Menoufia Journal of Plant Protection

https:// mjpam.journals.ekb.eg/

Title of Thesis : Behaviour of certain pesticides in different agr-environmental components

Name of Applicant : Sara Mohamed Mohamed Heikal

Scientific Degree : Ph.D.

Department : Pesticides

Field of study : Pesticides

Date of Conferment : Nov. 13, 2024

Supervision Committee:

- Dr. A. E. El-Sheikh : Prof. of Pesticides, Fac. of Agric., Menoufia Univ.
- Dr. M. H. Rashwan : Prof. of Pesticides, Fac. of Agric., Menoufia Univ.
- Dr. A. F. El-Aswad : Tenured Professor of Pesticide Professor of Pesticide Chemistry and Toxicology, Faculty of Agriculture. Alexandria University.

SUMMARY

A growing global population, widespread famines caused by wars and natural disasters, and the challenges of land desertification and climate change all contribute to the urgent need for increased food production. To address this need, it is crucial to enhance agricultural output in both quantity and quality, primarily by protecting crops from pest-related losses, which account for at least 40% of potential yield reductions. However, achieving this increase in food production faces complex challenges.

Agrochemicals, which include chemical fertilizers and pesticides, are critical for increasing agricultural yields and protecting crops. Recently, global pesticides used in agriculture reached 3.5 million tons of active ingredients per year, with herbicides accounting for 48%, insecticides 30%, and fungicides 17%.

Pesticides function as a double-edged sword. They are essential for pest control, enhancing the quality, quantity, and sustainability of agricultural products. Conversely, their utilization entails risks, such as potential toxicity to humans, non-target organisms, and the environment.

There is an optimum strategy that aims to harness the benefits of pesticide applications while minimizing or avoiding their associated hazards as much as possible. This strategy is grounded in the principles of Integrated Pest Management (IPM), which emphasizes reducing the use of synthetic pesticides by maximizing the application of alternative, environmentally friendly agents and rationalizing pesticide use. Pesticides are applied at appropriate concentrations, using suitable application technologies, and at the optimal times. A key component of this strategy is understanding the dynamics of pesticides, including their behavior in the environment, interactions with various physical, chemical, and biological processes, and potential side effects on non-target organisms.

Pesticide management necessitates a balanced approach, as neither excessive use nor complete abandonment are appropriate. The current improper and intensive use of pesticides should be avoided, as should the idea of completely eliminating them. Instead, an integrated pesticide management system, informed by rigorous scientific research, is essential.

Once applied, pesticides immediately enter the environment—affecting soil, water, and air. More than 90% of pesticides enter the soil directly through normal weed, insect, and nematode control, as well as indirectly through agricultural runoff, spray equipment, spray drift, aerial spraying, leaching, and subsurface drainage. Soil, aquatic environments, and human health may be adversely affected by these pathways. Pesticides undergo a sequence of physical, chemical, and biological processes, such as

adsorption, leaching, dissipation, and degradation, following their application. The behavior of pesticides in the soil is determined by many complex processes that are influenced by a variety of factors.

Adsorption is the most influential process affecting pesticide behavior in soil. However, persistent and mobile pesticides can be transported over long distances by water and may end up in groundwater. Laboratory and field experiments to study these behaviors are often expensive and time-consuming. In contrast, modeling pesticide behavior in soil is a cost-effective and efficient alternative, allowing predictions under various conditions. Models can also help identify data gaps and guide the design of further experiments.

Understanding the fate and behavior of pesticides in the environment-whether through experimental studies, modeling, or both-is crucial. Despite their widespread use in many countries, including Egypt, there is limited data and literature on the environmental behavior and side effects of specific pesticides, such as the nematicides carbofuran and oxamyl, and the herbicides ametryn and bentazone. This study addresses this gap by examining the behavior of these pesticides and nutrients (phosphorus and iron) in two common Egyptian soil types (alluvial and calcareous), focusing on processes such as sorption-desorption, leaching, persistence, and their effects on soil enzymes.

This study aims to determine and understand the experimental and simulated behavior of nematicides (carbofuran and oxamyl), herbicides (ametryn and bentazone), and nutrients (phosphorus and iron) in soil to manage their application and minimize their environmental impacts.

The study is divided into five main parts:

Part 1: Optimization and validating analytical methods to accurately quantify pesticide residues, ensuring reliability and precision in measurement.
Part 2: Investigates adsorption-desorption kinetics and isotherms, examining factors that affect adsorption such as temperature, soil amendments, soil mineral and organic fractions, and particle size, as well as competitive adsorption.
Part 3: Assess pesticide leaching potential using bench-soil column techniques.
Part 4: Evaluate the persistence of pesticides in soil.
Part 5: Analyze the side effects of pesticides on soil dehydrogenase and phosphatase activities.

Four pesticides were tested, including two nematicides (carbofuran and oxamyl) and two herbicides (ametryn and bentazone). Carbofuran, a member of the Carbamate group, is a systemic, broad-spectrum pesticide employed to manage soil and foliar pests on crops, fruits, and vegetables. Oxamyl (Carbamate group) is a soil-applied nematicide and insecticide that targets chewing and sucking insects in vegetables, potatoes, fruit, tomatoes, and cotton. Ametryn (Triazine group) is a selective, systemic compound used as pre-emergence and early post-emergence herbicide. Bentazone (Benzothiadiazine group) is a contact, selective, post-emergence herbicide effective against a wide range of broadleaf weeds and yellow nutsedge.

Phosphorus is a crucial mineral nutrient in agricultural systems, while iron is essential for crop growth and food production, is required by all organisms.

Two common soil types in Egypt were tested: alluvial soil (clay soil), collected from the Agricultural Research Elrahb farm of the Faculty of Agriculture, University of Menoufia, and calcareous soil (sandy soil), collected from the Sadat region, Menoufia Governorate. Humic acid and mineral fractions, including clay, silt, and sand, were isolated. Three agricultural wastes-prickly pear peels, watermelon crusts, and tea dregs-were used as soil amendments to adsorb pesticides from polluted samples.

Batch sorption kinetic experiments were conducted to determine the equilibration time. Sorption isotherms for soil and its components (humic acid, clay, silt, and sand fractions) were quantified using the batch equilibration technique to identify sorption characteristics. The adsorption capacity of natural

adsorbent substances for the tested pesticides and nutrients was assessed. Additionally, the effects of soil amendment with natural adsorbents at a rate of 5% and varying temperatures (5°C, 25°C, and 50°C) on pesticide adsorption were investigated.

