Journal of Education and Science (ISSN 1812-125X), Vol: 30, No: 4, 2021 (161-176)

Determination of the Residues of the Insecticide Lambda-cyhalothrin After Heat Treatment Using HPLC and Biological Evaluation

Laith Osama Mohammad Amin Al-Ramadany[1*], Nabil Mustafa Taha Al Mallah[2]

[1*,2]Faculty of Agriculture and Forestry, Department of Plant Protection, University of Mosul, Mosul, Iraq

E-mail: [1*]lith_81@yahoo.com, [2]dr.almallah@uomosul.edu.iq

(Received June 10, 2021; Accepted July 10, 2021; Available online September 01, 2021)

DOI: 10.33899/edusj.2021.130469.1166, © 2021, College of Education for Pure Science, University of Mosul.
This is an open access article under the CC BY 4.0 license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Abstract

The present study was conducted with the aim of evaluating the effect of using three temperatures of 30, 40, and 50 °C and five exposure periods of 6, 12, 24, 48 and 96 hours/degree in reducing **Lambda-cyhalothrin** residues in water under laboratory conditions and measuring these residues using HPLC as well as Biological evaluation of these residues before and after thermal treatments. The HPLC readings of the residues of this pesticide showed that the highest general average of the degradation rate was at a concentration of 30 ppm /active substance (93.47%) and at a temperature of 30 °C (94.79) and for an exposure period of 48 hours (89.80%). and that the percentage of deterioration in the effectiveness of the pesticide against adults of the insect *T.confusum* ranged between 96.72 and 99.22%, and the highest of these percentages was at a concentration of 10 ppm (99.22%) and at a temperature of 40 ° C (98.33%) and for the two exposure periods 24 and 48 hours (98.29%). This may indicate the sensitivity of this pesticide to the temperatures used, which was apparently high in its initial limit, while the highest rate of degradation was 89.80% at the 48-hour period, which differed significantly from the rest of the other averages, which amounted to 82.2 , 85.26, 89.35 and 8 6.95% for exposure periods of 6, 12, 24 and 96 hours, respectively.

Keywords: Lambda-cyhalothrin, temperature, HPLC

تقدير متبقيات مبيد الحشرات Lambda-cyhalothrin بعد معاملته حرارياً باستخدام جهاز HPLC وتقييمه حيوياً

ليث أسامة محمدأمين الرمضاني[1*]، نبيل مصطفى طه الملاح[2]

[2،*1] كلية الزراعة والغابات، قسم وقاية النبات، جامعة الموصل، الموصل، العراق

الخلاصة

اجريت الدراسة الحالية بهدف تقييم تأثير استخدام ثلاث درجات للحرارة 30 ، 40 ، 50 م° خمس فترات للتعريض 6، 12، 24، 48 و 96 ساعة/درجة حرارية في خفض متبقيات مبيد لامبداسهالوثرين في الماء تحت الظروف المختبرية وقياس هذه المتبقيات باستخدام جهاز HPLC فضلاً عن التقييم الحيوي لهذ المتبقيات قبل المعاملات الحرارية وبعدها، اظهرت القراءات الخاصة بجهاز HPLC لمتبقيات هذا المبيد ان اعلى متوسط عام لنسبة التدهور كانت عند التركيز 30 جزء بالمليون/مادة فعالة (93.47%) وعند درجة الحرارة 30 م° (94.79%) ولفترة التعريض 48 ساعة (89.80%)، وان النسبة المئوية للتدهور في فاعلية المبيد ضد بالغات الحشرة *T.confusum* قد تراوحت ما بين 96.72 و 99.22 % وان اعلى هذه النسب كانت عند التركيز

10 جزء بالمليون (99.22%) وعند درجة الحرارة 40 م° (98.33%) ولفترتي التعريض 24 و 48 ساعة (98.29%).وهذا ربما يؤشر الى حساسية هذا المبيد لدرجات الحرارة المستخدمة والتي كانت على ما يبدو مرتفعة في حدها الاولي . في حين كانت اعلى نسبة للتدهور 89.80 % عند الفترة 48 ساعة والتي اختلفت معنوياً عن بقية المتوسطات الاخرى والتي بلغت 82.2 ، 85.26 ، 89.35 و 86.95 % لفترات التعريض 6 ، 12، 24 و96 ساعه على التوالي.

الكلمات المفتاحية: لامبداسهالوثرين، درجة الحرارة، HPLC

المقدمــة

تعد المبيدات الكيميائية اهم مكون في اي استراتيجية مقترحة لإدارة الآفات لذلك فقد حظيت بأهمية خاصة في جدول الاهتمامات الدولية والاقليمية بما لها من اهمية في الحد من الخسائر التي تسببها الآفات للمحاصيل الزراعية والتي تقدر بـ 45% من الانتاج الزراعي العالمي،منظمه الأغذية والزراعة [1] حيث تلعب دورا رئيسياً في الحفاظ على انتاجيه زراعيه عالية في مدخلاتها Tillman واخرون [2] ومع ذلك فمن الصعب الحفاظ على الانتاجية بالاعتماد على هذه المبيدات بسبب الاثار الضارة غير المقصودة على المدى الطويل وخاصه الاثار على البيئة و صحه الانسان Pimentel [3]، Pimentel و Burgess [4].

ان متبقيات المبيدات موجوده في جميع النظم البيئية الزراعية ولكن الخطر الحقيقي على صحه الانسان هو من خلال التعرض المباشر والمستمر لهذه المخلفات عبر استخدام المياه الملوثة فضلا عن المنتجات الزراعية الملوثة بهذه المبيدات، وفي الآونة الأخيرة افاد العديد من الباحثين ان استمرار استخدام مبيدات الآفات ترك كميات متبقيه في المياه الجوفية في العديد من المناطق وبمستويات مختلفه Leonard [5]، Legrand واخرون [6]، Hernandez واخرون [7]، Matin واخرون [8]، El-Kabbany واخرون [9]، Kashyap واخرون [10]، Shukla واخرون [11]، Maloschik واخرون [12].

وان تلوث مصادر المياه الجوفية بهذه المبيدات تسبب في زياده القلق البيئي وخاصة في البلدان التي تشكل فيها المياه الجوفية المصدر الرئيسي لمياه الشرب كما في المناطق الريفية والمناطق الحضرية المجاورة Spliid وKoppen [13]، Tuxen واخرون [14]، Papadopoulo-Mourkidou واخرون [15] خاصه اذا علمنا ان هناك حوالي مليار شخص ليس لديهم مياه شرب صحيه وان هناك اكثر من ستة ملايين شخص (بينهم مليون طفل) يموتون بسبب السرطان والملاريا التي تسببها مياه الشرب vara[16].

مبيد Lambda-Cyhalothrin من المبيدات البايرثرويديه التي تم تسجيلها في عام 1988 من قبل وكاله حمايه البيئة الأمريكية EPA [17] على انه نوع جديد من مبيدات الحشرات المصنعة وامتلاكها لقدرات عالية تعود لفاعليتها العالية بتركيزات منخفضه نسبيا واستقرار صورتها Fetoui واخرون [18]، Ganeshwade [19] وتمثل مبيدات البيرثرويد ما نسبته 23%– 30% من سوق المبيدات الحشرية العالمية ولأكثر من3500 تركيبه مسجله تستخدم على نطاق واسع في الزراعة والمناطق السكنية والصحة العامة USEPA [20] [21]، Shi واخرون [22] وهي ثالث اكبر فئه كيميائية مبيعا من المبيدات الحشرية والتي استخدمت في علاج 320 مليون هكتار Housset و Dickman [23] وان تخليق هذه الفئه ومنها مبيد لامبداسهالوثرين هو نتيجة عمل الباحثين لإيجاد صيغه اكثر مقاومة للتحلل الضوئي Schleier و Peterson [24]

ولقد شكل الاستخدام المفرط لمادة لامبداسهالوثرين تهديدا كبيرا على الانسان والنظم البيئية Lubick [25]، Alonso واخرون [26] وان سمية لامبداسهالوثرين على الكائنات المائية عالية عندما تصل الى الماء و تزداد عند زياده التراكيز فيه بالرغم من تأثيره باقل التراكيز Aldehamee [27].

