



المجلة الليبية لوقاية النبات

Libyan Journal of Plant Protection

<http://www.ljpp.org.ly>

ISSN : 2709-0329

تقدير متبقيات بعض المبيدات الكلورونية العضوية في المياه السطحية والجوفية لبعض المواقع في شمال شرق ليبيا.

افضيل عمر العوامي، ام كلثوم احمد عبد الجليل، اسامة ادريس خريط

قسم وقاية النبات، كلية الزراعة، جامعه عمر المختار

كلية الطب البيطري، جامعه عمر المختار

Received – November 15, 2020; Revision – December 13, 2020; Accepted – February 2, 2021; Available Online – February 10, 2021.

* Corresponding author E-mail: (Ifdial1956@yahoo.com.)

المخلص

تم رصد متبقيات بعض مبيدات الآفات الكلورونية العضوية في شمال شرق ليبيا (Dicofol / DDD / DDT / DDE / 2,4-D) في المياه السطحية والجوفية، التي تم جمعها من مواقع مختلفة وخلال الأشهر المختلفة (يوليو، أكتوبر، ديسمبر). تم استخدام جهاز الكروماتوجرافي السائل عالي الأداء HPLC واستخدمت طريقة السائل للسائل للاستخلاص (LLE) وقدرت حدود الكشف (LOD) في مدى 0.71-2.24 ميكروغرام / مل وحدود التقدير الكمي (LOQ) في مدى 2.16-6.79 ميكروغرام / مل ونسبة الاسترجاع كانت من 84.69 - 98.16% والانحراف القياسي النسبي RSD بين 0.026 - 0.673%.

أوضحت نتائج تقدير متبقيات هذه المبيدات في المياه السطحية للمنطقة الشرقية من ليبيا أن 74.07% من عينات المياه ملوثة بمبيد 2,4-D فقط ولا وجود لأي آثار لمتبقيات بقية المبيدات المستخدمة في هذا الدراسة حسب حدود كشف الجهاز وكانت تختلف هذه النسبة حسب الأشهر والمواقع وكانت نسبة 40.74% منها أعلى من الحدود المسموح بها حسب منظمة الصحة العالمية والمواصفات القياسية الليبية وذلك في المناطق التالية (وادي درنة، كرسه، الدبوسية، عين ابولينا I، عين سليون مسه III وعين ظلمية II)، أما بالنسبة للمياه الجوفية كانت نسبة 80.95% من العينات ملوثة بمبيد 2,4-D كما انه لا وجود لأي آثار لمتبقيات المبيدات الأخرى المستهدفة في هذه الدراسة حسب حدود كشف الجهاز وكانت متبقياته في 26.98% من العينات أعلى من الحدود المسموح بها وذلك في المناطق التالية (شحات II، شحات III، قندولة I، قندولة II، مرارة II، وسيطة I، وسيطة II وطمية I، الابيار I، الابيار II والابيار III).

الكلمات المفتاحية: متبقيات الكلور العضوي، شمال شرق ليبيا، المياه السطحية والجوفية.

تلوث المياه بواسطة مبيدات الآفات ناتج عن التطبيق المتكرر لهذه المواد الكيميائية في الزراعة والنشاطات الاقتصادية الأخرى. يمكن لمبيدات الآفات أن تصل إلى المياه السطحية جنباً إلى جنب مع مياه التنقيط ويمكن أن يصل الترشيح إلى طبقات المياه الجوفية، وغالبا ما توجد مبيدات الآفات الكلورينية العضوية في مصادر المياه بسبب ثباتها المتزايد في البيئة الخارجية (15).

أجرى Chowdhury وآخرون (9) دراسة لمسح ومراقبة العديد من مبيدات الكلورينية في عينات المياه السطحية التي جمعت من 22 مقاطعة في بنغلاديش. تم تحديد تركيزات المبيدات باستخدام القياس الطيفي اللوني للغاز. كان أعلى تركيز للمبيدات هو 8.29 ميكروغرام / لتر، وتم الكشف عن DDE، عند 4.06 ميكروغرام / لتر. وكانت عينات المياه المأخوذة من أربعة مواقع أخرى ملوثة بمخلفات Heptachlor، وكان أعلى مستوى تم رصده هو 5.24 ميكروغرام / لتر، وهو أعلى مستوى لمستوى الملوثات القسوى الذي أوصت به منظمة الصحة العالمية (WHO). وفي دراسة أخرى قام Fosu-Mensah وآخرون (11) لمراقبة المبيدات الكلورينية في مصادر مياه الشرب في مناطق زراعة الكاكاو في غانا. أظهرت عينات المياه التي تم تحليلها وجود خمسة من مخلفات مبيدات الآفات الكلورينية العضوية وهي lindane (0.03-0.01 ميكروغرام / لتر)، و alpha-endosulfan (0.03-0.01 ميكروغرام / لتر)، و endosulfan-sulphate (0.04-0.01 ميكروغرام / لتر)، و dieldrin (0.03-0.01 ميكروغرام / لتر) و p'-DDT (0.01-0.04 ميكروغرام / لتر). كما أجرى Bai وآخرون (7) دراسة لتقدير متبقيات المبيدات الكلورينية في المياه السطحية والجوفية على طول نهر شاينغ في الصين وأشارت النتائج أن مجموع تركيز المبيدات الكلورينية تراوح بين 21.0 - 61.4 نانوغرام / لتر في المياه الجوفية و 12.3-77.5 نانوغرام في المياه السطحية. وكان Hexachlorocyclohexane (HCHs) و

