الفصـــل الأول

– المبادئ الاساسية فى تحليل وتقدير مخلفات المبيدات

أولاً : المقدمـــة .

ثانيا : تعريفات خاصة بمخلفات المبيدات .

١ – ما المقصود بمخلفات المبيدات .

٢ – مخلفات المبيدات المعنوية .

٣ – وصف المخلفات .

٤ – التناول اليومى للمخلفات .

٥ – اقصى تناول يومى افتراضى .

٦ – التناول اليومى المحسوب .

٧ – اقصى تناول يومى محسوب .

٨– التناول اليومى المقبول للمبيد .

٩ – مستوى المخلفات التى لا تحدث تأثيرات معاكسة ملحوظة .

١٠– الضرر او الخطر .

١١– معدل استهلاك الغذاء .

١٢– العمليات الزراعية الجيدة .

١٣ – لجنة الدستور الخاصة بمخلفات المبيدات .

١٤ – وثيقة او دليل الحدود القصوى لمخلفات المبيدات .

١٥ – اللجنة المشتركة لمنظمة الفاو والصحة العالمية لدراسة وضع المخلفات .

١٦ – دور لجنة الدستور الخاصة بمخلفات المبيدات .

obeikandi.com

ثالثا : قائمة ومهام ومسئوليات العاملين بمعمل تحليل مخلفات المبيدات .

١- مدير المعمل .

٢ – مسئول عمليات الاستخلاص .

٣ – مسئول تنظيف العينات .

٤ – مسئول معمل التقييم الحيوى .

٥ – مسئول العينات فى معمل تحليل المخلفات .

٦ – مسئول معمل التحليل .

٧ – مسئول معمل الاجهزة .

٨ – المسئول عن تنظيف الادوات وحجرة العينات .

رابعا : قائمة بالاجهزة التى يجب توفرها فى معمل تحليل وتقدير مخلفات المبيدات .

خامساً : قائمة بالجواهر الكشافة فى معمل تحليل مخلفات المبيدات .

– اهمية المعرفة باساسيات تحليل مخلفات المبيدات وتجنب مشاكلها .

obeikandl.com

بسم الله الرحمن الرحيم

المبادئ الاساسية في تحليل وتقدير مخلفات المبيدات

أولا : مقدمـــــة :

* ان التطور التاريخى للمبيدات يوضح بصورة قاطعة نوعيتها وطرق التطبيق ومجالات الاستخدام وكيفية احداث التأثيرات السامة بداية من المواد الغير عضوية كالزرنيخ والرصاص والفلورين وغيرها . ثم المواد ذات الاصل النباتى والمدخنات الغازية وانتهاء بالمركبات المختلفة العضوية التابعة للمجموعات الفعالة المختلفة الكلورينية والفوسفورية والكارباماتية والبيرثرينات المخلقة وغيرها . وهذه المبيدات قد تكون متخصصة لمكافحة آفة معينة « حشرة – فطر – طحلب حشائش – لا فقاريات – فقاريات ... الخ) . وقد تكون عامة او متعددة الاغراض لمكافحة اكثر من آفة .. لقد مر زمن طويل منذ ادخال هذه السموم فى مكافحة الآفات ظهرت خلالها العديد من العيوب والآثار الجانبية الضارة والكوارث البيئية الرهيبة بعضها سجل وبعضها ظل فى طى الكتمان والسرية عمدا او بشكل غير مقصود .. وعلى الجانب الاخر لا يمكن انكار ما حققته المبيدات من فوائد فى القضاء على الآفات الزراعية ومن ثم زيادة الانتاجية وتحقيق برامج الامن الغذائى فى العديد من الدول المتقدمة والنامية على حد سواء ... ومن هذين المنظورين برز مفهوم الفائدة فى مقابل الضرر لمن يستخدمون المبيدات والمكافحة الكيميائية .

* من المؤسف الاشارة الى ان مفهوم الآفة والطوفان كان هو السائد عند بداية التعامل مع المبيدات والنشوة من جراء استخدامها حيث لم تكن هناك اية اعتبارات للتأثيرات الجانبية الضارة والسمية الناجمة عنها منظورة كانت ام خفية اى على المدى القصير او الطويل او تسمم حاد أو مزمن . ولم تكن هناك معايير للسمية اللهم الا معيار الجرعة او التركيز القاتل لنصف عدد حيوانات التجارب . ولقد تكونت قناعة خاطئة تسببت فى العديد من الكوارث التى تم تسجيل بعضها بينما لم تسجل غالبيتها تتمثل فى انه بزيادة عدد مرات استخدام المبيدات او زيادة التركيزات المستخدمة ستحقق فعالية افضل ، ومن ثم حدث اسراف شديد فى استخدام هذه السموم مما ادى لحدوث مستويات عالية جدا من مخلفات المبيدات فى جميع المكونات البيئية وبدون استثناء بداية بالنباتات والتربة والهواء والماء والغذاء وبجميع انواعه . وعندما تمادى الانسان فى التوسع فى استخدام المبيدات الثابتة حدث ما لم يكن فى الحسبان حيث تفاقمت مشكلة هذه المركبات ومخلفاتها فى البيئة ، ومازالت باقية حتى الآن بالرغم من ايقاف استخدامها فى معظم دول العالم شاهدا ودليلا على جريمة العصر ، وما استتبع ذلك من مخاطر بيئيـــة شديدة على الانسان خاصة .

* المقصود بتحليل المخلفات يتمثل فى الكشف عن محتوى المبيد من المادة الفعالة والتاكد من مطابقتها لما هو معلن ومكتوب فى النشرات وعلى العبوات وفى بطاقات التسجيل وكذلك التأكد من مواصفات هذه المادة الفعالة والمستحضر بصورة شاملة ، ومن هذا المنطلق لا يمكن الفصل بين تحليل المستحضرات والمخلفات فقد تتماثل طرق الكشف فى كليهما ولكن الفرق يتمثل فى الدقة المطلوبة للتقدير وحدود المستويات المطلوب الكشف عنها حيث يسمح بنسبة من

الخطأ فى تحليل المستحضرات بينما لا يسمح بذلك فى المخلفات . لقد ظهرت فى السنوات الاخيرة نعرات شخصية لبعض البحاث فى الجامعات ومعاهد البحث العلمى يدعى اصحابها انهم متخصصون فى تحليل المبيدات وهذا يجانبه الصواب .. لأن التحليل فن وذوق وممارسة وخبرة . ان رجل التحليل يختلف عن القائم بالتحليل ، فالأول هو مكتشف طريقة التحليل نفسها او من اضاف تحويرات على طريقة معروفة تحقيقا للدقة تسهيلاً للكشف ، اما ممارس التحليل يتمثل فى باحث او فنى عنده مبادئ هذا العلم ويقوم بتنفيذ خطوات متتابعة تؤدى فى النهاية للكشف عن المخلفات .. ولست فى حاجة للتأكيد ونحن على مشارف القرن العشرين ان الطفرة التى حدثت فى الاجهزة العلمية رهيبة فلعبت ادوارا كثيرة كان يقوم بها الانسان للكشف عن الكيميائيات . والآن اقول بكل صراحة ان الباحث الحقيقى فى هذا المجال هو الذى يستطيع نتيجة للخبرات الكثيرة التى تحصل عليها من ممارسة التحليل استقراء النتائج وتمثيلها والخروج باستنتاجات حقيقية بعيدة عن النزعات والاهواء الشخصية .

* لا يمكن للقائمون على تحليل المبيدات الاستئثار بنزعة الوحدانية فى هـذا المجال حيث لا بد – بل من الضرورى – ان يتعاون الجميع فى مجالات المبيدات والكيمياء الحيوية والعضوية والتحليلية والاجهزة والبيولوجيون .. وغيرهم فى سبيل الوصول الى افضل الطرق والوسائل فى الكشف عن مخلفات المبيدات فى اى من مكونات البيئة . ان نظرة متأنية لاى طريقة تحليـل لاى مبيد توضح الجهد والعرق اللذين بذلا فى سبيل وضع هذه الطريقة بداية من اخذ العينـات والوزن والتجهيز والاستخلاص والتنقية وما قبل التقدير ثم التقدير نفسه وتمثيل النتائج وعمل المنحنيات القياسية الى اخر هذه الخطوات . وليكن معلوما ان اى تجاهل لاساسيات المعرفة المختلفة فى مجالات الكيمياء والطبيعة والبيولوجى كفيلة بفشل التحليل تماماً ، كم من كوارث حدثت من جراء عدم فهم خطورة مهمة القائم بالتحليل .

* منذ بداية استخدام المبيدات وحتى اوائل السبعينيات كانت المهام الملقاة على القائم بالتحليل سهلة وقليلة بسبب قلة عدد المبيدات التى كانت موجودة فى ذلك الوقت من ناحية وبدائية الاجهزة التى كانت سائدة مقارنة بما هو موجود حاليا ، وكذلك غياب الاعتبارات البيئية الخاصة بالتلوث والأمان ، ولم يكن مطلوباً لتسجيل المركب أية بيانات عن المخلفات عكس ما هو ضرورى الآن ولم يكن المنتج على دراية امينة بمخاطر المبيدات والتأثيرات الجانبية على الصحة العامة ، كما كان القائمون على التحليل على دراية باساليب الكشف عن المركبات الغير عضوية مثل الزرنيخ والرصاص والروتينون وكذلك المركبات النباتية الأصل كالنيكوتين والروتينون والبيرثروم وغيرها . اما الآن فقد تنوعت انواع المبيدات بدرجة مذهلة وتثير الاعجاب حتى أن الكشف عن مركب واحد الآن نوعا من الرفاهية والندرة حيث أن الاسراف فى استخدام المبيدات واللجوء الى الخلط العشوائى أدى الى تواجد أكثر من مبيد فى نفس المكون البيئى مما دعا الى تطوير طريقة الكشف المتعدد للمخلفات Multi-residue analysis ، ومن ثم اصبحت مهمة القائم بتحليل المبيدات خاصة المخلفات صعبة بل شديدة الصعوبة ، وهذا يتأكد من القاء نظرة على البحوث المنشورة والتقارير الرسمية الخاصة باستكشاف تواجد المخلفات فى المكونات البيئية المختلفة .

* لقد ذكرت مقولة لا يمكن ان تنسى فى المرجع العظيم الذى كتبه استاذ التحليل Gunther وزميله Zweig من ان القائم بالكشف عن مخلفات المبيدات فى الوقت الحالى كمن يبحث عن ابرة فى كومة كبيرة من القش ، وياليتها تكون ابرة بل كميات غاية فى الصغر تتراوح من اجزاء فى المليون الى اجزاء فى البليون (10^{-6} - 10^{-9}) وقد تقل عن ذلك لتصل الى 10^{-12} - 10^{-18} على خلاف ما هو معروف مع مستحضرات المبيدات حيث الكشف عن ملليجرامات او اقل قليلا هو الهدف . ان الكشف عن اجزاء فى المليون يعنى الكشف عن واحد ميكروجرام فى جرام من المادة . ولما كانت امكانيات التحليل فى المعامل المجهزة فى الدول النامية لا تستطيع ان تكشف اقل من ١٠ ميكروجرام لذلك كان على القائم بالتحليل تقدير مخلفات المبيد فى ١٠ جم وما يقابل ذلك من عقبات كثيرة فى اخذ العينات وتجهيزها والاستخلاص والتخلص من الشوائب وهى كثيرة والتى من الممكن ان تتداخل مع الكشف النهائى عن المبيد نفسه .

