فـصـلنامـه علمی ـ پژوهشی علـوم‌محیـطی، دوره یازدهم، شـمـاره ۳، پائیز ۱۳۹۲
Environmental Sciences Journal, Vol. 11, No. 3, Fall 2013

ارتباط غلظت باقی‌مانده آفت‌کش‌های آلی فسفره و کلره در آب و رسوب

کامیارطاهری[۱] و نادر بهرامی‌فر[۲*]

[۱] دانش‌آموخته کارشناسی ارشد محیط‌زیست، دانشکده منابع‌طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور
[۲] دانشیار گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع‌طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور

تاریخ دریافت: ... تاریخ چاپ:.....

چکیده

در این تحقیق ارتباط غلظت باقی‌مانده ۳ آفت‌کش آلی فسفره[۱] و ۱۱ آفت‌کش آلی کلره[۲] در آب و رسوب با فصول سال در رودخانه سیاه‌رود قائم‌شهر (در استان مازندران ایران) مورد بررسی قرار گرفت. آب و رسوب رودخانه سیاه‌رود از ۷ ایستگاه در سه فصل نمونه‌برداری شد و غلظت آفت‌کش‌ها توسط دستگاه GC/ECD[۳] اندازه‌گیری شد. در نمونه‌های آب غلظت DDTها از مقدار LOD[۴] تا ۰/۰۵۰، سیکلودین[۵]ها از LOD تا ۰/۰۲۰، HCHها از LOD تا ۰/۷۸، و آفت‌کش‌های آلی فسفره تا ۱/۸۶ میکروگرم در هر لیتر بود؛ در نمونه‌های رسوب نیز DDTها از LOD تا ۰/۰۸۰، سیکلودین‌ها تا ۰/۰۴، HCHها تا ۰/۱۷، و آفت‌کش‌های آلی فسفره تا ۳/۲۹ میکروگرم در هر گرم وزن خشک (µgr/gdw) بوده است. بررسی اثر فصول بر غلظت آفت‌کش‌ها در آب و رسوب نشان داد که: در فصل تابستان غلظت همه سموم بیشینه است؛ در تمامی نمونه‌های آب و رسوب، در همه ایستگاه‌ها و در سه فصل، غلظت سموم آلی فسفره به‌دلیل مصرف فعلی آن‌ها بیشتر بود؛ اختلاف بسیار زیاد غلظت این سموم در تابستان ــ در مقایسه با غلظت‌شان در پاییز و بهار ــ ناشی از نیمه‌عمر بسیار پایین سموم آلی فسفره در آب و نیز در رسوب است (P-value>.01).

کلمات کلیدی: آفت‌کش‌های آلی فسفره و کلره، فصل، گاز کروماتوگرافی، سیاه‌رود قائم‌شهر.

Residues Concentration Relationship of Organophosphorus Pesticides and Organochlorine Pesticides in Water and Sediment in Different Seasons in the Siahrud River from Qaemshahr

Kamyar Taheri[*1] and Nadere Bahramifar[2]

[4] ???

Abstract

In this research residues concentration relationship of 3 organophosphorus pesticides and 11 organochlorine pesticides in water and sediment in different seasons in the Siahrud River from Qaemshahr (Mazandaran, Iran) were studied. Water and sediment from Qaemshahr Siahrud River was sampled from 7 stations in 3 seasons and the concentration of pesticides was measured by GC/ECD device. Water samples with a concentration of DDTs from the LOD to 0.050 µgr/l and cyclodiene from the LOD to 0.020 µgr/l and HCH from the LOD to 0.78 µgr/l and organophosphorus pesticides to 1.86 µgr/l and sediment samples DDT from LOD to 0.080 µg/g dw and cyclodiene to 0.04 HCH to 0.17 µg/g dw and organophosphorus pesticides was to 3.29 µg/g. Effect of seasons on the concentration of pesticides in water and sediment showed the highest concentration for all pesticides in summer and all water and sediment samples at all stations and in three seasons. Organophosphorus concentrations were higher due to high current consumption and very low their half-life in the water. The sediment is causing enormous difference in the concentration of pesticides in the summer with a concentration in autumn and spring.

Keywords: Organophosphorus pesticide, Organochlorine pesticide, Season, Gas Chromatography, Siahrud River, Qaemshahr.

* Corresponding author. *E-mail Address*: nbahramifar@yahoo.com

۱- مقدمه

برای حفاظت از محصولات در برابر آفات و بیماری‌ها، هرساله مقادیر زیادی آفت‌کش در جهان مصرف می‌شود که علاوه بر محیط‌زیست، سلامت مصرف‌کنندگان را نیز تهدید می‌کند [۳]. آلودگی ناشی از آفت‌کش‌ها در آب، به‌دلیل اثرات بلندمدت و سمیت بالای آفت‌کش‌ها، یک مشکل زیست‌محیطی است که در چند دهه اخیر منجر به نگرانی درمورد سلامت عمومی و گونه‌های غیر هدف شده است. باید توجه داشت که بعضی از حشرات و قارچ‌ها در مقابل ترکیبات شیمیایی به‌مرور زمان مقاوم می‌شوند و بدین‌ترتیب کشاورزان، پس از گذشت مدتی از استعمال، غلظت‌های بالاتری را مصرف می‌کنند که منجر به نگرانی درمورد بقایای سموم و تأثیر آن بر محیط‌زیست می‌شود [۸]. آلاینده‌های آلی پایدار ترکیباتی با گسترش وسیع در محیط‌زیست هستند که به‌منزله یکی از مشکلات آلودگی جهان شناخته می‌شوند. این ترکیبات به‌علت برخورداری از خواص آب‌گریزی، با تجمع در بدن موجودات زنده از طریق زنجیره غذایی انتقال می‌یابند [۱۴]. با تخلیه ترکیبات آلاینده آلی پایدار به محیط‌های آبی، معمولاً این ترکیبات در سه فاز آب، رسوب و موجودات آبزی پراکنده می‌شوند [۱۵]. رسوبات یکی از مهم‌ترین مکان‌ها برای ته‌نشینی این سموم در محیط‌های آبی هستند [۱۶]. مطالعه آب و رسوبات به‌عنوان یکی از مهم‌ترین راه‌های ورود این سموم به بدن اندام‌وارگان آبزی، به‌خصوص برای موجوداتی که در رسوبات زندگی می‌کنند و به آن وابسته‌اند، ضروری است [۱۷]. به‌علاوه تجزیه و تحلیل این سموم اطلاعات زیادی درباره منابع تولید این سموم ارائه می‌دهد [۱۸]. در حال حاضر نگرانی زیادی درمورد استفاده بی‌رویه یا سوء استفاده از آفت‌کش‌ها و تأثیرات آن بر محیط‌زیست و سلامت انسان وجود دارد. این نگرانی تا حدی است که برنامه‌های کاهش استفاده از آفت‌کش‌ها، به‌عنوان قسمتی از راهبرد اصلی کشاورزی و حتی دیگر کاربری‌ها، ضرورت می‌یابد. فقدان اطلاعات پایه درمورد آفت‌کش‌ها در آب‌های سطحی، محدودیتی است برای تعیین مقادیر استانداردی که براساس آن بتوان برنامه‌های کاهش استفاده از آفت‌کش‌ها را تنظیم کرد.

