

تحديد تراكيز المبيد الفوسفوري العضوي Dichlorovos في المياه السطحية والجوفية في منطقة برج اسلام - اللاذقية

الدكتور طارق عراج*

الأستاذ الدكتور أحمد قره علي**

أحلام تاج الدين حواط***

(تاريخ الإيداع 2022 /10/25 - تاريخ النشر 2023 /1 / 23)

□ ملخص □

تناولت الدراسة تحديد تراكيز الأثر المتبقي لمبيد Dichlorovos من مجموعة المبيدات الفوسفورية العضوية في المياه السطحية والجوفية في قرية برج اسلام - محافظة اللاذقية. حيث جُمعت العينات على مدار عام كامل من شهر حزيران عام ٢٠١٩ إلى شهر آذار عام ٢٠٢٠. تم اعتماد طريقة الاستخلاص سائل- سائل للعينات المدروسة بمذيب الهكسان والأسيتون بنسبة (50:50) ثم تحليلها باستخدام تقنية High Performance Liquid Chromatography (HPLC) بواسطة كاشف UV-DAD. بينت النتائج وجود تراكيز عالية من المبيد المذكور في أغلب المواقع، تجاوزت الحد المسموح به، حيث أن أعلى تركيز لمبيد Dichlorovose عموماً كان في موقع مخرج نهر العرب (140.826 ppb) في شهر حزيران قبل دخوله للبحر، وقد أظهرت التحاليل تلوث المياه السطحية والجوفية بمبيد Dichlorovose في معظم المواقع المدروسة وفي أغلب فترات الاعتيان، كانت التراكيز المحددة من رتبة ppb، لوحظ أن التراكيز التي رُصدت في منطقة برج اسلام للمياه السطحية أعلى منها في المياه الجوفية، وأيضاً كانت هذه التراكيز أعلى من الحد المسموح به دولياً (0.1ppb). ومنه بينت النتائج أن المياه في المواقع المدروسة ملوثة بالمبيد الفوسفوري Dichlorovose رغم حظر استخدامه حيث صنف كمادة مسرطنة، وهذا دليل على استخدامه الكبير وغير الرشيد وهو ما تؤكد التراكيز العالية لهذا المبيد في المواقع المدروسة.

الكلمات المفتاحية: المبيدات الفوسفورية العضوية، Dichlorovose، تلوث المياه، HPLC، اللاذقية.

*دكتور في المعهد العالي لبحوث البيئة -جامعة تشرين- اللاذقية-سورية

** دكتور في المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية- سورية

*** طالبة ماجستير في المعهد العالي لبحوث البيئة -جامعة تشرين -اللاذقية-سورية

Determination of the concentrations of the organophosphorous pesticide Dichlorovos in surface and ground waters in the Burj Islam-Lattakia area

Prof. Tareq Arraj*
Prof. Ahmad Kara Ali**
Ahlam Hawaat***

(Received 25/10/2022.Accepted 23/1/2023)

□ABSTRACT □

The study dealt with determining the concentrations of the residual effect of Dichlorovos from a group of organophosphorous pesticides in surface and ground water in Burj Islam village - Lattakia Governorate.

Samples were collected over a year from June 2019 to March 2020.

The liquid-liquid extraction method was adopted for the studied samples using hexane and acetone solvents in a ratio of (50:50) and then analyzed using High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) by means of a UV-DAD detector.

The results showed that there were high concentrations of the aforementioned pesticide in most of the sites, which exceeded the permissible limit, as the highest concentration of Dichlorovos pesticide in general was at the outlet of the Arab River (140.826 ppb) in June. Before entering the sea, the analyzes showed contamination of surface and ground water with Dichlorofose pesticide in most of the studied sites and in most of the sampling periods, the determined concentrations were of the order of ppb. It was noted that the detected concentrations in the surface water area of Burj Islam were higher than in the groundwater, and that these concentrations were higher than the internationally permitted limit (0.1 parts per billion). The results showed that the water in the studied sites was contaminated with the phosphoric pesticide Dichlorofose, although it was banned as it was classified as a carcinogen. This is evidence of its large and irrational use, which is confirmed by the high concentrations of this pesticide in the studied sites.

Key words: Organophosphorous pesticide, Dichlorovos, pollution, water, HPLC, Latakia

*Professor in Environmental Chemistry-Higher Institute of Environment Researches-Tishreen University-Syria.

**Professor at the Higher Institute of Marine Research-Tishreen University-Latakia-Syria

***Master Student in Environmental Chemistry-Higher Institute of Environment Researches-Tishreen University-Syria

مقدمة:

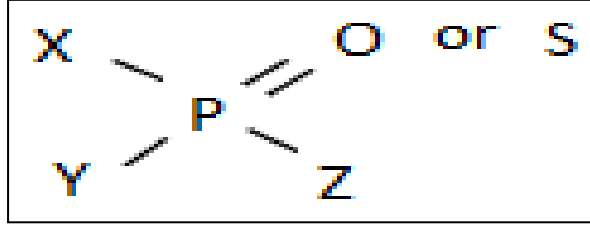
تقدر النفقات العالمية لمبيدات الآفات بحوالي ٣١.٨ مليار دولار في عام 2001م، وتشير التقديرات إلى استخدام أكثر من ١٠٠٠ تركيبة من مبيدات الآفات في جميع أنحاء العالم. حيث يمكن تصنيف مبيدات الآفات وفقاً لعدد من المعايير، بما في ذلك التركيب الكيميائي، وطريقة التعرض، وطريقة التطبيق. تشمل هذه التصنيفات أنواعاً منها: مبيدات الآفات، مبيدات الأعشاب، ومبيدات الحشرات، ومبيدات الفطريات، ومبيدات القوارض، ومواد التبخير (Horsak *et al.*, 2005).