تشير الدراسات الى ان درجه الحرارة هي عامل فيزيائي مهم يؤثر على سميه المبيدات الحشرية وعلى اداء ونشاط المركبات الكيميائية كما ان لدرجه الحرارة تأثيراً كبيراً على فعالية المبيدات الحشرية المستخدمة في الحقول تحت ظروف درجات الحرارة

المختلفة Gordon، [28] يعتمد تأثير درجه الحرارة على المبيدات الكيميائية بعوامل عديده منها التركيب الكيميائي للمبيد نفسه Sparkas واخرون [29]

ذكر Bloomfield واخرون [30] دراسة تأثير تغير درجة حرارة على سلوك ومصير مبيدات المياه السطحية والجوفية من منظور المملكة المتحدة بانه تركيزات المبيدات في الانهار قد انخفضت من خلال تدهور مبيدات الآفات بفعل اختلاف درجات الحرارة.

ان احد العوامل التي تؤثر على معدل تحلل المواد الكيميائية بما في ذلك منتجات وقاية النبات هي درجة الحرارة كما وان لكل مبيد من المبيدات له معامل معدل تحلل كدالة لدرجه الحرارة وفقا لمعادلة ارهينيوس Arrhenius حيث يمكن من خلالها حساب نسبه معدلات التدهور بين درجتي حرارة مختلفتين EFSA [31].

وتعد تقنية HPLC شكل من كروماتوغرافيا العمود المستخدمة بشكل عام في الكيمياء الحيوية والتحليلية ومن اكثر التقنيات انتشارا واستخداما في المختبرات التحليلية على مدار 30 عاما الماضية وقدرته على تحليل اي مركب قابل للذوبان في عضوي او مائي يمكن استخدامه كطور متحرك بالإضافة الى ميزة السرعة بإجراء العديد من التحليلات في غضون 30 دقيقة او اقل وقدرته على اعطاء نتائج دقيقه وبحساسيه كبيره Reuhs و Rounds [32]، Reuhs [33].

ان دراسات عديده في هذا المجال اشارت الى استخدام هذه التقنية وبنجاح في تقدير متبقيات العديد من مبيدات الحشرات البايرثرويديه والنيونيكوتينيه والفسفورية العضوية وغيرها Lazic واخرون [34]، Chauhan واخرون [35]، Kithure واخرون [36]، Sharma واخرون [37]، Hamid واخرون [38].

وبالنظر لمحدودية الدراسات السابقة من حيث الطرائق المستخدمة وكذلك على مبيدات بعينها فضلا عن افتقارها لتجارب التقييم الحيوي التي تعد ضرورية لمعرفه التأثير السمي لهذه المتبقيات قبل وبعد المعالجة فان الدراسة الحالية تهدف الى تقييم تأثير استخدام ثلاث درجات للحرارة 30 و40 و50 م^{o} وخمسة فترات للتعريض 6، 12، 24، 48 و96 ساعه/ درجه حرارية في خفض متبقيات هذا المبيد في الماء تحت الظروف المختبرية فضلا عن التقييم الحيوي لهذه المتبقيات قبل وبعد المعاملات الحرارية لان تدهور او تحلل المبيد كيميائيا لا يعني بالضرورة انخفاض سميته لا بل قد يكون العكس ،الملاح[39]

المواد وطرائق العمل

اجريت التجارب في مختبر الحشرات التابع لقسم وقاية النبات والمختبر المركزي لكلية الزراعة والغابات / جامعة الموصل خلال العام 2019

المواد والأجهزة المستعملة في الدراسة :

1- مصدر الحشرات وتربيتها :

تم الحصول على حشرة خنفساء الطحين المتشابهة *Tribolium confusum* Duval Confused flour beetle (Coleoptera: Tenebrionidae) من مزرعة حشريه سبق تربيتها في مختبر بحوث الحشرات/كلية الزراعة والغابات حيث تم عزل الحشرات الكاملة منها بوساطة الغربلة وتربية الحشرة على دقيق القمح (الطحين) نظيف وسليم وضع في علب بلاستيكية سعة 500 غرام نظيفة محكمة الغلق بواسطة قطع من القماش (ململ) وربطها بوساطة اربطة مطاطية ووضعها في الحاضنة على درجة حرار 27 ± 3 درجة مئوية ورطوبة نسبية 55 ±5 م^{o} لضمان الحصول على جيل جديد بعد 25±5 يوماً في ظروف المختبر بالإضافة الى تنظيف الطحين باستمرار من جلود الانسلاخ واخذ اليرقات لعمل مزارع جديدة للحشرات الكاملة الناتجة واستخدامها في تجارب الدراسة Sabbour [40].

2- المبيد كراتي (Karate 100g CS)

مبيد حشري صاعق من مجموعة البايرثرويدات (Pyrethroids) مجهز على شكل كبسولات معلقة Capsule Suspension (CS) المادة الفعالة لامبداسهالوثرين (Lambda-Cyhalothrin) 100غم/لتر(10% ماده فعاله) و 900 غم/لتر مواد حاملة ،الصيغة الكيميائية $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$ والاسم الكيميائي :

a-cyano-3-phenoxybenzyl3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2 Dimethylcyclopropanecarboxylate

من انتاج شركة سنجنتا Syngenta لوقاية المزروعات بازل/ سويسرا مصنف حسب منظمة الصحة العالمية WHO Class II متوسط السمية.

3- حاضنة Incubator كهربائية ماركة BINDER المانية الصنع الموديل BD53 درجة الحرارة من 5 درجات مئوية فوق درجة حرارة الغرفة إلى 100 درجة مئوية وضبط درجة الحرارة رقمي وتهوية قابلة للضبط عن طريق فتحة تهوية أمامية وفتحة تهوية خلفية قطرها 50 مليمتر وباب زجاجي داخلي ، طاقتها الاستيعابية 115 لترًا القياسات الداخلية العرض 400 ، الارتفاع 400 ، العمق 330 ميليمتر.

4- فرن كهربائي Oven ماركة Genlab صنع المملكة المتحدة UK الموديل MINO/40 المدى الحراري من 30- 250 درجة مئوية والتحكم بدرجة الحرارة يدوي سعته 40 لتر الارتفاع 580 ميليمتر، العرض 480 ميليمتر، العمق 490 ميليمتر.

5- جهاز الكروماتوكرافي السائل عالي الاداء High Performance Liquid Chromatography (HPLC) انتاج SHIMADZU CORPORATION اليابانية الموديل LC-2010A HT , مواصفات العمود Inertsil OSD-3 (C18) 5µm 4.6 x 250 mm يعمل من خلال برنامجه الخاص على الحاسوب بالإضافة الى لوحة التحكم فيه.