رابطه فصول و غلظت باقی‌مانده آفت‌کش‌های آلی فسفره و کلره مشخص می‌کند که غلظت کدام سم و در چه فصلی از مقدار استاندارد بالاتر است؛ کدام سم بیشترین نگرانی را ایجاد می‌کند، یا در چه فصولی نگرانی درمورد سموم کم‌تر است. آگاهی از این رابطه بر مقدار و زمان استفاده از این منبع ـــ مثل کشاورزی، دامداری، تفریحی، ماهیگیری و غیره ـــ تأثیر می‌گذارد و برنامه‌های کاهش و کنترل را به‌نحو احسن سامان‌دهی کند. با توجه به آنچه که گفته شد، اهمیت پایش آلودگی ناشی از حشره‌کش‌ها و رابطه آن با فصول در رودخانه سیاه‌رود، که هم از نظر فعالیت‌های انسانی و هم از نظر زیست‌محیطی یکی از رودخانه‌های مهم شمال کشور است، به‌خوبی نمایان می‌شود.

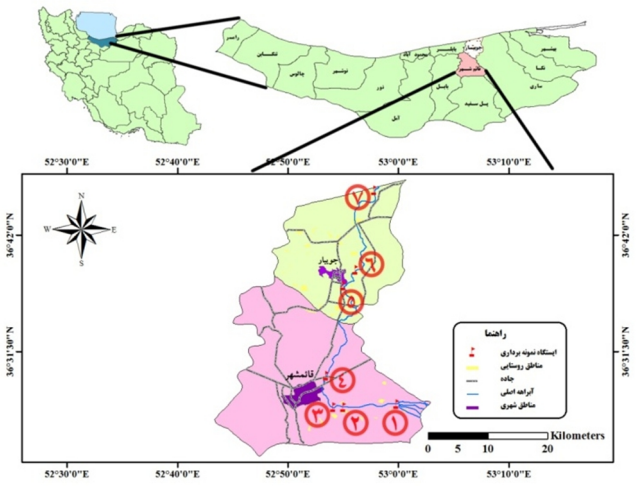
۲- مواد و روش ها

۲- ۱- مواد شیمیایی

کلیه استانداردهای سموم آلی فسفره و کلره و استاندارد داخلی (پنتاکلرونیتروبنزن) از شرکت زیگما آلدریچ[۶] آلمان و نیز از حلال‌های نرمال هگزان، دی‌کلرومتان، دی‌اتیل اتر، متیل ترت‌بوتیل اتر[۷]، متانول، اتیل استات، مس، اسید نیتریک، سولفات سدیم، فلوریسیل از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

۲- ۲- منطقه مورد مطالعه و نمونه‌برداری

حوزه رودخانه سیاه‌رود با مساحتی بالغ بر ۱۰۰۷۰ هکتار در استان مازندران و در شهرستان قائم‌شهر و جویبار است (شکل ۱). طول این رودخانه ۷۵ کیلومتر است. بالادست رودخانه پوشیده از جنگل‌های بکر و طبیعی است، اما مسیر پایین‌دست آن را جنگل‌های دست‌خورده و کشاورزی تشکیل می‌دهد. به‌دلیل مستعد بودن خاک و مناسب بودن آب و هوا در منطقه، کشاورزی توسعه فراوانی یافته است. در بخش‌های میانی، بعد از عبور از قائم‌شهر، رودخانه بیشتر کاربرد کشاورزی دارد؛ این رودخانه زمین‌های کشاورزی ۳۰ روستا را آبیاری می‌کند و آلودگی آن نگرانی‌های زیادی را فراهم آورده است.



شکل ۱- نقشه منطقه مورد مطالعه و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری

در این تحقیق نمونه‌برداری در سه فصل تابستان (۱۵ مرداد)، پاییز (۱۵ آبان)، و بهار (۱۵ اردیبهشت) ۱۳۹۱ انجام گرفت. برای انتخاب ایستگاه‌ها، از نقشه کاربری اراضی استفاده شد. هر ایستگاه مابین دو کاربری قرار گرفته و براین اساس ۷ ایستگاه مشخص شد (شکل ۱). در هر ایستگاه ۳ نمونه (۳ تکرار) آب با استفاده از نمونه‌بردار افقی آب[۸]، و سه نمونه رسوب با استفاده از نمونه‌بردار ستونی[۹] برداشته شد. نمونه رسوب از ۵ سانتی‌متری بالایی سطح رسوب رودخانه برداشته شد و همه نمونه‌ها را در ظروف شیشه‌ای که از قبل با حلال استون شسته بودند، قرار داده و در داخل یخ به آزمایشگاه منتقل کردند.

