

الفصل الثامن

كينتيكيات الهدم والتنبؤ باستدامة
مبيدات الحشائش

كينتيكيات الهدم والتنبؤ باستدامة مبيدات الحشائش

١- مقدمة

يجب أن تستديم مبيدات الحشائش التي تضاف للتربة لفترة كافية لتعطي فترة معقولة في مكافحة الحشائش، ولكن يجب ألا تكون فترة بقائها طويلة جداً حتى لا تترك أثراً في التربة بعد حصاد المحصول وبالتالي تؤثر على المحاصيل الحساسة التالية لها. ولسوء الحظ فإن الإستدامة ليس لها خواص ثابتة من الناحية الكيماوية، ولكن تتأثر ببعض العوامل مثل نوع التربة والظروف الجوية بعد إضافة المبيد. حيث أن هذه العوامل تختلف من مكان لآخر ومن عام لآخر، ولذلك فإن النتائج المتحصل عليها من دراسة حقلية للإستدامة تكون خاصة بموقع محدد وكذلك موسم محدد. ولكي نقدر أو نتنبأ بالإستدامة لمركب كيماوي في حالات ومواقع مختلفة، يجب أن نعرف إلى أي مدى يتأثر معدل هدمه بالتربة والعوامل البيئية. ومع أن هناك مراجع كثيرة عن استدامة مبيدات الحشائش في التربة وفي الحقل فإن لكثير منها قيمة معينة لأغراض التنبؤ عامة. ونادراً ما تكون المقاييس في أماكن كافية لتسمح بأن تكون معدلات الفقد أو البقاء لها صلة بالتربة أو المتغيرات المناخية.

٢- كينتيكيات التدهور (طاقة الحركة للهدم) Kinetics of Degradation

يتميز هدم بعض المركبات بوجود Initial log-period وأثناء ذلك يحدث تغير قليل أو قد لا يحدث في التركيز. ويتبع هذا تحلل سريع يظهر غالباً في شكل علاقة خطية مع الزمن، وغالباً ما تظهر التحليلات المفصلة أنها تتبع كينتيكيات تفاعل التربة الأولى، والمبيدات التي تظهر هذا السلوك من الهدم تشمل 2,4-D ، MCPA ، DNOC ، TCA ، ديكلوروبوب dichlorprop ، دالابون dalapon ، إندثال endathal ، كلوربروفام chlorpropham ، بروفام propham ، و كلوريدازون

chloridazon. وكل هذه المركبات استدامتها قصيرة في التربة بسبب قصر مرحلة lag-phase، وفي حالة المركبات الأخرى والتي ليس طور lag-period يكون معدل الهدم فيها أكثر أو أقل تناسباً مع التركيز فإن نتائجها غالباً يمكن أن تفسر باستعمال كينتيكات تفاعل المرتبة الأولى. ومعادلة التفاعل للمرتبة الأولى هي:

$$C = C_0 e^{-k t} \quad (1)$$

حيث تعبر C عن التركيز بعد فترة من الوقت t ، وتعبر C_0 عن التركيز الأولي و k عن المعدل الثابت. وعليه فإن التمثيل البياني للوغاريتم التركيز مع الوقت يعطي خطاً مستقيماً مع انحداراً نسبياً للمعدل الثابت.

وبالتعبير عن فترة نصف العمر $t_{1/2}$ وهو الوقت اللازم لهدم 50% من المركب فإن فترة نصف الحياة أو العمر (half-life) بالمعادلة (1) يصبح:

$$t_{1/2} = 0.6932 / k \quad (2)$$

ونصف الحياة في تفاعل المرتبة الأولى مستقل ولا يرتبط بالتركيز الأولي Initial concentration وهذا يعكس تفاعلات المراتب الأخرى، وعلى ذلك فإن استعمال هذه المصطلحات المتخصصة يجب حفظها عند تطبيق كينتيكات المرتبة الأولى.

وبصفة عامة يمثل مفهوم نصف الحياة الوسيلة المتاحة في مقارنة معدلات هدم مبيدات الحشائش، وبسبب بساطة كينتيكات تفاعلات المرتبة الأولى فإن هذا المعدل المقنن ينتشر استعماله، ومع ذلك فاستعماله مع بعض الأمثلة ربما يسبب سوء فهم نتيجة زيادة التبسيط، ولو حظ أنه عندما تكون كمية المبيد في التربة صغيرة جداً في علاقتها بالنسبة للمكونات الأخرى فإنه يجب أن نتوقع أن لتركيز المبيد معدل محدود، وعليه

فإن كينيتيكيات تفاعل المرتبة الأولى يجب أن تطبق بالرغم من أن التربة عبارة عن وسط بيولوجي وكيميائي معقد.

ربما تؤثر كينيتيكيات الامصاص والإدمزاز على معدلات الفقد وذلك بالتحكم في القابلية للهدم، وأيضاً فإنه يختلف نشاط الكائنات الحية الدقيقة بالتربة مع الوقت ويتوقف ذلك على المواد الغذائية المتاحة ومصادر الطاقة الأخرى، ولهذا فربما يكون هناك تفاعل تنافسي متتالي خلال خطوات الهدم، وعلى ذلك فإنه ليس من المدهش ملاحظة بعض الفروق عن تفاعل المرتبة الأولى البسيط، مع الأخذ في الاعتبار المعدل المقنن الأخر عن تفاعل المرتبة الأولى. وقد وصف بدقة تحلل مبيدات بيكلورام piclaram، لونيرون linuran، أترازين atrazine في المعمل. والمنحنى العملي المناسب المقترح لمعادلة معدل القوة power-equation هو:

$$C = (Co^{(1-n)} + (n-1)KT) 1 / (1-n) \quad (3)$$

حيث تعبر C عن التركيز بعد فترة من الوقت t، Co عن التركيز الأولي، n عن المرتبة الواضحة للتفاعل، k عن المعدل الثابت. استعملت هذه المعادلة في الدراسات الكينيتيكية لهدم ميتريليوزين metriluzin، لينيرون linuran. عندما يتبع الهدم لفترات طويلة فإن بعض المركبات تظهر معدلات هدم غير متجانسة وبطيئة مع التركيزات المتبقية المنخفضة. وقد اقترح لشرح ذلك نموذج (two-compartment) وهو يعتبر أن المبيد مقسم بين أجزاء ميسرة وأجزاء غير ميسرة. ويكون الهدم فقط للمواد المتاحة، ويتحكم معدل الثوابت المناسبة في الحركة داخل أو خارج الحالات الغير متاحة. وغالباً فإن المادة الكيماوية المضافة تكون في الحالة المتاحة ويكون معدل هدمها الأولي سريعاً، بالرغم من أن نقص معدل الهدم لمبيد الآفات يعني تحوله إلى

الحالة غير الميسرة، وأخيراً فإن معدل الإنفراد في الحالات غير الميسرة يتحكم أيضاً في عملية التدهور.

