

Determination of Dimethoate Pesticide Residues in Water in the Environment Surrounding Lake Al-Sin

Dr. Ibrahim Aziz Sakr *

Dr. Tareq Araj Araj**

Deema Mohamed Ali Okdeh***

(Received 21 / 6 / 2022. Accepted 1 / 12 / 2022)

□ ABSTRACT □

The unreasonable use of agrochemicals in the environment of the Lake Al-Sin Basin, and various human activities may predispose the water to pollution, especially with widely used organophosphate pesticides, which have an effect on the nervous system. The research sought to determine the concentration dimethoate of the synthetic organophosphate pesticide in the waters of the environment surrounding Lake Al-Sin.

A questionnaire form was dispensation to the residents of the area, to determine the status of the studied area_Ground and surface water samples were taken from several locations surrounding Lake Al-Sin. The study lasted for seven consecutive months, during which the different parameters (pH-EC-TDS-COD- PO_4^{3-}) were measured. The analysis of the pesticide was using a High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The results showed the presence of dimethoate residues in the studied water samples with average concentrations ranging between (0.2-0.6) $\mu\text{g.l}^{-1}$ were mostly higher than the recommended value for individual pesticide in water (0.1) $\mu\text{g.l}^{-1}$ as recommended by the European Economic Commission. Consequently the observed was contamination of ground and surface waters with dimethoate in the studied sites, because of its much use, and because of its high solubility in water. The highest concentrations of the pesticide were at the site west of the lake, probably because it is the location of the torrential water gathering from the higher sites east of the lake, it was also observed that concentration dimethoate increased with lower pH

Keywords: Orghanphospate pesticides- Dimethoate- Al Sin spring basin - Groundwater-Surface – HPLC.

* Professor, Department of Plant Protection - Faculty of Agriculture – Tishreen University-Lattakia-Syria. Ibrahimsakr118@gmail.com

** Ph.D., Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - Tishreen University - Lattakia – Syria. arrajtareq@yahoo.com

*** PH.D Student, Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - Tishreen University - Lattakia – Syria okdehdeema@gmail.com

تقدير متبقيات مبيد الدايثوثات في المياه ضمن البيئة المحيطة ببحيرة السن

د. إبراهيم عزيز صقر*

د. طارق عراج عراج**

ديما محمد علي عقده***

(تاريخ الإبداع 21 / 6 / 2022. قُبِلَ للنشر في 1 / 12 / 2022)

□ ملخص □

سعى البحث إلى تحديد تركيز مبيد الدايثوثات الفوسفوري العضوي الصناعي في مياه البيئة المحيطة ببحيرة السن. تم توزيع استمارة استبيان على سكان المنطقة، للوقوف على حالة المنطقة المدروسة. أخذت عينات مياه جوفية وسطحية من عدة مواقع تحيط ببحيرة السن. استمرت الدراسة مدة سبعة أشهر متتالية، حيث تم قياس البارامترات المختلفة (pH-EC-TDS-COD-PO₄⁻³)، وأجري تحليل المبيد باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC. أظهرت النتائج وجود متبقيات الدايثوثات في عينات المياه المدروسة بمتوسط تراكيز تراوحت بين 0.2-0.6 µg.l⁻¹، متجاوزة الحدود المسموح بها وفق معايير الاتحاد الأوربي 0.1 µg.l⁻¹، وبالتالي لوحظ تلوث المياه الجوفية والسطحية بالدايثوثات في المواقع المدروسة، وذلك نتيجة الاستخدام المكثف له، وبسبب ذوبانيته العالية في المياه. كانت أعلى التراكيز للمبيد في الموقع غرب البحيرة، ربما لكونه مكان تجمع مياه السيول من المواقع الأكثر ارتفاعاً شرق البحيرة، كما لوحظ ارتفاع تركيزه مع انخفاض الأس الهيدروجيني.

الكلمات المفتاحية: المبيدات الفوسفورية العضوية- الدايثوثات- حوض نبع السن- مياه جوفية- مياه سطحية- HPLC

* أستاذ - قسم وقاية النبات - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** دكتور - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** طالبة دكتوراه - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

مقدمة:

يمثل تلوث المياه عن طريق الجريان السطحي ضمن الحقول الزراعية واحدة من أهم القضايا البيئية، وقد أصبح تلوث المياه الجوفية بالكيمويات الزراعية مصدر قلق متزايد في العالم لأن (40-50%) من مياه الشرب مصدرها من المياه الجوفية (Asi et al., 2007). وفقاً لتقرير من وكالة حماية البيئة الأمريكية (EPA) فإن 50% من تلوث المياه في الأنهار يحدث بسبب ارتشاح المواد الكيميائية من الأنشطة الزراعية، كما أنها أحد مصادر تلوث المياه الجوفية. تكون الآثار البيئية والصحية الضارة أكبر في الدول النامية وذلك بسبب عدم وجود قوانين ناظمة أو عدم تنفيذها في حال وجودها، وتعد الدول النامية مسؤولة عن ثلث استهلاك المواد الكيميائية في العالم (بما في ذلك مبيدات الآفات)، وبناءً عليه أكدت إرشادات منظمة الصحة العالمية (WHO) على أهمية حماية المياه الجوفية ومياه الشرب في الدول النامية من الكيمويات الزراعية، بسبب عدم وجود أنظمة كافية للمعالجة (Watson, 2014).

أدى الاستعمال غير الرشيد للمبيدات المختلفة ومنها الفوسفورية العضوية Organophosphorus Pesticides (OPPs) إلى تغيير كبير في النظام البيئي نتيجة التأثيرات السلبية المختلفة التي تحدثها ; Lefrancq, 2014 (Lacorte et al., 1995).

وتجدر الإشارة إلى أن هناك عدداً من الظروف التي تسهل انتقال المبيدات إلى المياه الجوفية منها، خصائص المبيدات، والجيولوجيا المائية، ومنسوب المياه الضحلة، والتربة ذات السماكة الرقيقة، جميع العوامل المذكورة أعلاه تولد ظروفاً خطيرة لنوعية المياه الجوفية (Alfonso et al., 2017).

