

SC



UNEP/POPS/POPRC.5/10/Add.2

Distr.: General
13 December 2009

Arabic
Original: English

اتفاقية استكهولم بشأن الملوثات العضوية الثابتة



لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة
الاجتماع الخامس

جنيف، ١٢ - ١٦ تشرين الأول/أكتوبر ٢٠٠٩

تقرير لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة عن أعمال اجتماعها الخامس

إضافة

موجز مخاطر الإندوسلفان

أقرت لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة في اجتماعها الخامس موجز مخاطر الإندوسلفان، وذلك استناداً إلى المشروع الوارد في الوثيقة UNEP/POPS/POPRC.5/3. ويرد أدناه النص المعدل لموجز المخاطر علماً بأن هذا النص لم يُحرر بشكل رسمي.

الإندوسلفان

موجز المخاطر

الذي أقرته لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة في اجتماعها الخامس

تشرين الأول/أكتوبر ٢٠٠٩

جدول المحتويات

	موجز تنفيذي
المقدمة.....	١ - ٥
الهوية الكيميائية.....	١-١ ٥
استنتاجات لجنة الاستعراض بشأن المعلومات الواردة في المرفق دال.....	٢-١ ٧
مصادر المعلومات.....	٣-١ ٧
وضع المادة الكيميائية بموجب الاتفاقيات الدولية.....	٤-١ ٧
معلومات موجزة تتعلق بموجز المخاطر.....	٢ - ٨
المصادر.....	١-٢ ٨
الإنتاج والتجارة والمخزونات.....	١-١-٢ ٨
الاستخدامات.....	٢-١-٢
الكميات المتسربة في البيئة.....	٣-١-٢ ٩
المصير البيئي.....	٢-٢ ١٠
مقاومة التحلل.....	١-٢-٢ ١٠
التراكم البيولوجي.....	٢-٢-٢ ١٢
القدرة على الانتقال البيئي البعيد المدى.....	٣-٢-٢ ١٦
التعرض.....	٣-٢ ١٨
بيانات الرصد البيئي.....	١-٣-٢ ١٨
تقييم المخاطر لنقاط النهاية المثيرة للقلق.....	٤-٢ ٢٤
تجميع المعلومات.....	٣ - ٢٨
البيان الختامي.....	٤ - ٣٢
المراجع.....	٥ - ٣٣

موجز تنفيذي

الإندوسلفان هو مركب كلوري عضوي صناعي يتألف من آيسومرين (ألفا وبيتا)، ويشيع استعماله كمبيد آفات في الزراعة. أما الإندوسلفان التقني فهو مزيج بنسبة تتراوح من ١:٢ إلى ٣:٧ من الآيسومرين ألفا وبيتا.

وقد ظل الإندوسلفان يباع منذ منتصف الخمسينات من القرن الماضي لكنه الآن محظور في ٦٠ بلداً على الأقل حيث استبدلت استخداماته السابقة وتناقص إنتاجه، إلا أنه لا يزال يستخدم في مختلف المناطق في العالم.

ويتم التحول الهوائي للإندوسلفان عبر عملية أكسدة بتدخل بيولوجي، والمستقلب الرئيسي المتكون هو كبريتات الإندوسلفان التي تتحلل ببطء إلى مستقلبات أكثر قطبية هي ديول الإندوسلفان ولاكتون الإندوسلفان وأثير الإندوسلفان. وقد اختير زمن التحلل المتوسط المشترك الذي قيس في المختبر للإندوسلفان ألفا وبيتا وكبريتات الإندوسلفان كباراميتير مهم لتحديد مقاومة التحلل كميًا، ووجد أنه يتراوح في العادة بين ٢٨ إلى ٣٩١ يوماً. أما في الوسط المائي فإن الإندوسلفان لا يتحلل ضوئياً لكن لوحظ فقط حدوث تحلل مائي (تميؤ) سريع في قيم مرتفعة لجهد الهيدروجين، ولا يتحلل الإندوسلفان بيولوجياً بسهولة. وقد تبين أن زمن التحلل المتوسط يزيد عن ١٢٠ يوماً في المياه/الرواسب. وهناك عدم يقين بشأن معدل تحلل الإندوسلفان في الجو لكن يتوقع أن يتجاوز نصف عمر هذه المادة عتبة اليومين.

لقد أكدت بيانات التجارب قدرة الإندوسلفان على التركيز البيولوجي في الأحياء المائية. وقد تراوحت قيم معامل التركيز البيولوجي المعتمدة من ١٠٠٠ إلى ٣٠٠٠ للأسماك ومن ١٢ إلى ٦٠٠ لللافقاريات المائية، بينما وصلت إلى ٣٢٧٨ في الطحالب. وعليه فإن عوامل التركيز البيولوجي المبلغ عنها هي أقل من المعيار ٥٠٠٠ في حين بلغ لوغاريم معامل التفريق بين الماء والأوكتانول ٤,٧ أي أقل من المعيار ٥. بيد أن عوامل التراكم والتضخم البيولوجيين المقاسة في الكائنات الحية بالمنطقة القطبية الشمالية أظهرت أن للإندوسلفان قدرة ذاتية عالية على التراكم والتضخم بيولوجياً. علاوة على ذلك اكتشف الإندوسلفان في الأنسجة الدهنية ودماء حيوانات المنطقة القطبية الشمالية والجنوبية، كما اكتشف في الطبقة الدهنية لدى حيتان المايك وفي أكباد طيور الفلمار الشمالية. وعليه فإن هناك دلائل كافية على أن الإندوسلفان يدخل في السلسلة الغذائية وأنه يتراكم بيولوجياً وله القدرة على التضخم البيولوجي في الشبكات الغذائية.

وقد أكدت ثلاثة مصادر رئيسية للمعلومات قدرة الإندوسلفان على الانتقال البعيد المدى، وهذه المصادر هي: تحليل خصائص الإندوسلفان، وتطبيق نماذج الانتقال البعيد المدى، واستعراض بيانات الرصد الحالية في المناطق النائية.

وقد تأكد الانتقال البيئي البعيد المدى من خلال وجود الإندوسلفان في الهواء والكائنات الحية في المناطق النائية. وقاست معظم الدراسات الإندوسلفان ألفا وبيتا، كما قاست كبريتات الإندوسلفان في بعض الأحيان، أما مستقلبات الإندوسلفان الأخرى فنادرًا ما يتم تحديدها. لقد تأكد وجود الإندوسلفان في المناطق النائية بعيداً عن مناطق الاستخدام المكثف، وخصوصاً في المنطقة القطبية الشمالية والجنوبية. ويبدو أن القدرة على الانتقال البعيد المدى ترتبط بشكل كبير بالتطاير الذي يعقبه الانتقال الجوي. كذلك لوحظ ترسبه في مناطق المرتفعات الجبلية الشاهقة.

أن سمية الإندوسلفان وسميته الإيكولوجية موثقتان بشكل جيد. فالإندوسلفان شديد السمية للإنسان ومعظم الفئات التصنيفية للحيوانات حيث يُظهر تأثيرات حادة ومزمنة معاً عند مستويات تعرض متدنية نسبياً. وقد لوحظ حدوث تسمم مميت حاد في الإنسان وتأثيرات بيئية واضحة على المجتمعات المائية والبرية في ظروف استخدام قياسية عند عدم اتخاذ تدابير الحد من المخاطر. وقد وجدت العديد من البلدان أن الإندوسلفان يسبب مخاطر غير مقبولة أو أنه سبب أضراراً غير مقبولة لصحة الإنسان والبيئة فحظرته أو قيدت استخدامه بشكل صارم. بيد أن المعلومات عن سميته الوراثية وقدرته على عرقلة عمل الغدد

الصماء ليست معلومات مؤكدة بشكل كامل. وأخيراً فإن دور مستقبلات الإندوسلفان، باستثناء كبريتات الإندوسلفان، لم تحظ إلا بالقليل من الاهتمام. إن قيمة التركيز المزمّن الذي ليس له تأثير ملاحظ متساوية لكل من لاكتون الإندوسلفان والآيسومرين الأوبين للإندوسلفان. وقد أكد تقييم خصائص الملوث العضوي الثابت للإندوسلفان، بما في ذلك كبريتات الإندوسلفان، القلق بخصوص الإندوسلفان ومستقبلاته الرئيسية. ويجب كذلك الوضع في الاعتبار أن المستقبلات الأخرى التي تتكون من خلال التحولات البيئية وتحولات الكائنات الحية تحافظ على تركيب هذه المادة الكيميائية بل ويكون لديها قدر كبير من السمية في بعض الحالات.

واستناداً إلى الخصائص الملزمة للإندوسلفان، ونظراً لوجوده الواسع النطاق في النطاقات البيئية والكائنات الحية في المناطق النائية إضافة إلى عدم اليقين المرتبط بالدور غير الواضح بما فيه الكفاية للمستقبلات التي تحافظ على التركيب الكيميائي للإندوسلفان، فقد أُسْتُتج أن من المحتمل أن تكون للإندوسلفان آثار ضارة كبيرة على صحة الإنسان والبيئة بسبب انتقاله البيئي البعيد المدى، بما يبرر اتخاذ إجراء عالمي بشأنه. [

١ - المقدمة

الإندوسلفان هو مركب عضوي كلوري اصطناعي يشيع استخدامه كمبيد آفات في مجال الزراعة. وقد ظل هذا المركب يباع منذ منتصف الخمسينات من القرن الماضي ولا يزال مستخدماً في بعض منتجات مبيدات الآفات في بعض البلدان في جميع أنحاء العالم. وتتوفر على نطاق واسع من مختلف المصادر حول العالم معلومات تقنية عن السمية (والسمية الإيكولوجية) للإندوسلفان ومصيره البيئي والكميات المتخلفة منه في الأطعمة وعلف الحيوانات وطعام الطيور وتركيزاته في البيئة.. الخ. وقد نشر العديد من الاستعراضات خلال العقد المنصرم بشأن كل جانب من الجوانب المتعلقة ببيئتنا.

١-١ الهوية الكيميائية

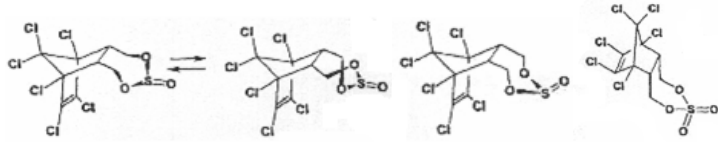
الأسماء وأرقام التسجيل

الإندوسلفان	الإندوسلفان	الاسم الشائع
6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxide	6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9-hexahydro-3-oxide	المستخلصات الكيميائية للاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية
959-98-8	الإندوسلفان ألفا	أرقام التسجيل في دائرة المستخلصات الكيميائية
33213-65-9	الإندوسلفان بيتا	
115-29-7	الإندوسلفان التقني*	
1031-07-8	كبريتات الإندوسلفان: * لم يتم تحديدها في الكيمياء المحسمة	
	الثيودان، الثيونكس، الإندوسان، الفرموز، الإندوسلفان، الكوليسوفان	الاسم التجاري

* الإندوسلفان التقني هو مزيج من الآيسومرين ألفا وبيتا بنسبة تتراوح من ١:٢ إلى ٣:٧.

إن الإندوسلفان التقني هو مزيج آيسومري فراغي لآيسومرين نشطين بيولوجياً (ألفا وبيتا) بنسبة تتراوح من ١:٢ إلى ٣:٧ إضافةً إلى بعض الشوائب والمركبات الناتجة عن التحلل. ووفقاً لمواصفات منظمة الأغذية والزراعة العالمية (FAO Specification 89/TC/S) فإن المنتج التقني يجب أن يحتوي على الإندوسلفان بنسبة ٩٤ في المائة على الأقل على أن يتراوح محتوى الآيسومر ألفا من ٦٤-٦٧ في المائة والآيسومر بيتا من ٢٩-٣٢ في المائة. إن الآيسومر ألفا هو مركب غير متناظر ويوجد في شكلين مجذولين أما الآيسومر بيتا فهو مركب متناظر ويتحول بسهولة إلى الإندوسلفان ألفا لكن الأخير لا يتحول إلى الآيسومر بيتا (INIA, 1999).

التركيب

$C_9H_6Cl_6O_4S$	$C_9H_6Cl_6O_3S$	الصيغة الجزيئية
$422.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$406.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	الكتلة الجزيئية
		الصيغ التركيبية للآيسومرين ونواتج التحول الرئيسي
الإندوسلفان ألفا	الإندوسلفان بيتا	كبريتات الإندوسلفان

الخصائص الفيزيائية والكيميائية لآيسومري الإندوسلفان وكبريتات الإندوسلفان

الكبريتات	مزيغ من الآيسومرات التقنية	الآيسومر بيتا	الآيسومر ألفا	
181 - 201	70-124	213.3	109.2	نقطة الذوبان (م°)
0.22	0.05-0.99 القيمة الموصى بها: 0.5	0.32	0.33	الذوبانية في الماء عند جهد هيدروجيني قدره ٥، ودرجة حرارة ٢٥ م° (ملغم/ل)
2.3 E-05	2.27E-5 – 1.3E-3 القيمة الموصى بها: 1.3E-3	1.38 E-04	1.05 E-03	ضغط البخار (باسكال) عند درجة حرارة ٢٥ م°
0.041	1.09-13.2, القيمة الموصى بها: 1.06	0.2	1.1	ثابت قانون هنري (باسكال م³/مول) عند درجة حرارة ٢٥ م°
3.77	3.6	4.7	4.7	لوغاريثم معامل تفريق الأوكتانول - الماء عند جهد هيدروجيني ١, ٥
لا ينطبق (لا توجد بروتونات حامضية)	لا ينطبق (لا توجد بروتونات حامضية)	لا ينطبق (لا توجد بروتونات حامضية)	لا ينطبق (لا توجد بروتونات حامضية)	ثابت التفكك

٢-١ استنتاجات لجنة الاستعراض بشأن المعلومات الواردة في المرفق دال

قيمت اللجنة المعلومات الواردة في المرفق دال في اجتماعها الرابع الذي انعقد في جنيف خلال الفترة من ١٣-١٧ تشرين الأول/أكتوبر ٢٠٠٨ وقررت أنها "مقتنعة بأن الإندوسلفان يفي بمعايير الفرز" ومن ثم خلصت إلى أن "الإندوسلفان يفي بمعايير الفرز المحددة في المرفق دال".

٣-١ مصادر المعلومات

المصدر الأساسي للمعلومات المستخدمة في إعداد مشروع المخاطر هذا هو الاقتراح الذي قدمته الجماعة الأوروبية ودولها الأعضاء الأطراف في الاتفاقية والوارد في الوثيقة UNEP/POPS/POPRC.4/14، إضافةً إلى معلومات أخرى قُدمت لأغراض التقييم المحددة في المرفق دال، وهي على وجه الخصوص:

- المعهد الوطني للبحث والتكنولوجيا في مجال الزراعة والأغذية ١٩٩٩-٢٠٠٤، وهي دراسة أُعدت في سياق إدراج المادة النشطة التالية في المرفق الأول بالأمر التوجيهي 91/414/EEC الصادر عن المجلس. المعهد الوطني للبحث والتكنولوجيا في مجال الزراعة والأغذية بما في ذلك الإضافات.

إضافةً إلى ذلك استجابت الأطراف والجهات المراقبة التالية للطلب الصادر في تشرين الأول/أكتوبر ٢٠٠٨ بشأن تقديم المعلومات المحددة في المرفق هاء بالاتفاقية: ألبانيا، أستراليا، البحرين، بلغاريا، كندا، الصين، الكونغو (جمهورية الكونغو الديمقراطية)، كوستاريكا، كرواتيا، الجمهورية التشيكية، الإكوادور، مصر، غانا، هندوراس، اليابان، ليتوانيا، مالي، موريشيوس، المكسيك، نيوزيلندا، نيجيريا، النرويج، رومانيا، سلوفاكيا، سويسرا، توغو، الولايات المتحدة الأمريكية، صناعات مكنتشيم-أغان، كروب لايف، المجلس الكيميائي الهندي، شبكة العمل بشأن المبيدات، الشبكة الدولية للتخلص من الملوثات العضوية الثابتة. ويوجد ملخص أكثر تفصيلاً لهذه الإفادات في شكل وثيقة غير رسمية منفصلة. ملخص البيانات التي قدمتها الأطراف والمراقبون بشأن المعلومات المحددة في المرفق هاء للاتفاقية.

٤-١ وضع المادة الكيميائية بموجب الاتفاقيات الدولية

يخضع الإندوسلفان لعدد من اللوائح وخطط العمل:

- في آذار/مارس ٢٠٠٧ قررت لجنة استعراض المواد الكيميائية التابعة لاتفاقية روتردام بشأن تطبيق إجراء الموافقة المسبقة عن علم على مواد كيميائية ومبيدات آفات خطيرة معينة متداولة في التجارة الدولية، أن ترسل إلى مؤتمر الأطراف في الاتفاقية توصيةً بإدراج الإندوسلفان في المرفق الثالث، وهو مرفق في شكل قائمة بالمواد الكيميائية الخاضعة لإجراء الموافقة المسبقة عن علم. وقد استند إدراج الإندوسلفان في المرفق الثالث إلى إخطارين من منطقتين مختلفتين بإجراء نظامي يحظر بموجبه استخدام الإندوسلفان أو يُقيد استخدامه بشدة، وذلك لأسباب صحية وبيئية ثبت أنها تستوفي المعايير المدرجة في المرفق الثاني للاتفاقية. ولم يتمكن مؤتمر الأطراف في عام ٢٠٠٨ من التوصل إلى توافق في الآراء بشأن إدراج الإندوسلفان فقرر مواصلة النظر في مشروع المقرر في مؤتمر الأطراف التالي، وفي نفس الوقت عكفت لجنة استعراض المواد الكيميائية على تقييم الإخطارات الأخرى المتعلقة بالإندوسلفان.
- أُعتمد الإندوسلفان بوصفه أحد المركبات الواحد والعشرين ذات الأولوية القصوى التي حددها برنامج الأمم المتحدة للبيئة - مرفق البيئة العالمية خلال التقييم الإقليمي للمواد السامة المقاومة للتحلل في عام ٢٠٠٢. وقد أخذت هذه التقارير في الحسبان حجم استخدام هذا المركب ومستوياته في البيئة وآثاره على البشر والبيئة.

- حظرت لجنة مبيدات الآفات في منطقة الساحل كل الصيغ المحتوية على الإندوسلفان. وهذه اللجنة هي الهيئة التي توافق على مبيدات الآفات في الدول الأعضاء في اللجنة الدائمة المشتركة بين الدول المعنية بمكافحة الجفاف في منطقة الساحل (بور كينا فاسو والرأس الأخضر والسنغال وغامبيا ومالي وموريتانيا والنيجر). والأجل النهائي الذي وضع لإنهاء استخدام المخزونات الحالية من الإندوسلفان كان هو ٢٠٠٨/١٢/٣١.
- أدرجت لجنة الأمم المتحدة الاقتصادية لأوروبا الإندوسلفان في المرفق الثاني لمشروع بروتوكول بشأن سجلات إطلاق الملوثات ونقلها لاتفاقية آرهوس بشأن الوصول إلى المعلومات والمشاركة العامة في صنع القرار وإمكانية اللجوء إلى القضاء في المسائل البيئية.
- خلصت فرقة العمل التابعة للجنة الأمم المتحدة الاقتصادية لأوروبا في حزيران/يونيه ٢٠٠٩ إلى وجوب اعتبار الإندوسلفان ملوثاً عضوياً ثابتاً. (UNECE).
- وأدرجت لجنة حماية البيئة البحرية لشمال شرق المحيط الأطلسي الإندوسلفان في قائمة المواد الكيميائية التي تتطلب إجراءات على سبيل الأولوية (نشرة ٢٠٠٢).
- وفي المؤتمر الثالث بشأن بحر الشمال (المرفق ١ ألف بإعلان لاهاي) اتفق على إدراج الإندوسلفان في قائمة المواد التي تتطلب إجراءات على سبيل الأولوية.

٢- معلومات موجزة تتعلق بموجز المخاطر

١-٢ المصادر

١-١-٢ الإنتاج والتجارة والمخزونات

يتم تصنيع الإندوسلفان عبر الخطوات التالية: إضافة البنثادين الحلقي السداسي الكلور والبيوتين المقرون-١،٤-ديول في الزيلين عن طريق تفاعل ديلز - ألد. ويتكون المنتج النهائي من تفاعل هذا الدايل مع كلوريد الثيونيل.

وقد تم تحضير الإندوسلفان في بداية الخمسينيات من القرن الماضي. ويقدر الإنتاج العالمي منه بعشرة آلاف طن في السنة عام ١٩٨٤، أما الإنتاج الحالي فهو أعلى بكثير مقارنةً بالإنتاج عام ١٩٨٤. وتعتبر الهند أكبر منتج للإندوسلفان في العالم (٩٩٠٠ طن في السنة (الحكومة الهندية ٢٠٠١-٢٠٠٧)) وكذلك أكبر مصدر له (٤١٠٤ طن عام ٢٠٠٧-٢٠٠٨ صدرت لواحد وثلاثين بلداً (الحكومة الهندية)) تليها ألمانيا (زهاء ٤٠٠٠ طن في السنة). وقد توقف الإنتاج في ألمانيا عام ٢٠٠٧ لكن التصدير يمكن أن يستمر حتى نهاية عام ٢٠١٠. تأتي بعد ذلك الصين (٢٤٠٠ طن) ثم إسرائيل فالبرازيل فكوريا الجنوبية.

