

## الفصل الثالثون

### - تحليل المخلفات فى المصادر المائية .

- ١ - مقدمة .
- \* زيادة الانتاجية .
- \* مكافحة ناقلات الامراض .
- \* مكافحة النباتات المائية .
- \* التسميم المتحكم فيه للبيئة .
- ٢ - مصادر المبيدات فى الماء .
- \* الصناعة .
- \* التطبيق .
- \* الصرف السطحى .
- \* تساقط واستقرار المبيدات من الجو .
- ٣ - تقسيم مبيدات الآفات .
- ٤ - الانتقال الحيوى .
- ٥ - الخواص الطبيعية والكيميائية .
- \* الذوبانية .
- \* التحلل المائى .
- \* التقطير او التبخير .
- ٦ - طرق الجمع .
- \* الادمصاص بالكربون .
- \* جمع العينات مباشرة من الماء .
- \* الاستخلاص بالطرد المركزى مع السوائل .
- ٧ - تنقية المستخلص
- أ - الادمصاص الكروماتوجرافى .
- ب - الكروماتوجرافى الورقى وذى الالواح الزجاجية المغطاة
- \* الكروماتوجرافى الورقى .
- \* الكروماتوجرافى ذو الطبقة الرقيقة على الالواح الزجاجية TLC .
- ج - الكروماتوجرافى السائل .
- د - الاستخلاص المتعدد .
- هـ - التسامى بالتفريغ .
- ٨ - تحليل المبيدات .
- \* قائمة المراجع



## تحليل المخلفات فى المصادر المائية

### R esidue Analyses in Water Resources

#### ١ - مقدمة Introduction :

#### \* زيادة الانتاجية Increased Productivity :

الانسان فى صراع دائم ومستمر مع الطبيعة لكى يعيش بعيداً عن المعوقات والاضرار ومن المعروف انه يمكن تحقيق زيادة فى الانتاج الزراعى من خلال التوسع الافقى (زيادة المساحات المنزرعة) او التوسع الرأسى (من خلال زيادة الانتاجية فى وحدة المساحة) عن طريق الاستفادة من استخدام المبيدات التى ساهمت لحد كبير فى تقليل الفقد فى الانتاج الزراعى والحيوانى . لا يمكن ان تكون المبيدات مامونة تماما بل يصاحبها اخطار كبيرة تصل الى حد حدوث وفيات شكل مباشر او غير مباشر من جراء التسمم بالمبيدات . من التأثيرات الخطيرة ما يحدث من جراء انتقال هذه السموم وفى كميات صغيرة بواسطة الماء او الهواء الى اماكن بعيدة لحد كبير عن المناطق التى تستخدم فيها المبيدات . وهذه تمثل مصدرا هاما من اسباب التأثيرات المتراكمة لمبيدات على الإنسان والحيوان وغير معروفة حتى الآن .

لا يقتصر الضرر الذى تحدثه الآفات على النباتات او الحيوانات لكنها قد تحدث اضرارا على راضى الغابات والاشجار . عن طريق مكافحة الآفات يمكن زيادة انتاجية المحاصيل الحقلية البستانية بالرغم من احتمالات حدوث اضرار على الكائنات الحية الموجودة فى مكان المعاملة المبيدات : لا يمكن تجاهل كميات المبيدات التى تتساقط وتصل الى التربة خلال عمليات التطبيق بعد فترة من الاجتراف والسريان تظهر مخلفات المبيدات فى مياه الصرف سواء كانت مدمصة على جسيمات التربة او موجودة فى مياه الرش .

#### \* مكافحة ناقلات الامراض Control of Disease Vectors :

منذ سجلت علاقة الطاعون بالحشرات مات ملايين من البشر بسبب الاصابة بالامراض التى نقلها الآفات . فى المقابل تناقصت حدة الامراض التى ينقلها البعوض والذباب والبراغيث والقمل نذ اكتشاف واستخدام مبيد الددد . حدثت مشاكل مقاومة الحشرات لفعل الددد مما ادى الى كشف عن مركبات ومجاميع فعالة اخرى من المبيدات للتغلب على هذه الظاهرة : من افضل طرق لمكافحة ناقلات الامراض معالجة المياه الراكدة او بطيئة الجريان بالمبيدات للقضاء على طوارير البرقية فى اماكن التواجد هذه مما يقلل ايضا من مجموع العذارى ومن ثم الاجيال التالية ان استخدام المبيدات فى هذا الغرض مقصود يؤدى الى تواجده المبيدات فى البيئة المائية وان كنا ننتج الى استعمال مواد ذات امان نسبى عالى مثل مثابها هورمونات الحدائة وغيرها من

المستحضرات الحيوية كالبكتريا او منظمات النمو الحشرية .

### \* مكافحة النباتات المائية Control of Aquatic Growth :

تستخدم كميات كبيرة من مبيدات الحشائش للتحكم فى نمو الحشائش المائية فى البحيرات ومستودعات المياه ومن المركبات التى تستخدم على نطاق واسع مركبات ٢, ٤ د الاكرولين ٢, ٤، ٥ - تى او غيرها . لقد كان هذا موضوع خلافى مع المهندس / وزير الرى السابق عندما تباهى باستخدام كم هائل من المبيدات فى نهر النيل شريان الحياة لمصر واعتبرتها جريمة بحق فى حق الشعب المصرى الكريم وناضلت فى سبيل ايقاف استخدام هذه السموم الخطيرة وقد وفقنى الله سبحانه وتعالى الى الصواب . وهناك مركبات عضوية كلورينية مثل الفيجون تستخدم لمكافحة نمو نباتات البلانكتون الاولية فى المياه وهذا يعنى تعمد اضافة المبيدات للمياه مرة اخرى .

### \* التسمم البيئى المتحكم فيه Controlled Poisoning of the Environment

فى بعض الحالات تستخدم مبيدات ذات سمية حادة عالية مثل التوكسافين لتسميم البحيرات بهدف طرد او القضاء على الاسماك الموجودة فى البحيرة وبعد تناقص تركيز المبيد الى اقل من الحد السام يتم زراعة البحيرة بنوع معين من الاسماك المرغوبة . تسميم البحيرات هذه لا يمر بدون اخطار حيث سيقوم تيار الماء المتدفق بحمل المبيد الى اماكن بعيدة .