تستخدم المبيدات الفوسفورية العضوية (OPPs) أساساً كمبيدات حشرية وأكاروسية، وأصبحت بديلاً شائعاً عن مبيدات الآفات الكلورية العضوية (OCPs) في الربع الأخير للقرن الماضي بعد حظر الأخيرة بسبب ثباتها الطويل في البيئة (Dahshan et al., 2016)، وهي تُعدُّ الأكثر استعمالاً على نطاق واسع في جميع أنحاء العالم، وتكمن آثارها السلبية في استهداف الجهاز العصبي عند التعرض لها لفترة قصيرة، فهي بمثابة مثبطات لأنزيم الكولين أستراز (AChE) acetylcholinesterase (Dehghani et al., 2012, Wee et al., 2016).

يقوم أنزيم الكولين أستراز AChE بتحليل مادة الأستيل كولين المتواجدة في الجهاز العصبي المركزي للأحياء، والتي تنتقل المؤثرات العصبية خلال مواقع معينة في الجهاز العصبي وبعد انتهاء العملية يقوم الأنزيم AChE بتحليلها إلى أساس الكولين وحمض الخل. تؤثر المبيدات الفوسفورية العضوية على أنزيم AChE وتوقفه عن عمله، وبالتالي تتراكم مادة الأستيل كولين، فيستمر مرور السيالة العصبية ومعها التنبيه العصبي، فتحدث ارتجافات تؤدي إلى إصابة الكائن الحي بالشلل الذي ينتهي بالموت. يطلق على الأنزيم الذي ترتبط به المركبات الفوسفورية العضوية تسمية الأنزيم المفسفر، والارتباط به غير عكوس Irreversible، وهذا ما يزيد من سمية المبيدات الفوسفورية، التي تُعدُّ من أقوى مثبطات أنزيم الكولين أستراز (صقر، 2001).

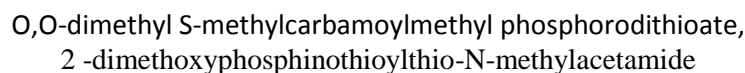
أهمية البحث وأهدافه:

تأتي من أهمية حوض السن وتأثره بالأنشطة البشرية المختلفة، ولاسيما منها الزراعية المتمثلة بالاستخدام غير الرشيد للمبيدات وأهمها المركبات الفوسفورية العضوية، وهذا يستدعي إلى ضرورة مراقبة تلوث المياه بتلك المركبات في البيئة المحيطة بالتجمعات السكنية والأراضي الزراعية ووصف الحالة الراهنة للتلوث البيئي، لذلك هدف البحث إلى تحديد

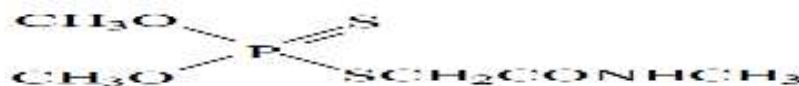
تركيز مبيد الدايثوثات في مياه البيئة المحيطة بحيرة السن، وإجراء مقارنة لمستويات التلوث الموجودة مع المواصفات القياسية المحلية والعالمية.

مبيد الدايثوثات Dimethoate

مبيد حشري أكاروسي فوسفوري عضوي صناعي، يؤثر تلامسياً ومعدياً، يستخدم في جميع أنحاء العالم في الزراعة والمناطق الحضرية، بسبب فعاليته العالية وتحطمه البيئي السريع، قياساً بالمركبات الكلورية الصناعية وبعض المعدنية، ينتمي لمجموعة دايثيوفوسفات Dithiophosphate الصيغة العلمية كما في الشكل (1)، اسمه العلمي وفق IUPAC:



من بعض أسمائه الشائعة Cygon, Dimet, يرمز له DMT له $LD_{50}=180-387 \text{ mg.Kg}^{-1}(0)$ [هي الجرعة اللازمة لموت نصف عدد أفراد العينة المُختبرة عن طريق الفم(0)] (Kaushik,2015)، يظهر الجدول (1) بعض خصائصه الفيزيائية والكيميائية.



الشكل (1): الصيغة الكيميائية لمبيد الدايثوثات

الجدول (1): بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لمبيد الدايثوثات

$C_5H_{12}NO_3PS_2$	الصيغة الكيميائية ^{1,2}
229.3 g.mol^{-1}	الكتلة المولية ^{1,2}
$25900 \text{ mg.l}^{-1} (20^\circ\text{C})$	الذوبانية ³ (في الماء)
مستقر عند pH=2-7 12 يوم عند pH=9	العمر النصف للتحلل المائي ²
20	$^2K_{oc}$

¹FAO,2012; ²Scoy,2016; ³PPDB,2014

K_{oc} ثابت الامتزاز العضوي: ميل المبيدات إلى الارتباط بجزيئات التربة

الدايثوثات مثل غيره من المبيدات الفوسفورية العضوية، مثبت أستيل إستراز (AChE) مما يؤدي إلى رعشة وتشنج وتوقف التنفس والموت، من علامات التسمم: الرجفان، سيلان اللعاب، الدمع، الإسهال وأحياناً ضيق التنفس يتأخر ظهور الأعراض من نصف ساعة إلى ساعتين (Kaushik,2015).

طرائق البحث ومواده:

1- المواد والأجهزة المستعملة:

A- المواد الكيميائية المستعملة:

مذيبات عضوية نقاوة HPLC Grade وهي: نظامي الهكسان n-Hexane، الأسيتونتريل Acetonitrile، الميثانول Methyl Alcohol، ثنائي كلوريد الميثان Dichloromethane.

حمض الكبريت المركز، موليبيدات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، كلوريد القصدير SnCl_2 ، غليسول، محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، مشعر الفيروئين، محلول كبريتات الحديدي النشادرية (ملح مور) $[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.

B- التجهيزات المستعملة:

جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) High Performance Liquid Chromatography (إنتاج شركة Shimadzu اليابانية) الموجود في مختبر المعهد العالي لبحوث البيئة -جامعة تشرين كما في الجدول (2)، والمزود بمضخة ثنائية الطور (LC-20AT)، حاقن آلي (SIL-M20A)، كاشف UV-VIS مع نظام Diod Array Detector (SPD-M20A) ووحدة معالجة (CBM-20A)، عمود التحليل (C18- HPLC) $250 \times 4.6 \text{ mm}, 5\mu\text{m}$ (إنتاج شركة Wissenschaftliche Gerätebau الألمانية)، حزمة برمجية HPLC (LC Solution) (إنتاج شركة Shimadzu).

جهاز الطيف الضوئي Spectrophotometer من شركة Shimadzu

جهاز قياس COD (Photometer PF-12) من شركة (MACHERY-NAGEL).

