رصد متبقيات بعض المبيدات الفوسفورية في الماء والحليب من مزارع أبي جرش

نورمان غزالي* **فتحي بغدادي****

زكريا الناصر***

الملخص

تم في هذا الحث تقيم تعرض مياه الآبار في حقول الخضار بمزارع أبي جرش – دمشق لمبيدات الحشرات الشائعة الاستخدام (كلوربيرفوس وميثيل باراثيون ودايمثوات وميثاميدافوس) من مجموعة الفوسفور العضوية. تم الحصول على عينات الماء خلال فصلي الشتاء والصيف. تم استخلاص لعينات وتقدير المتبقيات بجهاز الكروماتوغرافي الغازي الملحق بوحدة الكتلة (GC-MAS). وتم دراسة بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية لعينات المياه المجموعة. وجد أنّ درجة الملوحة والحموضة والقساوة ضمن الحدود المسموح بها. أظهرت النتائج أنّ عينات الماء المجموعة من البئرين تحت الدراسة فيها آثار من بقايا مبيدي الدايمثوات والكلوربيرفوس في شهر شباط. في حين تواجدت متبقيات المبيد كلوربيرفوس بشهر تموز ومبيد الدايمثوات بحزيران بتراكيز أقل من الحدود المسموح بها لتلوث الماء.

أيضا تمت دراسة تلوث الحليب المأخوذ من أبقار مزارع أبي جرش بالمبيدين كلوربيرفوس والدايمثوات خلال فصلي الشتاء والصيف. أظهرت النتائج أنّ عينات الحليب المجموعة ظهرت فيها أثار لمتبقيات المبيدين في شهر شباط. في حين ظهرت متبقيات المبيد

* طالبة ماجستير في قسم الموارد – كلية الزراعة جامعة دمشق

** أستاذ مساعد في قسم الموارد – كلية الزراعة جامعة دمشق

*** أستاذ في قسم وقاية النبات– كلية الزراعة جامعة دمشق.

كلوربيرفوس بعينات الحليب المجموعة بتموز وحزيران بتراكيز (0.005±0.025 و0.002±0.019 مغ/كغ) على الترتيب. ومبيد الدايمثوات بشهر حزيران بتركيز (0.007±0.044 مغ/ كغ) وبشهر تموز على شكل آثار. وهذه القيم أقل من قيم الحد الأقصى المسموح به من قبة منظمة الزراعة والأغذية.

الكلمات المفتاحية: متبقيات المبيدات، ماء، حليب، GC-MAS

Monitoring the Residues of Some Phpsphorous Pesticides in Water and Milk from Abu Jarash Farms

Norman Ghazali* **Fathi Baghdadi****

Zakaria AL-Naser***

Abstract

In this research, the exposure of water wells in vegetables fields in Abu – Jarash to the commonly used insecticides (chlorpyrifos, methyl parathion, dimethoate and methamidavos) from the organic phosphorous group was evaluated. Water samples were obtained during winter and summer. Samples were extracted and residues were estimated by gas chromatography which attached to the unit mass (GC-Ms) and were studied some physical and chemical properties of the collected water samples. The results showed that water samples which were collected from the two wells under study contain traces of dimethoate and chlorpyrifos residues in February. Whereas, the residues of the chlorpyrifos pesticide were found in July and dimethoate in June was found at concentration less than permissible limits for water pollution. Also, the pollution of milk which was obtained from cows from Abu Jerash farms with chlorpyrifos and dimethoate was studied during winter and summer seasons. The results showed that the collected milk samples showed traces of the two pesticides residues in February, while the residues of chlorpyrifos appeared in the milk samples collected in July and June at concentrations (0.005 ± 0.025 and 0.002 ± 0.019 mg / kg), respectively. Dimethoate in June at a concentration of (0.007 ± 0.044 mg /

* A master's student in the Resources Department - Faculty of Agriculture, University of Damascus

** Assistant Professor in the Resources Department - Faculty of Agriculture, University of Damascus

*** Professor in the Department of Plant Protection - Faculty of Agriculture, University of Damascus

kg) and in July in the form of traces. These values are below the maximum permissible values of the FAO dome**.**
Key words: Pesticides residues, water, milk, GC-MAS.

المقدمة:

تستخدم المبيدات الكيميائية (حشرية وفطرية وعشبية وغيرها) على الأشجار المثمرة والخضار قبل وبعد الحصاد وأثناء التخزين وفي الحقول المكشوفة والبيوت المحمية لحمايتها من الآفات الزراعية(هندي 1988 وBhattacharjee وزملاؤه،2012). تصل المبيدات إلى مكونات البيئة المختلفة (الماء والهواء والتربة) ومحاصيل الأعلاف المعدة لتغذية الحيوانات وغير المستهدفة بالرش عن طريق الانجراف مع الرياح خلال عمليات الرش على المجموع الخضري وتصل المبيدات إلى التربة والماء نتيجة انجراف أو تسرب المبيدات إلى الطبقات الجوفية أو بعد معاملة التربة أو أقنية الري والمستنقعات لمكافحة الأعشاب أو رش الحشرات الناقلة للأمراض مثل البعوض (الزميتي، 1992). وتصل المبيدات إلى الإنسان إما عن طريق تلوث ماء الشرب أو المنتجات الغذائية المعاملة بالمبيدات وكذلك عن طريق المنتجات الحيوانية الغنية بالدهن نتيجة تغذية الحيوانات على نباتات معاملة بالمبيدات (هندي، 2003). وتعد الآثار السلبية لمتبقيات المبيدات التي تصل إلى الإنسان عن طريق الغذاء أو ماء الشرب خطرة جداً على صحة الإنسان. حيث تؤدي لأمراض سرطان الرئة والثدي والبروستات، كما يمكن أنّ تغير الهرمونات في جسم الإنسان. ويمكن أنّ تحدث الفشل الكلوي ومشاكل في صحة الكبد (Baranowska وزملاؤه، 2006 وFontcuberta وزملاؤه 2008 وهندي، 2003). أشارت العديد من الدراسات إلى تلوث المياه الجوفية والأرضية بالمبيدات نتيجة انجراف وتساقط قطيرات المبيدات من النباتات المعاملة أثناء عمليات الرش أو تحلل هذه المحاصيل بالتربة بعد عمليات الجني. كما أنّ ذوبان متبقيات المبيدات بمياه الأمطار والري وتسربها إلى المياه الجوفية عن طريق الرشح يعد طريقاً مهمة لوصولها إلى المياه الجوفية (Van de Zande وزملاؤه، 2000 وWHO/NHMRC،2006). ويعتمد تركيز متبقيات المبيدات في المياه وتلوثها على

