الفصـل الثانـى والعشـــرون

– اتجاهات خاصة بطرق تقدير مخلفات المبيدات :

* المعلومات التى يمكن العمل بدونها او استبدالها .
* هل حقق التحليل شئ ام قلل قيمته ؟
* دمج فرعى تحليل المخلفات (الصناعة والصحة العامة)
* الوقت أو المال .
* إتخاذ او صنع القرار .
* اين نقف واين نذهب من الآن ؟
* **الـسهولة والتوقعات** .
* قائمة المراجع

obeikandi.com

obeikandl.com

اتجاهات خاصة بطرق تقدير مخلفات المبيدات

Trends in pesticide residue methodology

شهد مجال تحليل المبيدات العضوية بدايته منذ اربعون عاما مضت . ولقد اجتهد المؤلف فى تمييز هذه الفترة بالعمل على تقدير المخلفات فى حدود ٢ جزء فى المليون . والغرض من هذا الموضوع توضيح امكانية تحقيق استفادة اكبر من طرق التحليل المتاحة بتوسيع دائرة الاستخدام وتوفير الوقت والجهد وتحقيق التبسيط . وسنتناول بعض النقاط الحيوية مثل :

المعلومات التى يمكن العمل بدونها او استبدالها :

Information we could well afford to do without (or to replace)

بعض محترفى هذا العلم يتعمدون تجاهل عامل الزمن او يغضوا البصر عن هذا العامل ، فهناك بعض البحاث الذين ما زالوا يعملون على ايجاد طرق لتقديرالمبيدات القديمة جدا . ولتوضيح ذلك تم اختيار ثلاثة مركبات بطريقة عشوائية لمناقشتها . ونتساءل ماذا نريد من ٩٠ طريقة جديدة لتقدير الـ د د ت ؟ الاجابة مضيعة للوقت والجهد والمال .. الم يكن من الاجدى ان يعمل هؤلاء البحاث بصورة اكثر نفعا فى مجالات اخرى وعلى سبيل المثال تقديم معلومات اكثر فى مجال تحليل المخلفات فى الاتجاهات التالية :

– دراسة مقارنة لمستويات المخلفات المقدرة فى التجارب الحقلية على المحاصيل المختلفة بهدف التوصية بتحليل المحصول (أ) فقط اذا كان معلوما عدم احتمال وجود مخلفات عالية فى المحصول (ب)) أو

– معلومات عن فقد المخلفات خلال الاستخدام المنزلى او عمليات التصنيع (وتفيد هذه المعلومات فى تخفيف هلع المستهلكين للمبيدات وتقليل السخافات التى يتعرض لها طالبى تسجيل المبيدات من قبل المسئولون عن التسجيل عند قيامهم بحساب درجة تعرض المستهلكون لمخلفات المبيدات فى المواد الغذائية باستخدام مفهوم التعاطى اليومى النظرى الذى يحسب من قيم الحدود القصوى للمخلفات الخاصة بالمبيدات (Maximum residue limits (MRL's .

والبعض الاخر ممن يقومون بتحليل المخلفات يركزون جهودهم للبحث فى طرق تحليل المركبات النقية وعلى سبيل المثال البحث فى ايجاد طرق لفصل وتقدير المبيدات فى غياب المادة النباتية أو الحيوانية أو غيرها . وهذا الخط من البحث يماثل من يبحث عن طبيعة السخرية (quiz) حيث يترك للآخرون اكتشاف ما اذا كانت النتائج التى تحصلوا عليها لها قيمة تطبيقية أم لا . أما القائمين بالتحليل الذين تخصصوا فى البداية فى تطوير العمل بالاجهزة ولهم اسهامات مقبولة فى تسهيل عمليات التحليل وتقليل متطلباتها واختصار وقت تنفيذها مما ادى الى تحسين اقتصاديات التحليل وتحقيق درجة عالية من الدقة . ومع هذا يعتبر هذا العمل غير مقبولا اذا لم تحقق النتائج

اتجاهات خاصة بطرق تقدير مخلفات المبيدات

Trends in pesticide residue methodology

شهد مجال تحليل المبيدات العضوية بدايته منذ اربعون عاما مضت . ولقد اجتهد المؤلف فى تمييز هذه الفترة بالعمل على تقدير المخلفات فى حدود ٢ جزء فى المليون . والغرض من هذا الموضوع توضيح امكانية تحقيق استفادة اكبر من طرق التحليل المتاحة بتوسيع دائرة الاستخدام وتوفير الوقت والجهد وتحقيق التبسيط . وسنتناول بعض النقاط الحيوية مثل :

المعلومات التى يمكن العمل بدونها او استبدالها :

Information we could well afford to do without (or to replace)

بعض محترفى هذا العلم يتعمدون تجاهل عامل الزمن او يغضوا البصر عن هذا العامل ، فهناك بعض البحاث الذين ما زالوا يعملون على ايجاد طرق لتقديرالمبيدات القديمة جدا . ولتوضيح ذلك تم اختيار ثلاثة مركبات بطريقة عشوائية لمناقشتها . ونتساءل ماذا نريد من ٩٠ طريقة جديدة لتقدير الـ د د ت ؟ الاجابة مضيعة للوقت والجهد والمال .. الم يكن من الاجدى ان يعمل هؤلاء البحاث بصورة اكثر نفعا فى مجالات اخرى وعلى سبيل المثال تقديم معلومات اكثر فى مجال تحليل المخلفات فى الاتجاهات التالية :

– دراسة مقارنة لمستويات المخلفات المقدرة فى التجارب الحقلية على المحاصيل المختلفة بهدف التوصية بتحليل المحصول (أ) فقط اذا كان معلوما عدم احتمال وجود مخلفات عالية فى المحصول (ب)) أو

– معلومات عن فقد المخلفات خلال الاستخدام المنزلى او عمليات التصنيع (وتفيد هذه المعلومات فى تخفيف هلع المستهلكين للمبيدات وتقليل السخافات التى يتعرض لها طالبى تسجيل المبيدات من قبل المسئولون عن التسجيل عند قيامهم بحساب درجة تعرض المستهلكون لمخلفات المبيدات فى المواد الغذائية باستخدام مفهوم التعاطى اليومى النظرى الذى يحسب من قيم الحدود القصوى للمخلفات الخاصة بالمبيدات (Maximum residue limits (MRL's .

