نگارش : ثریا تیموری و مهدی حسینی شکرابی (۱)

بررسی باقیمانده سموم لیندین، دیازینون گرانول ومحلول دیمیکرون (فسفامیدون) در آبهای مزارع برنج واقع در استان مازندران(۲)

چکیده

مقدار باقیمانده سم دیمیکرون از زمان سمپاشی تا ۲٤ ساعت پس از آن بحداکثر و پس از ده روز بحد غیر قابل محاسبه رسیده است و مقدار باقیمانده سم دیازینون نیز در آب پس از ده روز بحد قابل اغماض رسیده است ولی مقدار باقیمانده سم لیندین در آبهای آزمایش شده بیشتر از حد مجاز میباشد و باید از ورود اینگونه آبهای آلوده به‌دریا و رودخانه ها جلوگیری کرد.

مقدمه

تهیه و ساخت صنعتی سموم آفت‌کش وگسترش مصرف روزافزون این سموم برای مبارزه با آفات و بیماریهای گیاهی خطر آلودگی محیط زیست را افزایش میدهد. سمومی که مورد مصرف قرار میگیرند علاوه بر ایجاد عوارض برای انسان و حیوان برای موجودات آبزی نیز خالی از خطر نیستند و حیات آنان را تهدید میکنند. مسئله کنترل آلودگی آب دریاها و رودخانه‌هاشایان توجه‌میباشد وسازمان بهداشت‌جهانی (W.H.O.) برای این‌منظور طرحهای بزرگی بررسی و اجرامیکند. در ایران نیز بایستی باین مسئله توجه‌خاصی‌مبذول‌گردد‌برای این‌منظور درسال ۱۳۵۰ آبهای آلوده مزارع برنج از نظر وجود باقیمانده آفت‌کشها موردبررسی قرارگرفت.

(۱) ـ دکتر ثریا تیموری و مهدی حسینی شکرابی، تهران ، صندوق پستی ۳۱۷۸، موسسه بررسی آفات وبیماریهای گیاهی .

(۲) ـ این مقاله در تاریخ ۱۳۵٦/۱۰/۱۷ به هیئت تحریریه رسیده است .

وسایل و روش بررسی

بررسی باقیمانده سم دیازینون و دیمیکرون با روش اسپکتروفوتومتری بوده است و بررسی باقیمانده سم لیندین با روش گاز کروماتوگرافی انجام شده است.

بررسیهای انجام شده :

۱ - نمونه‌برداری: همزمان با اجرای طرح مبارزه با کرم ساقه‌خوار برنج و سمپاشی با سموم مختلف از لحاظ تأثیر روی آفت مذکور از پلاتهای سمپاشی شده با سموم گرانول ۱۰٪ دیازینون (بمقدار ۲۰ کیلو در هکتار)، گرانول ۱۰٪ آفوناك لیندین (بمقدار ۲۵ کیلو در هکتار) و محلول دیمیکرون ۵۰٪ (بمقدار ۱/۵ لیتر در هکتار) که در دو نوبت و بفاصله بیست و پنج روز سمپاشی شده بودند نمونه برداشته شد. نمونه‌برداری با فواصل بلافاصله پس از سمپاشی، بیست و چهار ساعت پس از سمپاشی، سه روز پس از سمپاشی، یک هفته پس از سمپاشی و ده روز پس از سمپاشی در چهار تکرار انجام و نمونه‌ها بلافاصله پس از برداشت درمحل با حلالهای مناسب عصاره‌گیری شده و عصاره‌های بدست‌آمده بتهران حمل گردیدند.

یادآوری (۱): از پلاتهای سمپاشی شده با آفوناك لیندین یک سری نمونه برای عصاره‌گیری جهت جستجوی لیندین برداشته و یک سری نیز برای جستجوی آفوناك نمونه‌برداری و عصاره‌گیری گردیدند.

یادآوری (۲): عمق آب هنگام نمونه‌برداری در مزارع سمپاشی شده و شاهد ۱۰ - ۱۵ سانتیمتر و PH آبهای مزارع نمونه برداری شده بشرح جدول ۱ بوده است.

۲ - تهیه منحنی استاندارد: برای آزمایش نمونه‌ها قبلا محلولهای استانداردی از سموم دیمیکرون (فسفامیدون)، دیازینون و لیندین خالص تهیه کرده و منحنی استاندارد لازم برای هریک از سموم فوق طبق روش ذیل ترسیم گردید.

الف- تهیه منحنی استاندارد سم دیمیکرون و دیازینون: برای رسم این منحنی‌ها یک سری محلول استاندارد دیمیکرون و دیازینون با نسبتهای صفر - ۲۰ - ۴۰ - ۶۰ - ۸۰ - ۱۰۰ میکروگرم آماده نموده و پس از آن بوسیله روش اسپکتروفوتومتری جذب آنها را مشخص نموده و منحنی‌ها استاندارد ترسیم گردیدند (شکلهای ۱ و ۲).

