

مقایسه تغییرات دو سم هینوزان و بوتاکلر در منابع آب زیرزمینی استان گیلان

مریم پناهنده^۱

marvamp_2006@yahoo.com

مهدی عاشورنیا^۲

میرمسلم رهبر هاشمی^۲

هادی مدبری^۲

Comparison the changes of two Hinosan and Butachlor toxins in Groundwater resources from Guilan province

Maryam Panahande^{1*}, Mehdi Ashournia²,
Mirmoslem Rahbar Hashemi², Hadi
Modabberi²

1-Research deputy of Guilan branch of the Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR). Rasht, Iran

2-The Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR). Rasht, Iran

Abstract

The aim of this study was to compare the content of two commonly used poisons in Guilan province in order to increase the crops, especially rice, in water used by residents of Gilan in spring. For this purpose, 20 wells were selected in the villages of Guilan. The extraction process was carried out using liquid and N-hexane-dichloromethane (1: 1) phases for analysis. The extraction product was injected into a gas chromatograph with an electron capture detector (GC-ECD) for measurement. The sampling and measurement process was carried out. Quantitative measurements were carried out using external standard methods. The studies carried out confirmed that in the study chapter, the study of the content of Hinosan and Butachlor pesticides is not more than standard and more acceptable, but due to their toxicity and their long-term effects on creatures Consumers, especially humans, it be used continuous monitoring of their amount in water by residents.

Keywords: Hinosan, Butachlor, gas chromatography, water

چکیده

این بررسی با هدف مقایسه محتوای دو سم پرکاربرد در استان گیلان برای افزایش محصولات کشاورزی به ویژه برنج در آب مصرفی ساکنان گیلان زمین در فصل بهار انجام گرفته است. بدین منظور ۲۰ حلقه چاه در روستاهای گیلان برای بررسی انتخاب گردید. فرایند استخراج با روش مایع و با فاز N-هگزان-دی کلرومتان (۱:۱) برای بررسی مورد استفاده قرار گرفت. محصول استخراج جهت اندازه گیری به دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکارساز گیرانداز الکترون (GC-ECD) تزریق شد. فرایند نمونه برداری و اندازه گیری انجام شد. اندازه گیری کمی با روش استاندارد خارجی صورت پذیرفت. بررسی های انجام شده موید این موضوع بودند که در فصل مورد بررسی مطالعه محتوای سموم هینوزان و بوتاکلر از حدود استاندارد و مجاز بیشتر نمی باشند ولی به دلیل قابلیت سمیت و اثر آنها در طولانی مدت بر موجودات مصرف کننده به ویژه انسان باید پایش مداوم از مقدار آنها در آب قابل مصرف ساکنین انجام گیرد.

واژه های کلیدی: هینوزان، بوتاکلر، کروماتوگرافی گازی، آب

۱- کارشناس پژوهشی پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، رشت، ایران

