الفصـــل الخـامـــس

- تحليل مستحضرات المبيدات وضع الطرق والاختبارات المشتركة

Analysis of pesticide formulations establishment of methods and collaborative testing.

* مواصفات الفاو FAO specifications.
* الحاجة للدراسات المشتركة Needs for collaborative studies
* الحاجة للتناسق أو التوافق The need for harmonization
* حدود التقدير Limit of detection
* الحساسية Sensitivity
* الصلاحية (التكرارية فى اعطاء نفس النتائج) Precision Rerproducibility
* الدقـــة Accuracy
* طرق التحليل وحدود السماح Methods of analysis and tolerances
* الملوثات والمشاكل البيئية Contaminants and environmental problems

تحليل مستحضرات المبيدات .. وضع الطرق والاختبارات المشتركة

Analysis of pesticide formulations : establishment of methods and collaborative testing

معظم الاصدارات والنشرات عن تحليل المبيدات تتضمن موقف مخلفات المبيدات وطرق تقديرها . من الناحية العملية يتساوى فى الاهمية تقدير المادة الفعالة فى المركب النقى او المستحضر . فى السنوات الاخيرة ثم اضافة ابعاد جديدة للمشكلة من خلال المتطلبات التشريعية مع ضرورة تحديد ان بعض الملوثات الموجودة فى المنتجات المصنعة قد تحدث اخطار مؤثرة على الانسان والبيئة . من الناحية التطبيقية يجب ربط تصنيع وبيع المبيدات من حيث التعرض لنظام التاكد من المواصفات والجودة من خلال تقدير المادة الفعالة لأن اى تغير فى محتواها لابد وان يؤثر على اقتصاديات الانتاج واداء المستحضر .

الاعتبار الأول يتمثل فى تحديد نسبة المادة الفعالة Active ingredient content لأن الكفاءة والفعل البيولوجى وكذا معدلات الاستخدام تتوقف على هذه النسبة . تتضمن المواصفات specifications بالاضافة الى محتوى المستحضر من المادة الفعالة A.I. تعريف وتحديد محتوى المبيد من الشوائب اذا كانت ستتداخل مع المادة الفعالة أو ستحدث تأثيرات ضارة على النباتات كما فى مادة البارا – نيتروفينول فى الباراثيون أو اذا كانت ستحدث تآكل فى العبوات أو آلات التطبيق أو تزيد من الانهيار الكيميائى كما فى الدابوكسينات الكلورينية أو النيتروساميات . لابد ان تحدد المواصفات نوعية وكمية المادة الفعالة وتحدد حدود نسبة ونوعية الشوائب الغير مرغوبة .

توضع المواصفات بما يخدم المشترى وتفيد فى مقارنة القطفات الخاصة بالمبيد فى التصنيع وتحدد خطوات التحليل للمادة الفعالة والشوائب وتتضمن طرق التعريض والكشف عن المادة الفعالة وتحدد معايير كيميائية وطبيعية واجبة الاجراء كاختبارات اضافية للتأكد من ملاءمة وصلاحية المستحضرات . كما يجب ان تؤكد المواصفات على صلاحية المركب للاستخدام الموصى به على الهدف المحدد من الناحيتين الكيميائية والطبيعية . على الصانع ان يؤكد ان مركبه يفى بالمتطلبات التى يحتاجها المنتفع والمستخدم النهائى ومن ثم يقدم وينشر المواصفات ولكن فى العديد من الحالات تقوم الهيئات المحلية والدولية باصدار المواصفات خاصة مع المركبات التى انتهت فترة الاحتكار الخاصة بها patents .

* المواصفات قدد تتضمن المبيدات الفعالة والمستحضرات

مواصفات منظمة الغذاء والزراعة FAO specifications

(أ) المصدر (ب) تفاصيل الطرق التى يرجع اليها (حـ) مجالات الاستخدام

(د) معلومات عن طريقة التحليل (هـ) الدراسات المعملية لوضع المواصفات

(و) الدراسات المعملية المشتركة (ز) اى معلومات ضرورية اخرى

لا يمكن ان تكون المواصفات فعالة بدون وجود طريقة تحليل مناسبة وهذه تشمل كذلك الاختبارات الطبيعية للتأكد من ملاءمة المستحضر بنفس اهمية وكفاءة التحليل الكيميائى . الاتفاق على هذه الجزئية والحاجة دعا الى ضرورة التعاون الدولى وتنسيق الجهود بين المشتغلين بتصنيع وتداول والاتجار فى المبيدات . وفى هذا المقام فان الهيئة الدولية للتحليل المشترك للمبيدات

Collaborative international pesticides analytical council (CIPAC)

ورابطة كيمائى التحليل الرسمية Association of official analytical chemists (AOAC) تقود العمل والخطوات التحضيرية للطرق المشتركة .