جدول ۱-PH آبهای آزمایش شده

Table 1- PH of tested waters

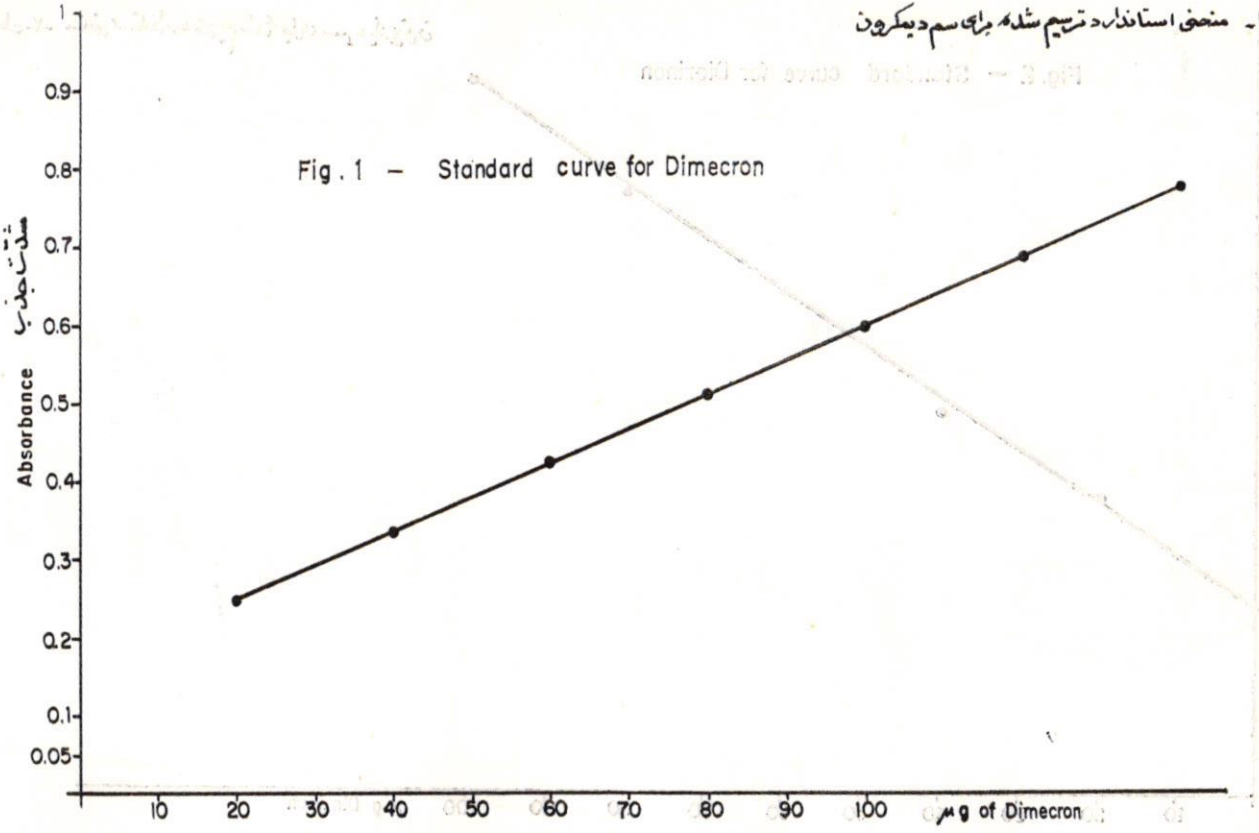
PH	Field water آب مزرعه
6.8	(untreated) مزرعه شاهد
6.3	مزرعه سمپاشی شده با دیمیکرون treated with Dimecron(Phosphamidon)
6.4	مزرعه سمپاشی شده با گرانول دیازینون treated with Diazinon Gr.
6.25	مزرعه سمپاشی شده باگرانول آفوناك‌لیندین treated with Ofunack+Lindane Gr.

جدول ۲- باقیمانده سم دیمیکرون برحسب p.p.m. در آبهای نمونه برداری شده از مزارع برنج نشتارود

Table 2- The amount of residue of Dimecron found in field water in p.p.m.