٢-١-٢ الاستخدامات

الإندوسلفان هو مبيد آفات يستخدم لمكافحة الحشرات الماصة والثاقبة، ولا سيما حشرة المن والثرس والخنفس واليرقات المتغذية على الأوراق والعثة والحشرات الثاقبة والديدان القاطعة وعثة القطن والذرة وأنواع البق والذباب الأبيض والحشرات النطاطة والحلزونات في حقول الأرز وديدان الأرض في المناطق العشبية وذبابة التسيستي.

استخدم الإندوسلفان على طيف واسع من المحاصيل. ومن بين المحاصيل الرئيسية التي استخدم الإندوسلفان عليها الصويا والقطن والأرز والشاي، إضافة إلى محاصيل أخرى تشمل الخضروات والفواكه والجوز والثمار اللبنة والعنب والحبوب

والبقوليات والذرة والبدور الزيتية والبطاطس والقهوة والفطر والزيتون وحشيشة الدينار والذرة البيضاء والتبغ والكافور. كذلك استخدم على نباتات الزينة وأشجار الغابات، كما استخدم في الماضي كمادة حافظة صناعية ومادة حافظة للأخشاب المحلية.

وحدثاً في عام ٢٠٠٦ صدقت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية وسجلت استخدام الإندوسلفان كمبيد آفات في المجال البيطري لمكافحة الطفيليات الخارجية في أبقار اللحوم والألبان معاً حيث يثبت في شكل عبوات صغيرة على آذان الماشية.

والياً حُظر استخدام الإندوسلفان في ٦٠ بلداً على الأقل^(١) حيث استبدلت الاستخدامات السابقة بمنتجات وأساليب أقل خطراً. وتحتوي وثيقة غير رسمية منفصلة على معلومات أكثر تفصيلاً عن الاستخدامات الحالية التي قدمت البلدان بيانات بشأنها. بيانات موجزة قدمها الأطراف والمراقبون بشأن المعلومات المحددة في المرفق هاء للاتفاقية.

ومن بين البلدان الأخرى التي تستخدم الإندوسلفان: الولايات المتحدة الأمريكية وأستراليا والأرجنتين والبرازيل والكاميرون وكندا وشيلي وكوستاريكا وغانا وغواتيمالا والهند وإيران وإسرائيل وكينيا ومدغشقر ومالي والمكسيك وموزامبيق والصين وباراغواي وباكستان وسيراليون وجنوب أفريقيا وكوريا الجنوبية والسودان وتزانيا ويوغندا وفتزويلا وزامبيا وزمبابوي. واستخدم الإندوسلفان على نطاق واسع في الهند خلال السنوات العديدة الماضية.

٢-١-٣ الكميات المتسربة في البيئة

يتسرب الإندوسلفان إلى البيئة نتيجة لاستخدامه كمبيد آفات. ولا توجد مصادر طبيعية معروفة لهذا المركب. وقد تحدث تسربات بيئية محلية النطاق من عمليات التصنيع والتركيب إلى الهواء أو مياه الفضلات أو المياه السطحية.

وقد أبلغ لي وماكدونالد (٢٠٠٥) عن الاستخدامات العالمية للإندوسلفان والعلاقة بين الانبعاثات العالمية وتركيز الإندوسلفان في هواء المنطقة القطبية الشمالية في كندا. ويقدر الاستخدام العالمي المتراكم من الإندوسلفان في الحاصل بـ ٣٣٨ ألف طن بينما يقدر متوسط الاستخدام السنوي العالمي للإندوسلفان بـ ١٠ ٥٠٠ طن خلال الفترة من ١٩٨٠ إلى ١٩٨٩م وبـ ١٢ ٨٠٠ طن خلال الفترة من ١٩٩٠ إلى ١٩٩٩. وهناك زيادة مستمرة في الاتجاه العام للاستخدام العالمي الإجمالي للإندوسلفان منذ أول سنة استخدم فيها هذا المبيد وحتى أواخر التسعينات من القرن الماضي على الأقل. ولا تتوفر أرقام حديثة بعد أن تم مؤخراً حظر المبيد في ٦٠ بلداً على الأقل. وتعتبر الهند أكبر مستهلك للإندوسلفان في العالم حيث بلغ إجمالي الاستخدام فيها ١١٣ ألف طن خلال الفترة من ١٩٥٨ إلى ٢٠٠٠م. وازدادت كذلك بصورة مستمرة الانبعاثات العالمية الكلية من الإندوسلفان منذ السنة الأولى التي استخدم فيها هذا المبيد لأول مرة لتصل في الوقت الحالي إلى ما يقدر بزهاء ١٥٠ ألف طن. وتشير البيانات الحديثة عن استخدامات وانبعاثات الإندوسلفان في الصين إلى استخدام إجمالي قدره ٢٤ ألف طن خلال الفترة من ١٩٩٤ إلى ٢٠٠٤ وانبعاثات كلية قدرها ١ ١٠٠ طن (جيا وآخرون ٢٠٠٩)،

(١) النمسا والبحرين وبلجيكا وبلير وبنن وبلغاريا وبوركينا فاسو وكمبوديا والرأس الأخضر وتشاد وكولومبيا وساحل العاج وكرواتيا وقبرص والجمهورية التشيكية والدايمرك ومصر واستونيا وفنلندا وفرنسا وغامبيا وألمانيا واليونان وغينيا بيساو والجر وإندونيسيا وإيرلندا وإيطاليا والأردن والكويت ولافتيا ولتوانيا وليختنشتاين ولوكسمبورج وماليزيا ومالي ومالطا وموريتانيا وهولندا ونيوزيلندا والنيجر ونيجيريا والنرويج وعمان وبولندا والبرتغال وقطر ورومانيا والسعودية والسنغال وسنغافورة وسلوفاكيا وسلوفينيا وأسبانيا وسرى لانكا وسانت لوسيا والسويد وسويسرا وسوريا والإمارات العربية المتحدة والمملكة المتحدة.

٢٠٠٩ ب). وخلال الفترة من ١٩٩٨ إلى ٢٠٠٤ كان الاستخدام زهاء ٢٧٠٠ طن في السنة بينما كانت الانبعاثات ١٢٥٠ طن في السنة، لكن القيم كانت أقل قبل عام ١٩٩٨.

وقد أظهر اتجاه زمني لتركيزات الإندوسلفان ألفا في الهواء بمنطقة ألبرت في كندا بين عامي ١٩٨٧ و ١٩٩٧ (لي وماكدونالد (٢٠٠٥)) جمعت من عدة مصادر (باتون وآخرون ١٩٨٩، هولسال وآخرون ١٩٩٨، وهنج وآخرون ٢٠٠٢) أن الإندوسلفان هو واحد من مبيدات الآفات الكلورية العضوية القليلة التي لديها تركيزات ثابتة أو زائدة بشكل طفيف في هواء المنطقة القطبية الشمالية خلال الفترة الزمنية ١٩٨٧-١٩٩٧. وأظهرت بيانات الانبعاثات من الإندوسلفان ألفا قدرة عالية على التغير لكنها أظهرت اتجاهها ينحو إلى الزيادة بشكل عام حتى أواخر التسعينات من القرن الماضي على الأقل. وبالمثل أظهرت بيانات العينات المأخوذة من هواء المنطقة القطبية الشمالية في كندا قدرة عالية على التغير إلا أن البيانات القليلة المتاحة لا تتوافق مع بيانات الانبعاثات ما يوحي بأن الجو هو وسط هام للانتقال. وفي وقت أحدث لم يُظهر الاتجاه الطويل الأجل للإندوسلفان في هواء المنطقة القطبية الشمالية - الذي تم التوصل إليه باستخدام التقنية الرقمية، وهي نموذج إحصائي للسلاسل الزمنية يقومّ التقلبات الموسمية المنتظمة بغية الوصول إلى الاتجاه الرئيسي - انخفاضاً خلال الفترة من ١٩٩٣ إلى ٢٠٠٦، على خلاف مبيدات الآفات الكلورية العضوية الأخرى (مثل الهكسان الحلقي السداسي الكلور-غاما و٤،٤-دي دي تي) (هنج وآخرون ٢٠٠٩).

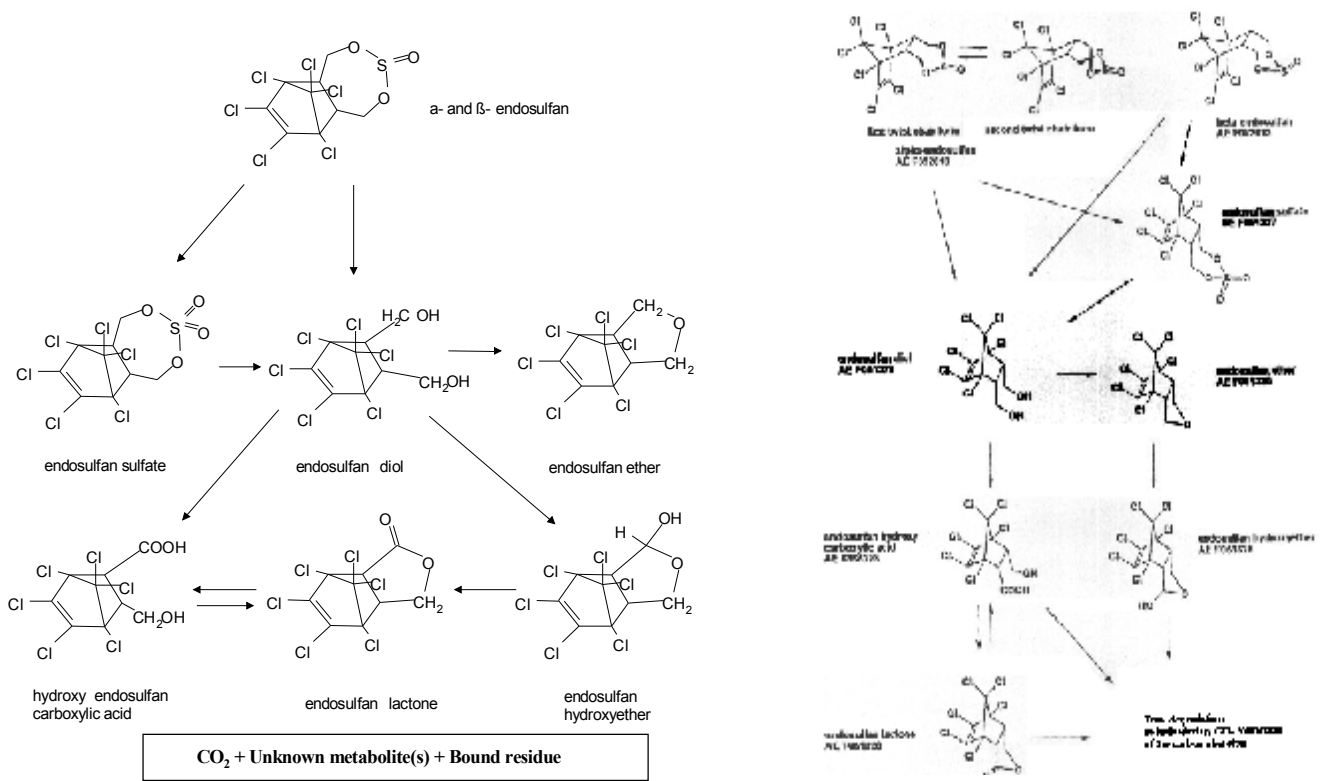
٢-٢ المصير البيئي

١-٢-٢ مقاومة التحلل

يحدث التحول الهوائي للإندوسلفان عن طريق الأكسدة في وسط بيولوجي، والمستقلب الرئيسي المتكون هو كبريتات الإندوسلفان التي تتحلل ببطء إلى المستقلبات الأكثر قطبيةً وهي ديول الإندوسلفان ولاكتون الإندوسلفان وأثير الإندوسلفان. والمحفز الأساسي لتكون كبريتات الإندوسلفان هو الكائنات الحية الدقيقة، أما ناتج التميؤ الرئيس فقد وجد أنه ديول الإندوسلفان. وبلغت نسبة التمعدين الميكروبي إلى ثاني أكسيد الكربون في ظروف المختبر عند درجة حرارة ٢٠ م° ١،٠١- ١٣،٠٨ في المائة بعد ١٠٠ يوم في حالة الإندوسلفان الأم، و١،٠١-١٣،٠٨ في المائة بعد ١٢٠ يوم في حالة كبريتات الإندوسلفان، و٥-٣٥ في المائة بعد ٣٦٥ يوماً لنفس المركب اعتماداً على نوع التربة.

ولكبريتات الإندوسلفان أيضاً فعالية كمبيد آفات. ونظراً للسمية المماثلة لمستقلب الكبريتات استخدم عدد من العلماء مصطلح "(مجموع) الإندوسلفان" الذي يشمل جميع متخلفات الآيسومرات الأساسية وكبريتات الإندوسلفان، بيد أن هذا المصطلح لا يأخذ في الاعتبار أن كل مستقلبات الإندوسلفان تحتفظ في واقع الحال بدعامة التركيب المحتوي على مركب النوربورين السداسي الكلور الثنائي الحلقة.

وقد اقترح نمط التحلل التاليان في التربة (الشكل الأيمن) وفي الماء (الشكل الأيسر) في تقييم المخاطر الذي أعده الاتحاد الأوروبي. وفي كلتا الحالتين تحولت الآيسومرات الأساسية إلى ديول الإندوسلفان وأثير الإندوسلفان إما مباشرة أو عبر كبريتات الإندوسلفان. بعد ذلك يتحلل ديول الإندوسلفان إلى مجموعة من المستقلبات ذات الصلة ولاسيما أثير الإندوسلفان وهيدروكسي أثير الإندوسلفان وحامض كربوكسيليك الإندوسلفان ولاكتون الإندوسلفان.



هذا المصير البيئي يعقد تقييم مقاومة التحلل باستخدام قيم زمن التحلل المتوسط. وتدلل معظم الدراسات على أن الإندوسلفان ألفا يتحلل بمعدل أسرع من الإندوسلفان بيتا وأن كبريتات الإندوسلفان أكثر مقاومةً للتحلل (المعهد الوطني للبحث والتكنولوجيا في مجال الزراعة الغذائية ١٩٩٩-٢٠٠٤). وهناك درجة عالية من التقلبية في قيم التحلل المتوسط المبلغ عنها والخاصة بهذه المواد. وقد شملت دراسات التحلل الهوائي في التربة التي عُرِضَتْ في تقييم الاتحاد الأوروبي عدداً من أنواع التربة (الطفل الرملي والرمل الطفالي والتربة الطينية والتربة الطفالية السلتية)، عند جهد هيدروجين تراوح من ٤,٧ إلى ٧,٤ و كربون عضوي تراوح من ٠,٥ إلى ٢,٩ في المائة، وقدرة قصوى على الاحتفاظ بالماء تراوحت من ٣٠ إلى ٥٠ في المائة). وأجريت هذه الدراسات وفقاً للمبادئ التوجيهية لوكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة والمركز الفيدرالي للبحوث البيولوجية في مجال الزراعة والغابات، عند درجة حرارة ٢٠م. وقد وجد أن زمن التحلل المتوسط في حالة التحلل الهوائي في التربة في ظروف المختبر يتراوح من ٢٥ إلى ١٢٨ يوماً للآيسومرين ألفا وبيتا، ومن ١٢٣ إلى ٣٩١ يوماً لكبريتات الإندوسلفان. إن التبدد الحقلية السريع للإندوسلفان بعد استخدامه في الظروف الطبيعية يرتبط بشكل كبير بخاصية التطاير كما أنه يتفاوت إلى حد كبير. وقد ورد في تقرير الاتحاد الأوروبي عن المناطق المعتدلة أن زمن التحلل المتوسط في الحقل يتراوح من ٧,٤ إلى ٩٢ يوم للآيسومرين ألفا وبيتا. ولوحظ حدوث تبدد سريع في المناخات المدارية واعتبر التطاير، خصوصاً في حالة الآيسومرين ألفا وبيتا، العملية الرئيسية لتبدد الإندوسلفان في البيئات المدارية (سيغلاس وآخرون ٢٠٠٦، شودري وآخرون ٢٠٠٧). أما في التجارب الحقلية التي أجريت في الهند فقد تراوحت أنصاف الأعمار الخاصة بالتبدد من ٣ أيام (لم يحدد الآيسومر) (ريكوار وآخرون ٢٠٠٣) إلى ١٠٠ و ١٥٠ يوماً للإندوسلفان ألفا والإندوسلفان بيتا على التوالي (جياشيري وفاسودفان ٢٠٠٧). وقد زاد قِدْمُ الحقل من مقاومة التحلل في التربة، وهو يرتبط بصورة مباشرة بالإندوسلفان

على وجه الخصوص، مع زيادة قدرها ثلاثة أضعاف في معامل تفريق الكربون العضوي الظاهري في غضون ٨٤ يوماً في بستان للفاكهة المدارية في ظل ظروف مناخية طبيعية (سيغلاس وآخرون ٢٠٠٨).

وفي الاجتماع الرابع للجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة اختبر زمن التحلل المتوسط الموحد الذي قيس في الدراسات المخبرية للإندوسلفان ألفا وبيتا وكبريتات الإندوسلفان كباراميتير مناسب لتحديد مقاومة الإندوسلفان للتحلل. وقد لوحظ أن هناك تقلبية كبيرة في معدل هذا التحلل. ويتراوح نصف العمر الموحد المقدر في التربة للإندوسلفان (الآيسومرين ألفا وبيتا وكبريتات الإندوسلفان) في العادة من ٢٨ إلى ٣٩١ يوماً، لكن أبلغ عن قيم أدنى وأعلى في ظل ظروف محددة.

ولا يتحلل الإندوسلفان ضوئياً في الماء، لكن لوحظ حدوث تميؤ سريع فقط عند قيم عالية لجهد الهيدروجين، إلا أنه لا يتحلل بيولوجياً بسهولة. وقد أبلغ عن زمن تحلل متوسط للآيسومرين ألفا وبيتا وكبريتات الإندوسلفان يتراوح من ٣,٣ إلى ٢٧٣ يوماً في نظامي الماء/الرواسب (تقرير جونز ٢٠٠٢، ٢٠٠٣ ضمن ملف الاتحاد الأوروبي). ورغم أنه لم يتم التصديق على هذه القيم المحددة إلا أنه أبلغ عن زمن تحلل متوسط يزيد عن ١٢٠ يوماً. كذلك سجلت ملاحظات عن ديول الإندوسلفان بنسبة قصوى قدرها ٦٣,٥ في المائة في ظروف حامضية (عند جهد هيدروجين قدره ٤,٥ في الماء و ٤,٩ في الرواسب) ولاكتون الإندوسلفان بنسبة قصوى قدرها ١٤,٨ في المائة.

هناك قدر كبير من عدم اليقين فيما يتعلق بمعدل تحلل الإندوسلفان في الجو. وقد قدم بيركل (٢٠٠٣) مجموعة من التقديرات استناداً إلى العلاقة بين التركيب والنشاط والقيم المأخوذة من التجارب. وفي عام ١٩٩١ أجري اختبار لتقدير نصف العمر في الجو باستخدام طريقة أتكسون وُجد بموجبه أن القيمة هي ٨,٥ يوم. وقدمت أرقام تجريبية للإندوسلفان ألفا (٢٧ يوماً عند درجة حرارة ٧٥م° للفاعل في الطور الغازي في وجود شقوق الهيدروكسيل الناتجة عن التحلل الضوئي الوميضي) والإندوسلفان بيتا (١٥ يوماً استناداً إلى التفاعل مع شقوق الهيدروكسيل في الفريون السائل-١١٣). وتشير طريقة الحساب الخاصة ببرنامج اوبوين لتقدير القابلية للتأكسد في الجو إلى نصف عمر قدره ٤٧,١ ساعة بافتراض وجود تركيز فحاري ثابت لشق الهيدروكسيل قدره ١٠×٥ سم^{-٣}. ويجب ملاحظة أن برنامج اوبوين يعيّل عند تقدير الجزئيات المعقدة مثل الإندوسلفان إلى تقليل قيمة نصف العمر في الجو وفقاً لتحلل شق الهيدروكسيل (اتكنسون وآخرون ١٩٩٩).

وقد خلُص إلى أن دراسة الإندوسلفان ومركبات التحول المتصلة به قد أثبتت مقاومة الإندوسلفان للتحلل في التربة والرواسب والهواء.

٢-٢-٢ التراكم البيولوجي

تم تحليل ثلاثة مصادر تكميلية للمعلومات بغية تقييم قدرة الإندوسلفان ومركبات التحول الخاصة به على التراكم البيولوجي والتضخم البيولوجي: واستند تقييم الفرز إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية وتحليل بيانات التجارب ولاسيما التركيز البيولوجي والتراكم البيولوجي ودراسات حركة السموم وتحليل المعلومات الميدانية المجموعة. وفيما يلي سرد للعناصر الرئيسية لهذه التقييمات.

تقييم الفرز استناداً إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية

يتراوح لوغاريثم معامل تفريق الأوكتانول - الماء لكل من الإندوسلفان ألفا والإندوسلفان بيتا وكبريتات الإندوسلفان من ٣ إلى ٤,٨. وقد أشارت دراسات جديدة (مولبيرغر وليمك ٢٠٠٤) استخدمت فيها طريقة الاستشراب السائلي تحت الضغط العالي إلى أن معامل تفريق الأوكتانول - الماء هو ٤,٦٥ في حالة الإندوسلفان ألفا، و ٤,٣٤ في حالة الإندوسلفان بيتا،

و٣,٧٧ في حالة كبريتات الإندوسلفان. أما في حالة المستقلبات الأخرى المضمنة في تحديد معامل تفريق الأوكتانول - الماء فإن قيم هذا المعامل أقل مقارنةً بكبريتات الإندوسلفان. وتدل هذه القيم على القدرة على التركيز البيولوجي في الكائنات الحية المائية رغم أنها أقل من قيمة الفرز المعيارية التي حددها اتفاقية استكهولم وهي "٥".

