Ass. Univ. Bull. Environ. Res. Vol. 11 No. 2, October 2008

AUCES

تقدير متبقيات المبيدات في هواء مصانع المبيدات وتأثيرها على ذكور الجرذان

محمد حمزة السعيد*، صالح عبد الله الدوسري**، رامي جعفر آل سليمان**

* كلية الزراعة – جامعة الأزهر – القاهرة – مصر

**قسم وقاية النبات – كلية علوم الأغذية والزراعة – جامعة الملك سعود

ص. ب. ٢٤٦٠ – الرياض ١١٤٥١ – المملكة العربية السعودية

الملخص :

في هذه الدراسة تم الكشف عن متبقيات المبيدات الموجودة في هواء أحد المصانع المصنعة للمبيدات، بالإضافة إلى مخزن وزارة الزراعة للمبيدات، وتم وضع جرذان التجارب في مصنع المبيدات ليتعرضوا إلى نفس الملوثات التي يتعرض لها العمال، وقد تم استخلاص عينات الهواء المجمعة على أنبوبة XAD-2، بمحلول التلوين: أسيتون بنسبة ١:٩ (حجم:حجم)، واستخلصت عينات دم بمذيب الهكسان، أما عينات كبد وكُلى جرذان التجارب فتم استخلاصها بمذيب الاثير البترولي، ومن ثم حقنت المستخلصات في جهاز كروماتوجرافي الغازي ذي كاشف النيتروجين الفوسفوري، وكاشف القابض للإلكترونات (GC/NPD-ECD)، أوضحت نتائج التحليل الكيميائي أن عمال مصنع المبيدات يتعرضون إلى نسب أعلى من الحدود المسموح يومياً بها للتعرض لمتبقيات مبيد الديازينون Diazinon، الكلوروبيروفوس Chlorpyrifos، الكاربوسلفان Carbosulfan، آلفا–أندوسلفان α-Endosulfan، بيتا–أندوسلفان β- Endosulfan، حيث أتضح أنهم يتعرضون إلى (٢٥.٠٥، ٦٢.٨٦، ٨.٣١، ٢.٥٥، ١.١) ضعف الحد المسموح للتعرض له يومياً من كل مبيد على التوالي، كما دلت النتائج عن وجود متبقيات الديازينون والكلوربيروفوس والدايمثويت Dimethoate وأندوسلفان Endosulfan التابعة للمبيدات الحشرية، ومبيد البنديمثيالين Pendimethalin الحشائشي، والمبيد الفطري البروبيكونازول Propiconazole، ولوحظ أن عينات الهواء احتوت على متبقيات مبيد الأندوسلفان بنوعيه α- Endosulfan، β-Endosulfan، أما عينات دم وكبد وكُلى جرذان التجارب فقد احتوت فقط على مبيد الأندوسلفان.

المقدمة:

تُعد قضية تلوث البيئة من أهم وأخطر قضايا العصر، والتي تهتم بها كافة المستويات، وهذه المشكلة ليست جديدة .. فمنذُ أقدم العصور كان الإنسان يواجه مشاكل بيئية لكنها قد تختلف تماماً عن المشاكل التي يواجهها إنسان هذا العصر، والذي يتعرض للعديد من الأخطار؛ وذلك نتيجة لتعرضه لمدى واسع من الملوثات البيئية المستحدثة، والتي ليس لها شبيه في البيئة، والتي برزت لظهور النهضة الصناعية الناتجة عن التطور الهائل في العلم والتكنولوجيا، والتي صاحبها ظهور أنواع جديدة من الملوثات الكيميائية الصناعية غير المعروفة من قبل. والجديد في هذه القضية هو زيادة شدة التلوث البيئي الذي

ينشأ أساساً من تراكم المواد الكيميائية غير القابلة للتحلل في النظام البيئي. وتعتبر مبيدات الآفات من أهم وأشد الملوثات الكيميائية المصنعة التي يتعرض لها الإنسان والبيئة معاً، حيث قدرت منظمة الصحة العالمية أن حوالي ثلاثة ملايين حالة تسمم تحدث كل عام معظمها تقع خلال فترة العمل المرتبطة باستخدام المبيدات منها حوالي ٢٢٠ ألف حالة وفاة؛ أي في كل ١٧ دقيقة يموت فرد متسمماً بالمبيدات، وبين كل ١٠-٢٨ دقيقة يتسمم فرد بالمبيدات (WHO/UNEP, 1990). وقد قسمت منظمة الصحة العالمية أنواع التعرض للمبيدات إلى تعرض متعمد ويتمثل في القتل والانتحار، وتعرض غير متعمد ويتمثل في تعرض مهني مزمن قصير الأمد وتعرض غير مهني مزمن قصير الأمد (Koh and Jeyaratnam, 1996).

وتعتبر الصناعة من الدعائم الأساسية لإحداث التنمية الاقتصادية والاجتماعية، إلا أنه مع زيادة التصنيع واتساع آفاقه ازداد انتشار الأمراض المهنية التي تصيب العاملين؛ وذلك لأن العامل يعمل في وسط العوامل الموجودة في مكان عمله لمدة تناهز ثمانِ ساعات يومياً، وهذا يعرف بالتعرض المهني. وتؤثر الأمراض المهنية على كُل أعضاء الجسم تقريباً .. الرئتين والقلب والجهاز الدوري والكُلى الجهاز الهضمي (زيدان، ٢٠٠٣). وينتج عن التعرض المزمن العديد من التأثيرات المختلفة مثل ظهور البؤر السرطانية في الكبد والكلى والرئتين والمخ وغيرها كما يؤدي أيضاً إلى حدوث تشوهات في الأجنة ويسبب الطفرات في الخلية (El-Saeid, 1999).

وقد قام Coggon *et al.* (1991) بدراسة في أربعة مصانع منتجة لمبيدات الحشائش من مجموعة Phenoxy ووجدوا أن وفيات سرطان الرئة تجاوزت ١٩ حالة ممن تعرضوا لتلك المركبات. كما درس Kuo *et al* (1993) التعرض المهني لبخار ورذاذ 4, 4-bipyridyl أثناء تصنيع مبيد الحشائش الباراكوايت Paraquat، وجمعت العينات بواسطة أنبوبة XAD-2، وقد دلت النتائج على تعرض العمال إلى نسب فوق المسموح بها.

وقام Lu ومجموعة عام ٢٠٠٤م بدراسة عن مدى تعرض ١٣ طفلاً يعيشون في المناطق الزراعية لمتبقيات المبيدات عن طريق الاستنشاق، ووجد أنهم يتعرضون إلى مستويات عالية من متبقيات بعض المبيدات، ووجد كل من Masuda *et al.* (2004), Cruz *et al.* (2003), Pitarch *et al.* (2003), John and Sons (2003)، وجود متبقيات المبيدات في عينات الدم الأخوذة.

كما لاحظ Russo *et al.* (2002) وجود متبقيات المبيدات في عينات الكبد والكُلى، وكان تركيزها في الكبد أعلى من الكُلى، ووجد Pitarch *et al.* (2001) متبقيات المبيدات الفوسفورية العضوية والكلورينية العضوية في السوائل الحيوية للإنسان والمقدرة بواسطة جهاز كروماتوجرافيا الغاز، وفي نفس السياق وجد Pant and Srivastava (2000) متبقيات للمبيدات الكلورينية العضوية في السائل المنوي للآدميين.

أهداف البحث:

يهدف البحث إلى تقدير متبقيات المبيدات في كلٍ من دم وكبد وكُلى ذكور جرذان التجارب، ومعرفة مدي الرقابة البيئية لمستويات المبيدات التي يتعرض لها العامل خلال فترة عمله سواء في المصنع أو المخزن من خلال استنشاقه للهواء الملوث بها تم مقارنة النتائج المتحصل عليها بالكميات الموصى بها لدى الجهات الحكومية، وأيضاً لدى إدارة الصحة والسلامة المهنية Occupational Safety and Health Administration "OSHA"، ولدى معهد العمال العالمي للصحة والسلامة National Institute for Occupational Safety and Health "NIOSH".

المواد والطرق :

١- جمع العينات:

تم اتباع طريقة منظمة Niosh and Osha (1994) والتي تنص على أخذ عينات الهواء من داخل مخازن المبيدات أو المصانع من منطقة الخلط والتعبئة أثناء فترة

التشغيل حتى انتهاء عمل نفس اليوم، وذلك بوضع المضخة Universal Sample Pump، في حزام الشخص الذي يعمل في المكان المراد جمع العينات منه حيثُ تم أخذ أربع مكررات لكل مبيد خلال أربعة أيام من إنتاج نفس المبيد، وتم تكرار ذلك مع جميع عينات الهواء. كما وضعت أربعة جرذان في منطقة الخلط والتعبئة التي يتواجد بها العمال في المصنع، وذلك لتعريضهم لمتبقيات المبيدات بهواء تلك المنطقة، حيث تركت الجرذان لمدة خمسة أيام عمل مع مراقبة وتفقد الغذاء والماء، وتم تكرار ذلك على أربعة جرذان أخرى في كل أسبوع ولمدة ١٢ أسبوعاً، مع الأخذ في الإعتبار وجود جرذين كعينة ضابطة بأحد المعامل التطبيقية بالكلية أسبوعياً ولمدة ١٢ أسبوعاً خلال مدة الدراسة، ثم أُخذت عينات الدم من الجرذان مباشرة وجمع الدم في أنابيب خاصة تمنع تجلط الدم، تم تُشرّيح الجرذ بعد أخذ عينات الدم منه وذلك بشق البطن للحصول كلٍ من الكبد، والكُلى.

٢- الطـــرق:

أ- طرق الاستخلاص والتنقية:

* طريقة استخلاص متبقيات المبيدات من عينات الهواء:

تم اتباع طريقة Niosh and Osha (1994) لاستخلاص المبيدات من عينات الهواء المدمصة على أنبوبة XAD-2، وذلك بتفريغ وخلط محتوى أنبوبة XAD-2 مع ٤ مل مخلوط من مذيبي التلوين والأسيتون بنسبة ١:٩ (حجم:حجم)، ثم وضعت القارورة بمحتوياتها بعد غمرها بماء مقطر في حمام الموجات فوق الصوتية لمدة ٣٠ دقيقة، وترشيحها بمرشح HPLC، ثم تركيز العينة باستخدام جهاز التبخير الحراري الدوار Rotary Evaporator إلى حجمها النهائي، وأخذها مع ١ مل من الميثانول في أنبوبة GC تمهيداً لحقنها في جهاز كروماتوجرافيا الغاز لتقدير متبقيات المبيدات بها.

* طريقة استخلاص متبقيات المبيدات من عينات دم الجرذان:

تم اتباع طريقة (عفيفي،٢٠٠٠) لاستخلاص المبيدات من عينات دم الجرذان حيث أُخذ ٢ مل ووضعت في أنابيب جهاز الطرد المركزي، وأضيف إليها ٦ مل من مذيب الهكسان عالى النقاوة، ثم رجت العينات على جهاز الرج الدائري، لمدة ساعتين على سرعة ٥٠-٥٥ لفة/دقيقة، ثم عمل الطرد المركزي للعينات لمدة خمس دقائق على سرعة ٢٠٠٠ لفة/دقيقة، وأخذ منها ٥ مل من الطبقة العلوية، وتركيز العينه باستخدام جهاز التبخير الحراري الدوار لتصل إلى الحجم النهائي ١ مل لتنقيتها، والذي تم باستخدام عمود SPE من نوع Florisil المضاف إليه ١ مل من كبريتات الصوديوم اللامائية لامتصاص الرطوبة والمهيئ بمذيب الهكسان، ثم مررت العينة المستخلصة على العمود المهيئ وازيحت باستخدام ٦ مل من مذيب الهكسان واستقبل المزاح في وعاء، ثم ازيح مرة أخرى باستخدام ٦ مل من خليط مذيب ميثيلين الكلورايد مع الهكسان بنسبة (١:٥)، واستقبال المزاح في وعاء ثم وضع المزاحين من العينة الواحدة معاً وتركيزهما باستخدام جهاز التبخير الحراري الدوار إلى حجمها النهائي، وأخدها مع ١ مل ميثانول في أنبوبة GC تمهيداً لحقنها في جهاز كروماتوجرافي الغاز GC لاستكمال عملية التحليل.