Bench-scale soil columns were used to evaluate the leaching potential of the tested pesticides in clay and sandy soils under laboratory conditions. The dissipation kinetics of carbofuran, oxamyl, ametryn, and bentazone were studied in clay and sandy soils at concentrations of 25 mg/kg (equivalent to the recommended rate) and 100 mg/kg (equivalent to four times the recommended rate). Soil samples were collected at 0, 3, 7, 15, 30, and 60 days. Also, the side effects of pesticides (at 25 and 100 mg/kg soil) on soil dehydrogenase and phosphatase activities were examined under controlled conditions.

The linear forms of six kinetic models--Pseudo-first order, Pseudo-second order, Modified Freundlich, Elovich, Intraparticle diffusion, and Avrami--were used to determine the best model for pesticide adsorption kinetics. Furthermore, six mathematical isotherm models--Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich, Halsey, and Redlich-Peterson--were evaluated for their ability to model equilibrium sorption and desorption data. The adsorption models' validity was evaluated using four criteria: correlation coefficient (R^2), normalized standard deviation ($\Delta qt\%$), agreement between experimental and calculated adsorption data, and summed squared error.

The residues of carbofuran, oxamyl, ametryn, and bentazone in the soil were analyzed using a UV-visible spectrophotometer and LC-MS/MS. To determine and validate the analytical technique, a standard calibration curve (C-D curve) was created, and the k value for each pesticide was calculated. The method's validity was confirmed based on the guidelines for the limit of blank (LOB), limit of detection (LOD), and limit of quantification (LOQ). The concentration of iodide, used as a water tracer, in leachate samples, was measured using the iodometry method. Dehydrogenase activity in soil was determined colorimetrically by measuring the reduction of 2,3,5-triphenyl tetrazolium chloride (colorless) to triphenyl formazan (red) at 490 nm. Phosphatase activity in soil was assessed colorimetrically using p-nitrophenyl disodium phosphate as a substrate, which is converted to p-nitrophenol (yellow) and measured at 420 nm.

The following points provide a summary of this study:

Part 1:

1) The optimum detection wavelengths were determined to be 280 nm for carbofuran, 240 nm for oxamyl, 230 nm for ametryn, and 224 nm for bentazone.
2) A reliable and straightforward QuEChERS technique coupled with LC-MS/MS was developed to determine the residues of carbofuran, oxamyl, ametryn, and bentazone, in clay and sandy soils, demonstrating satisfactory recovery rates of 91-98%.
3) The accuracy of the standard curves for both pesticides and nutrients was confirmed by a high determination coefficient ($R^2 > 0.99$) and the limits of quantitation (LOQ) exceeded the limits of blank (LOB), and the calibration curves exhibited strong linearity.

Part 2:

4) The adsorption kinetics of pesticides and nutrients in soil generally follow two distinct phases: an initial rapid phase, succeeded by a slower phase. Thus, a 6-hour equilibrium time was chosen for subsequent adsorption-desorption experiments.
5) The Pseudo-second order and Avrami models provided the best fit for the adsorption kinetic data for both pesticides and nutrients in clay and sandy soils. Carbofuran demonstrated lower adsorption and higher desorption in clay soil compared to sandy soil. In contrast, bentazone adsorption was significantly higher in clay soil than in sandy soil, although desorption did not show notable differences between the two soil types.
6) Phosphorus (P) adsorption reached equilibrium more quickly in clay soil, while desorption was slower compared to sandy soil. Iron (Fe) adsorption was slightly higher in sandy soil than in clay soil, while

desorption was higher in clay soil for carbofuran, oxamyl, and phosphorus. Ametryn, bentazone, and iron exhibited similar desorption behavior in both clay and sandy soils.

7) The adsorption parameters and percentage adsorption for both soil types ranked as follows: bentazone > ametryn > carbofuran > oxamyl, with phosphorus surpassing iron. Meanwhile, the average desorption percentage ranked as oxamyl > carbofuran > ametryn > bentazone, with iron desorbing more than phosphorus.
8) Isotherms for the adsorption and desorption of all tested compounds in both clay and sandy soils were predominantly S-type, except for carbofuran adsorption in both soils and phosphorus in clay soil. Significant hysteresis was observed for carbofuran, ametryn, bentazone, and phosphorus, indicating a difference between adsorption and desorption processes. In contrast, only minor hysteresis was noted for oxamyl and iron, especially at low initial concentrations.
9) The adsorption of all tested compounds in clay and sandy soils was found to be reversible (H index > 1), except for ametryn in both soils and oxamyl and iron in sandy soil. The Freundlich and Halsey models effectively described the adsorption and desorption isotherms for all pesticides in clay and sandy soils. Similarly, the Freundlich, Temkin, and Halsey models fit the adsorption and desorption isotherms of phosphorus and iron on these soils.
10) Carbofuran adsorption was greater in the clay fraction (71.63%) compared to the humic acid (HA) fraction (48.82%) and bulk soil (52.71%). Conversely, for oxamyl, ametryn, and bentazone, adsorption was higher in the HA fraction, followed by the clay fraction, and then the bulk soil. The adsorption data for all tested pesticides across all soil fractions were well-described by the Freundlich model, and the adsorption followed an S-type isotherm.
11) The adsorption capacity of soil mineral fractions for all pesticides ranked as follows: clay > silt > sand. This trend was consistent for both clay and sandy soils. The total potential contribution of clay soil constituents was significantly higher than the actual amount adsorbed by the bulk soil at various initial concentrations of carbofuran, oxamyl, and ametryn. Some active sites on the HA and clay fractions may have been blocked by other soil constituents, reducing their participation in sorption.
12) The calculated contribution of the clay fraction was highest for ametryn (177 μg/g soil), followed by carbofuran (168 μg/g), oxamyl (110 μg/g), and bentazone (100 μg/g).
13) The adsorption of pesticides and nutrients by soil was significantly influenced by temperature. At 5°C, the adsorbed amounts were consistently higher than at 25 °C, with both being significantly greater than at 50 °C across most initial concentrations.
14) These results highlight the significant impact of climate change on pesticide adsorption. As temperatures rise, pesticide adsorption decreases, increasing their availability and potential hazards. The interaction between the tested pesticides and clay soil is exothermic, with the products being energetically stable due to strong binding of the pesticides to clay soil sites.
15) Negative $\Delta S°$ values indicate that the adsorption complexes formed by oxamyl are stable, likely due to the association or immobilization of oxamyl molecules on the adsorbent. The adsorption process of bentazone is non-spontaneous, while for phosphorus and iron, it is spontaneous and physical in nature.
16) The adsorption capacity of natural amendments followed the order: watermelon rind meal > tea dregs > prickly pear rind meal. Watermelon rind meal exhibited the highest adsorption capacity for oxamyl, ametryn, and bentazone, while tea dregs showed the highest adsorption for bentazone, ametryn, and iron.
17) Soil amendments at a 5% concentration enhanced the adsorption of pesticides in both clay and sandy soils, with watermelon rind meal having the greatest effect and prickly pear rind meal the least. Sandy soil showed greater improvement in the adsorption of oxamyl, ametryn, and bentazone when amended with tea dregs compared to clay soil. Watermelon rind and tea dregs can be recommended as soil amendments due to their low cost, abundance, eco-friendliness, and ease of application.
18) The reduction in adsorption was more pronounced for nematicides (carbofuran and oxamyl) than for herbicides (ametryn and bentazone) when these compounds were combined in nematicide-herbicide

