مجلة جامعة بابل / العلوم الصرفة والتطبيقية / العدد (٣) / المجلد (٢٣) : ٢٠١٥

التحري عن بعض المبيدات العضوية المكلورة لبعض أنواع الأسماك في نهر الفرات/ وسط العراق

جاسم محمد سلمان الشمري أميرة عمران حسين الجنابي

جامعة بابل / كلية العلوم

amirah.imran77@gmail.com

الخلاصة

أُجريت الدراسة الحالية على خمسة مواقع تابعة لنهر الفرات خلال المدة من حزيران ٢٠١٣ ولغاية أيار ٢٠١٤ بهدف التحري عن بعض أنواع المبيدات العضوية المكلورة في عينات الأسماك (الشلك *Aspius vorax* Heckel والحمري *Barbus luteus* Heckel والنباش *Barbus barbulus* Heckel).

حُلِّلت بيانات النتائج إحصائياً بإستعمال إختبار تحليل التباين في إتجاهين (Anova: Two-Factor) وقورنت متوسطات المُعاملات عندما كانت الفروق بينها معنوية عند مُستوى إحتمال ($P<0.05$).

دُرِست الأسماك في ثلاثة مواقع فقط هي (١ و ٤ و ٥) لتعذر الحصول عليها في الموقعين (٢ و ٣)، كما أنها لم تعزل جميعها من مواقع متشابهة ففي سمك الشلك *A. vorax* الذي عُزِلَ من ثلاثة مواقع (١ و ٤ و ٥) بلغ أعلى مدى لتراكيز المبيدات بين (٠,٤٩١–٢٤,٥٤٣) % في الموقع (١) بينما في سمك الحمري *B. luteus* الذي تم عزله من الموقعين (١ و ٤) بلغ أعلى مدى للمركبات في الموقع (١) بين (٠,٥٠١–٢٤,٤٥٩) %، وفي سمك النباش *B. barbulus* المعزول من الموقعين (٤ و ٥) بلغت أعلى المعدلات لتراكيز المبيدات بين (٠,٥٠٠–٢٤,٤٩٣) % في الموقع (٤).

كلمات مفتاحية: المبيدات العضوية المكلورة، الشلك، الحمري، النباش.

Abstract

The current study was conducted on five sites to the Euphrates River sites during the period from June 2013 until May 2014 in order to investigate certain types of organochlorine pesticides in fish samples (*Aspius vorax* Heckel, *Barbus luteus* Heckel and *Barbus barbulus* Heckel).

Data were analyzed statistically using test results in two analysis of variance (Anova: Two-Factor) and compared to the averages of the transactions when the differences between them were significant at the level of probability ($P <0.05$).

Fish studied in three sites only are (1, 4 and 5) cannot be obtained in two sites (2 and 3), as it did not isolate all of similar sites; Al-Shilluk *A. vorax* which is isolated from three sites (1, 4 and 5) reached the highest concentrations of pesticides over between (0.491-24.543)% in site (1) while Al-Hamri *B. luteus*, which was isolated from two sites (1 and 4) reached its highest extent of the pesticides in site (1) between (0.501-24.493) % and Al-Alenbash *B. barbulus* isolated from two sites (4 and 5) reached the highest concentrations of pesticides between (0.500-24.493) % in site (4).

Key words: Organochlorine Pesticides, Al-Shilluk, Al-Hamri, Al-Alenbash.

المقدمة Introduction

تُعرف المبيدات (Pesticides) على أنها مواد كيميائية ذات أصل طبيعي أو مُصنّع تعمل على خفض أعداد الآفات (Pests) أما بقتلها أو بمنع تكاثرها (Kaur *et al*., 2008). وقدَّم إكتشاف المبيدات فوائد مهمة للإنسان منها القضاء على بعض الأمراض والسيطرة على الآفات وزيادة المنتجات الزراعية، إلا أن الإستخدام المفرط لأنواع المبيدات المختلفة أدى إلى تأثيراتٍ سيئة على البيئة والإنسان نتيجة التراكم الحيوي في السلسلة الغذائية؛ الأمر الذي جعلها من أبرز الملوثات لا سيَّما في البيئة المائية (Sarkar *et al*., 2008).

تضم المركبات العضوية المكلورة Organochlorine compound (OC) أعداداً كبيرةً من المبيدات المتباينة في تركيبها الكيميائي ولكنها متشابهة من حيث إحتوائها على الكاربون والهيدروجين والكلور، وقسم منها

يحتوي على النتروجين والأوكسجين والكبريت (USEPA, 2011; Chorpa *et al*., 2011). وتُعرف تلك المبيدات بأنها ملوثات عضوية ثابتة تقاوم عمليات التحلل الكيميائي والحيوي والضوئي، وبسبب تلك المقاومة فأنها تستمر بتواجدها في البيئة لمدة طويلة وتكون قادرة على الإنتقال طويل المدى فتتراكم في جميع مكونات السلسلة الغذائية مُسببةً تأثيراتً سلبية على البيئة بشكلٍ عام وصحة الإنسان بشكلٍ خاص (Ritter *et al*., 2006).

وتتميز المبيدات العضوية المكلورة بخصائص كيميائية عديدة منها قلة ذائبيتها في الماء بعكس ذائبيتها العالية في الدهون، شبه متطايرة، عالية الكتلة الجزيئية وعالية الثباتية. وهذه الخصائص تسمح لها بالتراكم الحيوي في الأنسجة الدهنية للكائنات الحية وعملية الأيض البطيئة التي تضمن إستمرار تلك المبيدات وتراكمها في السلاسل الغذائية (Clugston and Fleming, 2000). وتنتج المبيدات العضوية المكلورة من تفاعل المواد العضوية مع الكلور بعملية تدعى الكلورة Chlorination التي هي واحدة من عمليات الهلجنة Halogenation مما يعطي لتلك المبيدات سمة الإستقرار والثبات البيئي الذي يقاوم التحلل الحيوي والضوئي (Black and Veatch, 2010).

أما مصادرها في المياه والكائنات الحية فأنها تأتي من تصنيعها بشكلٍ مباشر وإستخدامها كمبيدات واسعة الطيف كما كانت في الماضي وكذلك في الوقت الحالي أو تأتي كمنتج ثانوي لبعض العمليات الصناعية كإنتاج المذيبات والبولي فنيل كلورايد (Poly phenyl chloride) والمستحضرات الصيدلانية (Ritter *et al*., 2006). أو قد تأتي من المصادر الطبيعية بأعدادٍ قليلة نتيجةً للنشاط البركاني والحرائق النباتية (El-Shahawi *et al*., 2010).