۲-۳- آماده‌سازی نمونه‌ها

۲-۳-۱- آماده کردن نمونه‌های آب

نمونه‌ها را ابتدا با فیلتر فیبر شیشه‌ای با منافذ ۰/۵µm صاف کردند. ۵۰۰ml از هر نمونه را جدا کرده و به هر کدام ۵۰µl از استاندارد داخلی پنتاکلرونیتروبنزن[۱۰] با غلظت ۵µgr/l اضافه شد. برای استخراج و پیش‌تغلیظ سموم آلی کلره و آلی فسفره از کارتریج فاز جامد (مدل TELOS ENV 200 mg/3ml SPE Column) استفاده شد. ابتدا کارتریج با ۱۰ml متانول و سپس ۱۰ml آب مقطر آماده‌سازی، و بلافاصله ۵۰۰ml نمونه آب با سرعت جریان ۱۰ml در دقیقه از آن عبور داده شد. بدین‌ترتیب سموم شیمیایی آلی کلره و فسفره، و نیز استاندارد داخلی روی فاز جامد جذب شدند. پس از عبور کامل نمونه، ۱۰ml آب مقطر نیز از کارتریج عبور داده شد و به دنبال آن با مکش هوا از داخل کارتریج به‌مدت ۱۰ دقیقه، فاز جامد خشک شد. سپس ترکیبات جذب شده با ۱۰ml اتیل‌استات از فاز جامد کارتریج شست‌وشو و جمع‌آوری شد و در نهایت حجم حلال اتیل‌استات با استفاده از جریان ملایمی از گاز نیتروژن به حدود ۰/۵ml رسانده شد [۱۱]. برای این که نرمال هگزان جایگزین حلال آن شود، از حلال MTBE استفاده کرده و با چندین بار اضافه‌کردن آن، و نیز با استفاده از جریان ملایم نیتروژن و در نهایت اضافه کردن نرمال‌هگزان، حجم نهایی به ۵۰۰µl رسانده شد. برای شناسایی و اندازه‌گیری آفت‌کش‌های آلی کلره و فسفره، ۱µl از محلول استخراج شده نهایی به دستگاه GC تزریق شد [۱۰، ۱۱].

۲-۳-۲- روش آماده‌سازی رسوب

نمونه‌ها را بعد از انتقال به آزمایشگاه، بلافاصله داخل پلیت در فریزدرایر قرار داده تا خشک شوند. سپس آن‌ها را با الک ۶۳µm الک شدند [۱۳]. ۵ گرم از نمونه خشک و الک شده به‌همراه ۲گرم مس فعال‌شده با استفاده از اسیدنیتریک رقیق (۴٪) و ۱ گرم سولفات سدیم (فعال شده در دمای ۱۲۰°C به مدت ۱۲ ساعت) با هم مخلوط شد. سپس به آن ۵۰µl از استاندارد داخلی PCNB با غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد. در ادامه، استخراج

توسط ۱۰۰ml از حلال‌های نرمال هگزان و دی‌کلرومتان به نسبت ۱:۱ به‌مدت ۴۰ دقیقه در دمای محیط و در حمام مافوق صوت انجام شد. قسمت بالایی محلول استخراج شده را با استفاده از فیلتر جدا کرده و برای بار دوم به رسوب برجای مانده، ۶۰ml از حلال‌های مذکور با همان نسبت اضافه و به‌مدت ۴۰ دقیقه دیگر در داخل حمام مافوق صوت قرار داده شد. محلول استخراج‌شده به محلول قبلی اضافه شد و حجم آن ابتدا توسط دستگاه تبخیرکننده دوار به حدود ۱۰ml رسید و سپس توسط جریان ملایمی از گاز نیتروژن به ۰/۵ml رسانده شد [۱۰، ۱۱].

۲-۳-۳- تمیزسازی[11] محلول استخراج‌شده

برای تمیزسازی از ستون‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۱۰ml و ارتفاع ۳۰cm استفاده شد. ستون مورد نظر به‌ترتیب از پایین به بالا با مواد زیر پر شد: یک تکه کاغذ صافی SS، یک تکه پشم شیشه، ۱۰ گرم فلوریسیل که به‌مدت یک شب در دمای ۹۰°C در آون قرار داشته و به‌صورت فعال درآمده و با آب مقطر (۶٪ wt/vol) نیمه‌فعال شد. در بالاترین قسمت نیز به اندازه ۱cm از ارتفاع ستون، سولفات سدیم فعال‌شده در نظر گرفته شد. ستون مورد نظر با ۲۰ml نرمال‌هگزان شسته شد و سپس محلول از آن عبور داده شد. ظرف حاوی محلول استخراج شده نیز با مقداری از نرمال‌هگزان شست‌وشو و آن نیز از ستون عبور داده شد. سپس ۵۰ml از محلول حلال‌های دی‌اتیل‌اتر و نرمال‌هگزان به نسبت ۱۰:۳ از ستون عبور داده شد و در نهایت کل محلول جمع‌آوری شده را با استفاده از تبخیرکننده دوار[12] و سپس جریان ملایم گاز نیتروژن به حجم ۰/۵ میلی‌لیتر رسانده و حلال آن توسط حلال MTBE با حلال نرمال‌هگزان تعویض و در نهایت حجم نهایی به ۵۰۰µl رسانده شد [۹، ۱۱]. ۱میکرولیتر از این محلول به دستگاه گازکروماتوگرافی تزریق شد.

۲-٤- آنالیز دستگاهی

شناسایی و اندازه‌گیری بقایای آفت‌کش‌های آلی کلره و فسفره در نمونه‌های استخراج شده آب و رسوب به‌وسیله دستگاه گازکروماتوگرافی مدل ۱۰۰۰ ساخت شرکت DANI (ایتالیا) مجهز به ستون کاپیلاری اوپتیما-۵ به‌طول ۶۰متر، قطر داخلی ۰/۲۵mm و ضخامت فیلم ۰/۲۵µm و آشکارساز بسیار حساس ECD انجام شد. دمای محل تزریق در ۲۵۰°C و دمای آشکارساز در ۳۰۰°C تنظیم شد. دمای اولیه ستون برای مدت ۱ دقیقه در دمای اولیه ۱۰۰°C نگه‌داری شد و سپس با سرعت ۱۰°C در دقیقه به دمای ۲۴۰°C رسانده شد. پس از ۱ دقیقه توقف، دمای ستون با سرعت ۱°C در دقیقه به ۲۶۰°C رسانده شد و یک دقیقه در این دما باقی ماند. در نهایت با سرعت ۱۰°Cدر دقیقه به دمای ۳۰۰°C رسید و ۱۰ دقیقه نیز در این دما نگه داشته شد [۲، ۱۲]. گاز هلیم با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد با سرعت جریان ۲ml/min به‌عنوان گاز حامل به کار رفت. سموم کلره و فسفره در نمونه‌های آب و رسوب از طریق مقایسه زمان بازداری پیک‌های مشاهده شده در کروماتوگرام حاصل از نمونه با کروماتوگرام حاصل از تزریق محلول‌های استاندارد شناسایی شد. غلظت هریک از سموم نیز با استفاده از سطح زیر پیک نمونه‌ها نسبت به استاندارد داخلی و قرار دادن آن در معادله منحنی کالیبراسیون استاندارد سموم محاسبه شد. از نسبت سطح زیر پیک نمونه به سطح زیر پیک استاندارد داخلی به‌عنوان پاسخ تجزیه‌ای برای محاسبه غلظت استفاده شد.