٣- كينتيكيات الهدم والعوامل المؤثرة على معدلات الفقد

٣-١- التركيز ومعدل الاستعمال Concentration and rate of application

كما اقترح من قبل فإن المعدل المقتن للمرتبة الأولى غالباً غير متبع على وجه كامل. ومن المعروف أنه مع كينتيكيات المرتبة الأولى يجب أن يكون المعدل الثابت مستقل عن التركيز الأولي، ولكن في حالة الأترازين واللينيرون والبيكلورام والسيمازين والبروميترين تنقص معدلات الفقد مع زيادة التركيز الأولي. يظهر لبعض المركبات طور كمون *lage phase* عند زيادة التركيزات الأولية، بينما عادة لا يظهر طور الكمون كما في بيكلورام وأمينوتريازول والترابي اليت *Tri-allate*، والمركبات التي لم تظهر عادة طور كمون *lage-phase* ربما يكون للتركيز الأولي تأثير، بالرغم من أن هذا يختلف مع المركب. واستمرار طور الكمون لمبيد *TCA* لم يتأثر بزيادة التركيز، وفي حالة *2,4-D* يكون طور الكمون مستقلاً في حالة التركيز المنخفض لكنه يمتد مع الجرعات العالية، أما في حالة *DNOC* فإن طول فترة الكمون تتناسب مع التركيز الأولي. وقد اقترح أن نقص معدلات الهدم في حالة التركيزات العالية الأولية ربما يكون نتيجة للتحديد في عدد من مواقع التفاعل بالتربة. كما أن التأثيرات السامة على الكائنات الحية الدقيقة أو التثبيط الإنزيمي ربما تكون متوقعة. وإذا ظهرت هذه التأثيرات في الحقل، فإن المعدلات العالية غير العادية المضافة لبعض المركبات ربما تستديم لفترات طويلة غير متجانسة (غير متكافئة). وأظهرت بعض الدراسات فيما يتعلق بمقارنة الاستدامة لبعض المبيدات في الحقل عند استعمال جرعات أولية مختلفة. وجد أنه لا يوجد اختلافات في معدلات الفقد عند استعمال السيمازين بمعدل ٠,٦ ، ٠,٤ ، ٢,

كجم/هكتار. كما أن معدل الفقد لمبيد إيثوفومارات ethofumerate يكون مستقلاً عند الجرعات الأولية عند استعمال تركيزات تتراوح بين ٢,٢ - ٩,٠ كجم/هكتار. في حين أن معدلات هدم البيكلورام كانت متساوية في كل الجرعات من ٠,٠٣ - ٣,٣٦ كجم/هكتار. وفي دراسة أخرى كانت فترة نصف الحياة (half life) المحسوبة للسيمازين حوالي ٧٨ أسبوع، ولمبيد اللينيريون حوالي ٣٠ أسبوع وذلك عند استعمال جرعات عالية. بينما في حالة الجرعات المنخفضة تراوحت فترة نصف الحياة بين ١٢ إلى ٤٠ أسبوعاً للسيمازين، ٨ إلى ٢٥ أسبوعاً للينيريون. وعموماً فإنه يبدو فقط أن المعدلات العالية في التطبيق غير المعتاد استعمالها يزداد استدامتها في الحقل.

٢-٣- نوع التربة Soil type

تأثير نوع التربة على استدامة مبيدات الحشائش غير واضح تماماً. وذلك بسبب أن الكائنات الحية الدقيقة الموجودة بالتربة عادة تشترك في عملية الهدم، كما أن المادة العضوية بالتربة يتوقع أن لها بعض التأثير حيث أن نشاط الميكروبات غالباً ما يكون عالياً في التربة الغنية بالمادة العضوية. بالرغم من أن إدمصاص معظم مبيدات الحشائش يزيد أيضاً مع زيادة المادة العضوية في التربة، وبالتالي الإقلال والحماية من الهدم. ولهذه الأسباب فقد اقترح أن الزيادة في المادة العضوية تزيد معدلات الهدم في التربة المعدنية وذلك إلى حد معين، وفوق ذلك فإنه ربما يتراجع معدل الفقد. وقد أظهرت بعض الدراسات نتائج متعارضة فيما يتعلق باستدامة بعض المبيدات في التربة، وتناقضت استدامة مبيدات TCA ، 2,4-D ، مونيريون Monuron وكلوربروفام Chlorpropham تدريجياً في التربة الرملية الخفيفة والتربة الطميية إلى التربة العضوية. أما مبيدات سيمازين، داكامبا ، ولينيريون فقد تدهورت بسرعة أعلى في التربة ذات المحتوى العالي من المادة العضوية. ومن جهة أخرى فقد وجدت

علاقة موجبة بين ثبات مبيدات فناك Fenac والسيمازين ومحتوى التربة من المادة العضوية. بينما أظهرت دراسة أخرى لاستدامة السيمازين في ٢٦ مكاناً بالمملكة المتحدة أنه لا توجد علاقة معنوية بين الاستدامة وأي من عوامل تربة، بالرغم من أن هناك ميل لاتجاه انخفاض المتبقيات مع انخفاض حموضة التربة pH. وقدر فقد البيكلورام في أنواع مختلفة من التربة وأظهرت الدراسات المعملية والحقلية أنه لم يكن لخواص التربة صلة بمعدل الفقد.

٣-٣- إدمصاص المبيد Herbicide adsorption

كما ذكر من قبل فإن إدمصاص المبيدات ربما يؤدي للحماية من الهدم وذلك باختزال التركيز في محلول التربة K وبالرغم من أن كثافة الكائنات الحية الدقيقة بالقرب من الأسطح الغروية تكون أكبر منها في محلول التربة. وحيث أن مواقع الإدمصاص تحفز التفاعلات غير البيولوجية، فإن المبيد المدمص ربما يهدم بسرعة أكثر. هناك بعض الدراسات على تأثير إضافة مواد الإدمصاص للتربة وصفات الإدمصاص الطبيعية للتربة على معدلات الهدم. ومنها ماقد أشار إلى أنه تم منع الهدم الميكروبي لمبيد DNOC بإضافة ١,٢٥% فحم نباتي منشط activated charcoal للتربة، بينما لم يتأثر هدم إندوثال endothal بإضافة ٦,٢%. كما أن هدم المالك هيدرازيد تناقص تدريجياً بزيادة تركيزات الكربون المنشط من ٠,٠٢ إلى ٠,٥%. وقد لوحظ عدم حدوث تدهور ميكروبي للمونيولينيرون في التربة المحتوية على ٦% رماد صافي. وأيضاً زيادة استدامة الأترازين و DNOC في التربة عند إضافة القش. وأظهرت دراسات أخرى أن هناك علاقة خطية بين قيمة k (القيمة الثابتة في معادلة فريندليش Freundlich k values) وفترة نصف الحياة للأترازين في التربة المعدلة بالقش. وتزداد فترة نصف الحياة مع زيادة الإدمصاص لكل من السيمازين و الأترازين

وبروبازين وتريبيوثياليزين في التربة غير المعدلة. ومن جهة أخرى وجد أن المعدل الثابت للمرتبة الأولى للتحلل لمبيد لينبيرون له علاقة موجبة مع ثابت الإدمصاص في ١٨ تربة مختلفة.