والبعض الاخر ممن يقومون بتحليل المخلفات يركزون جهودهم للبحث فى طرق تحليل المركبات النقية وعلى سبيل المثال البحث فى ايجاد طرق لفصل وتقدير المبيدات فى غياب المادة النباتية أو الحيوانية أو غيرها . وهذا الخط من البحث يماثل من يبحث عن طبيعة السخرية (quiz) حيث يترك للآخرون اكتشاف ما اذا كانت النتائج التى تحصلوا عليها لها قيمة تطبيقية أم لا . أما القائمين بالتحليل الذين تخصصوا فى البداية فى تطوير العمل بالاجهزة ولهم اسهامات مقبولة فى تسهيل عمليات التحليل وتقليل متطلباتها واختصار وقت تنفيذها مما ادى الى تحسين اقتصاديات التحليل وتحقيق درجة عالية من الدقة . ومع هذا يعتبر هذا العمل غير مقبولا اذا لم تحقق النتائج

هذه الاهداف او لم يمكن الاستفادة بها من قبل الآخرين .

هل حقق التحليل شئ أم قلل قيمتها ? Does it make sense or is it worth it

بالرغم من ان القائم بالتحليل غالبا ما يكون مجبرا على عمل مجهودات غير عادية ، الا ان هناك تزايد مضطرد من قبل مسئولى التسجيل والتشريع فيما يتعلق بالمتطلبات اللازمة تحت دعوى تحقيق أمان اكثر للمستهلكين والبيئة ومستخدمى المبيدات . ويتبادر الى الاذهان المطالب الخاصة بضرورة اجراء دراسات الانهيار فى قش الفول ... ومن الأفضل الاشارة الى مثالين يتسما بالتهويل وهما :

– الاتجاه نحو ادخال نواتج التمثيل عالية القطبية او المرتبطة عند تعريف مخلفات المبيد كما فى أوربا ...

– معيار السوق الاوربية المشتركة فى مياه الشرب والذى حدد الحد الاقصى للمخلفات بمقدار ١ر جزء فى البليون لكل مبيد منفرد ومستوى ٥ر جزء فى البليون كمخلفات كلية من جراء تتابع التطبيق بخطأ لا يتعدى ± ١٠ ٪ . ولسنا فى حاجة للقول ان هذه المتطلبات ستقلل لحد كبير من نسبة استخدام المبيدات فى دول السوق . بالنسبة للمثال الأول .... قد يسأل البعض عن كيفية إدخال جميع المركبات فى طريقة تقدير المخلفات المتعدد بما يتلائم مع أغراض الإستكشاف أو التسجيل أو التداول .

بالنسبة للمثال الثانى يقصد المؤلف الاشارة الى ان دول السوق الاوربية حددت مهام القائم بالتحليل من البداية بوضع متطلبات ما قبل التحليل لمعظم المبيدات بهدف التشريع .

وهذا مثير للدهشة ولكنه وضع طبيعى للتعارض الموجود بين السياسة والاراء العامة والعلوم والتى فيها اصبح التحليل المخلفات مغلولا . ومن المؤسف ان متطلبات التسجيل والتشريع تفتقر الى التجانس والتناسق ومن ثم لا ستيفاء الكم الهائل من النتائج التى تسفر عنها التحليلات الضخمة على المستوى العالمى .

دمج فرعى تحليل المخلفات (الصناعة و العام) Merger a long way off :

هناك قسمان لتحليل المبيدات تبعا لاغراض الاستخدام هما الصناعى والعام Industrial and Public . وتبدو اهمية الدمج بين هذين الاتجاهين فى المستقبل القريب امرا فى غاية الاهمية . القسم الاول يختص باعداد البيانات الخاصة بتسجيل المبيدات بينما القسم الاخر يختص بتحديد الحدود القصوى للمخلفات MRL's واستكشاف المخلفات فى الغذاء والاعلاف ومكونات البيئة الاخرى . وكلا القسمان يجب ان يطورا ويهيئا انفسهما لظهور العديد من مبيدات الآفات التى تستخدم بتركيزات اقل كثيرا من المبيدات التقليدية القديمة . وعلى ذلك يضطلع الفريقان بمهمة تطويع الاتجاهات ذات الفعالية والتكاليف العالية . ويقوما كذلك بوضع نظام خدمات على اعلى مستوى يحقق كفاءة الاتصالات بين القائمين بالتحليل لأن المحصلة النهائية لهذا العمل تتمثل فى

لايجاد وتطوير طرق عملية للتحليل المائى الكمى للمواد المرتبطة والموجودة فى الوسط المحتوى على المبيد .

الوقت أو المال Time or money :

تستطيع المعامل التى تجرى التحليلات العامة استغلال مواردها بصورة اكثر اقتصادية اذا ركزوا عملهم على تقدير المخلفات ذات الاهمية التوكسيكولوجية وكذلك فى المواد الغذائية التى تستخدم بصورة ضرورية وثابتة بكميات كبيره . والمشكلة موضحة فى الشكل رقم (٢) . وفى الرسم العلوى يمثل الجزء المظلل العلاقة بين المبيد والسلعة الموجود فيها والتى تمثل الاهتمام الاكبر من قبل مسئولى التشريع والتحليل . وبمجرد وضع وتحديد النسبة التى تتطلب اجراء طرق التحليل المتعدد يصبح من السهل على القائم بالتحليل التركيز على ايجاد وتطوير طرق مناسبة للجزء الباقى بما يساهم فى تقديم حماية افضل للمستهلك (الرسم السفلى) . ويقيد هذا النظام على النطاق الدولى الواسع وفى المناطق الجغرافية والثقافية والزراعية المحددة .