لا نستطيع انكار ما قد يحدثه معاملة البحيرات بالمبيدات من اخطار على الاحياء المائية والمفترسات الارضية . ان النباتات المائية والحيوانات تستطيع ان تمتص وتركز هذه السموم فى البروتوبلازم الخولى او فى الانسجة ومن ثم ادخال المبيدات بتركيزات عالية فى السلسلة الغذائية بعض التأثيرات يحدث فوراً وبشكل ماساوى وبعضها يحتاج لوقت والتأثيرات المؤكدة غير معلوما حتى الان .

### \* مصادر المبيدات فى الماء Sources of Water-Borne Pesticides

#### \* الصناعة Manufacture :

تصل المبيدات الى المياه السطحية بطرق متعددة بعضها معلوم والاخر غير معلوم مصادره لقد تم الكشف عن مخلفات المبيدات فى المخلفات المنقاة من المصانع التى تقوم بتصنيع المواد الفعالة اذ مخاليط المستحضرات للمبيدات . من المصادر المؤكدة مياه غسيل الملابس الواقية الملوثة التى يرتديها العمال والعاملون فى مصانع المبيدات . تعامل المياه المستخلصة من المصانع كيميائياً او حيويًا قبل ادخالها فى المجارى المائية واذا لم تكن المعاملة كاملة وفعالة ١٠٠ ٪ سيكون تيار الماء يحتوى على كميات من المبيدات اعلى من ١ جزء فى البليون . بعد المعاملة وجدت كميات كبيرة من المبيدات فى الرواسب والنباتات المائية الاولية فى المياه . ان التخلص من المواد الصلبة المحتوية على المبيدات يسبب مشكلة كبيرة فى البيئة وقد تصبح مصدر من مصادر التلوث بالمبيدات اذا وصل الماء المتسرب الى التيار المتدفق من المياه . ان التخلص من المواد الصلبة الملوثة دون اجراء عملية الدفن قد تؤدى الى انتقال المبيد مع التربة التى تنجم من عمليات البخر التى تحدث مع سقوط الامطار الغزيرة .

مستحلبات المبيدات الناجمة من غسيل براميل المبيدات قد تكون مصدرا من مصادر التلوث اذا سمح لمياه الغسيل هذه بالدخول فى المجارى المائية . ان دور مصانع تجهيز المبيدات فى تلوث المياه مؤكدا وتوجد احصائيات كثيرة فى امريكا وغيرها من دول العالم ومنها مصر ويكفى لاي مار او زائر لمدينة كفر الزيات ان يشاهد بنفسه مأساة تلوث المياه من مخلفات المصانع الموجودة فى هذه المدينة ومنها مصنع المبيدات .

#### \* ٢ - التطبيق Application :

لا يمكن تفادى انجراف المبيدات اثناء التطبيق من مكان المعاملة ووصولها الى اماكن اخرى فى اتجاه الرياح السائدة . اذا كان تيار الماء واقعا فى نطاق الانجراف لا مفر من تلوث المياه بهذه المستحضرات . هذه المشكلة تتفاقم مع الرش الجوى للمبيدات بالطائرات وما زلت اذكر ما حدث فى المزارع السمكية . فى محافظة الفيوم عند رش القطن بالطائرات فى الموسم وحدوث انجراف وسقوط المبيدات المنجرفة الى المزارع السمكية مما ادى الى كوارث . وهناك حالات تلوث عرضية فى المياه بالمبيدات او تكون مقصودة ومتعمدة .

#### \* ٣ - الصرف السطحي Surface drainage :

الصرف السطحي للاراضى الزراعية لا بد ان يؤدى الى وجود مبيدات فى مياه الصرف بتركيزات تتراوح من بيكوجرامات الى ميكروجرامات لكل لتر من الماء . الرى بطريقة الغمر يتسبب فى حمل المبيدات مع الماء المنصرف اما الرى بالرش يصاحبه انجراف سطحي قليل بسبب حركة المياه القليلة خاصة مع المبيدات الذائبة فى الماء وحدوث الترسيب . اذا حدث ترسيب كبير لا ودى الى حمل المبيد بعيدا من جسيمات التربة بالانفراد والتحرير ولكنه سيؤدى الى نقل المبيدات مع التربة التى حدث لها نحر من مكان المعاملة . تكون هذه الظاهرة اكثر وضوحا فى المناطق المطيرة حيث تكون التربة الناشئة من عمليات النحر ملوثة بالمبيدات .

#### \* ٤ - تساقط واستقرار المبيدات من الجو Atmospheric deposition :

هناك دراسات ووثائق اكدت تواجد المبيدات فى الجو كابخرة او مدمصة على جسيمات الاتربة من ثم قد تنتقل من اماكن تواجدها الى اماكن بعيدة وتسقط مرة اخرى مع الامطار وان كان لك جائزا فى البلاد الصناعية كامريكا الا ان البحوث التى وقعت فى يدى والتى أجريت فى مصر وضحت وجود المبيدات فى مياه الامطار بالرغم من ندرتها فى مصر .

#### \* ٣ - تقييم مبيدات الآفات Pesiticide classification :

يمكن تقسيم المبيدات تبعا للمجاميع الشائعة الفعالة والمسئولة عن إحداث التأثيرات المطلوبة بللى الآفات المستهدفة . من اكثر المجموعات شيوعا الكلورينية والفوسفورية والكاربامات وهناك مجموعات اخرى مثل الداى نيترو والاميدات والالدهيدات الغير مشبعة والاريل داى كربوكسيلات غيرها . الجدول التالى يوضح اهم المجموعات الثلاثة الرئيسية والفرعية لكل منها ولن اذكر تركيب لاي باحث او قارئ يستطيع الوصول الى التركيبات الكيميائية بسهولة ويسر .

جدول (١) : تقسيم مبيدات الآفات .