علاوة على ذلك، فإن تطبيق مبيدات الآفات غير المنضبط، وسوء التخلص من بقايا هذه المبيدات، إضافة إلى استخدام المبيدات الحشرية غير القانونية والمهربة (حيث تتراوح نسبة مبيعاتها من ٢٠ إلى ٣٠% في البلدان النامية مقارنة مع البلدان المتقدمة والتي بلغت فيها ٥-٧%) يؤدي إلى تلوث المياه والتربة (Zikankuba *et al.*, 2019)، وإلى ظهور آثار ضارة على الإنسان وذلك نتيجة التعرض المزمّن لهذه المواد التي تعد جيدة الذوبان في الدهون ووفقاً للبيانات فإن دول الاتحاد الأوروبي تطبق حوالي ٣٠٠٠٠٠٠ طن من مبيدات الآفات على المحاصيل كل عام (Tankiewicz *et al.*, 2010)، وعالمياً تم استهلاك ٢.٢٦ مليون طن من المبيدات في عام ٢٠٠١ كان منها ٤٧.٥% مبيدات أعشاب، ٢٩.٥% مبيدات حشرية، ١٧.٥% مبيدات فطرية و ٥.٥% مبيدات حشرية أخرى (Sharma *et al.*, 2019)، فكانت النفقات حوالي ٣١.٨ مليار دولار (Horsak *et al.*, 2005)، وتوافق هذه القيمة ٢٥% من الناتج القومي للبلدان النامية في جميع أنحاء العالم (Bakirhan *et al.*, 2018).

تُستخدم المبيدات الفوسفورية العضوية OPPs على نطاق واسع وبكميات كبيرة، حيث تشكل واحدة من أكبر مجموعات المبيدات الكيميائية. استخدمت لأكثر من ٦٠ عاماً لحماية المحاصيل والثروة الحيوانية وصحة الإنسان (Derbalah *et al.*, 2019). تستخدم هذه المبيدات غالباً كمبيدات للفطريات ومبيدات أعشاب ومبيدات حشرية زراعية، حيث ينتمي حوالي ٤٠% من جميع المبيدات الحشرية التي يتم إنتاجها واستخدامها تجارياً إلى فئة المبيدات الفوسفورية العضوية (Kaushal *et al.*, 2021). يعود سبب استخدام المبيدات الفوسفورية العضوية إلى فعاليتها وكلفتها المنخفضة، لكنها تعتبر شديدة السمية (Costa, 2006)، فهي تؤثر على الأعصاب (Reed and Lim, 2011)، تذوب في المذيبات العضوية والدهون وقليلة الذوبان في الماء (Tankiewicz *et al.*, 2010).

استرات مشتقة من حمض الفوسفور (OPPs) تعتبر الـ

الشكل (١)، تصل للإنسان عن طريق الاتصال المباشر والابتلاع (Bakirhan *et al.*, 2018). OPPs من المواد التي تتواجد في المياه السطحية والمياه الجوفية بسبب المياه الملوثة الناتجة عن العمليات الصناعية والزراعية، وتعد من المبيدات السامة بسبب تراكمها البيولوجي (Torres-Palma and Serna-Galvis, 2018)، وتعتبر الـ OPPs من بين أكثر مبيدات الآفات استخداماً في الولايات المتحدة الأمريكية حيث تشكل هذه المبيدات نسبة 10% من إجمالي المبيدات المستخدمة و 75% منها يُستخدم في القطاع الزراعي (Miodovnik, 2019). يمكن أن تتحلل OPPs بسرعة عن طريق التحلل المائي في ضوء الشمس والهواء والتربة وقد تتحلل بيولوجياً بواسطة بكتيريا التربة، على الرغم من أن كميات صغيرة قد تبقى في الطعام ومياه الشرب.



الشكل ١: الصيغة العامة للمبيدات الفوسفورية العضوية

تختلف كميات مبيدات الآفات في مصادر المياه المختلفة (Saleh *et al.*, 2020)، فقد حددت المفوضية الأوروبية حدوداً قصوى للمخلفات عند 0.01mg/kg لأي بقايا مبيدات في عينات الأغذية (Bakirhan *et al.*, 2018)، لكنها لم تحدد أي قيمة لبقايا هذه المبيدات في مياه الشرب على مستوى العالم (El-Nahhal and El-Nahhal, 2021). أما الاتحاد الأوروبي (EU) يسمح بتركيز أقصى قدره 0.1µg/L لكل مبيد فردي و0.5µg/L من مجموع مبيدات الآفات في مياه الشرب (Berijani *et al.*, 2006).

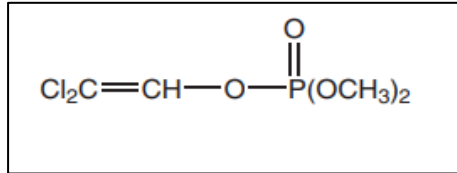
تشكل المبيدات الفوسفورية العضوية OPPs مصدر قلق كبير على الجهاز العصبي للإنسان وذلك اعتماداً على مستويات الجرعة (Reed and Lim, 2011)، ومن أعراض التعرض لا OPPs الصداع، والدوار، والغثيان، وفقدان ردود الفعل، والتشنجات، والغيبوبة، وحتى الموت (Bakirhan *et al.*, 2018)، حيث يموت قرابة ٢٠٠٠٠٠ شخص في المناطق الريفية والزراعية في البلدان النامية كل عام نتيجة تسمم ب OPPs (Jokanovic, 2009) (Tankiewicz *et al.*, 2010).