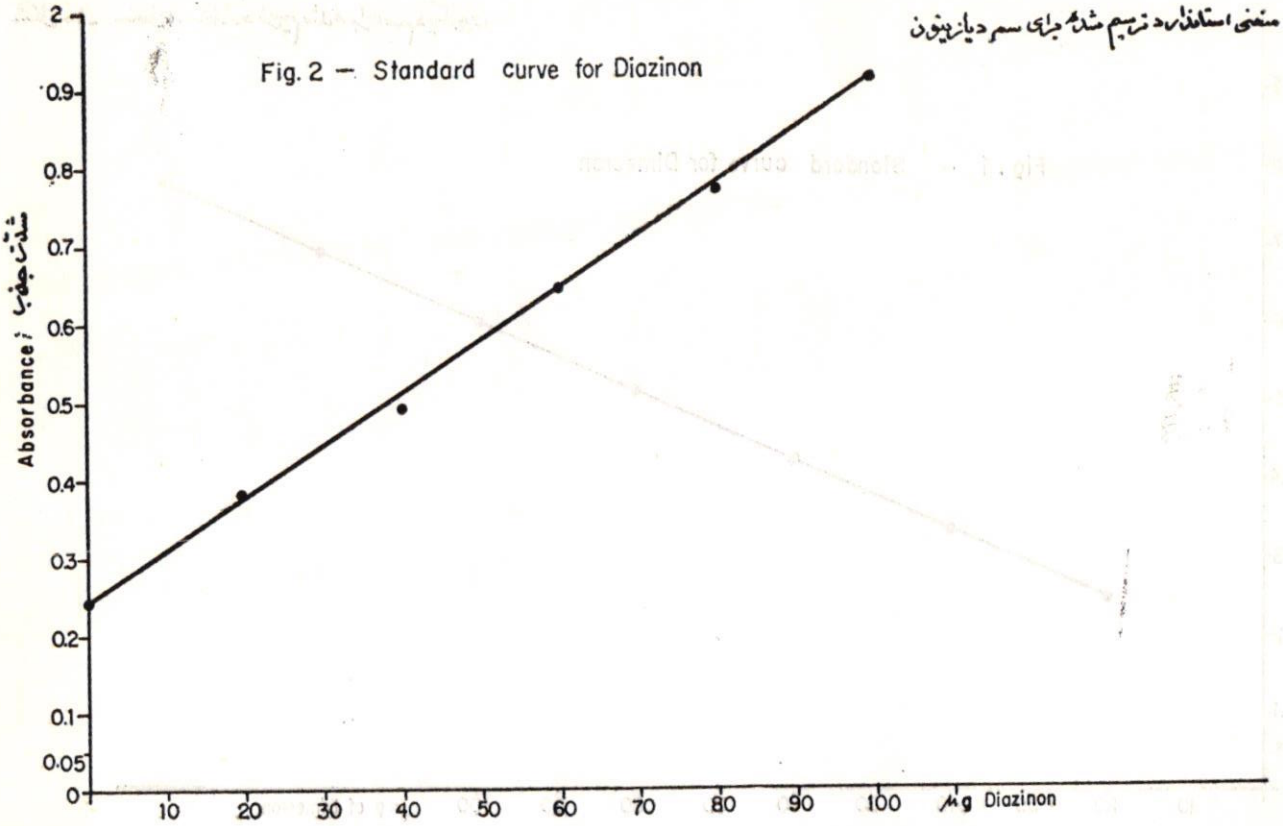
۱۰ روز پس از سمپاشی 10 days after tr.	۷ روز پس از سمپاشی 7 days after tr.	۳ روز پس از سمپاشی 3 days after tr.	۲۴ ساعت بعد از سمپاشی 24 hours after tr.	بلافاصله بعد از سمپاشی after treatment	نمونه برداری sampling / تکرار Replication
غیر قابل محاسبه undetectable	0.02646	0.0344	0.0368	0.0864	1
" " "	0.0355	0.0538	0.105	0.1335	2
" " "	0.0350	0.0561	0.0666	0.0938	3
" " "	0.0396	0.0587	0.06682	0.1454	4
" " "	0.03414	0.05075	0.0688	0.1147	میانگین Average

شکل ۱ـ منحنی استاندارد ترسیم شده برای سم دیمکرون



شکل ۲- منحنی استاندارد ترسیم شده برای سم دیازینون

Fig. 2 — Standard curve for Diazinon



ب - تهیه منحنی استاندارد سم‌لیندین: برای ترسیم این منحنی یک سری محلول استاندارد با غلظتهای ۱/. - ۲/. - ٤/. - ٦/. - ۸/. و ۱ میکروگرم در میلی‌لیتر تهیه و پس‌از تزریق‌به دستگاه گازکروماتوگرافی با بدست آوردن پیک‌های لازم منحنی ترسیم‌گردید. (شکل ۳).

ج - تهیه منحنی استاندارد سم آفوناك بعلت مجهز نبودن دستگاه‌گاز کروماتوگرافی به‌دتکتور آلکالی فلایم یونیزاسیون تعیین مقدار باقیمانده سم آفوناك ببعد موکول‌گردید.

۳ - تعیین مقدار سم در نمونه‌های آب:

الف- تهیه مقدار باقیمانده سم دیمیکرون (فسفامیدون): مقدار ۰۰۰ میلی لیتر از آب نمونه‌برداری شده را با روش دونالد (DONALD, 1964) با حلالهای هگزان نرمال و متیلن کلرایدعصاره‌گیری نموده و با روش اسپکتروفوتومتری در طول موج ۷۳۰ میکرومو جذب آن تعیین و با منحنی‌استاندارد و مقایسه و مقادیر بدست آمده در جدول (۲) مندرج‌گردیده است و منحنی میانگین‌مقادیر بدست آمده نیز در شکل (٤) ترسیم شده است.

ب- تعیین‌مقدارباقیمانده‌دیازینون: مقدر. ۰ میلی‌لیترازآب‌نمونه‌برداری‌شده رابا روش برادریک‌وتاشنبرگ (BRODERICK. E-J. and TASCHENBERG, E.F., 1967) با حلالهای کلروفرم و اتردوپترول عصاره‌گیری و با روش اسپکتروفوتومتری درطول‌موج ٦٦۰ میکرومو جذب‌آنرا تعیین‌و با منحنی استانداردمقایسه و مقادیری که بدست آمده در جدول (۳) مندرج‌گردید ومنحنی میانگین مقادیر بدست آمده نیز در شکل (٥) ترسیم شده است.

ج- تعیین مقدار باقیماندهٔ لیندین: مقدار ۰۰۰ میلی‌لیتر از آب نمونه‌برداری شده را با روش بونو (BEVENUE,A., 1966) باحلالهای هگزان‌نرمال عصاره‌گیری نموده و با روش‌گازکروماتوگرافی با استفاده از دتکتور الکترون کاپچر باشرایط زیر عمل نموده و پیک بدست آمده را با پیک استاندارد مقایسه ومقادیر بدست آمده در جدول (٤) منعکس‌گردیده است و ضمناً منحنی‌میانگین‌مقادیر بدست آمده نیز در شکل (٦) ترسیم شده است.

