علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و یکم، شماره نه، آذر ماه ۹۸

بررسی غلظت باقی مانده آفت کش‌های دیازینون، آزینفوس متیل و کاربایل در آب رودخانه‌های اصلی استان قم در سال ۱۳۹۵

عابدین ثقفی پور [۱*]
Abed.saghafi@yahoo.com
محمدرضا خاکسار [۲]
ناهید جسری [۳]
فاطمه رضایی [٤]

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۲۴ **تاریخ پذیرش:۹۶/۶/۸**

چکیده

زمینه و هدف: با توجه به استفاده گسترده از آفت‌کش‌ها برای حفظ محصولات کشاورزی، باقی ماندن آن‌ها در محیط امری اجتناب ناپذیر است. توسعه کشاورزی و استفاده از سموم متنوع آفت‌کش گیاهی در استان قم می‌تواند اکوسیستم آبی را به مدت طولانی تحت تاثیر این آفت‌کش‌ها قرار دهد. لذا این مطالعه با هدف تعیین غلظت باقی مانده آفت کش‌های ارگانو فسفره آزینفوس متیل و دیازینون و سم کارباماته کاربایل در آب رودخانه‌های اصلی استان قم صورت گرفت.

روش بررسی: در این مطالعه ۱۴۴ نمونه آب از چهار رودخانه اصلی استان قم طی یک دوره ۱۲ ماهه در سال ۱۳۹۵ به منظور ارزیابی میزان باقی‌مانده سموم مورد مطالعه جمع آوری شد. نمونه‌ها با استفاده از دو روش استخراج فاز جامد و استخراج فاز مایع- مایع آماده شدند و با دستگاه های HPLC و GC–MS/MS میزان سموم باقیمانده در آب اندازه گیری شد.

یافته‌ها: نتایج نهایی این مطالعه نشان داد که بیش‌ترین غلظت دیازینون، آزینفوس متیل و کاربایل در فصل تابستان به ترتیب ppb ۲۴/۵، ppb ۱۴/۵۲ و ppb ۴/۵۴ بوده است. حداقل غلظت سموم مورد مطالعه مربوط به فصل زمستان بوده است. بر اساس آزمون آماری آنالیز واریانس دوطرفه بین میزان باقی مانده سموم در فصول مختلف اختلاف آماری معنی‌داری وجود داشت ($p<۰/۰۰۲$).

بحث و نتیجه‌گیری براساس نتایج این مطالعه، غلظت باقی مانده آفت‌کش‌های ارگانو فسفره آزینفوس متیل و دیازینون و سم کارباماته کاربایل در آب اکثر رودخانه‌های اصلی قم بیش از حد مجاز اتحادیه اروپا (۰/۵$\mu g/L$) می باشد. در نتیجه در صورت کاربرد مداوم این سموم در بخش کشاورزی استان ؛ این آلاینده‌ها تهدیدی جدی برای سلامت عمومی مردم محسوب می شود.

واژه های کلیدی: دیازینون، کاربایل، آزینفوس متیل، آب رودخانه، HPLC .

۱- استادیار گروه بهداشت عمومی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی قم، قم، ایران [*](مسوول مکاتبات) .
۲- استادیار گروه بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی قم، قم، ایران.
۳- کارشناسی ارشد مهندسی منابع طبیعی، مرکز تحقیقات آلاینده های محیطی، دانشگاه علوم پزشکی قم، قم، ایران.
۴- کارشناسی ارشد اپیدمیولوژی، مربی گروه پزشکی اجتماعی، دانشگاه علوم پزشکی جهرم، جهرم، ایران.

J. Env. Sci. Tech., Vol 21, No.9, November, 2019

The assessment of Diazinon, Carbaryl and Azinphous metyl pesticides Residue in the rivers of Qom, Iran in 2016

Abedin Saghafipour [1*]
Abed.saghafi@yahoo.com
Mohammad Reza Khaksar [2]
Nahid Jesri [3]
Fatemeh Rezaei[4]

Admission Date:August 30, 2017 Date Received: March 14, 2017

Abstract

Background and Objective: Given the widespread use of pesticides to preserve crops, their retention in the environment is inevitable. Agricultural development and the use of various pesticides in Qom province can affect the aquatic ecosystem for a long time. The aim of this study was to determine the residual concentrations of organophosphorus pesticides azinfus methyl and diazinon and carbamate carbohydrate toxin in water of major rivers of Qom province.

Method: In this study, 144 water samples were collected from 4 main rivers of Qom during 12 consecutive months in 2016. For determination of these pesticides, two methods (solid- phase extraction and Liquid-Liquid extraction) were adopted and samples were analyzed by means of HPLC and GC/MS applying standard methods.

Findings: Final results showed that the most concentration of Diazinon, Carbaryl and Azinphos metyl pesticides were found to be about 24.5 ppb (part per billion), 14.52 and 4.54 ppb in summer respectively. The minimum concentration of the three pesticides was detected in winter. According to the statistical test Two - Way ANOWA there were significant differences among pesticides concentrations in the water samples in different seasons ($p<002$).

Results and Discussion: The findings of present study had shown that pesticides residue concentration in water samples is more than standard level. As a result of the continuous use of these pesticides in the agricultural activity, these emissions can be a serious threat to public health.