ففي شهر أيار لسنة ١٩٩٥ قررَ مجلس إدارة برنامج البيئة التابع للأمم المتحدة التحقيق في الملوثات العضوية الثابتة (POPs)، بدءاً بقائمة من إثني عشر ملوثاً عُرِفت بأسم "القذرة The Dirty Dozen" وهي كالآتي: Aldrin، Chlordane، DDT، Dieldrin، Endrin، Heptachlor، Hexachlorobenzene، Mirex، Polychlorinated biphenyls، Polychlorinated dibenzo-p-dioxins، Polychlorinated dibenzofurans و Toxaphene (Ritter *et al*., 2006). وأضافت إتفاقية ستوكهولم بشأن الملوثات العضوية الثابتة لسنة ٢٠٠١ التي إعتمدها برنامج الأمم المتحدة للبيئة (UNEP) أن إنتشار تلك الملوثات على نطاقٍ واسع يحتاج إلى معالجة على المستوى العالمي في المستقبل والغرض من هذا الإتفاق هو لحماية البيئة والصحة البشرية من تلك الملوثات، وبدءاً من عام ٢٠١٤ هنالك ١٧٩ بلداً وفقاً للإتفاقية والمشاركون فيها قد إعترفتوا بسمية البيئة والبشرية بتلك الملوثات العضوية ومدى خطورتها وقدرتها في الإنتقال على المدى البعيد والتراكم الإحيائي، وفي غضون الإتفاقية أصدرَ الإجتماع الدولي قائمة أولية بالملوثات القذرة التي تُصنَّف كونها ملوثات عضوية ثابتة صادقت عليها غالبية الدول ما عدا الولايات المتحدة الأمريكية وبعض الدول الأخرى (SCPOP, 2001). ووضعَ فرض حظر عالمي على هذه المركبات الضارة والسامة لا سيَّما التي تتطلب من الأطراف إتخاذ التدابير للقضاء على إطلاق الملوثات العضوية الثابتة في البيئة أو التقليل منها (El-Shahawi *et al*., 2010).

وبسبب قدرتها على التراكم في أنسجة الكائنات الحية Bioconcentration (WHO, 2004) فقد إستُعملت الأسماك كمؤشر حيوي للكشف عن وجود الملوثات في النظام البيئي المائي (Kaur *et al*., 2008). لِذا أصبح

الهدف من هذه الدراسة هو التحري عن وجود المبيدات العضوية المكلورة لبعض أنواع الأسماك في نهر الفرات وإمكانية إستعمالها كدليل حيوي لدراسة تلوث المياه بتلك المبيدات.

المواد وطرائق العمل Materials and Methods

أ- وصف منطقة الدراسة Description of Study Area

يمثِّل نهر الهندية المجرى الرئيس لنهر الفرات الذي يمتد حتى كرمة علي جنوب العراق في البصرة قاطعاً بذلك مسافات واسعة عبر تجمعات سكانية مختلفة؛ إذ تبلغ المسافة من سدة الهندية حتى مدينة الكفل ١٨٠ كم (المسعودي، ٢٠٠٠) يتفرع بعدها بحوالي ١ كم إلى نهريّ الكوفة والعباسية اللذين يلتقيان مرةً أخرى عند حدود محافظة المثنى.

وتضمنت منطقة الدراسة على نهر الفرات خمسة مواقع (شكل-١) جُمِعت منها النماذج إبتداءً من موقع المسيب ولغاية موقع الكفل نظراً لتنوعها البيئي، وهي كالآتي:

١- الموقع الأول (Site-1): يقع على نهر الفرات الرئيس في منطقة المسيب قرب جسر المسيب ويمتاز بإرتفاع منسوب مياه النهر ووجود بعض الأنواع النباتية بكثافة.

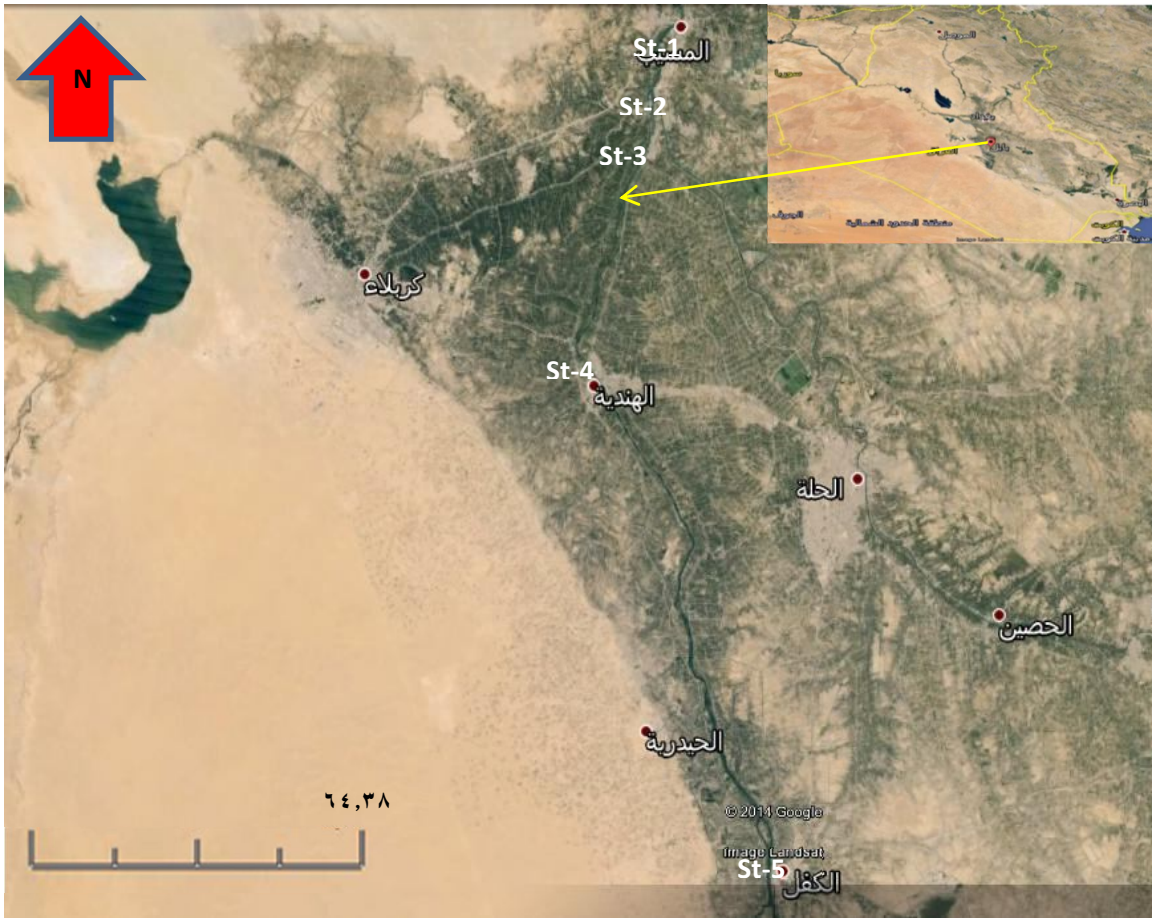
٢- الموقع الثاني (Site-2): يقع على نهر الفرات الرئيس قبل تفرعهِ عند سدة الهندية بحوالي (٢) كم مقابل معمل إسمنت السدة، ويمتاز بإرتفاع منسوب مياه النهر ووجود بعض الأنواع النباتية.

٣- الموقع الثالث (Site-3): يقع على نهر الفرات بعد مرورهِ بمدينة سدة الهندية بحوالي (1) كم ويبعد عن الموقع الأول بحوالي (15) كم، ومياه النهر في ذلك الموقع تقع تحت تأثير النشاط البشري لمدينة السدة إذ تضاف المياه الثقيلة مباشرةً إلى النهر الذي يتميز بوجود ترسبات واضحة في وسطه مما يسمح بنمو بعض النباتات المائية.

