Investigation and identification of chloropyrifos and 2, 4, D removal in Susangard water treatment plant

Maryam Ahmadi , Graduate of Environmental Engineering, Department of Water and Wastewater, Islamic Azad University, Ahvaz Branch, Iran

Abstract

Chlorpyrifos and 2,4, D toxins are chlorine toxins. Organo chlorine pesticides are a class of toxins Their most important feature is the accumulation in the environment and have a very strong effect on the central nervous system of insects. If the amount of organic chlorine toxins in the body fat reaches a high level, when fats are broken down during periods of nutritional deficiencies, chemicals are released into the bloodstream that can cause poisoning and even death in humans or other organisms.This study examines and identifies chloropyrifos and 2,4, D toxins in the Susangerd water treatment plant and the effect of the Susangerd water treatment process on the removal of these toxins.In this way, at the entrance of the treatment plant, the output of the treatment plant and a middle stage, sampling is done and the amount of chlorine toxins in each stage is measured.The sampling period is September, October and November 2018. In order to identify and determine the amount of toxins studied, the GC-MS device of the American manufacturer Agilent 7890 was used. Based on the results of this study, chloropyrifos and 2,4,D toxins were detected in the raw water of the treatment plant and with the measurements made, it became clear that Chlorpyrifos 92.38% and 2,4, D 98.2% were removed by the Susangerd refinery process and the

residual value was very small (ppb) and standard. This indicates the efficiency of the said treatment plant.

Keywords: Chloropyrifos, 2,4, D, Chlorine Toxins, Water Purifier

بررسی و شناسایی میزان حذف کلروپیریفوس و ۲, ٤, D در تصفیه خانه آب سوسنگرد

مریم احمدی

دانش آموخته کارشناسی ارشد- مهندسی محیط زیست گرایش آب و فاضلاب ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، ایران

چکیده

سموم کلروپیریفوس و 2,4,D از جمله سموم کلره هستند. آفت کش های ارگانو کلر (Organochlorine pesticides)دسته ای از مواد سمی هستند که مهمترین ویژگی آنها تجمع پذیری در محیط بوده و اثر بسیار قوی بر سیستم اعصاب مرکزی حشرات دارند .اگر سموم کلره آلی موجود در چربی بدن به حد بالایی برسد، هنگامی که در دوره های کمبود غذا چربی ها شکسته می شوند مواد شیمیایی به حد کافی به درون خون رهاسازی می شود که می تواند سبب مسمومیت و حتی مرگ انسان یا موجودات دیگر گردد .در این تحقیق به بررسی و شناسایی سموم کلروپیریفوس و 2,4,D در تصفیه خانه آب سوسنگرد و تاثیرفرایند تصفیه خانه سوسنگرد در حذف سموم مذکور پرداخته می شود .بدین ترتیب که در ورودی تصفیه خانه ، خروجی تصفیه خانه و یک مرحله میانی، نمونه برداری انجام شده و میزان سموم کلره در هر مرحله اندازه گیری می شود. بازه زمانی نمونه برداری شهریور، مهر و آبان 1397 می باشد. به منظور شناسایی و تعیین میزان سموم مورد مطالعه از دستگاه GC-MS شرکت سازنده agilent 7890 ساخت کشور آمریکا استفاده شد. براساس نتایج این تحقیق سموم کلروپیریفوس و 2,4,D در آب خام تصفیه خانه شناسایی شد و با اندازه گیری های انجام شده مشخص شد که کلروپیریفوس ۹۲,۳۸٪ و 2,4,D ۹۸,۲٪ توسط فرایند تصفیه خانه سوسنگرد حذف شدند و مقدار باقی مانده بسیار جزئی (در حد ppb) و در حد استاندارد بوده است . این امر نشاندهنده کارامدی تصفیه خانه مذکور می باشد .