وجد أيضاً انخفاض في معدلات الهدم للأترازين وكلورثياميد في التربة المعدلة بالفحم النباتي المنشط مع زيادة الإدمصاص. كما تزداد استدامة وإدمصاص هذه المركبات مع المونت موريلينيت. في المحاليل المغذية فإن مبيد الديكوات وجد أنه أدمص بواسطة الكاولينيت، ولكن الإدمصاص لم يكن له تأثير على هدمه. كما أن استخدام معادن الطين كمواد حاملة ربما تشجع (تحفز) تدهور مبيدات الآفات التي توجد في صورة مسحوق، ولوحظ التحلل المائي لمركب Chloro-S-triazine عند إدمصاصه على معادن الطين. وذكرت تأثيرات المادة العضوية الموجودة في التربة على معدلات فقد المبيد في التربة من قبل، وعموماً فإن المادة العضوية هي أكثر المواد المدمصة أهمية للمبيدات في التربة. وأجريت بعض الدراسات على تأثير إزالتها على معدلات الهدم. وعلى سبيل المثال وجد أن معدلات هدم الأترازين واللينبيرون في عينات تربة أزيلت منها المادة العضوية لم يكن لها صلة بالإدمصاص. ولوحظ أقل تدهور مع أقل إدمصاص بالعينات المحتوية على أقل مادة عضوية. ومن الصعب تفسير مثل هذه النتائج. كما أن تعارضها يدل على أن الإدمصاص ليس دائماً يحمي المادة الكيماوية من الهدم ولا يؤدي دائماً إلى زيادة معدلات الفقد.

٤-٣- درجة حموضة التربة Soil pH

ربما يؤثر رقم حموضة التربة على الهدم مباشرة وخاصة إذا كان ثبات المادة الكيماوية يعتمد على الـ pH. وبطريقة غير مباشرة على الإدمصاص أو على مكونات التربة الدقيقة. الدراسات التي أجريت على تأثير درجة الحموضة على ثبات المبيدات

أظهرت أن أسرع هدم لمبيد السيمازين كان في نوعين من التربة عند pH ٥,٤ ، ٣,٩ ، عنها عند درجة ٦,٨ ، ٧,٠ . كما أن هدم الأترازين كان بسرعة أكبر عند رقم pH ٥,٥ بالمقارنة مع نفس التربة المعدل رقم حموضتها إلى ٧,٥ . ووجد علاقة سلبية معنوية بين معدلات هدم السيمازين ورقم الحموضة في ١٨ تربة غير معدلة. وأقترح زيادة معدلات التحلل المائي عند انخفاض pH التربة. وعلى العكس من ذلك وجد زيادة طفيفة في معدل هدم الأترازين مع نقص الـ pH في تربة واحدة بينما تناقصت معدلات الفقد في الأخرى وذلك عند الدراسة على نوعين من التربة عدلت رقم الحموضة فيها إلى ٤ مستويات مختلفة على مدى درجة حموضة من ٥ إلى ٨ . وأظهرت دراسات أخرى أن أقصى هدم لمبيد 2,4-D ، وديكامبا عند رقم pH ٥,٣ ، والدلابون والأمينوتريازول عند pH ٦,٥ ، وبيد فيرنولات عند pH ٧,٥ . ولكن لا يوجد تأثير لرقم الحموضة على معدل هدم مبيد كلورأمبين أو دايرون. كما أقترح أن أقصى معدلات للفقد تكون عند مستويات درجة الحموضة المناسبة لنمو الكائنات الحية الدقيقة المشتركة في عملية الهدم . وبالنسبة لمبيد 2,4-D ، وال MCPA وجد أن أقصى هدم يحدث في التربة ذات أعلى رقم للحموضة. وظهرت أيضاً زيادة في معدلات الهدم لكل من ديكلوربروب، لينيرون، وبروبيزاميد بزيادة الـ pH ، وعلى العكس من ذلك البروبيزاميد حيث لم يوجد علاقة بين الـ pH ومعدلات الفقد للبروبيزاميد في ١٨ تربة طبيعية.

توضح هذه النتائج بصفة عامة أن pH التربة يمكن أن يؤثر على معدلات الهدم، ولكن يتطلب ذلك الحصول على معلومات كثيرة قبل تقرير استنتاج عام. وزيادة المعلومات عن توقف التحليل المائي للمبيد على درجة pH في النظم المائية سوف يساعد على ذلك. يستعمل التقريب التجريبي بواسطة معظم العاملين لتعديل pH التربة بإضافة حمض أو قلوي، ومثل هذه المعاملات تسبب تغيرات في خواص التربة أكثر

من الـ pH. ومع ذلك فعند استعمال فترات توازن مناسبة فإن هذه الطريقة ربما تفي بالغرض. ويفضل استعمال عدة نظم للنموذج الطبيعي ، وعلى سبيل المثال يمكن تغيير pH التربة من خلال إضافة الجير لعدة سنوات واستعمال هذه التربة في كل من الدراسات المعملية والحقلية.

٣-٥- محسنات التربة Soil amendments

أفترض بصفة عامة أن معدل الهدم لمعظم مبيدات الحشائش يتأثر بنشاط الميكروبات في التربة. وحيث أن إضافة المواد العضوية القابلة للتحلل بسهولة وأيضا العناصر المعدنية يؤثر في الزيادة التلقائية في نشاط الكائنات الحية الدقيقة. وبالتالي يتوقع زيادة الهدم بمثل هذه المعاملات إلا أن هذا لا يحدث دائما. وقد وجد أن إضافة الميكروبات المغذية (microbial nutrient broths) إلى التربة يسرع من هدم مبيدات أترازين، مونثرون، ديفيناميد، كلور أمبين، كلوربروفام، وديكامبا. ويزيد الجلوكوز من هدم الأترازين، وإضافة مطحون قمة بعض نباتات الأعلاف يزيد هدم الأترازين والدايرون، كما تزيد الذرة وقش الفول من تحلل مبيدي تيرباسيل، وبروماسيل، وعلى العكس فإن إضافة مخلفات المجاري يثبط هدم الأترازين والدايرون واللينثرون. كما وجد أيضا أن السماد البلدي أو القش يسرع من تحلل الأترازين في بعض أنواع التربة. بينما يسرع السماد المعدني المحتوي على نيتروجين وفوسفور وبوتاسيوم أو الأسمدة مع القش من تحلل بعض المبيدات. ولوحظ أيضا أن القش يزيد من هدم الأترازين، لكن النيتروجين يثبط معدلات الفقد وتأثير القش + النيتروجين يعتمد على نسبة القش / النيتروجين. وعموما فإنه لا يمكن إقرار استنتاج عام.