Heptachlor من الملوثات البارزة في المياه الجوفية. الوكالة الدولية لأبحاث السرطان (IARC) قد صنفت 2,4-D بأنها "مادة مسرطنة محتملة للإنسان (المجموعة B2)(14). وفي يونيو 2015 أكدت الوكالة الدولية لأبحاث السرطان التابعة لمنظمة الصحة العالمية تصنيفها لعام 1998 بأن 2,4-D مادة مسرطنة محتملة (14) وعلى الرغم من تحريم إنتاج واستخدام هذه المجموعة من المبيدات في البلدان الصناعية وفقا لاتفاقية استكهولم عام 2001 إلا أنها لا تزال تستخدم حتى وقتنا هذا وبالأخص في دول العالم الثالث. أشارت نتائج البحوث في ليبيا عن وجود متبقيات للمبيدات الكلورينية العضوية في بعض الخضروات والفواكه (1) وفي الألبان (2) وكذلك في لبن الأمهات (25).

وتهدف هذه الدراسة لتقدير متبقيات بعض المبيدات الكلورينية في المياه السطحية والجوفية في بعض المناطق من الشمال الشرقي من ليبيا ومقارنة مستوى التلوث مع الحد المسموح بها عالميا وتوجيه نظر المستهلكين الي مواطن الخطورة ان وجدت.

المواد وطرائق البحث /

موقع الدراسة: تقع منطقة الدراسة بين وادي درنة (E 32.727701 N : 22.619346) شرقا واليببار (E 32.257841 N : 20.522419) غربا كما هو موضح في الشكل (1) و تم استخدام جهاز تحديد المواقع الجغرافي (GPS) لتحديد مواقع جمع العينات.

جمع عينات المياه: جمعت 30 عينة مياه عشوائية من كل موقع (1 لتر) في ثلاث اشهر خلال فترة الدراسة يوليو، أكتوبر وديسمبر 2016، متكونة من تسعة عينات مياه سطحية و 21 عينة مياه جوفية من بعض مواقع مختلفة في شمال شرق ليبيا وهي (وادي درنة : كرسة : الدبوسية : عين أبولوبينا شحات I :

المصدر مباشرة والجوفية من انابيب المضخات بواسطة قنينة زجاجية معتمه بعد غسلها بنفس الماء 3-4 مرات وكتب عليها اسم المنطقة وتاريخ اخذ العينة ثم نقلت العينات داخل حاوية مبردة الي المعمل مباشرة وتم تخزين عينات المياه التي تم جمعها في مبرد علي درجة حرارة 4°م الي حين تحليلها (10,13).

شحات II : شحات III : مسة I : مسة II : عين سيلون مسة III
 سنلونة I : لشبوسنلونة II : تكنانة سنلونة III : قندولة I : قندولة II : قندولة III : مرواة I : مرواة II : مرواة III : وسيطة I :
 وسيطة II : وسيطة III : سهل المرج I : سهل المرج II : سهل المرج III :
 المريج III : ظلميئة I : ظلميئة II : ظلميئة III : الايبار I :
 الايبار II : الايبار III). تم جمع عينات المياه السطحية من



شكل (1). مواقع الدراسة

الجهاز المستخدم لتقدير المبيدات: استخدم نظام HPLC (المضخة الحرارية P2000 Pump)، جهاز الكشف عن 200 وحدة من الأشعة فوق البنفسجية و20 ميكرو لتر من الحقن. الطور الثابت تمثل العمود التحليلي عبارة عن عمود براونلي BIO C₁₈ حجم 250 مم × 4.6 مم، حجم الجسيمات 5 ميكرومتر. تم تحضير الطور المتحرك المتكون من A واحد مل من ايزوبروبانول في 1000 مل في ماء مقطر و B اسيتونتريل و

المواد الكيميائية المستخدمة: تم استخدام ستة مبيدات قياسية وهي (2,4-D,p,p'-DDE, p,p'-DDT, p,p'-DDD, Dicofol, and Heptachlor) كانت النقاوة للمبيدات القياسية 99% و اسيتونيتزل 99.9% و اسيتون 90% وميثيلين كلوريد 99.9% وايزوبروبانول 99% ويوراسيل 90% وكبريتات الصوديوم لا مائية 90% وكلوريد الصوديوم 90% من BDH(UK).

تم عملية فصل مواد المزيج مع المحافظة على التركيب الثابت لمكونات الطور المتحرك، كاشف الأشعة فوق البنفسجية: عند 238 نانومتر (لمبيدات الآفات الكلورينية) وكان معدل التدفق 1 مل / دقيقة.

اعداد المبيدات القياسية لـ HPLC: تم وزن 1 ملغ من كل مبيد بدقة واذابته في 10 مل أسيتونيتريل في دورق معياري وتم التخفيف للحصول على سلسلة من التركيزات لإعطاء منحني معايرة 5,10,15,20,25 ميكروغرام /لتر في كل تركيز من المبيد.