شکل-۳- منحنی استاندارد تریم شده برای سم لیندین

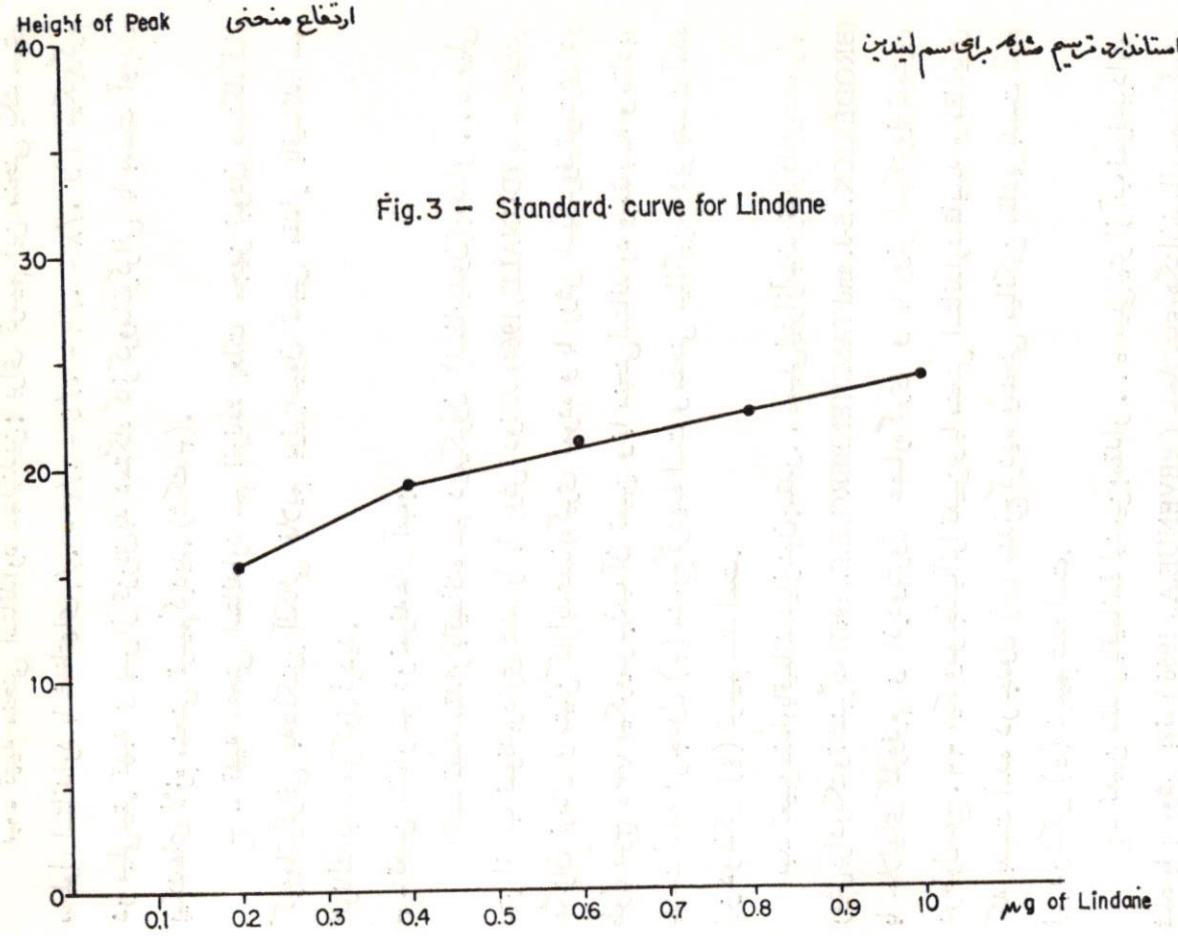


Fig. 3 – Standard curve for Lindane

جدول ۳- باقیمانده سم دیازینون برحسب p.p.m. در آبهای نمونه برداری شده از مزارع برنج نشتارود

Table 3- The amount of residue of Diazinon found in field water in p.p.m.

تکرار / زمان Treatment / Time	بلافاصله پس از سمپاشی after treating	۲۴ ساعت پس ازسمپاشی 24 hours after tr.	۳روزپس از سمپاشی 3 days after tr.	۷روز پس از سمپاشی 7 days after tr.	۱۰ روزپس ازسمپاشی 10 days after tr.
1	0.0636	0.04091	0.02021	0.02812	غیر قابل محاسبه undetectable
2	نمونه‌بر اثر حمل‌ونقل از بین رفته The sample was destroyed	0.06886	0.0250	0.021232	" " "
3	0.062745	0.02678	نمونه بر اثر حمل‌ونقل از بین رفته The sample was destroyed	0.07651	" " "
4	0.0615	0.010328	0.02812	0.012031	" " "
میانگین Average	0.062615	0.036719	0.02444	0.034473	" " "