mixtures. Both clay and sandy soils exhibited higher adsorption capacities for individual compounds compared to binary combinations. However, clay soil consistently demonstrated greater adsorption capacity than sandy soil for both individual adsorbents and binary combinations.

19) Phosphorus exhibited a higher adsorption capacity than iron in both clay and sandy soils, regardless of whether the adsorption was competitive or non-competitive. The adsorption of pesticides was influenced by competition with phosphorus, though phosphorus sorption was less affected by the presence of pesticides. Additionally, the adsorption of pesticides and iron was reduced in both clay and sandy soils.

Part 3:

20) The dissipation of the tested pesticides occurred slightly faster in sandy soil compared to clay soil, following first-order kinetics.
21) The half-lives of all tested pesticides were longer in clay soil (20-30 days) than in sandy soil (10-15 days). Among them, ametryn showed greater persistence, while bentazone was the least persistent in both soil types.

Part 4:

22) Iodide, used as a water tracer, leached rapidly through bench-soil columns compared to pesticides, with its breakthrough curves (BTCs) being symmetrical in both clay and sandy soils. Nearly 100% of the applied iodide was recovered by the end of the leaching process.
23) Pesticide leaching was more rapid in sandy soil than in clay soil. The BTCs for pesticides often exhibited broad, flat peaks with tailing and delayed release in clay soil. The cumulative quantities of pesticides initially increased gradually, then sharply, before reaching a plateau.
24) The volumes of water required to leach these pesticides from soil were 6 liters for oxamyl, 5 liters for ametryn and bentazone, and 3.3 liters for carbofuran in clay soil, compared to 3 liters for oxamyl, 2.5 liters for ametryn, 3.5 liters for bentazone, and 3.3 liters for carbofuran in sandy soil.
25) The pesticides can be ranked by their leaching percentages as follows: oxamyl > bentazone > carbofuran > ametryn. All tested pesticides, except carbofuran, required more water to leach from clay soil than from sandy soil. The amount of water needed to leach carbofuran was similar in both soil types. Oxamyl required more water to leach from clay soil compared to ametryn and bentazone, with carbofuran and ametryn requiring the least water to leach from clay and sandy soils, respectively.
26) Carbofuran, oxamyl, ametryn, and bentazone exhibit a high potential for leaching in both clay and sandy soils.

Part 5:

27) The activity of both dehydrogenase and phosphatase was higher in treated and untreated clay soil than in sandy soil at all time intervals.
28) For all pesticides, dehydrogenase and phosphatase activity returned to near-normal levels, similar to the control, after 60 days of treatment.
29) All pesticides, except oxamyl, significantly enhanced dehydrogenase and phosphatase activities compared to the control at every time interval. Oxamyl exhibited the lowest enzyme activities in both clay and sandy soils.
30) Dehydrogenase and phosphatase enzymes could serve as reliable indicators for assessing the degree of pesticide pollution.

In conclusion,

Our results showed that the low-cost spectrophotometric method is ideal for analyzing many pesticide residue samples in sorption and leaching studies, while the more accurate but expensive LC-MS/MS is better suited for persistence experiments.

The Pseudo-second order and Avrami models best fit the adsorption kinetics, and the Freundlich and Halsey models effectively described the adsorption and desorption isotherms for all pesticides in both clay and sandy soils. Carbofuran and iron had lower adsorption and higher desorption in clay soil, while bentazone adsorbed significantly more in clay than in sandy soil. Adsorption percentages were ranked as bentazone > ametryn > carbofuran > oxamyl, and phosphorus > iron, with the inverse order for desorption. Pesticide adsorption decreases with rising temperatures, increasing their availability and potential risks. Therefore, studying pesticide behavior across different regions and seasons is crucial. A 5% soil amendment enhanced pesticide adsorption in both soil types, with watermelon rind and tea dregs being particularly effective due to their low cost and eco-friendliness. Pesticide adsorption decreased in binary mixtures, influenced by competition with phosphorus or iron.

Ametryn was the most persistent, while bentazone was the least. Pesticide leaching was faster in sandy soil, with oxamyl > bentazone > carbofuran > ametryn. Oxamyl required more water to leach from clay soil. All pesticides showed a high leaching potential in both soil types. Lastly, all pesticides, except oxamyl, significantly increased dehydrogenase and phosphatase activities, with oxamyl showing the lowest enzyme activity in both soils.

Consequently, it is recommended that experiments on adsorption-desorption, leaching, persistence, and side effects, supported by modeling studies, be integrated into a comprehensive protocol for environmental pesticide impact programs. These studies should be conducted in local soil types under conditions specific to Egypt, as well as under the local conditions of other countries. Such a protocol is essential for accurately assessing the environmental behavior of pesticides for each country, which must be a prerequisite for local pesticide registration and application.

