الفصل الخامس

سلوك المبيدات فى البيئة الزراعية والنماذج التى تمكن من التنبؤ بها

* الأهمية التنظيمية لتعليمات وكالة حماية البيئة الأمريكية الخاصة بدراسات سلوك المبيدات فى البيئة.
* الاتجاهات التجريبية المتقدمة لتقدير تعرض النظام البيئى والماء الأرضى.
* وضع نماذج ذات صلاحية لتقدير تعرض البيئة الأرضية.
* التصميم الهندسى لكائنات التربة الدقيقة كى تحلل المبيدات.
* مصادر وحركة ومآل مبيدات الآفات فى الهواء.
* سلوك المبيدات فى الماء.
* سلوك المبيدات فى التربة.
* هل تعانى الأراضى من مبيدات الآفات.

الأهمية التنظيمية لتعليمات وكالة حماية البيئة الأمريكية الخاصة بدراسات سلوك المبيدات فى البيئة

Regulatory importance of EPA guidelines for Environmental Fate studies

فى بداية التسعينيات أعلنت الحكومة الفيدرالية للولايات المتحدة الأمريكية الحاجة الى تنظيم تداول مبيدات الآفات على المستوى الفيدرالى، واستتبع ذلك وضع القانون الخاص بالمبيدات الحشرية عام ١٩١٠ . ولقد استهدف هذا القانون منع وصول السلع المغشوشة الى الأسواق. وتبع هذا القانون الفيدرالى للمبيدات الحشرية والفطرية والقوارض عام ١٩٤٧ والذى يختصر Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act (FIFRA) والذى تناول قواعد وشروط التسجيل الفيدرالى للمبيدات بما فى ذلك البطاقة التى توصف جميع محتويات المبيد ثم حدث تعديل للقانون فى أعوام ١٩٦٤، ١٩٧٢ تضمن اعتبارات الأمان للكائنات الغير مستهدفة كشرط للتسجيل. ولقد وصف القانون المعدل عام ١٩٧٢ عدة تقنيات ضرورية لتسجيل المبيد والسماح باستخدامه فى الولايات المتحدة الأمريكية .. نذكر منها ما يلى :

Willa Y. Garner and Samuel M. Greeger

Hazard Evaluation Division, OPTS, US Environmental protection Agency, Washington, D.C. 20460, USA

* ينص القسم ٣ جـ (٥) الخاص بالتسجيل الغير مشروط على السماح باستخدام المبيد فى أى مكان فى الولايات المتحدة الأمريكية ..

* القسم٣جـ(٧) يختص بالتسجيل المشروط Conditional registration الذى يسمح:

(أ) باستخدام المبيد الذى يماثل فى التركيب أو الأهمية مركب آخر مسجل ولنفس الهدف للتطبيق شريطة ألا تحدث زيادة مؤكدة فى الأضرار التى قد تحدث على أى من مكونات البيئة، (ب) تعديل هوية تسجيل مبيد بما يسمح باستخدامات جديدة له، (جـ) استخدام مادة فعالة جديدة لفترة كافية من الوقت للحصول على البيانات المطلوبة. وقبل التسجيل المشروط سواء أ، ب، جـ يجب أن تتأكد وكالة حماية البيئة من عدم احتمال حدوث أية أضرار جانبية ضارة على أى من مكونات البيئة.

* فى القسم ٢٤ جـ تخول أى من الولايات المتحدة حق استخدام المبيد المسجل فيدراليا فى هدف جديد لمجابهة أحد المتطلبات المحلية شريطة ألا يكون قد سبق ايقاف أو الغاء التسجيل ضد هذا الهدف من قبل الوكالة. ويشترط القانون ضرورة تحديد الحدود المسموح بتواجدها «حدود الأمان tolerance » أو وجود نص يعفى من هذه الحدود قبل التسجيل بالاستخدام على المواد الغذائية والأعلاف.

* ينص القسم (١٨) على امكانية قبول المركب للتطبيق المؤقت فى حالة الطوارئ فى أى ولاية أمريكية بشرط أن يسمح باستخدام المبيدات المسجلة فعلا تحت هذه الظروف.

* فى القسم (٥) يقبل تجريب المبيد بهدف تجميع بيانات ونتائج وتدعيم التسجيل فى أقسام أخرى. واذا كان الاستخدام يتضمن المواد الغذائية أو الأعلاف يمكن وضع حدود الأمان بصورة مؤقتة. وعادة يوافق على التجريب فى حوالى ٥٠٠٠ فدان أو أقل والمطلوب فى هذا القسم الحد الأدنى من البيانات.

* وهناك حالات خاصة توافق عليها وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA تتطلب استخدام الكيميائيات المسجلة فى حدود ضيقة ومثال ذلك التطبيق فى مساحات صغيرة بما لا يعتبر كافيا من الناحية الاقتصادية (الوقت والتكاليف) للحصول على البيانات المدعمة للتسجيل لمكافحة آفة على نطاق صغير وتحديد حدود الأمان وتقليل الأخطار. والسبب فى هذه التسهيلات أنه لو تركت المركبات محدودة الاستخدام لقانون العرض والطلب فانها لن تجد فرصة دخول السوق أو البقاء فيه مما يقلل من تنوع المواد الغذائية وغيرها من المنتجات فى الأسواق. ومن ثم فان القانون الفيدرالى المعدل وسياسة الوكالة حددت متطلبات التسجيل والبيانات المطلوبة على أساس تحديد مدى الاستخدام وأسلوب التطبيق ودرجة تعرض الانسان والبيئة الشاملة للمبيد. وتقع أعباء البيانات الأخرى على المنتج الرئيسى للمادة الفعالة للمبيد وليس على عاتق من يقوم بالاستخدام المحدد للمركب.

والبيانات المطلوبة لتدعيم استخدام المبيد فى أمريكا تختلف تبعا للتقنية المطلوبة (أقسام ٣ (جـ)(٥) ـ٣ (جـ)(٧) ـ٥، ١٨ أو ٢٤ (جـ) وكذلك مجال الاستخدام المقترح (المبيد/ المحصول) وطريقة التطبيق (جوى ـ أرضى ـ معاملة تربة...) وبوجه عام تتناقص المتطلبات تبعا للتقنيات المطلوبة على النحو التالى (جدول ـ١).

٣(جـ) (٥) ، مع (جـ)(٧) ، ٢٤(جـ) ، ١٨ ، (٥)

أما بالنسبة لمجالات الاستخدام المقترحة تتناقص البيانات المطلوبة تنازليا كما يلى :

«المحاصيل الحقلية -> محاصيل الفاكهة -> استخدامات الغابات -> استخدامات على غير المحاصيل -> استخدامات الصوب الزراعية -> الاستخدامات خارج المبانى».

ومن أهم شروط السماح باستخدام المبيد تحت أى من التقنيات السابقة يتطلب توصيف وتعريف الكيمياء البيئية للمبيد بمعنى تحديد سلوكه فى المكونات البيئية

خاصة الانهيار، كما ترسل نسخة من هذه النتائج والبيانات الى الفروع الأخرى فى HED لتقييم الضرر المتوقع من مخلفات المبيد. والسلوك يتضمن النقاط التالية كما هو موضح فى الجدول رقم (١).

١- التحلل المائى Hydrolysis

تسمح المعلومات الخاصة بالتحلل المائى للمبيدات ونواتج انهيارها للوكالة لتحديد ما اذا كان المركب الأصلى ونواتج تكسيره سيظل ثابتا فى البيئة وعلى أية صور مع الأخذ فى الاعتبار أهميتها التوكسيكولوجية. ويفضل أن تجرى الدراسات باستخدام الصور المشعة من المركبات الفعالة (a.i.) عند مستوى تركيزات معلومة لاتزيد عن ٢٥٠ جزء فى المليون وذلك لتقدير حركية التفاعلات والسماح بتعريف نواتج التحلل المائى. واستخدام الصور المشعة يساعد على سهولة استكشاف وضع الاتزان للمبيد وتعريف نواتج الانهيار على مستويات تقوية بسيطة عما اذا استخدمت المواد الفعالة الغير مشعة. وكذلك يجب أن تجرى الدراسات فى الظلام لمدة لا تتجاوز ٣٠ يوما على درجة حرارة ٢٥ ± ١م ودرجات حموضة ٥، ٧، ٩.

٢- التحلل الضوئى فى الماء Photolysis in water

قد يؤدى تعريض المبيد للضوء الى تكوين نواتج تتساوى أو تفوق أو تقل عن المركب الأصلى فى التأثيرات البيولوجية. وحيث أن معظم المبيدات تتعرض للماء خلال التخفيف أو عند سقوط المطر أو جريان المبيد فى المجارى المائية والبرك فان دراسة التحلل الضوئى فى الماء مطلوب لتحديد معدل انهيار المبيد ونواتج تكسيره والتى قد تكون ذات أهمية توكسيكولوجية. وتجرى الدراسات على المادة الفعالة (a.i.) فى الماء المقطر والغير متأين وبتركيزات تكفى لتحديد حركية التفاعلات وتعريف نواتج التحلل. ولزيادة ذوبان المبيد فى الماء يمكن استخدام مذيبات مساعدة بتركيزات قليلة ما أمكن (أقل من ١ ٪). وتعريض المبيد يجب أن يتم فى ضوء الشمس المباشر أو تحت

نظام يحاكى الطبيعة حتى نصل الى نصف فترة الحياة أو يتم التعريض بحد أقصى ٣٠ يوما على درجة حرارة ثابتة تقع بين ٢٠ـ٢٥°م.

٣ـ التحلل الضوئى على سطح التربة Photolysis on soil surfaces

تصل المبيدات للتربة من جراء التطبيق المباشر أو من تساقط المبيد على سطوح الأوراق المرشوشة. وبناء على ذلك لابد من دراسة التحلل الضوئى للمبيدات على أسطح التربة لتحديد معدل الانهيار للمركب الأصلى ونواتج الانهيار وبعضها يتميز بالأهمية التوكسيكولوجية. وتجرى الدراسات على المبيد الفعال (a.i.) والتى تخلط بالتربة وبتركيزات تسمح لتعريف حركية التفاعلات وتعريف نواتج التحلل والتعريض يكون فى الضوء الطبيعى أو تحت ظروف تحاكى الطبيعة حتى الوصول لنصف فترة الحياة أو يتم التعريض بحد أقصى ٣٠يوما على درجة حرارة ثابتة فى حدود من ٢٥ـ٣٠°م.

٤ـ التحلل الضوئى فى الصورة البخارية Photolysis in the vapor phase

يمكن أن توجد المبيدات فى الصورة البخارية بعد المعاملة نتيجة لتبخر المذيب قبل وصول المبيد للهدف أو نتيجة لتطاير المبيد نفسه من على السطح المعامل. وفى بعض الحالات تطالب وكالة حماية البيئة الأمريكية الدراسات الخاصة بالتحلل الضوئى فى الصورة البخارية لتحديد أى مركب يوجد فى هذه الصورة بعد المعاملة وذلك لحماية من يدخلون المناطق المرشوشة أو يدخلون الصوب المعاملة بالمبيد. وتجرى الدراسات على المبيد الفعال (a.i.) وبتركيزات كافية للسماح بتعريف نواتج التحلل الضوئى. ويتم التعريض لضوء الشمس الطبيعى أو نظام يحاكيه على درجة حرارة ثابتة (٣٠°م)، ويجرى تحليل عينات الهواء على أربعة فترات منها واحدة على الأقل بعد الوصول لنصف فترة الحياة أو بعد ٣٠يوما أيهما يأتى أولا. ولايجب أن تستمر الدراسة لأطول من ٣٠يوما.

٥ـ التمثيل الهوائى فى التربة Aerobic soil metabolism

تجرى هذه الدراسات لتحديد ثبات المادة الفعالة فى التربة وطبيعة ودرجة تكوين نواتج الانهيار والتى يحتمل تعرض النباتات التالية أو الكائنات الغير مستهدفة لمخلفاتها. وتستخدم فى هذه الدراسات نوعا واحدا أو أكثر من الأراضى تبعا للطبيعة الجغرافية للمناطق التى سيستخدم فيها المبيد. ويجرى تقوية التربة باضافة تركيزات من المادة الفعالة تسمح بتحديد اختفاء المبيد وتكوين واختفاء وتعريف نواتج الانهيار. ويؤخذ فى الاعتبار احتمال تكوين مركبات متطايرة وهذه يجب مسكها. وتجرى التجارب فى الظلام على درجات حرارة بين ١٨ـ٣٠°م وتحت رطوبة تمثل ٧٥٪ من الرطوبة التى تظل فى التربة بعد ازالة الرطوبة بالتفريغ عند ٠,٣٣ bar للتربة المشبعة. وبناء على طبيعة الاستخدام تستمر التجربة من ٦ـ١٢ شهرا.

٦ـ التمثيل اللاهوائى فى التربة Anaerobic soil matabolism

بعض المبيدات تجابه فى البداية ظروف لاهوائية فى التربة نتيجة لدفنها فى التربة أو تسربها خلال الطبقات السفلى، وحيث أن الانهيار اللاهوائى فى التربة ينتج نواتج ومستويات مختلفة من الممثلات عما يحدث فى الظروف الهوائية تحتم دراسة التمثيل تحت هذه الظروف. وتجرى الدراسات على المواد الفعالة (a.i.) عن طريق معاملة التربة (نفس التجربة التى استخدمت فى دراسات أثر الظروف الهوائية) بتركيزات كافية للكشف عن اختفاء المركب وتكوين أو اختفاء نواتج التمثيل. وتخزن التربة المعاملة بالمبيد لمدة ٣٠يوما فى ظروف هوائية تغمر بالماء أو تعامل التربة بغاز خامل عادة النتروجين. وخلال ٦٠يوما من التحضين اللاهوائى يجب أخذ عينات من الأرض والماء ونواتج التطاير.

٧ـ التمثيل الهوائى فى البيئة المائية Aerobic aquatic metabolism

يجب تقدير سلوك المبيد فى الظروف الهوائية المائية. ويصمم النظام البيئى المائى

بخلط التربة بالماء فى المعمل حيث تعامل التربة بالمبيد النقى بتركيزات كافية لتقدير اختفاء المبيد وظهور واختفاء نواتج تمثيله. وتؤخذ عينات دورية من الطين والماء للتحليل. وتجرى التجربة فى الظلام على درجة حرارة ثابتة من ١٨ـ٣٠°م وتدوم بما لا تزيد عن ٣٠يوما.

٨ـ التمثيل اللاهوائى فى البيئة المائية Anaerobic aquatic metabolism

يؤدى استخدام المبيد فى البيئة المائية الى تعرضه للظروف اللاهوائية فى قاع الوسط (الطين) وقد يبقى أو ينهار المبيد الفعال تحت هذه الظروف منتجا مركبات ذات أهمية توكسيكولوجية قد تؤثر على الكائنات الغير مستهدفة مثل السمك والمحاصيل المروية. وتجرى التجارب باضافة المبيد الفعال الى التربة/ القاع (كما تم فى الدراسات تحت الظروف الهوائية) التى سبق غمرها بالماء لمدة ٣٠يوما. وتجرى التجارب فى الظلام على درجة حرارة ثابتة من ١٨ـ٣٠°م. تؤخذ عينات دورية من التربة والقاع والماء وتحلل حتى يتم الحصول على نظام الانهيار وتكوين واختفاء نواتج التمثيل خلال فترة لا تزيد عن عام.

٩ـ التسرب Leaching

قد تتسرب نواتج انهيار المواد الزراعية خاصة المبيدات وتلوث الماء الأرضى. ويقوم المسئول عن تسجيل المبيد بدراسة هذا العامل بواحد أو أكثر من الطرق الثلاثة الآتية : (أ) دراسة عن طريق الكروماتوجرافى الرقيق باستخدام التربة (TLC) ، (ب) دراسة عن طريق أعمدة التربة (soil column) ، (جـ) دراسة الاتزان بين الادمصاص والانفراد batch equilibrium (adsorption/desorption)

١٠ـ التسرب المزمن Aged leaching

كما سبق القول قد تتسرب بعض نواتج انهيار المبيدات وتلوث الماء الأرضى.

ولتقدير ذلك يخزن المبيد النقى لمدة ٣٠ يوما تحت ظروف هوائية مع أحد أنواع التربة التى استخدمت فى دراسة التمثيل الهوائى. ويؤخذ محلول من هذه التربة المخزنة ويوضع فى قمة عمود من نفس التربة ولكنها غير معاملة بالمبيد وتجرى عليها اختبارات التسرب كما سبق.

١١ـ التطاير Volatility

المبيدات التى يحدث لها تعرض كبير عن طريق الاستنشاق تتطلب تجارب وبيانات عن التطاير حالة بحالة تبعا للخواص الطبيعية والكيميائية للمادة الفعالة وطبيعة مكان المعاملة والسمية عن طريق الاستنشاق وغيرها من العوامل الأخرى. ويستخدم هنا المنتج النهائى لتقدير معدل تطاير المادة الفعالة من التربة تحت الظروف المعملية التى تماثل ظروف التطبيق. وبناء على نتائج الدراسة قد تطلب الوكالة اجراء دراسات فى الصوب أو الحقل.

١٢ـ اختفاء المبيد فى الحقل Field dissipation فى التربة والتربة/القاع والماء وكذلك فى النباتات

تحدد الدراسات المعملية (التحلل المائى ـ التحلل الضوئى ـ التمثيل فى التربة) أى المركبات تتكون من تحول المبيد وعند أى وقت من المعاملة ومع أى تركيزات ومن ثم تتحدد نوعية المركبات التى تتناولها الدراسة فى الحقل. ومن المؤكد أن العديد من المركبات التى تعرف فى المعمل لاتوجد فى تجارب الحقل تحت ظروف التطبيق. وتتضمن شروط التسجيل والتداول تحديد مستويات مخلفات المبيد الفعال ونواتج تكسيره فى الدراسات الحقلية وليس تلك التى وجدت فى الدراسات المعملية. ويجب أن تكون الدراسة على أماكن مختلفة اعتمادا على الغرض من التطبيق. وفى الحالات التى يستخدم فيها مبيدين أو أكثر فى مخلوط تتطلب البيانات من قبل الوكالة التأكد

من أن ثبات مكونات المخلوط كل على حده لن يتأثر من هذا الوضع (المخلوط مباشرة أو بالتتابع).

١٣- تعاقب المحاصيل Rotational crops

المبيدات الزراعية ونواتج انهيارها قد تظل ثابتة فى التربة ومن ثم تكون صالحة للامتصاص بواسطة المحاصيل المتعاقبة. ولتقدير هذا الوضع تجرى دراسة معملية تستخدم فيها المبيد المشعع. يوضع المبيد الفعال المشعع فى ظروف تحاكى الطبيعة تماما للمحصول الأولى وبعد حصاد هذا المحصول (الأول) تزرع المحصول التالى وتؤخذ عينات على مراحل مختلفة من النمو لتقدير أى المركبات أخذت أو امتصت بواسطة النبات (المركب الأصلى فقط أو مع نواتج الانهيار) وعند أى مرحلة نمو وعلى أية مستويات تم الامتصاص. واذا تأكد انتقال مستويات كبيرة من المبيد فى التجارب المعملية يجب اجراء تجارب حقلية تحت نفس الظروف الطبيعية. وهذه التجارب هامة من قبل الوكالة حيث تحدد فترة السماح التى بعدها لاتوجد مخلفات فى المحاصيل المتتابعة. ولوكانت هذه الفترة طويلة جدا قياسا الى العمليات الزراعية العادية يجب أن تجرى هذه الدراسات بهدف تحديد الحدود المسموح بها فى المحاصيل المتتابعة وليس بهدف تحديد الفترة التى لا يحدث عندها انتقال للمبيد من التربة.

١٤- الدراسات على المحاصيل التى تروى Irrigated crop study

المياه التى تدخل الحقول المعاملة بالمبيدات بهدف الرى قد تخرج منها مرة أخرى وهى محتوية على بقايا المبيدات وقد تستخدم لرى محاصيل أخرى. وكذلك المجارى المائية قد تعامل بالمبيدات مباشرة وتستخدم لرى محاصيل أخرى. ولتقدير ما اذا كانت المحاصيل المروية تأخذ المبيدات من المياه تحت هذه الظروف تجرى تجارب حقلية تحت ظروف التطبيق العادية، حيث يتم تحليل المحصول الذى يروى بمياه ملوثة بالمبيدات عند الحصاد وعلى فترات مختلفة للتأكد من وجود مخلفات المركب الأصلى ونواتج تكسيره.

١٥- تراكم المبيد فى السمك Fish accumulation

قد تتراكم المبيدات فى السمك ومن ثم تصبح فى متناول استهلاك الانسان. لو أن هناك بيانات توضح أن المخلفات ستصل وتدوم فى الماء والمركب له معامل توزيع الأوكتانول/ماء أكثر من ١٠٠٠ أو أن المركب أظهر تراكم فى أعضاء وأنسجة الطيور يجب اجراء الدراسة الخاصة بالتراكم فى السمك. ويتم تعريض السمك ذو الخياشيم الزرقاء وسمك القرموط لتركيزات من المبيد بصفة مستمرة (يفضل المبيد المشعع) لمدة ٢٨يوما مع أخذ عينات دورية من الماء والسمك لتقدير مستوى المخلفات وتعريفها. ويتبع ذلك فترة بدون معاملة لمدة ١٤ يوما أخرى للتأكد من مقدرة النظام السمكى على تنقية نفسه من مخلفات المبيد عندما يوقف التعريض.

وفى بعض الحالات تجرى تجارب تحت الظروف الحقلية لتقدير المستويات المتوقع وجودها من المبيد فى أكثر من نوع واحد من الأسماك.

** ولاجراء هذه الدراسات قد تستخدم بروتوكولات خاصة باختبارات أخرى وضعتها هيئات أخرى مثل متطلبات هيئة التعاون الاقتصادى والتطوير (OECD) نظرا لتكوين نواتج تكسير المبيد فى تجارب المعمل أكثر مما تتكون فى تجارب الحقل .. غالبا ما يثار تساؤل «هل يجب تعريف جميع نواتج تكسير المركب فى التجارب المعملية؟» .. وتعتمد الاجابة على نتائج التجارب الحقلية بما يفيد بأنه مطلوب فقط تعريف نواتج التكسير التى يشيع وجودها فى التجارب المعملية الحقلية. أما المركبات الأخرى التى تظهر فى الدراسات المعملية فيمكن توصيفها فقط دون ما حاجة للتعريف لتقدير قيم الانسياب النسبى RF أو وقت الاستبقاء Retention time للمركب مع تعليق الاعتبارات التوكسيكولوجية. ومن الضرورى تعريف ما أمكن غالبية نواتج تكسير المبيد فى التجارب المعملية حتى يمكن تحديد تقنيات الانهيار. وهذا يفى بمتطلبات تقدير طبيعة ودرجة تكوين نواتج انهيار المبيد والتى ستتعرض لها المحاصيل التالية والكائنات الغير مستهدفة، وكذلك تقدير معدلات ونوع ودرجات انهيار المبيد ونواتج تمثيله.

** اعتمادا على نتائج الدراسات التى ذكرت قبلا قد تطلب الوكالة اجراء اختبارات أخرى تستهدف تقدير مدى التداخل مع الانسان وغيره من الكائنات الغير مستهدفة واحتمالات تلويث المياه الجوفية أو التخلى عن المتطلبات الخاصة ببيانات غير مناسبة.

وبالرغم من أن تجارب التطبيق تجرى منفصلة عن بعضها البعض الا أنه يجب تجميع جميع نتائج كل الدراسات فى هذا المجال.. وعلى سبيل المثال فقد لايعرف الباحث أى نواتج الانهيار يأخذها فى الاعتبار فى الدراسات الحقلية الخاصة باختفاء المركب ووضع المخلفات فى المحاصيل التالية حتى يتحصل باحث آخر من تجارب المعمل على المعلومات الخاصة بالتحلل المائى والضوئى ونواتج التمثيل فى التربة ومايحدث فى المحاصيل المتتابعة.

** ليس من الضرورى تقديم بيانات خاصة فى حالة المركبات التى تتشابه فى الخواص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية لأنها لاتقدم أية فوائد اضافية للوكالة فيما يتعلق بتقدير الأضرار والخطورة.

وعلى سبيل المثال اذا اتضح من دراسات التمثيل أن المركب الأساسى ثابت يكون ذلك مدعما التخلى عن دراسات التسرب. وبالرغم من أن الوكالة تستخدم ارشادات وتعليمات معينة الا أن معظم متطلبات التسجيل تمثل خطا محددا ومتميزا. والارشادات لا تعتبر أكثر من اقتراحات تحدد على أساسها الاختبارات المطلوبة وكيفية اجراء الدراسات. وتقترب الوكالة من كل مطلب بشكل مرن ومفتوح لتسجيل المركب وتعتبر كل حالة مستقلة عن الأخرى. والمسئول عن التسجيل يمكن أن يناقش أى موضوع خاص بالتسجيل المتميز مع علماء الوكالة وتقديم البروتوكول الذى يصف تصميم التجارب بما يحقق الهدف المنشود.

** وهناك مهام أخرى للوكالة تتمثل فى أخذ معايير مناسبة لضمان سلامة

القائمين على تطبيق المبيدات والذين يقومون بالحصاد وأية عمليات حقلية أخرى وللتأكد من أن المنتج لا يحتوى على مستويات خطيرة من مركبات النيتروزو. وتجدر الاشارة الى أن بعض مبيدات الآفات تحتوى ملوثات ن ـ نيتروزو ليس كمادة اضافية مع المنتج ولكن كنواتج تتكون خلال تخليق المادة الفعالة أو خلال التجهيز أو حتى خلال التخزين. وبالنسبة لمركبات الداى نيترو آنيلين والكيل آمين الثنائية والرباعية ومركبات الأريل أمين أو الالكانول آمين أو النيتريت أو النترات أو أية مركبات نيتروزية بالاضافة الى مركبات اليوريا والالكيل كاربامات وكذلك الداى ثيوكربامات والأميدات وأملاح الأمونيوم الرباعية والجوانيدات والهيدرازيدات .. يجب أن تؤخذ عينات للتحليل وقت الانتاج ومرة أخرى بعد ٦ شهور من التخزين. ولو كان مستوى التلوث فى حدود واحد جزء فى المليون أو أقل وفى حالة ما اذا كانت هناك خطة لتقليل معدل التلوث مقبولة أو اذا كانت هناك بيانات خاصة بالتأثيرات السرطانية السالبة لاتكون هناك طلبات اضافية من قبل المسئول عن التسجيل. أما اذا كان مستوى التلوث أكبر من واحد جزء فى المليون يجب تقديم بيانات تتعلق بأثر التعريض للمركب ودوره فى احداث السرطانات وهذه البيانات تدرس من قبل الوكالة لتحديد الخطورة من المركب استنادا على البيانات التى قدمها طالب التسجيل.

** وحديثا بزغ فجر اتجاه حديث فى المبيدات أطلق عليه Biorational approach وتختلف مبيدات هذا الاتجاه Biorational pesticides عن المبيدات التقليدية فى الفعل الغير سام المتميز (كما فى منظمات النمو ومشوشات التزاوج والجاذبات) وكذلك قلة الكمية المستخدمة والفعل المتخصص على أنواع معينة من الآفات والتواجد الطبيعى. وتقسم المبيدات الحيوية الى قسمان الأول المواد البيوكيميائية التى تكافح الآفات مثل الفورمونات والهورمونات والانزيمات، والثانية المواد الميكروبية التى تستخدم فى مكافحة الآفات مثل البكتريا والفيروس والفطريات. ومن منطلق سلوك هذه المبيدات فى البيئة فان المركبات الحيوية بما لها من مميزات تسهل مهمة القائم بالتسجيل نظرا لقلة

جدول (١) : ملخص للدراسات المطلوبة لتحديد السلوك البيئى للمبيدات

البيانات المطلوبة*	الاستخدامات الأرضية					
	خارج المبانى	الصوب الزراعية	البـــور	محاصيل الفاكهة	محاصيل الحقل والخضر	الغابات
* الانهيار						
ـ التحلل المائى	م	م	م	م	م	م
ـ التحلل الضوئى فى						
• الماء			م	م	م	م
• التربة				م ظ	م ظ	م ظ
* التمثيل						
ـ التربة الهوائية	م	م	م	م	م	م
ـ التربة غير الهوائية					م	
* الاختفاء فى الحقل						
ـ التربة	م		م	م	م	
ـ الغابات						م
* التراكم						
ـ المحاصيل المتتابعة					م ظ	
ـ السمك			م ظ	م ظ	م ظ	م ظ
ـ الكائنات المائية الغير مستهدفة						م ظ
* التحرك						
ـ التسرب	م	م	م	م	م	م
ـ التسرب المزمن	م	م	م	م	م	م

* دراسات مطلوبة فقط تحت ظروف معينة (مثل التحلل الضوئى فى الهواء ـ دراسات التطاير والخلط الفورى أثناء التطبيق) ليست موجودة فى هذا الجدول.

م = مطلوبة م ظ = مطلوبة بصفة مؤقتة تحت ظروف خاصة.

ـ = تعنى مطلوبة أو مطلوبة مؤقتا عندما يظن أن هناك موافقة لاجراء تجربة تطبيقية.

تابع ... جدول (١)

البيانات المطلوبة*	الاستخدامات المائية: محاصيل الغذاء	الاستخدامات المائية: البور (بعد زراعات)
* الانهيار		
ـ التحلل المائى	م	م
ـ التحلل الضوئى		
• فى الماء	م	م
* التمثيل		
ـ البيئة المائية الهوائية	م	م
ـ البيئة اللاهوائية	م	م
* التحرك		
ـ التسرب**	م	م
* الاختفاء فى الحقل		
ـ التربة (القاع)	م	م
ـ المـاء	م	م
* التراكم		
ـ المحاصيل المتتابعة	م ظ	
ـ المحاصيل	م ظ	م ظ
ـ السـمك	م ظ	م ظ
ـ الكائنات المائية غير المستهدفة		م ظ

** دراسات الاتزان بين الادمصاص والانفراد

* الدراسات المطلوبة تحت ظروف معينة (مثل التحلل الضوئى فى الهواء ـ التطاير ـ الخلط الفورى أثناء التطبيق) ليست موجودة فى هذا الجدول.

م = مطلوبة م ظ = مطلوبة بصفة مؤقتة تحت ظروف خاصة

ـ = مطلوبة أو مطلوبة مؤقتا عندما يظن أن هناك موافقة لاجراء تجربة تطبيقية.

معدلات استخدامها فى البيئة وتماثل تركيبها من المركبات الطبيعية. والمعدلات الواطية من الاستخدام تجعل الدراسات الحقلية غير ضرورية بل مستحيلة الاجراء لأن طرق التحليل يصعب عليها تقدير هذه المستويات المنخفضة تحت ظروف التطبيق العادية. وصعوبة تقدير المركب الأصلى ونواتج تكسيره يجابه بحقيقة أن المادة الفعالة خلقت لتماثل فى التركيب لمركبات طبيعية موجودة. لذلك فان المواد التى تتداخل مع هذه المادة الفعالة تزيد من صعوبة التقدير بل تجعلها مستحيلة. وجميع هذه الحقائق أخذت فى الاعتبار عند وضع الارشادات والتعليمات الخاصة بالتسجيل. لذلك تقترب الوكالة من هذه المركبات بخطوات متتابعة تبدأ المرحلة الأولى باختبار التأثيرات التوكسيكولوجية على الكائنات الغير مستهدفة (Tier-I) واذا ثبت منها تأثيرات موجبة (+) وجب اجراء تجارب المرحلة الثانية (Tier-II)وهى خاصة بالسلوك البيئى.