جهاز قياس درجة الحموضة والناقلية الكهربائية و TDS ماركة (HM Digital, Inc. 5819)

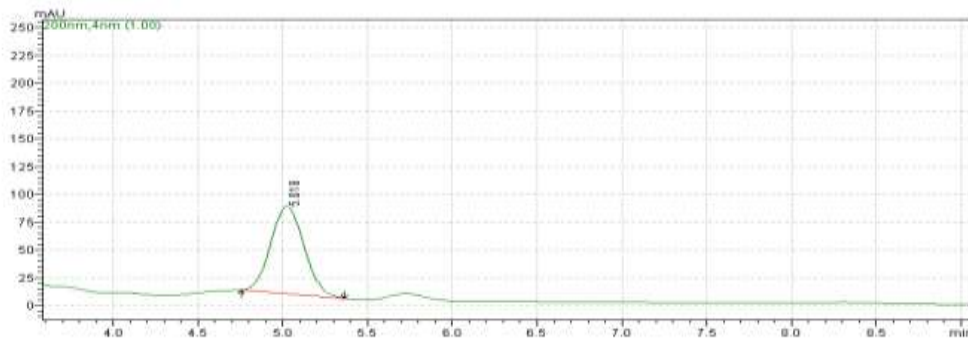
ميزان حساس شركة Shimadzu يزن بدقة $\pm 0.0001 \text{ g}$.

الجدول (2): مواصفات جهاز الكروماتوغرافيا السائلة HPLC (Ali, 2020)

SHIMADZU DAD-C18 (C18-250 x 4.6 mm, 5 μm)	العمود
200nm	طول الموجة
40°C	الحرارة
1ml/min	معدل التدفق
UV	الكاشف
20 μl	حجم الحقنة
أستونتريل، ماء بنسبة 25:75	الطور المتحرك Mobile phase
5.103 min	Retention time زمن الاحتفاظ
نظام isocratic	

يوضح الشكل (2) كروماتوغرام مبيد الدايثوثات عند الشروط المثلى (علي، 2020)، وكانت حدود الكشف LOD،

LOQ وفق هذه الطريقة التحليلية كما في الجدول (3).



الشكل (2): كروماتوغرام مبيد الدايثوثات عند الشروط المثلى

الجدول (3): قيم LOD, LQD للدايمثوات

³ LOD	0.020 ppb
⁴ LQD	0.068 ppb

³LOD Limit of Detection حد الكشف⁴LOQ Limit of Quantification حد الكشف الكمي

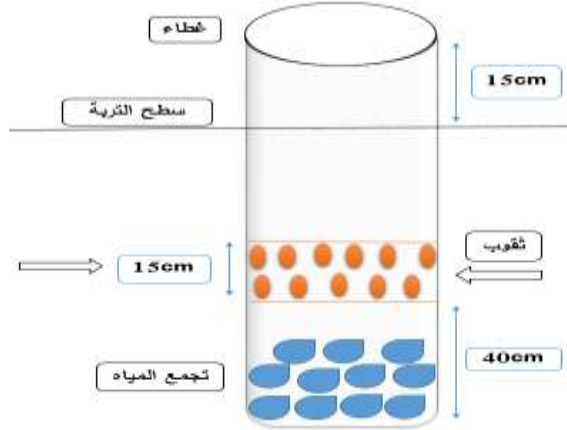
2- منطقة الدراسة

يعد حوض السن من أهم أحواض مناطق الساحل السوري المائية إذ يرفد تلك المنطقة بالحظ الأوفر من مياه الشرب. تتحكم عدة عوامل في المنظومة الهيدرولوجية لهذا الحوض، أهمها: الهطولات المطرية والجريان الجوفي المغذي، وشبكة الشقوق والفوالق الموزعة في المنطقة، حيث تتميز منطقة حوض السن ببنية تكتونية فالقية رئيسية تربط مناطق تغذية الحوض الجبلية شرقاً بمناطق التصريف المائي السهلية غرباً، اتجاهات حركة المياه الجوفية نحو الغرب والجنوب الغربي (أزكي وعبد الله، 2013، عيسى، 2015)، ودلت الدراسات أن هشاشة طبقات الأرض في كثير من المناطق تتيح لمياه الأمطار التغلغل بسهولة عبر الشقوق والتكهفات حتى تصل إلى المستوى المائي الأساسي المغذي لمياه نبع السن، وإن وجود المناطق السكنية القريبة من بحيرة السن والمتناثرة في حوضه، وكذلك الأراضي الزراعية المجاورة، أدى إلى تدهور نوعية مياه البحيرة، ومياه الآبار والينابيع في المناطق الريفية الموجودة في حوض السن (عوض وآخرون، 2000)، لذلك ستم دراسة مبيد الدايمثوات في مياه البيئة المحيطة ببحيرة السن.

مواقع الدراسة:

جمعت العينات المائية من مواقع مياه سطحية وآبار تقع في جنوب وغرب بحيرة السن، وذلك من خلال جولات حقلية بمعدل مرة شهرياً امتدت لمدة سبعة أشهر متتالية (من كانون الأول وحتى حزيران) لجميع المواقع المدروسة، باستثناء العينة تحت سطحية ثلاث أشهر فقط (شباط وآذار ونيسان)، لعدم وجود مياه بسبب قلة الأمطار. تمثل العينة تحت السطحية جرف المبيد بمياه الأمطار أو مياه الري، لفهم آلية وصول المبيد من السطح إلى المياه الجوفية. جمعت العينات المائية من الآبار المدروسة، حيث شغلت مضخة البئر وتركت المياه مدة ربع ساعة متدفقة، ثم أخذت عينة المياه ووضعت في عبوات من البولي إيثيلين سعتها 200ml، وذلك بعد أن غسلت بالماء الصابون، ثم بالماء المقطر، ثم بالعينة ثلاث مرات وتم ملئها بالكامل وإغلاقها بإحكام، مع تثبيت شريط ورقي لاصق على العبوة كتب عليه: (رقم العينة - الموقع - الأس الهيدروجيني - الناقلية الكهربائية)، ونقلت العينات بواسطة حاوية مبردة إلى المختبر، حيث حفظت في البراد بدرجة (4°C) ريثما يتم تحليلها، بالنسبة لبحيرة سوريا أخذت العينات من عدة نقاط من البحيرة (APHA, 1992، دليل تقييم جودة المياه، 2014).