واژه های کلیدی: کلروپیریفوس، 2,4,D ، سموم کلره ، تصفیه خانه آب

مقدمه

آفت کشها با کنترل بیماری هایی مانند مالاریا و تیفوس ، کنترل علفهای هرز و بیماریهای گیاهی و حشرات مضر به انسان خدمات فراوانی کرده اند ، لیکن غلظت های زیاد برخی آفت کشها می تواند برای انسان مضر باشد . آفت کشهای اورگانوکلرین به دلیل دارا بودن ویژگی های خاصی در زنجیره غذایی اثرات منفی و غیرقابل جبرانی برجای می گذارند (عرفان منش و افیونی ۱۳۹۳) . دستیابی به توسعه پایدار کشاورزی و محافظت از کیفیت آب در حال حاضر از دغدغه های جهانی است و تخمین دقیق مقادیر سموم دفع آفات نشان دهنده یک گام اساسی در مقیاس ملی است (Taiwo, A.M., 2019) .

سموم دفع آفات، بطور مستقیم تحت تاثیر شدت بارندگی، سیستم های زهکشی و خاصیت هیدرولیکی خاک در طی فرایند بارندگی قرار می گیرند . (Ogbeide et al., 2018)مصرف متوسط سالیانه آفت کشها در کشور ایران 27000تن است و 60 نوع آفتکش در ایران استفاده می شود که شامل 10% ارگانوکلرین، 4/28 % ارگانوفسفره، مشتقات پیرتیروییدها، مشتقات کارباماتها 10% ، و بقیه 6/41 % است. سرانه مصرف آفتکشها به ازای هر کیلومتر مربع اراضی برابر 146 کیلوگرم است و نسبت به سرانه اروپا 70 کیلوگرم و سرانه آمریکا 80 کیلوگرم همواره بسیار بالاتر است (دهقانی و همکاران ۱۳۹۰). طبق تحقیقات بهاره کریمی و اصغر کرمی(1396) ، انواع گوناگونی از آفت کش ها به منظور مبارزه با آفات گیاهی در کشور ایران مورد استفاده قرار می گیرند و سایپرمترین یکی از رایج ترین آفت کش های مورد استفاده در نوع خود است .ورود این آلاینده مقاوم به منابع تامین آب شرب می تواند اثرات مخربی بر سلامت انسان و محیط زیست داشته باشد (کریمی و کرمی۱۳۹۶). بر اساس مطالعه ای که چنگ سان و همکاران در 2019 در چین انجام دادند میزان انتشار کل سموم دفع آفات از 29.39 درصد از 146.55 تن در 2004 به حدود 189.62 تن در 2013 و میانگین مصرف مواد ضد حشره کشها، علف کشها و قارچ کشها به ترتیب 35.25 گرم در کیلومتر مربع، 44.24 گرم در کیلومتر مربع و 48.57 گرم بر کیلومتر مربع، بدست آمد . در حالیکه نسبت مناطق پرخطر به طور عمده شامل کمتر از 50%از سطح زیرزمینی هستند. در نتایج بدست آمده این تحقیق ، مناطق مهم و اساسی

برای استفاده از سموم دفع آفات در سطح ملی مشخص شده است (Cheng Sun et al., 2019) . سموم آفات ، حشره کشها ، علف کشها و قارچ کشها 95% از کل کاربرد سموم دفع آفات در چین را تشکیل می دهد (Ouyang,W et al., 2017) .