الدراسات : وشملت

اولا : تجارب التقييم الحيوي للمبيدات :

وتوزعت هذه التجارب على محورين :

1. التقييم الحيوي للمبيد قبل التعريض للحرارة :

ومنها يتم تحديد قيم السمية الحادة للمبيد في بالغات خنفساء الطحين المتشابهة

لتنفيذ الدراسة تم اختيار أربعة تراكيز من المبيد لامبداسهالوثرين (LCY) والذي تم تحديدها استنادا الى تجارب اوليه تمهيديه أجريت لهذا الغرض هذه التراكيز هي 5، 10 ،15، 30 جزء بالمليون / ماده فعالة

عوملت الحشرات البالغة بواقع ثلاث مكررات / تركيز وضم المكرر الواحد 10 حشرات وضعت في طبق بتري حجم 9 ملم بعد معاملتها بطريقة الغمر لمدة 2 ثانيه بالتراكيز المذكورة انفا ثم وضعت الاطباق في الحاضنه على درجة حرارة 27±3 م^{o} ورطوبة نسبية 55±5% اما معاملة التجربة الضابطة فعوملت بالماء وتم حساب نسبة القتل بعد 24 و 48 ساعة .تم تصحيح نسب الموت باستخدام معادلة Abbott [41]، شعبان والملاح [42] كما تم حساب قيم LC50 وحدود الثقة والميل لكل مبيد باستخدام الحاسوب و برنامج .Probit.exe فيما تم حساب السمية النسبية للمبيدات المختبرة حسب معادلات Suns و Johnsun المذكورة في الملاح وعبدالرزاق [43].

$$\% \text{ المصححة للموت} = \frac{\%\text{للموت في المعاملة} - \%\text{ للموت في المقارنة}}{100 - \%\text{ للموت في المقارنة}} \times 100$$

2. التقييم الحيوي للمبيدات بعد التعريض للحرارة :

من اجل تحديد التأثير التثبيطي او التنشيطي للمعاملات الحرارية (درجات حراره وفترات تعريض مختلفة) في فاعلية او كفاءة متبقيات مبيد الحشرات LCY ، مقارنة بفاعلية هذا المبيد قبل التعريض للمعاملات الحرارية أجريت هذه الدراسة .

تم تحديد تركيزين/ مبيد واستنادا الى ما تم الحصول عليه من نتائج من المحور الأول وهذه التراكيز هي 10 و 30 جزء بالمليون / ماده فعاله، عوملت بالغات الحشرة بنفس الأسلوب والطريقة المذكورة انفا في المحور الأول ، أخذت النتائج بعد 24 و48 ساعه من المعاملة والخاصة بـ % للقتل والناجمة عن معاملة بالغات الحشرة بمتبقيات هذه المبيدات ولتقدير فاعلية المبيدات بعد معاملتها بالحراره وباستخدام المعادلة المذكورة في الملاح وعبد الرزاق [43] :

$$\%\ \text{للتدهور في فاعلية المبيد} = \frac{\text{نسبة القتل قبل المعاملة الحرارية} - \text{نسبة القتل بعد المعاملة}}{\text{نسبة الموت قبل المعاملة (المقارنة)}} \times 100$$

ثانيا: تجارب التعريض للحرارة :

استنادا الى نتائج المحور الأول والخاص بالتقييم الحيوي للمبيد LCY، تمت الدراسة باستخدام تركيزين فقط وبثلاث مكررات / تركيز هذه التراكيز هي 10 و30 جزء بالمليون .

لتنفيذ الدراسة تم معاملة 50 مل من كل تركيز وبثلاثة مكررات / تركيز موضوعة في قنينه زجاجية معتمه سعة 100 مل محكمة الغلق لاستبعاد احتمالية تأثير عامل الضوء في تحلل او تدهور هذه المبيدات، وضعت مكررات التجربة جميعاً في حضان مظلم للسبب نفسه وشملت المعاملات التعريض لثلاثة درجات حرارية (30، 40، 50) درجة مئوية ولفترات تعريض (6، 12، 24، 48، 96) ساعه / درجه حرارية.

بعد اكتمال تعريض العينات السابق ذكرها من المبيدات ومن اجل معرفة تأثير درجة الحرارة والتركيز وفترة التعريض لمبيد LCY في مدى تدهور او تحلل هذا المبيد

فقد تم الكشف عن ذلك بطريقتين :

أ- الكشف الكيميائي باستخدام جهاز HPLC

ب- التقييم الحيوي لمتبقيات المبيد المعامل

أ- الكشف باستخدام جهاز HPLC :

بعد تحضير المحاليل القياسية للمبيد وبالتراكيز السابق ذكرها (تركيزين/ مبيد)، حللت العينات بوساطة جهاز كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء (HPLC) الياباني الصنع من شركة Shimadzu في المختبر المركزي لكلية الزراعة والغابات/ جامعة الموصل ويتكون الجهاز من طور متحرك قطبي يحتوي على مزيج من المذيبات (تختلف باختلاف المادة المطلوب الكشف عنها) والطور الثابت يتألف من العمود الذي يكون عادة من الستانلس ستيل (Stainless steel) والحاوي على جزيئات السليكا، اجري التحليل لمبيد LCY تحت ظروف عمل لجهاز HPLC خاصه بهذا المبيد وذلك باستخدام مذيبات الطور السائل او المتحرك أسيتونتريل : ماء (30:70) وتدفق حقن 1 مل/ دقيقه والامتصاص بالأشعة فوق البنفسجية UV عند طول موجي 230 نانومتر، وتم حساب الوقت اللازم لمرور العينة عبر النظام وتسجل زمن الاحتباس (Retention time) Hammad واخرون [44] وحساب تركيز المبيد في العينة على أساس المساحة تحت المنحنى للمادة القياسية وفق المعادلة Aljuboori [45]

$$\text{تركيز المبيد في العينة (مايكروغرام/ مل)} = \frac{\text{تركيز المادة القياسية للمبيد} \times \text{مساحة منحنى المبيد المعامل}}{\text{مساحة منحنى المادة القياسية للمبيد}}$$

ب- التقييم الحيوي للمبيد بعد المعاملة الحرارية :

نفذت الدراسة باستخدام يرقات الطحين المتشابهة *Tribolium confusum* ككائن اختبار حيوي لتحديد اثر المعاملات الحرارية (30 ،40 و50) درجه مئوية وفترات تعريض (6 ،12 ،24 ،48 و96) ساعه وللتركيزين 10 و30 جزء بالمليون/ماده فعاله من مبيد LCY في السمية الحادة لمتبقيات هذا المبيد.

عوملت يرقات الحشرة بالمبيدات بطريقة الغمر وكما سبق ذكره في تجارب التقييم الحيوي واخذت النتائج الخاصة بـ % للموت بعد 24 و48 ساعه من المعاملة .

التحليل الاحصائي :

حللت البيانات وفق نظام التجارب العاملية باستخدام التصميم العشوائي الكامل C.R.D وتم استخدام اختبار دنكن متعدد المدى Duncan s Multiple Range Test لاختبار معنوية الفروق بين المتوسطات عند مستوى احتمال 5% عنتر [46].

النتائـج والمناقشـة:

تأثير المعاملة بالمبيد Lambda-cyhalothrin (LCY) قبل تعريضه للمعاملات الحرارية في السمية الحادة ليرقات خنفساء الطحين المتشابهة *T.confusum* .