مواصفات الفاو FAO specifications :

بعد سلسلة من الاجتماعات التى بدأت منذ ١٩٦٥ ثم نشر مجمع عن مواصفات مركبات وقاية النباتات فى عام ١٩٧١ (مرجع – ١) . كان تطور المبيدات من قبل الفاو تتمشى فى نفس الاتجاه الذى وضع قبلا بواسطة منظمة الصحة العالمية WHO والذى نشر تحت عنوان « مواصفات المبيدات المستخدمة فى مجال الصحة العامة عام ١٩٦٧ Specifications for pesticides used in public health . لقد تأكد ان هناك حاجة لاصدار مستقل عن المواصفات بواسطة الفاو FAO لأن المبيدات التى تستخدم فى مكافحة نواقل الامراض التى تضر بصحة الانسان لا تكون مناسبة لوقاية النباتات .

تم اعداد المواصفات بواسطة مجموعة عمل تتكون من الباحثين الرسميين الحكوميين ويمثلهم فنيين ويساعدهم خبراء من هيئة الصحة العالمية WHO وممثلين عن الهيئات الدولية المعنية بالمبيدات كما يجب استشارة علماء الصناعة أو يمكن دعوتهم للتشاور وابداء النصح فى بعض الامور الخاصة . يتم اعداده سواء المواصفات وتوزع للدراسة والتعليق على مجموعة العمل . توضح البيانات فى الجدول (١) نو ع المعلومات التى توزع كمسودة للمواصفات واذا وافق الجميع على ملأءمتها توزع للتعليق على رجال الصناعة والوكالات الحكومية المعنية وبعد الموافقة عليها يعاد توزيعها وتعرض للتوصية بواسطة مجموعة العمل وقد تكون التوصية على الاشكال التالية :

توصية مؤقتة أو غير تجريبية tentative .. تعتمد على وتتطلب الحد الأدنى من المتطلبات وطريقة التحليل التى وضعها صانع المبيد ولا تشتمل على دراسات مشتركة collaborative .

توصية مؤقتة شرطية provisional .. تتطلب او تبنى على توفير طريقة تحليل مشتركة أو مواصفات كاملة للفاو اى انها تتطلب استيفاء جميع المتطلبات الضرورية وطريقة تحليل السيباك .

يتم نشر هذه التوصيات تباعا . تقوم مجموعة العمل بمناقشة المركبات التى ما زالت تحت الاحتكار patented products مباشرة مع الصانع ومع اى خبير ترى المجموعة التشاور والاستفادة من خبراته . فى حالة السلع التى انتهت فترة الاحتكار يكون من الضرورى اجراء تشاور على المستوى الدولى للتأكد من ان جميع الجهات المعنية ابدت الرأى ، يتم التوافق بين الصناعة العالمية ومجموعة العمل من خلال هيئة الجيفاب والخبراء والهيئات الغير مشتركة فى الجيفاب يمكنها حضور اللقاءات وابداء الرأى والتعليقات . لقد وافقت مجموعة العمل على طرق التحليل للتجارب المشتركة وضرورة اتباعها وكذلك وضعت السيباك وجمعية AOAC طرقا فى المتناول والتى يمكن عمل تحويرات فيها بعد الاختبارات المشتركة . السيباك هيئة دولية التكوين ولكن العديد من التقارير تصدر من اللجنة الاستشارية لتحليل المبيدات Pesticides analytical advisory committee (PAC) التابعة لوزارة الزراعة فى المملكة المتحدة والتى تضطلع بتجهيز طرق تحليل مجموعة السيباك للمبيدات النقية والمستحضرات النهائية وبعدها تجهز المواصفات المطلوبة .