Keywords: Diazinon, Carbaryl, Azinphos methyl, Water River, HPLC.

1- Assistant Professor, Department of Public Health, Faculty of Health, Qom University of Medical Sciences, Qom, Iran *(Corresponding author).
2- Assistant Professor, Department of Occupational Health, Faculty of Health, Qom University of Medical Sciences, Qom, Iran.
3- Research Center for Environmental Pollutants, Qom University of Medical Sciences, Qom, Iran.
4- Department of Social Medicine, Faculty of Medicine, Jahrom University of Medical Sciences, Jahrom, Iran

مقدمه

آلودگی منابع آبی و رودخانه ها با سموم آفت کش یکی از معضلات محیط زیستی محسوب می شود که به لحاظ توسعه کشاورزی و تنوع آفات گیاهی، استفاده از سموم مذکور گسترش روز افزونی یافته است. سموم افت کش با غلظت قابل توجهی از طریق پساب های صنعتی و زهکش های کشاورزی وارد محیط زیست می گردند(۱). سموم آفت کشی که در کشاورزی مورد استفاده قرار می گیرند، می توانند از طریق شستشوی مستقیم و یا آبیاری از محل های مصرف وارد منابع آبی و رودخانه ها شوند. همچنین ریزش باران بر روی مناطق سم‌پاشی شده، قبل از تجزیه آن‌ها می تواند سبب ورود سموم به منابع آب های سطحی گردد. علاوه بر آن آفت کش ها می توانند از طریق لایه های خاک و در حین نفوذ آب به سفره های زیر زمینی راه پیدا کنند. در مواردی نیز برخی آفت کش ها می توانند وارد هوا گردیده و در نتیجه از طریق بارندگی، منابع آب سطحی، رودخانه ها و خاک را آلوده سازند(۲). ورود این مواد آلاینده به منابع تامین آب شرب و رودخانه ها به لحاظ مقاومت شدید در برابر عوامل محیطی، محلول بودن در آب و سمیت برای موجودات زنده، می تواند اثرات زیان‌باری بر سلامتی انسان و محیط زیست داشته باشد. میزان بروز اثرات زیان‌بار آن‌ها به کیفیت ماده شیمیایی، مدت زمان استفاده، زمان در معرض قرار گرفتن، غلظت سم ورودی و میزان سمیت آن‌ها برای انسان بستگی دارد. عوارض بهداشتی مهم ناشی از ورود سموم آفت کش به بدن در کل شامل عوارض کوتاه مدت بالینی مانند درد در ناحیه شکمی، سرگیجه، سردرد، دوبینی، حالت تهوع و مشکلات چشمی و پوستی است و از عوارض دراز مدت می توان به افزایش احتمال بروز مشکلات تنفسی، اختلالات حافظه، افسردگی، ناهنجاری های عصبی، سرطان و عقیمی وسایر اثرات سیستمیک ناشی از تغییرات بیوشیمیایی و مولکولی بدن در نظر گرفت(۳،۴،۵،۶،۷). سموم آفت کش بر اساس نوع مصرف به سموم علف کش، حشره کش، قارچ کش، کرم کش، میکروب کش و غیره و از لحاظ ساختار شیمیایی به سموم آلی نظیر: ارگانوکلره، ارگانوفسفره، کاربامات‌ها، پیرتروئیدها و سموم معدنی دسته بندی می گردند(۸). سموم ارگانوفسفره به لحاظ ممانعت از فعالیت آنزیم استیل کولین استراز، سموم ارگانوکلره از نظر امکان تجمع در بدن موجودات زنده و افزایش غلظت در زنجیره غذایی و سموم کاربامات به لحاظ اثرات جهش زایی و تاثیر بر سیستم اعصاب مرکزی اهمیت خاصی دارند(۹). اولین قدم در کنترل و مدیریت باقی مانده سموم در منابع آبی و رودخانه ها، تعیین غلظت آن‌ها با دقت قابل قبول و مقایسه مقادیر بدست آمده با استانداردهای موجود است. اتحادیه اروپا حداکثر غلظت مجاز برای مجموع باقی مانده سموم آفت کش در منابع آب آشامیدنی را ۰/۵g/µL تعیین نموده است(۱۰). همچنین مطابق مطالعات انجام گرفته درمورد تعیین استاندارد محیط زیست(EPA)،حد مجاز این حشره کش ها در آب آشامیدنی درکشور ایالات متحده، برای آفت کش دیازینون g/L µ ۰/۰۸ (0.08ppb) ، برای کاربارل ۰/۱ µg/L (0.1ppb) و برای آزینفوس متیل ۰/۴ µg/L(0.4ppb) در نظر گرفته شده است(۱۱و۱۲). با توجه به استفاده گسترده از آفت کش‌ها برای حفظ محصولات کشاورزی، باقی ماندن آنها در محیط امری اجتناب ناپذیر است. در استان قم کشاورز ی در سطحی گسترده وجود دارد اکوسیستم آبی نیز می تواند به مدت طولانی تحت تاثیر این آفت کش‌ها قرار گیرد. در این استان با وجود بارندگی نسبتا کم، محصولات زارعی و باغی فراوانی تولید می شود که غلات (گندم، جو و ذرت)، سبزیجات (سیب زمینی، پیاز، گوجه فرنگی، بادمجان، باقلا و...)، محصولات جالیزی (هندوانه، خربزه، طالبی، گرمک، خیار و کدو)، نباتات صنعتی (پنبه، دانه های روغنی) و نباتات علوفه ای (یونجه، شبدر، شلغم و چغندر) را شامل می شود(۱۳)که بنا بر گزارش سالیانه سازمان جهاد کشاورزی برای مبارزه با آفات گیاهی این محصولات از سموم ارگانوفسفره و کاربامات نظیر آزینفوس متیل و دیازینون و کاربایل در فصول کشت استفاده می شود. رودخانه های اصلی استان قم عبارتند از قم‌رود، قره چای، شورفشاپویه و جاجرود. قم‌رود از زرد کوه بختیاری سرچشمه می گیرد و در محدوده شهرستان های گلپایگان، خمین،