٤- الموقع الرابع (Site-4): يقع على نهر الفرات ضمن المنطقة الزراعية إلى الشمال من مدينة الهندية (قضاء طويريج) بحوالي (15) كم إذ يلاحظ النشاط الزراعي الكثيف لهذه المنطقة ويتميز النهر فيها بزيادة العُرض ووجود بعض المبازل الصغيرة التي تصب في النهر من الأراضي الزراعية المجاورة.

٥- الموقع الخامس (Site-5): يقع على نهر الفرات عند مدينة الهندية قبل التفرع إلى نهريّ الكوفة والعباسية بـ (١) كم إذ لوحظ في ذلك الموقع ظهور جزرة وسطية متكوّنة بفعل الترسبات في أغلب مواسم الدراسة وتنتشر فيها بعض النباتات المائية.

ب- جمع العينات Samples Collection: جُمِعت عينات الأسماك (الشلك *Aspius vorax*، الحمري *Barbus luteus*، النباش *Barbus barbulus*) من المواقع المدروسة، حيث وضعت في أكياس معقمة وحُفِظت في صندوق مُبرَّد لحين الوصول إلى المختبر وحفظت في المجمدة لحين إجراء التحليلات المطلوبة.



شكل (١): مواقع الدراسة على نهر الفرات (http://maps.google.ca/maps)

ج- إستخلاص وتقدير المبيدات Extraction and estimation of pesticides

- إستخلاص المبيدات من عينات الأسماك: إستخلصت المبيدات من عينات الأسماك عن طريق أخذ ٥ غم من العينة المراد إستخلاصها وخلطها مع ٥ غم من كبريتات الصوديوم اللامائية (Na_2SO_4) وإستخدام المذيبات الباردة (إيثر : أسيتون) بنسبة (١:١) في عملية الإستخلاص (Steinwandter, 1992) بعدها وُضع الخليط في جهاز الهزاز (Shaker) مع إيقاف الجهاز بإستمرار لإزالة الفقاعات التي تتكون في قمع الفصل ثم وضع الخليط على جانب لمدة ٣٠ دقيقة ليتم بعد ذلك ترشيح العينة بإستعمال أوراق الترشيح وتحفظ في عبوات زجاجية (USEPA, 2002).
- إعادة تركيز المستخلص Pre-Concentration of Extract: يُركَّز المستخلص المذاب للعينات إلى ١ مل بإستخدام جهاز المبخر الدوار (Rotary evaporator).
- تنقية المستخلص Clean-Up of Extract: يستعمل التنظيف الكروماتوغرافي لتنقية المستخلص (USEPA, 1996) بإستعمال عمود فصل زجاجي بطول ٣٠ سم وملئه بـ ٢٠ مل من Silica jel (90% < 45µm) وغسلهِ بـ n-hexane لإزالة الملوثات. يخلط المستخلص مع ١ غم من كبريتات الصوديوم اللامائية Na_2SO_4 ثم بعد ذلك تستعمل مذيبات الدايكلوروميثان والهكسان بنسبة (٢٠ : ٨٠) للحصول على الفصل الأول بنسبة ٣٠ مل. أما للفصل الثاني فيستعمل الدايكلوروميثان (Dichloromethane) والهكسان

(Hexane) والأسيتونايتريل (Acetonitrile) بنسبة (٥٠ : ٤٩,٥ : ٠,٥) للحصول على ٣٠ مل من السائل المفصول، بعد ذلك يُركَّز في جهاز المبخر الدوار إلى ١ مل.

- تحضير المحلول القياسي Standard Preparation: لتحضير المحلول القياسي للمركبات يتم ذلك بإحلالها في خلات الأثيل Ethyl acetate وعمل منها أربعة مستويات لكل مركب لإعداد المنحنى القياسي الذي تتم على ضوئهِ المعايرة بعدها تحفظ تحت درجة حرارة (-٤)°م في الظلام. وتحضَّر المحاليل يومياً وتخفف مع خلات الأثيل لكونها سريعة التلف.
- جهاز GC-MS: إستُخدمَ جهاز GC-MS مع كروموتوغرافيا الغاز (Varian 3800) المزود بكاشف قنص الألكترون Ion-trap mass spectrometer أمريكي المنشأ (Varian Instruments, Sunnyvale, CA, USA). حُقِنت العينات في الجهاز مباشرة بإستعمال حقنة حجم ١٠ مايكرولتر تعمل بتقنية حقن الحجم الكبير وبرمجة درجة حرارة الحاقن تلقائياً. وحددت نوعية وكمية القمم للمركبات بإستعمال برنامج الكومبيوتر الخاص بالجهاز والإستعانة بمكتبة GC-MS التي أُنشئت خصيصاً لمعايرة المركبات الجديدة مع المركبات القياسية تحت الظروف التجريبية. وإستعمل عمود الفصل fused-silica capillary column (30 m length × 0.2 mm I.D. × 0.25 µm film thickness)، وإستعمل غاز الهليوم (٩٩,٩٩٩%) كناقل بمعدل تدفق للغاز ١ مل/دقيقة ودرجة حرارة للحاقن ٣٠٠°م. وحسبت تراكيز العينات وفق المعادلة التالية:

$$\text{Concentration } (\mu g/L) = \frac{(A) - (Vt)}{(Vi)(Vs)}$$

A= Amount of material injected (ng). V_i = Volume of extract injected (µL).
V_t = Volume of total extract (µL). V_s = Volume of water extracted (µL).

د- التحليل الإحصائي Statistical Analysis

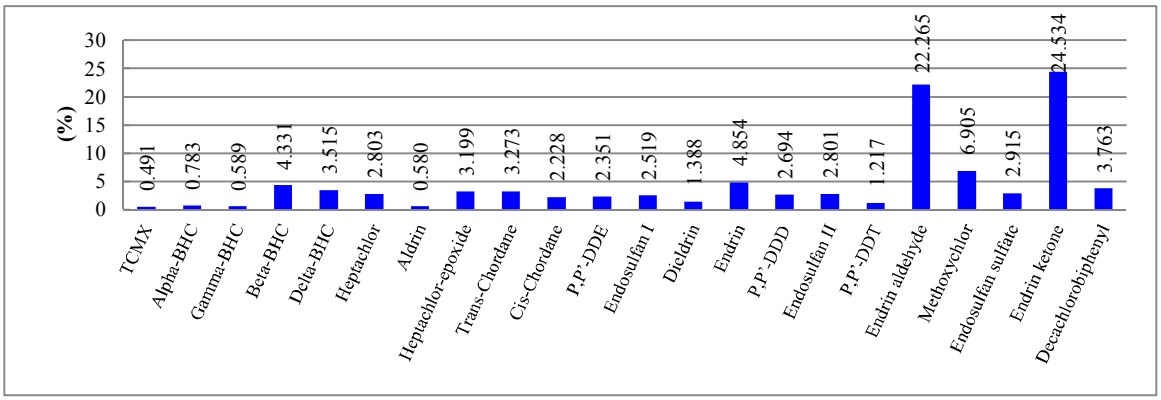
حُلِّلت بيانات النتائج إحصائياً بإستعمال إختبار تحليل التباين Analysis of variance في إتجاهين (Anova: Two-Factor) ونُفِّذت في برنامج (Microsoft Excel 2010) بإستعمال أداة تحليل البيانات Data Analysis، وقورِنت متوسطات المُعاملات عندما كانت الفروق بينها معنوية بإستعمال إختبار أقل فرق معنوي Least Significant Difference (LSD) عند مُستوى إحتمال ($P<0.05$) (Steel and Torrie, 1980).