۲- جهاد دانشگاهی واحد گیلان، رشت، ایران

۱- مقدمه

کمبود آب در ایران یکی از عوامل محدود کننده اصلی توسعه فعالیتهای اقتصادی در دهه‌های آینده به شمار می رود. الارقم محدودیتهای کمی امروزه ما با مشکلات کیفی آب در بخش‌های مختلف کشور رو به رو هستیم. یکی از مهمترین این آلاینده‌ها مصرف غیراصولی و بی‌رویه سموم و آفت‌کشها در بخش کشاورزی به ویژه در استان گیلان یکی از مهمترین قطب‌های کشاورزی کشور است. کاربرد بیش از حد و مداوم آفت‌کشها سلامت بشر را به مخاطره انداخته و اثرات معکوسی بر موجودات غیرهدف داشته و موجب آلودگی منابع آب و خاک و هوا گردیده است [۱]. کاربرد مواد شیمیایی مصنوعی به عنوان آفتکش از سال ۱۹۳۰ میلادی آغاز و در طی دهه ۱۹۴۰ و پس از جنگ جهانی دوم به طور وسیعتری گسترش یافت. درحالیکه در سراسر جهان حدود ۳۰ تا ۳۵ درصد محصولات کشاورزی توسط آفات بیماریهای گیاهی و علفهای هرز نابود می شدند و راه حل رفع مشکلات ناشی از آفات و امراض گیاهی قبل از زمان برداشت ساده به نظر می‌رسید. از میان آفت‌کشها، آفت‌کشهای آلی کلردار به دلیل طبیعت چربی دوستی و تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی پایین آنها و توانایی تغلیظ زیستی و راه یابی به زنجیره غذایی، بیشتر مورد توجه می‌باشند و بعد از آن آفتکشهای فسفره قرار دارند [۲]. این سموم آفت کش به طور گسترده برای افزایش بازدهی محصولات کشاورزی و همچنین جهت کنترل بیماریهای منتقله توسط بندپایان استفاده میشوند اما اغلب به علت عدم آشنایی مصرف کنندگان سموم شیمیایی از اثرات زیانبار این سموم و اصول صحیح مبارزه، این کار به طور ناقص و یا بی رویه صورت میگیرد. بهره‌گیری بی‌رویه از این آفت‌کشها علاوه بر آلودگی‌های مختلف خاک، آب‌های زیرزمینی منطقه را درخطر آلودگی قرار می دهد. این آب‌ها به صورت اعظم برای شرب روستائیان نیز استفاده می شود (حسینی و همکاران، ۱۳۹۱) [۳]. در میان مواد شیمیایی کشاورزی، باقی مانده آفت‌کش‌های کلره و فسفره عمده‌ترین خطر را متوجه انسان می‌کند [۴]. ورود بیش از اندازه این سموم در منابع آبی مورد استفاده توسط انسان باعث بروز بیماریهای مختلف می‌شود است. بنابراین مواجهه انسان چه به صورت غیر عمدی، تصادفی و یا غیر قابل اجتناب در نتیجه استفاده از سموم آفت کش یا باقیماندهی آنها در محیطهایی مانند هوا، آب، خاک، گیاهان و حیوانات و اشیا بی جان اتفاق می افتد [۵ و ۶]. سموم ارگانو فسفره به علت تاثیر بر فعالیت آنزیم کولین استراز و اختلال در سیستم اعصاب مرکزی به عنوان یک تهدید جدی برای سلامتی انسانها محسوب میشوند که با توجه به آمار جهانی بیشترین مرگ و میر ناشی از آفت کشها مربوط به این سموم می باشد [۷].

۲- مبانی نظری پژوهش

امروزه در حدود ۴۵۰۰ آفت کش در سراسر جهان مورد استفاده است که ۲۵ تا از آنها از سمیت بالقوه خیلی بالا برای جوامع گیاهی و جانوری برخوردار است اکثر اینها به سرعت تجزیه نمی شوند اما در طول مدت قابل توجهی باقی می ماند. مواجهه موجوداتی چون ماهی در اکوسیستم‌های آبی با این سموم باعث تجمع و انباشت گسترده آن در بافتها شده و چون ماهی ها در بالای هرم غذایی قرار دارند و همچنین از ارزش غذایی بالایی برخوردارند می توانند آسیبهای جبران ناپذیری را در بلند مدت بر موجودات باقی گذارند. از میان آفت کشها، آفت کشهای آلی کلردار به دلیل طبیعت چربی دوستی و تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی پایین دارند ترکیبات ارگانوفسفره بزرگ ترین و متنوع ترین گروه آفت‌کش‌های موجود هستند و در حدود ۴۰ درصد آفت کش‌های ثبت شده در جهان را تشکیل می‌دهند. بوتاکلر یکی از انواع علفکش‌های کلره است که برای مبارزه با علف‌های هرز یک‌ساله کشیده برگ و بعضی پهنبرگها در زراعت برنج، قبل از رویش در مزارع به کار برده می شود. اثر این سم به میزان آبی که در دسترس گیاه است بستگی دارد که این خود بقای آفت‌کش‌ها را در محصولات غذایی به همراه دارد [۸]. مواردی از سمیت آفت‌کش‌ها در منابع آب کشور چین که آلودگی شدید سبزیجات را به همراه داشت گزارش شده است [۴].

