيكي فبلغ متوسط درجات الحرارة الصغرى والعظمى خلال تشرين الثاني/نوفمبر ما بين 15-30 س، وتراوحت الرطوبة النسبية ما بين 72-85%. أما في الحقل وبالاستناد

المقدمة

يُعد الخيار (*Cucumis sativus* L.) من محاصيل الخضار الهامة في سورية، حيث تنتشر زراعته على نطاق واسع في الحقول أو البيوت البلاستيكية في ثلاث عروات نظراً لسرعة نموه ونضجه المبكر وإنتاجه العالي وأسعاره الجيدة. يُزرع الخيار في البيوت البلاستيكية كزراعة كثيفة، وقد قدرت أعداد البيوت البلاستيكية في سوريا بـ 66115 بيتاً في عام 1999 مزروعة بمحاصيل الخضار (البندورة، الخيار، الفليفلة، الفاصولياء والباذنجان). وبلغت كمية الخيار المنتجة حوالي 50 ألف طنناً في عام 1999 (المجموعة الإحصائية، وزارة الزراعة، 1999). يتعرض الخيار في الساحل السوري للكثير من المعاملات الكيميائية لمكافحة الآفات العديدة التي تصيبه خلال مراحل نموه المختلفة، ومنها المبيد ميثوميل (methomyl)، مبيد حشري جهازي. مبيد ميثوميل هو مبيد كربماتي ينتمي إلى مجموعة (NMCs) N-methyl carbamates، ويصنف هذا المبيد حسب منظمة الصحة العالمية (WHO)، كمبيد عالي السمية (WHO Ib). الكمية المسموح بتناولها منه (ADI) هي 0.03 مغ/كغ من وزن الجسم لكل يوم، أما الحد الأقصى المسموح به في ثمار الخيار (MRL) حسب FAO (1998) هو 0.2 مغ/كغ (3). وبالإضافة لأنه يُعد مبيد عالي السمية للثدييات حيث LD₅₀ (فم) = 17 مغ/كغ للجرذ، لذلك فإنه قد يشكل خطراً للمستهلك عند تناوله خضار طازجة معاملة به وخاصةً أن ثمار الخيار ذات فترة نمو قصيرة. وبما أنه لا يوجد دراسات حول استمرارية مبيد الميثوميل في ثمار الخيار تحت الظروف المحلية السورية، لذلك فقد هدفت هذا البحث إلى دراسة استمرارية بقايا المبيد ميثوميل في ثمار الخيار في الحقل والبيت البلاستيكي تحت الظروف البيئية للساحل السوري، وحساب المعايير الإحصائية لهدمه ليستفاد منها في تخفيض الضرر الحاصل على صحة الإنسان والبيئة.

جـ. كفاءة الاسترجاع

اختبرت كفاءة طريقة الاستخلاص والتنقية والتقدير عند أربعة مستويات تقوية مختلفة للمبيد وهي: 0.05، 0.1، 0.5 و 1 مغ/كغ، وتمت التقوية (Fortification) بإضافة كميات من محلول المبيد ميثوميل القياسي إلى عينات خيار مطحونة غير معاملة بالمبيد وزن كل عينة 20 غ. ثم تركت العينة بعد إضافة المبيد لها لمدة نصف ساعة للمساعدة في انتشار المبيد الجهازي وتوزعه في أجزاء العينة النباتية. بعد ذلك أجريت عملية الاستخلاص والتنقية والتقدير وفقاً لطريقة التحليل المتبعة وقد تراوحت معدلات الاسترجاع ما بين 88-103%. أما بالنسبة لتحديد حد التقدير الكمي للمبيد Limit of Quantitation (LOQ) وبناءً على اقتراح Garcia وآخرون (5) بأن حد التقدير الكمي هو: أقل تركيز يختبر فعلياً ويتم إثباته، لذلك فقد حدد التقدير الكمي للمبيد وفقاً لطريقة الاستخلاص والتحليل المتبعة بـ 0.02 مغ/كغ عند تحليل عينات خيار بوزن 20 غ لكل عينة وحجم محلول نهائي للعينة 5 مل.

