الفصـل الثانى

* نوعية مستحضرات مبيدات الآفات: السلامة أو الضمان.
* النقاط المحددة لجودة المنتج.
* الاستخدام الآمن وعلاقته بالمستحضر.
* تجهيز ومواصفات المستحلبات المركزة.
* ثبات مستحضرات المبيدات أثناء التخزين.
* التغيرات الطفيفة فى المستحضرات.
* التأثيرات الضارة لمذيبات مستحضرات المبيدات على النباتات.
* المستحضرات ذات الانفراد المتحكم فيه.
* الفاعلية البيولوجية المثلى من خلال المستحضرات.

obeikandl.com

obeikandl.com

نوعية مستحضرات مبيدات الآفات : السلامة أو الضمان

(١) مقدمة Introduction

من أولويات أهداف المشتغل بالمبيدات توفير مركبات ذات نوعية جيدة تقابل احتياجات المستهلك ويمكنه من استخدامها بأمان وفاعلية. ويعتبر تصميم المستحضر وعملية تصنيعه من الخطوات الحرجة فى تطوير المبيد. واذا حدث أى خطأ خاصة عند مستوى المستهلك تزداد التكاليف المباشرة بدرجة عالية. وكذا التكاليف الغير مباشرة (من خلال التكاليف السالبة فى الشركة المنتجة والتسويق) والتى قد تؤدى الى الخراب خاصة اذا طلب استعادة المركب بواسطة الشركة المنتجة أو تقرر تعويض الزراع عن الأضرار التى حدثت للنباتات ... وهكذا .

عندما نتأمل فى موقف الشركات الكبيرة التى تتعامل فى المبيدات لتأكدنا من أشياء عديدة مشتركة وشائعة مثل تواجد أقسام البحوث والتطوير الكبيرة والديناميكية(R & D) وتوفر وحدات للعمليات التكنولوجية والانتاج والعديد من متخصصى التوكسيكولوجى ومجموعات التسجيل وأقسام التسويق والتمويل وغيرها من الأقسام المشاركة فى هذا العمل الضخم. كما توجد فى هذه الشركات مجموعات للتحكم فى جودة المنتجات والبعض به أقسام سلامة وضمان النوعية وجميعها فى موضع اتهام رسمى. وفريق

M . I . Edwards

ICI Agrochenical, Fernhurst, Surrey, England Gv2g 3JE.

الجودة هذا يعمل فى الشركة لأهمية تحقيق وضمان نوعية جيدة كما أن عليهم اصلاح أية أخطاء. أما تكلفة هذه الأقسام بما فيها وحدات المراجعة تتمثل فى الضمان والسلامة الأولية لوقاية أنفسنا من الصعوبات التى قد تنجم دائما من جراء عدم الاستخدام الصحيح من البداية "Right-First-time" . والاجابة الحقيقية والأقل تكلفة تتمثل فى منع هذه المشاكل منذ الوهلة الأولى وفى أول مكان يستخدم فيه المركب وتطوير طرق تأكيد جودة المنتج من خلال التصميم المناسب ونظم التصنيع والمراقبة والاستكشاف. ومن ثم يجب أن نرسخ مفهوم أن الهدف من سلامة النوعية أو الجودة للمنتج تعنى تقليل ومنع الأخطاء ودفع مفهوم وضع المركب من البداية فى المكان والوقت المناسب "get it right-First-time" .

(٢) مفاهيم النوعية / الجودة والتعريفات Quality concepts and definitions

عندما يقبل شخص ما مسئولية العمل فى الجودة / النوعية .. فعليه أن يقبل العديد من ردود الأفعال بداية من الاعجاب بما يقوم به الى الرفض الى غير ذلك من مصادر الازعاج. ومازال بعض المديرين يعتقدون أن النوعية تعنى التحكم فى النوعية أو الجودة ما يعنى آلاف العينات التى يجب أن تحلل والتى تصمم لجعل الانتاج مقبولا. ولكن معظم المديرين المتنورين على دراية وفهم أن النوعية تعنى معانى كثيرة وعريضة تتعدى حدود اختبارات الجودة الى أسلوب ادارة الانتاج وضمان سلامة النوعية وهذا ما يطلق عليه الادارة الكلية للنوعية Total quality management .