المجموعة الرئيسية	تحت المجموعة	امثلة عن المبيدات
المبيدات الكلورينية العضوية	الأيدروكربونات الكلورينية	لندين - الدرلين هبتاكلور - ددت - كلثين
	ايدروكربونات كلورينية ايوكسية	ديلدرين - اندرين
	كلوروفينوكس	هبتاكلور ايوكسيد ٢, ٤ - د ٢, ٤ - ٥ - تي ،
	يوربا احلاية	يونورون - ديورون نيورون
المبيدات الفوسفورية العضوية	الفورسفور ودايثوات	مالايثون - داي سستون ايشون
	فوسفوروثيوات	باراثيون - سستوكس
	فوسفات	- فوزدرين
الكربامات	كاربامات	سفين ايتام - فابام
مبيدات كلورينية عضوية	ترايازين	سمازين - كلورازين
	كلورواسيتاميد	- رادوكس
	احماض عضوية كلورينية	تراي كلورواسيتك آسيد حامض ٢,٢ - داي كلور - بروبيونيك آسيد

تابع جدول (١)

المجموعة الرئيسية	تحت المجموعة	امثلة عن المبيدات
كاربامات	داى يثوكرامات	مركبات كلورينية بها كبريت اراميت - ميتوكس فينون - جينين

\* ٤ - الإنتقال الحيوى Biological uptake :

يمكن ان تمتص المبيدات الكلورينية العضوية من المحاليل المائية بواسطة العديد من الاحياء المائية التي يمكنها ان تعيش تحت هذه الظروف اذا كانت المبيدات موجودة بتركيزات صغيرة غير سامة . تقوم هذه الاحياء فى هذه الظروف بامتصاص المبيدات وتخزينها فى الانسجة الدهنية و / أو تمثيلها الى مواد غير سامة . فى حالات معينة يحدث تمثيل كامل لهذه المبيدات . فى دراسة اجريت فى الولايات المتحدة الامريكية وجد الددت مخزنا فى المحار خلال ٤٠ يوما من التعرض بكميات تزيد عن ٧٠,٠٠ مرة عما هو موجود فى الماء من تركيز فى حدود او جزء فى البليون . وليست هناك ادلة على حدوث تسمم للانسان من جراء وجود المبيدات الكلورينية فى الماء فى حدود واحد فى الترليون بينما هناك ادلة عن حدوث تراكم من جراء التعرض لهذه التركيزات البسيطة من المبيدات .

هناك ادلة على حدوث انتقال للمبيدات الكلورينية مع النباتات المائية مثال ذلك امتصاص سبيدات مكافحة الطحالب بواسطة البلاكتون . اثبت Wheeler ١٩٦٥ امتصاص دد . اى والديلدرين بواسطة المجموع الجذرى لمخاصيل الحبوب والتجليات الاخرى . وهذه المبيدات تتوزع بعد ذلك فى جميع اجزاء النباتات . من الغريب ان المبيدات الفوسفورية لا تسبب اخطارا كبيرة فى البيئة المائية كما هو الحال فى البيئة الارضية بسبب ان هذه المركبات اقل ثباتا فى الماء عن المبيدات لكلورينية . كما ان المبيدات الفوسفورية لا تخزن فى الانسجة الحيوانية . معظم النباتات المائية والارضية لها المقدرة على امتصاص المبيدات الفوسفورية والاحتفاظ بانسجتها ولفترة محدودة . لمبيدات الفوسفورية من مجموعة الفوسفور ودائبات والثيووات قابلة للاكسدة الى مركبات اكثر سمية بواسطة العديد من النباتات قد تحفظ على هذه الحالة فى البروتوبلازم الخلوى او الانسجة النباتية لفتترات مختلفة من الوقت .

لا توجد ادلة على ان المفترسات الموجودة فى الماء والتي تتغذى على البلاكتون المحتوى على لمبيدات الفوسفورية تستطيع تناول كميات كافية تؤدى الى التسمم او الموت .

بسبب الذوبان العالى للمبيدات الفوسفورية فى الماء ثم الكشف عنه وتطوير ما يعرف بالمبيدات جهازية Systemic ومن احد طرق التطبيق لهذه المجموعة السماح لمحلول مائى منها

التحرك خلال التربة ووصوله الى منطقة الجذور حيث يقوم النبات بامتصاصها . من الشواهد المؤكدة ان النباتات المائية المغمورة او الطافية فى الماء المحتوى على المبيدات الفوسفورية تستطيع ان تزيل هذه المبيدات من الماء او الرواسب العالقة فى الماء . او فى القاع من خلال الامتصاص بواسطة الجذور .

## \* ٥ - الخواص الطبيعية والكيميائية Physical and Chemical Properties :

### ١ - الذوبانية Solubility :

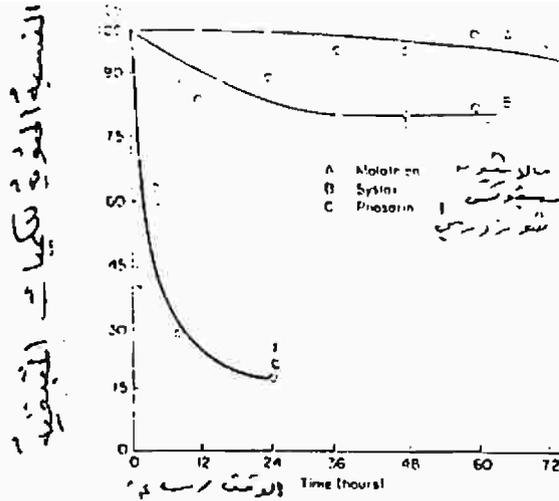
تختلف ذوبانية المبيدات الكلورينية العضوية فى الماء تبعاً للتركيب الكيميائى للمركب ولاغرابة فقد يوجد الددت فى صورة محلول حقيقى او فى تجمعات جزئية فى المحلول المائى حيث تصل حجم الجسيمات ١,٢ ميكروجرام/تر و ١٥ ميكروجرام/تر على التوالى على درجة حرارة ٢٥°م وأقطار الجسيمات تصل الى ٤١ فى مقابل ١٠٠٠ ميكرونفى المحلول الحقيقى والمعلق على التوالى . تمثل الحبيبات الكبيرة فى المعلق ٨١٪ والدقيقة ١٠٪ . درجة قطبية المركب تحدد ذوبانيته فى الماء . بالرغم من تماثل مركبات الموثورون والديورون (مجموعة الكلورويوريا) الا ان الذوبانية كانت ٢٣٠, ٤٢ ملليجم/تر على التوالى . هناك اختلافات كبيرة فى ذوبانية المبيدات الفوسفورية بوجه عام يمكن القول ان مركبات الداثيوات اقل ذوبانية من الثيوات وهما فى المقابل اقل ذوباناً من الفوسفات او الفوسفونات . لتوضيح ذلك نشير الى ذوبانية بعض المركبات الفوسفورية العضوية ملايثون ١٤٥ ملليجم/تر ديازينون ٠٤ ر ملليجم/تر دايسيتون ٠٢٥ ر ملليجم / لتر .