النتائج Results

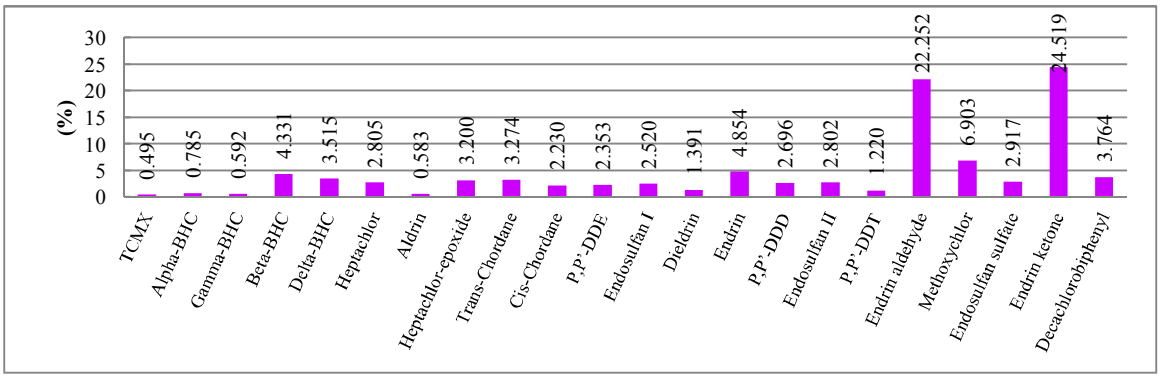
١- المبيدات العضوية المكلورة في أسماك الشلك *A. vorax*

المبيدات العضوية المكلورة في أسماك الشلك التي تُظهِرُها الأشكال (٢ و ٣ و ٤) بالنسب مئوية تُبيِّن أن جميع المبيدات كانت في أعلى نسبها المئوية في الموقع (٥) مقارنةً بالموقعين الآخرين (١ و ٤) ما عدا مركبي Endrin Ketone و Endrin aldehyde اللذين بلغت أعلى نسبة مئوية لهما (٢٤,٥٣٤ و ٢٢,٢٦٥)%، على التوالي في الموقع (١) مُقابل (٢٤,٥١٩ و ٢٢,٢٥٢ ، ٢٤,٤٦٦ و ٢٢,٢٠٥)% في الموقعين (١) و (٤) بالترتيب. ويلاحظ من الأشكال أن بعض المبيدات سُجِّلت لها نِسب مئوية متساوية في بعض المواقع؛ إذ تساوت النسب المئوية لمركبات Endrin، Trans-Chordane، Delta-BHC و Beta-BHC في الموقعين (١) و (٤)

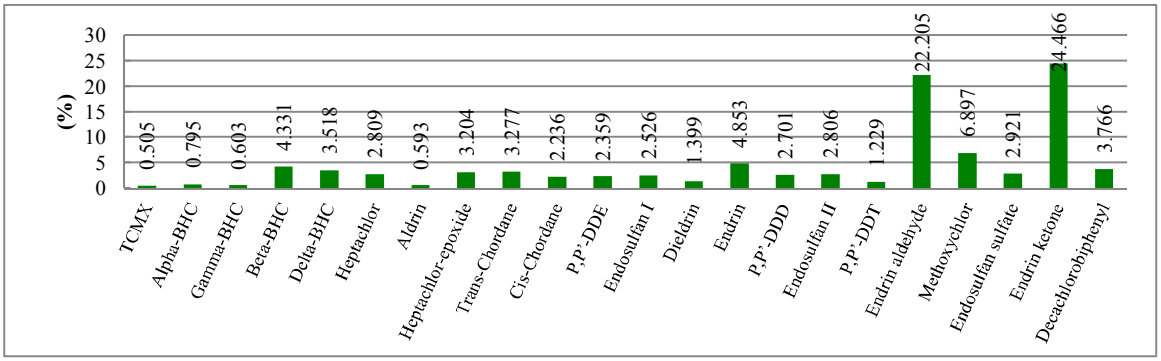
والتي بلغت (٤,٨٥٤، ٣,٢٧٣، ٣,٥١٥ و ٤,٣٣١)%، على التوالي فضلاً عن أن المبيدات الأخرى في الموقع (٤) كانت أعلى قليلاً بنسبها المئوية من نظيراتها في الموقع (١).



شكل (٢): النسب المئوية للمجموع الكلي السنوي لتراكيز المبيدات العضوية المكلورة في أسماك الشلك *A. vorax* من الموقع (١)



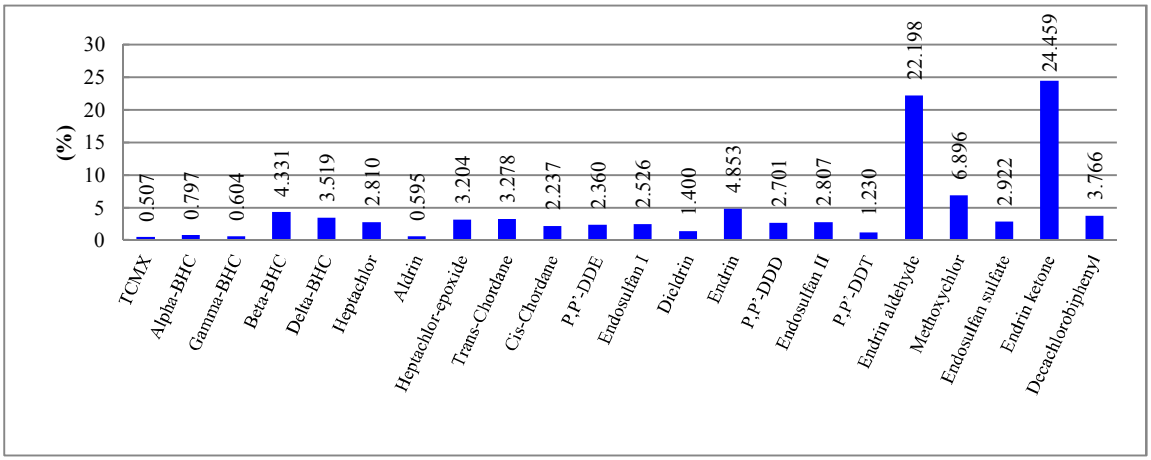
شكل (٣): النسب المئوية للمجموع الكلي السنوي لتراكيز المبيدات العضوية المكلورة في أسماك الشلك *A. Vorax* من الموقع (٤)