٣-٦- الحرارة والرطوبة Temperature and moisture

حيث أن معدلات التفاعلات غير البيولوجية والعمليات البيولوجية تزداد بزيادة الحرارة فإن معدلات هدم المبيد يجب أن تزيد أيضاً. وباسترجاع الدراسات التي أجريت على مبيدات الحشائش ومبيدات الآفات الأخرى التي تضاف للتربة وجد أن هذه هي الحالة العامة. ويتوقف المعدل الثابت K للتفاعل الكيماوي على الحرارة يمكن التعبير عنه بمعادلة أرهينيوس Arrhenius:

$$K = A_0 e^{- (E_0 / RT)} \quad (4)$$

حيث يعبر A_0 عن الثابت، R عن ثابت الغاز، T عن الحرارة المطلقة، E_0 عن طاقة النشاط وفي حالة تفاعلات المرتبة الأولى فإن إرتباط فترة نصف العمر بدرجات الحرارة يمكن التعبير عنه بواسطة المعادلة التالية:

$$\text{Log } H_1 - \text{Log } H_2 = \frac{E_0}{4.575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5)$$

حيث يعبر H_1 ، H_2 عن نصف الحياة عند درجات الحرارة المطلقة T_1 ، T_2 . والمعادلة الأخيرة تعطي الاستعمال المقبول لتحليل البيانات لعدد من المبيدات التي تضاف للتربة. كما أن قيمة طاقة النشاط يمكن استنتاجها، وعموماً فإنه من الصعوبة أن ننسب أي معنوية حقيقية إلى قيم E_0 حيث أن كينتيكات المرتبة الأولى تكون تقريبية بالنسبة للكينتيكات الحقيقية للهدم.

أجريت دراسات عديدة للهدم فقط على درجة حرارة واحدة، ومن المفيد جداً لو أن مثل هذه الدراسات أجريت على عدة درجات للحرارة لتغطي المدى الملائم الموجود في بيئة الحقل وهذا سوف يسمح بتقييم مدى فاعلية أو صحة معادلة أرهينيوس Arrhenius لتصف تأثيرات الحرارة على الهدم وتسمح بتحديد درجة الحرارة النسبية

التي يعتمد عليها في هدم المبيدات المختلفة. وحيث أن الماء الكافي وكذلك الحرارة من العوامل الأساسية لنشاط الكائنات الحية الدقيقة، بالإضافة لذلك فإن الماء يعمل كمذيب وعامل انتقال، ووسط تفاعل لكل من العمليات البيولوجية وغير البيولوجية في تفاعلات التحلل المائي. ثبت أن معدلات هدم المبيد تزداد تحت ظروف رطوبة التربة والتي في معظم الأحوال ربما تنعكس على زيادة النشاط البيولوجي. أظهرت النتائج المتحصل عليها من الدراسات على مبيدات الحشائش ومبيدات الآفات الأخرى، أن هناك تأثيراً متوقعاً بزيادة معدلات الهدم مع زيادة رطوبة التربة إلى السعة الحقلية. وحيث أن ظروف الرطوبة بسطح التربة في الحقل غالباً ما تكون محدودة أثناء أشهر الصيف، فإن مزيد من الأبحاث الأخرى عن تأثير الرطوبة على هدم المبيد لها ما يبررها. وقد ثبت في عدد من الدراسات الحقلية زيادة معدلات الهدم مع زيادة درجة الحرارة وزيادة محتوى رطوبة التربة. ووجد عند دراسة الاستدامة لعدد من مبيدات الترايزينات في ٣ مواقع بالمملكة المتحدة أن الاختلافات في الاستدامة بين المواسم في أي مكان تكون أكبر عن الأخرى. وفي تجارب مماثلة في مواقع حقلية متعددة في ولاية نبراسكا Nebraska وجد أن السيمازين والأترازين والبروبازين واللينيريون والمونيريون كانت أقل استدامة في المواقع الرطبة من الأجزاء الشرقية للولاية بالمقارنة مع المناطق الغربية الجافة نسبياً. ودراسة استدامة الأترازين والكلور فنيك في ١٢ موقع بالولايات المتحدة دل على أن كلا المركبين كانا أكثر استدامة في الشمال البارد والولايات الغربية الجافة بالمقارنة مع الولايات الغربية الشبة استوائية. كما وجد أن هناك علاقة معنوية مع سقوط الأمطار ودرجة الحرارة. ومن ناحية أخرى ثبتت الاختلافات في الاستدامة نتيجة لاختلاف الظروف الجوية بعد إضافة المبيد لنفس المكان في أوقات مختلفة من العام. وفي دراسة لمتبقيات مبيد بروبيزاميد في التربة عند الإضافة في الربيع أو بداية الصيف أو الخريف، وجد أن هناك فقد قليل للمبيد أثناء أول ٤ - ٨ أسابيع، يلي ذلك

فترة النقص السريع نسبياً وذلك عند الإضافة في بداية أبريل أما الإضافة في آخر الربيع أو أول الصيف فإنه يبدأ الفقد السريع مباشرة بعد الإضافة، ومن المحتمل أن الحرارة المنخفضة في أبريل وفي أوائل مايو تمنع الهمد.

٧-٣- التوزيع في التربة Distribution in Soil:

يجب خلط بعض المبيدات المتطايرة نسبياً مثل التريفلان والابتمام في التربة لتجنب فقدتها السريع. وتزداد استدامة التريفلان بدرجة كبيرة لو خلط بالتربة، كما تزيد الاستدامة أيضاً مع تعميق الخلط. ويؤدي الخلط السطحي أو تحت السطحي لبعض المبيدات التي تترك عادة على سطح التربة أيضاً لزيادة استدامتها. وقد لوحظ أن متبقيات البروميترين تكون سامة جداً لمحاصيل الشعير التالية عند إضافة المبيد تحت سطح التربة وذلك بالمقارنة مع الإضافة السطحية. وثبت أيضاً أن استدامة البروميترين زادت أيضاً عند خلطه بالتربة على عمق ٢-٣ سم، وظهر هذا أيضاً بالنسبة لمبيدات دايرون، فليوميترين، بروفام، بروباكور، وكلوربروفام. وترجع زيادة الاستدامة لنقص مقدار الفقد الذي يرجع إلى التطاير أو الهمد الكيميائي الضوئي أو كلاهما! أما المركبات التي ليست عرضة للفقد بالميكنة أو الخلط يكون لها تأثير قليل. ومن ناحية أخرى لم يلاحظ أي تأثير للعمق خلال ١٠ سم من سطح التربة على استدامة السيمازين والأترازين.