ملاحظة: الآبار مغطاة بشكل غير محكم (ألواح خشبية-قطع صاج-حجارة)، مما يسمح بتسرب مياه الأمطار والسيول. أُخِذَت العينات تحت السطحية من خلال وضع أنابيب مغلقة من الأسفل، تم على ارتفاع 40cm من أسفل الأنبوب إحداث ثقوب بارتفاع 15cm، ويغلق بغطاء من الأعلى، يرتفع عن سطح التربة بمقدار 15cm، تدخل المياه من هذه الثقوب من جميع الجوانب وتتجمع في أسفل الأنبوب، لتؤخذ العينة المائية، كما في الشكل (2).



الشكل (2): طريقة أخذ عينات المياه تحت السطحية

تمت الدراسة في البيئة المحيطة ببحيرة السن، تم اختيار خمسة مواقع مختلفة حول البحيرة كما في الشكل (3)، مياه جوفية (GW) Ground Water ومياه سطحية (S) Surface Water ومياه تحت سطحية (U) Under Water وهي: **الموقع الأول GW₁**: بئر يقع جنوب بحيرة السن، عمقه 100متر وهي تمثل عينة مياه جوفية، حيث يوجد بستان حمضيات وبيوت بلاستيكية عبارة عن صاليتين كل منهما مكونة من 5 بيوت محمية (زراعة بندورة).

الموقع الثاني GW₂: نبع يصب في بحيرة سوريث يقع جنوب بحيرة السن، تُعدُّ عينة مياه جوفية، ويحيط بها أشجار حراجية دائمة الخضرة تفصل بين البحيرة والزراعات المحمية والحقلية في المنطقة، تتدفق مياه نبع سوريث من عدة ينابيع إلى سرير نهر سوريث.

الموقع الثالث GW₃: بئر غرب البحيرة، عمقه 15متر وهي عينة بئر سطحي، حيث يوجد بيوت بلاستيكية عبارة عن صاليتين كل منهما تضم 5 بيت محمي (زراعة بندورة).

الموقع الرابع S₄: بحيرة سوريث تقع جنوب بحيرة السن تمثل عينة مياه سطحية، ويحيط بها أشجار حراجية دائمة الخضرة.

الموقع الخامس U₅: غرب البحيرة تمثل عينة تحت سطحية، حيث يوجد بيوت بلاستيكية عبارة عن صاليتين كل منهما تضم 5 بيوت محمية (زراعة بندورة).



الشكل (3): مواقع أخذ العينات

استمارة الاستبيان:

تم استخدام نظام الجولات الميدانية ضمن مناطق الزراعات المحمية واللقاء مع أصحابها والعاملين فيها للتعرف على أهم العمليات الجارية والتي لها علاقة مباشرة بموضوع البحث حيث تم توزيع 100 استمارة استبيان على المزارعين في منطقة الدراسة وتم التركيز على معرفة واقع استعمال أهم مصادر المواد الكيميائية في بيئة الزراعات المحمية من خلال الأعمال الزراعية المنفذة وهي:

- الأسمدة المستخدمة في الزراعة لرفع خصوبة التربة وتحسين نمو النبات.
 - المبيدات المستخدمة لمكافحة مختلف الآفات.
 - أهم الأنشطة القائمة في منطقة الدراسة.
 - المواد الكيميائية الأكثر شيوعاً في المنطقة هل الأسمدة المستخدمة (معدنية، عضوية).
- إن رصد الواقع القائم ضمن بيئة الزراعات المحمية لمعرفة الوقائع، والتعرف على النقاط التي تم ذكرها سابقاً، تطلب توزيع استمارات استبيان على المزارعين تضمنت أسئلة واستفسارات معينة وقد ساهمت الإجابات المعطاة في توضيح الأنشطة والظروف القائمة ومهد لتفسير النتائج فيما بعد، ويوضح النموذج المرفق في الشكل (3) الاستمارة الموزعة.

الشكل (4): استمارة استبيان

3- تحليل العينات:

أولاً: الفحوصات الموقعية

1- درجة الأس الهيدروجيني pH: تم قياس درجة الأس الهيدروجيني للمياه بواسطة جهاز حقل من المسطح المائي بعد معايرة الجهاز بالمحاليل الواقية (Buffer solution).

2- الناقلية الكهربائية Electrical Conductivity (EC): تم قياس EC للمياه بواسطة جهاز حقل من المسطح المائي بعد معايرة الجهاز بالمحاليل القياسية (Buffer solution).

3- مجموع المواد الصلبة المنحلة Total Dissolved Solid (TDS): تم قياس الناقلية الكهربائية بواسطة جهاز حقل، ثم حساب TDS من العلاقة $TDS=0.64 \times EC$ (Walton 1989; Atekwana et al., 2004).

ثانياً: التحاليل الكيميائية للمياه

فترة عينات المياه باستخدام قمع بوخزر، ثم قياس الأوكسجين المستهلك كيميائياً Chemical oxygen demand (COD) باستخدام طريقة المعايرة (الكواشف: المحلول المؤكسد هو ثنائي كرومات البوتاسيوم وحمض الكبريت، محلول

المعايرة هو ملح مور وحمض الكبريت) وحد الكشف 3.2mg.l^{-1} (Dvorinici *et al.*, 2011)، وقياس تركيز أيونات الفوسفات PO_4^{3-} (الكواشف: موليبيدات الأمونيوم مع حمض الكبريت وكلوريد القصدير مع غليسول) باستخدام جهاز Spectrophotometer عند طول موجة 690nm وكان حد الكشف 1mg.l^{-1} ، ولاحقاً استخلاص العينات باستخدام المذيبات المناسبة، ومن ثم حقن العينات باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا السائلة High Performance Liquid Chromatography (HPLC).

1- استخلاص العينات:

رشحت العينات باستخدام جهاز ترشيح مزود بمخلية هوائية كهربائية وباستخدام فلاتر جراثومية أبعاد مساماتها 0.45 ميكرون، ثم أخذ 500مل من العينة ووضعت في قمع الفصل، وتم إضافة 15مل من مذيب الهكسان و15مل من مذيب ثنائي كلور الميثان وتم الرج لمدة 20 دقيقة، ثم جمعت الخلاصات بعد ذلك وبخرت بتيار من الأزوت حتى تمام الجفاف، ثم أذيب مستخلص العينة في 1ml من محلول الميثانول (ميثانول: ماء مقطر) (1:1، v/v) لتصبح جاهزة للتحليل اللاحق على جهاز كروماتوغرافيا السائلة HPLC (Crepeau *et al.*, 2000).