النتائج والمناقشة

1. بقايا المبيد ميثوميل في ثمار الخيار

يلخص الجدول 1 مستويات بقايا المبيد ميثوميل في ثمار الخيار بعد الرش في البيت البلاستيكي والحقل. بينت نتائج تحليل عينات الثمار التي جمعت بعد ساعتين من الرش بأن كمية بقايا المبيد الأولية (initial residues) كانت متقاربة 0.64 و 0.8 مغ/كغ في البيت البلاستيكي والحقل، على التوالي. وفي دراسة سابقة وجد أن كمية البقايا الأولية من المبيد ميثوميل على ثمار الفاصولياء الخضراء والبنندورة في البيوت المحمية في أسبانيا بلغت 0.35 و 0.18 مغ/كغ، على التوالي (6)، وهي كميات أقل من المتحصل عليها على ثمار الخيار في هذه الدراسة. ويمكن أن يعزى ذلك إلى الاختلاف في شكل وطبيعة الثمار. وخلال الأسبوع الأول بعد الرش استمرت بقايا المبيد في البيت البلاستيكي أعلى منها في الحقل، حيث بلغت كمية بقايا المبيد ميثوميل بعد أسبوع من الرش في البيت البلاستيكي 0.4 مغ/كغ، وهو رقم أكبر من الحد الأقصى المسموح به (0.02 مغ/كغ)، بينما كان في الحقل 0.04 مغ/كغ، وهو رقم أقل من الحد الأقصى المسموح به. ولكن بعد 14 يوماً من الرش انخفضت بقايا المبيد إلى مستويات متقاربة 0.06 و 0.04 مغ/كغ في البيت البلاستيكي والحقل، على التوالي ولم تكتشف بقايا المبيد بعد 21 يوماً من الرش عند حدود التقدير الكمي لطريقة الاستخلاص والتحليل المتبعة.

2. دراسة هدم بقايا المبيد ميثوميل في ثمار الخيار

أخضعت نتائج تحليل بقايا المبيد ميثوميل في البيت البلاستيكي والحقل إلى تحليل الانحدار (9) وتم رسم خط انحدار بقايا المبيد في الحقل والبيت البلاستيكي (شكل 1). أوضحت النتائج الإحصائية أن الارتباط كان قوياً بين تراكيز بقايا المبيد والزمن في البيت البلاستيكي

إلى معطيات المديرية العامة للأرصاد الجوية فقد تراوحت متوسطات درجات الحرارة الصغرى والعظمى الشهرية خلال شهر نيسان/أبريل ما بين 14.0-20.8 س وفي أيار/مايو ما بين 17.9-25.5 س. جُمعت عينات ثمار الخيار عشوائياً بمعدل 3-4 كغ لكل معاملة من البيت البلاستيكي والحقل في الفترات الزمنية التالية: 0، 1، 2، 3، 4، 5، 7، 10، 14 و 21 يوماً من الرش ويشير اليوم 0 إلى ساعتين بعد الرش وذلك بعد جفاف محلول الرش. وضعت عينات الثمار في أكياس من البولي إيثيلين وزودت ببطاقة تعريف ونقلت مباشرة إلى مخبر تموين اللاذقية حيث أجريت عليها عمليات التحضير المطلوبة والتخزين، أما عمليات الاستخلاص والتحليل فقد أجريت في المخبر المركزي بدمشق.

2. العمليات المخبرية

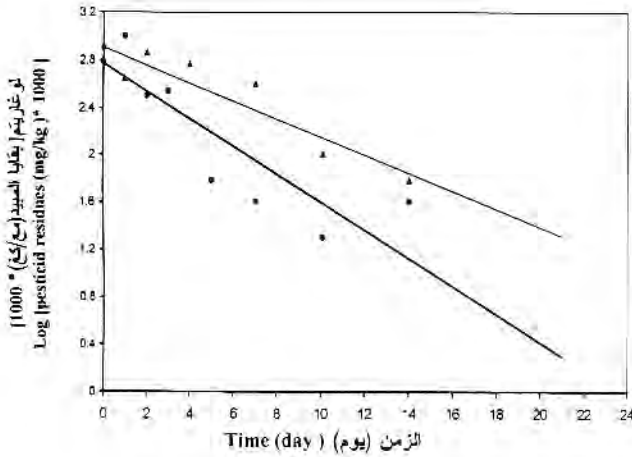
أ. إعداد العينات وتخزينها

قُطعت كل ثمرة من عينات ثمار الخيار إلى نصفين، ومن ثم قُطعت هذه الأنصاف بوساطة سكين حادة إلى أجزاء صغيرة وخلطت جيداً، ثم قسمت إلى ست عينات فرعية بوزن 20 غ لكل عينة فرعية. خزنت العينات منفردة في أكياس من البولي إيثيلين بعد أن زُودت ببطاقة تعريف ثم حفظت في مجمدة عميقة مظلمة عند درجة حرارة -18 س حتى موعد إجراء الاستخلاص بعد حوالي سبعة أشهر.