** وخلاصة القول أن هناك دراسات وبيانات مطلوبة بحكم القانون حتى يسمح باستخدام المبيد فى الولايات المتحدة الأمريكية. وتختلف البيانات المطلوبة تبعا لنمط وهدف الاستخدام وبناء على النتائج المتحصل عليها تقرر الحاجة لمزيد من الدراسات عن السلوك البيئى للمبيد. وهذه الأخيرة تحدد موقف وكالة حماية البيئة الأمريكية فيما يتعلق بالأضرار على الكائنات الغير مستهدفة بما فيها الانسان. بالنسبة للدراسات الخاصة بالسلوك البيئى على من يريدون تسجيل المبيد الأخذ بعين الاعتبار الخطط المستقبلية طالما أن الغرض تصميم تجارب ودراسات واسعة تدعم استخدام المركب فى أكثر من مجال. وعلى طالبى التسجيل ألا يتقدموا ببيانات مغالى فيها من حيث الكثرة حتى لا يحدث تكرار مع النتائج التى تقدم للوكالة من مصادر أخرى وبما لا يقدم معلومات جديدة. وهذه الكثرة فى البيانات لابد وأن تستنزف الجهد والوقت مما يؤخر التسجيل نظرا لضرورة دراسة وتقييم كل مستند بالتفصيل. وعلى طالب التسجيل أن

يأخذ فى اعتباره مناقشات ماقبل التسجيل والأسئلة التى تثار حول كيفية اجراء التجارب والمشاكل الخاصة التى تحدث عند تنفيذ التجارب ومن ثم ينصح طالب التسجيل بالاتصال بالوكالة بصفة مستمرة ومناقشة المختصين بخطوات التجارب وأسلوب اعداد البيانات.

الاتجاهات التجريبية المتقدمة لتقدير تعرض النظام البيئى والماء الأرضى

Advances in Experimental Approaches to Estimate the Exposure of Ecosystems and ground water

مقدمة Introduction

لقد تم تطوير نماذج رياضية للتنبوء بتوزيع الكيميائيات فى المناطق المستهدفة وغير المستهدفة. ومن المعروف أن التنبوء بالتأثيرات البيئية يتطلب معلومات اضافية. وحتى مع التسمم الذى يحدث لكل كائن على حدة فان تركيب المجتمع فى النظام البيئى ذو تأثير كبير على استجابة هذا الكائن. ومعظم التأثيرات التى لوحظت هى فى الحقيقة تأثيرات غير مباشرة تتمثل فى التخلص من المفترسات والمتنافسات والتى يستمر غيابها بعد اختفاء المادة الكيميائية. ان كمية المواد الكيميائية التى يتنبوء بوجودها قد يغالى فى تقدير أخطارهـا اذا كان المركب موجود فى صور أو أماكن بعيدة عن متناول الكائنات الحية. ولقد طورت نظم بيئية متوسطة وصغيرة للاجابـة عن هذه التسـاؤلات.

Frieda B. Taub and Lawerence A.Bums

1. University of washington

2. U.S. Environmental protection Agency

لقد أصبحت النماذج الرياضية متوفرة بوجه عام لتقييم أمان مبيدات الآفات فقط منذ اكتشاف الحاسب الآلى الرقمى متعدد الأغراض. ان أمان المبيدات يتأتى من الخبرات المستمرة والتوفر المستمر والتقدم العلمى واستخدامات النماذج الرياضية جنبا الى جنب مع اضطراد أساليب التوقع لدى العلماء حيث أن تقييم الأمان يتطلب مستويات عالية من طرق التحليل ونوعية عالية ومتقدمة من أساليب التنبؤ. وبرغم ذلك فمازال من الصعوبة بمكان لغير المتخصصين (فى الفروع الرياضية الخاصة بعلوم البيئة) القيام بتقييم الدعاوى المضادة وكذلك الفوائد النسبية للنماذج البيئية الكبيرة والمتكاملة. تختلف النماذج المتاحة فى أى من المشاكل الكيميائية التى تشملها (مشاكل متعلقة بالكيميائيات العضوية المخلقة أو المعادن أو المواد المغذية أو التلوث بمخلفات المجارى) وكذلك الوسط الذى تتناوله (النظم المائية والماء الأرضى أو النظم البيئية الأرضية أو الهواء ... الخ). بالاضافة الى ذلك فان مجموعة الافتراضات التى تستخدم لادخال التكنولوجيا الرياضية فى برنامج الحاسب الالى تختار بوجه عام لكى تمثل المشكلة موضع الدراسة بشكل جيد. وعلى سبيل المثال فان بعض نماذج الحاسبات الآلية تعطى ظروفا ملائمة للتقييم طويل المدى بينما يركز البعض الآخر على التقييم فى المدى القصير كما يحدث عند حوادث انسكاب المادة الكيميائية. فى بعض الحالات يجابه اختيار الافتراضات ببعض البيانات الغير ملائمة التى تفرض نفسها كما فى نماذج تقييم التعرض وأخطار بعض المعادن فى الصناعة.

* لقد أنشأت وكالة حماية البيئة مركزا لنماذج تقدير التعرض CEAM تقدم المساعدة للعامة بتزويدهم بطرق تعرض البيئات المائية والأرضية والجوية وكذا مسارات الكيميائيات العضوية والمعدنية فى البيئات المعقدة. وتقدم كذلك وسائل تحليل مختلفة بداية من الطرق البسيطة التى تفيد فى تجارب الفصل الأولية الى طرق متقدمة جدا تناسب النماذج الوصفية. ويعمل المركز على توزيع وتوفير المساعدات لاثنى عشر

نموذجا بيئيا ومثال ذلك التسرب والجريان من الأراضى والتلوث التقليدى (الغير سام) للمجارى المائية والأنهار وكذلك التلوث السام للمجارى المائية والأنهار والتلوث السام للبحار والقنوات والبحيرات والاتزان الجغرافى الكيميائى والتجمع الحيوى فى الأحياء المائية والسلسلة الغذائية، التلوث التقليدى للبحيرات والمجارى المائية. بالاضافة الى ذلك توجد طرق خاصة بتقدير الانهيار الضوئى الكيميائى للمركب وكذا تقدير التركيز القاتل النصفى LC50 لأغراض التوكسيكولوجى. ولقد طورت نماذج عديدة وجديدة ستظهر فى المستقبل القريب تتضمن تقدير التعرض فى البيئة المتعددة المكونات وكذا تقدير أخطار المبيدات ونموذج تعرض الكائنات الأرضية والتراكم فى السلسلة الغذائية للمبيدات.

* لقد طورت منظمة التعاون الاقتصادى والتنمية (OECD) موجزا عن تقييم التعرض البيئى إستنادا الى بيانات الدول الأعضاء، وهذا الموجز يحتوى على مصدر طرق التقييم وطرق تقدير السلوك ومساراته للمبيد فى الماء السطحى والتربة والماء الجوفى والهواء وكذا طرق التقدير فى البيئة المتعددة، طرق تقييم المصدر تستخدم لتقدير انفراد المركب للبيئة استنادا الى المعلومات الخاصة بالتصنيع والتجهيز والاستخدام والتخلص الخاص بالكيميائيات. وهذه التقديرات تستخدم كمدخلات فى نماذج السلوك والانتقال للكيميائيات فى البيئة. كما يتضمن الموجز طرق تمكن من استخدام بيانات المكان والتطبيق. وتتراوح طرق تقدير تعرض الماء السطحى من حسابات التخفيف البسيط الى نماذج متطورة ومعقدة تشمل المناطق المشبعة والغير مشبعة، وتتراوح كذلك من طرق التحليل الى معادلات النقل الكيميائى. وتشمل طريقة الهواء معاملة الأرض بتركيزات معينة مع زيادة المسافة عن المصدر أو الرش الجوى للمبيدات والانتشار الاقليمى للمواد الموجودة فى الغلاف الجوى. وتشمل طرق البيئة المتعددة نماذج شاملة المدى ونماذج مندمجة مع طرق تقييم الوسط فى طريقة واحدة. والعديد من هذه النماذج يكون ملائما لدراسات أمان المبيدات وبرامج CEAM موجودة ضمن موجز "OECD".

بالنسبة لتلوث الماء الأرضى، الكائنات الحية، العلاج الحيوى .. تم اكتشاف المبيدات الزراعية الموجودة فى الماء الأرضى وأن التركيزات المرتفعة من هذه المبيدات والتى لوحظت على أسطح التربة والماء الأرضى، وكانت تلك الأماكن مجاورة للاستعمال اليدوى. وعملية الانتقال لتلك المبيدات المشبعة والغير مشبعة، وعملية اعادة تكوين أو تحويل نموذج التركيزات الكيميائية قد صمم لتعزيز الهجرة الرأسية للمبيدات. وعملية تحويل المبيد فى أعماق تحت سطح التربة مازال مقصورا أو محصورا على التفاعلات الحرارية. والحصول المبدئى لنماذج المياه الجوفية يتركز على :

١ـ التحليل المائى الحيوى

٢ـ اعاقة امتصاص مياه النقل

والأحياء الدقيقة الموجودة بالرواسب تحت سطح التربة أصبحت حديثا مجالا واسعا لعملية البحث . فبينما الباحثين يوجهون اهتمامهم وجهودهم للعلاج الحيوى لتلوث المياه الأرضية بالرغم من أن أعداد البكتريا يعتقد أنها تقل سريعا فى العمق فان كثير من الدراسات قد بينت أن البكتريا، البروتوزوا، الطحالب، الفطريات توجد بتركيزات معتدلة أو ممكن تقديرها وذلك على عمق لايقل عن ٢٠٠متر، وكثير من هذه البكتريا تكون نشطة. وعلاوة على ذلك فان خلايا الأطوار الساكنة عندما تؤخذ منها عينة فمن المحتمل أن تصبح أكثر نشاطا عندما تتغير الظروف، وعلى الرغم من أن عمليات التكسير الجوى أخذت كثير من الاهتمام .. لذلك فان كثير من طرق العلاج الحيوى قد وجهت لتحطيم المبيدات.

وعملية تحطيم المبيدات الجوفية يمكن أن تتم بالطرق الآتية :

أ ـ باستخدام بكتريا سببتا ويستكمل نشاطها بالاكسجين أو بالمغذيات.

ب ـ باضافة بعض سلالات من البكتريا والتى لها القدرة على سرعة تحطيم تلك المبيدات تحت الظروف الحقلية.

جـ ـ باضافة الكائنات الحية الدقيقة التى حدث لها طفرة وراثية.

وعملية ازالة الهالوجينات لكثير من المبيدات قد فسرت بأن معدلاتها يمكن أن تزيد بالظروف الخاصة بالبكتيريا الميثانوجينية وكذلك بتغير الظروف الهوائية واللاهوائية.

الاقتراحات التجريبية لتعرض النظام البيئى والتأثيرات الواقعة عليه :

الوحدات التجريبية قد طورت لتؤكد نماذج المصير الكيميائى ولكى نقيم أو نقدر التأثيرات البيئية فان النماذج الرياضية للنظام البيئى تعتبر هى الوحيدة التى تستخدم فى دراسة التأثيرات البيولوجية للمبيدات. وكذلك النموذج الفيزيائى يعد من أكثر الطرق شيوعا وانتشارا لتقييم نواتج المبيدات.

النظام الدقيق Microcosms

العديد من التصميمات الكونية الدقيقة يستخدم لاختبار مصير الكيماويات وتأثيراتها، ويوجد فكرتين حديثتين تمدنا بالأفكار والمراجع للعمل المبكر. الاختلافات بين التصميمات الكونية الدقيقة تشمل مصادر حيوانية أو نباتية أما من مصدر وحيد أو أكثر من المجموعات الحيوانية الطبيعية. أو من البيئات المعملية. واستخدام الوسط السائل والرسوبيات من المصادر الطبيعية لتحديد المكونات. ودراسة تلك التصميمات يختلف أيضا فى دراسات مختلفة والتى تشمل قياس خواص النظام البيئى مثل الحموضة وديناميكية الأكسجين والانزيمات ووفرة التعداد للكائنات الحية. وقد تم تطوير ميكروكوزم التربة الى ميكروكوزم المائى القياسى (SAM) الذى أنشئ ليمدنا بأنواع متعددة ومستويات تغذية متعددة للتقييم الحيوى والتى يمكن اثباتها فى معامل مختلفة باستخدام الوسط البيئى القياسى أو الكائن الحيوانى الحى بالاضافة الى الأحياء المحلية.

مكونات الميكروكوزم

تشمل الماء النقى، والرسوبيات وعشرة أنواع من الطحالب متضمنة الطحالب

الخضراء ذات الأحجام المختلفة، والدياتومات الخضراء المزرقة. وخمسة أنواع من الحيوانات متضمنة البكتريا وميكروبات أخرى مصاحبة لها. والميكروكوزم يتم تجديدها أسبوعيا مع أعداد قليلة من الكائنات الحية ولذلك يمكن تمييز السموم المؤقته عن السموم المستديمة .. وكثير من التجارب تشتمل على ٢٤ نوع من الميكروكوزم وهى عبارة عن وعاء سعة ٣لتر يحتوى على ٣ لتر من الوسط (البيئة) و٢٠٠جرام من الرمل (الرسوبيات) وهذه الـ٢٤ تقسم الى ٤مجموعات كل منها ٦ تحت مجموعات وتوضع الطحالب فى اليوم الأول صفر، الحيوانات فى اليوم الرابع وتتابع التجربة حتى اليوم ٦٣، وقد وجد أن ١٠ أنواع من الطحالب تتنافس على المغذيات وتبدأ فى التكاثر أو الانتاج بينما تتكاثر الحيوانات ببطء شديد.

وعند معالجة الميكروكوزم بـ١٠ جزء فى البليون من الملائيون فقد وجد أن حيوان الدافينا وكثير من أنواع الحيوانات الأخرى تنفصل فى نفس يوم اضافة المبيد. والحيوانات التى تم اختبارها لاتعيش أو تتكاثر حتى اليوم ٢١ والذى عنده يكون المبيد قد تحطم. والشكل رقم (١) يوضح دراسة تأثير اضافة ١٠ جزء فى البليون ملائيون فى اليوم السابع على البيئة المائية القياسية (SAM) ويتضح من التجربة ان الفترة الزمنية التى يبدأ بعدها حيوان الدافنيا وكثير من الحيوانات الأخرى التكاثر تصل الى ٤٠ يوما تقريبا بينما فى الطحالب فقد لوحظ زيادة أحجامها عن الغير معاملة.

وقد وجد أنه فى البيئات المائية القياسية (SAM) فان هذا النظام حساس عند اضافة أنواع مختلفة من الكيماويات بالاضافة الى الملائيون ومن هذه الكيماويات Triethylene glycol و Streptomycin و dimilin وكبريتات النحاس، atrazine . وبصفة عامة فقد وجد أن الاستجابات كانت متشابهة فى ٧ تجارب عند أزمنة مختلفة.

ومعظم النظام البيئى (الميكروكوزم) يكون صغير الحجم ويتراوح من ١ـ٣ لتر مما لا يتناسب مع الشدة الضوئية التى هى أقل من ضوء الشمس وكذلك مع التعداد البحثى ومع النسبة بين الرسوبيات : الماء.

محاكاة البيئة الطبيعية (الميزوكوزم) Mesocosms

البحيرات والقنوات تمدنا بكثير من الظروف الطبيعية مثل الضوء والحرارة والرسوبيات والأحياء والتى تشمل الثروة السمكية. والهدف الأول من هذه النظم هو تسجيل المبيدات وأن نفسر ونحدد الأمان البيئى لنواتج المبيدات تحت الظروف الطبيعية لهذاالنظام.

ومن الناحية العملية فان المبيدات المختبرة فى النظام الطبيعى وهو المعروف بالميزوكوزم ستظهر بوضوح على أنها سامة تحت الظروف المعملية عند التركيزات المعرضة فى حقل التجارب. وفى كثير من الاختبارات العملية فان كثير من البيرثرويدات تكون سامة للأسماك والفقاريات فى غياب الرسوبيات. وفى الولايات المتحدة فانه يلزم ١٢ بيئة طبيعية (ميزوكوزم) كل منها يشمل ٤ تجارب منها واحدة للمقارنة و٣ تركيزات مختلفة. والميزوكوزم يجب أن تكون كبيرة الى حد كافى وتنتج بشكل كافى لكى تدعم الثروة السمكية.

وهناك طرق عديدة كثيرة لدراسة تلك الفروق بين المعاملات .. وقد تمت دراسة تأثير بعض مبيدات الحشائش ومنها الاترازين عند تركيزات صفر، ٢٠، ١٠٠، ٢٠٠، ٥٠٠ميكروجرام/لتر فى خلال مدة تتراوح بين ١٣٦ـ الى ٨٠٥ يوما، وعند هذه التركيزات وجد أن الاترازين يكون ساما بالنسبة للنباتات وليس للحيوان.

مثال آخر .. فى البحيرات المعالجة وجد أن انتاج البلانكتون النباتى يكون أقل من المقارنة (فى البحيرات) فى نفس زمن المعالجة ولكن بعد ٣ أسابيع يصبح تأثيرها مثل المقارنة (لايوجد تأثير). وتأثير غير كبير لوحظ على الحيوانات التى تعتمد فى غذائها على البلانكتون والحيوانات التى تتغذى على هذه النباتات تظهر تأثيرات معنوية وذلك بزيادة نسبة الاترازين. ولذلك فمن الممكن استخدام الميزوكوزم للبرهنة على الوجود المتوقع للكيماويات المختبرة ولتفسير التأثيرات الغير مباشرة لمبيدات الحشائش على

الحيوانات غير الحساسة لهذه الكيماويات ولكنها تعتمد فى غذائها على النباتات (المعاملة تحدث تأثيرات عن طريق تناول تلك النباتات). ومعنى ذلك أن الحيوان لا يتأثر بالكيماويات ولكنه يتأثر بالتغذية على تلك الحشائش.

تم اختبار مركبات البيرثرويدات فى ١٢ بركة (بحيرة) (أو هكتار و٧٠٠م٣) أخذت تلك الجرعة عن طريق الحقن تحت السطح للمادة الفعالة المذابة فى أسيتون تركيزه (٥, ، ٠٢٥, ، ٠٦٧, و ١,٧١ ميكروجرام/لتر) وبتركيزات مضاعفة ثلاث مرات للمجموعات الحيوانية فى ٦ مكررات على أسبوعين ثم أخذت عينة سمكية فى صندوق وتم قياس نسبة السمية. تم قياس المعيشة والحياة والنمو والتكاثر على تجمعات من الأسماك والتى تعيش معيشة حرة فى تلك البرك والتى تم جمعها بعد شهر من تطبيق المبيد. وبعد كل تطبيق بمبيد الاسفينفاليرات يختفى بسرعة من الماء فقد وجد أن فترة نصف العمر حوالى ١٠ ساعات للتركيز المتبقى فى الماء. وعلى الرغم من أنها سريعة الاختفاء من الماء (Water column) فان الحيوانات القشرية الطافية على سطح الماء مثل (الدافنيا ـ والحيوانات ذات العشرة أقدام) تختزل كمياتها عند كل مستويات المعاملات أثناء يونيو، يوليو فى الوقت التى تكون هناك تجمعات كبيرة مقاومة للبيرثريودات وأثناء تلك الفترة تزداد الأعداد المقاومة. وحيوية الذكور الكاملة النمو، ونجاح تكاثرها بالنسبة لبعض الأسماك، وبعض الكائنات الحيوية تكون العلاقة سلبية بينهما عند قياس تركيز المبيد.

والنسل الناتج من الأنثى استجابته للتأثير عالية، والنمو وحالة الجسم للسمك المتبقى تكون أو تبدو غير متأثرة. أما استجابة اللافقاريات كبيرة الحجم تكون الاستجابة كاملة للسمية. وعلى الرغم من الفترة القصيرة التى يتعرض لها ماء البحيرات للمبيد فان التأثير على السمك مازالت محدودة بعد شهر من المعاملة.

وضع نماذج ذات صلاحية لتقدير تعرض البيئة الأرضية

Modeling and Model Validation for exposure assessement of the terrestrial environment

١ـ مقدمة Introduction

* لقد أدى الاستخدام المكثف لمبيدات الآفات وتقدم أساليب وطرق التحليل الى الكشف عن مخلفات المبيدات فى كل مكونات البيئة. فيما يتعلق بتقدير التعرض لابد من توفر معلومات عن طبيعة ودرجة مصدر التعرض وكذلك انتقال ومسارات المبيد بعد المعاملة بالاضافة الى المعلومات الخاصة بمجموع السكان فى منطقة الدراسة. وفى هذا المقام لا نعنى بيانات عن الآدميين فقط ولكن بمفهوم أوسع كل الكائنات الحية وعلاقتها بالبيئة الحيوية وغير الحيوية.

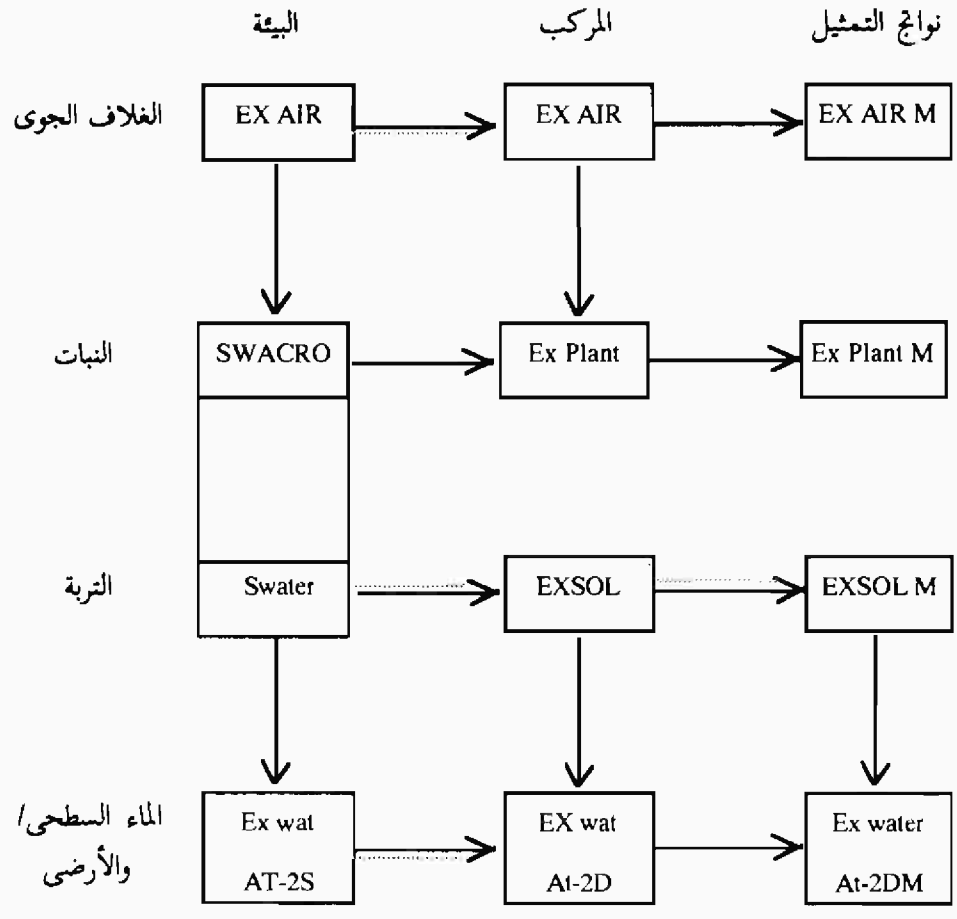
* مازالت طرق تقدير تعرض النظم البيئية الأرضية والمسارات المرتبطة بالانسان وغيره من المجتمعات الحية الأخرى فى المراحل الأولى من التطور. بالتأكيد ولسبب واحد يتمثل فى أن مبيدات الآفات فى التربة تتعرض لأنواع مختلفة من الكائنات بما فيها الانتقال من خلال الشبكة الغذائية. وهناك سبب هام آخر يتمثل فى أن انتقال وسلوك المبيدات فى التربة يتحكم فيه تداخل العمليات الطبيعية والكيميائية والحيوية. لتقدير تعرض الكائنات الغير مستهدفة والسكان وحماية الأجزاء المطلوبة من مكونات

Michael Matthies, Herwart Behrendt and stefan Trapp

البيئة يمكن استخدام نماذج رياضية لوصف والتنبوء بسلوك ومآل وانتقال المبيدات فى البيئة .. وهذه تكمل أساليب مراقبة البيئة فى دراسات الاستكشاف كما تساعد على فهم أسباب التداخلات بين التطبيق والانتقال والتحول والتعرض. ويعتبر صلاحية النموذج من جراء المقارنة بين النتائج التجريبية والمحسوبة هى مفتاح الثقة فى كفاءة التنبوء بالنماذج الرياضية تحت الظروف الحقلية.

٢ـ نموذج بث يحاكى النظام المكون من الهواء والنبات والتربة The simulation net work atmosphere - plant - soil (SNAPS)

يوضح الشكل (١) مكونات وتركيب نظام المحاكاة المجهز للبث الاذاعى أو التلفازى والخاص بانتقال وسلوك ومآل مبيدات الآفات وغيرها من المواد الغريبة فى النظام المكون من الهواء والنبات والتربة والماء السطحى والأرضى والذى يطور فى الوقت الحالى ويختصر (SNAPS) . ويتكون النظام من نماذج خاصة بالانتقال فى طبقة الغلاف الجوى (EXAIR) وديناميكية الماء فى التربة غير مشبعة (Swater) والتى تشمل النباتات الحقلية (SWACROP) وانتقال المواد فى التربة (EXSOL) وصعودها فى النباتات (Explant) . يمكن محاكاة الحركة والتفاعلات التى تحدث فى الماء السطحى والأرضى بواسطة نموذج الصندوق وكذلك نموذج تحليل انتقال الماء الأرضى ثنائى الأبعاد على التوالى. وفى جميع مكونات النظام البيئى لا يجب الأخذ فى الاعتبار المركب الأصلى فقط ولكن نواتج التمثيل أيضا. والجدول رقم (١) يوضح خصائص هذه النماذج مع المعايير والبيانات المأخوذة فى الاعتبار. والمرجع (١ـ٥) يحتوى على تفصيلات اضافية عن هذه النماذج.



شكل (١) : نموذج يحاكى العلاقة بين تعرض الهواء والنبات والتربة والماء للمبيدات.

الاسهم الكاملة : صمم النموذج

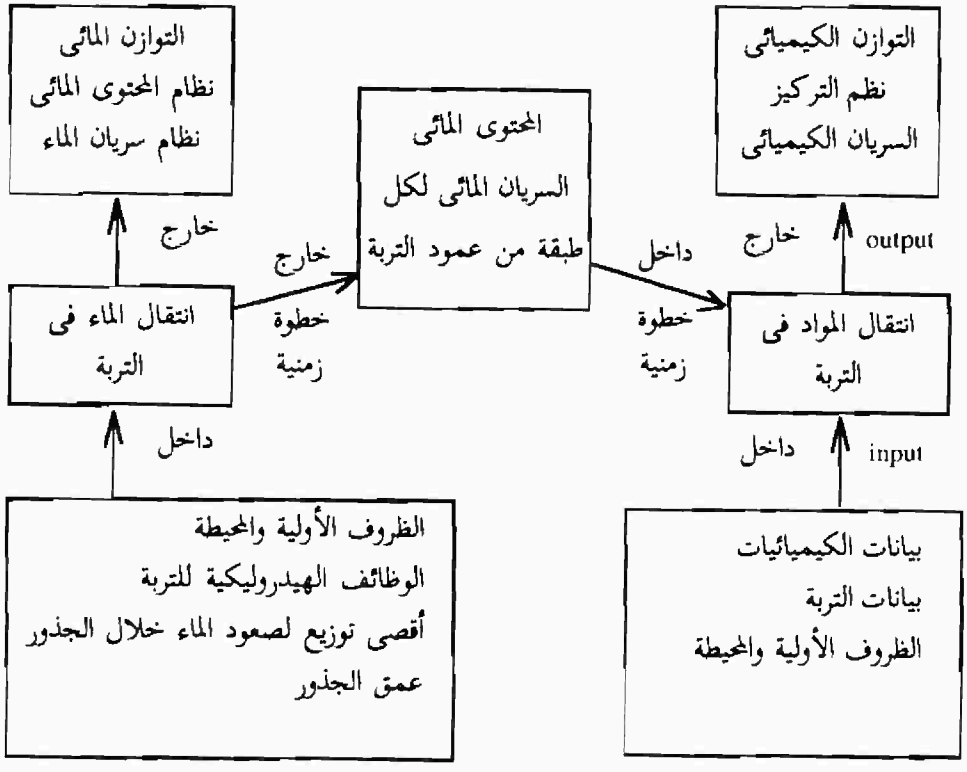
الاسهم المفتوحة : تحت التطوير

جدول (١) : الخصائص المميزة للنموذج والبيانات الأساسية المطلوبة.

النموذج	الخصائص	البيانات الأساسية المطلوبة
EXAIR	نموذج صندوق التحليل للنقل الهوائى	بيانات الصفات الطبيعية والكيميائية احصائيات العوامل المناخية ـ معدلات الترسيب.
EXSOL	نموذج التربة المتعددة الطبقات لدراسة الانتقال والسلوك فى منطقة الغير مشبعة	بيانات الصفات الطبيعية والكيميائية مواصفات التربة وبيانات المناخ
Exwat	نموذج دراسة الحالة المتدرج لنقل وسلوك المبيدات فى المياه السطحية	بيانات الصفات الطبيعية والكيميائية الصفات الهيدروليكية ـ بيانات المناخ
Explant	نموذج الانتقال لاعلى خلال الجذور والمجموع الخضرى	الصفات الطبيعية والكيميائية بيانات عن النبات والتربة انسياب الهواء
SWACRO/ SWATRER	ديناميكيات التربة والماء فى المنطقة غير المشبعة ـ والكتلة الحيوية للنبات	وظائف هيدروليكا التربة ـ الحد الأقصى لصعود الماء فى الجذور وتوزيعه ـ عمق الجذور ـ مراحل تطور ونمو النباتات
AT-2D	نموذج تحليل النقل ـ ثنائى الابعاد	التوصيل ـ الانتشار ـ الامتصاص ـ الانهيار

البيانات المتبادلة بين نموذج الانتقال الديناميكى للماء فى التربة الغير مشبعة وانتقال المواد فى التربة

* تبنى وتعتمد النماذج على النظم الرياضية الخاصة بالعمليات الديناميكية فى مختلف المكونات البيئية. ويصمم النظام فى تركيب يتسم بالمرونة بقدر الامكان للتأكد من امكانية ادخال العوامل المحسنة أو المعكوسة للنظم. كما يجب أن يوجه اهتمام خاص ناحية تحقيق التوافق بين النظم الموضوعة. وهذا ذو أهمية خاصة نظرا لاختلاف التركيبات فى الأماكن المختلفة وكذلك اختلاف ديناميكية الانتقال فى المكونات المختلفة للبيئة.



شكل (٢) : البيانات الخاصة بدراسة التبادل بين الماء والمواد الكيميائية فى التربة.

* ويمكن أن تدمج النماذج مع بعضها عن طريق تبادل البيانات. والشكل (٢) يمثل تبادل لبيانات بين نموذج انتقال الماء فى التربة SWATRER وانتقال الكيميائيات فى التربة EXSOL وفى كل خطوة زمنية يحسب نظام SWATRER محتوى الماء خلال طبقات التربة والانسياب الرأسى للماء بين هذه الطبقـات. وبعد ذلك يقوم نظـام EXSOL بحساب الانتقال الرأسى والتحول فى جميع طبقات التربة فى نفس الفترة.

* يمكن أن يستخدم هذا النظام model system للنظم الخاصة بالعلاقة بين التربة والنبات على مستويات مختلفة مثل الأعمدة فى المعمل Laboratory Column والنظام البيئى المصغر microcosm ونظام lysimeters أو الدراسات الحقلية المتحكم فيها. وهناك النظام الكبير حيث يمكن تقسيم الحقل الى أجزاء أو قطاعات يستخدم فيها نماذج SNAPS مما يمكن من محاكاة التداخلات التى تحدث بين هذه القطاعات، أما التداخلات الخارجية فى الحقل يمكن حسابها عن طريق التبادل بين القطاعات المتجاورة. ومن هذا الأسلوب يمكن تمثيل مساحات كبيرة بنفس التركيب عن طريق تكرار التركيب الأساسى (invariance of the structure) .