شكل (٤): النسب المئوية للمجموع الكلي السنوي لتراكيز المبيدات العضوية المكلورة في أسماك الشلك *A. vorax* من الموقع (٥)

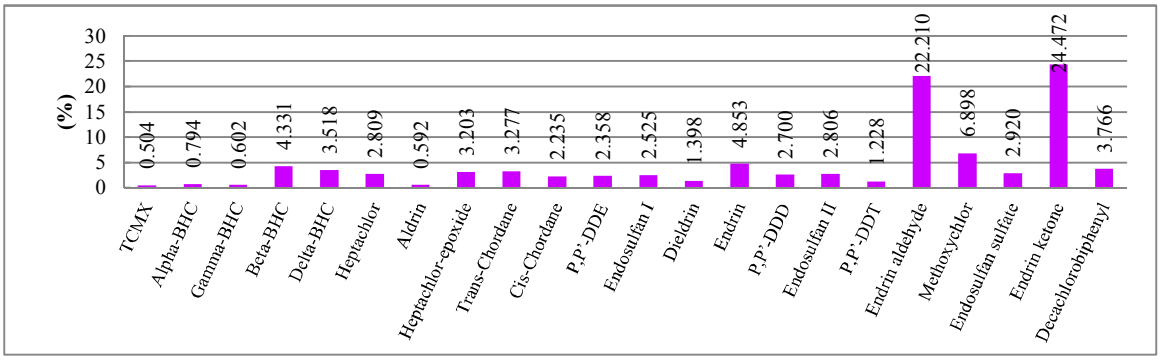
٢- المبيدات العضوية المكلورة في أسماك الحمري *B. luteus*

الشكلان (٥ و ٦) يُظهِران أنَّ النسب المئوية للمجموع الكلي السنوي لتراكيز المبيدات العضوية المكلورة في أسماك الحمري من الموقعين (١ و ٤) بلغت الغالبية منها أعلى النسب في الموقع الأول مقارنةً بالموقع الرابع بإستثناء مركبي Endrin Ketone و Endrin aldehyde اللذين بلغت نسبتهما المئوية في الموقع ٤- (٢٤,٤٧٢ و ٢٢,٢١٠)%، على التوالي أعلى مما هما عليه في الموقع-١ (٢٤,٤٥٩ و ٢٢,١٩٨)% بالترتيب، فضلاً عن أنَّ النسب المئوية لمركبات (Beta-BHC، Endrin و Decachlorobiphenyl) ظهرت متساوية في الموقعين حيث بلغت (٤,٣٣١، ٤,٨٥٣ و ٣,٧٦٦)%، على التوالي. وسُجِّلت لمركب Methoxychlor نسبة مئوية في الموقع (٤) أعلى قليلاً مما هي عليه في الموقع (١) والتي بلغت (٦,٨٩٨ و



٦,٨٩٦)% على التوالي.

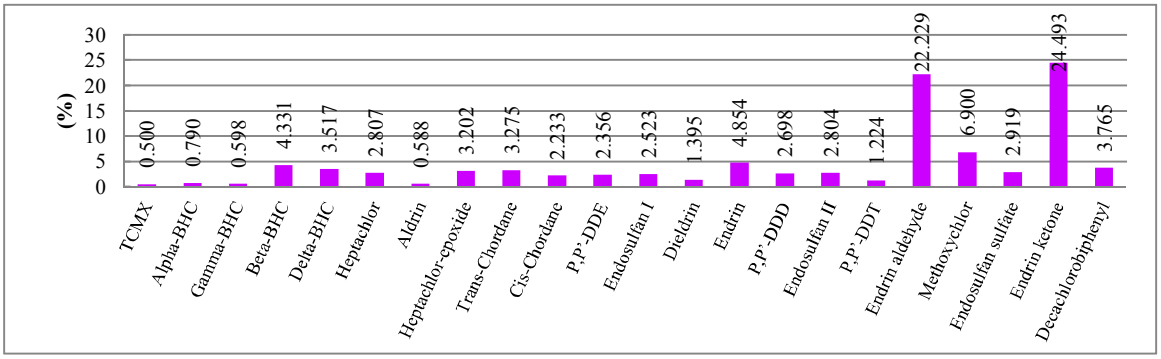
شكل (٥): النسب المئوية للمجموع الكلي السنوي لتراكيز المبيدات العضوية المكلورة في أسماك الحمري *B. luteus* من الموقع (١)



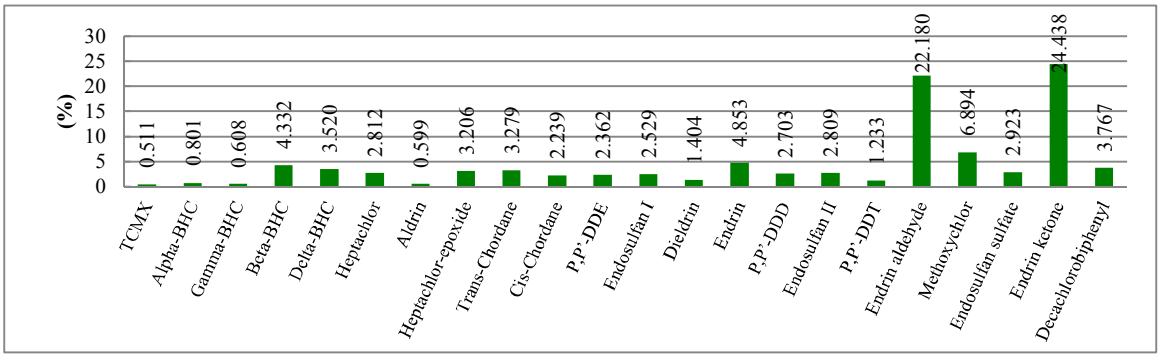
شكل (٦): النسب المئوية للمجموع الكلي السنوي لتراكيز المبيدات العضوية المكلورة في أسماك الحمري *B. luteus* من الموقع (٤)

٣- المبيدات العضوية المكلورة في أسماك النباش *B. barbulus*

أسماك النباش في الموقع-٤ (شكل ٧) حُدِّدت فيها أعلى النسب المئوية للمركبات العضوية المكلورة Endrin Ketone، Methoxychlor، Endrin aldehyde و Endrin والبالغة (٢٤,٤٩٣، ٦,٩٠٠، ٢٢,٢٢٩ و ٤,٨٥٤)%، على التوالي. وأن المبيدات الأخرى عدا المذكورة آنفاً المحددة في كِلا الموقعين كانت أعلى بنسبها المئوية في الموقع-٥ (شكل ٨) مقارنةً بما هي عليه في الموقع-٤.



