

دراسة التغيرات الزمانية و المكانية لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية في الرسوبيات الشاطئية

محمد نور درويش *

(تاريخ الإيداع 8 / 6 / 2023 – تاريخ النشر 5 / 9 / 2023)

□ ملخص □

ركز هذا البحث على دراسة التغيرات الزمانية والمكانية لتراكيز المبيدات العضوية الفوسفورية في الرسوبيات البحرية الشاطئية الحديثة لعدة مناطق من المنطقة الشاطئية لمدينة جبلة (منطقة مصب نهر صنوبر ومنطقة ميناء الصيد) وتحديد أهم المبيدات الموجودة والمستخدمة في تلك المنطقة باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC).

تم الكشف عن مزيج من المبيدات العضوية الفوسفورية بتراكيز بين (17ng/g)–(3072ng/g) في منطقة نهر صنوبر، حيث سجل موقع نهر صنوبر في فصل الصيف 2020 أعلى مجموع تراكيز للمبيدات الفوسفورية (7234.675ng/g) في حين كانت أقل مجموع تراكيز (82.69ng/g) في الرسوبيات البحرية في الموقع المقابل لمصب نهر صنوبر في فصل الشتاء.

انخفضت التراكيز في فصل الشتاء 2021 مقارنة مع فصل الصيف وهذا يؤكد لنا دور المصدر البري في وصول هذه الملوثات إلى البيئة البحرية. لوحظ ارتفاع التراكيز في منطقة ميناء الصيد (2878.68ng/g) في فصل الصيف مقارنة مع فصل الشتاء (442.7021ng/g) وهذا يشير إلى احتمال وصول تلك الملوثات عن طريق التيارات البحرية.

سجل أعلى تراكيز للمبيدات Dichlorvos و Naled و Disulfaton في المنطقة المقابلة لنهر صنوبر أما باقي المبيدات التي تم الكشف عنها فقد كانت تراكيزها أقل و ضمن الحد المسموح به حسب منظمة الصحة العالمية.
الكلمات المفتاحية: المبيدات العضوية الفوسفورية، تقانة كروماتوغرافيا السائلة, Naled, Dichlorvos.

*حاصل على شهادة ماجستير من قسم الكيمياء البحرية و التلوث البحري- المعهد العالي للبحوث البحرية- جامعة تشرين-

البريد الإلكتروني: mimodarweesh@gmail.com

A study of the temporal and spatial changes of some organophosphorus pesticides in coastal sediments

Mohammad Nour Darwish*

(Received 8/6/2023. Accepted 5/9/2023)

□ABSTRACT □

This research focused on studying the temporal and spatial changes in the concentrations of organic phosphorous pesticides in recent marine sediments for several areas of the coastal area of the city of Jableh (the Sanawbar River and the fishing port area) and identifying the most important existing and used pesticides in that area using high-performance liquid chromatography (HPLC) technique.

A mixture of organic phosphorous pesticides with concentrations between (17_3072ng/g) was detected in the al-Sanawbar River area, where the al-Sanawbar River site recorded in the summer 2020 the highest total concentrations of phosphorous pesticides (7234.675ng/g), while the lowest total concentrations were (82.69ng/g). g) in marine sediments at the site opposite the mouth of the Pine River in winter.

Concentrations decreased in the winter season 2021 compared to the summer season, and this confirms to us the role of the land source in the arrival of these pollutants to the marine environment. High concentrations were observed in the fishing port area (2878.68 ng/g) in the summer compared to (442.7021 ng/g) in winter, and this indicates the possibility of the arrival of these pollutants by sea currents.

The highest concentrations of the pesticides Dichlorvos, Naled, and Disulfaton were recorded in the area opposite the Snobar River, while the rest of the pesticides that were detected had lower concentrations and within the permissible limit according to the World Health Organization.

Keywords: : organophosphorous pesticides, HPLC, Dichlorvos, Naled

*masters degree-department of marine chemistry and marine pollution-higher institute for marine research-Tishreen University

مقدمة:

إن الملوثات البيئية تتصف بكونها مواد كيميائية تلحق الضرر في الكائن الحي وهي ذات أصول صناعية مثل المبيدات التي تتحرر في الطبيعة بفعل نشاط الإنسان مثل المركبات العضوية أو اللاعضوية و لها تأثير ضار على الكائنات الحية و البيئة، حيث تستخدم عشرات الآلاف من المواد الكيميائية في الصناعة والزراعة والمنازل والمزارع الحيوانية لإبادة الحشرات [1-2].

تستخدم المبيدات الكيميائية بنوعها العضوية و اللاعضوية بهدف القضاء على الآفات الصحية والزراعية، حيث لجأ الإنسان لاستخدامها منذ زمن طويل، ومع التطور الصناعي مطلع القرن العشرين جرى تطوير صناعة المبيدات وخصوصاً العضوية منها بأنواعها : الكلورية والفسفورية و الكارباماتية . [3]

تعد عائلة المبيدات العضوية الفوسفورية (Organophosphorous Pesticides (Opps) واحدة من الملوثات الرئيسة في التلوث، وهي مبيدات مشتقة من حمض الفوسفوريك حيث يدخل الفوسفور في تركيبها بالاتحاد مع الأوكسجين و الكربون والأزوت. استخدمت هذه المبيدات في الزراعة على نطاق واسع لمكافحة الحشرات فهي تتصف بسمية عالية من حيث ارتفاع معدل تطايرها بشكل نسبي، فضلاً عن ذلك فإنها قادرة على التداخل مع الكيمياء الحيوية داخل الخلية وتتراكم في الأنسجة العضوية في الجسم البشري مما يتسبب بعض الأمراض مثل: فقر الدم الحاد والشلل و هشاشة العظام [4-5] .