يعتبر Dichlorovos مبيد حشري فوسفوري عضوي مكلور ثنائي الميثوكسي اصطناعي (Mirajkar and Pope, 2005).
الاسم الكيميائي:

O,O-dimethyl-2,2-dichlorovinyl phosphate

التركيب الكيميائي موضح ب

الشكل 2 :



الشكل 2: الصيغة الكيميائية لمبيد Dichlorovos

يُستخدم في المقام الأول على نطاق واسع في العديد من البلدان لمكافحة الآفات الحشرية في المواقع الزراعية والتجارية والمنزلية والصناعية (Liu *et al.*, 2009) (Gan *et al.*, 2006)، ونظراً لارتفاع ضغط البخار، فإن Dichlorovos مفيد في مكافحة الحشرات في الأماكن المغلقة (على سبيل المثال، المستودعات والبيوت البلاستيكية وملاجئ الحيوانات والمنازل والمطاعم). يُفضل استخدامه بشكل عام بسبب فعاليته من

حيث التكلفة والنشاط الحيوي (Liu *et al.*, 2009) و أيضاً يعتبر Dichlorovos أحد منتجات تفكك Trichlorfon لمبيد الآفات الفوسفورية العضوية (Metrifonate). أما علامات السمية فتكون عبارة عن سيلان اللعاب والإسهال وصعوبة التنفس وارتعاش العضلات. هذا المبيد متوفر على شكل محاليل الزيت والمركبات القابلة للاستحلاب والأيروسولات والطعم. وتعتمد الحركية السمية لـ Dichlorovos في الأنسجة على التركيز ودرجة الحرارة (Martins *et al.*, 2021).

أهمية البحث وأهدافه

تأتي أهمية هذا البحث من ضرورة تقييم تلوث مياه الشرب القريبة من الزراعات المحمية بالمبيد الفوسفوري Dichlorovos وذلك لقلّة الدراسات السابقة التي تناولت الأثر المتبقي لهذا النوع من المبيدات وبالتالي عدم توفر معطيات تدل على وصول هذه المبيدات إلى الإنسان عن طريق مياه الشرب. ومن هنا أنت أهداف البحث:

- تحديد الأثر المتبقي للمبيد الفوسفوري Dichlorovos في المياه السطحية والجوفية القريبة من الزراعات المحمية.

- تقدير تراكيز هذه الأثار المتبقية ومقارنة مدى مطابقتها للمواصفات والمعايير العالمية.

طرائق ووسائل البحث:

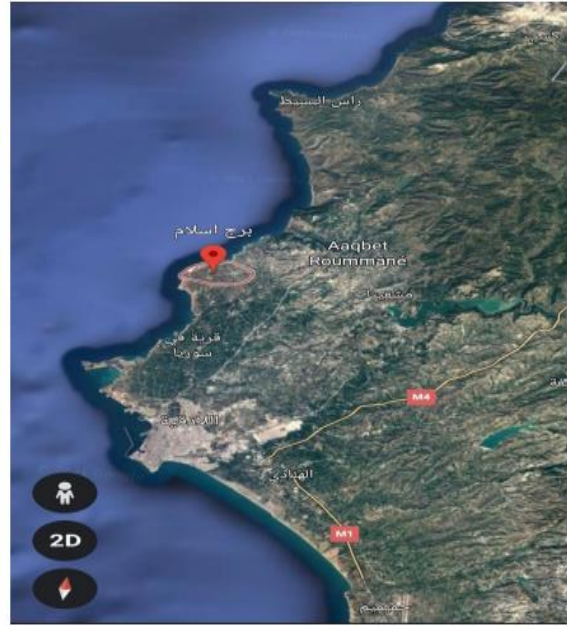
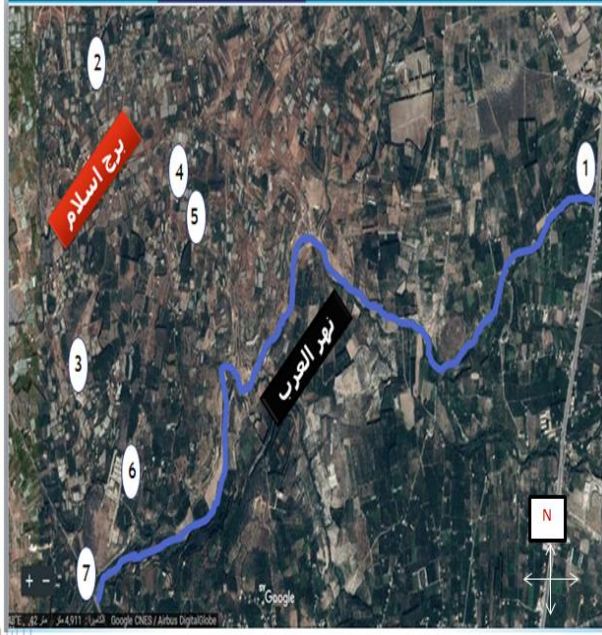
١- منطقة الدراسة

تقع منطقة الدراسة في سورية شمال محافظة اللاذقية ضمن قرية برج اسلام كما هو موضح في (الشكل ٣) حيث تبعد عن شاطئ البحر المتوسط مسافة ١ كم باتجاه الشرق ويحدها من الجنوب والشرق نهر العرب وتبلغ مساحتها ٣٦ كم^٢، وتحتوي هذه القرية على ما يقارب 3000 بيت محمي حسب بيانات الوحدة الإرشادية لعام 2018، تكثر فيها الزراعات المحمية حيث تتم زراعة الخيار والبندورة والفاصولياء (Ali, 2020).

