

# تلاشي بقايا مبيد ميثيداثيون (سوبر اسيد) على أوراق وثمار البرتقال

جبار محسن جابر، خالد محمد العادل وعدنان إبراهيم السامرائي  
قسم وقاية النبات، كلية الزراعة، جامعة بغداد

## الملخص

جابر، محسن جبار، العادل، خالد محمد وعدنان إبراهيم السامرائي. 1991. تلاشي بقايا مبيد ميثيداثيون (سوبر اسيد) على أوراق وثمار البرتقال. مجلة وقاية النبات العربية 9 (2): 84 - 87.

المليون بعد 55 يوماً واحتوت القشرة البيضاء على 0.142 جزء في المليون من بقايا المبيد بعد المعاملة مباشرة وانخفضت إلى 0.0076 جزء في المليون بعد 55 يوماً من المعاملة. أما لب الثمار، وهو الجزء الذي يستهلك من الثمرة، فقد احتوى على كميات ضئيلة بلغت 0.038 جزء في المليون بعد المعاملة وانخفضت إلى 0.0083 جزء في المليون. إن بقايا المبيد التي وجدت في الثمار وبخاصة في اللب هي أقل بكثير من الحدود المسموح بها عالمياً. وقد أظهرت نتائج التحليل بالكروماتوغرافي ذي الصفائح الرقيقة أن مستخلصات الأوراق والثمار تحتوي على ثلاثة نواتج تحلل إضافة إلى مبيد ميثيداثيون. كلمات مفتاحية: ميثيداثيون، برتقال، بقايا، نواتج تحلل.

استهدف هذا البحث دراسة تلاشي بقايا مبيد ميثيداثيون في أوراق وثمار البرتقال باستخدام تقنية الكروماتوغرافي الغازي السائل (GLC)، كما تم تعريف تشخيص بعض نواتج التحلل لهذا المبيد في الأوراق والثمار بواسطة الكروماتوغرافي ذي الصفائح الرقيقة (TLC). أوضحت النتائج أن بقايا مبيد ميثيداثيون في الأوراق انخفضت بشكل سريع خلال الأيام الخمسة الأولى التي تلت المعاملة، ثم انخفضت بعد ذلك تدريجياً لتصل إلى 0.56 جزء في المليون في الأوراق بعد 45 يوماً من المعاملة أما في الثمار، فقد احتوى الجزء الخارجي والذي يضم القشرة الخضراء والقشرة البيضاء على أكبر كمية من بقايا المبيد، إذ احتوت القشرة الخضراء على 2.12 جزء في المليون مباشرة بعد المعاملة انخفضت إلى 0.045 جزء في

## مقدمة

## مواد وطرائق البحث

نفذ البحث في إحدى بيئات الحمضيات/ الموالح في منطقة الدورة التابعة لمدينة بغداد، حيث تم اختيار اثنتي عشرة شجرة برتقال بارتفاع 2 متر تقريباً. قسمت التجربة إلى ثلاث معاملات تبعد الواحدة عن الأخرى مسافة 10 أمتار وضمت كل منها أربع أشجار. تركت الأشجار الأربعة الأولى بدون معاملة كمقارنة، وتم اختيار موقعها بحيث لا تصلها ذرات محلول المبيد خلال عملية الرش من المعاملات الأخرى. عوملت الأشجار الأربعة الأخرى بمحلول المبيد مرة واحدة عندما كانت خالية من الثمار، وعوملت الأشجار الأربعة الأخيرة بمحلول المبيد مرتين، ونفذت المعاملة الثانية بوجود الثمار على الأشجار. استخدم المستحضر التجاري لمبيد ميثيداثيون (سوبر أسيد) بصورة مستحلب زيتي يحوي على 40% مادة فعالة. وعوملت الأشجار بمحلول المبيد رشاً بواسطة آلة هيدروليكية من نوع «هوندا ياباني» وبمعدل 150 سم<sup>3</sup>/100 لتر ماء، وهو التركيز الموصى باستخدامه في المكافحة من قبل الشركة المنتجة والجهات الفنية في العراق.