* طريقة استخلاص متبقيات المبيدات من عينات كبد وكُلى الجرذان:

تم اتباع طريقة (عفيفي، ٢٠٠٠) في استخلاص المبيدات من عينات كبد وكُلى الجرذان حيث تم وزنها ثم جنست بواسطة جهاز تجنيس الأنسجة الآلي Tissues Homogenizer، ثم خلطت العينة مع وزن معلوم من كبريتات الصوديوم اللامائية حسب وزن الكبد أو الكُلى حيثُ كل ٢٥-٥٠ جم، أضيف إليها ١٠٠ جم من كبريتات الصوديوم اللامائية، ثم تركت لمدة خمس دقائق ثم اضيف إليها أيثير بترولي بحسب وزنها حيثُ كل ٢٥-٥٠ جم يضاف لها ١٥٠ مل أيثير بترولي، وتخلط لمدة دقيقتين ويرشح المخلوط في قمع بوخنر ثم يعاد استخلاصها مرة أخرى باستخدام ١٠٠ مل أيثير بترولي، وتخلط لمدة

دقيقتين ثم ترشح وتغسل جدران الكأس بثلاث دفعات من أيثير بترولي ٢٥-٥٠ مل، ثم ترشح مرة أخرى، وتمرر العينة بعد ذلك على عمود الكرموتوجرافي المعبأ بكبريتات الصوديوم اللامائية للتأكد التام من نزع الرطوبة، وفي النهاية تم تركيز العينة باستخدام جهاز التبخير الحراري الدوار للوصول إلى حجمها النهائي ١ مل لتنقيتها، وذلك باستخدام عمود SPE من نوع Florisil المضاف إليه ١ مل من كبريتات الصوديم اللامائية للتأكد من نزع الرطوبة، والمهيئ بمذيب الإيثير البترولي. مررت العينة المستخلصة على العمود المهيئ، وتمت إزاحتها باستخدام ثلاثة مخاليط إزاحة على التوالي حيث يضاف الثاني إلى الأول قبل جفافه، وكذلك بنسبة للمخلوط الثالث، والمخاليط هي: ٦% داي إيثيل إيثر في إيثير بترولي، ١٥% داي إيثيل إيثر في إيثير بترولي، ٥٠% داي إيثيل إيثر في إيثير بترولي يستقبل المزاج في وعاء ثم تؤخذ المخاليط الثلاثة المزاحة من العينة الواحدة معاً ويتم تركيز العينة باستخدام جهاز التبخير الحراري الدوار إلى حجمها النهائي وتؤخذ مع ١ مل من الميثانول في أنبوبة GC تمهيداً لحقنها في جهاز كروماتوجرافي الغاز GC لاستكمال عملية التحليل.

طريقة التحليل:

قدرت متبقيات المبيدات في كلٍ من عينات الهواء والدم والكبد والكلى، باستخدام جهاز (GC) من نوع Hewlett-Packard، وموديل Agilent 6890N، والمزود بالكاشف القابض للإلكترونات (GC/ECD)، وكاشف النيتروجين الفوسفوري (GC/NPD) والعمود فيه من نوع (HP-5) ثنائي، ٣٠م×٠.٣٢ مم (قطر داخلي)، سمك الفيلم: ٠.٢٥ ميكرومتر. درجة حرارة الفرن المبدئية ٩٠°م لمدة دقيقتين تزداد حتى تصل إلى ٢٥٠°م بمعدل ٢٠°م كل ثلاث دقائق، ودرجة حرارة الكاشف كانت ٣٠٠°م، أما الحاقن وكانت درجة حرارته ٢٢٠°م، والهيليوم هو الغاز الحامل، وتم تأكيد النتائج بواسطة جهاز GC-MS، من نوع Hewlett-Packard، وموديل MSD 5973، الذي يعمل بنظام التصادم الإلكتروني 70 eV والمرتبط بجهاز GC، برنامج الحرارة المبدئية كانت ٦٥°م لمدة دقيقتين حتى تصل إلى ٣٠٠°م لمدة عشرين دقيقة، والغاز المستخدم هو الهيليوم، حيث تم حقن بعض المستخلصات لكلٍ من الهواء، والدم، والكبد، والكُلى، والحصول على التحليل الأيوني الذي يدل ويؤكد على وجود متبقيات المبيدات.

النتائج والمناقشة:

١- متبقيات المبيدات في عينات الهواء:

أوضحت نتائج التحليل الكيميائي لمستخلصات عينات الهواء وجود أحد عشر مبيداً تنتمي إلى ثلاث مجاميع مختلفة للمبيدات، وهي مجموعة المبيدات الحشرية Insecticides والتي تمثل ٧٢.٧٢% من مجموع الأحد عشر مبيداً مجال الدراسة، مجموعة مبيدات الحشائش Herbicides بنسبة ١٨.١٨%، أما المبيدات الفطرية Fungicides ، وكانت نسبتها ٩.٠٩% (جدول ١).

هذا وقد شملت مجموعة المبيدات الحشرية ثمانِ مبيدات انتمت إلى أربع مجاميع هي: مجموعة المبيدات الفسفورية العضوية ومنها مبيد الديازينون. وقد كان أعلى تركيزاً حيث بلغ ٢٥ ميكروجرام/مل في تسع عينات ثم تلاه الكلوربيروفوس (٧ ميكروجرام/مل) في ثمان عينات وبعدهما، الدايمثويت (٠.٥٥٢ ميكروجرام/مل) في أربع عينات، الملاثيون Malathion (٠.٢٣٣ ميكروجرام/مل) في أربع عينات، وكان من ضمن المبيدات الحشرية التي تم الحصول عليها أيضاً مبيد الكاربوسلفان من مجموعة المبيدات الكرباماتية بتركيز ٠.١٩٨ ميكروجرام/مل في أربع عينات، ومبيد السيبرمثرين Cypermethrin من المبيدات البيروثرودية بتركيز ٠.٥٠ ميكروجرام/مل في أربع عينات علاوة على الحصول على مبيدات كلورينية عضوية من بين المبيدات الحشرية (مبيد ألفا- أندوسلفان بتركيز ٠.٠٥٥٩ ميكروجرام/مل) في أربع عينات، ومبيد بيتا- أندوسلفان بتركيز ٠.٠٢٢٣ ميكروجرام/مل في أربع عينات.

أما مجموعة مبيدات الحشائش فقد تم الحصول على مبيدين هما مبيد البروموكسينيل Bromoxynil التابع لمجموعة النيتريلات العضوية بتركيز وصل إلى ٢.٨٥ ميكروجرام/مل في أربع عينات، ومبيد البنديميثالين من مجموعة ثنائي النيتروأنيلات، والذي كان تركيزه ٠.٢٣٨ ميكروجرام/مل في أربع عينات. كذلك تم الحصول على مبيد البروبيكونازول التابع لمجموعة الترايازولات الفطرية بتركيز ٠.٨٣١ ميكروجرام/مل في أربع عينات هواء.

ويتضح مما سبق أنه تم الحصول على تركيزات مختلفة لمتبقيات المبيدات في عينات الهواء أثناء مدة التشغيل المختلفة بالمصنع كما يبينها الجدول (١)، وهذا يتفق مع ما وجده Yao *et al.* (2006) حيثُ وجد أكثر من أربعين نوعاً من المبيدات في عينات الهواء المجمعه بأنبوبة XAD-2.

٢- متبقيات المبيدات في عينات هواء مخزن المبيدات:

أوضحت النتائج وجود متبقي لمبيد الديازينون بتركيز ٠.٠١٦ ميكروجرام/مل في عينات هواء المخزن على الرغم من أن ذلك المبيد لم يكن موجوداً في المخزن، إلا أن ظهوره يدل على أن متبقياته موجودة من جراء استخدامه وتخزينه سابقاً بنفس المخزن، وربما كانت عالقة على ذرات الغبار الموجودة بالمخزن أو بالأتربة المنتشرة على أرضية المخزن، وهذا يتوافق مع (آل مطلق وآخرين، ٢٠٠٥) حيث وجدوا متبقيات المبيدات في أتربة مخازن ومحلات بيع المبيدات بمدينة الرياض، ويبين الشكل (١) متبقيات المبيدات في عينات الهواء خلال مدة الدراسة، والشكل (٢- أ، ب) يبين كروماتوجرامات متبقيات في عينات الهواء المحللة بجهاز (GC/NPD-ECD). وبمقارنة النتائج المتحصل عليها في عينات الهواء مع الحدود المسموح بها لوحظ أن العمال يتعرضون إلى تركيزات أعلى من الحدود المسموح بها دولياً، وهذا يتوافق مع ما لاحظه كلٍ من Kuo *et al.* (1993)، Lu *et al.* (2004) من أن العمال يتعرضون إلى نسب أعلى من الحدود المسموح بها لمعظم متبقيات المبيدات المعرضين لها.

ويقارن الجدول (٢) بين الحدود المسموح بها والنتائج المتحصل عليها، حيث أظهرت النتائج أن عمال المصنع يتعرضون لـ ٢.٧٨ ميكروجرام/مل من مبيد الديازينون، والتي تعادل ٢٥.٠٥ ضعف الحد المسموح بالتعرض له يومياً والمقدر بـ ٠.١١١ ميكروجرام/مل، بينما يتعرض العمال لـ ٦٢.٨٦ ضعف الحد المسموح من مبيد الكلوروبيروفوس حيث يتعرضون يومياً لـ ٠.٨٨ ميكروجرام/مل، بينما الحد المسموح به هو ٠.٠١٤ ميكروجرام/مل، كما يتعرض العمال إلى ٠.٠٤٩ ميكروجرام/مل من مبيد الكاربوسلفان، والتي تعادل ٨.٣١ ضعف الحد المسموح بالتعرض له يومياً والمقدر بـ ٠.٠٠٥٩ ميكروجرام/مل، كما يتعرض العمال تقريباً إلى ٢.٥٥ ضعف الحد المسموح به من مبيد آلفا-أندوسلفان حيث يتعرض العمال يومياً إلى ٠.٠١٤ ميكروجرام/مل مقارنة بالحد المسموح به وهو ٠.٠٠٥٥ ميكروجرام/مل، ويتعرض العمال يومياً لـ ٠.٠٠٦ ميكروجرام/مل مبيد بيتا-أندوسلفان، والتي تعادل ١.١ ضعف الحد المسموح بالتعرض له يومياً والمقدر بـ ٠.٠٠٥٥ ميكروجرام/مل، ولوحظ أن العمال يتعرضون لنسبه أقل من الحد المسموح به من مبيد الملاثيون حيث أن العمال يتعرضون يومياً إلي ٠.٠٥٨ ميكروجرام/مل والحد المسموح هو ٠.٦٨ ميكروجرام/مل.