النتائج والمناقشة:

أولاً: نتائج استمارة الاستبيان

تم توزيع 100 استمارة استبيان على المواطنين في منطقة الدراسة كما في الشكل (4)، وقد جاءت النتائج على الشكل التالي:

1- بالنسبة لطبيعة البيئة الزراعية:

95% من الاستثمارات الموزعة كانت إجاباتها أن طبيعة البيئة الزراعية فيها مختلطة وقد قابلها 5% من عينات الدراسة كانت إجاباتها أن طبيعة البيئة الزراعية فيها أحادية.

2- بالنسبة للأنشطة القائمة في منطقة الدراسة:

95% من الاستثمارات الموزعة كانت إجاباتها أن الأنشطة القائمة عمرانية و93% من هذه الاستثمارات كانت إجاباتها أنه بالإضافة للأنشطة العمرانية هناك أنشطة زراعية (زراعات محمية، بساتين حمضيات).

3- بالنسبة للكيميائيات المستخدمة:

100% من الاستثمارات الموزعة كانت إجاباتها أن المبيدات مستخدمة لمكافحة الحشرات والأكاروسات، 34% لمعالجة الأعشاب.

32% من الاستثمارات بينت وجود تعقيم للتربة.

80% من الاستثمارات بينت استخدام مبيد الدايثوثات

يمكن تلخيص الملاحظات التي تم الحصول عليها من استمارة الاستبيان الموزعة على المواطنين في منطقة الدراسة على النحو التالي:

1- لا يوجد منشآت صناعية هامة في منطقة الدراسة

2- الزراعة الأساسية في المنطقة هي الزراعات المحمية، بالإضافة لوجود بعض بساتين الحمضيات.

3- يتم الاعتماد بشكل كبير جداً على مياه الآبار في المنطقة خاصة في فصل الصيف.

4- الصرف الصحي بشكل عشوائي بنسبة كبيرة، وهناك بعض الحفر الفنية.

- 5- يتم إضافة الأسمدة إلى المحاصيل بشكل عشوائي، وبدون التقيد بالكميات المفروضة ومواعيدها من قبل الصيدليات الزراعية، وغالباً دون إجراء تحاليل للتربة الزراعية لمعرفة احتياجاتها من العناصر الغذائية.
- 6- استعمال كيميائيات للمبيدات دون أي مراعاة لما يسمى بالعتبة الاقتصادية للضرر.
- 7- استخدام المبيدات الحشرية في كافة المواسم، لاسيما في الخريف والربيع.
- 8- استخدام المبيد الفوسفوري العضوي الدايمثوات في المنطقة المدروسة.
- ثانياً: نتائج قياسات البارامترات للعينات المأخوذة من المواقع المدروسة ومناقشتها
- كان الأس الهيدروجيني لعينات المياه في كل المواقع، يتراوح بين $pH=6.95-7.68$ معتدل إلى ضعيف القلوية، وكانت الناقلية الكهربائية $EC=294-728\mu S.cm^{-1}$ ، ومجموع المواد المنحلة الصلبة $TDS=190.72-457.60mg.l^{-1}$ ، وتراكيز الفوسفات $(0.030-4.241) mg.l^{-1}$ ومعظمها كانت ضمن المواصفات القياسية السورية لمياه الشرب عام 2007، كانت الهطولات المطرية في عام 2021 خلال فصل الشتاء والربيع، والأعلى في شهر نيسان.

الجدول (4): البارامترات المقاسة في الموقع الأول مياه جوفية GW_1

الأشهر							الموقع GW_1
2021					2020		
حزيران	أيار	نيسان	آذار	شباط	كانون الثاني	كانون الأول	
7.24	7.10	6.95	7.00	7.50	7.35	7.20	pH
487	440	395	289	463	728	411	EC $\mu S.cm^{-1}$
311.68	282.24	252.80	184.96	296.32	465.92	263.04	TDS $mg.l^{-1}$
<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	60.8	<DL*	COD $mg.l^{-1}$
0.062	0.041	0.030	0.407	1.284	<DL	<DL	PO_4^{3-} $mg.l^{-1}$
0.2	0.3	0.6	0.2	0.2	<DL	<DL	DMT $\mu g.l^{-1}$

* Detection limit حد الكشف، القيم كانت أقل من حد الكشف.

يظهر من الجدول (4) نتائج قياس البارامترات المختلفة للموقع GW_1 ، حيث لوحظ ارتفاع تركيز الدايمثوات مع انخفاض الأس الهيدروجيني في شهر نيسان، بسبب ازدياد عمر النصف للمبيد، لأن هذا الانخفاض في pH يسبب في تسارع في عملية امتزاز المبيد على المواد الصلبة العالقة، إضافة إلى زيادة استخدامه في هذا الشهر وهذا يتفق مع ما ذكرته بعض الدراسات (Anićijević et al., 2021, Deshpande et al., 2004, Candian, 1999).

الجدول (5): البارامترات المقاسة في الموقع الثاني مياه جوفية GW₂

الأشهر							الموقع GW ₂
2021					2020		
حزيران	أيار	نيسان	آذار	شباط	كانون الثاني	كانون الأول	
7.34	7.21	7.07	7.00	7.39	7.44	7.25	pH
521	470	419	318	471	499	501	EC μS.cm ⁻¹
333.44	301.12	270.8	203.52	301.44	319.36	320.64	TDS mg.l ⁻¹
<DL	<DL	<DL	39.2	<DL	32	<DL	COD mg.l ⁻¹
0.092	2.182	4.241	1.105	0.077	<DL	0.080	PO ₄ ³⁻ mg.l ⁻¹
0.5	0.5	0.6	0.2	0.06	0.05	0.08	DMT μg.l ⁻¹

يتبين من الجدول (5) ارتفاع تركيز المبيد في شهر نيسان نتيجة استخدامه بكثرة، وترافق ذلك مع ارتفاع تركيز أيونات الفوسفات وهذا يتوافق مع دراسة (Kah & Brown,2006)، قد يكون السبب في ارتفاع تراكيز PO₄³⁻ نتيجة مياه الأمطار التي تقوم بغسل تربة الأراضي الزراعية الحاوية على الأسمدة والمبيدات الحشرية والعشبية القريبة من المصدر المائي، بالإضافة إلى أن الفوسفور يدخل في تركيب المنظفات التي تأتي من تسرب مياه الصرف الصحي من الحفر الفنية (مناع، 2013، الكندي، 2009)، ويساهم في سهولة هذا الانتقال هشاشة طبقات الأرض وكثرة التشققات في حوض السن.