التركيب الكيميائي للمبيد وصفاته الفيزيائية والكميائية ومعدل الذوبان بالماء، وعدد مرات رش المبيد خلال فصل النمو والظروف المناخية للمنطقة والصفات الفيزيوكيميائية للتربة (Spongberg وزملاؤه، 1997). ومتبقيات المبيدات في التربة يسلك طريقن جزء منها يذوب بالماء ويتسرب إلى الماء الأرضي وجزء أخر يدمص على المواد العضوية والمعدنية بالتربة ومن ثم تتحرر يبطئ إلى الماء الأرض. ووصول المبيدات للماء وبالتالي يخفض من نوعيته(.Pros ،20001). تعتبر المياه ملوثة بمتبقيات المبيدات وخطيرة على صحة الإنسان عندما يكون تركز متبقيات أي مبيد 0.1 ميكروغرام/ليتر أو مجموع متبقيات المبيدات المستكشفة بالماء 0.5 ميكروغرام/ليتر ماء (European Economic Community EEC1980). وجدMuller وزملاؤه (2002) أنّ 1% من المبيدات المستخدمة بالحقل تصل إلى مياه الأنهار. وذكر.Bortoluzzi وزملاؤه (2007) أن مبيد كلوربيرفوس لم يتواجد في مياه الآبار بالشتاء ووجد بنسبة 75% من عينات الماء المجموعة من الآبار الموجودة بحقول التبغ في مرحلة البادرات بمتوسط تركيز 0.09 ميكروغرام/ليتر. في حين وجد بعينات الماء من الآبار عندما بلغت نباتات التبغ مرحلة نمو خضري 6 –10 أوراق (الربيع) بتركيز 0.12 ميكروليتر/ليتر. أشار الخزنوي (2009) أنّ تطبيق مبيد الدايمثوات على أشجار الزيتون في مزرعة أبي جرف لم يؤدي لوجد متبقيات للمبيد أو مشتقه الأوكسجيني الأموثوات في المياه السطحية. وأثبت حبيب وزملاؤه (2016) بأنّ استخدام المبيدات الفوسفورية على أشجار التفاح والكروم بمنطقة ضهر الجبل بالسويداء لم تترك متبقيات للمبيدات فوسفورية بمياه كل من سد الروم وسد سهوة الخضرة وسد حبران.

يعد الإنتاج الحيواني في سورية من أهم الثروات بعد المنتجات الزراعية حيث يوجد أغنام وأبقار. وتنتج لحوم والحليب والمشتقات الألبان. تعد الأبقار من أهم حيوانات المزرعة في سورية حيث بلغ عدد رؤوس الاناث الحلوب لعام 2012 619665 رأس. وبلغت ومنتجاتها من الحليب 1604349 طن والأجبان 48888 طن والألبان 413154 طن سنوياً وتستهلك

بشكل يومي في سورية (الإحصائية الزراعية،2012). لذلك تواجد متبقيات المبيدات في الحليب أو منتجاته له أولوية من الناحية الصحية حيث يتم تغذية الرضع والأطفال وكبار السن وكثير من البالغين على الحليب. إذ تصل المبيدات إلى جسم الحيوان وبالتالي الحليب أو اللحم نتيجة التغذية على نباتات الأعشاب المرشوشة بالمبيدات أو بقايا الذرة والمحاصيل المعاملة (Schecter وزملاؤه 1997 وJohansen وزملاؤه 2004). أو عن طريق رش الحيوانات مباشرة بالمبيدات للتخلص من المتطفلات الحشرية عليها (Stefanelli وزملاؤه 2009). وهذه المبيدات ضارة بالرضع بشكل خاص نتيجة غياب نظام أنزيمي متطور بأجسامهم. ذكرت العديد من الأبحاث تواجد متبقيات المبيدات بالحليب (Nag وRaikwar 2007). أهمها المبيدات الكلورية العضوية التي تذوب بالدهن وتتراكم بالحيوانات (Borgå وزملاؤه 2001). في تقرير نشرته منظمة الأغذية والزراعة (FAO) 1998 تم فيها تغذية الماعز الحلوب بكبسولات تحتوي مبيد الدايمثوات لمرة واحدة في اليوم ولمدة 3 أيام متتالية وبمعدل 1.6 مغ/كغ من وزن الجسم. أظهر التقرير أنّ متبقيات مبيد الدايمثوات في حليب أحد الحيوانات كانت 0.015 ملغ/ كغ خلال فترة 12 ساعة الأولى التي تلت التغذية ثم ارتفعت بعد التغذية الثانية إلى 0.18 ملغ/ كغ. في دراسة باسبانيا Kateregga (2000) تم استكشاف متبقيات سبعة مبيدات فوسفورية في الحليب الخام وكان تركيز مبيد parathion-methyl 0.005 –0.220 مغ/كغ

كحيل (2000) في دراسة محلية أجراها كجيل (2000) حيث قام بتغذية أبقار الحليب على ثمار تفاح معامل بمبيدي الدايمثوات والكلوربيرفوس بالتركيز الموصى به. لم يجد أي متبقيات للمبيدين في الحليب الناتج عن الابقار المعاملة. أثبت Pandit وزملاؤه(2002) تواجد المبيدات الكلورية Hexachlorocyclohexane (HCH) and di-chlorodiphenyltri-chloroethane ومركب DDT بعينات الحليب المجموعة من أسواق Maharashtra, بالهند بتراكيز أقل من الحدود العظمى المسموح بها من قبل FAO/WHO.