ومؤخراً أولي اهتمام كبير بدور معامل تفريق الأوكتانول - الهواء لتقييم الفرز المتعلق بقدرة الملوثات العضوية الثابتة على التضخم البيولوجي في السلاسل الغذائية البرية. وقد اقترح كيلبي وغوباس (٢٠٠٣) وكيلبي وآخرون (٢٠٠٧) أن التضخم البيولوجي للإندوسلفان في السلاسل الغذائية البرية ذو أهمية خاصة نظراً لأن لوغارثم معامل تفريق الأوكتانول - الهواء الخاص به عال مما يؤدي إلى إبطاء عملية التخلص عن طريق الجهاز التنفسي. إن لوغارثم معامل تفريق الأوكتانول - الهواء المقترح للإندوسلفان ألفا والإندوسلفان بيتا هو ١٠,٢٩ ولكبريتات الإندوسلفان ٥,١٨. ورغم أنه لا توجد عتبات محددة للفرز فيما يخص معامل تفريق الأوكتانول - الهواء فإن العلماء أشاروا إلى أن المواد الكيميائية التي يكون فيها لوغارثم معامل تفريق الأوكتانول - الماء أكبر من ٢ ولوغارثم معامل تفريق الأوكتانول - الهواء أكبر من ٦ تكون لديها قدرة متأصلة على التضخم البيولوجي في الكائنات الحية التي تتنفس الهواء من الأحياء البرية والثدييات البحرية والسلاسل الغذائية البشرية بشرط أن تكون معدلات التحول الأيضي الكيميائية غير كبيرة. ومن الواضح أن الإندوسلفان ألفا والإندوسلفان بيتا يقعان ضمن هذه الفئة وأن المستقلب الأولي وهو كبريتات الإندوسلفان قريب جداً منها. بيد أن هناك قلة من الأعضاء تحفظوا على استخدام قيم لوغارثم معامل التفريق بين الأوكتانول - الهواء لأغراض تقييم التضخم البيولوجي لأنهم يرون أن هذا البارامتر غير مضمن في الاتفاقية.

دراسات التركيز البيولوجي والتراكم البيولوجي في الأحياء المائية

تتراوح قيم معامل التركيز البيولوجي المبلغ عنها للأسمك من زهاء ٢٠ إلى ١١,٦٠٠ (ل/كلغم^{-١} من الوزن الرطب) بيد أن القيمة ١١,٦٠٠ (جونسون وتليدو ١٩٩٣) تعتبر قليلة الموثوقية نظراً لأن نصف العمر الخاص بالتخلص والمأخوذ من ثوابت معدلات التخلص (k2) لا يتوافق مع البيانات الملاحظة، لذلك فإن معامل التركيز البيولوجي المستند إلى الطاقة الحركية مشكوك فيه. وقد تم حساب معامل تركيز بيولوجي قدره ٥,٦٧٠ خلال مدة ٢١ يوم (بطريقة حساب النسبة) وذلك استناداً إلى الإندوسلفان الكلي (الآيسومرين ألفا وبيتا والكبريتات). وعند إعادة تقييم وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة لهذه الدراسة اقترحت معامل تركيز بيولوجي قدره ٥,٦٧٠ إلا أنه لا يزال هناك قدر كبير من عدم اليقين، ولذلك يجب ألا تعتبر هذه المعلومات موثوقة. وقد أعادت وكالة حماية البيئة عام ٢٠٠٧ تقييم دراسات التركيز البيولوجي (وكالة حماية البيئة ٢٠٠٧). وأشارت أفضل دراستين إلى أن معامل التركيز البيولوجي للأسمك يتراوح بين ١٠٠٠ (السماك الأحمر المخطط، اشميل وآخرون ١٩٧٧) و ٣٠٠٠ (أسمك المنوة ذات رأس النعجة، هانسون وكرايب ١٩٩١). وقد كانت أنصاف أعمار التخلص في الأسمك فيما يخص الإندوسلفان ألفا والإندوسلفان بيتا وكبريتات الإندوسلفان هي ٢ - ٦ أيام. وتوجد دراسات عن التركيز الحيوي لخمسة أنواع من اللافقاريات تراوحت قيم معامل التركيز البيولوجي فيها من ١٢ إلى ٦٠٠. وقد وجد أن متوسط معامل التركيز البيولوجي للطحالب الخضراء في المياه العذبة وفي برغوث الماء *Daphnia magna* هو ٢,٦٨٢ و٣,٢٧٨ على التوالي (وزن جاف) (دولرنزو وآخرون ٢٠٠٢). ويجب ملاحظة أن صغار برغوث الماء *Daphnia magna* قد راكمت كمية أقل من الإندوسلفان عند تعرضها له بعد ابتلاعها العوالق النباتية الملوثة.

وفي عام (٢٠٠٩) نشر ويبر وآخرون معلومات جديدة عن السلاسل الغذائية في المنطقة القطبية الشمالية. وقد قصرت عوامل التراكم البيولوجي وعوامل التضخم البيولوجي على النتائج المتعلقة بالإندوسلفان التي تم التوصل إليها فقط عن طريق

الاستشراب الغازي المقرون بقياس الطيف الكتلي، وذلك لتفادي عدم اليقين المرتبط بتقنيات التحليل المختلفة (مثل الاستشراب الغازي مع استخدام مكشاف الإلكترونات المحتجزة مقابل الاستشراب الغازي المقرون بقياس الطيف الكتلي). وقد قدرت قيم عوامل التراكم البيولوجي للإندوسلفان باستخدام تركيزات قيس باستخدام الاستشراب الغازي المقرون بقياس الطيف الكتلي في سمك الشار بالمنطقة القطبية الشمالية والسالمون وسمك القد بالقطب الشمالي والفقمة المحلقة وحوث البيلوغا، بالاقتران مع تركيزات قيس في مياه البحر أو مياه البحيرات (سمك الشار). وقد تراوحت قيم التراكم البيولوجي للإندوسلفان الكلي (من الوزن الرطب) في سمك الشار وسمك القد والسالمون من ١٦٩٠ إلى ٧٢٨٠. ولكن نظراً لعدم اليقين المرتبط بقياسات الإندوسلفان في المستويات الدنيا بالكائنات الحية مع احتمال وجود تباين مكاني وزماني في التركيزات المائية لأنواع الإندوسلفان، فإن عوامل التراكم البيولوجي المذكورة يجب التعامل معها بحذر. إلا أن من المناسب تقييم عوامل التراكم البيولوجي استناداً إلى تركيزات الإندوسلفان الكلي نظراً لأن بعض أوزان أجسام هذه الكائنات يمكن أن يكون ناتجاً عن التحول البيولوجي إلى كبريتات الإندوسلفان. ولم يتجاوز عامل التراكم البيولوجي (من الوزن الرطب) للإندوسلفان الكلي في ثلاثة من أنواع هذه الأسماك (٤٠٨٠) المعيار ٥٠٠٠، بيد أن متوسط عوامل التراكم البيولوجي للإندوسلفان الكلي استناداً إلى التركيزات في حوث البيلوغا وشحم الفقمة المحلقة (حيث يساوي معامل التراكم في الوزن السائل معامل التراكم في الوزن الرطب) بلغ ١٠×٣,٩٥. وتعزى هذه القيم المرتفعة للعوامل أساساً إلى ارتفاع نسبة الإندوسلفان بيتا التي أبلغ عنها كيلبي (٢٠٠٥).

وقد أخذت عوامل التضخم البيولوجي في بعض أنواع الفرائس والمفترسات من نتائج الدراسات التي أجراها كيلبي (٢٠٠٥) وكيلبي وآخرون (٢٠٠٧) نظراً لأن هذه البيانات هي البيانات الوحيدة المنشورة عن الإندوسلفان في التدييات البحرية والتي استندت إلى تحليل الاستشراب الغازي المقرون بقياس الطيف الكتلي. ووجد أن معاملات التضخم البيولوجي للإندوسلفان الكلي تزيد عن ١ في حوث البيلوغا (*Delphinaterus leucas*) الذي يتغذى على سمك القد القطبي الشمالي (*Arctogadus glacialis*) وعلى السالمون (*Salmo sp*) ما نتج عنه متوسط عامل تضخم بيولوجي كلي قدره ١,٥ في الأسماك والتدييات البحرية.

ويكتسب تقييم التركيز البيولوجي للمركب الأم والمستقلبات أهمية خاصة. وتقدم الدراسة التي أجراها بيننغتون وآخرون (٢٠٠٤) مثلاً جيداً للتعميد الذي تتسم به هذه التقديرات، وقد عرض الحمار للإندوسلفان لمدة ٩٦ ساعة في مجتمعات بيولوجية متوسطة الحجم بمصاب الأثمار. وقد لوحظ حدوث تراكم بيولوجي كبير للإندوسلفان ألفا وبيتا خلال فترة التعرض القصيرة هذه إلا أن التقدير الكمي كان مغايراً تماماً - حتى في ظروف المجتمعات البيولوجية المتوسطة الحجم والمتحكم فيها - وذلك اعتماداً على كيفية المقارنة بين التركيزات في المياه والكائنات الحية. وقد اقترح العلماء قيماً لعامل التركيز البيولوجي تتراوح بين ٣٧٥ و ١٧٦٦ (في الوزن الجاف) للإندوسلفان الكلي (الإندوسلفان ألفا والإندوسلفان بيتا وكبريتات الإندوسلفان). وقدمت دراسة خارجية للكائنات الحية المائية في المجتمعات البيولوجية الصغيرة الحجم ضمن ملف (كروب لايف) (شان ٢٠٠٢). وأجريت هذه الدراسة خارج النطاق المغلق لمحاكاة الظروف السائدة في الأنظمة الطبيعية إلى أكبر حد ممكن. ولهذا الغاية جُمعت الرواسب والمياه والكائنات الحية من منطقة محمية طبيعية واسعة بها مياه ضحلة على الجانب النمساوي من بحيرة كونستانس. وخلال الدراسة كانت هناك زيادة ثابتة في تركيزات لاكتون الإندوسلفان الموسوم إشعاعياً إضافة إلى مستقلبين غير معروفين هما (M1 و M4) بينما كان تركيز كبريتات الإندوسلفان أقل أو أكثر ثباتاً عند المستوى المنخفض أو زائداً بشكل طفيف في مساري الدخول. وقد ازدادت المتخلفات الكلية المشعة في الرواسب أثناء الدراسة حتى وصلت إلى ١٣,٨ ميكروغرام من مكافئات النشاط الإشعاعي/كغم. وازدادت المتخلفات المشعة الكلية في النباتات

الماكروسكوبية مع الزمن لتصل لما أقصاه ٢٢٣٦ ميكروغرام من مكافئات النشاط الإشعاعي/كلغم من الوزن الرطب. وكما هو الحال في النباتات الماكروسكوبية وصلت المتخلفات المشعة الكلية في الأسماك التي ظلت على قيد الحياة لما أقصاه ٣٩٦٠ ميكروغرام من مكافئات النشاط الإشعاعي/كلغم من الوزن الرطب.

إن هذه الدراسة تبين بجملاء أن الإندوسلفان موجود في الرواسب والأسماك والنباتات الماكروسكوبية حتى نهاية الدراسة، كما أنه يتحلل إلى المستقلبات التي تحتفظ بالتركيب الحلقي المكثور للإندوسلفان. وهذه المستقلبات القدرة على التراكم البيولوجي في الأسماك والنباتات الماكروسكوبية وأظهر بعضها قدرة على مقاومة التحلل في البيئة. إضافة إلى ذلك تبين الدراسة أن هناك مستقلبات أخرى غير معروفة لها قدرة موازية على التراكم البيولوجي. وقد تم تقدير عوامل التراكم البيولوجي لمسارات انحراف المادة المرشوشة والحريان السطحي كما يلي: النشاط الإشعاعي الكلي لعامل التراكم البيولوجي هو ١٠٠٠ تقريباً، عامل التراكم لكبريتات الإندوسلفان هو ٤٦٠٠ - ٥٠٠٠ (انحراف المادة المرشوشة). يجب الإشارة إلى ضرورة التعامل مع عوامل التراكم المذكورة بحذر حيث أن التركيزات المختبرة كانت لها تأثيرات واضحة على الكائنات الحية المائية أو أنها كانت قريبة جداً من التركيزات السامة، وعليه فإن إمكانية التراكم البيولوجي المقدر يمكن أن تختلف عن تلك المتوقعة نتيجة للآثار السمية للتركيزات المختبرة.

دراسات حركة السموم والأبيض

بعد تناول الإندوسلفان عن طريق الفم سواء من خلال جرعة فموية أو أثناء تناول الطعام يتم التخلص من المركب الأم ومستقلباته بشكل مكثف وسريع نسبياً في عدد من أنواع حيوانات التجارب. ومن مستقلبات الإندوسلفان كبريتات الإندوسلفان وديول الإندوسلفان وهيدروكسي أثير الإندوسلفان وأثير الإندوسلفان ولاكتون الإندوسلفان.

وقد طور شان وآخرون (٢٠٠٦) نموذج لحركة الأدوية في الجسم على أساس فسيولوجي لتطبيقه على أيض الإندوسلفان في ذكور جرذان التجارب (سيراغ دولي). ومؤخراً نُشرت البيانات الحركية المتعلقة بالتراكم والتخلص من الإندوسلفان المتناول مع الطعام في أسماك السلمون في المحيط الأطلسي (بيرنتسين وآخرون ٢٠٠٨). وأظهر الإندوسلفان بيتا عامل تراكم بيولوجي أعلى مقارنة بالإندوسلفان ألفا (٠,٠٢٦±٠,١٠ مقابل ٠,٠٠٣±٠,٠٥) مع وجود ثوابت أعلى لمعدل الامتصاص (٨±٤١ في المائلة مقابل ٢±٢١ في المائة) وثوابت أدنى لمعدل التخلص (١٠×٢±٢٦^{-٣} في اليوم مقابل ١٠×١±٤٠^{-٣} في اليوم). وبقيت مستويات كبريتات الإندوسلفان دون تغيير أثناء فترة التخلص بينما تم التخلص من الأيسومرين الأساسيين بشكل سريع. واستناداً إلى انخفاض معامل التماكب الفراغي غير المرأوى مع الزمن فقد قدر أن التحول البيولوجي مسؤول عما لا يقل عن ٥٠ في المائة من التخلص من الإندوسلفان. ويشكل تكون المستقلبات كبريتات الإندوسلفان نسبة أقصاها ١,٢ في المائة من التراكم الكلي للإندوسلفان. ولم يتم قياس أي مستقلبات أخرى لذلك لا يمكن من هذه الدراسة تقدير عامل التضخم البيولوجي للإندوسلفان زائداً كل المستقلبات.

تقييم البيانات الحقلية ونماذج التضخم البيولوجي

يتوفر عدد كبير من الدراسات التي تقدم معلومات عن المستويات المقاسة للإندوسلفان في الكائنات الحية في جميع أنحاء العالم. ويوجد الإندوسلفان والمستقلب الناتج عنه كبريتات الإندوسلفان بشكل متكرر في المحاصيل وفي المناطق المجاورة للمواقع المعالجة وكذلك في المناطق النائية التي لا بد أن يكون وجوده فيها ناتجاً عن الانتقال المتوسط والطويل المدى من المناطق التي استخدم فيها.

ويمكن الحصول على تقديرات كمية للتضخم البيولوجي باستخدام النماذج الرياضية ومعايرتها مع البيانات الحقلية (الونسو وآخرون ٢٠٠٨). وهناك العديد من النماذج المنشورة التي تشير إلى التراكم البيولوجي المحتمل للإندوسلفان عبر السلاسل الغذائية. ففي نموذج السلسلة الغذائية (الحزاز - غزال الرنة - الذئب) يتوقع حدوث تراكم بيولوجي للإندوسلفان بيتا. وتتراوح عوامل التضخم البيولوجي في الذئب من ٥,٣ إلى ٣٩,٨ في حالة الذئب التي تتراوح أعمارها من ١,٥ إلى ١٣,١ سنة (كيلبي وآخرون ٢٠٠٣).

وهناك معلومة ذات أهمية خاصة نشرت عام ٢٠٠٧ (كيلبي وآخرون ٢٠٠٧) إذ يتوقع النموذج معامل تضخم بيولوجي كبير للإندوسلفان بيتا في الأنواع التي تتنفس الهواء يتراوح من ٢,٥ في الكائنات البرية آكلة الأعشاب إلى ٢٨ في الكائنات البرية آكلة اللحوم، ومعامل تضخم أقل من ١ للكائنات التي تتنفس في الماء.

وأوردت أيضاً تركيزات الإندوسلفان ألفا وبيتا وكبريتات الإندوسلفان في الطحالب الجليدية والعوالق النباتية والحيوانية والأسماك البحرية والفقمة المحلقة في المنطقة القطبية الشمالية الكندية، فقد تراوحت التركيزات من ٠,١ - ٢,٥ نانوغرام/غرام من الديدات. أما عوامل التضخم الغذائية التي تم حسابها فكانت أقل من ١ ما يدل على عدم حدوث تضخم بيولوجي في السلسلة الغذائية التي تضم الفقمة المحلقة (مورس وآخرون ٢٠٠٨). بيد أن عامل تضخم غذائي أكبر من ١ قد حُسب في الشبكات الغذائية في بحر بوفورت الشمالي وخليج امندسن، وذلك عند تضمين الثدييات البحرية في الشبكة الغذائية (ماكاي وارنولد ٢٠٠٥).

إن المقارنة بين تركيزات الإندوسلفان المبلغ عنها في الكائنات الحية، خصوصاً المفترسات العليا إضافة إلى تلك الملاحظة في نفس الكائنات والأنظمة الإيكولوجية فيما يخص الملوثات العضوية الثابتة الأخرى تدل بصورة غير مباشرة على احتمال حدوث التراكم البيولوجي. ورغم أنه لم يتم تجاوز العتبة العددية لعامل التركيز البيولوجي في الدراسات المخبرية القياسية فإن هناك معلومات تدل على أن احتمال التراكم البيولوجي للإندوسلفان هو احتمال قائم.

٢-٢-٣ القدرة على الانتقال البيئي البعيد المدى

يمكن تقييم قدرة الإندوسلفان على الانتقال البعيد المدى من ثلاثة مصادر رئيسية للمعلومات هي تحليل خصائص الإندوسلفان وتطبيق نماذج الانتقال البعيد المدى واستعراض بيانات الرصد الحالية في المناطق النائية.

فرز الخصائص الكيميائية والفيزيائية

هناك معلومات كافية عن تطاير الإندوسلفان ألفا وبيتا تدعم القدرة على الانتقال الجوي. ويتطلب الانتقال الجوي لمسافات بعيدة مستوى أدنى من مقاومة التحلل في الجو. وكما ورد أعلاه فإن هناك عدم يقين بشأن المعدل الفعلي لتحلل الإندوسلفان في الجو لكن يبدو أنه قد تم تجاوز عقبة نصف العمر وقدرها يومان. وعند الأخذ في الحسبان درجات الحرارة الشديدة الانخفاض في التروبوسفير فإن من المحتمل أن يكون نصف العمر البيئي للإندوسلفان في الأوضاع الحقيقية أطول من نصف العمر المذكور. وعليه يجب استنتاج أن التطاير مع وجود مقاومة كافية للتحلل في الجو سينتج عنهما قدرة عالية على الانتقال البعيد المدى.

توقعات نموذج الانتقال البعيد المدى

وضعت عدة نماذج لتقدير قدرة الإندوسلفان على الانتقال البعيد المدى وفقاً لمميزات الملوثات العضوية الثابتة المرشحة. وقد قدر كل من بيكر وشنكر وشرنجير (ETH معلومات مقدمة من السويد ٢٠٠٩) مقاومة التحلل الكلية والقدرة على الانتقال

البعيد المدى لكل من الإندوسلفان ألفا وبيتا ولأثنين من نواتج التحول هما كبريتات الإندوسلفان وديول الإندوسلفان باستخدام نموذجين إطاريين متعددي الوسائط هما أداة فرز مقاومة التحلل الكلية والقدرة على الانتقال البيئي البعيد المدى التابعة لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، والنموذج العالمي المرن كليموكيم (CliMoChem). وتوجد أداة منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي المقاومة للتحلل والقدرة على الانتقال البعيد المدى لكل مركب على حدة، بينما يحسب نموذج كليموكيم التوزيع البيئي للمركبات الأساسية وتكون وتوزيع نواتج التحول بشكل متزامن. وأظهرت نتائج نموذج كليموكيم أن مقاومة التحلل الكلية والقدرة على الانتقال البعيد المدى لعائلة الإندوسلفان (الآيسومرين ألفا وبيتا وكبريتات الإندوسلفان) مشابهة لمقاومة التحلل الكلية والقدرة على الانتقال البعيد المدى للملوثات العضوية الثابتة المعروفة مثل الالدرين والـ دي دي تي والهبتاكلور. وأظهرت النتائج أيضاً أن مقاومة التحلل الكلية والقدرة على الانتقال البعيد المدى لعائلة هذا المركب (بما في ذلك نواتج التحلل) أكبر بكثير مقارنة بالمقاومة والقدرة الخاصة بالآيسومرين الأساسيين لوحدهما (٤٣٠ يوم مقارنة بـ ٣٣ يوم للإندوسلفان ألفا بمفرده) و٦٥ يوم (للاندوسلفان بيتا بمفرده) بيكر وآخرون (٢٠٠٩)). وأشارت نتائج إضافية تم الحصول عليها من نموذج كليموكيم (شيرنجير وآخرون ٢٠٠٠) أن كل المناطق المرتفعة في نصف الكرة الشمالي تساهم في وجود الإندوسلفان بالمنطقة القطبية الشمالية لكن بنسب مختلفة. وتبلغ مساهمة المنطقة المدارية (من خط صفر - ٢٠ شمالاً) زهاء ٢٪ بينما بلغت مساهمة هذه المنطقة ١٢٪ من انبعاثات الإندوسلفان في عام ٢٠٠٠. وتبلغ مساهمة المنطقة الحرارية الشمالية (٤٠-٧٠ درجة شمالاً) زهاء ٦٠٪ من الإندوسلفان الذي عثر عليه في القطب الشمالي لكنها تمثل فقط ١٦٪ من الانبعاثات. وأخيراً تساهم المنطقة دون المدارية الشمالية (٢٠-٤٠ درجة شمالاً) بنسب مشابهة من انبعاثات الإندوسلفان في القطب الشمالي (٣٥٪). بيد أنه لم يتم التصديق على هذا النموذج لاستخدامه في حالة الإندوسلفان على وجه الخصوص وإنما لاستخدامه في حالة الجزئيات المماثلة. ويرى أحد الأعضاء أن القيم المتنبأ بها قد لا تكون واقعية.