الجدول (6): نتائج قياس العوامل الهيدروولوجية في الموقع الثالث بئر سطحي GW₃

الأشهر							الموقع GW ₃
2021					2020		
حزيران	أيار	نيسان	آذار	شباط	كانون الثاني	كانون الأول	
7.26	7.47	7.02	7.68	7.51	7.46	7.28	pH
485	438	397	294	432	715	467	EC μS.cm ⁻¹
310.40	280.32	247.63	188.16	276.48	457.60	298.88	TDS mg.l ⁻¹
<DL	<DL	<DL	7.2	<DL	89.6	<DL	COD mg.l ⁻¹
0.231	0.211	0.237	0.124	1.806	<DL	<DL	PO ₄ ³⁻ mg.l ⁻¹
0.2	0.3	0.6	0.8	0.3	<DL	0.1	DMT μg.l ⁻¹

يبين الجدول (6) ارتفاع تركيز الـدايمثوات في الربيع ولأسيما نيسان، هذا يتفق مع دراسة (Stamatis *et al.*,2013) الذي وجد أعلى متوسط للتراكيز كان خلال فصلي الصيف والربيع، بالتزامن مع فترة استخدام المبيد، مما يشير إلى

كثافة استخدام الدائمثوات في الزراعات المحمية القريبة من هذا البئر ضمن هذه الفترة، وانتقالها مع مياه الأمطار بسهولة عبر الشقوق والتكهفات (عوض وآخرون، 2000)، كانت أعلى التراكيز في الموقع غرب البحيرة، ويفسر ذلك بأن منطقة حوض السن تتميز ببنية تكتونية فالقية رئيسية تربط مناطق تغذية الحوض الجبلية شرقاً بمناطق التصريف المائي السهلية غرباً، اتجاهات حركة المياه الجوفية نحو الغرب والجنوب الغربي، وكذلك استخدام المبيد بكثرة من قبل المزارعين في هذا الموقع (أزكي وعبد الله، 2013، عيسى، 2015).

ارتفعت الناقلية الكهربائية قليلاً في شهر كانون الثاني ضمن المواقع GW_1, GW_2, GW_3 قد يعزى ذلك لتلوث المياه الجوفية نتيجة قربها من المناطق السكنية، أو اختلاطها مع مياه الصرف الصحي (محمد ورجب، 2015)، وقد يكون بسبب انتقال الأسمدة الكيميائية بشكل مباشر مع مياه الأمطار في فصل الشتاء باتجاه المياه الجوفية، حاملة معها الأملاح الذائبة سواء من الأسمدة المستخدمة أو من الصخور التي تلامسها (جنيدى وآخرون، 2014).

الجدول (7): البارامترات المقاسة في الموقع الرابع مياه سطحية S_4

الأشهر							الموقع S_4
2021					2020		
حزيران	أيار	نيسان	أذار	شباط	كانون الثاني	كانون الأول	
7.37	7.23	7.05	7.09	7.48	7.51	7.31	pH
301	309	322	313	503	498	298	EC $\mu S.cm^{-1}$
192.64	197.76	206.08	200.32	321.92	318.72	190.72	TDS $mg.l^{-1}$
6.08	<DL	<DL	<DL	6.4	156.8	<DL	COD $mg.l^{-1}$
0.063	0.534	1.323	0.520	0.1	<DL	<DL	PO_4^{3-} $mg.l^{-1}$
0.4	0.5	0.6	0.2	0.08	<DL	<DL	DMT $\mu g.l^{-1}$

تتراوح تراكيز الدائمثوات بين $(0.08-0.6) \mu g.l^{-1}$ كما يبين الجدول (7)، إن زيادة المبيدات في المياه السطحية تتبع زيادة في التطبيق، فإن تحديدها في مصادر المياه يوضح عدد المرات التي يتم فيها تطبيقها (Rahmanikhah *et al.*, 2013). من الملاحظ أن تركيز الفوسفات كان مرتفع في النبع ومنخفض في البحيرة في بعض الأشهر، قد يكون السبب بأنه في منطقة المصب تكون المغذيات أعلى مما هي عليه في البحيرة، وهذه النتيجة منطقية حيث إن المصدر الرئيس لهذه العناصر المغذية هي المواد المفرغة ضمن مجرى البحيرة، حيث تستهلك هذه المغذيات من قبل النباتات مما يقلل من تركيزها في البحيرة، إضافة إلى عمليات غسل هذه الشوارد من الأراضي المحيطة أثناء هطول الأمطار والفيضانات (Harrison *et al.*, 1991).

الجدول (8): البارامترات المقاسة في الموقع الخامس مياه تحت سطحية U₅

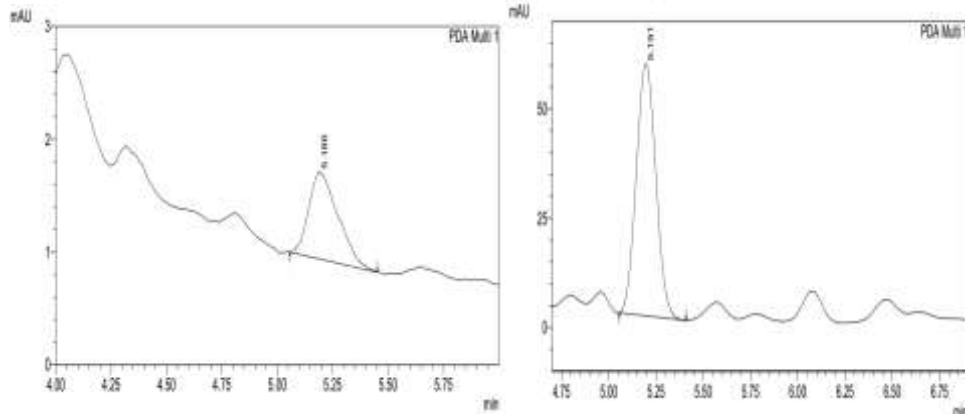
الأشهر			الموقع U ₅
نيسان	آذار	شباط	
7.71	6.77	7.21	pH
195	205	433	EC μS.cm ⁻¹
124.80	131.20	277.12	TDS mg.l ⁻¹
<DL	<DL	<DL	COD mg.l ⁻¹
0.025	0.031	0.658	PO ₄ ³⁻ mg.l ⁻¹
1.3	<DL	0.2	DMT μg.l ⁻¹

نلاحظ ارتفاع تركيز الدايثوثات في جميع المواقع تقريبا في الشتاء والربيع، قد يعزى إلى كثافة استخدام المبيد في هذه الفترة من العام، إضافة إلى أنه يميل جريان الماء لحوض نهر السن إلى التغيير خلال السنة، فهو ينخفض بشكل عام خلال الفترة الأكثر دفئا من السنة (فترة الشح في الصيف والخريف)، ويرتفع خلال فصل الأمطار (فترة الفيضان في الشتاء والربيع)، وتنقل معها المبيدات وهذا يتفق مع نتائج دراسة (ديوب، 2017).