مقادیر LOD برای آفت‌کش‌های آلی کلره بین ۲ تا ۸µg/l و برای آفت‌کش‌های آلی فسفره بین ۱ تا ۵µg/l در نمونه‌های آبی بود و درصد بازیابی این روش برای آفت‌کش‌های آلی کلره بین ۹۵٪ الی ۱۰۴٪ و درصد بازیابی برای آفت‌کش‌های آلی فسفره بین ۹۰٪ الی ۱۱۰٪ بود.

۲-۵- روش آنالیز آماری

آنالیز آماری توسط نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۸ انجام شد. برای بررسی نرمال بودن داده‌ها از آزمون کالموگراف ـ اسمیرنوف[13] استفاده شد؛ چنانچه داده‌ها همگن بود از آزمون‌های دانکن[14] و در غیر این صورت از آزمون دانت-تی۳[15] استفاده شد. در مواردی که داده‌ها نرمال نبودند یا امکان نرمال کردن آن‌ها وجود نداشت، برای مقایسه کلی داده‌ها از آزمون ناپارامتریک کروسکال ـ والیس[16] استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

نتایج بدست آمده از اندازه گیری سموم در آب و رسوب به

شرح زیر است:

میزان سموم در آب:

2,4'-DDT: بالاترین غلظت در تابستان (ایستگاه۷) برابر ۰/۰۲۴µg/l

4,4'-DDT: بالاترین غلظت ۰/۰۱۴µg/l (ایستگاه ۷) در تابستان

2,4'-DDD: LOD تا ۰/۰۵۰µg/l در ایستگاه ۷ در تابستان

4,4'-DDD: میزان غلظت در همه ایستگاه‌ها پایین‌تر از LOD غیر از ایستگاه ۷ با میانگین غلظت ۰/۰۱۰µg/l و حداکثر غلظت ۰/۰۲۸ µg/l در تابستان

2,4'-DDE: ۰/۰۱۷µg/l تا ۰/۰۳۲µg/l (ایستگاه۷) در تابستان

4,4'-DDE: ۰/۰۱۷ تا ۰/۰۱۹µg/l و حداکثر غلظت در تابستان (ایستگاه۷) برابر ۰/۰۲۴µg/l

آلدرین: (بالاترین غلظت در تابستان (ایستگاه۷)، ۰/۰۱۵µg/l

γ-HCH: ۰/۱۰۰ تا ۰/۷۵۲µg/l ، بالاترین غلظت ۱/۴۷۷µg/l در تابستان و ایستگاه۷

کلرپیریفوس: بالاترین غلظت ۰/۱۷۴µg/l در ایستگاه ۷ و تابستان

دیازینون: ۰/۰۰۸ تا ۰/۹۰۰µg/l

ادیفنفوس: ۰/۲۱۲µg/l تا ۰/۹۶۵µg/l بالاترین غلظت در ایستگاه هفتم و تابستان با ۱/۵۸۱µg/l.

میزان سموم در رسوب:

2,4'-DDT: ۰/۰۲۵ تا ۰/۰۵۵µg/g dw و بالاترین غلظت برابر ۰/۰۸۰µg/g dw در ایستگاه هفتم و در تابستان

4,4'-DDT: ۰/۰۴۲ تا ۰/۰۷۲µg/g dw و بالاترین غلظت ۰/۰۸۳µg/g dw در ایستگاه ۷ و در فصل تابستان

2,4'-DDD: ۰/۰۳۱ تا ۰/۰۵۹µg/g dw بالاترین غلظت در تابستان و ایستگاه۷ با ۰/۰۷۷µg/g dw

4,4'-DDD: LOD تا ۰/۰۱۰µg/g dw و بالاترین غلظت ۰/۰۱۸ µg/g dw در تابستان در ایستگاه ۷

2,4'-DDE: ۰/۰۲۳ تا ۰/۰۴۴µg/g dw

4,4'-DDE: ۰/۰۱۴ تا ۰/۰۳۷µg/g dw و بالاترین غلظت ۰/۰۵۴µg/g dw در ایستگاه ۷ و تابستان

دلدرین: ۰/۰۱۵ تا ۰/۰۴۰µg/g dw و بالاترین غلظت در ایستگاه ۷ و تابستان برابر ۰/۰۴۹µg/g dw

β-HCH: ۰/۰۲۴ تا ۰/۰۵۴µg/g dw و بالاترین غلظت در تابستان و ایستگاه ۱ و ۵ به‌ترتیب ۰/۰۸۹ و ۰/۰۸۸µg/g dw

γ-HCH: LOD تا ۰/۱۰۹µg/g dw و بالاترین غلظت در تابستان و ایستگاه ۱ برابر ۰/۱۷۳µg/g dw

کلرپیریفوس: (۰/۰۳۱ تا ۰/۱۳۱µg/g dw و بالاترین غلظت برابر ۰/۲۶۶µg/g dw درایستگاه ۷ و تابستان

دیازینون: ۰/۱۰۲ تا ۱/۷۹۵µg/g dw بالاترین غلظت در ایستگاه ۷ و تابستان برابر ۳/۲۹۹µg/g dw

ادیفنفوس: میانگین ۰/۰۶۱ تا ۰/۲۱۷µg/g dw بالاترین غلظت در ایستگاه ۷ و تابستان برابر µg/g ۰/۴۴۲dw.