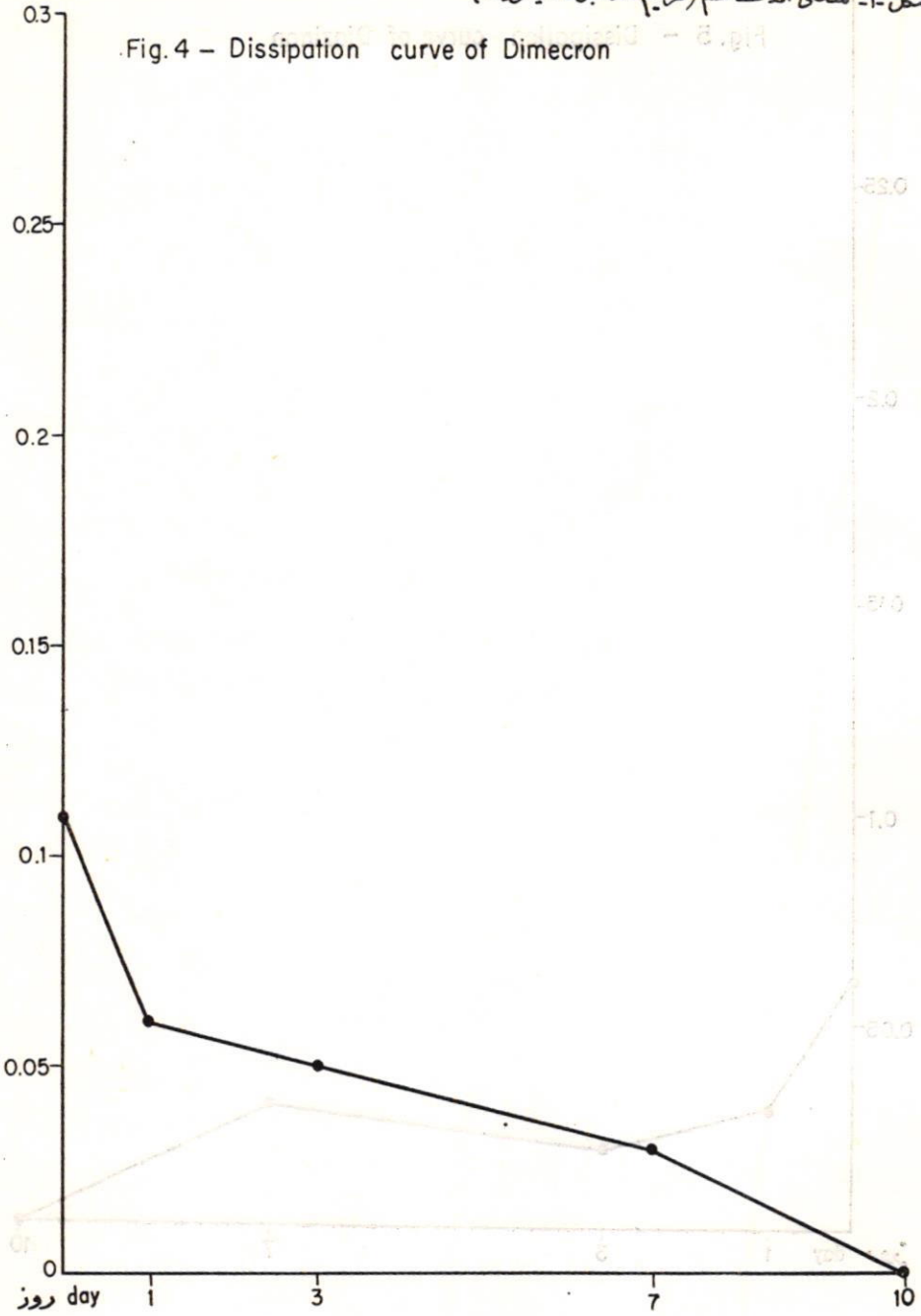
جدول ٤-باقیمانده سم لیندین برحسب p.p.m. در آبهای نمونه برداری شده از مزارع برنج نشتـــارود

Table 4- The amount of residue of Lindane found in field water in p.p.m.

۱۰ روز پس ازسمپاشی 10 days after tr.	۷روز پس از سمپاشـــی 7days after tr.	۳روز پس از سمپاشی 3days after tr.	۲٤ ساعت پس از سمپاشی 24 hours after tr.	بلافاصله پس از سمپاشـــی after treating	تکرار Treatment / زمان Time
1.6	1.6	2.5625	1.42	0.5	1
1.43	1.44	0.15	1.91	0.42	2
1.19	1.09	1.03	1.6	1.12	3
غیر قابل محاسبه undetectable	غیر قابل محاسبه undetectable	2.45	2.75	1.1	4
1.05	1.032	1.5481	1.92	0.785	میـــانگیـــــن Average