يتبين من الجدول (1) ان مبيد LCY اظهر تأثيرا في متوسط نسبه القتل ليرقات خنفساء الطحين المتشابهة *T.confusum* تبعا للتركيز والفترة من المعاملة وان متوسط نسبه القتل ليرقات الحشرة قد تراوحت ما بين 30 و 73.33 % بعد 24 ساعه من المعاملة في حين تراوحت ما بين 46.66 و 96.66 % بعد 48 ساعه من المعاملة.

اظهرت نتائج التحليل الاحصائي وجود فروقات معنوية في متوسط نسبه القتل تبعاً للتركيز والفترة من المعاملة وان اعلى متوسط لنسبه القتل بعد 24 ساعه من المعاملة كانت 73.33 %عند التركيز 60 جزء بالمليون/ماده فعاله و 96.66 % بعد 48 ساعه لنفس التركيز.

اما بالنسبة للمتوسط العام للتأثير فقد اثبت التحليل الاحصائي للتداخل بين المبيد والفترة من المعاملة وجود فرق معنوي وان اعلى متوسط عام لتأثير الفترة كان 78.33 % للفترة 48 ساعه .

فيما كان اعلى متوسط عام للتركيز 85.00% عند 60 جزء بالمليون وان المتوسط العام لتأثير المبيد قد بلغ 66.67% .

في دراسة لـ Jankov واخرين [47] ان مبيد LCY اظهر تفوق عن بقيه المبيدات المستخدمة ضد حشره سوسه الرز *Sitophilus oryzae* بإحداث صدمة او ضربة قاضية (knock down) سريعة للأفراد المعاملة وان له اثر متبقي على الاسطح الخرسانية واظهر ايضا تفوقه على فترات زمنية مختلفة بعد المعاملة وصلت الى 90 يوما وعند التعريض لمده 24 ساعة.

ووجد Grávalos واخرون [48] ان التأثيرات القاتلة وتحت القاتلة لمبيدي LCY وCYN كانت الاكثر سميه بنسبه قتل بلغت اكثر من 80% للطور اليرقي والبالغ لمفترس *Hippodamia convergens* من عائله Coccinellidae .

كذلك يتبين من الجدول ان قيم LC50 و LC90 للمبيد LCY بلغت 5.57 و 31.06 جزء بالمليون على التوالي بعد 48 ساعة وان قيمة الميل لاستجابة يرقات الحشرة بلغت 1.717 .

ففي دراسة لمقارنة سمية تسعة مبيدات الحشرات ضد يرقات خنفساء الطحين الصدئية *T.castanum* اشار الباحثان Khalequzzman و Nahar [49] الى ان مبيد LCY كان الاكثر سميه من بين هذه المبيدات على يرقات الحشرة وان LD50 لهذا المبيد قد بلغت 0.2416 مايكروغرام/سم^2 وان سمية هذه المبيدات قد تدرجت تنازليا كالاتي: لامبداسهالوثرين، ملاثيون، كاربوسلفان، كلورايرفوس، فينتوثايون، فوسفاميديون سايبرمثرين، مونوكروتوفوس، بروبوكسور .

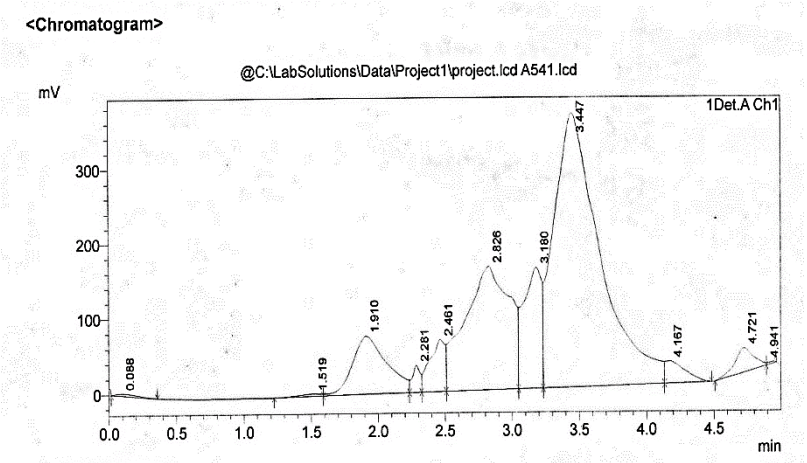
الجدول (1) نتائج التقييم الحيوي وبعض مقاييس السمية الحاده للمبيد Lambda-cyhalothrin ضد بالغات حشرة خنفساء الطحين المتشابهة *T.confusum* تحت الظروف المختبرية.

المبيد	التركيز / ppm مادة فعالة	متوسط % القتل بعد / ساعة		متوسط التركيز	المتوسط العام لتأثير المبيد	الميل	حدود الثقة ادنى – اعلى	LC50 ppm	LC90 ppm
		24	48						
Lambda-cyhalothrin (LCY)	5	30 d	46.66 cd	38.33b	66.67	1.717	9.89 – 0.53	5.57	31.06
	15	53.33 cd	83.33 ab	68.33 a					
	30	63.33 bc	86.66 ab	75.00 a					
	60	73.33 abc	96.66 a	85.00 a					
المتوسط العام للفترة		55.55 b	78.33 a						

***المتوسطات ذات الاحرف غير المتشابهة في القطاع الواحد تشير الى وجود فروقات معنوية عند مستوى احتمال 5%.**

تأثير درجات الحرارة المختلفة وفترات التعريض في النسبة المئوية لتدهور مبيد Lambda-cyhalothrin

بينت نتائج الكشف باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا السائل عالي الاداء HPLC للمادة القياسية LCY بعد التعريض للحرارة الشكل (1) لمستحضر المبيد LCY بعد التعريض للحرارة والموضح في الجدول (2) التأثير الواضح لاستخدام درجات الحرارة 30 ، 40 و 50 م^{o} وعنده فترات التعريض 6 ، 12، 24، 48 و 96 ساعه/ درجه حرارية في النسبة المئوية لتدهور المبيد وان هذه النسبة قد تراوحت ما بين 59.73 و 96.06 % للتركيز 10 جزء بالمليون من المادة الفعالة والتي سجلت عند درجتي الحرارة 50 ، 30 م^{o} ولفترتي التعريض 6 و96 ساعه على التوالي، في حين تراوحت نسبه تدهور هذا المبيد ما بين 84.91 و 98.23% للتركيز 30 جزء بالمليون ماده فعالة والتي سجلت عند درجتي الحرارة 50 و30 م^{o} ايضا ولفترتي التعريض 6 و24 ساعه على التوالي.



PeakTable @C:\LabSolutions\Data\Project1\project.lcd A541.lcd

Detector A Ch1 230nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	0.088	32019	2826	0.191	0.299
2	1.519	35637	3006	0.212	0.318
3	1.910	1370799	76899	8.157	8.144
4	2.281	147074	35772	0.875	3.788
5	2.461	557374	69292	3.317	7.338
6	2.826	3801910	164482	22.624	17.420
7	3.180	1494392	160924	8.892	17.043
8	3.447	8735236	366770	51.980	38.843
9	4.167	298978	29281	1.779	3.101
10	4.721	321182	32372	1.911	3.428
11	4.941	10529	2607	0.063	0.276
Total		16805129	944231	100.000	100.000

الشكل (1) مخطط المبيد الذي يُظهره جهاز HPLC والمستخدم لحساب التراكيز

وقد اظهرت نتائج التحليل الاحصائي وجود فروقات معنوية في متوسط النسبة المئوية لتدهور مبيد LCY تبعا للتركيز و درجه الحرارة وفتره التعريض وان اعلى مستوى عام لنسبه التدهور كانت عند التركيز 30 جزء بالمليون بلغت 93.47 % مقارنه بالتركيز 10 جزء بالمليون حيث بلغت 79.94%، وان اعلى متوسط عام لتدهور مبيد LCY كانت عند التعرض لدرجه الحرارة 30 م° والتي بلغت 94.79% ويليه درجتي الحرارة 40 م° 84.73 % و 50 م° 80.62 % ، في حين كانت اعلى نسبة للتدهور 89.08 % عند الفترة 48 ساعة والتي اختلفت معنوياً عن بقية المتوسطات الاخرى والتي بلغت 82.2 ، 85.26 ، 89.35 و 86.95 % لفترات التعريض 6 ، 12، 24 و96 ساعه على التوالي.