استخدمت المبيدات الفوسفورية في العقود الثلاثة الماضية كبديل عن المبيدات الكلورية العضوية بعد قيام العديد من الدول بحظرها نظراً لسميتها العالية وقدرتها على البقاء و التراكم خلال العقود الثلاثة الماضية في البيئة وأدت إلى أضرار كبيرة في بنية النظام البيئي [6-7] .

على الرغم من أن استخدام المبيدات ساهم بتحقيق نتائج باهرة في إيقاف الكثير من الآفات المؤذية عبر القضاء على مسبباتها ووقف تهديدها أو انتشارها في أماكن كثيرة من العالم مثل أمراض التيفوس والملاريا وغيرها، إلا أن الاستخدام الهائل لهذه المبيدات والذي يقدر بملايين الأطنان سنوياً حول العالم، أدى إلى قتل العديد من الكائنات الحية النافعة في البيئة و نتج عنه اختلال التنوع الحيوي فيها، وأصبحت المبيدات الكيميائية إحدى أخطر ملوثاتها [8-9].

تتأثر البيئة المائية بالمبيدات الكيميائية من خلال تساقط رذاذها وترسباتها بفعل الأمطار، مياه الري ومياه الصرف الصحي، حيث تصل المبيدات أو بقاياها إلى الأنهار وبالتالي إلى البحار والمحيطات التي تصب فيها ، و ما يترتب عليها من تأثيرات ضارة على الأحياء الموجودة فيه، كانهخفاض أعدادها وتهديدها بالانقراض وخصوصاً للأسماك التي تتغذى على الطحالب والأعشاب البحرية و يرقات الحشرات وغيرها، إضافةً لحدوث تراكم حيوي في تلك الأسماك ، و يشكل خطراً جدياً على صحة الإنسان باعتبار أن الأسماك البحرية تعتبر جزءاً مهماً من غذاء البشر ، أي تنقل المبيدات الكيميائية عبر السلاسل الغذائية المختلفة إلى الإنسان . [10]

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث:

تأتي أهمية البحث لعدم وجود معلومات عن سويات وتراكيز المبيدات الفوسفورية في هذه المنطقة، ومن أجل تقييم واقع هذه المنطقة وأثر هذه المركبات في الأحياء الموجودة وذلك بالاعتماد على طرق تحليلية حديثة توفر الوقت والتكلفة الاقتصادية.

أهداف البحث:

يهدف البحث إلى:

A_ تحديد تراكيز بعض أهم المبيدات العضوية الفوسفورية المتواجدة ضمن الرسوبيات الشاطئية لمدينة جبلة.

B_ دراسة التغيرات الزمانية والمكانية لتراكيز المبيدات في رسوبيات هذه المنطقة و تحديداً في فصلي الشتاء و الصيف.

طرائق البحث ومواده:

1- منطقة الدراسة:

إن منطقة الدراسة تشمل منطقتين بهما أربعة مواقع:

المنطقة الأولى :

هي ميناء الصيد في مدينة جبلة و تشمل موقع واحد هو داخل ميناء الصيد، تم اختيار هذا الموقع باعتباره منطقة سياحية شبه مغلقة و مرسى للسفن الصغيرة و معرضة لمصب صرف صحي كما يظهر في الشكل (1).

إحداثيات الموقع: $N35'20'48"E"56'54'35$

المنطقة الثانية:

هي منطقة صنوبر جبلة و تشمل ثلاثة مواقع :

موقع بحر صنوبر و موقع نهر صنوبر و موقع مصب نهر صنوبر، وتم اختيار هذا الموقع نظراً لكونه مصدر للمياه العذبة و ما تحمله من ملوثات ناتجة عن الأنشطة البشرية المختلفة (زراعية، صناعي، قنوات صرف صحي) الشكل (2).

إحداثيات الموقع: $N35'25'47"E"35'53'35$



الشكل (1): موقع جمع العينات من الرسوبيات الشاطئية لميناء الصيد جبلة



الشكل (2) موقع جمع العينات من الرسوبيات في منطقة نهر صنوبر

2- الاعتيان:

جمعت العينات في فصلي الصيف و الشتاء, حيث أخذت العينات الرسوبية بواسطة عبوات زجاجية منظمة مسبقاً بالمحلات العضوية.

تم أخذ عينة فصل الصيف في 8/8/2020 , وتم أخذ عينة فصل الشتاء في 3/1/2021
تم أخذ العينات على عمق 50cm من العمود المائي إلى عمق 20cm من العمود الرسوبي (رسوبيات حديثة) و أغلقت بإحكام ووضعت في المجمدة على درجة حرارة 20°C - إلى حين استخلاصها بتقنيات الاستخلاص.[11]

3- الأجهزة و الأدوات الزجاجية :

- جهاز سكسوليه.

- ميزان حساس عالي الدقة 0.0001.

- جهاز أمواج فوق صوتية.

- فرن للتجفيف.

- جهاز مبخر دوار نوع BUCHI.

- دوارق وحجلات زجاجية مختلفة الحجم.

- محاقن نوع Hamilton بسعة $20\ \mu\text{L}$ ميكرو لتر .

-جهاز كروماتوغرافيا سائلة عالية الأداء HPLC.

4_ المذيبات والمواد الكيميائية المستخدمة:

- أسيتون Acetone نقاوة 99.9% إنتاج شركة Merck.

- هكسان n-Hexane نقاوة 99.9% إنتاج شركة Merck .