جُمعت عينات الأوراق من الأشجار بطريقة عشوائية بواقع 20 ورقة من كل شجرة ومن مواقع مختلفة على الشجرة

يعد مبيد ميثيداثيون (سوبر اسيد) من المبيدات الحشرية التابعة لمجموعة المبيدات الفسفورية العضوية، ويستخدم لمكافحة آفات حشرية عديدة، وبخاصة حشرة البق الدقيقي (*Nipaeococcus vastator* (Mask) على أشجار الحمضيات/الموالمح. دُرست بقايا هذا المبيد ونواتج تحلله من قبل العديد من الباحثين على محاصيل زراعية متعددة، كالتفاح، والكمثري، والبطاطا/البطاطس، والكرز، والعنب، والقطن، والجت/الفصة (2) والبنندورة/الطماطة والكرفس (5) والبرتقال (7). ووجد أن النظير الأكسجيني والسلفايد والسلفوكسايد والسلفون كانت أهم النواتج الأيضية في المنتجات الحيوانية (6). ونظراً لكثرة استخدام هذا المبيد في المكافحات، ولعدم توافر معلومات، في العراق، عن تلاشي بقاياها، فقد نفذت هذه الدراسة بغية تقدير بقايا مبيد ميثيداثيون على أوراق البرتقال وثماره بعد معاملتها به، وذلك باستخدام تقنية الكروماتوغرافي السائل الغازي. كما استخدمت تقنية الكروماتوغرافي ذي الصفائح الرقيقة لتحليل بعض نواتج التحلل في الأوراق والثمار.

للحصول على عينة ممثلة، وقد جمعت سبع عينات خلال فترة 90 يوماً. أما بالنسبة للثمار فقد جمعت 3 - 4 ثمرات من كل شجرة وتم أخذ خمس عينات خلال فترة 55 يوماً. تم حفظ عينات الأوراق والثمار داخل أكياس نايلون (Polyethylene) وخزنت في مجمدة على درجة -20° م لحين القيام بعملية الاستخلاص. تم استخلاص بقايا المبيد من الأوراق والأجزاء المختلفة للثمرة باستخدام مذيب أسيتونتريل (Acetonitril) وكلوروفورم (Choroform) وبالطريقة نفسها التي اتبعها (1) وكان وزن العينة 30 غ. وتم تنظيف المستخلص بالكربون المنشط، ووضعت المستخلصات النهائية في 10 مل من الأسيتون ضمن أنابيب اختبار وحفظت بعيداً عن الضوء. تم تقدير البقايا في المستخلصات باستعمال جهاز كروماتوغرافي غازي من نوع (Pye Unicum Series 304) مجهز بكاشف ضوء لهي (Flame Photometric etector)، واستخدم عمود تفريق زجاجي طوله 3 متر وقطره الداخلي 4 مم معبأ بطورثابت متكون من (Chrom 3% SE 30 on Gas). وكانت درجة حرارة العمود والحاقن والكاشف 215 م، 235 م، 240 م، على التوالي. وكان معدل سريان غاز النتروجين الحامل 40 مل/دقيقة. تم حقن ميكروليتر واحد من المستخلص باستعمال محقن زجاجي دقيق (Microsyringe) وتم التعرف على المكونات بعد تحديد وقت الاحتجاز (Rt) من الكروماتوغرام. وقد كانت نسبة الاسترجاع (Recovery %) أكثر من 75%.