بوتا کلر موجود در اکوسیستم‌های آبی عمدتاً برای میکرو ارگانیس‌های مانند جلبکهای سبز (Junghans et al., 2003) [۹] و ماهیها [۱۰]. یک خطر بزرگ زیست محیطی می باشد.

سمیت آن در پستانداران:

Acute Oral LD50 for Rat: 2000 mg/kg
NOEL: ----- mg/kg
ADI: ----- mg/kg Class WHO: Tab5 EPA: III

سمیت آن در سایر موجودات:

LD50 for Birds: 4640 – 10000 mg/kg
LD50 for Fish: 0/14 – 0/52 mg/Lit
EC50 for Daphnia: 2/4 mg/Lit
Bess LD50: >100 microg/Bee

هینوزان یکی از پرمصرف ترین قارچکشها در استان گیلان برای بهبود محصول برنج به شمار می رود مطابق نظر سازمان جهانی بهداشت هینوزان در رده I و جز آفت‌کش‌های نسبتاً خطرناک مورد مصرف در ایران است. سم هینوزان به عنوان یک آفت‌کش فسفره در طول دوره رشد گیاه پس از مشاهده علائم بیماری بلاست در برگ یا در خوشه کاربرد داشته و زمان استفاده از آن به عوامل محیطی بستگی دارد [۱۱].

سمیت پستانداران:

Acute Oral LD50 for Rat: 100 - 260 mg/kg
NOEL: 15 mg/kg
ADI: 0/003 mg/kg Class WHO: Ib EPA: II

سمیت سایر موجودات:

LD50 for Birds: 281 – 2700 mg/kg
LD50 for Fish: 0/43 – 2/8 mg/Lit
EC50 for Daphnia: 0/00032 mg/Lit
Not toxic to Bess LD50: ----- microg/Bee

اولین قدم در کنترل و مدیریت باقی مانده سموم موجود در منابع آب، تعیین غلظت آنها با دقت قابل قبول و مقایسه مقادیر به دست آمده با استانداردهای موجود است.