وجد Dahshan وزملاؤه (2006) أن عينات الحليب المجموعة من 6 أسواق من منيا الكوم التابعة لمنطقة الشرقية بمصر 13 مبيد منها ,DDT(138 ميكروغرام / كغ) و Larvin (67ميكروغرام/ كغ) و Anifose (88 ميكروغرام / كغ) و methomyl (325 ميكروغرام/كغ) سواء من حليب البقر أو الجاموس. ذكر ,Pagliuca وزملاؤه (2006) أن المبيدات الفوسفورية العضوية تستخدم بشكل واسع بالمزارع وتنتقل وتتراكم عبر السلال الغذائية ويمكن أنّ تسبب أضرار للحيوانات والإنسان. فقد رصد متبقيات مجموعة من المبيدات الفوسفورية (acephate و chlorpyriphos و chlorpyriphos-methyl و diazinon و methamidophos و methidathion و phorate و pirimiphos-methyl) في عينات من الحليب المجموعة من إيطاليا ووجد أنّ من بين 135 عينة من الحليب تم رصد متبقيات المبيدات في 37 عينة ووجد أنّ عشرة عينات تحتوي مبيدات فوسفورية منها Acephate و chlorpyriphos، بتراكيز أقل من الحدود القصوى المسموح بها من قبل European Commission (EC). وجد Fagnani وزملاؤه (2011) متبقيات الملاثيون بالحليب بتركيز 0.02 مغ / كغ وبتردد 8.3% بالعينات المدروسة. وجد Shaker and Elsharkawy (2015) أن متبقيات المبيدات في عينات حليب الجاموس المجموعة من ثلاث مناطق من اسيوط (شمال وسط وجنوب) من الباعة المتجولين تباين وفق المنطقة ونوع المبيد. فقد تواجد كل من مبيدي Chlorpyrifos و Malathion بتركيز 1.870 و0.709 مغ/كغ حليب في العينات المأخوذة من المناطق الشمالية في حين لم تتواجد في باقي مناطق الدراسة. في حين تواجد متبقيات المبيد parathion-methyl بتراكيز 0.002±0.0001mg/kg مغ/كغ حليب في العينات المأخوذة من مزارع تربية الجاموس في مناطق شمال أسيوط و0.0001 ± 0.001 مغ/كغ في المناطق الجنوبية لأسيوط. وتواجد بنسبة 66% من العينات المجموعة. في حين تواجدت متبقيات المبيد Malathion في 33% من العينات الحليب المجموعة من مزارع الجاموس بمتوسط تركيز

0.195±0.02مغ/كغ حليب. وتواجدت متبقيات مبيدي كلوربيرفوس (0.374 مغ/كغ) والملاثيون (0.188 مغ/كغ) بعينات الحليب المأخوذة من محلات بيع الحليب في شمال مدينة اسيوط بنسبة 66% من العينات المجموعة من محلات بيع الحليب. وقيمة MRL للملاثيون بالحليب (0.02 مغ/كغ) وفقا للاتحاد الأوربي. وكان تردد مبيدات كلوربيرفوس وملاثيوون وميثيل بارثيون بعينات الحليب الكلية من مزارع الجاموس وأماكن بيع الحليب ومن الباعة 33 و44 و22% على الترتيب. فقد وجد Gill وزملاؤه (2020) أن عينات الحليب المجموعة من مناطق مختلفة من الهند ملوثة بالعديد من متبقيات المبيدات مثل المركبات الكلورية hexachlorocyclohexane (HCH), dichloro-diphenyl trichloroethane (DDT) وendosulfan والمركبات البيرثروئيدية Sypermethrin وcyhalothrin وpermethrin والمبيدات الفوسفورية chlorpyrifos وprofenophos . تواجدت متبقيات المبيدات بقيم أعلى من قيم الحد الأقصى المسموح به.MRL بنسبة 11.2 و9.3 و6.9 و6.4 و6.3% من عينات الحليب المجموعة من Bhubaneswar وBangalore وLudhiana وUdaipur وGuwahati. وتواجدت متبقيات المبيد chlorpyrifosالفوسفوري بالعينات وكان أعلى تواجد بالعينات المجموعة من منطقة Bangalore بتركيز 1.71نانوغرام/غ وتلاه مبيد Profenophos 0.94 نانوغرام/غ. وبالتالي استخدام مبيدات الآفات في المجال الزراعي لمكافحة الآفات الزراعية ولزيادة الانتاج الزراعي يؤدي لتلوث خطير للبيئة لذلك من الأهمية استكشاف متبقيات المبيدات في البيئة وتقليل التلوث بها (Chowdhury et al. 2012)، تتم الزراعة بمزارع ابي جرش المحيطة بكلية الزراعة– جامعة دمشق بكثافة في الشتاء والصيف وتعامل بالمبيدات بكميات كبيرة خلال نمو المحاصيل الملفوف بمبيدات الفوسفورية لمكافحة ديدان الملفوف وترش المبيدات الفوسفورية على المحاصيل الصيفية كالملوخية والجزر.

وقد وجدت في دراسات محلية وجود متبقيات المبيدات الفوسفورية بالمحاصيل والخضار المجموعة من الأسواق بتراكيز مختلفة ومنها يتواجد بها متبقيات المبيدات أعلى من قيم الحدود القصوى المسموح بها الحسن (2011) وهلال (2013) وعجيب (2020).

هدف البحث:

لدراسة تلوث أبار الموجودة بمزارع ابي جرش والحليب الناتج عن الابقار المرباه في هذه المزارع بالمبيدات الفوسفورية الأكثر استخداما بالمنطقة.

مواد البحث وطرائقه:

مكان تنفيذ التجربة:

تم اختيار مزارع أبي جرش المحيطة بكلية الزراعة – دمشق وهي مجموعة من المزارع المختلطة التي تتم فيها زراعات شتوية (ملفوف وسبانخ وغيرها) وصيفية (باذنجان وبندورة وغيرها) إضافة إلى تربية الأبقار ويمر بها(فرع نهر تورا) وهو احد روافد بردى تكون مياهه في حالة الجريان بالشتاء والربيع وفي الصيف يصبح الجريان بطئ على معدوم. تستخدم المبيدات الحشرية بشكل واسع بهذه المنطقة لمكافحة الآفات الحشرية مثل المن والديدان على القرنبيط والسبانخ وعلى الملوخية والبندورة. ومن أهم المبيدات التي تستخدم وفقاً لدراسة استكشافية هي مبيدات من مجموعة الفوسفور العضوية وهي: الكلوربيرفوس وميثيل باراثيون (تعمل بالملامسة) والدايمثوات وميثاميدافوس (مبيدات جهازية).

المواد المستخدمة في البحث:

المبيدات المدروسة: تضمنت أربعة مبيدات حشرية فوسفورية وفيما يلي المعلومات التفصيلية عن هذه المبيدات وفقا للصاقة القياسي.