بدأت مجهودات المملكة المتحدة فى الرقابة على المبيدات من خلال وضع المواصفات وطرق التحليل بعد الحرب العالمية الأولى وبعد ذلك استمرت مجهودات وزارة الزراعة ورابطة صناع المبيدات الانجليزية لوضع المواصفات وطرق التحليل ولكن ظهور المبيدات الجديدة جعل من هذه المهمة مؤمنة ولتفادى تناثر الجهود هنا وهناك اقترح R. de B Ashworth (١٩٥٧) ضرورة تعيين لجنة قومية فى كل دولة تكون مسئولة عن طرق تحليل المواد الفعالة والمستحضرات المجهزة من المبيدات . يجب اجراء اختبارات مشتركة لطرق التحليل مع التنسيق مع اللجنة الدولية والهيئة الدولية المشتركة لطرق تحليل المبيدات (CIPAC) .

اللجنة القومية البريطانية PAC لها شركاء فى الدول الاوربية فى الاجتماع الأول للسيباك عام ١٩٥٧ حضر بالاضافة الى العلماء الانجليز ممثلين من ايرلندا والمانيا الاتحادية وفرنسا وبعد ذلك زاد ممثلى القارة الاوربية تباعا وتم التوصل لاتفاق مع الفاو FAO على ان تنشر طرق التحليل فى كتاب وقاية النبات الذى تصدره الفاو FAO plant protection bulletin . وفى نفس الوقت توصل ممثلوا الصحة العالمية WHO والسيباك CIPAC للتعاون فى تجهيز هذه الطرق . بعد ذلك زاد تمثيل الدول والهيئات المختلفة فى الاجتماعات ووصل عدد الدول المشاركة الآن ٢١ دولة بالاضافة الى اعضاء معاونون من الرابطة الرسمية لكيميائى التحليل Official assocaition of analytical chemists (AOAC) ومنظمة الغذاء والزراعة التابعة للامم المتحدة (FAO) وهيئة الصحة العالمية (WHO) وستة دول اخرى . كما يحضر الاجتماعات مراقبين من الدول الاخرى

والسوق الاوربية المشتركة . هناك تعاون وثيق مع الجيفاب والمعامل الرسمية والصناعية المعنية بطرق تحليل المبيدات .

* **تتمثل اهداف السيباك فى المجالات الآتية :**

(أ) تعزيز الاتفاق الدولى عن Promote international agreement :

١ – طرق تحليل المبيدات وغيرها من المواد التى يقوم المركز بتقديرها من وقت لآخر .

٢ – الطرق الخاصة بتقدير المواصفات الطبيعية والكيميائية للمبيدات فى الصور النقية والمستحضرات التجارية .

٣ – الطرق الخاصة بالعلاقة بين الفعل البيولوجى والصفات الطبيعية والكيميائية للمبيدات .

(ب) رعاية وتنظيم الطرق الخاصة بالتحليل المشترك الداخلى بين المعامل المهتمة بالموضوع . Inter-laboratory collaborative analysis

من الأهداف الاضافية الدعوة الى واقامة الندوات واللقاءات عن طرق التحليل ونشر الطرق التى ووفق عليها ونشر كتاب المؤتمر بالتعاون مع الهيئات الأخرى (٣) . بالرغم من الاختلاف بين الولايات المتحدة الامريكية واوربا من حيث البداية والتطور كان لابد من تعاون وثيق بين هيئة AOAC والسيباك CIPAC . لقد شرع التعاون فى اللقاء السابع للسيباك عام ١٩٦٣ وفى اجتماع ١٩٧١ بواشنطن ثم الاتفاق على ضرورة تجنب ازدواجية المجهودات ولذلك تقرر أن يعمل السيباك والـ AOACمعا وتم تجهيز دليل العمل المشترك Guidelines for collaboration . لقد ادى مكتب الاتصال الى بدأ العمل المشترك لتطوير الطرق حيث تعاون AOAC و CIPAC ، WHO بما يسمح لأى منهم بتعديل وتطوير طريقة الآخر . مما دعا الى ظهور طريقة CIPAC - AOAC أو AOAC - CIPAC لتوضيح المؤسسة المسئولة عن تطوير الطريقة . لقد تم تصنيف الطرق التى وضعتها السيباك منفردة على انها طرق مؤمنة تستند الى الوثائق Provisional .