* على القارئ ان يتصور صعوبة الكشف عن مخلفات مبيد او مادة هورمونية فى ثمرة خوخ مرشوشة او مزروعةفى ارض ملوثة او تروى بماء ملوث ، ولنا ان نخمن كميةالمبيد المتوقع وجودها وهى فى كثير من الاحيان تكون غاية فى الصغر ولا يمكن الكشف عنها ، وفى هذا المقام اود الاشارة الى ان بعض الزملاء البحاث عند تقدير مخلفات المبيدات وعندما لا تتمكن وسائل الكشف من تحديد الكمية يذكر الباحث الرقم (صفر) اى لا توجد مخلفات فى العينة محل التحليل ، ومن الافضل ان يذكر بدلا من ذلك انه يتوقع وجود كميات غاية فى الضآلة لم يتمكن من الكشف عنها "Non-detected" .. ونفس الشئ يقال على مستويات المبيدات فى مياه الشرب ونهر النيل والأعشاب التى تستخرج منها الأدوية والعقاقير الطبية واللحوم بانواعها المختلفة واللبن ومنتجاته والخضر والفاكهة الطازجة والمعلبات وعسل النحل .. . الخ ، بالاضافة الى المواد الاضافية التى تضاف للغذاء بهدف الحفظ او التلوين او مكسبات الطعم وغيرها . وللخروج من هذا الوضع يجب الإلمام بمفهوم وامكانيات الاختبارات التأكيدية او "Confirmatory tests" سواء كانت كيميائية او حيوية . وهناك اسلوب التقوية "Fortification" أى اضافة كمية معلومة من المبيد القياسى الى العينة الخالية منه كما اوضحت التقديرات ثم قياس الاستجابة وحساب الفرق ان وجد بما يدل على وجود مخلفات فى العينة .

* الخبرة الشخصية للقائم بعملية التحليل فى غاية الاهمية . فالشخص الخبير يستطيع ان يصل للهدف بأقصر وأسهل الطرق مما يوفر الوقت والجهد والكيميائيات ومن ثم تقليل تكاليف التحليل والتى أصبحت باهظة فى الوقت الحالى . لا يمكن تصور ما حدث فى احد المعامل حيث شاهد مؤلف هذا الكتاب احد الزملاء يختبر كل ما هو موجود فى معمله من جواهر كشافة ملونة للكشف عن أحد المبيدات بشكل عشوائى . مع ان الاجتهاد مطلوب لكن له حدود وضوابط فلا يوجد مبيد بدون طرق (اكثر من طريقة) للكشف عن مخلفاته فى جميع الأوساط البيئية وكذلك تقدير نسبة المادة الفعالة فى مستحضراته . ففى الوقت الحالى لا أتصور ألا يكون القائم بالتحليل

على دراية بنوعية الكشاف فى أجهزة الكروماتوجرافى الغازى الذى يستخدم مع المبيدات الكلورينية أو الفوسفورية او الكاربامات وحدود الطرق الحيوية الانزيمية وشروط الكائن الحى الذى يستخدم فى الاختبار . ونفس الشئ يقال على عمل المنحنى القياسى للمبيد وكيفية الاستفادة به ومفهوم عينات المقارنة Blank وضرورتها . وعلى القائم بالتحليل أن يتعلم أسس الطرق الاسبكتروفوتومترية والكروماتوجرافية واستخدام النظائر المشعة والبيوكيميائية والحيوية وغيرها .

* تجدر الاشارة الى أن تقدير المخلفات ليس معناه بالضرورة توفر معامل متقدمة بها أجهزة متقدمة كالكروماتوجرافى الغازى العادى او ذو المقدرة الفائقة والاسبكتروفوتوميتر وغيرها ولكن الأهم هو توافر الخبرات والفنيين والكفاءات المدربة بصرف النظر عن الشهادات العلمية التى تحملها وعلى نفس المستوى يجب أن يتوفر فى المعمل الزجاجيات المناسبة والجواهر الكشافة والأجهزة الملائمة حتى وان كانت بدائية . واود القول انه لا غضاضة ولا ينقص من كفاءة أى باحث ان يتلقى دورات تدريبية عن أساسيات تحليل المبيدات فما زلت اتذكر بالعرفان الدورة التدريبية التى شاركت فيها وتلقيت تدريبا عن كيفية تجهيز الزجاجيات الخاصة بتقدير مخلفات المبيدات باستخدام اجهزة الكروماتوجرافى الغازى والتى عقدت بكلية الزراعة جامعة الاسكندرية بالتعاون مع الجامعات الامريكية فى الثمانينيات . واكرر أن تجاهل الأساسيات والاشياء الصغيرة قد تكون سببا فى فشل التحليل . هل يمكن تصور استخدام ماء الحنفية بما فيه من كلور فى تقدير المبيدات الكلورينية بالطرق العيارية او بالكروماتوجرافى الورقى .

* قد يتجاهل القائم بالتحليل عينة المقارنة ومن ثم يتحصل على بيانات خاطئة تماما قد تبنى عليها سياسات او تتسبب فى فشل بروتوكولات تقدير المخلفات ، فقد مررت بتجربة من هذا القبيل أثناء اجراء تجاربى فى الماجستير على موضوع « مآل بعض المبيدات فى التربة » حيث احضرت عينات من التربة السلتية من احد الجزر التى كانت تظهر فى النيل بعد انحسار مياه الفيضان وتم معاملتها بمبيد السيفين ٨٥ ٪ الكارباماتى بتركيز معين وقمت بالكشف عن مخلفات المركب بعد فترات مختلفة وبعد تعريض التربة لمعاملات معينة كالحرارة والرطوبة والتعقيم وغير ذلك ، وعند التقدير وجدت أن كمية المبيد المسترجعة تعادل عشرات الأضعاف لما قمت باضافته فى بداية التجربة وكانت مشكلة كبيرة حاولت معرفة السبب وبعد مجهود مضنى اكتشفت ان التربة السلتية تحتوى على مجموعة الالفانفثول بكمية كبيرة جدا وهى نفس المجموعة التى يتحول اليها مبيد السيفين بعد اضافة الصودا الكاوية وهى التى تعطى اللون الأزرق مع صبغة الديازونيوم . من هذا الوقت وأنا احذر زملائى من خطورة تناسى تجربة المقارنة عند تقدير المخلفات حيث ان الجواهر الكشافة القياسية اذا اضيفت الى بعضها يتكون لون قد يتداخل مع التقدير اللونى للمبيدات خاصة التقديرات الانزيمية .

* ما زالت عمليات الكشف وتقدير المخلفات فى مصاف الفنون حيث لا يعتبر من العلوم البسيطة التى يمكن الالمام بفنونه وخباياه لغير المتدربين او عديمى الخبرة . ومن المؤسف وضع بعض الافتراضات الغير ملتزمة والغير واقعية من قبل رؤساء المعامل ومسئولى التحليل فيما يتعلق

بالقياس وصلاحية الطرق دون الرجوع للدراسات السابقة أو لذوى الخبرة من منطلق المكابرة ومحاولة اثبات الذات مما يجعل من تمثيل النتائج أضحوكة للعاملين فى هذا المجال . ولا يمكن انكار وجود خلافات بين المعامل المختلفة وحتى بين رجال نفس المعمل فى قيم ونتائج تحليل نفس العينة بالرغم من اتباع الجميع لاسلوب واحد وطريقة واحدة بسبب الإختلاف فى الخبرة وتداول العينات وحساسية الافراد وقد تصل هذه الإختلافات حدودا كبيرة لذلك اتفق دوليا على ارسال العينة الواحدة لأكثر من معمل تحسبا للدقة ولقد حاولنا جاهدين اقناع الزملاء مسئولى التوصيات فى مصر بضرورة اشراك معامل أخرى مع المعمل المركزى للمبيدات فى تحليل العينات وكان ذلك من اغرب الامور التى اعترضنا عليها بسبب ادعاء البعض بوحدانية التحليل متناسين تواصل الاجيال ومقدرة الشباب الصاعد فى هذا المجال .. واخيرا وبعد جهد جهيد تحقق ما طالبنا به لسنوات طويلة .

* يجب أن يتوفر فى معمل التحليل ثلاجة خاصة ذات تبريد كبير تحتوى على العينات القياسية للمبيدات ولا اتصور ان يخلو أى معمل يعمل فى مجال الكشف عن المخلفات من هذه العينات Standards وانصح بعدم الاعتماد على الغير فى الحصول عليها حيث أن هناك مصدرين موثوق فيهما الأولى الشركات المنتجة وهى صاحبة المصلحة فى عدم صدور بيانات خاطئة عن مركباتها بما ينعكس على المبيعات وإستمرارية المركبات فى الأسواق . والثانية شركات الكيمائيات المتخصصة مثل Sigma وغيرها ويمكن لوكالة حماية البيئة الأمريكية EPA ان تقوم بهذا الدور . وفى مصر ومنذ سنوات تم اصدار تعليمات بعدم تجريب المبيدات الا بعد ان تقدم الشركات العينات القياسية لها وتم تنفيذ ذلك ولا أحد يعلم أين هذه المركبات التى كان من المفروض أن تكون فى متناول من يطلبها وتبعا لبروتوكولات معينة يوافق عليها مسئولى الرقابة وبحوث البيئة . ولكم حذرت الزملاء بضرورة التأكد من نوعية المادة الفعالة ونسبة المركب فيها قبل اجراء تجارب تحليل المخلفات فى حالة حصولهم عليها من غير المصادر السابقة أى من زملاء اخرين مثلا . ويجب أن تخضع حركة المواد الفعالة بين المعامل المختلفة لعملية التدوين فى سجلات رسمية يوضع فيها جميع البيانات الخاصة بالعينة ومواصفاتها وظروف التخزين والتداول .

* من أهم العوامل المحددة لكفاءة تقدير مخلفات المبيدات ودقتها ومدى تمثيلها لواقع العينات من حيث عددها وأسلوب جمعها والحصول عليها ونقلها من مكان التجارب الى المعامل واسلوب تقسيمها الى تحت عينات صغيرة والحفظ والتخزين . لا يراودنى شك فى أن اختلاف النتائج يرجع فى المقام الاول الى عدم الدقة فى أخذ والتعامل مع العينات . ومن المؤسف أنه ومع معرفة جميع العاملين فى مجال مخلفات المبيدات بأهمية هذه العامل الا أنهم وبدون استثناء يوكلون مسئولية هذا العمل إلى عمال المعامل غير مدركين لخطورة الموقف واحيانا يكون التحيز سمة غالبة على بعض ضعاف النفوس فيجمعون العينات من أماكن متفق عليها لصالح هيئة ما ، وقد يكون الجهل هو المسئول ولا تقبل اعذار من قبل مسئولى المعامل لأية قصور فى هذا المجال . من يقول ويصرح بجمع الاوراق النباتية المرشوشة من الأوراق العليا فقط أو من حواف الحقل ونفس الشئ فى عينات الاسماك واللحوم والماء والهواء ... الخ .

* تؤخذ اعتبارات عديدة عند تصميم تجارب المخلفات من أهمها وضع برنامج دقيق لاخذ العينات ونظام التحليل ومن الضرورى أن تؤخذ نتائج المخلفات من عدد اعتبارى من التجارب ومن مناطق جغرافية متعددة وخلال فترات متماثلة من السنة ومن حقول تماثلت فيها العمليات الزراعية . يجب أن تجرى معظم تجارب المخلفات بإستخدام المستحضرات التجارية للمبيدات حيث لا معنى لاجرائها بتحضيرات معملية لأن سلوك المبيد لابد وأن يتأثر بطبيعة المستحضر . وقد أجريت دراسة فى اواخر الستينيات ثبت منها تأثير هذا العامل بدرجة كبيرة على مخلفات وتمثيل بعض المبيدات الفوسفورية على الخضر والفاكهة فى مصر . كما يجب اجراء تجارب المخلفات بتطبيق المبيد بنفس الآلات التى يستخدمها الفلاح وبنفس الاسلوب مع الحرص الشديد على ضرورة تحقيق تجانس فى توزيع المركب على الوسط محل الدراسة .

* ولقد حذرنا مرارا ومازلنا من ضرورة اجراء تجارب المخلفات فى مناطق معينة وبأسلوب يتفق مع البروتوكولات العالمية فى هذا الشأن والذى اقرته اللجان المعنية بهذا الموضوع فى منظمة الاغذية والزراعة FAO . فلا معنى للكشف عن المخلفات فى الخضر المزروعة فى أرض ملوثة لم يجرى تحديد درجة ونوعية الملوثات بها ونفس الشئ فى الاسماك . ليكن معلوما بوجود العديد من العوامل التى تؤثر على تواجد المخلفات ومن أهمها طبيعة وتركيب المبيد والكمية المستخدمة منه ووقت التطبيق وأسلوبه ايضا ولا يمكن اغفال حدوث تداخلات بين تأثيرات هذه العوامل ومن ثم وجب أن تؤخذ فى الاعتبار . وما زال فى الذاكرة وخلال اشتراكى فى أحد المؤتمرات بكلية الزراعة جامعة الاسكندرية أن نتائج احد البحوث أعطت رقما واحدا للمخلفات عند رش احد المبيدات وعلى محاصيل خضر مختلفة بعد الرش مباشرة وكأن طبيعة السطح المعامل لا تلعب اى دور فى هذا الخصوص .