Talebi (۱۹۹۸) با نمونه برداری از آب و رسوب مرداب انزلی در ۳ ایستگاه واقع در شرق، مرکز و غرب حوضه این مرداب از اردیبهشت تا بهمن ۱۳۷۵ و آب رودخانه هندخاله که یکی از رودخانه‌های ورودی به این مرداب است، از خرداد تا شهریور ۱۳۷۵، میزان باقی مانده حشره کش دیازینون را با روش کاربردی GC-FID مورد اندازه گیری و بررسی قرارداد. نتایج نشان داد که در نمونه‌های آب رودخانه هندخاله، غلظت باقیمانده سم در دوره مورد بررسی که زمان کاربرد گرانول دیازینون بوده است، بالا بوده و به حدود ۲۰۰ تا ۲۷۰ نانوگرم در متر رسیده است. این غلظت در مرداب ماه کاهش یافته و به سطح ثابتی در اواخر مرداد و شهریور رسید [۱۲]. خزائی و همکاران (۱۳۸۹) وضعیت کیفی آبهای زیرزمینی شهرستان محمودآباد مازندران را در اثر استفاده از آفت کش فسفره (دیازینون) مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از تحقیق نشان داد که غلظت دیازینون اندازه گیری شده در تعدادی از نمونه های آب، بالاتر از میزان استاندارد تعیین شده سازمان جهانی می باشد [۱۳]. یک پژوهش که در تایلند توسط jaipieam و همکاران (۲۰۰۹) انجام شد نشان می دهد که میانگین غلظت آفت کشهای فسفره آلی در اجتماعاتی که دارای کشاورزی هستند این غلظتها در فصول خشک سال ۰/۰۸۵ بوده است در فصول مرطوب ۰/۴۱۸ μg جوامعی که فاقد کشاورزی بودند کمتر است و در حدود ۰/۰۰۴ $\mu\text{g/l}$ بوده برای تعیین باقیمانده آفت کشها در است [۱۴]. در بررسی که توسط Shazia در پاکستان انجام شد (Raval and Simly) دریاچه های راوال و سیملی نتایج نشان داد که انواع آفت کشهای ارگانوکلره، ارگانوفسفره و پیرتروئیدها در نمونه های مورد بررسی وجود دارند. بنابراین با توجه به نزدیکی منابع آب به اراضی کشاورزی و باغات در این منطقه، آلوده شدن این منابع به آفت کشها می تواند مشکلات زیادی را برای ساکنین و کشاورزان ایجاد کند. لذا با اندازه گیری باقیمانده این آفت کشها در منابع آب کشاورزی و مقایسه آنها با مقادیر استاندارد و تعیین آلودگی آب به این سموم، خطرات ناشی از آنها مورد توجه قرار گرفته است [۱۵]. با توجه به مطالب ذکر شده، تحقیق انجام شده با هدف مقایسه غلظت سم هینوزان و بوتاکلر در منابع آب آشامیدنی روستاهای استان گیلان به روش علمی و عملی موثر انجام گردید.

۳- مواد و روش کار

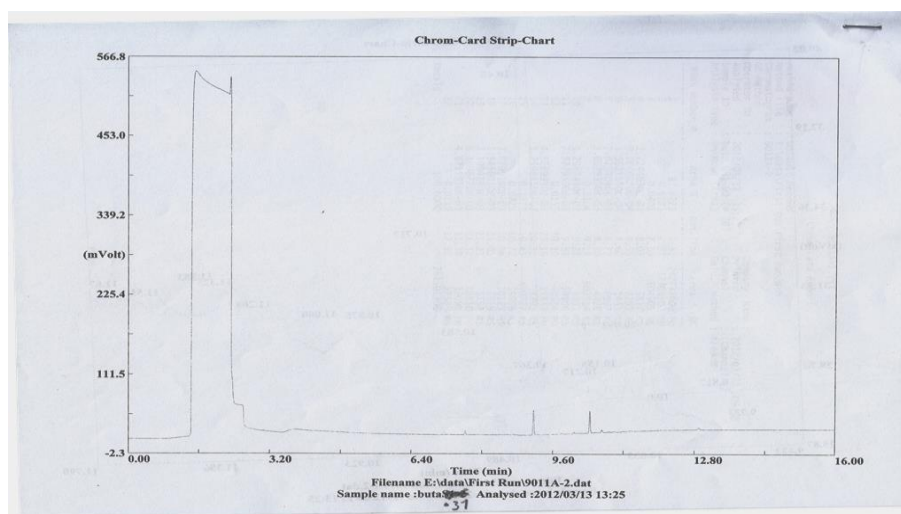
برای انجام تحقیق ابتدا مقرر گردید تا از ۲۰ چاه مورد استفاده جهت تامین آب آشامیدنی در سطح استان گیلان در فصل بهار و زمستان نمونه برداری شود. و برای انجام آنالیز میزان سموم روش کروماتوگرافی گازی (GC) با آشکارساز ربایش الکترون (ECD) استفاده گردید. روش کار بدین گونه بود که ابتدا نمونه های آب توسط اسیدکلریدریک در $\text{pH}=1$ اسیدی شده و در یخچال نگهداری شدند. جهت استخراج، یک لیتر از نمونه های آب اسیدی شده با عبور از کاغذ صافی، صاف گردید پس از افزودن ۲۰ gr NaCl جهت افزایش راندمان استخراج، طی ۲ مرحله، هر مرحله با ۵۰ ml دی کلرومتان (حجم کلی ۴۰ ml) عمل استخراج انجام پذیرفت؛ سپس محلول استخراجی با سولفات سدیم آب زدایی شده و حجم نهایی آن به ۲ ml کاهش یافت و به *sample tube* انتقال داده شد. جهت تزریق به GC ابتدا یک منحنی کالیبراسیون از استاندارد خارجی بوتاکلر تهیه شده و به طریق محاسبه مساحت زیر پیک برحسب غلظت، رسم و جهت اندازه گیری کمی نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت. نمونه های آماده شده به دستگاه GC تزریق و تحت شرایط دمایی ستون که در ذیل آورده می شود آنالیز صورت گرفت. برای هر نمونه، عمل تزریق سه بار تکرار شده و جوابهای بدست آمده گزارش شده است. پارامترهای مربوط به دستگاه GC که در آنالیز و بعد مورد استفاده قرار گرفت در جدول ۱ آورده شده است. تمامی حلالها و مواد شیمیایی مورد استفاده از قبیل اسید هیدروکلریک، کلرید سدیم و حلال دی کلرومتان از شرکت مرک و با درجه *Pure Analysis* تهیه و استفاده گردید. همچنین آب مقطر بکار گرفته شده در آزمایشات مورد نظر دارای هدایت ویژه $1 \mu\text{Scm}^{-1}$ بود. کلیه روشهای ذکر شده منطبق بر روش ۵۰۸/۱ استانداردهای اندازه گیری آفتکشهای EPA می باشد برای تهیه محلول های استاندارد از استانداردهای اولیه زیر استفاده شد: مخلوط سموم آلی کلره ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر و مخلوط سموم آلی فسفره ۲۰۰ میلی گرم در لیتر. سپس منحنی کالیبراسیون با استفاده از این استانداردها رسم گردید.