آلودگی از راههای مختلف از جمله دفع فاضلابها، شست و شوی مستقیم آفت کش استفاده شده ، زه کش فعالیتهای کشاورزی و غیره می تواند وارد خاک شده و از آن طریق به دیگر بخشهای محیط زیست منتقل می شود .جذب توسط گیاهان و ورود به زنجیره غذایی ، انتقال توسط باد یا قطرات حاصل از اسپری آن به مسافتهای طولانی تر از منبع استفاده و ورود به بدنه آبهای سطحی و زیرزمینی از مواد انتقال محسوب می شود (Elbakouri, H et al., 2008) . شیوه تاثیر بیولوژیکی آفت کشها به مکانیسم کشندگی یا واکنشی که آفت کش با موجود هدف دارد برمی گردد .بر این مبنا تاثیر بیولوژیکی آفت کشها را به دو گروه آفت کشهای تماسی (contact) و آفت کشهای سیستمیک (systemic) تقسیم بندی می کنند . آفت کشهای تماسی در اثر تماس با دیواره سلولی موجود هدف باعث تخریب یا تضعیف آن و در نتیجه خروج اجزاء سلول می گردد و بدین ترتیب باعث مرگ موجود هدف می شوند . آفت کشهای سیستمیک به وسیله موجود هدف یا خورده می شوند و یا به نحوی جذب می شوند ، در این حالت آفت کش در سیستم متابولیسم و فیزیولوژی موجود هدف اختلال ایجاد می کند (عرفان منش و افیونی ۱۳۹۳) . سموم ارگانوفسفره به لحاظ ممانعت از فعالیت آنزیم استیل کولین استراز، سموم ارگانوکلره از نظر امکان تجمع در بدن موجودات زنده و افزایش غلظت در زنجیره غذایی و سموم کارباماته به لحاظ اثرات جهش زایی و تاثیر بر سیستم اعصاب مرکزی ، اهمیت خاصی دارند (SalehZadeh A. 2006) . امروزه با ورود فناوریهای نوین از قبیل زیست فناوری و نانو فناوری ، مواد و راهکارهای جدید برای تصفیه آب و فاضلاب های صنعتی و کشاورزی معرفی شده است .با استفاده از نانوذرات مغناطیسی می توان به جای تکنولوژی فیلتراسیون یا مرحله سانتریفیوژ ، از میدان مغناطیسی خارجی برای جداسازی فاز جامد و مایع استفاده کرد (Lin et al., 2013) . جذب سطحی به دلیل هزینه پایین ، انعطاف پذیری بالا ، طراحی و راهبری ساده و غیرحساس بودن و قابلیت بالای حذف مواد سمی و خطرناک به عنوان یک روش

جذب در آب و فاضلاب مورد توجه است (Rafatullah, M et al., 2009) . اولین قدم در کنترل و مدیریت باقی مانده سموم موجود در منابع آب ، تعیین غلظت آنها با دقت قابل قبول و مقایسه مقادیر بدست آمده با استانداردهای موجود است . اتحادیه اروپا حداکثر غلظت مجاز برای مجموع باقی مانده سموم آفت کش در منابع آب آشامیدنی را 0/5g/mlتعیین نموده است (Acero J.L et al., 2008) .

روش کار:

منطقه مورد مطالعه: شهر مورد مطالعه در این تحقیق سوسنگرد می باشد. سوسنگرد شهری است در استان خوزستان .این شهر در شهرستان دشت آزادگان قرار گرفته است. سوسنگرد طبق تقسیمات کشوری مرکز شهرستان دشت آزادگان است .شهر سوسنگرد واقع در 55 کیلومتری شمال اهواز و جمعیت آن 140 هزار نفر است .هویزه در جنوب غربی سوسنگرد و بستان در شمال غربی سوسنگرد قرار دارند و رودخانه کرخه از آن می گذرد.

نمونه برداری: ایستگاه مورد مطالعه، تصفیه خانه آب سوسنگرد بوده و نقاط نمونه برداری، آب ورودی به تصفیه خانه (آبگیر) ، آب خروجی و یک مرحله میانی (بعداز ته نشینی) نمونه برداری انجام شده است ، تا تاثیر فرآیند تصفیه خانه در حذف سموم مشخص گردد .بازه زمانی نمونه برداری ، شهریور، مهر و آبان 1397 می باشد.(در شهریور ماه از سه نقطه تصفیه خانه نمونه برداری شد ، با سه تکرار، به فاصله یک هفته، در مهر و آبان نیز به همین ترتیب) تعداد نمونه ها جمعاً در طول سه ماه ۲۷ نمونه می باشد. نمونه های برداشت شده در بطری های یک لیتری تیره رنگ که درب آن کاملا با فویل آلومینیومی پوشانده شده بود و مطابق روش استاندارد نمونه برداری و نگهداری انجام و به آزمایشگاه منتقل گردید.

واحدهای فرایندی و عملیاتی تصفیه خانه سوسنگرد:

۱-آبگیر ۲-پیش ته نشینی ۳-حوضچه اختلاط مواد شیمیایی ۴-ته نشینی ۵-فیلتراسون ۶-گندزدایی

نمونه برداریها از مراحل : بعداز آبگیر، بعد از ته نشینی ، بعد از گندزدایی صورت گرفته است.