ان هذه النتائج على ما يبدو للوهلة الاولى انها قد لا تتفق مع العديد من الدراسات التي تشير الى ان تحلل بشكل عام يزداد بزيـاده درجـات الحـرارة Starner واخـرون [50]، Bloomfield واخـرون [30]، Castillo و Torstensson [51]، Mohammed و Mousa [52]، Kumar و Gupta [53] وكذلك بزياده فترات التعريضFernández واخرون [54] وهو مفهوم عام يحتاج الى تفصيل لتبرير وتأكيد ما تم التوصل اليه في دراستنا الحالية وذلك اذا علما ان المبيدات البايرثرويدية ومنها مبيد LCY ذات معامـل حـراري سـالب Scott [55]، Thompson [56]، RajBoina واخـرون [57]، Srigiriraju واخـرون [58]، Ma واخرون [59] اي ان كفاءتها تزداد بانخفاض درجات الحرارة وان الارتفاع البسيط في درجات الحرارة يمكن ان يؤثر في خفض فاعليتها او زياده تحللها وبالتالي يمكن ان تكون درجه الحرارة 30م° هي الدرجة الحرارية الحرجة التي يمكن ان تحقق اعلى تحلل كيميائي وان زياده درجه الحرارة فوق 30م° لن يكون له اي تأثير في زياده التدهور الكيميائي للمبيد وتلفه قد يكون له تأثير كبير في معدل تطاير او تبخر المبيد وخاصه عند وجوده في المسطحات المائية وهو ما لم يتحقق في دراستنا الحالية حيث ان مستحضر المبيد كان داخل قناني زجاجيه مغلقه ومعتمة وبالتالي فان تأثير الضوء وتطاير او تبخر المبيد كان مستبعداً عند اجراء التجربة.

وهذا يتفق مع ما ذكره Samuel و Pillai [60] من ان الجزء الاكبر من خساره DDT كان عن طريق التطاير Volatilization والذي زاد خمسه اضعاف عندما تغيرت الدرجة الحرارة من 15 الى 45 م° وما ذكره تقرير EFSA [31] من ان لكل مبيد معامل لمعدل التحلل كدالة لدرجه الحرارة وفقا لمعادله Arrhenius .

اما بالنسبة لتأثير التداخل بين الحرارة والتركيز في متوسط % لتدهور مبيد LCY فقد اظهر التحليل الاحصائي وجود فروق معنويه لهذا التأثير وان اعلى نسبه للتدهور كانت عند درجه الحرارة 30م° عند التركيزين 30 و 10 جزء بالمليون ماده فعالة والتي بلغت 97.46 و 92.12 % على التوالي في حين سجل اقل نسبه للتدهور 72.09 % عند درجه الحرارة 50 م° وللتركيز 10 جزء بالمليون.

اما بالنسبة لتأثير التداخل بين الحرارة وفتره التعريض فان نتائج الجدول (2) تشير الى ان اعلى متوسط لنسبه التدهور تم تسجيلها كان عند درجه الحرارة 30 م° وعندي فتره التعريض 96 ساعه حيث بلغت 96.45 % والتي لم تختلف معنويا عن بقيه الفترات والتي بلغت 92.83 ، 96.14 ، 94.33 و94.22 % للفترات 6 ، 12، 24 و 48 ساعه على التوالي في حين ان اقل متوسط لـ % لتدهور المبيد قد بلغت 72.32 % والتي سجلت عند التعريض لدرجه الحرارة 50 م° للفترة 6 ساعه.

نتائج التقييم الحيوي للمبيد Lambda-cyhalothrin بعد التعريض للمعاملات الحرارية

يتبين من الجدول(3) ان متوسط النسبة المئوية للقتل قد تباين تبعا للتركيز المستخدم ودرجه الحرارة وفتره التعريض وانت متوسط نسبه القتل البالغات خنفساء الطحين المتشابهة *T.confusum* قد تراوحت ما بين صفر و 5.66% .

وقد اظهرت نتائج التحليل الاحصائي وجود فروقات معنويه لمتوسطات% للقتل تبعا لتركيز المبيد LCY درجه الحرارة وفترات التعريض المستخدمة وان اقل متوسط عام لنسبه القتل كان للتركيز 10 جزء بالمليون حيث بلغ 0.489% مقارنه بالتركيز 30 جزء بالمليون 2.156% اما بالنسبة لتأثير درجه الحرارة فإن اقل متوسط لنسبه القتل كانت عند درجه الحرارة 40 م° 1.083% والتي لم تختلف معنويا عن متوسط % للقتل عند درجه الحرارة 30 م° 1.25% في حين اختلفا في هذه النسبة معنويا مع تلك

التي تم تسجيلها عند درجه الحرارة 50 م^{o} حيث بلغت 1.633% اما بالنسبة لتأثير فترات التعريض فان اقل متوسط عام لنسبه القتل كانت عند فتره التعريض 6 ساعه 1.278% والتي لم تختلف معنويا عن بقيه فترات التعريض باستثناء المتوسط عند فتره التعريض 96 ساعه 1.75% التي اختلفت معنويا عن جميع فترات التعريض الاخرى المستخدمة.

اما بالنسبة لتأثير التداخل بين المعاملات فان اقل متوسط لنسبه القتل تم تسجيله كان عند درجة 40 م^{o} والتركيز 10 جزء بالمليون حيث بلغت 0.267% والتي لم تختلف معنويا عن مثيلتها المسجلة عند درجه الحرارة 30 و 50 م^{o} للتركيز نفسه في حين تدرجت هذه المتوسطة تصاعديا عند التركيز 30 جزء بالمليون كالاتي 1.9 ، 1.933و 2.633 % لدرجات الحرارة 40 ، 30 و 50 م^{o} على التوالي

اما بالنسبة لتأثير التداخل بين الحرارة وفتره التعريض فان اقل متوسط للقتل تم تسجيله 0.583 % كان عند درجه الحرارة 30 م^{o} ولفتره التعريض 48 ساعه والتي اختلفت معنويا عن بقيه المتوسطات عند نفس الدرجة الحرارية 30 م^{o} باستثناء المتوسط عند فتره التعريض 96 ساعه 0.833 % حيث لم يكن الفرق بينهما معنويا وان اعلى هذه المتوسطات كانت عند درجه الحرارة 50 م^{o} ولفتره التعريض 96 ساعه حيث بلغت 3.25% والتي اختلفت معنويا عن جميع متوسطات % للقتل الاخرى.