۴- یافته ها

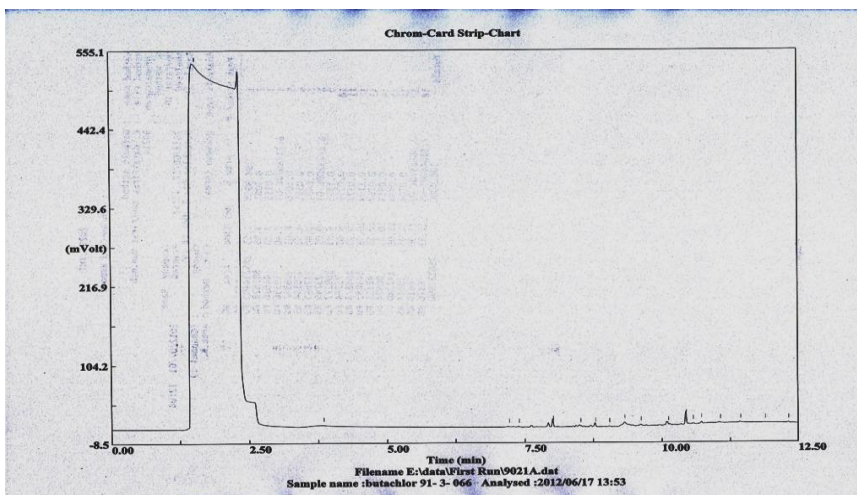
با توجه به نتایج حاصل از اندازه گیری های انجام شده که برای هر نمونه در سه تکرار جداگانه مراحل استخراج تزریق به دستگاه انجام پذیرفته است و حصول دقت و تکرار پذیری بالاتر نتایج و همچنین در مقایسه با استانداردهای جهانی حد مجاز آلودگی ها برای آبهای آشامیدنی، در هیچکدام از نمونه های مورد مطالعه غلظت آفت کش های مورد مطالعه بالاتر از حد استاندارد مشاهده نشد.