در ادامه پیرامون نتایج به دست آمده از مقایسه غلظت‌ها در هر فصل با فصول دیگر بحث شده است. درمورد تمام آفت‌کش‌های آلی فسفره و کلره مورد مطالعه در این تحقیق، باید توجه داشت که در فصل تابستان به‌دلیل کاهش حجم آب رودخانه در پی کاهش بارندگی و افزایش دما، سموم موجود در آب و رسوب تغلیظ می‌شود؛ همچنین افزایش مواد آلی و درنتیجه افزایش کربن آلی در آب و رسوب، دلیل مهمی برای افزایش این سموم است [۴]. درنتیجه در فصل تابستان شاهد بیشترین غلظت برای تمامی سموم هستیم. افزون بر این، درمورد حشره‌کش‌های آلی فسفره نیز باید اضافه کرد که زمان سمپاشی ۳ سم مورد مطالعه (دیازینون، ادیفنفوس و کلرپیریفوس) در منطقه تقریباً از اوایل خرداد تا اواخر تیرماه و به‌ندرت تا اواسط مرداد ماه است. زمان نمونه‌برداری (۱۵ مرداد) و همچنین رخداد چند بارندگی در این فاصله زمانی باعث شست‌وشوی این سموم و ورود آن‌ها به رودخانه از طریق رواناب‌ها شده است.

جدول ۱- نتایج تحلیل واریانس مقایسه فصول با غلظت ۱۳ حشره‌کش مورد مطالعه در آب و رسوب

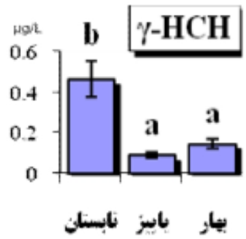
	منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی (df)	میانگین مربعات	F	sig
آب	2,4'-DDD	۰/۰۰۷	۳۹	۰/۰۰۰	۲۷/۹۹	۰/۰۰۰
	2,4'-DDE	۰/۰۰۴	۵۹	۰/۰۰۰	۱۵/۴۵	۰/۰۰۰
	2,4'-DDT	۰/۰۰۲	۳۹	۰/۰۰۰	۳۹/۰۳	۰/۰۰۰
	4,4'-DDD	۰/۰۰۱	۳۹	۰/۰۰۰	۱/۹۰	۰/۱۷۶
	4,4'-DDE	۰/۰۰۰	۵۹	۰/۰۰۰	۴/۶۴	۰/۰۱۳
	4,4'-DDT	۰/۰۰۱	۵۹	۰/۰۰۰	۱۷/۷۰	۰/۰۰۰
	Aldrine	۰/۰۰۰	۳۹	۰/۰۰۰	۰/۰۰۴	۰/۹۴۹
	β-HCH	۰/۰۰۳	۵۹	۰/۰۰۰	۱/۲۷	۰/۲۸۸
	Chlorpyrifos	۰/۰۵۲	۳۹	۰/۰۰۱	۶۱/۴۵	۰/۰۰۰
	Deldrin	۰/۰۰۱	۵۹	۰/۰۰۰	۱۱۹/۹۶	۰/۰۰۰
	Diazinon	۶/۶۰۰	۵۹	۰/۱۱۲	۵۱/۱۴	۰/۰۰۰
	Edifenphos	۴/۶۵۸	۵۹	۰/۰۷۹	۵۴/۰۵	۰/۰۰۰
	γ-HCH	۴/۲۴۲	۵۹	۰/۰۵۵	۱۵/۷۴	۰/۰۰۰
رسوب	2,4'-DDD	۰/۰۰۸	۴۰	۰/۰۰۰	۴۰/۷۱	۰/۰۰۰
	2,4'-DDE	۰/۰۰۹	۶۰	۰/۰۰۰	۳۶/۵۴	۰/۰۰۰
	2,4'-DDT	۰/۰۰۹	۴۰	۰/۰۰۰	۱۶/۲۷	۰/۰۰۰
	4,4'-DDD	۰/۰۰۰	۴۰	۰/۰۰۰	۱۷۴/۸۰	۰/۰۰۰
	4,4'-DDE	۰/۰۰۶	۶۰	۰/۰۰۰	۲۱/۳۹	۰/۰۰۰
	4,4'-DDT	۰/۰۱۴	۶۰	۰/۰۰۰	۵۴/۶۱	۰/۰۰۰
	Aldrine	۰/۰۰۰	۴۰	۰/۰۰۰	۱۶۲/۱۶	۰/۰۰۰
	β-HCH	۰/۰۰۸	۶۰	۰/۰۰۰	۱۳۷/۵۶	۰/۰۰۰
	Chlorpyrifos	۰/۱۱۴	۴۰	۰/۰۰۳	۶۹/۴۸	۰/۰۰۰
	Deldrin	۰/۰۰۶	۶۰	۰/۰۰۰	۹/۹۳	۰/۰۰۰
	Diazinon	۲۴/۴۹۵	۶۰	۰/۴۰۸	۵۱/۵۲	۰/۰۰۰
	Edifenphos	۰/۴۳۲	۶۰	۰/۰۰۷	۴۳/۳۱	۰/۰۰۰
	γ-HCH	۰/۰۷۲	۵۸	۰/۰۰۱	۳/۷۴	۰/۰۰۰

۳- ۱- ارتباط فصول با غلظت حشره‌کش‌ها در آب

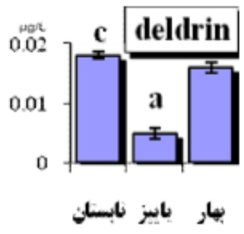
داده‌های حاصل از آنالیز آماری (جدول ۱) نشان می‌دهد که به‌جز 4,4'-DDD، آلدرین و β-HCH (به‌دلیل مقدایر بسیار اندک در همه فصل‌ها) ارتباط تمامی این حشره‌کش‌ها با فصول معنی‌دار بوده (P-value>.01) و نتایج مشابهی برای آنها به دست آمده است (شکل‌های ۲ تا).