تراوحت تراكيز الفوسفات $0.030-4.241$ mg.l⁻¹ في جميع المواقع، ومعظمها كانت ضمن المواصفات القياسية السورية لمياه الشرب عام 2007، تجاوزت الحد المسموح به في شهر شباط جنوب وغرب البحيرة لكل من المياه الجوفية وتحت السطحية U₅, GW₃, GW₁، قد يعزى السبب إلى الفترة الزمنية من السنة التي يضاف فيها سماد السوبر فوسفات للأراضي كون الآبار تحاط بأراضي زراعية تزرع فيها أشجار الحمضيات والمحاصيل المختلفة والتي يضاف لها السماد الفوسفاتي في شهري تشرين الثاني وكانون الأول، وذلك لأن هذه الأسمدة تحتاج إلى زمن طويل لكي تتحلل وتذوب في محاليل التربة بحيث تصبح جاهزة للامتصاص من قبل جذور الأشجار (Licciardello et al., 2011)، محلا، 2010)

كانت قيمة الأكسجين المستهلك كيميائياً COD الأعلى في شهر كانون الثاني لجميع العينات، قد يعزى السبب إلى كمية الأمطار في الشتاء، مما يسهل حركة المواد العضوية غير القابلة للتحلل بيولوجياً والموجودة على سطح التربة، الذي يزيد من فرص وصولها للحامل المائي، وانتقالها إلى المياه الجوفية في هذا الفصل، بالإضافة إلى أن الأمطار قد تجرف معها بعض الفضلات العضوية إلى البئر مما يرفع من قيمة الـ COD (جندي وآخرون، 2014)، وبمقارنة هذه القيم مع الحد المسموح به لقيم COD في مياه الشرب (3mg/l) حسب المواصفات السورية لمياه الشرب 2007، نجد أن بعض القيم قد تجاوزت هذا الحد.

تراوحت تراكيز مبيد الدايثوثات في المواقع المدروسة بين $0.05-0.6$ μg.l⁻¹، وهي أعلى من الحدود المسموح بها وفق الاتحاد الأوروبي 0.1 μg.l⁻¹ للمبيد في المياه (European.2014)، يوضح الشكل (5) و (6) كروماتوغرام لبعض العينات المدروسة.



الشكل (6) كروماتوغرام العينة U_5

الشكل (5) كروماتوغرام العينة GW_2

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- 1- تلوث المياه الجوفية والسطحية بالمبيد الفوسفوري العضوي (الدايمثوات)، في المواقع المدروسة حول بحيرة السن، ومعظمها تجاوز الحدود المسموح بها وفق الاتحاد الأوربي $(0.1)\mu g.l^{-1}$.
- 2- ارتفاع تركيز الدايمثوات في جميع المواقع في شهر نيسان، بالتزامن مع فترة استخدام المبيد.
- 3- التلوث الأعلى بالمبيد في المنطقة غرب البحيرة، نتيجة استخدامه بشكل أكبر مقارنة مع المناطق المدروسة الأخرى.
- 4- كانت قيم الأس الهيدروجيني والناقلية الكهربائية والمواد الصلبة المنحلة ضمن الحدود المسموح بها وفق المواصفة السورية لمياه الشرب 2007، بينما تجاوزت تراكيز أيونات الفوسفات في بعض المواقع الحدود المسموح بها.

التوصيات:

- 1- إجراء دراسة لتحديد تركيز الدايمثوات في الترب المحيطة ببحيرة السن.
- 2- إجراء دراسة لتحديد تراكيز أنواع أخرى من المبيدات الفوسفورية العضوية الصناعية وغيرها في المياه المحيطة بالبحيرة.
- 3- أخذ الإجراءات المناسبة، وترشيد تطبيق المبيدات من قبل المزارعين، للحفاظ على جودة مصادر المياه.

References:

- ALKANADI, G. *Survey of ground and surface water quality in al-khadimiya town*. Engineering and Technology Journal, Iraq, 2009, 27(15), 539-556.
- AZKI,F and AL ABDALLAa, A. *Study of relationship between hydrogeology and tectonic of Al-Sin Basin*. Tishreen University Journal - Basic Sciences Series, 2013, 35(4) 56-75.
- GUNIDI, H. SAKER, I and ALDARKOUN, O. *Monitoring the quality of some invested wells water in the region of the Syrian coast (Hraesoon – Baniyas)*. Tishreen University Journal - Biological Sciences Series, 2014, 36(3) 305-322.
- Guide to assessing the quality of water bodies and watercourses in Syria, 2014. Presumption of water quality, Ministry of State for Environmental Affairs, Syria, 77 p
- Dayoub, H. *Hydrochemical study of El-Sen watershed in the Syrian coast*. Department of Forestry an Environment, Faculty of Agriculture, Tishreen University: Syria, 2017, 100p.
- AWAD,A, ASAAD,A and SHAREEF,N. *Impact of Hydrogeological and Hydrological*