وحيث أن المادة العضوية بالتربة والحرارة والتهوية هي العوامل المناسبة جداً لنشاط الميكروبات في الطبقة السطحية بالتربة وذلك بالمقارنة مع الطبقة تحت السطحية، فإن معدلات الهمد تقل لو أخترق المبيد الطبقة المنزرعة ودخل إلى الطبقة تحت السطحية. وأثبتت التجارب المعملية أنه يحدث نقص في معدلات الفقد في منطقة تحت التربة بالمقارنة مع التربة من حيث طبقة الحرث وذلك في عدد من المبيدات مثل

الأترازين والديكامبا. أما الدراسات الحقلية عن استدامة الأترازين وكلور فيناك على عمق ٧-٨ ، ٢٢-٢٣ ، ٢٧-٢٨ سم في ١٢ مكان مختلف، فقد أوضحت اختلافات جوهرية كما أن الاسترجاع متساوياً من الأعماق المختلفة في بعض المواقع. وفي دراسة أخرى ثبت نقص معدلات هدم الأترازين في الطبقة تحت سطحية وذلك بالمقارنة مع الطبقة السطحية للتربة. وقد لوحظ عدم تواجد الأترازين بعد ٥ شهور عند زيادة العمق إلى ١٥ سم، وعلى ٤٠ سم اختفى الأترازين بعد ٥ أشهر، وبزيادة العمق إلى ٩٠ سم فإن الكمية التي يمكن تقديرها من المبيد ظلت موجودة بعد ٤٧ شهراً.

٨-٣- تكرار المعاملة Repeat treatment

معظم دراسات استدامة مبيد الحشائش في التربة بالحقل أجريت لدراسة سلوك الإضافة عند التطبيق مرة واحدة بمعدل مشابه للذي يستخدم لمكافحة الحشائش. وفي بعض المواقع الزراعية فإن نفس المبيد ربما يضاف لنفس التربة كل عام لعدد من السنوات ولذلك فإن إمكانية تراكم المتبقيات متوقعة. وعلى سبيل المثال، أجريت دراسة على عينات أخذت من ١٠٧ موقعاً بالولايات المتحدة لتربة عوملت بالتريفلان لعدة سنوات مختلفة، وأشارت النتائج أنه لم يكن هناك أي دليل للاختلافات في مستوى المتبقيات بالتربة وذلك بالارتباط بعدد مرات إضافة المبيد. وقد تم الحصول على نتائج مشابهة لمتبقيات كل من التريفلان والنترالين. كما وجد أنه لا توجد فروق معنوية لمتبقيات مبيدات MCPA، سيمازين، لينيرون عند الإضافة بالمعدل الطبيعي المستخدم لكل منها كل عام إلى مساحات منزرع بها محصول مناسب. أو إضافة ضعف المعدل الموصى به مرتين كل عام لمدة ٥ سنوات متوالية. وعلى سبيل المثال، فإنه عند إضافة السيمازين بمعدل ٣,٣٦ كجم/هكتار في الربيع وفي الخريف كل عام، وجد أن أقصى متبقي في التربة بعد ٦ شهور، ١,٩ ، ٠,٥٦ كجم/هكتار بالنسبة لمعاملة الخريف

والربيع، علي الترتيب. وجد أيضا أن ٠,٩٢ كجم/هكتار من السيمازين ظلت في التربة ٦ شهور بعد ٩ إضافات كل منها ٥ كجم/هكتار في خلال ٥ سنوات. وأيضا فقد وجد اختلافاً في متبقيات مبيدات سيمازين، أترازين، لينيرون، ودايرون بالتربة بعد إضافتها بمعدل ٤,٥ كجم/هكتار في تسع سنوات متتالية، كما أن أقصى كمية متبقيات تم تقديرها في الخريف ثم في الربيع، وتراوحت كمية المتبقي بين ٧,٣ كجم/هكتار للدايرون و ٠,٤ كجم/هكتار للأترازين. بينما كانت أقصى كمية متبقيه من اللينيرون والسيمازين ٣,٨ ، ١,٦ كجم/هكتار، على التوالي. بعد الإضافة النهائية للمبيد يحدث تشتت لمتبقيات المبيد بالتربة في السنوات التالية ويتوقف ذلك على الناحية الكيماوية. وفي دراسات أخرى على عشرة مركبات مختلفة أتضح أنه لم يوجد أي تأثير معنوي نتيجة الإضافات المتتالية في نفس قطعة الأرض لأربعة سنوات متتالية. وعليه فإن استخدام مبيدات الحشائش بالمعدلات الموصى بها لا تؤدي إلى تراكم المتبقيات في التربة بالرغم من إعادة المعاملة بالمبيدات لأكثر من عدة سنوات.

وبهذا يقترح أن استخدام المبيدات لا يعكس تأثير معدلات الهدم في الإضافات المتتالية وتأكدت هذه النتائج بالنسبة لمبيدات اللينيرون والسيمازين.

في حالة المركبات التي تستخدم كمصادر طاقة للميكروبات، والتي تتأقلم عليها الكائنات الحية فإن تكرار المعاملات ربما يسبب التدهور بسرعة وذلك بالمقارنة بالإضافات القليلة الأولى إذا كانت الفترات بين المعاملات ليست طويلة جداً. وقصر فترة طور الكمون وبالتالي نقص الاستدامة لمبيدات 2,4-D، MCPA، DNOC، كلوريدازون، دلايون، إندوثال، بروفام، وكلوروفام تم تقريرها من خلال عدة دراسات معملية. ونفس الزيادة في معدلات الهدم لبعض المركبات مثل 2,4-D، MCPA، TCA مع تكرار استعمالها قررت أيضا في عدد من الدراسات الحقلية.

٩-٣- تكرار زراعة المحاصيل Cropping

تأثيرات المحصول على استدامة المبيد يصعب تقديرها بسبب أن تواجد المحصول يكون له تأثيرات غير مباشرة. وعلى سبيل المثال، فإن درجة حرارة التربة ومستويات الرطوبة تختلف في الأراضي المنزرعة بالمقارنة مع الأرض غير المنزرعة، كما أن هناك شك قليل في أن وجود الجذور يؤثر على نشاط ميكروبات التربة. وبالرغم من أن المحصول يمتص المبيد من التربة، فإنه يبدو أن الكميات المنقولة بهذه الطريقة ستكون لها أهمية عملية. وقد وجد في بعض الدراسات أن نباتات الذرة، السورجم، وحشيشه جونسمون امتصت ٢٠- ٢٥ % من الأترازين المخلوط بالتربة في الأصص المنزرعة في الصوبة، وبالنسبة للحقل فإن رش المبيد على سطح التربة يؤدي لامتصاص كميات منخفضة داخل النبات وذلك لأن معظم المجموع الجذري منتشر في جزء التربة غير المعاملة. كما وجد في بعض التجارب الحقلية أن متبقيات الأترازين تنقص بسرعة كبيرة في الأرض المنزرعة بالذرة وذلك بالمقارنة مع الأرض غير المنزرعة. ومن جهة أخرى وجد أن متبقيات الأترازين في التربة المنزرعة تكون كبيرة جداً عن الأرض غير المنزرعة. وفي دراسات أخرى لم يظهر اختلاف بين متبقيات السيمازين والأترازين في الأرض غير المنزرعة (البور) بالمقارنة مع الأرض المنزرعة عندما يكون الري منتظم، كما أن زراعة المحاصيل لم يكن لها تأثير على استدامة كل من السيمازين واللينيريون. وبصفة عامة فإن تأثير المحصول على معدل فقد المبيد يتوقف على التربة بطريقة غير مباشرة وكذلك العوامل البيئية المرغوبة لتحديث الاختلاف بين أنواع التربة والمواقع وكذلك المواسم.