مواقع الاعتيان وهي سبعة:

- الموقع الأول (A) St1: هو عبارة عن نقطة اعتيان تقع خارج قرية برج اسلام وهي بداية نهر العرب على الجسر بالقرب من مدخل قرية الشبيلية حيث يعد حوض النهر من الأحواض الصغيرة الفرعية في حوض الساحل، تُحيط بالنهر أشجار الزيتون والحمضيات.
- الموقع الثاني (B) St2: هو عبارة عن بئر يقع شمال القرية في منطقة مرتفعة، يوجد بالقرب منه زراعات محمية (خيار)، وكذلك بعض المنازل السكنية، ويوجد بالقرب منه أيضاً على بعد (200m) باتجاه الشمال الشرقي مبقرة صغيرة (> ١٠ رؤوس)، عمقه حوالي 135m صخري غير مكسي يستخدم يومياً للشرب والري.
- الموقع الثالث (C) St3: هو عبارة عن بئر يقع جنوب القرية في منطقة منخفضة، محاط بالزراعات المحمية والأراضي الزراعية، عمقه أكثر من 50m بقليل، يومي الاستمرار للري والشرب.
- الموقع الرابع (D) St4 والموقع الخامس (E) St5: هما عبارة عن بئرين يقعان غرب القرية في منطقة مرتفعة، لكن (D) St4 موقعه أعلى من (E) St5، وهما غير مكسيان وعلى عمق 40m، يتم استخدامهما للشرب والري حيث أن غزارتهما جيدة، بالقرب من (D) St4 ٧ بيوت محمية متصلة تزرع بالبندورة والخيار، وأيضاً منزل يبعد عنه 100m.

- الموقع السادس St6 (F): هو عبارة عن محطة آبار تابعة للمؤسسة العامة لمياه الشرب التي تتميز بضخ غزير (أكثر من 200m³/h)، وتضخ المياه لعدة قرى منها كرسانا والشبيلية وخرية الجوزية.....الخ. الآبار مكسية وعمق سطح المياه الجوفية حوالي 32m.
- الموقع السابع St7 (K): هو عبارة عن نقطة اعتيان في نهاية نهر العرب، حيث يوجد جسر يقع جنوب غرب قرية برج اسلام وذلك قبل وصول النهر الى مصبه في البحر.



الشكل ٣: صورة فضائية توضح موقع برج اسلام بالنسبة لمدينة اللاذقية ومواقع الاعتيان

٢- الأجهزة المستخدمة:

- ❖ قمع بوخنر موصل بمضخة تخلية مع ورق ترشيح قطبي بمسامية 0.45µm.
- ❖ جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC)، والمزود بمضخة ثنائية الطور (LC-20AT)، حاقن آلي (SIL-M20A)، كاشف UV-VIS مع نظام (SPD-M20A) Diode Array Detector ووحدة معالجة (CBM-20A)، عمود التحليل C18 (125 × 4 mm)، حزمة برمجية (LC Solution) HPLC.

- ❖ جهاز المبخر الدوار المزود بحمام مائي والموصول بمضخة تفريغ هواء.

٣- جمع العينات

بدأ الاعتيان من المواقع المدروسة في شهر حزيران عام ٢٠١٩ واستمر إلى شهر آذار عام ٢٠٢٠ بمعدل مرة كل شهرين تقريباً على مدار العام، حيث تم أخذ عينات المياه من النهر والآبار المدروسة في قرية برج اسلام حسب التوقيت الموضح في (جدول ١) لغرض البحث، وتم أخذ ثلاثة حجوم من كل موقع

كمكررات، قيست بعض المؤشرات الفيزيائية (درجة الحرارة، درجة الحموضة، تركيز الأملاح المنحلة)، ثم وضعت العينات المائية في عبوات بنية اللون عاتمة وخزنت في الظلام قبل إجراءات تحضير العينة.

جدول ١: مواعيد الاعتيان

رقم الاعتيان	تاريخ الاعتيان	
١	20/06/2019	حزيران
٢	19/08/2019	آب
٣	28/10/2019	تشرين الأول
٤	22/01/2020	كانون الثاني
5	04/03/2020	آذار

٤- العمل المخبري

تمت فلتر كل عينة مائية للتخلص من جميع الشوائب الموجودة فيها باستخدام قمع بوخزر ذو ورق ترشيح $0.45 \mu\text{m}$ ثم استخلصت كل عينة منها اعتماداً على طريقة الاستخلاص سائل-سائل باستخدام قمع الفصل حسب الطرق المرجعية (IAEA, 1997) و (USEP, 1996) بالمذيبات العضوية (1:1, n-Hexane : Acetone)، فصلت الطبقة المائية عن الطبقة العضوية حيث وضعت الخلاصة العضوية في عبوة عاتمة بنية اللون وغلفت بورق القصدير.

تم تركيز المستخلص العضوي باستخدام المبخر الدوار حيث تم تبخير العينة حتى 5ml علماً أن (درجة الحرارة لا تتجاوز 40 C° وذلك تجنباً لتحطم المركبات)، بعدها وضعت العينة بعبوات عاتمة صغيرة في حمام مائي (درجة الحرارة 37 C°) ومرر عليها تيار هادئ من غاز الأزوت حتى تمام الجفاف.

أخيراً تجهز العينة للحقن في جهاز HPLC حيث يذاب مستخلص العينة الجاف في 1ml من (ميتانول: ماء) بنسبة (١:١) وذلك ليتشابه مع المحاليل العيارية.