جدول ۱- غلظت آفت کشتهای بوتاکلر و هینوزان در ۲۰ حلقه چاه در فصل بهار و زمستان

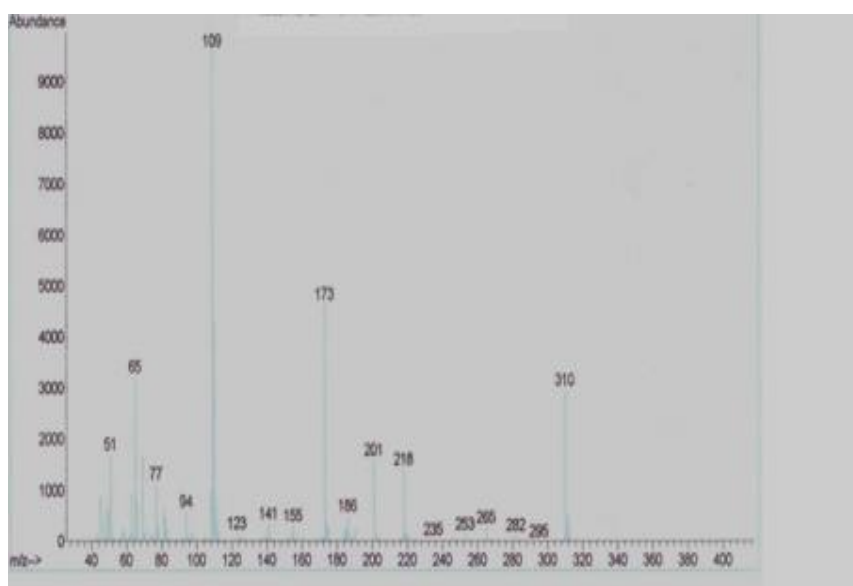
کد چاه	فصل بهار		فصل زمستان	
	غلظت هینوزان (ppb)	غلظت بوتاکلر (ppb)	غلظت هینوزان (ppb)	غلظت بوتاکلر (ppb)
A	۰/۴۶۶	۱/۳۱	۰/۶۱۵	-
B	-	۰/۲	-	۰/۱۱۲
A ₂	۰/۴۱۳	۰/۱۷	-	-
B ₁	-	۰/۱۶	-	۰/۱۱۵
C ₂	-	-	۰/۵۹۸	-
G ₁	۰/۳۷۱	۰/۱۹	-	۰/۷۴۸
G ₁	۰/۳۷۱	۰/۱۹	-	۰/۷۴۸
G ₂	۱/۲	-	-	-
G ₃	۰/۶۱۸	-	-	-
H ₃	۰/۳۴۲	۰/۱۲	-	۰/۰۸۹
H ₄	-	۰/۵۶	-	۰/۱۴۴
I ₁	-	-	-	-
I ₄	-	-	-	۰/۱۰۲
J ₂	۰/۴۱۸	-	-	۰/۹۰
J ₃	-	۰/۲۳	-	۰/۱۷۲
K ₁	-	۰/۳۵	-	۰/۰۷۷
R	-	۰/۱۷	-	۰/۰۷۴
S	۰/۳۲۳	۱/۰	-	۰/۰۸۳
V ₁	۰/۴۷۵	-	۰/۷۷۲	-
V ₂	-	-	۰/۷۷۶	-