روش آنالیز: نمونه ها تا انجام آنالیز در یخچال با دمای دو درجه سانتی گراد نگهداری شدند. سموم کلره مورد مطالعه شامل کلروپیریفوس و 2,4,D بوده که توسط دستگاه کروماتوگرافی (GC) اندازه گیری و مشخص شدند . دستگاه GC یا کروماتوگراف گازی یکی از تجهیزات رایج آزمایشگاهی به منظور جداسازی و شناسایی مواد مورد استفاده قرار می گیرد. دستگاه استفاده شده GC-MS شرکت سازنده agilent 7890 ساخت کشور آمریکا می باشد. بعد از آنالیز و تعیین میزان سموم، میزان راندمان حذف سموم ورودی و خروجی تصفیه خانه مقایسه گردید.

به طور کلی از کروماتوگرافی گازی برای آنالیز باقیمانده سموم کشاورزی و آفت کش ها، اسید های چرب، الکل ها، ترکیبات فرار موجود در آب و پساب و عطر و اسانس ها استفاده می شود. جداول نمونه برداری تهیه شده و میانگین ورودی و میانگین خروجی محاسبه شد و این مقادیر با اندازه های استاندارد مقایسه گردید. و در انتها درصد حذف سموم توسط تصفیه خانه نیز محاسبه شد. و نمودارهای مربوطه بوسیله برنامه excel ترسیم گردید.

نتایج و بحث:

غلظت سموم کلره در نقاط نمونه برداری تصفیه خانه آب سوسنگرد در دوره زمانی شهریورماه الی آبان ماه در جدول های 1 الی 3 ارائه شده است. و جدول ۴ میانگین سه ماه می باشد.

جدول ۱- میانگین غلظت سموم کلره در نمونه برداری ، شهریور ۱۳۹۷

سم	غلظت (ppb)			استاندارد (ppm)
	آبگیر	بعد از ته نشینی	بعد از کلرزنی	
2-4-D	۱	۰/۱	<۰/۰۵	۰/۰۳
کلروپیریفوس	۵	۱	۰	۰/۰۳

جدول ۲- میانگین غلظت سموم کلره در نمونه برداری ، مهر ۱۳۹۷

سم	غلظت (ppb)			استاندارد (ppm)
	آبگیر	بعد از ته نشینی	بعد از کلرزنی	
2-4-D	۳	۰/۱	<۰/۰۵	۰/۰۳
کلروپیریفوس	۳	۱	۰	۰/۰۳

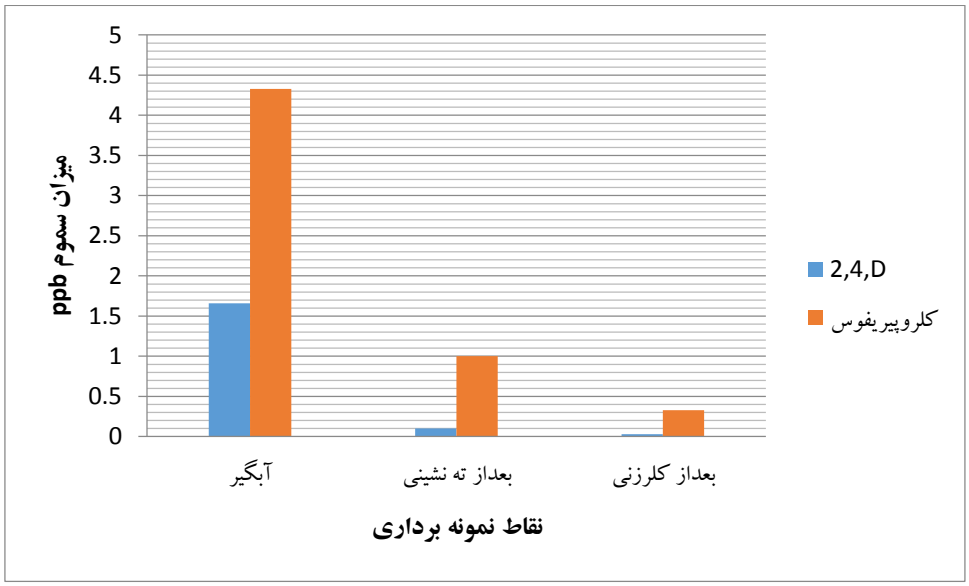
جدول ۳- میانگین غلظت سموم کلره در نمونه برداری ، آبان ۱۳۹۷

سم	غلظت (ppb)			استاندارد (ppm)
	آبگیر	بعد از ته نشینی	بعد از کلرزنی	
2-4-D	۱	۰/۱	۰	۰/۰۳
کلروپیریفوس	۵	۱	<۱	۰/۰۳