Finally, several areas warrant further study and research, including:

- Fate and behavior of modern and alternative pesticides: Investigating how new and alternative pesticides behave and persist in the environment.
- Effectiveness of low-cost soil amendments: Evaluating how soil amendments with low-cost adsorbents impact pesticide adsorption, leaching, and decontamination. This includes enhancing the efficacy of prickly pear rind meals for pesticide adsorption through chemical or thermal activation.
- Rapid detection methods: Developing faster methods for detecting pesticide residues in soil and water.
- Pesticide residue removal and remediation: Exploring methods for the removal and the remediation of pesticide residues from the environment.
- Impact of temperature rise: Assessing how rising temperatures affect pesticide adsorption, persistence, and availability, with a focus on the implications of climate change.

عنوان الرسالة: سلوك بعض المبيدات في مكونات مختلفة في البيئة الزراعية
اسم الباحث : سارة محمد محمد هيكل
الدرجة العلمية: دكتور الفلسفة فى العلوم الزراعية
القسم العلمى : مبيدات الآفات
تاريخ موافقة مجلس الكلية : ٢٠٢٤/١١/١٣
لجنة الإشراف:
أ.د. أنور السيد الشيـــــخ — أستاذ أمراض النبات، كلية الزراعة، جامعة المنوفية
أ.د. محمود حسان رشوان — أستاذ أمراض النبات ، كلية الزراعة، جامعة المنوفية
أ.د. أحمد فرحـــــات الأسود — أستاذ كيمياء وسمية المبيدات، قسم كيمياء وتقنية المبيدات، كلية الزراعة، جامعة الأسكندرية

الملخص العربى

هناك حاجة ملحة لزيادة إنتاج الغذاء نظرا للزيادة المطردة للتعداد السكانى على مستوى العالم، وكذلك لانتشار المجاعات الناجمة عن الحروب والكوارث، وهذا بجانب تحديات التصحر وآثار التغيرات المناخية. ولتلبية هذه الحاجة الماسة فمن الأهمية بمكان تعزيز الانتاج الزراعي من حيث الكمية والنوعية، وذلك في المقام الأول من خلال حماية المحاصيل من الخسائر الناجمة عن الاصابة بالآفات، والتي تمثل ما لا يقل عن ٤٠٪ فى الفقد فى الانتاج. ومع ذلك، فإن تحقيق الزيادة في إنتاج الغذاء يواجه تحديات وصعوبات متعددة.

وعلى ذلك فان الكيماويات الزراعية، بما في ذلك الأسمدة الكيماوية والمبيدات، لا غنى عنها لتعزيز الانتاج الزراعى وحماية المحاصيل. ومؤخرا، بلغ استخدام المبيدات على مستوى العالم في الزراعة ٣,٥ مليون طن من المواد الفعالة سنويا، حيث تمثل مبيدات الحشائش ٤٨٪، والمبيدات الحشرية ٣٠٪، ومبيدات الفطريات ١٧٪.

إن المبيدات هي بمثابة سيف ذو حدين. فمن ناحية، تلعب دورا حيويا في مكافحة الآفات، وبالتالي تحسين جودة وكمية واستدامة المنتجات الزراعية. ومن ناحية أخرى، فإن استخدامها له مخاطر واضرار كثيرة، بما في ذلك السمية المحتملة للإنسان والكائنات غير المستهدفة والبيئة.

يمكن القول أن هناك استراتيجية مثالية تهدف إلى الاستفادة من فوائد استخدام المبيدات مع تقليل أو تجنب المخاطر المرتبطة بها قدر الإمكان. وتستند هذه الاستراتيجية إلى مبادئ الإدارة المتكاملة للآفات، والتي تؤكد على الحد من استخدام المبيدات المصنعة من خلال تعظيم استخدام بدائل المبيدات الصديقة للبيئة مع ترشيد استخدام المبيدات. حيث تستخدم المبيدات بتركيزات مناسبة، باستعمال طرق التطبيق المناسبة، وفي الأوقات المثلى. ومن بين المكونات الرئيسية لهذه الاستراتيجية فهم ديناميكية المبيدات، بما في ذلك سلوكها في البيئة، وتفاعلاتها مع مختلف العمليات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية، والآثار الجانبية المحتملة على الكائنات الحية غير المستهدفة.

يتطلب التعامل مع المبيدات نهجاً متوازناً ــ بلا افراط أو تفريط - فلا يصح الاستخدام المفرط للمبيدات كما لا يصح التخلي الكامل عن استخدامها. فكما ينبغي تجنب الاستخدام غير السليم والمكثف للمبيدات والذى يحدث فى معظم الأحيان، ينبغي أيضاً تجنب فكرة ايقاف استخدامها تماماً. وبدلاً من ذلك، فإن نظام إدارة المبيدات المتكامل، الذي يستند إلى البحوث العلمية الدقيقة، هو بمثابة مستهدف كركيزة أساسية لضمان استدامة الاستفادة من المبيدات مع المحافظة على البيئة.

بمجرد تطبيق المبيدات، تتداخل مباشرة مع مكونات البيئة ــ حيث تؤثر وتتأثر بالتربة والمياه والهواء. ومن الجدير بالذكر أن أكثر من ٩٠% من كمية المبيدات المطبقة تصل إلى التربة سواء بصورة مباشرة من خلال الاستخدام الطبيعى ضد الحشائش والحشرات والنيماتودا، وكذلك بصورة غير مباشرة من خلال انجراف محلول الرش والجريان السطحى ومعدات الرش والرش الجوي والتسرب والصرف تحت السطحي. يمكن أن يكون لهذه المسارات تأثيرات سلبية على التربة والبيئات المائية وصحة الإنسان. فبعد التطبيق، تخضع المبيدات لسلسلة من العمليات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية، بما في ذلك

الادمصاص والغسيل والتحطم والتبديد. هذه العمليات، هى التي تحدد سلوك المبيدات في التربة، وهى معقدة وتتأثر بعوامل مختلفة.

الادمصاص هو العملية الأكثر تأثيرًا على سلوك المبيدات في التربة. ومع ذلك، يمكن نقل المبيدات لمسافات طويلة مع الماء وقد ينتهي بها الأمر بالوصول الى المياه الجوفية. غالبًا ما تكون التجارب المعملية والحقلية لدراسة سلوك المبيدات مكلفة وتستغرق وقتًا طويلاً. وفي المقابل، يعد نمذجة سلوك المبيدات في التربة بديلاً فعالاً من حيث التكلفة والكفاءة، مما يسمح بالتنبؤ بالسلوك في ظل ظروف متنوعة. كما يمكن للمحاكاة أن تساعد في توفير النقص فى البيانات الخاصة بالمركبات.