وخلصت الولايات المتحدة (وكالة حماية البيئة ٢٠٠٧) إلى أن الدراسات الحديثة تدل على أن متخلفات الإندوسلفان المحررة بعد الامتصاص تطاير وتستمر في الدوران مرة أخرى في النظام العالمي من خلال عملية هجرة وترسب مرة أخرى عبر ترسبات رطبة وجافة وعبر التبادل بين الماء والهواء في نصف الكرة الشمالي. كما أن تبدد الغبار وانتقاله من موقع لآخر يساهم في وجود الإندوسلفان في الجو كطور ممتز على مادة معلقة تتكون من جسيمات منفصلة، لكن يبدو أن هذه العملية ليست مساهماً رئيسياً كما هو الحال في التطاير. ويمكن أيضاً أن يساهم انتقال الإندوسلفان في المتخلفات المرتبطة بالمخاليل والرواسب في التوزيع البعيد المدى والإقليمي له.

ومؤخراً نشر براون ووانيا (٢٠٠٨) نموذجاً يستند إلى منهجيتي فرز متوازيتين، تفرز إحداهما المواد الكيميائية استناداً إلى خصائص المادة بينما تفرز الأخرى المواد الكيميائية استناداً إلى مخطط هيكل للملوثات المعروفة بالقطب الشمالي. ووفقاً للنموذج فقد وجد أن للإندوسلفان قدرة عالية على التلويث والتراكم البيولوجي في القطب الشمالي. بما يضاهاه المخطط الهيكل للملوثات المعروفة في القطب الشمالي. وتتفق هذه النتائج مع التقديرات التجريبية للقدرة على التلويث في القطب الشمالي التي استعرضها موير وآخرون (٢٠٠٤) والتي خلصت إلى أن الإندوسلفان يخضع لانتقال بعيد المدى كما تنبأت بذلك النماذج وكما تأكد من خلال القياسات البيئية.

التأكدات المستندة إلى القياسات في المناطق النائية

تأكدت قدرة الإندوسلفان على الانتقال البعيد المدى من خلال بيانات الرصد، وهناك قدر كبير من المعلومات التي توفرت بعد قياس الإندوسلفان مع مبيدات الآفات الكلورية العضوية الأخرى. وأشارت العديد من المؤلفات إلى قدرة متخلفات الإندوسلفان على الانتقال البعيد المدى وأوردت نتائج تشير إلى زيادة مستويات الإندوسلفان في المياه والهواء والكائنات الحية بالمنطقة القطبية الشمالية.

٣-٢ التعرض

١-٣-٢ بيانات الرصد البيئي

رغم أنه لم يتم إدراج الإندوسلفان في البرامج الرسمية لرصد الملوثات العضوية الثابتة إلا أنه قد تم قياس هذه المادة الكيميائية في الدراسات المتعلقة بمبيدات الآفات الكلورية العضوية، ولذلك يتوفر قدر كبير من المعلومات عن المستويات المقاسة للإندوسلفان في العينات البيئية إلا أن هذه المعلومات شديدة التغير. وتشمل معظم الدراسات الإندوسلفان ألفا وبيتا وفي بعض الحالات كبريتات الإندوسلفان، أما مستقبلات الإندوسلفان الأخرى فنادرًا ما يتم تحديدها، وقد تم تجميع هذه المعلومات في ثلاث فئات رئيسية:

- الانتقال المتوسط المدى: تجمع هنا المعلومات من المناطق غير المعالجة المجاورة للمناطق التي استخدم فيها الإندوسلفان أو التي يمكن أن يكون قد استخدم فيها (المناطق ذات النشاط الزراعي المكثف).
- القدرة على الانتقال البعيد المدى: تجمع هنا المعلومات من المناطق التي تبعد كثيراً عن مناطق الاستخدام، حيث لا يمكن تبرير وجود الإندوسلفان في هذه المناطق إلا من خلال الانتقال عبر الجو والترسب، وتشمل هذه المناطق، المناطق الجبلية ذات الارتفاعات العالية.
- الانتقال البعيد المدى: تجمع هنا المعلومات من المناطق النائية التي تبعد كثيراً جداً عن مناطق الاستخدام المكثف، وخصوصاً المنطقة القطبية الشمالية والجنوبية.

ويرد أدناه ملخص لقيم الرصد ذات الصلة. ويستند الملخص بشكل كبير إلى الاستعراضات الحديثة من جانب الجماعات الأوروبية والولايات المتحدة الأمريكية والتي وردت ضمن ملفات هذه الجهات واستكملت بمعلومات إضافية قدمها الأطراف/المراقبون إضافة إلى استعراض البيانات الحديثة الواردة في المؤلفات.

القدرة على الانتقال البعيد المدى: المناطق الجبلية

يعتقد أن ظاهرة "التقطير الجوي" هي المسؤولة عن انتقال الملوثات العضوية الثابتة حيث يتطاير المركب من المناطق الودنية وينتقل عبر الجو لمسافات بعيدة ويتكثف مرة أخرى فيما بعد ما يؤدي إلى تراكم هذه المواد في المناطق الجبلية العالية المعتدلة وفي المنطقة القطبية الشمالية. وقد أشار وانيا وماكي (١٩٩٣) إلى أنه من خلال "التقطير العالمي" يمكن للمركبات العضوية أن تصبح مجزأة بشكل عرضي "فتتكثف" عند درجات حرارة مختلفة وفقاً لتطايرها، وعليه فإن المركبات التي تكون لها ضغوط بخار منخفضة ربما تفضل التراكم في المناطق القطبية. وقد وجد الإندوسلفان في الجو في المناطق الجبلية الأوروبية (البايرينس الأوسط ومنطقة التاتراس المرتفعة). وكما هو الحال في الهكسان الحلقي السداسي الكلور فقد وجد الإندوسلفان بتركيزات أعلى في الفترات الدافئة (٤-١٠ بيكوغرام/م^٣) في الطورين الغازي والرقائقي ما يعكس نمط الاستخدام الموسمي

لهذا المركب (فاندروغ وآخرون ٢٠٠٤). ووجد الإندوسلفان بالإضافة إلى الكثير من الملوثات العضوية الثابتة الأخرى في عينات من كتل الثلج جمعت من ارتفاعات مختلفة من جبال غرب كندا. ويزداد مستوى الملوثات في الثلوج وكتل الثلوج المتراكمة مع الارتفاع بزيادة قدرها ٦٠-١٠٠ ضعف من صافي معدلات ترسب الملوثات في كتل الثلج عندما يزيد ارتفاعها عن ٢٣٠٠ م (بليز وآخرون ١٩٩٨). وقد تراوح تركيز الإندوسلفان ألفا بين ٠,٥ - ٠,٠٦ نانوغرام/ل^{-١} في العينات التي جمعت من ارتفاعات تتراوح من ٧٠٠ إلى ٣١٠٠ م. وقد تسبب الانتقال عبر الهواء أيضاً في تلوث الثلوج (منتزه سيكوي الوطني) والمياه (حوض بحيرة تاهو) في جبال سيرا نيفادا بكلفورنيا المجاور لوادي كلفورنيا الأوسط، وهو واحد من أكثر المناطق استخداماً للمبيدات في الولايات المتحدة. وتراوحت مستويات الإندوسلفان ألفا التي وجدت في مياه الأمطار من أقل من ٠,٠٠٣٥ نانوغرام/ل^{-١} إلى ٦,٥ نانوغرام/ل^{-١} بينما تراوحت تركيزات الإندوسلفان بيتا بين أقل من ٠,٠١٢ نانوغرام/ل^{-١} إلى ١,٤ نانوغرام/ل^{-١} - ماكونيل وآخرون ١٩٩٨). وفي عام ١٩٩٧، أبلغ لونيوار وآخرون (١٩٩٩) عن تركيزات للإندوسلفان (الآيسومرين ألفا وبيتا معاً) قيست في البحيرات النائية بمنته سيكوي الوطني لمرتفعات سيرا نيفادا. وبوجه خاص تراوحت التركيزات في ثلاث بحيرات على ارتفاعات تتراوح بين ٢٠٠٠ و ٣٣٠٠ م من ١,٣ إلى ١٢٠,٣ نانوغرام/ل. وقد تجاوز المستوى الأقصى (١٢٠ نانوغرام/ل) التركيز المزمّن الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ في أسماك المياه العذبة وهو ٥٦ نانوغرام/ل (دايون ٢٠٠٢). وقد قيست تركيزات قدرها ٧١,١ بيوغرام/م^{-٣} من الإندوسلفان ألفا في جبال الهملايا، وقد أشار تحليل المسار العكسي إلى أنه وصل إلى هذه الجبال من شبه القارة الهندية عبر الرياح الغربية مدفوعاً بالرياح الموسمية الآسيوية (لي وآخرون ٢٠٠٦) بيد أن أحد الأعضاء يرى أنه من غير الواضح ما إذا كانت هناك دراسات، لأي علامات مميزة أو لتقسيم حسب المصادر، أجريت للوصول إلى هذا الاستنتاج.

أما في بحيرات جبال الألب والبايرينيس (استاني ريدو) وجبال كاليدونيا (اوفر نيدلسفانتان (النرويج)) فقد قدر الترسيب الجوي للإندوسلفان بما يتراوح بين ٠,٢ و ٣٤٠ نانوغرام/م^{-٢} في الشهر (كاريرا وآخرون ٢٠٠٢). وخلافاً للمواد الكيميائية الأخرى أظهر الإندوسلفان توزيعاً جغرافياً أكثر انتظاماً إلا أن البحيرات في الجنوب كانت الأكثر تعرضاً لآثاره ما يُظهر تأثير الأنشطة الزراعية في جنوب أوروبا. أما في البحيرات الشمالية فقد تم قياس المستقلب الأكثر مقاومةً للتحلل وهو كبريتات الإندوسلفان التي كانت تركيزاتها ١٠٠٠ و ٩٢ و ١٢٠ بيكوغرام/ل^{-١} في مرتفعات الباييرينيس والألب وجبال كاليدونيا على التوالي (فيلانوف وآخرون ٢٠٠١).

الانتقال البعيد المدى: المناطق القطبية

يلخص الاستعراض الذي أجرته الولايات المتحدة المعلومات التي أوردتها وكالة البيئة الفيدرالية الألمانية (٢٠٠٧)، ونجاب وبدلمان (٢٠٠١) وتقرير فرقة العمل المعنية بالإندوسلفان (MRID 467343-01).

وقد أُبلغ لأول مرة عن الانتقال الجوي البعيد المدى للإندوسلفان ألفا وبيتا إلى المنطقة القطبية الشمالية عام ١٩٨٦ (باتون وآخرون ١٩٨٩). بل إن "جليداً بني اللون" قد تكون في وسط المنطقة القطبية الشمالية الكندية خلال العام ١٩٨٨. وقد تلون هذا الجليد بالغبار الذي يبدو أنه وصل من قارة آسيا. واكتشف الإندوسلفان في هذا الغبار بتركيز أقصاه ٢٢ بيكوغرام/ل^{-١}. ومنذ ذلك الوقت ظل الإندوسلفان يكتشف بصورة روتينية في برنامج رصد هواء المنطقة القطبية الشمالية الكندية بدايةً من عام ١٩٩٣ وحتى الوقت الحالي (هالسول وآخرون ١٩٩٨ وهنغ وآخرون ٢٠٠١). وتتوفر بيانات رصد شاملة عن الإندوسلفان في القطب الشمالي فيما يخص الجو والكتل الجليدية المتراكمة والمياه السطحية والكائنات الحية (بدلمان وآخرون ١٩٩٢، دو ويت وآخرون ٢٠٠٢، وهالسول وآخرون ١٩٩٨، وهوبس وآخرون ٢٠٠٣، وجانتون وبدلمان ١٩٩٨).

الانتقال البعيد المدى: هواء المنطقة القطبية الشمالية

أُبلغ عن أن الإندوسلفان هو مبيد آفات واسع الانتشار في جو المنطقة القطبية الشمالية. وخلافاً لما عليه الحال في معظم مبيدات الآفات الكلورية العضوية التي تناقصت تركيزاتها فإن متوسط تركيز الإندوسلفان في المنطقة القطبية الشمالية لم يتغير بشكل كبير خلال نهاية التسعينات من القرن الماضي (ميكغ ٢٠٠٠). وقد زادت تركيزات الإندوسلفان ألفا في محطات رصد هواء القطب الشمالي منذ بداية عام ١٩٩٣ إلى منتصفه وظلت في حدود ٠,٠٠٤٢-٠,٠٠٤٧ نانوغرام/م^٣ حتى نهاية عام ١٩٩٧. ولم تلاحظ أي اتجاهات زمنية واضحة لتركيزات الإندوسلفان في جو المنطقة القطبية الشمالية (هنغ وآخرون ٢٠٠٢). وقد دلت القياسات التي أخذت من هواء منطقة أليوت، نونافوت، كندا إلى أن متوسط التركيزات السنوية يتراوح بين ٣ و ٦ بيكوغرام/م^٣ خلال الفترة من ١٩٩٣ إلى ١٩٩٧. وتعكس القيم المتذبذبة الاستخدامات السنوية للإندوسلفان في المناطق التي هي مصادر له.

وقد وجد أن تركيزات الإندوسلفان في هواء القطب الشمالي تأتي مباشرةً قبل تركيزات إجمالي آيسومرات الهكسان الحلقي السداسي الكلور والبتزين السداسي الكلور (هالسول وآخرون ١٩٩٨). ومقارنةً بالتركيزات المرصودة في منطقة البحيرات العظمى فإن مستويات الإندوسلفان في جو القطب الشمالي كانت أقل اعتماداً على درجة الحرارة رغم أن التباينات الموسمية كانت واضحة أيضاً. فعلى سبيل المثال تراوحت تركيزات الإندوسلفان ألفا بعامل قدره ٣-٥ خلال الفترة من الربيع إلى الخريف ما يشير إلى دورة موسمية ثنائية النسق أكثر غموضاً مع ازدياد المسافة عن مناطق الاستخدام. واستخدم هنغ وآخرون (٢٠٠٢) تنسيق درجات الحرارة والتراجع الخطي المتعدد والتنقية الرقمية لتحليل الاتجاهات الزمنية لمجموعة من البيانات الجوية المتعلقة بالمبيدات الكلورية العضوية التي جمعت من منطقة أليوت المرتفعة في نونافوت بالمنطقة القطبية الشمالية الكندية.

وأبلغ أيضاً عن تباينات موسمية للتركيزات في جزيرة سابل (٢٤٠ كلم شرق نونافوت سكوتيا، كندا، عند ٤٣ درجة و ٥٧ دقيقة شمالاً و ٦٠ درجة غرباً). وقد وجد أن تركيزات الإندوسلفان في الهواء في فترة الصيف (الآيسومرين ألفا وبيتا) تتراوح بين ٦٩ و ١٥٩ نانوغرام/م^٣ بينما تنخفض القيم في الشتاء إلى ١,٤-٣,٠ بيكوغرام/م^٣ (للايسومر ألفا فقط) (بدلمان وآخرون ١٩٩٢).

وأبلغ عن بيانات مماثلة تتعلق بالإندوسلفان ألفا في خليج روزليوت (جزيرة كورنواليس، ٧٥ درجة شمالاً) حيث تم قياس تركيزات في الهواء بلغت زهاء ٤ بيكوغرام/م^٣ (بدلمان وآخرون ١٩٩٥) وفي عينات هواء أخذت من جبل جليدي انفصل عن رصيف وارد هنت الجليدي على الشاطئ الشمالي لجزيرة اليسمير بكندا (زهاء ٨١ درجة شمالاً و ١٠٠ درجة غرباً). وقد كان متوسط تركيز الإندوسلفان ألفا في صيف عام ١٩٨٦ و ١٩٨٧ ٧,١ و ٣,٤ نانوغرام/م^٣ على التوالي (باتون وآخرون ١٩٨٩). وقدمت بيانات من جزيرة نيوفاوندلاند دليلاً إضافياً على حدوث الانتقال البعيد المدى عبر الهواء، حيث أظهرت هذه البيانات أن متوسط التركيز في صيف ١٩٧٧ بلغ ٢٠ بيكوغرام/م^٣ (بدلمان وآخرون ١٩٨١).

وأبلغ عن مزيد من تركيزات الإندوسلفان في الهواء في أميرما (شرق المنطقة القطبية الشمالية الروسية) تراوحت بين ١-١٠ بيكوغرام/م^٣ (دو ويت وآخرون ٢٠٠٢، كونوبلف وآخرون ٢٠٠٢). وقد اكتشف الإندوسلفان في زهاء ٩٠٪ من العينات تقريباً ما يظهر وجود ارتباط كبير مع درجة حرارة الجو. وخلافاً لما عليه الحال في المركبات الكلورية العضوية الأخرى التي يعتقد أن الزيادات الموسمية فيها تحدث نتيجة التطاير (أو التطاير الثاني) من مصادر ثانوية، فإن الاستخدامات الجديدة للإندوسلفان هي التي يعتقد أنها مسؤولة عن تركيزاته التي تبلغ ٣,٦ بيكوغرام/م^٣ في الشتاء و ٥,٨ بيكوغرام/م^٣ في الصيف (قيم متوسطة). أما مكانياً فلم تظهر أي فروقات واضحة في التركيزات السنوية في مختلف المواقع حول القطب ما يشير إلى وجود درجة من الانتظام في تلوث أجواء القطب الشمالي.

الانتقال البعيد المدى: المياه العذبة في المنطقة القطبية الشمالية

قيس الإندوسلفان (لم يحدد الآيسومر) أيضاً في بحيرة اميتوك بجزيرة كورنواليس، نونافوت، كندا فوجد أن تركيزاته تتراوح من ٠,١٣٥ - ٠,٤٦٦ نانوغرام/ل^{-١} عام ١٩٩٢ ومن ٠,٠٩٥ إلى ٠,٧٣٤ عام ١٩٩٣ ومن ٠,٢١٧ إلى ٠,٦٠٥ عام ١٩٩٤ (نجابي وبدلمان ٢٠٠١). أما القيم العليا الملاحظة لتركيزات الإندوسلفان التي تحدث في فترة الصيف من كل عام فتعزى إلى الكميات المضافة حديثاً من هذا المركب من الثلج الذي يذوب بفعل الأهمار الصغيرة المتدفقة.

الانتقال البعيد المدى: رواسب المياه العذبة في المنطقة القطبية الشمالية

حللت عينات صفيحية من مركز باطن بحيرة (DV09) القطبية الشمالية على جزيرة ديفون، نونافوت، كندا في أيار/مايو ١٩٩٩ لقياس مجموعة من المواد الكيميائية من بينها الإندوسلفان. وقد اكتشف وجود الإندوسلفان ألفا فقط في رواسب تلك البحيرة. وكان التركيز الأعلى على سطح الرواسب بيد أنه تناقص بسرعة ليصل إلى ما دون الحدود القابلة للكشف في القطع الجوفية التي يعود تاريخها إلى ما قبل عام ١٩٨٨.

الانتقال البعيد المدى: مياه البحر في المنطقة القطبية الشمالية

اكتشف الإندوسلفان بشكل متكرر في مياه البحر بالقطب الشمالي خلال التسعينات من القرن الماضي. وقد كان متوسط التركيزات مماثلاً لمتوسط تركيزات الكلوردان وتراوح من ٢ - ١٠ بيكوغرام/ل^{-١}. وأظهرت الاتجاهات الموسمية زيادة في التركيزات خلال موسم المياه المفتوح ما يدل على إضافة كميات جديدة نتيجة لتبادل الغازات والجريان السطحي. ويوازي هذا الاتجاه الاتجاهات الموسمية الملاحظة في هواء القطب الشمالي وبحيرة اميتوك (وكالة حماية البيئة ٢٠٠٧).