ضبط الظروف القياسية للجهاز لتحليل المبيدات الكلورينية: تم حساب (As), Resolution (Rs), Capacity factor(k'), Symmetry factor, حدود الكشف, الحد الكمي, N(plates), معامل الانحدار (r2) والدقة (RSD%) العدد=3. بشكل عام، تتراوح القيم Capacity factor (k') المثلى (2-10)، الانتقائية (α) لا تساوي واحد (1 ≠)، يجب أن تكون قيم الدقة (Rs) أكبر من واحد (1 >) و Symmetry factor يتراوح (0.95-1.15)(22).

الاستخلاص: تم استخلاص وتقدير عينات المياه تبعاً بطريقة (6) A liquid liquid extraction (LLE). تم ترشيح عينة المياه عن طريق ورقة واتمان رقم 1 وأخذت منها 200 مل وأضيف إليها 20 جرام كلوريد الصوديوم وتم وضعها في قمع فصل سعته 500 مل وخلطها جيداً لمدة 4 دقائق. بعد اذابة الملح تم اضافة 20 مل من كلوريد المثيلين وتم رج قمع الفصل بحركة دائرية لمدة 4 دقائق ويفتح الصمام مع كل رجة ثم ينزل 20 مل في دورق (الطبقة المفصولة من قمع الفصل). تم اضافة 10

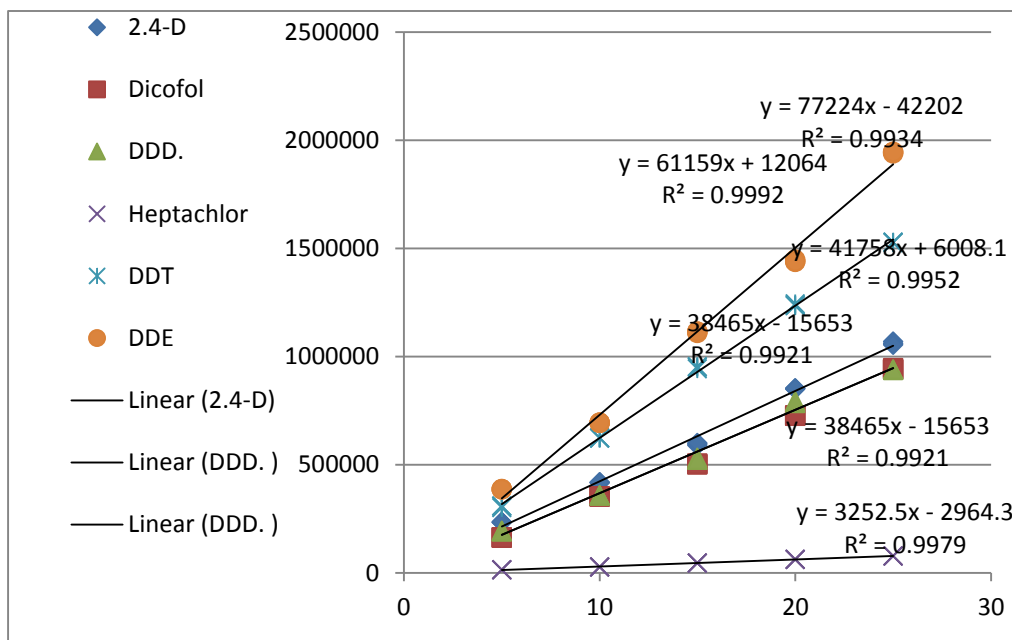
مل من كلوريد المثيلين ويرج جيداً ثم يفتح الصمام وينزل 10 مل في نفس الدورق، ثم اضيف إليها 10 مل من كلوريد المثيلين ويرج جيداً ويفتح الصمام ويضاف 10 مل في نفس الدورق ليصبح الحجم النهائي 40 مل. مرر الطبقة العضوية 40 مل على كبريتات الصوديوم لا مائية وتم تركيزها بكأس بالمixer الدوار حتى جفاف العينة ثم اضيف إليها 1 مل أسيتونيتريل وحقنت في جهاز الكروماتوجرافي السائل عالي الكفاءة لتقدير المبيدات الكلورينية(16).

حساب تركيز المبيدات في المياه المجمعة: تم حساب تركيز العينة المحتوية على المبيد بواسطة معادلة الخط المستقيم لمنحي معايرة كل مبيد وبعد الحصول على التركيز النهائي للمبيد يقسم على الحجم الذي تم استخلاص العينة منه للحصول على التركيز الفعلي للمبيد.

طريقة الاسترجاع: أجريت تجربة الاسترجاع بنسبة 1 ملغ من كل مبيد على حدة إلى 200 مل من ماء مقطر واستخلاصها ثم تجفف ويضاف إليها 10 مل من أسيتونيتريل ليصبح التركيز 100 ميكروغرام /لتر تم حساب النسبة المئوية للاسترجاع باستخدام المعادلة التالية:

نسبة الاسترجاع = $[C_E/C_M \times 100]$ حيث C_E هو المساحة التي تم الحصول عليها من التركيز من 100 ميكروغرام مل /لتر و C_M مساحة العينة بعد الاستخلاص(9).

