

## الفصل الثاني

- \* مقدمة .
- \* اساسيات خاصة باجراء التجارب الحقلية .
- \* مسؤوليات الكيميائي .
- \* مسؤوليات المشتغل فى الحقل .
- \* العلاقة بين الكيميائي والمشتغل بالحقل .
- \* متطلبات ما قبل التحليل .
- \* طرق التحليل والقياس .



## اهمية المعرفة باساسيات تحليل مخلفات المبيدات وتجنب مشاكلها

### Principles of Residue Analysis

#### مقدمة :

ظهرت فى الآونة الاخيرة ادعاءات من كثيرين يعملون فى المعامل عن وحدانيتهم فى الكشف عن المخلفات .. واكتفى بالقول لهؤلاء جميعا ان الخبرة ودوام العمل فى هذا المجال دون غرور هى السبيل لتحقيق كفاءة قدارة على العمل فى هذا المجال دون غرور فالقائم بالتحليل ليس هو مكتشف طريقة التحليل ومعظم خبراء هذا الفرع من المعرفة على مستوى العالم لم يدعوا يوما انهم الأوحد ولكن التواضع مطلوب واستطيع ان أؤكد انه ليست العبارة بحداثة الاجهزة والامكانيات فالذى لم يمارس طرق التحليل البدائية لا يستطيع ان يهضم ويقدر حلاوة الطرق الحديثة فمن لم يقيم بوزن المواد الفعالة وتحضير التركيزات وعمل الاستخلاص والتنقية ومجابهة المشاكل المعقدة فيما قبل التحليل لا يستطيع ان اضعه ضمن رجال الكشف عن المخلفات . هذا الفرع متجدد دائما وارجو لكل عامل فيه ان ياخذه ماخذ الهواية ، وبذلك يستطيع ان يحقق الكثير . لا اطلب من الزملاء فى هذا المجال غير الالتزام ببروتوكولات التحليل وكذلك الاجتهاد المحسوب بلا مكابرة او غرور . يجب ان يتغير مفهومنا عن مساعدى المعامل فهم عصب التحليل وعليهم مسئوليات كبيرة وخطيرة بداية من اخذ العينات وحتى فى اجراء التجارب المشرف عليها لتقدير مخلفات المبيدات ولا غضاضة فى ان مساعدى فى معمل تحليل المبيدات فى احد المعاهد العلمية فى اليابان والتابعة لشركة سوميتومو كيميكل كان فى مصاف تلاميذى ولقد تعلمت منهم الكثير واعطونى الثقة والعلم والمعرفة وعجنوا الهواية فى وجدانى وهى من اهم سمات القائم بالتحليل .

\* اساسيات تحليل مخلفات المبيدات يجب ان تتناول الضروريات الاولية لكيفية اجراء التجربة الحقلية وما قبل التحليل . وبعد التقدير يتأتى عامل هام بل اهمها جميعا وهو الخاص باستقراء البيانات واستخلاص النتائج ووضع التوصيات . لذلك كان من الضرورى تناول اربعة نقاطا اساسية فى هذا الجزء على الترتيب : (١) التجربة الحقلية ، (٢) ما قبل التحليل ، (٣) طرق التحليل والقياس ، (٤) الاستقراء والتوصيات .

Citt - van Middelen

\* مأخوذة عن الباحث

Department of food technology and nutrition

University of Florida, Gainesville, Florida

#### \* اساسيات خاصة باجراء التجارب الحقلية :

لا جدال فى ان تجارب تقدير مخلفات المبيدات ذات اهمية عالية ، لذلك وجب اجراؤها على عدد من المحاصيل الهامة . وهذا يتطلب اجراؤها باستخدام جرعات مناسبة ومستحضرات مناسبة وطرق تحقق الهدف للكشف عن المخلفات . بمجرد اقتناع الحشرى ومسئولى المكافحة بكفاءة وفعالية ميد ما فى الحقل يكون القرار التالى هو ضرورة تقدير مخلفات ذلك المبيد وجمع البيانات

الخاصة بالمخلفات من جميع التجارب المحلية وفي الدول الاخرى . وهذه البيانات مطلوبة من قبل رجال الصناعة والشركة المنتجة للمبيد حيث انها من ضمن متطلبات التسجيل والحصول على ترخيص واحتكار المركب وقبل السماح بتداوله محليا او عالميا . كما ان بيانات المخلفات تنفيذ في تحديد فترة دوام فعالية المركب تحت الظروف البيئية المختلفة . وتتناول الآن مسؤوليات العاملون في مجال المخلفات والتجارب الحقلية الخاصة بها :

\* مسؤوليات الكيميائي : على الكيميائي المنوط بمشكلة مخلفات المبيدات وقبل البدء باجراء وتنفيذ تجربة المخلفات اكتشاف وتبادل الآراء مع مسؤولي الحشرات وامراض النبات والمحاصيل والتربة والبيئة الشاملة . على الكيميائي ان يأخذ في اعتباره وقبل معاملة النبات او الحيوان بالمبيد العوامل التالي :

( ١ ) الخواص الطبيعية والكيميائية للمركب ، ( ٢ ) كمية انهيار وتكسير المركب في الحقل او على حيوانات التجارب ، ( ٣ ) احتمالات الفعل والنشاط الجهازى للمركب وامكانية تكوين مركبات متحولة اكثر سمية للنبات أو الحيوان ، ( ٤ ) السمية على الثدييات ، ( ٥ ) الحد المسموح بتواجده من المركبات كما وضعته هيئة الاغذية والأدوية الامريكية على السلع مجال الدراسة ، ( ٦ ) مدى توفر وعملية طرق التحليل والكشف عن مخلفات المركب .

\* مسؤوليات المشتغل في الحقل : ان الحشريون والمشتغلون بعلوم امراض النباتات وغيرهم من مسؤولي المزرعة وبعد ان يتأكدوا من فعالية وسلوك المركب في الحقل عليهم ان يتخذوا القرارات الخاصة بتجارب تقدير المخلفات في الحقل من منظور : ( ١ ) الاهمية الاقتصادية للمبيد والمحصول محل الدراسة ، ( ٢ ) طريقة وعدد مرات استخدام المبيد ، ( ٣ ) تصميم التجربة ، ( ٤ ) طريقة اخذ العينات واسلوب تجزئتها ، ( ٥ ) تخزين العينة .

\* العلاقة بين الكيميائي والمشتغل بالحقل : يجب ان يكون هناك تنسيق بين الكيميائي والمشتغل بالحقل فيما يتعلق بعدد العينات واسلوب جمعها وتقسيمها وهذا سيتوقف بالطبع على طبيعة المحصول والمبيد وحجم القطعة التجريبية . ويجب ان يمتد التنسيق عن كيفية أخذ العينات وتجزئتها والاستخلاص والتخزين . وهذه العلاقة في غاية الاهمية لتحقيق دقة وسلامة التحليل .

\* وهناك مشاكل وعقبات تؤثر على اداء القائم بالتحليل ودقة النتائج وتختلف الصعاب تبعا للمبيدات محل التناول ففي حالة المبيدات التقليدية يجب ان تركز جهود تقدير المخلفات على المحاصيل ذات الاسطح الكبيرة من حيث المساحة لكل وحدة وزنية طازجة .. قيل في الماضي انه لا ينصح بضياع الوقت وبذل الجهد في تقدير المخلفات على المحاصيل ذات الاسطح الناعمة مثل الطماطم والبطيخ والتفاح بالمقارنة بالحضروات الورقية .. وغيرها من النباتات ذات الأوراق العديدة والتي تستخدم كغذاء او اعلاف ، أود الاضافة الى ان هذا القول صحيح اذا اتبعت التوصيات الخاصة بالمكافحة وروعت فترات الأمان ما بين المعاملة والحصاد والتسويق ، ولكن وللأسف الشديد أصبح الإستخدام المكثف والغير واعى مع استخدام مبيدات عالية السمية على هذه النباتات يحتم ضرورة تقدير المخلفات وتمضيدها بقوة القانون . وفي بعض الحالات خاصة المبيدات التقليدية

التي تدرب في الدهون تتركز في الانسجة الزيتية لبعض النباتات ذات الاسطح الناعمة وتسبب مشكلة تتعلق بالمخلفات .