وقد كشفت دراسة استقصائية للعديد من مبيدات الآفات في الهواء والجليد والضباب ومياه البحر والطبقات الأساسية السطحية في بحر بيرنج وبحر شكشي في صيف عام ١٩٩٣ (شيرناك وآخرون ١٩٩٦) وجود الإندوسلفان ألفا في الهواء ومياه البحر دون السطحية بمستويات تناهز ٢ بيكوغرام/ل^{-١}، وأقل من ٩ بيكوغرام/ل^{-١} في الجليد الذائب وأقل من ٤٠ بيكوغرام/ل^{-١} في الطبقة الأساسية السطحية من مياه البحر. كذلك أبلغ عن تركيزات تتراوح من أقل من ١٠ إلى أقل من ٥,٥ نانوغرام/ل^{-١} في نواتج التكثف الضبابية المأخوذة من عدة مناطق بتلك المنطقة. واكتشف الإندوسلفان بيتا في العديد من العينات الجوية مثل تلك المأخوذة من وسط بحر بيرنج أو خليج آنادير بتركيزات تصل إلى ١ بيكوغرام/م^{-٣} تقريباً. وأبلغ عن تركيزات مماثلة للإندوسلفان في عينات من الطبقة السطحية من مياه البحر (٤٠ - ٦٠ م) جمعت من بحر بيرنج شكشي شمال سيبيريا وبحر غرينلاند (جانتونين بيدليمان ١٩٩٨).

وقيست تركيزات للإندوسلفان في مياه البحر بالقطب الشمالي بداية من تسعينات القرن الماضي وحتى عام ٢٠٠٠ في عدة مناطق من المحيط القطبي الشمالي (ويبر وآخرون ٢٠٠٦). وقد تراوحت تركيزات الإندوسلفان ألفا وبيتا في سطح مياه البحر من أقل من ٠,١ إلى ٨,٨ بيكوغرام/ل^{-١} ومن ٠,١ إلى ٧,٨ بيكوغرام/ل^{-١} على التوالي. وأبلغ مورش وآخرون (٢٠٠٨) عن متوسط لتركيزات الإندوسلفان ألفا وكبريتات الإندوسلفان في مضيق باروا يتراوح من ١,٤ إلى ٤,٦ بيكوغرام/ل^{-١} عند عمق ٢ م. وأظهر التوزيع الجغرافي للإندوسلفان ألفا أن أعلى التركيزات توجد في غرب المنطقة القطبية الشمالية، خصوصاً في بحر بيرنج وشكشي مع وجود أقل المستويات باتجاه وسط المحيط القطبي الشمالي. وتشير نتائج نسبة سرعة الزوال من الهواء والماء إلى الإندوسلفان ألفا ظل يترسب في المياه السطحية عبر كل المناطق بالمحيط القطبي الشمالي منذ التسعينات من القرن الماضي. واستنتج العلماء أن صافي الترسيبات عبر انتقال الهواء والماء ربما يكون هو المسار السائد لترسب الإندوسلفان ألفا في المحيط القطبي الشمالي، خصوصاً خلال فترات انعدام الجليد.

الانتقال البعيد المدى: الثلوج والكتل الثلجية المتراكمة بالقطب الشمالي

تراوحت تركيزات الإندوسلفان ألفا في عينات الثلج المجموعة من منطقة أجاسيس آيس كاب بجزيرة السمير بكندا عامي ١٩٨٦ و١٩٨٧ بين ٠,١٠ إلى ١,٣٤ نانوغرام/م^٣ (غريغور وغومير ١٩٨٩). وبلغت تركيزات الإندوسلفان ألفا في الكتل الثلجية المتراكمة بمنطقة أجاسيس آيس كاب ٠,٢٨٨ نانوغرام/ل^{-١} عام ١٩٨٩ و٠,٠٤٦ نانوغرام/ل^{-١} عام ١٩٩٢ (فرانز وآخرون ١٩٩٧). ومن واقع التركيزات المقاسة في الكتل الثلجية المتراكمة والثلوج المتساقطة قدرت نسب الترسيب الدنيا في الشتاء بـ ٠,٠٣ ميكروغرام/م^٣ خلال عامي ١٩٨٦ و١٩٨٧ (باري وآخرون ١٩٩٢).

الانتقال البعيد المدى: الكائنات الحية بالمنطقة القطبية الشمالية والجنوبية

وجد الإندوسلفان ألفا في ٤٠ في المائة من العينات المأخوذة من كريل المنطقة القطبية الجنوبية. وبلغ الوسط الهندسي للمستوى المكتشف ٤١٨ بيكوغرام/غم من الوزن الحي بينما بلغت القيمة القصوى ٤٥١ بيكوغرام/غم من الوزن الحي (بنغستون وآخرون ٢٠٠٨).

ووجد الإندوسلفان (الآيسومرين ألفا وبيتا) في العديد من العينات المأخوذة من غرينلاند. وفيما يلي ملخص لأعلى قيم التركيزات المتوسطة والقصوى بالنانوغرام/غرام من الوزن الحي لمختلف الأنسجة والمواقع في كل نوع: الأنواع البرية: طائر التارجمان (القيمة المتوسطة ١,٩ والقصوى ٣,٠ في الكبد)، الأرنب البري (القيمة المتوسطة ٠,٥٥ والقصوى ٠,٦٤ في الكبد)، صغار الخرفان (القيمة المتوسطة لم يحدد) والقصوى ٠,٦٥ في الكبد، غزال الرنة (المتوسطة ٠,١٧ والقصوى ٠,٣٩ في العضلات)، أيل المسك (المتوسطة ٠,٠١٦ والقصوى ١,٨ بالطبقة الدهنية). أسماك المياه العذبة: سمك الشار القطبي الشمالي (المتوسطة ٢١ والقصوى ٩٢ في الأنسجة العضلية). الكائنات البحرية: الروبيان (المتوسطة ٣ والقصوى ٥,٢ في العضلات)، سرطان الثلج (المتوسطة ١٩ في العضلات والقصوى ٩٥ في الكبد)، أسكالوب آيسلند (المتوسطة ٠,٣٦ والقصوى ١,٦ في العضلات)، سمك الكابلين (المتوسطة ٥٠ نانوغرام/غرام^{-١}). الطيور البحرية: بط العيدر العادي (المتوسطة ٤,٩ والقصوى ٨,٦ في الكبد)، بط العيدر الملوكي (المتوسطة ٣,٧ في الكبد والقصوى ١٠ في العضلات)، النورس الشمالي (المتوسطة ٦٢ والقصوى ١٣٠ في العضلات)، طائر المور ذو المنقار السميك (المتوسطة ٨,٨ والقصوى ١٥ في الكبد). الثدييات البحرية: الفقمة المحلقة (المتوسطة ٥,٦ في الكبد بجزيرة كيكرتارسواك Qeqertarsuaq والقصوى ٢٥ في العضلات بمنطقة اتوكورتورمت (Ittoqqortoormiit)، الفقمة القيتارية (المتوسطة ١٢ والقصوى ٤٥ في الطبقة الدهنية)، حوت الماينك (المتوسطة ١٢ والقصوى ٢٩)، حوت البيلوغا (المتوسطة ٤٥ والقصوى ٨٣ في الجلد) حوت النرول (المتوسطة ٨١ والقصوى ١٢٠ في الجلد) (فوركامب وآخرون ٢٠٠٤).

وقد جمعت عينات من دهن ذكور حيتان البيلوغا خمس مرات على مدى ٢٠ عاماً في كمبرلاند ساوند، كندا لكن لم يكتشف إلا كبريتات الإندوسلفان في هذه العينات. وخلافاً لما عليه الحال في المركبات الكلورية العضوية الأخرى، يبدو أن هناك زيادة ثابتة المستويات (٣,٢ مرة) خلال فترة العشرين سنة المذكورة بداية من عام ١٩٨٢ حيث وصلت زهاء ١٤ نانوغرام/غرام^{-١} من الوزن الحي عام ٢٠٠٢ (وكالة حماية البيئة ٢٠٠٧). كذلك أخذت في عام ١٩٨٩ عينات لقياس تركيزات الإندوسلفان ألفا في الطبقة الدهنية لحيتان الماينك التي تعيش في أجزاء مميزة في شمال المحيط الأطلسي (هوبس وآخرون ٢٠٠٣). وقد وجد أعلى متوسط للتركيزات في حيتان الماينك التي تعيش في بحر الشمال/جزر شتلاند (٣٤ نانوغرام/غرام^{-١} من لبيدات الإناث و٤٣ نانوغرام/غرام^{-١} في الذكور)، وكذلك في بحر بيرنتس (٧,٧٤ نانوغرام/غرام^{-١} من الوزن الحي للإناث و٩,٩٩ نانوغرام/غرام من الوزن الحي للذكور) وفي فيست جوردن/لوفوتس بالنرويج (٤,٥١

نانوغرام/غرام من الوزن الحي للإناث و ٩,١٧ نانوغرام/غرام^{-١} من الوزن الحي للذكور). وأبلغ عن تركيزات أقل تصل إلى أقل من ١ نانوغرام/غرام^{-١} من الوزن الحي و ٥ نانوغرام/غرام^{-١} من الوزن الحي للحيثان في منطقة جان ماين (النرويج) وغرينلاندا. وقد عزيت هذه الاختلافات إلى التمايز المستند إلى الوراثة ومخططات الأحماض الدهنية ... الخ.

واكتشف الإندوسلفان في الأنسجة الدهنية ودم الدببة القطبية بمنطقة سفاليارد (النرويج). وقد وجد أن متوسط قيم الإندوسلفان ألفا هي $3,8 \pm 2,2$ نانوغرام/غرام^{-١} من الوزن الرطب (الدنيا/القصى: $1,3 - 7,8$ نانوغرام/غرام^{-١}) و $2,9 \pm 0,8$ نانوغرام/غرام^{-١} للإندوسلفان بيتا (الدنيا/القصى: $2,2 - 4,3$ نانوغرام/غرام^{-١}). وبينما اكتشف الآيسومر ألفا في كل العينات (١٥/١٥) أكتشف الآيسومر بيتا في خمس فقط من العينات الخمس عشرة.

وقد تراوح تركيز الإندوسلفان ألفا بين أقل من ٠,١ و ٢١ نانوغرام/غرام من الوزن الرطب للدهون (أقل من ٠,١ - ٣٦ نانوغرام/غرام^{-١} من الوزن الحي) في دهون الدببة القطبية التي أخذت عينات منها على طول ساحل بحر بيوفورت بألاسكا في ربيع عام ٢٠٠٣ (بنتزين وآخرون ٢٠٠٨).

واكتشف الإندوسلفان في كبد طيور الفلمار القطبية الشمالية التي تعيش في منطقة بجزورنوجا حيث وجد هذا المركب في طائرين فقط من أصل ١٥ طائراً بتركيزات منخفضة بلغت ٠,٢٨ و ٠,٥٠ نانوغرام/كغم^{-١} من الوزن الحي (جابريلسن ٢٠٠٥).

وتراوحت المستويات في العينات المأخوذة من بعض طيور المور عام ٢٠٠٣ بجزيرة سانت لازوريا من ٣,٠٤ إلى ١١,٢ نانوغرام/غرام^{-١} (المتوسط ٥,٨٩ نانوغرام/غرام^{-١}) للإندوسلفان بيتا ومن ٠,١١٦ إلى ٠,٤٢٨ نانوغرام/غرام^{-١} (المتوسط ٠,٢٣٦ نانوغرام/غرام^{-١}) للإندوسلفان ألفا. وبلغت تركيزات الإندوسلفان بيتا المقاسة في بيض طيور المور بجزيرة مدلتون خليج ألسكا عام ٢٠٠٤، ١١,٨ نانوغرام/غرام^{-١} (المتوسط ٦,٧٤ نانوغرام/غرام^{-١}). كذلك وجد الأندوسلفان ألفا وبيتا في بيض طيور المور العام في جزيرة أناتول الشرقية وجزيرة داك وجزيرة جل وكاب دينباي وكاب بيرس وجزيرة سيلدج وبلف وجزيرة بوغوسلوف (روسنيو وآخرون ٢٠٠٨).

وتراوحت تركيزات الإندوسلفان في شينوك وسوكي سالمون، كوك انليت ألسكا من ٢٥٢ إلى ١٦١٠ نانوغرام/كغم^{-١} (وكالة حماية البيئة ٢٠٠٣).

اكتشفت أعلى التركيزات في الفقمة المحلقة التي تعيش في ألسكا غرب المحيط القطبي الشمالي قبالة سواحل باروا (الوسط الهندسي في دهن ذكور وإناث الفقمة المحلقة هو ٢٢,٦ نانوغرام/غرام^{-١} للإندوسلفان ألفا، وأعلى تركيز هو ٤٣,٣٩ نانوغرام/غرام) (مكاي وآرنولد ٢٠٠٥).

واكتشف الإندوسلفان في الكائنات الحية بالقطب الشمالي (٥ أنواع برية ونوع واحد في المياه العذبة و ١٣ نوع بحري بتركيزات قصوى تراوحت بين ٠,٣٩ إلى ١٣٠ بيكوغرام/غرام^{-١} من الوزن الحي) وبالقطب الجنوبي (بأنواع من الفقمة والكريل بتركيزات قصوى بلغت ٤٥١ بيكوغرام/غرام^{-١} من الوزن الحي). وقد أثبتت بيانات الرصد وجود الإندوسلفان (وكبريتاته) في الهواء والمياه العذبة ومياه البحر والرواسب بالمنطقة القطبية الشمالية و/أو الجنوبية. وبناء على ما تقدم فإن هناك دلائل على أن الإندوسلفان ينتقل إلى مسافات بعيدة ويتراكم بيولوجياً في الكائنات الحية بالمناطق النائية، رغم أن أحد الأعضاء قد اعتبر أن التركيزات المكتشفة شديدة الانخفاض.

٤-٢ تقييم المخاطر لنقاط النهاية المثيرة للقلق

الإندوسلفان شديد السمية لمعظم اللاقاريات والفقاريات بما فيها الإنسان. ويشترك الآيسومران ألفا وبيتا والمستقلب كبريتات الإندوسلفان في خصائص إبادة الآفات مع بعض الاختلافات من حيث الفعالية. وقد قيمت سمية الإندوسلفان من جانب العديد من المنظمات من بينها الاجتماع المشترك المعني بمخلفات مبيدات الآفات في عام ١٩٩٨ (الفاو/منظمة الصحة العالمية، ١٩٩٨)؛ وكالة تسجيل المواد السامة والأمراض عام ٢٠٠٠، والاتحاد الأوروبي ١٩٩٩ مع إضافات حتى عام ٢٠٠٤ (ملف الجماعة الأوروبية المقدم كمعلومات إضافية)؛ والفريق العالمي التابع للهيئة الأوروبية لسلامة الأغذية عام ٢٠٠٥، وأستراليا عام ٢٠٠٥ (مقدم كمعلومات إضافية)، وكندا عام ٢٠٠٧ (PMRA'S REV 2007) المقدم كمعلومات إضافية، ووكالة حماية البيئة بالولايات المتحدة عام ٢٠٠٧ (مقدم كمعلومات إضافية) ونيوزيلندا عام ٢٠٠٨ (مقدم كمعلومات إضافية).

كذلك أشير إلى سمية مستقبلات الإندوسلفان الأخرى لمختلف الأنواع ولا سيما الإنسان.

التأثيرات الضارة على الكائنات الحية المائية

الإندوسلفان ألفا وبيتا وكبريتات الإندوسلفان كلها شديدة السمية لللاقاريات المائية والأسماك. وقد أبلغ عن التركيزات الحادة المميتة المتوسطة للعديد من الأنواع عند مستويات تقل عن ١ ميكروغرام/ل، كما أبلغ عن تركيزات مزمنة ليست لها تأثيرات ملاحظة (NOECs) تقل عن ٠,١ ميكروغرام/ل في الأسماك واللاقاريات البحرية. ولوحظ أيضاً وجود درجة عالية من السمية للكائنات الحية المائية فيما يخص المستقبلات الأخرى. ولا تتوفر لسوء الحظ بيانات عن السمية المزمنة في هذه المستقبلات على الأحياء المائية، لكن التركيزات الحادة المميتة المتوسطة (LC_{50}) لاكتانول الإندوسلفان وأثير الإندوسلفان تقل عن ١ ملغم/ل^{-١} (وهذا المستوى عالي السمية للأحياء المائية وفقاً لتصنيف النظام المتوائم على الصعيد العالمي لتصنيف والوسم) كما أبلغ عن أن معامل تفرغ الاكتانول - الماء أعلى من معيار النظام المتوائم لتصنيف المزمّن في حالة أثير الإندوسلفان. ولا يتوقع أن تكون هذه المستقبلات قابلة للتحلل بيولوجياً بسهولة.

وغالباً ما يكون التركيز الذي ليس له تأثير ملاحظ (NOEC) في الأحياء التي تعيش في الرواسب بين ٠,١ و ١ ملغ/كغم^{-١} مع تركيز مكافئ في مياه المسامات قدره زهاء ١ ميكروغرام/ل^{-١}. ودرست سمية الإندوسلفان المتناول عن طريق الطعام في أسماك السلمون الأطلسية (*salmo salar*) ف لوحظ حدوث أعراض مرضية في الأنسجة بعد ٣٥ يوماً من التعرض عن طريق تناول طعام يحتوي على ٤ ميكروغرام/كغم^{-١} من الإندوسلفان، وانخفض عامل الحالة بشكل كبير في الأسماك التي عرضت للإندوسلفان لمدة ٤٩ يوماً بمعدل ٥٠٠ ميكروغرام/كغم^{-١} (بيري وآخرون ٢٠٠٦، وجولفر وآخرون ٢٠٠٧).

وأبلغ عن تأثيرات إضافية غير مميتة مثيرة على نحو خاص للقلق تشمل السمية الجينية والآثار المعيقة لعمل الغدد الصماء. ولوحظت آثار سمية جينية في المحار الذي عُرض للإندوسلفان (ديسيل وآخرون ٢٠٠٧). وقد تبين أن كبريتات الإندوسلفان هي مركب مضاد لهرمونات الانسلاخ في برغوث الماء *Daphnia magna* حيث يؤخر عملية الانسلاخ (بالما وآخرون ٢٠٠٩). وتستخدم القشريات والمفصليات الأخرى نظام استيرويدات الانسلاخ كجزئيات رئيسية محفزة تنتجها الغدد الصماء تنظم عمليات مثل الانسلاخ وتطور الأجنة. ولوحظ حدوث سمية عصبية في ضفدع الطين العادي (*Bufo bufo*) و فراخ الضفدع (برونلي وآخرون ٢٠٠٩) وتشوهات في النمو في أجنة البرمائيات من النوع (*Bombina orientalis*) (كانغ وآخرون ٢٠٠٨). وأدى تعريض الأمشاج عند فترة حرجة لنشوء الأعضاء التناسلية إلى حدوث تأثير في فترة ما بعد التفقيس في النوع (*Caiman latirostris*) (استوكر وآخرون ٢٠٠٨). ولوحظ حدوث سمية مناعية في النوع (*tilapia Nile*) (تيلي

بانولوس وآخرون ٢٠٠٨؛ جيرون - بيرز وآخرون ٢٠٠٨). كذلك لوحظت تأثيرات سامة في أنواع غير حيوانية من بينها البكتريا الزرقاء (كومر وآخرون ٢٠٠٨) والنباتات الماكروسكوبية المائية (مينون وآخرون ٢٠٠٨).

التأثيرات الضارة على الكائنات الحية البرية

يحدث الإندوسلفان تأثيرات عصبية سامة في حيوانات التجارب يعتقد أنها ناتجة عن التحفيز الزائد للنظام العصبي المركزي. ويمكن أن تكون للإندوسلفان أيضاً تأثيرات على الدم وتأثيرات سامة في الكلى وقد ثبت أن الآيسومر ألفا أكثر سمية بشكل عام من الآيسومر بيتا (وكالة تسجيل المواد السامة والأمراض، ٢٠٠٠).

وأقل تركيز للإندوسلفان ليس له تأثير ملاحظ في الفقاريات البرية هو ٠,٦ ملغم/كلغم من وزن الجسم في اليوم^١ استناداً إلى انخفاض وزن الجسم المكتسب، وزيادة الالتهاب الكلوي العنقودي المتقدم، وتوسع الأوعية الدموية في ذكور الجرذان عند تركيز قدره ٢,٩ ملغم/كلغم^١ من وزن الجسم/يوم^١. وأبلغ عن نفس القيم في دراسة عن الكلاب استمرت مدة عام. ولوحظ حدوث تأثيرات على الإنجاب في بط مالارد (*Anas platyrhynchos*) عند مستويات منخفضة من الإندوسلفان المتناول مع الطعام حيث كان التركيز الذي ليس له تأثير ملاحظ هو ٣٠ جزء من المليون في الطعام. وكانت قيمة الجرعة الحادة المميته المتوسطة (LD₅₀) في هذا النوع هي ٢٨ ملغم/كلغم من وزن الجسم (أنظر INIA ١٩٩٩).

وأظهرت الدراسات المختبرية والميدانية حدوث السمية في النحل والمفصليات ولافقاريات التربة (INIA ١٩٩٩، ملف نيوزيلندا، فيج وآخرون ٢٠٠٦، بوستانيان واكلاش ٢٠٠٤).