وللتعرف على نواتج التحلل في مستخلصات الأوراق والثمار تم استخدام جهاز الكروماتوغراف ذي الصفائح الرقيقة (Thin-Layer Chromatography). حيث استخدمت صفائح كروماتوغرافية جاهزة تم الحصول عليها من شركة سيباجيبي، وبسبك 0.25 مم (Silica gel F.254). نشطت الصفائح قبل الاستخدام بوضعها داخل فرن كهربائي على درجة حرارة 130 م وتم تقيط المحلول القياسي والمستخلصات بواسطة أنابيب شعرية (Microcaps). وضعت الصفائح بحوض تطوير يحتوي على طور متحرك مكون من الهكسان وخلات الإثيل وحامض الخليك بنسبة 85، 10، 0.3 مل، على التوالي. وبعد وصول الطور المتحرك إلى المكان المحدد، استخرجت الصفائح وجففت، ثم حددت بقع المركبات المفصولة بمصباح أشعة فوق بنفسجية عند 254 نانومتراً، واستخرجت قيمة Rf لكل مركب.

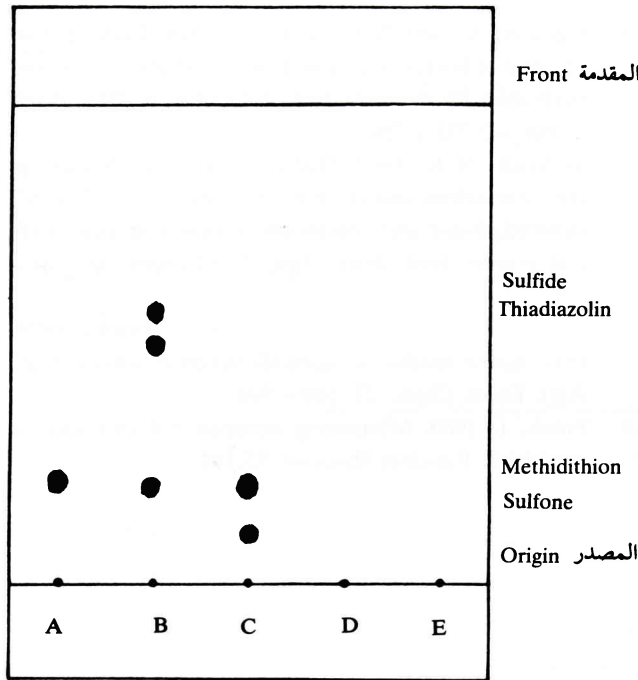
## النتائج والمناقشة

يوضح الشكل (1) منحنيات تلاشي بقايا مبيد ميثيدينون في أوراق وثمار الأشجار المعاملة. ومنه يلاحظ انخفاض تركيز البقايا في الأوراق بشكل سريع بعد المعاملة حيث وصلت إلى 2.28 جزء في المليون بعد خمسة أيام من المعاملة، وإلى 1.29 جزء في المليون بعد أسبوعين من المعاملة، وهو أقل من الحد المسموح به 2 جزء في المليون. ويمكن ان يرجع سبب هذا