* لا بد من الإشارة الى أهمية عدد المكررات خاصة فى تجارب المخلفات ، وقد لاحظت انه بسبب غلو وارتفاع أسعار الجواهر الكشافة المستخدمة فى تقدير المخلفات لجوء بعض البحاث الى تقليل عدد العينات بل وعدد المكررات بدرجة تحيز مقبولة تحت دعوى أنه لا داعى لاجراء تحليلات احصائية لتأكيد معنوية النتائج التى اسفر عنها التحليل . فى هذا المقام اؤكد مرة أخرى على ضرورة وحتمية الالتزام ببروتوكولات تقدير المخلفات وضرورة العمل على عينات ممثلة للواقع وكذلك التعامل مع الحد الأدنى من المكررات وهذا أضعف الايمان . ولقد كنت مع الذين لا يؤمنون بالتحليل الإحصائى لنتائج المخلفات ولكنى الآن اؤكد على ضرورة إجراء تحليلات المعنوية وتحديد معايير المخلفات للمقارنة بين المعاملات المختلفة .

* عند اجراء تجارب المخلفات يجب أن تجرى على مستويين من التركيزات الأول الموصى به والثانى ضعف ذلك التركيز مع ضرورة التأكد من عدم انجراف المبيد من قطعة تجريبية لأخرى عن طريق وضع الحواجز وتوجيه الرش بما يقلل من انتقال المبيد من نقطة لأخرى . قد يؤدى حرص القائم على تجارب المخلفات من الحصول على نتائج دقيقة وممثلة للواقع الى قيامه بجمع جميع النباتات الموجودة فى القطعة التجريبية ، وهذا هراء كبير ، ولا يعتبر ضمانا لتحقيق هذا الهدف .

ومن الافضل ضمان التصميم الجيد لتجربة المخلفات وضمان التوزيع المتجانس للمبيد فى داخل القطعة التجريبية الواحدة وبنفس المنوال فى جميع القطع الأخرى . كما يجب تجنب حدوث اى تلوث للعينات الحقلية خلال عمليات أخذ العينات والنقل والتخزين والعمليات التالية للتجهيز وغيرها .

* من المؤسف القول أنه فى كثير من الدول النامية ومن بينها مصر لا يستفاد من نتائج المخلفات فى حالة توفرها حيث أن عدم التزام الفلاحون بفترة الأمان ما بين استخدام المبيد والجمع والتسويق تجعل من غير الممكن بل من المستحيل تحديد صورة واضحة ودقيقة للمخلفات فى المحاصيل خاصة تلك التى تؤكل طازجة ولتفادى هذا الوضع يجب التشديد على احترام فترة الأمان وتغريم كل من يخالفها لخطورة ذلك على صحة المستهلك المحلى وتسببها فى فشل سياسة التصدير للدول المتقدمة . والامثلة كثيرة وصارخة بداية من البطاطس والخضر ونهاية بالنباتات العطرية .. ومن المشاهد المألوفة أن نجد بطاطس بيضاء اللون بسبب مساحيق التعفير الخطيرة وهذه البطاطس كانت معدة اصلا للتقاوى وليس للاستهلاك ولكن ولأسباب بعضها معروف ومعظمها مجهول تجد طريقها للاسواق . ولقد سعدت عندما الغى تسجيل مبيد السومثيون ٣ ٪ مسحوق تعفير من التوصيات بسبب وجود مخلفات داخل البطاطس حفاظا على صحة المستهلك المصرى الكريم بالرغم من تبعية هذه المركب للشركة التى اقدم لها الاستشارات العلمية وبالرغم من تقييد إستخدامه على التقاوى .

* اكرر مرة اخرى انه لا اجتهاد فى طرق تحليل المخلفات اذا كان ذلك يتم بهدف التسجيل او الرقابة او التصدير ، وعلى القائم بهذه المهمة الشاقة فى معامل التحليل ان يتبع البروتوكول بحذافيره دون تعديل مهما كان طفيفا . ليس من مهمة هذا الرجل ايجاد طريقة جديدة للكشف عن مبيد ما ولكن هذه مسئولية البحث العلمى فى معامل الجامعات والشركات المنتجة للمبيدات . ان محاولة اجراء تعديل ولو طفيف فى طريقة التحليل المعروف لمبيد ما بما يتلاءم مع محصول او عينة ذات طبيعية خاصة ليس بالأمر السهل ويتطلب مهارات خاصة وخبرات فائقة . أن اختيار الطريقة المناسبة للتحليل من اصعب الامور فى مجال المخلفات حيث المسئولية تتمثل فى الكشف عن المركب الاصلى ونواتج تمثيله وتحويله فى الوسط مجال التحليل كميا ونوعيا . يجب أن تتميز الطريقة بالبساطة والسهولة وامكانية التنفيذ بالاضافة الى الحساسية الفائقة لأننا بصدد الكشف عن اثار كما سبق القول ويجب ان تحدد حساسية الطريقة على كل سلعة او نوع من العينات . وهو ما يعرف بمعدل الاسترجاع Rate of recovery . ان الجهل أو التجاهل الخاص بإقامة المنحنيات القياسية للمبيدات Standard calibration curves ومعدل الإسترجاع يعنى عدم خبرة والمام بمفهوم تحليل المبيدات بوجه عام والمخلفات بوجه خاص .

* ومن الضرورى بل من البديهى ضرورة وصف طريقة تقدير المخلفات بوضوح وبتفصيل كاف حتى وإن كان مملا حتى يمكن لأى مبتدئ قليل الخبرة ان يتحصل على نتائج دقيقة عند الالتزام بتنفيذ خطواتها . لا غضاضة أن تجرى عمليات تقدير المخلفات فى أكثر من معمل كما

سبق ، وفى حالة اختلاف النتائج يمكن تبادل العينات بين هذه المعامل دون حساسية . وما زلت اذكر الدراسة الرائدة التى تم فيها تقييم بيانات مخلفات الكارتاب على المحاصيل المزروعة خصيصا لتقدير المخلفات وإتبعت نفس طرق التحليل للكشف عن المبيد فى حدود ٠,٠٠٥ ملليجم / كجم ، وقد اوضحت نتائج التحليل الاحصائى لهذه البيانات وجود اختلافات كبيرة بين المعامل المختلفة كانت تصل فى بعض الأحيان الى عشرة أمثال ، وكان التفسير أنذاك ان هذه الاختلافات ترجع الى عدم تجانس وتماثل طرق التطبيق وصعوبات أخذ العينات .

* فى الآونة الاخيرة شاع استخدام مسئولى تقدير المخلفات للعينات القياسية الداخلية Inter-nal standards ولا غضاضة فى ذلك لأهميتها ودقة الاعتماد عليها لتصحيح اخطاء القياس والتقدير بصفة شاملة . وتماديا مع هذا الوضع تناسى المسئولين اهمية المنحنى القياسى ومعدل الاسترجاع . وقد شاهدت بنفسى بعض الزملاء فى أحد المصانع يقيم المنحنى القياسى بنقطة واحدة وهذا هراء كبير .. لقد استفدت شخصيا وزملائى من أهمية المواد القياسية الداخلية حيث كنا نعانى من نقاوة الجواهر الكشافة وتذبذب التيار الكهربى وتفاوت كفاءة القائمون بالعمل .. لذلك وجب ترسيخ مفهوم الاستفادة المثلى من كل ما هو متاح من وسائل وتكنولوجيا تؤدى الى الحصول على بيانات دقيقة من المخلفات الخاصة بالسموم ومن بينها المبيدات فى المكونات البيئية المختلفة .

* يجب التنويه الى أهمية ومفهوم استقراء النتائج الخاصة بمخلفات المبيدات حيث يتطلب خبرة ومهارة واعتقادى الشخصى – وقد يتفق مع الكثيرون – أنها اهم من التركيز على خطوات التحليل لان هذا الشئ متعارف عليه ... ونتساءل ما معنى وجود بيانات لا يستفاد منها ؟ لا يمكن الزام مسئولى تقدير المخلفات باجراء ذلك على جميع المحاصيل والسلع والعينات البيئية بسبب ارتفاع التكاليف والجهد والوقت كما سبق الاشارة لذلك ، ولكن اتفق من خلال المنظمات المسئولة عن مخلفات المبيدات اجراء تجارب المخلفات على محاصيل معينة تمثل مجموعات معينة بحيث يمكن باستقراء النتائج الخاصة بمحصول ما التنبؤ بوضع المخلفات على المحصول الآخر من نفس المجموعة . ولزيادة الثقة فى بيانات الاستقراء اتفق على اهمية مصاحبتها بمعلومات تفصيلية عن تمثيل ومسار اختفاء المبيد فى واحد أو اكثر من محاصيل أو عينات المجموعة . والاستقراء له محدداته وضوابطه حيث يجرى على محاصيل تنمو تحت نفس الظروف وتتشابه فى كثير من الصفات الخاصة بالنمو والشكل الظاهرى والتشريحى وغير ذلك ... ونظرا لعدم توفر هذا الاتجاه العقلانى فى الدول النامية ليس أمامنا الا ان نجرى تجارب المخلفات على جميع المحاصيل والسلع او نعتمد على البيانات التى حددتها الدول المتقدمة مثل امريكا – اليابان – انجلترا – فرنسا – المانيا . والامل ما زال معقودا على تعاون الدول العربية فى هذا السبيل حيث الامكانيات والقوى البشرية متاحة ومتوفرة .

* ان دليل تقييم وتصميم تجارب مخلفات المبيدات الذى وضعته منظمة الاغذية والزراعة (FAO) يعتبر الدستور المناسب لأى زميل يعمل فى هذا المجال . لكل مرحلة مشاكلها الخاصة ونظرتها للحلول المناسبة ومع ذلك هناك قاعدة واحدة لا تقبل التغيير ولكنها مثار جدل بصورة

مستمرة من قبل المزارعين والمصدرين للسلع الزراعية وغيرها مؤداها « حدود التقدير دائما منخفضة ولا يمكن أن تحظى بالقبول » وهناك بعض المبيدات يصل بحد المسموح بتواجده منها فى المواد الغذائية جزء أو أجزاء فى البليون وهناك محاولات مستمرة لرفع حدود هذه المخلفات مما ييسر من عمليات التصدير ولكنها تحتاج لوقت وجهد .

ولا يمكن أن أنهى هذه المقدمة دون الاشارة الى ما يعرف بالعمليات المعملية الجيدة (GLP) أى اجراء الخطوات الجيدة فى معامل التحليل وقبل الخطوة الاخيرة الخاصة بالكشف والتقدير . ونفس الشئ يقال عن مفهوم مخلفات المبيد المؤثرة Significant أو المعنوية وقبل ان نطلق على المخلفات هذا الاصطلاح يجب ان نتأكد أنها حدثت فى ظل استخدام مناسب وتحت ظروف حقيقية وليست عرضية او غير حقيقية مع الأخذ فى الاعتبار التركيب الكيميائى والمواصفات الطبيعية والكيميائية وكذلك التأثيرات التوكسيكولوجية والسلوك البيئى خاصة الثبات والانهيار والتمثيل والتحول لمركبات أخرى . ويجب ان يعبر عن المخلفات كميا ونوعيا أى ملليجرام/ كيلوجرام .

تستخدم بيانات المخلفات فى تقدير المستويات القصوى للمخلفات MRL's بشرط أن يكون المبيد قد استخدم فى تجارب المخلفات طبقاً للعمليات الزراعية المناسبة (GAP) والعينات أخذت من التجارب المشرف عليها وأخذت العينات وجهزت وأجريت عمليات التقدير والكشف تبعا للعمليات المعملية الجيدة (GLP) مع الأخذ فى الاعتبار عوامل التطبيق والعوامل المتعلقة بالمحصول والبيئة وعوامل الاختفاء .