التأثيرات الضارة على صحة الإنسان

الإندوسلفان شديد وحاد السمية عند التعرض له عن طريق الفم والبشرة والاستنشاق، كما أن له علاقة بتسمم الإنسان (مون وشون ٢٠٠٩، ساتر وآخرون ٢٠٠٩). ويعتبر التعرض في حالات استخدام معينة (مثل عدم استخدام معدات الوقاية) والتعرض عن غير قصد خطراً على الإنسان (بيوفيس وآخرون ٢٠٠٩) ويرتبط بحدوث اضطرابات بدنية خلقية وتأخر النمو العقلي والوفيات بين العمال في المزارع والقرويين في البلدان النامية في أفريقيا وآسيا وأمريكا اللاتينية (كيشي ٢٠٠٢، NOIH ٢٠٠٣، ويسلينج وآخرون ٢٠٠٥، جلين وآخرون ٢٠٠٦). وقد أظهرت دراسة استطلاعية أجرتها شبكة العمل المتعلق بمبيدات الآفات في أفريقيا في مالي عام ٢٠٠١ شملت القرويين في ٢١ منطقة، في كيتا فانا وكوتبالا، حدوث ٧٣ حالة من حالات التسمم بمبيدات الآفات، وكان الإندوسلفان هو مبيد الآفات الرئيسي الذي تم اكتشافه (جلين وآخرون ٢٠٠٦). وقد وجد الإندوسلفان في أكثر حالات التسمم العرضي المتكررة الحدوث ما يعضد الدلائل على سميته العالية للإنسان (جلين وآخرون ٢٠٠٦).

إن التأثير الأولي للإندوسلفان، الذي يتم التعرض له عن طريق الفم أو البشرة، يقع على الجهاز العصبي المركزي. وتدل التأثيرات على حيوانات المختبر، التي خضعت للدراسات السمية التطورية الحادة دون المزمدة ودراسات السمية المزمدة، على أن الإندوسلفان له تأثيرات سامة على الأعصاب خصوصاً التشنجات التي قد تنتج عن التحفيز الزائد للجهاز العصبي المركزي. وتشمل الآليات المحتملة للسمية العصبية (أ) تعديل مستويات التأثيرات العصبية في منطقة الدماغ من خلال التأثير على تصنيع هذه الناقلات و/أو تحللها و/أو معدلات إطلاقها وإعادة امتصاصها و/أو (ب) التدخل في ارتباط الناقلات العصبية مع مستقبلاتها. وقد لوحظت آثار إضافية في الكبد والكلى والأوعية الدموية وبارامترات الدم بعد التعرض المتكرر للإندوسلفان. وقيمت وكالة حماية البيئة عام ٢٠٠٦ دراسة للسمية العصبية التطورية في الفئران أجراها جيلمور وآخرون عام

٢٠٠٦، فأشارت إلى أن أقل مستوى ذي تأثير ضار ملاحظ فيما يخص الآثار التطورية هو ٣,٧٤ ملغم/كلغم^{-١}/يوم^{-١} استناداً إلى انخفاض وزن الصغار والوزن المكتسب، إلا أن الدراسة لم تحدد مستوى التأثير غير الضار الملاحظ للجرذان. ولم تلاحظ أي تأثيرات سمية عصبية عند إعطاء جرعات تقل عن ١٠ ملغم/كلغم^{-١}/يوم^{-١}، لكن لوحظت تأثيرات طفيفة في الإناث. وقد أشارت دراسة أسترالية إلى أن الإندوسلفان ليست له سمية جينية (أستراليا ١٩٩٨).

وقد نتج عن التعرض الحاد لجرعات عالية من الإندوسلفان فرط في النشاط وأورام عضلية وترنجات وتشنجات. وتفاوتت الجرعة المميتة المتوسطة من الإندوسلفان تفاوتاً كبيراً اعتماداً على طريقة التناول والنوع والناقل وجنس الحيوان. ومن الواضح أن إناث الجرذان أكثر حساسية للإندوسلفان من الذكور، واستناداً إلى دراسة فردية فإن هذه الاختلافات بين الجنسين تنطبق فيما يبدو على الفئران أيضاً. وقد بلغت قيمة أقل جرعة فموية مميتة متوسطة ٩,٦ ملغم/كلغم^{-١} من وزن الجسم في إناث جرذان سبراغ - دوي (Rats norvegicus). بينما بلغت قيمة أقل جرعة مميتة متوسطة عن طريق الاستنشاق ٠,١٢٦ ملغم/ل (٢,١٣ ملغم/كلغم^{-١} من وزن الجسم) في إناث جرذان ويستر (R. norvegicus). وبلغ أقل مستوى للإندوسلفان ليس له تأثير ضار ملاحظ في حيوانات المختبر ٠,٦ ملغم/كلغم^{-١} من وزن الجسم/يوم^{-١}.

أما فيما يتعلق بالمستقلبات فثمة دراسة وثيقة الصلة مدتها ٩٠ يوماً هي دراسة للسمية الناتجة عن تعرض الجرذان للاكتون الإندوسلفان عن طريق الطعام. وقد أجرى هذه الدراسة لانجراند ليرش (٢٠٠٣) وضمنت في ملف الاتحاد الأوروبي. ووجدت الدراسة أن التركيز الذي ليس له تأثير ملاحظ هو ٠,٦ ملغم/كلغم^{-١} من وزن الجسم/يوم^{-١}، رغم أنه قد لوحظت تأثيرات طفيفة على الكبد والكلية عند هذه الجرعة.

إن الدلائل المتعلقة بالسمية الجينية للإندوسلفان هي أدلة غير حاسمة، فقد خلصت التقييمات التي أجراها الاتحاد الأوروبي أو كندا أو الولايات المتحدة الأمريكية إلى أن الإندوسلفان هو مادة غير مسببة للسرطان. بيد أن باجباي وآخرون (٢٠٠٦) وجدوا أن التعرض لجرعات غير مميتة من الإندوسلفان ومستقلباته يحفز إتلاف الحامض النووي الديوكسيريبيوزي (DNA) والطفرات، رغم أن مساهمة المستقلبات في السمية الجينية للمركب الأم في بكتيريا السالمونيلا وخلايا الثدييات غير واضحة وأن المسارات المؤدية إلى حدوث الطفرات في البكتيريا وإتلاف الحامض النووي الديوكسيريبيوزي بخلايا الثدييات هي مسارات متباينة فيما يبدو.

وقدمت آراء متضاربة بشأن احتمال حدوث تعويق لعمل الغدد الصماء. وأشارت معلومات حديثة إلى أن الإندوسلفان يحاكي عمل هرمون الاستراديول (٢) الذي لا يؤثر على الرحم معزراً الافتراض القائل بأن الإندوسلفان هو استروجين خارجي واسع الانتشار (فارايود وآخرون ٢٠٠٨) يعمل من خلال صيغة غشائية لمستقبل الاستروجين ألفا في خلايا الغدة النخامية وله القدرة على تحفيز تدفق أيونات الكالسيوم عن طريق القنوات من النوع (لام) ما ينتج عنه إفراز هرمون البرولاكتين (واطسون وآخرون ٢٠٠٧)، كما أنه أيضاً مضاد لعمل البروجسترون (شاترجي وآخرون ٢٠٠٨).

ويجب ملاحظة أن استعراضات السمية قد أجريت في معظم الحالات في إطار تسجيل مبيدات الآفات في مختلف البلدان، ونتيجة لذلك لم يول إلا القليل من الاهتمام ببعض المسائل المعينة التي لها أهمية خاصة على صعيد تقييم التعرض الطويل الأجل للمميزات المتعلقة بالملوثات العضوية الثابتة. فعلى سبيل المثال عند دراسة التعرض المزمّن للجرذان كان للإناث في المجموعة التي عرضت لجرعة عالية معدل بقاء منخفض بعد ٢٦ أسبوعاً (٩٣ في المائة من الجرذان الحاكمة و٧٤٪ من الجرذان التي عرضت لجرعات عالية) وكذلك بعد ١٠٤ أسبوع (٨٨٪ من الجرذان الحاكمة و٤٦٪ من الجرذان التي عرضت لجرعات عالية). وارتبطت غالبية حالات النفوق بالتهابات في الجهاز التنفسي. ويمكن ربط هذا التأثير بالسمية المناعية المحتملة

للإندوسلفان التي افترضت بعض الدراسات وجودها. ونظراً لأن الدراسة لم تصمم لتقييم نقاط النهاية المذكورة فإن الآثار ذات الصلة عند الجرعات المنخفضة يمكن أن تظل غير ملاحظة، بل يتم إثبات الآثار الكبيرة فقط (لوحظ معدل نفوق يزيد عن ٥٠ في المائة في هذه الحالة).

وفي بعض دراسات السمية الناتجة عن التعرض المزمّن قيست تركيزات الإندوسلفان ومستقبلاته بنهاية الدراسة إلا أن حدود مستويات اكتشاف هذه المركبات كانت عالية للغاية وكانت كبريات الإندوسلفان فقط، وأحياناً لاكتون الإندوسلفان فوق مستوى التحديد. هذه القيود تزيد من عدم اليقين عند مقارنة القيم المقاسة في الكائنات الحية مع المعلومات المبلغ عنها المتعلقة بالسمية.

وحديثاً قارن ويدر وآخرون ٢٠٠٩، البيانات المقاسة في الكائنات الحية في القطب الشمالي مع نقاط النهاية المتعلقة بالسمية. وكانت التركيزات القصوى المقاسة للإندوسلفان ألفا وبيتا في العديد من الأنواع ضمن رتبة واحدة من مدى أقل مستوى معتمد ليس له تأثير ضار ملاحظ في الثدييات. هذه النتائج تزيد من القلق بشأن الآثار الضارة، ويجب الإشارة إلى أنه لم يتم النظر في دور المستقبلات عند إجراء هذه الحسابات. وقد اكتشفت كبريات الإندوسلفان والمستقبلات الأخرى عند إجراء بعض الدراسات المتعلقة بالسمية في الثدييات. لكن لسوء الحظ كانت حدود اكتشاف هذه المستقبلات المطبقة في هذه الدراسات عالية جداً ما جعل من غير الممكن مقارنة التركيزات الداخلية المقدرّة ذات الصلة بالبيانات المقاسة.

وتتوفر بيانات عن السمية والسمية الإيكولوجية لايوسومري الإندوسلفان والعديد من المستقبلات. إن الإندوسلفان هو مادة كيميائية شديدة السمية للكثير من أنواع الكائنات الحية. ويحدث الأيض بسرعة لكن المستقبل المؤكسد كبريات الإندوسلفان يظهر سمية حادة مماثلة لسمية المركب الأم. وقد يتسبب الإندوسلفان في إعاقة الغدد الصماء في الأنواع البرية والمائية معاً. وتشير دراسات التحلل إلى أن الإندوسلفان يتحلل إلى عدد كبير من المستقبلات الأخرى تحتفظ جميعها بتركيب الإندوسلفان، كما أن بعضها يظهر سمية عالية وبعضها لا يظهر هذه السمية. وبناء على ذلك فإن هناك دلائل كافية على أن الإندوسلفان له تأثيرات ضارة على صحة الإنسان والبيئة.

وكمعلومة إضافية، هناك نهج مرجعي طُبّق على اللندان الذي تماثل سميته سمية الإندوسلفان. وقد أظهرت هذه الدراسة أن اللندان والإندوسلفان قد اكتشفا بتركيزات مماثلة في الكائنات الحية بالمناطق النائية.

الجدول: تحليل مقارن للسمية وبيانات رصد الكائنات الحية بالمناطق النائية لكل من الإندوسلفان واللدان. ويمكن الاطلاع في الوثيقة UNEP-POPS-POPRC-END-08-EU-VI-1 على التركيز الذي ليس له تأثير ملاحظ (NOEC) والمستوى الذي لي له تأثير ضار ملاحظ (NOAEL) للإندوسلفان

مقارنة بين سمية الإندوسلفان واللدان			
السمية للكائنات الحية المائية	أدنى تركيز ليس له تأثير ملاحظ في الماء (الأسماك)	الإندوسلفان: ٠,٥ ميكروغرام/ل (ناكر وآخرون ١٩٩١)	اللدان: ٢,٩ ميكروغرام/ل (بيانات مخاطر اللندان)
السمية للثدييات	أدنى مستوى ليس له تأثير ضار ملاحظ في الثدييات	الإندوسلفان ٠,٦ ملغم/كغم من وزن الجسم في اليوم للجرذان (ركمان وآخرون ١٩٨٩) للكلاب (برنك ١٩٨٩-١٩٩٠)	اللدان: ٠,٨ ملغم/كغم من وزن الجسم في اليوم للأرانب (موجز بيانات مخاطر اللندان)

مقارنة بين التركيزات المقاسة في الكائنات الحية بالمنطقتين القطبيتين الشمالية والجنوبية (الإندوسلفان الكلبي يعنى الإندوسلفان ألفا وبيتا وكبريتات الإندوسلفان)			
المرجع والمكان	الكائن الحي (الأنسجة)	(المدى) المتوسط للإندوسلفان	(المدى) المتوسط للندان
بنغتون وآخرون ٢٠٠٨. أنتاركتيكا	اللافقاريات: الكريل	الإندوسلفان الكلبي ٤١٩ (أي أقل من أدنى تركيز يمكن تحديده - ٤٥١) بيكوغرام/غم من الوزن الحي	١٢٧ (أي أقل من أدنى تركيز يمكن تحديده - ١٢٧) بيكوغم/غم من الوزن الحي
وكالة حماية البيئة (EPA 910-R-01- 003) الاسكا	الاسماك: سلمون تشينوكي الاسماك: سلمون شام الاسماك: السلمون الأحمر	الإندوسلفان الكلبي (أقل من ٢٧٣ - ٧٨٠) نانوغم/كغم الإندوسلفان الكلبي (أقل من ٢٧٣) نانوغم/كغم الإندوسلفان الكلبي (أقل من ٢٧٣ - ١٦١٠) نانوغم/كغم	(أقل من ١٢٤ - ٢٠٣) نانوغم/كغم (أقل من ١٢٤ - ١٨٦) نانوغم/كغم (أقل من ١٢٤ - ٧٩٣) نانوغم/كغم
بنترن وآخرون ٢٠٠٨، الاسكا	الثدييات: الدب القطبي (الدهن)	الإندوسلفان ألفا وبيتا: ٨ نانوغم/غم من الوزن الحي	٨ نانوغم/غم من الوزن الحي
روزيو وآخرون ٢٠٠٨، الاسكا	الطيور: طائر المور العادي (البيض)	الإندوسلفان الكلبي ٣,١٥ نانوغم/غم من الوزن الرطب	٠,١٩ نانوغم/غم من الوزن الرطب
ميراندا فلهو وآخرون ٢٠٠٧، أنتاركتيكا	الثدييات البحرية: الفقمة الفيلية: الذكور البالغة الإناث البالغة الحيوانات اليافعة الصغار	الإندوسلفان الكلبي ٣,٠٢ نانوغم/غم من الوزن الحي الإندوسلفان الكلبي ٢,٦٨ نانوغم/غم من الوزن الحي الإندوسلفان الكلبي ١,٩٩ نانوغم/غم من الوزن الحي الإندوسلفان الكلبي ٠,٩٠ نانوغم/غم من الوزن الحي	١,٠٤ نانوغم/غم من الوزن الحي ٠,٦٥ نانوغم/غم من الوزن الحي ٠,٣٤ نانوغم/غم من الوزن الحي ٠,٢٨ نانوغم/غم من الوزن الحي
هوبس وآخرون ٢٠٠٣، شمال الأطلسي	الثدييات البحرية: حيتان المينك (الطبقة الدهنية)	الإندوسلفان ألفا (أقل من ٣٣,٦-١) نانوغم/غم من الوزن الحي	(أقل من ١-٦,٨) نانوغم/غم من الوزن الحي

٣ - تجميع المعلومات

لقد تم توثيق المخاطر الصحية والبيئية المحتملة للإندوسلفان والمرتبطة باستخدامه كمبيد آفات ما أدى إلى خطر هذا المركب أو فرض قيود على استخدامه في الكثير من البلدان حول العالم. وقد أُبلغ عن وفيات بين البشر وحالات تسمم مزمنة ومشاكل بيئية كبيرة (دوركان وآخرون ٢٠٠٩، وجرجينتر وآخرون ٢٠٠٤). وقد أكد تقييم مميزات الملوثات العضوية الثابتة للإندوسلفان بما في ذلك كبريتاته القلق بشأن هذا المركب ومستقبله الرئيسي. ويجب أيضاً الأخذ بالاعتبار أن المستقبلات الأخرى، التي تتكون من خلال التحولات البيئية والتحويلات في الكائنات الحية، تحافظ على تركيب هذه المادة الكيميائية وتكون لها في بعض الحالات سمية عالية.

ويجب تقييم مقاومة الإندوسلفان للتحلل بمعيار التقييم الثنائي أولاً، مقاومة الجزئيات "النشطة" للتحلل التي تتمتع بفعالية في إبادة الآفات: الآيسومرين الإندوسلفان ألفا والإندوسلفان بيتا) والمستقلب الرئيسي كبريتات الإندوسلفان. ثانياً، مقاومة التحلل الكلية لعدد من نواتج التحلل التي تحتفظ بتركيب كيميائي مماثل مع الدورة الثنائية للنوربورنين السداسي الكلور: ديول الإندوسلفان، ولاكتون الإندوسلفان، وأثير الإندوسلفان وهيدروكثير أثير الإندوسلفان وحامض كربوكسيليك الإندوسلفان.

إن المصير البيئي للإندوسلفان يعقد تقييم مقاومة التحلل باستخدام قيم زمن التحلل المتوسط. وفي الاجتماع الرابع للجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة أُختير زمن التحلل المتوسط الموحد المقاس في الدراسات المخبرية للإندوسلفان ألفا وبيتا وكبريتات الإندوسلفان كباراميتير مناسب، ولكن لوحظ أن هناك تقلبية كبيرة في معدلات هذا التحلل. ويتراوح نصف العمر الموحد المقدر للإندوسلفان (الآيسومرين ألفا وبيتا وكبريتات الإندوسلفان) بين ٢٨ و ٣٩١ يوماً في العادة، لكن أبلغ في المؤلفات عن قيم أعلى وأدنى في ظروف خاصة. أما في الحقل فمن المتوقع أن يكون التطاير من التربة وأسطح النباتات هو مسار التبدد الرئيسي.

ولا يتحلل الأندوسلفان ضوئياً في الوسط المائي لكن لوحظ فقط حدوث تحلل مائي (تميؤ) سريع عند قيم مرتفعة لجهد الهيدروجين، ولا يتحلل الإندوسلفان بيولوجياً بسهولة. ويتأثر تبدد الإندوسلفان ووفرة نواتج التحلل بجهد الهيدروجين والخصائص الأخرى لنظام الماء/الرواسب. وقد أظهرت العديد من الدراسات تراكم كبريتات الإندوسلفان في الرواسب وحامض هيدروكثير كربوكسيلك الإندوسلفان في الماء. ولا يمكن تقدير معدل التحلل لكن تبين أن زمن التحلل المتوسط يزيد عن ١٢٠ يوماً. وفي الظروف الحامضية يتراكم لاكتون الإندوسلفان على ما يبدو في الرواسب التي لا يحدث فيها تغير يذكر بعد مرور عام. إن مقاومة الإندوسلفان وسائر مبيدات الآفات للتحلل في الأنظمة الأيكولوجية المائية في المناطق المدارية لا تقل كثيراً عن مقاومتها للتحلل خلال فترة الصيف في المناطق المعتدلة.

وهناك درجة كبيرة من عدم اليقين بشأن معدل تحلل الإندوسلفان في الجو. بيد أن هناك معلومات كافية عن تطاير الإندوسلفان ألفا وبيتا، ولذلك فإن مقاومة هذا المركب للتحلل في الجو ضرورية لدعم القدرة على الانتقال عبر الجو. ويتطلب الانتقال عبر الجو لمسافات بعيدة مستوى أدنى من مقاومة التحلل في الجو. وبالرغم من عدم اليقين بشأن معدل التحلل الفعلي للإندوسلفان في هذا الوسط فإن نصف عمر هذا المركب قد تجاوز عتبة اليومين فيما يبدو. وبناءً على ما تقدم يستنتج أن القدرة العالية على التطاير والمقاومة الكافية للتحلل في الجو قد ينتج عنهما قدرة عالية على الانتقال البعيد المدى.

وقد وضعت العديد من النماذج لتقدير هذه القدرة وفقاً لمميزات جزيئات الملوثات العضوية الثابتة المرشحة. وأظهرت النتائج المأخوذة من نموذج كليموكيم أن مقاومة التحلل الكلية في عائلة الإندوسلفان وقدرتها على الانتقال البعيد المدى مماثلة لتلك المميزة للملوثات العضوية الثابتة المعروفة مثل الألدرين والدي دي تي والهبتاكلور. وأظهرت النتائج كذلك أن مقاومة عائلة الإندوسلفان بكاملها (أي بما في ذلك نواتج التحلل) للتحلل وقدرتها على الانتقال البعيد المدى أعلى بكثير مقارنةً بالمركبات الأساسية. بيد أنه لم يتم المصادقة على استخدام هذا النموذج للإندوسلفان بشكل خاص وإنما للجزيئات الأخرى المشابهة. ويرى أحد الأعضاء أن القيم المتنبأ بها قد لا تكون واقعية.

وقد أشار العديد من العلماء إلى أن الإندوسلفان ينتقل لمسافات بعيدة كما تنبأت بذلك النماذج ولديه قدرة عالية على تولي المنطقة القطبية الشمالية والتراكم بيولوجياً فيها. بما يضاهاه تركيب الملوثات المعروفة في القطب الشمالي. وخلصت الولايات المتحدة إلى أن متخلفات الإندوسلفان المتحررة بعد الامتزاز تتطاير وتستمر في الدوران مرة أخرى في النظام العالمي من خلال عملية هجرة وترسب مرة أخرى عن طريق عمليات الترسيب الرطبة أو الجافة وكذلك عن طريق التبادل بين الهواء والماء في نصف الكرة الشمالي.