منحنيات المبيدات القياسية: تظهر هذه المنحنيات مدي خطية الطريقة لكل مبيد على حده كما هو موضح في الشكل (2).



الشكل (2). يوضح تركيز كل مبيد مع مساحة المنحى المقابل لكل تركيز.

ميكروغرام/مل لـ DDD و 1.15 و 3.50 ميكروغرام/مل لـ Heptachlor ، و 0.71 و 2.16 ميكروغرام/مل لـ DDT ، و 2.04 و 6.16 ميكروغرام/مل لـ DDE على التوالي.

وأظهرت النتائج التحقق من صحة الطريقة لـ Dicofol ، DDD ، Heptachlor ، DDT و DDE ، تراوح Capacity factor (k) من 0.10 (2,4-D) إلى 8.38 (DDE) ، وتراوحت Resolution (Rs) من 1.13 (Dicofol) إلى 19.68 (2,4-D) ، وتراوحت Symmetry factor (As) من 0.95 (Heptachlor) إلى 1.08 (Dicofol) ، وتراوحت Selectivity (α) من 41.6 (2,4-D) إلى 14200.69 (DDD) ، وتراوحت Theoretical plate (N) من 289 (1156) (2,4-D) إلى 56802.77 (DDE) ، يتم تلخيص معاملات التحقق من صحة التحليلات الستة في الجدول (1).

التحليل الاحصائي: تم تحليل البيانات ببرنامج SPSS اصدار 25 حيث تم تحليل فروقات المواقع والمواسم باستخدام two way ANOVA عند فرق معنوية $0.05 >$. وتم اجراء اختبار t-test لمعرفة الفروق المعنوية بين المياه السطحية والجوفية > 0.05 (19).

النتائج والمناقشة /

التحقق من صحة الطريقة : تم تحديد دقة الطريقة للمبيدات الكلورينية عند 5-25 ميكروغرام/مل وتم تقييمها في مدة التكرار وحساب الانحراف المعياري النسبي (RSD%). كانت نتيجة الدقة عرض التكرار الجيد في كل حالة (-RSD = 0.026) و LOD) 1.374% ، (n = 3) . تم تحديد حدود الكشف (LOD) والحد الكمي (LOQ) من 1.73 و 5.25 ميكروغرام/مل لـ 2,4-D و 1.73 و 5.26 ميكروغرام/مل في Dicofol و 2.24 و 6.79

جدول (1). ملخص التحقق من صحة البيانات للتقدير الكمي للمبيدات المستخدمة في الدراسة.

DDE	DDT	Heptachlor	DDD	Dicofol	2,4-D	اسماء المركبات
14.380	11.763	10.732	8.552	7.905	1.692	t_R (min) ($t_0 = 1.533 \text{ min}^a$)
8.38	6.67	6	4.58	4.16	0.10	Capacity factor (k')
-	5.90	1.73	4.03	1.13	19.68	Resolution (R_s)
1.07	0.96	0.95	1.01	1.08	1.05	Symmetry factor (A_s)
-	1.25	1.11	1.31	1.10	41.6	Selectivity (α)
2.04	0.71	1.15	2.24	1.73	1.73	LOD b ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
6.16	2.16	3.50	6.79	5.26	5.25	LOQ c ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
14200.69 (56802.77)	13029.38 (52117.54)	352.385 (1409.54)	3558.01 (14232.07)	3893.76 (15575.04)	289 (1156)	Theoretical plate (N)
0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	Co-efficient of regression (r^2)
						Precision (% RSD) N=3
0.193	0.111	0.028	0.075	0.132	0.673	25 $\mu\text{g mL}^{-1}$
0.350	0.389	0.029	0.317	0.069	0.135	20 $\mu\text{g mL}^{-1}$
0.307	0.684	0.026	0.992	0.165	0.952	15 $\mu\text{g mL}^{-1}$
0.374	0.130	0.082	0.074	0.069	0.153	10 $\mu\text{g mL}^{-1}$
0.122	1.374	0.090	0.540	0.160	0.170	5 $\mu\text{g mL}^{-1}$

أ. تحديد من وقت الاحتفاظ لليوراسيل للتصفية من العمود

ب. حدود الكشف على أساس الانحراف المعياري للاستجابة والانحدار.

ت. الحدود الكمية على أساس الانحراف المعياري للاستجابة والانحدار.

ث. N في لوحات لكل متر.

الاسترجاع المتحصل عليها من المبيدات الكلورينية من 84.69 إلى 98.16%. واعتبرت هذه القيم مقبولة ونتيجة جيدة 70 إلى 100 % وفقا لما ذكره (26).

الاسترجاع: تم حساب دقة الطريقة عن طريق إضافة تركيز معلوم مقارنة مع التركيز القياسي وفق لما ذكره (13) مع ثلاث مكررات. كما هو موضح في الجدول (2) وكان متوسط نسبة

جدول (2). النسبة المئوية للاسترجاع للمبيدات المختبرة.