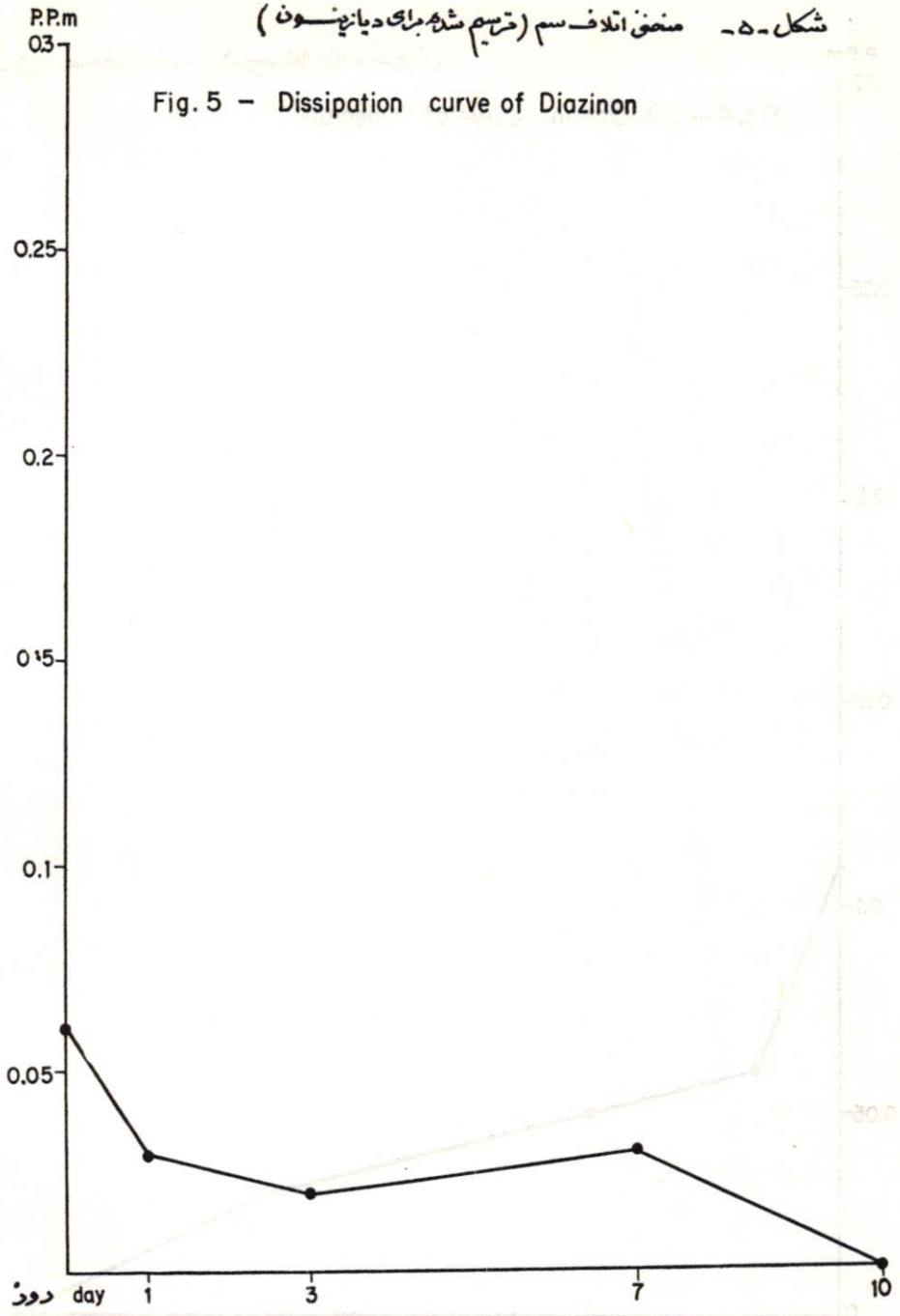
شکل ۴- منحنی اتلاف سم (دیمیم شده برای دیکرون)

Fig. 4 – Dissipation curve of Dimecron



شکل ـ ۵ ـ منحنی اتلاف سم (ترسیم شده برای دیازینون)

Fig. 5 – Dissipation curve of Diazinon



شکل-۶- منحنی اتلاف سم (ترسیم شده برای لیندین)

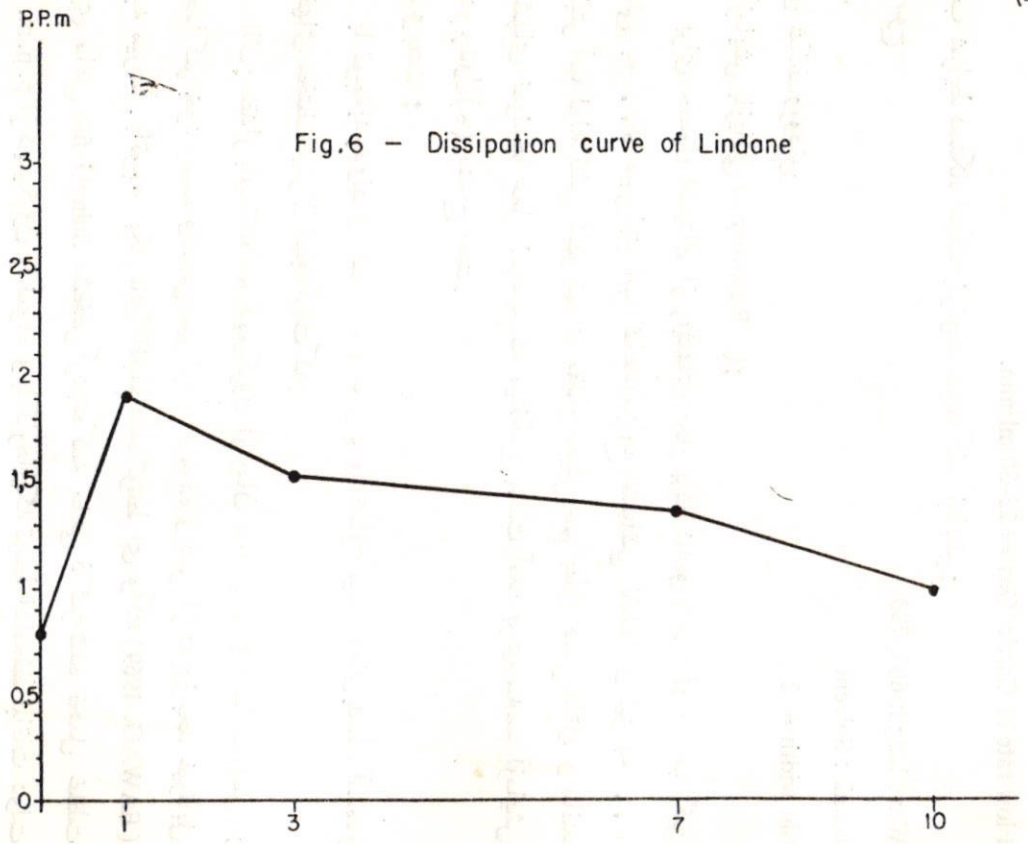


Fig.6 – Dissipation curve of Lindane

شرایط دستگاه گاز کروماتوگرافی در هنگام آزمایش :