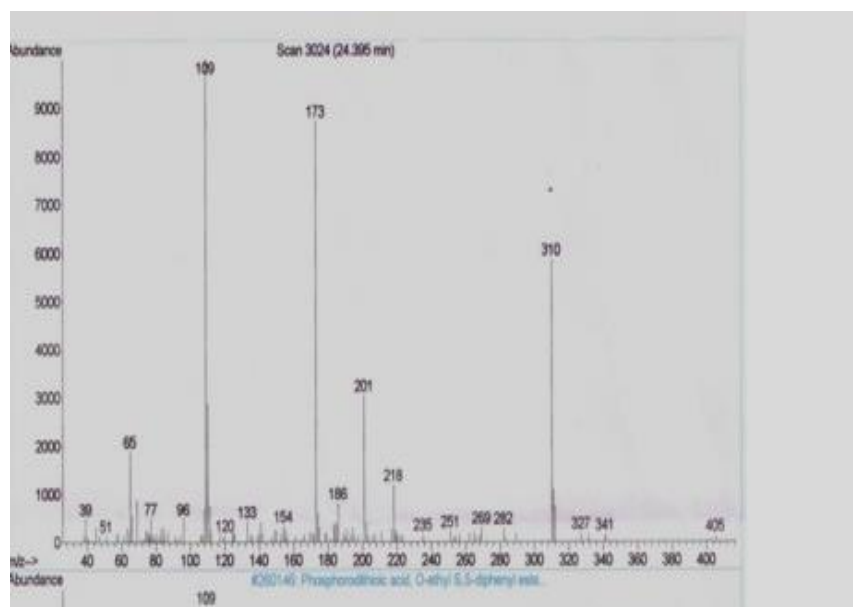
شکل ۱- نمونه‌ای از طیف جرمی پیک بوتاکلر در فصل زمستان مربوط به کروماتوگرام استفاده از دستگاه GC-MS



شکل ۲- نمونه ای از طیف جرمی پیک بوتاکلر در فصل بهار مربوط به کروماتوگرام استفاده از دستگاه GC-MS



شکل ۳- طیف جرمی پیک هینوزان مربوط به فصل بهار کروماتوگرام محلول با استفاده از دستگاه GC-MS



شکل ۴- طیف جرمی پیک هینوزان مربوط به فصل زمستان کروماتوگرام محلول با استفاده از دستگاه GC-MS

4. Deng, L., Qu, H. M., Huang, R. K., Yang, Y. Z., Zheng, X. B., & Wang, H. Y. (2003), "Survey of food poisoning by organophosphorus pesticide at an employee refectory" *Practical Preventive Medicine*, 10: 766-767.
5. Aghilinejad M, Farshad AA, Naghavi M and Haghani HR. Surveing the relation among pesticide consumption and agricultural health effects in different provinces inIran. *Iran Occup Health J* 2006; 3(1): 81-5.
6. Dehghani R, Moosavi SG, Esalmi H, et al. Surveying of pesticides commonly on the market's of Iran in 2009. *J Environ Protect* 2011; 2(8); 1113-17
7. Hoppin JA, Adgate JL, Eberhart M, et al. Environmental exposure assessment of pesticides in farmworker homes. *Environ*
8. Adeyeye A & Osibanjo O. (1999), "Residues of organochlorine pesticides in fruits, vegetables and tubers from Nigerian markets", *The Science of the Total Environment*, 231: 227-233.
9. Junghans, M., Backhaus, T., Faust, M., Scholze, M., Grimme, L. H. (2003), "Predictability of combined effects of eight chloroacetanilide herbicides on algal reproduction", *Pest Management Science*, 59: 1101-1110
10. Farah, M. A., Ateeq, B., Ali, M. N., Sabir, R., Ahmad, W. (2004), "Studies on lethal concentrations and toxicity stress of some xenobiotics on aquatic organisms. *Chemosphere*", 55: 257-265
۱۱. خدادادی، م.، صمدی، م.، رحمانی، ع.، ملکی، ر.، رسانی، ع.، شهیدی، ر. و انوشا، م. (۱۳۸۸)، "تعیین غلظت باقیمانده آفت کش ارگانوفسفره و کاربامات در منابع تامین آب آشامیدنی شهر همدان در سال ۱۳۸۶". دوازدهمین همایش ملی بهداشت محیط ایران. دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دانشکده بهداشت، صفحه ۸۷۴-۸۸۷
12. Talebi, Kh. 1998. Diazinon residues in the Basins of Anzali Lagoon, Iran. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61: 477- 483.
۱۳. خزائی، ح.، خراسانی، ن.، طالبی، خ. و احتشامی، م. (۱۳۸۹)، "بررسی آلودگی آبهای زیرزمینی ناشی از مصرف حشره کش دیازینون در استان مازندران (مطالعه موردی شهرستان محمودآباد)"، نشریه محیط زیست طبیعی ایران، دوره ۶۳، شماره ۱، صفحه ۲۳-۳۲.
14. Jaipieam S, Visuthismajarn P, Sutheravut P, et al. Organophosphate pesticide residues in drinking water from artesian wells and health risk assessment of agricultural communities Thailand. *Hum Ecol Risk Assess* 2009; 15(6): 1304-16.
15. Shazia I, Iftikhar A, Karam A, et al. Analysis of pesticides residues Raval and Simly lakes. *Pak J Bot* 2009; 41(4):1981