المبيدات	وقت الظهور بالدقائق	(%) نسبة الاسترجاع
2,4-D	1.74	95.29
Dicofol	7.62	95.18
DDD	8.33	94.18
Heptachlor	10.48	84.69
DDT	11.78	95.67
DDE	14.17	98.16

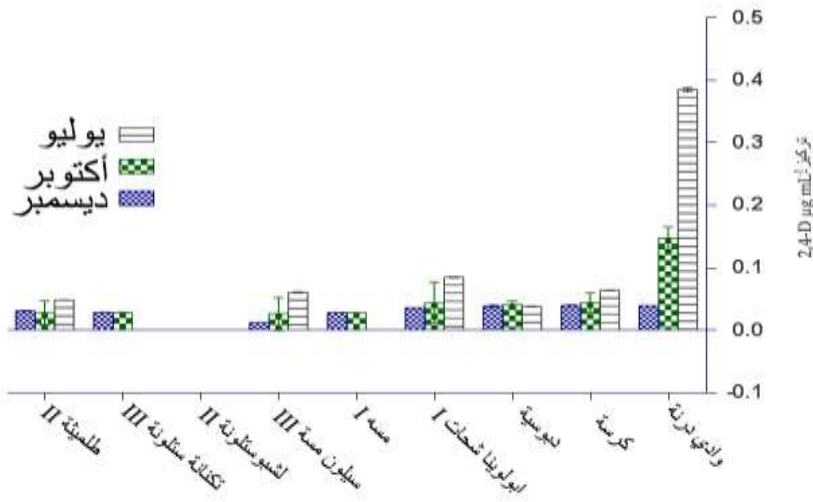
تراوحت بين 0.037 ميكروغرام /مل (الدبوسية) إلى 0.385 ميكروغرام /مل (وادي درنة) وتراوحت تراكيزه في المياه الجوفية من 0.013 ميكروغرام /مل (مراوة III) إلى 0.127 ميكروغرام /مل (الوسيطه I). اشارت النتائج إلى أن متوسط تركيزات متبقيات 2,4-D في المياه السطحية كانت (66.6%) وفي المياه الجوفية كانت (85.71%) اعلي من الحد المسموح به عالميا وفي المواصفات الليبية (WHO) (23) في كل من وادي درنة , كرسه , الدبوسية , ابولينا شحات I , سيلون مسة III , ظلمينة II, مع تراكيزات (0.061, 0.084, 0.037, 0.063, 0.38 و 0.048 ميكروغرام/مل) علي التوالي وشحات II , شحات III, مسة II , قندولة I , قندولة II , قندولة III , مراوة II, الوسيطة I , الوسيطة II , ظلمينة I , الايبار I و الايبار III) مع تراكيز (0.065, 0.120, 0.037, 0.051, 0.043, 0.034, 0.094, 0.127, 0.090, 0.042, 0.033 و 0.035 ميكروغرام /مل) علي التوالي.

تقدير متبقيات المبيدات المركبات الكلورينية في المياه السطحية والجوفية: في هذه الدراسة، تم إجراء استخلاص عينات المياه LLE وتم التقدير عن طريق HPLC مع كاشف الأشعة فوق البنفسجية. اشارت النتائج إلى العثور على مبيد 2,4-D خلال اشهر (يوليو – أكتوبر- ديسمبر) لمعظم المناطق وكانت عينات المياه السطحية أكثر تلوثاً من المياه الجوفية وجدير بذكر أن Heptachlor, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'- Dicofol, DDT لم يتم العثور علي أي مركب من هذه المركبات الكلورينية حسب حدود كشف الجهاز (LOD) في أي عينة من عينات المياه في كل من المياه السطحية والجوفية ماعدا مبيد 2,4-D, وتم الكشف عن وجود 2,4-D في جميع المناطق خلال الاشهر الدراسة بنسبة (78.88%) من العينات المختبرة. أكدت نتائج تحليل عينات المياه من بعض المناطق خلال يوليو 2016 وجود مبيد 2,4-D فقط كما موضح في الاشكال (3 و 4). أظهرت النتائج أن 2,4-D تم اكتشافه في المياه السطحية بتركيزات

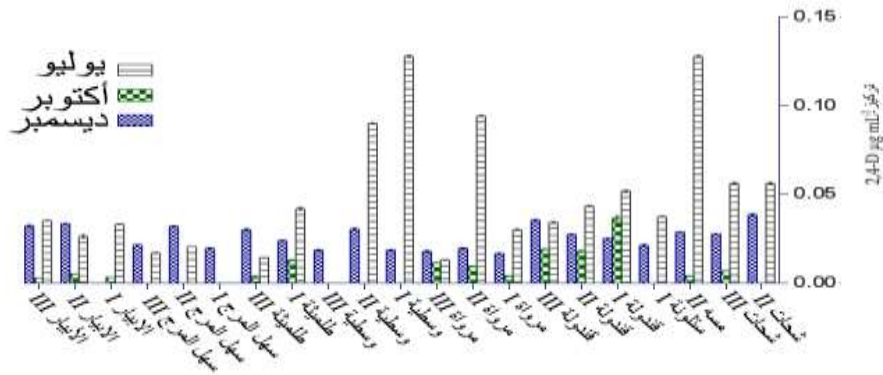
أظهرت النتائج أن جميع المياه السطحية التي تم تحليلها كانت ملوثة بمتبقي 2,4-D بنسبة (88.8%) من العينات والمياه الجوفية كانت ملوثة بنسبة (95.23%) من العينات خلال ديسمبر 2016. ومع ذلك، فإن معظم تركيز الـ 2,4-D في هذا الشهر في مصادر المياه الجوفية كان تحت الحدود المسموح بها حسب منظمة الصحة العالمية و المواصفات الليبية باستثناء عين وادي درنة، كرسه، الدبوسية، إبولونا شحات I، شحات II، قندولة III، الأبيار II و الأبيار III اعلي من الحدود المسموح بها. تم العثور على 2,4-D في المياه السطحية مع تركيزات تراوحت من 0.012 ميكروغرام/مل (سيلون مسة III) إلى 0.039 ميكروغرام/مل (وادي درنة) في المياه الجوفية تراوحت من 0.018 ميكروغرام/مل (مراوة III) إلى 0.038 ميكروغرام/مل (شحات II). وبشكل عام، يوضح شكل (3) متبقي 2,4-D في مناطق مختلفة وباستخدام تحليل التباين كانت هناك فروق ذات دلالة إحصائية بين عين وادي درنة، كرسه، الدبوسية، إبولونا شحات I، سيلون مسة III، طلمينة II في (يوليو وأكتوبر وديسمبر) عند ($p < 0.05$). أظهر تحليل التباين (ANOVA) للمياه الجوفية كما هو موضح بالشكل (4) فرقاً معنوياً بين المناطق عند ($p < 0.05$).