المبيدات الجهازية تمثل خطورة كبيرة من حيث مخلفاتها في النباتات المعاملة حيث أنها تنفذ وقد تكون بعيدة لحد ما عن عوامل الانهيار او تحوّل الى مواد أكثر سمية داخل الانسجة النباتية يصعب التخلص منها بالغسيل او التجهيز . ونفس الشيء يحدث مع المبيدات الجهازية التي تضاف للتربة أو تعامل بها التقاوى وتجد طريقها صعودا الى الاجزاء الهوائية وتسبب خطورة كبيرة ، ومن المؤسف ان المزارعون خاصة في الصوب البلاستيكية يستخدمون هذه النوعيات من المبيدات بسبب سميتها العالية وكفاءتها ولنا أن نتصور حقل عنب معامل بمبيد التيميك ثم تطرح اوراق العنب في الاسواق بعد فترة قصيرة من المعاملة .. انها حقا جرعة وأى جرعة ..

لا بد من تحليل عدد من مكررات المعاملة الواحدة في تجارب المخلفات .. ومن المثير للدهشة ان بعض مسئولى الكشف عن المخلفات لا يؤمنون بقضية المكررات تحت زعم ان الكيمياء لا تخطئ وهذا وهم كبير لأن مصادر الأخطاء كبيرة بداية من تصميم التجارب وأخذ العينات والاستخلاص والتنقية والحقن ... الخ . ان عدد المكررات يتحدد بمدى الدقة المطلوبة في عملية واهمية التحليل وكذلك اقتصاديات العملية . ويفهم البعض خطأ ان المكررات تعنى اخذ أكثر من عينة للحقن في الجهاز من نفس المستخلص . وما زلت اذكر احد تلامذتى في المعمل المركزى للمبيدات عندما كان يعيد التجربة كاملة اذا تحصل على اختلاف في احد المكررات الثلاثة وان كان هذا محمودا الا انه تزلت غير مطلوب يدل على عدم الإلمام الكافى بأساسيات التحليل . ولقد رأيت الكثيرين يكتفون بمكررين فقط واقول اما ثلاثة أو لا ...

\* لن أملّ أو أشعر بتكرار نفسى عندما اتناول مشكلة العينات في اكثر من مناسبة لخطورتها وكونها من اهم العوامل المحددة لسلامة ودقة التحليل والثقة في النتائج والاعتماد عليها في وضع التوصيات الخاصة بالمخلفات . وسوف نناقش هذا الموضوع بالتفصيل فيما بعد ولكنى اود التذكرة بان عملية تقدير مخلفات المبيدات مكلفة وتحتاج لوقت وجهد كبيرين ومن ثم يكون اسلوب اخذ اقل عدد من العينات بما يمكن من تحقيق هدف التحليل بشكل جيد يمثل فلسفة بهذا العامل الهام . بالرغم من ان الكيميائى ومسئول التحليل يستخدم احداث الأساليب والطرق الا أن دقة التحاليل تتأثر وتحدد في المقام الأول بعدد العينات واخذ العينة الاصلية من الحقل . لو اخذت العينات الحقلية بطريقة عشوائية غير مدروسة لضاع وقت وامكانيات القائم بالتحليل هباء . ويدافع البعض عن هذا الخطأ بالقول ان وجود شئ احسن من لاشئ ... وهذا قول يثير العجب لأن ما بنى على خطأ يكون خطأ وقد تتسبب عنه كوارث اذا علمنا ان هناك مبيدات لا يسمح بوجود أية مخلفات منها في الوسط تحت الدراسة خاصة المواد الغذائية والبان الأطفال وطعام المسنين . هناك متطلبات لضمان جودة العينة ومطابقتها للمواصفات الأول يتمثل في صلاحية العينة بمعنى ان كل جزء منها يكون ممثلا لواقع التوزيع بحيث ان أى وحدة تستخلص وتجرى عليها الخطوات التالية تكون ممثلة للمجموع . وهذا يعرف بالعشوائية ويطلق عليها العينة العشوائية ... وكما سبق

القول « المدروسة » . والثاني خاص بالتمثيل Representativeness بمعنى ان العينة ليست عشوائية فقط ولكن اى جزء منها يطابق تماما العينة الكلية . بالطبع لا توجد عينة ممثلة للواقع ١٠٠٪ لذلك تكون العينة المقبولة تلك التى لا تختلف عن الأخرى الا فى الحدود الخاصة بالخطأ التجريبي . لا بد ان نسلم بوجود اختلافات من عينة لأخرى ومن منطقة لأخرى لذلك يجب ان يكون حجم العينة من النباتات الورقية اكبر من عينات الثمار لأن الاختلافات بين العينات الأولى كبيرة كذلك فالثمار كالبرتقال والتفاح ذات سطوح غير متجانسة لحد كبير من حيث المساحة . لنا ان نتصور أخذ عينات من حقول الملوخية أو السبانخ وغيرها بالمقارنة بالتفاح .

قد تؤخذ العينات بأسلوب سليم ولكنها تتداول اثناء النقل والتخزين بأسلوب خاطئ ثم نتكلم عن دقة النتائج وترحم على غياب توصيات دقيقة للمخلفات .

متطلبات ما قبل التحليل Pre-analysis requirements :

\* بعد أن تؤخذ العينة الصالحة والمثلة للمجموع وتجزأ وتنقل للمعمل وتخزن او لا تخزن تتمثل الخطوة التالية للقائم بالتحليل فى كيفية الفصل الكمي للمبيد تحت الدراسة من الوسط الموجود فيه ونفس الشيء يقال عن ممثلات هذا المبيد ، فكثيرا ما يركز الباحث على الكشف عن المركب الاصلى وينسى أو يتناسى نواتج تحوله والتي قد تكون اكبر سمية . أول خطوة تعنى الاستخلاص Extraction يجب ان تجرى بأسلوب وطريقة مناسبين بما يعكس الوضع الحقيقى للمخلفات فى العينة . لقد اشار Bann عام ١٩٥٧ وهذا كلام قديم ولكنه ما زال صالحا وفى غاية الاهمية الى انه توجد ثلاثة طرق للاستخلاص الخاص بمخلفات المبيدات : الأول يتمثل فى غسيل السطح الكلى للنبات بالمذيب العضوى والمناسب والثاني يتمثل فى هرس السطح النباتى مع كبريتات الصوديوم الالامائية ثم تستخلص بالمذيب المناسب ( كبريتات الصوديوم الالامائية لازالة الماء ) والثالث يتمثل فى هرس السطح النباتى مع المذيب العضوى أو أكثر من مذيب . لا بد ان يختار المذيب العضوى بحيث تكون قابلية المبيد للذوبان فيه عالية وتجري عملية الاستخلاص لفترة محددة تضمن عندها حدوث توازن بين المكونات الموجودة فى الوسط .