۵- بحث و نتیجه گیری

با توجه به نتایج بدست آمده از جدول شماره ۱ و اشکال ۱، ۲، ۳ و ۴ موردنظر مشاهده می شود غلظت میانگین سم بوتاکلر در فصل بهار که زمان مصرف این سم در مزارع کشاورزی بیشترین مقدار است بیشتر می باشد البته این مقدار به طور جداگانه برای چاهها در نقاط مختلف منطقه مورد مطالعه با توجه به شرایط خاکشناسی منطقه و خصوصیات بارش متفاوت است. و این در حالیست که افزایش میزان سم در نمونه های آب در فصل زمستان نسبت به فصل بهار بدلیل بارندگی بیشتر و شویش سموم از لایه های بالاتر خاک به سمت لایه های زیرین آن به علاوه کاهش پوشش گیاهی و مقادیر هوموس خاک می باشد. به همین دلیل آلودگی منابع آبهای آشامیدنی به سم موردنظر در این فصل در مناطق مورد بررسی به مراتب بیشتر می باشد. همانطور که از نتایج مشخص است در بسیاری از چاهها محتوای سم هینوزان در آب توسط دستگاه قابل تشخیص نبود ولی بوتاکلر در فصول مورد مطالعه مقادیری را در اکثر چاهها نشان داد و این حاکی از این موضوع دارد که بیشتر انواع سموم مصرفی در کشاورزی از نوع کلره می باشد. در نتیجه میزان این سموم در آب شرب چاههای منطقه مورد مطالعه کمتر از حد استاندارد تعریف شده از سوی سازمان جهانی و استاندارد ملی آب آشامیدنی ایران به شماره ۱۰۵۳ است. با توجه به وجود سموم کلره در نمونه های آب چاههای مورد بررسی، نشت سموم مذکور به داخل منابع آب شرب منطقه و خطر افزایش غلظت آنها در آینده وجود داشته و چون محصولات جانبی ترکیبات کلره در آب برای سلامتی انسان بسیار خطر زا می باشند لزوم توجه بیشتر مسئولین ذیربط در این قضیه را می طلبد.

۶- منابع

۱. سلیمانی، پ.، امینی رنجبر، غ. ر. (۱۳۸۳)، "جداسازی، شناسایی و اندازه گیری سموم
۲. مدبری، ه.، میرلطیفی، س. م. و غلامی، م. ع. ۱۳۸۹. "تعیین نیاز آبی (تبخیر-تعرق و نفوذ عمقی) دو رقم رایج گیاه برنج در دشت مرداب گیلان"، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس تهران.
۳. حسنی، ا.، صیادی، م. و جعفری، س. (۱۳۹۱)، "برسی تاثیر سموم دفع آفات کشاورزی بر کیفیت آب شرب چاههای محفوره روستاهای شمیرانات"، مجله آب و فاضلاب. صفحه ۱۱۹-۱۲۹.