محلات، دلیجان و قم جاری است و اراضی این نواحی را آبیاری می کند و رودخانه قره چای از منطقه سربند اراک سرچشمه می گیرد. این رود پس از دریافت آب رودخانه های گذار و هزلفان و با عبور از جنوب ساوه، در ناحیه ای به نام پل دلاک به قم رود پیوسته و به دریاچه قم می ریزد. همچنین رود شور فشاپویه در شهرستان های قم، تهران، ساوه، کرج، قزوین و خدابنده لو جریان داشته و از دامنه باختری کوه قره داغ واقع در دهستان سجاس رود، در ۳۰ کیلومتری شمال خاوری قیدار سرچشمه می گیرد. رودخانه های جاجرود که از آب شدن برف‌های زمستانی ریخته شده در ارتفاعات تأمین می‌گردد، در حوضه دریاچه نمک قم جای دارد. لذا این مطالعه با هدف تعیین غلظت باقی مانده آفت کش‌های ارگانو فسفره آزینفوس متیل و دیازینون و سم کارباماته کاربایل در آب چهار رودخانه-های اصلی استان قم در سال ۱۳۹۵ صورت گرفت.

روش تحقیق

در این مطالعه نمونه های آب جهت تعیین غلظت باقی مانده سموم آزینفوس متیل، دیازینون و سم کارباماته کاربایل از چهار رودخانه استان قم (قره چای، شور فشاپویه، قمرود و جاجرود) در طی یک دوره ۱۲ ماهه و هر ماه یکبار به تعداد دو نمونه از هر ایستگاه برداشته شد. از هر رودخانه سه ایستگاه از مبدا ورود به استان قم، مسیر و نزدیکی انتهای آن انتخاب شدند. در نتیجه در این مطالعه ۱۲ ایستگاه از چهار رودخانه در نظر گرفته شد که در مجموع ۱۴۴ نمونه آب از عمق ۲۰ سانتیمتری آب این ایستگاه ها برداشت گردید. نمونه های برداشت شده در بطری های سیاه رنگ یک لیتری که درب آن-ها با فویل آلومینیومی کاملا محکم شده و پوشانیده شده بود مطابق روش استاندارد نمونه برداری و نگه داری آب و فاضلاب نگه داری شده و به آزمایشگاه منتقل گردید. در آزمایشگاه نمونه ها تا انجام آزمایش ها در یخچال و در دمای 4 درجه سانتی گراد نگه داری شدند(۱۴). در این مطالعه برای استخراج دیازینون از نمونه های آب روش استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction) با استفاده از فیلتر ۱۸۰ میلی گرمی کارتریج C_{18} استراتا مورد استفاده قرار گرفت و استخراج نهایی با استفاده از کلروفرم صورت گرفت. همچنین برای استخراج سموم آزینفوس متیل و کاربایل از روش استخراج فاز مایع- مایع (Liquid - Liquid Extraction) با استفاده از حلال دی کلرو متان و کلروفرم صورت پذیرفت و سپس با استفاده از روش تقطیر تحت خلاء و دستگاه روتاری حجم مایع استخراج شده تا حد دو تا سه میلی لیتر کاهش داده شد (۱۵). در ابتدا برای تهیه محلول های استوک استاندارد، از سموم خریداری شده از شرکت MERCK آلمان شامل سم دیازینون با درصد خلوص ۹۴/۲٪، سم کاربایل با درصد خلوص ۹۰٪ و سم آزینفوس متیل با درصد خلوص ۹۹/۵ ٪ استفاده شد و از هر یک از سموم از طریق انحلال آن‌ها در متانول، محلول های استوک استاندارد مطابق با غلظت ppm آماده شد و در ظروف شیشه ای در ۴درجه سانتی گراد نگه داری گردید. همین‌طور محلول های کاری استاندارد در غلظت های متفاوت و بطور روزانه با رقیق سازی متناسب از محلول استوک توسط متانول آماده گردید. به منظور ترسیم منحنی کالیبراسیون هر یک از سموم دیازینون و آزینفوس متیل بدین ترتیب عمل شد که به اندازه یک میلی گرم از هر گرم محلول استوک جهت اندازه گیری مقدار ۰/۱ گرم دیازینون در حجم ۱۰۰ سی سی استاندارد تهیه گردید. مقدار کمی نیز متانل جهت حل نمودن به هر فلاسک حجمی اضافه گردید و سپس با آب دوبار تقطیر حجم فلاسک تکمیل گردید منحنی غلظت استاندارد براساس غلظت های mg/g (۴۰،۲۰،۱۰، ۸۰، ۱۰۰) تهیه شده از ۱mg/g محلول استوک تهیه می گردد. برای تعیین زمان بازداری (Retention Time, RT) محدوده ای از غلظت‌های تهیه شده از محلول مادر شامل ppm ۲۵- ۰/۱ از سموم مورد مطالعه تهیه شده و به میزان ۱ میکرو لیتر در هر نوبت و بر حسب نوع سم تزریق گردید(۱۴). سنجش سموم دیازینون و آزینفوس متیل توسط دستگاه HPLC سری ۱۱۰۰ ساخت شرکت Agilent آمریکا مدل(CE 1200) و مجهز به دتکتور UV/V در محدوده تشخیصی تعریف شده بر حسب نانومتر و در محل آزمایشگاه آنالیز دستگاهی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی قم انجام گرفت. ستون جدا کننده آنالیز دستگاه(ODS/3, C18) پوشانده شده توسط ذرات اکتاسیلیکا