ويبين الشكل (١) متبقيات المبيدات في عينات الهواء خلال مدة الدراسة، والشكل (٢-أ، ب) يبين كروماتوجرامات متبقيات في عينات الهواء المحللة بجهاز (GC/NPD-ECD).

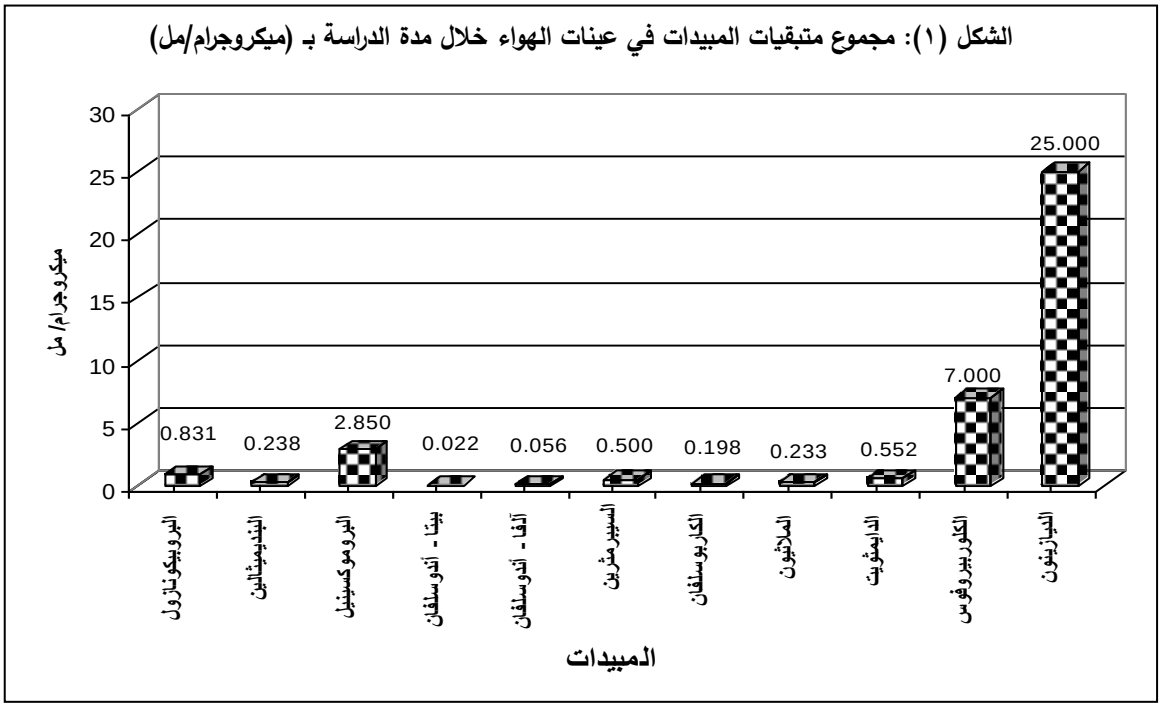
جدول (١): مجموع متبقيات المبيدات في عينات الهواء التي تعرض لها العمال خلال مدة الدراسة

اسم المبيد	تركيز متبقيات المبيدات بـ(ميكروجرام/مل) في العينات									مجموع تركيز متبقي المبيد في الهواء ±SD*
	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩	
أولاً- المبيدات الحشرية :										
الديازينون Diazinon	٦.٠٠	٣.٨٣	٤.٨١	٦.٨٩	١.٢٧	٠.٣٣٦	٠.٥٠١	٠.٠١	٠.٨٨	٢.٦٧±٢٥
الكلوربيروفوس Chlorpyrifos	٢.١٩٣	١.٠٦٩	٠.٥٨٦	١.٥٨٢	٠.٢٤٧	٠.٤٩١	٠.٢٥٢	٠.٢٠٧	-	٠.٧٣±٧
الدايمثويت Dimethoate	٠.١٤٢	٠.١١٢	٠.١٣٥	٠.١٦٣	-	-	-	-	-	٠.٠٢١±٠.٥٥٢
الملاثيون Malathion	٠.٠٥٤	٠.٠٤٥	٠.٠٧٤	٠.٠٦	-	-	-	-	-	٠.٠١٢±٠.٢٣٣
الكاربوسلفان Carbosulfan	٠.٠٤١	٠.٠٤٧	٠.٠٥٨	٠.٠٥٢	-	-	-	-	-	٠.٠٠٧±٠.١٩٨
السيبرمثرين Cypermethrin	٠.١٣١	٠.١٢٣	٠.١٢٥	٠.١٢١	-	-	-	-	-	٠.٠٠٤±٠.٥
ألفا- أندوسلفان α -Endosulfan	٠.٠١٩٢	٠.٠٠٥٣	٠.٠٠٧٤	٠.٠٢٤	-	-	-	-	-	٠.٠٠٩±٠.٠٥٥٩
بيتا- أندوسلفان β- Endosulfan	٠.٠٠٦	٠.٠٠٥١	٠.٠٠٥٧	٠.٠٠٥٥	-	-	-	-	-	±٠.٠٢٢٣ ٠.٠٠٠٤
ثانياً-مبيدات الحشائش:										
البروموكسينيل Bromoxynil	٠.٦٥	٠.٧٨	٠.٧٠	٠.٧٢	-	-	-	-	-	٠.٠٥٤±٢.٨٥
البنديميثالين Pendimethalin	٠.٠٩٨	٠.٠٣٥	٠.٠٢١	٠.٠٨٤	-	-	-	-	-	٠.٠٤±٠.٢٣٨
ثالثاً- المبيدات الفطرية:										
البروبيكونازول Propiconazole	٠.٢٣١	٠.٢٠١	٠.١٩٩	٠.٢٠	-	-	-	-	-	٠.٠٢±٠.٨٣١

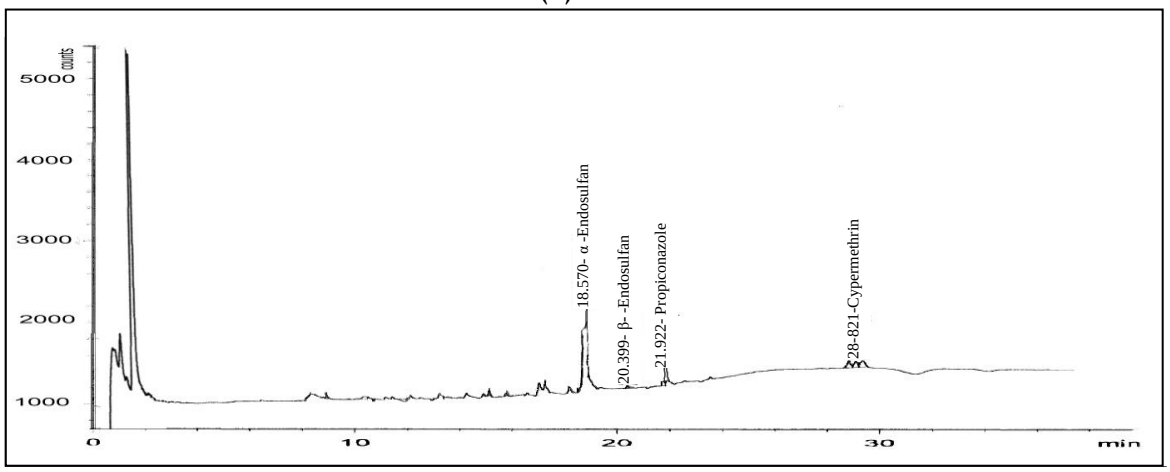
* الأنحراف المعياري ±SD

ـ لايوجد إنتاج للمبيد ولم يكتشف

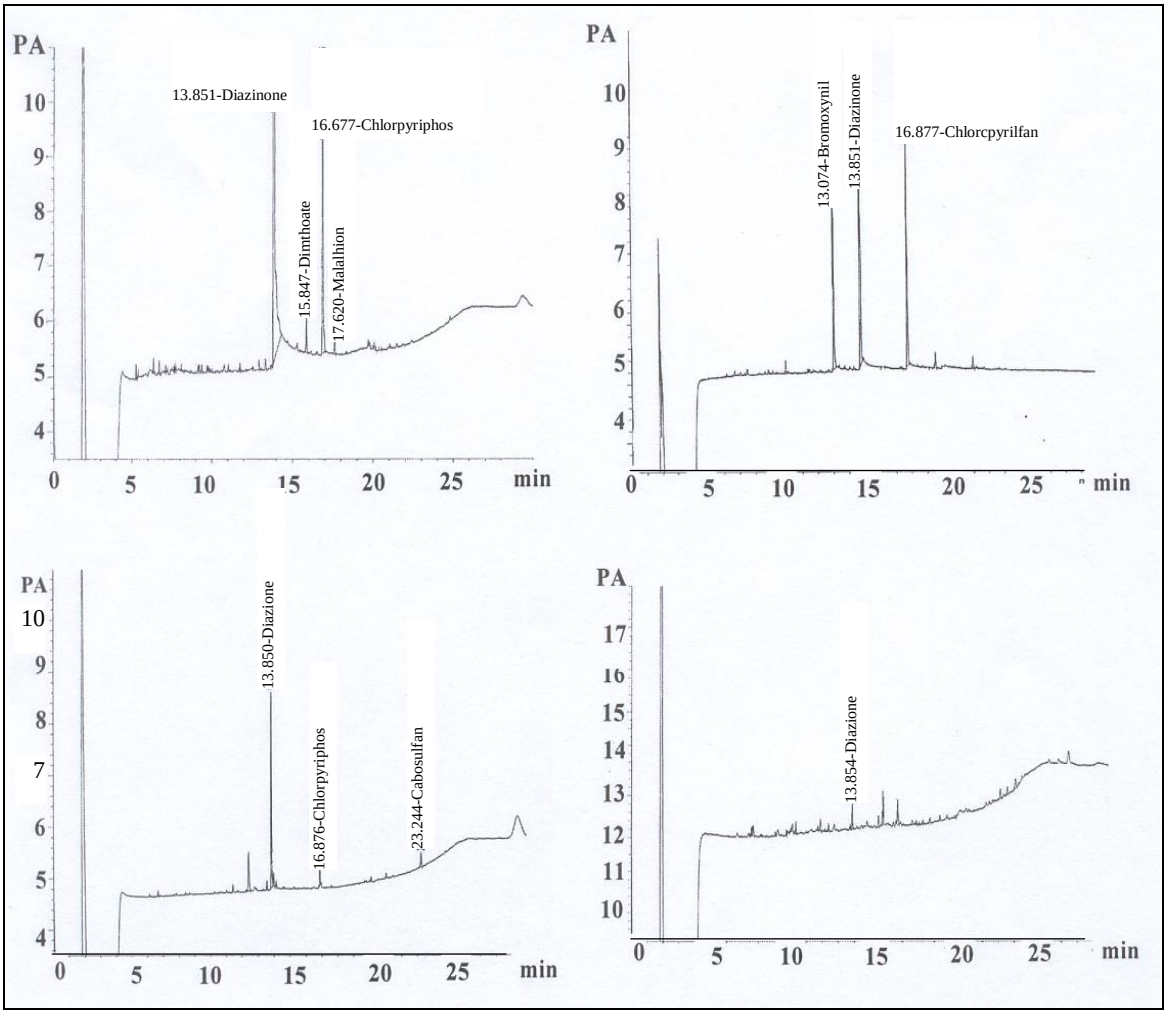
الشكل (١): مجموع متبقيات المبيدات في عينات الهواء خلال مدة الدراسة بـ (ميكروجرام/مل)



الشكل (٢)



أ- متبقيات المبيدات في عينات الهواء المحللة بجهاز GC/ECD



ب- متبقيات في عينات الهواء المحللة بجهاز GC/NPD

جدول (٢): مقارنة نتائج متبقيات المبيدات في الهواء التي تعرض لها العمال بالحدود المسموح التعرض لها حسب منظمتي NIOSH و OSHA لمدة ٨ ساعات.