٣. استخدام وصلاحية وحساسية نموذج التحليل Application, Validation and sensitivity analysis

صلاحية النموذج والتى تتأكد من المقارنة بين التركيزات التجريبية مع المحسوبة أو المقارنة بين معدلات الانسياب والتدفق تحت الظروف المعملية والحقلية تعتبر مفتاح الثقة فى تطبيقات هذا النموذج. ولكى تتحقق الصلاحية بوجه عام يمكن اجراء ما يلى :

- أعمدة مملوءة بالتربة
- نظام بيئى صغير microcosm أو الليزيميتر المزود بتربة منتظمة التوزيع والنباتات

ـ أجهزة الليزيميتر الحقلية

ـ دراسات حقلية متحكم فيها

وكلما اقتربنا من الوضع الحقيقى زاد وقت وتكلفة اجراء التجارب، لذلك تجرى تجارب حقلية محدودة العدد لتقييم الصلاحية العملية والتطبيقية لنماذج التنبوء. وفى الغالب تقارن النتائج التجريبية مع الحسابية بعد الانتهاء من التجربة. ومن أكثر الأسئلة شيوعا التى يواجهها واضع النظام عما اذا كانت صلاحية النموذج تتمشى مع الغرض من التطبيق. والأمثلة التالية توضح نتائج الدراسات التى أجريت على عوامل مختلفة التعقيد. وسوف نناقش ثلاثة تطبيقات للنماذج للتأكد من صلاحية النموذج وحساسية العمليات الداخلة والمعايير المأخوذة فى الاعتبار. والمثال الرابع يمثل وصف لمفهوم ايجاد طريقة للتنبوء بانتقال المبيدات بناء على المعلومات المتاحة وخرائط الأراضى والظروف الجوية والنظام النباتى فى ألمانيا. وهذه الأمثلة تركز على المشاكل التى تواجه المصمم عند المقارنة بين النظم الموضوعة والقياسات الواقعية لتدفق المبيدات.

١٠٣ـ تسرب مبيد الجلوفوسينات ـ أمونيوم GluFosinate-Ammonium ونواتج تمثيله فى عمود التربة :

لقد تم تسجيل التركيزات المتدفقة من مبيد الجلوفوسينات ـ امونيوم ونواتج تمثيله من عمود التربة فى أحد التجارب ومقارنتها بنتائج نموذج EXSOL . ولقد تم حساب معاملات توازن الامتصاص الخطى Kd من منحنى الانحدار الخاص بمحتوى الصلصال. ولقد استخدام معيار نصف فترة الحياة من تفاعل الدرجة الأولى لعمل منحنيات التدفق للمبيدات ونواتج تمثيلها. ولقد حدد الاختلاف بين الكمية النسبية المتجمعة المحسوبة والملاحظة عن طريق الخطأ القياسى (S) . والجدول رقم (٢) يوضح قيم Kd وكذلك نصف فترة الحياة المقاسة والممثلة والخطأ القياسى. والتسرب الملاحظ لمبيد الجلوفوسينات ـ امونيوم يمكن مقارنته ومحاكاته بقيم الـ Kd المحسوبة ونصف

فترة الحياة ١١,٢ يوم وقد وجدت فى توافق جيد مع القيمة المتوسطة حيث كان الخطأ التجريبى (S=٠,٢٢٤)

وهذا التوافق لم يتحقق بنفس الدرجة مع نواتج التمثيل (الخطأ S = ١,٠٤).

وعلى افتراض أن نصف فترة الحياة طويلة (٣٠يوم) فان قيم معاملات الامتصاص المتوازنة Kd قد تتضاعف بينما تتناقص قيمة الخطأ التجريبى (S) وهى الأرقام الموجودة بين الأقواس فى الجدول. ويمكن القول كخلاصة أن تقييم قيم Kd من محتوى الطمى وتطبيقاتها فى النموذج الموضوع لا يتأكد ولايتطابق مع نواتج تمثيل المركب بنفس الدرجة مع المركب الأصلى. ولقد وجد أن نصف فترة الحياة لناتج التمثيل أطول من القيمة المقاسة من الدراسة الميدانية.

جدول (٢) : معايير انتقال وتحول الجلوفوسينات أمونيوم وناتج التمثيل الرئيسى فى عمود التربة.

	الجلوفوسينات أمونيوم	ناتج التمثيل
★ الذوبان فى الماء	١٣٧٠جم/لتر	٧٩٤جم/لتر
★ معامل الامتصاص ـ الطبقة العليا من عمود التربة*	٥,سم٣/جم	٤,سم٣/جم
		(٨٧٥,سم٣/جم)
ـ الطبقة السفلى من عمود التربة	٠٣٦,سم٣/جم	٠٠٦,سم٣/جم
		(٠١١,سم٣/جم)
★ نصف فترة الحياة ـ التجريبية**	١٠ يوم	٧ـ١١ يوم
ـ المأخوذة من منحنى التدفق	١١,٢ يوم	١٢,٨ يوم
ـ المفترضة***	١٠ يوم	٣٠ يوم
★ الخطأ القياسى للتقدير	,٢٢٤	١,٠٤
		(,٥٦٥)

* المقدرة من منحنى الانحدار لمحتوى الطين

** للطبقة العليا من التربة ـ لايوجد انهيار فى الطبقة السفلى من التربة

*** نصف فترة الحياة المفترضة ومعاملات الامتصاص الممثلة (بين الأقواس)

٢٠٣ـ صعود المبيدات فى النباتات المزروعة فى النظام البيئى المصغر microcosm :

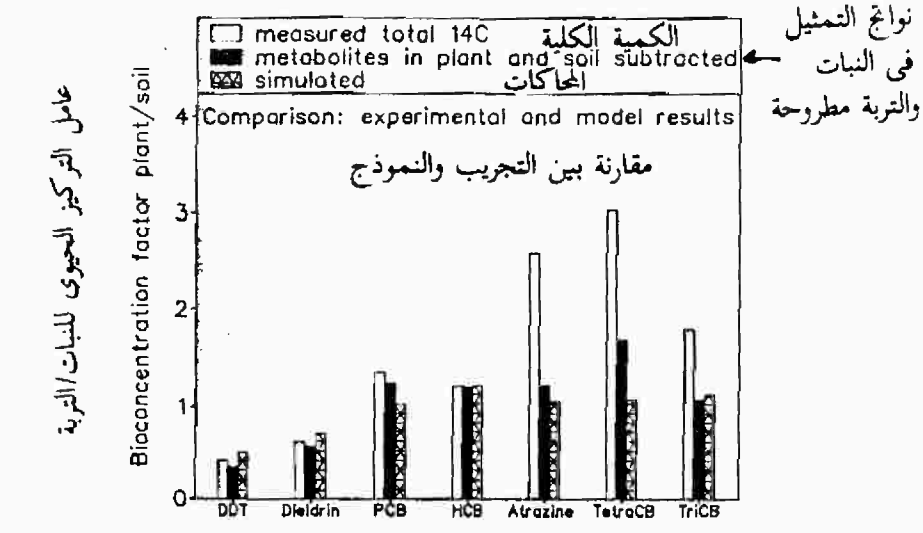
لحساب صعود المبيدات فى النباتات من التربة والهواء تم تطوير النموذج المعروف Explant وأختبر مع البيانات المتحصل عليها من النظام البيئى المصغر microcosm . ولقد استخدم فى هذا المجال مجموعة من المبيدات والكيماويات العضوية ذات المواصفات المختلفة. فى الشكل (٣) تم مقارنة عوامل التركيزات الحيوية (B C F) "bioconcentration Factor" فى التربة والنبات لبادرات الشعير مع القيم المحسوبة مع الأخذ فى الاعتبار أو بدون النظر لنواتج التمثيل المتكونة فى التربة والنبات. ولقد أوضح النموذج أن قيم التركيز الحيوى B C F تعتمد أساسا على النسبة بين Koc / Kow للمادة ومحتوى الليبيد والماء فى النبات ومحتوى الكربون. العضوى والماء فى التربة وكذلك على ثابت قانون هنرى Henry's Law وحركيات الانتقال والتمثيل.

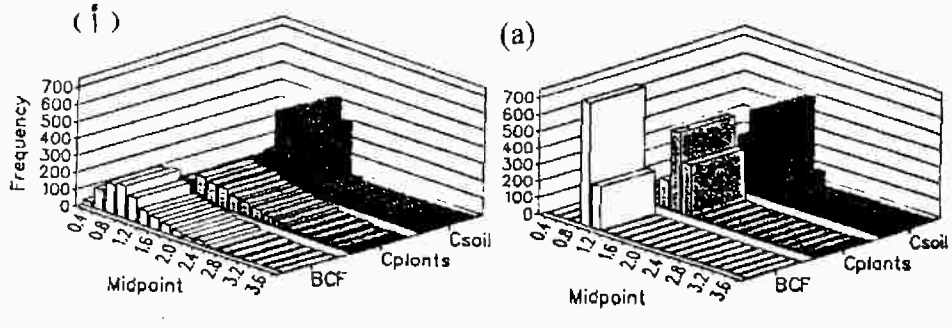
من اكثر المعايير حساسية فى مجال صعود المبيدات هو معامل الامتصاص والادمصاص فى التربة (Koc) وكذلك معيار Kow وهذا الأخير لا يرتبط فقط بالأول Koc ولكن معامل تركيز المركب فى الجذور RCF وكذلك عامل التركيز المتدفق مع التنفس TSCF . ولقد درست حساسية عامل BCF مع جهاز البث الاذاعى لمونت كارلو على افتراض توزيع متجانس ($\pm$٥٠٪) للـ Kow والـ Koc لمركب التتراكلوروبنزين (متوسط القيم كان Kow =٤٤٦٦٨ و Koc = ٦٩١٥ دون ارتباط). والشكل (٣ـ أ) يوضح التوزيعات فى النبات والتربة BCF.

شكل (٣) : التوزيع التكرارى لتركيز مبيد الكلوروبنزين فى النبات والتربة وعامل امتصاص التركيز الحيوى لـ

أ) غير مرتبط

ب) مرتبطة تبعا





لقد أمكن حساب قيم Koc من الـ Kow باستخدام معادلة Schwar zenbach and westal ولقد اتضح أن توزيع التركيز فى النباتات وكذلك BCF (معامل الامتصاص) كان صغيرا للغاية (الشكل ٣ـ ب). ولقد استنتج أن معامل الامتصاص بين النبات والتربة BCF أقل اعتمادا على القيم المطلقة Kow و Koc عن النسبة بينهما، وتتزايد أهمية حركات النقل اذا كان الانتقال فى النظم الكبيرة مثال الحقول.

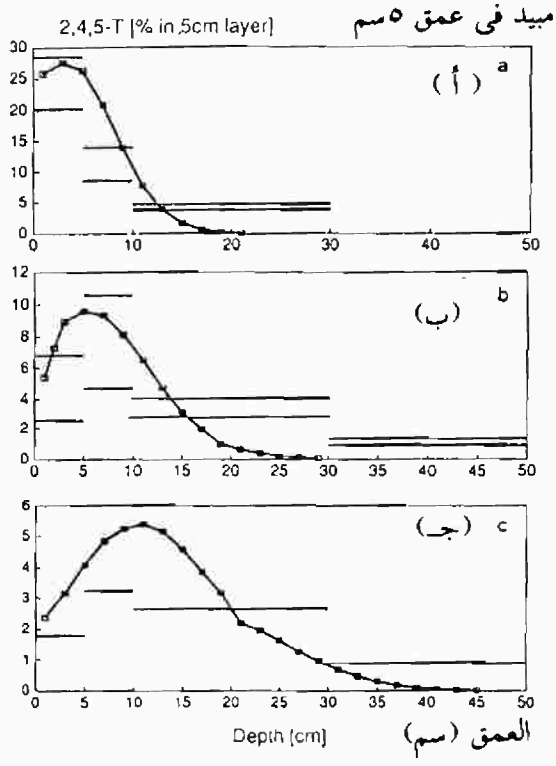
٣٠٣ـ النقل والسلوك على مستوى الحقل Field scale transport and behaviour

يمكن تحديد العمليات المختلفة التى تتحكم فى النقل والسلوك الخاص بالمبيدات من خلال التجارب المعملية. أما التجارب الحقلية فتأخذ فى الاعتبار عدم التجانس المكانى والاختلافات المؤقتة لهذه العمليات. ولقد تمت مقارنة نتائج التجارب الحقلية لانتقال مبيد الحشائش 2,4,5-T فى أنواع مختلفة من الأراضى خلال مواسم الصيف والشتاء بالمقارنة بتلك التى تحصل عليها من حسابات بيانات النموذج الموضوع.

ولقد سقطت أمطار غزيرة فى فصل الصيف مما أدى الى توزيع مبيد 2,4,5-T فى التربة الرسوبية Luvisol والتى لم توضع فى الحسبان مع النموذج على افتراض وجود ظروف ثابتة ومستقرة لانسياب الماء. ولقد استخدم نموذج SWATRER لحساب انسياب الماء المتدفق فى الصيف. كما تم تقدير وظائف ودور هيدروليكا التربة ودور البخر والنتح وصفات النبات تبعا للمحددات الموجودة فى هذا النموذج. وكذلك نحصل على بيانات المناخ اليومية لكل من حرارة الهواء والتربة والرطوبة وسرعة الرياح وساعات سطوع الشمس والمطر من محطة الأرصاد الموجودة فى برلين/داهليم.

ولقد أخذت عينات من الأعماق المختلفة للتربة على فترات مختلفة وقدر فيها تركيزات مبيد 2,4,5-T . والشكل (٤) يوضح نظام تواجد تركيزات هذا المبيد فى أعماق التربة بعد ١ ، ٢ ، ٤ أسابيع فى التربة الرسوبية. والشكل (٤ـ أ)، (٤ـ ب) يوضحا أن متوسطات القيم المقاسة تشير الى الاختلاف بين المعايير المأخوذة.

والتركيزات الناتجة من النماذج تقع فى المدى المتحصل عليه فى المكررات فيما عدا التركيز الموجود فى الطبقة السفلى من التربة. والقيمة التى وجدت منخفضة عن تلك المقدرة بمقدار (٣ـ١٢ ٪) فى الطبقة السفلى من التربة يمكن تفسيرها على أساس حدوث انسياب للمبيد فى الثقوب الكبيرة خلال المطر الغزير فى اليوم السادس بعد المعاملة.

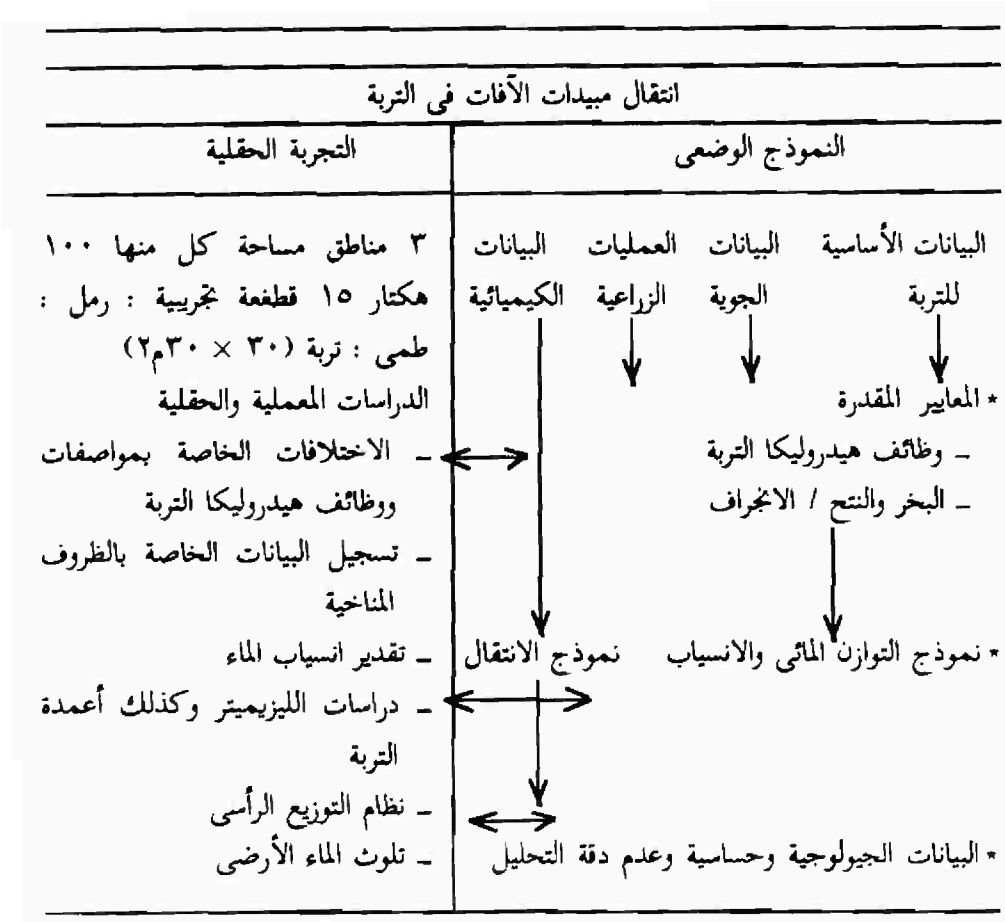


شكل (٤) : توزيع مبيد
بعد المعاملة بمعدل ١٠جم/ م٢ :
(ـ) المدى المقاس
(أ) المدى المحسوب بعد أسبوع
ب ـ ٢ أسبوع
جـ ـ ٤ أسابيع (متوسط)

* الاختلافات المؤقتة والمكانية Temporal and spatial variability

من أكثر أوجه النقص فى المعلومات المتاحة لدينا مجال سلوك ومآل مبيدات الآفات فى النظم البيئية الأرضية تلك المتعلقة بالاختلافات المؤقتة والمكانية فى العمليات المقدرة. ان دراسات النظم البيئية المحدودة microcosm وتلك الخاصة بنظم الليزيميتر Ly-simeter يمكنها أن تحاكى ما يحدث فى قطاع صغير من الحقل. أما الدراسات الحقلية يجب أن تأخذ فى الاعتبار الاختلافات الموجودة بين المساحات الصغيرة والكبيرة فى النظم البيئية الزراعية. يوضح شكل (٤) أساسيات طرق تقدير وأهمية انتقال ومآل مبيدات الآفات فى الحقل.

تم تقدير الاختلافات المكانية فى ثلاثة أماكن فى الأراضى الرملية والطفلية والطينية حيث تم قياس معايير هيدروليكا الأراضى ومستوى الكربون العضوى ودرجة الحموضة فى ١٥ قطعة تجريبية. ولقد استخدم نظام الاحتمالات المتبع فى محطة مونت كارلو مع الأخذ فى الاعتبار التوزيع التكرارى لمعايير النموذج الموضوع. ولقد تم معايرة طرق التنبوء فى النموذج ودرست واختبرت لمحاكاة ديناميكيات الماء والمبيدات. ولقد أوضحت النتائج الأولية وجود اختلافات فى محتوى الكربون العضوى فى حدود ± ٥٠٪ فى الطبقة السطحية من التربة. كما وجدت اختلافات فى حدود ٦,٥ـ٧,٩ للحموضة (كلوريد الكالسيوم) فى الأراضى الطينية.



شكل (٥) : طريقة تقدير دور انتقال ومآل المبيدات فى المساحات الكبيرة

٥. الاستنتاجات conclusions

من أهم نقاط تقدير تعرض الناس للمبيدات ذلك المتمثل فى التنبوء بحركية سلوك المبيدات فى النظام المكون من الهواء والنبات والتربة. ولقد أظهرت الأمثلة التى درست ان امكانية التنبوء من خلال نماذج تحاكى انتقال ومآل المبيدات تحت الظروف الحقلية مازالت ضعيفة. المعلومات المتاحة لدينا مستقاة من الدراسات المعملية ونظم

الليزيميتر. والتركيزات المقدرة أو المتحصل عليها من النماذج الوضعية أى من منحنيات التدفق غالبا تكون متوافقة بحيث تعطى أسس صالحة عن حساسية ودقة التحليل. وهى تركز على الاختلافات وحساسية مختلف العمليات المختلفة الداخلة فى النماذج الوضعية. والاقترابات stochastic كتلك الموجودة فى مونت كارلو يجب أن تستخدم للحصول على وصف حقيقى فعال لانتقال ومآل مبيدات الآفات فى التـربة.

قائمة المراجع

(1) M. Matthies, R, Bruggemann, B. Munzer, G. Schernewski, S. Trapp, Ecol. Model. 47 (1989) 115-130.

(2) C. Belmans, J.G. Wesseling, R.A. Feddes, J. Hydrol. 63 (1983) 271-286.

(3) H. Behrendrt, M. Matthies, H. Gildemeister, G. Gorlitz, Environ. Toxicol. Chem. 9 (1990) 541-549.

(4) S. Trapp, R. Bruggemmann, B. Munzer, Ecotoxicol. Environ. Saf. 19 (1990) 72-80.

(5) S. Trapp, M. Matthies, I. Scheunert, E.M. Topp, Environ. Sci Technol. 24 (1990) in press.

(6) R.S. Parrish, C.N. Smith, Ecol. Model. 51 (1990) 59-72.

(7) G.G. Briggs, R.H. Bromilow, A.A. Evans, Pestic. Sci. 13 (1982) 495-504.

(8) R.P. Schwarzenbach, J. westall, Environ. Sci. Technol. 15 (1981) 1360-1367.

(9) G. Schernewski, M. Matthies, N. Litz, Z. pflanzenernahr. Bodenk. 153 (1990) 141-148.

(10) M. Matthies, H. Behrendt, Toxicol. Environ. Chem. (1990) in press.

(11) D.E. Greenholtz, T.-C. J. Yeh, M.S.B. Nash, P.J. Wierenga, J. Contam. Hydrol. 3 (1988) 227-250.

(12) J.P. Villeneuve, O. Banton, P. Lafrance, Ecol. Modell. 51 (1990) 47-58.

التصميم الهندسى لكائنات التربة الدقيقة كى تحلل المبيدات

Engineering Soil microorganisms for pesticide degradation

* الملخص

ان لإستخدام الاساس الوراثى للتصميم الهندسى للكائنات الدقيقة يمثل آمال للتحلل البيولوجى (الحيوى) للمبيدات فى مياه الصرف. وحاليا تم تحديد عدد محدد فقط من الجينات المفيدة التى تشغر لانزيمات تحلل وتم فصل هذه الجينات ومعرفة خصائصها. ومن بين هذه الجينات تلك التى تشغر لانزيم تحلل مبيد Parathion من الاحماض الهاليدية بنزع الهالوجين كما تعمل على تحلل المبيد 2,4-D . وقد تم دراسة خصائص هذه الجينات والانزيمات المتعلقة ومعرفة فائدتها كنظم تحلل المبيدات.

* المقدمة :

ان أهمية علم البيولوجية الجزيئية الحديث تقدم لعلماء كيمياء المبيدات فرصا وآمالا لزيادة فهم العمليات الوراثية المؤدية الى تخليق انزيمات التحلل. كذلك يقدم لنا هذا العلم فرصة تطويع الجينات المشغرة لانزيمات تحلل مفيده بادخالها فى اكثر من عائل مما يؤدى لحل عدد من المشاكل الزراعية الهامة.

وأحد هذه المشاكل القائمة الآن هى المعالجة الآمنة والاقتصادية لبقايا المبيدات لتجنب وتقليل تلوث الماء الأرضى. وخلال سنة ١٩٨١ تم تسجيل ما يقرب من ٢٥,٨٣٥ طن مترى بقايا ٥١ من المبيدات المسجلة فى الولايات المتحدة فقط. بالاضافة الى ان وكالة حماية البيئة الأمريكية قامت بتسجيل نسبة التلوث الناتجة من مخلفات تصنيع المبيدات وقد وجد انها تمثل ٣٨٪ وباقى نسبة التلوث راجع للمنتجات الكيميائية الأخرى وعلى مستوى الاستخدام توجد مشكلة من أصعب ما يمكن وهو التصرف الآمن للكميات الذائبة فى المياه المتخلفة عن الآوانى المستخدمة فى حفظ المبيدات وكذلك الادوات التى تستخدم فى رش هذه السموم وقد سجل Wittalcer ان آليات النظام المستخدم للرش يتخلف عنها من ١٠٠ـ٤٠٠ لتر ماء ملوث بالمبيدات فى كل مرة تغسل فيها أداة الرش. وفى رش المناطق الشاسعة وجد أن المياه الملوثة تحتوى على تركيز من المبيدات يصل الى ٥٠٠ جزء فى المليون. لذلك فالحجم السنوى للمياه الملوثة يمكن أن يرتفع الى ٢٢٦ مليون لتر يحتوى على ١٢٠,٠٠٠ كيلو جرام مبيدات وذلك من ٦٠٠٠ طائرة تستخدم فى الرش لقد تم التخلص من بعض المتبقيات فى التربة الغير مخططة بالتبخير. وفى الحقيقة نحن نحتاج الى طريقة سهلة واقتصادية (طريقة تستخدم فى مكانها) لتحلل بقايا المبيدات. والتصميم الحيوى الهندسى للكائنات الدقيقة فى التربة يوفر لنا حلا لهذه المشكلة.

*** جينات وانزيمات تحليل المبيدات :**

توجد أبحاث كثيرة خاصة بالتحول فى الكائنات الدقيقة لكى تصبح قادرة على تحليل المبيدات وفى كثير من الامثلة فان الانزيمات البكتيرية المسئولة تم معرفتها وعلى الاقل حددت بعض خصائصها. وفى بعض الحالات القليلة نسبيا تم وصف هذه الجينات المشفرة لانزيمات التحلل. والناحية الموضوعية للبحث بعيدة عن الاهتمام بالتحليل البيوكيماوى والوراثى. وبدلا من ذلك نحاول فى هذا البحث القاء الضوء عن أحدث البحوث المتعلقة بتحليل المبيدات بالطرق الحيوية. وعلى الرغم من أن أول

تقرير عن الجينات البكتيرية الخاصة بانزيمات ومسار تخليق هذه الانزيمات المحلله للمبيدات قد ظهرت منذ اكثر من عشر سنوات مضت فمازال عدد الجينات المحللة المعروفة قليلة نسبيا وهى التى تستخدم فى تفاعلات تحلل بقايا المبيدات. وفى كثير من الحالات فان جينات التحلل للمواد الغريبة Xenobiotics والتى تشمل المسارات الحيوية المتخصصة فى تحليل المبيدات قد تم تحديد مواقعها على بلازميدات البكتريا. ومع ذلك توجد أمثلة متعددة حيث أن المسارات الحيوية لتخليق أنزيمات التحلل يشفر لها بواسطة جينات كروموسومية وأحيانا توجد جينات التحلل هذه على عناصر متنقله وهى قطع من الحامض النووى DNA متحركة يمكنها التحرك بين البلازميدات والكروموسومات ومع أن موقع أو مكان هذه الجينات لا يمثل أهمية ما الا أن الهندسة الوراثية لهذه الجينات فى عوائل البكتريا الجديدة يمثل الموقع أهمية حيث يساعد على الكشف عن أصل منشأها. وتم اجراء المقارنات بين الجينات المفصولة والتى تشفر الانزيمات المتماثلة حتى يمكن تتبعها ومعرفة مدى انتشارها فى مجتمع الكائنات الدقيقة. وحتى الآن لم يتم التعرف إلا على بكتريا طبيعية تستخدم فى تحليل المبيدات. وفى المستقبل القريب فان هذه السلالات البكترية ستستخدم بدلا من الاتجاهات الجديدة الناتجة بطرق الهندسة الوراثية وذلك لوجود أسباب مختلفة نذكر منها :

(١) كما اتضح أعلاه توجد سلالات طبيعية مباشرة فى تحليل المبيدات وهى متوفرة بكثرة. ولهذا فإن استغلال فعالية هذه السلالات ستستخدم حتى يتم فصل الجينات المسئولة عن تحليل المبيدات.

(٢) عند زراعة الجينات المسئولة عن تحليل المبيدات فى عوائل جديدة نجد أن وجود هذه الجينات يكون منخفض كثيرا عما هو موجود بالسلالات الأصلية. ولهذا فإن نقل هذه الجينات لعوائل جديدة يحتاج لادخال عناصر منظمة لزيادة نسبة تعبيرها.

وفى النهاية يمكن القول أن استخدام السلالات الأصلية تعمل على تلافى مشاكل هائلة ناجمة عن التلوث والتى تمثل المجال الذى ستعمل عليه الكائنات الجديدة مما يخفف من حدة هذه المشاكل لحين توافر السلالات الجديدة.

* **مركبات** O, 0, Dialkylthio phosphates :

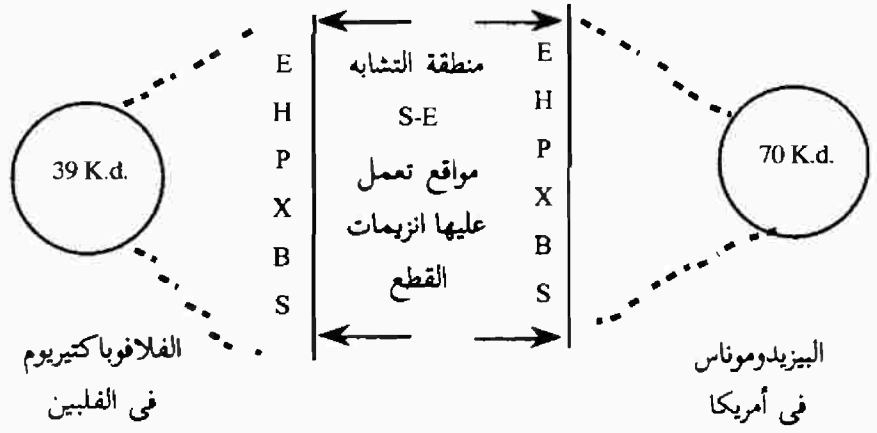
فى معامل متعددة تم دراسة انزيم محلل الباراثيون parathion لاكثر من ٥ سنوات دراسة مستفيضة حيث يرمز لهذا الانزيم بـ E.3.2.3 ويطلق على الجين المشفر له بالرمز opd ويعنى Organophosphate degradation وخصائص هذا الانزيم تجعله ذو أهمية تطبيقية على بقايا المبيدات الفوسفورية العضوية. وهذا الانزيم لا يلزمه عوامل مساعدة لنشاطه وهو ثابت تماما عند استخلاصه وهذا الانزيم يمثل وسيلة ذات نطاق واسع الاستخدام على مركبات الثيوكبريتات ثنائى الالكيل حيث يعمل على معدلات واسعة من الحموضة PH ودرجة الحرارة ولا يثبط نشاطه باستخدام المذيبات العضوية أو تفاعلات النواتج النهائية.

ولقد ثبت تحلل المبيدات الحشرية الهامة بهذا الانزيم بما فى ذلك مثيل باراثيون، ديازينون، فنتروثيون، ثيانوفوس والكلوروبيريفوس. ولقد تم اكثار جين هذا الانزيم (opd) من بلازميد البكتريا Pseudomonas SP ورمزه (Pcms) ويبلغ طوله ٧٠ (70 K.b.) وحديثا تم استخلاص(opd) من flavobact بلازميد وطوله 39 K. B .

وباستخدام تجارب التهجين وتكنيك Southern blots لقطع من بلازميد DNA المحتواه للجين (opd) من كلا السلالتين Pseudo sp ، flavobacterium أظهرت النتائج تماثل كامل بين تركيب الجين فى السلالتين المختلفتين.

تعليق : نود الاشارة الى أن تكنيك blats hybridization والـ Southern طرق تقنيه تستخدم فى الدراسات الوراثية حيث تعمل على الحمض النووى DNA لتوضيح تركيبة وبالتالى معرفة الفرق بينه وبين أى حمض DNA آخر أو توضيح التماثل ومدى

مطابقته بين حمض DNA من سلالات مختلفة. وبناء على هذا يمكن استخدام هذه الطرق فى معرفة درجات القرابة بين الأنواع أو السلالات أو الأصناف مما يفيد من الناحية التقسيمية وبمقارنة الخرائط الوراثية لكلا البلازميدين PCMSI و PPDL2 الخاص بالفلافوباكتيريوم وجدا إحتوائهم على نفس الجين حيث توجد مناطق القطع ال٦ الخاص بهذا الجين فى كلامنهما ولكن بعد هذه المنطقة لا توجد مناطق تشابه. كما هو مبين فى شكل ١.



شكل (١) : الخرائط الوراثية لنوعى البكتريا البيزيدوموناس فى أمريكا والفلافوبكتيريوم فى الفلبين.