(Octasilica) ساخت کمپانی water آمریکا دارای مشخصات ابعادی (5 mm, 250 mm 4.6 mm i.d) با فاز معکوس و ستون محافظ کننده فرآیند کروماتوگرافی نیز C18 با ابعاد(4 mm- 2 mm) می باشد. فاز متحرک فرآیند استخراج شامل ۷۰٪ آب مقطر ۳۰٪ متانل در دمای اتاق می باشد. با توجه به حساسیت روش جهت شناور سازی آنالیت مقدار ۲۵ میکرولیتر با سرعت ۱ میلی لیتر در دقیقه و به مدت ۲۵ دقیقه تزریق به دستگاه انجام گرفت. حد تشخیص(LOD) دستگاه برای سموم دیازینون و آزینفوس متیل به ترتیب برابر با ۰/۰۱۵ ng/ml و ۰/۰۲۵ ng/ml می باشد (۱۴). جهت سنجش سم کاربارل از دستگاه GC–MS/MS ساخت کمپانی Thermo Fisher Scientific از کشور آمریکا با ستونی با ابعاد (DF=0, 25µm, l=30m ID=0,25mm) و ستون پر شده توسط سیلیکا (BPX5 , SGE) و فاز متحرک شامل گاز هلیوم با درجه خلوص بیش از ۹۹/۹ درصد و با نسبت جریان (1.0 mL/min) تعیین گردید. میزان دمای انژکتور در محدوده ۲۷۰۸ درجه سانتی گراد تا دمای ۳۱۰۸ به عنوان دمای نهایی انتخاب گردید. تمامی تزریق ها به مقدار ۱ میلی لیتر بطور جداگانه از هر نمونه صورت گرفت و حد تشخیص (LOD) دستگاه برای سم کاربارل برابر با ۱-۰/۲ ng/ml بود (۱۶و۱۷). تجزیه و تحلیل داده های مربوط به نمونه ها توسط آزمون توصیف آماری واریانس دوطرفه همراه با شاخص های توصیف آماری شامل میانگین، انحراف معیار و غیره انجام گردید و از آزمون T-test برای مقایسه با استاندارد استفاده گردید. اختلاف مقادیر کمتر از ۰/۰۵ به صورت معنی دار برای هر یک از نمونه ها در نظرگرفته شد.

یافته ها

یافته های این پژوهش نشان داد که در بین رودخانه های اصلی قم بیشترین غلظت باقیمانده سم دیازینون در رودخانه قمرود به میزان ۲۴/۵ppm و در فصل تابستان مشاهده شد. در زمستان هیچ اثری از سم دیازینون در رودخانه شور فشاپویه و جاجرود مشاهده نشد. (جدول ۱).

بر اساس نتایج بدست آمده بر رو ی ۱۴۴ نمونه آب رودخانه های قمرود، قره چای، شورفشاپویه و جاجرود در استان قم باقی مانده حشره‌کش ها در بین فصول مختلف سال اختلاف معنی داری بین فصل تابستان با سا یر فصول نشان داد ($p<۰/۰۰۲$).

جدول ۱ - میانگین غلظت باقی مانده دیازینون(ppb) در آب رودخانه های اصلی استان قم، سال ۱۳۹۵

Table 1. Mean concentration of diazinon residues (ppb) in the main rivers of Qom province, 2016

فصل / رودخانه	بهار انحراف‌معیار+میانگین	تابستان انحراف معیار+میانگین	پاییز انحراف معیار+میانگین	زمستان انحراف معیار+میانگین
قمرود	۳/۷۲ ± ۳/۳۴	۲۴/۵ ± ۱۸/۷۳	۲/۵ ± ۰/۱۲	۰/۵ ± ۰/۹۳
قره چای	۳/۱ ± ۳	۶/۸۲ ± ۶/۸۷	۰/۷ ± ۱/۰۳	۰/۱۰ ± ۰/۴۲
شور فشاپویه	۱/۰۵ ± ۰/۲۲	۱/۶۲ ± ۰/۸۳	۰/۵ ± ۰/۹۲	۰
جاجرود	۰/۴ ± ۰/۱۳	۰/۹ ± ۰/۴۵	۰/۲ ± ۰/۴۷	۰

در رودخانه قمرود میزان باقی مانده دیازینون به جز در فصل تابستان که با دیگر فصول اختلاف معنی داری($p<۰/۰۰۱$) در بین بقیه فصول سال اختلاف معنی داری در مقدار باقی مانده این سم وجود نداشت.