مجموعة المبيدات	المبيد	تركيز متبقي المبيد في عينة الهواء * (ميكروجرام/مل)	الحدود المسموح بها (ميكروجرام/مل)
المبيدات الحشرية	الديازينون	٢.٧٨	٠.١١١
	الكلوربيروفوس	٠.٨٨	٠.٠١٤
	الدايمثويت	٠.١٣٨	•NA
	الملاثيون	٠.٠٥٨	٠.٦٨
	الكاربوسلفان	٠.٠٤٩	٠.٠٠٥٩
	السيبرمثرين	٠.١٣	NA
	ألفا- أندوسلفان	٠.٠١٤	٠.٠٠٥٥
	بيتا- أندوسلفان	٠.٠٠٦	٠.٠٠٥٥
مبيدات الحشائش	البروموكسينيل	٠.٧١٣	NA
	البنديميثالين	٠.٠٦	NA
المبيدات الفطرية	البروبيكونازول	٠.٢١	NA

• المعلومات غير متوفرة :NA. * حجم عينة الهواء ١٤٤٠ لتراً

٣- متبقيات المبيدات في عينات دم جرذان التجارب:

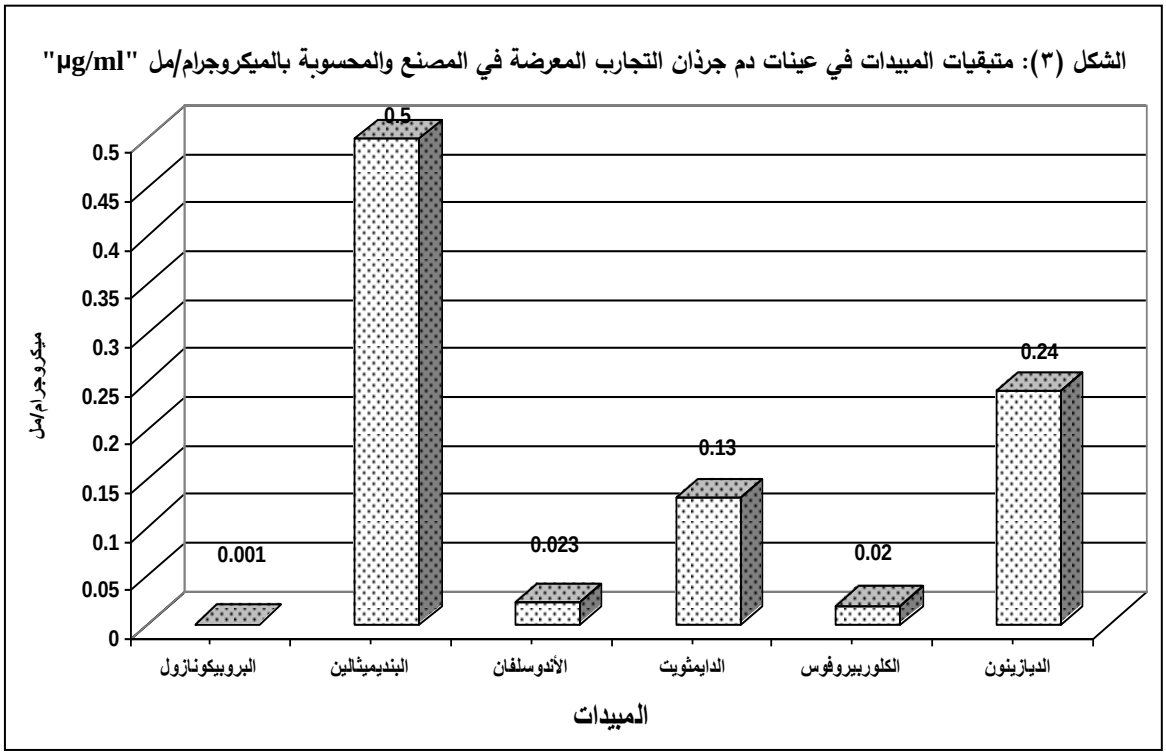
دلت النتائج على وجود متبقيات المبيدات في عينات دم جرذان التجارب المعرضة لهواء منطقة الخلط والتعبئة في المصنع والمستخلصة بالهكسان، والتي شملت مبيد الديازينون بتركيز ٠.٢٤ ميكرجرام/مل، الكلوربيروفوس بتركيز ٠.٠٢ ميكرجرام/مل، الدايمثويت بتركيز ٠.١٣ ميكرجرام/مل وهي تابعة لمجموعة المبيدات الفسفورية، وتم الحصول على مبيد الأندوسلفان Endosulfan بتركيز ٠.٠٢٣ ميكرجرام/مل التابع للمجموعة الكلورينية العضوية، أما مبيدات الحشائش فقد تم اكتشاف مبيد البنديمثالين التابع لمجموعة ثنائي النيتروأنيلات بتركيز ٠.٥ ميكرجرام/مل، كما تم الحصول على مبيد البروبيكونازول الفطري والتابع لمجموعة الترايازولات بتركيز ٠.٠٠١ ميكرجرام/مل والتي يبينها الجدول (٣)، وهذا يتوافق مع ما وجده كلٍ من Cruz *et al.* (2003) ، John and Sons (2003) ، Pitarch *et al.* (2003)، Ameno *et al.* (2001) ، Volz *et al.* (2001)، (الصعيدي، ٢٠٠٢)، حيث أظهرت نتائج تحليل عينات دم العمال عن وجود نسبة كبيرة من متبقيات المبيدات التي تعرضوا لها أثناء فترة العمل، ويوضح الشكل (٣) متبقيات المبيدات في عينات دم الجرذان المعرضة لهواء منطقة الخلط والتعبئة بالمصنع، والشكل (٤-أ، ب) يبين كروماتوجرامات المتبقيات في عينات الدم، والتي تم تحليلها بجهاز (GC/NPD-ECD).

جدول (٣): متبقيات المبيدات في عينات دم جرذان التجارب المعرضة لمدة خمسة أيام

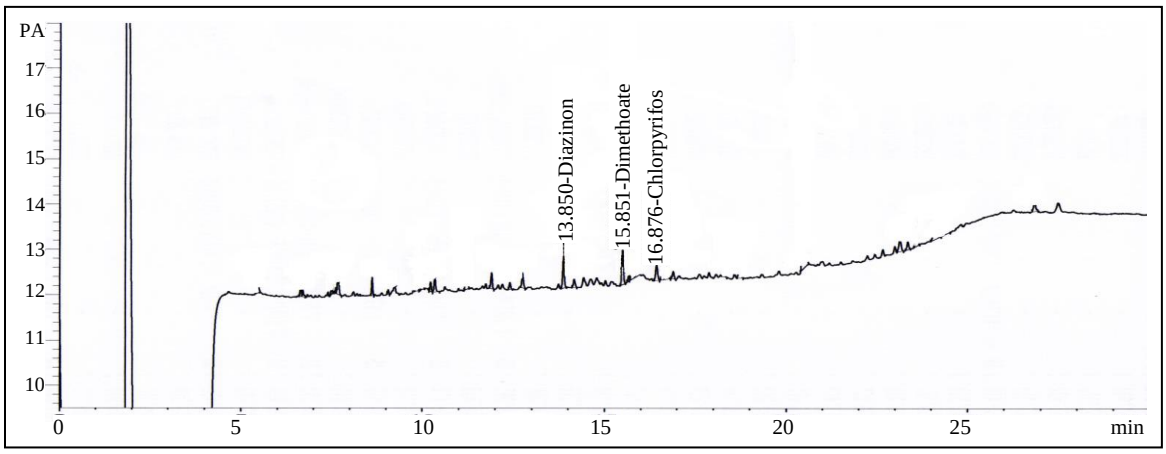
مجموعة المبيدات المتعرض لها	المبيد	حجم الدم (مل)	متوسط تركيز متبقي المبيد في عينات دم (ميكروجم/مل±SD*)	تركيز متبقي المبيد في دم العينات الضابطة (ميكروجم/مل)
المبيدات الحشرية	الديازينون	٢	٠.٠١١±٠.٢٤	•ND
	الكلوربيروفوس	٢	٠.٠٠٢٥ ±٠.٠٢	ND
	الدايمثويت	٢	٠.٠٣٦ ±٠.١٣	ND
	الملاثيون	٢	ND	ND
	الكاربوسلفان	٢	ND	ND
	السيبرمثرين	٢	ND	ND
	أندوسلفان	٢	٠.٣٤ ±٠.٠٢٣	ND
مبيدات الحشائش	البروموكسينيل	٢	ND	ND
	البنديميثالين	٢	٠.١٤٩ ±٠.٥	ND
المبيدات الفطرية	البروبيكونازول	٢	٠.٠٠٠١ ±٠.٠٠١	ND

* الانحراف المعياري : ±SD. * لم يكتشف : ND

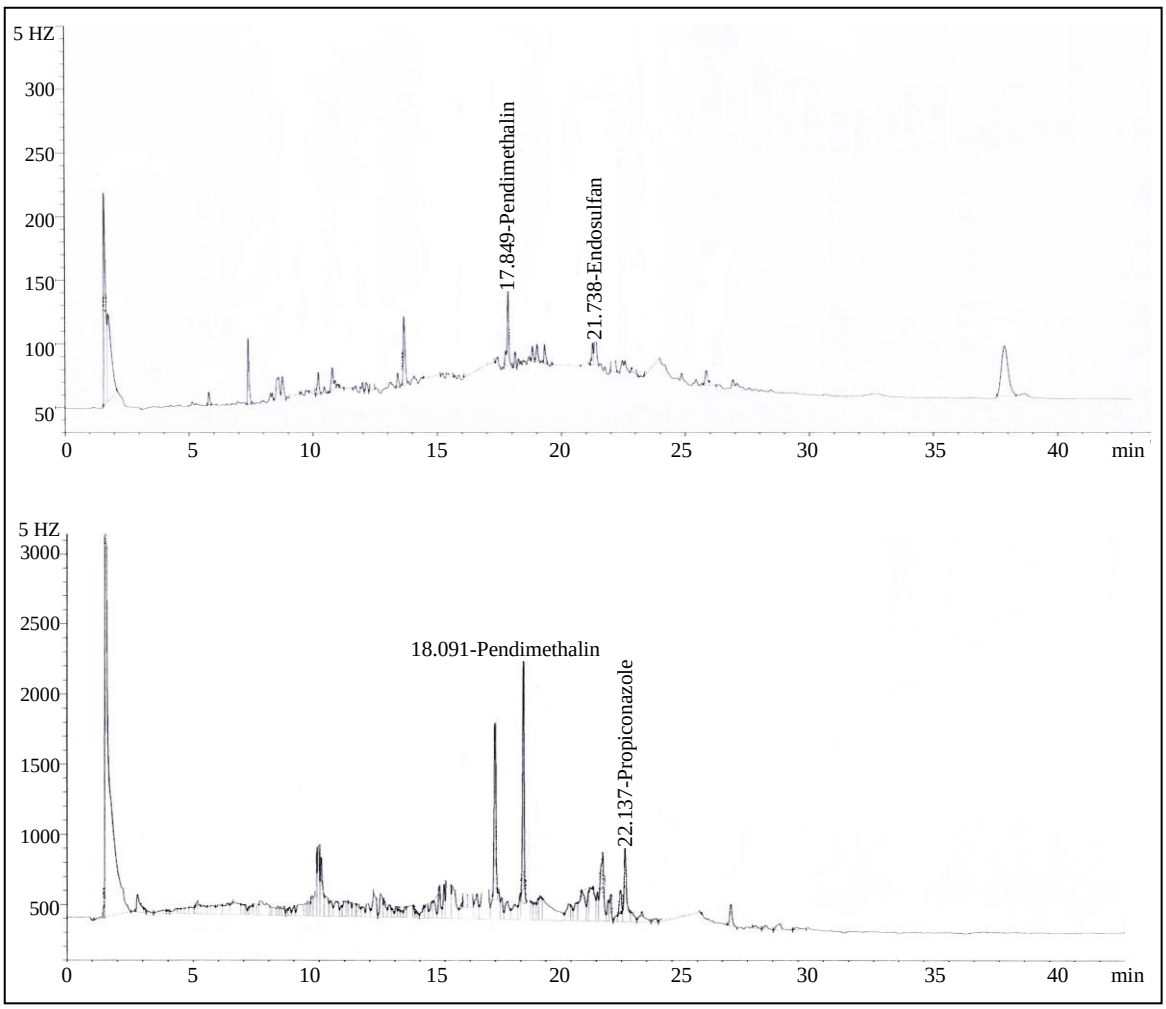
الشكل (٣): متبقيات المبيدات في عينات دم جرذان التجارب المعرضة في المصنع والمحسوبة بالميكروجرام/مل "µg/ml"