لقد وجد أنه فى العوائل الأصلية فان كلا الجينين opd يعبران بصورة متماثلة تماما تحت ظروف نمو مختلفة. ولكن فى العوائل البكتيرية الجديدة يعتمد تعبيرهم على محفز معين يشترط وجوده فى هذا العائل الجديد. إتضح أن الجين opd لسلالة الفلبين لا يعبر فى بكتريا E. Coli عندما يوضع فى العامل الناقل PB325 وعندما ينقل على عامل النقل Pula فانه يعبر ولكن بشرط وجود اللاكتوز lac كمحفز للتعبير. ويتم زيادة انزيم تحلل الباراثيون parathion فى العوائل الجديدة بسهولة اما بادخاله محفزاً فى وجود محفزات قوية وزيادة عدد هذه الجينات فى خلية كل عائل.

* الأحماض الهالوجينية Haloacids

ان الجينات التى تشترك فى انتاج انزيمات نزع الهالوجين من السلسلة القصيرة للأحماض الاليفاتية الكلورونية أو الفلوريديه قد تلعب دورا هاما فى ترتيب متبقيات المبيد (المقصود الحد من متبقيات المبيد) مع أن هذه المركبات تكون عدد صغير من المركبات الحيوية التى تعمل على المبيدات وأهم المبيدات فى هذا القسم هو مبيد TCA, dalapon (ترای كلور وحمض الخليك) ، ترای فلورواسيتات. لقد تم دراسة ٢ من انزيمات نزع الهالوجين المختلفة بشئ من التفصيل وهما انزيم نزع الهالوجين(Ec haloacetate 3.8.1.3) والثانی(2-haloacetate (EC.3.8.1.2 الانزيم الاخير تم تقسيمة اكثر الى تحت نوعين نوع يعمل على خلات الفلور والثانى لا يعمل عليها. ولمعظم انزيمات نزع الهالوجين درجة تخصص عالية لمركبات الاسترات حيث تنزع الهالوجين ونحل محله مجموعة OH فقط على المركبات L-2- haloacids وقد تم فصل احد هذه الانزيمات من بكتريا pseudomonas وقد قام بنزع الهالوجين لكلا مشابهين المركب 2- chloropropionate من خلال تفاعل SN2 . ووجد ان للانزيم مشابهين هما-L chloropropionate وكل منهما يعمل على أحد مشابهين المركب السابق وهما-L- chlo ropropionate على الترتيب. من ذلك يتضح أن هذا الانزيم يختلف عن الانزيمات التى ذكرت قبلا والتى تعمل على ذرات كربون معينة تختلف باختلاف المشابهات.

لقد تم فصل بلازميد يحتوى على K.b ٧٣ من السلالة Moraxella أطلق عليه (puol) ويحتوى على جينات تشغر لاثنين من انزيمات نزع الهالوجين أطلق عليه (Ec 3.8.1.3) هالواستيات. وهذا الكائن يمكن أن ينزع الكلور والفلور. كما تم الحصول على بلازميد طافر من هذا الكائن أيضا يحتوى على k.b67 وأطلق عليه (puoll) ووجد أن نشاطه ضعيف على الفلوراستيات ولكنه احتفظ بنشاط على الكلورواستيات. ويعمل التحاليل الوراثية لهذا البلازميد وجد أنه طفرة من البلازميد

الاصلي Puol . وخلص الباحثون الا ان المنطقة المحتواه ٦ k.b المفقودة من puol هى التى تحمل الجين المشغر لانزيم نزع الفلور. ولقد بين مجموعة بحاث Warwick أن أحد السلالات لبكتريا Pseudomonas تحتوى على زوجين من الكروموسومات المستقبلة تحمل جينات لانزيمات dehalogenase , permease (عرفت باسم dehalogenase I, 2 و pernease I, 2) مما يسمح لها بالنمو على عديد من الأحماض الهاليدية. وقد لوحظ أخيرا أن سلالة البكتريا هذه عند نموها تحت ظروف محدودة من الكربون فان وظيفة أو أكثر للجين تعطل بمعدل عالى. وعلى الاقل زوج من الجينات-permease I, dehalog enase I وقد تم تحديد مواقع لها على العناصر المتنقلة والطفرات التلقائية التى تنتج طفرات غير قادرة على تحليل الاحماض الهاليدية وجد أنها تفتقد الجينات العناصر المتنقلة مع ملاحظة أن معدل حدود هذه الطفرات يتأثر بقوة بالضغوط البيئية. وهذا يوضح أهمية الاستخدام الهائل لهذه الجينات المتحركة فى السيطرة على بقايا المبيدات.

* **التحليل الميكروبى لمبيد الحشائش** Phenoxyalkanoic acid

لقد تم دراسة التمثيل البكترى بالتفصيل للمبيدات التالية,2,4,5-T, 2,4,-D Silvex MCPA . عمليات التمثيل لهذه المبيدات تبدأ بتفاعل أكسدة لرابطة الاستر التى تربط بين الجزء الاليفاتى للحمض والاجزاء الكلورونية الاروماتية ونواتج التمثيل الناتجة من سلاسل مقيدة من الاحماض العضوية والفنيولات يتم تحليلها اكثر وتستخدم كمصدر للطاقة والكربون بواسطة الكائن. والاسس الوراثية لتحليل مبيد 2,4-D تم تحديدها فى بكتريا Alcaligenes eutloplas والجينات المشغرة لتحليل هذا المبيد (2,4-D) فى هذه البكتريا توجد على بلازميديها يحتوى على ٩٣ k.b. وتم وصف الخصائص الوراثية والفيزيائية الحيوية لـ ٦ بلازميدات مستقلة تم فصلها من بكتريا Alca حيث تقوم بتحليل المبيدات 2,4-D, Mepa . وجد أن أربعة من هذه البلازميدات لها جزيئية تقدر بـ ٨٢ k.b ويرمز لها pjp3, pjp4, pjp5, pjp7 والمطفرات الناقلة للبلازميد pjp4

بواسطة Tn1771, Tns والطرق الفنية لزراعة DNA لمعرفة مواقع جينات البلازميد المشفرة لـ٥ إنزيمات تحليلية تستخدم فى تحليل المبيد 2,4-D بينما معرفتنا غير كاملة عن تحلل المبيد 2,4,5-T فان تحليله كاملا يتم عن طريق جينات موجودة فى بلازميد وكروموسوم pseudomonas للسلاله Acllo وباستخدام تكنيك التهجين DNA/DNA للسلاله Acloo مع السلاله المحلله 2,4-D وجد بينهم تماثل.

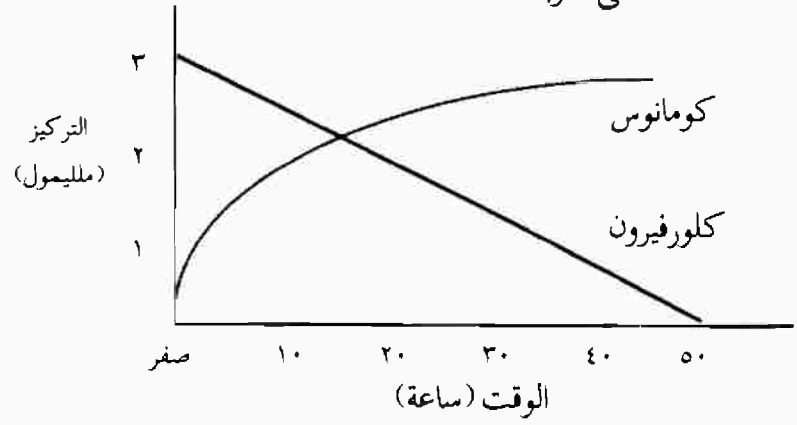
* التحليل الميكروبى لمبيدات الكربامات

تمثل الكربامات قسم كبير من مبيدات الافات التى تشتمل على مبيدات الحشائش المحتواه للمجاميع N-phenyl- و Thio و dithio وn-methyl carbamate وكذلك تحتوى على المبيدات الحشرية ذات المجموعة الأخيرة N- ميثيل كربامات. ومعظم مبيدات الافات الكرباماتية تبدى حساسيه لبعض صور التحلل الميكروبى. وتمثل انزيمات التحلل المائى العامل الرئيسى لوقف وتقليل فعالية هذه المبيدات. ولقد تم تحديد ٣ انزيمات تحلل مائى بكتيرية هامة ذات درجات نشاط على أقسام مختلفة من الكربامات. أوضح Kcarvey امكانية فصل وتنقية انزيم تحلل مائى يحلل عدد من مركبات N-phenyl كربامات من سلالة من سلالات بكتريا pseudomonas كما أوضح Derbyshire وآخرون امكانية فصل انزيم واحد من بكتريا Achromobacter السلالة Wm III وهو قادر على التحلل المائى لعديد من المبيدات الحشرية الكرباماتيه المحتواه للمجموعة ن ـ ميثيل. ولا يعرف الا القليل عن التحلل المائى للكربامات وراثيا. لقد أشار Tom وآخرون الى امكانية فصل البلازميد البكتيرى الذى يشفر لتحليل مبيدات الحشائش Thiocarbamate (EPTC) .

* استخدام الكائنات الدقيقة فى معالجة متبقيات المبيدات

تقدم الكائنات الدقيقة المحللة لمبيدات الآفات أسهل طرق تحقيق التحلل بأقل تكلفة وكذلك تستخدم لتنظيف التربة الملوثة. وقد استخدم Kilbane وآخرون أحد

سلالات للبكتريا Pseudomonas لتنظيف تربه تحتوى على ٢٠,٠٠٠ جزء فى المليون من المبيد 2,4,5-T . وقد تم ازالة هذا المركب بشكل أدى الى امكانية زراعة نبات الخس فى التربة المعاملة بهذه البكتريا. وقد تم تطوير نظام للتخلص من مبيد الحشرات Coumaphos وبقاياها التى توجد فى مخلفات الماشية فى صورة مركبات فوسفورية عضوية. وتم انتاج خلايا محللة مائيا للبارائيون فى المعمل من بكتريا flavobacterium واستخدمت السلالة ATCC27551 للتحلل السريع للمركب Coumaphos لنواتج أقل سمية. بعد ذلك تقوم الاشعة فوق البنفسجية U.V بتحليل أكثر بأكسدة النواتج المحلله. هذه المركبات المحلله بالأكسدة تحللت بسرعة عند وضعها فى التربة العادية. وفى تجربة حقلية بتكساس تمكنا بنجاح من تحليل بقايا المبيدات بواسطة الميكروبات ومركبات الأوزون. تحتاج مثل هذه التجارب الكبيرة لعدد كبير من الخلايا لذلك تستخدم كمية من الخلايا المنتجة معمليا والا ستكون هذه الطريقة غير عملية. وللتغلب على هذه المشكلة تقوم بحقن المادة الحية فى ٢٠ لتر من المزرعة الفعالة ثم تدعم بمصادر كربون وهيدروجين كى تمكن الكائنات من النمو فى هذه التربة. وفى هذه الظروف يحتاج الكائن الى ٤٨ ساعة ليكمل تحلل مركب Coumaphos المتخلف فى التربة.



شكل (٢): تحليل مبيدى الكومافوس والكلورفيرون فى محطة تكساس المحتواه على مخلفات الماشية (٢٢٨٥ لتر) المحتوية على المبيد باستخدام خلايا بكتريا من سلالة الفلافوبكتيريوم.

السلالة التى تستطيع التحلل المائى للباراثيون دعمت بأسمدة ومواد غذائية كمصادر للنتروجين والكربون ثم تم حقن ٢٠لتر من الخلايا البكتريه الناميه لان استخدام الخلايا بالطريقة الاولى فقط لا تكون عملية ولهذا استغرق تحلل معظم المبيد ٤٨ساعة والشكل البيانى يوضح نقص كمية المبيد بمرور الوقت حتى يصل لكمية ضئيلة عند ٤٨ـ٥٠ ساعة.

قد تم استخدام أنزيم محلل الباراثيون فى تحليل مبيد. diazinon فى نماذج مماثلة. وعند اضافة الانزيم للتربة يقوم بتحليل ٩٧٪ من المبيد فى ٢٤ ساعة. وفى دراسات أخرى أضيف الانزيم لاراضى محتواه ٥٠٠، ١٠٠٠، ٢٠٠٠، ٥٠٠٠ جزء فى المليون من diazinon وكانت فترة نصف العمر للمبيدات كالتالى ١، ١,٢، ٥,٦، ١٢٨ ساعة على الترتيب. وكانت فترة نصف العمر عند تركيز ٥٠٠ جزء فى المليون دون اضافة الانزيم ٩,٦يوم. والباحثون يؤكدون أهمية اجراء المزيد من البحوث لمعرفة مقاييس التربة التى تؤثر فى ثبات الانزيم. وأوضح Munneche أنه يمكن استخدام انزيمات التحلل المائى للباراثيون الغير قابل للحركة لخفض تركيز مبيد الباراثيون فى المركبات الصناعية لاقل من ٥٠٠جزء فى البليون.

الخلاصة

أهمية التكنولوجيا الحيوية Biotechnology للحد من مشكلة مخلفات المبيدات وأثرها الضار لكل ما يحيط بها من نبات وحيوان وإنسان

يوجد مجالين لهذه الصناعة ذات أهمية فى معالجة مخلفات المبيدات الأول يتمثل فى استخدام انزيمات التحلل للتخلص من التلوث بالمبيدات ويلزم لذلك كائنات حيوية محللة بكميات كبيرة للأغراض التجارية. ويمكن تحقيق هذا الهدف باستخدام تكنيك تطويع الحمض النووى DNA المستخدم فى هذه الصناعة.

والثانى يتمثل فى اضافة الكائنات الدقيقة المصممة لتحلل بقايا المبيدات والتى تتميز بالمقاومة للعوامل البيئية حرارية أو ملحية أو أى ضغوط بيئية أخرى.

كذلك النظم المساعدة لطبيعة استخدام الاشعة فوق البنفسجية UV والأوزون مع الكائنات الدقيقة تؤدى الى فعالية اكثر فى هذا المجال.

مصادر وحركة ومآل مبيدات الآفات فى الهواء

Source, movement, and fate of Airborne pesticides

مقدمة Introduction

لقد قدرت كمية المبيدات (مواد فعالة) التى استخدمت فى الولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٨٨ بحوالى ١,٥ مليون طن اعتمادا على أرقام المبيدات وحسابات تحليل التكلفة (١). وهذا الرقم ظل ثابتا خلال عدة سنوات سابقة ولكن التغير الذى حدث كان فى التغير من التركيز على استعمال المبيدات الحشرية الى مبيدات الحشائش (١). وهذه الكمية تعنى أن ١,٥ مليون طن من المبيدات وجدت طريقها بقصد متعمد الى الهواء والتربة والماء. ولفترة طويلة ظل ينظر للغلاف الجوى على أنه من أهم أماكن تخزين الملوثات. وحتى المركبات العضوية التى كان يعتقد أنها غير متطايرة مثل المبيدات وجدت فى كل مكان. كما وجدت مخلفات من المبيدات الكلورينية والبنتاكلوروبنزين (PCB'S) فى ثلوج وحيوانات القطب الشمالى والجنوبى (٢، ٣). وكذلك وجدت فى الهواء وماء المطر فى الجزر الاستوائية البعيدة (٤). ولقد قدر أن حوالى ٩٠٪ من المركبات الكلورينية التى تستخدم فى المناطق الاستوائية

Michael S. Majewski

U.S.Depnrtment of Agricultyre, Agricn itune Researcl

Service, Environmental chemistry laboratooy, Beltsville, MD20705

تفقد بالتطاير (٥). من الأمثلة الحية عن حركة الملوثات الهوائية فى الغلاف الجوى وكذلك بقاءها فيه كارثة المفاعل النووى الروسى فى منطقة شرنوبيل chernobyl . لقد انتقلت وهاجرت السحابة النووية التى نتجت من الانفجار عبر أوربا تاركة مواد اشعاعية سقطت بفعل عمليات عديدة سنذكرها فيما بعد (٦، ٧). وهذه الأمثلة توضح أهمية الدور الذى يلعبه الغلاف الجوى فى جمع وتوزيع واعادة استقرار الملوثات بما فيها المبيدات فى أماكن بعيدة تماما عن أى مصدر للتلوث.

دخول المبيدات فى الغلاف الجوى Atmospheric pesticide inputs

تجد الكيميائيات العضوية طريقها الى الغلاف الجوى خلال وسائل مختلفة ومتعددة. والمبيدات تمثل أهم مجموعة من هذه الكيميائيات حيث تتميز بالتنوع وتدخل الى الغلاف الجوى بطرق متعددة وبشكل مقصود ومتعمد. يبدأ هذا الدخول خلال عملية التصنيع وعند انسياب بقايا المركب وعوادمه ولو أن هذا يعتبر مصدر صغير. أما المصدر الكبير لدخول المبيدات فى البيئة بقصد ذلك الذى يحدث خلال التطبيق الزراعى وفى مكافحة آفات الغابات. ولقد حسب أن ٩٠ ٪ من المبيدات التى تستخدم سنويا تذهب الى المحاصيل الزراعية (٥). وتشمل مصادر الدخول الأخرى للغلاف الجوى الاستخدام التجارى لمبيدات الآفات فى الوقاية من العته وعمليات التصنيع الغذائى ومخازن المنتجات والتدخين. والرش الجوى لمكافحة الآفات التى تؤثر على صحة الانسان تعتبر مصدرا آخر للتلوث الجوى. وهناك استخدامات كبيرة ولكنها غير منتظمة للمبيدات حول المبانى والحدائق. وتعتبر أماكن انسياب المبيدات العرضية (حوادث) وأماكن النفايات (المقالب) مصدر آخر لدخول المبيدات الغلاف الجوى. وحيث أن الزراعة هى المستخدم الأولى والرئيسى للمبيدات ونظرا للمساحات الكبيرة والكميات الهائلة من المبيدات التى تستخدم فيها .. لذلك سنركز فى هذا المقام على الزراعة ودورها فى التلوث الهوائى بالمبيدات.

* يعتمد معدل دخول المبيدات الزراعية فى الغلاف الجوى على طبيعة ونوع طريقه التطبيق ونوع مستحضر المبيد المستخدم. ولا يصل الى الهدف كمية كبيرة من المبيد المرشوش، حيث يسقط جزء من المادة المفقودة فى مكان قريب من منطقة المعاملة بينما قد يظل جزءا آخر فى الهواء لمدة طويلة ويعود ببطء الى السطح. يتوقف معدل الاستقرار بعيدا عن الهدف على حجم جسيمات الرش والظروف المناخية السائدة.

* تتضمن نظم معاملة المبيدات العديد من الوسائل مثل الرشاشات الأرضية وكذلك وسائل الرش الجوى. ويزداد تأثير الانجراف والتطاير خلال التطبيق مع كل من هذه الطرق على التوالى. يؤدى تحوير نوعية وطبيعة المستحضر لتقليل التبخير خلال عملية الرش. وكذلك تلعب حجم القطرات دورا مؤثرا على الانجراف والبخر حيث يمكن عن طريق القطرات الكبيرة الحجم تقليل هذين العاملين. وكذلك يؤدى اتباع طرق تطبيق عملية جيدة مثل الرش عند سرعة رياح معينة (أقل من الحرجة) أو الرش فى الصباح أو المساء حيث الحرارة تكون منخفضة والتأكد من أن وسيلة الرش تم معايرتها جيدا وفى حالة جيدة صالحة للعمل الى تقليل معدل وأثر الانجراف.

* ان التطاير الذى يحدث بعد معاملة المبيدات من الحقول المعاملة يمثل مدخلا مؤثرا للمبيدات الى الغلاف الجوى القريب من الأرض خلال فترات طويلة. ويعتمد معدل التطاير من الأرض والماء والسطوح النباتية الخضراء على الضغط البخارى الفعال للمادة الكيميائية عند السطح وكذلك على معدل الحركة بعيدا عن السطح. وهذين العاملين يتأثرا بعدد من العوامل والطرق نوجزها فيما يلى :

١ـ الصفات الطبيعية والكيميائية للمبيد مثل الضغط البخارى(VP)والذوبان فى الماء(S).

٢ـ طريقة التطبيق/ نوع المستحضر (مركز قابل للاستحلاب، الكبسولات الدقيقة، مسحوق قابل للبلل أو محبب) وما اذا كان المركب يستخدم على السطح أو يخلط/ يدفن فى التربة.

٣ـ درجة الادمصاص على السطح المعامل والذى يتأثر بمحتوى المادة العضوية والطمى فى التربة والمواد العضوية والحية المعلقة فى الماء وكذلك نوع وكثافة السطح الأخضر وكمية الدهون والشموع على الأوراق النباتية.

٤ـ محتوى التربة من الرطوبة.

٥ـ طبيعة الهواء الموجود بين السطوح والذى ستتحرك المادة الكيميائية خلاله.

٦ـ عمليات حرث الأرض التقليدية أو البسيطة أو عدم الحرث.

٧ـ الظروف المناخية للغلاف الجوى القريب من سطح الأرض.

* التحديد الدقيق لمصادر التلوث مطلوب لتقدير مدى حمل المبيدات فى الهواء من البيئة الزراعية وكذلك لأغراض التنبوء. ولقد عملت محاولات لتقدير هذا الحمل الجوى من خلال قياسات التطاير فى الحقل. ولقد أجريت هذه التقديرات باستخدام طرق أرصاد جوية مختلفة صممت فى الأساس لقياس تقلب العزوم وبخر الماء والحرارة وسريان ثانى أكسيد الكربون (٨). ولقد وضعت افتراضان عندما استخدمت هذه الطرق : الأول ظروف الحالة المتدرجة الموجودة Steady State conditions والافتراض الثانى لا يعتبر افتراضا غير معقولا نظرا لأن حركة البخار بعيدا عن سطح التبخير محكوم فى البداية بتيارات ودوامات الهواء فوق السطح وليس بأى صفة كيميائية للمركب. ومع ذلك تثار الأسئلة عن مدى مساهمة الصفات الجزيئية للمبيد على الانتشار الهوائى الشامل للأبخرة العضوية. وتقترح هذه الأسئلة عدم صلاحية افتراض تشابه السلوك خاصة مع المبيدات وهذا يحتاج لدراسات مستفيضة لحسم هذا الرأى.

* تتطلب تجربة تقدير السريان المتدرج للأبخرة فى الحقل خلال الديناميكيات الهوائية قياسات دقيقة عن تركيز الهواء وسرعة الرياح والتدرج الحرارى. ان البخار الموجود فى الهواء يمكنه أن يتركز على مواد وسطوح ادمصاصية مثل الراتنجات

البوليميرية XDA ورغاوى البولى يوريثين (PUF) والفحم المنشط وغيرها. وتعتبر القياسات الخاصة بالأرصاد الجوية جزءا هاما فى قياس سريان الأبخرة. وتستخدم مقاييس سرعة الرياح المتدرجة مثل أجهزة الانيموميتر ذات الأطباق الدوارة anemometers والحاجب للرياح وأجهزة القابلات الحرارية الساحبة aspirated thermocouples لقياس التدرج الحرارى فى الهواء. ان طرق التدرج الديناميكى الهوائى تتطلب على الأقل مساحة هكتار مسطحة ذات طبيعة متجانسة خالية من أى عوائق.

* البخر عملية مستمرة حيث تتوقف على المواصفات الطبيعية والكيميائية (UP'S) للمبيد تحت الدراسة وكذلك الارصاد الجوية الدقيقة السائدة فى منطقة الدراسة. والتطاير عادة يتبع دورات يومية ولكنها تعتمد بدرجة كبيرة على الطاقة الشمسية والثبات الجوى. بوجه عام يتناسب سريان البخار مع الطاقة الشمسية والدوامات الهوائية وكلاهما يصلا القمة حول الشمس عند الظهيرة وتنخفض كثيرا أثناء الليل. بينما تميل التربة للجفاف اذا لم تستمر اضافة الرطوبة لها. وجفاف التربة هذا يعمل على تخفيض تطاير المبيد (١٠، ١١). فى الأراضى الجافة يقل اعتماد التطاير على الطاقة الشمسية بدرجة كبيرة وغالبا يعتمد على الرطوبة المتجددة. وفى هذه الحالة يحدث أقصى بخر مع تكون الندى خاصة فى الصباح الباكر والمساء مع حدوث المطر والرى.

* من التقنيات المقترحة لعملية التطاير Volatilization تلك التى وضعت على أساس تكوين غشاء أو فيلم ثنائى الطبقات (١٢). ولقد وضعت وصممت هذه التقنية للنظم المحتوية على الهواء والماء ولكن المفهوم يمكن أن يحور بما يتمشى مع نظام التربة. ونظرة لجوهر العملية نقول ان هذه التقنية افترضت وجود طبقة جامدة مرتبطة Stagnant boundary layer (SBL) على جانبى الوسط بين السطحى. ان حركة المركب خلال هذه الطبقة (SBL) يتوقف على الانتشار الجزيئى ومن ثم يعتبر هذا الانتشار الخطوة المحددة فى هذا السبيل. ان الحركة الى ومن كل SLB تحدث بواسطة النقل الدوامى فى الطبقة الكثيفة المجاورة والتى يفترض أن تكون مختلطة جيدا. ان

سمك طبقة SLB فى العادة يصل الى عدة ملليمترات وهى تختلف مكانيا وزمانيا وتتأثر بدرجة كبيرة بمعايير مختلفة مثل الدوامات الهوائية وخشونة السطح. المعدل الكلى لانتقال المادة عبر السطح البيئى للهواء والماء يعتمد على تقدير المعدلات الفردية فى كل مرحلة من مراحل الارتباط (الغازية والسوائل). وكذلك نعتمد على معامل قانون هنرى (H) وهو يعنى النسبة بين الضغط البخارى وذوبان المركب فى الماء فى المحلول المخفف. أما (H) تصف التركيز الغير مستمر عند منطقة بين السطوح الموجود بين طبقة SLB (١٣، ١٤).

يمكن وصف التدفق التدريجى للحالة عبر الهواء والماء البين سطحى بالمعادلة

$$F = KOT\,(C - P / H) \qquad \text{معادلة (١)}$$

$$\frac{1}{KOT} = \frac{1}{KL} + \frac{RT}{HKG} \qquad \text{معادلة (٢)}$$

F تساوى التدفق $(mol\ m^{-2}\ h^{-1})$ ، KOT تساوى معامل نقل الكتلة الكلى كما هو موصوف فى المعادلة (٢). أما KG تعنى معاملات نقل الكتلة فى الوسط السائل ـ الغازى، H تساوى معامل قانون هنرى $(atm\ m^3\ mol\text{-}1)$ ، C و P تساوى تركيز الوسط السائل والضغط الجزئى للمادة المذابة، T تساوى الحرارة المطلقة، R = ثابت الغاز $(atm\ m3\ mol\ k)$.

بالنسبة للمركبات فيها تساوى أو تزيد $\geq$ عن القيمة ٥×١٠^{-٣} يمكن وصف التدفق على أساس ثابت معدل الوسط السائل (معادلة ٣) حيث $F = KL\,(C\text{-}P/H)$ معادلة (٣) لأن المقاومة لانتقال الكتلة يعتبر وارد الحدوث فى الوسط السائل. أما للمركبات التى لها H تساوى أو تزيد عن $١٠^{-٦}$ يمكن وصف التدفق من ثابت معدل الوسط الغازى.

$$\frac{F = KG\,(CH - P)}{RT} \qquad \text{معادلة (٤)}$$

لأن المقاومة لانتقال الكتلة يعتبر وارد الحدوث فى الوسط الغازى. أما مع المركبات التى قيم H تقع بين القيمتان المذكورتان يمكن وصف التدفق الخاص بها من المعادلة (١).

* من الصعوبة وصف تطاير المبيد من التربة فهو من أعقد الأمور لأن هناك العديد من العوامل الاضافية التى تؤثر على الحركة الى ومن السطح. وهناك على الأقل عمليتان متوازنتان تحدثان فى نفس الوقت Simultaneaus . الأولى بين التربة ومحلول التربة والأخرى بين محلول التربة وهواء التربة. من أهم العوامل التى تتحكم فى تطاير المبيد من التربة : (١) الضغط البخارى والذوبان فى الماء، (٢) طريقة المعاملة بمعنى اذا كان المبيد يستخدم على السطح أو يدفن فى التربة، (٣) توزيع رطوبة التربة، (٤) محتوى التربة من المواد العضوية، (٥) حرارة التربة، (٦) عمليات حرث التربة. من المعروف أن الماء يمكن أن يتنافس أو يحل محل المبيد المرتبط على أماكن الادمصاص النشطة الموجودة فى التربة. المحتوى العالى من المادة العضوية يزيد من ارتباط المبيد الذى يقلل من ضغطه البخارى وكذا معدل التطاير. كما أن الحرارة تؤثر على التطاير كذلك خلال تأثيرها على الضغط البخارى. بالنسبة للمركبات التى تدفن فى التربة فان ارتفاع حرارة التربة قد يزيد من حركة المبيد الى السطح بالانتشار وكذلك بانسياب الكتلة مع الماء التى تسحب الى السطح بواسطة السحب التدريجى الناجم عن حركة البخر من السطح (١٦، ١٧). ومن خلال حركة صعود الماء من أسفل يمكن لمخلفات المبيدات أن تتجمع وتتراكم على السطح مما يؤدى إلى زيادة التطاير مع أى بلل إضافى للسطح. والحرارة تعمل على نقص التدفق البخارى من جراء تجفيف سطح التربة. إن جفاف سطح التربة ولو لعدة ملليمترات القمية يمكن أن تقلل لحد كبير جدا تطاير المبيدات. والحرارة يمكن أن تؤثر على التوازن بين الإمتصاص والإدمصاص الموجود بين الماء والتربة (١٨). وعمليات العزيق التقليدية أو البسيطة أو عدم العزيق يمكن أن تؤثر على معدل التطاير للمبيد عن طريق تحوير المساحة المعرضة من

السطح والمحتوى المائى والمادة العضوية للتربة (١٩). عمليات العزيق يمكن أن تؤثر على جميع العوامل التى تتحكم فى التطاير فيما عدا المواصفات الطبيعية والكيميائية للمركب.

* يوضح جدول (١) أمثلة عن سبل تأثر معدل تطاير مبيد التراى فلورين من جراء عمق الدفن incorporation ورطوبة التربة. يمكن للمبيدات أن تدخل الغلاف الجوى الواطى عن طريق إدمصاصها على ذرات التراب المثارة والمواد الجزيئية الخاصة (٢٠). لذلك يتوقف إنجرافها بعيدا عن الهدف ومعدلات استقرارها بدرجة كبيرة على حجم الجسيمات.

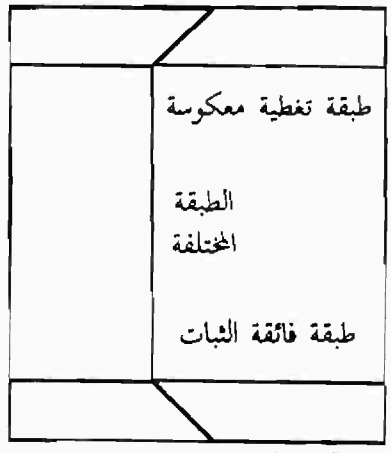
جدول (١): تأثير عمق الدفن ورطوبة التربة على تطاير مبيد الترايفلورالين.

الضغط البخارى للمبيد = ١٥ ملليمتر		على ٢٥°م
عمق الدفن	٪ فقد	الوقت	المرجع
٢,٥ سم	٢٢	١٢٠ يوم	(٢٢)
٧,٥ سم	٣,٤	٩٠ يوم	(٢٣)
سطح (جاف)	٢ ـ ٢٥	٥٠ ساعة	(٢٣)
سطح (مبلول)	٥٠	٣ ـ ٧,٥ ساعة	(٢٣)
	٩٠	٢,٥ ـ ٧ يوم	(٢٣)

* منطقة الدراسات المتاحة التى تصف نظريات عملية التطاير تناولت التطاير من الماء والتربة. أما العلاقة بين العمق وعملية التطاير من السطوح الخضرية أهملت بدرجة كبيرة. المبيدات تستخدم كذلك على النباتات وهى جزء مكمل للبيئة الزراعية. إن تجاهل هذا المجال يرجع بدرجة كبيرة الى تعقيد وصف المجتمع النباتى وتأثيراته على عملية البخر (٢٤). وهذه الناحية تحتاج بحوثا مستفيضة اذا أردنا الحصول على فهم أفضل للعمليات التى تحكم مآل المبيدات فى البيئة وكذلك وضع نماذج لها.