الجدول (1): المبيدات المستخدمة والمصدر والنسبة المئوية لنقاوة المادة الفعالة

المبيد	المصدر	النقاوة%	المبيد	المصدر	النقاوة %
Methamidophos ميثاميدافوس	A.H Marks and Company	99.7	Methomyl	Riedel-deHaen	99.95
Dimethoate دايمثوات	CHEMINOVA	99.6	Propoxur	Bayer A.G	99.6
Parathion Methyl ميثيل باراثيون	Riedel-dehaen	99.5	Permethrin	Meltbefore	98.5
Chlorpyrifos كلوربيرفوس	DOW	100	Fenvalerate	Sumicdin	96.3

طرائق البحث:

جمع العينات وتحضيرها في المخبر:

- عينات الماء تم اعتماد اثنان من الآبار تستخدم للسقاية النباتات (غير مستخدمة للشرب)، جمعت العينات الماء خلال فصل الشتاء (كانون ثاني وشباط) (كانت المناطق مزروعة ب الملفوف والسبانخ) بمعدل مرة كل شهر وفي الصيف (تموز وحزيران) مزروعة بالبندورة والباذنجان والخيار.
- عينات الحليب: جمعت العينات الحليب من المزارعين بذات المواعيد المستخدمة لجمع عينات الماء ومن المنطقة ذاتها.

الاستخلاص والتنقية لعينات الماء:

عينات الشاهد:

أخذت عينات بحجم 60 مل من ماء الصنبور في مخبر أبحاث المبيدات في كلية الزراعة ووضعت في عبوات بلاستيكية من البولي ايثلين محكمة الإغلاق بغطاء وزودت ببطاقات

التعريف المناسبة وبمعدل عينة واحدة كشاهد للتأكد من خلوها من المبيدات وعينات لدراسة كفاءة الاسترجاع عند 3 مستويات تقوية (كل 3 عينات تمثل مستوى تقوية معين) (خزنوي، 2009).

عينات الدراسة:

جمعت عينات الماء من بئرين من مزارع المحيطة بالكلية (المعدة للسقاية، بعمق 50–60م) بمعدل 1.5 ليتر (لتحليل متبقيات المبيدات) و500 مل (لتحليل الصفات الكيميائية للماء) لكل بئر ولكل قراءة ووضعت في عبوات من البولي ايثلين محكمة الإغلاق بغطاء سعة 2 و1 ليتر على الترتيب. زودت العينات ببطاقة التعريف المناسبة ونقلت إلى المخبر مباشرة بصناديق مبردة باستخدام مكعبات الثلج. بالمخبر تم تجزئة عينة الماء المعدة لتحليل متبقيات المبيدات إلى ثلاثة عينات كل منها500 مل (مكرر) ووضعت كل تحت عينة بعبوة سعة **1** ليتر وحفظت في البراد على حرارة –20 س^{o} لحين الاستخلاص والتنقية والتحليل. في حين العينات المعدة لتحليل الكيميائي تم وضعها بدرجة حرارة 4 س^{o}.

جمع العينات الحليب :

فقد تم أخذ حوالي 1.5كغ لكل عينة حليب من المزارعين في كل موعد لأخذ العينات وضعت في عبوات بلاستيكية من البولي ايثلين سعة 2 ليتر مزودة بغطاء محكم، وزُوّدت بالبطاقة الخاصة المدوّن عليها كافة المعلومات عن العينة، في المخبر تم تجزئة العينة إلى ثلاثة عينات (3 مكررات) كل عينة بوزن 500غ وضعت في عبوة سعة 1 ليتر ومن ثم وُضعت في المجمدات على درجة حرارة (–20 س^{o}) درجة مئوية لحين الاستخلاص.

تحضير المحاليل القياسية:

حُضّرت المحاليل القياسية (Stock Standard Solution) للمبيدات المدروسة باستخدام المواد القياسية المرجعية لكل منها (Referance Standards Materials)، وذلك بالوزن

الدقيق للكمية المناسبة من المادة العيارية داخل دورق معياري سعة 100مل، وأُضيف الأسيتون كمذيب وضُبط الحجم حتى العلامة الموجودة على الدورق للحصول على Stock Standard Solution (محلول الأم) تركيزه 1000مغ/لتر، ثم استخدمت عملية التخفيف للمحلول الأم لتحضير المحلول الوسيط 100مغ/لتر، وأُستخدمت هذه المحاليل في تحضير المحلول القياسي المزيج بالتركيز 10مغ/لتر، والذي حُضرت منه محاليل العمل المختلفة وكانت بتراكيز تتراوح بين 0.01 إلى 2 مغ/لتر.

استخلاص وتنقية بقايا المبيدات من الماء:

أجريت عمليات استخلاص بقايا المبيدات المدروسة من عينات الماء بإتباع طريقة الباحث (Zweig, 1979).

استخلاص المبيدات الفوسفورية من الحليب.

استخدمت طريقة الموصوفة من قبل Luke and Doose, 1984 لاستخلاص مبيد الكلوربيرفوس وطريقة Prinseton, 1974 وتعديلاتها من قبل كحيل ،2000 لأستخلاص مبيد الدايمثوات.

معدل الاسترجاع :

أجريت عمليات الاستخلاص والتنقية على عينات الشاهد المعدة للتأكد من خلوها من المبيدات، بعدها أجريت دراسة كفاءة الطريقة على عينات الماء والحليب الخالية من المبيدات بعد إجراء عمليات التقوية وذلك بإضافة الحجم المناسب من المحلول القياسي الحاوي على خليط من مبيدات ميثاميدافوس والدايمثوات والكلوربيرفوس وميثيل براثيون بتراكيز (0.05 و0.1 و0.5 و1ppm) من عينات الماء واستخدم فقط مبيدي الكلوربيرفوس والديمثوات في حالة الحليب المستخدمة لتحقيق مستوى التقوية المطلوب حيث استخدم ثلاث مكررات لكل مستوى تقوية.

تُحسب النسبة المئوية للاسترجاع استناداً للعلاقة التالية:

(SANCO Guideline،2010 و ESYD G-FYTOPROST ، 2016):

$$\text{نسبة الاسترجاع (\%)} = \frac{\text{كمية المبيد المسترجعة (مغ/كغ)}}{\text{كمية المبيد المضافة (مغ/كغ)}} \times 100$$

1- حساب حدود الكشف للمبيدات المدروسة:

تم حساب هذا التركيز بحقن تركيز من محلول قياسي للمبيد (أعلى بعدة مرات من حد الكشف المتوقع)، وتسجيل ارتفاع المنحني (Peak) الناتج عن هذه الكمية بالوحدات الكهربائية، ثم حساب ارتفاع أمواج الإشارة الكهربائية (التشويش) وذلك قريباً من زمن الاحتفاظ للمبيد وتسجيلها بوحدة الطول(مم) وإسقاط هذا الارتفاع على المحور العامودي للكروماتوغرام المدّرج بالوحدات الكهربائية، ومن ثم تحويله إلى وحدات كهربائية. وبعد حساب حد الكشف لكل مبيد يتم حساب حد التقدير الكمي لهذا المبيد والذي يساوي ثلاثة أضعاف حد الكشف، وسيتم عرض نتائج تحليل بقايا المبيدات على أساس حد التقدير الكمي (Rubinson and Kenneth, 1998 وكحيل،2000).