أما خلال أكتوبر تبين أن جميع العينات التي تم تحليلها كانت ملوثة بمبيد 2,4-D بنسبة (63.3%). تم العثور على 2,4-D في عينات المياه المختلفة من المياه السطحية كانت ستة عينات ملوثة من أصل 9 خلال شهر أكتوبر. أوضحت النتائج أن جميع عينات المياه السطحية والمياه الجوفية التي تم تحليلها (63.33%) من العينات كانت ملوثة بمبيد الأفات 2,4-D خلال أكتوبر مع تراكيز تراوح من 0.003 ميكروغرام/مل (طلمينة II) إلى 0.047 ميكروغرام/مل (الدبوسية) وتراكمت في المياه الجوفية تراوحت بين 0.003 ميكروغرام/مل (الأبيار III) إلى 0.036 ميكروغرام/مل (قندولة I). أظهرت النتائج أن نسبة 66.6% من العينات التي تم تحليلها كانت ملوثة في المياه السطحية والجوفية بنسبة (61.90%). ووجد اعلي تركيز في عين الدبوسية (0.047) ميكروغرام مل/لتر وقندولة I (0.036) ميكروغرام مل/لتر وهو اعلي من الحد المسموح به كما أشارت نتائج التحليل في عينات المياه التي تم جمعها من مناطق مختلفة خلال ديسمبر.

لم يتم العثور عن Dicofol و DDD و DDT و DDE و Heptachlor وفقاً لحدود كشف الجهاز في جميع العينات بينما تم العثور على 2,4-D في نسبة (93.33%) من العينات.



شكل (3). تركيز مبيد 2,4-D في المياه السطحية من مواقع مختلفة خلال الأشهر.



شكل (4). تركيز مبيد 2,4-D في المياه الجوفية من مواقع مختلفة خلال الأشهر.

لوحظ في اختبار T-Test لمتبقي 2,4-D أن هناك اختلافاً معنوية بين المياه السطحية والجوفية وبين المناطق عند ($p < 0.05$) كما هو موضح في الجدول (3).

جدول (3). تحليل تباين تركيز متبقي 2,4-D بين المياه السطحية والجوفية باستخدام T-test.

P	T	2,4-D $\mu\text{g mL}^{-1}$			مصادر المياه
		الخطأ المعياري		المتوسط	
0.044*	2.057	0.010	±	0.052*	المياه السطحية
		0.002	±	0.030	المياه الجوفية

*توجد فروق معنوية بين المياه السطحية والجوفية عند اقل من 0.05

عن طريق الخطأ أو عن طريق الإهمال (24). وأخيراً ، فإن إساءة استخدام هذه المبيدات من قبل الأفراد المعنيين ، وبالإضافة إلى نقص الوعي حول مخاطر المبيدات في المياه و إن وجود متبقيات المبيدات الأقات في مياه الشرب يمثل خطراً بيئياً وصحياً والحاجة ماسة لبرنامج الرصد المتكرر من أجل تقييم المخاطر الصحية المرتبطة بهذه الملوثات وخاصة مع التعرض المزمن أو تناول مياه الشرب الملوثة.

الاستنتاجات : لم يتم العثور علي أي مركب من المركبات الكلورينية المستهدفة في هذه الدراسة ماعدا متبقي مبيد 2,4-D في المياه السطحية والجوفية في بعض المواقع بالمنطقة الشمالية الشرقية من ليبيا. كما اوضحت هذه الدراسة أن المياه السطحية أكثر تلوثا من المياه الجوفية بمتبقي مبيد 2,4-D وتظهر اعلي نسبة تلوث في المياه السطحية في وادي درنة , كرسه, الدبوسية, ابولويانا شحات, I سيلون مسة III وطميثة II وكانت القيم اعلي من الحد المسموح به حسب منظمة الصحة العالمية والمواصفات الليبية القياسية.