ثانيا : تعريفات خاصة بمخلفات المبيدات Definitions :

١ – ما المقصود بمخلفات المبيد A pesticide residue

أى مادة أو مخلوط من المبيدات الموجودة فى أو على أى وسط بعد استخدام المبيد ويشمل ذلك جميع نواتج تحول المركب وممثلاته ونواتج التفاعلات والشوائب وهذا التعريف تنقصه الدقة حيث لا يشير الى معنوية تواجد المخلفات . وقد اتفق فى لجنة الاتحاد الدولى للكيميائيات النقية والتطبيقية IUPAC أن تؤخذ السلع التالية فى الاعتبار عند تقييم موقف مخلفات المبيد وخطورته على الانسان والحيوان : (١) السلع الزراعية ومنها المنتجات المصنعة أو المجهزة بما فيها تلك التى يستهلكها الانسان ، (٢) السلع الزراعية ومشتقاتها من المنتجات التى تستخدم فى تغذية الحيوانات ، (٣) المنتجات الغذائية المجهزة من الحيوانات المعاملة بالمبيدات أو مأخوذة من قطيع يرعى أو يوجد فى أماكن معاملة بالمبيدات ، (٤) المنتجات المخزونة التى عوملت أو تعرضت للمبيد وتستخدم فى غذاء الانسان والحيوان ، (٥) المحاصيل المتعاقبة التى تزرع فى مناطق سبق معاملتها بالمبيدات ، (٦) مياه الشرب والهواء ، (٧) الكائنات الغير مستهدفة والتى تتعرض للمبيدات وتستخدم فى غذاء الانسان مثل الأسماك والقواقع والطيور ... الخ .

٢ – **مخلفات المبيدات المعنوية** A significant pesticide residue :

من الضرورى وقبل أن يطلق هذا الاصطلاح على مخلفات اى مبيد التأكد ان هذه المخلفات حدثت فى ظل استخدام مناسب وتحت ظروف حقيقية ليست تجريبية أو بغرض محاكاة الواقع . يتوقف هذا التحديد بمعنوية المخلفات على الصفات التوكسيكولوجية للمادة أو المواد الموجودة فى المخلفات ودرجة التعرض لهذه المخلفات . ويحدث تعضيد لهذا الوضع فى حالة ما اذا كان للمخلفات تأثيرات ضارة بصحة الانسان أو الحيوان أو الكائنات الاخرى غير المستهدفة عند التركيزات التى وجدت كمخلفات عند التطبيق الحقيقى فى الحقول وكذلك فى حالة المركبات شديدة الثبات فى الوسط المدروس (تربة – ماء ... الخ) على الاقل تكون فترة نصف الحياة للمركب ٦ شهور أو اكثر ونفس الشئ فى حالة تحول المبيد الى مركبات اكثر سمية وكذلك حدوث تراكم او تعاظم حيوى وهذا كله يتوقف على الخواص الطبيعية والكيميائية للمركب .

٣ – **وصف المخلفات** Description :

توصف المخلفات كميا ونوعيا حيث يعبر عن الكميات بالملليجرام لكل كيلوجرام من الوسط الذى توجد فيه المخلفات mg / kg-1 فى حالة الوصف النوعى يجب ان يتضمن ذلك الصفات الطبيعية والكيميائية لجميع مكونات المخلفات خاصة فى المحاصيل الطازجة التى تمثل اكثر من ١٠ ٪ من المخلفات الكلية عند اخذ العينات . عندما تكون المخلفات الكلية اقل من ١ ملليجم /كجم$^{-1}$ لا تكون هناك حاجة لتقدير المخلفات من وجهة نظر بعض القائمون بالتحليل . أما فى حالة المبيدات المعروف لها تأثيرات توكسيكولوجية ضارة يجب التوصيف والتعريف للمخلفات حتى اذا كانت موجودة بتركيزات بسيطة للغاية .

٤ – **التناول اليومى للمخلفات** Pesticide residue intake :

يقصد بها كمية المبيدات التى يتناولها الفرد يوميا من جراء أكل وهضم الطعام الملوث بالمبيدات ويعبر عنه بالملليجرام مبيد لكل شخص فى اليوم الواحد .

٥ – **اقصى تناول يومى افتراضى** Theoritical Maximum daily intake (TMDI) :

وهو تنبؤ لأقصى كمية مخلفات يتناولها الانسان يوميا بناء على الافتراضات الخاصة بالحدود القصوى للمخلفات الموجودة فى المواد الغذائية ومتوسط الاستهلاك اليومى من الغذاء لكل فرد . ويعبر عن هذا المعيار بالملليجرام مخلفات لكل فرد .

٦ – **التناول اليومى المحسوب** Estimated daily intake :

وهو يعبر عن التنبؤ بمستوى المخلفات اليومى بناء على التقديرات السليمة لمستويات المخلفات فى الطعام والبيانات الدقيقة لمعدلات استهلاك الغذاء لمجتمع معين . وحساب المخلفات يبنى على

اعتبارات الاستخدام والتطبيق ومدى تلوث المواد الغذائية المعاملة وكمية التلوث فى المواد المحلية أو المستوردة . ويعبر عن هذا المعيار ملليجرام مبيد لكل فرد .

٧ - **اقصى تناول يومى محسوب** Estimated Maximum daily intake (EMDI) :

وهو التنبؤ عن اقصى كمية مخلفات يتناولها الفرد يوميا وتبنى على الافتراضات الخاصة بمتوسط الاستهلاك اليومى للفرد من الطعام وكمية المخلفات القصوى فى الاجزاء التى تؤكل طازجة ويؤخذ فى الحسبان عند حساب هذا المعيار نقص أو زيادة المخلفات نتيجة لعمليات التجهيز والطهى والتجهيز التجارى وتصنيع المواد الغذائية . ويعبر عن المعيار بالملليجرام من المبيد لكل فرد .

٨ - **التناول اليومى المقبول للمبيد** Acceptable daily intake (ADI) :

هو كمية المبيد التى يتناولها الانسان يوميا مع الطعام خلال فترة حياته دون ان تحدث اية اضرار ، وتعتمد هذه المستويات على جميع الحقائق المتفق عليها خلال هذه الفترة ويعبر عنها بالملليجرام لكل كيلوجرام من وزن الجسم .

٩ - **مستوى المخلفات التى لا تحدث تأثيرات معاكسة ملحوظة :**
No observable Adverse effect level (NOAEL)

وهو يعنى اعلى جرعة تعامل بها حيوانات التجارب دون ان تحدث اية تأثيرات سامة ملحوظة ، ويعبر عنه بالملليجرام لكل كيلوجرام من وزن الجسم لكل يوم .

١٠ - **الضرر أو الخطر Risk** :

هو مفهوم احصائى يعبر عن التأثيرات المعاكسة التى تحدث من جراء التعرض لأى مادة كيميائية . وقد يعبر عنه ضرر مطلق بمعنى زيادة الخطر مع التعريض او الضرر النسبى بمعنى النسبة بين الاخطار فى الكائنات المعرضة والغير معرضة .

١١ - **معدل استهلاك الغذاء Food consumption** :

تعنى متوسط معدل استهلاك الغذاء اليومى لكل فرد من طعام معين أو مجموعة اطعمة فى مجتمع معين ، ويعبر عنه بعدد كيلوجرامات الطعام التى يتناولها الفرد الواحد كل يوم .

١٢ - **العمليات الزراعية الجيدة Good agricultural practice (CAP)** :

تعنى فى مجال استخدام المبيدات الأساليب الموصى بها من قبل الجهات الرسمية المسئولة لاستعمال المبيدات تحت الظروف العملية عند اى مرحلة من مراحل الانتاج والتخزين والنقل والتوزيع والتجهيز الخاص بالمواد الغذائية والزراعية واعلاف الحيوانات مع الأخذ فى الاعتبار الفروق

فى المتطلبات بين المناطق المختلفة . وهذا يتضمن التحديد الدقيق للكميات الصغرى اللازمة لتحقيق مكافحة مقبولة بحيث تستخدم باسلوب وطريقة تصل بالمخلفات للمستويات المقبولة من الناحيتين العملية والتوكسيكولوجية .

١٣ - لجنة الدستور الخاصة بمخلفات المبيدات
Codex committee on pesticide residues

وهى لجنة اساسية منبثقة من وكالة الاغذية ، وتضطلع بمسئولية وضع الحدود القصوى لمخلفات المبيدات فى الطعام والاعلاف كما تقوم بوضع قوائم اولويات تقييم المبيدات بواسطة اللجنة المشتركة الزراعية والصحية FAO/WHO (JMPR) ، وكذلك تحديد طرق اخذ العينات وتقدير مخلفات المبيدات فى الأغذية والأعلاف ، بالاضافة الى تحديد اية اعتبارات اخرى ذات علاقة بأمان مخلفات المبيدات فى هذه المواد الغذائية . وباب العضوية فى هذه اللجنة مفتوح لجميع اعضاء الدول اعضاء هيئة الزراعة والاغذية ومنظمة الصحة العالمية ، كما ان ممثلى الهيئات الدولية التى لها علاقة بالإنتاج والتصدير يمكنهم حضور الاجتماعات كمراقبين . ويوجد مقر هذه اللجنة فى ضيافة الحكومة الهولندية ، ولقد تم عقد ١٩ اجتماعا منذ عام ١٩٦٦ .

١٤ - وثيقة أو دليل الحدود القصوى لمخلفات المبيدات Codex MRL :

يعنى اقصى تركيز من مخلفات المبيد بعد استخدام هذا المبيد تبعا لنظام الزراعة الجيدة (GAP) ، ويحدد هذا المستوى بواسطة هيئة الغذاء وهو تركيز مقبول وجوده فى الأغذية والمواد الزراعية وعلائق الحيوانات ويعبر عنه بالملليجرام لكل كيلوجرام مادة غذائية .

١٥ - اللجنة المشتركة لمنظمتى الفاو والصحة العالمية لدراسة وضع المخلفات JMPR :

الخاصة بالمبيدات وهى تضم خبراء المخلفات فى الغذاء والبيئة من قبل الـ FAO ومجموعة خبراء مخلفات المبيدات فى الصحة العالمية WHO . ويعقد هذا الاجتماع المشترك سنويا حيث يقوم خبراء الفاو باستعراض انماط استخدام المبيدات وتقديم جميع البيانات الخاصة بكيمياء وتركيب مبيدات الآفات وطرق تحليل مخلفات المبيدات وكذلك تحديد الحدود القصوى للمخلفات بعد التطبيق السليم للمبيدات . أما خبراء الصحة العالمية يضطلعون بمسئولية استعراض البيانات الخاصة بالتوكسيكولوجى واية بيانات عن الحد اليومى المقبول تناوله (ADI) .

١٦ - دور لجنة الدستور الخاصة بمخلفات المبيدات Codex committee :

هى هيئة حكومية تقوم باسداء النصح لهيئة دستور الأغذية فى كل ما يتعلق بمخلفات المبيدات . ومن اولويات عملها وضع الحدود القصوى للمخلفات (MRL's) بما يحقق حماية صحة المستهلك على المستوى التجارى الدولى . وتؤخذ اعتبارات الصحة العامة فى الحسبان الا تزيد قيم الحدود القصوى للمخلفات عن تلك الناتجة من التطبيق تحت ظروف الزراعة الجيدة (GAP)

ومن وقت لآخر يبرز تساؤل فى لجنة الدستور CCPR عما اذا كان قبول الحدود القصوى للمخلفات سيخلق موقفا يؤدى الى زيادة حدود التناول اليومى للمخلفات (ADI) . ولا يمكن الاجابة على هذا التساؤل دون الاعتماد على دراسات التغذية ، وفى كثير من الحالات التى لا يدوم فيها استهلاك نوع الغذاء تحت الدراسة طويلا يصبح من الضرورى التنبؤ بمدى تناول مخلفات المبيد . وبناء على ذلك تم التوصية فى الحلسة الثامنة عشرة من عام ١٩٨٦ من قبل ال CCPR على القواعد العريضة التى وضعت لمساعدة السلطات القومية فى التنبؤ بمستوى التناول اليومى للمخلفات بعد قبول الحدود القصوى كما وضعتها لجنة الدستور . ولقد طلبت الـ CCPR من منظمتى الفاو والصحة العالمية بعقد لقاء خاص من خبرائهما لتجهيز مسودة هذه القواعد ووضع الاقتراحات الخاصة بالتقنيات الخاصة بتحديد درجة الأمان الخاصة بالحدود القصوى للمخلفات على المستوى القومى مقارنة بالمستوى الذى حددته اللجنة . وفى الجلسة التاسعة عشرة للـ CCPR عام ١٩٨٧ تمت التوصية بضرورة وضع القواعد باسرع ما يمكن مع الاهتداء بملاحظات وتعليمات ممثلى CCPR .