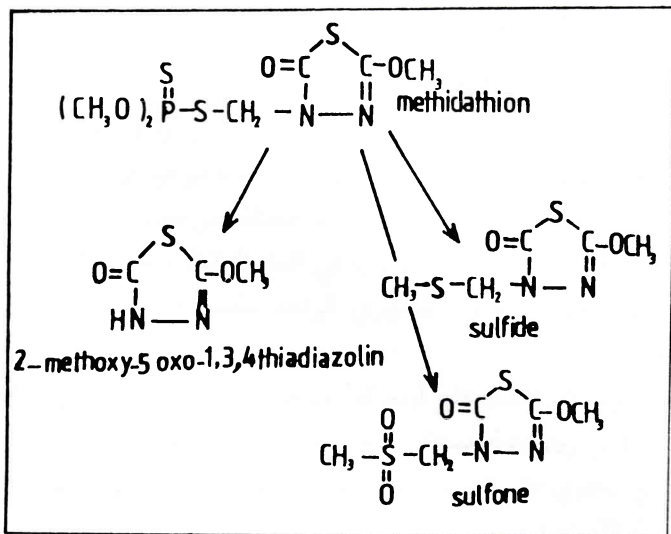
الانخفاض المفاجيء إلى القابلية العالية لمبيد ميثيدينون على التطاير، وهذا يتفق مع ما ذكره (7) حول سرعة تطاير الكميات الساقطة على الأوراق بعد المعاملة. استمرت بقايا المبيد بالتلاشي على الأوراق ووصلت تركيزها إلى 0.56 جزء في المليون بعد 45 يوماً من المعاملة. ورغم أن أوراق البرتقال لا تدخل ضمن الاستهلاك إلا أن كميات البقايا التي تحويها تحدد الكميات من هذه البقايا التي يمكن أن تتسرب إلى أنسجة النبات المختلفة، كما قد تؤثر الكميات الموجودة على سطح الأوراق في صحة العاملين في بساتين البرتقال، وقد يكون لها تأثير ضار على الأحياء المفيدة من طفيليات ومفترسات، وهذا يتفق مع ما وجدته (8) في أن الغبار الجاف خلال الموسم يمكن أن يسهم بدور مهم في نقل بقايا المبيد من المجموع الخضري والتربة إلى العمال المشتغلين في البساتين. أما في الثمار، فإن الكميات الأولية من بقايا المبيد كانت أقل بكثير من الكميات الأولية للبقايا التي وجدت في الأوراق، وقد يرجع ذلك إلى طبيعة توزيع الثمار على الأشجار وقلة تعرضها لمحلول المبيد مقارنة بالأوراق. ولقد وصلت البقايا في الثمار إلى 2 جزء في المليون بعد 22 يوماً من المعاملة واستمرت بعد ذلك بالتلاشي إلى أن وصلت إلى 0.06 جزء في المليون بعد 55 يوماً من المعاملة. وفيها يخص توزيع بقايا المبيد في أجزاء الثمرة المختلفة، يوضح الشكل (2) أن القشرة الخضراء (التي تصبح برتقالية عند النضج) وهي الجزء الخارجي للثمرة، تحوي على أكبر كمية من البقايا حيث بلغت 2.132 جزء في المليون بعد المعاملة مباشرة وانخفضت إلى 1.9 جزء في المليون بعد 22 يوماً من المعاملة، واستمرت بالانخفاض التدريجي حتى وصل تركيزها في هذا الجزء من الثمرة إلى 0.045 جزء في المليون بعد 55 يوماً من المعاملة. أما القشور البيضاء، والتي تقع تحت القشور الخضراء وكلاهما يمثل الجزء الخارجي للثمرة، فقد احتوت على كمية قليلة من البقايا حيث بلغ تركيزها 0.142 جزء في المليون بعد المعاملة مباشرة واستمر الانخفاض ليصل تركيزها إلى 0.007 جزء في المليون بعد 55 يوماً من المعاملة. إن الفارق الكبير بين تركيز البقايا في الجزء الأبيض والجزء الأخضر يدل على ضعف تسرب المبيد إلى داخل الثمرة. أما اللب والذي يمثل الجزء الوسطي من الثمرة، وهو الجزء الذي يستهلك، فقد احتوى على بقايا ضئيلة جداً وأقل بكثير من الحدود المسموح بها، حيث كان تركيز البقايا 0.038 جزء في المليون بعد المعاملة وانخفض تدريجياً إلى أن وصلت قيمته إلى 0.0083 جزء في المليون بعد 55 يوماً من المعاملة. يمكن الاستنتاج على ضوء نتائج هذه الدراسة أن استخدام مبيد الميثيدينون على أشجار البرتقال لا يشكل مخاطر صحية للمستهلكين عند الالتزام بمعدل المعاملة الموصى به من قبل الشركة المنتجة والجهات الفنية.