إن فهم مصير وسلوك المبيدات في البيئة - سواء من خلال الدراسات التجريبية أو النمذجة أو كليهما - أمر بالغ الأهمية. وعلى الرغم من استخدام المبيدات على نطاق واسع في العديد من البلدان، بما في ذلك مصر، إلا أن البيانات والمعلومات الخاصة بالسلوك البيئي والآثار الجانبية محددة. تعالج هذه الدراسة هذه الفجوة من خلال تقدير سلوك بعض المبيدات والعناصر المغذية الشائعة الاستخدام في نوعين شائعين من التربة المصرية (الرسوبية والجيرية)، مع التركيز على عمليات الادمصاص والتحرر، والغسيل، والثبات، وتأثيراتها على إنزيمات التربة.

تهدف هذه الدراسة باتباع الاسلوب التجريبي والنمذجة إلى فهم وتقدير سلوك مبيدى النيماتودا (الكربوفوران والأوكساميل)، ومبيدى الحشائش (الأميترين والبنتازون)، والعناصر المغذية (الفوسفور والحديد) في التربة لتحسين ادارة تطبيقها والحد من آثارها السلبية.

تنقسم الدراسة إلى أربعة أجزاء رئيسية:

الجزء الأول: تحسين وتقدير مدى ملاءمة طرق التحليل وتقدير متبقيات المبيدات وضمان الموثوقية والدقة.

الجزء الثاني: دراسة حركية الادمصاص والتحرر والادمصاص مع ثبات درجة الحرارة، وتقدير مدى تأثر عملية الادمصاص بالعوامل المختلفة ومنها تأثير درجة الحرارة، واضافات التربة، والمكونات المعدنية (الطين والسلت والرمل) والعضوية (حمض العيوميك) في التربة، وكذلك تأثير حجم الحبيبات فضلاً عن الادمصاص التنافسي بين المركبات.

الجزء الثالث: تقييم إمكانية تسرب وغسيل المبيدات باستخدام تقنيات عمود التربة.

الجزء الرابع: تقييم مدى ثبات المبيدات في التربة.

الجزء الخامس: تقدير الآثار الجانبية للمبيدات على نشاط انزيم ديهيدروجينيز وانزيم فوسفاتيز فى التربة.

تم اختبار أربعة مبيدات، الكاربوفوران (مجموعة الكاربامات) هو مبيد حشري جهازي واسع الطيف يستخدم لمكافحة آفات التربة والأوراق على المحاصيل والفواكه والخضروات. أوكساميل (مجموعة الكاربامات) هو مبيد نيماتودي ومبيد حشري يستخدم في التربة ويستهدف الحشرات القارضة والماصة في الخضروات والبطاطس والفواكه والطماطم والقطن. أميترين (مجموعة تريازين) هو مركب جهازي اختيارى يستخدم كمبيد حشائش قبل الإنبات وبعده. بنتازون (مجموعة بنزوثيازين) هو مبيد حشائش اختيارى يؤثر بالملامسة بعد الإنبات وهو فعال ضد مجموعة واسعة من الحشائش عريضة الأوراق. كما تم اختبار كل من الفوسفور وهو عنصر غذائي معدني مهم في الأنظمة الزراعية، والحديد وهو عنصر ضروري لنمو المحاصيل وإنتاج الغذاء، تحتاجه جميع الكائنات الحية.

تم اختبار نوعين شائعين من التربة في مصر: التربة الرسوبية (التربة الطينية)، التي تم جمعها من مزرعة البحوث الزراعية بالرحب التابعة لكلية الزراعة، جامعة المنوفية، والتربة الجيرية (التربة الرملية)، التي تم جمعها من منطقة السادات، محافظة المنوفية. تم عزل المكون العضوى للتربة (حمض الهيوميك) والمكونات المعدنية (الطين والسلت والرمل). تم استخدام ثلاث أنواع من المخلفات الزراعية - قشور التين الشوكى وقشور البطيخ وتفل الشاي - كمحسنات للتربة لادمصاص المبيدات من العينات الملوثة. تم إجراء تجارب حركية الادمصاص بطريقة قياسية لتحديد زمن التوازن. وتم تحديد كميات

الادمصاص متساوي الحرارة وذلك لكل من التربة ومكوناتها المعدنية والعضوية باستخدام طريقة قياسية خصائص وثوابت الادمصاص. تم تقييم القدرة الادمصاصية للمواد الدامصة الطبيعية للمبيدات والمغذيات المختبرة. بالإضافة إلى ذلك، تم تقييم تأثير تعديل التربة باستخدام المواد الدامصة الطبيعية بمعدل ٥٪، وأيضا دراسة تأثير درجات الحرارة (٥ ، ٢٥ ، ٥٠ درجة مئوية) على ادمصاص المبيدات واستنتاج ثوابت الديناميكا الحرارية لعملية الادمصاص.

تم استخدام أعمدة التربة معمليا لتقييم إمكانية غسيل المبيدات المختبرة في التربة الطينية والرملية. وتمت دراسة حركية تبديد الكاربوفوران والأوكساميل والأميترين والبنتازون في التربة الطينية والرملية بتركيزات ٢٥ مجم/كجم (مكافئ للمعدل الحقلى) و ١٠٠ مجم/كجم (مكافئ لأربعة أضعاف المعدل الحقلى). تم جمع عينات التربة عند ٠ و ٣ و ٧ و ١٥ و ٣٠ و ٦٠ يومًا. كما تم تقييم التأثير الجانبى للمبيدات على نشاط انزيمى التربة (ديهيدروجينيز وفوسفاتيز) في ظل ظروف متحكم فيها.

تم تطبيق الأشكال الخطية لستة نماذج حركية – نموذج الرتبة الأولى الكاذبة، الرتبة الثانية الكاذبة، فريندلخ المعدل، إلوفيتش، الانتشار داخل الجسيمات، نموذج أفرامي - لتحديد النموذج الأكثر ملاءمة لبيانات حركية ادمصاص المبيدات. بالإضافة إلى ذلك، تم اختبار ستة نماذج رياضية للادمصاص متساوى الحرارة – نموذج فريندلخ، لانجموير، تيمكين، إلوفيتش، هالسي، نموذج ريدليش-بيترسون - لتقييم قدرتها على نمذجة بيانات الادمصاص والتحرر عند الاتزان. تم تقييم صحة نماذج المحاكاة الرياضية بناءً على أربعة معايير: معامل الارتباط (R^2)، والانحراف المعياري الطبيعي ($\Delta qt\%$)، والتوافق بين بيانات الادمصاص التجريبية والمحسوبة، ومجموع مربع الخطأ ($SSE\%$).