۳- ۱- غلظت حشره‌کش‌های آلی کلره

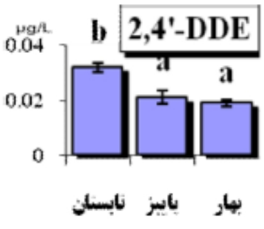
غلظت سموم آلی کلره در آب رودخانه، در فصل تابستان به‌علت کاهش آب رودخانه و درنتیجه افزایش بار مواد آلی بسیار بالاست؛ اما در فصل پاییز و بهار، به‌دلیل بارندگی بیشتر و افزایش آب رودخانه و در نتیجه کاهش مواد آلی آب غلظت تمامی سموم کم‌تر است. در فصل پاییز به‌دلیل بارندگی بیشتر، غلظت تمامی سموم کم‌تر است اما این اختلاف با فصل بهار معنی‌دار نبوده است [۵].



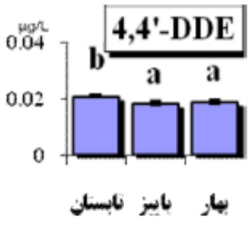
شکل ۲- رابطه فصول با غلظت γ-HCH در آب



شکل ۳- رابطه فصول با غلظت دلدرین در آب



شکل ۴- رابطه فصول با غلظت 2,4'-DDE در آب



شکل ۵- رابطه فصول با غلظت 4,4'-DDE در آب

۳- ۱- ۲- حشره‌کش‌های آلی فسفره

نتایج حاصله حاکی از آن است که ارتباط سه حشره‌کش آلی فسفره با فصول، مشابه و بیشترین غلظت این حشره‌کش‌ها مربوط به فصل تابستان است (شکل‌های ۶ و ۷) که به نظر می‌رسد علت آن اوج مصرف این سموم در منطقه از اواسط خرداد تا اواخر تیرماه باشد؛ گفتنی است زمان نمونه‌برداری اواسط مرداد ماه بوده و در این فاصله چند بارندگی رخ داده که باعث شده این سموم در کاربری‌های مذکور شسته شده و وارد جریان آب رودخانه شود. همچنین مقدار آب رودخانه در این فصل به‌دلیل کاهش بارندگی و افزایش دما نسبت به فصل‌های دیگر بسیار کم‌تر بوده و این خود باعث تغلیظ این سموم در آب رودخانه می‌شود. به‌دلیل افزایش مواد آلی و در نتیجه افزایش کربن آلی آب، غلظت این سموم در آب به‌دلیل توانایی در جذب بیشتر این سموم، افزایش می‌یابد [۱۹]. اما برای پایین‌بودن غلظت این حشره‌کش‌ها در بهار و پاییز می‌توان سه دلیل برشمرد: ۱. تجزیه و واپاشی این سم به‌دلیل نیمه‌عمر نسبتاً پایین حشره‌کش‌های آلی فسفره، هم درخاک منطقه و هم در آب رودخانه؛ ۲. ترقیق سم در آب به‌دلیل افزایش بارندگی و درنتیجه افزایش آب؛ ۳. کاهش کربن آلی موجود در آب.

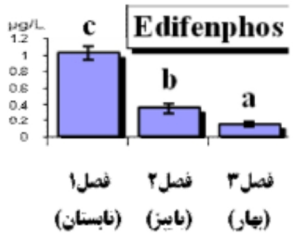
همچنین اختلاف معنی‌دار سم ادیفنفوس در ۳ فصل بهار و تابستان و پاییز، درحالی که برای دیازینون در فصول بهار و پاییز این اختلاف وجود ندارد، احتمالاً بیشتر ناشی از نوع و چگونگی استفاده از این سموم است تا نیمه‌عمر آنها در طبیعت. استفاده از سم دیازینون بیشتر به‌صورت محلول است و به‌صورت اسپری سمپاشی می‌شود، ولی استفاده از ادیفنفوس به‌صورت گرانول‌های کندرهاست که این باعث افزایش مدت ماندگاری در خاک منطقه می‌شود [۱۹].

۳-۲- ارتباط غلظت حشره‌کش‌ها در رسوب با فصول

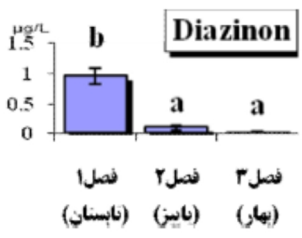
مقایسه فصول و میزان غلظت سموم در رسوب به‌دلیل اختلاف زیاد غلظت سموم در رسوب در فصل‌های مختلف برای تمامی حشره‌کش‌ها معنی‌دار بوده است.

۳- ۲- ۱- حشره‌کش‌های آلی کلره

برای تمامی حشره‌کش‌های آلی کلره مورد بررسی نتایج مشابه به دست آمده و بر این اساس دلایل مشابهی برای این نتایج مطرح می‌شود.



شکل ۶- رابطه فصول با غلظت ادیفنفوس در آب



شکل ۷- رابطه فصول با غلظت دیازینون در آب

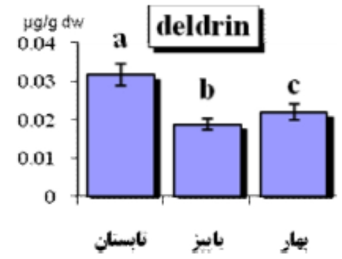
در شکل‌های ۸ تا ۱۳ مربوط به آزمون دانکن، در مقایسه ارتباط فصول با غلظت سموم در رسوب برای حشره‌کش‌های آلی کلره مشاهده می‌شود که تمامی سموم در فصل تابستان بالاترین غلظت را دارند و این فصل با فصول بهار و پاییز اختلاف معنی‌داری دارد. اختلاف غلظت سموم در فصول بهار و پاییز معنی‌دار نبوده و مقدار آن نیز بسیار پایین و در بعضی موارد پایین‌تر از حد تشخیص است. دلیل بالا بودن سم در فصل تابستان نیز تغلیظ به‌دلیل کاهش بارندگی و درنتیجه آن کاهش آب رودخانه و همچنین افزایش مواد آلی در رسوب است؛ میزان غلظت سموم به‌دلیل جذب سموم رابطه مستقیمی با مواد آلی و میزان کربن آلی دارد [۴].

کاهش غلظت در فصول بهار و پاییز به‌دلیل افزایش بارندگی و همچنین وجود سیلاب‌هایی است که رسوبات سطحی قبلی را با خود حمل و از کف رودخانه جدا می‌کند و رسوبات جدیدی را که حاوی کربن آلی کم‌تر و غلظت سموم کم‌تر است جانشین خود در کف رودخانه می‌سازد. همین رسوبات با افزایش کربن آلی در آن و به دنبال آن جذب سموم بیشتر، در فصل تابستان غلظت بالا را در خود نگه می‌دارد [۴و۶].