### ب - التحلل المائى Hydrolysis :

المبيدات الفوسفورية غير ثابتة فى الماء بسبب قابليتها للتحلل المائى . بوجه عام فان معدل التحلل فى الماء المتأين او المقطر يزيد مع نقص الكبريت فى جزئى استرات الفوسفور الخماسى الشكل (١) يوضح النسبة المئوية للملايثون والسيتوكس والفوزدرين المتبقية فى الماء المتأين على درجة حموضة ٥,٥ ودرجة حرارة ٢٥°م . تتوقف درجة التحلل المائى للمبيد الفوسفورى على نوع الايونات الموجودة وكذلك درجة الحموضة . لقد وجد Dunstan ، ١٩٦٣ ان معدل التحلل المائى يزداد بزيادة الحموضة .

### ج - التقطير او التبخير Codistillation :

بعض المبيدات الكلورينية يحدث لها تقطير مع الماء كما يحدث فى الددت تحت درجة حرار محددة وقد اظهرت الاشكال البيانية حدوث معدلات التقطير للددت .



النسبة المئوية لكميات المتبقية

شكل (١) : التحلل المائي للمبيدات الفوسفورية العضوية عند تركيز اقل من ١٠٠ ميكروجرام / لتر على ثلاثة درجات حرارة مختلفة وكانت العلاقة بين التقطير والتبخير خطية . هناك تأكيدات على ان معظم المبيدات الغير قطبية يحدث لها تقطير او تبخير مع الماء .

مازال هذا الجزء من الدراسة فى حاجة الى بحوث .

#### \* ٦ - طرق الجمع Methods of collection :

يتوقف اختيار طريقة جمع عينات الماء على تركيز المبيد فى الماء وكمية عينة الماء المتاحة وحساسية الطريقة او الطرق المستخدمة فى التحليل . توجد ثلاثة طرق شائعة الاستخدام هى (١) الجمع المباشر لعينات المياه (٢) الإستخلاص بالطرد المركزى بين وسطين سائلين . (٣) الادمصاص على الفحم المنشط . نستخدم الطريقتين الاخيرتين للعينات خلال فترات طويلة مع المبيدات الموجودة بكميات صغيرة فى حدود البيكوجرام او اكثر . الطريقة المباشرة غالبا ما تستخدم فى حالة ما اذا كان مطلوب اخذ عينات كثيرة لحظية حيث يكون حجم عينة الماء قليلا حوالى ٢٠ لتر او اقل او / وعندما تكون المبيدات موجودة فى مستوى النانوجام / لتر او اكبر .

#### ١ - الادمصاص بالكربون Carbon adsorption :

من اكثر الطرق التى شاعت كثيرا منذ عام ١٩٦٠ حيث أستخدمت فى الولايات المتحدة الأمريكية لاستكشاف تلوث الماء فى البرنامج القومى الذى وضع هناك . لن اخوض فى تفصيلات الطريقة وعلى كل من يرغب ان يبذل الجهد ويطلع على تجارب الآخرين . اساس هذه الطريقة مقدرة الكربون المنشط على الادمصاص الكمى للمركبات من الماء ثم تحرير المركبات الممسوكة على الفحم باستخدام المذيبات العضوية المتطايرة والملائمة او مخاليط المذيبات .

## ١ - الجمع على الكربون :

يستخدم اسلوب الادمصاص العملى بطريقة السريان العالى وحجم العينة المناسب هنا ١٨,٩٢٥ لتر بينما الانسياب المنخفض يحتاج الى ١٠٠٠ لتر فى العينة . هذا يستدعى اخذ العينات على مدى اسبوع فى العينات التى تحتوى على تركيزات من المبيدات تتراوح من ٠.٥ ر نانوجرام وحتى ٠.٥ ميكروجرام / لتر / والرسم التالى يوضح تركيب وحدة الادمصاص ذو السريان العالى مع الكربون والتى تستخدم فى جهاز خدمات الصحة العامة الامريكى لاستكشاف تلوث الماء (١٩٧٤) . ومعظم البحات يقومون بمحاكاة هذه الوحدة ويجرى دراساتهم عليها . فى الوحدة يتم ضخ الماء او يسمح له بالانسياب تحت ضغط جوى من ١٥ - ٥٠ ضغط جوى . يتم ضخ الماء فى خزان سعة ٣٠ جالون وتحفظ فيه لمدة ١ - ٢ ساعة وحتى يزال كل الرواسب المستقر فيها . قد يزود الخزان بصمام او مرشح للتخلص من الغرويات والمواد العالقة أو مرور الماء بعد ضخها على مرشح وحديثا تم تطوير انبوب الادمصاص Cartridge المصنوع من زجاج خاص من البروسليكات ذات قطر ٣ بوصات و ١٨ بوصة فى الطول وهو مملوء بكربون على درجة عالية من النقاوة ٣٠ مش . ولقد شاهدت البحات فى معمل بحوث التلوث البيئى والرى الكيميمائى « chemigation » فى محطة بحوث تفتون Tefton فى جامعة جورجيا فى الولايات المتحدة الامريكية يعملون بهذه الانابيب للحصول على المبيدات من المياه .

من الطبيعى ان كميات المبيدات التى تصل الى الفحم المنشط تكون اقل من الكميات الاصلية الموجودة فى الماء . من المعروف ان الفحم النشط غير متخصص حيث يعمل على ادمصاص العديد من المركبات العضوية الموجودة فى الماء ولقد اتفق على ان وقت تلاقى الكربون مع الماء للحصول على اقصى ادمصاص للمبيد على الفحم من ١٥ - ٢٠ دقيقة . يحدث اعلى ادمصاص عندما يكون الماء حامضى قليلا او متعادل .

لقد وجد ان تقليل معدل الانسياب خلال انبوب الكربون وتقليل كميات المواد العضوية الموجودة فى الماء سيزيد من كفاءة عملية الادمصاص بالكربون . لقد صمم ( Castelli ، ١٩٦٤ ) and Booth نظام للتحكم وقياس التلوث فى كميات صغيرة من الماء عند معدلات انسياب منخفضة وتم تطوير الوحدة بواسطة Reid وآخرون ١٩٦٤ وهى وحيدة متنقلة تحتاج فقط الى مصدر كهربى .