در زمستان هیچ اثری از سم دیازینون در رودخانه شور فشاپویه مشاهده نشد. بنابراین سم دیازینون در سه رودخانه قمرود، قره چای و شورفشاپویه بخصوص در فصل تابستان بسیار بالاتر از حد استاندارد بوده است.

نتایج حاصل از سم ارگانوفسفره آزینفوس متیل در نمونه های آب:

بر اساس نتایج این مطالعه، بیشترین غلظت اندازه گیری شده سم آزینفوس متیل در نمونه های برداشت شده از ایستگاه های

مختلف مربوط به فصل تابستان بوده است. در بین رودخانه های اصلی قم بیشترین غلظت باقی‌مانده سم آزینفوس متیل در رودخانه های قم‌رود و قره چای که به ترتیب به میزان ۱۴/۵۲ppb و ۱۴/۱۶ در فصل تابستان مشاهده شد (جدول ۱).

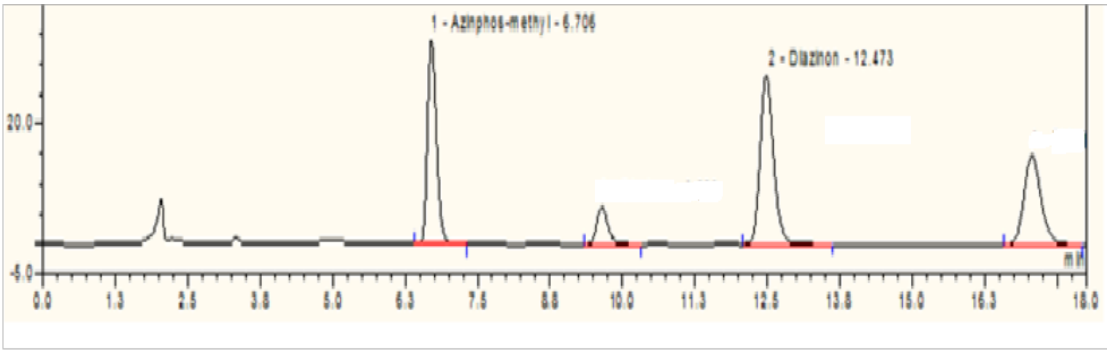
در رودخانه های قمرود و قره چای میزان باقی مانده سم آزینفوس متیل به جز در فصل تابستان که با دیگر فصول اختلاف معنی داری دارد ($p<۰/۰۰۱$) در بین بقیه فصول سال اختلاف معنی داری در مقدار باقی مانده این سم وجود ندارد.

جدول ۲ - مقدار باقی مانده آزینفوس متیل(ppb) در آب رودخانه های اصلی استان قم، سال ۱۳۹۵

Table 2. Mean concentration of azinphous metyl residues (ppb) in the main rivers of Qom province, 2016

فصل / رودخانه	بهار انحراف معیار+میانگین	تابستان انحراف معیار+میانگین	پاییز انحراف معیار+میانگین	زمستان انحراف معیار+میانگین
قمرود	۲/۱۱ ± ۱/۹۲	۱۴/۵۲± ۱۰/۳۹	۰/۶۲ ± ۰/۸۲	۰/۱۲ ± ۰/۴۷
قره چای	۱/۷۸ ± ۲/۴۷	۱۴/۱۶ ± ۱۱/۶۷	۰/۵۴ ± ۰/۹۳	۰/۵۲ ± ۰/۱۲
شور فشاپویه	۱/۱۴ ± ۰/۶۳	۶/۵۶ ± ۴/۷۲	۰/۳۸ ± ۰/۲۴	۰/۰۸ ± ۰/۱۴
جاجرود	۰/۵ ± ۰/۹۳	۴/۸۱ ± ۲/۲۴	۰/۴۱ ± ۰/۷۸	۰/۰۲ ± ۰/۵۲

نتایج مطالعه پیک های کروماتوگرام حاصل در مقایسه غلظت های استاندارد میزان زمان بازداری را به ترتیب برای استاندارد داخلی دیازینون و آزینفوس متیل معادل با ۵/۲۳ و ۴/۳۳ دقیقه مشخص ساخت. ضریب همبستگی خطی بدست آمده برای منحنی های استاندارد دیازینون، آزینفوس متیل به ترتیب ۰/۹۹۹ و ۰/۹۹۸ بوده است. زمان بازداری به ترتیب برای دیازینون، آزینفوس متیل در کروماتوگرام HPLC به ترتیب ۱۲/۴۷، ۶/۷ پس از تزریق بود.