\* ان عدم التوفيق أو الاجتهاد فى إختيار مذيب عضوى يختلف عما هو مطلوب ومتفق عليه يؤدى الى نقص فى كفاءة عملية الاستخلاص ، لذلك وجب على كل باحث ان يجرى دراسة أولية لتحديد معدل استرجاع المبيد من جراء جميع العمليات المتتابعة بداية بالاستخلاص وغيره من المعلومات الأولية التى يجب ان يلم بها القائم بالتحليل ما هو خاص بالقطبية والذوبانية والتوزيع الجزئى للمركب مجال الدراسة والمذيبات المتوفرة فى المعمل .

\* الطريقة الأولى الخاصة باستخلاص كل السطح النباتى المعامل تتسم بالسهولة والسرعة ومن عيوبه عدم تحقيق الاستخلاص الممثل للمجموع وكذلك عدم استخلاص المبيد الذى يتخلل داخل السطح النباتى ولكنها تصلح لاستخلاص العينات النباتية ذات السطوح الملساء كالفواكه .

\* الطريقة الثانية والثالثة الخاصة بطحن العينة فى وجود او عدم وجود كبريتات الصوديوم اللامائية سواء بمذيب واحد أو مخلوط من المذيبات العضوية تتوقف. كفاءتها على كمية الجزء النباتى فى المستخلصات فلو حدث الهرس لكل وحدات النسيج النباتى او الحيوانى كانت النتيجة أفضل كثيرا من الهرس الغير كامل . ويلجأ البعض للنقع مع المذيب لفترات طويلة وهذا جائز ولكن الفيصل يكمن فى نسبة الاسترجاع Rate of Recovery .

\* عندما عادت بى الذاكرة الى أواخر الستينيات عندما كنت اعمل فى درجة دكتوراه كيميائى المبيدات وكنت اقوم باستخلاص عدد من المبيدات الفوسفورية والكارباماتية من المحاليل المائية للتربة وكنت استخدم مجموعة كبيرة من المذيبات العضوية وكانت المياه المترشحة من التربة مضافا اليها المواد العضوية مثل الخميرة والنشا والسماذ البلدى .. الخ . ولقد صادفت مشكلة تكوين مستحلبات ثابتة Emulsion Formation فى بعض الحالات مما ادى الى انخفاض كبير فى معدلات الاسترجاع . ولقد قرأت واستشرت زملائى فى قسم الكيمياء وتوصلت الى طرق لكسر المستحلب ورفع كفاءة الاستخلاص . لذلك اقول أنه من اصعب الامور التى قد تواجه القائم بالكشف او تحليل مخلفات المبيدات تكوين مستحلبات ثابتة عند الاستخلاص بالمذيبات العضوية للمبيدات من العينات النباتية أو الحيوانية بسبب الارتباط مع الماء الذى يتحرر من الانسجة عند الخلط . وتظهر هذه المشكلة بوضوح عند استخلاص العينات المجمدة أو المحفوظة من الاغذية . ومن الطرق التى نجحت فى التخلص من هذه المستحلبات هو اضافة كبريتات الصوديوم اللامائية لازالة الماء الحر أو استخدام مذيب مساعد Co-solvent مثل الايزوبروبانول الذى له المقدرة على اذابة المذيب المستخدم فى الاستخلاص وماء العينة النباتية أو الحيوانية ومن ثم منع تكوين المستحلب

\* استخدام المذيب المساعد يفيد كثيرا مع عينات الخضراوات الورقية الطازجة والمجمدة التى تحتوى على مياه كثيرة . ولا ينصح بهذه الطريقة دوما مع الاوراق النباتية والفواكه الجافة والمحاصيل الزيتية والقشريات والسودانى والحبوب الجافة وقشرة الموالح وغيرها . ان استخلاص المبيدات من التربة تحتاج لطريقة معينة تفاديا للتأثير على كفاءة الامصاص بسبب اختلاف مستويات الرطوبة . لذلك فان استخدام الاسيتون ذو القطبية العالية يفيد كثيرا فى هذه العملية مع تحقيق معدلات استرجاع جيدة ولكن يحدث استخلاص لبعض المواد المتداخلة . لذلك فان استخلاص المبيدات من التربة بمخلوط ١٠٪ اسيتون فى الهكسان يوصى به ولا يؤدى الى تواجد المواد المتداخلة .

\* بالنسبة للاستخلاص من العينات الحيوانية واللبن تلعب الصفات الكيميائية للمركب دورا كبيرا فى تحديد كفاءة العملية . يمكن استخلاص المركبات الثابتة فى الوسط القلوى مباشرة بالتصبن والفصل بمذيبات ايدروكربونية . اما الغير ثابتة تستخلص مباشرة بالمذيب المناسب وتفصل من المواد المتداخلة بالتحلل الحامضى او باستخدام اعمدة الكروماتوجرافى المناسبة . فى الغالب تطحن الانسجة الحيوانية مع كبريتات الصوديوم اللامائية قبل الاستخلاص .

\* ازالة المركبات التى تذوب فى الماء من الانسجة النباتية تصادف اخطاء اذا استخدم الماء فى الاستخلاص كما ان الماء الموجود فى العينات تحدث تخفيف للعينات . لذلك يفضل استخلاص هذه المركبات بالكلوروفورم .

\* بعد الاستخلاص يجب ان تخزن العينات المحتوية على المخلفات فى ظروف مناسبة بما لا يسمح أو يحدث خلالها تغير بسيط أو فقد قليل فى المخلفات حتى ما قبل التحليل النهائى اذا كان هناك امر قضائى او مشكلة خاصة بالتسويق او حدثت ظروف قاهرة تحول دون اجراء التحليل فى الوقت المناسب قد تخزن العينات لمدة طويلة تمتد من ستة شهور وحتى عام كامل . المبيدات الفوسفورية أكثر حساسية للانهييار والتطاير خلال التخزين بالمقارنة بالمبيدات الكلورينية التى يمكن ان تخزن مستخلصاتها لمدة طويلة جدا دون خوف على درجة حرارة ٤٠ فهرنهيت فى زجاجيات محكمة القفل . اما مستخلصات المبيدات الفوسفورية يجب ان تحفظ تحت التبريد فى أوانى غاية فى الاحكام . وهناك بعض الدراسات التى اكدت حدوث انهيار بسيط للمبيدات الفوسفورية العضوية عندما خزنت على درجة صفر فهرنهيت . كما اشار walker عام ١٩٦٠ الى ان مستخلصات مذيبات الكلوروفورم واثير البترول تتبخر على درجة ٣ م اثناء التخزين ، وكرر مرة اخرى ان الفيصل فى هذا السبيل هو معدلات الاسترجاع حيث يمكن التأكد من سلامة التخزين بوضع عينة مقواة اى تحتوى على كمية معلومة من المبيد تحت نفس الظروف وتقدير معدل الاسترجاع وبذلك يمكن الحكم على دور التخزين وما اذا كان مناسباً أم لا بشرط التحكم فى جميع الظروف السابقة . واحذر مرة أخرى من تخزين المستخلصات ولكن يمكن تبخير المذيب كما سبق القول وتخزين فيلم المخلفات فى ظروف التجمد العالية منعا للانهييار . ان وجود بعض المذيبات بسبب تحلل مائى بالمذيب solvolysis .. وسوف نتناول هذا الموضوع بالتفصيل فيما بعد لأهميته .