الجدول (2): متوسط قيم حدود الكشف (±SD مغ /كغ) للمبيدات المدروسة .

المبيد	Methamidophos	Dimethoate	Parathion Methyl	Chlorpyrifos
حدود الكشف (مغ/ ليتر)	0.0023±0.0002	0.0032±0.0004	0.0017±0.0004	0.0028±0.0003

الأرقام بالجدول متوسط ثلاثة حقنات

- فصل المبيدات المدروسة باستخدام GC-MAS:

أُستخدم جهاز كروماتوغرافيا غازية المزود بوخدة الكتلة بالشروط التالية: العمود HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox: بطول 30m، وثخانة الطور الفعال 0.25µm،قطره الداخلي 0.25mm،التدفق1مل/د، حجم الحقنة 2ميكوليتر Splitless Injection, الغاز المستخدم الهليوم بتدفق40 مل/د، والهواء بتدفق 400 مل/د، درجة حرارة الحاقن270 م°، درجة حرارة الكاشف300 C°.البرنامج الزمني لحرارة فرن: الحرارة الأولية120C ° ويحافظ عليها لمدة 2د، ثم ترفع الحرارة بمعدل4 م°/د حتى تصل إلى200 C° ويحافظ على هذه الدرجة لمدة 2د، ثم ترفع الحرارة بمعدل 5 C°/د حتى تصل درجة الحرارة إلى300 C°ويحافظ على هذه الدرجة لمدة 10د (PAM, 1994).

النتائج والمناقشة:

أولاً– معدل الاسترجاع للمبيدات المدروسة:

تم استخلاص متبقيات مبيدات الآفات الكلوربيرفوس والدايمثوات وميثيل باراثيون وميثاميدافوس من عينات الماء ومتبقيات مبيدي دايمثوات وكلوربيرفوس من عينات الحليب (لكون استخدام هذين المبيدين كان الأكثر تكرارا في منطقة التجربة). تم التعرف على متبقيات المبيدات الموجودة في الماء والحليب بمقارنة زمن الاحتباس لها مع زمن الاحتباس للمركبات القياسية، تظهر الجداول 3 و4 معدلات الاسترجاع للمبيدات المدروسة. أظهرت النتائج أن معدلات الاسترجاع للمبيدات المدروسة كانت فوق 75% لكل من عينات الماء والحليب حيث زاد معدل الاسترجاع بزيادة تركيز المبيد بالعينات المقواة. وهذه النتائج متوافقة مع معدلات الاسترجاع المقبولة لمتبقيات المبيدات (FAO, 2017)، كما أشار العديد من الباحثين يجب أنّ يكون معدل الاسترجاع من70–120% والانحراف المعياري

لايتجاوز20% مقبولاً في دراسة متبقيات المبيدات(SANCO Guideline (2010) و Stoytcheva. 2011). وتتوافق معدلات الاسترجاع مع الدراسات المحلية لخزنوي (2009) حيث وجد معدل استرجاع مبيد الديمثوات بالماء 99% عند مستوى تقوية 1مغ/كغ. وكحيل (2000) وجد معدل استرجاع مبيد الدايمثوات (82.45%) والكلوربيرفوس (89.05%) عند التركيز 0.01 مغ/كغ بالحليب. وجد Sun وزملاؤه (2018) أن معدل استرجاع بعض المبيدات الفوسفورية باستخدام جهاز الكروماتوغرافي الغازي الملحق بوحدة الكتلة من ماء الشرب Fenthion 102.6% و Parathion (95.6%) ومبيدFenitrothion (96.7%) و Dimethoate (95.7%).

الجدول (3) : متوسط قيم الاسترجاع (%)للمبيدات المدروسة في الماء.

المبيد	زمن الاحتباس/د	متوسط معدل الاسترجاع (%)[a]			
		0.01	0.05	0.1	1
		مغ/ كغ			
Methamidophos	15.65	77.4±2.2	79.6±3.1	81.1±1.44	87.8±3.21
Dimethoate	18.60	78.6±4.3	81.9±2.4	85.4±2.5	95.9±1.3
Parathion Methyl	22.63	76.9±1.7	79.8±4.3	80.9±2.4	89.7±2.9
Chlorpyrifos	26.4	80.9±2.3	76.5±2.6	84.3±2.2	93.8±3.5

الأرقام بالجدول متوسط ثلاث حقنات

الجدول (3) : متوسط قيم الاسترجاع (%)للمبيدات المدروسة في الحليب.

المبيد	زمن الاحتباس/د	متوسط معدل الاسترجاع (%)			
		0.01	0.05	0.1	1
		مغ/كغ			
Dimethoate	19.23	75.7±1.37	80.9±2.33	88.4±2.9	91.8±1.48
Chlorpyrifos	22.36	77.9±3.01	83.8±1.40	82.3±2.2	90.7±2.9

الأرقام بالجدول متوسط ثلاث حقنات.

– الخصائص الفيزيوكيميائية لمياه البئرين منطقة الدراسة:

تظهر النتائج بالجدول 5 أنّpHمياه البئرين خفيفالقلوية، كما أنّ الناقلية الكهربائية (EC_w) لمياه البئرين كانت أقل من (0,7 $dS.m^{-1}$) فهي غير مالحة، ومجموع المواد الصلبة الذائبة (TDS) أقل من 450 مغ/لتر، وبالتالي مياه البئرين صالحة للري (Ayers وWestcot، 1985). أما من حيث صلاحية الماء للشرب فمياه البئرين عسره جداً وغير صالحة للشرب حيث تتجاوز القساوة الكلية الحدود المسموح بها (180 مغ/لتر) (Hem، 1985). وأبو زخم وحافظ (2011) أنّ مواصفات المياه الجوفية في المياه الجوفية لواحة دمشق ضمن الحدود المسموح بها.