- كبريتات الصوديوم اللامائية Sodium Sulfate anhydrate إنتاج شركة Merck .

- محاليل عيارية Stocksolution ونقاوة 99.9% إنتاج شركة SIGAMA ALDRICH

للمبيدات الفوسفورية التالية: Azinphosmethyl, Chlorpyrifos, Chlorthion, Coumaphos, Diazinon

, Ethion, Malathion, Naled, Disulfon, Methylparathion/Dichlorvos,

5_طريقة الاستخلاص على جهاز سوكسليه:

نزن من العينة المأخوذة من الرسوبيات 10 غ على ميزان حساس عالي الدقة ثم نضيف إليها كبريتات الصوديوم لا مائة 20 غ لنزع الرطوبة.

نضع خليط من العينة الرسوبية و كبريتات الصوديوم اللامائية داخل مستودع جهاز سوكسليه بوساطة خرطوشة ثم نسكب داخل المستودع 150مل من نظامي الهكسان و دي كلورو ميثان بنسبة(1:1) حجماً ثم نشغل السخان و نفتح صنبور المياه من أجل المكثف و ننتظر 6 ساعات إلى حين أن تقلب المحلات حاملة معها المواد العالقة على سطح الرسوبيات إلى داخل الحوجلة و كانت مدة كافية لاستخلاص المبيدات ، حيث تم التأكد من خلال وضعها لوقت أطول و لم تظهر لدينا أية مكونات إضافية و تستمر لعدة قلابات (6 او 7 قلابات خلال ست ساعات). [12][13]

و بعد الإنتهاء ننقل محتويات الحوجلة التي هي عبارة عن المحلات العضوية مع المبيدات العضوية المدروسة إلى حوجلة أخرى معقمة، و للتخلص من المحلات العضوية نضع الحوجلة على جهاز المبخر الدوار.

6_طريقة أخرى لاستخلاص العينات وهي بوساطة الأمواج فوق صوتية:

يعمل هذا الجهاز على نظام اهتزاز العينات الصلبة و ذلك لفصل المواد العضوية المدروسة العالقة على سطوح المواد الصلبة باستخدام بعض المحلات ،حيث نضع في أرلنماير 20 غ من العينة الرسوبية المدروسة و 20 غ من كبريتات الصوديوم اللامائية و نضيف إليها 150 مل من محل دي كلور الميثان و نضعها في جهاز الاتراسونيك لمدة 40 دقيقة ثم بعدها نفصل السائل عن الصلب بعملية الإبانة و نضع الرشاحة في أنبوب لتمريرها على تيار أزوت لطيف [14]

7-طريقة التحليل بتقنية الكروماتوغرافيا HPLC:

حللت المبيدات الفوسفورية وفق الطريقة مرجعية [15] باستخدام جهاز HPLC نوع JASCO وفق الشروط الكروماتوغرافية التالية:

١-كاشف الأشعة فوق البنفسجية (UV-Detector)

٢-طول الموجة 260 nm

٣-تدفق 1 ml/min

٤-الطور المتحرك Methanol:Water (1:1)

٥-حجم الحقنة 20 ميكرو لتر

٦- العمود المستخدم هو ODS أبعاده 12.5 x 4.5 cm . [15]

تمت عملية التحليل الكيفي Qualification بالطريقة العيارية وذلك بمقارنة أزمنة احتفاظ مركبات العينة مع أزمنة احتفاظ المركبات العيارية المحددة الهوية والتركيز لمحاليل عيارية من المبيدات الفوسفورية .

8-إجراء الحسابات التحليلية:

تم تسجيل أزمنة احتفاظ المختلف و تحديد التراكيز و تسجيلها، و ذلك بالاعتماد على التراكيز العيارية لكل مبيد من المبيدات العشر المدروسة و المحقونة ضمن جهاز الكروماتوغرافيا HPLC .

كما تمت عملية التحديد الكمي Quantification بتحديد التراكيز للمركبات بالاعتماد على مردود الاستخلاص [16][17]

وحددت التراكيز وفق العلاقة رقم (1) للاستخلاص:

$$C(ng/g) = \frac{Rf. A. V_{ext}}{V_{inj}. W}$$

A: مساحة المبيد في العينة المدروسة

V_{inj}: حجم العينة المحقونة (20 µl)

V_{ext}: حجم الخلاصة (500 µl).

w: وزن العينة (20g).

R_f: عامل الاستجابة للمركب العياري وهو يحدد حسب قوة و حساسية جهاز HPLC المستخدم و يحسب من

العلاقة:

$$R_f = \frac{Q}{A_{st}}$$

حيث أن :

Q: معامل التحديد الكمي للمركبات العيارية و هو ثابت (40ng/µl)

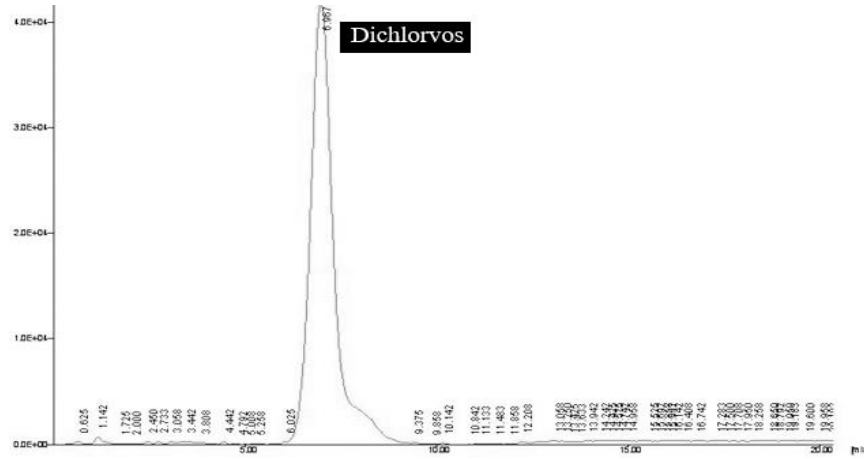
A_{st}: مساحة قمة مبيد المستخدم يؤخذ من الكروماتوغرامات وهي خاصة لكل مبيد و موجودة في الجدول رقم