وكانت هذه النتيجة متفقة مع (4,12,18,20,21) التي وجدت كمية كبيرة من 2,4-D ويعزي أن يكون تراكم 2,4-D من خلال مصادر غير مباشرة مثل النقل بعيد المدى أو التطبيق السابق وان 2,4-D لا يزال يستخدم في معظم بلدان العالم (8) ولا يزال يستخدم كذلك في البلد المجاور مصر وفقاً لـ(10,14). أن مدخلات الأرصاء الجوية (يوليو وأكتوبر وديسمبر) لم تؤثر فقط على ظهور 2,4-D في المياه السطحية والجوفية ولكن أيضا على مستوى تركيز الملوثات أيضا. كانت هذه النتيجة مشابهة (3). أظهر تحليل النتائج في عينات المياه في هذه الدراسة أن مستويات معظم 2,4-D المكتشفة كانت أعلى من المستويات المقبولة في المياه، وهذه المستويات العالية تعد مدعاة للقلق لأن هذا قد يعرض بعض مستخدمي المياه لهذه الملوثات مع الآثار الصحية المحتملة وبالتالي قد يكون المجتمع والبيئة في خطر إذا لم يتم رصد هذا الاتجاه. من هذه النتائج يمكننا أن نستنتج أن بقايا مبيد الأعشاب 2,4-D كانت أكثر أهمية في يوليو وديسمبر من شهر أكتوبر وهذا قد يكون في المرحلة الأولى في الانجراف خارج المنطقة المقصودة عندما يتم رشها من ديسمبر وأكتوبر أو من خلال التربة ، قد يتم نقلها إلى المياه كما في حالة الجريان السطحي كما في حالة ديسمبر، أو قد تتسرب، على سبيل المثال

solid phase extraction method. Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology 3(6): 160-166.

- 5) **APHA ,1995.** American Public Health Association and Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works association, Water Environment Federation, Washington.
- 6) **APHA. 2014.** Standard methods for the examination of water and wastewater, 198. 20(4): p. 2-7.
- 7) **Bai, Y., Ruan, X. & van der Hoek, J, 2018.** Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in aquatic environment and risk assessment along Shaying River, China. Environmental geochemistry and health 5(8): 11-25
- 8) **Chen, X., Zhang, H., Wan, Y., Chen, X. & Li, Y, 2018.** Determination of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) in rat serum for pharmacokinetic studies with a simple HPLC method. PLoS ONE 13(1): 55-36.
- 9) **Chowdhury, M. A. Z., Banik, S., Uddin, B., Moniruzzaman, M., Karim, N. and Gan, S. H. 2012.** Organophosphorus and carbamate

الشكر والتقدير/

نتقدم بجزيل الشكر والتقدير لهيئة أبحاث العلوم الطبيعية والتكنولوجيا الليبية وجامعه عمر المختار لدعمهما المادي لهذا البحث.

المراجع /

- 1) **رابحة مسعود الجاروي. 2015.** رصد متبقيات المبيدات الكلورينية والعناصر الثقيلة في بعض الخضروات والفاكهة في أسواق المنطقة الشرقية - ليبيا, رسالة الماجستير (الدرجة العليا) في وقاية النبات (كيمياء المبيدات), جامعة عمر المختار, كلية الزراعة, قسم وقاية النبات. ص 1-98.
- 2) **عز الدين خير الله . 2010.** تقدير بقايا المبيدات في ألبان الأبقار في منطقة البيضاء وعلاقتها بالبيئة المحيطة. رسالة ماجستير ،أكاديمية الدراسات العليا فرع بنغازي، قسم العلوم وهندسة البيئة- ليبيا. ص 1 – 88.
- 3) **Abdullah, M., Abdul Aziz, Y., Othman, M. & Wan Mohd Khalik, W, 2015.** Organochlorine pesticides residue level in surface water of Cameron Highlands, Malaysia. Iranica Journal of Energy and Environment 6(2): 141-146.
- 4) **Adeyemi, D., Anyakora, C., Ukpo, G., Adedayo, A. & Darko, G, 2011.** Evaluation of the levels of organochlorine pesticide residues in water samples of Lagos Lagoon using

14) IARC ,2015. IARC Monographs evaluate DDT, lindane, and 2,4-D. 20(18): 236-234.

15) Konstantinou, I. K., Hela, D. G. & Albanis, T. A,2006. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. Environmental Pollution 141(3): 555-570.

16) Lari, S. Z., Khan, N. A., Gandhi, K. N., Meshram, T. S. & Thacker, N. P,2014. Comparison of pesticide residues in surface water and ground water of agriculture intensive areas. Journal of Environmental Health Science and Engineering 12(1):12-20.

17) Mansour, S. A, 2004. Pesticide exposure—Egyptian scene. Toxicology 198(1-3): 91-115.

18) Munn, M. D. & Gruber, S. J, 1997. The relationship between land use and organochlorine compounds in streambed sediment and fish in the Central Columbia Plateau, Washington and Idaho, USA. Environmental Toxicology and Chemistry 16(9): 1877-1887.

19) Nie, N. H., Bent, D. H. & Hull, C. H,1970.SPSS: Statistical package for the

pesticide residues detected in water samples collected from paddy and vegetable fields of the Savar and Dhamrai Upazilas in Bangladesh. International journal of environmental research and public health 9(9): 3318-3329.