الشكل (٤)



أ- متبقيات المبيدات في دم جرذان التجارب والتي تم تحليلها بجهاز GC/NPD



ب- متبقيات المبيدات في دم جرذان التجارب والتي تم تحليلها بجهاز GC/ECD

٤- متبقيات المبيدات في عينات الكبد والكلي لذكور جرذان التجارب:

تم تحليل عينات كبد، وكُلى جرذان التجارب المعرضة لهواء منطقة الخلط والتعبئة في المصنع، والمستخلصة بالأيثير البترولي فوجد فيها نفس نوعية متبقيات المبيدات التي وجدت في عينات الدم بتركيزات مختلفة، حيثُ كانت في الكبد أعلى من الكُلى والتي يبينها الجدولان (٤،٥)، وهذا يتفق مع ما وجده Russo *et al* (2002) أن تركيزات متبقيات المبيدات في عينات الكبد أعلى من تركيزها في عينات الكُلى. ويبين الشكل (٥) متبقيات المبيدات في عينات كبد الجرذان. ويوضح الشكل (٦- أ، ب) كروماتوجرامات المتبقيات في عينات الكبد، والمحللة بجهاز (GC/NPD-ECD)، كما يبين الشكل (٧) متبقيات المبيدات في عينات كُلى الجرذان المعرضة لهواء منطقة الخلط والتعبئة بالمصنع، ويبين الشكل (٨- أ، ب) كروماتوجرامات متبقيات في عينات الكُلى، والمحللة بجهاز (GC/NPD-ECD). وقد لوحظ أن عينات الهواء احتوت على متبقيات مبيد الأندوسلفان بنوعيه α- Endosulfan، β- Endosulfan، أما عينات دم ، وكبد، وكُلى جرذان التجارب المعرضة، فقد كشفت عن وجود متبقي مبيد الأندوسلفان Endosulfan، وهذا ينطبق مع Lauwerys (2001)، حيث وجد متبقيات مبيد الأندوسلفان بنوعيه α- Endosulfan، β- Endosulfan في عينات الهواء، ومتبقي مبيد الأندوسلفان في عينات الدم. وتم تعريف متبقيات المبيدات في جميع العينات المستخلصة بمقارنة وقت ظهور المركبات مع وقت ظهور المركبات القياسية (العيارية) بواسطة جهاز كروماتوجرافي الغاز مع كاشف النيتروجين الفوسفوري (GC-NPD) الذي كشف وجود متبقيات مبيدات الفوسفور العضوية (الديازينون، كلوربيروفوس، الدايمثويت، الملاثيون)، ومبيد البروموكسينيل الحشائشي، ومبيد كاربوسلفان الكرباماتي. بينما استخدم جهاز ذو الكاشف القابض للإلكترونات (GC-ECD)، في الكشف عن مبيد البندامثلين الحشائشي، ومبيد البروبيكونازول الفطري، ومبيد السيبرمثرين البيروثرودي، ومبيد ألفا، وبيتا أندوسلفان الكلوريني العضوي.

هذا وقد تم تأكيد النتائج المتحصل عليها لمتبقيات بعض المبيدات بحقن العينات بجهاز كروماتوجرافي الغاز ذو كشاف مطياف الكتلة (GC/MS)، ويبين الشكل (٩): كروماتوجرامات مطياف الكتلة لبعض متبقيات المبيدات.

٥- تأثير متبقيات المبيدات علي الزيادة في أوزان كبد وكُلى جرذان التجارب:

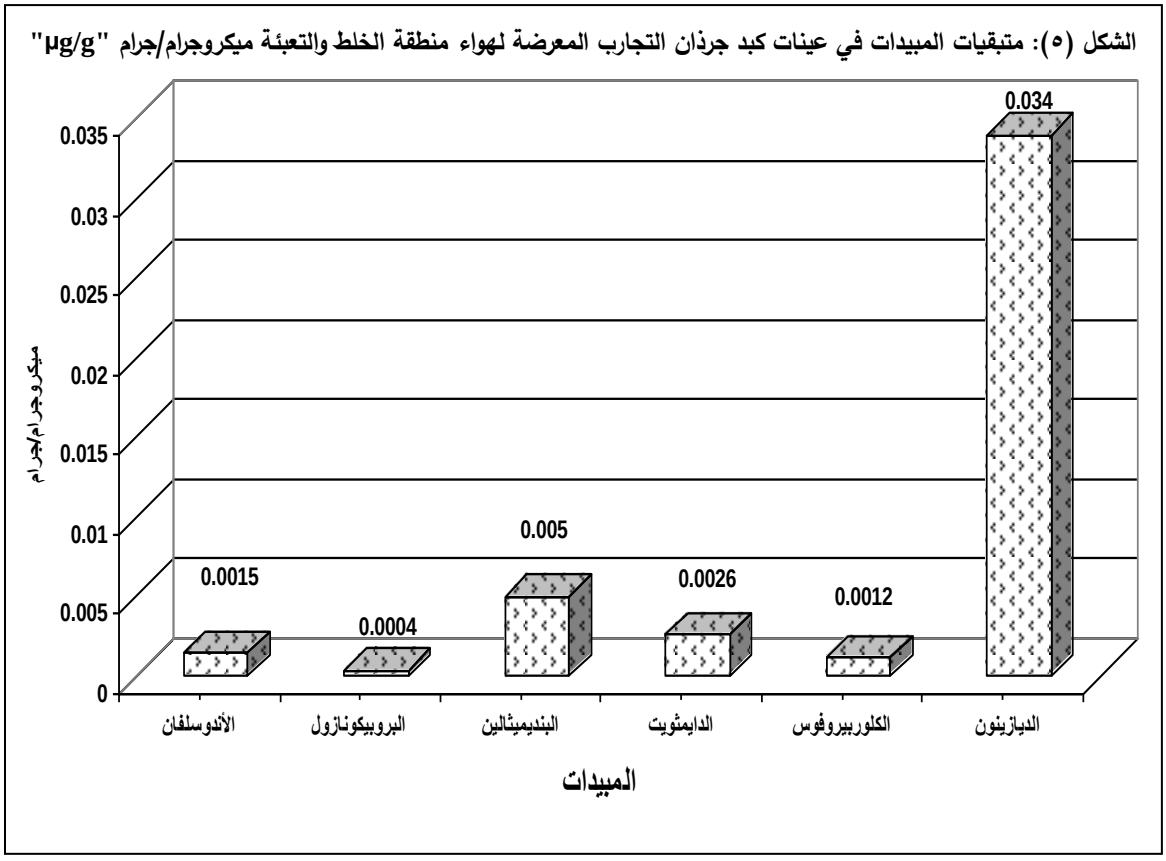
أكدت النتائج حدوث زيادة في أوزان كبد وكُلى جرذان التجارب المعرضة لهواء منطقة الخلط والتعبئة، وذلك بمقارنتها مع أوزان كبد وكُلى العينات الضابطة، وكانت نسبة هذه الزيادة في وزن كلٍ من الكبد والكُلى متقاربة لمعظم مجاميع المبيدات موضع الدراسة، ماعدا مبيد البروبيكونازول الفطري الذي كان تأثيره من حيث نسبة الزيادة في وزن الكبد أعلى من تأثيره من حيث نسبة الزيادة في وزن الكُلى. ويبين الجدول (٦) نسبة هذه الزيادة. ويوضح الشكل (١٠- أ، ب) نسب الزيادة في وزن الكبد والكُلى.

الجدول (٤): متبقيات المبيدات في عينات كبد جرذان التجارب المعرضة لهواء منطقة الخلط والتعبئة بالمصنع لمدة خمسة أيام

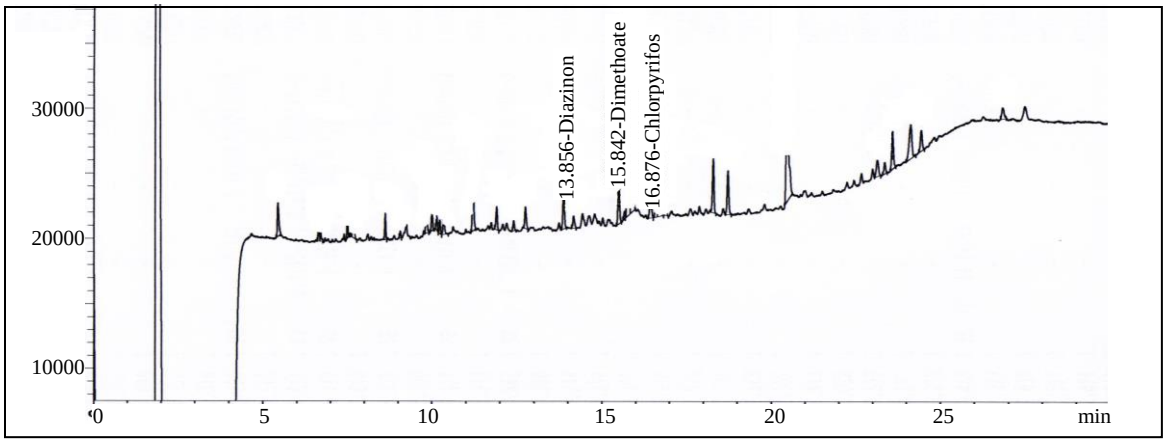
مجموعة المبيدات	المبيد	وزن الكبد (جم)	متوسط تركيز متبقي المبيد في الكبد (ميكروجم/جم±SD*)	تركيز متبقي المبيد في الكبد العينات الضابطة (ميكروجم/مل)
المبيدات الحشرية	الديازينون	١١.٧٨	٠.٠١١ ±٠.٠٣٤	•ND
	الكلوربيروفوس	١١.٧٨	٠.٠٠٠١ ±٠.٠٠١٢	ND
	الدايمثويت	١١.٧٨	٠.٠٠٠١ ±٠.٠٠٢٦	ND
	الملاثيون	١١.٧٨	ND	ND
	الكاربوسلفان	١٠.٩٧	ND	ND
	السيبرمثرين	٨.٨٢	ND	ND
	أندوسلفان	٩.٤٢	٠.٠٠٠٤ ±٠.٠٠١٥	ND
مبيدات الحشائش	البروموكسينيل	٩.٧٩	ND	ND
	البنديميثالين	٩.٤٢	٠.٠٠٠٦ ±٠.٠٠٥	ND
المبيدات الفطرية	البروبيكونازول	١٠.٠٤	٠.٠٠٠٠١ ±٠.٠٠٠٤	ND