جدول ٤- میانگین سموم در کل زمان نمونه برداری (شهریور، مهر و آبان ۹۷)

سم	غلظت (ppb)			استاندارد (ppm)
	آبگیر	بعد از ته نشینی	بعد از کلرزنی	
2-4-D	۱/۶۶	۰/۱	۰/۰۳	۰/۰۳
کلروپیریفوس	۴/۳۳	۱	۰/۳۳	۰/۰۳

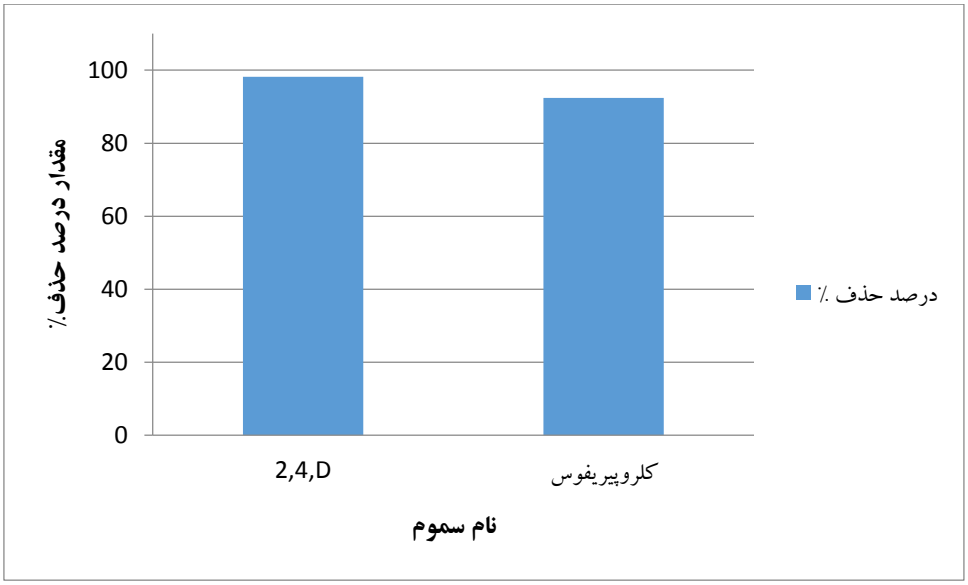
نمودار ۱- میانگین میزان سموم در تصفیه خانه سوسنگرد:(میانگین کل زمان نمونه برداری شهریور ، مهر و آبان ۹۷)



جدول۵- درصد حذف سموم توسط فرایند تصفیه خانه سوسنگرد

نام سم	درصد حذف
2-4-D	۹۸/۲
کلروپیریفوس	۹۲/۳۸

نمودار۲- درصد حذف سموم توسط فرایند تصفیه خانه سوسنگرد



مطالعات مشابه متعددی در خصوص بررسی میزان سموم در منابع آب انجام شده است از جمله تحقیقات مریم خدادادی و همکاران که تحقیقی در خصوص غلظت باقی مانده سموم ارگانوفسفره در منابع تامین کننده آب شرب شهر همدان انجام دادند(۳).

نتیجه گیری :

با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق، در دوره زمانی مورد مطالعه، سموم کلره کلروپیریفوس و 2,4,D در آبگیر تصفیه خانه شناسایی گردید. همانطور که در جداول و نمودارها مشاهده می گردد میانگین خروجی سموم، نسبت به میانگین ورودی، بسیار کاهش یافته و یا به صفر می رسد. درصد حذف سموم توسط فرآیندهای تصفیه خانه به این ترتیب است که کلروپیریفوس ۹۲,۳۸% و2,4,D ۹۸,۲٪ حذف شدند. همانطور که مشاهده شد،غلظت سموم در تمام نمونه های آب تصفیه شده شهر مورد مطالعه کمتر از مقادیر استانداردهای ملی آب شرب بود .در مواردی که سموم ردیابی شدند، واحدهای

فرایندی و عملیاتی تصفیه خانه موجود توانایی حذف همان مقادیر جزئی سموم را دارا می باشند و در بسیاری از موارد غلظت سموم در خروجی کمتر از حد تشخیص کروماتوگرافی جرمی بود . به نظر می رسد یکی از دلایل وجود سموم در آب، وجود منطقه کشاورزی در بالادست رودخانه جهت محصولات کشاورزی است و همچنین ریزشهای جوی باعث ورود این سموم به آبهای سطحی شده است. لذا لازم است مصرف سموم کشاورزی (اندازه و نوع سموم) با دقت بیشتر صورت پذیرد و نظارت بیش از پیش مسئولین در این خصوص لازم است .