ونائج تحليل واحد في الثمار. وعلى أساس استخدام أنظمة الفصل نفسها التي استخدمها الباحثين (3) و (4) والذين عملوا على نواتج تحليل مبيد ميثيداثيون، أمكن التأكد من أن ناتج التحلل في الأوراق هما مركب سلفايد و كانت قيمة Rf لبقعته 0.57 ومركب 2-methoxy-5-oxo-1,3,4thiadiazolin بقيمة Rf 0.50. أما ناتج التحلل الوحيد الذي أمكن فصله في الثمار فكان مركب سلفون وبقية Rf 0.11. ومن خلال ملاحظة التركيب البنائي لنواتج التحلل في الشكل (4) يتضح أن جميعها نواتج تحلل غير فعالة، وهذا يزيد من سلامة استخدام مبيد ميثيداثيون لمكافحة الآفات الحشرية والحلم على الحمضيات/ الموالح.

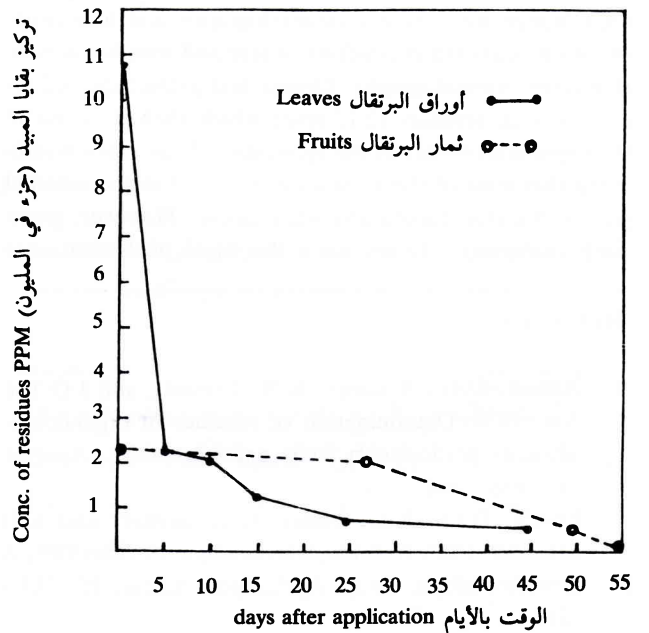
شكل 3. صفيحة كروماتوغرافية رقيقة توضح فصل تحلل مبيد ميثيداثيون في أوراق البرتقال وثماره.



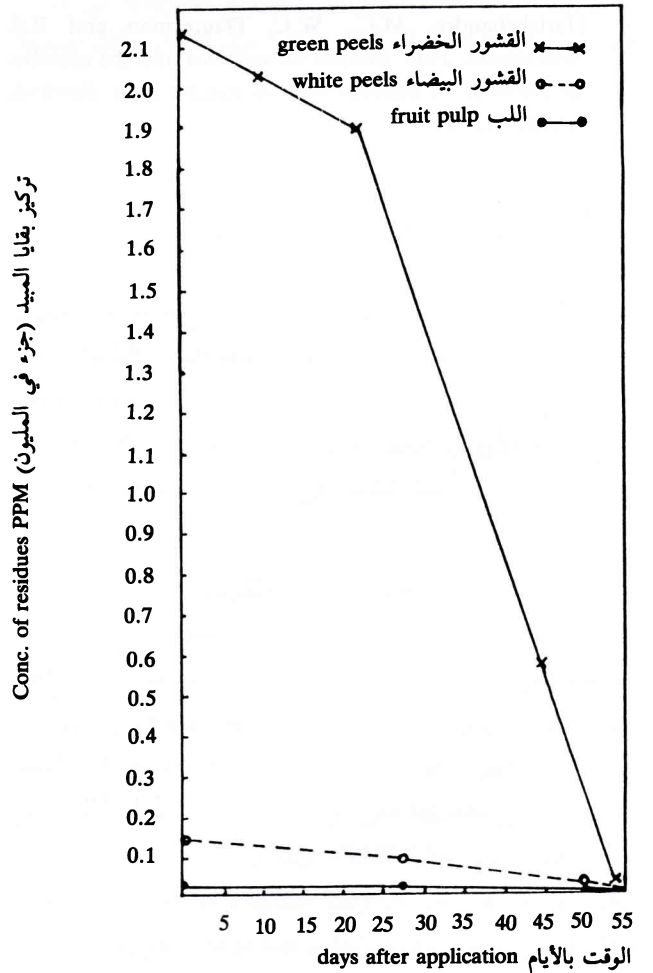
شكل 4. التركيب البنائي لنواتج تحليل مبيد ميثيداثيون في أوراق البرتقال وثماره.