* الانحراف المعياري ±SD • لم يكتشف Not Detected

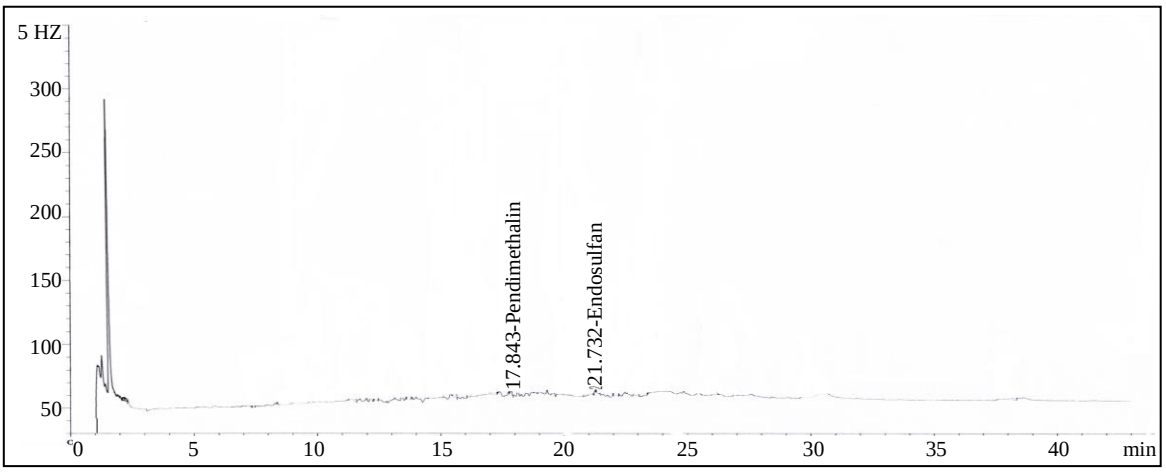
الشكل (٥): متبقيات المبيدات في عينات كبد جرذان التجارب المعرضة لهواء منطقة الخلط والتعبئة ميكروجرام/جرام "µg/g"



الشكل (٦)



أ- متبقيات المبيدات في كبد جرذان التجارب والتي تم تحليلها بجهاز GC/NPD

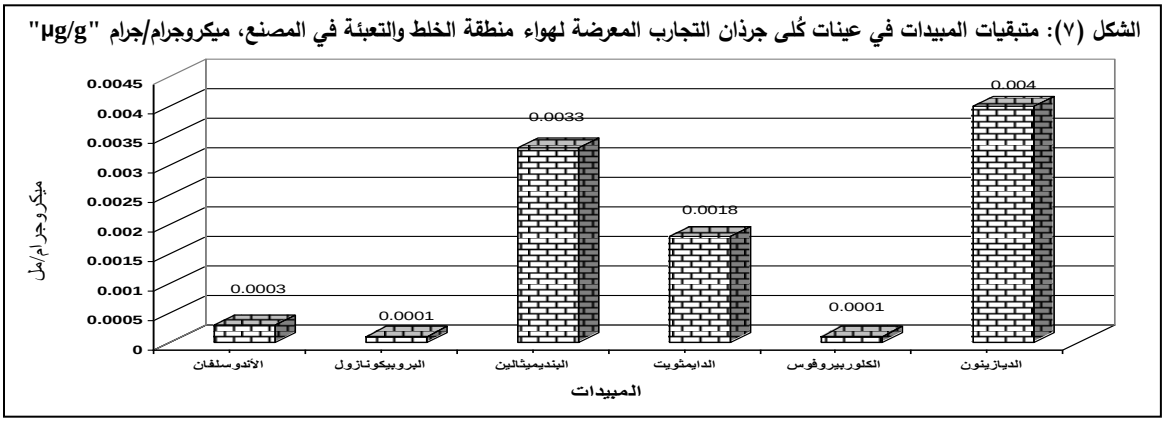


ب- متبقيات المبيدات في كبد جرذان التجارب والتي تم تحليلها بجهاز GC/ECD

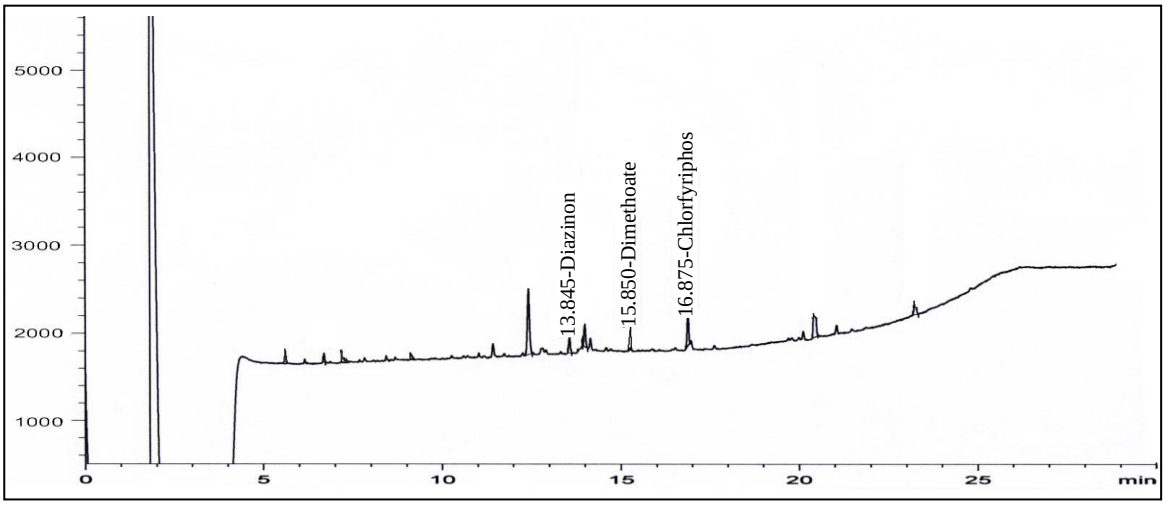
جدول (٥): متبقيات المبيدات في عينات كُلى جرذان التجارب المعرضة لهواء منطقة الخلط والتعبئة بالمصنع لمدة خمسة أيام

مجموعة المبيدات	المبيد	وزن الكُلى (جم)	متوسط تركيز متبقي المبيد في الكُلى (ميكروجم/جم ±SD*)	تركيز متبقي المبيد في كُلى العينات الضابطة (ميكروجم/مل)
المبيدات الحشرية	الديازينون	٢.١٣	٠.٠٠١٤ ±٠.٠٠٤	•ND
	الكلوربيروفوس	٢.١٣	٠.٠٠٠٠١ ±٠.٠٠٠١	ND
	الدايمثويت	٢.١٣	٠.٠٠٠١ ±٠.٠٠١٨	ND
	الملاثيون	٢.١٣	ND	ND
	الكاربوسلفان	٢.٠٤	ND	ND
	السيبرمثرين	١.٦٤	ND	ND
	أندوسلفان	١.٦٢	٠.٠٠٠٠٧ ±٠.٠٠٠٣	ND
مبيدات الحشائش	البروموكسينيل	١.٧٥	ND	ND
	البنديميثالين	١.٦٢	٠.٠٠٠٢ ±٠.٠٠٣٣	ND
المبيدات الفطرية	البروبيكونازول	٢.٠٤	٠.٠٠٠٠١ ±٠.٠٠٠١	ND

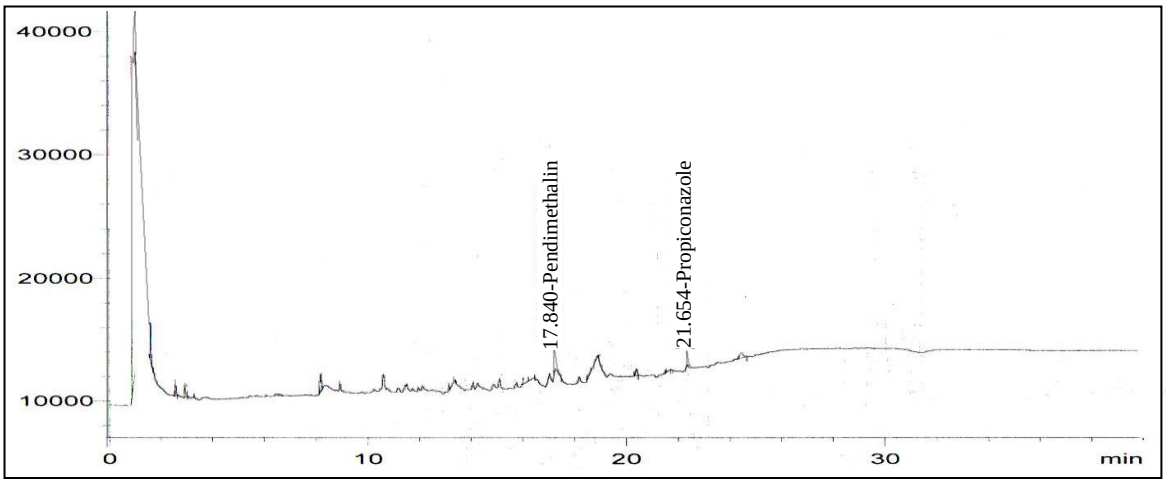
* الانحراف المعياري ±SD • لم يكتشف Not Detected



الشكل (٨)