ثالثا : قائمة ومهام ومسئوليات العاملين بمعمل تحليل مخلفات المبيدات :

قصدت من تناول هذه الجزئية ان اضع النقط على الحروف بعدما تاهت المسئولية وتداخلت الاختصاصات واصبح كل من يعمل فى المعامل المركزية التابعة لوزارة الزراعة أو الصحة يدعى احقيته فى ان يكون مديرا لمعمل تحليل المخلفات متناسين ما هو معروف ومتفق عليه فى الدول المتقدمة والمعامل ذات السمعة الطيبة .

١ - مدير المعمل ... يجب ويفضل بل واتفق على ان يكون حاصلا على درجة علمية عالية فى الكيمياء « دكتوراه » وهذا ليس تفضلا او تعنتاً فى الاختيار لأن هذا المعمل يضطلع بمهام الكشف عن المبيدات وهى مواد كيميائية أولا واخيرا ، واضيف الى الدرجة العلمية ان تكون لديه خبرة ودراية بطبيعة هذا العمل الهام والخطير . لست هنا فى موضع الحديث عن ضرورة تحلى المدير بالامانة العلمية والاخلاق الحميده وعليه ان يتقى الله ويرعى مصلحة الوطن ، واقترح ان يكون هناك قسم خاص اسوة بما يحدث مع القضاة والاطباء ورجال الشرطة والقوات المسلحة لأن الأمانة التى يتحمل مسئوليتها لا تقل عن تلك التى يحملها هؤلاء . كما سبق التنويه ان التحليل فن وذوق ويمكن لأى مجتهد ذو خبرة واسعة ان يضطلع بهذه المهام حتى لو لم يكن كيميائيا ولكن الافضل ان يكون كذلك . وعلى المدير ان يتلقى تدريبات فى فن الادراة وكيفية التعامل مع الجهات التى يعنيها امر المخلفات محليا ودوليا وان يكون قادرا على فتح قنوات علمية وفنية مع الجامعات والهيئات المعنية بقضية المخلفات كما تكون لديه شجاعة كافية لمجابهة اية مواقف غير عادية ولا اريد نسيان اتقانه للغة اجنبية أو عدة لغات وعليه ان يختار معاونيه من بين الاكفاء والعناصر الصالحة دون اية أهواء شخصية . ويفضل ان يكون قد مارس عمليات التحليل بانواعها المختلفة وعلى دراية تامة بالاجهزة وذو كفاءة فى استقراء النتائج وكتابة التقارير ... الخ والتعامل مع

الحاسبات العلمية . واضيف الى ذلك ضرورة اشراكه فى جميع اللجان المعنية بالتسجيل والتوصيات والرقابة على المبيدات وغيرها من الكيميائيات الزراعية وغيرها .

من المؤسف الاشارة الى اننى عانيت كثيرا من التعامل مع احد مديرى معامل التحليل الخاصة بمختلف انواع الكيميائيات فى احد الجامعات بسبب جهله التام بالمهام الملقاه على عاتقه خاصة عدم معرفته بالاجهزة الموجودة فى معمله وعدم قدرته على استقراء النتائج وكتابة التقارير وكل ما كان يعنيه هو المحافظة على تواجده فى المعمل والحصول على المكافآت .. وعلى النقيض تماما كنت قريبا من احد المديرين الذى كان يستأثر بكل شئ لنفسه ويحجب المعرفة والخبرة عن كل ما يحيطون به .. فلا هذا يصلح ولا ذاك أيضا ...

٢ – مسئول عمليات الاستخلاص Extraction .. لمخلفات المبيد او مخلوط المبيدات من الوسط الموجودة فيه يجب ويفضل ان يكون حاصلا على بكالوريوس الكيمياء لأن الاستخلاص يعتبر العامل المحدد بل عنق الزجاجة فى نجاح عمليات التقدير ، يلى أو على نفس مستوى أهمية أخذ وتجهيز العينات ، فاذا كان الاساس خاطئا انهار البنيان وحدثت الكوارث من جراء خطر الكشف عن كمية ونوعية المخلفات . أؤكد أن الكيميائى هو اقدر الناس على التعامل مع المذيبات العضوية لمعرفته بخواصها وقطبيتها وكفاءتها فى الاستخلاص ويستطيع ان يختار المذيب الأكفأ واسلوب الاستخلاص الجيد ، كما انه ذو مقدرة لعمل تعديلات وتحويرات فى طريقة الاستخلاص كما أنه يقدر خطورة التعامل مع المذيبات ومدى الاضرار التى قد تحدثها للقائم بالعملية واسلوب حفظ المستخلصات وتجفيفها ووزنها والتعامل معها ... فقد هالنى مرة عندما فتحت الثلاجة الكبيرة فى احد المعامل ووجدت بها عشرات الزجاجات المحتوية على مستخلصات فى احد المذيبات العضوية مخزنة منذ شهور والباحث نفسه لأنه غير كيميائى لا يعرف امكانية الانهيار للمادة الفعالة فى وجود المذيب العضوى وهى ظاهرة تعرف بالـ Slovolysis . كم من طريقة تحليل جيدة فشلت بسبب الجهل باساسيات الاستخلاص . هل يتصور ان نجد باحث فى رسالة علمية على قناعة بمعدل استرجاع للمبيد من ٦٠ – ٧٠ ٪ مع الخبرات والتكنولوجيات الحديثة فى هذا المجال . واذا كان مسئول عمليات الاستخلاص غير كيميائى فلا يوجد امامه سوى إتباع خطوات الاستخلاص كما هى موجودة فى طريقة التحليل دون اجتهاد ... وهذا غير مستحب حيث المعرفة مطلوبة واساسية .

٣ – مسئول تنظيف العينات Clean up .. ويكون حاصلا على بكالوريوس كيمياء وطبيعة عمل ومسئوليات هذا الرجل على درجة فى غاية الأهمية بنفس القدر ان لم يكن اكثر من مسئول الاستخلاص وان كنت افضل شخصيا ان يكون هناك شخص واحد لعمليات الاستخلاص والتنقية . ان عدم الدقة والاهمال فى التنظيف يعتبر مسئولا بشكل كامل عن انخفاض معدلات الاسترجاع وقد يفقد المبيد تماما فى حالة تواجده بكميات ضئيلة خلال عمليات التنظيف . فى هذه الجزئية الاجتهاد العلمى المدروس مطلوب بسبب غلو ثمن المواد التى تستخدم فى تنظيف

العينات . فى الوقت الحالى توجد طرق متعددة لتنظيف المستخلصات وكلها تعتمد على الفصل الجزئى الطبيعى او الكيميائى للشوائب الموجودة مع المادة الفعالة للمبيد ... ان احتمالات حدوث تداخلات بين المبيد والشوائب ومواد التنظيف قائمة ، لا معنى لاستخدام مواد تؤكسد المبيد وتحوله الى صورة اخرى غير داخلة فى برنامج الكشف عن مخلفات المبيد مما يعطى بيانات مضللة عن وضع المخلفات . فى الوقت الراهن ظهرت طرق للكشف عن المبيدات لا تتطلب اجراء عمليات التنظيف وهذه تكنولوجيا جيدة يجب الإلمام بمفهومها واساسياتها وكيفية احداث التأثير قبل العمل بها حتى لا تكون سببا فى فشل عملية الكشف عن المخلفات . من المعروف ان هناك أوساط لا تتطلب عمليات تنظيف مثل الماء وان كنت افضل اجراء التنظيف فيها .. وسيرد فيما بعد وصف تفصيلى لمحددات هذه العمليات وسيتأكد القارئ بنفسه من اهمية أن يكون مسئول هذا العمل كيميائى على درجة عالية من الخبرة والمهارة .

٤ – مسئول معمل التقييم الحيوى Bioassay .. يجب ان يكون حاصلا على بكالوريوس حشرات من كليات الزراعة او العلوم واضيف الى ذلك مسئول من الطب البيطرى أو زراعة (انتاج حيوانى) للتقديرات الانزيمية . ان أهمية ودقة التقييم الحيوى فى الكشف عن مخلفات المبيدات ليست محل شك بل واجبة الاشادة بها بشرط فهم محدداتها والأسس التى تستند عليها . لابد ان تكون هناك مزارع للحشرات والحيوانات وغيرها فى هذا المعمل مرباة تحت ظروف قياسية بعيدا عن اى مصدر للتلوث حتى تكون استجابتها للمبيدات وغيرها من الكيميائيات تحت الاختبار ممثلة للواقع . ان عدم الدقة فى اختيار حيوانات الاختبار سيؤدى حتما الى فشل التقدير واتمنى أن يأتى اليوم الذى يكون فى مصر معامل لتربية الكائنات الحية المستخدمة فى الكشف عن المبيدات وغيرها من الملوثات البيئية تمد الباحثين فى جميع الجهات بنفس السلالات . مسئولى هذا المعمل لا بد ان تكون عندهم دراية كاملة بطرق معاملة الكائنات الحية للتجريب بالمبيدات ومن ثم يجب ان توفر فى هذه المعامل جميع امكانيات الاختبارات الحيوية . وعليهم ان يكونوا على المام تام بمحددات التقييم الحيوى وطرق استقراء النتائج وتمثيلها بيانيا وتحليلها احصائيا وايجاد معايير العلاقة بين التركيز والاستجابة . كم من اخطاء حدثت عند اجراء التقييم الحيوى وتقدير مخلفات المبيدات وكانت سببا فى فشل العمل . واذكر فى هذا المجال ما اجرى فى احدى كليات الزراعة من محاولات الكشف عن مخلفات المبيدات فى التربة حيث قام الباحث بعمليات استخلاص كثيرة ثم قام بتعريض المستخلص ليرقات دودة ورق القطن وهى فى هذا المجال غير مناسبة للاختبار وكان عليه ان يختار كائن حى اكثر حساسية وملائمة للاختبار الحيوى ... كم من مرة شاهدت حشرات مصابة بالفيروس تستخدم فى تجارب التقييم الحيوى لتحديد كفاءة المبيدات الحشرية على دودة ورق القطن . على مسئول معمل التقييم الحيوى ان يدرك بوعى وفهم كاملين اهمية السلالات الحساسة القياسية فى معمله حتى تكون مرجعا فى دراسات المقاومة على وجه الخصوص ان عدم توفر هذه السلالات فى معاملنا القت بظلال من الشك على النتائج والبحوث التى نشرت نتائجها عن تطور ظاهرة المقاومة للمبيدات فى مصر خاصة المبيدات الحديثة كالبيرثرويدات على سبيل المثال ...

٥ – مسئول العينات فى معمل تحليل المخلفات .. حيث رأيت من واقع عملى فى هذا المجال ان اضيف هذا المسئول لأهمية هذا العامل فى تحديد نجاح او فشل العملية كلها . وأتصور ان يكون هذا الرجل مسئولا عن تسلم العينات وتدوينها وتوثيقها فى الدفاتر الرسمية على النماذج الخاصة بذلك والإحتفاظ بها تحت الظروف المناسبة بعيدا عن اى مصادر تلوث او مسببات الانهيار كالحرارة أو الرطوبة العالية والضوء وغيرها . وعليه ان يكون على دراية بعوامل التحلل المائى ودور المذيبات العضوية فى هذا الخصوص وكذلك اسس تقسيم وتجزئة العينات وكيفية تجهيز العينة الممثلة . يجب ان يقوم هذا المسئول ومعاونوه من الفنيين باحضار العينات المطلوب الكشف عن مخلفات المبيدات فيها (حبوب – مواد غذائية ... الخ) بأنفسهم ونفس الشئ بالنسبة للعينات من شحنات ورسائل التصدير . على هذا المسئول ان يتقى الله فى عمله ويضع نصب عينيه خطورة المهام الموكلة اليه وعليه ان يقسم يمين الولاء للمهنة واخلاقياتها حيث ان العامل المحدد لنظام الرقابة على الواردات والصادرات من حيث مخلفات المبيدات ولو ادى عمله بأمانة لن نواجه مشكلة رفض اية رسائل تصديرية لأية سلعة بسبب احتوائها على مخلفات مبيدات اعلى من الحدود المسموح بتواجدها تبعا لمعايير كل دولة . كم شاهدت وسمعت ان بعض من هؤلاء المسئولين يتسلم عينات جهزت خصيصا للتحليل والكشف عن المخلفات اما عن جهل او عن عمد وهى جريمة بجميع المقاييس حيث يوفر على نفسه عناء ومجهود اخذ عينات ممثلة للواقع ويكتفى بما جهز له دون اكتراث بخطورة هذا السلوك اللا اخلاقى .

