

ارزیابی باقی مانده حشره کش کلره لیندن در خاک شالیزارهای شهرستان رامسر به روش کروماتوگرافی لایه نازک (۷۷ - ۱۳۷۶)

دکتر منصوره شایقی* مهندس سعید متصدی زرندی** دکتر حسین لدنی*** دکتر شهرناز شایقی****

Assessing Lindane residual in the rice fields surface layers : using TLC method

M. Shayghi S. Motesadi Zarandi H. Ladoni Sh. Shayeghi

Abstract

Background : *The residuals of lindane insecticide is widely used at rice fields to control pests such as Ephydra spp and Grylotalpa grylotalpa.*

Objective : *To determine the residuals of lindane insecticide in rice surface layers of Ramsar city.*

Methods : *This investigation is implemented on 477 samples of soil prepared from the ground depths of 5 to 30 cm in three selected fields in Ramsar using TLC method from 1997 to 1998.*

Findings : *The findings indicated that 8 months after spraying time , lindane concentration at 5 cm depth in some areas was evaluated to be ground 0.09 ppm. Also in the same areas , lindane concentration at 30 cm depth was 0.65 and 0.09 ppm on the first week and 14 months following the poison spraying time respectively.*

Conclusion : *The study revealed a direct relationship between lindane residuals and environmental factors such as precipitation rate , PH and temperature.*

Keywords : *Thin Layer Chromatography (TLC) , Lindane , Soil*

چکیده

زمینه : حشره کش کلره لیندن در اکثر خزانه های برنج شمال کشور جهت مبارزه با آفات برنج از جمله مگس خزانه و آبدزدک به کار می رود.

هدف : مطالعه به منظور تعیین میزان باقی مانده حشره کش کلره لیندن در خاک شالیزارها انجام شد.

مواد و روش ها : بررسی در سال های ۷۷ - ۱۳۷۶ بر روی ۴۴۷ نمونه خاک که از سطح زمین تا عمق های ۵ سانتی متری و ۳۰ سانتی متری تهیه شده بود ، صورت پذیرفت. نمونه برداری در سه منطقه از شهرستان رامسر با بهره گیری از روش های آماری به عمل آمد و آزمایش ها با استفاده از روش کروماتوگرافی لایه نازک انجام گرفت.

یافته ها : این حشره کش در بعضی از مناطق تا ۸ ماه پس از سم پاشی در سطح تا عمق ۵ سانتی متری خاک به میزان ۰/۰۹ ppm مشاهده گردید. در صورتی که در عمق ۳۰ سانتی متری ، این حشره کش در هفته اول پس از سم پاشی به میزان ۰/۶۵ ppm و در ۱۴ ماه پس از سم پاشی به میزان ۰/۰۹ ppm اندازه گیری شد.

نتیجه گیری : عواملی مانند میزان بارندگی و PH و دما در باقی ماندن لیندن در خاک دخالت دارند.

کلید واژه ها : کروماتوگرافی لایه نازک - لیندن - خاک

* استادیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

** مربی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

*** دانشیار دانشگاه علوم پزشکی تهران

**** دانشیار دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

□ مقدمه :

تاریخچه استفاده از ترکیبات شیمیایی در مبارزه با آفات کشاورزی و بیماری‌های گیاهی، کنترل ناقلین بیماری‌های انسانی مانند مالاریا و تیفوس و همچنین بیماری‌های حیوانات، گویای این حقیقت است که اگرچه این مواد توانسته‌اند میلیون‌ها انسان را از خطر مرگ و گرسنگی نجات بخشند، ولی متأسفانه در زمره آلاینده‌های محیط زیست از جمله خاک محسوب می‌گردند.

خاک از دیدگاه جهانی سومین جزء محیط زیست و محیطی منحصر به فرد برای زندگی موجودات زنده از جمله گیاهان است. (۲) سموم شیمیایی که برای کنترل ناقلین بیماری‌ها، مبارزه با آفات کشاورزی از جمله حشرات، نماتدها، علف‌های هرز و بیماری‌های قارچی به کار می‌روند، می‌توانند خاک را آلوده سازند یا از طریق برگ و ریشه گیاهان به خاک راه یابند. تعدادی از آفت‌کش‌ها سمیت خود را در خاک تنها برای مدتی کوتاه حفظ می‌کنند و سریعاً تجزیه می‌شوند. پاره‌ای از آنها مدت زمانی طولانی و برخی دیگر بدون تغییر در خاک باقی می‌مانند. (۷)