(1):

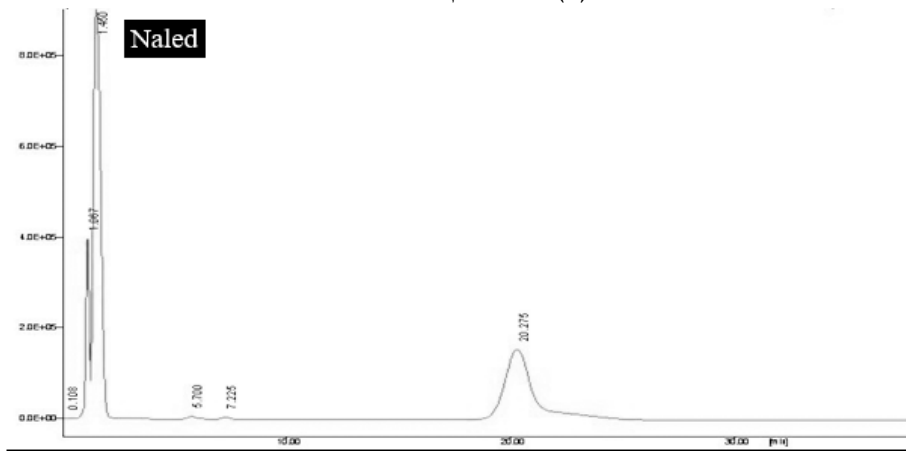
جدول (1) يوضح قيم المساحات و أزمدة الاحتفاظ للمبيدات المدروسة

	Peak Name	Rt (Min)	Abs.Wind	% Wind	Area	Factor
1	Unknown	0.192	0.10	0.00	143315.68	1.00000
2	NALED	2.658	0.10	0.00	46951.91	1.00000
3	DICHLOROVOS	1.108	0.10	0.00	358008.73	1.00000
4	PARATHION METHYL	1.575	0.10	0.00	127822.57	1.00000
5	DISULFUTON	1.817	0.10	0.00	244762.11	1.00000
6	DIAZINON	2.150	0.10	0.00	35017.49	1.00000
7	AZIPHOS METHYL	1.108	0.10	0.00	68392.78	1.00000
8	ETHION	6.967	0.10	0.00	96682.62	1.00000
9	COMAPHOS	6.217	0.10	0.00	76965.49	1.00000
10	DIMETHOAT	9.592	0.10	0.00	1045.00	1.00000

توضح الأشكال التالية (الشكلين 3-4) كروماتوغرامات عيارية لبعض المبيدات المدروسة:



الشكل (3) كروماتوغرام مبيد Dichlorvos



الشكل (4) كروماتوغرام مبيد Naled

النتائج والمناقشة:

بالاعتماد على منهجية البحث المذكورة أعلاه تم جمع عينات في فصلي الصيف عام 2020 و الشتاء عام 2021 و ذلك لدراسة مدى تأثير التراكيز بالعوامل الهيدرولوجية للمياه، تمت دراسة و تحديد تركيز عشر مبيدات عضوية فوسفورية ممتازة على سطح الرسوبيات الشاطئية لمدينة جبلة (منطقة صنوبر و منطقة ميناء الصيد) و تمت معالجتها بتقنيات تحليلية كروماتوغرافية HPLC و تم تحديد عامل الاستجابة R_f لكل مبيد وذلك ضمن شروط الجهاز المحددة، حيث نظمت تلك النتائج في جداول آخذين في عين الاعتبار العوامل الهيدرولوجية للمياه التي كان لها دوراً مهماً في تحديد مستويات تلك المبيدات المدروسة بالإضافة إلى البيئة المحيطة بمنطقة نهر صنوبر و منطقة ميناء الصيد حيث تم رصد وجود العديد من المبيدات الفوسفورية في معظم العينات المدروسة مما يدل على نشاط في استعمال تلك المبيدات ووصولها الى الرسوبيات البحرية.

1-موقع صنوبر:

تعد منطقة صنوبر امتداد لمحافظة اللاذقية من جهة الشمال وصولاً لمدينة جبلة إذ تعد من المناطق الزراعية الخصبة ذو تربة رملية ناعمة ذي سطح نوعي عالي ذي طبيعة كلسية ذات لون قاتم حيث غالباً ما يتم فيها زراعة الحمضيات.

ففي هذه المنطقة تمت دراسة ثلاثة مواقع و تم الاعتيان منها و هم : مجرى النهر و المصب و من المنطقة البحرية المقابلة للمصب .

لوحظ تغيرات فصلية للعوامل الهيدروكيميائية للمياه في نهر صنوبر كم هو مبين في الجدول (2) حيث أظهر الجدول تباين كبير في درجات الحرارة حيث تراوحت بين 11 في فصل الشتاء و 28 في فصل الصيف, بينما لاحظنا وجود تغير طفيف جداً في قيمة الحموضة pH بقيمة 7.3 في فصل الشتاء و 7.5 في فصل الصيف, أما الملوحة فقد تراوحت قيمتها بين 6.5 في فصل الصيف و 7.1 في فصل الشتاء .