شكل (٧): النسب المئوية للمجموع الكلي السنوي لتراكيز المبيدات العضوية المكلورة في أسماك النباش *B. barbulus* من الموقع (٤)



شكل (٨): النسب المئوية للمجموع الكلي السنوي لتراكيز المبيدات العضوية المكلورة في أسماك النباش *B. barbulus* من الموقع (٥)

المناقشة Discussion

تناولت الدراسة الحالية تحديد المبيدات العضوية المكلورة في الأسماك من مواقع مختلفة لنهر الفرات؛ وأول هذه المبيدات هو مركب TCMX (Tetrachlorometaxylene) المشتق من كلورة *m*-xylene الذي يتم فيه إستبدال ذرات الهيدروجين العطرية الأربعة بذرات الكلور، ويستعمل كمعيار داخلي في تحليل العضويات المكلورة لا سيَّما المبيدات الحشرية العضوية المكلورة. وأظهرت النتائج أن أعلى نسبة مئوية لتراكيز المبيد TCMX في الأسماك إختلفت فيما بينها من حيث تراكيز المبيد فيما بين المواقع إذ عُزلت أسماك الشلك من ثلاثة مواقع هي (١ و ٤ و ٥)، والأخير أعطى أعلى معدلاً لتركيز المبيد TCMX في الأسماك بينما عُزِلت أسماك الحمري من الموقعين (١ و ٤) فقط إذ كانت نسبة المبيد أعلى في الموقع (١) منه في الموقع (٤) والأمر يختلف

أيضاً في سمك النباش الذي عُزِلَ من الموقعين (٤ و ٥) فقط والأخير كان الأعلى تأثيراً في نسبة المبيد في الأسماك مقارنةً بالموقع (٤). وهذه النتائج جاءت أعلى مما وجدهُ (Williams, 2013) من تراكيز لمبيد TCMX. وفيما يخص مركبات Alpha-BHC ، Gamma-BHC، Beta-BHC و Delta-BHC فأن المركب Benzene hexachloride (BHC) ذا الصيغة الجزيئية ($C_6H_6Cl_6$) واحد من الآيزوميرات المتعددة لمركبات 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane المتشكلة بواسطة تأثير الضوء على إضافة الكلور إلى البنزين، وأحد هذه الآيزميرات (Gamma-BHC) هو مبيد حشري يسمى Lindane (Brandenberger and Robert, 1997). وبيَّنت النتائج أن هذه المركبات إختلفت نسبتها المئوية في الأسماك إذ تفوّقت في الموقع (٥) لأسماك الشلك والنباش وفي الموقع (١) لسمك الحمري.

الألدرين Aldrin مركب هيدروكربوني حلقي أليفاتي (Alicyclic) أقل مقارمة للأكسدة من المركبات الأروماتية (Aromatics) ويتأكسد في البيئة سريعاً إلى Dieldrin (Pandey *et al*., 2011). وهو مبيد حشري (Insecticide) يستعمل في قتل أحياء التربة فيؤثر سلباً على الطيور والأسماك والبشر. أما Dieldrin فهو ناتج من أكسدة ألـ Aldrin في البيئة وهو أيضاً من المبيدات المستعملة لمكافحة الحشرات التي تعيش في الترب الزراعية. ولوحظَ من نتائج الدراسة الحالية أن تراكيز المبيدين بلغت أعلاها في الموقع (٥) بالنسبة لأسماك الشلك والنباش وفي الموقع (١) بالنسبة لأسماك الحمري فقط مقارنةً بالمواقع الأخرى. وفيما يتعلق بزيادة هذه المركبات فيشير ذلك إلى وجود مصدر حديث لدخول مبيد الألدرين إلى المياه وهو عن طريق الصيد (الحلفي، ٢٠٠٥) أو عن طريق الزراعة أو ناتج من الترسيب الجوي. وأن زيادة تراكيز الدايلدرين على حساب الألدرين يدل على التحول العالي للألدرين إلى الدايلدرين وبالتالي تُستهلك هذه المبيدات من قِبل النباتات والأسماك والكائنات الأخرى في البيئة المحيطة وتراكمها في أجسامها. وجاءت نتائج الدراسة الحالية أعلى من نتائج (Mallin *et al*., 2011) على أسماك *A. calva* شمال كارولاينا في الولايات المتحدة الأمريكية.

أما مبيد الكلوردين Chlordane فهو مركب معقد من أكثر من ١٢٠ مركباً مختلفاً ترتبط مع بعضها هيكلياً ويتحول فيها إلى أشكالٍ أخرى بضمنها (Cis-Chlordane و Trans-Chlordane) (Bondy *et al*., 2000). وهو أيضاً من المبيدات التي تسمى بـ Cyclodiene المشتقة من hexachlorocyclopentadiene وعند كلورة هذا المعقد يتحول إلى مركب آيزوميري (Cis أو Trans) أو α أو β (Dearth and Hites, 1991) وهو من المبيدات الزراعية المستعملة للقضاء على الحشرات والكائنات الأخرى بضمنها الطيور (Liu *et al*., 2009). حُدِّدت تراكيز الكلوردين بصورتيه (Trans و Cis) لعينات الأسماك إذ بلغت تراكيز المبيدين Trans-Chlordane و Cis-Chlordane في الأسماك أعلاها في أسماك الشلك والنباش ضمن الموقع (٥) وفي أسماك الحمري ضمن الموقع (١) فقط. وهذه النتائج جاءت أعلى مما بلغته أسماك *Barbus brachycephalus caspius* في بحيرة Parishan في إيران وبمعدل بلغ (٠,٠٢٤ و ٠,٠٣٦) نانوغرام/غم وزن جاف على التوالي (Kafilzadeh *et al*., 2012).

مبيدات الإندرين Endrin والأندرين كيتون، ألديهايد Endrin ketone, aldehyde تتكون من الإندرين الذي هو مركب يُنتج عبر مساراتٍ متعددة لأكسدة Hexachlorocyclopentadiene (Robert, 2002) وبفعل الحرارة (حرارة الجو) يتحول Endrin بالدرجة الأولى إلى Endrin ketone وبالدرجة الثانية إلى

Endrin aldehyde (USEPA, 2013). والأندرين مبيد حشري يُرش على أوراق المحاصيل للقضاء على الحشرات وفي السيطرة على القوارض Rodenticide، ويمكن للحيوانات إستقلابه لذلك يتراكم في أنسجتها الدهنية لمدة تصل إلى ١٢ عاماً بعكس الإنسان والأحياء المائية التي يصل إليها عن طريق الغذاء ويكون شديد السمية عليها إذ يُصنف ضمن السموم العصبية. وأظهرت النتائج أن نسبة المبيدات في الأسماك إرتفعت في الموقع (١) لأسماك الشلك بينما إرتفعت في الموقع (٤) في أسماك الحمري والنباش.

تنتج مبيدات الهبتاكلور Heptachlor والهبتاكلور- إيبوكسايد Heptachlor-epoxide من مركب يحوي في تركيبتهِ على سبع ذات كلور وينتج من تحوّل ألـ Chlordane إلى Heptachlor الذي يتحول بدورهِ سريعاً إلى Heptachlor-epoxide أو إلى مركباتٍ أخرى بواسطة العديد من أحياء التربة المجهرية (Dearth and Hites, 1991). وهو من المبيدات المستعملة لقتل حشرات التربة والمحاصيل. وبلغت تراكيز مبيديّ Trans-Chlordane و Cis-Chlordane في الأسماك أعلاها في أسماك الشلك والنباش ضمن الموقع (٥) وفي أسماك الحمري ضمن الموقع (١). وكانت هذه النتائج أعلى مما وجده باحثون آخرون في دراسات عالمية أخرى إذ وُجِدَ أن تراكيز الهبتاكلور-إيبوكسايد في أنسجة الأسماك *L. ramada* و *C. carpio* في أسبانيا كانت بمعدل (٢,٢ و ٢) نانوغرام/غم على التوالي (Salvado *et al*., 2006)، ووجِدَ أن تراكيز الهبتاكلور في العضلات والكبد لأسماك *Amia calva* في نهر Fear كانت غير محسوسة.