بمجرد انتشار جزيئات المادة الكيميائية عبر الطبقة الحاجزة فانها تدخل الى الطبقة المحيطة بالكواكب Planetary boundary layer (PBL) وهذه أقل طبقة فى الغلاف الجوى حيث أنها فى تلامس مباشر مع السطح. تلعب هذه الطبقة دورا محدودا فى التحرك الرأسى والتوزيع الأفقى للمبيدات الموجودة فى الهواء لأن معظمها ينفرد ويتحرك فيها. وهذه الطبقة المحيطة المرتبطة تكون فوق سطح الأرض وتحدث اختلافات وتذبذبات فى الارتفاع يوميا وهذا يعتمد على مواصفات السطح مثل الخشونة والحرارة وكمية ونوع الغطاء الأخضر. وخلال النهار تكون هذه الطبقة غير ثابتة الخطوط وهى تختلط بوجه عام مع الدوامات أو / و الرياح وتمتد الى عدة كيلومترات فوق السطح (٢٥). وأى مادة كيميائية تنفرد فى الغلاف الجوى تحت هذه الظروف ستميل أيضا الى الاختلاط الجيد والتوزيع فى طبقة PBL . ان حركة الملوثات رأسيا فى هذه الطبقة PBL يتحكم فيها ظروف ثبات الغلاف الجوى السائدة وكذلك طبقات حرارة الهواء.

* يمكن وصف طبقة PBL من خلال الجهد الحرارى المؤثر Potential temp. profile (شكل ١). توجد درجات حرارة متدرجة كبيرة بالقرب من السطح مع قطاع



شكل (١) : رسم تخطيطى للطبقة المحيطة بالكواكب وعلاقتها بالجمد الحرارى

حرارى isothermal قريب مكونا غالبية الطبقة مما يدل على أنها مخلوطة جيدا. قد يختلف انحدار slope نظام الجهد الحرارى فى الطبقة المختلطة من قليل الموجب (+) الى قليل السالب (ـ) ولكنه دائما وغالبا شديد الانحدار. ان اضطراد تكوين وارتفاع طبقة PBL تكون مقيدة بطبقة تغطية معكوسة capping inversion ومن أمثلة هذه الطبقة ما نشاهده عند طيران فرد داخلا أو خارجا من مدينة ملوثة مثل لوس انجلوس C.A. ان الحزام البنى من شجر البندق تتوقف رؤيته على ارتفاع متجانس مع رؤية السماء صافية فوقه.

* أثناء الليل وبسبب برودة السطح يتناقص عمق الطبقة الدائرية المحيطة من عدة عشرات الأمتار الى مئات الأمتار ومن ثم يحدث فيها دوامات بسيطة أو تكون هادئة أو/و ثابتة جدا (٢٥).

الكيميائيات التى تنفرد فى الغلاف الجوى الطبقى الراسخ الثبات يحدث لها اختلاط بسيط أو تخفيف ومن ثم تنتقل أفقيا لمسافات طويلة. أما الحركة فى الغلاف الجوى العلوى لمناطق واسعة على المستوى الاقليمى وربما التوزيع العريض على مستوى العالم قد ينتج من: (١) عدم ثبات النقل بالحمل الحرارى على المدى العريض convective كما يحدث عند الانزلاق العلوى Upsliding فى البدايات حيث أن ثقل الهواء الساخن تندفع فوق الكتل الباردة الثقيلة، (٢) الحركات الدورانية والهيدروليكية فى المناطق الجبلية والتى قد تسبب خلطا معتبرا، (٣) نظم العواصف والتى تستطيع أن تحرك ثقل الهواء فى الطبقات العليا من الغلاف الجوى، (٤) الدورات اليومية لطبقة PBL التى من خلالها تستطيع تيارات الهواء النفاذ من الطبقة العازلة المقلوبة فى الموجات الحرارية خلال اليوم أو التى قد تبقى بعد أن ينزل PBL فى الماء.

* بمجرد أن تحدث دوامات كبيرة من الرياح فى طبقات الجو العليا بما فيها الرياح

الغربية والشمالية الشرقية N.E. والجنوبية الشرقية S.E. والمقدمات القطبية تشجع وتزيد من انتقال الملوثات عبر الهواء الى المناطق الاقليمية. ومن أمثلة الحركة الاقليمية للمبيدات ما سجل من استقرار OCS و PCB'S في البحيرات العظمى في الولايات المتحدة وكندا (٢٦، ٢٧) ربما من أمريكا الجنوبية والمكسيك وتواجد المبيدات في جنوب السويد من أوربا الشرقية (٢٨).

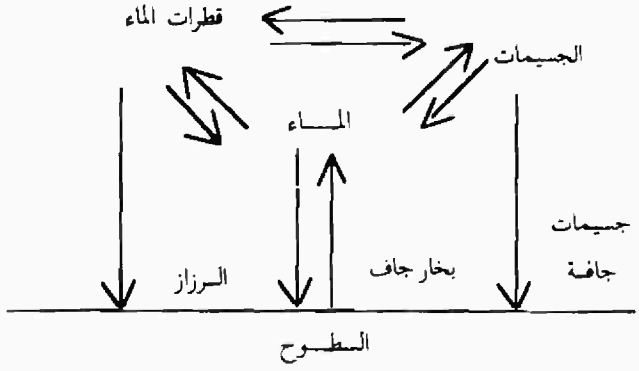
عمليات الازالة الهوائية Atmospheric removar

* ان درجة خلط وتوزيع أبخرة المبيد في الهواء تعتمد على وقت بقاء المبيد في الهواء residence time أي معدل التحول والازالة. وبمجرد وصول المبيد الى الغلاف الجوى فان درجة بقاؤه تتوقف في جزء منها على الحالة الطبيعية أى ما اذا كانت في صورة بخارية أو جسيمات، وعلى أى من عمليات وتفاعلات التحول التى تحدث له. ان كلا الابخرة والجسيمات يمكن أن تزال من الهواء بعمليات قريبة الارتباط ولكن بمعدلات مختلفة. وتشمل عمليات الازالة التفاعلات الكيميائية وعمليات الاستقرار الطبيعى.

* التفاعلات الكيميائية في الهواء ذات أهمية خاصة لأسباب عديدة فهى تمثل جزء من عملية الازالة التى تحدث مع الاستقرار الجاف والمبتل وهى قد تؤدى الى اعطاء مركبات أكثر سمية أو/و أكثر ثباتا عن المركب الأصلى. والتفاعلات الكيميائية الضوئية يحتمل أن تكون أهم نوع من التفاعلات التى تحدث للمبيدات في الهواء لأن هذه المخلفات كلها تتعرض لأشعة الشمس. وهناك عمليتان تحدثان للمبيد في التفاعلات الكيموضوئية وهما : (١) عملية تفاعل مباشر حيث يمتص المبيد أشعة الشمس مباشرة ويدخل في تفاعل أو أكثر، (٢) عملية تفاعل غير مباشر وهى تتضمن تفاعل المبيد مع مواد مؤكسدة ضوئية كيميائية مثل الأوزون وقواعد الايدروكسيل والاكسجين الذرى في الحالة الأرضية أو القواعد الايدروبيروكسيدية.

تتفاعل المواد المؤكسدة مع العديد من المركبات العضوية بما فيها مبيدات الافات فى وجود الضوء. الدرجة التى يمكن للمركب أن ينهار بفعل التفاعلات الكيميائية الضوئية تتوقف على الصفات المميزة لهذا المركب. بالنسبة للتفاعلات المباشرة يجب أن تمتص الطاقة الاشعة الفوق بنفسجية بين ٢٩٠ـ٤٥٠ نانوميتر ويجب أن يسمح تركيبه الكيميائى بالتكسير أو/و اعادة ترتيب ذرات الجزئ. وبوجه عام يمكن القول أن المركب يجب أن يحتوى على أجزاء غير مشبعة أو عطرية. بالنسبة للتفاعلات الغير مباشرة يجب أن يتفاعل المركب مع الأنواع المنشطة.

* الظروف البيئية المحيطة يمكن أن تلعب دورا هاما فى التفاعل الهوائى الفعلى الذى يحدث وكذلك معدلات التفاعل والنواتج التى تؤدى اليها التفاعل. فى الغلاف الجوى يمكن لأبخرة المبيد أن تتوزع فى الجسيمات المعلقة. وهذه الجسيمات قد تكون غير نشطة للمركب المدمص أو تساعد التفاعل الكيميائى أو تؤثر على عملية التفاعلات الضوئية الكيميائية. والجسيمات قد تعمل كنواة تكثيف لبخار الماء فى السحب أو الضباب. ومن ثم يمكن للمبيد المدمص أن يتوزع فى الوسط المائى المتكثف وبعدئذ بالهواء المحيط. البخار الجزيئى يمكن أن يتوزع مباشرة فى القطرات المائية. ويوضح الشكل (٢) المسارات العامة لمختلف أنواع التوزيع والاستقرار.



شكل (٢) رسم تخطيطى لمسارات التوزيع الجوى

ومن الصعوبة بمكان تمييز مصدر نواتج التحلل الضوئى فى الهواء .. فقد تتكون هذه المركبات الضوئية فى الهواء بتفاعل يحدث فى صورة بخار للمركب الأصلى، أو من خلال تفاعل ضوئى على السطوح مثل التربة أو الماء أو المجموع الخضرى متبوعا بالتطاير. ان الانهيار الضوئى للجزيئات الخاصة بالمركب الأصلى قد تحدث عندما تدمص على الجسيمات المعلقة فى الهواء أو تذوب فى القطرات المائية.

* ان نصف فترة حياة بعض أنواع المبيدات تحت ظروف التفاعلات الضوئية فى الهواء .. مثال ذلك المبيدات الفوسفورية العضوية تتراوح من دقائق قليلة لعدة ساعات (٣٠، ٣١، ٣٢). وبالتأكيد هذا الوقت غير كافى لتوزيع المبيد ونواتجه على المستوى العالمى. ويظل السؤال قائما عن وضع الممثلات؟ هل يمكن أن تمثل مشكلة؟ من المؤكد أن الأوكسون أكثر سمية من الثيون ولكن فى حالة مبيد الباراثيون فان الاوكسون ينهار تباعا للفينول والفوسفات (٣٣). معظم نواتج تفاعلات الأكسدة أكثر قطبية عن المركب الأصلى وهذا يعنى أنها أكثر ذوبانا فى الماء ومن ثم يسهل ازالتها بعمليات الاستقرار. هل يمكن أن تركز الى ممثلات المبيدات فى الماء؟ وهذا الموضوع فى غاية الأهمية وسنتناوله فى موضع آخر.

* عمليات الاستقرار الهوائى يمكن تقسيمها فى قسمين الأول يتضمن الترسيب وهو ما يطلق عليه الاستقرار الرطب والثانى لا يتضمن الترسيب وليس الاستقرار الجاف. الازالة تتضمن الضباب والرذاذ والندى تقع بين عمليات الاستقرار الرطبة والجافة ولكنها تكون أقرب فى مواصفاتها لناحية الجفاف. تعتمد كفاءة عمليات الازالة على الصفات الطبيعية والكيميائية للمركب وكذلك عوامل المناخ والأرصاد الجوية ومواصفات السطح. وكلا العمليتان الجافة والرطبة تتضمن انتقال الجسيمات والغازات الى السطح.

* كما سبق القول .. فان أبخرة المبيد أو الهواء يمكن أن تتجزأ فى العديد من

الأوساط تبعا لمواصفاته الطبيعية والكيميائية. بوجه عام تعتمد درجة ارتباط المبيد بجسيمات أى مادة موجودة فى الهواء على الضغط البخارى للمركب والكمية والحجم ومساحة السطح والمحتوى العضوى للمادة وكذلك درجة الحرارة السائدة. لقد تم استعراض التوزيع بين البخار والمواد الصلبة للمركبات العضوية نصف المتطايرة مثل المبيدات فى المراجع (٣٤، ٣٥، ٣٦). ان القياس المباشر لمعدلات الاستقرار الجاف لملوثات الهواء من الصعوبة بمكان والنتائج بها درجة عالية من عدم التأكد المرتبطة بالعوامل المختلفة (٣٩، ٤٠). ولقد درس ـ قليلا ـ استقرار المبيدات على الجسيمات وأقل من ذلك على استقرار أبخرة المبيد.

* ان الاستقرار الجاف يشمل استقرار الجسيمات بالجاذبية الأرضية والتى وضعت تبعا لقانون بناء على الحجم ومساحة السطح ووزن الجسيم والتى تلعب دورا مؤثرا على سرعة الاستقرار. وبالاضافة الى الاستقرار بالجاذبية توجد عمليات ازالة طبيعية تشمل الدمج الذاتى والاعتراض والانتشار على الأسطح مثل النباتات والأرض والماء. وحيث أن الجسيمات الكبيرة ذات وزن أكبر من الجسيمات الصغيرة فهى تميل الى الاستقرار بسرعة لذلك نتوقع أن معظم المبيد المدمص يتركز أساسا على الجسيمات الصغيرة بسبب كبر مساحة السطح بالنسبة للحجم. وكلما نقصت أحجام الجسيمات فان الطفوية buoyancy وقوى اللزوجة والدوامات تصبح أكثر أهمية فى الاحتفاظ بالجسيمات فى الهواء. وحيث أن الجسيمات فى الهواء نستطيع أن نغير من حجمها وتصبح كبيرة أو صغيرة ومثال ذلك أن قطرة الرش تتبخر الى حجم أقل قبل أن تصل للأرض. يمكن أن تتجمع الايروسولات لتكون قطرات كبيرة وجسيمات وهذه قد تتكسر مرة أخرى. كذلك فان توزيع البخار فى قطرات المطر أو الادمصاص على الجسيمات المعلقة تزيد من الحجم الفعال وكذلك مقدرة الازالة فى الهواء.

* ان درجة التوزيع بين البخار والجسيمات يمكن تقديرها باستخدام المعادلة رقم (٥) (المرجع ٤١) حيث أن phi يمثل جزء المركب المرتبط بالجسيمات، ∅ مساحة

سطح الايروسول (سم٢/سم٣)، p تمثل الضغط البخارى للمركب عند درجة حرارة الدراسة، c تمثل رقم يتوقف فى جزء منه على حرارة التبخير وحرارة الانفراد والوزن الجزيئى للمركب (٣٥).

$$\varnothing = \frac{c\varnothing}{p + c\varnothing}$$

* ولقد أظهرت الحسابات أن كمية المركب الكيميائى العضوى المرتبط بالجسيمات فى هواء البيئة النظيفة يتراوح من ٢٠ـ٨٠٪ طالما كانت قيمة الضغط البخارى تساوى $p = 10^{-4}$ (٣٤). أما المركبات ذات قيم تساوى أو أقل من $p > = 10^{-2}po$ يتوقع أن توجد فى حالة بخارية بينما المركبات ذات $p \leqslant = 10^{-6}pa$ تكون مدمصة على الجسيمات. وفى الحقيقة فان معظم مبيدات الافات تقع بين هذه المستويات من قيم الضغط البخارى p. ان تركيز وتركيب الجسيمات العالقة فى الهواء تحدد توزيع وبقاء معظم المبيدات فى الهواء.

* يمكن اعتبار قطرات المطر كعامل لتركيز المبيد ومثال ذلك دورها فى تركيز سحابة الايروسولات فى القطرات وكنس البخار والجسيمات عندما تسقط خلال الهواء الى الأرض. ولقد قدر أن القطرة الساقطة تكون فى حالة اتزان مع آثار البخار العضوى فى حدود ١٠م (٤٣). الاستقرار الرطب لا يتضمن فقط توزيع البخار فى الوسط المائى ولكنه يشمل كذلك كنس الجسيمات بواسطة المطر والثلج. بالنسبة للجسيمات الدقيقة يعتبر الكنس بالترسيب من أهم الطرق لازالة المخلفات مقارنة بالاستقرار الجاف لأنها تظل معلقة فى الهواء لمدة أطول من الجسيمات الكبيرة (٤٤).

* ان توزيع بخار المبيد فى المطر وسحابة الجسيمات يمكن حسابه بالتقريب باستخدام ثابت قانون هنرى. نسبة اتزان الغسيل (أو كنس الغاز) wg لأبخرة المبيدات

يمكن تقديرها من معكوس قيمة قانون هنرى مع قيم ثابت قانون $wg = \frac{R\ T}{H}$ (معادلة٦)..

الغازات R والحرارة T على التوالى. وكنس أو ازالة البخار تحدث بدرجة كبيرة مع المركبات ذات قيم H المنخفضة. قيم قانون هنرى لوحدها لا تستطيع وصف الاتزان الهوائى/ المائى بشكل مرضى. بوجه عام فان أبخرة المواد العضوية ذات الذوبان القليل فى الماء (S) يمكن أن : (١) تبقى ذائبة وغير مرتبطة للدرجة التى تحددها قيمة (S) الذوبانية، (٢) ترتبط مع مادة عضوية ذائبة أو غروية، (٣) تدمص أو تنفرد من جسيمات موجودة. الحالة الأولى (١) فقط هى التى يمكن أن تتزن مع الهواء. لذلك ولكى نحقق تنبوء دقيق عن هذا الاتزان يجب أن يعرف تركيز الأنواع الأخرى وهذا ليس سهلا. ومما يزيد الأمر تعقيدا وجود أفلام من المواد العضوية حول الجسيمات قد تؤثر بدرجة كبيرة على عملية الاتزان (٤٥، ٤٦).

* لقد أوضحت المقاييس الحقلية أن قيم الازالة المقاسة أعلى من المحسوبة wg حيث تتراوح الدرجة من مرة الى عدة مرات. وهذا الاختلاف يرجع فى جزء منه الى قيم H التى تعتمد بدورها على الحرارة. وقد ترجع كذلك الى كنس الجسيمات بواسطة قطرات المطر. والمركبات التى لها قيم صغيرة ستظل مرتبطة مع الجسيمات ويمكن أن تزال بواسطة الاستقرار الرطب. يمكن حساب الاستقرار الرطب الكلى (w) من المعادلة رقم (٧).

$$w = wo\ (1-\varnothing) + wp\ \varnothing$$ معادلة (٧)

وهذه تشمل قيم غسيل البخار (wg) ، وقيم غسيل الجسيمات (wp) ، $\varnothing$ تمثل النسبة المئوية للمبيد المرتبط مع الجسيمات.

المراجع

(1) Anonymous, Economic Analysis Branch, Biological and Economic Analysis Division, Office of Pesticide Programs, Environmental Proctection Agency, Washington, D. C. decomber 1989.

(2) D. J. Gregor, W. D. Gummer, Environ. Sci. Technol. 23 (1989) 561-65.

(3) B. G,. Luke, G. W. Johnstone, E. J. Wochler, Chemosphere 19 (1989) 2007-21.

(4) E. Atlas, C. S. Giam, Science 211 (1981) 163-65.,

(5) C. A. Edwards, in Benjt, Von Hofesten, (Eds.) Control of Pesticide Application and Residues in Food - A Guide and Directory, Geo. Ekstrom. Swedish Scientific Press 1985, pp. 1-20.

(6) G. Rosner, H. Hotzl, R. Winkler, Sci. Total Environ. 90 (1990) 1-12.

(7) F. Raes, G. Graziani, D. Stanners, F. Girardi, Atoms. Environ. 24A (1990) 909-16.

(8) M. S. Majewski, d. E. Glotfelty, K. T. Paw U, J. N. Seiber, Environ, Sci. Tech. 24 (1990) 1490-1497.

(9) D. E. Glotfelty, A. W. Taylor, W. H. Zoller, Science 219 (1983) 843-45.

(10) D. E. Glotfelty, A. W. Taylor, B. C. Turner, W. H. Zoller, J. Agric. Food Chem. 32 (1984) 638-43.

(11) M. S. Majewski, M. M. McChesney, J. N. Seiber, Environ. Toxicol. Chem. (1991) (in press).

(12) P. S. Liss, P. G. Slater, Nature 247 (1974) 181-84.

(13) I. Tinsley, Chemical Conceps in Pollutan Behavior, John Wiley and Sons, N. Y. 1979, pp. 57-62.

(14) B. Neely, Chemicals in the Environment, Marcel Dekker, N. Y., 1980, pp. 34-53.

(15) D. Mackay, W. Y. Shiu, R. P. Sutherland, Environ. Sci. Technol. 13 (1979) 333-37.

(16) G. S. Hartley, in R. F. Gould (Ed.), Pesticidal formulations research, physical and colloidal aspects. Advan. Chem. Ser. 86, 1969, pp. 115-34.

(17) W. F. Spencer, M. M. Cliath, J. Environ. Quat. 2 (1973) 284-89.

(18) W. F. Spencer, in J. W. Bigger. J. N. Seiber (Eds.), Fate of pesticides in the environment, University of California publication 3320, 1987, pp. 61-68.

(19) d. E. Glotfelly, in T. J. Logan, et al. (Eds.), Effects of conservation tillage on groundwater quality: Nitrates and pesticides. Lewis Pub. Chelsea. MI 1987, pp. 169-177.

(20) D. E. Glotfelty, M. M. Leech, J. Jersey, A. W. Taylor, Agric, Food Chem. 37 (1989) 546-51

(21) D. A. Gillette, Transactions of the ASAE 20 (1977) 890-97.

(22) A. W. White, L. A. Harper, R. A. Leonard, J. W. Turnbull, J. Environ. Qual. 6 (1977) 105-10.

(23) A. W. Taylor, J. Air Poll. Control Assoc. 28 (1978) 922-927.

(24) K. P. Bentson, Rev. Environ. Contam. Toxicol. 114 (1990) 125-161.

(25) F. B. Smith, R. d. Hunt, Atmos. Environ. 12 (1978) 461-477.

(26) S. J. Eisenreich, B. B. Looney, J. D. Thornton, Environ. Sci. Technol. 15 (1981) 30-38.

(27) R. A. Rapaport, S. J. Eisenreich, Environ. Sci. Technol. 22 (1988) 931-47.

(28) T. F. Bideman, U. Widequvist, B. Jansson, R. Soderlund, Atoms. Environ. 21 (1987) 641-654.

(29) T. D. Behymer, R. A. Hites, Environ. Sci. Technol. 19 (1985) 1004-6.

(30) M. A. Kisenko, M. V. Pis'mennaya, Gig. Tr. Prof. Zabol. 56 (1979) through Chem. Abstr. 94 (1979) 126596h.

(31) J. E. Woodrow, D. E. Crosby, K. W. Moilanen, C. J. Soderquist, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 6 (1977) 175.

(32) J. E. Woodrow, D. E. Crosby, T. Mast, K. W. Moilanen, J. N. Seiber, J. Agric Food Chem. 26 (1978) 112-16.

(33) J. e. Woodrow, D. G. Crosby, J. N. Seiber, Residue Reviews 85 (1983) 111-125.

(34) T. F. Bidleman, W. Foreman, in: R. A. Hites, S. J. Eisenreich (Eds.), Sources and fates of aquaticpollutants, Adv. in Chem. Ser., Vol. 216, American Chemical Society, 1987, pp. 27-56.

(35) J. F. Pankow, Atmos, Environ. 21 (1987) 2275-83.

(36) W. Cautreels, K. Van Cauwenberghe, Atmos. Environ. 12 (1978) 1133-41.

(37) J. G. Droppo, J. Geophys. Res. 90 (1985) 2111-18.

(38) G. A. Schmel, Atmos. Environ. 14 (1980) 983-1011.

(39) U. Hogstrom, Atmos. Environ. 13 (1979) 295-301.

(40) J. E. Sickles, et al., Atmos. Environ. 24A (1990) 155-65.

(41) C. E. Jung, in L. H. Suffet (Ed.), Fate of pollutants in the air and water environments, J. Wiley, New York 1977, pp. 7-26.

(42) S. J. Eisenreich, et al., in J. N. Galloway, S. J. Eisenreich, B. C. Scott (Eds.), Toxic substances in atmospheric deposition: A review and assessment. EPA 560/5-80-001. Wash. D. C. 1980, pp. 83-113.

(43) W. G. N. Slinn, et al., Atmos, Environ. 12 (1978) 2055-87.

(44) d. E. Glotfelly, J. Caro, n V. Deitz (ed.), Removal of trace contaminants from the air, ACS Symposium Series 17, Washington D. C. 1975, pp. 42-62.

(45) W. P. Giddings, M. B. Baker, J. Atmos. Sci. 34 (1977) 1957-64.

(46) P. S. Gill, T. E. Graedel, Rev. Geophys. Space Phys. 21 (1983) 903.

(47) M. P. Ligocki, C. Leuenberger, J. F. Pankow, Atmos. Environ, 19 (1985) 1609-17.

(48) D. Mackay, S. Paterson, W. H. Schroeder, Environ. Sci. Technol. 20 (1986) 810-16.

(49) R. A. Duce, et al., Rev. Geophysics Space Physics 21 (1983) 921-52.

سلوك المبيدات فى الماء

Pesticides in Water

ان الاستخدام الواسع والمكثف للمبيدات أحدث نوعا من التلوث على سطح الماء بالاضافة الى الكميات الكبيرة من المبيدات التى تطبق على الماء مباشرة بهدف القضاء على الحشرات والنباتات والاسماك الغير مرغوب فى وجودهم فى الماء. وهذه المبيدات تظل موجودة فى الماء الى أن يتم حملها الى مسافات قريبة أو بعيدة من مكان التطبيق، وهذا الانتقال يحدث مع حركة الماء وهنا يبرز تساؤل هام مفاده : ألى أى مدى تعمل المبيدات على تلوث الماء؟ وما معنوية هذا التلوث؟ وللاجابة على هذه التساؤلات نتناول النقاط التالية :

١- مصادر المبيدات فى الماء

1- Sources of Pesticides in Water

وجد إن هناك عدة مصادر للمبيدات فى الماء تختلف فى درجة أهميتها. نظرا لأن الوسط المائى يختلف عن وسط التربة. إلا أن كيفية وصول المبيد للماء تشابه لما يحدث فى التربة ونقصد بذلك المصادر المباشرة والغير مباشرة.

١-١- التطبيقات المباشرة (المقصودة)

1-1- Intentional Application

وهنا تضاف المبيدات للماء بطريقة مباشرة لعدة أغراض مثل مكافحة الأعشاب والطحالب الموجودة فى البرك والمستنقعات والأنهار وأيضا لمكافحة بعض الحشرات مثل الباعوض والذباب الأسود Black flies والذباب اللادغ Biting midges وكذلك لمكافحة سمك الانفليس Lamprey الذى يفترس الاسماك النافعة.

ونتيجة لكل الاجراءات السابقة يحدث تلوث لسطح المياه مما ينعكس على تلوث البيئة المائية. وهناك ضرورة لاستخدام المبيدات فى الماء كما فى حالة اضافة مبيدات الحشائش فى البرك والمستنقعات ومجارى الأنهار لمكافحة الأعشاب الضارة لمنعها من النمو حتى لا تسبب فى إنسداد نظام الرى والصرف وحتى لا تعوق عملية ضخ المياه اللازمة للزراعة ومن أمثلة هذه المركبات الاترازين Atrazin ، 2,4-D والدايكوات Diquat كما استخدم مبيد Dichlorbenil مع كبريتات النحاس لمكافحة الطحالب فى المستنقعات. هذا بالاضافة الى المبيدات المستخدمة سنويا لمكافحة البعوض فى مناطق الاستجمام الموجودة فى شمال أمريكا وفى شواطئ مصر. كما تستخدم المبيدات للقضاء على الحشرات اللادغة للانسان والتى تتكاثر فى المياه الضحلة عن طريق توجيه الرش على أماكن التوالد والتكاثر. ومن الشائع اجراء عمليات الرش الدقيق باستخدام ماكينات الضباب الحرارى بهدف القضاء على حشرات الباعوض البالغة جنبا الى جنب مع أسلوب وطرق مكافحة يرقات الباعوض فى أماكن التوالد والتى تتطلب توجيه الرش المباشر بالمبيدات الى المياه الراكدة والمستنقعات.

وأحيانا تشير دراسات الاستكشاف الميدانى باقتراب وحدوث أمراض وبائية للانسان بسبب نجاح الباعوض فى نشر مسبب مرض الملاريا والفلاريا .. الخ مما يستلزم اجراء عمليات مكافحة فورية وطارئة emergency للحشرة الناقلة. فى الفترة مابين سنة ١٩٤٥ الى ١٩٦٠ كان يستخدم المبيد الحشرى الددت بصورة واسعة بسبب فاعليته العالية

وثباته خاصة بجوار النباتات ولعدة أسابيع. كما كان يستخدم فى حالة التهديد بانتشار الأمراض الصحية. والسبب فى ذلك ان بعض المركبات التى كانت تكافح اليرقات مثل Methoprene ، Temephos ، chlorpyrifos ، Methoxychlor ذات فترة بقاء قصيرة الأمر الذى يستلزم معه إعادة عملية التطبيق.

ومن أشهر أمثلة على استخدام المبيدات بصورة واسعة ما حدث فى الولايات المتحدة عند انتشار مرض التهاب الدماغ encephalitis سنة ١٩٧١ حيث تم انفاق حوالى مليون دولار لرش مساحة تقدر بـ ٦١٥ مليون آكر بمبيد المالاثيون. أما فى حالة الحشرات الأخرى اللادغة للإنسان كالذباب الأسود والتى تختلف عن البعوض من حيث طبيعة تكاثرها. حيث إنها تتكاثر فى المياه الضحلة والراكدة ولكن العذارى واليرقات تتنفس على سطح الماء وتلتصق بالأحجار الموجودة فى القاع، الأمر الذى يتطلب معه وصول المبيد الى قاع التيار المائى حتى يصل للحشرات، وهذا يختلف عن يرقات البعوض والتى يكتفى برش سطح الماء فقط. ولذلك كان مبيد الددت فعالا جدا فى مكافحة هذه الحشرة ولعدة أعوام ولكنه الآن استبدل بمبيد الـ Methoxychlor الذى أوقف أيضا ويستخدم حاليا مبيد السوميثيون والاكتيليك وغيرها.

١-٢- التطبيقات الغير مقصودة 1-2- Unintentional Application

من الممكن حدوث تلوث للماء كما يحدث فى التربة بسبب عمليات انجراف للمبيدات أثناء التطبيق وحدوث التقلبات الجوية كالمطر والعواصف ومن الممكن أيضا حدوث التلوث بسبب تآكل التربة والتقدم الصناعى ومياه بالوعات المجارى وقنوات الصرف القريبة من المجارى المائية. باستثناء عمليات التقلبات الجوية نجد إن باقى عوامل التلوث ما هى إلا عوامل محلية على الرغم من أن هناك مبيدات ثابتة لفترات زمنية طويلة مما يساعد على نقلها بواسطة المياه أو التربة ...

١-٣- التقلبات الجوية 1-3- Atmopsheric Fallout

أصبح من الثابت علميا أن مياه الأمطار تحتوى على المبيدات ومن ثم تعتبر مصدر

واضح لتلوث سطح المياه. ولقد تم التوصل لهذه الحقيقة ليس فقط بأخذ عينات من الأمطار وتحليلها بناء على الدراسات العالمية التى أوضحت وجود مستويات من التلوث وإن كانت ضيئلة وذلك فى جميع أنحاء العالم، والقيمة المتوسطة لاحتواء ماء المطر على مبيدات كانت ٢١٠ جزء فى التريليون من مبيد الددت. وقد قام الباحث Edward عام ١٩٧١ بحساب الجزء المتساقط من المبيد مع الامطار كل عام ووجد أن متوسطه ٠٠٢٣, رطل لكل آكر وهذا ما يقدر بحوالى واحد جرام تقريبا.