الحاجة للدراسات المشتركة Needs for collaborative study :

تم تعريف الرابطة الرسمية لكيميائى التحليل AOAC على انها الرابطة التى تقابل وتلبى الاحتياجات الاولية لجهات التشريع الحكومية والوكالات البحثية لطرق التحليل .. والآن تحاول مد نشاطها ودورها الهام الى النطاق الدولى . من خلال المجهودات اصبحت الدراسات المشتركة من اكثر الوسائل اهمية لضمان صلاحية طرق التحليل ولتقدير مدى الثقة فى الطريقة فى الدراسات المشتركة تزود بعض المعامل (متفق على العدد) بمجموعات متماثلة من العينات التى تتبع فى حدود الطريقة المختارة وهدف هذه الدراسة التأكد من الدقة والمصداقية والحساسية ومدى وحدود التقدير وغيرها من الصفات الخاصة بالطريقة .

هذا العمل يتم بالتنسيق وتوجيهات محكمى الرابطة Associate refree وهم من خيرة العلماء والمتخصصين وهم يعملون كذلك بناء على توجيهات والاشراف الادارى للمحكمين العموم . الحد أو اقل عدد من العينات هو ستة عينات ترسل لخمسة معامل على الاقل للتحليل تبعا للطريقة المختارة . التعريف المتفق عليه للدراسة المشتركة من قبل هيئتى AOAC - CIPAC هو « دراسة خاصة بالتحليل يشترك فيها عدد من المعامل تحلل نفس العينة أو العينات بنفس الطريقة أو الطرق » .

An analytical study involving a number of laboratories analyzing the same sample (s) by the same method (s) for the purpose of validatating the performance of the method (s).

الحاجة للتناسق أو التوافق The need for harmonization :

تعنى هذه المقالة بالدور الأولى الذى تضطلع به السيباك والـ AOAC فى تجهيز طرق تحليل مستحضرات المبيدات . التعضيد القانونى والشرعى للمواد القياسية يجعل من الاهمية استخدام الخطوات المناسبة لتقدير المبيدات . لتفادى تكرار نفس المجهود ولتسهيل وتعضيد التجارة الدولية كان من الضرورى ان يكون قبول وصلاحية الطرق على المستوى والنشاط الدولى ويكون دور السيباك دوليا متناسقا مع ما تقوم به اللجان والهيئات القومية . وكلما ازداد دور النشاط الدولى ودور المؤسسات الدولية يكون من الضرورى والمناسب التركيز على انشطتها وعلاقتها بالكيمياء التحليلية . بالرغم من ان هناك اساس عام لعمليات وخطوات التحليل فقد اتفق على قيام الهيئات الدولية لتطوير الطرق القياسية على اساس الدراسات المشتركة .

فى اللقاء الخاص بتناسق دراسات التحليل المشترك الذى عقد عام ١٩٨١ فى هلسنكى بفنلندا تم دعوة الدكتور H. Egan لمناقشة مختلف الفلسفات التى طرحت لوضع الطرق القياسية للتحليل وتوضيح الحاجة لفحص المعايير المقترحة والموضوعة للحكم على صلاحية الطرق مع الاخذ فى الاعتبار الموقف الدولى فى هذا الشأن . تم استعراض المشاكل التى حدثت فى غياب التنسيق بين الجهات المشتركة فى الدراسة . والجهات التى لم تشارك فى الدراسة ليست فى حاجة الى تحديد ما اذا كانت الطرق تناسبها أم لا . ولا خلاف على بعض المعايير الخاصة بالتحليل مثل الدقة accuracy والصلاحية precision والتكرارية repeatability واعطاء نفس النتائج مع التكرار reproducibility وحدود التقدير وكذا فهم جميع المعايير التى تقبل على اساسها الطريقة . لقد اقترحت التعريفات التالية فى طرق التحليل المناسبة :

+ حدود التقدير limit of detection .. أصغر أو أقل تركيز (أو كمية) من المواد التى يمكن تحديدها بصورة مؤكدة عند اجراء خطوات التحليل الكامل .