ب. تقدير بقايا المبيد ميثوميل في عينات ثمار الخيار

أجريت عملية الاستخلاص والتنقية وفقاً لطريقة Chaput (1) مع بعض التعديلات الطفيفة عليها (تبريد مستخلص العينة الأولي للمساعدة في ترسيب المواد النباتية العالقة). تعتمد الطريقة على استخلاص المبيد ميثوميل من عينة ثمار الخيار (20 غ) بوساطة الميثانول (60 مل)، ثم أضيف إلى المستخلص الأولي محلول كبريتات الصوديوم اللامائية بتركيز 4% (35 مل). ثم إجراء عملية الفصل التجزيئي (سائل-سائل) بوساطة الديكلورميثان بإضافته ثلاث مرات متتالية (25، 25 و 25 مل) ثم إجراء الترشيح وبعد ذلك تبخير الراشح النهائي حتى الجفاف على جهاز تبخير دوراني ضمن حمام مائي حرارته 35 س تحت ضغط منخفض، ثم تم تمديده بالميثانول (5 مل). وبعدها تم تقدير بقايا المبيد ميثوميل باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا السائلة ماركة JASCO المزود بكاشف الأشعة فوق البنفسجية Ultra Violet (UV) تحت ظروف التشغيل التالية: طول موجة الكشف (Wavelength): 233 نانومتر، عمود الفصل octadecyl silane (ODS)، الطور المتحرك: مزيج من ميثانول + ماء بنسبة (30:70) (V/V) عند معدل تدفق 0.7 مل/دقيقة، درجة حرارة الحقن عند درجة حرارة الغرفة (25 س).

(7)، بالإضافة إلى أن أغلب الدراسات الحديثة اتجهت إلى إثبات الدور الحقيقي الذي تلعبه الحرارة في التأثير في سلوك المبيدات الكيرماتية، حيث تؤدي الحرارة المنخفضة لإطالة وجودها في البيئة. وقد وجد Reeve وآخرون (8) أن عمر نصف المبيد ميثوميل على أوراق الكرمة في كاليفورنيا اختلف خلال فصل النمو حيث كان في شهري أيلول/سبتمبر وتشرين الأول/أكتوبر 4.5 يوماً بينما كان في شهري حزيران/يونيو وتموز/يوليو حوالي 2 يوماً.



شكل 1. هدم بقايا المبيد ميثوميل في ثمار الخيار في البيت البلاستيكي (▲) والحقل (●).

Figure 1. Degradation of methomyl in cucumber fruits in the field (●) and in the plastic house (▲).

أما فترة الأمان (T_{MRL}) اللازمة لوصول بقايا المبيد إلى الحد الأقصى المسموح به من المبيد على الخيار (0.2 مغ/كغ) فكانت $(T_{MRL}) = 8$ أيام في البيت البلاستيكي في شهر تشرين الثاني/نوفمبر مقابل $(TMRL) = 4$ أيام في الحقل في شهر أيار/مايو.

بالعودة إلى فترة الأمان المقترحة من قبل الشركة الصانعة نجد بأنها كانت غير كافية لانخفاض بقايا المبيد إلى الحدود المسموح بها تحت الشروط التجريبية المدروسة، حيث استمرت بقايا المبيد بعد ثلاثة أيام من الرش في الحقل عند حدود 0.35 مغ/كغ وهو رقم أكبر من قيمة MRL و استمرت في البيت البلاستيكي بعد مرور أربعة أيام من الرش عند حدود 0.60 مغ/كغ وهو رقم أكبر من قيمة MRL أيضاً.

شكر وتقدير

نتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى الدكتور محمد راتب سلام مدير المخبر المركزي في وزارة التموين والتجارة الداخلية على تعاونه وتوفير كل ما يلزم في سبيل إنجاز التحاليل المخبرية الخاصة بالبحث.

والحقل، حيث بلغ معامل الارتباط في البيت البلاستيكي $R = -0.92$ وفي الحقل $R = -0.85$. وكان تبديد المبيد ميثوميل أكبر في الحقل منه في البيت البلاستيكي، حيث ظهر ثابت معدل تحطم المبيد $K = 0.3$ يوم في الحقل مقابل $K = 0.18$ يوم في البيت البلاستيكي. وكانت استمرارية بقايا المبيد ميثوميل في البيت البلاستيكي أطول منها في الحقل، فقد كانت فترة عمر نصف المبيد $(t_{1/2}) = 4$ أيام في البيت البلاستيكي في شهر تشرين الثاني/نوفمبر مقابل $(t_{1/2}) = 2.4$ يوماً في الحقل أيار/مايو. وكانت الفترة الزمنية اللازمة لاختفاء 90% من المبيد $(t_{1/10}) = 13$ يوماً في البيت البلاستيكي تشرين الثاني/نوفمبر مقابل $(t_{1/10}) = 8$ أيام في الحقل أيار/مايو. ويمكن شرح ذلك من خلال مجموعة من العوامل منها: الأشعة فوق البنفسجية (التحطم الضوئي) Photodegradation التي تساهم في تحطم بقايا المبيد ميثوميل (4).