تم تحليل متبقيات الكاربوفوران، والأوكساميل، والأمتريين، والبنتازون في التربة باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية وباستخدام جهاز LC-MS/MS. لضبط طريقة التقدير والتأكد من دقتها، تم إنشاء منحنى معايرة قياسي (منحنى C-D)، وتم حساب قيمة k لكل مبيد. تم تأكيد صحة الطريقة بناءً على الإرشادات الخاصة بحدود العينة الفارغة (LOB)، وحدود الكشف (LOD)، وحدود القياس الكمي (LOQ). تم قياس تركيز اليوديد المستخدم للكشف عن الأثر في عينات الغسيل باستخدام طريقة قياس اليودومتري. تم تقدير نشاط ديهيدروجينيز باستخدام قياس اللون عن طريق قياس اختزال كلوريد ٢،٣،٥-تريفينيل تترازوليوم (عديم اللون) إلى تريفينيل فورمازان (أحمر اللون) عند ٤٩٠ نانومتر. تم تقدير نشاط فوسفاتيز باستخدام قياس اللون باستخدام فوسفات ثنائي الصوديوم بارا نيتروفينيل كمادة تفاعل، والتي يتم تحويلها إلى بارا نيتروفينول (أصفر اللون) وقياسها عند ٤٢٠ نانومتر.

ويمكن استعراض أهم النتائج التى تم التحصل عليها لهذه الدراسة على النحو التالى:

الجزء ١:

١) تم تحديد أطوال الموجات المثلى للكشف عن المبيدات وكانت ٢٨٠ نانومتر للكاربوفوران، ٢٤٠ نانومتر للأوكساميل، ٢٣٠ نانومتر للأميترين، ٢٢٤ نانومتر للبنتازون.

٢) تم تطوير تقنية QuEChERS لتكون موثوقة ومقترنة بجهاز LC-MS/MS لتقدير متبقيات الكاربوفوران، الأوكساميل، الأميترين، البنتازون، في التربة الطينية والرملية، وكانت نسبة الاسترجاع مرضية تتراوح بين ٩١-٩٨%.

٣) تم تأكيد دقة المنحنيات القياسية لكل من المبيدات والمغذيات من خلال معامل التقدير ($R^2 > 0.99$) وتجاوزت حدود القياس الكمى (LOQ) حدود العينة الفارغة (LOB)، وأظهرت منحنيات المعايرة علاقة خطية.

الجزء ٢:

٤) تتبع حركية ادمصاص المبيدات والمغذيات في التربة عمومًا مرحلتين متميزتين: مرحلة أولية سريعة، تليها مرحلة أبطأ. وبالتالي، تم اختيار زمن الاتزان ليكون ٦ ساعات لتجارب الادمصاص والتحرر.

٥) قدم نموذج الرتبة الثانية الكاذبة ونموذج أفرامي أفضل ملاءمة لبيانات حركية الادمصاص لكل من المبيدات والمغذيات في التربة الطينية والرملية. أظهر الكاربوفوران ادمصاصًا أقل وتحررا أعلى في التربة الطينية مقارنة بالتربة الرملية.

في المقابل، كان ادمصاص البنتازون أعلى بشكل ملحوظ في التربة الطينية منه في التربة الرملية، الا أن التحرر لم يُظهر به اختلافات ملحوظة بين نوعي التربة.

٦) وصل ادمصاص الفوسفور إلى حالة الاتزان بشكل أسرع في التربة الطينية، بينما كان التحرر أبطأ مقارنة بالتربة الرملية. كان ادمصاص الحديد أعلى قليلاً في التربة الرملية منه في التربة الطينية، بينما كان التحرر أعلى في التربة الطينية للكاربوفوران والأوكساميل والفوسفور. أظهر أميترين وبنتازون والحديد سلوك تحرر مماثل في كلا نوعى التربة.

٧) حسب ثوابت ونسبة الادمصاص فى نوعي التربة يمكن استعراض الترتيب على النحو التالي: بنتازون > أميترين > كاربوفوران > أوكساميل، والفوسفور > الحديد. وكذلك حسب النسبة المئوية للتحرر يكون الترتيب هو: أوكساميل > كاربوفوران > أميترين > بنتازون، وتحرر الحديد > تحررالفوسفور.

٨) الادمصاص والتحرر لجميع المركبات المختبرة في التربة الطينية والرملية من النوع S في الغالب، باستثناء ادمصاص الكاربوفيوران في نوعى التربة والفوسفور في التربة الطينية. ولوحظت ظاهرة الهستيريسيس بشكل واضح للكاربوفيوران والأمتريين والبنتازون والفوسفور، لوجود فروق بين الادمصاص والتحرر. وعلى النقيض من ذلك، لوحظت هذه الظاهرة بنسبة طفيفة للأوكساميل والحديد.

٩) وجد أن ادمصاص جميع المركبات المختبرة في التربة الطينية والرملية هو ادمصاص عكسى، باستثناء الأمتريين في نوعى التربة والأوكساميل والحديد في التربة الرملية. كما وصفت نماذج فريندلخ وهالسي بفعالية عالية عمليات الادمصاص والتحرر لجميع المبيدات في التربة الطينية والرملية. وبالمثل، فإن نماذج فريندلخ وتمكين وهالسي تناسب ادمصاص وتحرر الفوسفور والحديد.

١٠) كان ادمصاص الكاربوفوران أكبر على مكون الطين (٧١,٦٣٪) مقارنة بمكون حمض الهيوميك (48.82)٪ والتربة (٥٢,٧١٪). وعلى العكس من ذلك، بالنسبة لأوكساميل وأميترين وبنتازون، كان الادمصاص أعلى في مكون حمض الهيوميك، يليه مكون الطين، ثم التربة. تم وصف بيانات الادمصاص لجميع المبيدات المختبرة عبر جميع مكونات التربة جيدًا بواسطة نموذج فريندلخ، واتضح أن الادمصاص من النوع S.