٦ – مسئول معمل التحليل ... حتى لا يحدث خلط بين هذا المسئول وزميله مدير المعمل فاننى اتصور ان مسئول معمل التحليل هو القائم بعمليات التحليل فيما بعد الاستخلاص واخذ العينات وان كان من الضرورى ان يكون ملما بجميع خطوات ومتطلبات التحليل ويفضل ان يكون حاصلا على بكالوريوس الكيمياء واقترح ان توكل اليه عمليات تخليص العينات من الشوائب الموجودة بها وتنظيفها وتركيزها للحجوم المناسبة لعمليات التقدير النهائى ، وفى العديد من الحالات يكون عدم التنظيف الجيد سببا مباشرا ورئيسيا فى فشل عملية التحليل كلها . وفى تصورى ان هذا المسئول يجب ان يكون تلقى تدريبات وافية ومتخصصة بعد دراسته الجامعية فى كلية العلوم او الزراعة او الصيدلة أو الطب ... الخ . سواء فى داخل البلاد وفى المعامل المتطورة بالخارج كما يجب ان تتاح له الفرصة بصفة دورية منتظمة من خلال الدورات و الندوات لتحديد مفهوم وترسيخ اهمية التحليل فى وجدانه . لابد ان يتصف هذا المسئول بالحيوية والأمانة وحسن الخلق حيث لا بد ان يتعاون مع زملاؤه مسئولى العينات والاستخلاص كما يكون لديه القدرة على وضع واختيار الطريقة المناسبة للتحليل ومراقبة التنفيذ دون خلق المشاكل مع زملاؤه .. ولقد آلمنى ما شاهدته بنفسى فى احد مصانع تجهيز المبيدات فى مصر من خلافات بين مدير معمل التحليل ومسئولى المعمل العاملون تحت امرته مما يعيق حسن سير العمل والسبب الرئيسى لذلك يتمثل فى وقوف رئيس العمل فى جانب مسئولى التحليل ضاربا بمسئوليات ومهام مدير المعمل عرض الحائط . لذلك اوصى بضرورة تنحية كل الجوانب الشخصية جانبا حفاظا على تحقيق هدف التحليل . لمسئول التحليل مهمة استخدام اجهزة القياس الدقيقة وله ان يجتهد احيانا فى صيانتها اذاكان على

دراية وتلقى تدريبات من الشركات المنتجة لها اما الاصلاح العشوائى بدون معرفة من اخطر الأمور ، ومن الأفضل للجميع ان يتم الاتصال بالشركة المعنية بالصيانة والاصلاح . على هذا المسئول ان يجرى خطوات التحليل بنفسه حتى وان كان فى معمله مساعدون حتى لا يفقد حساسيته فى العمل وتتوارى الخبرة بمرور الوقت . واستطيع التأكيد بان تراكم وتجدد الخبرات والمعرفة لدى مسئول التحليل يجعله قادرا على التنبؤ المسبق بنتيجة التحليل بمجرد البدء فى الخطوات وقبل قياس العينات .

لا تقاس مهارة القائم بالتحليل بعدد الخطوات التى ينفذها فى التحليل ولكن بدقة كل مرحلة والحصول على نفس النتائج مع كل مرحلة فى حالة التكرار والتأكد reproducibility وفى العادة تحدد كفاءة معمل التحليل بصفة شاملة سواء على المستوى المحلى او الاقليمى او العالمى بخبرة ودراية العاملون فى هذا المعمل . على هذا المسئول الا يطلب أو يحاول الحصول على بيانات العينات محل التحليل أكثر مما هو متاح له من قبل مدير المعمل حتى لا يتكون عنده فكر معين او يتحيز لجانب معين فى التحليل خاصة فى عينات المراقبة واختبارات الجودة . وعلى هذا المسئول ان يكون قادرا على تجهيز وتحضير الجواهر الكشافة الخاصة بالتحليل واختبار انسب واسهل الطرق للتجهيز والتداول والحفظ .

٧ – مسئول معمل الاجهزة .. قديما كان ذلك يتضمن مسئول العمل على الاجهزة الاسبكتروفوتومترية بسبب توفرها فى ذلك الوقت ولم يكن معروفا وقتها اجهزة الكروماتوجرافى الغازى وغيرها . فى تصورى ان مسئول الاجهزة فى غاية الاهمية ويجب تواجده ليس فى كل معمل ولكن فى كل معهد وهذا اضعف الايمان . من المؤسف القول انه عند شراء اجهزة متقدمة بمعامل تحليل المبيدات فى بلادنا لا يوجد متخصص قادر على كتابة المواصفات الخاصة بهذه الاجهزة ومن الشائع ان نجد فى معاملنا العديد من هذه الأجهزة التى لا تعمل بسبب عدم أهميتها او لنقص بعض القطع الاساسية فيها . لذلك يجب ان ينشأ فى كل هيئة (جامعة – معهد علمى – مصنع ... الخ) مجموعة أو قسم يتولى مهمة توصيف الاجهزة وشراؤها وصيانتها واختيار الانواع التى تصلح لكل معمل . لا ينقص ذلك من وضع مديرى ومسئولى المعامل ولكنه يضيف اليهم خبرات جديدة ويجنبهم الوقوع فى المشاكل وهى خطيرة . ويحضرنى فى هذا المقام الأعطال الرهيبة التى تحدث فى اجهزة الكروماتوجرافى الغازى فى معظم المعامل نتيجة جهل بعض العاملين فى المعامل عن خطورة عدم الالتزام بطرق التحليل القياسية .. وعلى سبيل المثال قياس مبيد معين على الجهاز مع الكشاف الصائد للالكترونات وهو غير ملائم لهذا المبيد مما يؤدى الى تلف الكشاف Detector والذى يقدر ثمنه بعشر آلاف جنيه مصرى على الأقل . ومن الأمور التى تبدو تافهة ولكنها تحدث خسارة كبيرة فى الاجهزة عدم تزويد المعامل بمثبتات التيار الكهربى خاصة فى المناطق التى يتذبذب فيها التيار بين الارتفاع والانخفاض . ومن المؤسف ان كثير من العاملين فى معامل التحليل يفندون هذا الوضع باستخدامهم للمواد القياسية الداخلية Internal standards وهذا وان كان صحيحا لحد ما الا ان هذه المواد لا تتوفر مع جميع المبيدات .

٨ – المسئول عن تنظيف الادوات وحجرة العينات .. ان مسئولية هؤلاء العاملين خطيرة ولا تقل عن مسئوليات القائم بالاستخلاص والتحليل وتجهيز العينات . ان معامل التحليل تضطلع بمهمة الكشف عن آثار المبيدات فكيف يتصور استخدام زجاجيات غير نظيفة أو ملوثة بمواد قد تتداخل مع المبيد المطلوب الكشف عنه او قد يحدث له تحلل او انهيار أو تحوله الى صورة اخرى يؤدى الكشف عنها الى استنتاجات مضللة وأحكام خطيرة ومشاكل لا حصر لها . هناك طرق معينة لتنظيف الزجاجيات تستخدم فيها محاليل معينة والمشاهد والشائع استخدام المنظفات الصناعية وهى مواد قلوية التأثير مع العلم بان معظم المبيدات تنهار فى الوسط القلوى ، ولا ننادى بعدم استخدام هذه المواد ولكن نؤكد على ضرورة الشطف الجيد بالمياه المقطرة والاسيتون وبعد ذلك يتم التجفيف ، ويمكن زيادة فى الحيطة والتأكيد اجراء اختبار سريع للكشف عن اية شوائب . هل نتصور قيام مسئول التحليل باجراء الاستخلاص فى زجاجيات مبلولة بالماء واضافة مذيبات لا تمتزج بها مثل الكلوروفورم .. النتيجة ستكون نقص فى كفاءة الاستخلاص ومعدل الاسترجاع وكفاءة الطريقة بوجه عام . تنظيف حجرة العينات يجب ان يقوم بها عمال ملتزمون ينفذون التعليمات الموكلة اليهم ولا يجب ان يكون حرصهم الزائد فى تنظيف المكان سببا فى حدوث آثار جانبية على العاملين فى المعامل واحتمال تلوث العينات .

رابعا : قائمة بالأجهزة التى يجب توفرها فى معمل تحليل وتقدير مخلفات المبيدات :

سنركز فى هذا الجزء على الاجهزة التى تستخدم فى طرق التحليل للكشف عن المخلفات المتعددة multi residue وسنستكمل القائمة كلما امكن ذلك :

١ – الخلاطات فائقة السرعة والعادية والمقاومة للمذيبات .

٢ – اجهزة طرد مركزى ذات سرعات مختلفة تقاوم الانفجار .

٣ – انابيب وقوابل لأجهزة الطرد المركزى .

٤ – الهراسات – القطاعات ذات كفاءات متنوعة .

٥ – المخابير المدرجة ذات سعات مختلفة ١٠٠ – ٢٠٠ – ٥٠٠ ملليلتر وبعضها خاصة سعة١٠٠ ملليلتر ذات أغطية محكمة .

٦ – انابيب خاصة لفصل المذيبات فى الاستخلاص بالفصل الجزئى (التفصيل موجود فى Pesticide analytical manual, vol I) .

٧ – دوارق معيارية ١٢٥ – ٣٠٠ – ٥٠٠ ملليلتر .

٨ – ورق ترشيح ١١ ، ١٥ سم .

٩ – دوارق للترشيح بالتفريغ ٥٠٠ ملليلتر .

١٠ – اقماع زجاجية ذات سعات مختلفة .

١١ – طواحين لتقطيع العينات لجسيمات ٢٠٠ ثقب .

١٢ – اجهزة الهرس موديل بوليترون .

١٣ – اغطية للدوارق المخروطية وغيرها من الزجاج .

١٤ – زجاجيات لون بنى بأغطية محكمة لتخزين الفلوروسيل .

١٥ – اعمدة زجاجية للكروماتوجرافى ٢٢ ملليمتر × ٣٠٠ ملليمتر باغطية أو بدون مزودة بقرص مسامى أو بدون .

١٦ – المكثفات ومنها مكثفات الهواء المصنوعة من الزجاج وكذلك مكثفات الماء .

١٧ – اجهزة الكروماتوجرافى بالجيل المنفذ وتتضمن وحدة اخذ العينات ومضخة والاعمدة وحقن سعة ١٠ ملليلتر .

١٨ – منظم لانسياب المذيبات ومحاقن وساعة ايقاف وصوف زجاجى ودوارق معيارية .

١٩ – اجهزة لتبخير المذيبات سواء ذات الغليان الواطية أو المرتفعة ويفضل اجهزة المبخرات الدوارة .

٢٠ – مقلبات مغناطيسية واعمدة تكثيف عاكسة .

٢١ – اجهزة الكروماتوجرافى الغازى بالكاشفات المختلفة مثل صائد الالكترونات والتناسب باللهب وغيرها .

٢٢ – اعمدة الكروماتوجرافى الغازى تبعا للأجهزة الموجودة فى المعمل ويفضل ان تكون من الزجاج .

٢٣ – اسطوانات الغازات عالية النقاوة من الايدروجين والنيتروجين والاكسجين والهيليوم والهواء ومخلوط الارجون / ميثان .

٢٤ – اجهزة لتداول المواد القياسية وزجاجيات لتخزين العينات وحفظ الجواهر الكشافة .

٢٥ – وحدات القياس اليدوية والالية والكهربية .