شکل ۱-کروماتوگرام سموم آفت کش آزینفوس متیل و دیازینون در نمونه های آب در شرایط بهینه عملکرد دستگاه HPLC

Figure 1. Chromatogram of Azinophos methyl and Diazinon present in water samples under optimum condition of HPLC

نتایج حاصل از سم کارباماته کاربایل در نمونه های آب:

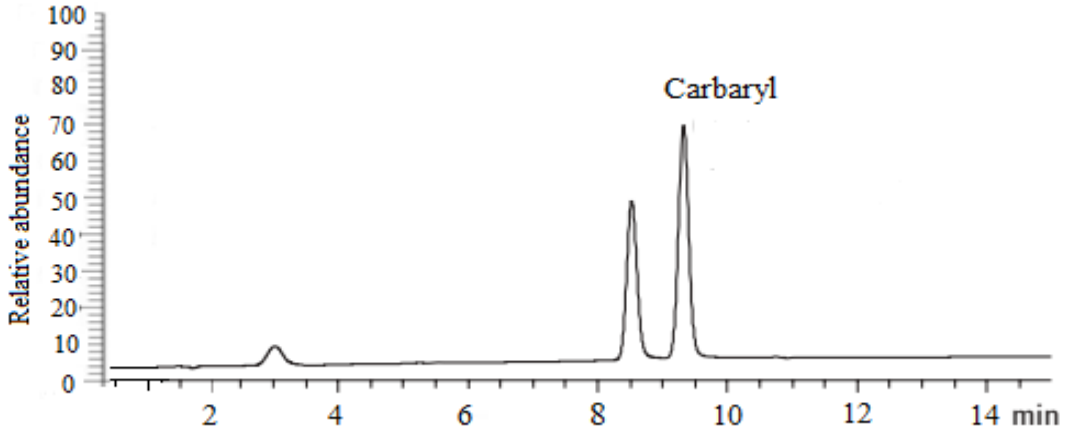
در رودخانه های قم‌رود و قره چای میزان باقی مانده کاربایل به جز در فصل تابستان که با دیگر فصول اختلاف معنی داری دارد ($p<۰/۰۰۱$) در بین بقیه فصول سال اختلاف معنی داری در مقدار باقی مانده این سم وجود نداشت. در سایر رودخانه ها در تمام فصول اختلاف معنی داری مشاهده نشد. همچنین در فصل زمستان هیچ اثری از سم کاربایل در هیچ از رودخانه های اصلی استان قم دیده نشد. در فصول بهار، تابستان و پاییز سم کاربایل بیش از حد استاندارد از نمونه های آبی رودخانه های قم‌رود، قره چای و شورفشاپویه مشاهده شد ولی در مورد رودخانه جاجرود فقط در تابستان غلظت این سم بالاتر از حد مجاز بود.

جدول ۳ -مقدار باقی مانده کاربایل(ppb) در آب رودخانه های اصلی استان قم، سال ۱۳۹۵

Table 3. Mean concentration of carbaryl residues (ppb) in the main rivers of Qom province, 2016

فصل / رودخانه	بهار انحراف معیار+میانگین	تابستان انحراف معیار+میانگین	پاییز انحراف معیار+میانگین	زمستان انحراف معیار+میانگین
قمرود	۲/۹۵ ± ۱/۹۳	۴/۵۴ ± ۲/۸۲	۰/۹۵ ± ۰/۴۲	۰
قره چای	۲/۵۲ ± ۰/۲۱	۳/۵ ± ۰/۴۸	۰/۷ ± ۰/۳۹	۰
شور فشاپویه	۱/۵ ± ۰/۵۳	۲/۱۴ ± ۰/۸۵	۰/۲ ± ۰/۴۸	۰
جاجرود	۰/۴ ± ۰/۲۸	۰/۸ ± ۰/۱۲	۰/۱۵ ± ۰/۲۵	۰

نتایج مطالعه پیک های کروماتوگرام حاصل در مقایسه غلظت های استاندارد میزان زمان بازداری را برای استاندارد داخلی کاربایل معادل با ۴/۷ دقیقه مشخص ساخت. ضریب همبستگی خطی بدست آمده برای منحنی های استاندارد کاربایل برابر با ۰/۹۹۹ بود. زمان بازداری به ترتیب برای کاربایل در کروماتوگرام GC/MS به ترتیب ۹/۷ پس از تزریق بود.



شکل ۲- کروماتوگرام سم آفت کش کاربایل در نمونه های آب در شرایط بهینه عملکرد دستگاه GC–MS-MS

Figure 2. Chromatogram of carbaryl present in water samples under optimum conditions of GC–MS-MS

بحث و نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از مطالعه نشان داد که بیش‌ترین مقدار سموم آزینفوس متیل، دیازینون و کاربایل در رودخانه‌های مورد مطالعه، در فصل تابستان و کم‌ترین میزان آن در زمستان بوده است که با برنامه زمانی سم‌پاشی که عمدتاً در بهار و تابستان صورت می‌گیرد تطابق دارد به‌طوری که با توقف سم‌پاشی در اواخر تابستان، مقدار حشره کش باقی مانده در آب در پاییز کاهش یافته و در زمستان به حداقل می‌رسد. بنابر این منشاء آلودگی آب رودخانه های اصلی استان قم (قم‌رود، قره چای، شورفشاپویه و جاجرود) به حشره کش‌های کاربایل، دیازینون و آزینفوس متیل را می‌توان سم‌پاشی مزارع و باغات در مسیر رودخانه‌ها دانست. با توجه به اینکه حد مجاز باقی‌مانده دیازینون و آزینفوس متیل در آب بر طبق استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده(EPA)، به ترتیب در حدود ppb ۰/۰۸ و ppb ۰/۴ است (۱۱)، بنابراین بر طبق نتایج بدست آمده، آلودگی آب رودخانه‌های مورد بررسی در فصول بهار و به‌ویژه تابستان به مقدار قابل توجهی بیش از حد مجاز است. بنابراین موجودات آبزی موجود در آب این رودخانه‌ها و از جمله ماهی‌ها در معرض خطر آلودگی به این