گروه‌های مختلف حشره کش‌های آلی زمان ابقای متفاوتی در خاک دارند. پایداری حشره کش‌ها در خاک تابعی از نوع فرمولاسیون حشره کش، بافت، میزان مواد آلی، PH، دما و درصد رطوبت خاک است. بدین معنی که هرچه بافت خاک سنگین‌تر باشد زمان پایداری حشره کش‌ها بیشتر می‌شود. در مورد مواد آلی، پایداری حشره کش‌ها با میزان آنها رابطه مستقیم دارد. (۶) حشره کش‌ها بسته به نوع ساختمان خاک توسط قسمت‌های خاصی از خاک جذب می‌شوند. در

این ارتباط مواد آلی و کلونیدی خاک نقش مهمی دارند، به طوری که هرچه مواد کلونیدی و آلی خاک بیشتر باشد، پایداری حشره کش نیز افزایش می‌یابد. (۶) حشره کش‌های مختلف در خاک‌های مختلف زمان ابقای متفاوتی دارند. به طوری که زمان ابقای حشره کش‌های آلی کلره بیش از ۱۸ ماه، حشره کش‌های آلی فسفره کمتر از ۳ ماه و حشره کش‌های آلی ازتی (کاربامات‌ها) بین ۲ تا ۳ ماه برآورد شده است. (۹)

تجزیه آفت‌کش‌ها در خاک به عوامل مختلفی از جمله PH، بافت و مواد آلی موجود در خاک، دما، رطوبت، پوشش گیاهی و نور خورشید بستگی دارد. تجزیه آفت‌کش‌ها در خاک با فعالیت میکرو ارگانیسم‌های موجود در خاک نیز ارتباط دارد. (۵)

کاربرد حشره کش‌های آلی کلره از جمله د.د.ت به علت پایداری زیاد در محیط، خاصیت تجمع‌پذیری در چربی بدن انسان و سرطان‌زایی آنها از سال ۱۳۷۳ توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) ممنوع اعلام گردیده است. با این وجود در کشور ما هنوز هم به دلیل قیمت ارزان، حشره کش‌های مصرفی این گروه مانند لیندن در اکثر برنج‌کاری‌های شمال کشور جهت مبارزه با مگس خزانه‌های برنج و آبدزدک مصرف می‌شود.

در این بررسی باقی مانده حشره کش لیندن در خاک برنج‌کاری‌های شهرستان رامسر به عنوان الگو انتخاب گردید. مطالعات در این زمینه با استفاده از روش «کروماتوگرافی لایه نازک» در ایستگاه‌های انتخابی صورت پذیرفت تا از میزان باقی مانده این حشره کش

در خاک آگاهی لازم به دست آید.

▣ مواد و روش‌ها :

این بررسی توصیفی - کاربردی از اردیبهشت ۱۳۷۶ لغایت خرداد ۱۳۷۷ انجام گرفت. با توجه به نقشه شهرستان رامسر و تأکید بر روی دو عامل «سطح زیر کشت» و «نوع حشره کش مصرفی»، ایستگاه‌های مورد نظر جهت انجام آزمایشات به شرح زیر انتخاب شدند:

منطقه پوده واقع در شرق رامسر؛ منطقه دریابشته واقع در غرب رامسر؛ منطقه کشاورزی واقع در مرکز رامسر و یک زیر منطقه در ناحیه دریابشته به عنوان شاهد.

در انتخاب ایستگاه‌ها عواملی مانند نوع خاک، آخرین زمان سم‌پاشی با لیسندن و خواص فیزیکی و شیمیایی لیندن در اراضی کشاورزی به دقت مورد بررسی قرار گرفت و مناطق فوق به سبب وسعت زیاد و عدم کاربرد لیندن برای مبارزه با آفات در سال‌های اخیر انتخاب گردیدند.

برای شروع کار ابتدا هر منطقه به چند زیر منطقه تقسیم شد و از زیر منطقه‌ها نمونه‌هایی به صورت تصادفی جمع‌آوری گردید. سپس آزمایش‌های مقدماتی بر روی آنها صورت گرفت که مؤید عدم مصرف حشره کش لیندن در مناطق انتخابی بود. پس از انجام عملیات سم‌پاشی، نمونه‌برداری در فاصله زمانی یک روز، یک هفته، یک ماه و ۱۶ ماه پس از سم‌پاشی انجام گرفت. نمونه‌ها از سطح خاک تا عمق ۵ سانتی‌متری و عمق ۳۰ سانتی‌متری خاک برداشت شد که پس از مخلوط کردن آنها ۱۵ نمونه مرکب (۵ نمونه

مربوط به هر ایستگاه) و یک نمونه مربوط به منطقه شاهد انتخاب گردید (در مجموع ۴۴۷ نمونه). نمونه‌های جمع‌آوری شده در ظرف‌های مخصوص قرار داده شدند. بر روی ظرف برجسی با ذکر تاریخ نمونه‌برداری، عمق، محل، تاریخ سم‌پاشی، دمای محیط و شرایط جوی نصب شد. نمونه‌های برداشت شده بلافاصله به آزمایشگاه حمل گردید.