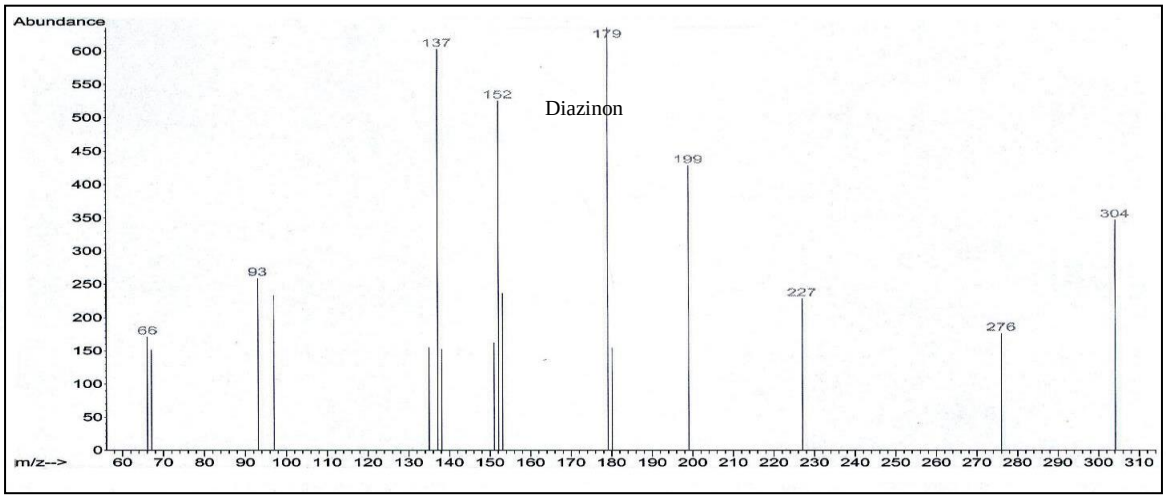


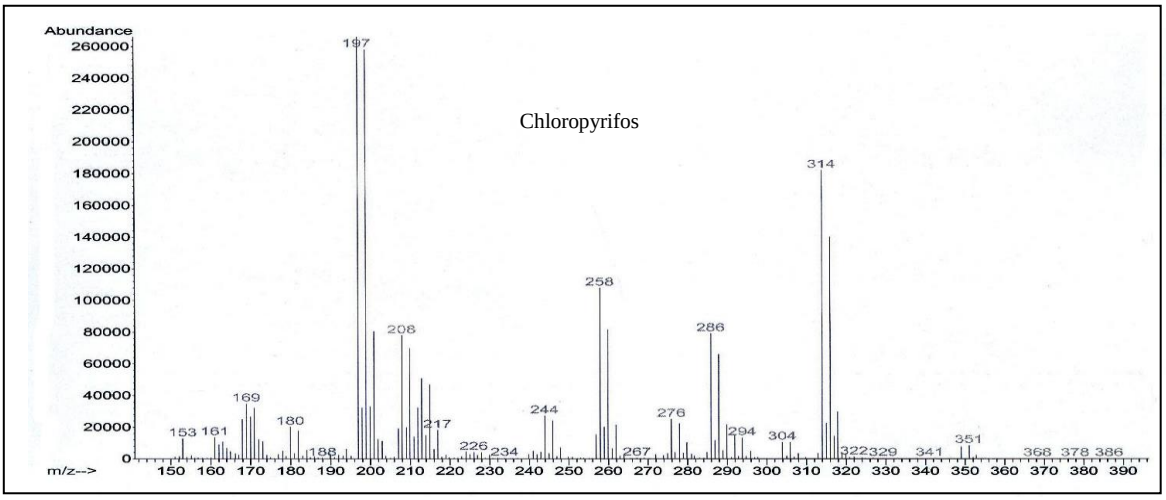
أ- متبقيات المبيدات في كُلى جرذان التجارب والتي تم تحليلها بجهاز GC/NPD

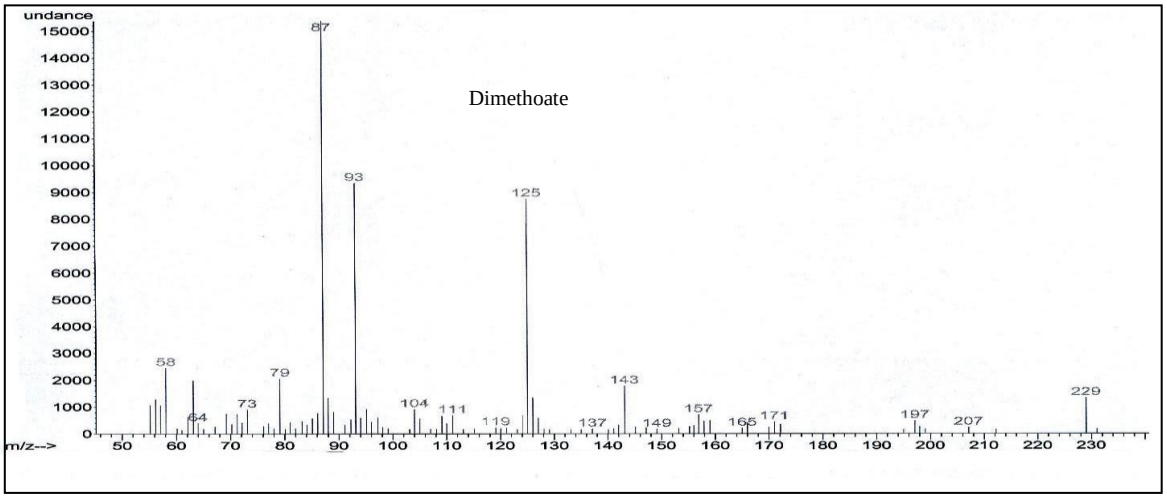


ب- متبقيات المبيدات في كُلى جرذان التجارب والتي تم تحليلها بجهاز GC/ECD

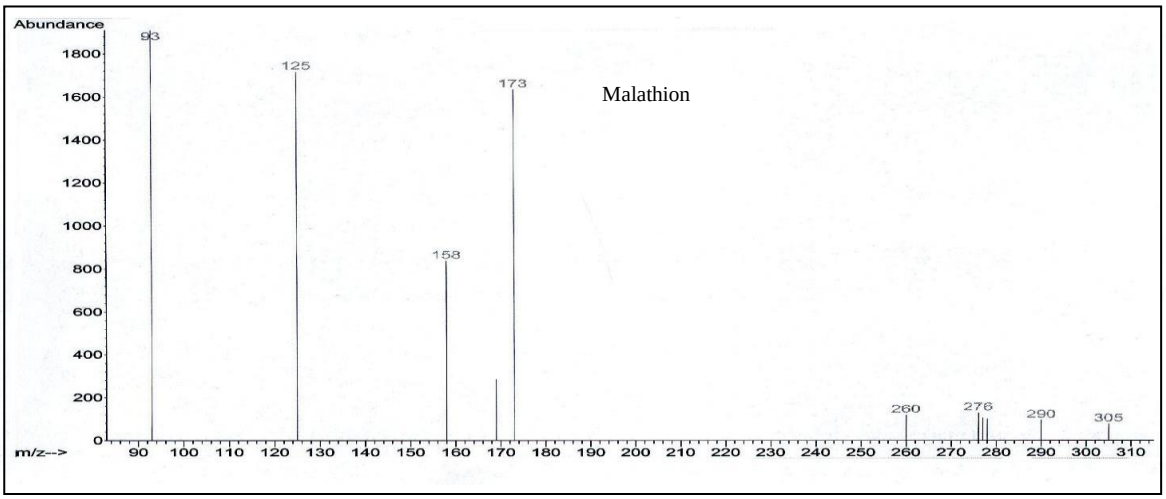
الشكل (٩): مطياف الكتلة لبعض متبقيات المبيدات

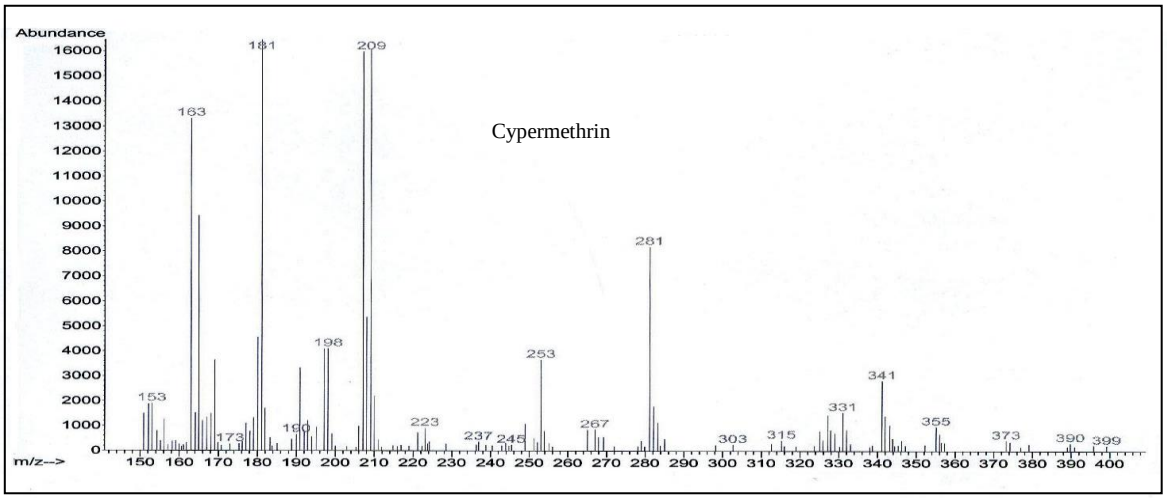


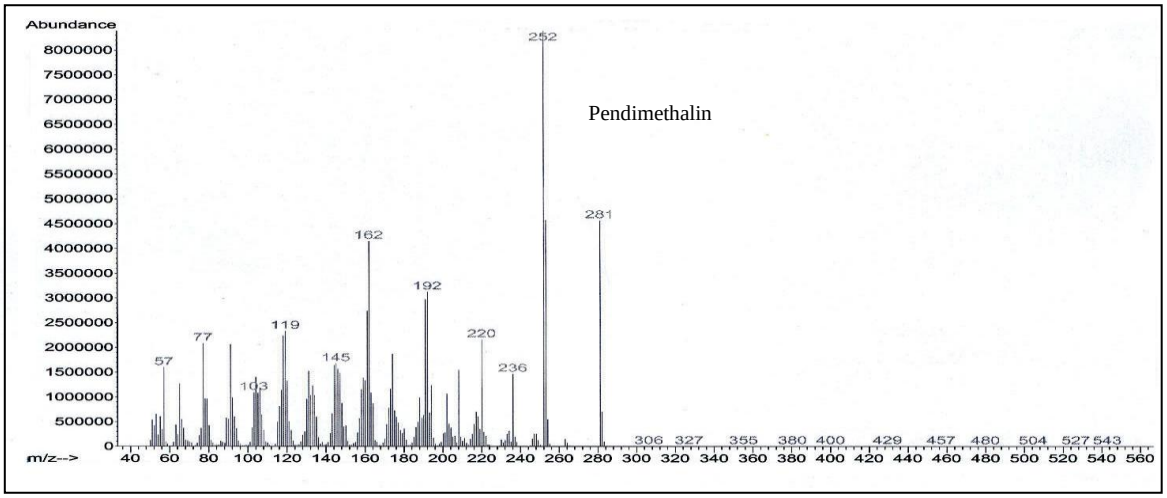




تابع الشكل (٩): مطياف الكتلة لبعض متبقيات المبيدات



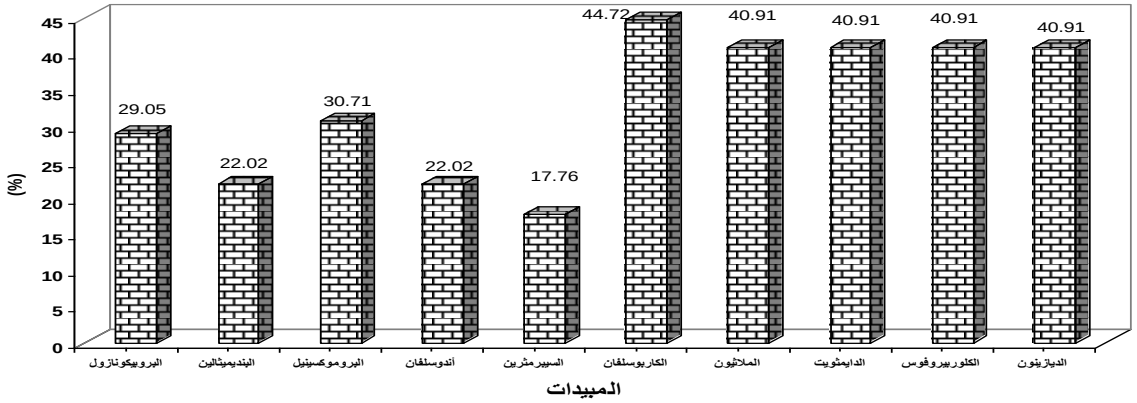




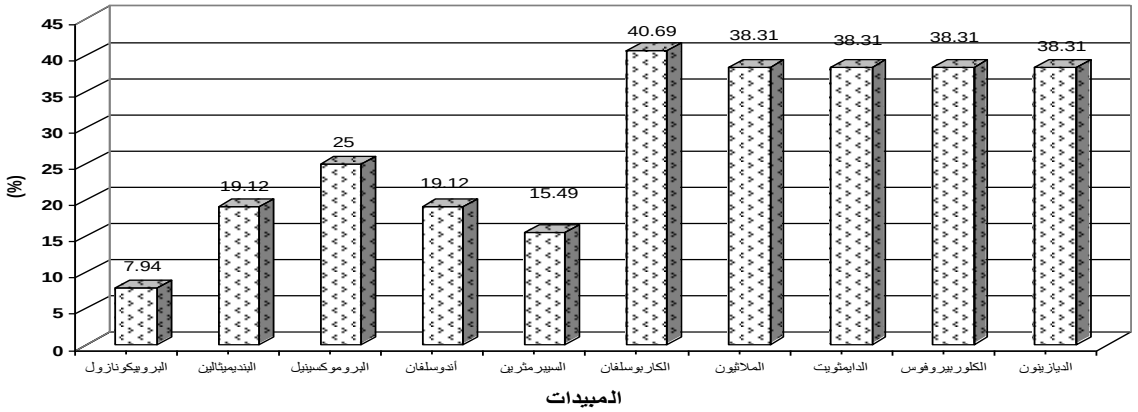
الجدول (٦): النسبة المئوية للزيادة في وزن كبد، وكُلى جرذان التجارب المعرضة لهواء منطقة الخلط والتعبئة