## ٢ - تحرير المبيد من على الكربون Pesticide desorption :

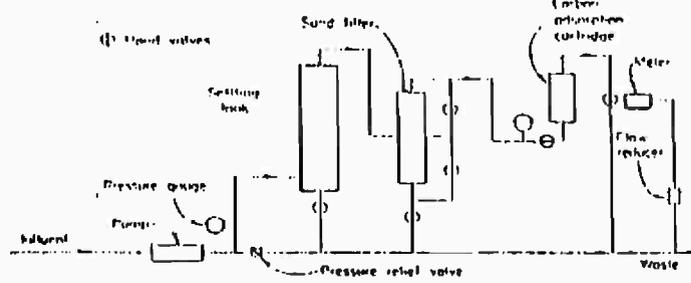
بعد اكتمال وقت الادمصاص تزال الانابيب وتجفف محتوياتها قبل الاستخلاص او يجرى الاستخلاص وهى مبلولة . اذا جرى التجفيف لا يمكن استبعاد حدوث بخر وقد لكمية من المبيد مع الماء وقد يجرى الاستخلاص بواسطة جهاز سوكلت المتطور ولمدة ٢٤ - ٣٥ ساعة وقد تحتاج لسلسلة من عمليات الاستخلاص لا نستطيع ان نوصى بمذيب معين او مخلوط من عدة مذيبات

للحصول على المبيدات المدمصة على الكربون حيث ان معدل الاسترجاع Recovery هو الفيصل والاساس . لا بد ان تستخدم مذيبات عضوية عالية النقاوة ومن اكثرها شيوعا المذيبات التالية :

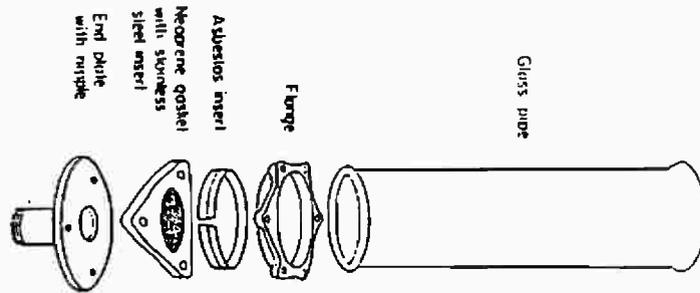
\* مخلوط الكلوروفورم والميثانول ١ : ١ أو الدايكلورور ايثان ٢٠ ٪ في البتروليم ايثير وهي تفيد في تحرير المبيدات الكلورينية العضوية ومشتقات الايوكس للايدروكربونات .

\* البنزين او مخلوط البنزين مع الايزوبروبيل وتفيد في تحرير المبيدات الكلورينية الحلقية والعطرية والمبيدات الفوسفورية من مجموعة الثيوفوسفات .

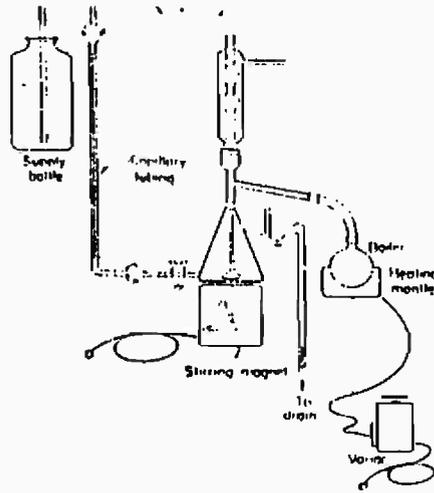
\* لقد اشار هاملتون (١٩٦٣) امكان تحرير المركبات العضوية من على الكربون المبلول باستخدام ٤٧ ٪ دايكلوروبرويان في الميثانول يسمح بتبخير ما يقرب من ٣٠٠ - ٥٠٠ ملليلتر مذيب ثم يبخر الباقي بالتبخير تحت التفريغ على درجة حرارة منخفضة ثم يركز الباقي باستخدام وحدة كودرنادانيسر . في جميع الحالات يجب تنظيف المستخلص قبل التحليل النهائي .



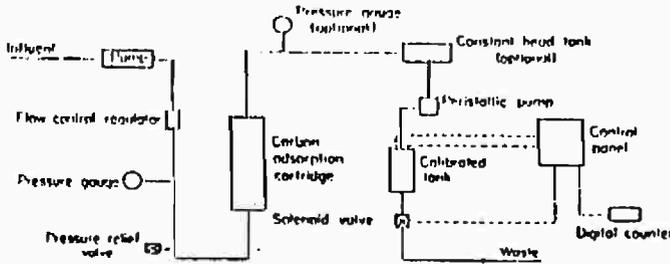
شكل (٢) : رسم توضيحي لوحدة الإدمصاص على الكربون ذات الإنسياب العالي



شكل (٣) : كبسولة الإدمصاص الكربونية



شكل (٥ - ب) : رسم تخطيطي لجهاز الإستخلاص المستمر للمبيدات الكلورينية



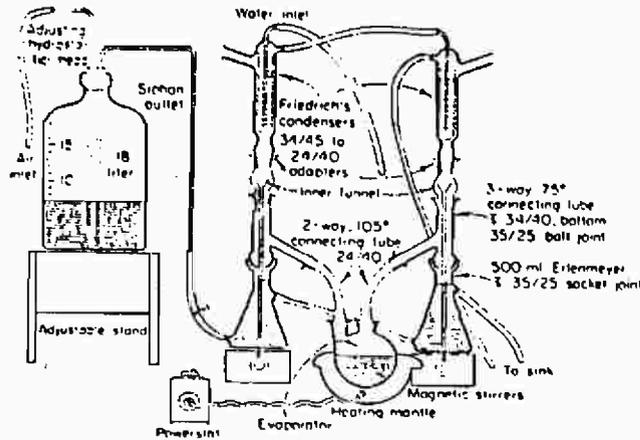
شكل (٤) : رسم تخطيطي للإدمصاص بالكربون ذات الإنسياب البطيء