٢٦ – وحدة كاملة للكروماتوجرافى بالالواح الزجاجية Thin layer chromatography من المحقن والتنك والمجففات والمحقنات والالواح الزجاجية ومصادر الاشعة فوق البنفسجية .

٢٧ – وحدات الاستخلاص خاصة سوكسليت وغيرها .

٢٨ – حمامات ماء ذات مقاسات مختلفة .

٢٩ – اجهزة قياس الالوان colorimeter بمواصفات خاصة بقياس الالوان فى الحدود المرئية وغير المرئية .

٣٠ – اجهزة قياس الحموضة PH - meter

٣١ – اجهزة الاسبكتروفوتومترية .

٣٢ – اجهزة القياس المانومترى .

٣٣ – جهاز الكـــشف المناعى Immuno assay للمخلفات و الالكـــتروفوريسيز Electro-phoresis .

٣٤ – اجهزة التقليب الافقى والرأسى لاستخلاص العينات .

٣٥ – اجهزة خلط المواد الصلبة .

٣٦ – حوامل للأقماع والسحاحات وانابيب الاختبار .

٣٧ – حوامل للاطباق البترية .

٣٨ – وحدات للتعقيم (الاتوكلاف) .

٣٩ – جهاز فاربورج لقياس معدلات التنفس ..... وغير ذلك

خامسا : قائمة بالجواهر الكشافة فى معمل تحليل مخلفات المبيدات :

١ – المذيبات العضوية والجواهر الكشافة الاخرى يجب ان تكون على درجة عالية من النقاوة وخاليه من اية شوائب تتداخل مع طرق الكشف عن مخلفات المبيدات . واذا كانت هناك ضرورة لاجراء عمليات تقطير للمذيبات يجب ان تجرى فى وحدات زجاجية .

٢ – الاصطلاح H2O بعنى الماء المقطر وهناك الماء متناهى النقاوة وهو يجهز بنظام تنقية معين .

٣ – يجب توفر الكلورفورم ، كلوروفورم تراى اوكسيد ، قطن ماص ، داى كلورو داى ميثيل إيثان ، خلات الايثايل ايثير ، الفلوروسيل ٦٠ – ١٠٠ مش ، حامض خليك ثلجى ، صوف زجاجى ، هكسان ، حمض ايدروكلوريك ، ايزوبروبانول ، اكسيد مغنسيوم ، ميثانول ، احمر الميثايل ، ميثيلين كلوريد ، ينزوليم ايثير ، حمض فوسفو تنجستيك ، ايدروكسيد بوتاسيوم ، ايوديد بوتاسيوم ، رمل مغسول نقى ، حمض سليسيك ، بيكربونات صوديوم ، كلوريد صوديوم ، ايدروكسيد الصوديوم او البوتاسيوم على صورة كريات ، اكسالات الصوديوم او البوتاسيوم ، كبريتات صوديوم ، حمض كبريتيك ، تولوين ، ٢ و ٢ و ٤ تراى ميثيل بنتين (ايزو اوكتين) ، ٢ و ٢و ٤ – تراى ميثيل بنتين (ايزوأوكتان) عادى .

* بالنسبة للمواد الغذائية والأعلاف .. يجب اجراء اختبارات للتأكد من خلو المذيبات والجواهر الكشافة من المواد التى قد تتداخل مع التقدير الكروماتوجرافى الغازى وكذلك المواد التى تسبب انهيار المبيدات وكذلك التأكد من نقاوة الفلوروسيل ومعايرة عمود الفلوروسيل ..

يجب توفر ماصات سعة ٢٥ ملليلتر مدرجة – دوارق معيارية – دوارق ٥٠٠ ملليلتر – كحول الايثايل – هكسان حمض لوريك – دليل الفينولوفثالين – ايدروكسيد صوديوم .

يجب توفر المواد المائلة لأعمدة الكروماتوجرافى الغازى مثل : - Dc 200 - Ov 101 - Sp Qf 1 - Sp 210 - Dc 710 - Sp 2250 - Ov 17 - DEGS - Ov 210 - وهذه تمثل الوسط السائل ...

أما المـــواد الصلبـــة تشـــمل Chromosorb WHP 80/100 mesh - Chromosorb WAW 80/100 mesh - Anakrom Q 90/100 mesh - Chromosorb 750 80/100 mesh - Gaschrom Q 80/100 mesh - Supercopoot 80/100 mesh.

بالنسبة للغازات يجب مراعاة ان بعض اجهزة الكروماتوجرافى الغازى تتطلب غازات على درجة عالية من النقاوة ويجب ان يتوفر فى معمل تقدير مخلفات المبيدات اسطوانات الارجون / ميثان ، الهيليوم – الايدروجين – الهواء – النتروجين – الاكسجين .

* بالنسبة للكروماتوجرافى على الالواح الزجاجية يجب ان يتوفر فى معمل التحليل مذيبات الاسيتون – وحامض الخليك العادى والثلجى والاسيتونتريل والكحول الايثيلى – اكسيد الالومنيوم – الالواح الزجاجية المغطاة باكسيد الالومنيوم – البنزين – الكلوروفورم – حامض الستريك – السيكلو هكسان – ن و ن – داى ميثيل فورماميد – خلات الايثيل – الايثيل ايثير – ن هبتان – ن – هكسان – بيروكسيد الايدروجين ٣٠ ٪ – ميثيل سيكلوهكسان – ميثيلين كلوريد – حامض نتريك – ٤ (بارانيتروبنزيل) بيريدين – بتروليم ايثير – ٢ فينوكس ايثانول – سليكا جيل – الواح زجاجية مغطاة بالسليكا جيل – سليكار – نترات فضة – مواد قياسية .

* المواد القياسية الواجب توافرها فى معمل تقدير مخلفات المبيدات .. نؤكد فى هذا المقام ان نجاح ودقة التحليل يتوقف على مدى نقاوة المواد القياسية ، وعلى البحاث او القائم بالكشف على المخلفات ان يتأكد من سلامة وأمانة مصدر العينات القياسية ونحن دائما ما نلفت نظر البحاث الى هذه النقطة الخطيرة وعليهم ان يتأكدوا من العينة باجراء اختبار سريع منعا لأية ملابسات او تشكيك فى نتائج التحليل ، وينفس القدر من الاهمية تداول وتخزين المواد القياسية . ولضمان دقة العملية يجب ان يتوفر فى المعمل ميزان حساس فى مدى ± ٠,٠٥ ملليجم وفريزر مناسب وزجاجيات لتخزين المواد القياسية وهى ذات اغطية من التيفلون ، ويمكن وضع العينات فى مجففات لحفظها وتوفير ماصات دقيقة وزجاجات عينات . لتجهيز المحاليل القياسية تفضل المذيبات بالترتيب التالى : ايزوأوكتان ، هكسان ، اسيتون ، ايزوبروبانول ، تولوين ، ان الاختيار الأمثل للمذيب المناسب لاذابة المادة القياسية فى غاية الاهمية حيث يجب اختيار المذيب ذو القدرة العالية على اذابته ولا يحدث له انهيار .

* المواد القياسية ذات النقاوة اعلى من ٩٩ ٪ توزن مباشرة تبعا للحجم المطلوب ، أما تلك التى تقل عن ٩٩ ٪ توزن وزنة معينة ويستخدم عامل التصحيح لحساب التركيز المناسب ، أما فى حالة المواد القليلة النقاوة أو الغير معروف نقاوتها تستخدم اذا لم يكن هناك بديل وتقاس النتائج بالمقارنة بأية نتائج اخرى موثوق بها .

* للحصول على المواد القياسية (مبيدات – كيميائيات صناعية) يتصل بوكالة حماية البيئة الامريكية . Pesticides and industrial chemicals.

Repsoltory (MD-8)
Envirnomental Research Center
U.S. Environmental Protection Agency
Research Triangle Park, NC 27711 USA

للحصول على المواد القياسية للكيميائيات الصناعية :

chemistry, contaminants Division of
HFF - 426. food and drug administration.
200 C street SW
Washington , DC 20204.

بعض الشركات تبيع الاجهزة والمواد القياسية كما ان بعض الشركات المنتجة للمبيدات ترحب احيانا بتزويد البحاث والمعامل بالمواد القياسية .

* تخزين العينات القياسية للمبيدات وغيرها من الكيميائيات فى غاية الاهمية فالتخزين المناسب مطلوب لتجنب حدوث اية تفاعلات مثل الاكسدة أو التحلل المائى او تكوين المشابهات . كما يجب الا يتسبب التخزين فى حدوث تلوث خارجى للعينات . ان ظروف التخزين تتوقف على الصفات الكيميائية والطبيعية للمركب ، ويراعى التخزين المناسب خاصة مع المركبات النشطة أو المتطايرة أو الغير ثابتة . والتخزين الطويل يجب ان توضع العينات فى زجاجيات محكمة الغلق فى مجففات فى الثلاجة فائقة التبريد اما المواد القياسية ذات الثبات العالى تخزن فى الثلاجة العادية اذا لزم الامر .

* تتوقف طرق تداول ووزن العينات القياسية على السمية ودرجة التعرض خلال التداول فالمواد عالية السمية أو عالية التطاير يجب ان تعامل بحذر مع الاحتياطات المناسبة ، وليكن معلوما ان استخدام المذيبات العضوية يزيد من خطورة المواد القياسية من خلال الامتصاص عن طريق الجلد . يجب ارتداء الملابس المضادة للمذيبات والقفازات الواقية ويجب العمل فى اماكن مكيفة .

* ان استخدام محاليل قياسية غير دقيقة يؤدى الى الحصول على بيانات غير دقيقة حتى لو استخدم القائم بالتحليل طرقا واجهزة دقيقة ومتقدمة ، والخطأ فى هذا المجال يعتبر من اوليات الأخطاء بل والوحيدة عند الكشف عن المخلفات البسيطة . * ان استخدام محاليل قياسية غير دقيقة يؤدى الى الحصول على بيانات غير دقيقة حتى لو استخدم القائم بالتحليل طرقا واجهزة دقيقة ومتقدمة ، والخطأ فى هذا المجال يعبتر من أوليات الاخطاء بل والوحيدة عن الكشف عن المخلفات البسيطة . الدقة فى المحاليل القياسية تتوقف على دقة الوزن واختيار المذيب المناسب والثبات

الكيميائى والظروف المناسبة للتخزين ودقة المعلومات عن تجهيز المحاليل القياسية ... وتستخدم هنا الاصطلاحات التالية :

* المحاليل القياسية الاصلية Standard stock solutions يعنى المحلول الاصلى الذى سيجهز منه المحاليل المخففة الاخرى للتحليل .

* المحاليل القياسية العاملة Standard working solutions تجهز من المحلول القياسى الأصلى ويستخدم نفس المذيب فى التخفيف .

* يجب على القائم بالتحليل ان يكون على دراية تامة وذو خبرة كافية فى اسلوب وطرق وزن العينات القياسية اخذا فى الاعتبار مواصفات المركب الطبيعية والكيميائية . ولقد صادفت العديد من الزملاء غير قادرين على وزن السوائل القياسية وبعضهم تعرض لاخطار من جراء استنشاق المواد الفعالة او امتصاصها خلال الجلد . وعلى القائم بالتحليل ان يعرف كيفية تجهيز المحاليل القياسية الاصلية والعمالة والاسلوب الامن لتداولها وتخزينها وتجديدها كل ٦ أشهر على اسوأ الظروف ، كما يجب ان يقوم بتسجيل جميع خطوات تحضير المحاليل القياسية فى النماذج الخاصة المتعارف عليها بين معامل التحليل المختلفة ، وعليه ان يتبع اصول الترقيم وكتابة البيانات على عينات المحاليل القياسية ، وكم من مرات عديدة ضاعت العلامات والبيانات من جراء التبريد او عدم الثبات وتسببت فى كوارث .

* **التحاليل المنتظمة Regulatory Analysis** :

* العينات التى يجرى عليها التحليل من خلال البرنامج المنتظم والدورى للكشف عن مخلفات المبيدات يجب ان تؤخذ طبقا للبروتوكول الخاص لهيئة الاغذية والأدوية الامريكية . يجب ان يكون الجزء الذى سيؤخذ للتحليل ممثلا للعينة الاصلية ويجب ان يتم تداوله بحرص شديد حتى نتجنب فقد المخلفات بالتطاير وحتى نتجنب كذلك تركيز المخلفات من جراء الفصل الطبيعى للمركب .