الجدول (5): بعض الخصائص الفيزيوكيميائية لمياه البئرين منطقة الدراسة

رقم البئر	عمق البئر (م)	تاريخ جمع العنات	pH	EC_w $dS\ m^{-1}$	TDS (مغ/لتر)	القساوة (مغ/لتر)
1	60	شباط	7.65	0.583	372	412
2	50	شباط	7.71	0.603	386	391

- متبقيات المبيدات المدروسة في مياه البئرين تحت الدراسة بمنطقة أبي جرش:

تظهر النتائج بالجدول 6 أنّ متبقيات المبيد ميثاميدافوس لم تتواجد في مياه البئرين خلال الموسمين الشتوي والصيفي وذلك يعود نتيجة لانخفاض استخدامه مقارنة بباقي المبيدات الفوسفورية الأخرى وفقا للدراسة الاستكشافية لاستخدام المبيدات في منطقة الدراسة. في حين تواجدت المبيدات الكلوربيرفوس وميثيل باراثيون والدايمثوات على شكل آثار في شهر شباط نتيجة استخدمها على المحاصيل الشتوية بكثافة. فقد وجدت عجيب (2020) أنّ متبقيات المبيدات الفوسفورية وجدت بتراكيز مختلفة في المحاصيل الشتوية (الملفوف). وفي الموسم الصيفي وجد أنّ مبيد الكلوربيرفوس تواجد فقط في عينات البئر الثاني خلال شهر تموز بتركيز 0.042±0.021 ميكروغرام/ليتر ماء وهي أقل من الحدود القصوى المسموح بها من قبل منظمة الأغذية والزراعة (0.05 ميكروغرام/ليتر). وكذلك أقل من الحدود القصوى المسموح بها في نيوزيلند (70 ميكروغرام/ ليتر) وكندا (90 ميكروغرام/ليتر) في مياه الشرب. وتواجدت متبقيات مبيد الدايمثوات بتركيز 0.0003±0.004 ميكروغرام/ ليتر. بعينات مياه البئر الأول خلال شهر تموز. يعود ذلك لاستخدامه بكثافة على المحاصيل المزروعة في منطقة الدراسة. وهذه القيمة أقل من القيم المسموح بها في استراليا وكندا 50 و90 ميكروغرام/ليتر وأقل من قيمة القصوى المسموح بها من قبل الفاو (0.05ميكروغرام/ليتر ماء). في حين تواجدت متبقيات مبيد ميثل باراثيون بشكل آثار فقط في شهر حزيران من عينة الماء المجموعة من البئر الأول. وعموما هذه المياه غير ملوثة بالمبيدات وفقا لمواصفات (European Economic Community (EEC1980 حيث أشارت أنّ المياه تعتبر ملوثة بمتبقيات المبيدات وخطيرة على صحة الإنسان عندما يكون تركز متبقيات أي مبيد 0.1 ميكروغرام/ ليتر أو مجموع متبقيات المبيدات المستكشفة بالماء 0.5 ميكروغرام/ ليتر ماء (European Economic Community (EEC1980). تتوافق هذه النتائج مع.Bortoluzzi وزملاؤه (2007) أن مبيد كلوربيرفوس لم يتواجد في مياه الآبار

بالشتاء ووجد بنسبة 75% من عينات الماء المجموعة من الآبار الموجودة بحقول التبغ خلال موسم النمو. ومع دراسة بمصر قام بها Malhat وNaser (2013) فقد وجد متبقيات لمبيد الكلوربيرفوس بتركيز 0.04153 ميكروغرام/ ليتر في عينات لمياه نهر النيل. وفي غانا وجد متوسط تركيز مبيد الكلوربيفوس بمياه أبار محفورة يدويا الموجودة بالمزارع 0.04ميكروغرام/ليتر (Fosu-Mensah وزملاؤه، 2016). في حين تخالف الخزنوي (2009) يعود لاختلاف مكان جمع العينات وأماكن جمع العينات حيث تم تحليل عينات مياه جارية بعد أنّ تم رش حقول الزيتون بمبيد الديمثوات وبالتالي تكون بقايا المبيد انتقلت أو تحللت خلال هذه المرحلة. و حبيب وزملاؤه(2016) حيث أخذت عينات الماء من سد الروم وسد حيران وسد سهوة الخضر في السويداء وتعتبر هذه السود مسطحات مائية واسعة تتعرض فيها المبيدات للتحلل الضوي والمائي والكائنات الحية الدقيقة.

الجدول (6): متبقيات المبيدات المدروسة في مياه البئرين تحت الدراسة بمنطقة أبي جرش.

الآبار	موسم صيفي				
	موعد أخذ العينة	تركيز المبيد ميكرغرام/ ليتر			
		كلوربيرفوس	ميثيل باراثيون	دايمثوات	ميثاميدافوس
الأول	حزيران		n.d	n.d	n.d
	تموز	n.d	n.d	0.0034±0.0003	n.d
الثاني	حزيران	n.d	آثار	n.d	n.d
	تموز	0.041±0.001	n.d	n.d	n.d
موسم شتوي					
الأول	كانون ثاني	n.d	n.d	n.d	n.d
	شباط	أثار	n.d	أثار	n.d
الثاني	كانون ثاني	n.d	n.d	n.d	n.d
	شباط	n.d	n.d	n.d	n.d

- متبقيات المبيدات المدروسة في الحليب تحت الدراسة بمنطقة أبي جرش:

تظهر النتائج بالجدول 7 أنّ متبقيات مبيدي دايمثوات وكلوربيرفوس لم تتواجد في عينات الحليب في فصل الشتاء وتواجت فقط على شكل آثار من مبيد كلوربيرفوس ودايمثوات في شهر شباط. من جهة أخرى تواجدت متبقيات الكلوربيرفوس في عينات الحليب المجموعة بالصيف من المزرعة الأول بشهر تموز والمزرعة الثانية بشهر حزيران بتراكيز 0.005± و0.025 و 0.002±0.019 مغ/ كغ على الترتيب أقل من الحدود القصوى المسموح بها من قبل FAO (0.02 مغ/كغ). بالمقابل تواجدت متبقيات مبيد الدايمثوات بتركيز 0.007±0.044 مغ/كغ بعينات الحليب المجموعة من المزرعة الأولى بشهر حزيران وهذه الكمية أقل من أقل من الحدود القصوى المسموح بها من قبل FAO (0.05 مغ/كغ). قد يرجع تواجد متبقيات مبيدي الكلوربيرفوس والدايمثوات في بعض عينات الحليب المجموعة من منطقة الدراسة لتلوث الأعشاب نتيجة انجراف المبيدات المرشوشة على المحاصيل المزروعة. أو لتناول الأبقار لبقايا المحاصيل المعاملة بالمبيدات. مهما يكن رغم أنّ معظم البحوث أكدت عدم انتقال المبيدات الفوسفورية إلى الحليب نتيجة تفككها السريع (كحيل، 2000 وFagnani وزملاره، 2011) ويعود ذلك لتغذية الأبقار على ثمار تفاح ملوثة بتراكيز منخفضة من المبيدات ولفترة محدودة. إلا أنّ بعض الأبحاث أثبتت انتقالها في الحليب وفسر ذلك بكونها قد ترتبط مع البروتينات (Deiana وFatichenti ، 1992, وPagliuca، 2006 وSalas،2003) وتتوافق مع تقرير FAO,1998. وتتوافق مع Gill وزملاؤه (2020) أن عينات الحليب المجموعة من مناطق مختلفة من الهند ملوثة بالعديد من متبقيات المبيدات ومنها متبقيات المبيد chlorpyrifosومبيد Profenophos. وذكر Pagliuca, وزملاؤه (2006) فقد رصد متبقيات مجموعة من المبيدات الفوسفورية (acephate وchlorpyriphos وchlorpyriphos-methyl .