ارتفاع تنظیم شده برای منحنی — Attenuator = 8 Range = 10^{-10}

درجه حرارت دتکتور سانتیگراد — Temperature of Detector = 225 °c

درجه حرارت ستون سانتیگراد — « Column = 190 °c

درجه حرارت محفظه تزریق سانتیگراد — « Injector = 215 °c

مقدار عبورگاز حامل از ستون برحسب میلی‌لیتر در دقیقه — Rate = 10

Flow rate of Carrier Gas = 25–30 ml/min.

ب شرایط دستگاه اسپکتروفوتومتر در هنگام آزمایش:

طول موج — Wave length 660, 790

شاهد — Blank : Solvent

پهنای شکاف‌ورودنور — Slit width = 2%

٤ ـ آزمایش بازیافتی (Recovery):

برای حصول اطمینان از روشهای بکار برده شده‌و بدست آوردن میانگین بازیافتی به ۰۰۰ میی‌لیتر آب شاهد(مزارع سمپاشی نشده) و نیز به ۰۰۰ میلی‌لیتر آب لوله کشی شهر تهران مقدار معینی سم بطور دستی‌علاوه و مانند آزمایشهای نمونه‌ها عمل نمودیم که میانگین بدست آمده برای سه‌سم آزمایش شده در جدول(٥) مندرج است.

نتیجه و بحث :

با توجه به‌جدولهای شماره ۲ و ۳ و ٤ و مقدار باقیمانده‌های بدست آمده‌در تاریخهای مختلف میتوان نتیجه گرفت که:

الف: مقدار باقیمانده سم دیمیکرون از زمان سمپاشی‌تا ۲٤ ساعت پس از آن بحداکثر خود رسیده و سپس سیر نزولی پیموده و پس از ده‌روز بحد غیرقابل محاسبه میرسد . باتوجه بکارهای انجام شده توسط ای واگ (EAWAG, 1969) بر روی ماهی Shinghi fish مشخص گردیده که ماهی ذکر شده تحمل غلظت ۱۰۰ p. p. m. از دیمیکرون را نموده و با کارهائیکه توسط اداه‌حفظ نباتات دولت پاکستان شرقی در سال ۱۹٦۹ نیز انجام شده حتی نشان داده شده است که‌پس

جدول ۵- مقدار درصد بازیافتی در آزمایشات سموم دیمیکرون و دیازینون ولیندین

Table 5- The amount of insecticides recovered from Lab.treated water

مقدار درصد ریکاوری The percentage of Recovery	Name of insecticide نام سم
96	Phosphamidon دیمیکرون (فسفامیدون)
94	Diazinon دیازینون
90	Lindane لیندین

از سمپاشی باسم دیمیکرون در مزارع برنج پرورشی ماهی قنات (Cyprinidae) که در ایران موجود است میسر بوده و لذا میتوان ٤ ٢ ساعت پس‌از سمپاشی‌با دیمیکرون بی‌خطر بودن آنرا برای آبزیان فوق یادآور شد.

ب : در مورد باقیمانده سم دیازینون طبق آزمایشهائی که بر روی *Moina macrocopa* و *Daphnia* (از سخت‌پوستان و در ایران وجود دارند) توسط هاشی‌موتو(HASHIMOTO, 1969)در سال ١٩٦٩ انجام شده ثابت‌گشته که مقدار ٠/٠٠١ p.p. m. این سم برای‌ماهیها سمیت ایجاد کرده است در حالیکه‌مقادیر باقیمدانه بدست آمده که در جدول (٣) مندرج گردیده‌اند جزئی میباشند.

ج- در مورد باقیمانده سم لیندین با توجه باعداد مندرج در جدول (٤) میتوان دریافت که هرچه‌از زمان سمپاشی میگذرد باقیمانده این سم در آب نمونه‌برداری شده قابل ملاحظه‌ترمیگرددو ضمناً حلالیت این‌سم در آب بدرجه حرارت نیز بستگی داردو در درجه حرارت بالاتر مقدار بیشتری از این سم در آب حل میگردد مثلادر حرارت ٢٥ درجه سانتیگراد مقدار ٠/٠٠٣ p. p. m. از این سم در آب حل میگردد در حالیکه‌در درجه حرارت ٤٥ درجه سانتیگراد مقدار ١٤ p. p. m. ازاین‌سم درآب‌حل میشود ریچاردسون (RICHARDSON, 1968). این‌سم برای ماهیهاسمیت‌زیادی‌داردبطوریکه‌مقدار ٦٠٪ p. p. m. آن‌ماهی *Cohosalmon* (این‌ماهی از خانواده *Salmonidae* است که در ایران وجود ندارد ولی سایر ماهیهای این خانواده در آبهای خزر موجودند) را در عرض ٢٤ ساعت در درجه حرارت ٢٠ درجه سانتیگراد ازبین میبرد کاتز (KATZ, 1961) . لیندین هم‌در آب‌معمولی و هم در آب دریا بسیار پایدار است‌و نمونه‌هائی از آب دریا که آلوده‌به‌لیندین بوده‌اند پس از ١٢ ماه نگهداری هنوز باقیمانده نسبتاً قابل توجهی از این سم داشته و جالب آنکه پایداری این سم در آب دریا بیشتر از آبی بوده که نسبت ١+١ مخلوطی از آب دریا و آب معمولی بوده است. ماهیها لیندین موجود در آب را از راه‌گوش و پوست و غذائی که میخورند میگیرند و از آنجائیکه‌ماهیها یکی‌از انواع غذاهای انسانی و بعضی پرندگان و حیوانات‌پستاندار میباشند لذا باقیمانده این سم‌در آنهاقابل توجه وتعمق‌است‌هندرسن (HENDERSON, 1969).