١٠-٣ - مستحضر المبيد Formulation

تؤثر صورة مستحضرات مبيدات الآفات على استدامتها بالتربة، ويمكن ترتيب الاستدامة النسبية لمستحضرات المبيدات كما يلي : محبيبات < مستحلبات < محاليل قابلة للامتزاج < مساحيق قابلة للبلل. وعموماً فإن مبيدات الحشائش الموجودة في صورة محببة تستخدم أكثر عن الصور الأخرى، وهذا واضح مع المركبات القابلة للتطاير مثل بروفام، داي كلوربنيل والابتام، وتخلط معظم هذه المبيدات عادة بالتربة لتجنب الفقد السريع. مع ملاحظة أنه تستعمل الصورة المحببة بالإضافة على سطح التربة. وعموماً فإن التأثيرات المتحصل عليها تتوقف على الظروف الجوية بعد الإضافة، فقد وجد أن صورة المحبيبات لمبيد البروفام تكون متميزة فقط عندما تساعد الظروف الجوية على التبخير الزائد وذلك بالمقارنة مع صورة المسحوق القابل للبلل. أما بالنسبة للمركبات غير المتطايرة فإن استدامتها تكون لفترة طويلة نسبياً وذلك عندما تكون في صورة محببة مع أنه كما سبق القول فإن التأثيرات تختلف حسب التفاعل مع الظروف الجوية، وعلى سبيل المثال، فإن محبيبات الأترازين تظهر استدامة لفترة طويلة أكثر من صورة المسحوق القابل للبلل. ولكن الصور الأخرى ليس لها تأثير. وبالنظر للتحكم في انفراد المبيد من الصورة المحببة فإنه يكون من المفيد عملياً استعمال المركبات قصيرة الاستدامة نسبياً، وفي حالة مكافحة الحشائش على المدى الطويل يكون تكرار المعاملة غير اقتصادي.

١١-٣ - مخاليط مبيدات الآفات Pesticides Combinations

بالنسبة لتأثير استدامة مبيدات الآفات بالتربة نتيجة لخلطها بمبيدات أخرى. فإنه من المعروف أنه إذا كان للمبيد تأثيراً على الكائنات الحية الدقيقة بالتربة، فإن الهمم ربما يتأثر به، كما قد تظهر التأثيرات الفيزيوكيميائية مثل وجود التنافس على مواقع

الهدم. وقد وجد أن استدامة عدد من مبيدات الحشائش ربما تتغير عندما تستعمل في مخاليط مع مبيدات الآفات الأخرى وذلك بالرغم من أن معظم التجارب على ذلك قد أجريت تحت الظروف المعملية، كما أن هناك دراسات قليلة لتحديد أهمية هذه التغيرات تحت الظروف الحقلية. ومن خلال الدراسات المعملية وجد أنه قد طالت استدامة كل من: مبيد كلوربروفام في وجود مبيد كيونتوزين- مبيدي كارباريل و بروكسيمفام في وجود مبيدات فنيرون، دايرون. بروفام، كلوربروفام، وليناسيل - مبيدي مونيرون، لنيرون في وجود مبيدات بروكسير، الديكارب، ميثوكارب - مبيد أيسوبروتيرون في وجود مبيدي مانيب، و بنوميل - مبيد بروميترين في وجود ثيورام - مبيد بروبانيل في وجود مبيد PCMC - مبيد دلابون في وجود مبيد أمينوتريازول مبيد 2,4-D في وجود مبيدات باراثيون، كارباريل، دينوسيب، DNOC. وفي كل الأمثلة السابقة والتي استخدم فيها تركيزات مختلفة، فإن استدامة مبيدات الحشائش تزيد مع زيادة تركيز مبيد الآفات الثاني. وتوضح منحنيات الهدم لهذه المركبات أن كينيتيكيات الهدم لم تتغير. وعلى سبيل المثال فإن استدامة السيمازين تمتد في وجود كابتان Captan و DNOC، لكن الهدم يظل تابعا لكينيتيكيه تفاعل المرتبة الأولى، وأيضا وجد في حالة 2,4-D أن فترة طور الكمون تمتد في وجود DNOC، لكن مرحلة الهدم لم تتأثر. ومن ناحية أخرى فإنه لم يوجد أي تغير في معدلات هدم مبيدات أمينوتريازول في وجود الدلابون - مبيد 2,4-D في وجود الديكامبا و ديكلوروب، TCA، 2,4,5-T - مبيد 2,4,5-T في وجود مبيد 2,4-D - مبيد سيمازين في وجود مبيدات جلايفوسات، باراثيون. كما لوحظ زيادة هدم مبيد السيمازين بمعدل ٢ إلى ١٠ مرات أمثال المعدل الحقلية العادية لمبيدات باركوات مع المبيدات الفطرية كابتوفول، مانيب. وعموما يعزي تأخر أو تثبيط هدم مبيدات الحشائش لتأثر العمليات الميكروبيولوجية بفعل المبيد الثاني. وإلى حد ما فإن الدراسات حول طريقة التأثير قليلة فيما عدا دراسة تأثير بعض

المبيدات الحشرية كالميثيل كرباميت والتي تزيد استدامة مبيدات الحشائش التابعة لمجموعة الكرباميت بواسطة تثبيط التنافس الإنزيمي.

وبصفة عامة فإن المعلومات المتوفرة عن ميكانيكية الهدم والتأثيرات الجانبية لمبيدات الآفات في التربة مازالت محدودة ، ولذلك فإنه في الوقت الحاضر لا يمكن توقع أي مركب سيؤثر على استدامة المركب الآخر ، وعليه فهناك حاجة لمعلومات كثيرة عن التفاعلات بين مبيدات الآفات ، وبصفة خاصة عن الميكانيكية التي تتبعها مركبات معينة تغير معدلات هدم المركبات الأخرى. وحيث أنه يمكن خلط عدد كبير جداً فإنه يجب أن تركز الدراسات على المخاليط الأكثر استعمالاً. كما يتطلب الأمر دراسة أي تأثيرات رئيسية توجد تحت الظروف المعملية ، مرة أخرى تحت الظروف الحقلية لتحديد أيهما يكون أكثر أهمية في الحالات التجريبية. وعموماً فإنه من الممكن ان يكون للخلط تأثيراً مرغوباً على معدلات هدم مبيدات الحشائش حيث يستعمل عمداً لإطالة الاستدامة للمركبات ذات فترة الحياة القصيرة جداً كما في حالة خلط مركب chlorpropham مع المثبط الميكروبي PCMC .