١-٤- تآكل التربة 1-4- Soil Erosion

عندما تستخدم المبيدات على المساحات الأرضية فإن جزءا كبيرا منها يتساقط على التربة، ولكن بعضا من هذه المبيدات يذوب فى ماء التربة وربما يصل الى أسطح المياه. وقد يكون البعض الآخر غير ذائب ومن ثم يحمل بواسطة حبيبات التربة المتآكلة ويتحرك بواسطة الرياح. ومن هنا لا نستطيع إغفال دور أياً من هذه العوامل فى عمليات نقل جزيئات المبيد، خاصة وأن عمليات التسرب للمبيدات الكلورونية العضوية دلت على إنها مبيدات قليلة التحرك فى التربة كما إنها قليلة فى تحركها مع حركة الماء الجارى أيضا. ولذلك تمت دراسة كمية التربة المتآكلة كل عام ووجد إنها كميات هائلة. ففى الولايات المتحدة الأمريكية وصلت حوالى ٤ بليون طن من الترسبات يتم انتاجها بواسطة عمليات التآكل كل عام ونصف هذه الكمية يتم غسيله وبالتالى ينتقل مع التيارات المائية بالاضافة الى أن حوالى واحد بليون طن يصل الى المحيط.

١-٥- التدفق الصناعى 1-5- Industerial Effluent

وجد أن هناك العديد من الصناعات تستخدم المبيدات فى عمليات التصنيع الخاصة بمنتجاتها. وبالتالى يحتوى مايتدفق من نواتج هذه العمليات على مستويات عالية من المبيدات. ومن أمثلة ذلك وجود مبيد الددت والذى تم الكشف عنه فى السجاد

وكذلك فى النباتات المقلدة صناعيا. وقد وصفت عملية تصنيع المبيدات نفسها على أنها صناعة مذنبة فى عديد من المراحل ومنها عملية التصنيع نفسها ومرحلة تكوين المستحضرات والتغليف.

٢- ثبات المبيدات فى الماء

2- Persistance of Pesticides in Water

يتوقف ثبات المبيدات فى الماء على عديد من العوامل كمية أو وصفية مثل :

١ـ طبيعة المبيد — Nature of Pesticide

٢ـ طبيعة الماء — Nature of water

٣ـ التركيب الكيميائى — Chemical structure

٤ـ درجة الحموضة — P H.

٥ـ درجة الحرارة — Temperature

وسنتناول كل عامل من هذه العوامل على حدة كما يلى :

٢-١- طبيعة المبيد

2-1- Nature of the Pesticide

تحتوى الدراسات المنشورة على كم هائل من المعلومات المتعلقة بذوبان المبيد فى الماء ومعدل التحلل وخصائص كيميائية اخرى للمبيدات. وهذه المعلومات تعتمد على الاختبارات المعملية فى الماء المقطر عند درجات محددة من الحموضة ودرجات الحرارة، وبالقطع فإن نتائج هذه الدراسات تساعد لحد ما ولكنها لا تعكس ما يحدث للمبيد فى الماء الطبيعى. ففى حالة بعض المبيدات العضوية وجد إنها تذوب بشدة فى الماء ولذلك تتحلل مائيا بسرعة كبيرة وبالتالى تبقى فترة زمنية قصيرة فى الماء، وهذا

الوضع غير حقيقى فى حالة المبيدات المعدنية مثل مركبات الزئبق والزرنيخ والتى ترجع سميتها الى وجود العنصر نفسه، فقد وجد على سبيل المثال أن الزئبق يعاود دورته فى البيئة المائية. ومن ناحية أخرى نجد إنه من بين المبيدات العضوية الددت والديلدرين والاندرين والتى تتميز بالثبات العالى نظرا لأن درجة عدم ذوبانهم فى الماء نسبية ددت (٠,٢ جزء فى البليون) ـ ديلدرين (١٨٦ جزء فى البليون)ـ الاندرين (١٠٠ جزء فى البليون) لذلك فهى تعتبر من المبيدات المقاومة للتحلل المائى ولذلك فانهم من المبيدات الثابتة والتى تتميز بالفاعلية والثبات على سطح الماء وأيضا بقاءها فى الطين المترسب فى القاع ولفترة زمنية طويلة.

ظهر من التجارب المعملية باستخدام الماء المقطر أن أقل من ٥٠ ٪ من المبيد تختفى فى خلال ٢٤٠ يوم وعلى هذا فهى نادرا ما توجد عند سطح الماء باستثناء الكشف عنها بعد التطبيق مباشرة. ومع ذلك فنجد أن التحلل المائى من أهم الطرق لتكسير العديد من المركبات فى الماء كما وجد أن من أهم الطرق الرئيسية لتكسير المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية ظاهرة التدهور الضوئى Photo decomposition .

٢ـ٢ـ طبيعة الماء 2-2- Nature of water

الماء الطبيعى يختلف فى تركيبه وفى درجة الحموضة ودرجة الحرارة وما يحتويه من الحياة المائية وفى كمية المواد العضوية والغير عضوية. وذلك تبعا للمصدر ومكان تواجده. ولذلك فإن هذه العوامل تلعب دوراً هاماً فى تحديد ثبات المبيدات فى الماء بناء على طبيعته.

٢ـ٣ـ التركيب الكيميائى 2-3- Chemical Compsition

هناك العديد من الايونات التى تعمل على التحفيز لحدوث عملية التدهور للمبيدات. وقد تم إجراء عدة دراسات لتوضيح تأثير ذلك العامل فى الماء الطبيعى وقد

تناولت بعض هذه الدراسات تأثير الماء العسر المحتوى على كربونات الكالسيوم $ca\ co_3$ مع ثبات وسلوك المبيدات فى الماء.

٢-٤- درجة الحموضة 2-4- P H

منذ أن تم التأكد من تعرض العديد من المبيدات لظاهرة التحلل المائى. أُقترح أن لدرجة الحموضة فى الماء الطبيعى دورا هاما على ثبات المبيدات. فقد وجد إن مبيد السيفين Carbaryl له فترة نصف عمر من ١ إلى ٥ أيام فى الماء ولكن بالاختبارات المعملية باستخدام الماء المقطر أثبتت ان التدهور الكيميائى يحدث سريعا فى درجة حموضة أعلى من ٨ وكان المركب أكثر ثباتا عند حموضة ٦,٣ حيث استمرت فترة نصف العمر لعدة شهور. كما دلت الدراسات المعملية أن مبيد السوميثيون fenitrothion ثابت إلى حد كبير تحت الظروف الحامضية أو القلوية الخفيفة حيث ظل ثابتا لمدة ٤٥ يوما فى ماء الصنبور عند درجة حموضة ٧ بينما ظل ثابتا فى الماء الطبيعى لبضعة أيام قليلة. مما سبق نجد أن درجة الحموضة تلعب دورا هاما فى إحداث التدهور لعديد من المبيدات.

٢-٥- درجة الحرارة 2-5- Temperature

تؤدى زيادة درجة الحرارة إلى زيادة سرعة التفاعلات الكيميائية كما تزداد أيضا درجة التطاير للمبيدات. ولكن زيادة درجة الحرارة لحدود معينة لوحظ أن فاعلية المبيدات تزداد وبالتالى يتوقع معه زيادة معدل التدهور البيولوجى لها فى البيئية المائية. فقد وجد أن مبيد fenitrothion يتحلل بمعدل الضعف على حرارة ٤٠°م عما وجد فى حرارة ٣٠°م أما مبيد الـ Carbaryl تحلل ٩٠٪ فقط منه بعد ٨ أيام أثناء تحضينه على حرارة ٣,٥°م بينما تدهور ٩٣٪ منه خلال نفس الفترة ولكن على درجة حرارة ٢٨°م وعندما وضعت مبيدات Parathion ، Paraoxon فى وسط مائى فإن معدل التحلل لكل منهما قد تضاعف مع كل زيادة فى الحرارة مقدارها ١٠°م.

من ناحية أخرى ثبت أن المبيدات تتطاير من أماكن معاملتها ومن أسطح التربة والماء. وهذا التطاير يرجع أساسا لطبيعة المركب من ناحية التركيب الكيميائى والضغط البخارى والذى يتغير بتغير درجة الحرارة. حيث يزداد التطاير بزيادة درجة الحرارة مما يعمل على الاقلال من ثبات المبيدات المتطايرة.

سلوك المبيدات فى التربة

Behaviour of Pesticides in Soil

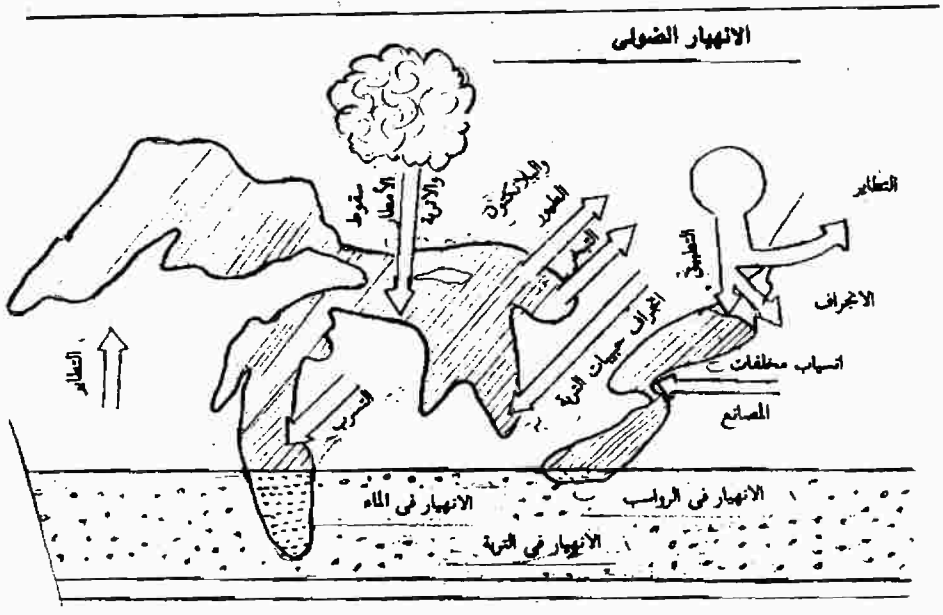
مقدمة

هناك عديد من المبيدات المستخدمة فى مكافحة الآفات تتميز بطول البقاء والثبات. خاصة إن بعضاً منها غير قابل للتدهور البيولوجى وبذلك يدوم المبيد فى البيئة لفترة زمنية طويلة. وهذه الفترة لا يمكن تجاهلها، مما أثار العديد من التساؤلات :

أين تستقر هذه المبيدات فى البيئة؟

وما هى العوامل المحددة لبقائها ودوامها فى البيئة؟

لقد اتضح إن عملية التوزيع وسلوك وتمثيل المبيدات قد تم دراسته وتحديد العوامل المحددة لها بواسطة حشد كبير من العلماء والدراسات المختلفة والتى تضمنت طبيعة المبيد وما يحيط به من عوامل بيئية محددة لسلوكه. وسوف نتناول فى هذا الجزء محاولة لوصف دور بعض العوامل المؤثرة على سلوك المبيدات والتى أمكن تصورها كما هو واضح فى شكل (١).



شكل (١) : المبيدات فى البيئة وبعض العوامل الهامة والمؤثرة على سلوكها

١ـ مصدر المبيدات

1- Source of Pesticides

إن وجود المبيدات فى التربة ليس بالشئ المحير. فقد أمكن الكشف عن وجود مبيدات الـ ددت والنحاس والزرنيخات وبتركيزات عالية نسبيا خاصة فى الأماكن التى عوملت بها. لذلك يمكن القول إن مصدر المبيدات فى البيئة يتأتى من جراء التطبيقات المختلفة للمبيدات فى برامج مكافحة الآفات على النحو التالى :

١-١- التطبيق المقصود (المتعمد) 1-1- Intentional Application

ويقصد به التطبيق والاستخدام المباشر للمبيدات على سطح التربة مما يؤدى الى وصول واندماج وتداخل المبيد فى نطاق عدة بوصات من سطح التربة. وقد تصل المبيدات للتربة من جراء رش المحاصيل بالتركيزات العالية والتى تجد طريقها الى التربة. ويجب ملاحظة أن هذا الجزء من التربة والذى يصله المبيدات يمثل نسبة صغيرة من مجموع اليابس. وعلى سبيل المثال تقدر المساحات التى تعامل بالمبيدات فى أمريكا على النحو التالى :

١٥٨ مليون آكر تعامل بمبيدات الحشائش

٥٧ مليون آكر تعامل بالمبيدات الحشرية

٨ مليون آكر تعامل بالمبيدات الفطرية

وذلك كل عام. وهذه المساحات تمثل ٢٥ ٪ فقط من مجموع اليابس المخصص للانتاج الزراعى (مع الأخذ فى الاعتبار مساحات المراعى) والتى تمثل أقل من ١ ٪ من اليابس وفى كندا تقل هذه النسبة كثيرا. ولقد بين الباحثان Harris and Sans عام ١٩٧١ إن إنتاج الخضر والفاكهة يشغل نسبة ٠,٠٨ ٪ من مساحة الأرض فى مقاطعة أونتاريو بينما انتاج الدخان يشغل ٠,٠٥ ٪ كما هو موضح فى جدول (١)

جدول (١) : المساحة الكلية للأراضى فى مقاطعة أونتاريو ـ كندا والمساحات المنزرعة ونسبتها المئوية عام ١٩٦٩

الأراضى المستفاد منها	المساحة بالآكر	النسبة المئوية
المساحة الكلية فى المقاطعة	٢٢٠,٢١٨,٨٨٠	١٠٠
المزارع التجارية	١٣,٢٢٩,٥٦١	٦, ـ
المحاصيل الحقلية	٧,٥٥٩,٠٠٠	٣,٤
الدخـان	١٢٠,٠٠٠	٠,٠٥
الخضراوات	١٢١,٤٨٩	٠,٠٥
الثمـار	٧٧,٨٦٩	٠,٠٣

مأخوذة عن Harris and Sans ١٩٧١

وهذه تمثل المساحات التى عوملت بالمبيدات بطريقة مباشرة على نطاق واسع وتصل نسبتها الى ٠,١٣ ٪ من إجمالى مساحة المقاطعة. وحوالى ٢,٣ ٪ من المساحة المخصصة للانتاج الزراعى التجارى. وفى مقاطعة ايلينويز كانت نسبة المزارع التجارية ٨٤ ٪ استخدمت المبيدات فى ٥٠ ٪ منها والتى تقدر بحوالى ١٤ مليون آكر وفى كندا استخدم مبيد الـ ددت لمكافحة حشرة دودة البراعم Sprus budworm فى منطقة الغابات.

١-٢- التطبيقات الغير مقصودة (غير متعمدة) 1-2- Unintentional Application

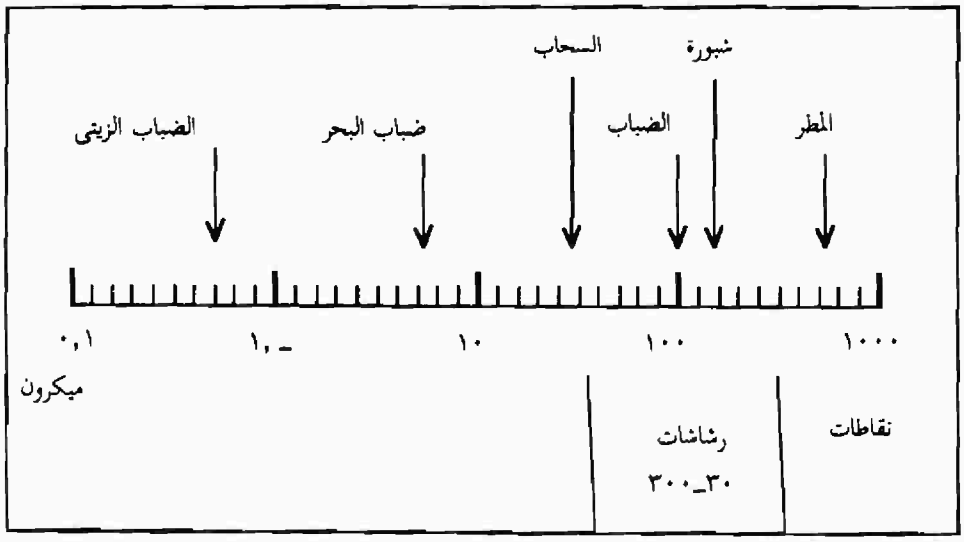
على الرغم من صغر مساحة الأرض التى تستقبل المبيدات نتيجة التطبيقات المباشرة. إلا إننا نجد أن كمية كبيرة من هذه المبيدات تصل الى التربة من خلال حدوث عمليات الانتشار أو الانجراف للمبيدات بواسطة الرياح أثناء عمليات التطبيق

وأيضا من خلال التقلبات الجوية. فقد ثبت أن كميات لا يمكن تجاهلها من المبيدات ينجرف وتصل الى مساحات ومناطق غير مستهدفة بالرش. هذا الانجراف يحدث بالرياح على الرغم من الدقة الشديدة ومراعاة أصول الرش. ولم يكن هناك دور لعمليات الانجراف عندما كانت المبيدات المستخدمة مجهزة فى صورة مستحضرات محببة أو تم حقنها فى التربة. وتشير الدراسات الى أن أكثر من ٥٠٪ من الكمية المستخدمة من المبيد تفقد حتى مع إتباع الأسلوب الصحيح لرش المبيدات خاصة فى المزارع البستانية حيث يكون تيار الرش موجها لأعلى فى اتجاه الأشجار مما يساعد على حدوث الانتشار وانجراف المبيد الى الأماكن الغير مستهدفة. ومن هذا المنطلق تم تناول عملية الانتشار فى عديد من الدراسات والتى أخذت فى الاعتبار تحرك الهواء واحجام القطيرات فى تيار الرش ودرجات الحرارة ومساحة المنطقة المعاملة وغير ذلك من العوامل. ولتأكيد ظاهرة الانجراف نذكر أنه فى منطقة غرب كندا عندما تم رش مبيد الحشائش 2,4-D على نطاق واسع لمكافحة الحشائش عريضة الأوراق فى الأماكن المزروعة بالنجيليات حيث قدحدث انجراف المبيد وتسبب فى تلوث حوالى ٢٠ آكر من البساتين المحيطة بمنطقة المعاملة. وفيما يتعلق بحركة الهواء وجد إن الانتشار الذى يحدث من الرش الارضى التقليدى قد تصل ابعاده الى عدة بوصات كما حدث فى رش نباتات البرسيم والبطاطس والقطن. بينما الرش الموجه بالفوهه السفلية تكون أقل انتشارا من الرش الجوى والذى يسبب انتشار وانجراف لمسافات بعيدة. ولقد استنتج أنه بزيادة المسافة بين مصدر المبيد والنبات يزيد فرصة حدوث الانتشار والانجراف. وتلعب حجم القطيرات من المبيد المستخدم دوراكبيرا فى تحديد كفاءة الرش والانجراف كما فى جدول (٢).

جدول (٢) : انجراف قطرات الرش ذات الحجوم المختلفة فى وجود تيار هواء سرعته ٣ميل/ ساعة عندما تسقط على مسافة ١٠ أقدام.

حجم القطيرات (ميكرون)	الانجراف (قدم)
٤٥٠	٨,٥
١٥٠	٢٢, _
١٠٠	٤٨
٥٠	١٧٨
٢٠	١١,٠٠٠
١٠	٤٤,٠٠٠
٢	٢١ ميل

مأخوذة عن Akesson and Yates ١٩٦٤



شكل (٢) : حجوم القطرات فى مختلف الأنظمة الطبيعية والصناعية
(مأخوذة من Fisher and Hikichi ١٩٧١)

وهذه النتائج توضح إنه حتى تحت ظروف النسيم اللطيف والذى يقدر سرعته بـ ٣ ميل/ساعة فإن قطيرات صغيرة يمكن أن يتم حملها لمسافات طويلة. وهذه الدراسة تمت على عديد من آليات الرش والتى تعطى احجام قطيرات تتراوح ما بين ٣٠ إلى ٣٠٠ميكرون. وأظهرت التقديرات الواقعية وجود بعض القطيرات بحجوم ٥ ميكرون وهذا يؤكد حدوث عمليات الانتشار أو الانجراف وتناسبها مع أحجام القطيرات التى تخرج من الرشاشات التجارية. ومن الناحية النظرية يوضح الجدول السابق عدم إمكانية التنبؤ بمدى الانتشار مع طريقة الرش لوجود عوامل أخرى تؤثر على حجم القطيرات مثل فتحة الفوهة (البشبورى) وعلاقتها بخروج القطرة وما يمكن أن تسببه هذه الفتحة فى فقد الماء مما يؤثر على درجة الرطوبة النسبية. وقد أوضح العالم Brann عام ١٩٦٥ إنه تحت ظروف الرطوبة النسبية العالية فإن القطرة ذات حجم ١٢٥ ميكرون تفقد حوالى ١٢٪ من حجمها بالتبخير بينما بتحركها لمسافة ٣٦ قدم من نقطة إنطلاقها فإن درجة رطوبتها تصبح ٧٥٪ فقط من حجمها. وهذا يعنى إن الماء يفقد بالتبخير مما يعمل على نقص حجم القطرات المرشوشة وبذلك تتجه لأسفل أثناء إنتقالها من نقطة الانطلاق. وبالتالى فإن هذا الفقد من الحجم يعنى حدوث تفتيت أكثر ومن ثم إنتاج قطرات دقيقة.

ولقد أجريت عدة دراسات بواسطة العلماء Akessan and Yated عام ١٩٦٤ حيث قاما بقياس معدل خروج القطرات على المسافات المختلفة فى اتجاه الرياح من بداية موضع التطبيق. وقد أظهرت هذه الدراسات حدوث الاستقرار والترسيب الكثيف والفورى للقطرات وذلك فى الأماكن المجاورة لمنطقة المعاملة. ويقل الترسيب سريعا كلما زادت المسافة بين مكان نزول القطرات وبين مصدر الرش. ولقد تأكد ذلك من دراسة الباحث Laubscher وآخرون حينما تم رش مبيد الـ ددت فى الاريزونا حيث وصلت متبقيات الـ ددت فى التربة ٦,٧ جزء فى المليون وذلك على بعد أمتار من حقول القطن ولقد تناقصت هذه المتبقيات بشدة كلما زادت المسافة عن حقل

القطن ووصلت الى ٠,١ جزء فى المليون على بعد ١٠٠متر، ٠,٠١ جزء فى المليون على بعد ١٠,٠٠٠متر من منطقة المعاملة. وعموما لوحظ أن عملية الانتشار لم تكن ملحوظة نتيجة رش المبيدات الفطرية أو الحشرية مما جعلها متواجدة فى التربة والماء والهواء والغذاء.

ولقد إتضح إن انتشار وانجراف مبيد الحشائش قد يأخذ اتجاه مختلف حيث إن هناك عديد من المحاصيل البستانية تكون حساسة جدا لمبيدات الحشائش الهرمونية، لذلك فإن انتشار أبخرة وقطرات رش مبيد 2,4-D ومشتقاته تتسبب الى حد كبير فى إحداث مشاكل كبيرة. وبناءا عليه أدى استخدام مبيدات الحشائش بالملامسة مثل الدايكوات والباراكوات إلى ظهور مشاكل أكثر خطورة.

١-٣- التقلبات الجوية 1-3- Atmospheric Fallout

لقد تم إجراء عدة دراسات فى بداية الستينيات والتى أوضحت وجود المبيدات فى ماء المطر والثلج ولكن بكميات صغيرة، كما هو موضح فى جدول (٣).

جدول (٣) : مبيدات الآفات فى مياه الأمطار (الحدود العليا)

المبيد	المنطقة	مستوى المبيد نانوجرام/لتر	المرجع
ددت	إنجلترا	٣	Wheatley & Hardman, 1965
(بما فيها نواتج التمثيل)	إنجلترا	٤٧٠	Abbott et al., 1965
	إنجلترا	٤٦	Tarrant & Tatton, 1968
	كاليفورنيا	٥	Swift, 1971
	هاواى	٤	Bevenue et al., 1972
	فلوريدا	١٠٠٠	N A S, 1971
	أوهايو	٣٤٠	Cohen & Pinkerton, 1966
	فلوريدا	٤٦٠	Kolipinski et al., 1971
	القطب الجنوبى (جليد)	٤	Peterle, 1969
	أونتاريو (جليد مبكر شتاء)	٤٣	Frank et al., 1974
	أونتاريو(جليد متأخر شتاء)	٤	Frank et al., 1974
ديلدرين	أونتاريو (جليد مبكر شتاء)	١٠	Frank et al., 1974
	أونتاريو(جليد متأخر شتاء)	٠,٧	Frank et al., 1974
	إنجلترا	٤٠	Tarrant & Tatton, 1968
	إنجلترا	٩٥	Abbott et al., 1965
سادس كلوريد البنزين	إنجلترا	١٧٥	Abbott et al., 1965
(بما فيها العديد	إنجلترا	٢٦٠	Tattant & Tatton, 1968
من المشابهات)	الولايات المتحدة الأمريكية	٧٠	Cohen & Pinkerton, 1966

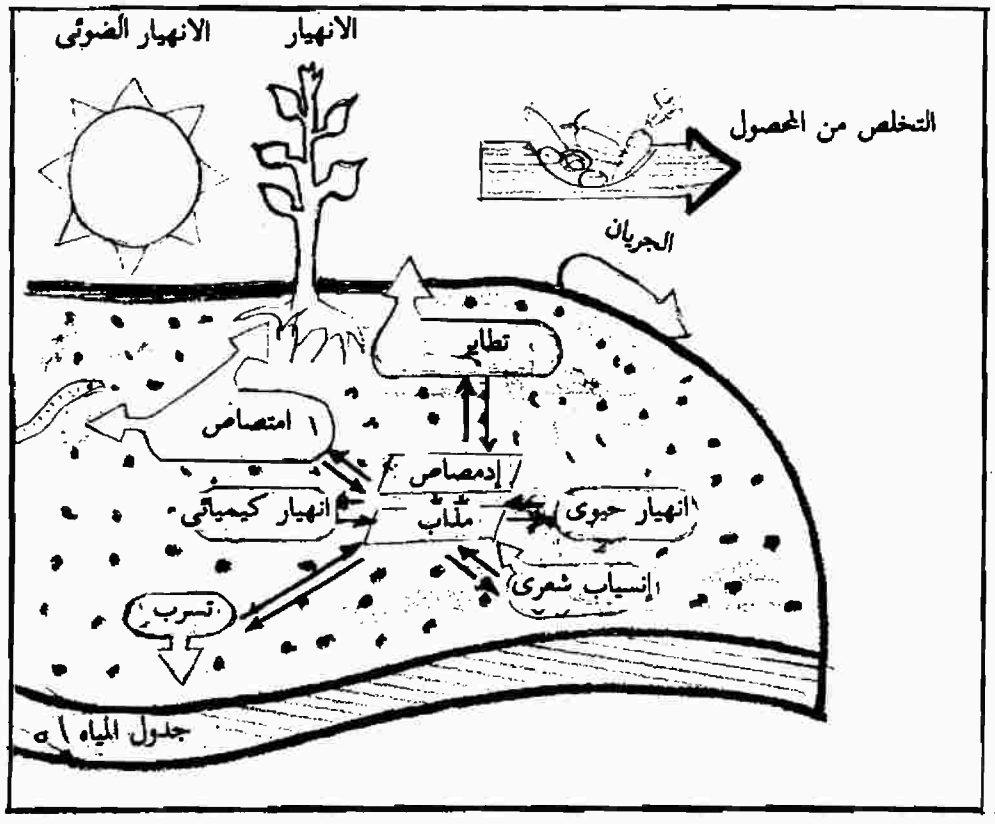
عند مقارنة النتائج المأخوذة من الريف الانجليزى بتلك المأخوذة من الريف فى أمريكا الشمالية، كانت القيم المتحصل عليها كانت تدعو للدهشة. فقد كشفت العينات المأخوذة من انجلترا على مدى ٢٨ شهر عن وجود متبقيات من مبيد الـ ددت ومشتق بارا ـ بارا ـ ددت ولقد تراوحت هذه المتبقيات ما بين ٢٠ الى ١٣٠ نانوجرام/لتر وذلك فى مواسم مختلفة، بينما تراوحت من ٢٥ الى ١٩٠ نانوجرام/لتر فى مقاطعة كنت. وبالنسبة لمبيد جاماسادس كلوريد البنزين تراوحت متبقياته مابين ١٠ الى ٢٣٠ نانوجرام/لتر ولمبيد الدلدرين من ١ الى ٣٥ نانوجرام/ لتر وقد تم تفسير وأسباب تواجد هذه الكميات فى بعض المناطق.

وبناءا على ما تقدم فإن هذه المستويات من متبقيات المبيدات الموجودة فى مياه الأمطار تلعب دوراً فعالاً فى كونها مصدراً لتلوث التربة. وقد وجد أن المبيدات تصل للتربة عن طريق الترسيب المباشر من الأتربة الجوية والمحملة بمتبقيات المبيدات وكذلك من المبيدات الموجودة فى مياه الأمطار، خاصة وأن ماء المطر فى المدن الصناعية يحتوى على كميات كبيرة من هذه المبيدات نتيجة لتلوث الهواء فى تلك المدن، وبالتالى فإنه بسقوط الأمطار تصل متبقيات المبيدات للتربة. كما تعمل العواصف الترابية على نقل المبيدات ومتبقياتها كما ثبت من دراسات الباحث Cohen, 1965 حينما هبت عاصفة على ولاية نيومكسيكو وولاية تكساس والجزء الشرقى من أمريكا. وتم تجميع جزء من رمال العاصفة وبعمق ٣ بوصات ومساحة ١٠٩٠م٢ ووجد إنها تحتوى على مخلوط DDT + DDE بمقدار ٠,٨ جزء فى المليون والكلوردين ٠,٥ جزء فى المليون والدلدرين ٠,٠٠٣ جزء فى المليون والزرنيخات ٢٦ جزء فى المليون والهبتاكلور ايبوكسيد ٠,٠٤ جزء فى المليون والكبريت ٠,٥ جزء فى المليون.

٢ـ سلوك المبيدات فى التربة

2- Fate of Pesticides in Soil

أمكن تحديد عديد من العوامل التى تؤثر على سلوك وتمثيل المبيدات بعد ملامستها للتربة كما هو موضح فى شكل (٣).



شكل (٣) : العمليات التى تؤثر على سلوك مبيدات الآفات فى التربة
(مأخوذة من Waber وآخرون، ١٩٧٣)

وهذه العوامل تتضمن :

١ـ ادمصاص المبيد على الطمى والمواد العضوية.

٢ـ التسرب فى الطبقات السفلى أو الترشيح مع الماء.

٣ـ التطاير الى الهواء.

٤ـ الامتصاص بواسطة كائنات التربة أو النباتات.

٥ـ تحرك المبيد فى اتجاه جريان الماء أو مع حركة إنجراف وتآكل التربة.

٦ـ التدهور الميكروبى.

٧ـ التدهور الكيميائى.

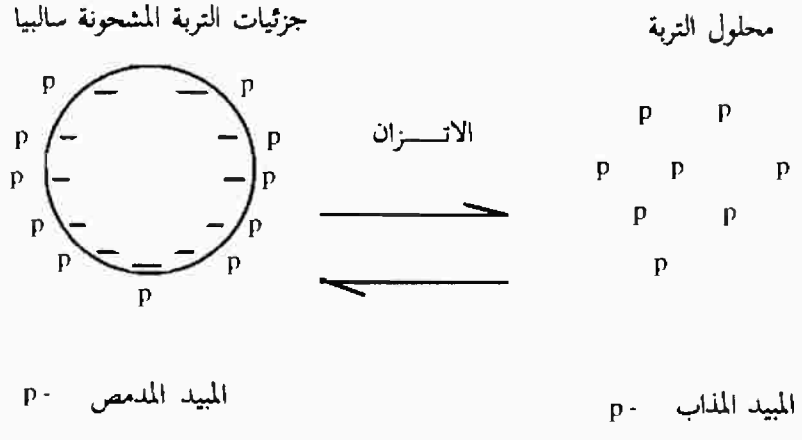
٨ـ التحلل الضوئى.

ولقد وجد أن هذه العوامل تتفاعل وترتبط بعاملين فى غاية الأهمية وهما طبيعة المبيد ونوع التربة. هذا بالاضافة الى امكانية التنبوء بالتأثيرات البيئية مما يعمل على تضخم التأثيرات الفعالة بين المبيد والتربة مما يسهل تفهم طبيعة العمليات الطبيعية والحيوية التى تحدث فى التربة.