مواد خارجی، قطعات درشت سنگ و سنگریزه‌ها در آزمایشگاه از خاک جدا شدند تا نمونه‌ها یکنواخت گردند. سپس نمونه‌ها در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد کاملاً خشک شدند. بر روی ۱۰۰ گرم از نمونه خشک شده فوق ۱۰۰ سی‌سی استن حاوی آمونیوم استات دو نرمال اضافه شد و پس از نیم ساعت صاف گردید. عمل استخراج با ۱۰۰ سی‌سی استن ادامه یافت و این عمل با استفاده از متیلن کلراید، نیز تکرار شد. پس از انجام آزمایش‌ها و حذف کامل متیلن کلراید عمل عصاره‌گیری با استفاده از استن و بنزن ادامه یافت و سرانجام عمل تخلیص نهایی (Clean up) با استفاده از سیلیکاژل و حلال‌هایی نظیر هگزان، بنزن و متیلن کلراید انجام شد و از این عصاره برای تشخیص استفاده گردید. (۴)

روش جامعی که از سال‌ها قبل برای تشخیص بقایای آفت‌کش‌ها مورد استفاده قرار گرفته روش کروماتوگرافی لایه نازک است. (۳) این روش به علت سرعت و حساسیت قابل توجه به عنوان یک روش کیفی و نیمه کمی مورد توجه است و در مقایسه با سایر روش‌ها بسیار ساده و کم هزینه‌تر است. اساس این روش بر پایه تفکیک اجزاء یک نمونه بر روی سطح یک لایه جاذب استوار است.

در ایستگاه پوده واقع در شرق رامسر مقدار اندازه گیری شده این حشره کش در خاک سطحی روز اول پس از سم پاشی $2/8 ppm$ و هفته اول $1 ppm$ بود که به تدریج از میزان آن در سطح خاک کاسته شد، به طوری که در ماه هفتم $0/9 ppm$ برآورد شد و در ماه هشتم اثری از آن دیده نشد. همان گونه که میزان حشره کش لیندن در خاک سطحی کاهش می یافت، این حشره کش به اعماق خاک (عمق 30 سانتی متری) نفوذ کرده و در این عمق به میزان آن افزوده می شد، به طوری که از ماه پنجم تا ماه دوازدهم این افزایش به وضوح مشاهده گردید. از ماه ۱۳ به بعد کم کم از میزان این حشره کش در این عمق نیز کاسته شد و در ماه ۱۵ اثری از آن مشاهده نشد.

در ایستگاه دریابشته یک روز پس از سم پاشی در مقایسه با سایر ایستگاه ها کمترین مقدار باقی مانده لیندن در خاک سطحی مشاهده گردید. ولی در همین ایستگاه تا ۸ ماه پس از سم پاشی حشره کش لیندن به میزان $0/9 ppm$ اندازه گیری شد. در عمق 30 سانتی متری خاک همانند سایر ایستگاه ها در هفته اول پس از سم پاشی به میزان $0/65 ppm$ حشره کش دیده شد. میزان باقی مانده تا ۱۳ ماه پس از سم پاشی ادامه یافت و در ماه سیزدهم، باقی مانده حشره کش در عمق 30 سانتی متری خاک $0/9 ppm$ برآورد گردید (جدول شماره ۱).

پس از این که آزمایش های مکرر، عدم وجود حشره کش لیندن را در عمق 30 سانتی متری خاک تأیید کردند، آزمایش ها در کلیه ایستگاه ها متوقف گردید.

در این بررسی عملیات کروماتوگرافی به این ترتیب انجام شد که بر روی صفحه های شیشه ای آغشته به سیلیکاژل G، لکه هایی از عصاره تهیه شده به همراه نمونه های استاندارد با فاصله ۱ سانتی متر قرار داده شدند. پس از عمل لکه گذاری، صفحه ها در حلال بالارونده هگزان قرار گرفتند و پس از صعود لکه ها تا ارتفاع 10 سانتی متر، صفحه ها را از حلال پیشرو خارج کردیم. پس از خشک کردن، عمل مرئی ساختن لکه ها با استفاده از نیترات نقره الکلی و همچنین نوردهی با اشعه ماوراء بنفش به مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه انجام گردید. به این ترتیب پس از مدتی کوتاه، لکه های قهوه ای تیره بر روی صفحه ها مشاهده شدند. (۳ و ۸ و ۱۰)