+ الصلاحية (التكرارية فى اعطاء نفس النتائج) precision (reproducibility) ... الاتفاق فى النتائج المتحصل عليها من تنفيذ خطوات التحليل مرات عديدة تحت نفس الظروف فى المعامل المختلفة .

+ الدقة accuracy .. الإتفاق بين القيمة الحقيقية للتقدير ومتوسط قراءات التحليل التى يتحصل عليها من اجراء خطوات التجريب مرات عديدة وهذه يجب ان تتضمن اكبر عدد من التحاليل والنتائج ما أمكن .

من المشاكل الاخرى ما يتعلق باسلوب وكيفية وصف طرق التحليل description الدراسات المشتركة التى تستخدم بواسطة AOAC لتعضيد طرق التحليل تبنى على الطرق المجهزة فى نماذج قياسية التى فيها يتم الوصف الدقيق للأجهزة والجواهر الكشافة وطرق وخطوات التحليل . فى السنوات الاخيرة تم تزويد المعامل بانواع مختلفة من الاجهزة المتقدمة المعقدة والباهظة التكاليف حتى تصبح قادرة ومتمشية مع متطلبات التحليل والمهام المطلوبة منها . هذا الوضع جعل من الصعب اجراء دراسات مشتركة بناء على وصف دقيق ومحدد للأجهزة والأدوات مثل اعمدة الكروماتوجرافى . وحديثا ساد الاتجاه من قيم AOAC لكتابة طرق التحليل باسلوب عام واجراء دراسات مشتركة لهذه الطرق توضح تفصيلات الطرق بناء على معايير الاداء وليست على الاجهزة المتخصصة والجواهر الكشافة . لذلك على القائم بالتحليل ان يختار اى جهاز أو أى ظروف تقدير طالما تحصل على اداء جيد ومقبول . طالما كانت هناك العديد من الطرق مكتوبة بهذا الشكل العام وتعرضت لاجراء العديد من التحويرات من قبل القائمون بالتحليل بصورة تختلف من معمل لآخر اصبحت هناك حاجة مستمرة للتأكد من صلاحية الدراسات المشتركة فى نطاق الوصف العام للطرق .

طرق التحليل وحدود السماح Methods of analysis and tolerances :

من الشائع استخدام الطرق الغير متخصصة Non-specific لتقدير المواد الفعالة من المبيدات . تستخدم طريقة الكشف عن الكلورين الكلى أو محتويات الحموضة لتقدير احماض الفينوكس الكانويك . لقد تم احلال هذه الطرق بغيرها من الطرق المتخصصة مثل الكروماتوجرافى الغازى ولكن فى غياب هذه الطرق المتخصصة كما فى مبيدات المانيب والزينيب وغيرها من مشتقات الايثلين داى ثيوكربامات يمكن إستخدام الطرق الغير مباشرة .

يمكن تحديد اهمية الطرق المتخصصة بناء على الاعتبارات الخاصة بالنشاط الحيوى . تحليل الملائيون بطريقة الفوسفور الكلى او الطريقة اللونية قد تعطى ارقام عالية كثيرا وبشكل معنوى مقارنة بطريقة الكروماتوجرافى الغازى . هذا مهم من ناحية النشاط البيولوجى ويحدد اهمية وضرورة تحديد طريقة التحليل اذا تم توصيف محتوى المادة الفعالة من قبل المشترى .

هناك حدود مسموح بها تختلف فيها النتائج الفعلية للتحليل اى محتوى المادة الفعالة المقدرة

عن القيمة الاصلية المفروض وجودها فى العينة محل التحليل وهذا بسبب تعرض طرق التحليل لأخطاء فى التنفيذ واختلاف فى ظـــروف التصنيع بما يؤدى الى عدم تجانس المنتج النهائى .

الحدود المسموح بها يطلق عليها tolerance وهى تمثل الانحراف عن القيمة المعلنة وهى تتأثر بالعوامل التالية :

أ – تكرارية وصلاحية الطريقة .

ب – خطأ العينات فى المنتج .

ج – احتياجات المشترى .

جدول (٢) : آثار الملوثات فى المبيدات النقية والمستحضرات .