وفيما يخص مجموعة الإندوسلفان Endosulfan I، Endosulfan II و Endosulfan sulfate فهي مركبات تشتق من الإندوسلفان الذي يشتق من Hexachlorocyclopentadiene ويُشابه كيميائياً على وجه التحديد ألـ (Aldrin و Chlordane و Heptachlor)، ويوجد في الطبيعة بنوعين هما (I و II) أما Endosulfan sulfate فينتج من عملية الأكسدة الحاوية على ذرة أوكسجين خارجية مرتبطة بذرة الكبريت (Schmidt *et al*., 2014; Shmidt *et al*., 2001). سجلت مركبات الأندوسلفان أعلى تراكيزاً لها في الأسماك في الموقع (١) لأسماك الحمري بينما سجلت في الموقع (٥) أعلى التراكيز لأسماك النباش والشلك على التوالي.

مبيد DDT (Dichlorodiphenyltrichloroethane) يعرف بأنه مركب مُشابهِ في هيكلهِ لمركب Methoxychlor وهو غير ذائب في الماء ولا يُنتج طبيعياً وإنما يُنتج من تفاعل Chloral (CCl_3CHO) مع Chlorobenzene (C_6H_5Cl) بوجود حامض الكبريتيك كعامل مساعد، ويوجد في الطبيعة بصورٍ عِدة منها P,P'-DDE (Dichlorodiphenyl dichloroethylene) و P,P'-DDD (Dichlorodiphenyl dichloroethane) (Jubb, 1975). وهو واحد من أكثر المبيدات الحشرية شيوعاً في العراق إذ إستعملَ في السبعينيات بكمياتٍ كبيرة في السيطرة على الحشرات في الدوائر الزراعية والصحية، وقد منعَ إستعمالهُ لمقاومتهِ للتحلل وبقائهِ في البيئة لمدد طويلة فضلاً عن تراكمهِ عبر السلسلة الغذائية. وبينت النتائج أن تراكيز مبيدات ألـ DDT كانت في أنواع الأسماك مختلفة فيما بينها إذ إرتفعت في سمك الشلك والنباش ضمن الموقع (٥) بينما في سمك الحمري زادت ضمن الموقع (١). وإن الزيادة في تراكيز مركبات DDT في محددات الدراسة الحالية يمكن تفسيره على أن الأحياء المجهرية لا سيَّما الهائمات النباتية تزدهر في فصل الربيع والصيف فينتج تحلل لاهوائي للرواسب السطحية فتنتقل هذه المركبات إلى المياه بتراكيز قليلة نتيجةً لحركة تيارات الماء فضلاً عن التيارات المائية التي تنقل هذه المركبات أو ما تحمله الأمطار من الجو (Chen *et al*., 2011) وهذا يفسر وجود مركبات ألـ DDT

في فصل الشتاء بتراكيز أعلى مما هي عليه في باقي الفصول الأخرى وهو ما وجد في الدراسة الحالية التي إتفقت من حيث الزيادة مع Doong *et al*., 2002 و Sundar *et al*., 2010 و Chen *et al*., 2011 والعلي، ٢٠١٢) في بلدان ومواقع مختلفة.

وأن مركب Decachlorobiphenyl يكون متعدد ذرات الكلور (١٠ ذرات) ثنائي الفنيل (Polychlorinated biphenyl) يرمز له (PCB)، وهو مركب كيميائي عضوي مصنّع من إرتباط الكلور بثنائي الفنيل فيتكون بذلك جزيء من حلقتيّ بنزين. ويوجد أكثر من ٢٠٩ مركب عضوي كلوري يتشكّل بـ (١ – ١٠) ذرات كلور وبصيغة كيميائية هي $C_{12}H_{10-X}Cl_X$ (UNEP Chemicals, 1999). وإستعملت مركبات متعدد الكلور ثنائي الفنيل على نطاقٍ واسع في السوائل العازلة والمبرِدة في الأجهزة الكهربائية وورق الكاربون وسوائل نقل الحرارة (Robertson *et al*., 2001). ونظراً لسمية متعددات الكلور ثنائي الفنيل في البيئية وتصنيفها على أنها من الملوثات العضوية الثابتة فأن برلمان الولايات المتحدة الأمريكية (الكونغرس) في عام ١٩٧٩ حظرَ إنتاجها تبعتهُ إتفاقية ستوكهولم لعام ٢٠٠١ بشأن الملوثات العضوية الثابتة (Porta and Zumeta, 2002). ووفقاً لوكالة حماية البيئة الأمريكية (USEPA, 2013) فأن مركبات متعدد الكلور ثنائي الفنيل تسبب السرطان في الحيوانات وهي مواد مسرطنة محتملة للإنسان. ومن النتائج يظهر أن الأسماك إختلفت فيما بينها من حيث تراكيز المبيد في المواقع إذ عُزلت أسماك الشلك من ثلاثة مواقع هي (١، ٤ و ٥)، والأخير أعطى أسماكهِ أعلى معدلاً لتركيز المبيد Decachlorobiphenyl بينما عُزِلت أسماك الحمري من الموقعين (١ و ٤) فقط متساوية فيهما نسبة المبيد، والأمر يختلف أيضاً في سمك النباش الذي عُزِلَ من الموقعين (٤ و ٥) فقط والأخير كان الأعلى تأثيراً في نسبة المبيد في الأسماك مقارنةً بالموقع (٤). وتفوقت النتائج تلك على نتائج العلي (٢٠١٢) التي بلغت تراكيز المبيد في سمك الكارب البروسي *Carassius auratus* ٤١,٤٥ مايكروغرام/كغم وفي سمك الخشني *Liza abu* ٤٥,٩٣ مايكروغرام/كغم والسبب في ذلك قد يعود إلى دخول ذلك المبيد إلى الأسماك عن طريق التغذية أو الترشيح من الغلاصم أو إستعماله في صيد الأسماك والطيور (الحلفي، ٢٠٠٥).

المصادر

الحلفي، مشتاق عبد المهدي عزيز ٢٠٠٥. أثر المبيدات الحشرية في تلوث بيئة أهوار جنوب العراق. مجلة وادي الرافدين لعلوم البحار، ٢٠(١): ٨١–٨٩.

العلي، بلقيس سهيم عباس ٢٠١٢. متبقيات بعض المبيدات الحشرية في مياه ورواسب وأحياء من مناطق شرق هور الحمار، العراق. أطروحة دكتوراه، كلية الزراعة، جامعة البصرة، العراق.

المسعودي، رياض محمد علي عودة٢٠٠٠. الموارد المائية ودورها في الإنتاج الزراعي في محافظة كربلاء. رسالة ماجستير، كلية التربية (أبن رشد)، جامعة بغداد، العراق.