* وبالنسبة للمواد الزراعية الخام والتى تتضمن الفواكه الطازجة سواء مغسولة ام غير مغسولة والملونة والتى عوملت فى الحالة الطبيعية والخضروات الطازجة بجميع اشكالها والحبوب والبيض واللبن واللحوم وغيرها . وجميع هذه المواد يفضل ان تؤخذ عيناتها طازجة وعلى حالتها الطبيعية الا فى حالات الموز والجزر والجمبرى والبيض والسمك والفواكه والثمار الحجرية والثوم والمانجو والبطيخ والسودانى فيمكن ازالة السيقان والعروش والقشرة والنوى .. الخ . فى بعض الحالات يكشف عن مخلفات المبيد فى جزء معين من العينة وهذه هى التى تؤخذ للتحليل . بالنسبة للأطعمة المجهزة اى التى تعرضت لعمليات الطهى والتجهيز والتجفيف والطحن ، ولاجراء التحليل تؤخذ العينات المجهزة كما تشحن فى الحالة التجارية . وهناك بعض الاستثناءات كما فى الاسماك حيث يفضل ان تنزع الاشواك وازالة الرؤوس والقشور والذيل والزعانف والاحشاء .

* محتويات العينات Sample Compositing :

* ضم العينات يجرى قبل اخذ الجزء الخاص بالتحليل حتى تضمن ان هذا الجزء (٢٥ – ١٠٠ جم) يكون ممثلا للعينة الكبيرة . وليكن معلوما ان الطحن والهرس والخلط الميكانيكى لا يعطى دائماً عينة متجانسة .. وسنحاول فى عجالة مختصرة الاشارة الى مكونات العينات وكيفية تجهيزها بصورة متجانسة .

* العينات المحتوية على مركبات الداى ثيوكربامات ونظرا للانهيار السريع لهذه المركبات فى وجود العجينة النباتية لذلك وجب اجراء التحليل فور اخذ العينات أو تخزينها تحت ظروف التجميد . وهناك استثناء من القواعد العامة فى حالة احتواء السلعة العصائر كما فى الطماطم والتفاح والبرتقال لأنها تتطلب تقطيع وهرس فى جهاز الهضم وفى بعض الحالات تؤخذ عينات كاملة وتجمد قبل التقطيع . فى حالة العينات ذات الوحدات الصغيرة مثل الحبوب والكريز والسودانى والبسلة والفول تؤخذ عينات فى حدود ٤ رطل وتجزأ لأربعة اجزاء ثم تؤخذ العينة الممثلة فى حدود واحد رطل للطحن . فى حالة العينات الكبيرة المتجانسة مثل الزبد والجبن لا داعى لتسييح السمن ولكن تؤخذ اجزاء من كل عبوة أو من كل بلوك كما فى الشكل التالى :

* بالنسبة لاجزاء العينات التى تحفظ من العينة الكلية تؤخذ ويختار ثلاثة اجزاء تعرف على النحو التالى : الأولى للتحليل الأساسى original analysis والثانية لاختبار صحة وكفاءة التحليل وتسمى check analysis والثالثة كاحتياطى reservc لاستخدامها فى حالات ظهور مشاكل ومعترضون على التحليل . تحفظ العينات الثلاثة فى زجاجيات محكمة تماما بحيث لا تتعرض للانهيار وهذا يتأتى بحفظها فى الثلاجات تحت التبريد العالى حتى تجاز نتيجة التحليل الخاصة بالجزء الاساسى ولا يقل العينة عن واحد رطل فى كل حالة . اما كيفية تجهيز العينات وطريقتها يمكن الرجوع الى المرجع :

Pesticide Analytical Manual Vol. I, foods and feeds.

[Extraction and clean up, section 142]

وعلى سبيل المثال يضرب البيض فى الخلاط على سرعة منخفضة لمدة ٥ دقائق ، وطحن المنتجات ذات الرطوبة المنخفضة فى طاحونة فائقة السرعة وطحن السمك الذى يجب ان يجمد قبل الطحن وهكذا لكل سلعة طريقة خاصة للتجهيز وقبل التحليل .

* تدوين نتائج التحليل Reproting Analytical Results :

* تدون نتائج المخلفات على اساس الجزء الفعلى من الغذاء الذى أخذ للتحليل ومثال ذلك السلع الزراعية الخام التى تؤخذ كل السلعة كما جهزت للتحليل واللبن ومنتجاته كمركب متكامل والمركزات والمجففات تؤخذ كل المنتج اما الخضراوات المجففة تؤخذ النتائج على اساس وزن المنتج الاصلى وقبل التجفيف والاغذية المحفوظة تؤخذ كما هى .

* يحسب مستوى المخلفات عند أو أعلى من حدود الطريقة المستخدمة فى التحليل ويعبر عن المستوى باجزاء فى المليون (ppm) وقد تحتاج لارقام تؤكد معنوية المخلفات عند المستويات المختلفة اذا كانت المخلفات اكبر من أو تساوى ١٠٠ جزء فى المليون يقرب الى اقرب جزء فى المليون ، اذا كانت فى حدود ١٠ – ٩٩,٩ جزء فى المليون تقرب مع اقرب ٠,١ جزء ، اذا كانت فى حدود ٠١ . – ٩٩٩ ر جزء فى المليون تقرب الى اقرب ٠٠١ر جزء فى المليون .

* ويشار الى المخلفات على انها آثار (trace) اذا كانت موجودة فى مستوى اقل من حدود التقدير الكمى ويجب توصيف وتعريف المخلفات خاصة المستويات الغير متطايرة . فى حالة التقدير للمخلفات المتعددة multi residue تستخدم حدود منفصلة لكل مركب لأن لكل منها وضع خاص للتحليل فى الطريقة المستخدمة والعوامل التى تؤثر فى هذا السبيل هى طريقة التحليل المستخدمة ونوع الوسط الخاص بالعينة ووزن العينة المأخوذ للتقدير وحساسية خطورة التقدير وهذه تعتمد على ظروف الاجهزة المستخدمة مثل النوع والحساسية .

* توحيدا وتحقيقا لقياسية تقدير المخلفات بين المعامل المختلفةيجب الرجوع والاهتداء بدليل التحليل والا ستؤدى الاختلافات فى الكمية التى تحقق فى الجهاز وحساسية خطوة التقدير الى الحصول على كميات مختلفة من المخلفات بين المعامل المختلفة . الاهتداء بالدلائل ضرورى لوضع قيم الحدود المسموح بها . تحسب حدود طريقة التقدير كما يلى :

$$\text{جزء فى المليون} = \frac{\text{الكمية بالنانوجرام التى تسبب استجابة ١٠ ٪ من تدريج الجهاز}}{\text{كمية العينة بالملليجرام من العينة فى خطوة التحليل}}$$

وسأعطى مثال واحد لحساب حدود التقدير فى حالة مبيد الكلوربيريفوس (الدورسبان) عند استخدام الكروماتوجرافى الغازى المزود بصائد الالكترونات ECD من النيكل ٦٣ توصى بالحساسية ١,٥ نانوجرام بشرط ان يتم حقن المخلفات من ٣ ملليجم دهن أو ٢٠ ملليجرام عينة كلية . ومن ثم تكون حدود التقدير فى الدهن ٠,١ جزء فى المليون كلوربيريفوس ، اما لو كان الكشاف FPD تكون الحدود ٠,٠١٥ جزء فى المليون كعينة كلية . ومثال اخر مركب امتربوفيوران الذى اذا قدر بجهاز الكرماتوجرافى فائق القدرة HPLC وحساسية ١٠ نانوجرام يستلزم حقن ما هو موجود فى ٢٠٠ ملليجم لتكون حدود التقديرات ٠١٠ر جزء فى المليون من المركب

* هناك العديد من العوامل التى تقلل من دقة التقدير الكمى للمخلفات وهى قد تعمل بصورة فردية او مجتمعة وهى قد تؤثر فى تعريف وتحديد موقف طريقة التحليل والحدود التى قد تستخدم لتعويض تأثير عامل منها قد تؤثر على دور عامل آخر . من هذه العوامل ما هو موجود عند خطوة التقدير ويقصد بها حساسية خطوة التقدير خاصة فى حالة تقدير المخلفات المتعددة لان حساسية كل مركب فى المخلوط قد تختلف عن الاخر . وهناك الحساسية المحددة للكشافات حيث انها ليست جميعا ذات مقدرة لتحقيق الحساسية المطلوبة . كما ان ظروف الجهاز تلعب دورا كبيرا فى هذا الخصوص فقد تعطى علاقة خطية لمبيد معين فى ظروف معينه بينما لا تعطى نفس الشئ تحت ظروف اخرى . من ثم وجب على المعامل ان تختارالظروف التى تمكن الكاشفات من تحقيق اعلى حساسية واخيرا لايمكن اغفال ماهية الشوائب والمواد التى تتداخل مع طريقة التقدير ومن ثم تؤثر على حساسية الكاشفات وهذا يؤكد على ضرورة اجراء مزيد من عمليات التنقية على العينة حتى نتلافى ذلك .

*** خطوات عامة فى التحليل وتقدير المخلفات :**

ترددت كثيرا قبل الكتابة فى هذا الموضوع ولكننى بعد ان استعرضت مكوناته تأكدت من خطورة اغفاله واهمية اتباعه . وفى هذا ما يفسر لكثير من القائمين بالتحليل اسباب عدم دقة النتائج ونقص معدل استرجاع المبيد recovery بالرغم من اتباعهم للخطوات المنصوص عليها واستخدامهم للأجهزة المتقدمة فكما سبق القول عن خطورة اخذ وتقسيم العينات واهمية الاستخلاص والتنقية . نشير مرة اخرى الى بعض المحددات :

*** التبخير Evaporation :**

لا بد لأى مشتغل فى تقدير المخلفات وحتى اختبار جودة المستحضرات ان يحصل على المراجع التالية للأهمية :

(1) Changes in official methods of analysis JAOAC51, 477-478

(2) Chiba , M. and Morley, H.V. JAOAC52, 55-62 (1968)

(3) Burbe, JA, Mille, P.A. and Bost wick D.C.AOAC, 49,999 - 1003 (1966)

(4) Mille, P.A., JAOAC42 734-740 (1959)

(5) Storhero, R.W. klein. h, and Rosembuog L.A. private Communication, food and drug Administration March16,1967.

وأبدأ الكلام بتحذير اى مشتغل فى مجال الكشف عن مخلفات المبيدات بعدم اجراء تبخير المستخلصات المنتقاه الخالية من المواد النباتية مهما كانت الظروف للوصول الى الجفاف حيث ان اكبر فقد للمخلفات يحدث عند التبخير للوصول الى حجم قليل او الجفاف ، ولقد وجد الباحثان Morleye and Chiba حدوث تبخير وفقد كبير لمخلفات بعض المبيدات حتى مع وجود بعض

المواد خلال الاستخلاص Co-extractives ، ولقد خلصا الى اهمية نوعية المواد المتواجدة فى المستخلص فى تحديد درجة الفقد بدرجة تفوق ما تحدثه الكميات . لا يمكن استبعاد الفقد باجراء التبخير البطئ فى ظروف المعمل او فى خزان الغازات ولقد اوصيا بان السبيل الوحيد هو التبخير للحجم القليل فى حدود ٠,٥ ملليلتر وليس الجفاف .

من الاجهزة المستخدمة فى التبخير السليم وحدات الغليان والمبخرات الدوارة بالتفريغ ، مركزات Kuderna - Danish – اعمدة المكثفات العاكسة الدقيقة – وحدات الاستقبال الحجمية .. لست فى مجال وصف طريقة التبخير المثلى للمستخلصات المحتوية على مخلفات المبيدات حيث ان الطريقة تعتمد على كمية المخلفات المتوقع تواجدها فاذا كانت الحجوم من ٣ – ٥ ملليلتر تختلف الطريقة عما اذا كانت اقل من ذلك . لا يجب على القائم بالتحليل ان يتناسى او يتجاهل خطورة التبخير او التركيز للمستخلصات ...

obeikandl.com