وتؤكد البيانات المقاسة هذه الآراء، كما يؤكد وجود الإندوسلفان في المناطق النائية ولا سيما المنطقتين القطبيتين الشمالية والجنوبية أن هذا المركب لديه قدر كاف من مقاومة التحلل والقدرة على الانتقال يمكنه من الحركة حول العالم مثيراً بذلك القلق على المستوى العالمي.

وقد حُللت ثلاث مجموعات تكميلية من المعلومات لتقييم قدرة الإندوسلفان ونواتج تحلله على التراكم البيولوجي والتضخم البيولوجي: تقييم الفرز المستند إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية، وتحليل بيانات التجارب ولا سيما دراسات التركيز البيولوجي والتراكم البيولوجي وحركة السموم، وتحليل البيانات الميدانية المجموعة.

ويتراوح لوغاريثم معامل تفريق الأوكتانول - الماء للآيسومرين ألفا وبيتا وكبريتات الإندوسلفان بين ٣ و٤,٨. وتشير هذه القيم إلى القدرة على التركيز البيولوجي في الكائنات الحية المائية رغم أنها أقل من قيمة الفرز المعيارية التي حددها اتفاقية استكهولم. وحديثاً أُولى اهتمام كبير بدور معامل تفريق الأوكتانول - الهواء المستخدم في تقييم الفرز المتعلق بقدرة الملوثات العضوية الثابتة على التضخم بيولوجياً في السلاسل الغذائية البرية. ورغم أنه لا توجد عقبات محددة للفرز فيما يخص معامل تفريق الأوكتانول - الهواء فقد أشار العلماء إلى أن المواد الكيميائية العضوية التي يزيد معامل تفريق الأوكتانول - الماء فيها عن ٢ ومعامل تفريق الأوكتانول - الهواء عن ٦ تكون لديها قدرة متأصلة على التضخم البيولوجي في الكائنات الحية التي تنفس الهواء ضمن السلاسل الغذائية البرية والتديية البحرية والبشرية. **بيد أن قلة من الأعضاء تحفظوا على استخدام قيم لوغاريثم معامل تفريق الأوكتانول - الهواء لأغراض تقييم التضخم البيولوجي حيث يرون أن هذا البارامتر غير مضمن في الاتفاقية.** ومن الواضح أن الإندوسلفان يقع ضمن هذه الفئة التي تشمل ملوثات عضوية ثابتة أخرى معروفة مثل الهكسان الحلقي السداسي الكلور - بيتا والدايلدرين والبتزين السداسي الكلور والميريكس والبتزين الخماسي الكلور.

وقد أكدت بيانات التجارب قدرة الإندوسلفان على التركيز البيولوجي في الكائنات الحية المائية. وتتراوح قيم عامل التركيز البيولوجي المصدق عليها من ١٠٠٠ إلى ٣٠٠٠ للأسماك، ومن ١٢ إلى ٦٠٠ لللافقاريات المائية، وتصل إلى ٣٢٧٨ في الطحالب. وتتوافق هذه القيم المقاسة في دراسات تقليدية مع القيم المتوقعة من معامل تفريق الأوكتانول - الماء ما يدل بوضوح على وجود قدرة على التركيز البيولوجي، إلا أن هذه القدرة أقل من قيمة الفرز المعيارية وهي ٥٠٠٠. لكن نظراً لنمط التحلل والأبيض المعقد للإندوسلفان فإن القدرة على التركيز البيولوجي تتطلب المزيد من الدراسة.

لقد أكدت البيانات التي تم الحصول عليها من التجارب على المجتمعات البيولوجية الصغيرة الحجم في مصاب الأنهار والمياه العذبة أن تقييم التركيز البيولوجي للمركب الأم ومستقبلاته له أهمية خاصة. وفي التجربة القصيرة الأجل التي أجريت في مصب النهر أشار العلماء إلى عوامل تراكم بيولوجي بين ٣٧٥ و١٧٧٦ للإندوسلفان الكلي (الآيسومرين ألفا وبيتا وكبريتات الإندوسلفان)، لكن أمكن الحصول على عوامل تراكم بيولوجي تزيد عن ٥٠٠٠ للإندوسلفان ألفا استناداً إلى التركيزات المقاسة بنهاية التجربة. وقدرت دراسة خارجية لمجتمعات بيولوجية مائية صغيرة الحجم عوامل تراكم بيولوجي تناهز الـ ١٠٠٠ استناداً إلى النشاط الإشعاعي الكلي لكنها تصل إلى ٥٠٠٠ في حالة كبريتات الإندوسلفان. ولوحظ وضع مماثل في التجارب التي عرضت خلالها الكائنات الحية المائية للإندوسلفان عن طريق الطعام. وأشار التقييم الأولي "القياسي" إلى تراكم بيولوجي منخفض من الطعام في براغيث الماء التي عرضت لطحالب ملوثة وفي الأسماك التي عرضت للطعام الملوث. بيد أن التحليل المعمق لهذه النتائج بحسب التقييم المقارن لحركة الإندوسلفان ونواتج تحلله على المدى الطويل أثار بعض القلق. فعلى سبيل المثال كانت تركيزات الإندوسلفان منخفضة في الأسماك التي عرضت له عبر الطعام لكنها ظلت ثابتة دون تغيير طوال مرحلة التخلص.

وحديثاً ربطت قدرة الإندوسلفان على التضخم البيولوجي وبمعامل تفريق الأوكتانول - الهواء العالي المرتبط به، كما أن تقديرات النماذج، التي استندت إلى التركيزات المقاسة للعناصر الرئيسية في السلاسل الغذائية بالمنطقة القطبية الشمالية النائية، تدل على حدوث تضخم بيولوجي كبير للإندوسلفان في الأنظمة الإيكولوجية البرية. **بيد أن قلة من الأعضاء تحفظوا على استخدام قيم لوغاريتم معامل تفريق الأوكتانول - الهواء لأغراض تقييم التضخم البيولوجي حيث يرون أن هذا البارامتر غير مضمن في الاتفاقية.**

وقد تأكد هذا الوضع المعقد من خلال وجود الإندوسلفان في الكائنات الحية بالمناطق النائية. وقد شملت معظم الدراسات الإندوسلفان ألفا وبيتا كما تم في بعض الحالات قياس كبريتات الإندوسلفان. أما مستقبلات الإندوسلفان الأخرى فنادرًا ما يتم تحديد كمياتها. وقد تأكد وجود الإندوسلفان في الكائنات الحية بما في ذلك المفترسات العليا في الأوساط التي تمثل الانتقال المتوسط المدى والقدرة على الانتقال البعيد المدى، بما في ذلك الانتقال عبر الجو والترسب في المناطق الجبلية العالية وفي المناطق النائية بعيداً عن مناطق الاستخدام المكثف، خصوصاً المنطقتين الشمالية والجنوبية.

أما فيما يتعلق بقدرة الإندوسلفان على إحداث تأثيرات ضارة فإن سمية هذا المبيد وسميته الإيكولوجية موثقتين بشكل جيد. فالإندوسلفان شديد السمية للإنسان ولمعظم المجموعات الحيوانية، ويظهر تأثيرات مزمنة وحادة عند مستويات تعرض منخفضة نسبياً. وقد لوحظ حدوث تسمم حاد للإنسان وتأثيرات بيئية واضحة على المجتمعات المائية والبرية في ظروف استخدام قياسية عندما لا تطبق تدابير تخفيف المخاطر. وقد وجد عدد كبير من البلدان أن الإندوسلفان يشكل مخاطر غير مقبولة أو أنه سبب أضراراً غير مقبولة لصحة الإنسان والبيئة فحظرته أو قيدت استخدامه بشدة.

وفيما يتعلق بالتعرض البيئي فإن المخاطر المحتملة للإندوسلفان لا تنحصر في المناطق المجاورة لمناطق الاستخدام المكثف، فقد لوحظت تركيزات مقلقة في مناطق تبعد كثيراً عن مناطق الاستخدام، وذلك نتيجة للانتقال المتوسط المدى عبر الجو.

وكما هو متوقع في حالة مبيد قيد الاستخدام فإن التركيزات في المناطق النائية تميل لأن تكون ضمن مدى أقل من تلك المتوقعة/الملاحظة في مناطق إنتاج المحاصيل. بيد أن الملوثات العضوية الثابتة وأشباهاها تتطلب تقييماً شديداً للخصوصية يختلف بشكل كبير جداً عن ذلك المتبع في تقييم المخاطر المحلي الذي تجرته الهيئات التنظيمية بغرض دعم تسجيل مبيدات الآفات. فتقييم المخاطر التنظيمي لمبيدات الآفات يركز على العواقب البيئية للتعرض العرضي المحلي وينظر في فوائد الاستخدام المتوقعة، كما أن معايير القبول تختلف بشكل مثير عن تلك المعتمدة في تقييم الملوثات الثابتة.

وتتملك الملوثات العضوية الثابتة القدرة على التوزع حول العالم فنصل إلى مناطق نائية لتتركز بيولوجياً على طول السلسلة الغذائية ما ينتج عنه تعرض المجتمعات البشرية وتجمعات الحياة البرية لهذا المبيد بشكل طويل الأمد. وبناء على ذلك فإن التركيزات التي يفترض أنها مقبولة على المستوى المحلي في البرامج التنظيمية المتعلقة بمبيدات الآفات يجب أن تعتبر غير مقبولة عند تقييم الملوثات العضوية الثابتة. ويجب إجراء مثل هذا التقييم استناداً إلى الدلائل العلمية المتعلقة بالتأثيرات الضارة المحتملة على صحة البشر والبيئة والناجمة عن انتقال المادة الكيميائية البعيد المدى.

ويرتبط القلق الطويل الأمد بشأن المواد الكيميائية، التي تتمتع بمميزات الملوثات العضوية الثابتة، بتوزعها في المناطق النائية، ومن الواضح أن هذا قد يؤدي إلى حدوث تركيزات منخفضة لكنها يمكن أن تكون مهمة تتبعها عمليات بيولوجية تعتمد على هذه التركيزات، وذلك عبر مسارات إيكولوجية محددة (تضخم بيولوجي). ورغم أنه يعتبر في العادة أن هذه العمليات تعتمد بشكل كبير على القدرة على الانفلات التي ترتبط بدرجة عالية من القدرة على الذوبان في الدهون وانخفاض القدرة على الذوبان في الماء، فإن من الواضح الآن أن هناك آليات ومسارات أخرى قد تثير شواغل صحية وبيئية مماثلة. وقد أشير إلى

هذا الأمر عند الحديث عن الملوثات العضوية الثابتة الأخرى المرشحة مثل سلفونات بيرفلوروكتان أو آيسومرات الهكسان الحلقي السداسي الكلور.

وقد تم الحصول على معلومات إضافية عن احتمال تسبب الإندوسلفان في تأثيرات بيئية في المناطق النائية، عبر طريقتين تكمليتين: المعايرة مع الملوثات العضوية الثابتة ذات الصلة ومقارنة التركيزات المقاسة في الكائنات الحية مع نقاط النهاية المثيرة للقلق إزاء السمية الإيكولوجية. وأختير اللندان للمعايرة بسبب أوجه التشابه من حيث السمية (الإندوسلفان ذو سمية أكبر قليلاً) ومن حيث التسويق (حيث لم يتم تحديد اللندان كملوث عضوي ثابت إلا حديثاً). وقد أظهرت بيانات الرصد المتعلقة بالإندوسلفان أن تركيزات هذه المادة في العديد من الأنواع بالمنطقتين القطبيتين الشمالية والجنوبية تقع في نفس مدى التركيزات الملاحظة المتعلقة باللندن، ما يدل على وجود مستويات متماثلة من الشواغل بشأن التأثيرات الضارة بالصحة والبيئة. علاوة على ذلك فإن المدى الأعلى للبيانات المقاسة في العديد من الأنواع يقع في رتبة واحدة عند مقارنته بالمستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ المصادق عليه والمتعلق بالثدييات، وهذا يزيد من المخاطر المحتملة المرتبطة بالانتقال البعيد المدى للإندوسلفان.

وأخيراً فإن دور مستقبلات الإندوسلفان غير الكبريتات لم يحظ إلا بالقليل من الاهتمام. وللاكتون الإندوسلفان نفس قيمة التركيز الذي ليس له تأثير ملاحظ الخاص بآيسومرات الإندوسلفان الأساسية. وينتج لاكتون الإندوسلفان عن تحلل حامض الكاربوكسيليك و/أو هيدروكثير أثير الإندوسلفان، وإذا تم دمج سمية كل مستقلب في عملية التحلل والأبيض فستكون النتيجة هي منحني ثنائي الطور. وتزيد الخطوة الأولى للتحلل إلى كبريتات الإندوسلفان القدرة على التراكم البيولوجي وتحافظ على السمية أو تخفضها بشكل طفيف؛ وتؤدي خطوات التحلل التالية إلى انخفاض واضح في السمية وفي القدرة على التراكم البيولوجي، لكن الخطوات اللاحقة، التي تنطوي على تكوين اللاكتون، تزيد مرة أخرى السمية والقدرة على التراكم البيولوجي.

٤ - البيان الختامي

لقد تم حظر الإندوسلفان أو تقييد استخدامه في عدد من البلدان لكنه لا يزال يستخدم على نطاق واسع في بلدان أخرى. وقد أبلغ عن وجود الإندوسلفان في كل أجواء المناطق القطبية الشمالية. وزادت تركيزات الإندوسلفان (لم تحدد الآيسومرات) التي قاستها محطات رصد هواء القطب الشمالي من بداية عام ١٩٩٣ إلى منتصفه و بقيت عند هذا المستوى حتى نهاية عام ١٩٩٧. وبخلاف معظم مبيدات الآفات الكلورية الأخرى التي انخفضت تركيزاتها مع الزمن فإن متوسط تركيزات الإندوسلفان في القطب الشمالي لم يتغير بشكل كبير خلال السنوات الخمس الماضية.

ويرتبط التبدد الميداني السريع لآيسومرات الإندوسلفان بالتطاير ويعتمد في هذه الحالة على الانتقال الجوي البعيد المدى. وقد تأكدت مقاومة التحلل، خصوصاً في المناطق الأكثر برودة، وكذلك القدرة على التراكم البيولوجي من خلال دمج بيانات التجارب والنماذج ونتائج الرصد. إن الإندوسلفان شديد السمية للبيئة وهناك دلائل على علاقة بعض هذه التأثيرات بالبشر. بيد أن المعلومات المتعلقة بسميته الجينية وقدرته على إعاقة عمل الغدد الصماء هي معلومات غير حاسمة بشكل كامل. واستناداً إلى الخصائص الأصلية للإندوسلفان ونظراً لانتشاره الواسع النطاق في الأوساط البيئية والكائنات الحية بالمناطق النائية، فضلاً عن عدم اليقين بشأن الدور غير المفهوم على نحو كاف لمستقلباته التي تحتفظ بالتركيب الكيميائي للإندوسلفان، فقد خلص إلى أن من المحتمل أن يؤدي الإندوسلفان، نتيجة لانتقاله البيئي البعيد المدى، إلى إحداث تأثيرات شديدة الضرر بصحة الإنسان والبيئة ما يبرر اتخاذ إجراء عالمي بشأنه.

- Alonso E, Tapie N, Budzinski H, Leménach K, Peluhet L, Tarazona JV. 2008. A model for estimating the potential biomagnification of chemicals in a generic food web: preliminary development. *Environ Sci Pollut Res Int.*;15(1):31-40.
- Atkinson R, Guicherit R, Hites RA, Palm W U, Seiber JM, de Voogt P. 1999. Transformation of Pesticides in atmosphere : A state of the Art, Water, Air, and Soil Pollution;115, 219-243
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Register). Toxicological Profile for Endosulfan, September 2000. Available at: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.pdf>
- Australia, National Registration Authority for Agriculture and Veterinary Chemical (1998) preliminary review of endosulfan. Evaluation of the Mammalian Toxicology and Metabolism/Toxicokinetics, 183-190***
- Bajpayee M, Pandey AK, Zaidi S, Musarrat J, Parmar D, Mathur N, Seth PK, Dhawan A. 2006. DNA damage and mutagenicity induced by endosulfan and its metabolites. *Environ Mol Mutagen.* Dec; 47(9):682-92
- Barrie, L.A., D. Gregor, B. Hargrave, R. Lake, D. Muir, R. Shearer, B. Tracey, T. Bidleman. 1992. Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways. *Sci. Tot. Environ.* 122, 1-74
- Beauvais SL, Silva MH, Powell S. 2009. Human health risk assessment of endosulfan. Part IV: Occupational reentry and public non-dietary exposure and risk. *Regul Toxicol Pharmacol.* Sep 3
- Becker, L., Scheringer, M., Schenker, U., Hungerbühler, K. (2009) Investigation of the environmental persistence and long-range transport of endosulfan with the CliMoChem model. Report, Institute for Chemical and Bioengineering, Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Available from <http://www.sust-chem.ethz.ch/downloads>
- Bengston Nash SM, Poulsen AH, Kawaguchi S, Vetter W, Schlabach M. 2008. Persistent organohalogen contaminant burdens in Antarctic krill (*Euphausia superba*) from the eastern Antarctic sector: A baseline study. *Sci Total Environ* 407(1):304-14.
- Bentzen TW, Muir DCG, Amstrup SC, O'Hara TM. 2008. Organohalogen concentrations in blood and adipose tissue of Southern Beaufort Sea polar bears. *Sci Total Environ* 406:352-67.
- Berntssen MH, Glover CN, Robb DH, Jakobsen JV, Petri D. 2008. Accumulation and elimination kinetics of dietary endosulfan in Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquat Toxicol.*; 86(1):104-11.
- Bidleman, D.F., Cotham, W.E., Addison, R.F., Zinck, M.E. 1992. Organic contaminants in the Northwest Atlantic atmosphere at Sable Island, Nova Scotia 1988-89. *Chemosphere* 24, 1389-1412
- Bidleman, T.F., E.J. Christensen, W.N. Billings. 1981. Atmospheric transport of organochlorines in the North Atlantic gyre. *J. of Marine Research* (39), 443-464
- Bidleman, T.F., R.L. Falconer, M.D. Walla. 1995. Toxaphene and other organochlorine compounds in air and water at Resolute Bay, N.W.T. Canada. *Sci. Tot. Environ.* 160/161, 55-63
- Blais, J.M., D.W. Schindler, D.C.G. Muir, L.E. Kimpe, D.B. Donals, B. Rosenberg. 1998 Accumulation of Persistent Organochlorine Compounds in mountains of Western Canada. *Nature* 395: 585-588
- Bostanian Noubar J; Akalach Mohammed 2004. The contact toxicity of indoxacarb and five other insecticides to *Orius insidiosus* (Hemiptera: Anthocoridae) and *Aphidius colemani* (Hymenoptera: Braconidae), beneficials used in the greenhouse industry. *Pest management science*; 60(12):1231-6
- Brown, Trevor N., and Frank Wania. 2008. Screening Chemicals for the Potential to be Persistent Organic Pollutants: A Case Study of Arctic Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (14), 5202-5209
- Brun G.L. Howell G.D. H. J. O'Neil. 1991. Spatial and temporal patterns of organic contaminants in wet precipitation in Atlantic Canada. *Environ. Sci. Technol.* 27 : 910-914.
- Brunelli E, Bernabò I, Berg C, Lundstedt-Enkel K, Bonacci A, Tripepi S. 2009. Environmentally relevant concentrations of endosulfan impair development, metamorphosis and behaviour in *Bufo bufo* tadpoles. *Aquat Toxicol.*; 91(2):135-42
- Buerkle 2003 Endosulfan -Evaluation of estimation of half life in atmosphere MRID 46029902 END. CropLife submission.