٥- الدراسة التحليلية

الشروط المعتمدة لتحليل الأثر المتبقي للمبيدات الفوسفورية العضوية ضمن جهاز HPLC موضحة في الجدول

التالي (جدول ٢):

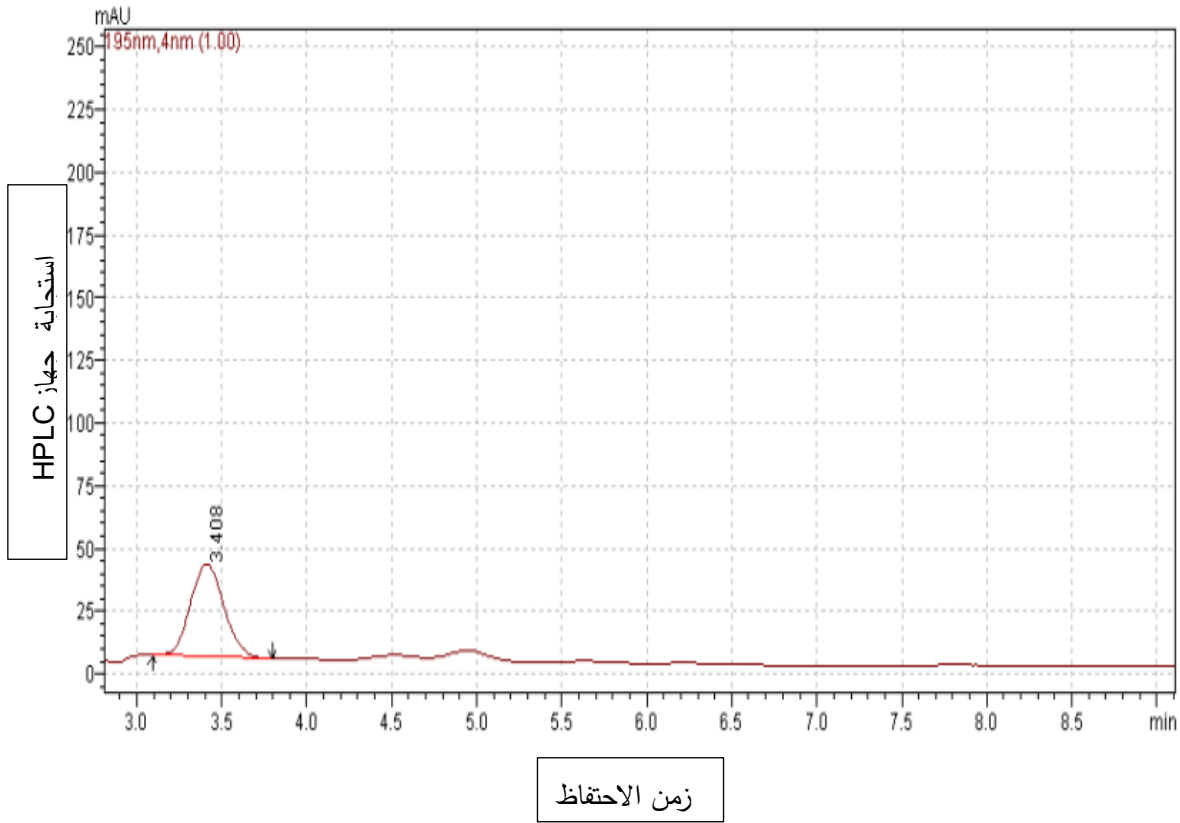
جدول ٢: شروط التحليل المتبعة

الكاشف	UV / DAD
الطور المتحرك	(أسيتونتريل : ماء) بنسبة (25:75)
عمود التحليل	C18 (125 × 4 mm)
حرارة الفرن	40 C°
التدفق	1 ml/min
حجم الحقنة	20 μl
طول الموجة	Dimethoate 200 nm Dichlorovos 195 nm

حلل المبيد الفوسفوري العضوي (Dichlorovos) باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC باستخدام كاشف الأشعة فوق البنفسجية (UV-Detector)، الطور المتحرك (Acetonitrile:Water) (75:25) بمعدل تدفق 1 ml/min حيث حقنت 20µl من العينة بواسطة حاقن يدوي.

إن عملية التحليل الكيفي للمبيد تمت بالطريقة العيارية وذلك من خلال مقارنة أزمان احتفاظ المحلول العياري التي هي معلومة التركيز والهوية وبالتالي يظهر في الشكل كروماتوغرام ناتج عن المبيد Dichlorovos للمبيد (3.4min حيث زمن الاحتفاظ 195nm) عند طول الموجة Dichlorovos

(الشكل 4)



الشكل 4 : قمة مركب Dichlorovos العياري

أما التحليل الكمي للمبيدات الفوسفورية في عينات المياه تم حسابه من خلال المعادلة الآتية:

$$C = \frac{R_f \cdot A \cdot V_{ext}}{V_{inj} \cdot V_l \cdot Rec}$$

حيث R_f : عامل الاستجابة للمحلول العياري علماً أن $R_f = \frac{C_{ST} \times V_{inj}}{A_{ST}}$

A : مساحة قمة العينة

V_{ext} : حجم الخلاصة (µL)

VI: حجم العينة الأساسية (L)

Vin: حجم العينة المحقونة (μL)

Rec: مردود الاستخلاص

النتائج والمناقشة:

تبيّن أن هناك وجود فعلي وكبير لـ Dichlorovose في هذه المنطقة حيث يوضح (جدول ٣) تركيز مبيد Dichlorovose مع حساب المتوسط الحسابي (X) للمكررات الثلاث للعينات المائية والانحراف المعياري (SD)، فقد تراوحت تراكيزه في الموقع St1 (بداية نهر العرب) بين أقل من حدود الكشف في شهر آذار إلى أعلى تركيز وهو 1.602 ppb في شهر آب والسبب يعود إلى وجود الموقع خارج نطاق الزراعات المحمية إلا أن هذه التراكيز تعد أعلى من الحدود المسموحة في مياه الشرب (0.1 ppb) ماعدا التركيز في شهر آذار الذي كان أدنى من حدود الكشف. في الموقع St2 ظهرت تراكيز لـ Dichlorovose في مياه البئر الذي يستخدم للري والشرب حيث وصل التركيز في شهر تشرين الأول لأعلى قيمة 63.984 ppb وهي قيمة عالية جداً في مياه الشرب. إن جميع التراكيز التي تم تحديدها أعلى من الحدود المسموحة لمياه الشرب، ويمكن تفسير الوصول المتأخر Dichlorovose إلى جرفه مع مياه الأمطار من مناطق أبعد ووصول المبيد إلى الحامل المائي العميق مقارنة بباقي الآبار 135 m.