قدردانی

بدینوسیله از شرکت آب و فاضلاب خوزستان و همچنین جناب آقای دکتر رضا جلیل زاده ینگجه که مرا در انجام این تحقیق یاری رساندند تشکر و قدر دانی می نمایم .

منابع

۱- استاندارد ملی ایران شماره ۱۲۵۸۳ تجدید نظر ۱۳۹۴
۲- کریمی،ب. وکرمی،ا. ۱۳۹۶ . مقایسه بین نانوتکنولوژی و روشهای دیگر حذف آفت کش سایپرمترین از آب آلوده، نشریه علوم و مهندسی آب و فاضلاب، سال دوم، شماره۴
۳- خدادادی، م. و همکاران،۱۳۸۶ . "بررسی غلظت باقی مانده سموم آفت کش ارگانوفسفره و کاربامات در منابع تامین آب آشامیدنی شهر همدان در سال ۱۳۸۶ " مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، زمستان ۸۸ ،صفحات ۲۵۰ تا ۲۵۷
۴- خانجانی،م. و پورمیرزا،ع،ا. ۱۳۸۸ .سم شناسی، ص ۱۱۳ ، ۱۱۶ ، ۱۱۷ ، ۱۲۸ ، ۱۲۹
۵- عرفان منش، م. و افیونی،م. ۱۳۹۳ . آلودگی محیط زیست ، آب ، خاک و هوا ، ص ۳۹ ، ۴۰ ، ۴۱ ، ۴۴
۶- موسوی، م،ر، ۱۳۹۴ . سموم دفع آفات و کاربرد آنها ، حشره کشها و کنه کشها ، ص ۲۲
۷- نادعلی، ا. و امامیان،م. ۱۳۹۴ . دستور کار آزمایشگاه شیمی و میکروبیولوژی آب و فاضلاب (بر اساس کتاب استاندارد متد)، ص ۱۰۵ ، ۱۰۶ ، ۱۰۸
8- Acero J.L., Real F.J., Benitez F.J., Gonzalez A., Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes. Water Research 2008(42):3198-3206.

9- Cheng Sun and et al, National assessment of spatiotemporal loss in agricultural pesticides and related potential exposure risks to water quality in China, j. Science of the Total Environment 677 (2019) 98–107
10- Dehghani, R., Moosavi, S.G., Esalmi, H., Mohammadi, M., Jalali, Z., and Zamini, N., (2011), "Surveying of pesticides commonly on the markets of Iran in 2009", Journal of Environmental Protection , 2, 1113
11- Elbakouri, H., Morillo, J., Usero, J., and Ouassini, A., (2008), "Potential use of organic waste substances as an ecological technique to reduce pesticide ground water contamination", Journal of Hydrology , 353, 335-342.
12- Lin, Y., Xu, S., and Li, J., (2013), "Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles", Chemical Engineering Journal , 225, 679-685.
13- Ouyang,W.,Cai,G.,Tysklind,M.,Yang,W.,Hao,F.,Liu,H.,2017.Temporal-spatialpatterns of three types of pesticide loadings in a middle-high latitude agricultural watershed. Water Res. 122, 377.
14- Ogbeide, O., Chukwuka, A., Tongo, I., Ezemonye, L., 2018. Relationship between geosorbent properties and field-based partition coefficients for pesticides in surface water and sediments of selected agrarian catchments: implications for risk assessment. J. Environ. Manag. 217, 23.
15- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., and Ahmad, A., (2009), "Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust" , Journal of Hazardous Materials , 170, 969-977.
16- SalehZadeh A. Pesticide and how they work. Published by Hamedan University of Medical Sciences of Hamedan 2006:69-55and124-112.
17- Taiwo, A.M., 2019. A review of environmental and health effects of organochlorine pesticide residues in Africa. Chemosphere 220, 1126–1140.