سموم قراردارند. زیرا ثابت شده است که سموم حشره کش موجود در آب به بافت‌های بدن موجودات زنده موجود در آب منتقل می گردد(۱۹،۱۸). اگرچه مطالعه حاضر به‌عنوان اولین گزارش آلودگی آب‌های چهار رودخانه مهم استان قم به حشره کش ها ی فسفره و کاربامات می باشد ولی در برخی نقاط دیگر کشور نیز تاکنون گزارشاتی از آلودگی آب به سموم حشره کش وجود دارد. به‌طوری‌که مطالعه انجام شده نشان داده است که آلودگی آب رودخانه‌های شهرستان تنکابن به حشره کش دیازینون در فصل بهار بیش از حد مجاز است(۲۰). البته شرایط آب و هوایی و تنوع محصولات کشاورزی و میزان سموم باقی‌مانده در آب رودخانه شهرستان تنکابن (با میانگین بارش سالانه بیش از ۲۰۰۰ میلی لیتر و رطوبت نسبی اشباع به‌خصوص در فصل تابستان با شرایط آب و هوایی قم با میانگین بارش سالانه کم‌تر از ۲۰۰ میلی لیتر و رطوبت نسبی کم‌تر از ۵۰ درصد یکسان نیست و این تفاوت ها مقایسه را مشکل می کند. همچنین مطالعه دیگر نشان داده است که آلودگی آب رودخانه های حوزه آبریز سد امیرکبیر به دیازینون و مالاتیون بویژه در ماه‌های اردیبهشت و خرداد بیش از حد مجاز است(۲۱). گزارشات محدود دیگری از آلودگی آب‌های سطحی و زیر زمینی به سموم حشره کش وجود دارد(۲۲، ۲۴،۲۳). میزان باقی مانده سموم در مطالعات مختلف، مقادیر متفاوتی را نشان می دهد که به‌طبع به وسعت کشت محصولات کشاورزی و باغی و فاصله و موقعیت جغرافیایی و استقرار آن‌ها از آب‌های جاری، اختلاف در میزان بارندگی مناطق مختلف و در نتیجه شست و شوی آفت‌کش ها از روی سطح گیاه و خاک و همچنین تفاوت در مقدار حشره کش مصرفی توسط کشاورزان مرتبط است، ولی جمیع مطالعات انجام گرفته در این زمینه، نشان‌گر آلودگی آب‌های شیرین به سموم حشره کش به‌ویژه ارگانوفسفره می باشد، که توجه ویژه به این بخش از سوی سازمان جهاد کشاورزی به عنوان متولی بخش اصلی مصرف کننده سموم شیمیایی و سازمانهای مرتبط با سلامتی انسان و سایر موجودات زنده و محیط زیست را می‌طلبد. مطالعات متعددی در کشورهای خارجی برروی بقایای سموم در آب انجام شده از جمله این تحقیقات، مطالعه Castliho و همکاران در رودخانه Atoya در نیکاراگوئه بوده است که بیش‌ترین مقدار دیازینون ppb ۱۸ و برای آزینفوس متیل ppb ۱۴ در فصل تابستان اندازه‌گیری کردند(۲۵). با توجه به اینکه شرایط جغرافیایی مطالعات انجام شده و نیز شر ایط استفاده از سموم حشره کش در رودخانه های نیکاراگوئه با کشور ما متفاوت است لذا مقایسه چندانی در این خصوص نمی توان انجام داد. تحقیق حاضر نیز بیش‌ترین مقدار باقی مانده سموم مورد بررسی مربوط به فصل تابستان بود. به دلیل بارندگی هایی که در بهار صورت می گیرد و سطوح سم‌پاشی شست و شو می شود و همچنین سم‌پاشی مجدد در تابستان، منطقی به نظر می رسد که بیش‌ترین باقی‌مانده آفت کش ها در این رودخانه ها در فصل تابستان رخ دهد. مصرف سموم آفت کش به دلیل مشکلات عدیده ای که در کشور ما در زمینه مدیریت کنترل آفات به‌و یژه در زمینه کاربرد حشره کش ها وجود دارد، در این منطقه قابل توجه و زیاد می باشد. بنا به گزارش سازمان جهاد کشاورزی استان قم حشره کش فسفره دیازینون و آزینفوس متیل جزء پرمصرف ترین آفت کش‌های مصرفی این منطقه به شمار می آید که اغلب بدون نظارت و کارشناسی و به‌صورت بی رویه استفاده می شود و باعث ایجاد آلودگی در محیط زیست می گردد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این طرح تحقیقاتی بر خود لازم می دانند از زحمات بی شائبه و همکاری کارکنان محترم معاونت بهداشتی استان قم به خاطر ایجاد هماهنگی با بهورزان و دهیاری ها جهت همکاری و مشارکت در انجام این طرح تحقیقاتی و مردم شریف استان به خاطر همکاری و همراهی در جمع آوری نمونه های آبی از ایستگاه های مختلف تشکر و قدردانی نماید.