الجدول (7): متبقيات مبيدي كلوربيرفوس ودايمثوات المدروسة في الحليب بمنطقة أبي جرش.

مكان أخذ العينة	موعد أخذ العينة	تركيز المبيد مغ/ ليتر	
		كلوربيرفوس	دايمثوات
موسم صيفي			
مزرعة 1	حزيران	n.d	0.044±0.007
	تموز	0.025±0.005	n.d
مزرعة2	حزيران	0.019±0.002	n.d
	تموز	n.d	أثار
موسم شتوي			
مزرعة 1	كانون ثاني	n.d	n.d
	شباط	أثار	n.d
مزرعة2	كانون ثاني	n.d	n.d
	شباط	n.d	أثار
MRL/FAO (مغ/كغ)	–	0.02	0.05

الاستنتاجات والتوصيات:

- وجد أنّ متبقيات المبيدات كانت غير موجودة أو على شكل آثار في عينات الماء والحليب المجموعة من مزارع أبي جرش.
- كانت متبقيات المبيدات الكلوربيرفوس والدايمثوات فقط موجودة بعينات الماء والحليب المدروسة وبالحدود المسموح بها خلال فصل الصيف.
- نوصي بعدم تكرار رش المبيدات الكلوربيرفوس والدايمثوات في موسم النمو واستخدام.
- نوصي بعدم استخدام بقايا المحاصيل المعاملة بالمبيدات الفوسفورية في اطعام حيوانات المزرعة.

المراجع References :

1. حبيب، حسن و وضفة، حياة و منصور ، ريتا. 2016. دراسة تلوث التربة والمياه ببعض المبيدات في مواقع من ضهر الجبل بالسويداء. مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية. المجلد 32 العدد1 الصفحات 33-48.
2. الحسن،رجاء حسن.2011. دراسة استمرارية بعض المبيدات وتحديد الأثر المتبقي منها في بعض الخضار والفواكه المحلية، رسالة دكتوراه، كلية العلوم، جامعة البعث، سورية. ص150
3. الخزنوي ، ماهر .2009. دراسة ثباتية مبيد الدايمثوات وتوزعه في ثمار الزيتون والتربة والماء والهواء. رسالة ماجستير كلية الزراعة .جامعة دمشق. 116ض.
4. الزميتي، محمد السعيد (1992) تحليل متبقيات المبيدات في الأغذية. كلية الزراعة – جامعة عين شمس – القاهرة. 75-102 ص.
5. عجيب ليما . 2020. رصد الأثر المتبقي للمبيدات في الخضار والفواكه عن طريق سلة التسوق وتقدير أخطارها على المستهلك ودراسة تأثير بعض العمليات التحضيرية والتصنيعية. رسالة دكتوراه.كلية الزراعة. جامعة دمشق.
6. كحيل، هيثم. 2000. دراسة بقايا مبيدي الدايمثوات والكلوربيرفوس في ثمار التفاح وانتقالها إلى حليب الأبقار المغذاة على ثمار معاملة، رسالة دكتوراه،قسم وقاية النبات، كلية الزراعة، جامعة دمشق، سورية. 160
7. المجموعة الإحصائية الزراعية (2012) . وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي–الجمهورية العربية السورية.

8. الهلال.بشار. 2013. دراسة تلوث بعض أنواع الخضار ببقايا المبيدات على المستوى التسويقي في محافظة درعا. رسالة ماجستير في وقاية النبات – جامعة دمشق. ص136

9. هندي ، عبد الحميد، زيدان هندي (2003) وبائية التعرض المزمن للمبيدات بين الصحة العامة والبيئة، كانزا جروب للنشر. كلية الزراعة – جامعة عين شمس – القاهرة. 512 ص.

10. هندي ،عبد الحميد، زيدان (1988) الاتجاهات الحديثة في المبيدات ومكافحة الآفات – الجزء الثاني: التواجد البيئي والتحكم المتكامل. الدار العربية للنشر. 25 ص.

11. Baranowska, I., H. Barchanska. and E. Pacak. 2006. Procedures of trophic chain samples preparation for determination of triazines by HPLC and metals by ICP-AES methods. Environmental Pollution. 143: 206-211.

12. Bhattacharjee S, A. N.M. Fakhruddin, M.A. Z. Chowdhury, M. A. Rahman, M. K. Alam. 2012. Monitoring of selected pesticides residue levels in water samples of cultivated lands and removal of cypermethrin and chlorpyrifos residues from water using rice bran. Bull Environ Contam Toxicol 89(2):348–353.

13. Borgå, K., G. W. Gabrielsen, J. U. Skaare, Biomagnification of organochlorines along a Barents Sea food chain . *Environ. Pollut.*, 113 (2001) 187.

14. Bortoluzzi, E. C., S. D, Rheinheimer, C. S. Gonçalves, A. M. Maroneze, M. H. S. Kurz, N. M. Bacar and R. Zanella. 2007. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following application to tobacco. Quim. Nova, Vol. 30, No. 8, 1872-1876.