\* بالرغم من اننى سأتناول موضوع تنظيف العينات بالتفصيل فيما بعد الا إننى اود الإشارة فى عجالة بسيطة الى أهمية هذا العامل الذى يسبق التحليل النهائى ويدخل فى مصاف التجهيز يجب اخراج المستخلصات المحفوظة من الثلاجات عالية التبريد قبل يوم واحد من إجراء التحليل وتوضع على درجة حرارة ٤٠ ف حتى تسيح وبعد ذلك تجرى عليها عمليات التخلص من الشوائب أو التنقية Purification وأنا لا أفضل هذا الاصطلاح هنا وافضل عليه التنظيف clean-up أى عزل المبيد من الأنسجة ( على أو فى ) الحيوانية أو النباتية باستخدام المذيب المناسب ويجب أن يكون الفصل كيميا من المواد المتداخلة . لا يمكن ان يغفل العلماء الذين وضعوا الأساسيات فى هذا المجال امثال Gunther and Blinn (١٩٥٥) و Schechter and Hornstein (١٩٧٥) . فى العادة تختلف طريقة التنظيف تبعاً لطريقة التحليل التى ستبعب فى تقدير المخلفات . معظم طرق التنظيف لا تتعدى واحد أو أكثر من الطرق التى وصفها الباحث Bann (١٩٥٧) حتى ظهرت الطرق الحديثة الى ان شاهدنا امكانيات عالية للكشف عن المخلفات دون تنظيف ... والطرق الاربعة تتمثل فى : (١) الفصل الكروماتوجرافى وتصلح فى حالة المواد ذات الادمصاص اللا متخصص على مواد معينة أو قليلة الادمصاص ولكل اسلوبه ، (٢) الازالة أو الفصل الكيميائية للمواد المتداخلة من خلال الاكسدة او الاختزال او التصبين او التحلل المائى بشرط ألا تؤثر على المبيد المراد فصله بأى شكل من الاشكال ، (٣) الفصل الطبيعى من خلال الفصل الجزئى بالمذيبات أو التقطير البخارى أو التجميد .

\* الفصل الكروماتوجرافي Chromatographic separation يشمل ثلاثة أنواع الأول من خلال الاعمدة التي تعبأ بمادة ادمصاص ذات قطبية معينة تكون تدارة اما على مسك المبيد والسماح للشوائب بالتزول مع مذيب الازاحة أو مسك الشوائب والسماح للمبيد بالازاحة . ان اختيار المادة المناسبة للادمصاص يتوقف لحد كبير على قطبية المركب نفسه فالمركبات ذات القطبية المنخفضة يمكن فصلها من المواد المتداخلة عالية القطبية باستخدام مجموعة كبيرة من مواد الادمصاص . أما المواد ذات القطبية المتساوية أو اعلى من الشوائب يمكن فصلها باستخدام مادة ادمصاص ذات قابلية كبيرة لادمصاص المبيد دون غيره حيث تراح الشوائب بالمذيب تاركة المبيد بنفسه الذى يراح بعد ذلك باستخدام مذيب اكثر قطبية . لقد طورت العديد من الاعمدة الكروماتوجرافية مثل عمود Davidow ذو الكفاءة العالية فى فصل المبيدات الثابتة فى الوسط الحامضى من المواد المتداخلة الجلسريدية كما ان استخدام الراتنجات ذات المقدرة التبادلية للايونات اصبح شائعاً منذ عام ١٩٥٦ (Gueto وآخرون ) وحتى الآن ...

ثبت كفاءة فصل المبيد من الشوائب او من نواتج تمثيله او فصل مخلوط المبيدات باستخدام الكروماتوجرافى الورقى واصبح وسيلة لا غنى عنها فى اى معمل تحليل لسهولة وسهولتها وحساسيتها ، ونفس الشئ على الكروماتوجرافى او الألواح الزجاجية . وهذا الاسلوب يحتاج لمهارة وخبرة واذكر ما عانيته من فصل المبيدات الكلورينية فى الستينيات عندما كنت استخدم نترات الفضة واغمس الورق فى زيت السليكون وقد صادفتنى عقبات ازرقاق الورق وليوته اكثر من اللازم وتمزقه ... الخ من العقبات التى اخذت وقتاً وجهداً للتغلب عليها .. والآن نسعد جميعاً بالكفاءة العالية واجهزة الكروماتوجرافى الغازى والسائل وذو المقدرة الفائقة فى فصل المبيدات من المواد المتداخلة والشوائب وهذا ما يحتاج لخبرة كبيرة .

\*\* اذا لم يكن التنظيف بالطرق الكروماتوجرافية مرضياً وقياسياً يكون هناك احتمال ان تتغير المواد المتداخلة من جراء تفاعلها مع الاحماض او القواعد او المواد المؤكسدة الموجودة فى الوسط مما يؤدى لتكوين مركبات ذات ذوبانية مختلفة عما هو الحال فى المبيد المطلوب تحليله لذلك يكون اللجوء للطرق الكيميائية chemical separation للتخلص من الشوائب ضرورياً ... ومن هذه الطرق البسيطة والسهلة والتى تحتاج لخبرة .

(١) الاكسدة .. حيث يمكن فى بعض الحالات اجراء اكسدة للمستخلصات او اكسدة العينات المحتوية على المبيدات ثم اجراء الاستخلاص المناسب لانتاج مركبات عديمة اللون خاملة أى غير قادرة على الدخول فى تفاعلات ومن ثم لا تتداخل مع الجواهر الكاشفة الخاصة بالتقدير للمبيد او يمكن فصلها بسهولة عن المبيد دون اية اضرار او مشاكل . وفى هذه الحالة يجب ان يكون المبيد المستهدف مقاوماً للأكسدة ، وقد تستخدم الاكسدة لتكسير او تغيير التركيب الكيميائى للمبيد مما يؤدى لانتاج مشتق او اكثر يمكن فصله من العينة النباتية أو الحيوانية المستخلصة . اكسدة بعض المواد الفوسفورية العضوية قد يكون ضرورياً لتقديرها بطريقة تثبيط انزيم الاستيايل كولين استيريز حيث ان بعضاً من هذه المبيدات تكون ضعيفة التأثير على هذا الانزيم

لذلك فان الاكسدة باستخدام حمض فوق الخليك أو غيرها من المواد المؤكسدة تحولها الى الصورة الفعالة للتقدير بالانزيم .

(٢) اذا كان المركب المطلوب تقديره ثابت في الوسط القلوى يمكن اجراء تصين للمركب باستخدام الصودا الكاوية الكحولية . وهى من احسن الطرق لتنظيف المبيدات من المركبات الدهنية الجلوسريدية الموجودة فى العينات . عندما يكون المركب مقاوم للأكسدة يمكن التخلص من العديد من المواد المتداخلة الغير مشبعة من خلال الاكسدة ثم جعلها اقل ذوبانية فى مختلف المذيبات العضوية .

(٣) لقد شاع استخدام اسلوب التحلل المائى فى الاعمدة كوسيلة للتنظيف من الشوائب حيث استخدم فى البداية مخلوط ١ : ١ من حامض الكبريتيك المركز والمدخن ٢٠ ٪ لتنظيف العينات النباتية والحيوانية قبل اجراء التقدير الحيوى لمركبات الـ د د ت و سادس كلورور البنزين . كما استخدم محلول ١٠ ٪ من حامض الايدروكلوريك فى تقدير الباراثيون .

(٤) يمكن استخدام اسلوب الاختزال لتحويل المبيد الى صورة او مشتق آخر مما يسهل فصله من الشوائب كما هو الحال مع مبيد الباراثيون حيث يستخدم الزنك وحامض يد كل لاختزال مجموعة النيترو الى الامينو مع تكوين ملح الديازونيوم قبل الارتباط .