### ب - جمع العينات مباشرة من الماء

يمكن جمع عيناء الماء مباشرة في زجاجات bottled samples في ظروف معينة بالطريقة تتضمن جمع حجم معلوم (من ١ وحتى ٢٠ لتر ماء) في اناء زجاجي او مصنوع من التيفلون مزود بغطاء من التيفلون او مبطن بالتيفلون . يجب اخذ كافة الاحتياطات حتى نضمن ان تكون العينة ممثلة للمجموع . يمكن الحصول على المبيد بتكرار عمليات الاستخلاص . طريقة جمع العينات هذه لها مميزات وعيوب بالمقارنة بطريقة الادمصاص على الكربون او الكفاءة العالية في مسك وتحرك المبيدات من الماء يمكن تحقيقها باستخلاص عينات متميزة وواقعية والوقت اللازم لتجهيز العينات قليل وفي المقابل يجب ان يكون محتوى من المبيدات عاليا ، كما نحتاج لعمليات تنقية كبيرة للعينات في حالة احتوائها على مواد عضوية . أشار Gaufin عام ١٩٦٥ الى خطوات هذه الطريقة حيث تؤخذ عينة واحد لتر ماء وتنقل الى قمع فصل سعة ٢ لتر ثم يقفل باحكام بصنبور من التيفلون . يحمض الماء باضافة ٢ مليلتر حمض ايدروكلوريك مركز ويكرر الاستخلاص مع ١٠٠ مليلتر مرة واحدة واربعه مرات كل منها ٥٠ مليلتر مذيب عضوي .

هناك احتمال لتكوين مستحلبات بالرغم من اضافة الحامض ومن ثم يمكن التغلب على عملية الاستحلاب باضافة قليل من الايثانول . يتم ترشيح مجموع المستخلصات في عمود من كبريتات الصوديوم اللامائية لتخلص من اى اثار متبقية من الماء . يتم جمع المستخلصات الجافة وتركز بالتبخير تحت تفريغ او اى مركز اخر وقبل عمليات التقية .

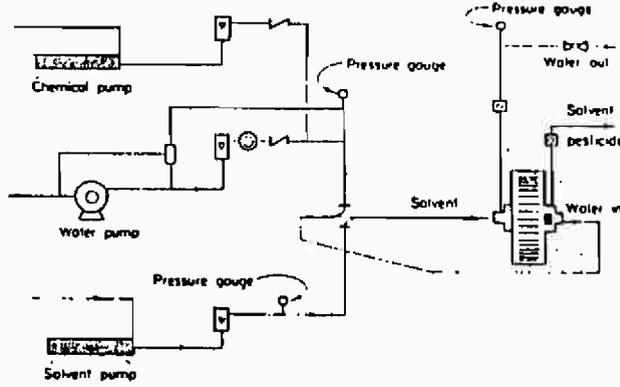
هناك طرق عديدة يمكن الرجوع اليها وهى اكثر تطورا .. ومثال ذلك طريقة Kawahara واخرون عام ١٩٦٥ . لقد نجحت المذيبات التالية فى استخلاص المبيدات الكلورينية ومشتقاتها الايوكسية والمبيدات الفوسفورية العضوية - هكسان ، رابع كلوريد الكربون ، كلوروفورم ، ٢٠ ٪ دايكلوروميثان فى البتروليوم ايثر ، البنزين وكذلك مخلوط من الايثايل ايثر والبتروليوم ايثر ١ : ١ . لقد طور جهاز للاستخلاص المستمر بواسطة الباحثان Sanderson and Ceresia عام ١٩٦٥ وهو يفيد جدا فى حالة العينات المحتوية على كميات صغيرة من المواد العضوية الذائبة . هناك جهاز اكثر تطورا من تصميم الباحثان Kahn and Wayman عام ١٩٦٤ للاستخلاص المستمر وتم تخويره بواسطة Nair and compton (١٩٦٦) يصلح للمبيدات الكلورينية مثل الالدرين والديلدرين .



شكل (٥ - أ) : رسم توضيحي لجهاز الإستخلاص السريع والمستمر والمجهز مع الجاذبية

### ج - الاستخلاص بالطرد المركزي مع السوائل

تعتبر من احدث الطرق لجمع وتركيز المركبات العضوية من الماء فى المواقع الميدانية . اخذت طريقة الاستخلاص ميزة الامصاص العالى مع المذيب بدون تحديد لحجم عينة الماء وبدون تكوين المستحلبات بين المذيب والماء . ثم تصميم جهاز لجمع الملوثات العضوية من المياه السطحية بواسطة Bunch and Ettinger (١٩٦٥) كما هو موجود فى الشكل (٦) . وهذا الجهاز سهل الحمل والنقل ويحتاج لمصدر للطاقة .



شكل (٦) : رسم توضيحي عن المستخلص الإنسيابي المعتمد على الطرد المركزي بين سائلين

### \* ٧ - تنقية المستخلص

المستخلصات المركزة التي تم الحصول عليها باى من الطرق الثلاثة السابقة لايد وان تحتوى على مركبات عضوية بخلاف المبيدات . كمية المواد المتداخلة فى المستخلص تتوقف على تركيزها فى عينة الماء وحجم العينة ومدى الفصل الجزئى لها من الوسط المائى الى المذيب العضوى . من المؤسف ان بعضا من هذه المواد العضوية « شوائب » تستجيب بنفس طريقة استجابة بعض المبيدات عند التحليل ومن ثم يجب التخلص من هذه المواد العضوية المتداخلة وقبل تركيز المستخلصات ويتم ذلك باحد الطرق التالية :

#### أ - الادمصاص الكروماتوجرافى :

تستخدم نفس طرق التنظيف الشائعة من المواد الغذائية فى تنظيف المستخلصات المتحصل عليها فى الماء من الشوائب والمواد العضوية الموجودة . سليكات الألومنيوم كما جهزت فى طريقة Smith and Coulson (١٩٦٢) تعتبر مفيدة فى تنظيف المستخلصات المحتوية على مواد نباتية متحللة وكذلك الصبغات النباتية . المحلول المحتوى على ٠.٦٪ ايثيل ايثر فى الهكسان سيزيح معظم المبيدات الكلورينية او الثيوفوسفات من سليكات الالومنيوم بمعدل استرجاع اكثر من ٩٠٪ . الهكسان يستطيع ازالة الالدرين وال د د ت وبزيادة نسبة الايثيل ايثر فى المخلوط عشر مرات او اكثر يمكن ازالة المبيدات الاكثر قطبية .