من وجهة النظر البيئية يكون من الأهمية بمكان تفهم طبيعة وظاهرة الادمصاص والانفراد Adsorption / Desorption Phenomena وهذه الظاهرة تحدد تأثير العمليات الأخرى المختلفة على تمثيل المبيد. أما من وجهة نظر عمليات المكافحة وعلاقتها بفاعلية المبيدات فى التربة فقد إتضح إن كل من التأثير ومعدلات الاستخدام وتتابع عدد مرات التطبيق تعتمد مبدئيا على ظاهرة الامتصاص ومدى قابلية ودرجة ميل المبيدللانهيار.

٢-١- الإدمصاص 2-1- Adsorption

فى الحقيقة تسلك المبيدات سلوكاً مماثلا للعديد من المواد الكيميائية الأخرى، حيث أن لها درجات مختلفة فى الميل للإدمصاص والارتباط بجزئيات الطمى أو المادة العضوية كما قد تذوب فى محلول التربة ويحدث الجانب الأكبر للادمصاص الخاص بالمبيدات على الطمى أو المواد العضوية المشحونة بشحنات سالبة مما يشكل سعة تبادلية كاتيونية لجزئيات التربة. وهناك حقيقة مؤداها أن لكل مبيد ولكل تربة وضع معين من حيث الظروف المحيطة بها. وهناك اختلافات فى درجة الاتزان بين كمية المبيد المدمصة وكمية المبيد المذابة فى محلول التربة كما هو موضح فى شكل (٤).



شكل (٤) : الاتزان بين جزيئات المبيد المدمص والمذابة فى محلول التربة

٢-٢- نوع التربة 2-2- Soil Type

يعتبر نوع التربة من أهم العوامل التى تؤثر على إمتصاص المبيد ودرجة إتزانه، والامتصاص أو الامتزاز يلعب دورا هاما جدا فى حالة الطمى أو المادة العضوية اللتان تحتويان على المادة الغروية كما أن لهما قدرة عالية على التبادل الكاتيونى، بالإضافة إلى مساحة السطح الكبيرة. ومن ناحية أخرى وجد إن محتوى التربة من الطمى والمادة

العضوية يختلف بدرجات متفاوتة تبعا لنوع التربة. وقد أوضحت التحاليل أن نسبة الطمى والمادة العضوية أقل من ١ ٪ من التربة الرملية ولكنها تزيد عن ٥٠ ٪ فى التربة الطمية. وعملية إدمصاص المبيد تتم حيث ترتبط المبيدات على مواضع الشحنات السالبة الموجودة على الطمى أو المادة العضوية وهذه الظاهرة يمكن توضيحها بواسطة الانجذاب بين الايونات من النوع ثنائى ـ ثنائى القطبية Dipole - Dipole أو تكوين الروابط الهيدروجينية. أو بواسطة الارتباط الايونى القوى للكاتيونات الموجودة على المبيدات (Bailey and White, 1964) ومن ثم فإن زيادة نسبة الطمى والمادة العضوية من التربة يتطلب تكرار عمليات التطبيق للمبيدات حتى يمكن توفير التركيز الكافى لأداء دوره الفعال فى المكافحة حيث أن هذا النوع من التربة يعمل على إدمصاص المبيدات بدرجة كبيرة ومن ثم تقل فاعليتها.

٢-٣- طبيعة المبيد 2-3- Nature of the Pesticide

إن عملية التعرف على طبيعة التركيب الكيميائى تساعد فى تحديد عملية إتزان الإمتصاص مما يؤثر مباشرة على إتصال المبيد بالطمى أو بالمادة العضوية أو على ذوبان المركب أو إنجذابه لمحلول التربة. وقد أجريت دراسات على العلاقة العكسية بين ذوبان المبيد وإدمصاصه، فقد قام الباحثان Ward and Upchurch عام ١٩٦٥ عملية الإدمصاص لعدة مركبات تابعة لمجموعة الكرباميت والانيلين ووجدوا أن حوالى ٦٠ ٪ من المركبات المدروسة لا يتم ادمصاصهم وقد أرجعا ذلك إلى تأثير طبيعة التركيب على الذوبان بينما وجد أن بقية المركبات ذات تركيب يعمل على انجذابها المباشر للمادة الادمصاصية (حبيبات الطمى) وهناك عوامل تعمل على استمرار وجود وبقاء المبيدات فى التربة مثل طبيعة المستحضر المجهز عليه المبيد أثناء التطبيق. فقد ثبت أن مستحضرات المحببات تكون أكثر استمرارية ودواماً بينما المساحيق القابلة للبلل W.P. ومساحيق التعفير تكون غالبا أقل بقاء من المستحلبات. وقد دعا ذلك إلى الاهتمام فى الوقت الحاضر بكيفية وأساليب تطوير المستحضرات التى تعمل على أساس الانسياب

البطئ (Slow release Formulation) والتى تحقق زيادة استمرارية بقاء المبيد فى التربة بهدف تحقيق مكافحة جيدة وبأقل عدد من التطبيقات لكمية المبيدات خلال الموسم الطويل.

٢-٤- محتوى التربة الرطوبى 2-4- Soil Moisture Content

من المتوقع أن يحدث إدمصاص المبيد بدرجة كبيرة فى التربة الجافة عنها فى التربة المبتلة، وبناءا عليه فإن نقص محتوى الرطوبة فى التربة يعمل على تغيير التوازن الامتصاص ـ الادمصاص ويجعله يتجه ناحية الإدمصاص بدرجة ملحوظة. خاصة فى الأراضى الخفيفة جدا بينما لا يوجد هذا النظام فى الأراضى الثقيلة. وهذا ما أكدته دراسة الباحثان Harris and Mazurek عام ١٩٦٦ حيث أدت إضافة الرطوبة إلى انسياب وانفراد المبيدات التى أدمصت على الأراضى المعدنية بينما لم يحدث ذلك فى الأراضى المسمدة بالتسميد الحيوانى.

ويجب ملاحظة أن جزئيات الماء نفسها قطبية وبالتالى فإنه بإضافة الماء الى معقد التربة والمبيد فإن جزئيات الماء تبدأ فى التنافس مع جزئيات المبيد من أجل الادمصاص على الأماكن الموجودة على غرويات التربة وهذا يجعل المبيدات تتجه وبقوة الى داخل المحلول.

٢-٥- درجة حموضة التربة 2-5- Soil P H

تتراوح درجة حموضة معظم الاراضى ما بين ٤,٥ الى ٨. لقد وجد إن تمثيل وسلوك المبيدات فى التربة يختلف باختلاف درجة الحموضة بما ينعكس على حدوث التدهور الكيميائى. كماثبت أن ادمصاص المبيد يكون عاليا فى الاراضى ذات الحموضة العالية لان غرويات التربة سالبة الشحنة وهى بذلك تعتبر وسط مناسب لتبادل الكاتيونات وبالتالى فإن أى زيادة طفيفة فى حموضة التربة تعمل على تحول جزئ المبيد من أنيونات سالبة الشحنة الى جزئيات غير مشحونة أو مشحونة بشحنة

موجبة وعليها كاتيونات وهذا يعمل على زيادة الادمصاص. وعلى أية حال فنجد إنه فى التربة الشديدة الحموضة تكون معظم أماكن التبادل الكاتيونية مشغولة ومرتبطة بكاتيونات الايدروجين ومن ثم يكون ادمصاص المبيد منخفض لقلة ما يحتويه من الشحنات السالبة. وبناءا على ما سبق نجد إن إدمصاص المبيدات يحدث بدرجة قليلة جدا فى الاراضى الشديدة الحموضة.

٢-٦- درجة حرارة التربة 2-6- Soil Temperature

إن إدمصاص المبيد فى التربة هى عملية منتجة للحرارة exothermic فعندما تتكون الرابطة الايدروجينية أو الايونية فينتج عنها خروج حرارة heat is given off وبالتالى تؤدى زيادة درجة حرارة التربة مع حرارة الادمصاص تعمل على تكسير بعض هذه الروابط مما ينتج عنه إنفراد أو تحرير لبعض جزئيات المبيد، لذا يمكن القول إنه على درجات الحرارة العالية يحدث زيادة فى درجة ذوبان المبيدات كنتيجة لتغير التوازن الامتزازى مما يؤدى لان تكون جزئيات المبيد اكثر توفرا وقابليه فى محلول التربة.

٢-٧- التسرب 2-7- Leaching

إن عملية الذوبان تعتبر من أهم المظاهر المرتبطة بإستمرار وثبات المبيد فى التربة لحدود معينة حيث إن المبيدات التى تذوب فى الماء بدرجة كبيرة أو متوسطة يتم تسربها من الأراضى بدرجة أسرع من تلك الأقل ذوبانا. وبالتالى فإن المبيدات الحشرية الكلورنية العضوية والغير قابلة للذوبان مثل مبيد الـ ددت والديلدرين تميل الى الثبات وتكون غير قابلة للتسرب وتتركز فى الجزء العلوى ولعدة بوصات فى الاراضى الزراعية. ولقد وجد ٧٠٪ من متبقيات مبيد الـ ددت متركزة فى الطبقة العلوية (٢ بوصة) من سطح التربة بالرغم من قلة وندرة تطبيق المبيد خلال فترة ١٣ عاماً. بينما ثبت من الدراسات على بعض أنواع من مبيدات الحشائش الفعالة فى التربة أن تساقط الأمطار يعمل على تسرب المبيدات إلى أسفل التربة مما يجعلها أكثر كفاءة لعمليات

المكافحة. وفى أعوام أخرى وعندما تساقطت كميات كبيرة جدا من الأمطار لوحظ إزدياد فى معدل الذوبان وقلة كمية المبيدات المدمصة نتيجة حدوث عملية التسرب بمعدلات وبكميات زائدة. الأمر الذى تطلب معه إعادة وتكرار عملية التطبيق لتحقيق المكافحة الجيدة فى المناطق القريبة من سطح التربة. وفى نفس الوقت وتحت هذه الظروف فإنه قد يحدث ضرر للمحاصيل ذات الجذور المتعمقة نتيجة التسرب الزائد لبعض مبيدات الحشائش الفعالة فى التربة.

٢ـ ٨ ـ التحرك مع الماء الجارى 2-8- Movement With Runoff Water

لوحظ إنه مع تحرك الماء الجارى على جانبى سطح التربة يمكن أن تدمص المبيدات أو تتحرك مع هذا الماء الجارى. وكما هو متوقع من دراسات تسرب المبيدات أن تأخذ الحركة الجانبية للماء الجارى معها المبيد، الأمر الذى يحدث معه أقل ما يمكن من ادمصاص المبيد.

٢ـ ٩ ـ الحركة مع التربة المتآكلة 2-9- Movement with Eroded Soil

عندما تتحرك حبيبات التربة تلقائيا سواء بالرياح أو بالماء فإن جزئيات المبيد المدمصة يمكن أن تتحرك معها. ولا يوجد مبيد قد تم تطبيقه على التربة يستثنى من حدوث هذا النوع من الانتقال. لذلك فإن العواصف الترابية يمكن أن تكون عاملا هاما ومعنويا فى نقل المبيدات المدمصة لمسافات طويلة. فقد لوحظ أن المبيدات القريبة من سطح التربة هى التى تظل باقية بدون حدوث تدهور لها لأطول فترة زمنية ممكنة.

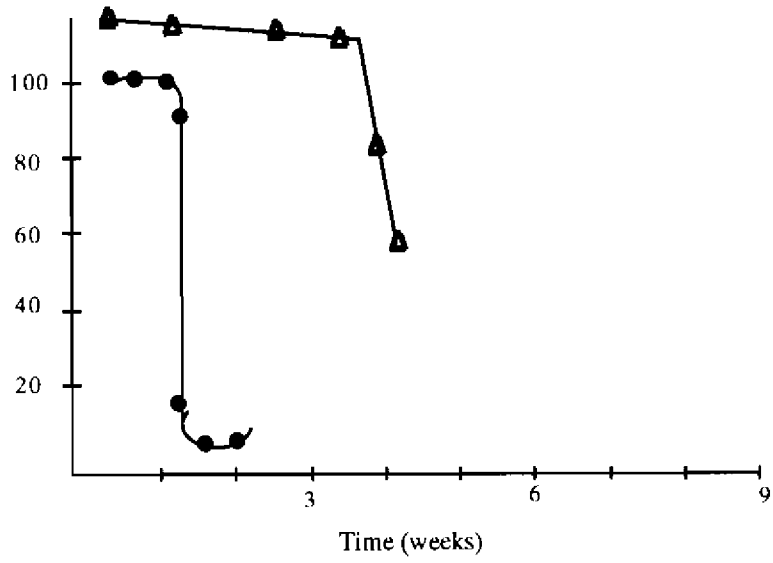
٢ـ١٠ـ التطاير 2-10- Volatilization

هناك عديد من العوامل التى تؤثر فى ميل المبيدات للتطاير وترك التربة على صورة أبخرة. وهنا يلعب التركيب الكيميائى للمبيد عاملا هاما لانه يحدد الضغط البخارى للمبيد وبالتالى مدى قابليته للذوبان فى ماء التربة ومدى اتجاهه للإدمصاص.

وبناءا على ما تقدم فإن توفر ظروف البرودة والجفاف والمحتوى العالى من المادة العضوية والطمى فى الإراضى، كل هذه العوامل ينتج عنها أقل فقد للمبيدات من التربة حتى وإن كانت أساسا مركبات متطايرة إذا ما تم إدمصاصها بقوة. وبالعكس فإن توفر ظروف الدفء والرطوبة يعملان على زيادة الانفراد وزيادة الفقد بالتطاير. ولقد تأكدت هذه الظاهرة من جراء الدراسات التى قام بها الباحثان Spencer and cliath, 1974 حيث قاما باصطياد البخار الناتج عن المعاملة الموضعية للحقول بمبيد الحشائش Trifluralin ووجدوا إن معدلات الفقد كانت أعلى من ٤٠ ٪ فى حالة التطبيق فى التربة الدافئة والرطبة. الا أن بعض الباحثين مثل Ashton and Sheet, 1959 أكدوا أن مبيدات الحشائش المتطايرة يمكن أن تكون أكثر كفاءة فى الأراضى العالية فى محتواها من المادة العضوية لأن هذه المواد تعمل على زيادة الادمصاص وبالتالى تمنع الفقد بالتطاير.

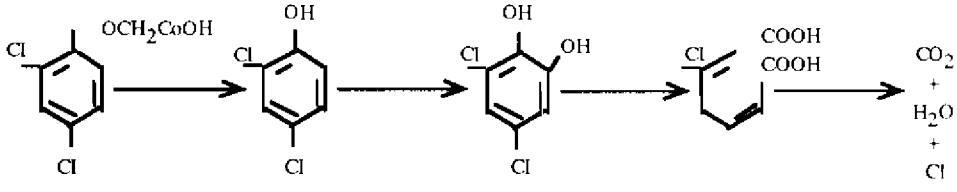
٢-١١- التدهور الميكروبى 2-11- Microbial Degradation

من أهم الكائنات الحية الدقيقة الموجودة فى التربة الطحالب والفطريات والبكتريا. ومعظمهم يعتمد فى حياته على وجود المركبات العضوية كمصدر للطاقة والنمو. لذلك فإنه عندما تضاف المبيدات العضوية للتربة ويصل مستواها وتوزيعها الى درجة التوازن بين غرويات ومحلول التربة، فإن وجود أى جزئيات من هذا المبيد العضوى فى محلول التربة فإنها تهاجم مباشرة بالميكروبات ويستفاد منها كمصادر للطاقة. لقد ثبت إنه اذا توافر المبيد فى محلول التربة فإن أى كائن حى دقيق له المقدرة على أن يؤقلم نفسه عليه لكى يجعله مصدرا للطاقة له وبالتالى يزداد الكائن فى التعداد حتى يتم تدهور المبيد بالكامل. وبعد ذلك يمكن أن تقل هذه الكائنات فى العدد مرة أخرى. والمثال على ذلك استجابة كائنات التربة الدقيقة لمبيد الحشائش 2,4-D فقد وجد الباحث Loos, 1975 أن هذا المركب من أقصر المبيدات عمرا. وقد أمكن رسم علاقة لوغاريتمية فى صورة منحنى للاختفاء للمبيدات من التربة كما هو موضح فى شكل(٥).



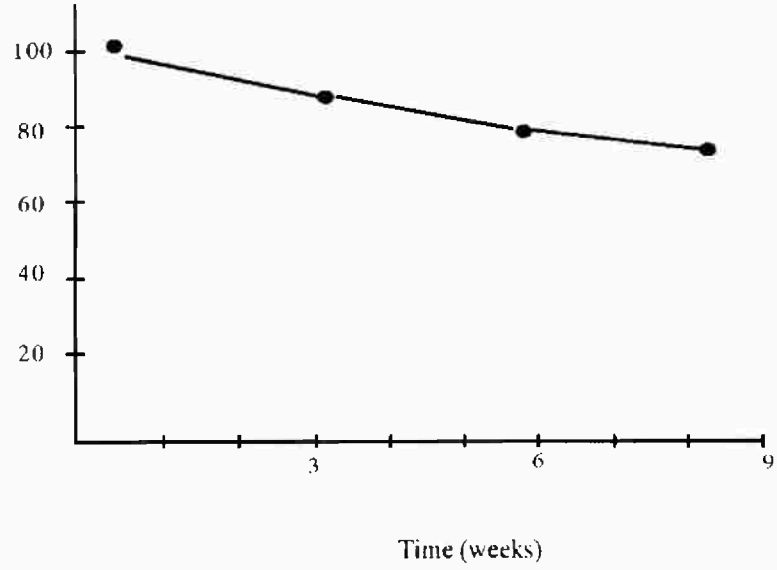
شكل (٥) : إنهيار مركب M C P A عند حقنه فى الأملاح المعدنية مع التربة فى تجربة حقلية لم تعامل من قبل بهذا المبيد (▲) وأخرى عوملت مرة واحدة فى السنة الماضية (●).

لقد ثبت من الدراسات ان التدهور الميكروبى يكون سريع وكامل، والمثال على ذلك مبيد 2,4-D الذى يتدهور بالكامل الى ثانى أكسيد الكربون والماء والكلورين وقد قدرت نصف فترة الحياة للمركب فى التربة من ٢ الى ٣ أسابيع فقط وذلك كما هو واضح فى شكل (٦).



شكل (٦) : مسار الانهيار الميكروبى للـ ٤,٢ ـ د (مأخوذة عن Loose , ١٩٦٩)

واذا كانت المبيدات الذائبة قليلة وتميل إلى أن تدمص فى التربة فإنها لن تكون مصدرا للطاقة للكائنات الحية الدقيقة وبناءا عليه لا تزداد تعداد هذه الكائنات الهادمة فى هذه الظروف. وبالتالى فإن معدل الاختفاء لهذه النوعية من المبيدات تتبع حركيات التفاعل من الدرجة الأولى كما هو موضح فى شكل (٧) الذى يوضح مدى تدهور مبيد الـ Atrazine فى تربة غير معقمة.



شكل (٧) : معدل تدهور الاترازين فى تربة غير معقمة على ٢١°م (مأخوذة من Anderson , ١٩٧١)

وبذلك يمكن القول إنه اذا وجدت أى عوامل تشجع نمو الكائنات الحية الدقيقة الهادمة أو توفر عوامل تساعد على زيادة المتاح من المبيدات فى محلول التربة فان ذلك سيزيد من اختفاء هذه المبيدات. ونود الاضافة الى أن المادة العضوية الموجودة بالتربة يمكن أن تعارض ماسبق القول به حيث إنها تعمل على نقص المتاح من المبيدات ومن ناحية أخرى فإن وجود هذه المواد العضوية يمكن أن تعمل على تحسين الظروف المساعدة لنمو الكائنات الحية الدقيقة. ولكن فى معظم الأحوال الأخرى مثل

توفر درجة الحرارة الدافئة ومحتوى الرطوبة الكافى للتربة ووجود عمليات تهوية ودرجة حموضة متوسطة ومستوى خصوبة كافى فإن هذه الظروف تعمل على زيادة تعداد الكائنات الحية الدقيقة وزيادة الانفراد للمبيدات مما يجعلها متاحة لهذه الكائنات. وفى نفس الوقت نجد أن طبيعة المبيد نفسه من العوامل الهامة والمرتبطة بالادمصاص والذوبان والتدهور الكيميائى وعلى سبيل المثال نجد أن درجة تواجد الكلور تؤثر على مدى التدهور البيولوجى للمبيدات. والمثال على ذلك مبيد الحشائش 2,4,5-T الذى يتبع مجموعة الفينوكسى حيث يحتوى هذا المركب على ٣ ذرات كلور استبدالية، لذا يعتبر أكثر ثباتا عن مركب 2,4-D والمحتوى على ذرتين كلور فقط (Loos, 1975) .

٢-١٢- التدهور الكيميائى 2-12- Chemical Degradation

التفاعلات الكيميائية فى التربة تعمل على هدم فاعلية بعض المبيدات بينما تنشط البعض الآخر. وحيث أن الادمصاص الطبيعى يقلل من معدل التدهور الميكروبى الا إنه قد يزيد من التدهور الكيميائى لبعض المركبات كما حدث من تحلل مائى كيميائى لمبيد الاترازين وتحوله الى هيدروكسى اترازين، ويمكن تحفيز هذا التحول بواسطة الادمصاص فى التربة. ولقد ثبت الدور الهام لدرجة الحموضة فى إحداث التدهور الكيميائى. أما التأثير الدقيق لدرجة الحموضة العالية أو المنخفضة يختلف باختلاف نوعية وطبيعة المبيدات. ففى حالة مركبات الحشائش وجد أن تدهور مبيد الاترازين يحدث بسرعة فى درجة الحموضة المنخفضة أما المبيد الحشرى الديازينون الفوسفورى العضوى يتم تكسيره بسرعة أكبر فى الظروف الحامضية. وعلى عكس ما سبق ثبت أن مبيد المالاثيون وأيضا مركب الكربوفيوران وهو مبيد حشرى كرباماتى يكون أكثر ثباتا فى التربة الحامضية تحت الظروف الحقلية حيث أحدث تسمم فى البط الانجليزى عندما تم استخدام المبيد الأخير فى صورة محببات فى أرض نبات اللفت السويدى فى بداية الموسم عندما بدأ البط فى التقاط المحببات السامة فى أواخر شهر نوفمبر. وفى حالة المبيدات الفطرية الزئبقية العضوية فقد اقترح بعض البحاث مثل

1944, Booer أن التحولات الكيميائية من الصورة العضوية الى الصورة الحرة والسامة بيولوجيا تتم بواسطة التفاعلات القاعدية والتى ينتج عنها معقد الطمى والزئبق العضوى كمرحلة وسطية وفى هذه الحالة فإن المحتوى العالى من الطمى مع هذه المادة يكون بالفعل ناتج التدهور الكيميائى ولكن بفاعلية أكثر كمبيدات.

٢-١٣- التدهور الضوئى 2-13- Photodegradation

إن القليل من المبيدات العضوية يكون مقاوما للتدهور الضوئى ولا يحتمل أن يكون ذلك سببا رئيسيا لعدم فاعلية المبيد أو اختفائه فى التربة. ففى مركب التريفلان من مجموعة الداى نيترو أنيلين ربما يتم تكسيره فى ضوء الشمس ولكن استخدامه عن طريق الدفن فى التربة تحول دون تعرض المركب للضوء الزائد أما المركبات الغير متحركة مثل مبيد السيمازين فعندما يتم تطبيقه وجد إن تسربه فى التربة مع سقوط المطر قليلة وبالتالى يفقد فاعليته بسبب التحلل الضوئى.

٢-١٤- صعود وإمتصاص المبيدات بواسطة النباتات الراقية

2-14- Uptake of Pesticides by Higher Plants

لقد وجد إن كل عوامل التربة تؤدى الى حدوث إدمصاص محدود وقليل للمبيدات كما تؤدى الى حدوث تسرب وتدهور ميكروبى والناتج من هذه العمليات يؤخذ ويمتص بواسطة النباتات الراقية وبالتالى مما يزيد من فاعلية المبيدات باستثناء مبيدات الحشائش المتطايرة مثل مجموعة الداى نيترو أنيلين والداى ثيوكرباميت. وعندما تمتص النباتات الراقية المبيدات من التربة فإن المبيد الممتص إما أن يتدهور فى النبات أو يتم إزالته بحصاد هذا النبات وهذا قد يؤثر أو لا يؤثر بدرجة معنوية على المستهلك. وهذه الطريقة من الازالة لاتحدث بصورة معنوية عن طريق ازالة متبقيات التربة. ولكن هناك حالة استثنائية وتطبيقية فى تلك الجزئية وهى زراعة الذرة، الأمر

الذى يعمل على الاسراع من ازالة متبقيات مركب الاترازين من التربة وذلك قبل زراعة نباتات الزينة الحساسة لهذا المركب.

٢-١٥- تأثير عمليات الحصاد 2-15- Influence of Cropping Practices

هناك عديد من العمليات الزراعية التى يحتمل أن تؤثر على وجود المبيد وهذا يتوقف على طبيعة وجود المبيد فى التربة. فقد ثبت أن المبيد يظل فترة زمنية أطول اذا كان مخلوطا بالتربة وهذا يعكس ويوضح عن كيفية فقد المبيدات بتآكل السطح والتطاير. حيث وجد إن الأراضى المحتوية على الـ ددت والألدرين وحينما تم حرثها يوميا ولمدة ٣ شهور فقد حدث اختفاء للمبيدين بسرعة عنها لو حرثت الأرض مرة واحدة. وهذا يؤكد مرة أخرى أن خلط المبيدات بالتربة يجعلها أكثر ثباتا.

٢-١٦- العلاقات المتبادلة لعمليات التربة وتأثيرها على المبيدات

2-16- Interrelationship of soil processes Influencing pesticides

هناك العديد من العوامل المختلفة تؤثر على حركة وثبات وفاعلية المبيدات فى التربة وهذه العوامل يمكن أن تتفاعل معاً أو تعمل منفردة كما هو موضح فى شكل (٨) والذى يتناول بعض العلاقات المتبادلة والخاصة بتأثيرها على ظاهرة الادمصاص والانفراد.

العوامل المؤثرة فى حدوث انفراد المبيدات

١ـ درجة الحرارة العالية للتربة.

٢ـ ذوبان المبيدات فى الماء.

٣ـ وجود نسبة كبيرة من الرمل.

٤ـ درجة حموضة مرتفعة.

انفراد المبيدات يحدث أكثر فى الظروف التالية

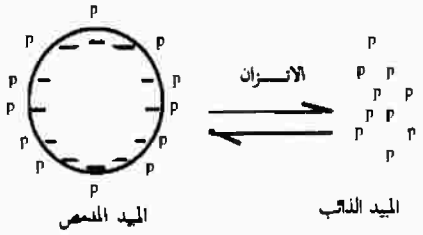
١ـ التطاير من التربة

٢ـ التحرك لأسفل بالتسرب

٣ـ الحركة الجانبية مع ماء الصرف

٤ـ التدهور الميكروبى

٥ـ الامتصاص بالنباتات الراقية



ادمصاص المبيدات يحدث اكثر فى الظروف التالية

١ـ التحرك مع التربة المتآكلة.

٢ـ أن تؤخذ بالديدان الأرضية اذا كانت محبة للدهون.

٣ـ أن تتدهور كيميائيا

العوامل المؤثرة على حدوث الادمصاص بصورة كبيرة

١ـ محتوى عالى من الطمى

٢ـ محتوى عالى من المادة العضوية

٣ـ القطبية الكبيرة لجزئيات المبيد

٤ـ الطبيعة الكاتيونية لجزئيات المبيد

شكل (٨) : العلاقات المتبادلة لعمليات التربة وتأثيرها على سلوك المبيدات.

٣. متبقيات المبيد فى الأراضى 3- Pesticides Residues in soils

هناك بعض القيم العالية التى سجلت لمتبقيات المبيدات فى التربة وهى مدونة فى جدول (٤). وهذا الجدول يعطى صورة واضحة تعكس كيفية الاستخدام المكثف والذى ينتج عنه المتبقيات الكبيرة لمعظم المبيدات.

جدول (٤) : المستويات القصوى للمبيدات فى مختلف الأراضى فى كندا وأمريكا وعلاقتها بالمحصول.

المبيد	المحصول	الكمية جزء فى المليون	المرجـــع
الزرنيخ	بساتين فواكه	٢١٩	Stevens et al., 1970
	بساتين فواكه	١٢٤	Miles, 1968
	بساتين فواكه	٨٣٠	Woolsom et al., 1971
	الفا ألفا البرسيم	٦	Miles, 1968
	حبوب	٧	Miles, 1968
	ذرة	٩	Miles, 1968
	بنجر السكر	٩	Miles, 1968
	الدخان	٧	Miles, 1968
	مراعى	٤	Miles, 1968
			Wiersma et al., 1971
			Wiersma et al., 1971
	خضروات	٢٧	Harris & Miles, 1975
النحاس	عنب	١٣٠	Taschenberg et al., 1961

المبيد	المحصول	الكمية جزء فى المليون	المرجـــع
ددت	بساتين فواكه	٢٤٥	Stevens et al., 1970
	بساتين فواكه	١١٠	Lichtenstein, 1958
	عنب	٤٢	Taschemberg et al., 1961
	خضروات	٤٨	Harris and Mazurek, 1966
	خضروات	١٢٤	Wiersma et al., 1972
	خضروات	٣٠,٤	Brown et al., 1975
	البرسيم	٥	Ware et al., 1971
	ذرة	٣,٧	Harris et al., 1966
	حبوب	٤,٦	Harris et al., 1966
	بنجر السكر	٢	Harris & Mazurek, 1966
	الدخان	٥	Harris & Mazurek, 1966
الديلدرين	خضروات	١,٦	Harris et al., 1966
	خضروات	١٧	Wiersna et al., 1972
	ذرة	١,٢	Decker et al., 1965
	ذرة	,٩	Harris & Mazurek, 1966
	جذور الاعشاب	٢,٢	Fahey et al., 1965
	مراعى	١,١	Harris & Mazurek, 1966
الإندرين	بساتين	١٢,٦	Stevens et al., 1970
	خضروات	٠,٥	Saha & Sumner, 1971
	خضروات	٣,٨	Harris et al., 1966
	خضروات	٢	Wiersma et al., 1972

المبيد	المحصول	الكمية جزء فى المليون	المرجـــع
كلوردين	خضروات	٣,٩	Saha & Sumner, 1971
	خضروات	,٦	Harris & Mazurek, 1966
	خضروات	٢٣,٨	Wiersma et al., 1972
	ذرة	٠,١	Harris & Mazurek, 1966
	دخان	٠,٢	Harris & Mazurek, 1966
	جذور أعشاب	١٢	Fahey et al., 1965
	خضروات	٣,٩	Saha & Sumner, 1971
اندوسلفان	بساتين	٤,٦	Stevens et al., 1970
	خضروات	٠,٤	Wiersma et al., 1972
هبتاكلور	خضروات	٠,٣	Saha & Sumner, 1971
(+ أيبوكسيد)	خضروات	٠,٢	Harris et al., 1966
	خضروات	٢,٢	Wiersma et al., 1972
	دخان	٠,٢	Harris & Mazurek, 1966
	جذور أعشاب	١,٦	Fahey et al., 1965
ديازينون	خضروات	٠,٠٢	Harris et al., 1977
إيثيون	خضروات	٧,٢	Harris et al., 1977
باراثيون	خضروات	,٠٣	Harris et al., 1977
الزئبق	القمح	٢,٠٥	Samd et al., 1971
		١,٠٦	Wiersma & Tai, 1974

فعلى سبيل المثال نجد مع الديلدرين والددت وهما من المبيدات الثابتة ان مستويات الددت فى المناطق المزروعة بالخضروات كانت عالية نتيجة تكرار عمليات التطبيق لأكثر من مرة فى نفس الموسم بينما العكس فى حالة مبيد الديلدرين الذى استخدم لمرة واحدة فى الموسم وبعد ذلك فى السنة الثانية أو الثالثة ومتبقيات كل منهما كانت كالآتى :

ددت ١٠,٩ ـ ٩٦,٢ جزء فى المليون

ديلدرين ١,٣ ـ ٣,٣ جزء فى المليون

وذلك فى أربعة أنواع من الخضروات.