15. Cheema, H.,B. K. Bang and B. Singh.2004. Monitoring of HCH residues in bovine milk in Punjab, India. Vol. 14.

16. Chowdhury, M.A.Z., S. A. Jahan,M.N. Islam, M. Moniruzzaman,M.K. Alam, M.A. Zaman, N. Karim, S. H. Gan. 2012. Occurrence of organophosphorus and carbamate pesticide residues in surface water

samples from the Rangpur district of Bangladesh. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 89:202–207
17. Dahshan, H., Megahed, A. M., Abd-Elall, A. M. M., Abd-El-Kader, M. A. G., Nabawy, E., and M. H. Elbana. 2016. Monitoring of pesticides water pollution-the Egyptian River Nile. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 14(1), 15-30.
18. Deiana, P. and F. Fatichenti. 1992. Pesticide residues in milk processing. Ital. J. Food Saf. (Italy) .
19. EC (Commission Regulation) No 149/2008 of 29 January 2008 amending Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council by establishing Annexes II, III and IV setting maximum residue levels for products covered by Annex I (Official Journal L58/1,1.3.2008)
20. EU European Commission.2007. DG Health and Consumer Protection, Draft Annexes to Regulation 396/2005: Annex I, II, III and IV.
21. European Economic Community .(EEC). 1980. Drinking Water Directive, (80/778/EEC) No. L229/11-29.
22. Fagnani R, Beloti V, Battaglini APP, . Organophosphorus and carbamates residues in milk and feedstuff supplied to dairy cattle. *Pesq Vet Bras*. 2011;31(7):598–602.
23. FAO. 1998. Pestcides residues in food. FAO. Plant production and protection, Paper 152/1. Evaluation. 1998. Part –I. Residues, Volume.1.
24. Fontcuberta, M., J. F. Arqués, J. R. Villalbi, M. Martínez, F. Centrich, E. Serrahima and C. Casas, 2007. Chlorinated organic pesticides in marketed food: Barcelona, 2001-06 Sci. Total Environ., 389, 52.
25. Fosu‐Mensah, B. Y., E. D. Okoffo, G. Darko and C. Gordon. 2016. Organophosphorus pesticide residues in soils and drinking water sources from cocoa producing areas in Ghana. Fosu‐Mensah et al. Environ Syst Res. 5:10
26. Gill, J. P . S., J. S. Bedi, R. Singh, M. N. Fairoze, R. A. Hazarika, A. Gaurav, and M. Kakkar. 2020. Pesticide Residues in Peri-Urban Bovine Milk from India and Risk Assessment: A Multicenter Study. Scientific Reports 10:8054 |.

27. Johansen P, Muir D, Asmund G, et al. Human exposure to contaminants in the traditional Greenland diet. Sci Total Environ. 2004;331(1–3):189–206.
28. Kateregga, J.2000. Deltamethrin and Chlorfenvinphos Residues in Milk of Sprayed Cows in Mukono County-Uganda. Makerere University. 2000.
29. Luke, M.A. and G. M. Doose. 1984. A rapid anlaysis for pesticides in milk and oilseed . Bull. Environ. Contam. Toxicol. (32) 651-656.
30. Malhat F, Nasr I (2013) Monitoring of Organophosphorous pesticides residues in water from the Nile River Tributaries, Egypt. Am J Water Resour 1(1):1–4. doi:10.12691/ajwr-1-1-1
31. Muller, K.; M. Bach, H. Hartmann; M. Spiteller, H. Frede, Point- and Nonpoint-Source Pesticide Contamination in the Zwester Ohm Catchment, Germany J. Environ. Qual. 2002, 31, 309.
32. Nag, S. K. and M. K. Raikwar 2008 Organochlorine Pesticide Residues in Bovine Milk. Bull Environ Contam Toxicol. 80:5–9
33. Pagliuca G, A. Serraino A, T. Gazzotti. 2006. Organophosphorus pesticides residues in Italian raw milk. J. Dairy Res.;73(3):340–344.
34. Pandit, G.G., S. Sharma , P.K. Srivastava , S. K. Sahu. 2002. Persistent organochlorine pesticide residues in milk and dairy products in India. Food Addit Contam. 19:153–157
35. Peres, F., Moreira, J. C., K. M. Rodrigues and L. Claudio. 2006. Risk Perception and Communication Regarding Pesticide Use in Rural Work: A Case Study in Rio de Janeiro State, Brazil. Int. J. Occup. Med. Environ. Health 12, 400–407.
36. Prost, R.; Yaron, B. 2001.Use of Modified Clays for Controlling Soil Environmental Quality Soil Science, 166, 880.
37. Princeton, N.J. 1974. Method submitted with pesticide petition No. 8F0661. Pesticide Analtical Manual, VII.
38. Salas, J. H. 2003 Organophosphorus Pesticide Residues in Mexican Commercial Pasteurized Milk. J. Agr. Food Chem. 51, 4468–4471.
39. Schecter A, Cramer P, Boggess K, et al. Levels of dioxins, dibenzofurans, PCB and DDE congeners in pooled food samples

collected in 1995 at supermarkets across the United States. *Chemosphere*. 1997;34(5–7):1437–1447.

40. Shaker EM and E. Elsharkawy. 2015. Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in raw buffalo milk from agroindustrial areas in Assiut, Egypt. J. Dairy Vet Anim Res. 2(5):172–177.
41. Spongberg, A.L. and J.M. Martin-Hayden. Pesticide stratification in an engineered wetland delta. Environmental Science and Technology, v.31, no.11, pp. 3161–3165, November 1997.
42. Stefanelli , P., A. Santilio , L. Cataldi and R. Dommarco . 2009. Multiresidue analysis of organochlorine and pyrethroid pesticides in ground beef meat by gas chromatography-mass spectrometry, Journal of Environmental Science and Health Part B, 44:4, 350-356.
43. Sun, P. ,Y. L. Gao, C. Xu. C. Xub and Y. F. Lian .2018. Determination of six organophosphorus pesticides in water samples by three-dimensional grapheme aerogel-based solid-phase extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry. RSC Advances.3-13..
44. Van de Zande, J.C., H.A.J. Porskamp, J.M.G.P. Michielsen, H. J. Holterman, J.M.F. Huijsmans. 2000 .Classification of spray applications for drift ability, to protect surface water. Asp. Appl. Biol. 57:57–64
45. WHO/NHMRC. 2006. International meeting on the management of water quality in rural and remote communities, Alice Springs, Australia, 19–22 July 2005. WHO/SDE/WSH/06.3
46. Zweig, G and Sherma, J. (1979) Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, *Journal of Association of Official Analytical Chemists*, Volume 62, Issue 6. Pages 1364d–1365.
47. **Rubinson Judith. F. and Rubinson Kenneth Judith. F. and Rubinson Kenneth A. (1998)** Contemporary Chemical Analysis.Simon Hschaster / Aviacom Company. USA, PP. 613.
48. Ayers, R. S. and D. W Westcot. 1985. Water quality for agriculture. FAO Irrigation and drainage paper 29 Rev. 1.Food and Agricultural Organization. Rome, 1, 74.

49. Hem, J. D. 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water(Vol. 2254). Department of the Interior, US Geological Survey.