والعمل فى مجالات الكيميائيات الزراعية الحديثة له استراتيجية خاصة تعتمد على مجموعة من السياسات والأهداف تحقق الوظائف المختلفة المنوطة به بما فى ذلك جودة المنتج (أحيانا جزء من سياسة الانتاج) . ويمكن تحقيق جودة الانتاج من خلال سياسة السلامة والضمان للنوعية وكذا من خلال المعايير والارشادات المعضدة. والآن توجد العديد من الشركات تعنى بدرجة كبيرة بالكفاءة الكلية للعمل المنوطين به.

وهذا يصف العملية الكلية والأساسيات التى تستخدم لتحقيق كفاءة عالية وبتكاليف قليلة. وهذا يدخل ضمن الفلسفة الشاملة التى تركز على تحسين نوعية كل ما تنتجه الشركة والتى تستهدف ارضاء المستهلكين بارساء مفاهيم «المنع وليس الكشف» بمعنى «انتاج المركب بنوعية جيدة من البداية get-it-right-First-time » مع دوام التحسين. وهذا يتضمن كل قطاع الأعمال بما فيها كيمياء المستحضرات والتحليل بالاضافة الى ضمان الجودة نفسها.

المفهوم الأساسى لسلامة النوعية / الجودة أن جودة المنتج لا تتحقق فقط باختبار العينات من المنتج النهائى. ولكن الفهم الكامل وتقييم الجودة يمكن تحقيقه فقط عن طريق أخذ جميع العوامل المسئولة عن الجودة فى الاعتبار. أما الأهداف الأساسية لسلامة النوعية Quality assurance (QA) تتحقق عندما تعرف جميع العمليات والطرق وتستخدم بسلامة وبأسلوب صحيح لانتاج المركب النهائى الذى :

أ ـ تم تصنيعه بالطرق المتخصصة السليمة.

ب ـ يحتوى على المواد الفعالة الصحيحة بنسب سليمة بما يتفق مع المواصفات المطلوبة من قبل المستهلك.

جـ ـ يعبأ فى العبوات المناسبة.

د ـ عرّف وحدد بطريقة صحيحة وملصق به بطاقة التعريف.

هـ ـ خزن وتداول بطريقة سليمة تضمن النوعية طول فترة حياة المنتج.

* **ضمان الجودة** Quality assurance : تعنى مجموع كل المعايير والطرق التى يجب اجراؤها للتأكد من تحقيق النوعية المطلوبة، وهذه تشمل التصميم الجيد للمنتج والطريقة الجيدة للتصنيع (وهذه نفسها تشمل اختبارات الجودة) واستكشاف الجودة (جدول ١).

(٣) ضمان الجودة فى كيمياء المستحضرات Quality assurance in Formulation chemistry

أى مركب كيميائى زراعى جديد يتبع دورة الحياة العامة "Life cycle" ابتداء من كيمياء الاستكشاف Explaratory chemistry (والاختبارات الحيوية) وخلال التطوير وحتى الانتاج الأولى (المادة الفعالة والمستحضر) والانتاج الفعلى والتوزيع والتسويق ثم الاستخدام. وضمان الجودة تشمل تصميم المركب (العمليات المعملية الجيدة) وعملية التصنيع الجيدة (التحكم فى النوعية) وجميع عمليات التدقيق من وقت الاكتشاف وحتى الاستخدام.