وهناك اعتبارات معينة ومحددة تحدد اختيار مركب معين لاجراء تجارب المخلفات عليه واعتباره ممثل لمبيد معين ونواتج تمثيله ويطلق عليه المركب الدليل indicator compound وفى هذا الاقتراب يتم تحليل مخلفات هذا المركب فقط وبناء على النتائج توضع الاستنتاجات الخاصة بالمبيد المقابل . ولاختيار مركب منفرد لتمثيل المخلفات تتخذ المعايير الآتية :

- يمثل تركيز هذا المركب علاقة معروفة مع تركيز المبيد ذو التأثيرات التوكسيكولوجية المؤكدة .
- يجب ان يكون المركب ذو ثبات كافى بما يسمح بتكرار صحيح لنتائج التحليل .
- يجب ان يكو ن المركب متوفرا كمادة قياسية فى التحليل .
- يجب ان يكون قابل للاسترجاع فى طرق تحليل المخلفات المتعددة .

واختيار المركب الدليل يجب ان يقوم به المحترفون ذوى الخبرة الفائقة فى مجال التحليل تبعا للأسس الدولية المتفق عليها ، وعلى سبيل المثال ، ما تبذل من مجهودات فائقة من قبل منظمة الاغذية والزراعة FAO وكذلك الصحة العالمية WHO للتنسيق بين الدول فى مجال تحديد الحدود القصوى للمخلفات MRL's من خلال الوكالة الخاصة بالدستور الغذائى لمخلفات المبيدات (CCPR) وحل المشاكل الناجمة عن الغرور المحلى وتقديم مقاييس ومعايير خاصة . ولقد وضعت "CCPR" الحدود القصوى لمخلفات ١٥٠ مركب فى اكثر من ٢٥٠٠ سلعة غذائية استنادا لتجارب التقييم خلال عشرين عاما من قبل FAO/WHO خلال الاجتماعات المنتظمة المشتركة بينهما فى مجال المخلفات (JMPR) . وتتركز هذه المجهودات على المبيدات الاكثر شيوعا وتواجدا فى المواد الغذائية واسعة التبادل على المستوى العالمى . وتجدر الاشارة كذلك الى التوصيات الخاصة بطرق التحليل المعتمدة من قبل لجنة (CCPR) وكذلك اسلوب اخذ العينات ونواتج التمثيل التى

يشملها التحليل ، نظرا لأن هذه العوامل تؤخذ فى الاعتبار باشكال مختلفة مما يجعل من الصعب ان لم يكن مستحيلا مقارنة النتائج المتحصل عليها من المعامل المختلفة فى ارجاء العالم .

والقائمون بتحليل المخلفات واستكشاف وجودها ومستوياتها فى المواد الغذائية مسئولون كذلك عن التأكد من اذا ما زادت الحدود القصوى للمخلفات عن القيم الموضوعة والمحددة . وعليهم ان يقوموا بتحليل المواد الغذائية للكشف عن عدد كبير من المبيدات على مستويات مختلفة بدرجة كبيرة وكل هذا مصحوبا باختلافات كبيرة فى الوقت والتكاليف . ونستهدف فى هذا المقال تبسيط الطرق الغير شائعة . ومنذ عشرين عاما تم وضع اسس نظام التقدير ذو الثلاثة خطوات بواسطة الباحث Francis A. Gunther الذى توفى فى العام الماضى بعد ان ساهم بمجهود وعلم غزير فى مجال تحليل مخلفات المبيدات .

والخطوات التى تناولها هذا النظام والذى يمكن استخدامه فى تحليل المخاليط يشتمل على :

١ – تقدير مقارن المكونات Constituent screening التى يعتقد بوجودها مع الاستعانة بالحدود الدنيا لمعايير الكشف ،

٢ – تقدير فصلى Segregative screening ويعنى فصل العينات التى تحتوى على مخلفات اعلى من المسموح به عن تلك العينات التى تحتوى على مخلفات اقل من المسموح به ،

٣ – تقدير مقارن كمى quantitative screening ويقصد به تقدير المركبات المتوقع وجودها . وفى عام ١٩٨٤ تم نشر نتائج حصر مخلفات مبيدات الآفات فى المواد الغذائية والتى اجرتها الجمعية البريطانية للقائمين بالتحليل ولقد كلفت المعامل بعمل تقارير لتوصيف مستويات المخلفات وتصنيفها تبعا للأقسام المختلفة من المبيدات .

وهناك ميزة كبيرة فى استخدام المستويات الموصفة والتى تضمها التقارير والتى تحققت فى جميع المعامل حيث تحدد وتزود المختصين بمستوى يقل عن الحد الاقصى للمخلفات بعامل معين . وفى هذا المقام تم وضع تصور معين من قبل لجنة المخلفات التابعة لهيئة "GIFAP" ولقد بنى هذا التصور على قبول مبدأ تعريف التركيز الادنى الواجب تقديره فى العينة To be determined "MCD" Minimal Conc." . ولقد تم توصيف هذا التركيز على انه جزئية من الحد الاقصى الموجود او المتوقع او المقدر . ويجب ان تؤخذ مفاهيم مقارنة أو متشابهة لتحليل العينات البيئية . وهذا الاقتراب او الاسلوب يسمح بتحديد الأمان بطريقة معقولة التكاليف . ويفيد كذلك فى تمكين القائمين بالتحليل لابتكار ووضع طرق مناسبة . والشكل التالى يوضح تصور تقدير التركيزات الدنيا بناء على الحدود القصوى للمخلفات .