وقد وصلت متبقيات المبيدات الفوسفورية العضوية الحشرية فى نفس المزارع لأقل من ذلك كما فى حالة الإثيون من ٢ ـ ٧,٢ جزء فى المليون كما فى جدول (٥).

جدول (٥) : المبيدات ومتوسط متبقياتها من التربة الزراعية المختارة من ولاية أونتاريو من عام ١٩٦٤ وحتى عام ١٩٧٤

نوع الزراعة	الحقول المدروسة	السنة	المخلفات (جزء فى المليون)		
			ددت	سيكلودايين	مركبات فوسفورية
محاصيل حقلية	٤	١٩٦٤	٠,٧	٠,٩	–
		١٩٦٦	٠,٣	٠,٩	–
		١٩٦٩	٠,٤	٠,٨	–
		١٩٧٤	٠,٤	٠,٦	–
الدخان	٤	١٩٦٤	٣,١	٠,٥	–
		١٩٦٦	٤,٦	٠,٨	–
		١٩٦٩	٣,٤	٠,٤	–
		١٩٧٤	٣	٠,٣	٠,٠٠٨

نوع الزراعة	الحقول المدروسة	السنة	المخلفات (جزء فى المليون)		
			ددت	سيكودايين	مركبات فوسفورية
الخضروات	٥	١٩٦٤	١٨,٤	٢,٣	٠,٢٦
		١٩٦٦	٣٣,٤	٣,٧	٠,٣٠
		١٩٦٩	٢٠,٩	٢,٧	٠,٤٩
		١٩٧٤	٢١,٥	١,٧	٢,٥١
الفواكه	٢	١٩٦٤	٩٧,٦	–	–
		١٩٦٦	٩٣,–	–	–
		١٩٦٩	٦٢,٦	–	–
		١٩٧٤	٦٧,٤	–	–

يرجع هذا فى الواقع الى كثرة استخدام المبيدات بشكل مفرط مما يوضح مدى تواجد المبيدات فى التربة والتى اتضح إنها بمثابة مخزن يحتوى على كميات هائلة كما أشار اليه البرنامج الاستكشافى القومى للمبيدات

ويوضح الجدول (٦) بعض النتائج المأخوذة من عينات عشوائية والتى تدل عن مدى تواجد المتبقيات الخاصة بالمبيدات الثابتة فى الأراضى الزراعية.

جدول (٦) : متوسط مستويات ومدى النسبة المئوية لبعض المبيدات الكلورونية العضوية فى الأراضى الزراعية عام ١٩٧٠ فى الولايات المتحدة

المبيد	متوسط التركيز (جزء فى المليون)		المدى	النسبة المئوية
	الحسابى	الهندسى	جزء فى المليون	
الدرين	٠,٠٠٢	٠,٠٠٣٢	٠,٠١ – ٤,٢٥	١٣,٥
كلوردان	٠,٠٨	٠,٠٠٤٤	٠,٠١ – ١٣,٣٤	١١,–
ددت	٠,٣٠	٠,٠١١٦	٠,٠١ – ١١٣,٠٩	٢٢,٨
ديلدرين	٠,٠٤	٠,٠٠٩٧	٠,٠١ – ١,٨٥	٣٠,٨
إندوسلفان	٠,٠١>	—	—	٠,٣
إندرين	٠,٠١>	—	٠,٠١ – ٠,٩	١,٨
هبتاكلور	٠,٠١	٠,٠٠١٦	٠,٠١ – ,٣٤	٩,٨
أيزودرين	٠,٠١>	—	٠,٠١ – ,١٨	٢,٣
ليندان	٠,٠١>	—	—	٠,٤
توكسافين	٠,٠٦	—	٠,٧٩ – ٨,٧٥	١,٨
تراى فلورالين	٠,٠١>	—	—	٢,٢

٤- معنوية وأهمية متبقيات المبيدات فى التربة

4- Significance of soil Residues

لقد أوضح العالم Edward .1973 عن أربعة تأثيرات على حياة الكائنات الحية بسبب متبقيات المبيدات الموجودة فى التربة الملوثة. وهذه التأثيرات يمكن إجمالها فى النقاط التالية :

١ـ من الممكن أن تسبب مخلفات المبيدات سمية مباشرة للحيوان أو لحياة النبات فى التربة.

٢ـ تأثر الكائنات وراثيا مما يجعلها تنتج أفراد تقاوم المبيدات.

٣ـ من الممكن أن يكون لهذه المبيدات تأثيرات تحت مميتة Sublethal effect كنتيجة لتكوين نواتج تمثيل لهذه المبيدات.

٤ـ من الممكن أن تؤخذ هذه المبيدات الى داخل أجسام النباتات أو الحيوانات وبالتالى تمر وتنتقل الى الكائنات الأخرى.

ومع ذلك لم يتم تحديد هذه التأثيرات الأربعة على وجه الدقة والخصوص لأى مبيد.

٤-١- التأثيرات على الكائنات الحية الدقيقة فى التربة

4-1- Effects on Soil Microorganisms

من المعروف إن الحياة فى التربة تشتمل على العديد من أوجه النشاط المتمثل فى التربة بسبب الكائنات الحية الدقيقة التى تتخذ التربة مأوى لها وهذه الكائنات تشمل البكتريا والفطر والطحالب والنيماتودا. وهى تعتبر من العوامل المهمة لتغذية التربة وتلعب دورا هاماً فى تحلل النباتات وبالتالى تكوين المواد العضوية الأخرى.

وأى شئ يعيق هذا النشاط يقلل من حيوية التربة. أما من ناحية تأثير المبيدات على هذه الكائنات فى التربة فقد لوحظ إن بعض المبيدات الفطرية تعمل على الاقلال من نشاط الفطريات. كما إن مبيد الـ Dichlone يثبط نمو البكتريا المسئولة عن تثبيت النيتروجين. لذلك فلا ينصح باستخدامه على تقاوى البقوليات كما أن بعض المبيدات النيماتودية تعمل على إحداث تثبيط لنشاط الميكروبات التى تعيش فى التربة. الا إنها وبسبب الضغط البخارى العالى لها فانها تتطاير بسرعة وبالتالى تزال سريعا من التربة الأمر الذى يساعد التعداد الميكروبى على الزيادة والاتزان مرة أخرى.

ولا يجب إخفاء الدور الهام الذى تلعبه هذه الكائنات فى تكسير وهدم المبيدات فى التربة وهى العملية المرغوبة فى جميع الأحوال. فقد أوضح الباحث TU وآخرون عام 1968 أن مبيد الالدرين تحول الى الديلدرين بواسطة خمسة أو ستة فطريات وسبعة أنواع بكتريا عندما يتم التحضين على ٢٨°م لمدة ٦ أسابيع. وهناك بعض الميكروبات التى تستفيد من المبيدات كمصدر للكربون وتهاجم المبيدات من عدة مواضع فى الجزيئ والمثال على ذلك هو بكتريا Hydrogenomones التى تستطيع تكسير مبيد الـDDT بالكامل وتحوله الى ثانى أكسيد الكربون. وهناك قائمة بالمبيدات المستخدمة حاليا والتى من الممكن أن يتم تكسيرها بواسطة الكائنات الحية الدقيقة التى تعيش فى التربة.

٤-٢- التأثيرات على لافقاريات التربة

4-2- Effects on Soil Invertebrates

الحيوانات اللافقارية التى تسكن فى التربة يرجع معظمها الى الحشرات والحلم والعناكب بالاضافة الى ديدان أم أربعة وأربعين كذلك توجد القواقع والديدان الأرضية والبروتوزوا والاميبا والباراميسيوم. وجود كل هذه الكائنات يحافظ على طبيعة التركيب النباتى للتربة وحيويتها وخصوبتها. وتأثير المبيدات على هذه الكائنات يحدث بصورة متباينة فالمبيدات الحشرية معظمها غير إختيارى بالتالى فإنها تقتل وتقضى على مفصليات الأرجل الضارة والمفيدة. والمبيدات الكلورونية أثرت بدرجة واضحة على الوزن الكلى لمفصليات الأرجل والمفترسات الضارة والمفيدة كما حدث عن استخدام مبيد الالدرين.

٤-٣- متبقيات المبيدات فى لافقاريات التربة

4-3- Residues in Soil Invertebrates

ان المعلومات المتاحة عن مدى وجود متبقيات المبيدات فى اللافقاريات مازالت قليلة

للغاية على الرغم من التأكد من شدة سمية المبيدات الحشرية للحيوانات الراقية. وهذه المركبات تعمل على مكافحة المفصليات وفى نفس الوقت تظل ثابتة لفترات زمنية طويلة نسبيا فى التربة. وقد لوحظ إن متبقيات مبيد الـ ددت ومشتقاته تتراوح مابين ٧,٣ جزء فى المليون للالدرين و٩١ جزء فى المليون للـ ددت وهى تماثل نفس المستويات الموجودة فى التربة. كذلك لوحظ وجود متبقيات من هذه المجموعة فى ديدان الأرض حيث وجد مبيد الديلدرين فى ٦٧ ٪ من العينات التى حللت.

٤-٤- متبقيات المبيدات فى النباتات Residues in Plants

حيث إن هناك مخلفات من المبيدات فى التربة نتيجة عمليات المكافحة المباشرة فإن جزءاً من هذه المخلفات تمتص بواسطة النبات أثناء مراحل نموه وعلى ذلك تعتبر المحاصيل الدرنية من أكثر المحاصيل المحتوية على متبقيات المبيدات بالمقارنة مع غيرها من المحاصيل. وفى المحاصيل الأخرى وجد أن محتواها من المتبقيات يكون متركزاً فى منطقة الجذور بدرجة تفوق كثيرا ما هو موجود من الجزء الخضرى. وبالنسبة للدرنات تكون المتبقيات متركزة فى القشرة بالمقارنة بما هو موجود فى اللب.

إن طبيعة الامتصاص للمبيدات الجهازية مختلف حيث إنها تستخدم بين مراحل الانبات والحصاد خلال فترة زمنية محسوبة بحيث لا تترك متبقيات ثابتة فى ناتج الحصاد.

من ناحية أخرى لوحظ أن بعض متبقيات المبيدات الموجودة فى التربة قد تسبب حدوث أعراض تسمم للنبات Phytotoxicity كما فى حالة مبيد الحشائش الاترازين وغيره من مبيدات الحشائش التى كانت تستخدم قبل زراعة المحاصيل الحساسة لها مثل الفول والبازلاء واللفت السويدى. لذلك كان المزارعون يعملون على ضبط الوقت من حيث الاستخدام المناسب لهذه المبيدات مع مراعاة الدورة الزراعية حتى لا تحدث مشاكل وتقل الاضرار لأقل قدر ممكن نفس الشئ ثم ملاحظته مع الزرنيخات فى

أشجار البساتين الحديثة مما أدى إلى حدوث سمية نباتية كبيرة. وفى معظم الأحوال فإن النباتات الثابتة لا تتأثر بسبب تعمق جذورها فى التربة الأمر الذى يكون معه التأثير فى صورة تلوث طفيف. أما مع النباتات الحديثة فإن التأثير يكون كبير جداً ويؤدى إلى سمية نباتية. وقد لوحظ أنه باستخدام مبيد زرنيخات الصوديوم كمبيد حشائشى تأثر طبيعة النمو فى كل من البطاطس والذرة والبازلاء والفول وكان النقص فى النمو متناسبا مع زيادة التركيز. الا أن البازلاء أظهرت تحملا أكثر من الفول أو الذرة. حيث مازالت تزرع لمدة ٣ أعوام منذ بداية المعاملة وهناك أيضا بعض النباتات الحساسة لمبيدات الحشائش مثل الطماطم ومبيدات الـ 2,4-D .

هل تعانى الأراضى من مبيدات الآفات

Do Soils suffer from pesticides?

* **مقدمة** : Introduction

قبل الخوض فى علاقة التربة بالمبيدات تجدر توضيح بادئ ذى بدء تعريف التربة وماذا تفعل وماذا نحن فاعلون بها. التربة هى الطبقة الخارجية من القشرة الأرضية وهى مكان معيشة الكائنات الدقيقة وغيرها كما أنها الوسط الذى تنمو فيه النباتات وتنتج المحصولات. تتعرض التربة للعديد من العوامل مثل الظروف المناخية المتغيرة التى تؤدى إلى فترات جفاف ورطوبة، الحرارة والبرودة وكذلك الاشعاع العالى والواطى. تحت الظروف الطبيعية يوجد غطاء نباتى يمثل وسط خاص للأحياء الخاصة والتى لا تختل بفعل الانسان.

فى حالة الأراضى الزراعية يختلف الموقف قليلا حيث أنه بالاضافة الى تأثير العوامل المناخية يسبب الإنسان تداخلات رهيبة وعلى سبيل المثال العمليات الزراعية السنوية كالحرث وتجهيز مراقد البذور وكذلك نمو نوع واحد من الأنواع النباتية والمحصول بدلا من الأحياء المتوازنة بيئيا. من وقت لآخر نضيف كميات كبيرة من مختلف صور التسميد البلدى والجير للتربة وكذلك تستخدم الأسمدة المختلفة (جدول ـ١).

Karl Harle

Institute of phytomedicirne, Hohenheim univ. Germany

بعد الحصاد تتخلف كميات كبيرة من مخلفات المحاصيل فى الحقل كالجذور والقش والأوراق والسيقان (جدول ـ٢) والتى تدفن فى التربة كوسيلة للتخلص منها والحصول على مرقد مناسب للبذور للمحصول التالى وكذلك لتحسين خصوبة التربة. وفى بعض الأحيان وعندما تكون مخلفات المحاصيل كبيرة جدا أو تكون التربة جافة بما لايسمح بدفن المخلفات كما فى المناطق الجافة يمكن تقليل حجم المخلفات بالحرق.

جدول (١) : الأسمدة البلدية والمخصبات

السماد البلدى	٢٠ـ٣٠ طن/ هكتار
السماد البلدى نصف السائل	٢٠ـ٦٠ م٣/ هكتار
كربونات الكالسيوم/ أكسيد الكالسيوم	١٠٠٠ـ٢٠٠٠ كجم/ هكتار
نتروجين	١٠٠ـ٢٠٠ كجم/ هكتار
فوسفور	١٠٠ـ٢٠٠ كجم/ هكتار
بوتاسيوم	١٠٠ـ٢٠٠ كجم/ هكتار

نرى من جدولى ١، ٢ حدوث الكثير للتربة الزراعية وأن جميع الكميات الضخمة من مختلف المواد ذات التركيبات المختلفة تهضم وتستخدم ثانية بواسطة طريق معين. تحدث هذه التداخلات فى ظل أنواع عديدة من الأراضى والظروف المناخية والدورة الزراعية ونظم التجهيز والإعداد للزراعة. وتوضح الخبرات المكتسبة على مدى آلاف السنين أن الأراضى تقوى على جميع هذه التداخلات. ويبرز التساؤل : هل هذا الوضع قائم مع المبيدات؟ بالنسبة لهذه الكيميائيات التى صنعها الانسان ليست لدينا بالطبع هذه الخبرات الطويلة حيث ظهرت المبيدات حديثا جداً فى الزراعة.

*** ماذا تفعل التربة مع المبيدات؟** What do soils do with pesticides

إذا قورنت كمية المبيدات التى تستخدم فى التربة أو تصل اليها بمخلفات المحاصيل

لظهرت قليلة للغاية. مع بعض المبيدات تكون الجرعة أقل من ١٠ جم وعادة لا تزيد عن ١٠٠٠ جم مادة فعالة لكل هكتار. تقريبا كل المركبات التى تستخدم فى الوقت الراهن عبارة عن كيميائيات عضوية وهى غالبا ما تتحلل فى التربة بواسطة الكائنات الدقيقة. معظم هذه المبيدات ذات ثبات قليل حيث لا تتعدى نصف فترة حياتها LT50 العشرين يوما للمركب الأصلى (المرجع ـ٣) ـ نظرا لأن المبيدات الحديثة تكون قابلة للانهيار فانها لا تتراكم فى التربة عندما يتكرر إستخدامها. ومع هذا يجب ألا نغفل أننا استخدمنا مبيدات آفات عالية الثبات فى الفترة الماضية وكذلك بعض المركبات الغير عضوية وهى غير قابلة للانهيار بسهولة.

جدول (٢) : مخلفات المحاصيل

المحصول	الجذور طن/ هكتار (وزن جاف)	القش والأوراق طن/ هكتار (وزن رطب)
القمح الشتوى	٢,٥	٧,ـ
الذرة	٢,٢	٧,٥
الشوفان الشتوى	١,٧	٧,ـ
بنجر السكر	,٨	٤٥,ـ
البطاطس	١,٣	٨,٥

وفى مقابل ذلك هناك بعض المبيدات التى تنهار بسرعة إذا استخدمت على التوالى ولعدة سنوات بسبب تكوين سلالات ميكروبية فى التربة قادرة على التكسير السريع لهذه المبيدات (مثال ذلك مبيدات الحشائش الفينوكسية) والثيوكربامات والمبيدات الحشرية من مجموعة الميثيل كربامات والفوسفورية العضوية والنيماتودية).

ليست جميع الكيمائيات تنهار كميا فى الطبقة العليا من التربة. إعتمادا على ظروف الادمصاص وإنسياب الماء يتسرب جزء من المبيدات للطبقات السفلى وتسبب تلوث الماء الأرضى أحيانا. ويجب أن نتذكر دائما أن هذا يحدث كذلك مع المواد الطبيعية مثل أحماض الفولفيك والنترات. فى بعض المبيدات تعتبر التربة مرشحا جيدا عنه مع مبيدات أخرى كما أن المترشح يختلف فى النوعية من تربة لأخرى.

ومن الظواهر التى لوحظت أخيرا وحديثا تلك الخاصة بإرتباط المخلفات الخاصة بالمركبات الأصلية ونواتج تمثيلها فى التربة. ونظرا للإدمصاص الشديد لهذه المركبات وتثبيتها وادماجها فى مكونات الدبال فإن توفر هذه المخلفات للكائنات الدقيقة ولعمليات الانهيار تكون مقيدة ومحدودة جدا ومن ثم تكون عالية الثبات. هذا يحدث بالطبع مع العديد من مواد التربة ومثال ذلك الدبال نفسه. وحتى هذه اللحظة فإن معلوماتنا قاصرة عن المخلفات المرتبطة فى التربة بعدما استخدمت فيها المبيدات لاكثر من ٣٠سنة. بالمقارنة بكمية المواد الدبالية والتى تتراوح من ٢٠ـ٣٠ طن كربون عضوى لكل هكتار (٤) فإن المخلفات وبالتأكيد شيئا يمكن تجاهله من حيث الكمية.

يمكن القول والخلاصة بأن المبيدات شأنها شأن أى مادة كيميائية أخرى تضاف أو تتداخل مع التربة ومن ثم وبسبب ضآلة كمية المبيدات فإنها لا تسبب مشكلة كبيرة فى التربة.

* ماذا تفعل المبيدات فى التربة What do pesticides do in the soil

من وجهة نظر الزراعة ينصب إهتمامنا على ما اذا كانت مبيدات الآفات ذات تأثيرات سلبية على خصوبة التربة. هناك العديد من العوامل التى تساهم فى خصوبة التربة مثل الظروف المناخية والصفات الطبيعية والمعدنية والكيميائية والحيوية. بالنسبة لدور المبيدات يتركز أساسا على الجزء الحيوى نظرا لأن المبيدات مواد فعالة بيولوجيا

كما تؤثر على العديد من الكائنات الغير مستهدفة. وقد تؤثر المبيدات على الكائنات الدقيقة وبالتالى على وضع المخلفات فى التربة.

معظم كائنات التربة الدقيقة تعيش فى الطبقة العليا من التربة وعندما تستخدم المبيدات تصل الى هذه الطبقة الحيوية النشطة وتكون أمامها فرصة كبيرة للتأثير عليها. وحتى الآن أجريت معظم الدراسات على تأثير المبيدات على الكائنات الدقيقة فى التربة والعمليات الميكروبية والأنشطة الأنزيمية. ومعظم التجارب الموجودة فى المراجع عبارة عن دراسات معملية حيث تستخدم معدلات غير عادية من المبيدات فى هذه التجارب وتخلط مع التربة. بالرغم من أن هذه التجارب تعطينا معلومات عن التأثيرات الهامة للمبيدات لكنها لا تعطى معلومات عن كمية وحجم هذه التأثيرات فى الحقل. من المعروف أنه فى التجارب أو الاستخدامات الحقلية تكون الجرعة الموصى بها منخفضة ولا تصل كلها الى التربة حيث أنها لا تخلط مع التربة. وتصل الجرعة كلها فى حالة ما استخدم المركب قبل الانبات أى قبل أن ينمو النبات. معظم المبيدات تستخدم غالبا بعد نمو المحصول لدرجة معينة ونظرا وبسبب الغطاء النباتى تصل أجزاء معينة من الجرعة الى الأرض. هذه العوامل ستقلل من التأثيرات الجانبية للمبيد المستخدم على الكائنات الدقيقة فى التربة.

ومن ثم يجب عدم تجاهل أنه فى الوقت الراهن يستخدم اكثر من مبيد واحد كما أنه تطبق برامج رش متكاملة حيث تستخدم مركبات كثيرة فى تتابع معين على المحصول خلال نفس الموسم. فى القمح الشتوى تجرى خمسة معاملات أو أكثر ومن ثم تكون احتمالات التأثيرات الجانبية كبيرة. ولقد درست هذه الظاهرة باستفاضة فى ألمانيا (المراجع ٥، ٨). تضمنت البحوث تجارب حقلية فى الحبوب وبنجر السكر مع مختلف برامج الرش والمعايير التى أخذت فى الاعتبار هى:

تنفس التربة، الكتلة الميكروبية فى التربة، النسبة بين البكتريا والفطريات، انهيار

القش، النترته، الانشطة الانزيمية وكذلك انهيار المبيدات فى التربة. ولقد اختيرت المبيدات الحشائشية لأنها أول الكيميائيات التى تستخدم فى المحصول كما أن مخلفاتها فى التربة تتعرض لمعاملات المبيدات الفطرية والحشرية اللاحقة والتى قد تؤثر على الانهيار الميكروبى لمبيد الحشائش. والجدول (٣) يوضح المعاملات التى أجريت فى حقول القمح الشتوى.

جدول (٣) : برنامج الرش المتتابع فى حقول القمح الشتوى

رقم المعاملة	المعاملات	المبيدات
١	بدون مبيدات (عزيق يدوى)	هـ١ = ديكورات٥٠٠ قابل للأنسياب
٢	هـ١	هـ٢ = سائل U46-KV
٣	هـ٢	هـ٣ = بيديسين فورت
٤	هـ٢ + هـ٣	ج = سيكوسيل
٥	هـ١ + هـ٢ + هـ٣	م =ميتاسيتوكس ⊖ (مبيد حشرى)
٦	هـ١ + هـ٢ + هـ٣ + ج١	ف١ = ديروسال
٧	هـ١ + هـ٢ + هـ٣ + م	ف٢ + سيركوبين سوبر
٨	هـ١ + هـ٢ + هـ٣ + ف١ + ف٢	
٩	هـ١ + هـ٢ + هـ٣ + ج١ + م + ف١ + ف٢	(تم احلاله بالبيلانون بعد ٥سنوات)

لقد أسفرت هذه الدراسة عن بعض النتائج نذكر منها : فيما يتعلق بالكتلة الميكروبية لم يحدث اختلاف معنوى بين المعاملات التى أجريت فى الربيع وبعد الحصاد حيث كانت الكتلة الميكروبية فى أرض المعاملات عندما استخدمت المبيدات الحشرية والفطرية (جدول ـ٤). وفى تجربة منفصلة اتضح أن النقص الحادث فى هذه المعاملات ليس محصلة تتابع استخدام هذه المبيدات فى الخمس سنوات ولكنه حدث كذلك فى السنة الأولى. ومن المهم أن نعرف أن هذا التأثير لم يدوم حتى السنة التالية

كما أتضح من بيانات الميكروبات خلال شهر إبريل. وفى جميع التجارب لم تتغير النسبة بين البكتريا والفطريات.

تمت دراسة انهيار القش (القش والتربة من القطع التجريبية المعاملة) فى السنة الأولى واتضح حدوث تثبيط بسيط مع جميع المعاملات بالمقارنة بالقطع الغير معاملة. ولكن لم يحدث فرق معنوى بين معاملات التركيزات العالية والواطية من المبيدات.

جدول (٤) : محتوى الكتلة الميكروبية فى التربة فى السنة الخامسة

رقم المعاملة	ملليجم كربون/ ١٠٠ جم تربة		
	أبريل	مايو	أغسطس
١	٦٢	٦٨	٧٤
٢	٦١	٦٦	٧٢
٣	٦٠	٦٥	٧٢
٤	٦١	٧٢	٨٠
٥	٦١	٧١	٧١
٦	٦١	٦٨	٦٨
٧	٦٠	٦٢	٥٦
٨	٦٣	٦٧	٦٤
٩	٦٢	٦٣	٥٥

لقد إتضح أن مبيد الحشائش كلورتيليرون «ديكوران» وهو أول مبيد استخدم فى برنامج المكافحة لم يتأثر بالمبيدات اللاحقة الأخرى لا فى السنة الأولى أو الثانية وحتى العاشرة من التجربة (جدول ـ٥). إن قصر نصف فترة الحياة فى السنة الثانية بالمقارنة بالسنة الأولى قد ترجع الى توفر ظروف مناخية ملائمة. ومن المثير للدهشة ملاحظة

عدم وجود اختلاف فى قابلية التربة لتكسير هذا المركب عندما لم تستخدم مبيدات فيها لمدة عشر سنوات (المعاملة ـ١) أو عندما استخدم منفردا (معاملة ـ٢) أو فى البرنامج الشامل (معاملة ـ٩). مع مركب ميكوبروب (U46 KV) وهو من المركبات قصيرة العمر فى التربة كانت النتائج متشابهة : لم تحدث اختلافات معنوية بين المعاملات فى ثبات المبيدات باستثناء حدوث انهيار سريع فى الأراضى الخاصة بالمعاملات من (٣ـ٩).

جدول (٥) : نصف فترة الحياة (بالأيام) لمبيد الكلورتوليرون فى التربة

المعاملات	١	٢	٥	٧	٨	٩
السنة الأولى (تجارب حقلية)	ـــ	٤٩	٥٦	٤٧	٤٩	٤٦
السنة الثانية (تجارب معملية)	ـــ	٣٤	٣٦	ـــ	٣٩	٣٧
السنة العاشرة (تجارب معملية)	٤٠	٤٢	٣٨	٣٤	٣٨	٣٨

ولقد تحصل على نتائج متشابهة فى تجارب أخرى أجراها باحثون آخرون حيث اتضح أنه بالرغم من حدوث تأثيرات بسيطة من جراء استخدام مركب واحد أو برنامج متكامل من المبيدات الا أن التأثيرات لم تكن خطيرة ولم تدوم حتى العام التالى وحتى لو استخدم نفس المركب فى السنة التالية وفى نفس الحقل لم تحدث تأثيرات تراكمية على الكائنات الدقيقة فى التربة والانشطة الميكروبية.

جدول (٦) : محصول القمح الشتوى منسوبا للمقارنة (برنامج رش متكامل)

المعاملات	١٩٧٧	١٩٨١	١٩٨٦	٨٦_١٩٧٧
١	٥١,٦	٣٨,٩	٣٦,٥	٤٣,٤
٢	١٠٣	٩٤	٩٩	٩٩
٣	١١٣	١٠٦	٩١	١٠٦
٤	١٠٩	١٠٤	٩٣	١٠٦
٥	١١١	١١١	١١٠	١١١
٦	١٢٥	١١٨	١٠١	١١٩
٧	١١٧	١١٨	١٠٤	١١٧
٨	١٢٠	١٢٧	١١٦	١٣١
٩	١٤٣	١٤٨	١١٤	١٤١

لقد أشار Domsh وآخرون (٩) أن البيئة الطبيعية والعوامل الزراعية تحدث جهدا وضغطا على تعداد ووظائف ميكروبات التربة وقد يحدث نقص ٥٠٪ أو أكثر. وهذا يحدث كذلك مع المبيدات. ولكن ونظرا لأن الميكروبات عندها مقدرة فائقة على التكاثر يعود التعداد مرة أخرى لسابق عهده. وبناء على هذه المفاهيم وضعت أسس لتقييم التأثيرات الجانبية للكيميائيات الزراعية على كائنات التربة الدقيقة (المراجع ٩، ١٠). ويبرز التساؤل مرة أخرى .. هل نحن متأكدين من أننا نقيس المعايير الصحيحة؟ وهل تعطينا المعايير المدروسة المعلومات المناسبة عن الحالة الصحية للتربة؟ هل التربة ذات المحتوى العالى من النشاط الميكروبى تعتبر تربة خصبة وجيدة؟ بالطبع مازال هناك العديد من الشكوك وضعها البحاث Greaves and Malkomes (المرجع ـ١١) فى التصور التالى : «مادام البحاث لم يقدموا حتى الآن وسائل دقيقة ومقبولة لتقييم تأثيرات الكيميائيات الزراعية على ميكروبات التربة .. فليس على السلطات المسئولة

عن التسجيل الا أن تعتمد على استجابة النباتات للمبيدات والتى تعكس بالضرورة فكرة عن خصوبة التربة، وحيث أن الخصوبة تنعكس على الانتاجية المحصولية لذلك يعتبر الناتج المحصولى دليلا عاما عن التأثيرات المتكاملة للعوامل المسئولة عن خصوبة التربة.

ولقد ثبت من التجارب التى أجريت على القمح أن استخدام برنامج متكامل لمكافحة الآفات أدى إلى زيادة المحصول (جدول ـ٦). ومن ثم يمكننا استنتاج أن استخدام المبيدات فى الماضى لم يسبب نقص فى خصوبة التربة وبذلك لم تضار التربة بالمبيدات. وغيرها من الكيميائيات الزراعية. وبالطبع لا تستطيع أن نعمم نتائج هذه التجارب على مبيدات المستقبل. لذلك نوصى بضرورة إجراء إختبارات خاصة بالتأثيرات الجانبية للمبيدات على كائنات التربة قبل تسجيل المركب ثم تجرى دراسات استكشافية ميدانية بعد دخول المركب فى التطبيق الفعلى فى الأسواق.

4 REFERENCES

[1] Ruhr-Stickstoff, Fauxtzahien fur Landwirtschaft und Gartenbau, 10th ed., Landwirtschaftsverlag, Munster-Hiltrup 1983.

[2] G. Geisler, Pflanzenbau in Stichworten, vol. 1, Verlag Ferdinand Hirt, Kiel 1970.

[3] K. Schinkel, Ber. Ldw. 198 (1985) 9-21.

[4] F. Fuhr, R. Kloskowski, P. - W. Burauel, Ber. Ldw. 198 (1985) 106-116.

[5] H. Borner, D. Gleim, H. - E. Plieth, G. Vaagt, R. Westphal, Herbizide II, Forschungsbericht Dt. Forschungsgemeinschaft (1986) 258-273, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.

[6] K. Hurle, E. Kibler, J. Amrein, A. Kemmer, Herbizide II, Forschungsbericht Dt. Forschungsgemeinschaft (1986) 274-288, VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim.

[7] R. Heitefub, A. Wiedemann, Herbizide II, Forschungsbericht Dt. Forschungsgemeinschaft (1986) 289-298, VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim.

[8] G. Mass, H. - P Malkomes, W. Pestemer, Herbizide II, Forschungsbericht Dt. Forschungsgemeinschaft (1986) 299-315, VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim.

[9] K. H. Domsch, G. Jagnow, T. - H. Anderson, Res. Rev. 86 (1983) 65-105.

[10] L. Somerville, M. P. Greaves (eds.), Pesticide effects on soilmicroflorsa, Appendix B: Recommended laboratory tests for assessing the side-effects of pesticides on soil microflora C1987) 205-229, Taylor & Francis, London.

[11] M. P. Greaves, H. P. Malkomes in R. J. Hance (ed.), Interactions between herbicides and the soil C1980) p. 247, Academic Press, London.