جدول 1. بقايا المبيد ميثوميل (مغ/كغ) في ثمار الخيار في البيت البلاستيكي (تشرين الثاني/نوفمبر) والحقل (أيار/مايو) في عامي 1998 و1999.

Table 1. Methomyl residues in cucumber fruits in the field (May) and in the plastic house (November) during 1998 and 1999 growing seasons.

عدد الأيام بعد الرش Days after spraying	معدل بقايا المبيد (مغ/كغ) ± SD ^a Mean of residues pesticide (mg/kg) ± SD ^a	
	حقل مفتوح Field	بيت بلاستيكي Plastic house
0	0.8 ± 0.06	0.64 ± 0.03
1	1.00 ± 0.09	0.45 ± 0.02
2	-	0.74 ± 0.05
3	0.35 ± 0.07	-
4	-	0.60 ± 0.04
5	0.06 ± 0.00	-
7	0.04 ± 0.00	0.40 ± 0.03
10	0.02 ± 0.00	0.10 ± 0.00
14	0.04 ± 0.04	0.06 ± 0.00
21	ND	ND

a: معدل تحليل ثلاث مكررات
ND: لم تكتشف بقايا المبيد.

وقد تميز البيت البلاستيكي بانخفاض الإضاءة بسبب وجود غطاء بلاستيكي من البولي إيثيلين، وطريقة تربية نباتات الخيار داخله والتي تساعد في تظليل النباتات وحجب الضوء عنها. وقد تميزت فترة إجراء التجربة في البيت البلاستيكي بانخفاض معدل السطوع الشمسي حيث كان متوسط عدد ساعات السطوع الشمسي الشهرية 6.3 ساعة/يوم خلال شهر تشرين الثاني/نوفمبر. أما في الحقل في شهر نيسان/أبريل وشهر أيار/مايو فتتميزت بكثافة ضوئية عالية وعدد ساعات إضاءة أكبر 9.5 ساعة/يوم. وعلى ما يظهر فقد تعرض المبيد ميثوميل بعد امتصاصه لمجموعة من العمليات البيوكيميائية داخل النبات ساهمت في تحطيمه منها: عملية التحلل المائي hydrolysis

Abstract

Al-Nawa, F.F., M.J. Hajjar and M.B. Hallum. 2004. Degradational Behavior of Methomyl Residues in Cucumber Fruits Under Field and Plastic House Conditions in the Syrian Coast. Arab J. Pl. Prot. 22: 92-95.

Cucumber plants grown under field and plastic house conditions along the Syrian coast were sprayed with methomyl 90 (methomyl 90%) at a concentration of 60 g a.i./100 liter water. Results obtained indicated that the half-life period ($t_{1/2}$) of methomyl in cucumber fruits was 2.4 days in the month of May (Field) and 4 days in the month of November (Plastic house). The safety period (T_{MRL}) was four days in the month of May (Field) and 8 days in the month of November (Plastic house).

Key words: Cucumber Fruits, Methomyl, Pesticide Residues, Syrian Coast

Corresponding author: F.F. Al-Nawa, Central Laboratory, Ministry of Supplies and Internal Trade, Damascus, Syria.

المراجع

References

1. Chaput, D. 1988. Simplified multiresidue method for liquid chromatographic in fruits and vegetables. Journal Association of Official Analytical Chemists, 71:542-546.
2. FAO/WHO. 1998. Codex alimentarius-volume two; pesticide residues in food. Rome, Food and Agriculture Organization. 99 pp.
3. Freeman, P.K and E.M. Ndip. 1984. Photo chemistry of oxime carbamates Z. phototransformation of methomyl. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 32:877-882.
4. Garcia, A.V., E. Gonzalez, M.J. Vidal and A. Lopez. 1991. Simple and efficient multi- residues screening method for analysis of nine halogen-containing pesticides on peppers and cucumbers by GLC-ECD. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 39:2188-2191.
5. Garcia, M.D.O., J.L. Martinez, M. Martinez Galera. C.R. Torrebi and C. Gonzales. 1997. Determination and degradation of methomyl in tomatoes and green beans grown in green houses. Journal of AOAC International, 80:633-638.
6. Harvey, J.J.V and R.W. Reiser. 1973. Metabolism of methomyl in tobacco, corn and cabbage. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 21:775-783.
7. Reeve, M., R.L.P. Olconel., S. Bissell and J.W. Roos. 1992. Characterization of methomyl dissipation on grape foliage. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 49:105-111.
8. Timme, G. and H. Frehse. 1980. Statistical interpretation of the degradational behavior of pesticide residues. I. Pflanzenschutz -Nachrichten Bayer, 33:47-60.

Received: May 20, 2002; Accepted: November 14, 2003

تاريخ الاستلام: 2002/5/20، تاريخ الموافقة على النشر: 2003/11/14