الحد الاقصى للمخلفات (MRL)	التركيزات الدنيا الواجب تقديرها (MCD) (ملليجم / كجم)
اكثر من ١ر تساوى ٥	٥ر
٠٥ر ← ٥	١ر - ٥ر
٠٥ر ← ٥ ر	٠٢ر - ١ر
اقل من ٠٥ر	نصف الحد الاقصى

اتخاذ او صنع القرار Decision-making :

من المشاكل الكبيرة التى لم تحل حتى الآن بصورة مرضية تلك التى تتعلق بالمعايير التى يتخذها مسئول التحليل للوصول الى قرار يحدد بشكل قاطع ما اذا كانت الحدود القصوى للمخلفات ستزداد ام لا . ولهذا الغرض تستغل مفاهيم اثر خطوط العرض على اساس الدور الذى تؤثر به على اختلاف حدود المخلفات عندما تتوفر كل مقومات التقدير السليم وعندما تكون القيم اعلى من الحدود القصوى المسموح بها "MRL" . ومن البساطة اتباع الاسلوب الذى اقرته ووضعته الـ "CCPR" والذى فيه توضع نتيجة التحليل فى رقم مؤكد واحد One significant figure ويقارن بالحد الاقصى للمخلفات . ويبنى هذا الاسلوب على اساس ان الـ MRL نفسه يوصف بقيمة واحدة فقط مؤكدة معنويا .

والكلام عن القيم المؤكدة المعنوية يعيد الى الاذهان ان القائمين بتحليل وتقدير المخلفات لم يتفقوا بعد على تحديد حدود ومستويات التقدير او الكشف . والقرار النهائى للقائم بالتحليل والذى يقرر عدم احتواء العينة على اية مخلفات يمكن تقديرها يعتبر انعكاس ليس فقط لمهارة القائم بالتحليل ولكن على الحدود التى وضعها للتقدير كذلك . ومرة اخرى نجد انفسنا امام اسراف شديد فى طرق تحليل المركبات النقية بحيث يقوم المحلل باعتبار اقل كمية يمكن تقديرها من المبيد النقى فى المحاليل القياسية كحد مقبول للتقدير او الكشف عن المخلفات . وتعريف حد التقدير والكشف فى تحليل المخلفات يأخذ ثلاثة اعتبارات هى : الا تكون اقل من حدود الكشف ، الا يكون معدل الاسترجاع اقل من ٧٠ - ٨٠٪ ، وكذلك معامل الاختلاف لا يزيد عن ٢٠٪.

اين نقف واين نذهب من الآن

Where do we stand, and where do we go from here ?

فى عام ١٩٨٥ ومن خلال الاستعراض الخاص بتحليل مبيدات الآفات الذى وضعه Sherma and Zweig ثم الاعلان بان طرق التحليل التى لها آفاق مشجعة ومؤكدة للتطوير هى الكروماتوجرافى الغازى الشعرى Capillary gas chromatography وكذلك الكروماتوجرافى

الغازى المرتبط مع مقياس الكتلة GC/mass spectrometry لتعريف مخلفات المبيدات ونواتج التمثيل والملوثات وكذلك الـ HPLC المزود بنظم معكوسة ومرتبطة وكاشفات كهروكيميائية ، وكذلك اجهزة الكروماتوجرافى على الالواح الدقيقة عالية الكفاءة (HPLC) والتقدير الكمى باجهزة الطيف الذاتية الالية . ولقد اشار المؤلفون ان حساسية معظم الطرق لا تقل عن مستوى البيكوجرام ولو ان الكروماتوجرافى الغازى الشعرى قادر على تقدير كميات فى حدود الفيمتوجرام Femtogram وتم توضيح وتأكيد على ان العينة النظيفة تعطى نتائج افضل Clean sample .

يجب ان يكون هدف عملية الاستخلاص "Extraction" القدرة على الإسترجاع الكامل لمكونات وسط التحليل وفى نفس الوقت تقوية المخلفات بعشرات المرات ، وهذا غير ممكن التحقيق بطرق الاستخلاص التى يستخدم فيها نظام السائلين Liquid/liquid ولهذا السبب حدث تزايد فى احلالها بطرق الاستخلاص السائلة /الصلبة Liquid/solid والتى يمكن ان تزدوج مباشرة مع الـ HPLC .

توضع الامال على طرق التحليل المختصرة والمصغرة "Miniaturization" حيث يتبدأ اولى خطوات الاختصار من الخطوة الاولى وهى الاستخلاص . ولو اننا لا نملك حاليا نتائج كافية تعضد وتؤكد لأى مدى يمكن تقليل حجم العينة دون الاضرار بطبيعة العينة الممثلة للواقع . ومع ذلك ظهر انه من الممكن تقليل وزن عينة التحليل بحيث تكون ٢ – ٥ جرام دون حدوث نقص ملحوظ فى دقة الطريقة بشرط اخذ عينة التحليل من عينة حقلية ثم توزيعها بتجانس بحيث لا يؤثر هذا التوزيع على المخلفات . وطريقة التحليل المختصر الدقيق تركز على المحاليل الناتجة من الاستخلاص التقليدى . ومن المدهش انه بتقليل خطوات تنظيف العينة Clean-up أمكن توفير الاحتياجات الخاصة بالاجهزة والجواهر الكشافة والوقت ومكان التحليل فى داخل المعامل ، وعلى سبيل المثال تتحقق الفوائد السالفة الذكر باستخدام الاعمدة الدقيقة وتقليل خطوات التقدير . وليكن معلوما ان اعمدة الادمصاص الدقيقة (المصغرة) ليست مشجعة لتحقيق ازالة كافية للمستخلصات المرافقة "Co-extractives" خاصة مع طرق تقدير مخلفات المبيدات "MRP's" نظرا لان معظم المخلفات محل التساؤل وكذلك مرافقات الاستخلاص المطلوب ازالتها لا تختلف كثيرا فى القطبية . والآن نقول ان الطرق المختصرة والمصغرة الدقيقة لتقدير مخلفات المبيدات تتطلب اجهزة خاصة ومعدات تماثل المستخدمة فى الكيمياء العضوية الدقيقة micro-chemistry Organic والتى ثبت كفاءتها مع المخلفات .