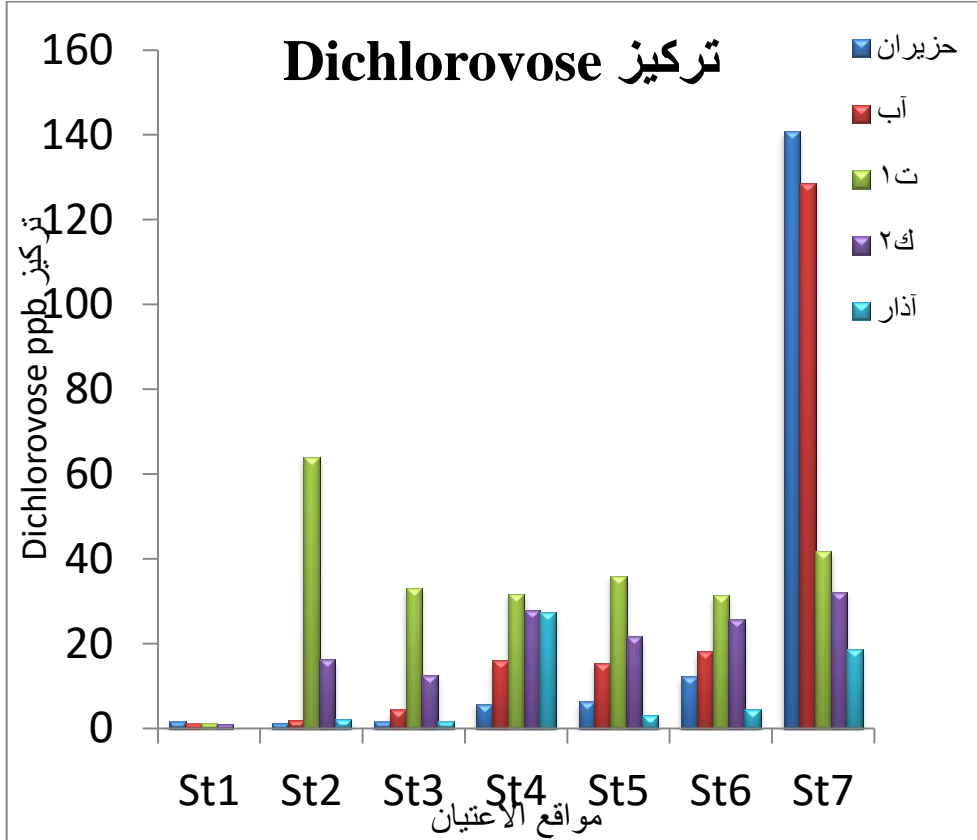
رُصد مبيد Dichlorovose في الموقع St3، حيث لوحظ أن أعلى قيمة للتراكيز في هذا الموقع هي في شهر تشرين الأول وتساوي 33.120 ppb، بينما كانت أدنى قيمة في شهر آذار 1.608 ppb، يعزى الارتفاع في تراكيز Dichlorovose في شهر تشرين الأول إلى أنواع المبيدات المستخدمة في نهاية الصيف للقضاء على العناكب، ووصولها مع مياه الأمطار إلى المصادر المائية، بينما قلت التراكيز في باقي فترات الاعتيان لأن الموقع يعتبر من المواقع الأقل زراعة بين باقي مواقع الاعتيان، وبالتالي هناك قلة في استخدام المبيدات، غير أن القيم لا زالت أعلى من الحدود المسموحة بشكل واضح لأنه رغم حظر استخدام هذا النوع من المبيدات فإنها لا زالت تستخدم بشكل عشوائي بعيداً عن الرقابة.

وأيضاً أظهرت النتائج ارتفاعاً في تركيز Dichlorovose فوق الحدود المسموحة في جميع فترات الاعتيان في الموقع St4، حيث وصلت أعلى قيمة له 31.757 ppb في شهر تشرين الثاني ويمكن أن يعزى ذلك إلى الاستخدام الكثيف للمبيدات المهربة الخاصة بقتل العناكب وإلى وصول المبيد إلى الحامل المائي للموقع بعد هطول الأمطار، بينما كانت القيمة حوالي 5.731 ppb في شهر حزيران، واتضح وجود تراكيز عالية جداً في جميع فترات الاعتيان الباقية. يفسر ذلك أيضاً باستخدام المزارعين في المنطقة التي تقع شرق هذا الموقع (نظراً لميل الأرض باتجاه الغرب) للمبيدات المهربة بكثافة كون المنطقة تتميز بانتشار الزراعات المحمية على نطاق واسع.

تظهر النتائج في الموقع St5 بأن أعلى قيمة للتركيز هي في شهر تشرين الأول أيضاً حيث كانت القيمة 35.806ppb تلاه في التركيز عينة شهر كانون الثاني 21.699 ppb بينما كانت قيمة التركيز أقل ما يمكن في شهر آذار فكانت 3.210 ppb، ويعزى ذلك إلى الزراعات المحمية المحيطة واستخدامها للعديد من المبيدات المهربة. أظهرت النتائج أن قيم تراكيز مبيد Dichlorovose في موقع آبار الشرب مطابقة لمثيلاتها في المواقع السابقة، فكان أعلى تركيز في شهر تشرين الأول وهو 31.401 ppb، بينما كان أقل تركيز في شهر حزيران 4.578 ppb، يمكن أن يُعزى ذلك إلى توضع الآبار في الجنوب الغربي للمناطق ذات الزراعات المحمية الأكثر كثافة وبالتالي فإن

معظم عمليات الرش للمياه ووصول المبيدات المستخدمة تصل إليها بعد الاستخدام الكثيف للمبيدات ومنها المبيد المحظور.