Black, A. and Veatch, C. 2010. White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. Hoboken, NJ. Wiley. First page, Chapter 9.

Bondy, G.S.; Newsome, W.H.; Armstrong, C.L.; Suzuki, C.A.; Doucet, J.; Fernie, S.; Hierlihy, S.L.; Feeley, M.M. and Barker, M.G. 2000. "Trans-Nonachlor and cis-Nonachlor Toxicity in Sprague-Dawley Rats: Comparison with Technical Chlordane". Toxicol. Sci., 58(2): 386–98.

Brandenberger, H.M. and Robert, A.A. 1997. Analytical Toxicology: for clinical, forensic and pharmaceutical chemists. Berlin: Walter de Gruyter. P: 243.

Chen, W.; Jing, M.; Bu, J.; Burnet, J.E.; Qi, S.; Song, Q.; Ke, Y.; Miao, J.; Liu, M. and Yang, C. 2011. Organochlorine pesticide in surface water and sediments from the Peacock River drainage basin in Xinjiang, China: a study of an arid zone in Central Asia. Environ. Monit. Assess., 177: 1-21.

Chorpa, A.K.; Sharma, M.K. and Chamoli, S. 2011. Bioaccumulation of organochlorine pesticide in aquatic system – an overview. Environ. Monit. Assess., 173: 905–916.

Clugston, M. and Fleming, R. 2000. Advanced Chemistry (1st Ed.). Oxford Publishing. P: 108.

Dearth, M.A. and Hites, R.A. 1991. Complete analysis of technical chlordane using negative ionization mass spectrometry. Environ. Sci. Technol., 25(2): 245–254.

Doong, R.A.; Peng, C.K.; Sun, Y.C.; and Liao, P.L. 2002. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from Wu-Shi River Estuary, Taiwan. Marine Pollut. Bull., 45: 246-253.

El-Shahawi, M.S.; Hamza, A.; Bashammakhb, A.S. and Al-Saggaf, W.T. 2010. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. Talanta, 80: 1587–1597.

Jubb, A.H. (1975). Basic Organic Chemistry, Part 5. Industrial Products. London: Wiley.

Kafilzadeh, F.; Shiva, A.H.; Malekpour, R. and Azad, H.N. (2012). Determination of organochlorine pesticide residues in water, sediments and fish from lake Parishan, Iran. World J. Fish and Marine Sci., 4(2): 150–154.

Kaur, M.; Sharma, J.K.; Gill, J.P.; Aulakh, R.S.; Bedi, J.S. and Joia, B.S. 2008. Determination of organochlorine pesticides residues in freshwater fish species in Punjab, India. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 80(2): 154–157.

Liu, W.; Ye, J. and Jin, M. 2009. Enantioselective phytoeffects of chiral pesticides. J. Agric. Food Chem., 57(6): 2087–2095.

Mallin, M.A.; McIver, M.R.; Fulton, M. and Wirth, E.D. 2011. Elevated levels of metals and organic pollutants in fish and clams in the Cape Fear River watershed. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 61: 461-471.

Pandey, P.; Khillare, P.S. and Kumar, K. 2011. Assessment of organochlorine pesticide residues in the surface sediments of river Yamuna in Delhi, India. J. Environ. Protection, 2: 511-524.

Porta, M. and Zumeta, E. 2002. "Implementing the Stockholm treaty on persistent organic pollutants". Occupational and Environ. Med., 10(59): 651–652.

Ritter, L.; Solomon, K.R.; Forget, J.; Stemeroff, M. and Leary, C.O. 2006. Persistent organic pollutants and assessment report on: DDT – Aldrin – Dieldrin – Endrin – Chlordane – Heptachlor – Hexachlorobenzene – Mirex-Toxaphene – Polchlorinated Biphenyls Dioxins and Furans. The International Program on Chemical Safety (IPCS) within the Framework of the Inter-Organization Program for the Sound Management of Chemicals (IOMC).

Robert, L. (2002). Metcalf "Insect Control" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". Wiley-VCH, Weinheim.

Robertson, Y.; Larry, W.; Hansen and Larry, G. 2001. PCBs: recent advances in environmental toxicology and health effects. Lexington, Ky.: University Press of Kentucky. P: 11.

Salvado, V.; Quintanta, X.D. and Hidalgo, M. 2006. Monitoring of nutrients, pesticides and metals in waters, sediments and fish of a wetland. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 51: 377-386.

Sarkar, S.K.; Bhattacharya, B. D.; Chatterjee, M.; Alam, A.; Satpathy, K. K. and Jonathan, M.P. 2008. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticide residues in tropical coastal environment of India: An overview. Environ. Int., 34: 1062-1071.

Schmidt, W.F.; Bilboulian, S.; Rice, C.P.; Fettinger, J.C.; McConnell, L.L. and Hapeman, C.J. 2001. Thermodynamic, spectroscopic, and computational evidence for the irreversible Conversion of β- to α-endosulfan. J. Agric. Food Chem., 49(11): 5372-5376.

Schmidt, W.F.; Hapeman, C.J.; McConnell, L.L.; Mookherji, S.; Rice, C.P.; Nguyen, J.; Qin, J.; Lee, H.; Chao, K. and Kim, M.S. 2014. Temperature-dependent Raman spectroscopic evidence of and molecular mechanism for irreversible isomerization of β-endosulfan to α-endosulfan. J. Agric. Food Chem., 62: 2023-2030.

SCPOP (2001). "Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants". PP: 1–43.

Steel, R.G.D. and Torrie, J. H. 1980. Principles and Procedures of Statistics. A Biometrical Approach. New York, USA, P: 633.

Steinwandter, H. (1992). Development of Microextraction Methods in Residue Analysis. Cairns, T. and Sherma, J., eds. Emerging Strategies for Pesticide Analysis, 3-50. CRC. Boca Raton, F.L.

Sundar, G.; Selvarani, J.; Gopalakrishnan, S. and Ramachandran, S. 2010. Occurrence of organochlorine pesticide pesticide residues in green mussel (*Perna viridis* L.) and water from Ennore creek, Chennai, India. Environ. Monit. Assess., 160: 593-604.

UNEP Chemicals 1999. Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs. United Nations Environment Programme. P: 2.

US Environmental Protection Agency (US EPA) 1996. Method 3630, Revision B. Silica gel Cleanup. SW-846 Manual. Washington, DC, USA.

US Environmental Protection Agency (US EPA) 2002. Method 3570, Revision C. Microscale Solvent Extraction (MSE), 9p, Washington, DC, USA.

US Environmental Protection Agency (US EPA) 2011. Los Angeles Area Lakes TMDLs January 2011 Revised Draft Appendix, H. Methodology for Organochlorine Pesticides and PCBs TMDL Development.

US Environmental Protection Agency (US EPA) 2013. Health Effects of PCBs. 31 January 2013. http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pcbs/pubs/effects.htm.

WHO (World Health Organization) 2004. Guidelines values for chemicals of health significance in drinking water. Guidance Manual for Drinking Water Quality.

Williams, A.B. (2013). Residue analysis of organochlorine pesticides in water and sediments from Agboyi Creek, Lagos. Afric. J. Environ. Sci. Technol., 7(5): 267–273.