□ یافته ها :

سم پاشی با حشره کش لیندن جهت مبارزه با مگس خزانه در شالیزارهای شهرستان رامسر در اواخر اردیبهشت ۱۳۷۶ انجام گرفت. در ایستگاه کشاورزی یک روز پس از سم پاشی این حشره کش به میزان $2/2 ppm$ مشاهده گردید که از هفته اول علاوه بر خاک سطحی در عمق 30 سانتی متری نیز دیده شد. با گذشت زمان و با توجه به شرایط جوی همان طور که میزان این حشره کش از خاک سطحی کاهش می یافت، مقادیر آن در عمق 30 سانتی متری خاک افزایش چشمگیری داشت. به طوری که در ماه ششم اثری از آن در خاک سطحی دیده نشد ولی در عمق 30 سانتی متری خاک تا ۱۲ ماه پس از سم پاشی به میزان $0/9 ppm$ اندازه گیری شد. در ماه سیزدهم آثاری از آن در این عمق مشاهده نگردید.

جدول ۱:

میزان باقی مانده حشره کش لیندن در مناطق مورد مطالعه در ماههای مختلف (۷۷ - ۱۳۷۶)

منطقه دریابنده		منطقه بوده		منطقه کشاورزی		منطقه عمق خاک میزان لیندن زمان نمونه برداری
۳۰ سانتی متر ppm	۵ سانتی متر ppm	۳۰ سانتی متر ppm	۵ سانتی متر ppm	۳۰ سانتی متر ppm	۵ سانتی متر ppm	
۰	۲	۰	۲/۸	۰	۲/۲	۱ روز پس از سم پاشی
۰/۶۵	۱/۱	۰/۵۴	۱	۰/۴۸	۰/۵۶	۱ هفته پس از سم پاشی
۰/۷۷	۱	۰/۷۵	۰/۸۱	۰/۶۳	۰/۴۳	۱ ماه پس از سم پاشی
۰/۹	۰/۷	۰/۹۳	۰/۴	۰/۷۳	۰/۲۲	۲ ماه پس از سم پاشی
۱/۱	۰/۳	۰/۹۷	۰/۲۶	۰/۸۹	۰/۱	۳ ماه پس از سم پاشی
۱	۰/۱۵	۱	۰/۱۸	۱	۰/۰۹	۴ ماه پس از سم پاشی
۱	۰/۱	۱/۳۴	۰/۱۳	۱/۲	۰/۰۹	۵ ماه پس از سم پاشی
۰/۸۵	۰/۱	۱/۴	۰/۱	۱/۲	۰	۶ ماه پس از سم پاشی
۰/۸	۰/۱	۱/۴۵	۰/۰۹	۱	۰	۷ ماه پس از سم پاشی
۰/۷۸	۰/۰۹	۱/۲۵	۰	۱	۰	۸ ماه پس از سم پاشی
۰/۵۲	۰	۱/۱	۰	۱	۰	۱۰ ماه پس از سم پاشی
۰/۴	۰	۱/۱	۰	۰/۰۹	۰	۱۱ ماه پس از سم پاشی
۰/۱	۰	۱/۱	۰	۰/۰۹	۰	۱۲ ماه پس از سم پاشی
۰/۰۹	۰	۱	۰	۰	۰	۱۳ ماه پس از سم پاشی
۰	۰	۰/۰۹	۰	۰	۰	۱۴ ماه پس از سم پاشی

□ بحث و نتیجه گیری :

طبق گزارش ایستگاه هواشناسی رامسر در سال های ۷۷ - ۱۳۷۶، از ماه اردیبهشت به بعد نزولات جوی در منطقه افزایش چشمگیری داشته است. میزان بارش در خرداد ماه ۶۲/۷ میلی متر، تیر ماه ۹۷/۴ میلی متر، شهریور ماه ۲۸۴/۷ میلی متر و آبان ماه ۱۳۱/۸ میلی متر بوده است که همین بارندگی های شدید سبب شسته شدن حشره کش لیندن از خاک های سطحی ایستگاه های انتخاب شده و نفوذ به اعماق خاک گردید. علاوه بر نزولات جوی، دما و رطوبت از عوامل مؤثر در تجزیه حشره کش ها هستند. به طوری که افزایش دما در ماه های مرداد و تیر (به ترتیب ۲۶/۸ و ۲۵/۷ درجه سانتی گراد) و ۸۵ درصد رطوبت در شهریور ماه، سبب کاهش (تجزیه) لیندن از خاک سطحی و مدت زمان ماند (باقی مانده) در عمق ۳۰ سانتی متری خاک گردیدند.