كما لوحظ ارتفاع قيمة الملوحة مقارنة مع المياه النهرية لتبلغ 16 في فصل الشتاء و 15.8 في فصل الصيف و بلغت الحموضة في موقع المصب إلى 7.6 وكان تغيراً طفيفاً بين الفصلين بمعدل 0.1 تقريباً. أما الملوحة في المياه البحرية المقابلة لمصب نهر صنوبر فقد بلغت صيفاً 36 و شتاءً و شتاءً 35 في حين كانت الحموضة 8.1 في الفصلين في الموقع البحري.

الجدول (2) العوامل الهيدروكيميائية للمياه في موقع نهر صنوبر

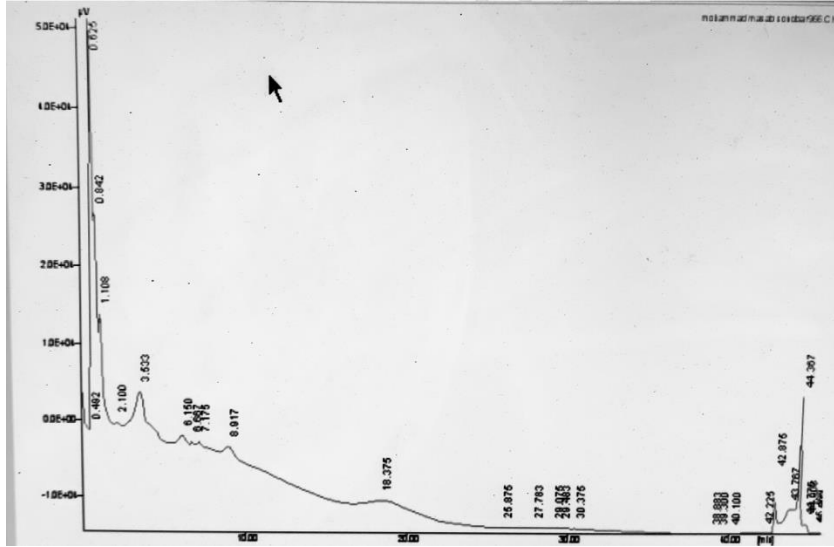
فصل الشتاء			فصل الصيف			الموقع /العوامل الهيدروكيميائية للمياه
الملوحة ‰	الحموضة PH	درجة الحرارة °C	الملوحة ‰	الحموضة PH	درجة الحرارة °C	
7.1	7.3	11	6.5	7.5	28	نهر صنوبر
16	7.6	11	15.8	7.7	28	مصب نهر صنوبر
35	8.1	11	36	8.15	28	بحر صنوبر

بينت النتائج وجود بعض المبيدات العضوية الفوسفورية في موقع نهر صنوبر في فصلي الصيف و الشتاء , و أهم هذه المبيدات dichlorvos ,naled ,comaphos, disulfaton حيث تراوحت التراكيز 3072 ng/g لمركب dichlorvos في فصل الصيف في حين لم يتم العثور على أي تركيز يذكر لذلك المركب في فصل الشتاء و كذلك الأمر بالنسبة لمركب naled حيث بلغ تركيزه في فصل الصيف 1900 ng/g و مركب disulfaton بتركيز 1900.5 ng/g صيفاً.

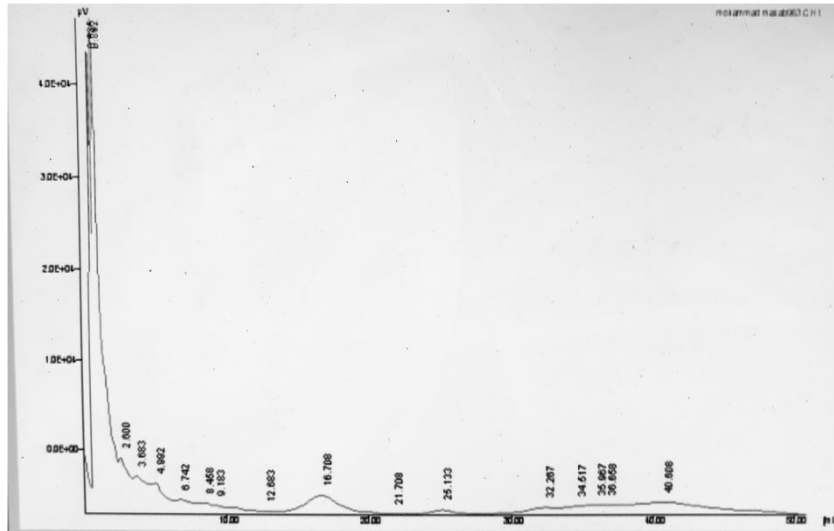
وتم الحصول على تراكيز للمبيدات الفوسفورية واقعة ضمن الحد المسموح به حسب منظمة الصحة العالمية فمثلاً بلغ تركيز مركب Ethion في موقع نهر صنوبر فصل الصيف 144.66ng/g أما في فصل الشتاء بلغ تركيزه 180ng/g.

و لوحظ أيضاً انخفاض تراكيز المبيدات عند الانتقال من الموقع النهري إلى الموقع البحري المقابل للمصب فنجد مثلاً انخفاض تركيز مبيد Dichlorvos ليصبح في فصل الصيف 465ng/g و في الشتاء 225.75ng/g و في الموقع البحري المقابل لمصب النهر أصبح تركيز هذا المبيد 88.78ng/g في فصل الصيف و 33.54ng/g في فصل الشتاء و كذلك الأمر بالنسبة لكل من مبيد Naled و Disulfaton حيث تمت ملاحظة انخفاض تراكيزهما مع الانتقال من النهر إلى البحر مروراً بنقطة المصب.