\* كما سبق القول يضم الفصل الطبيعى للمركب أو الشوائب Physical separation ثلاثة طرق : (١) الاولى تعرف بالفصل الجزئى بالمذيبات العضوية Solvent partition وهى تستخدم عندما يكون المركب اكثر ذوبانية فى مذيب معين بينما المواد المتداخلة تذوب فى مذيب آخر ومن ثم يفضل الا يكون هناك توافق خلطى بين المذيبين بينما يذوب المركب فيهما ولكن بأفضلية كبيرة تجاه احدهما بالمقارنة بالآخر . ولقد استخدمت هذه الطريقة كثيرا لفصل المبيدات من الدهون والشموع الموجودة فى العينات . ومن الضرورى التخلص من الصبغات والاتربة قبل اجراء عملية الفصل الجزئى . واذا لم يكن القائم بالعملية مدربا يحدث فقد كبير فى المبيد ومن ثم تقل معدلات الاسترجاع . (٢) والثانية هى طريقة التقطير البخارى Steam distillation وتستخدم فى حالة المبيدات المتطايرة ، (٣) والثالثة تمثل طريقة التجميد او التبلور Freezing or crystallization تفيد فى حالة احتواء المستخلصات على دهون او شموع بكميات كبيرة حيث يمكن ترسيبها بعد تركيز المستخلص فى حمام ثلج جاف مع الاسيتون . ولقد ساعد هذا التكنيك فى التخلص من الدهون والشموع فى المستخلصات النباتية اثناء دراستى للدكتوراة مع المبيدات الفوسفورية العضوية عندما كنت اقوم بالكشف عنها وتقديرها كيميا بطريقة لونية Getz لأن وجود اية مواد دهنية كان يؤدى الى حرق العينات فى حمام الزيت على درجة ١٧٠ ° م . ولقد استخدمت هذه الطريقة عند فصل الـ د د ت من مستخلصات ثمار الافوكادو ، ومن المؤسف ان الباحثين اليوم يتجاهلون هذه الطرق البسيطة والمهله والطبيعية والسريعة .

\* يمكن استخدام الطرق البيولوجية فى تكسير الشوائب ومن ثم يسهل فصلها عن المبيد وهناك العديد من الكائنات الدقيقة والانزيمات التى تقوم بهذا العمل . ان تعريض العينات المحتوية

على دهن فى حدود ٥ جرام يمكن التخلص منها باضافة عصير البنكرياس ، وليكن معلوما ان اى اضافة للمستخلص يجب الا تؤثر على تركيب وصفات المبيد .

### \* طرق التحليل والقياس Analytical measurement :

أود التذكرة الى ان القائم بتحليل المبيدات يجب ان يتعلم اولا ويتدرب على الطرق الاولية او ما تسمى اليوم البدائية . ويلم جيدا باساسيات التقدير حتى يستطيع حل اى مشكلة تجابهه والتفكير المنظم الواعى وكم شاهدت العديد من الباحثين لا يستطيعون التفكير عند اول مشكلة تواجههم بسبب نقص الخبرة وعدم الالمام بالمعلومات الاساسية عن التحليل . ولا انكر انه حدث تقدم رهيب فى طرق التحليل ولكن تظل الاساسيات اساسية .. ويمكن سرد الطرق الخاصة بالتحليل باختصار شديد فيما يلى :

\* من اكثر الطرق شيوعا فى تقدير المخلفات الطرق اللونية أو الفوتومترية وأساس طريقة الاسبكتروفوتومترية يتمثل فى الاستفادة من خاصية الامتصاص الاختيارى للطاقة المنبعثة من المركب الكيميائى . الطرق اللونية تشمل ثلاثة معايير هى التقدير بالاشعة فوق البنفسجية والضوء المرئى والاشعة تحت الحمراء وجميعها تتميز بالكفاءة والحساسية . وهناك ايضا طرق النيفلومترية والفلوريمترية ولكل خصائصه ومقدرته .. وعلى الباحث ان يختار ويجرب والفيصل عنده هو الحساسية والكشف عن المخلفات الدقيقة .

طريقة الاشعة فوق بنفسجية (UV) تستخدم لقياس المركبات الصلبة أو نواتج تمثيلها والتي تمتص الطاقة فوق بنفسجية وتحدث حزم امتصاص عالية ويتطلب هذا الاسلوب اجراء عمليات تنظيف جيدة كاملة بالمقارنة بالطرق الاخرى وهى طريقة سريعة وحساسة ومتخصصة .

أما طريقة القياس فى الضوء المرئى هى الاكثر شيوعا وتعتمد على اضافة مجموعة ملونة الى المركب او الحصول عليها من المركب نفسه بتفاعلات معينة للحصول على لون يتدرج فى الكثافة تبعاً للتركيز . من احسن الطرق اللونية تلك الخاصة بالاشعة تحت الحمراء فى مجال تعريف المركبات لأن لكل مركب امتصاص معين ومحدد للظيف . ولقد استخدم البعض الكروماتوجرافى الغازى لتنظيف العينات ثم اجرى القياس الكمى بالاشعة تحت الحمراء . اما طريقة النيفلومترية والفلوريمترية يعنىان استغلال خاصية انبعاث الفلوريسينس من المركبات التى يجب ان تحتوى على مجموعات جزئية مناسبة حساسة للتحويل الى حالة الكترونية هائجة أو نشطة تقاس بالفلوريسينس . ولقد استخدم احد الزملاء « أ . د . فتحى عفيفى الاستاذ بقسم الوقاية » هذه الطريقة اثناء دراسته للماجستير عن توزيع قطرات الرش على الاوراق النباتية حيث اضاف مادة فلوريسينية لمحلل الرش ثم اجرى تصوير فوتوغرافى وقام بقياس قطرات الرش (حجم - عدد ...) ومن يومها لم اسمع أو اشاهد زميلا اجرى هذا الاسلوب بالرغم من اهميتها وحساسيتها .

\* طرق القياس الالكترونية Electrometric وهى تستخدم لقياس المركبات الايونية او

الايونات الناتجة من تحوّل المركبات مثل الكورين او البرومين وهى تشمل عدة وسائل مثل قياس فرق الجهد potentiometric والقياس الكهربى والمعايرة Amperometric والبولاروجرافية Po- larographic والمعايرة Coulometric . المركبات الهالوجينية العضوية يمكن تقديرها بطرق متعددة منها اجراء تحليل للهالوجين من خلال التكتيف العاكس مع الصوديوم فى الايثانول او الايزوبروبانول . ففى طريقة فرق الجهد Potentiometric يوضع الكترود فضة فى الوسط ويقاس فرق الجهد الذى يحدثه المركب مقارنة بالالكترود القياسى . وفى الثانية الخاصة بقياس التيار am-perometric الذى يقاس عند فولت ثابت ثم تتم المعايرة فى وجود المركب ويلاحظ الفرق . أما الطريقة البولاروجرافية Polarographic فتعتمد على التحليل الكهربى لأحد مكونات المحلول فى خلية تتركب من الكترود قطبى صغير وسهل الاستقطاب واخر غير قطبى . الفولت اللازم للتحلل الكهربى يوضح طبيعة المادة المتفاعلة بينما التيار الملاحظ يوضح وظيفة التركيز . لم يجد هذا التكنيك طريقة الى التطبيق العملى فى الكشف عن المخلفات حتى اليوم بسبب عدم فهم التعقيدات التى تحدث من المواد المتداخلة والموجودة فى المستخلص . ان حساسية هذه الطريقة فى حدود ٢ مللجم/١٠٠ ملليلتر محلول ... هذه الطريقة تتطلب فصل وتنقية المبيد من كل الشوائب بدرجة كبيرة لذلك كانت هذه الطريقة محدودة الكفاءة . اما طريقة المعايرة coulo-metric ثم دمجها مع الكروماتوجرافى الغازى منذ ١٩٦٠ (Coulson وزملاؤه) حيث يعمل الاخير على التعريف الوصفى لمخلفات المبيدات الكلورينية ثم تأتى خطوة معايرة ايون الكلوريد الناتج من انحلال المركب العضوى فى منطقة الاحتراق التى تقع فى نهاية عمود الكروماتوجرافى والتى تحوّل بالاكسدة المبيد والمواد العضوية مثل ثانى اكسيد الكربون والماء والكلوريد وثانى اكسيد الكبريت . تحدث معايرة كلوريد الايدروجين وثانى اكسيد الكبريت باستمرار وبطريقة اوتوماتيكية من خلال الايونات المتولدة فى خلية المعايرة المرتبطة بمنطقة الاحتراق . معنى هذا انه بالكروماتوجرافى الغازى يمكن فصل العديد من المركبات وتعريفها من خلال المعايرة الكولومترية ثم تحديد كمياتها