هذه النتائج قد تتفق الى حد ما مع ما ذكره العديد من الباحثين والتي اشاروا فيها الى المعامل الحراري السالب للمبيدات البايرثرويدية ومنها مبيد LCY ، ففي دراسة مختبريه لـ Raj Boina واخرون [57] حيث اظهر جميع مبيدات البايرثرويد ومنها مبيد LCY ارتباطاً سالباً مع درجه الحرارة المختبرة 17 –37 م^{o} باستثناء مبيد Bifenthrin الذي اظهر ارتباطا موجبا مع زياده درجه الحرارة من 27 – 37 م^{o} وهذه النتيجة تؤكد ما ذكره العديد من الباحثين حيث اكد واختلاف تأثير درجه الحرارة على سمية الانواع المختلفة من مبيدات الحشرات والتي تعود الى نفس الفئه او المجموعة الكيميائية وللنوع الحشري الواحدLi واخرون [61]، Satpute واخرون [62]، Mao واخرون [63] وفي هذا المجال اؤيد ما ذكره Narahashi واخرون [64] من ان سميه المبيدات تتأثر بدرجه كبيره بالحرارة وان الاليه المسؤولة عن ذلك تحتاج الى مزيد من الدراسات لتوضيح حقيقه او ماهيه هذه العلاقة .

الجدول (2) نتائج الكشف باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا السائل عالي الاداء HPLC لمبيد Lambda-cyhalothrin بعد معاملته حرارياً

المتوسط العام لتأثير			المتوسط لتأثير التداخل		% تدهور المبيد	التركيز النهائي / Ppm	مساحة المنحنى/ انكستروم A^2	زمن الاحتباس/ دقيقة	فترة التعريض/ ساعة	الحرارة المستخدمة/ م^o	التركيز/ ppm
التركيز/ Ppm	فترة التعريض/ ساعة	الحرارة/ م^o	الحرارة x التركيز	الحرارة x فترة التعريض							
79.94b	82.2e	94.97a	92.12c	92.83d	89.51	1.049	916511	3.303	6	30	10
	85.26d			96.14a	94.20	0.580	506871	3.307	12		
	89.35b			94.33b	90.43	0.957	836055	3.327	24		
	89.80a			94.22c	90.43	0.957	542412	3.453	48		
	86.95c			96.45a	96.06	0.394	344634	3.294	96		
		84.73b	75.63e	84.44k	69.20	3.080	2690737	2.971	6	40	
				83.9j	75.60	2.440	2131921	2.964	12		
				84.72i	77.55	2.245	1961402	2.825	24		
				86.61h	76.65	2.335	2040478	2.858	48		
				86.97g	79.15	2.085	1821818	2.831	96		
		80.62c	72.09f	72.32n	59.73	4.027	3518457	3.065	6	50	
				75.74m	63.28	3.672	3207960	2.922	12		
				89.01e	87.94	1.206	1053875	2.924	24		
				88.58f	81.99	1.801	1573307	2.958	48		
				77.44l	67.55	3.245	2835323	2.842	96		
93.47a			97.46a		96.16	1.150	1004788	3.311	6	30	30
					98.08	0.574	501949	3.369	12		
					98.23	0.529	462665	3.370	24		
					98.02	0.592	517741	3.361	48		
					96.84	0.947	827883	3.334	96		
			93.83b		93.69	1.891	3953151	2.859	6	40	
					92.20	2.338	2043083	2.835	12		
					91.89	2.432	2124904	2.850	24		
					96.58	1.024	895346	2.779	48		
					94.80	1.560	1363063	2.859	96		
			89.14d		84.91	4.525	3953151	2.966	6	50	
					88.21	3.536	3089354	2.869	12		
					90.09	2.971	2595966	2.880	24		
					95.17	1.448	1265147	2.889	48		
					87.33	3.799	3319037	3.035	96		

*المتوسطات ذات الاحرف غير المتشابهة في القطاع الواحد تشير الى وجود فروقات معنوية عند مستوى احتمال 5%.

جدول (3) نتائج التقييم الحيوي المختبري لمبيد Lambda-cyhalothrin بعد تعريضه لدرجات حرارة وفترات تعريض مختلفة ضد بالغات خنفساء الطحين المتشابهة *T. confusum*

التركيز/ ppm مادة فعالة	درجة الحرارة م°	فترات التعريض/ ساعة										المتوسط العام للتركيز	المتوسط العام للحرارة	تداخل الحرارة x التركيز
		متوسط % للقتل بعد/ ساعة												
		6		12		24		48		96				
		24	48	24	48	24	48	24	48	24	48			
10	30	0.66	1.33	0	0.66	0.33	0.66	0	0.33	0.66	1	0.489 a	1.25 a	0.567 a
	40	0	0.66	0	0.33	0	0	0	0.66	0.33	0.66		1.083 a	0.267 a
	50	0.33	0.66	0.66	1.33	0	0	0	0.66	1.33	1.33		1.633 b	0.633 a
30	30	1.66	3.33	1.33	4.66	1.66	3	1	1.33	0.33	1.33	2.156 b		1.933 b
	40	1.33	3	1	3	1.66	2.33	1.66	1.33	1.66	2			1.9 b
	50	1	1.33	1.33	1.33	1.33	2.66	1.33	3.66	3.33	5.66			2.633 c
تداخل الحرارة x فترة التعريض	30	1.75 de		1.667 cde		1.417 b-e		0.583 a		0.833 ab				
	40	1.25 a-e		1 a-d		1 a-d		0.917 abc		1.167 a-d				
	50	0.833 ab		1.167 a-d		1 a-d		1.917 e		3.25 f				
المتوسط العام لفترة التعريض		1.278 a		1.306 a		1.306 a		1.139 a		1.75 b				

*المتوسطات ذات الاحرف غير المتشابهة في القطاع الواحد تشير الى وجود فروقات معنوية عند مستوى احتمال 5%.

وفي السياق ذاته ولتوضيح تأثير المعاملات الحرارية في خفض الكفاءة الحيوية للمبيد LCY جاءت النتائج الموضحة في الجدول (4) والخاصة بـ % للتدهور في فاعليه المبيد وبعد الرجوع الى نتائج التقييم الحيوي المبيد LCY قبل التعريض للمعاملات الحرارية المذكورة في الجدول (1) وتحديد للمتوسط العام بـ % للقتل 66.67% المسجلة لهذا المبيد ،حيث يتبين من الجدول(4) التأثير الواضح والكبير درجات الحرارة المختلفة 30،40 و 50 م^{o} ولفترات التعريض الخمسة 6، 12، 24، 48 و 96 ساعه في خفض الكفاءة الحيوية للمبيد بالتركيزين المستخدمين 10 و30 جزء بالمليون وان % للتدهور في فاعليه المبيد قد تراوحت ما بين 96.72 % و 99.22% وان اعلى % للتدهور كانت عند التركيز 10 جزء بالمليون 99.22 % وعند درجه الحرارة 40 م^{o} 98.33 % ولفترتي التعريض 24 و48 ساعه 98.29 %.

وهذا ربما يؤشر كما سبق ذكره الي حساسيه هذا المبيد لدرجات الحرارة المستخدمة والتي كانت على ما يبدو مرتفعة في حدها الاولي .