كما توضح الأشكال التالية (الشكلين 5-6) كروماتوغرامات العينات المدروسة في موقع مصب نهر صنوبر لكل من فصلي الصيف و الشتاء:



الشكل (5) كروماتوغرام موقع نهر صنوبر في فصل الصيف عام 2020



الشكل (6) كروماتوغرام موقع نهر صنوبر في فصل الشتاء عام 2021

إن الغاية من وجود الكروماتوغرامات هي تحديد مساحة المبيدات المدروسة في كل عينة حيث يبين الجدول (3) تراكيز بعض المبيدات العضوية الفوسفورية المدروسة في منطقة نهر صنوبر لثلاثة مواقع مدروسة

جدول (3) تراكيز بعض المبيدات العضوية الفوسفورية في مواقع منطقة نهر صنوبر مقاسة بوحدة ng/g

فصل الشتاء			فصل الصيف			التركيز الأعلى المسموح به ng/g	اسم المبيد
موقع البحر	موقع المصب	موقع النهر	موقع البحر	موقع المصب	موقع النهر		
33.54	225.75	Nd	88.78	465	3072	500	Dichlorovos
0.086	Nd	Nd	1.022	4.61	200.4	1000	M.parathion
0.077	0.1	Nd	2527	Nd	Nd	1000	Comaphos
Nd	0.6	4.2	Nd	Nd	Nd	750	Diazinon
31.35	2.03	Nd	62	165	1900	1000	Naled
Nd	0.1	Nd	Nd	0.25	17.115	2000	Dimethoate
Nd	Nd	180	30	3.75	144.66	1000	Ethion
Nd	Nd	7	Nd	Nd	Nd	1000	Mevinphos
17.64	Nd	Nd	79.2	304	1900.5	750	Disulfaton
Nd	Nd	Nd	Nd	34.3	Nd	2000	Azniphos Methyl
82.693	228.58	191.2	2788.002	976.91	7234.675		total

Nd : not detected

2-منطقة ميناء الصيد:

تعد منطقة ميناء الصيد في مدينة جبلة هي المكان الذي تقصده مراكب الصيد البحرية الصغيرة، و هي عبارة عن منطقة مائية مفتوحة، حيث تملك هذه المنطقة رسوبيات خشنة ذات سطح نوعي منخفض و يمكن أن تصل إليها المبيدات من خلال التيارات البحرية الدائمة.

من خلال الجدول (4) نلاحظ أنه تتراوح قيم درجات الحرارة إلى 28 في فصل الصيف و 11 في فصل الشتاء في حين كانت قيمة الحموضة 8.2 في كلا الفصولين، و كانت قيمة الملوحة تشير إلى 35 في فصل الشتاء و 36 في فصل الصيف.

جدول (4) العوامل الهيدرولوجية للمياه في منطقة ميناء الصيد

فصل الشتاء			فصل الصيف			الموقع /العوامل الهيدرولوجية
الملوحة ‰	الحموضة PH	درجة الحرارة °C	الملوحة ‰	الحموضة PH	درجة الحرارة °C	
35	8.2	11	36	8.2	28	ميناء الصيد

من خلال الجدول (5) نلاحظ وجود مبيدين بتراكيز مرتفعة أعلى من الحد المسموح به بحسب منظمة الصحة العالمية في موقع ميناء الصيد و هم Dichlorovos، Naled و أعلاهم تركيز Naled بقيمة تتراوح 1805ng/g في فصل الصيف يليه مركب Dichlorovos ذو التركيز 741ng/g و باقي المبيدات بتراكيز قليلة جداً ضمن الحد المسموح به، كما لوحظ أيضاً انعدام تراكيز المبيدات الفوسفورية في فصل الشتاء ما عدا مبيد Mevinphos الذي بلغت قيمته في فصل الشتاء 418ng/g و مبيد Diazinon أيضاً بلغت قيمة التركيز لديه 24.7ng/g .

جدول (5) تراكيز المبيدات في موقع ميناء الصيد مقاسة بوحدة ng/g

فصل الشتاء	فصل الصيف		
ميناء الصيد		التركيز الأعلى المسموح به ng/g	اسم المبيد
Nd	741	500	Dichlorovos
Nd	Nd	1000	M.parathion
Nd	Nd	1000	Comaphos
24.7	0.38	750	Diazinon
0.0001	1805	1000	Naled
0.002	Nd	2000	Dimethoate
Nd	84.7	1000	Ethion
418	Nd	1000	Mevinphos
Nd	247.6	750	Disulfaton
Nd	Nd	2000	Azniphos Methyl
442.7021	2878.68		total

مما سبق نلاحظ تواجد المبيدات العضوية الفوسفورية بتراكيز متفاوتة في جميع المواقع المدروسة لدى مقارنة النتائج بين فصلي الشتاء و الصيف نلاحظ أن المبيدات تكون في تراكيز أعلى في فصل الصيف منها في فصل الشتاء، فمثلاً إذا قارنا تركيز مبيد Dichlorovos نجد أنه في فصل الصيف يصل تركيزه إلى 3072ng/g وفي فصل الشتاء تركيزه عند نقطة المصب 225.75ng/g أي أن هذا المبيد في فصل الصيف يكون فوق الحد المسموح به (0,5 ppm) و مبيد Naled الذي يملك تركيزاً عالياً في فصل الصيف 1900ng/g وهو أعلى من الحد المسموح به (1 ppm) مقارنة في فصل الشتاء الذي يكون تركيزه 31.35ng/g في المنطقة البحرية المقابلة لمصب النهر.