٤- التنبؤ بالاستدامة Prediction of Persistence

أجريت عديد من الدراسات والتجارب للتقدير الكمي للاستدامة بوسيلة ما حتى يمكن تعميم تنبؤات الفقد، وبدلاً من العوامل المعقدة التي يمكن أن تثر على معدلات الهدم فإن بعض التجارب القليلة على مبيدات الحشائش التي نفذت قد أعطيت نتائج مذهشة وجيدة. كما سيؤخذ في الاعتبار الدراسات التي أجريت على مبيدات الآفات الأخرى.

٤-١- التغيرات في مقاييس متبقيات مبيد الحشائش

يمكن استخدام عينات التربة المتجانسة نسبياً بعد غربلتها في التجارب المعملية كما أنه يمكن توزيع مبيد الحشائش بانتظام خلال التربة والتحكم في ظروف الحضانة incubation conditions. أما في التجارب الحقلية فإنه لا يمكن التحكم في أي من هذه العوامل بالضبط. وعليه توجد زيادة في الاختلافات بين التجارب الحقلية بالمقارنة مع التجارب المعملية، وهي ترجع لعدم التناسب في التوزيع الأولي لمبيد الحشائش على سطح التربة. بعض الأمثلة لحجم هذه الأخطاء يمكن أخذها من بعض الدراسات حيث كررت معاملة قطعة أرض لأكثر من ٦ سنوات بأربع من مبيدات الحشائش وقد وجد اختلافات في المسترجعات الأولية Initial recoveries تصل من ٤٢ إلى ١٠٠% مع MCPA، ومن ٦٠ إلى ١٠٤% مع السيمازين، من ٣٢ إلى ١٤٤% مع اللينيريون. لوحظت نفس الاختلافات للأترازين، وكورفيناك، والسيمازين، والبروميترين، والبروبيزاميد، وعلى ذلك فإنه للتقدير الكمي لطاقة حركة الهدم تحت الظروف الحقلية فإن المقاييس التفصيلية للكميات الأولية الموجودة تكون جوهرياً. وقد تم دراسة الاختلافات من نقطة إلى نقطة أخرى للمتبقيات الأولية عند التطبيق بالرش. وفي تجارب على المتبقيات الأولية لمبيد اللينيريون، تم التوزيع العشوائي لأوراق ترشيع مساحتها ١٢,٩ سم^٢ على سطح التربة كانت ٩٤، ٦٥، ٧٣، ٨١، ٩٤% من الكمية النظرية في اختبارات مختلفة وكان معامل الاختلاف ١٦، ٦٠، ٢٣، ١٧، ١١%، على التوالي. هذا ويمكن أن يؤدي الخلط الميكانيكي لهذه المبيدات المضافة على سطح التربة إلى زيادة الاختلافات في التركيزات المتبقية من موقع لآخر داخل المنطقة المعاملة، وهي تميل إلى الزيادة مع الوقت، ويحتمل أن يعزى ذلك للاختلافات في خواص التربة التي تؤثر على معدلات الهدم، والاختلافات في توزيع المبيد رأسياً وأفقياً داخل المساحة المعاملة. وعند تقدير متبقي السيمازين بعد المعاملة بـ ٤ أسابيع من

المعاملة في ٢٠ تربة منفصلة كان معامل الاختلاف في المتوسط ٥٠%. قدر عدد قليل من المشتغلين مستويات الاختلافات وظهر أن معامل الاختلاف في المتبقيات المقاسة لعينات من قطع أرض متكررة يتراوح من ٥ إلى ٨٠% أو من ٥ إلى ٧٨% أو من ٣ إلى ٦٦% أو من ٤ إلى ٤٠%.

٤-٢. المعادلات النظرية Theoretical equations

لاحظ بعض العلماء أن هدم مبيدات اليوريا الاستبدالية يتبع كينتيكيات المرتبة الأولى، وهذا يمكن صياغته في معادلة لبيان كيفية تكون المتبقيات في التربة تبعاً لتكرار الاستعمال السنوي:

$$R = \frac{AX(1-X^n)}{(1-X)} \quad (6)$$

حيث تعبر R عن المتبقي في نهاية عدد (n) من السنوات، و X عن نسبة الجرعة المستخدمة التي ظلت بعد سنة، A الكمية المضافة كل عام. ثم حساب منحنيات التكوين النظرية الناتجة عن تكرار المعاملة بـ ١ كجم/هكتار للمبيد مع المعدلات المختلفة للفقد، ووجد أن تكرار الاستخدام للمركبات العالية الثبات يؤدي إلى تراكم المتبقيات. حتى يفقد ٥٠% فقط كل عام وأن الحد الأقصى للمتبقي في السنة بعد عدد (N) من التطبيقات يساوي معدل التطبيق السنوي.

استعملت معادلة مشابهة للتنبؤ باختفاء المبيد الحشري الدرلين، وتم دراسة استدامة الأldrلين بعد إضافة فردية بمعدل ٢٨ كجم/هكتار وخمسة إضافات حولية بمعدل ٥,٦ كجم/هكتار. وأثبتت النتائج المتحصل عليها من الإضافة الفردية أن ٢٤% من المبيد تتحول إلى ديلدرين وأن الديلدرين الناتج هدم طبقاً لحركة هدم كينتيكيه المرتبة الأولى وأن نصف الحياة ٤,٢ سنة وبهذا يمكن تعديل المعادلة السابقة (٦) إلى:

$$R = \frac{EAX(1-X^n)}{(1-X)} \quad (7)$$

حيث أن $A = 3,2$ ميكروجرام/جرام (٥,٦ كجم/هكتار مصصح لعينات عمق التربة، الكثافة الكلية) ، $E = 0,24$ ميكروجرام/جرام (كفاءة التحول من الدرین إلى ديلدرین) ، $X = 0,8479$ (كسر الكمية المضافة الذي يظل بعد سنة طبقاً لنصف الحياة ٤,٢ سنة).

٣-٤- المعادلات التجريبية Empirical equations

أقترح بعض العلماء طريقة للتنبؤ بالمعادلات النسبية لهدم المبيدات في التربة بالاعتماد على خواصها الطبيعية والكيميائية. والمفهوم السائد لهذه الطريقة هو أن معدلات فقد المبيد تتوقف على الكيماويات المتوفرة للهدم (A) والقابلية والقدرة للهدم (D). والتيسر والقابلية للهدم يشكلان قيمة رقمية والناتج AXD عندئذ يستعمل لحساب معدل الهدم. وقد اقترح ١٤ قسماً متاحاً، حددت بواسطة معامل توزيع المادة العضوية / الماء (Q) للمبيد. كما أوضحت دراسات أخرى أن قيمة Q يمكن استنتاجها من معامل توزيع الأوكتانول/ماء للمركب. والمركبات التي لها قيمة Q منخفضة يمكن تمييزها بأنها تابعة إلى القسم ١ أم المركبات ذات القيمة العالية تميز بأنها تتبع القسم ١٤. تعتمد القابلية للهدم على ثبات المجاميع الدالة في جزيء المبيد ولهذا فالمجموعات الجاهزة وقابلة للهدم ميزت إلى عدد منخفض على مقياس من ١ إلى ١٠ بينما المجموعة الثابتة يخصص لها رقم كبير (عالي). بالرغم من أن هذا النموذج من المعادلات لا يمكن التنبؤ بثبات المركبات في بعض الحالات المتخصصة إلا أنه يمكن استخدامها للتقسيمات الأولية للمركبات الجديدة.