10) El-Ghit, H. M. A,2016. Impact of Post-Emergence Application of Dichlorophenoxy Acetic Acid (2, 4-D) Herbicide on Growth and Development of Three Weeds Associated with Maize Growth. Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci 5(2): 794-801.

11) Fosu-Mensah, B. Y., Okoffo, E. D., Darko, G. & Gordon, C,2016. Assessment of organochlorine pesticide residues in soils and drinking water sources from cocoa farms in Ghana. SpringerPlus 5(1): 869-900.

12) Hong, H., Chen, W., Xu, L., Wang, X. & Zhang, L,1999. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary. Marine Pollution Bulletin 39(1): 376-382.

13) Hunt, D. T. E. & Wilson, A. L,1986. The chemical analysis of water: general principles and techniques. Royal Society of Chemistry 9(4):77-90.

Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/99.
WHO, Geneva.

- 24) **Zacharia, J. T. ,2011.** Ecological effects of pesticides. In Pesticides in the Modern World-Risks and Benefits 3(8): 167-170.
- 25) **Zeinab, H., Refaat, G. & El-Dressi, A, 2011.** Organochlorine pesticide residues in human breast milk in El-Gabal Al-Akhdar, Libya. In International Conference on Life Science and Technology IPCBEE. Singapore 3(5): 143-166..
- 26) **Zhulidov, A. V., Robarts, R. D., Headley, J. V., Liber, K., Zhulidov, D. A., Zhulidova, O. V. & Pavlov, D. F. ,2002.** Levels of DDT and hexachlorocyclohexane in burbot (*Lota lota* L.) from Russian Arctic rivers. Science of the total environment 292(3): 231-240.

social sciences. McGraw-Hill New York 9(7):6-70.

- 20) **Que Hee, S. & Sutherland, R. ,1981.** The phenoxyalkanoic herbicides. Vol. I. Chemistry, analysis, and environmental pollution. CRC Pres, Inc, Boca Raton 2(6): 50-75.
- 21) **Tang, Z., Yang, Z., Shen, Z., Niu, J. & Cai, Y,2008.** Residues of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from the Yangtze River catchment of Wuhan, China. Environmental monitoring and assessment 137(1): 427-439.
- 22) **Watson, D. G,2015.** Pharmaceutical Analysis E-Book: A Textbook for Pharmacy Students and Pharmaceutical Chemists. Elsevier Health Sciences.
- 23) **WHO ,2004.** 2,4-D in drinking water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-Water

Estimation of the residues of some organochlorine pesticides in the surface and ground waters of some sites in northeastern Libya.

Ifdial O. El Awamy¹, Omukalthum A. Abduljalil¹, Osama I. G. Khreit²

¹Department of Plant Protection, Faculty of Agriculture, Omar Al Mukhtar University, Elbeida City, P. O. Box: 919, Libya.

²Department of Pharmacology, Forensic Medicine, and Toxicology, Faculty of Veterinary Medicine, Omar Al Mukhtar University, Elbeida City, P.O.Box : 919, Libya

Abstract

This study was designed to monitor residues of organochlorine (OC) pesticides (2,4-D, p, p'-DDE, p, p'-DDT, p, p'-DDD, Dicofol and Heptachlor) in surface and groundwater in some regions at the northeastern of Libya. Samples were collected from different regions in three months (July, October and December). HPLC with UV detector was used for quantification, while the A liquid-liquid extraction (LLE) method was used to isolate the pesticides from water samples. Limit of detection (LOD) was in the range of 0.71 to 2.24 $\mu\text{g mL}^{-1}$ and Limit of quantification (LOQ) was in the range of 2.16 to 6.79 $\mu\text{g mL}^{-1}$. The recovery ranged from 84.69 -98.16% with an RSD % (relative standard deviations) ranged between 0.026 to 0.673 %. Only 2,4-D pesticide was detected according to the detection limit device in surface and ground water. The results showed that 74.07 % of the surface water were contaminated with 2, 4-D. Consequently, it was found that 40.74 % of the contaminated water samples were higher than the MRL's (maximum residue limits) according to WHO (World Health Organization) and LNCSM (Libyan National Centre for Standardization Metrology) in the following regions (Wadi Darna, Karsa, Aldabusia, Apouloana Shahhat I, Saylun Massa III and Tolmeita II). In groundwater detected 80.95% of the samples were contaminated with 2,4-D residue. 26.98 % of the 2, 4-D residue was above the MRL's (maximum residue limits) in the following regions (Shahhat II, Shahhat III, Qandula I, Qandula II, Marawa II, Wasita I, Wasita II, Tolmeita I, Alabyar I, Alabyar II and Alabyar III). The results suggested that the inhabitants in the eastern region of Libya are exposed to concentrations higher than the permitted limits of pesticide 2, 4-D which can be associated with chronic diseases. Based on the results of this study, the responsible bodies such as environmental protection and public health should follow pesticide residues in surface and groundwater water to protect the individual from the unintended use of pesticides. Furthermore, a long-term future study is required to know more in-depth information on the extent of surface and groundwater compatibility for human consumption.

Key Words: Organochlorine residues, Northeastern of Libya, surface and groundwater.