١١) تم ترتيب القدرة الادمصاصية للمكون المعدنى بالتربة لجميع المبيدات على النحو التالي: الطين > الطمي > الرمل. وكان هذا الاتجاه متسقًا لكل من التربة الطينية والرملية. وكان إجمالي المساهمة المحتملة لمكونات التربة الطينية أعلى بكثير من الكمية الفعلية التي تدمصها التربة الكاملة من الكاربوفوران والأوكساميل والأميترين. وربما تم حجب بعض المواقع النشطة على مكون حمض الهيوميك ومكون الطين بواسطة مكونات أخرى للتربة، مما قلل من مشاركتها في الادمصاص.

١٢) كانت المساهمة المحسوبة لمكون الطين هي الأعلى بالنسبة للأميترين (١٧٧ ميكروجرام/جرام تربة)، يليه الكاربوفوران (١٦٨ ميكروجرام/جرام)، والأوكساميل (١١٠ ميكروجرام/جرام)، والبنتازون (١٠٠ ميكروجرام/جرام).

١٣) تأثر ادمصاص التربة للمبيدات والمواد المغذية بدرجة كبيرة بدرجة الحرارة. فعند ٥ درجة مئوية، كانت الكميات المدمصة أعلى من تلك المدمصة عند ٢٥ درجة مئوية، وكلاهما أكبر بشكل ملحوظ من ٥٠ درجة مئوية.

١٤) مع ارتفاع درجات الحرارة، ينخفض ادمصاص المبيدات، مما يزيد من توافرها وبالتالى زيادة مخاطرها المحتملة. التفاعل بين المبيدات المختبرة والتربة الطينية طارد للحرارة، حيث تكون المكونات الناتجة مستقرة من حيث الطاقة بسبب الارتباط القوي للمبيدات بمواقع التربة الطينية.

١٥) تشير قيم ΔS° السلبية إلى أن معقدات الادمصاص مع الأوكساميل تكون مستقرة، ويرجع ذلك على الأرجح إلى ارتباط جزيئات الأوكساميل أو تثبيتها على المادة الدامصة. عملية ادمصاص البنتازون غير تلقائية، بينما بالنسبة للفوسفور والحديد، فهي عملية تلقائية ولها خاصية فيزيائية.

١٦) كانت قدرة الادمصاص لمحسنات التربة الطبيعية على الترتيب التالي: مسحوق قشر البطيخ > تفل الشاي > مسحوق قشر التين الشوكى. أظهر مسحوق قشر البطيخ أعلى قدرة على الادمصاص للأوكساميل، والأمتريين، والبنتازون، بينما أظهر تفل الشاي أعلى قدرة على الادمصاص للبنتازون، والأمتريين، والحديد.

١٧) عززت محسنات التربة بتركيز ٥% من ادمصاص المبيدات في كل من التربة الطينية والرملية، حيث كان لمسحوق قشر البطيخ التأثير الأكبر ولمسحوق قشر التين الشوكى التأثير الأقل. أظهرت التربة الرملية تحسنًا أكبر في ادمصاص الأوكساميل، والأمتريين، والبنتازون عند تعديلها بتفل الشاي مقارنة بالتربة الطينية. وعلى ذلك يمكن التوصية باستخدام مسحوق قشور البطيخ وتفل الشاي كمحسنات للتربة نظرًا لتكلفتها المنخفضة ووفرتها وأمانها البيئى وسهولة تطبيقها.

١٨) كان الانخفاض في الادمصاص أكثر وضوحًا لمبيدات النيماتودا (كاربوفوران وأوكساميل) مقارنة بمبيدات الحشائش (أمتريين وبنتازون) عندما تم خلط هذه المركبات في مخاليط ثنائية لمبيدات النيماتودا ومبيدات الحشائش. أظهرت كل من التربة الطينية والرملية قدرة ادمصاص أعلى للمركبات الفردية مقارنة بالمخاليط الثنائية. ومع ذلك، أظهرت التربة الطينية قدرة ادمصاص أكبر من التربة الرملية لكل من المركبات فى الصورة الفردية والمخاليط الثنائية.

١٩) أظهر الفوسفور قدرة ادمصاص أعلى من الحديد في كل من التربة الطينية والرملية، بغض النظر عما إذا كان الادمصاص تنافسيًا أم غير تنافسي. وتأثر ادمصاص المبيدات بالمنافسة مع الفوسفور، على الرغم من أن ادمصاص الفوسفور كان أقل تأثرًا بوجود المبيدات. بالإضافة إلى ذلك، انخفض ادمصاص المبيدات والحديد فى المخاليط الثنائية في التربة الطينية والرملية.

الجزء ٣:

٢٠) حدث تحطم للمبيدات المختبرة بشكل أسرع قليلاً في التربة الرملية مقارنة بالتربة الطينية، وكانت عملية التبديد متوافقة مع حركية الرتبة الدرجة الأولى.

٢١) كانت أعمار النصف لجميع المبيدات المختبرة أطول في التربة الطينية (٣٠-٢٠ يومًا) منها في التربة الرملية (١٠-١٥ يومًا). ومن بينها، أظهر أميترين ثباتًا أكبر، بينما كان بنتازون الأقل ثباتًا في كلا النوعين من التربة.

الجزء ٤:

٢٢) تم غسيل اليوديد، المستخدم لتتبع الأثر، بسرعة عبر أعمدة التربة مقارنة بالمبيدات، حيث كانت منحنيات اختراقه (BTCs) متماثلة في كل من التربة الطينية والرملية. وتم استرجاع ما يقرب من ١٠٠٪ من اليوديد المطبق.

٢٣) كان غسيل المبيدات أسرع في التربة الرملية منه في التربة الطينية. وغالبًا ما أظهرت منحنيات الغسيل قممًا عريضة ومسطحة مع وجود تذييل وظهور متأخر في التربة الطينية. وزادت الكميات التراكمية من المبيدات تدريجيًا في البداية، ثم بشكل حاد، قبل أن تصل إلى مستوى ثابت.

٢٤) أحجام المياه المطلوبة لغسيل المبيدات هى ٦ لتر لأوكساميل، ٥ لتر لأميترين وبنتازون، ٣,٣ لتر لكاربوفوران في التربة الطينية، مقارنة مع ٣ لتر لأوكساميل، ٢,٥ لتر لأميترين، و٣,٥ لتر لبنتازون، و٣,٣ لتر لكاربوفوران في التربة الرملية.