٤-٤ - معادلات الانحدار Regression equations

أينما تم قياس متبقيات المبيدات في التربة لعدد من المواقع المختلفة فإن البيانات تتجه إلى تحليل الانحدار، بالرغم من أن هناك بعض المحاولات لموائمة معادلات الانحدار لبيانات المتبقيات بالتربة. ولم تكن كل هذه المحاولات ناجحة. درس بعض العلماء استخدام السيمازين في ٢٦ موقعا بالمملكة المتحدة وذلك لربط العلاقة بين المتبقيات مع التربة والعوامل المناخية. ولم يمكن التحقق من خاصية مفردة للتربة وعلاقتها بالمتبقيات، وجرت محاولات لعمل معادلات انحدار متعددة ولكنها أيضاً لم تكن ناجحة. من جهة أخرى وجد بعض العلماء أن معدل فقد مادة كلوريدازون خلال أول شهرين بعد التطبيق كانت له علاقة ايجابية مع سقوط الأمطار وعلاقة سلبية مع المحتوى العضوي بالتربة. تعتبر العلاقة الأكثر ملائمة للبيانات هي:

$$\text{Mg/g lost/ month} = 0.51 - 0.07 (\% \text{ OM}) + 0.43 (\text{cm rain/ month}) \quad (8)$$

هذه المعادلة من المحتمل تحدد القابلية للتوقع حيث أن استخدامها سيكون محدد للمعدل الأولي للتطبيق (٥,٣ كجم/هكتار) وأيضاً لمدة شهرين. إعادة الحساب للمتبقيات بلغة المعدل الثابت قبل تحليل الانحدار يمكن أن ينتج عنه معادلة عادة تكون أكثر قابلية للتطبيق.

ولعل أكثر المحاولات نجاحاً لإيجاد المعادلات المناسبة لبيانات الاستخدام بالتربة تم تسجيلها على البيكلورام، حيث قدرت استخدامته في ٢٠٧ موقعا بشمال أفريقيا، وتم تعديل البيانات لتكافئ معدل ثوابت نصف الرتبة (half-order rate constants). وتم حساب متوسط المعدل الثابت لكل موقع، وكان لقيم هذه المتوسطات علاقة بالتربة المختلفة وبالمتغيرات المناخية. أعطى سقوط الأمطار، درجة الحرارة، معدل الإضافة، pH التربة، المادة العضوية، محتوى الطين في خط انحدار متعدد، معامل ارتباط ٠,٧

($P > 0.01$) والمعادلة التي تعتمد على عاملين مناخيين متغيرين فقط تعطي معامل ارتباط فقط حدي ضعيف وهذه المعادلة لها الصيغة التالية:

$$K_1 = 0.0119 X_1 + 0.0056 X_2 - 0.049 \quad (9)$$

حيث أن $X_1 =$ سقوط الأمطار السنوي (بوصة)، $X_2 =$ الأيام مع درجة الحرارة أعلى من 90°F (32.2°C)، وأهمية هذه المعادلة في الاختبارات التي أعطت معلومات عن ثابت البيكلورام ومعدل الثوابت المتوقعة كانت كلها في حدود ثقة 95% .

٥-٤- نماذج المحاكاة Simulation models

طور بعض العلماء النموذج الحسابي لظاهرة استدامة مبيدات الحشائش بالتربة تحت الظروف الحقلية التي تعرف بطريقة أوقع الاختلافات البيئية في الحقل. أدمج النموذج بين القياسات العملية لتأثيرات حرارة التربة والمحتوى الرطوبي على معدل هدم مبيد الحشائش مع التغير في رطوبة الطبقة السطحية للتربة وكذلك الحرارة بالحقل. وتمكن التنبؤ عملياً ببيئة الحقل من مقاييس سقوط الأمطار والبخر ودرجة حرارة 10 سم من سطح التربة. وقد قدرت النتائج المتحصل عليها من التجارب لاختبار النموذج مع العديد من مبيدات الحشائش. وبالرغم أن النموذج أظهر تحديداً مع بعض مبيدات الحشائش، إلا أن قابليته العامة للتنبؤ كانت جيدة. وفي دراسة لاستدامة السيمازين قدر معدل فقد السيمازين في عدة درجات حرارة، ومحتويات رطوبة مختلفة في التربة غير المعاملة من موقع مجاور للتجارب طويلة المدى. والعلاقة التي تم استنتاجها من هذه البيانات التي استخدمت في برامج الكمبيوتر مع تسجيلات الطقس لعدة سنوات لتحاكي بيانات الاستدامة المنشورة بواسطة علماء آخرين. ومنحنيات الاختفاء مشابهة للمنحنيات الأخرى التي لوحظت وتوقعت للمتبقيات عند نهاية ٥

سنوات وبعد ٩ تطبيقات للسيملازين كانت ٠,٥٨ كجم/هكتار وهي قريبة جداً للمنتقيات التي تم تقديرها ٠,٦٢ كجم/هكتار.

ويوضح ذلك أهمية الاستفادة بنماذج الكمبيوتر في التنبؤ بالاستدامة، ويعتمد النموذج على كينتيكات تفاعل المرتبة الأولى وفي عدة أمثلة يكون هذا تقريبا للكينتيكات الحقيقية، والنموذج لا يسمح للفقد خلال التطاير أو الهدم الضوئي الكيميائي، كما أن النموذج كان متخصصاً بدرجة عالية لنوع واحد من التربة، وبالإضافة لذلك فإن معظم التجارب لاختبار النموذج أجريت على نوع واحد من التربة وتحت ظروف طقس معتدلة بالمملكة المتحدة حيث أن أقصى درجات حرارة ورطوبة للتربة نادراً ما تلتقي. بالرغم من هذا فإنه يمكن التنبؤ بالاستدامة لنحو كافي لعدد من مبيدات الحشائش في سنوات مختلفة. وعلى وجه الدقة فإن الدراسات في أنواع تربة مختلفة، ومناخات مختلفة تعتبر ضرورية لاختبار صحة هذه الطريقة وإعطاء نموذج صحيح يتوقع السلوك تحت ظروف متوسطة أو قصوى يمكن التنبؤ بها من كمية محدودة من البيانات التجريبية. واستدامة مركب ما عند تطبيقه في أوقات مختلفة من السنة، أو في سنوات مختلفة أو في مناطق مختلفة جغرافياً يمكن تقديرها، أو بالتداخل مع البيانات على حساسية المحصول والتي يمكن استعمالها لتدل على الأمان في تتابع زراعة المحاصيل وفي حالات ضرر المحصول يمكن أيضاً أن تستعمل لتقدير ما إذا كانت المنتقيات الموجودة مبكراً في حياة المحصول يرجع لها السبب.