جدول (4) تأثير المعاملات الحرارية المختلفة في النسبة المئوية للتدهور في فاعلية مبيد Lambda-cyhalothrin ضد بالغات الحشره *T.confusum*

المعاملة		المتوسط العام % للقتل	% للتدهور في فاعلية المبيد
التركيز ppm / مادة فعالة	10	0.489 a	99.26
	30	2.156 a	96.76
درجات الحرارة/ م^{o}	30	1.25 a	98.12
	40	1.083 a	98.37
	50	1.633 b	97.55
فترات التعريض/ ساعة	6	1.278 a	98.08
	12	1.306 a	98.04
	24	1.139 a	98.29
	48	1.139 a	98.29
	96	1.75 b	97.37

***المتوسطات ذات الاحرف غير المتشابهة في القطاع الواحد تشير الى وجود فروقات معنوية عند مستوى احتمال 5%.**

References:

1. World Health Organization. (2013). International code of conduct on the distribution and use of pesticides: guidelines on data requirements for the registration of pesticides (No. WHO/HTM/NTD/WHOPES/2013.7). *World Health Organization*.
2. Tilman, D., Cassman, K. G., Matson, P. A., Naylor, R., & Polasky, S. (2002). Agricultural sustainability and intensive production practices. *Nature*, 418(6898), 671-677.
3. Pimentel, D. , Environmental and economic cost of the application of pesticides primarily in the United States. (2005). *Environ. Dev. Sustain*. 7, 229-252.
4. Pimentel, D., & Burgess, M. (2014). Environmental and economic costs of the application of pesticides primarily in the United States. In Integrated pest management (pp. 47-71). *Springer, Dordrecht.*
5. Leonard, R. A. (1990). Movement of pesticides into surface waters. Pesticides in the soil environment: processes, *Impacts and Modeling*, 2, 303-349.
6. Legrand, M. P., Costentin, E., & Bruchet, A. (1991). Occurrence of 38 pesticides in various French surface and ground waters. *Environ. Tech.*, 12(11), 985-996.

7. Hernández, F., Morell, I., Beltran, J., & López, F. J. (1993). Multi-residue procedure for the analysis of pesticides in groundwater application to samples from the comunidad valenciana, Spain. *Chromatographia*, 37(5), 303-312.
8. Matin, M. A., Malek, M. A., Amin, M. R., Rahman, S., Khatoon, J., Rahman, M., ... & Mian, A. J. (1998). Organochlorine insecticide residues in surface and underground water from different regions of Bangladesh. *Agri., Ecosys. Environ.*, 69(1), 11-15.
9. El-Kabbany, S., Rashed, M. M., & Zayed, M. A. (2000). Monitoring of the pesticide levels in some water supplies and agricultural land, in El-Haram, Giza (ARE). *J Hazardous Mat.*, 72(1), 11-21.
10. Kashyap, R., Bhatnagar, V. K., & Saiyed, H. N. (2002). Integrated pest management and residue levels of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and hexachlorocyclohexane (HCH) in water samples from rural areas in Gujarat State, India. Archives of Environmental Health: *An Int. J.*, 57(4), 337-339.
11. Shukla, G., Kumar, A., Bhanti, M., Joseph, P. E., & Taneja, A. (2006). Organochlorine pesticide contamination of ground water in the city of Hyderabad. *Environ. Int.*, 32(2), 244-247.
12. Maloschik, E., Ernst, A., Hegedűs, G., Darvas, B., & Székács, A. (2007). Monitoring water-polluting pesticides in Hungary. *Microchem. J.*, 85(1), 88-97.
13. Spliid, N. H., & Køppen, B. (1998). Occurrence of pesticides in Danish shallow ground water. *Chemosphere*, 37(7), 1307-1316.
14. Tuxen, N., Tüchsen, P. L., Rügge, K., Albrechtsen, H. J., & Bjerg, P. L. (2000). Fate of seven pesticides in an aerobic aquifer studied in column experiments. *Chemosphere*, 41(9), 1485-1494.
15. Papadopoulou-Mourkidou, E., Karpouzas, D. G., Patsias, J., Kotopoulou, A., Milothridou, A., Kintzikoglou, K., & Vlachou, P. (2004). The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin in Macedonia, Northern Greece. Part I. Monitoring study in the north part of the basin. *Sci. Total Environ.*, 321(1-3), 127-146.
16. Vara, S. (2012). Screening and evaluation of innate coagulants for water treatment: a sustainable approach. *Int. J Energy Environ. Eng.*, 3(1), 1-11.
17. EPA (1988) Pesticide Fact Sheet Number 171: KARATE. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs,U.S. Government Printing Office: Washington, DC, p. 321.
18. Fetoui, H., Garoui, E. M., & Zeghal, N. (2009). Lambda-cyhalothrin-induced biochemical and histopathological changes in the liver of rats: ameliorative effect of ascorbic acid. *Exper. Toxic. Pathol.*, 61(3), 189-196.
19. Ganeshwade, R. M. (2011). Biochemical changes induced by dimethoate in the liver of fresh water fish puntius ticto (HAM). *In Biol. Forum-An Int. J.* (Vol. 3, No. 2, pp. 65-68).
20. USEPA (US Environmental Protection Agency) (2008) Reregistration eligibility decision for cypermethrin (revised 1/14/08). OPP/2005/0293. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
21. EPA, E. (2009). Reregistration eligibility decision (RED) for Malathion. United States Environmental Protection Agency.
22. Shi, X., Gu, A., Ji, G., Li, Y., Di, J., Jin, J., ... & Wang, X. (2011). Developmental toxicity of cypermethrin in embryo-larval stages of zebrafish. *Chemosphere*, 85(6), 1010-1016.
23. Housset, P., & Dickmann, R. (2009). A promise fulfilled–pyrethroid development and the benefits for agriculture and human health. In Pyrethroid Scientific Forum 2009 (p. 135).

24. Schleier III, J. J., & Peterson, R. K. (2011). Pyrethrins and pyrethroid insecticides (Vol. 11, pp. 94-131). London: Royal Society of Chemistry.
25. Lubick, N. (2008). Pyrethroids are ubiquitous in California's urban streams.
26. Alonso, M. B., Feo, M. L., Corcellas, C., Vidal, L. G., Bertozzi, C. P., Marigo, J., ... & Barceló, D. (2012). Pyrethroids: a new threat to marine mammals?. *Environ. Int.*, 47, 99-106.
27. Aldehamee, M. H. M. (2015). Effect Of different Concentrations Of Pesticide Colti 5 (Lambda-Cyhalothrin) On Water Flea Daphnia pulex. *J. Univ. Babylon*, 23(2).
28. Gordon, C. J. (2005). Temperature and toxicology: an integrative, comparative, and environmental approach. CRC press.
29. Sparks, T. C., Pavloff, A. M., Rose, R. L., & Clower, D. F. (1983). Temperature-toxicity relationships of pyrethroids on Heliothis virescens (F.)(Lepidoptera: Noctuidae) and Anthonomus grandis grandis Boheman (Coleoptera: Curculionidae). *J Econ. Entomol.*, 76(2), 243-246.
30. Bloomfield, J. P., Williams, R. J., Gooddy, D. C., Cape, J. N., & Guha, P. M. (2006). Impacts of climate change on the fate and behaviour of pesticides in surface and groundwater—a UK perspective. *Sci. Total Environ.*, 369(1-3), 163-177.
31. European Food Safety Authority (EFSA). (2008). Opinion on a request from EFSA related to the default Q10 value used to describe the temperature effect on transformation rates of pesticides in soil-Scientific Opinion of the Panel on Plant Protection Products and their Residues (PPR Panel). *EFSA J.*, 6(1), 622.
32. Reuhs B.L., Rounds M.A. (2010) High-Performance Liquid Chromatography. In: Food Analysis. *Food Analysis. Springer, Boston, MA.* https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1478-1_28.
33. Reuhs, B. L. (2017). High-performance liquid chromatography. In Food analysis (pp. 213-226). *Springer, Cham.*
34. Lazić, S., Šunjka, D., Grahovac, N., Guzsvány, V., Bagi, F., & Budakov, D. (2012). Application of liquid chromatography with diode-array detector for determination of acetamiprid and 6-chloronicotinic acid residues in sweet cherry samples. *Pesticidi i Fitomedicina*, 27(4), 321-329.
35. Chauhan, S. S., Agrawal, S. A. N. J. E. E. V., & Srivastava, A. N. J. A. N. A. (2013). Effect of imidacloprid insecticide residue on biochemical parameters in potatoes and its estimation by HPLC. *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, 6(3), 114-117.
36. Kithure, J. G., Murungi, J. I., Wanjau, R. N., & Thoruwa, C. L. (2014). Analysis of deltamethrin residue amounts using hplc in some vegetables consumed in a rural areas. Case study of Makuyu in Kenya.
37. Sharma, S., Mandal, K., & Singh, B. (2014). Sensitive methodology for simultaneous determination of residues of imidacloprid and its metabolites in sugarcane leaves and soil. *J. AOAC Int.*, 97(4), 1183-1188.
38. Hamid, a., yaqub, g., ayub, m., & naeem, m. (2020). Determination of malathion, chlorpyrifos, λ-cyhalothrin and arsenic in rice. *Food Sci. Technol.*, (ahead).
39. الملاح ، نزار مصطفى(2014). الاساسيات في علم سموم مبيدات الحشرات. العُلا للطباعة والنشر–الموصل ، 481 صفحة.
40. Sabbour, M. M. (2015). Efficacy of some nano-Imidacloprid against red flour beetle Tribolium confusum (Coleoptera Tenebrionidae) under laboratory and stored conditions. *Advances Bioch. Biotechnol.*, 1(1), 1-13.