نجح الفلوروسيل نجح محدود كمادة ادمصاصية فى تنظيف المستخلصات المحتوية على الصبغات والمواد النباتية والحيوانية . الفلوروسيل المعاد تنشيطه على درجة حرارة ٦٥٠°م يصلح مع المبيدات الكلورينية والثيوفوسفورية المحتوية على مجموعة الثيو ويمكن ازالة هذه المبيدات باستخدام مخلوط يحتوى على ٢٠٪ دايكلورو ايثان فى البتروليم ايثر .

المستخلصات المحتوية على كميات عالية من المواد الدهنية او الشمعية يستخدم معها الالومينا القاعدية ويتم ازالة المبيدات المدمصة عليها بواسطة مخلوط الايثيل اثير - هكسان او مخلوط الالومينا مع الماء . يستخدم البنزين المبلول للتخلص من الصبغات والمواد النباتية من المستخلصات المائية ومادة الادمصاص مخلوط من الكربون النشط المغسول بالحامض والأتكلالي . ويتم ازالة المبيدات بواسطة البنزين فى الماء ومعدل الاسترجاع على .

#### ب - الكروماتوجرافى الورقى وذى الالواح الزجاجية المغطاة :

هذه الطريقة تحتاج لوقت طويل ولكنها تحقق معدلات استرجاع عالية .. سنتناول هذه الطرق باختصار :

\* ١ - الكروماتوجرافى الورقى : قدم فيليبس (١٩٦٤) طريقة فيها يتكون الوسط الثابت من شحم السيليكون SE - 30 فى الايثيل اثير ووسط متحرك من ٩٠ ٪ ايثانول فى الماء المقطر . هذه الطريقة تفيد فى حالة المبيدات الكلورينية ويفضل تغيير الوسط المتحرك الى ن ، ن - دايميثيل فوراميد مع المبيدات الفوسفورية . قد سبق وصف هذا التكنيك بالتفصيل ، ونشير الى انه بعد تجهيز الورقة بالوسط الثابت يتم تنقيط المستخلص بالمقارنة بنقطة من المبيد القياسى وتجرى عملية الازاحة بالوسط المتحرك ويعلم مكان المبيد وتفصل المنطقة ويجرى عليها التقدير .

#### \* ٢ - الكروماتوجرافى ذو الطبقة الرقيقة على الالواح الزجاجية :

تعطى نفس النتائج بالفصل الورقى ولكنها تأخذ وقتا اقل وتكون ازالة المبيد اكثر سهولة . ثبت ان افضل مواد الادمصاص هى السليكا جيل G او الكيسيل جيل G لفصل المبيدات الكلورينية وكذلك الفوسفورية واحسن مذيب مع الكلورينية هو رابع كلوريد الكربون ، اما مخلوط البنزين مع الالومينا ٩ : ١ يصلح مع المبيدات الفوسفورية .

#### ج - الكروماتوجرافى السائل :

استخدمت هذه الطريقة لفصل المبيدات الفوسفورية الجهازية من الماء والمواد الغير ذائبة الموجودة فيها . يمكن الرجوع الى De Vries (١٩٦٥) .

#### د - الاستخلاص المتعدد :

هناك جهاز يحقق الاستخلاص المتعدد ذو الخمسة اطباق . ولقد شاهدت وحدة منظورة جدا فى ولاية ميريلاند - وزارة الزراعة الامريكية USDA ، ولقد نجح Beroza (١٩٦٥) فى استخدام جهاز كريج Craig .

## هـ - التسامي بالتفريغ :

اقترحت هذه الطريقة لفصل المواد الاضافية المتطايرة من الغذاء بواسطة Mr Cauley and Cook (١٩٦١) وقام Furrow وآخرون عام ١٩٦٥ بتحسين كفاءة هذا الجهاز وجعله مناسباً لفصل وتنقية مخلفات المبيدات من الشوائب الموجودة فيها . عند ضغوط ٣ تتطير العديد من المبيدات وتتسامى او تتبخر على درجة ٨٥° م . يمكن بعد ذلك تقطير او تكثيف البخار في مصيدة مغموسة في الثلج الجاف والاسيتون . معظم المواد العضوية الموجودة في الماء تكون اقل تطايراً من المبيدات (اقل ضغط بخارى) مما يجعلها مستقرة في ورق التفريغ . قد يفضل اجراء تنظيف اضافى من خلال الكروماتوجرافى على الالواح الزجاجية أو الغازى . التسامى على درجة ٨٥° م لمدة ٨٥ دقيقة تعطى معدل استرجاع على معظم المبيدات الفوسفورية العضوية وبعض الكلورينية . فى حالة العينات المجهولة يجرى التسامى لمدة ٤٠ دقيقة .

## \* ٨ - تحليل المبيدات :

تتواجد مخلفات المبيدات فى الماء بكميات صغيرة جدا فى حدود النانوجرام وهذا يتطلب استخدام طرق حساسة ودقيقة للإستخلاص والتنقية والتقدير . منعا للتكرار سأشير الى اهم الطرق المستخدمة فى التقدير النهائى للمبيدات حيث تناولت فى ابواب سابقة جميع الطرق بالتفصيل .

أ - الكروماتوجرافى الغازى .

ب - الكروماتوجرافى الورقى ذو الالواح المغطاة بالطبقة الرقيقة .

ج - الاسبكتروسكوبى بالأشعة تحت الحمراء .

د - الاسبكتروسكوبى الخاص بالكتلة .

هـ - الطرق البولاروجرافية .