أما طريقة القياس الالكترونى Electron affinity تتمثل فى قياس الايونات المنبعثة بواسطة كاشفات فى غاية الحساسية كما فى الكروماتوجرافى الغازى صائد الالكترونات Electron capture وهذه الطريقة شائعة جدا وتفيد فى قياس الايدروكربونية عديدة التركيب الحلقى حيث يمكن بعمليات تنظيف بسيطة قياس كميات من المبيدات الكلورينية فى حدود نانوجرامات (١٠-٩ جرام) وعن طريق تحسسين كفاءة الكاشف يمكن قياس كميات اصغر فى حدود ١٠-١٢ جرام .

وهناك طريقة المعايرة التوصيلية Conductometric titrations عندما تعتمد نقطة التقدير النهائية على التغير فى درجة التوصيل الكهربى فى المحلول الذى سيعاير نظرا لانفراد ايونات فيه ولا تفيد هذه الطريقة فى قياس الكميات الصغيرة .

\* طرق التقييم الحيوى Bioassay وفيها تستخدم الكائنات الحية فى الكشف عن مخلفات المبيدات ولكن حساسيتها تختلف ، لذلك لتحقيق الكشف عن كميات صغيرة فى حدود ١ - ٠,١ جزء فى المليون لابد من اختيار كائنات شديدة الحساسية للمبيدات مثل الذباب المنزلى ويرقات البعوض والدفنيا والأسماك والجمبرى . خلافا لما هو سائد يجب اجراء عمليات التنقية وتنظيف المستخلصات قبل اجراء عملية التقييم الحيوى . ومن افضل الطرق استخدام الانزيمات فى التقدير وهى تعتمد على مقدرة المركب على تثبيط النشاط الانزيمى ويعيب هذه الطريقة عدم التخصص فى الفعل وعلى سبيل المثال فان العديد من المبيدات الفوسفورية والكارباماتيه ونواجح تمثيلها تثبط نشاط انزيم الاسيتايل كولين استيريز ولكن بدرجات متفاوتة . وتعتمد طرق القياس على تقدير الانزيم الذى لم يتحلل او الذى تحلل او حمض الخليك المنفرد او كمية الاسيتايل كولين التى لم تشارك فى التفاعل .. الخ . وسنفرده فى هذا الكتاب جزءا كاملا عن استخدام الكائنات الحية Bioindicators فى الكشف عن مخلفات المبيدات . بعض البحوث يعتقد خطأ ان طريقة التقييم الحيوى ليست دقيقة نتيجة للثقة الكبيرة فى التحليل الكيمائى خاصة الاجهزة القديمة والمتقدمة . ولكن تجربتى الشخصية ويشاركنى الكثيرين تقول عكس ذلك ، فعندما كانت الطرق الكيمائية تشير الى عدم وجود المخلفات فى الماء او التربة أو فى النباتات كنت الجأ الى طريقة التقييم الحيوى للتأكد وكان العامل المحدد هو الاختيار السليم لكائن الاختبار ، فقد استعملت يرقات البعوض والعنكبوت الاحمر .. الخ . لذلك لا غشاضة على الباحث ان يتأكد من النتائج باكثر من طريقة بما فيها التقييم الحيوى .

\* هناك طرق التقدير الاشعاعى Radiometric وهو يعنى فى بداية استخدامه العمل بالمواد المشعة أما الآن يعتمد على تنشيط النيوترون فى الأجهزة الخاصة بذلك . تستخدم طريقة تشعيع المبيدات فى موضع معين labelling لدراسة سلوكها ومخلفاتها فى الغذاء من ناحية الامتصاص والتحرك والانهيار والتمثيل . وقد استخدمت هذه الطريقة كذلك لدراسة كفاءة الاستخلاص والتنظيف وتقدير معدلات الاسترجاع مع كل خطوة . اما طريقة تنشيط النيوترونات Neutron activation وهى تعتمد على ادخال النيوترونات فى العينات وكذا المواد القياسية كى تتحول العناصر الثابتة الى نظائر مشعة غير ثابتة isotopes وهذه يمكن تعريفها وقياسها كيميا وهذه يصاحبها عد وتمييز خصائص الاشعة المنبعثة من النظائر والبيانات تدمج الكترونيا بما يسمح بتكوين طيف متميز . عندما ينبعث اشعاع ذات مستوى طاقة متماثل من نيوكليدين او أكثر يؤخذ نصف فترة حياة النيوكليدات للفرقة بين العناصر . لقد نجح هذا الاسلوب فى تقدير المبيدات الكلورينية فى اللبن وحتى حساسية ١٠ جزء فى البليون ، ويعيب هذه الطريقة أنها غير متخصصة ومن مزاياها انها تحتاج لعمليات تنظيف بسيطة وسوف نشير الى هذه الطريقة بالتفصيل فيما بعد .

سواء اجرى التحليل بالطرق الكيمائية أو الحيوية أو غيرهما يجب ان يعرف الباحث أو مسؤل التحليل كيف يناقش نتائجه ويدونها ويحصل على الاستنتاجات المطلوبة بما يتفق مع الهدف من التحليل . مع تقدم علم الحاسب العلمى اصبح من الضرورى ان يكون الباحث على دراية باسلوب

التعامل مع هذه التكنولوجيا المتطورة وعليه ان يجرى التحليلات المتطورة وعليه أن يجرى التحليلات الاحصائية والرسوم البيانية بنفسه ولا غضاضة في السؤال والاستعانة بذوى الخبرات في هذا المجال .. وعلى الباحث ان يلم بمعايير قياس المخلفات والتعامل معها مثل منحنيات اختفاء المركب ونصف فترة الحياة للمبيد وفترة الامان ما بين المعاملة والاستهلاك الأدمى وحد التناول اليومي المسموح به .. الى غير ذلك .