41. Abbot, W. B.(1925). A method of computing the effectiveness of an insecticide. *J. Econ. Entomol*. 18: 265-267 .
42. Shaaban, Awwad and Nizar Mustafa Al-Mallah (1993). pesticides. Directorate of Dar Al-Kutub for Printing and Publishing, University of Mosul, 520. (In Arabic).
43. Al-Mallah, Nizar Mustafa and Abdul Razzaq Younis Al-Jubouri. (2013). Scientific applications in pesticides. *Dar Al-Yazori Publishing*, Amman, Jordan. 537 p. (In Arabic).
44. Hammad, A. M., Yasein, B. E. H., Abd Elaziz, S. A., Abdelbagi, A. O., & Laing, M. D. (2015). Detection of insecticide residues on tomato fruits grown in greenhouses in Khartoum State. *Univ. Khartoum J. Agri. Sci.*, 23(1).
45. AlJuboori,I.F.A.(2012).Lipid production from some local algae at different cultivation conditions University of Baghdad in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science in Biology/Botany.
46. Antar, Salem Hammadi (2010). Statistical Analysis in Scientific Research and SAS Program. University of Mosul. College of Agriculture and Forestry. *House of Books and Publishing*, 192 pages. (In Arabic).
47. Jankov, D., Inđić, D., Kljajić, P., Almaši, R., Andrić, G., Vuković, S., & Grahovac, M. (2012). Initial and residual efficacy of insecticides on different surfaces against rice weevil Sitophilus oryzae (L.). *J. Pest Sci.*, 86(2), 211-216.
48. Grávalos, C., Fernández, E., Belando, A., Moreno, I., Ros, C., & Bielza, P. (2015). Cross-resistance and baseline susceptibility of Mediterranean strains of Bemisia tabaci to cyantraniliprole. *Pest Management Sci*., 71(7), 1030-1036.
49. Khalequzzaman, M., & Nahar, J. (2001). Toxicity of nine insecticides to adult Tribolium castaneum (Herbst). Online *J. Biol. Sci*., 1(11), 1043-1045.
50. Starner, K., Kuivila, K. M., Jennings, B., & Moon, G. E. (1999). Degradation rates of six pesticides in water from the Sacramento River, California. US Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program Water Resource Investigation Rep, 89-99.
51. Castillo, M. D. P., & Torstensson, L. (2007). Effect of biobed composition, moisture, and temperature on the degradation of pesticides. *J. Agri. Food Chem.*, 55(14), 5725-5733.
52. Mohammed, E. A., & Mousa, S. A. (2018). Degradation of Dazomet by thermal Fenton and photo-Fenton processes under UV and sun lights at different temperatures. *Bag. Sci. J.*, 15(2), 158-168.
53. Kumar, N., & Gupta, S. (2020). Persistence and degradation of cyantraniliprole in soil under the influence of varying light sources, temperatures, moisture regimes and carbon dioxide levels. *J. Environ. Sci. Health*, Part B, 55(12), 1032-1040.
54. Fernández-Alberti, S., Rubilar, O., Tortella, G. R., & Diez, M. C. (2012). Chlorpyrifos degradation in a Biomix: Effect of pre-incubation and water holding capacity. *J Soil Sci. Plant Nut*., 12(4), 785-799.
55. Scott, J. G. (1995). Effects of temperature on insecticide toxicity. Reviews in pesticide toxicology.
56. Thompson, H. M. (2001). Assessing the exposure and toxicity of pesticides to bumblebees (Bombus sp.). *Apidologie*, 32(4), 305-321.
57. Raj Boina, D., Onagbola, E. O., Salyani, M., & Stelinski, L. L. (2009). Influence of posttreatment temperature on the toxicity of insecticides against Diaphorina citri (Hemiptera: Psyllidae). *J. Economic Entomol.*, 102(2), 685-691.

58. Srigiriraju, L., Semtner, P. J., & Bloomquist, J. R. (2010). Influence of post-exposure temperature on the toxicity of insecticides to the tobacco-adapted form of the green peach aphid (Hemiptera: Aphididae). *J. Entomol. Sci.*, 45(2), 178-187.
59. Ma, Y. H., Gao, Z. L., Dang, Z. H., Li, Y. F., & Pan, W. L. (2012). Effect of temperature on the toxicity of several insecticides to Apolygus lucorum (Meyer-Dür). *J. Pesticide Sci.*, 1203090227-1203090227.
60. Samuel, T., & Pillai, M. K. K. (1988). The effect of temperature and solar radiations on volatilisation, mineralisation and degradation of [14C]-DDT in soil. *Environ. Pollution*, 57(1), 63-77.
61. Li, H., Feng, T., Liang, P., Shi, X., Gao, X., & Jiang, H. (2006). Effect of temperature on toxicity of pyrethroids and endosulfan, activity of mitochondrial Na+–K+-ATPase and Ca2+–Mg2+-ATPase in Chilo suppressalis (Walker)(Lepidoptera: Pyralidae). *Pesticide Biochem. Physiol.*, 86(3), 151-156.
62. Satpute, N. S., Deshmukh, S. D., Rao, N. G. V., Tikar, S. N., Moharil, M. P., & Nimbalkar, S. A. (2014). Temperature-dependent variation in toxicity of insecticides against Earias v itella (Lepidoptera: Noctuidae). *J. Econ. Entomol.*, 100(2), 357-360.
63. Mao, K., Jin, R., Li, W., Ren, Z., Qin, X., He, S., ... & Wan, H. (2019). The influence of temperature on the toxicity of insecticides to Nilaparvata lugens (Stål). *Pesticide Biochem. Physiol.*, 156, 80-86.
64. Narahashi, T., Carter, D. B., Frey, J., Ginsburg, K., Nagata, K., Roy, M. L., ... & Tatebayashi, H. (1995). Sodium channels and GABAA receptor-channel complex as targets of environmental toxicants. *Toxicol. Let.*, 82, 239-245..