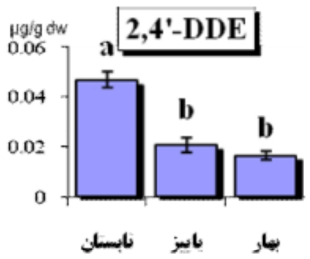
۳- ۲- ۲- حشره‌کش‌های آلی فسفره

دیازینون از اواسط خرداد تا اواسط تیرماه در منطقه مصرف بالایی دارد. بارندگی ایجاد شده باعث شده است که مقدار غلظت بالای این سم در رسوب فصل تابستان مشاهده شود، اما نیمه‌عمر پایین و بالا رفتن آب رودخانه به‌دلیل بارندگی‌ها و همچنین سیلاب‌های ایجاد شده باعث پایین بودن مقدار این حشره‌کش در نمونه رسوب برداشته شده در فصول پاییز و بهار بسیار پایین باشد چنانچه در شکل ۱۴ مشاهده می‌شود، غلظت بالای این سم در فصل تابستان نسبت به فصل‌های بهار و پاییز اختلاف معنی‌دار و فصول بهار و پاییز اختلاف معنی‌داری را نشان نمی‌دهد.

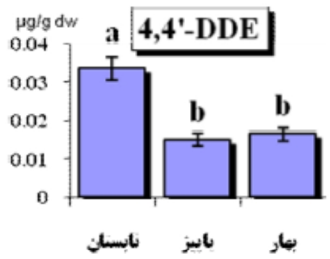
ادیفنفوس و کلرپیریفوس نوعی آفت‌کش آلی فسفره‌اند که در حال حاضر مصرف دارند و زمان مصرف آن اواسط خرداد تا اواخر تیر است و درنتیجه بعد از بارندگی و شست‌وشوی آن از کاربری‌های مختلف و وارد شدن آن به رسوب رودخانه در تابستان، بیشترین غلظت را در آب و رسوب رودخانه دارند. نتایج تحلیل آماری برای این سموم (شکل ۱۵) نیز گویای این وضعیت است. جدای از دلایل ذکر شده به دلایل دیگری ازجمله افزایش مواد آلی موجود در رسوب می‌توان اشاره کرد که با غلظت سم رابطه مستقیم دارد.



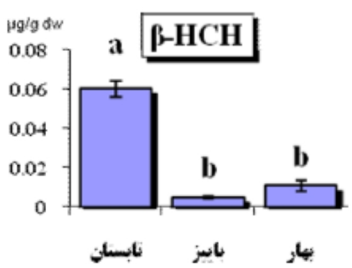
شکل ۸- رابطه فصول با غلظت دلدرین در رسوب



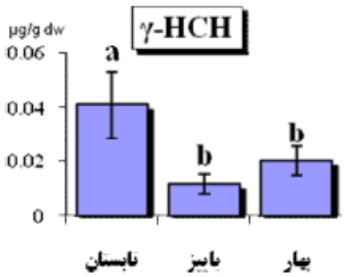
شکل ۹- رابطه فصول با غلظت 2,4'-DDE در رسوب



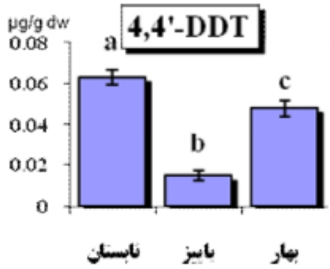
شکل ۱۰- رابطه فصول با غلظت 4,4'-DDE در رسوب



شکل ۱۱- رابطه فصول با غلظت β-HCH در رسوب

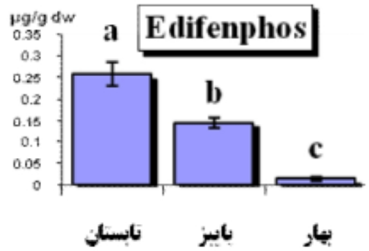


شکل ۱۲- رابطه فصول با غلظت γ-HCH در رسوب

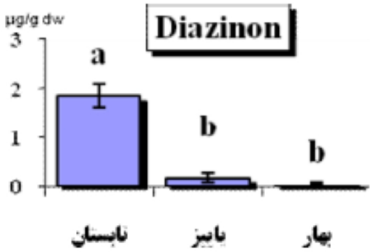


شکل ۱۳- رابطه فصول با غلظت 4,4'-DDT در رسوب

چنان که برای سموم دیگر نیز ذکر شد کاهش آب رودخانه باعث تغلیظ این سم، هم در آب و هم در رسوب می‌شود. کاهش غلظت در فصل پاییز و کاهش معنی‌دار آن در فصل بهار نیز به‌دلیل نیمه‌عمر نسبتاً پایین این سموم و همچنین افزایش آب رودخانه است. در نتیجه سیلاب‌های ایجاد شده و حمل رسوبات سطحی به پایین‌دست رودخانه و نشست رسوبات جدید روی کف رودخانه باعث می‌شود غلظت‌های بسیار پایین‌تری در فصول پاییز و بهار مشاهده می‌شود.