٢٥) يظهر الكاربوفوران والأكساميل والأميترين والبنتازون إمكانية عالية للغسيل في كل من التربة الطينية والرملية.

٢٦) يمكن ترتيب المبيدات حسب نسبة الاسترجاع فى مياه الغسيل على النحو التالي: أوكساميل > بنتازون > كربوفوران > أميترين. وجميع المبيدات المختبرة، باستثناء الكاربوفوران، تتطلب كمية مياه أكبر للغسيل من التربة الطينية مقارنة بالتربة الرملية. وكانت كمية المياه اللازمة لغسيل الكاربوفوران متشابهة في كلا نوعي التربة. يتطلب أوكساميل المزيد من المياه للغسيل من التربة الطينية مقارنة بالأميترين والبنتازون، مع احتياج الكاربوفوران والأميترين لأقل كمية من المياه للغسيل من التربة الطينية والرملية على التوالي.

الجزء ٥:

٢٧) كان نشاط كل من ديهيدروجينيز والفوسفاتيز أعلى في التربة الطينية المعاملة وغير المعاملة مقارنة بالتربة الرملية في جميع الفترات الزمنية.

٢٨) بالنسبة لجميع المبيدات، عاد نشاط ديهيدروجينيز والفوسفاتيز إلى مستويات شبه طبيعية، بعد ٦٠ يومًا من المعاملة.
٢٩) عززت جميع المبيدات، باستثناء أوكساميل، بشكل كبير أنشطة ديهيدروجينيز وفوسفاتيز مقارنة بالكنترول في كل فترة زمنية. وقد أظهر أوكساميل أدنى نشاط إنزيمي في كل من التربة الطينية والرملية.
٣٠) يمكن أن تستخدم إنزيمات ديهيدروجينيز والفوسفاتيز كمثابة مؤشرات موثوقة لتقييم درجة تلوث التربة بالمبيدات.

وبناء عليه يمكن القول أن نتائج الدراسة قد أظهرت ما يلى:

طريقة القياس بالجهاز الطيفي منخفضة التكلفة مثالية لتحليل عينات كثيرة لمتبقيات المبيدات في دراسات الادمصاص والغسيل، في حين أن طريقة جهاز LC-MS/MS الأكثر دقة ولكنها باهظة الثمن فهي الأنسب لتجارب ثبات المركبات. كما أظهرت النتائج أن نموذج الرتبة الثانية الكاذب ونموذج أفرامى يناسبان محاكاة حركية الادمصاص بدقة عالية، كما أن نموذج فروندلخ ونموذج هالسى يناسبان محاكاة الادمصاص والتحرر بفعالية عالية وذلك لجميع المبيدات في كل من التربة الطينية والرملية. وقد كان للكاربوفيوران والحديد ادمصاص أقل وتحرر أعلى في التربة الطينية، بينما ادمص البنتازون بنسبة أكبر بكثير في التربة الطينية مقارنة بالتربة الرملية. وتم ترتيب المركبات حسب نسبة الادمصاص على النحو التالي: البنتازون > أميترين > الكاربوفوران > أوكساميل، والفوسفور > الحديد، مع الترتيب العكسي للتحرر. ينخفض ادمصاص المبيدات مع ارتفاع درجات الحرارة، مما يزيد من اتاحتها وبالتالى مخاطرها المحتملة. لذلك، فإن دراسة سلوك المبيدات عبر أماكن ومواسم مختلفة أمر بالغ الأهمية. وقد أدى تعديل التربة بنسبة ٥% إلى تعزيز ادمصاص المبيدات في كلا النوعين من التربة، حيث كان كل من مسحوق قشور البطيخ وتفل الشاي فعال وخاصة لتكلفتها المنخفضة وأمانها على البيئة. وانخفض ادمصاص المبيدات في المخاليط الثنائية، متأثرة بالمنافسة مع الفوسفور أو الحديد. وبالنسبة لثبات المركبات فى التربة، كان الأميترين هو المركب الأكثر ثباتًا، في حين كان البنتازون الأقل ثباتا. وكان غسيل المبيدات أسرع في التربة الرملية، حيث أوكساميل > بنتازون > كاربوفوران > أميترين. ويتطلب أوكساميل المزيد من الماء للغسيل من التربة الطينية. وقد أظهرت جميع المبيدات المختبرة إمكانية غسيل عالية في كلا النوعين من التربة. كما حفزت جميع المبيدات، باستثناء أوكساميل، بشكل كبير نشاط انزيمى ديهيدروجينيز والفوسفاتيز، حيث أظهرت معاملة الأوكساميل أقل نشاط إنزيمي في كلتا التربتين.

بناء على النتائج المتحصل عليها، يمكن التوصية بما يلى:

أن يتم دمج التجارب المتعلقة بالادمصاص والتحرر، والغسيل، وثبات المبيدات، وآثار المبيدات الجانبية، بدعم من دراسات النمذجة، في بروتوكول شامل لبرامج التأثير البيئي للمبيدات. وينبغي إجراء هذه الدراسات في أنواع التربة المحلية في ظل ظروف خاصة بمصر، وكذلك في ظل الظروف المحلية في البلدان الأخرى. ومثل هذا البروتوكول يطبق لتقييم السلوك البيئي للمبيدات بدقة لكل بلد، والذي يجب أن يكون شرطًا أساسيًا لتسجيل المبيدات وتطبيقها محليًا.

وأخيرًا، فان العديد من المجالات البحثية تحتاج الى المزيد من الدراسة، بما في ذلك:

- التعرف على مصير وسلوك المبيدات الجديدة وبدائل المبيدات ومدى ثباتها في البيئة.
- تقييم كيفية تأثير محسنات التربة باستخدام المواد الدامصة منخفضة التكلفة على ادمصاص المبيدات، والغسيل وازالة الملوثات. ويشمل هذا تعزيز فعالية مسحوق قشور التين الشوكى لادمصاص المبيدات من خلال عمليات التنشيط الكيميائي والحراري.
- تطوير طرق الكشف السريع عن متبقيات المبيدات في التربة والمياه.
- استكشاف طرق إزالة لمتبقيات المبيدات ومعالجتها من البيئة.
- تقييم كيفية تأثير ارتفاع درجات الحرارة على ادمصاص المبيدات وثباتها وتوافرها، مع التركيز على آثار التغيرات المناخية.