لقد تحسنت طرق تقدير المخلفات الدقيقة والمصغرة باستخدام المواد القياسية الداخلية In-ternal standard (IS) بواسطة الباحث R.J. Hemingway وآخرون وبالرغم من ذلك لم يشيع إستخدام هذه المواد فى تحليل مخلفات المبيدات ويتركز النقد على اساس ان مرافقات الاستخلاص ونواتج تحول المبيدات لابد وان تغير من حجم قمة المنحنى القياسى وتعطى نتائج مضللة وغير حقيقية . ويمكن التغلب على هذه المشكلة بالعناية فى اختيار المواد الداخلية (IS) المناسبة او استخدام مادتين قياسيتين . وهناك بديل ممتاز يتمثل فى استخدام الصور المشعة من المبيدات

المطلوب تحليلها كمواد قياسية . ولا يمكن انكار مميزات استخدام المواد القياسية الداخلية والتى تتمثل فى الآتى : لا تعتمد على معدلات الاسترجاع والتغيرات التى تحدث فيه حيث يمكن التغاضى عن القصور فى كفاءة الخطوات المتتابعة الفردية . ولا تعتمد بصورة مؤثرة على المهارات الفردية للقائم بالتحليل ، ومن المميزات ايضا ان كل عينة لها معدل الاسترجاع الخاص بها وهذا لا يستدعى اجراء الاسترجاع على عينات خاصة اضافية ، وفى التقدير المتعدد للمخلفات يمكن استخدام ازواج من المركبات القياسية الداخلية (IS) بحيث تمثل بعض اقسام المبيدات ، وتتميز هذه الطريقة بعدم الحاجة الى قياس حجم المحلول النهائى والتى تركز الى نقطة او نقطتين ، ولا يمكن التغاضى عن نقطة الضعف الخاصة بعدم تزويد نظم التحليل الاوتوماتيكية بما يسمح بالعمل مع هذه الحجوم الصغيرة .

وفى مجال طرق التحليل الكروماتوجرافى لا توجد اية إختراعات بارزة فى الافق ولو ان هناك تطويرات مشجعة . واستمرار التقدم الكبير الذى تحقق فى الكروماتوجرافى السائل لم يحقق الهدف المنشود نظرا لعدم توفر الكاشفات النووية المتخصصة. واستخدام الكاشفات الكهروكيميائية (مع مشاكلها المتمثلة فى تلوث الالكترود) والكاشفات الضوئية ستظل صالحة لمجاميع قليلة من المبيدات . وحديثا تم اختراع كاشف ثلاثى يمكنه التقدير المتتابع عن طريق امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والفلورسنت والتوصيل فى خلية واحدة . وهناك تساؤلات عن احتمالات دمج هذا الكاشف مع الكاشفات الاخرى مثل اللهب الأيونى وصائد الالكترونات . وكفاءة الـ HPLC ليست محل تساؤل نظرا للثقة الكبيرة فى النتائج التى يعطيها عن المخلفات الا انه فى تطوير مستمر فى اتجاه الكشف عن مواد للفصل فى الاعمدة وهذه المواد تشتمل على الاوساط المعكوسة من البوليمرات الثابتة لفصل المركبات القطبية ومثال ذلك التطور الذى احدثته شركة Interaction Chemicals Inc. كما يعرف بالوسط الكبير Macrophase MP-1 . والآن اصبح التقدير الكمى ممكنا نتيجة لدمج الكروماتوجرافى السائل مع طيف الكتلة .

فى الوقت الحالى يستخدم نظام HPLC مع الاعمدة التقليدية ذات الثقوب الواسعة ذات القطر الداخلى ٤ – ٥ ملليمتر ولو ان هناك ميل مستمر لاستخدام الاعمدة ذات الأقطار القليلة الاقطار الداخلية . ولقد استحدثت ثلاثة انواع من الاعمدة تسمى الاعمدة المملؤة ذات الثقوب الضيقة أو القليلة ، الاعمدة المملوءة ذات الانابيب الشعرية الدقيقة والاعمدة الشعرية ذات الانابيب المفتوحة . وجميعها تعرف او توصف على انها « اعمدة دقيقة الثقوب Microbore columns" وفى الوقت الحالى اتضح ان الاعمدة ذات الثقوب الضيقة اكثرها ملائمة للعمل الروتينى وكذلك ثبت ان اعمدة الـ HPLC التقليدية ضرورية بشرط ان تكون ذات اقطار داخلية قليلة .

المطلوب الحصول على كثير من الخبرات من جراء التحليل الروتينى تمكن من اختبار حقيقة ما يوجه لنظام الاعمدة ضيقة الثقوب من انتقادات . من المعلوم ان اجهزة HPLC ليست مناسبة بوجه عام للعمل بهذه الاعمدة حيث انها تتطلب تحويرات مكلفة جدا من قبل القائم بالتحليل .

من جهة اخرى يمكن بهذا الاسلوب توفير الكثير من التكاليف لصالح المستهلكون . من اوجه النقد كذلك ان تقليل حجوم منحنيات القياس Peak volumes تمكن من الكشف عن حدود منخفضة من المخلفات (زيادة فى حساسية الكتلة Mass sensitivity مما يستوجب دمج الاعمدة السابقة معا حتى يمكن التغلب وحل مشاكل الفصل الصعبة حيث تحقق هذه الطريقة الفعالة فصلا سريعا كما ان تقليل اقطار الاعمدة يسهل برمجة الحرارة . ولقد اظهرت الاعمدة ضيقة الثقوب مميزات واضحة للتوافق مع انواع مختلفة من طرق التحليل .