الديوكسينات الكلورينية والبينزوفيران

الايزوملاثيون

النيتروساميينات

الازوبنزين الكلورينية والأزوكسى بنزين

الايثلين ثيويوريا

الموثات والمشاكل البيئية Contaminants and environmental problems :

يجب ان يؤخذ فى الاعتبار موقف مخلفات المبيدات وتأثيراتها البيئية ليس فقط ما يتعلق بالمواد الفعالة ولكن المواد الاخرى الموجودة معها والتى تعتبر شوائب . ان تعريف مخلفات المبيد كما وضعته هيئة إتحاد كيمياء المبيدات IUPAC هو « اى مادة او مخلوط من مواد فى أو على أى وسط من جراء استخدام المبيد وهو يشمل اية مشتقات مثل نواتج الانهيار والتحول ونواتج التمثيل ونواتج التفاعل والشوائب . ان اهمية وخطورة هذه المخلفات تتوقف على السمية الاساسية للمادة ودرجة التعرض . بناء على هذا التعريف فان المواد المرتبطة بالمبيد فى المستحضر يجب ان تؤخذ فى الاعتبار على انها مخلفات للمبيد pesticide residues . من الأهمية توفر معلومات لتحديد وحسم ما اذا كان استخدام المبيد سيؤدى الى حدوث مخلفات فى المحصول أو السلعة ليس فقط على اساس المادة الفعالة ونواتج التحول ايضا وانما تشـــمل النواتج الثانويـــة عند التصنيـــع والملوثات الاخرى .

فى السنوات الاخيرة برز عدد كبير من هذه المشاكل كما هو واضح فى الجدول (٢) . متطلبات تسجيل المبيدات كما اعدتها وكالة حماية البيئة الامريكية EPA تحدد هذه الموضوعات التى تدخل فى نطاق المشاكل التشريعية . من المهم معرفة تركيب المبيدات المستخدمة على ان

يتضمن ذلك الملوثات الرئيسية المرتبطة بها لتقدير دورها وتأثيراتها على البيئة ولكن بالرغم من ان التأثير الكمى للملوثات يتناقص فان التأثيرات التوكسيكولوجية المقابلة تزيد وتعتبر مطلبا اساسيا اذا كان التحليل الكمى مطلوبا فى المستويات المنخفضة . تحدد التشريعات فى الوكالة Agency ان جميع الشوائب التى تنتج فى تصنيع المنتجات النهائية اذا زادت كميتها عن ٠,١ ٪ من المركب بالوزن لا بد ان تعرف . بالاضافة الى ذلك فان الوكالة تتطلب تحليل كيميائى كل حالة على حدة اذا كانت بيانات التصنيع وغيرها من كيمياء المركب تقترح وجود مستويات منخفضة من الشوائب ولكنها ذات سمية عالية (المرجع – ١٢) .

لقد تم وضع هذه الاقترابات والتشريعات بسبب ان التقديـــرات الميكروبية خـــارج الخلايا In-vitro للتمييز بين كفاءة وفعالية المبيدات من حيث تأثيرها الورائى السام للمستويات الواطية تعطى نتائج مضللة موجبة أو سالبة . لقد ادى العديد من المشاكل التطبيقية والعملية الى تطوير هذه التوصيات . بعض التأثيرات الضارة والمعاكسة مثل الضرر الغير متوقع على النباتات تعطى مؤشرات على ان بعض المركبات تحتوى على شوائب تصنيع او ملوثات تؤثر على حساسية النباتات المعاملة بها او النباتات المجاورة كما فى حالة مبيدات الحشائش من مجموعة الفينوكس التى تعطى استرات متطايرة عندما يحدث لها استرة مع الكحولات ذات الاوزان الجزيئية المنخفضة .