- California Department of Pesticide Regulation, Environmental Hazard Assessment Program (EHAP), United States Geological Survey (USGS), and the Central Valley Regional Water Quality Control Board carried out pesticide monitoring studies for surface water (CDPR 2000).
- Carrera G., P., Fernandez, J.O. Grimalt, M. Ventura, L. Camarero, J. Catalan, U. Nickus, H. Thies, R. Psenner. 2002. Atmospheric deposition of organochlorine compounds to remote high mountain lakes of Europe. *Environ. Sci. Technol.* 36: 2581-2588.
- Chan MP, Morisawa S, Nakayama A, Kawamoto Y, Sugimoto M, Yoneda M. 2006. A physiologically based pharmacokinetic model for endosulfan in the male Sprague-Dawley rats. *Environ Toxicol.*; 21(5):464-78.
- Chatterjee S, Kumar V, Majumder CB, Roy P. 2008. Screening of some anti-progestin endocrine disruptors using a recombinant yeast based in vitro bioassay. *Toxicol In Vitro.*;22(3):788-98
- Chernyak S.M., C.P. Rice, L.L. McConnell. 1996. Evidence of currently-used pesticides in air, ice, fog, seawater and surface microlayer in the Bering and Chukchi Seas. *Marine Pollution Bulletin* 22 (5), 410-419
- Chowdhury AG, Das C, Kole RK, Banerjee H, Bhattacharyya A. 2007. Residual fate and persistence of endosulfan (50 WDG) in Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Environ Monit Assess.*; 132(1-3):467-73.
- Ciglasch H, Busche J, Amelung W, Totrakool S, Kaupenjohann M. 2006. Insecticide dissipation after repeated field application to a Northern Thailand Ultisol. *J Agric Food Chem.*; 54(22):8551-9
- Ciglasch H, Busche J, Amelung W, Totrakool S, Kaupenjohann M. 2008. Field aging of insecticides after repeated application to a northern Thailand ultisol. *J Agric Food Chem.*; 56(20):9555-62.
- De Wit, C.A., A.T. Fisk, K.E. Hobbs, D.C.G. Muir. Levels, trends and effects of Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Arctic environment. 2nd AMAP International Symposium on Environmental Pollution in the Arctic, Rovaniemi 1-3 October 2002
- DeLorenzo ME, Taylor LA, Lund SA, Pennington PL, Strozier ED, Fulton MH. 2002. Toxicity and bioconcentration potential of the agricultural pesticide endosulfan in phytoplankton and zooplankton. *Arch Environ Contam Toxicol.*;42(2):173-81.
- Dionne, E. (2002) Endosulfan: The Chronic Toxicity to the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) During Full Life-Cycle Exposure: Lab Project Number: 13726.6140: B004189. Unpublished study prepared by Springborn Smithers Laboratories. 142 p. EPA MRID 45868601
- Drooge van, B.;L., J.O. Grimalt. 2004. Atmospheric semivolatile organochlorine compounds in European High-Mountain areas (Central Pyrenees and High Tatra). *Environ. Sci. Technol.* 38: 3525-3532
- Durukan P, Ozdemir C, Coskun R, Ikizceli I, Esmoğlu A, Kurtoglu S, Guven M. 2009. Experiences with endosulfan mass poisoning in rural areas. *Eur J Emerg Med.*;16(1):53-6.
- EFSA, 2005. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to endosulfan as undesirable substance in animal feed Question N° EFSA-Q-2003-066 The EFSA Journal (2005) 234, 1 – 31
- Export Import Data Bank. Export: Commodity-wise all countries. Commodity 38081018. Endosulfan technical. Government of India, Ministry of Commerce & Industry, Department of Commerce, <http://commerce.nic.in/eidb/Default.asp>.
- FAO/WHO (Food and Agriculture Organization/World Health Organization), 1998. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR). Endosulfan, part II, toxicology. Available at: <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v098pr08.htm>
- Franz, T.P., D.J. Gregor, S.J. Eisenreich. 1997. Snow deposition of atmospheric organic chemicals in: Baker, J.E. editor. Atmospheric deposition of contaminants to the Great Lakes and coastal waters. Pensacola, FL: Society for Environmental Toxicology and Chemistry 73-107
- Gabrielsen G.W., L.B. Knudsen, M. Schlabach. 2005. Organic Pollutants in Northern Fulmars (*Fulmarus glacialis*) from Bjørnøya SPFO-Report 922/2005
- GFEA (German Federal Environment Agency). 2007. Draft Dossier prepared in support of a proposal of endosulfan to be considered as a candidate for inclusion in the UN-ECE LRTAP protocol on persistent organic pollutants. German Federal Environment Agency. Umweltbundesamt, Berlin. http://www.unece.org/env/popsxg/docs/2004/Dossier_Endosulfan.2004.pdf

Glin LJ, Kuiseau J, Thiam A, Vodouhe DS, Dinham B, Ferrigno S. 2006. Living with Poison: Problems of Endosulfan in West Africa Cotton Growing Systems. Pesticide Action Network UK, London.

Girón-Pérez MI, Montes-López M, García-Ramírez LA, Romero-Bañuelos CA, Robledo-Marenco ML. 2008. Effect of sub-lethal concentrations of endosulfan on phagocytic and hematological parameters in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Bull Environ Contam Toxicol.*; 80(3):266-9

Glover CN, Petri D, Tollefsen KE, Jørum N, Handy RD, Berntssen MH. 2007. Assessing the sensitivity of Atlantic salmon (*Salmo salar*) to dietary endosulfan exposure using tissue biochemistry and histology. *Aquat Toxicol.*; 84(3):346-55

Gregor, D.J., W. Gummer. 1989. Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and PCB in Canadian Arctic snow. *Environ. Sci. Technol.* 23 (5), 561-565

Hafner, W. D. and Hites, R. A. 2003. Potential sources of pesticides, PCBs, and PAHs to the atmosphere of the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3764-3773.

Hageman K.J., Simonich S. L., Campbell D.H. Wilson G.R., and D.H. Landers. 2006. Atmospheric deposition of current-use and historic use pesticides in snow at National Parks in the Western United States. *Environ. Sci. and Tech.* 40: 3174-3180.

Halsall, C.J., R. Bailey, G.A. Stern, L.A. Barrie, P. Fellin, D.C.G. Muir, B. Rosenberg, F.Ya. Rovinsky, E.Ya. Kononov, B. Pastukhov. 1998. Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere. *Environmental Pollution* 102, 51-62

Hansen, D.J., G.M. Cripe. Interlaboratory comparison of the Early Life-Stage Test using sheephead minnows (*Cyprinodon variegatus*). In: *Aquatic Toxicity and Risk Assessment*, edited by M.A.

Harman-Fetcho, J.A., L.L. McConnell, C.P. Rice, and J.E. Baker. 2000. Wet deposition and air–water gas exchange of currently used pesticides to a subestuary of the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* 34:1462–1468.

Harris, M.L.; Van den Heuvel, M.R.; Rouse, J.; Martin, P.A.; Struger, J.; Bishop, C.A.; Takacs, P. Pesticides in Ontario: 2000. A Critical Assessment of Potential Toxicity of Agricultural Products to Wildlife, with Consideration for Endocrine Disruption. Volume 1: Endosulfan, EBDC fungicides, Dinitroaniline herbicides, 1,3-Dichloropropene, Azinphos-methyl, and pesticide mixtures. Technical Report Series No.340. Canadian Wildlife Service, Ontario Region.

Hobbs, K.E., D.C.G. Muir, E.W. Born, R. Dietz, T. Haug, T. Metcalfe, C. Metcalfe, N. Øien. 2003. Levels and patterns of persistent organochlorines in minke whale (*Balaenoptera acutorostrata*) stocks from the North Atlantic and European Arctic *Environmental Pollution* 121 (2), 239-252

Hoh, E.; Hites, R. A. 2004. Sources of toxaphene and other organochlorine pesticides in North America as determined by air measurements and potential source contribution function analyses. *Environ. Sci. Technol.* 38: 4187-4194.

Hung H, et al. 2009. Atmospheric Monitoring of Organic Pollutants in the Arctic under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP): 1993-2006. *Science of the Total Environment* (accepted for publication)

Hung H., Halsall C.J., Blanchard P., Li H., Fellin P., Stern G., Rosenberg B. 2002. Temporal trends of organochlorine pesticides in the Canadian Arctic atmosphere. *Environ Sci Technol.* 36:862-868

INIA 1999-2004. Monograph prepared in the context of the inclusion of the following active substance in Annex I of the Council Directive 91/414/EEC. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (I.N.I.A.) including addenda. Available at

<http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC4/Convention/tabid/359/Default.aspx>

Jantunen L.M. Mannd T.F. Bidleman. 1998. Organochlorine Pesticides and Enantiomers of Chiral Pesticides in the Arctic Ocean Water. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35 218-228

Jayashree R, Vasudevan N. 2007. Persistence and distribution of endosulfan under field condition. *Environ Monit Assess.* Aug;131(1-3):475-87

Jergentz S, Mugni H, Bonetto C, Schulz R. 2004. Runoff-related endosulfan contamination and aquatic macroinvertebrate response in rural basins near Buenos Aires, Argentina. *Arch Environ Contam Toxicol.*;46(3):345-52

Jia, H., Li, Y.-F., Wang, D., Cai, D., Yang, M., Ma, J., Hu, J. (2009a) Endosulfan in China 1: gridded usage inventories, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 295–301

Jia, H., Sun, Y., Li, Y.-F., Tian, C., Wang, D., Yang, M., Ding, Y., Ma, J. (2009b) Endosulfan in China 2: emissions and residues, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 302–311

- Jones W. 2002. Degradation of [14C] Endosulfan in two aerobic water/sediment systems. Reference: C022921. EU Additional Information Dossier.
- Jones W. 2003. Degradation of [14C] Endosulfan in two aerobic water/sediment systems (under acid conditions). Reference: C031060. EU Additional Information Dossier.
- Jonsson, C.M., M.C.F. Toledo. 1993. Bioaccumulation and elimination of endosulfan in the fish Yellow Tetra (*Hyphessobrycon bifasciatus*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50(4), 572-577.
- Kang HS, Gye MC, Kim MK. 2008. Effects of endosulfan on survival and development of *Bombina orientalis* (Boulenger) embryos. *Bull Environ Contam Toxicol.*; 81(3):262-5
- Kelly BC. 2005. Bioaccumulation potential of organic contaminants in an arctic marine food web. School of resource and environmental Management. PhD thesis, Simon Fraser University, Vancouver BC, pp. 486
- Kelly BC, Gobas FAPC. 2003. An arctic terrestrial food-chain bioaccumulation model for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol* 37(13):2966-74.
- Kelly BC, Ikonou MG, Blair JD, Morin AE, Gobas FAPC. 2007. Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. *Science* 317:236-9.
- Kelly, Barry C., and Frank A. P. C. Gobas. 2003. An Arctic Terrestrial Food-Chain Bioaccumulation Model for Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (13), 2966-2974
- Kelly, Barry C., Michael G. Ikonou, Joel D. Blair, Anne E. Morin, Frank A. P. C. Gobas. 2007. Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. *Science*, 317, p. 236
- Kishi M. 2002 Acutely Toxic pesticides. Report submitted to IFCS Workgroup. International Forum On Chemical Safety. <http://www.who.int/heli/risks/toxics/bibliographykishi.pdf>
- Konoplev, A., P. Fellin, H. Li, P. Blanchard, H. Hung, D. Samsonov, G. Stern. 2002. Monitoring of POPs in Arctic Ambient Air: Initial results from Anderma (Russia) and Preliminary Assessment. 2nd AMAP International Symposium on Environmental Pollution in the Arctic, Rovaniemi 1-3 October 2002
- Kumar S, Habib K, Fatma T. 2008. Endosulfan induced biochemical changes in nitrogen-fixing cyanobacteria. *Sci Total Environ.*; 403(1-3):130-8. Epub 2008 Jun 26
- LeNoir JS, McConnell LL, Fellers GM, Cahill TM, Seiber JN. 1999. Summertime transport of current-use pesticides from California's Central Valley to the Sierra Nevada Mountain Range, USA. *Environ Toxicol Chem* 18:2715-2722.
- Li J, Zhu T, Wang F, Qiu XH, Lin WL. 2006. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicol Environ Saf* 63(1):33-41.
- Li, Y. F. and R. MacDonald, 2005, Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: A review, *the Science of the Total Environment*, 342, 87-106
- Mackay N, Arnold D. 2005. Evaluation and Interpretation of Environmental Data on Endosulfan in Arctic Regions. Draft Report for Bayer CropScience Report Number CEA.107.
- Mackay N, Arnold D. 2005. Evaluation and Interpretation of Environmental Data on Endosulfan in Arctic Regions. Draft Report for Bayer CropScience Report Number CEA.107.
- Majewski M.S. and P.D. Capel . 1995. Pesticides in the atmosphere- distribution, Trends, and Governing Factors. Ann Arbor Press, Chelsea, USA.
- McConnell, L.L., J.S. Lenoir, S. Datta, and J.N. Seiber. 1998. Wet deposition of current-use pesticides in the Sierra Nevada mountain range, California. *Environ. Toxicol. Chem.* 17(10), 1908-1916.
- Meakin, S. What's New with POPs Research in the Arctic Northern Perspectives 26 (1), 6-7 (2000)
- Menone ML, Pesce SF, Díaz MP, Moreno VJ, Wunderlin DA. 2008. Endosulfan induces oxidative stress and changes on detoxication enzymes in the aquatic macrophyte *Myriophyllum quitense*. *Phytochemistry*; 69(5):1150-7
- Moon JM, Chun BJ. 2009. Acute endosulfan poisoning: a retrospective study. *Hum Exp Toxicol.* 28:309-16.
- Morris AD, Sturman S, Solomon KR, Teixeira C, Epp J, Wang X. 2008. Current use pesticide bioaccumulation in a Canada Arctic seal (*Phoca hispida*) food web. Presented at the Arctic Change Conference, Québec, Canada

- Morris A.D., D.C.G. Muir, K.R. Solomon, C. Teixeira, J. Epp, A.T. Fisk, R. Letcher, and X. Wang. 2008. Current-use pesticide bioaccumulation in Canadian Arctic ringed seal (*Phoca hispida*) food webs. Presented at Arctic Change 2008, Quebec, Canada, December 2008.
- Muehlberger, B., Lemke, G. 2004. Endosulfan and metabolites, partition coefficient 1-octanol/water (HPLC-method), endosulfan hydroxy carboxylic acid, sodium salt; endosulfan hydroxy ether; endosulfan lactone; endosulfan sulfate; endosulfan ether; beta-endosulfan, alpha-endosulfan. Bayer CropScience, Doc. No. C042001.
- Muir, Derek C.G., Camilla Teixeira, and Frank Wania. 2004. Empirical and modelling evidence of regional atmospheric transport of current-use pesticides. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, No. 10, pp. 2421-2432
- Ngabè, B., T.F. Bidleman. 2001. Endosulfan in the Atmosphere, Review and Evaluation. Report for Center of Coastal Environmental Health and Biomolecular Research, National Ocean Service, National Oceanic and Atmospheric Administration, Charleston, SC 29412, U.S.A. (2001)
- NIOH. 2003. Final Report of the Investigation of Unusual Illnesses Allegedly Produced by Endosulfan Exposure In Padre Village of Kasargod District (N Kerala). National Institute of Occupational Health, Indian Council for Medical Research, Ahmedabad
- Palma P, Palma VL, Matos C, Fernandes RM, Bohn A, Soares AM, Barbosa IR. 2009. Effects of atrazine and endosulfan sulfate on the ecdysteroid system of *Daphnia magna*. *Chemosphere.*; 74(5):676-81.
- Patton G.W., Walla M.D. Bidleman T.F. B.T. Hargrave. 1989. Airborne organochlorines in the Canadian high Arctic. *Tellus* 41 B: 243-255.
- Patton, G.W., D.A. Hinckley, M.D. Walla, T.F. Bidleman. 1989. Airborne organochlorines in the Canadian High Arctic. *Tellus*, 41B, 243-255
- Pennington, P.L., DeLorenzo, M.E., Lawton, J.C., Strozier, E.D., Fulton, M.H., and G.I. Scott. 2004. Modular Estuarine Mesocosm Validation: Ecotoxicological Assessment of direct effects with a model compound endosulfan. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 298: 369-387
- Performance of Chemical & Petrochemical Industry at a Glance (2001-2007). Monitoring and Evaluation Division, Department of Chemicals & Petrochemicals, Ministry of Chemicals & Fertilizers, Government of India, New Delhi. <http://www.chemicals.nic.in/stat0107.pdf>.
- Petri D, Glover CN, Ylving S, Kolås K, Fremmersvik G, Waagbø R, Berntssen MH. 2006. Sensitivity of Atlantic salmon (*Salmo salar*) to dietary endosulfan as assessed by haematology, blood biochemistry, and growth parameters. *Aquat Toxicol.*; 80(3):207-16
- Raikwar, M. K., Nag, S. K., Tirthankar Banerjee, Shah, N. K.-Persistence behaviour of endosulfan in fodder maize. *Pesticide Research Journal*. Indian Grassland and Fodder Research Institute, Jhansi 284 003, U.P., Society of Pesticide Science India
- Roseneau DG, Becker PR, Vander Pol SS, Day RD, Point D, Simac KS, Moors AJ, Ellisor MB, Pugh RS, York GS. 2008. Expanding the Seabird Tissue Archival and Monitoring Project (STAMP) in the North Pacific: Geographic Patterns in Contaminant Residues in Seabird Eggs Used in Rural Subsistence Diets. North Pacific Research Board Project Final Report (NPRB Project 0534). [http://doc.nprb.org/web/05_prjs/534_Final%20Report%20\(Mar%202008\)%20\(2\).pdf](http://doc.nprb.org/web/05_prjs/534_Final%20Report%20(Mar%202008)%20(2).pdf)
- Satar S, Sebe A, Alpay NR, Gumusay U, Guneyssel O. 2009. Unintentional endosulfan poisoning. *Bratisl Lek Listy.*;110(5):301-3.
- Schanne, 2002. [14C]-Endosulfan formulated as emulsifiable concentrate (352g/l endosulfan): outdoor aquatic microcosm study of the environmental fate and ecological effects. Springborn Laboratories. 500pp.
- Scheringer, M., Wegmann, F., Fenner, K., Hungerbuehler, K. (2000), Investigation of the cold condensation of persistent organic chemicals with a global multimedia fate model, *Environ. Sci. Technol.* 34, 1842-1850
- Schimmel, S.C. et al.1977. Acute toxicity to and bioconcentration of endosulfan in estuarine animals. In: *Aquatic Toxicology and Hazard Evaluation*, edited by F.L. Mayer, J.L. Hamelink, 1st Symp. ASTM STP 634, Philadelphia (PA), 241-252
- Shen L., F. Wania, F. Lei, Y.D., D.C.G Muir and T. Bidleman. 2005. Atmospheric distribution and long range transport behavior of organochlorine pesticides in north America. *Environ. Sci. and Technol.* 39: 409-420

Stoker C, Beldoménico PM, Bosquiazzo VL, Zayas MA, Rey F, Rodríguez H, Muñoz-de-Toro M, Luque EH. 2008. Developmental exposure to endocrine disruptor chemicals alters follicular dynamics and steroid levels in Caiman latirostris. *Gen Comp Endocrinol.*; 156(3):603-12

Sun P., Basu I., Blanchard P., Backus S.M., Brice K. L., Hulting M.L., Hites R.A. 2003. temporal and spatial trends of atmospheric toxic substances near the great lakes: IADN results through 2003. Environment Canada and the United States Environmental Protection Agency, Chicago IL

Sun P., P. Blanchard, K. B. Kenneth, and R.A. Hites. 2006. Atmospheric organochlorine pesticide concentrations near the Great Lakes: temporal and spatial trends. *Environ. Sci. and Tech.* 40: 6587-6593

Survey of Chemical Contaminants in Fish, Invertebrates, and Plants Collected in the Vicinity of Tyonek, Seldovia, Port Graham, and Nanwalek in Cook Inlet, Alaska. December 2003. Prepared by the U.S. Environmental Protection Agency Region 10 Office of Environmental Assessment (EPA 910-R-01-003).

<http://yosemite.epa.gov/r10/oea.nsf/Risk+Assessment/Cook+Inlet+Seafood+Study>

Tellez-Bañuelos MC, Santerre A, Casas-Solis J, Bravo-Cuellar A, Zaitseva G. 2008. Oxidative stress in macrophages from spleen of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to sublethal concentration of endosulfan. *Fish Shellfish Immunol.*

UNECE (2009)

<http://www.unece.org/env/documents/2009/EB/wg5/wgsr45/ece.eb.air.wg5.2009.7.e.pdf>

UNEP-POPS-POPRC-END-08-EU-A6.English

USEPA, 2007. Appendix 1 to 2007 Addendum: Environmental Fate and Ecological Risk Assessment of Endosulfan. USEPA, 101pp.

Varayoud J, Monje L, Bernhardt T, Muñoz-de-Toro M, Luque EH, Ramos JG. 2008. Endosulfan modulates estrogen-dependent genes like a non-uterotrophic dose of 17beta-estradiol. *Reprod Toxicol.*; 26(2):138-45.

Vig K, Singh DK, Sharma PK. 2006. Endosulfan and quinalphos residues and toxicity to soil microarthropods after repeated applications in a field investigation. *J Environ Sci Health B.*; 41(5):681-92

Vilanova R, Fernández P, Martínez C, Grimalt JO. 2001. Organochlorine pollutants in remote mountain lake waters. *J Environ Qual.* Jul-Aug; 30(4):1286-95. Vorkamp K, Riget F, Glasius M, Pecesli M, Lebeuf M, Muir D. 2004. Chlorobenzenes, chlorinated pesticides, coplanar chlorobiphenyls and other organochlorine compounds in Greenland biota. *Sci Total Environ* 331(1-3):157-75.

Wania F, Mackay D, 1993a. Global fractionation and cold condensation of low volatile organochlorine compounds in polar regions. *Ambio* 22:10-18

Watson CS, Bulayeva NN, Wozniak AL, Alyea RA. 2007. Xenoestrogens are potent activators of nongenomic estrogenic responses. *Steroids.*; 72(2): 124-134

Weber J, Halsall CJ, Muir DC, Teixeira C, Burniston DA, Strachan WM, Hung H, Mackay N, Arnold D, Kylin H. 2006. Endosulfan and gamma-HCH in the arctic: an assessment of surface seawater concentrations and air-sea exchange. *Environ Sci Technol.*; 40(24):7570-6

Weber J, Halsall C.J., Muir D., Teixeira C., Small J., Solomon K., Hermanson M., Hung H., Bidleman T. 2009. Endosulfan, a global pesticide: a review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Sci. Total Environ. In press*

Wessel N, Rousseau S, Caisey X, Quiniou F, Akcha F. 2007. Investigating the relationship between embryotoxic and genotoxic effects of benzo[a]pyrene, 17alpha-ethinylestradiol and endosulfan on *Crassostrea gigas* embryos. *Aquat Toxicol.*; 85(2):133-42

Wesseling C, Corriols M, Bravo V. 2005. Acute pesticide poisoning and pesticide registration in Central America. *Toxicol Appl Pharmacol* 207(2 Suppl 1):697-705