على الرغم من ان الكروماتوجرافى الغازى يعتبر تكنيك ناجح الا انه ما زال يقدم جديدا كل يوم عن طريق تحقيق مستويات كفاءة عالية . وهذا تحقق من جراءتحسين وتطوير تكنولوجيا الاعمدة والكاشفات . ولقد استقر الرأى على اختيار الاعمدة الشعرية واسعة الثقوب بالأقطار الداخلية التى تتراوح من ٣٢ر – ١ ملليلتر . وفى منطقة ٥٣ر ملليمتر وهذا يعتبر بديلا للعمود المعبأ . من اهم مميزات هذه الاعمدة السرعة وتكرار الحصول على نفس النتائج Reproducibility وخمول السطح والثبات الكيميائى والحرارى ونقص التسرب وسهولة التغييرات الداخلية فى الجهاز خاصة مع اعمدة السليكا المرتبطة مع الاوساط الثابتة ذات الروابط الكيميائية . ولقد أدت امكانية تعديل سمك الفليم (لأكثر من ٥ ميكرومتر) الى الحصول على اعمدة تمكن من تحليل مخاليط المواد شديدة التطاير او عالية الغليان وكذلك إمكان التحليل مع مختلف الاعمدة ذات السعات المختلفة . لقد ثبت ان الدمج بين الاعمدة التقليدية والمعبأة مع الاعمدة الشعرية واسعة الثقوب واستخدام الكشاف المندمج بين N/P/S (نتروجين / فوسفور / كبريت) ذات مستقبلا مشجعا .

هناك تكنيك اخر جديد يسمى الكروماتوجرافى السائل فائق الحد Supercritical fluid chromatography فى الاعمدة المعبأة والشعرية . ولو ان هذا التكنيك نفسه لا يعتبر جديدا بالمعنى المفهوم الا ان الاهتمام به بدأ يتعاظم فى الوقت الحالى واصبح المختصوص ينصحون باستخدامه فى تحليل مخلفات المبيدات . حيث ان الـ SFC لا يعانى من الحدود الخاصة بالتطاير كما هو الحال فى الكروماتوجرافى الغازى ، حيث يتمكن هذا التكنيك من تحليل المركبات المتحولة بالحرارة والغير متحولة بالوسائل الاخرى Underivatized وكذلك المواد الذائبة ذات الاوزان الجزيئية العالية بدرجة تفوق الكروماتوجرافى الغازى العادى . والعمود الشعرى فى تكنيك SFC يتوافق مع انواع عديدة من كاشفات الـ GC العادى و HPLC كذلك . وهناك دلائل على ان مقدرة الـ SFC تفوق الـ HPLC بخمسة اضعاف وكذلك سرعة التحليل تزيد بمقدار من ٥ – ١٠ امثال ما يحدث مع الـ HPLC . وهناك امكانية استخدام الـ SFC فى إستخلاص المخلفات المرتبطة فى عينات التربة والنبات .

لقد حلت طريقة الكروماتوجرافى على الالواح (TLC) محل الكروماتوجرافى الورقى استنادا الى صلاحيتها وبساطتها للتحليل الكيفى والكمى للمبيدات بالرغم من الصعوبات فى تمثيل البقع

مع توفر الاجهزة المتطورة والخدمات وقطع الغيار والمواد المستهلكة . وفى هذا المقام نود التركيز على اهمية وضرورة الاستمرار فى العمل وتطوير هذا الاسلوب وعدم تناسيه او اهماله .

من اكثر الطرق تشجيعا الكروماتوجرافى على الالواح المتطورة والذى يطلق عليه الطريقة الالية المتعددة المتطورة Automatic Multiple Development (AMD) وهو البرنامج المحسن لذلك الذى وضعه Perry والمسمى باسمه عام ١٩٧٣ . فى هذه الطريقة يتعرض لوح الـ TLC للعديد من المعاملات الكروماتوجرافية ، حيث يجرى على الكروماتوجرام من ١٠ – ٢٥ دورة منفردة ويزداد طول الدورة عن سابقتها بمعدل زيادة ثابت من ٣ – ٥ ملليمتر . وبين الدورات يتم ازالة الوسط المتحرك من الكابينة ثم يجفف اللوح عن طريق التفريغ فى الكابينة ثم معاودة تزويد الكابينة بالوسط المتحرك . غالبا ما تستخدم المواد الازاحية التى تتدرج فى قطبيتها . وهذا التكنيك يحدث ما يسمى بالتأثير المركز حيث تتكون حزم تمثل المركبات قريبة جدا من بعضها على الكروماتوجرام . وفى البرنامج الذى تضمن ٢٥ خطوة تستغرق كل العملية الكروماتوجرافية ٤ ساعات .

الطريقة الالية المتعددة AMD تسمح بتدرج الازاحة على السليكا جيل فى نظام HPTLC مما يغطى مدى واسع مع القطبية . والنظام الكامل الاوتوماتيكى متوفر حاليا على النطاق التجارى (CAMAG) . وتستخدم المركبات او المستخلصات على صورة شرائط بطول ٤ ملليمتر بالوسائل الالية ومن ثم يمكن تنفيذ ١٨ كروماتوجرام على لوح واحد فقط . وتقيم وتعرف الكروماتوجرامات باستخدام فاحص الالواح الكروماتوجرافية (TLC Scanner) المندمج مع رسام متعدد الالوان وحاسب آلى . التقدير الكمى لكل كروماتوجرام متعاقب يتم عن طريق قياس الانبعاث فى منطقة الضوء المرئى او فى نطاق الاشعة فوق البنفسجية على الموجات الضوئية المناسبة او بقياس الفلورسينس . فى هذا السبيل يميز المركب ليس فقط بالمسافة التى تحركها على اللوح ولكن بمعدل الامتصاص على الموجات الضوئية المختلفة . وتقييم لوح واحد به ١٨ كرماتوجرام بهذه الطرق تستغرق ٣٥ دقيقة لكل موجة ضوئية .