لقد أثرت على نفسى الافوت فرصة شرح اول الأوليات فى التحليل الخاص بالمبيدات وغيرها من الملوثات الا وهو كيفية عمل المنحنى القياسى بالطرق الكيميائية أو الانزيمية أو الحيوية وهو ما يطلق عليه Standard Calibration curve أو منحنى السمية Mortality curve وكما هو واضح من التسمية فهو منحنى ولكنى اصحح فهو خط اى علاقة خطية بين Linear relation- ship متغيرين واذا لم يكن خط مستقيم وجب تعديله بالطرق الاحصائية المتعارف عليها سواء باللوغاريتمات أو بالاحتمالات وكلاهما سوف يشرح بالتفصيل فى ابواب تالية . ان عدم معرفة كيفية إقامة هذه العلاقة بعيد تماما عن اساسيات التحليل . العلاقة الخطية بين تركيز المبيد Concentration وأى صورة من صور الاستجابة Response والتي تكون اما لونية أو تثبيط انزيم او غاز منفرد أو كمية مادة وسيطة لم تدخل فى التفاعل او عكارة أو راسب من تفاعل ما أو نسبة موت فى التقييم الحيوى . لابد للاستجابة ان تكون متدرجة مع التركيز بمعنى زيادتها أو نقصها مع زيادة التركيز وليكن معلوما ان هذه العلاقة ليست طردية تماما بمعنى انه عند حد معين لن تحدث استجابة حيث لن تكون هناك فروق يمكن التفرقة بينها بواسطة وسيلة القياس بمعنى انه اذا كانت حساسية جهاز قياس الالوان لا تستطيع ان تقيس اكثر من تركيز معين فلا معنى لقياس تركيز اعلى ونفس الشئ مع التركيزات الواطية التى لا تعطى استجابة يمكن قياسها وكلاهما خارج حدود ونطاق المنحنى القياسى . واذا اردنا التأكد يمكن التخفيف مع التركيزات العالية أو التقوية fortification مع التركيزات الواطية بمعنى اضافة كمية معينة معروف استجابتها القياسية من تكرار التجربة وبعد ذلك تقاس الاستجابة الجديدة والفرق بمثل كمية المبيد الموجودة والتي لا يستطيع الجهاز قياسها او نلجأ لاختبار تأكيدى حيوى أو خلافة .

على الباحث ان يعرف كيفية تحضير التركيزات فعليه ان يحضر محلول قياسى به تركيز عالى ثم يجرى التخفيف ببعض المذيب ويجب الا يخزن المحلول القياسى لأكثر من شهر ، واذا كانت المادة القياسية متوفرة يفضل ان يحضر طازجا وليكن معلوما ان اى خطأ فى وزن العينة الأولى سيتدرب عليه خطأ كبير وفشلا فى التحليل ، ونفس الشئ مع اى خطأ فى تداول التركيزات وكذلك فى تجهيز المحاليل القياسية الوسيطة .. لا غضاضة فى ان اذكر بخطورة عدم استعمال زجاجيات أو أدوات غير نظيفة أو كيميائيات غير نقية أو العمل فى معمل ملوث .. ما دمتا بصدد الكلام عن منحنى قياسى يجب ان يكون كل شئ قياسيا .

يجب الحصول على المواد القياسية للمبيدات من مصادر موثوق بها وعلى الباحث ان يتأكد بنفسه حتى لو حصل عليها من مصادرها الاصلية فقد تحدث اخطاء وكثيرا ما حدثت . وهناك حدود لامكانية عمل المنحنى القياسى من المستحضرات التجارية لما تحتويه من مواد اضافية قد تتداخل مع طريقة التقدير لذلك وجب اجراء التنقية ثم تعريف المادة الفعالة المنقاة قبل العمل بها . هناك شركات كثيرة تبيع المواد القياسية للمبيدات وغيرها من الملونات البيئية وهى وان كانت غالية الثمن الا ان الحصول عليها ضمان كبير لعمليات التحليل . والعينات القياسية يجب ان تخزن فى ثلاجة شديدة التبريد حتى لا تتحلل او تتكسر او تتحول الى مواد اخرى وبعد خروجها من الثلاجة عند الوزن او أخذ حجم معين تترك فى درجة حرارة الغرفة حتى يكون الوزن او الحجم دقيقا . وعلى الباحث ان يتأكد بنفسه من بيانات العينة القياسية ويلاحظ اية تغيرات فى الشكل او اللون او القوام من جانب الأمان . واذا حدث اى شك يجب اجراء اختبار تأكيدى سريع لأحد الصفات الطبيعية أو الكيميائية ويمكن استعمال الفصل الكروماتوجرافى السريع على الالواح الزجاجية (TLC) .

لقد لاحظت ان البعض يبدأ المنحنى القياسى من عند نقطة الصفر وهذا به مغالاة لأن اى طريقة لتحليل تبدأ الاستجابة عند تركيز معين ولا استجابة للصفر تركيز ، لذلك وجب ان يكون الخط من الصفر وحتى اول تركيز يعطى استجابة خط متقطع (---) . بعد رسم العلاقة الخطية يحدد ميل الخط Slope حسابيا من معادلة الخط المستقيم ( ص = م س + جـ ) حيث م هى ميل الخط ولا يجب ان يكون هناك قاطع (جـ) الا فى حالات خاصة ويفيد الميل (م) أو k-value فى حساب التركيزات المجهولة بعد تقدير الاستجابة من العينات الغير معلوم تركيز المبيد فيها .

يجب الا تقل عدد التركيزات لاقامة المنحنى القياسى عن اربعة ويفضل ان تكون خمسة وان كان البعض يعمل المنحنى بثلاثة تركيزات فقط وان جاز ذلك فى معامل تقدير جودة المستحضرات Quality control فلا يجوز فى معامل الكشف عن الخلفات . كما سبق القول هناك التركيز القياسى الذى يستخدم فى تقوية العينات المحتوية على كميات اقل من حدود التقوية وهى تعطى نفس الاستجابة كلما كرر التقدير وهو ما يعرف بالاصطلاح Reproducible ، كما ان هناك المادة القياسية الداخلية Internal standard وهى تضاف الى العينات بهدف التصحيح والتأكيد ففى حالة عدم استقرار التيار الكهربى - على سبيل المثال - وهو امر شائع فى كثير من المعامل فى الدول النامية تكون وسيلة المادة القياسية أو المعيارية الداخلية مطلوبة بل ضرورية لتصحيح العينات وكذلك للتأكد من سلامة ظروف التشغيل فى حالة الكروماتوجرافى الغازى ..

عينات المقارنة من اخطر الاخطاء وهى ما تعرف Blank test وهى العينات التى تحتوى على جميع الجواهر الكشفية والمواد الوسيطة التى تضاف للعينة فيما عدا المبيد وكثيرا ما ادى تجاهل او الجهل بأهمية هذه العينات الى فشل وعدم دقة التحليل لأن المواد الوسيطة كثيرا ما تعطى نفس

الاستجابة التي يحدثها المبيد اذا كانت غير نقية وتحتوى على شوائب . وقد تجرى اكثر من عينة للمقارنة قياسية كما فى حالة التقديرات الانزيمية احدهما لتقدير نشاط الانزيم والاخرى لتقدير استجابة الشوائب . اكرر القول ان المعايير هي الأساس والقياسية هي العامل المحدد لنجاح التحليل . هل يتصور احد ان يقوم باحث بالكشف عن المبيدات الكلورينية باستخدام ماء الصنبور العادى المحتوى على الكلور المضاف .

ان تجربتى الشخصية اكدت اهمية معايرة المواد القياسية عندما كنت استخلص مبيد السيفين الكرباماتى من عينات التربة السلتية حيث كنت اضيف كمية معينة على وزنة معينة من التربة وبعد الاستخلاص والتنقية كنت احصل على اضعاف الكمية التى اضيفت للتربة وبعد عناء وجهد وتغيير المواد الوسيطة وتجهيز الجواهر الكشافة مرات عديدة واستخدام الجواهر النقية اتضح ان التربة السلتية بعد اضافة الصودا الكاوية الكحولية تعطى مادة الالفاناثول وهى نفس المادة الناتجة عن التحلل القلوى لمبيد السيفين وعندما تأكدت من هذه الحقيقة كان لا بد من اجراء عمليات تنقية على اعلى مستوى واستخدام طريقة التقدير الانزيمى بدلا من الطريقة اللونية مع ملح الديازوثيوم .