لقد صاحب ظهور التأثيرات الضارة المعاكسة للملوثات تقدم معنوى فى طرق التحليل وقد يساير هذا التزامن فى خط متوازى كما فى الديوكسينات الكلورينية والنيتروساميات . الديوكسينات الكلورينية عبارة عن احلال كلورينى بمركب dibenzo - o - dioxins ومن اكثر مشابهاته سمية المشابه 2, 3, 7, 8 - tetrachlorodibenzo - p - dioxin (TCDD) لقد وجدت الديوكسينات الكلورينية والداى بنزوفيوران الكلورينية ومشابهاتها فى العديد من الفينولات الكلورينية بدرجة تتوقف على المصدر وظروف التخليق . العديد من المراجع تضطلع الآن بمشاكل الديوكسينات والمستويات المنخفضة الواجبة التقدير والكشف عنها فى المبيدات المرتبطة بهذه المجموعة البنتاكلوروفينول (PCP) الذى يستخدم فى حفظ الاخشاب وكذلك مركب 2, 4, 5 - T والاول PCP يلقى اهتمام البحاث لأنه مصدر العديد من الملوثات السامة . لقد اجريت دراسات طويلة للتأكد من دور البنتاكلورفينول عند معاملة الاخشاب وموت الدجاج باعداد كبيرة عندما عزل المركب الهالوجينى عالى السمية 1, 2 , 3, 6 , 7, 8 - hexachloro di-benzo - p - dioxin (HCDD) من الدهون المسممة . قد يحدث تكوين لمشتق TCDD اثناء التحلل لقلوى لرابع كلوريدا لبنزين الذى يتحول الى تراى كلوروفينول على درجة حرارة المعمل تحت ضغط . حدوث الوفاة فى الثدييات من جراء التعرض لمركب 2, 4, 5 - T لاقى الاهتمام وقد تأكد ان التسمم يرجع الى وجود ملوث TCDD مما دعا الى التشريع بالا يزيد محتوى الـ TCDD فى مركب 2, 4, 5 - T عن ٠,١ جزء فى المليون . وفى عام ١٩٨٠ نجحت الصناعة فى تقليل كمية هذا الملوث الى ٠,٠١ جزء فى المليون .

المبيد الحشرى الملاثيون diethylophosphorodithoate - 0.0 للداى ايثيل مركابتوسكسينات يستخدم على نطاق واسع فى جميع انحاء العالم خاصة لمكافحة ناقلات الامراض مثل البعوض . لقد حل هذه المركب محل الـ د د ت وسادس كلوريد البنزين بعد ما زادت مقاومة الحشرة لهذه المركبات ... لقد ساد اعتقاد من الامان العالى لهذا المركب ولكن فى عام ١٩٧٦ حدثت حالات رهيبة من التسمم على العمال المشتغلين بمكافحة بعوض الملاريا وصلت الى ٧٥٠٠ حالة فى باكستان وكانت الاعراض متماثلة تماما لأعراض المبيدات الفوسفورية العضوية وقد لوحظت مع ٣ مستحضرات . يؤدى التطبيق الردئ وعدم اتباع التعليمات الى ملامسة المبيد للجلد وامتصاص المبيد . ولقد تم دراسة مواصفات مستحضرات الملاثيون وثباتها خلال التخزين تحت الظروف الإستوائية ، ولقد اوضحت نتائج التحليل ان هذه المستحضرات بها نسبة عالية جدا من الأيزوملاثيون بمقدار اكثر من ٢ ٪ مما يحدث سمية عالية للثدييات .

اثبتت الدراسات العلاقة الوثيقة بين نسبة الايزوملاثيون وعملية تكوين المشابهات والسمية على الثدييات وتم استنتاج ان زيادة السمية ترجع الى المواد الخاملة الموجودة فى المستحضرات . حدث العكس مع المبيد الفوسفورى الفينيتروثيون حيث انه بالرغم من تكوين مشابه S - methy ismor اثناء التخزين الا ان السمية لم تزداد . يمكن الكشف عن الايزوملاثيون باستخدام اجهزة الكروماتوجرافى الغازى ولقد اوصت منظمة الصحة العالمية WHO ان نسبة هذا المشابه فى مستحضر ٥٠ ٪ مسحوق يجب الا يتعدى ٠,٩ ٪ بعد ٦ أيام من التعريض على درجة حرارة ٥٥ °م .

العديد من مركبات النيتروسيامينات nitrosamines معروف عنها تأثيرها الطفرى أو السرطانات على حيوانات التجارب لذلك كان من الضرورى تحديد مصادر هذه الكيميائيات فى البيئة . وجود النتيروزامينات فى مستحضرات المبيدات تنتج عادة من النواتج الثانوية لخطوة النترزة أو التفاعل بين املاح الامين لبعض المبيدات والنتريت المستخدم كمثبط للتآكل فى المستحضر .