لقد استخدم هذا التكنيك بنجاح منقطع النظير فى المعامل لتقدير مخلفات المبيدات فى الماء الارضى وماء الشرب فى حدود تركيزات اقل من واحد جزء فى البليون ppb . كما يستخدم تكنيك AMD لتحليل المخلفات فى المواد النباتية بادماجه مع عمود HPLC الضيق المسامية الذى يعطى معدل انسياب مقداره ٣٠ ميكروليتر/دقيقة والذى يسمح بالإستخدام المباشر على لوح الكروماتوجرافى TLC .

السهولة والتوقعات Ease and Expectations :

مع كثرة الكلام عن الطرق المبسطة لتقدير المخلفات يجب توضيح مفاهيم بعض المسميات ، فمن المتفق عليه ان تبسيط طريقة التحليل مر بثورة كبيرة منذ فترة طويلة لأنه من الصعب ان يعرض القائمون بالتحليل انفسهم للنقد الذاتى العنيف . وليكن معلوما ان الفجوة بين التعقيد والتبسيط يمكن تجاوزها بتقليل الاحتياجات وهذا يجرنا للقول بان الطرق البسيطة لا يمكن ولن تكون ابدا بديلا للطرق المتطورة .

بعيدا عن العلاقة بين التكلفة والكفاءة نقرر ان المطلوب هنا هو تطوير طرق متكاملة لتقدير المخلفات تتميز بسهولة التداول دون الحاجة لاستخدام الاجهزة المعقدة . يجب التفرقة هنا بين الطرق المبسطة التى تعمل بشكل مرضى بواسطة ذوى الخبرة الكبيرة فى مجال التحليل وبين الطرق التى تتطلب مهارة اقل . الطرق التى تستخدم لتحليل العينات الحقلية يجب ان تحقق بعض المتطلبات الاخرى عن تلك التى تستخدم للاغراض الروتينية . ومن ثم يمكن القول ان الطرق المبسطة تستخدم اساسا لأغراض الغربلة Screening وليست كأساس للاجراءات والتحليلات الرسمية . لقد تم توصيف بنود وشروط الطرق التى يمكن اعتبارها مبسطة "Simplified" بواسطة لجنة مخلفات المبيدات (CCPR) عام ١٩٨٥ . ومن بين ٢٩٠ طريقة موصى بها من قبل الـ CCPR تم اختيار ٢٢ طريقة مبسطة تبعا لهذه المعايير . من الواضح ان معظم هذه المعايير يمكن تحقيقها بشكل مرضى من خلال وسائل قليلة مثل الكروماتوجرافى الالواح TLC والطرق اللونية " Colorimetry " .

فيما يلى معايير تقسيم طرق التحليل على انها مبسطة Criteria :

- استخدام كروماتوجرافى الالواح TLC والطرق الاسبكتروفوتومترية وكذلك الكروماتوجرافى الغازى الاساسى او HPLC فى خطوة التقدير .
- استخدام الحجوم البسيطة من المذيبات .
- لا تتطلب او تتطلب بشكل اولى عمليات التنظيف Clean-up .
- لا تحتاج او تحتاج للقليل جدا من الجواهر الكشافة .
- تكون الطريقة نشيطة او عالية الكفاءة بدرجة كافية تمكنها من الصمود ولو قليلا امام الظروف المعملية النموذجية .

لقد اصبح كروماتوجرافى الالواح TLC فعلا اسلوبا واسع الانتشار فى هذا المجال نظرا لاستخدامها الواسع بواسطة المحللين اللذين لا يملكون وسائل اخرى . وفى المقابل قل الاهتمام بالطرق اللونية Colorimetric methods مما يعد خسارة كبيرة فى مجال تحليل المخلفات . يتفق الجميع على ان نقص التخصص فى الطرق اللونية يمكن تعويضه فى حالات كثيرة ولو جزئيا عن طريق اختيار طرق متخصصة نسبيا لما قبل التنظيف وهى متوفرة حاليا . كذلك يجب الاهتمام مرة اخرى بالطرق التى اهملت مثل التقطير المرافق بالبخار او الاندفاع " Sweep " . ولسوء الحظ انه امكن تحقيق تقدم بسيط فى اتجاه تطوير اختبار بسيط للعينات الحقلية والتى لا تتطلب بالضرورة خبرة فى التحليل لاستخدامها . وعلينا ان ننتظر بالترقب ما سوف تسفر عنه تجارب استخدام الاختبار الورقى " Paper technique" وعلى سبيل المثال تذاكر الانزيم Enzyme tickets او تطوير الاختبارات الحيوية المعروفة بالـ Immuno-assays للاستخدام الميدانى خارج المعامل .

والآن جاء دور الكلام عن المجالات التى ما زلنا بعيدين عن تحقيق نجاحات حقيقية فيها . ؟

وهذه تتمثل فى عدم امكانية اجراء الاستخلاص الالى والتنظيف الالى للمستخلصات والتى تمكن من تبسيط الخطوات واسراع عمليات التحليل . فى هذا المقام يصبح من المثير للدهشة متابعة تطور استخدام الانسان الالى فى معامل التحليل ومدى تحقيق قيامها ببعض الخطوات الضرورية قبل التقدير النهائى وهذا يمكن اجراؤه بجهاز واحد او من خلال سلسلة من العمليات ويبرمج الانسان الالى بحيث يتوافق مع عمل اجهزة التحليل .