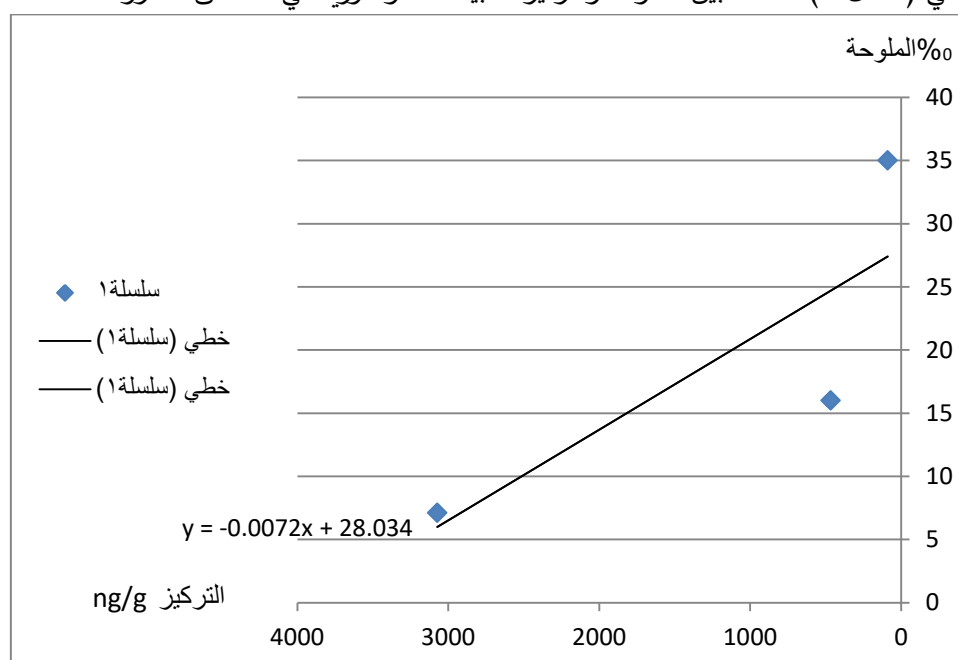
في حين سجلت بعض النتائج عدم وجود تراكيز للمبيدات أو وجودها بتراكيز قليلة جداً هذا يعني أنه لم يتم استخدامها بشكل متكرر كما الحال في المبيدات التي سجلت تراكيز مرتفعة كما هو الموضح في الجداول السابقة.

لاحظنا أيضاً أن هناك اختلافاً في تراكيز المبيدات العضوية الفوسفورية ما بين المناطق المعرضة لمياه الصرف الزراعية (منطقة صنوبر) و مناطق غير معرضة لصرف زراعي (منطقة ميناء الصيد)، حيث المناطق الزراعية يتم فيها استخدام المبيدات بشكل أكبر على مدار الفصول في كل عام فمثلاً لدينا في نهر صنوبر في فصل الصيف مجموع المبيدات الكلي يتراوح إلى (7234.675 ng/g)، في حين منطقة ميناء الصيد تصل إليها المبيدات الفوسفورية عن طريق التيارات المائية بنسب قليلة تتراوح إلى (2878.68 ng/g) تقريباً.

و تجدر الإشارة أن وجود تفاوت في التراكيز ما بين منطقة نهريه لمصب صنوبر و منطقة بحرية مقابلة لمصب النهر ومنطقة مصب النهر و ذلك تبعاً لاختلاف العوامل الهيدرولوجية للمياه، حيث كانت الملوحة و حموضة الماء منخفضتين لاحظنا تركيز المبيد مرتفعاً و يعزى هذا إلى التناوب العكسي ما بين الملوحة و الحموضة مع تركيز المبيدات.

من خلال الجدول (2) نلاحظ تركيز مبيد Dichlorovos واختلافه ما بين منطقة النهر (3072ng/g) و المصب (465ng/g) و المنطقة البحرية (88.78ng/g) و منطقة ميناء الصيد (741ng/g) في فصل الصيف و نلاحظ مركب Naled في منطقة النهر (1900ng/g) و المصب (165ng/g) و المنطقة البحرية المقابلة لمصب النهر (62ng/g) و ميناء الصيد (1805ng/g) يعزى سبب ذلك إلى طبيعة الرسوبيات المتواجدة في تلك المناطق المدروسة، إذ إن المنطقة النهرية هي منطقة ذات رسوبيات رملية ناعمة (حجم الحبيبات الرملية ناعم جداً) سطحها النوعي عال مقارنة مع بقية المناطق التي تحوي رسوبيات خشنة (حجم الحبيبات كبير نسبياً) ذات سطح نوعي مرتفع و هذا ما يؤدي إلى حدوث تراكم على أسطح تلك الحبيبات الرملية بشكل أكبر.

ويجب أن ننوه أيضاً على تأثير الملوحة على تراكيز و تواجد المبيدات العضوية الفوسفورية حيث نجد من خلال المخطط البياني (الشكل 5) العلاقة بين الملوحة و تركيز المبيدات الفوسفورية في المناطق المدروسة.



المخطط رقم (1) العلاقة بين تركيز المبيد و الملوحة في فصل الصيف في موقع نهر صنوبر

نلاحظ من خلال المخطط السابق انخفاض التركيز بازدياد الملوحة، أي أن التركيز في البيئات النهرية أعلى مما هي عليه في البيئات البحرية و نقطة المصب.