مجموعة المبيدات	المبيد	% للزيادة في وزن الكبد	% للزيادة في وزن الكُلى
المبيدات الحشرية	الديازينون	٤٠.٩١	٣٨.٣١
	الكلوربيروفوس	٤٠.٩١	٣٨.٣١
	الدايمثويت	٤٠.٩١	٣٨.٣١
	الملاثيون	٤٠.٩١	٣٨.٣١
	الكاربوسلفان	٤٤.٧٢	٤٠.٦٩
	السيبرمثرين	١٧.٧٦	١٥.٤٩
	أندوسلفان	٢٢.٠٢	١٩.١٢
مبيدات الحشائش	البروموكسينيل	٣٠.٧١	٢٥.٠٠
	البنديميثالين	٢٢.٠٢	١٩.١٢
المبيدات الفطرية	البروبيكونازول	٢٩.٠٥	٧.٩٤

الشكل (١٠-أ): النسبة المئوية للزيادة في وزن كبد جرذان التجارب المعرضة لمتبقيات المبيدات في هواء منطقة الخلط والتعبئة



الشكل (١٠- ب): النسبة المئوية للزيادة في وزن كُلى جرذان التجارب المعرضة لمتبقيات المبيدات في هواء منطقة الخلط والتعبئة



المـــراجـــــــع:

الصعيدي، عبد الحكيم عبد اللطيف (٢٠٠٢): الإنسان وتلوث البيئة، الدار المصرية اللبنانية. القاهرة. ٥٠٥ صفحة.

آل مطلق، خالد فرج، رشدي، أحمد، سيمونيت، بيرند (٢٠٠٥): متبقيات المبيدات في مصادر الغبار في فصلي الشتاء والصيف في مدينة الرياض، المملكة العربية السعودية. مجلة الإسكندرية للتبادل العلمي– العدد ١ مجلد ٢٦، ص: ١٢٥– ١٣٩.

زيدان هندي، عبدالحميد (٢٠٠٣): وبائية التعرض المزمن للمبيدات بين الصحة العامة والبيئة، كانزو جروب – القاهرة. ٥١٢ صفحه.

عفيفي، فتحي عبد العزيز (٢٠٠٠): التحليل الدقيق لمتبقيات السموم والملوثات البيئية في مكونات النظام البيئي، دار الفجر للنشر والتوزيع. القاهرة. ٥٩٠ صفحة.

Ameno, K., Lee, S. K., Whan, S., Yang, J. Y., Yoo, Y. C., Ameno, S., Kubota, T., Kinoshita, H. and Ijiri, I. (2001): Blood carbamate insecticide concentrations in suicidal ingestion Cases. Forensic Science International. 116(21): 59-61.

Coggon, D., Pannett, B. and Winter, P. (1991): Mortality and incidence of cancer at four factories making phenoxy herbicides. British Journal of Industrial Medicine. 48(3): 173-178.

Cruz, S., Lino, C. and Silveira, M. I. (2003): Evaluation of organochlorines pesticides residues in human serum from an urban and two rural populations in Portugal. The Science of Total Environment. 317 (23): 23-35.

El-Saeid, M., H. (1999): New Techniques for Residue Analysis of Pesticides in Foods. Ph. D. Thesis. Faculty of Agriculture, Al-Azhar University, Egypt.

John, W. and Sons, L. (2003): Determination of residues of Endosulfan in human blood by a negative ion chemical ionization gas chromatographic/mass spectrometric method: Impact of Long Term Aerial Spray Exposure. Pest Management Science. 59(3): 252-258.

Koh, D. and Jeyaratnam, J. (1996): Pesticides hazards in developing countries. The Science of the Total Environment. 188(1): 578-585.

Kuo, H. W., Li, C. S., and Wang, J. D. (1993): Occupational exposure to 4,4'-bipyridyl vapor and aerosol during paraquat manufacturing. American Industrial Hygiene Association Journal. 54(8):440-445.

Lauwerys, R. R. (2001): Industrial Chemical Exposure Guidelines for Biological Monitoring. Third Edition. Lewis Publishers, Inprint of CRC Press LLC, USA.

Lu, C., Kedan, G., Andersen, J.F., Krssel, J. C. and Fenske, R.A. (2004): Multipathway organophosphorus pesticide exposures of preschool living in agricultural and non agricultural communities. Environmental Research. 96(2004): 283-289.

Masuda, Y., Haraguchi, K., Kono, S., Tsuji, B. H., and Pke, O. (2004). Concentrations of dioxins and related compounds in the blood of Fukuoka residents. Daiichi College of Pharmaceutical Sciences, Tamagawa-cho, Minami-ku, Fukuoka, Japan. 22(1): 815-855.

Niosh and Osha (1994): National Institute for Occupational Safety & Health. Occupational Safety & Health Administration, Organ-phosphorus Pesticides, U S Department of Labor Method: 5600, Issue 1 : 15 August, P. 25

phosphorus pesticide residues in human tissues by capillary gas chromatography negative chemical ionization mass spectrometry analysis. Journal of Chromatography B. 780(22): 431-441.

Volz, S.A., Johnston, J.J. and Griffin, D.L. (2001): Solid phase extraction gas chromatography/electron capture detector method for the determination of organochlorine pesticides in wildlife whole blood. Journal of Agriculture Food Chemistry. 49(6): 2741.

Yao, Y., Tudurin, L., Harner, T., Blanchard, P., Waite, D., Poissant, L., Nurphy, C., Belzer, W., Aulagnier, F. Li., Y. F., and Sverko, E. (2006): Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions. Atmospheric Environment. 10(20): 3-39.

Pant, K. and Srivastava (2000): Chlorinated pesticides and heavy metals in human semen. International Journal of Andrology. 23: pp145.

Pitarch, E., Lopez, F.J., Serrano, R. and Hernandez, F. (2001): Multiresidue determination of organophosphorus and organochlorine pesticides in human biological fluids by capillary gas chromatography. Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 369(6): 502.

Pitarch, E., Serrano, R. Lopez, F.J. and Hernandez, F. (2003): Rapid multiresidue determination of organochlorine and organophosphorus compounds in human serum by solid phase extraction and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. Journal of Analytical Bioanalytical Chemistry. 376(2): 189-197.

Russo, M.V., Campanella, L. and Avino, P. (2002): Determination of organ

DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES IN FACTORIES OF PESTICICDES AND THEIR EFFECTS ON MALE RATS

Mohamed H. El-Saeid ; Saleh A. Aldosari and Rami J. Al- Sulaiman

The present study is dealing with the detection of pesticide residues in the ambient air of the only one factory accepted to participate in our study, among three factories specialize in manufacturing pesticides, spotted earlier during preparation for this research. The factory is one of essential locations where workers are exposed to the residues of pesticides by different routes. Air samples were also collected, using universal sample pump of the American company SKC. Also, rats were placed in the mixing and packing area of the pesticide factory, for exposure to the same residues of pesticides to which the workers are exposed during their daily work in the factory. Extracts of air samples were collected in the XAD-2 tube. Then extracts of blood samples from livers and kidneys of rats were injected in a Gas Chromatograph of nitrogen phosphorus detector and electron capture detector (GC/NPD-ECD).

The results of chemical analysis for 64 air sample extracts, showed presence of eleven kinds of pesticides belonged to three different groups: Insecticides, Herbicides, and Fungicides. The groups represented percentages of Insecticides, Herbicides, and Fungicides were 72.72%, 18.18% and 9.09% of the eleven detected pesticides respectively. The pesticide residues were also detected in the extracts of the blood, liver and kidney samples collected from the lab rats and the results showed the following percentages: Insecticides 66.66%, Herbicides 16.66% and Fungicides 16.66%. No parathyroid or Carbamate Insecticides were detected in the blood, liver and kidney samples. The results of the pesticide factory air samples indicated that, workers were exposed to concentrations of pesticides which are higher than the international permissible rates in air. They are exposed to 2.78 µg/ml of Diazinon, and this is 25.05 fold of internationally permissible limit which is 0.111 µg/ml per day. The workers are exposed also to 62.86 fold of internationally permissible limit of Chlorpyrifos, as they are exposed daily to 0.88 µg/ml, while the permissible rate of exposure is only 0.014 µg/ml per day. Exposure to Carbosulfan is 0.049 µg/ml which represents 8.31 fold of the permissible daily exposure of 0.0059 µg/ml. The workers were exposed daily to 2.55 fold of the permissible limit daily rate of α-Endosulfan which is 0.014 µg/ml, whereas the workers are exposed to 0.0055 µg/ml.

The results revealed also existence of pesticide residues in the livers, kidneys and blood samples of 48 rats (4 rats/weak) exposed to the air of the pesticide factory. It was observed also that, the air sample contained the two types of Endosulfan α and β, but blood, liver and kidney samples of rats exposed to the pesticides factory air, showed existence of Endosulfan, and this might be due to assimilation of the pesticide when entered the rat's body. All pesticide residues in the extracted samples were identified by comparing compound retention time with the control compound appearance time, using the Gas Chromatography with nitrogen phosphorus detector (GC-NPD), which was used for detection of insecticides such as Diazinon, Chlorpyrifos, Dimethoate, Malathion and Carbosulfan and the herbicide Bromoxynil. The chromatography with electron capture detector (GC-ECD) was used for the detection of herbicide Pendimethalin, fungicide Propiconazole and insecticide Cypermethrin and α and β Endosulfan. The results were confirmed by injection of samples in a Gas Chromatography with mass spectrometer detection (GC/MS).

The most important conclusion of this study is that, the workers are daily exposed to high concentrations of some pesticides residues exceeding the international permissible limit.

The detection of pesticide residues in the livers and kidneys of rats left in the ambient air of the mixing and packing area of the factory means that the residues are existing also in the bodies of workers exposed to such residues. Many of recent studies have indicated the presence of pesticide residues in the contents of human bodies. These residues are assimilated with food in the body leading to health problems or chronic diseases sooner or later. Therefore, workers must be educated to be aware of the risks under which they are working. They must be trained how to maintain their safety, by using all possible protective measures. However, workers in such fields must be subjected to periodical medical examination for detection of any potential harm occurring as a result of working for long periods in such environment, particularly the workers of pesticide producing factories.