والسؤال الان ... على أى شئ نكافح ؟ على القائم بتحليل المخلفات عدم الاهتمام بمدى تكلفة الكشف عن الآثار من خلال عمليات التحليل . وعليهم الاهتمام بتأدية الواجبات المنوطة بهم خاصة تفسير ما يجدوه وتمثيل النتائج . وعليهم ايضا العمل على تطوير الطرق الموجودة فعلا . وهذا يزيد من كفاء ومقدرة معمل التحليل . يجب ان توضع معايير احصائية للتأكيد وقبول النتائج . ما زالت طرق الاسترجاع فى حاجة الى تطوير كبير وكذلك ضرورة اللجوء الى الاختبارات التأكيدية فى معامل اخرى . يجب ان يجرى ذلك بصورة الزامية اجبارية كأساسيات لوصف طرق التحليل خاصة اذا كانت لمركب واحد .

فى عام ١٩٨٥ عقد مؤتمر فى مدينة بتسبرج عرض فيه ١٢٠٠ بحث من قبل ٢٠٠٠ مختص فى مجالات التحليل من بينها ١٢ورقة فقط عن المبيدات . فى النهاية لم يمكن استنتاج ما اذا كنا نعرف كل شئ او لا نعرف شئ على الاطلاق فى هذا المجال .

REFERENCES قائمة المراجع

These references are given as recent examples only, and no lattempt has been made to achieve a fuller literature coverage of the topics treated in this paper.

1. Official Journal of the European Commuities, L 229, Vol. 23, 11-29, Aug. 30, 1980.

2. Bates, J. A. R. and S. Gorbach, Pure & ;Appl. Chem. 54, 1361-1450 (1982).

3. A. Ambrus and H. -P. Thier. Pure & Appl. Chem. 58, 1035-1042 (1986).

4. FAO/WHO, FAO Plant Production and Protection Paper 56, p. 4-5, Rome, 1984.

5. CCPR, Guide to Codex Recommendations Concerning Pesticide Residues, FAO/WHO, Rome a) Part 8, CAC/PR 8 (1985); b) Part 5, CAC/PR 5 (1984); d c) Part 6, CAC/Pr 6 (1984), d) Part 2, CAC/PR 2 (1985).

6. W. E. Westlake and F. A. Gunther, Residue Rev. 18, 175-217 (1967).

7. R. S. Nicolson, J. Assoc. Publ. Analysts 24, 27-39 (1986).

8. LGIFAP, Residue Committee, Doc. C. 14533, October 3, 1985.

9. FAO/WHO, CCPR meeting 1986, Room Document 9.

10. DFG, Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmittein, verl. Chemie, Weinhim, Abschnitt XI (1982).

11. J. Sherma and G. Zweig, Anal, Chem. 57, 1R-15R (1985).

12. R. J. Hemingway et al., Pure & Appl. Chem. 56, 1131-1152 (1984).

13. J. R. Gant and P. A. Perronne, Intern. Clinical Prod. Rev. 5, No. 3, 40-47 (1986).

14. D. McBlane and J. R. Benson, Eine Reversed-phase-Säule mit einem C18-derivatisierten polymerd, ict Handelsgesellschaft, Antoniterstr. 27, D-6230 Frankfurt 80.

15. R. Gill and B. Law, J. Chromatogr. 354, 185-202 (1986).

16. H. M. McNair, M. W. Ogden and J. L. Hensley, Intern. Lab. 16, No. 1, 14-21 (1986).

17. O.L. Duffy, Intcrn. Lab. 16, No. 3, 78-87 (1086).

18. R. T. Wiedemer, S. L. McKinley and T. W. Rendi, Intern. Lab. 16, No. 4, 68-77 (1986).

19. W. Blab, private communication (1986).

20. C. M. White and R. K. Houck, J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 9, 3-17 (1986).

21. S. W. Weight and R. D. Smith, J. High Resolut. Chromatogr, Chromatogr, Commun. 2, 73-77 (1986).

22. P. Capriel, A. Haisch and sh. U. Khan. J. Agric. food Chem. 34, 70-73 (1986).

23. T. E. Beesley, J. Chromatogr, Sci. 24, 525-531 (1985).

24. G. BEcker, D. Eichler, H. -G. Nolting and H. -P. Thier, Die Dünnschichtchromatographie in der Rückstandsansalytik von Pflanzenschutzmitteln und Metaboliten, DFG-Forschungsblelricht, in press.

25. D. E. Jaenchen, in R. E. Kaiser (ed.), Proc. 3rd Intern. Symp. Instrumental High-Performance Thin-Llayer Chromatography, W¨rzburg, West Germany, April 17-19, 1985. p. 71-82, Inst. for chromatography, D-6702 and D¨rkheim, W. Germany (1985).

26. K. D. Burger and H. Tengler, in R. E. Kaiser (Ed.), Planer Chromatoxraphy, vol. I. P. 193-203, dHuethig Verlag, Heidelberg, Basel. New York (1986).

27. K. D. Burger, private dcommunication (1986).

28. J. R. Strimitis and G. L. Hawk (Ed.), Advances in laboratory Automation Robotics 1985, Zymark Corporation, Hopkinton, MA, USA.

29. C. H. Lochmüller, K. R. Lung and M. R. Cushman, J. Chromatogr. Sci. 23, 429-436 (1985).

30. K. W. C. Burton, W. O. George and B. C. Thomas, Analyt. Proc. 22, 164-168 (1985).

DDFG = Ceudtche Forschungallgemeinschaft, Postfach 20 50 04, D-5300 Bonn 2.

GIFAP = Groupment International des associations Vationles de Fabricants de produits Agrochimiques, Avenue Hamoir 12, B-1180 Brussels.