أما في فصل الشتاء فلاحظنا أنه لا يوجد استخدام للمبيدات بشكل كبير استناداً إلى النتائج التي ظهرت لدينا حيث كانت كل التراكيز أقل بكثير من الحد الأعلى المسموح به.

يعزى ذلك بسبب عدم استخدام المبيدات في فصل الشتاء بشكل كبير في كل من منطقة صنوبر و منطقة ميناء الصيد التي لا تصلها المبيدات عن طريق التيارات المائية، وما نستنتجه هو فرق كبير ما بين فصل الصيف و فصل الشتاء من حيث تواجد المبيدات و أيضاً تأثير كل من الملوحة و الحموضة في تركيز المبيدات العضوية الفوسفورية المدروسة في تلك المناطق.

الاستنتاجات والتوصيات:

• إن دراسة المبيدات في الرسوبيات الشاطئية (نهر صنوبر و ميناء الصيد) مهمة جداً لأنها تعد مؤشراً على تسمم الكائنات و ذلك لما تسببه تلك المبيدات في الأحياء البحرية حيث إن المبيدات المدروسة تثبط أنزيم كولين استراز ضمن السلسلة العصبية للكائن الحي و بالتالي يمكنها أن تنقل السمية الى الكائنات البرية عبر السلسلة الغذائية و منه إلى الإنسان.

• يجب كبح استخدام المبيدات بوساطة تدابير وقائية لكي نستطيع تأمين بيئة بحرية و شاطئية نظيفة نسبياً.

• كانت تراكيز المبيدات الفوسفورية التي تم رصدها مرتفعة ومن رتبة ng/g.

• إن موقع نهر صنوبر هو أكثر المناطق المدروسة انتشاراً لهذه الملوثات الأمر الذي يشير إلى تأثر هذه المنطقة بقنوات الصرف الصحي والزراعي التي تصب بشكل مباشر فيها بالإضافة للنشاط الزراعي في المناطق المحيطة بهما.

• بعض المبيدات المحظورة الاستخدام بسبب سميتها العالية تم الكشف عنها مثل Naled, Dichlorvos مما يدل على استعمالها غير النظامي.

• ضرورة الاستمرار في برامج المراقبة البيئية لمناطق أخرى من الشواطئ للوقوف على السويات التي يمكن أن تصل إليها هذه المركبات لرصد حالة زيادة تركيزها ووصولها إلى مستويات حدود السمية مع الزمن.

متابعة البحث في دراسة تراكيز هذه المبيدات في العينات المائية بالإضافة لتراكمها في الأحياء التي تعيش فيها لتقييم واقع التلوث بالمبيدات الفوسفورية في تلك المواقع.

References

- [1] Kara Ali ,A.PhD thesis. *Analytical study of organic pollutants and pesticides in coastal area*. Faculty of science, Tishreen University, 2000,5-12.
- [2] Kara Ali, A.2019. *study of organophosphorus pesticides in the soil of the Albasel Dam in Safita*. Basic science series.41.p:41-51.
- [3] C. Kalliora, C. Mamoulakis, E. Vasilopoulos. *Association of pesticide exposure with human congenital abnormalities*, Toxicol. Appl. Pharmacol. 58-75 (2018)
- [4] ALI, D.2020.master thesis. Determination of some organophosphorus pesticide residues in greenhouse soils study status: Burj Islam- Lattakia. Environmental chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen University ,syria.p:50-54.
- [5] Kara Ali A., Kawas J.,(2021) *Study of some organophosphorus in the coastal sediments of lattakia*. Journal of Tishreen university.
- [6] Abu-Qare, KISH AM.,2001.*Inhibition of cholinesterase enzymes following a single dermal dose of clorpyrifos and methyl parathion, alone and in combination, in pregnant rats*. J Toxicol Environ Health A. p:89-173.
- [7] Mohammad Hosein Naeenia, Yadollah Yaminia.(2011). *Combination of supercritical fluid extraction with dispersive liquid-liquid microextraction for extraction of organophosphorus pesticides from soil and marin sediment*.

- [8] Daood babael, zohre bashar doost.2007.*Environmental risk assessment of organophosphorus pesticides in the southern coastal of caspian sea.*
- [9] Kumar, et al. (2011).*Distribution of pesticides in sediments from municipal drains in Delhi, India.* Asian journal of scientific research, Vol. 7.p:507-513.
- [10] Sanchez Bayo.,2019.*Worldwide decline of the entomofauna: a review of its drivers.* Biol. Conserv.p:8-27.
- [11] Tomas.I.o.,(2007).*Distribution of pesticides residues in water, sediment and fish from Warri river delta state.*M.sc.thesis.university of benin.Nigeria.pp:43-105.
- [12] IAEA, 1997.*Determination of selected organophosphorus contaminants in marine sediments.* P:3-12.
- [13] USEPA, 1996. Method 3540C- soxhlet extraction.
- [14] Yin hailang, Zhengemi cao and xinhuanic.,2005. *Extraction of organochlorine pesticides in sediment using soxhlet, ultrasonic and accelerated solvent extraction techniques.*Journal of ocean university of China.4.p:173-176.
- [15] Supryadi., Utami., Aditya Dyah.,2015.*Organophosphate residue in different land use in mojogrdang karanganyar central java Indonesia.* Mod.Appl.Sci.p:87-96.
- [16] El-Diamony et al. 2017. *Adsorption of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid on different types of activated carbons based date palm pits.* Kinetic and thermodynamic studies, int. res.j.pure
- [17] Turmine et al.,2020. *Influence of dodecylsulfate adsorption on the stability of cerium oxide nanoparticle-based colloidal aqueous dispersions,*Langmuir p:14563-14572.