Reference

1. Chiron, S., Fernandez, A./, Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E. 1999. Pesticide chemical oxidation: state of the art. Water Researchl, 34:366-377.

2. What is a pesticide? (http: //www. epa. gov/ pesticide/about/ index. Html USEPAdefinitions) retrieved 2006.
3. kamel, F. 2003. Neurobehavioral performance and work experience in Florida Farmworkers. Environmental Health perspectives, 1110:1765-1772.
4. Fireston, J.A., Smith-weller, T.G., Franklin, P. 2005. Swanson, et al. Pesticides and risk of Parkinson disease: a population- based case-control study. Archives of Neurology, 1: 91-95.
5. Alavanja, M.C., Hoppin, J.A., Kamel, F. 2004. Health effects of chornic pesticide exposure: cancer and nevrotoxicity. Annu Rev public Health, 25:155-197.
6. Arcury, T.A., Quandt, S.A., Mellan, B.G. 2003. An exploratory analysisofoccupational skindisease amonglationmigrant and seasonal Framworkers in North carolina. Journal of Agricultural safety and Health, 3: 221-32.
7. Khaksar, M.R., Rahimifard, M., Baeeri, M., Maqbool, F. 2017. Protective effects of cerium oxide and yttrium oxide nanoparticles on reduction of oxidative stress induced by sub-acute exposure to diazinon in the rat pancreas. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 41: 79–90.
8. Pourahmad, J. 2006. General Toxicology, 1 Ed, Iran, Samt Publishing, 104-120.
9. Saleh Zadeh, A. 2006. Pesticide and how they work. Published by Hamedan University of Medical Sciences, 69-55: 124-112.
10. Acero, J. L., RealF. J., Benitez F.J., GonzalezA. 2008. Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes.Water Research, 42:3198-3206.
11. Larson, S. J., Gilliom, R. J., and Capel, P. D., 1998, Pesticides in streams of the United States—Initial results from the National Water-Quality Assessment Program: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 98-4222, 99 p.
12. US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs, Washington D.C., 20460, 2006.
13. Agriculture Jihad Organization of Qom Province, yearly statistical report about Qom province, 2015.
14. Ezemonye, L.I, Ikpesu, T.O., Ilechie, I. 2008. Distribution of diazinon in water, sediment and fish from Warri River, Niger delta Nigeria. JJBS, 1:77-83.
15. Dean, J.R. 2009. Extraction techniques in Analytical Sciences. John Wiley and Sons ltd, 38-42
16. Luzardo, O.P., Ruiz-Sua´ rez, N., Valero´n, P.F., Camacho, M. 2014. Methodology for the identification of 117 pesticides commonly involved in the poisoning of wildlife using GC–MS-MS and LC–MS-MS. Journal of Analytical Toxicology, 38:155–163.
17. Pinto, M.I., Sontag, G., Bernardino, R.J., Noronha, J.P. 2010. Pesticides in water and the performance of the liquid-phase microextraction based techniques, a review. Microchemical Journal, 96: 225-237.

18. Vidair, C.A., 2004. Age dependence of organophosphate and carbamate neurotoxicity in the postnatal rat: Extrapolation to the human. Toxicology and Applied Pharmacology, 196: 287-302.
19. Barata, C., Solayan, A. and Porte, C., 2004. Role of B-esterases in assessing toxicity of organophosphorus (chlorpyrifos, Malathion) and carbamate (carbofuran) pesticides to Daphnia magna. *Aquatic Toxicology*. 66: 125-139.
20. Shayeghi, M., Motesadi Zarandi, S., Ladoni, H., Shayeghi, S. 2000. Assessing Lindane residual in the rice fields surface Layers: using TLC method. The Journal of Qazvin University of Medical Sciences, 4:29-35.
21. Shayeghi, M., Khoobdel, M. and Vatandoos, H., 2007. Determination of organophosphorus insecticides (Malathion and diazinon) residue in the drinking water. Pakistan Journal of Biological Sciences. 10: 2900-2904.
22. Hosseini, M. 2005. The amount of pesticide residue intake of phosphorus in Garusyvand River and groundwater and the dominant product (cucumber) in their area. MSc Thesis, Tehran University.
23. Dehghani, R., Shayeghi, M., Esalmi, H., Moosavi, G.H., Rabani, D., Shahi, D. 2014. Determination of Organophosphorus Pesticides (Diazinon and Chlorpyrifos) in Agricultural Water Resources in Barzok of Kashan in 2011. Zahedan Journal of Research in Medical Sciences, 14: 66-72.
24. Shayeghi, M., Darabi, H., Abtahi Hossaini, M., Sadeghi, M., Pakbaz, F., Golestane, S.R. 2007. Assessment of persistence and residue of diazinon and Malathion in three rivers (Mond, Shahpour and Dalaky) of Bushehr Province 2004-2005. Iran South Med J, 10: 54-60.
25. Castilho, I.A.A. and Fenz, N., 1999. Organ chlorine and organophosphorus pesticide residue in the Atoya river basin Chinandega Nicaragua. EnvironmentalPollution, 110:523-33.