لقد ترددت كثيرا فى ان اضمن هذا الموضوع خطوات انشاء المنحنى القياسى للمبيد بالطرق المختلفة واثرت فى النهاية ان اتناولها بالرغم من ان هذا الجزء ما زال يتناول متطلبات ما قبل التحليل حتى يستطيع الباحث المبتدئ ان يلم بالمعلومات الاساسية ويقف على اول خطوات التحليل .

بالرغم من ان قائمة المراجع قديمة جدا ولكن الاساسيات تظل اساسيات والمعرفة بها مطلوبة بل ضرورية لذلك سأضمنها هذا الجزء ثم سأضمن الحديث أماكن اخرى ... ارجو المعذرة ولكنى أتصرف بناء على خبرتى فى مجال التحليل .

يجب على مسئول تقدير مخلفات المبيدات ان يلم بالاساليب والاساسيات ويعرف معنى فترة الأمان وهى تختلف من مركب لآخر ومن نبات لآخر وعليه ان يأخذ فى الاعتبار الظروف المناخية والدور الذى يمكن ان تؤثر به على ثبات المخلفات وتحولها الى مركبات اخرى وكذلك تلعب عمليات الغسيل للخضروات دورا فى تحديد كمية مخلفات المبيدات خاصة السطحية ونفس الشئ مع عمليات التجهيز والتصنيع .

لا يجب اغفال مسؤوليات الجهات الحكومية فى التقليل من حدة مشكلة المخلفات ونفس الشئ يقع على عاتق المزارعون .. لذلك لا بد من تعظيم دور الارشاد الزراعى المستنير للتعريف بابعاد مشكلة المخلفات وخطورتها على الصحة العامة .. وسوف نتناول هذه الموضوعات بالتفصيل فيما بعد ...

## REFERENCES قائمة المراجع

- Anderson, C. A., Adams, J. M., and MacDougall, D. (1959). *J. Agr. Food Chem.* 7, 256.
- Averell, P. R., and Norris, M. V. (1948) *Anal. Chem.* 20,753.
- Bann, J. M., (1957). "A Review of Residue analysis Methods for the Determination of Aldrin, Dieldrin, Endrin and Phosdrin Insecticide." Memo. Shell chemical Corp., New York, N. Y.
- Blinn, R. C. (1960). In "Instrumental Methods for the Analysis of Food Additives" (W. H. Butz and H. J. Noebels, eds.), Chap. IX, p. 125. Interscience, New York.
- Blinn, R. C., Gunther, F. A., and Mulla, M.S. (1960). *J. Econ. Entomol.* 53, 1129.
- Bowen, C. V., and Edwards, F. I., Jr. (1950). *Advances in Chem. Ser. No. 1*, 198; *Anal. Chem.* 22, 706.
- Bowman, J. S., Gauditz, I., and Robbins, A. J. (1961). 140th Am. Chem. Soc. Meeting, Chicago, Illinois Sept. 3-8, 1961.
- Carter, R. H., and Hubanks, P. E. (1946). *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 29, 112.
- Castro, C. E., and Schmitt, R. A. (1962). *J. Agr. Food Chem.* 10, 236.
- Clifford, P. A. (1947). *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 30, 337.
- Cook, J. W. (1954). *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 37, 561.
- Coulson, D. M., Cavanagh, L. A., deVries, J. E., and Walther, B. (1960). *J. Agr. Food Chem.* 8, 399.
- Craig, L. C., and Craig, D. (1956). In "Separation and Purification" (A. Weissberger, ed.), Part I, Vol. III, pp. 149-332. Interscience, New York.
- Cueto, C., Jr., Barnes, A. G., and Mattson, A. M. (1956). *J. Agr. Food Chem.* 4, 943.
- Davidow, B. (1950). *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 33, 130.
- Dewey, J. E. (1958). *J. Agr. Food Chem.* 6, 274.
- Fairing, J. D., and Warrington, H. P. (1950). *Advances in Chem. Ser. No. 1*, 260.

- Fallscheer, H. O., and Cook, J. W. (1956). *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 39, 691.
- Fukuto, T. R., dMetcalf, R. L., march, R. B., and maxon, M. G. (1955). *J. Econ. Entomol.* 48, 347.
- Glang, P.A., and Hall, S. A. (1951). *Anal. Chem.* 23, 1830.
- Gunther, F.A., and Blinn, R. C. (1950). *Advances in Chem. Ser. No. 1*, 72.
- Gunther, F.A., and Blinn, R. C. (1953). *J. Agr. Food Chem.* 1, 325.
- Gunther, F.A., and Blinn, R. C. (1955). In sd"Analysis of Insecticides and Acaricides" (Gunther and Blinn, cds.), Vol. 6, Chapt. 14, pp. 226-259. Interscience, New York.
- Gunther, F.A., and Blinn, R. C. and Barnes, M.M. (1957). *J. Agr. Food Chem.* 5, 198.
- Gunther, F. A., Blinn, R. C., and Barkley, J. H. (1959). *J. Agr. Food Chem.* 7, 104.
- Hestrin, S. (1949). *J. Biol. Chem.* 180, 249.
- Hornstein, I. (1955). *J. Agr. Food Chem.* 3, 848.
- Hoskins, W. M., and Messengerd, P.S. (1950). *Advances in Chem. Ser. No. 1*, 93.
- Hudy, J. A., and Dunn, C. L. (1957). *J. Agr. Food Chem.* 5, 351.
- Jones, L. R., and Riddick, J.A. (1952). *Anal. Chem.* 24, 569.
- Klein, A. K. (1958). *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 41, 551.
- Klein, A. K. (1960). *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 43, 703.
- Klein A. K., Laug, E. P., and Sheehan, J. D. (1959). *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 42, 539.
- Kolthjoff, I. M., and Kuroda, P. K. (1951). *Anal. Chem.* 23, 1306.
- Lovelock, J. E. (1961), *Anal. Chem.* 33, 162.
- MacDougall, D. (19k61). 18th Intern. Congr. Pure and Appl. Chem., Montreal August 7-9, 1961. Section C-3. Paper 15.
- March, R. B., Metcalf, R. L., and Fukuto, T. R. (1954). *J. Agr. Food Chem.* 2, 732.

- March, R. B. Metcalf, R. L., Fukuto, T. R., and Maxon, M. G. (1955). *J. Econ. Entomol.* 48, 355.
- Metcalf, R. L., March, R. B., Fukuto, T. R., and Maxon, M. G. (1954). *J. Econ. Entomol.* 47, 1045.
- Metcalf, R. L., March, R. B., Fukuto, T. R., and Maxon, M. G. (1955). *J. Econ. Entomol.* 48, 364.
- Plapp, F. W., and Casida, J. E. (1958). *Anal. Chem.* 30, 1622.
- Pollard, G. E. (1957). 131st Am. Chem. Soc. Meeting, Miami, Florida April 7-12, 1957.
- Schechter, M. S., and Hornstein, I. (1957). *Advances in Pest Control Research I*, 353-447.
- Schechter, M. S., and Westlake, W. E. (1962). *Anal. Chem.* 34, 25 A.
- Schmitt, R. A., and Zweig, G. (1961). 140th Am. Chem. Soc. Meeting, Chicago, Illinois.
- Sun, Y. P. (1957). *Advances in Pest Control Research I*, 449-496.
- Van Middlelem, C. H., Waites, R. E., and Wilson, J. W. (1963). *J. Agr. Food Chem.* 11, 56.
- Walker, K. C. (1960). U.S. Dept. Agr. Dept. No PCY-60-6.
- Warshowsky, B., and Schantz, E. J. (1950). *Anal. Chem.* 22, 460.
- Zweig, G., Archer, T. E., and Rubenstein, D. (1960). *J. Agr. Food Chem.* 8, 403.