نلاحظ في الموقع St7 التركيز الأعلى لمبيد Dichlorovose كان في شهر حزيران 140.826 ppb يليها في القيمة تركيز Dichlorovose في شهر آب بينما كان التركيز في شهر آذار أدنى قيمة وهي 18.704 ppb . يمكن أن يعزى ارتفاع التركيز في شهر حزيران إلى الاستخدام الواسع للمبيدات صيفاً مع انتشار الآفات والعناكب كما أن مبيد Dichlorovose هو مبيد صحة عامة (أي أستخدم -قبل حظره- للقضاء على الجردان والآفات المشابهة لها) فيمكن القول بأن المبيدات المهربة تستخدم في الزراعات إضافة إلى استخدامها في الأنشطة السياحية (بالقرب من المصب) للقضاء على الحشرات (ذباب، بعوض) أو القوارض، بينما الارتفاع العالي في شهر تشرين الأول قد يعود إلى وصول رشاحات المبيد المستخدمة صيفاً والمغسولة مع الأمطار إلى مصب النهر. ثم يتناقص التركيز في فترات الاعتيان اللاحقة لأن الرش يخف بعد فصل الصيف ويتم التمديد بفعل الأمطار.



الشكل 5 : تركيز مبيد Dichlorovose في مواقع الاعتيان

جدول ٣: تركيز Dichlorovose في فترات الاعتيان

	حزيران	\bar{X}	SD	أب	\bar{X}	SD	تشرين الأول	\bar{X}	SD	كانون الثاني	\bar{X}	SD	آذار	\bar{X}	SD
St1	١.٥١٨	١.٦٠٢	٠.٠٧٥	١.٢٥٠	١.٢١٤	٠.٠٤١	١.١٤٣	١.١٢٣	٠.٠٣١	١.٠٨٠	١.٠٧١	٠.٠٠٩	<DL	-	-
	١.٦٦٢			١.٢٢٠			١.١٣٩			١.٠٧٢					
	١.٦٢٦			١.١٦٩			١.٠٨٦			١.٠٦٢					
St2	1.276	1.304	0.024	1.946	1.971	0.030	64.630	63.984	0.576	16.234	16.302	0.058	2.189	2.233	0.042
	1.315			2.006			63.801			16.336			2.273		
	1.321			1.962			63.522			16.337			2.235		
St3	1.635	1.629	0.027	4.371	4.417	0.042	33.059	33.120	0.308	12.696	12.554	0.132	1.575	1.608	0.029
	1.652			4.452			33.455			12.435			1.619		
	1.598			4.429			32.846			12.530			1.632		
St4	5.762	5.731	0.055	15.771	15.916	0.142	31.858	31.757	0.229	27.991	27.950	0.075	27.756	27.506	0.216
	5.764			16.055			31.494			27.863			27.376		
	5.666			15.922			31.918			27.996			27.386		
St5	6.425	6.340	0.075	15.445	15.311	0.161	35.896	35.806	0.209	21.829	21.699	0.112	3.239	3.210	0.042
	6.317			15.132			35.566			21.624			3.162		
	6.279			15.357			35.955			21.644			3.229		
St6	12.265	12.180	0.102	18.129	18.210	0.163	31.185	31.401	0.204	25.894	25.669	0.197	4.606	4.578	0.038
	12.066			18.102			31.426			25.592			4.534		
	12.210			18.397			31.592			25.521			4.594		
St7	142.40	140.82	1.39	127.66	128.50	0.78	42.02	41.66	0.34	32.06	32.01	0.33	18.87	18.70	0.14
	140.30			128.62			41.62			31.66			18.63		
	139.76			129.23			41.33			32.32			18.60		

بمناقشة جميع النتائج السابقة نلاحظ من (الشكل 5) أن أعلى تركيز لمبيد Dichlorovose عموماً كان في الموقع St7 وهو مصب النهر قبل دخوله للبحر حيث أن أعلى تركيز كان في أشهر الصيف وهي أشهر المكافحة الرئيسية للحشرات والقوارض، كما أن عمليات الرش لمياه الري والأمطار هي باتجاه النهر، وهو ما يظهر بوضوح كون التراكيز مازالت كبيرة في شهر تشرين الأول. يليه الموقع St2 من حيث زيادة تركيز Dichlorovose، بينما تقاربت باقي المواقع من حيث التراكيز وهذا يدل على أن الاستخدام الكبير لمبيد Dichlorovose هو استخدام غير مرشد وهذا ما تؤكد التراكيز العالية لهذا المبيد في آبار مياه الشرب (الموقع St6) حيث يعزى ذلك إلى الاستخدام العشوائي للمبيد الذي أدى إلى وصوله إلى الآبار والمجاري المائية وبتراكيز أعلى من الحدود المسموحة، يتوافق هذا مع نتائج دراسة تقدير تراكيز بعض المبيدات الفوسفورية في مياه سد الباسل في صافيتا (Kara Ali and Sultan, 2019).

الاستنتاجات

- المياه في المواقع المدروسة ملوثة بالمبيد الفوسفوري Dichlorovose رغم حظر استخدامه.
- وصل تركيز مبيد Dichlorovose إلى قيمة (140.826 ppb) في مياه مخرج نهر العرب في شهر حزيران.
- كانت تراكيز المبيد في المياه السطحية أعلى من تراكيزه في المياه الجوفية وذلك يعود لطبيعة المنطقة وجرف المبيد مع مياه الري أو الأمطار.
- كان تركيز مبيد Dichlorovose في فصل الصيف أعلى وذلك بسبب قلة الدفوقات المائية الواردة والاستخدام الكثيف للمبيد نظراً لانتشار الآفات.
- إن التراكيز الملحوظة عموماً مرتفعة (من رتبة ppb) وأعلى من الحد المسموح به عالمياً (0.1ppb).