و این موضوع بیشتر از آن‌جهت شایان‌توجه است که هیدروکربنهای کلره‌حشره کش مانند لیندین در چربیها محلول بوده و حتی مشخص گردیده که چربیهای بدن مانند یک حلال آلی خوب برای آنها میباشد و حلالیت آنهادرچربی بدن‌موش (Rat) باندازه حلالیت آنها در بنزن‌است سدلاك (SEDLAK, 1965). حال‌بادرنظر گرفتن مطالب بالاو باتوجه به‌تجربیات و آزمایشهای انجام شده‌میتوان‌نتیجه‌گرفت که همه ارقام موجود در جدول (٤) برای ماهیها خطرناك بوده و ایجاد سمیت مینمایند زیرا غلظت خطرناك لیندین در آب تازه برای ماهی‌بین ۰/۱ - ۱٪ p. p. m. میباشد مک کی (MCKEE, 1953)، ادسن (EDSON, 1968) و مادسلی (MAWDESLEY, 1971). بنا براین باید از ورود اینگونه آبهای آلوده به لیندین به‌دریا جلوگیری نموده بخصوص در موقع سمپاشی در مزارع برنج‌این نکته اساسی را درنظر داشت.

RESIDUE ESTIMATION OF SOME INSECTICIDES USED AGAINST RICE STEM BORER IN PADDY FIELDS IN THE FIELD WATER (1)

S. TEIMOORY and M. HOSSEINY-SHEKARABI (2)

SUMMARY

80 samples of the field water from paddy fields treated with Ofunack-Lindane granule, Diazinon granule and Dimecron miscible against rice stem borer, were analysed to trace and estimate applied insecticides in 1976.

The residues of Diazinon and Dimecron were measured by spectrophotometric method and Lindane by gas chromatography method, but for Ofunack, because of the lack of suitable Detector (Alkaly flame ionisation), measurment was not possible.

The fields were treated as following:

1 – Diazinon granule 10% at the rate of 20 kg per Hectar.
2 – Dimecron miscible 50% at the rate of 1.5 Litre per Hectar.
3 – Ofunack-Lindane granule at the rate of 25 kg per Hectar.

Samples were taken at the following intervals:

1 – immediately after treatment
2 – 1 day » »
3 – 3 days » »
4 – 7 » » »
5 – 10 » » »

(See the tables and curves in Farsi text).

Results were compared with those obtained from mixtures of known amounts of pure insecticide in water through the same procedure.

The amount of insecticides recovered from laboratory treated water was as follow:

1 – For Diazinon 96%
2 – For Dimecron 94%
3 – For Lindane 90%

(1) – Submitted for publication January 7, 1978.

(2) – Dr. Sorayya Teimoory and Mahdi Hosseiny-Shekarabi, Plant Pests and Diseases Research Institute, P.O. Box 3178, Tehran, Iran.

REFERENCES

BEVENUE, A., 1966. Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives, Part 5.

BRODERICK, E. J. and E.E. Taschenberg, 1967. Rapid Methods for Surface Residues of Organophosphorus Pesticides by Total Phosphorus. *Journal* of *Agr. Food Chemistry; Vol.* 15. No. 3.

DONALD, E., 1964. Analytical Methods for Phosphamidon; B. Residue Analysis, part 2 by G. Zwieg.

EAWAG, 1969. Dimecron on Rice, CIBA Agrochemicals.

EDSON, E.F., 1968. Lindane edited by E. Ulmann, 1972. (D. Residues and Metabolism).

HASHIMOTO, T., 1969. PANS Pest Articles & News (Fish-toxicity Problems of Pesticides in Japan). Summaries, vol. 15 No. 3, Sept. 1969.

HENDERSON, C., 1969. Lindane, edited by E. Ulmann, 1972.
(D. Residues and Metablokism).

KATZ, M., 1961. Lindane, edited by E. Ulmann, 1972.
(D. Residues and Metabolism).

MAWDESLEY, T., 1971. Lindane, edited by E. Ulmann, 1972.
(D. Residues and Metabolism).

MCKEE, J. E., 1953. Lindane edited by E. Ulmann, 1972.
(D. Residues and Metabolism).

RICHARDSON, M., 1968. Lindane edited by E. Ulmann, 1972.
(D. Residues and Metabolism).

SEDLAK, V. A., 1965. Lindane edited by E. Ulmann, 1972.
(D. Residues and Metabolism).