بافت خاک و PH آن از عوامل اساسی در پایداری آفت کش ها در محیط هستند. به طوری که لیندن در PH های اسیدی و خنثی دوام بیشتری دارد و همچنین خاک های مخلوط شن و رس بیشتر از مخلوط سیلت و شن، خاک مخلوط شن و سیلت بیش از شن، لیندن را به خود جذب می کنند.^(۶) در ایستگاه های پوده و دریافته که بافت خاک از نوع سیلت، رسی و لوم (Silt-Clay-Loam, S.C.L) با PH اسیدی است (۶ و ۵=PH)، لیندن دوام زیادی داشته است. ولی در ایستگاه کشاورزی که بافت خاک از نوع رس و لوم (Clay-Loam, C.L) با PH کمی قلیایی است (۷/۴=PH)، لیندن دوام کمتری داشته است.

علت اختلاف در میزان باقی مانده این حشره کش

در ایستگاه های انتخاب شده، علاوه بر موارد ذکر شده فوق، مقدار مصرف حشره کش توسط کشاورزان است. این مقدار باید بر طبق اصول و ضوابط تعیین شده وزارت کشاورزی و ادارات کشاورزی باشد، اما متأسفانه اغلب اوقات تصور بر این است که اگر حشره کش بیشتری مصرف شود، نتیجه قاطع تری دریافت خواهند نمود و به همین سبب بیش از مقادیر توصیه شده مصرف می نمایند.

نفوذ حشره کش لیندن به اعماق خاک موجب ورود آن به آب های زیرزمینی و زنجیره غذایی انسان و موجودات زنده می شود که سلامت آنها را با خطر جدی مواجه می سازد. لازم است جهت کاهش مصرف این حشره کش ارزان قیمت اقدامات اساسی صورت گیرد تا از آلودگی محیط جلوگیری به عمل آید. لذا توصیه می شود سم پاشی با حشره کش های جایگزینی که زمان پایداری آنها در خاک کوتاه است و فقط در طول فصل رویش گیاه در خاک باقی می ماند، انجام شود. همچنین از روش های زراعی از قبیل شخم، آبیاری غرقابی و غیره برای مبارزه با آفات استفاده گردد.

متأسفانه به دلیل عدم کاربرد این حشره کش در سایر کشورها، هیچ گونه اطلاع و استاندارد در این زمینه موجود نبود و نتوانستیم مقایسه ای در این رابطه انجام دهیم.

از یافته های به دست آمده می توان چنین دریافت که حشره کش لیندن به طور میانگین در خاک های با شرایط خاک های شهرستان رامسر و شرایط اقلیمی شمال کشور تا ۱۲/۵ ماه باقی می ماند. این زمان ممکن است در سایر نقاط کشور با بافت های مختلف خاک و

6. Herbst M. "Lindane" , *Environmental Health Criteria* , *IPCS (International Programe on Chemical Safety)* , *WHO* , 1991 (54) : 1-98

7. Kenneth D et al. *Enhanced Biodegradation of Pesticides in the Environment* , *washington D.C, American Chem. Soci.* , 1990 : 110-14

8. Kovacs M et al. *Thin Layer Chromatography for Chlorinated Pesticies Residue Analysis.* *Journal of A.O.A.C* 1973 ; 56 (5) : 884-93

9. Pandy GN , Corney G.C. *Pesticides Pollution and abatement* , *Environmental Engineering* , *TATA* , *MCGraw-Hill publishing company limited* , 1991 : 336-41

10. Sherma J. Zweig Gunter. *Quantitative Thin-Layer- Chromatography. Analytical method for pesticides and plant growth regulators.* *Copy right 1980 by academic press Inc. Vol XI. PP 79-113*

آب و هوای منطقه تغییر نماید.

مراجع :

۱- ایستگاه هواشناسی رامسر (۱۳۷۶) : گزارش سالیانه

۲- بای بوردی محمد. *فیزیک خاک* ، تهران ، انتشارات دانشگاه تهران ، ۱۳۷۲

3. Abbott DC , Tomason JC. *The application of thin-layer-chromatography technique to analysis pesticides residue.* *Residue Reviews* 1969 3 (2): 1-33

4. Ambrus A et al. *General method for determination of pesticides residue in sample of plant orgin , soil and water.* *J Assoc of Anal Chem* 1980 ; 64 (3) : 723-43

5. Chapman RA , Harris CR. *Enhanced Degradation of Insecticides in Soil* , *Washington D.C. American Chem Soci* , 1990 : 128-40