أما بالنسبة لنواتج تحليل مبيد ميثيداثيون في الأوراق والثمار، يتبين من الشكل (3) الذي يمثل صفيحة كروماتوغرافية رقيقة رسمت طبقاً للأصل، أن هناك ناتج تحلل للمبيد في الأوراق شكل 1. منحنيات تلاشي بقايا ميثيداثيون في أوراق البرتقال وثماره.



شكل 2. منحنيات تلاشي بقايا مبيد ميثيداثيون في الأجزاء المختلفة من ثمرة البرتقال



## Abstract

**Jaber, J.M., K.M. Al-Adil and A.I. Al-Samariee. 1991. Dissipation of Methidathion (Supracide) residues on orange trees. Arab J. Pl. Prot. 9(2): 84 - 87.**

This research was carried out to evaluate the dissipation of methidation (Supracide) in the leaves and fruits of treated orange trees by gas chromatography and to identify the main degradation products in leaf and fruit extracts by thin layer chromatography. Orange leaf extract showed relatively high residues (2.12 ppm) which then declined to 0.55 ppm after 45 day of the application. Fruit extracts indicated that most of the residues were found in the external part of the fruit (green and white peels). However, green peels contained 2.12 pp, while the white peels contained

only 0.142 ppm. directly after the application, which then dissipated to 0.045 ppm and 0.0067 ppm after 45 days, respectively. Further, the residues in the fruit pulp extracts were found to be much less than the accepted limit directly after the application (0.038 ppm) and which dissipated finally to 0.0083 ppm. Thin-layer chromatography showed that leaf and fruit extracts contained three degradation products in addition to methidation.

**Key words:** Methidation, Oranges, Residues, Degradation products.

## References

1. Abbott, D.G., S. Crisp., K.R. Tarrant., and J.O. Taton. 1970. Determination of residues of organophosphorous pesticides in fruits and vegetables. *Analyst*. 102: 858 - 868.
2. Eberle, D.O., R.G. Dalley, G.G. Szekely and K.H. Stamm. 1967. Residue determination of GS-13005, A new insecticide. *Jour. Agri. Food. Chem.* 15: 213 - 216.
3. Eberle, D.O. and W.D. Howmann. 1971. Fate of supracide in field grow agriculture crops. *Jour. Agri. Food. Chem.* 54: 150 - 159.
4. Harishcbandra, M.C., W.C. Dauterman and B.J. Simoneaux. 1981. Studies on residues and the metabolic pathway of methidathion in tomato fruit. *Pesticide Science* 12: 17 - 26.
5. Joginder, S., and W.P. Cochrane. 1979. Confirmation of organophosphorous insecticide residues in fruit and vegetables by derivatization. *Jour. Assoc. Offi. Anal. Chem.* 62: 751 - 756.
6. Roderick, W.K. 1969. Flame Photometric determination, extraction and cleanup procedures for GS 13005 (methidathion) and metabolite residues in egg yolk and poultry feed. *Jour. Agri. Food chem.* 13: 164 - 167.
7. Thompson, N.P., H.N. Nigg and K.F. Brooks. 1979. Dislodgable residue of supracide on citrus leaves. *Jour. Agri. Food. Chem.* 27: 589 - 592.
8. Yutak, I. 1980. Minimizing occupational exposure to pesticides. *Residues Reviews.* 75:144.

## المراجع