شکل ۱۴- رابطه فصول با غلظت ادیفنفوس در رسوب



شکل ۱۵- رابطه فصول با غلظت دیازینون در رسوب

٤- نتیجه‌گیری

بررسی اثر فصول بر غلظت حشره‌کش‌ها در آب و رسوب نشان داد که همه سموم در فصل تابستان بیشترین غلظت را دارند که دلیل آن کاهش آب و افزایش جذب سموم به‌دلیل افزایش کربن آلی موجود در آب و رسوب است. همچنین زمان اوج مصرف سموم آلی فسفره احتمالاً از اواسط خرداد تا اواخر تیر در نظر گرفته شد. در تمامی نمونه‌های آب و رسوب، در همه ایستگاه‌ها و در سه فصل، غلظت سموم آلی فسفره به‌دلیل مصرف فعلی آن‌ها بیشتر بود. نیمه‌عمر بسیار پایین سموم آلی فسفره هم در آب و هم در رسوب باعث اختلاف بسیار زیاد غلظت این سموم در فصل تابستان با غلظت‌شان در فصول پاییز و بهار بود. با توجه به تفاوت احتمالی عواملی همچون فصل بارندگی، نوع خاک و زمان سم‌پاشی، نوع پوشش گیاهی و... در منطقه مورد مطالعه با دیگر مناطقی که تحقیقات مشابه در آن صورت گرفته، طبعاً نتایج متفاوتی نیز حاصل خواهد شد؛ چنان که نتایج این تحقیق با مطالعات انجام شده پیشین [۱] در رودخانه دامیتا گاورنورایت در مصر هم‌سو نبوده و بیشترین غلظت سموم مورد مطالعه در تحقیق مذکور در آب و رسوب در فصل پاییز مشاهده شده که تفاوت آن را می‌توان ناشی از اختلاف در فصل کشت و به‌تبع آن زمان سم‌پاشی و تفاوت در فصل بارش دانست. اما در تحقیق‌های دیگری که در رودخانه کیانتانگ در شرق چین [۵]، سواحل جنوبی کالیفرنیا [۶] و نیز در رودخانه هامبر و دان [۷] انجام شده نیز نتایج مشابهی به دست آمده است.

پی‌نوشت‌ها

1. Organophosphorus pesticides
2. Organochlorine pesticides
3. Gas Chromatography with Electron Capture Detector
4. Limit Of Detection
5. Cyclodiene
6. Sigma Aldrich
7. Methyl tert-butyl ether (MTBE)
8. Horizontal Water Sampler
9. Sediment Core Sampler
10. PCNB-Pentachloronitrobenzene
11. clean-up
12. Rotary evaporator
13. Kolmogrov-Smirnov
14. Duncan
15. Dunnet-T3
16. Kruskal-Wallis

منابع

[1] Abdel-Halim K Y, Salama A K, El-Khateeb E N, Bakry N M. Organophosphorus Pollutants (OPP) in Aquatic Environment at Demietta Governorate,Egypt: Implication for Monitoring and Biomarker Responses; Journal of Chemospher; 2006; 63: 1491-1498.

[2] Gulbakan B, Uzun C, Celikbicak O, Guven O, Salih B. Solid Phase Extraction of Organochlorine Pesticides with Modified Poly (Styren-Divinylbenzene) Microbeads Using Home-Made Solid Phase Extraction Syringes; Journal of Reactive & Functional Polymers; 2008; 68: 580-593.

[3] Lopez-Blanko C, Gomez-Alvarez S, Rey-Garrote M, Cancho-Grande B, Simal-Gndara

J. Determination of Carbamates and Organophosohorus Pesticides by SDME-GC in Natural Water; Journal of Anal Bional Chem; 2005; 383: 557-561.

[4] Ongley E D. Control of Water Pollution from Agriculture; FAO Irrigation and Drainage Papers. p. 112.

[5] Rongbing Zhou, Lizhong Zhu, Kun Yang, Yuyun Chen. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China; Journal of Hazardous Materials; 2006; 137(1): 68-75.

[6] Schiff K, Tiefenthaler L. Contribution of Organophosphorus Pesticides from Residential Land Uses During Dry and Wet Weather; Southern California Coastal Water Research; 2003.

[7] Struger J, Fletcher T, Martos P, Ripley B, Gris G. Pesticide Concentrations in the Don and Humber River Watersheds (1998-2002); Environment Canada, Ontario Ministry of the Environment, City of Toronto; 2003.

[8] Sudo M, Kunimatsu T, Okubo T. Concentration and Loading of Pesticide Residues in Lake Biwa Basin (Japan); Jornal of Water Research; 2002; 36: 315-329.

[9] You J, Lydy M J. Evaluation of Desulfuration Methods for Pyrethroid, Organophosphate, and Organochlorine Pesticides in Sediment with High Sulfur Content; Arch. Environ. Contam. Toxicol; 2004; 47: 148-153.

[10] You J, Weston D P, Lydy M J A. Sonication Extraction Method for the Analysis of Pyrethroid, Organophosphate, and Organochlorine Pesticides from Sediment by Gas Chromatography with Electron-Capture Detection; Arch. Environ. Contam. Toxicol; 2004; 47: 141-147.

[11] Zhang Z L, Hong H S, Zhau J L, Huang J, Yu G. Fate and Assessment of Persistent Organic Pollutants in Water and Sediment from Minjiang River Estuary; Chemospher; 2003; 52: 1423-1430.

[12] Zhao Xueheng, Huey Hwang. A Study of Degradation of Organophosphorus Pesticides in River Waters and Identification of There Degredation Produts by Cromatography Coupled with Mass Spectrometry; Journal of Arch Environ Contam Toxical;2009; 56: 646-653.

[13] EPA. Method 1699 Pesticides in Soil, water, Sediment, Biosolids and Tissue. EPA 2007-821-R-08-001.

[14] Corsolini S, Ademolloa N, Romeo T, Greco S, Focardi S. Persistent organic pollutants in edible Fish: a Human and Environmental Health Problem; Microchemical Journal; 2005; 79: 115-123.

[15] Pandit G G, Sahu S K, Sharma S, Puranik V D. Distribution and Fate of Persistent Organochlorine Pesticide In Coastal Marine Environment of Mumbai: Environmental International; 2006; 32: 240-243.

[16] Voorspoels S, Covaci A, Maervoet J, De Meester I, Schepens P. Levels And Profiles Of Pcbs And OCPS In Marine Benthic Species From The Belgian Sea And The Western Scheldt Estuery: Marine Pollution Bulletin; 2004; 49: 393 -404.

[17] Pruell R J, Rubinstein N I, Taplin B K. Accumulation of Polychlorinated Organic Contaminants from Sediment by Benthic Marine Species. Arch Environ Contam Toxicol; 1993; 24: 290-7.

[18] Gaus C, Brunskill G J, Weber R, Papke O, Muller J F. Historical PCDD Inputs and Their Source Implications from Dated Sediment Cores in Queensland (Australia); Environmental Science and Technology; 2001, 35: 4597-4603.

[19] Walker C H. Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective, 2001; ISBN-10: 0748409629