المقترحات

- دراسة مبيد Dichlorovose في مواقع أخرى للزراعات المحمية وتقييم الأثر المتبقي له.
- دراسة وجود أنواع أخرى من المبيدات في العينات المائية بالإضافة لدراساتها في التربة والهواء والكائنات البحرية والرسوبيات وتقييم مدى التلوث بها.

المراجع

- ALI, D., 2020. *Determination of some Organophosphorus Pesticide Residues in Greenhouses Soils Study Status: Burj Islam - Lattakia*. Tishreen University, Higher Institute for Environmental Research.
- Bakirhan, N.K., Uslu, B., Ozkan, S.A., 2018. *The Detection of Pesticide in Foods Using Electrochemical Sensors*, in: Food Safety and Preservation. pp. 91–141. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814956-0.00005-6>
- Berijani, S., Assadi, Y., Anbia, M., Milani Hosseini, M.-R., Aghaee, E., 2006. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography–flame photometric detection: Very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water. *J. Chromatogr. A* 1123, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.05.010>
- Costa, L., 2006. *Current issues in organophosphate toxicology*. *Clin. Chim. Acta Int. J. Clin. Chem.* <https://doi.org/10.1016/J.CCA.2005.10.008>
- Derbalah, A., Chidya, R., Jadoon, W., Sakugawa, H., 2019. *Temporal trends in organophosphorus pesticides use and concentrations in river water in Japan, and risk assessment*. *J. Environ. Sci.* 79, 135–152. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.11.019>
- El-Nahhal, I., El-Nahhal, Y., 2021. *Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options*. *J. Environ. Manage.* 299, 113611. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113611>
- Gan, Q., Singh, R.M., Wu, T., Jans, U., 2006. *Kinetics and Mechanism of Degradation of Dichlorvos in Aqueous Solutions Containing Reduced Sulfur Species*. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5717–5723. <https://doi.org/10.1021/es060485c>
- Horsak, R.D., Bedient, P.B., Hamilton, M.C., Thomas, F.B., 2005. *Pesticides*, in: *Environmental Forensics*. Elsevier, pp. 143–165. <https://doi.org/10.1016/B978-012507751-4/50030-6>
- Jokanović, M., 2009. *Medical treatment of acute poisoning with organophosphorus and carbamate pesticides*. *Toxicol. Lett.* 190, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.07.025>
- Kara Ali, A., Sultan, I. (2019). "Estimating the concentrations of some organophosphorus pesticides in the al-Bassel dam water Safita-Syria". *Basic Sciences Series*. 41 (1), 174-182
- Kaushal, J., Khatri, M., Arya, S.K., 2021. *A treatise on Organophosphate pesticide pollution: Current strategies and advancements in their environmental degradation and elimination*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 207, 111483. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111483>
- Liu, C., Qiang, Z., Adams, C., Tian, F., Zhang, T., 2009. *Kinetics and mechanism for degradation of dichlorvos by permanganate in drinking water treatment*. *Water Res.* 43, 3435–3442. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.001>
- Martins, M.L., Jerônimo, G.T., Figueredo, A.B., Tancredo, K.R., Bertaglia, E.A., Furtado, W.E., Lehmann, N.B., Azevedo, P.F.O., Mouriño, J.L.P., 2021. *Chapter 4 - Antiparasitic agents*, in: Kibenge, F.S.B., Baldisserotto, B., Chong, R.S.-M. (Eds.), *Aquaculture Pharmacology*. Academic Press, pp. 169–217. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821339-1.00002-7>
- Miodovnik, A., 2019. *Prenatal Exposure to Industrial Chemicals and Pesticides and Effects on Neurodevelopment*, in: *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, pp. 342–352. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11008-5>

- Mirajkar, N., Pope, C.N., 2005. Dichlorvos, in: Wexler, P. (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)*. Elsevier, New York, pp. 13–15.
<https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00317-3>
- Reed, N.R., Lim, L.O., 2011. *Organophosphate Insecticides: Neurodevelopmental Effects*, in: Encyclopedia of Environmental Health. Elsevier, pp. 283–290. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52272-6.00571-7>
- Saleh, I.A., Zouari, N., Al-Ghouti, M.A., 2020. *Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches*. *Environ. Technol. Innov.* 19, 101026. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>
- Sharma, A., Kumar, V., Shahzad, B., Tanveer, M., Sidhu, G.P.S., Handa, N., Kohli, S.K., Yadav, P., Bali, A.S., Parihar, R.D., Dar, O.I., Singh, K., Jasrotia, S., Bakshi, P., Ramakrishnan, M., Kumar, S., Bhardwaj, R., Thukral, A.K., 2019. *Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem*. *SN Appl. Sci.* 1, 1446. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1>
- Tankiewicz, M., Fenik, J., Biziuk, M., 2010. *Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples*. *TrAC Trends Anal. Chem.* 29, 1050–1063. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.05.008>
- Torres-Palma, R.A., Serna-Galvis, E.A., 2018. *Sonolysis*, in: *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*. Elsevier, pp. 177–213. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00007-3>
- Zikankuba, V.L., Mwanyika, G., Ntwenya, J.E., James, A., 2019. *Pesticide regulations and their malpractice implications on food and environment safety*. *Cogent Food Agric.* 5, 1601544. <https://doi.org/10.1080/23311932.2019.1601544>