- Factors on the Quality of Sin-Spring Water. Tishreen University Journal - Engineering Sciences Series, 2000, 22(9) 211-230.
- SAKER, I. A. Pest Control (doctrinarian Part), 2001. University -Latakia-Syria, 269p.
- ALI, DIAA. *Determination of some Organophosphorus Pesticide Residues in Greenhouses Soils Study Status: Burj Islam – Lattakia*. Department of Environmental Chemistry-Higher Institute for Environmental Research-Tishreen University: Syria, 2020, 80p.
- ISSA, Mariam. *Hydrology of the Sin River Basin and the management of its water resources*. Damascus University Journal, 2015, 31(1+2) 605-638.
- 10- MOHAMMAD, A and NEDAA, R.. Evaluating the sensitivity of the groundwater in Lattakia basin by using drastic system within geographic information systems (GIS). Tishreen University Journal- Basic Sciences Series, 2015, 37 (4), 131-152.
- 11- MAHALA, D. Contribution to establish a water quality assessment database for the lake of 16 Tishreen. Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - Tishreen University: Syria, 2010, 97p
- 12- MANNAA, RANIM. Water Quality Studing of 16 October Dam's Lake. Environmental Engineering Department- Faculty of Civil Engineering, Tishreen University: Syria, 2013.113p.
- ALFONSO, L. F., GERMAN, G. V., DEL CARMAEN, P. C. M., & HOSSEIN, G. (2017). *Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: the case of karst landscape of northwestern Yucatan*. Chemosphere, 166, 292-299.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA): Standard methods for the Examination of water and waste water 18 Edition .U.S.A.1992,566P.
- ANICIJEVIC, V. J., PETKOVIC, M., PASTI, I. A., & LAZAREVIC-PASTI, T. (2021). *Decomposition of Dimethoate and Omethoate in Aqueous Solutions–Half-Life, Neurotoxicity and Mechanism of Hydrolysis*.
- ASI, M. R, HUSSAIN, A, MUHMOOD, S. T. 2007. Solid phase extraction of pesticide residues in water samples: DDT and its metabolites. ResearchGate, Int. J. Environ. Res 2, 43–48.
- ATEKWANA, E. A., ROWE, R. S., WERKEMA, D. D. & Legall, F. D. The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon. Journal of Applied Geophysics, 2004, 56 (4), 281–294.
- CANADIAN water quality guidelines for the protection of aquatic life, Dimethoate. Canadian Council of Ministers of the Environment, (1999). Winnipeg, 1-5.
- DAHSHAN, H., MEGAHED, A.M., ABD-ELALL, A.M.M., ABD-EL-KADER, M.A.-G., NABAWY, E., ELBANA, M.H. *Monitoring of pesticides water pollution-The Egyptian River Nile*. J. Environ. Health Sci. Eng, 2016, 14.
- DESHPANDE, N. M., SARNAIK, S. S., PARAANJPE, S. A., & KANEKAR, P. P. *Optimization of dimethoate degradation by Brevundimonas sp. MCM B-427 using factorial design: studies on interactive effects of environmental factors*. World journal of Microbiology and Biotechnology, 2004, 20(5), 455-462.
- DEGHANI, R., SHAYEGHI, M., ESALMI, H., MOOSAVI, S.G., KHAH RABANI, D., HOSSIEN SHAHI, D. *Detrmination of Organophosphorus Pesticides (Diazinon and Chlorpyrifos) in Water Resources in Barzok, Kashan*. Zahedan J. Res. Med. Sci, 2012, 14, 66–72.
- DVORINIC, A; DJOGO, M; MILORADV, M.V; VUJIC, G. *Biological and chemical demand as indicators of organic pollution of leachate and piezometric water from semi*

controlled ,non sanity landfill in novi sad,Serbia. International Journal of Engineering. 2011, 2, ,P:79- 82.

EUROPEAN UNION (Drinking Water) Regulations 2014.

FAO 2012 Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides Dimethoate, CGA, 184927, 0230.

HARRISON, P.J.; CLLFFORD, P.J.; COCHLAN, W.P.;YIN, Y.; JOHNA,. Thompson, P.A., Sibbald, M. J., Albright, L. J. Nutrient and plankton dynamics in the FRASER River Plume strait of Georgia, British Columbia, Mar. Ecol. Prog. Ser.1991, vol. 70, p.291-304.

KAH, MELANIE and BROWN, COLIN . *Adsorption of Ionisable Pesticides in Soils*. Reviews of environmental contamination and toxicology . Rev Environ Contam Toxicol,2006, 188:149–217

CREPEAU, K , BAKER , L and KUIVILA, K. Method of Analysis and Quality-Assurance Practices for Determination of Pesticides in Water by solid- Phase Extraction and Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry at the U.S. Geological Survey California District Organic Chemistry Laboratory, Open File Report, 2000, 00-229 Sacramento, California.

KAUSHIK, Ekta. *Persistence of Dimethoate, Malathion and Tetraniliprole in tomato*. Entomology Department of Entomology College of Horticulture. S.I. 2015, No. 122.

LACORTE, S., LARTIGES, S.B., GARRIGUES, P., BARCELO, D. *Degradation of organophosphorus pesticides and their transformation products in estuarine waters*. Environ. Sci. Technol.1995, 29, 431–438.

LICCIARDELLO,F; ANTOCI,M.L; BRUGALETTA,L; CIRELLI,G.L. *Evaluation of groundwater contamination in acoastal area of south –eastren sicily*. Us National Library of Medicine National Institute of Health & National Center for Biotechnology information , 2011, 498-508.

LEFRANCQ, M. *Transport and attenuation of pesticides in runoff from agricultural headwater catchments : from field characterisation to modelling (thesis)*.Strasbourg, 2014.

PPDB (2014) The pesticide properties database. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/244.htm>. Accessed 10 Aug 2014.

RAHMANIKHAH, Z., SARI, A.D.P., BAHRAMIFAR, N., BOUSJIEN, Z.S. *Organophosphorus Pesticide Residues in the Surface and Ground Water in the Southern Coast Watershed of Caspian Sea , Iran*,2013.

SCOY, A. V., PENNELL, A., & ZHANG, X.. *Environmental fate and toxicology of dimethoate*. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2016, Volume 237, 53-70.

STAMATIS, N., HELA, D., TRIANTAFYLLIDIS, V., & KONSTANTINOY, I. *Spatiotemporal variation and risk assessment of pesticides in water of the lower catchment basin of Acheloos River, Western Greece*. *The Scientific World Journal*, 2013.

WALTON, N. R. G. Electrical conductivity and total dissolved solids – what is their precise relationship? *Desalination*,1989, 72 (3), 275–292.

WATSON, S. *Assessing the impacts of unrestricted pesticide use in small-scale agriculture on water quality and associated human health and ecological implications in an indigenous village in RURAL PANAMÁ*. University of South Florida., 2014.

WEE, S.Y., OMAR, T.F.T., ARIS, A.Z., LEE, Y. *Surface Water Organophosphorus Pesticides Concentration and Distribution in the Langat River, Selangor, Malaysia*,2016.