## REFERENCES قائمة المراجع

- Acree, F., Jr., Beroza, M., and Bowman, M. C. (1963). *J. Agr. Food Chem.* 11, 274.
- Amy, J. W., Chait, E. M., Battinger, W. E., and McLafferty, F. W. (1965). *Anal. Chem.* 37, 1965.
- Benyon, J. H. (1960). "Mass Spectrometry and Its Application to Organic Analysis." American Elsevier, New York.
- Beroza, M. (1965). Abstrs. 149th Meeting Am. Chem. Soc., Detroit, Michigan, April, 1965, p. 16A.
- Booth, R. L. (1963). "Optimum Sampling, Rate and Sample Volume for Quantitative Measurements of organics by the Present Standard Carbon Adsorption Method." U.S. Dept. Health, Education and Welfare, Public Health Service, Div. Water Supply and Pollution, R. A. Taft San. Engrg. Center, Cincinnati, Ohio.
- Bowman, M. C., Acree, F., Jr., and Corbett, M. K. (1960). *J. Agr. Food Chem.* 8, 406-408.
- Bunch, R. L., and Ettinger, M. B. (1965). paper presented at 20th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., Lafayette, Indiana.
- Burtehell, H., and Boyle, H. E. (1964). Preprint. 147th meeting Am. Chem. Soc., Div. of Water and Waste Chemistry, Philadelphia, Pennsylvania. April, 1964, Vol. 4, p. 134.
- Castelli, J. A., and Booth, R. L. (1964). "Metering and Measuring Liquid at Low Flow Rates." U.S. Dept. Health, Education and Welfare, Public Health Service, Div. Water Supply and Pollution, R. A. Taft San. Engrg. Center, Cincinnati, Ohio.
- Cavanagh, L. A. (1963). *Pesticide Res. Bull.* 3, 1. Stanford Research Inst., Menlo Park, California.
- Cohen, J. M., and Pinkerton, C. (1965). Preprint, 150th Meeting Am. Chem. Soc., Div. Water, Air, and Waste Chem., Atlantic City, New Jersey. September, 1965, Vol. 5, p. 20.
- Devlries, D. M. (1965). Abstrs. 149th Meeting Am. Chem. Soc., Detroit, Michigan, April, 1965, p. 6A.
- Farrow, R. P., Elkins, E. R., Jr., and Beachman, L. M. (1965). *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 48, 738.
- Fishbein, L., and Zielinski, W. L., (1965). *J. Chromatog.* 15, 9.

- Hamilton, C. E. (1963). *Water Sewage Works* 110, 422.
- Hindin, E., and Dunstan, G. H. (1963). *Research Rept. 63/12-155, Div. Ind. Res., Washington State Univ., Pullman, Washington.*
- Hindin, E., Hatten, M. J., May, D. S., Skrinde, R. T., and Dunstan, G. H. (1962). *J. Am. Water Works Assoc.* 54, 88.
- Hinjdin, E., May, D. S., and dunstaqn, G. H., (1965). In "Residue Reviews" (F. A. Gunther ed.), Vol. 7, p. 130. Springer, New York.
- Kahn, L. and Wayman, C. H. (1964). *Anal. Chem.* 36, 1340.
- Kantner, T. R., and Mumma, R. O. (1965). *Abstrs. 150th Meeting Am. Chem. Soc., Atlantic City, New jersey, September, 1965, p. 13A.*
- Kawahara, F. K., Eichelberger, J. W., Reid, B. H., and Stierli, H. (1965). *Public Health Service Water Pollution Surveillance System Applications Report No. 16, Dept. H.E.W., P. H. S., R. A. Taft Engrg. Center, Cincinnati, Ohio.*
- Lamar, W. L., Goerlitz, D. F., and Law, L. M. (1965). *Abstrs. 150th Meeting Am. Chem. Soc., Atlantic City, New jersey, September, 1965, p. 27X.*
- Langlois, B. E., Stemp, A. R., and Liska, B. J. (1964). *J. Agr. Food Chem.* 12, 243.
- McCauley, D. F., and Cook, J. W. (1961). In "Instrumental Methods for the Analysis of Food Additives" (W. H. Butz and H. J. Noebels, eds.), p. 83. Wiley (Interscience), New York.
- McKinley, W. P. (1963). In "Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators, and Food Additives" (G. Zweig. ed.) vol. I, p. 227. Academic Press, New York.
- Nair, J. III. and Compton, B. (1966). *Private communication. Syracuse University Research Corp.*
- Nicholson, H. P., Webb, H. J., Lauer, G. J., O'Brien, R. D., Grzenda, A. R., and Shanklin, D. W. (1962). *Trans. Am. fisheries Soc.* 91, 213.
- Phillips, W. F. (1964). *Abstrs, 148th Meeting Am. Chem. Soc., chicago, Illinois, September, 1964, p. 23 A.*
- Reid, B. H., Stierli, H., Henke, C. F., and Breindenbach, A. W. (1964). *Public Health Service Water Pollution Serveillance System Application and Development Report No. 13, Dept. H. E. W., P. H. S., Div. of Water Supply and Pollution Control, Wahsington, D. C.*

- Rollins, R. Z. (1960). proceedings 10 th Convention Agri.. Aircraft Assoc. Inc., Palm Springs, California.
- Rosen, A. A., and Middleton, F. M., (1959). Anal. Chem. 31, 1729.
- Sanderson, W. W., and Ceresia, G. B. (1965). J. Water Pollution control Federation 37, 1167.
- Saunders, R. A., and Williams, H. E. (1963). In "Mass Spectrometry of Organic Ions" (F. W. McLafferty, ed.), p. 354. Academic Press, New York.
- Sigworth, E. A. (1959). Taste and Odor Control J. 25, 4.
- Smith, D. J., and Eichelberger, J. W., (1964). Public Health Service Water Pollution Surveillance System Application and Development Report No. 9, Dept. H.E.W., P.H.S., R. A. Taft San. Engrg. Center, Cincinnati, Ohio.
- Smith, O. D., and Coulson, D. M. (1962). pesticide Res. Bull. 2, 15. Stanford Research Inst., Menlo Park, California.
- Teasley, J. I., and Cox, W. S. (1963). J. Am. Water Works Assoc. 55, 1093.
- Thornburg, W. W. (1963). In "Analytical Methods for pesticides, Plant Growth Regulators, and Food additives" (G. Zweig, ed.), kVol. I, p. 87. Academic Press, New York.
- U.S. Dept. Health, Education, and Welfare (1960). "National Water Quality Network Operating Manual." Public Health Service, Washington, D.C.
- U.S. Dept. Health, Education, and Welfare (1964). " the Identification and Measurement of Chlorinated Hydrocarbon Pesticides in Surface Water," Public Health Service, publ. No. I241, Washington, D.C.
- U. S. Fish and Wildlife Service (1965). Absts. In Water newsletter 7, Sept. 22, 1965, Water Information Center Inc., New York.