المبيدات الفطرية من مجموعة Ethylene bisdithiocarbamate (مانكوزيب ، مانيب ، نابام ، زينيب ... الخ) قد تتكسر فى المحاليل المائية وتنتج الايثيلين يوريا وغيرها من نواتج الانهيار . يسبب هذا المركب (ETU) ورم فى الغدة الدرقية فى حيوانات التجارب كما يسبب تشوهات فى العمود الفقرى teratogenic وتأثير طفرى mutagenic . اظهرت نتائج التحليل لمستحضرات المبيدات الفطرية ان مركب ETU يوجد كشوائب كما قد ينتج مع بعض المستحضرات اثناء التخزين والتداول .

لذلك نقول ان الملوثات الموجودة فى المواد الفعالة أو فى المستحضرات النهائية قد تحدث من جراء التفاعلات مع مكونات المستحضرات او من خلال التغير الذى تحدثه ظروف التخزين وهذا يستدعى وضع طرق خاصة للتحليل للكشف عن هذه المواد .

Literature cited المراجع

1 . FAO working party of experts on the official control of pesticides : Section B (specifications), FAO agricultural development paper, No. 93, "Manual on the use of FAO specifications for plant protection products", Food and agricultural organization of the United nations, Rome, 1971.

2 . "Specifications for pesticides used in public health", World Health Organization, Geneva, 1967.

3 . Ashworth, R. deb., Henriet, J., Lovett, J. F., CIPAC Handbook Vol. I, Raw G.R., Ed., Collaborative International Pesticides Analytical Council, Ltd., Harpenden, Hertfordshire, England, 1970.

4 . Lovett, J. F. in "collaborative Interlaboratory Studies in Chemical Analysis" (IUPAC Symposium Series), Egan H. and West T. S., Eds., Pergamon Press, Oxford, d1082, p. 139.

5 . "Guidelines for Collaboration between the Association of Official Analytical Chemists (AOAC) and the Collaborative International Pesticide Analytical Council (CIPAC)", J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1974, 57, 447 - 9.

6 . Association of Official Analytical Chemists, Handbook for AOAC Members d(5th Edition), Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, 1982, p. 28.

7 . Analytical Chemistry 1978, 50, 337A - 340A.

8 . Egan. H. in "Collaborative Interlaboratory Studies in Chemical Analysis" (IUPAC Symposium Series), Egan, H., and Wlest, T.S., Eds. Pergamon press, Oxford, 1982, P. 3.

9 . Kane, P.F., Stridngham, R.W., J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1983, 66, 513.

10. Kane, P. F., "Instrument Specification in Official Methods : A discussion", the referee (A.O.A.C.), 1983, 6, (9) 4.

11. Bates, J.A.R., Pure and Appl. Chem. 1982, 54, 1361.

12. U.S. Environmental Protection Agency Pesticides Registration; Proposed Data Requirements, 24, Nov. 1982, 40 CFR Part 158, Federal Register 1982, 41 (227) 53182.

13. Metcalfe, L.D., J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1972, 55, 542.

14. Woolson, E.A., Thomas, R.F., ensor, P.D.J., J. Agric. Food Chem. 1972, 20, 351.

15. Courtney, K.D., Gaylor, D.W., Hogan, M.D., Falk, J. J., Bates, R.R., Mitchell, I., Science 1070, 163, 864.

16. Baker, E.L., Jr., Warren, M., Zack, M., Dobbin, R.D., Miles, J. W., Miller, S., Teeters, W.R., The lancet 1978, 31 - 34.

17. miles, J. W., Mount, D.L., Starger, M.A., Teeters, W.R., J. Agric. Food Chem. 1979, 27, 421.

18. Kearney, P. C., Pure and Appl., 1980, 52, 499 - 526.

19. Bunce, N.J., Corke, C.T., Merrick, R.L., Bright, J. H., Chemosphere 1979, 8, 283.

20. Sundström, G., Jansson, B., Renberg, L., Chemosphere, 1978, 7, 973.

21. Vettorazzi, G., Residue Reviews, 1977, 66, 137.

22. bontoyan, W. R., Lookerd, J. B., Kaikser, T. E., giang, P., Olive, M.B., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1972, 55, 923.

23. Bontoyanm W. R., Looker, J. B., J. Agric. Food Chem., 1973, 21, 338.