ان كيمياء المستحضرات (كيمياء التحليل) تعتبر كمدخلات أساسية طوال حياة المنتج بداية من تجهيز مستحضرات بسيطة للاختبار عند مرحلة الاستكشاف الأولى، تطوير واختبار المستحضرات على نطاق المعمل، اختبارات العبوات، تحديد وتجهيز المستحضرات النهائية على نطاق واسع بما يتمشى ويتناسق مع عملية التطوير، التعضيد الفنى خلال انتاج المركب النهائى، التعضيد الفنى خلال استخدام المركب فى الحقل وحل المشاكل وتفنيد الادعاءات والانتقادات (جدول ـ٢).

ولسنا فى مجال تناول بروتوكولات ومحتويات برامج سلامة جودة المركب فالعديد من الشركات أعدت كتالوجات وكتيبات تحتوى على هذه المعلومات. ولكن يمكن القول أن العديد من هذه الشركات مازالت تركز على الطرق التقليدية لاختبارات جودة المنتج، وهناك القليل الذى يهتم بتناول عملية التصنيع الجيدة. والمشكلة الحالية تتمثل فى أن تصميم جودة المنتج (بما فيها العبوات) والنقل الناجح من مستوى المعمل الى المصنع فى غاية الأهمية ويتطلب أسلوب متحكم فيه من قبل كيميائى المستحضرات. ومن الضرورى التأكيد وبوضوح على ضرورة أن يكون تصميم انتاج المركب سليما من قبل وضع مواصفاته مع الصانع والا برزت مشاكل لا حصر لها قبل وبعد التصنيع.

جدول (١) : ضمان الجودة Quality assurance (QA)

جودة التصميم	+ جودة الانتاج	+ جودة الاستكشاف

* جودة التصميم .. تشمل Quality of design

كفاءة المركبEfficacy ، تحمل النبات tolerance ، ثبات المادة الفعالة والمستحضر stability ، نقاوة وتماسك المادة الفعالة purity & consistency ، كفاءة عملية الانتاج product process ، العبوات Packs ، البطاقات Labels .

* جودة الانتاج .. تشمل Quality of production

- عملية التصنيع الجيدة good manufacturing process من خلال العمليات الموصفة والمواصفات، التعليمات والطرق الواضحة، توصيف المواد الخام والدمغة والشوائب، التدريب، منع التلوث العرضى.

- التحكم فى الجودة Quality control : من خلال الطرق السليمة لأخذ العينات وصلاحية طرق الاختبار والمواصفات وطرق التصفية، التدريب، المواد القياسية.

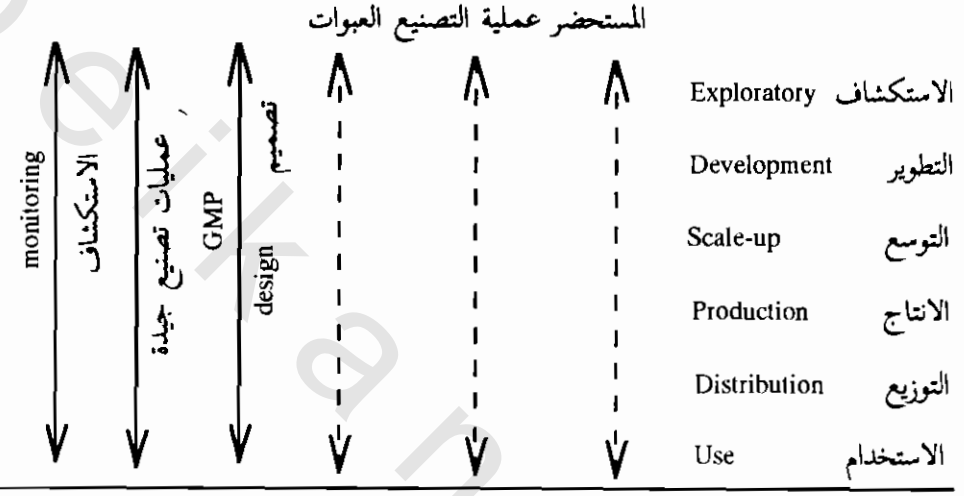
* جودة الاستكشاف وتشمل Quality monitoring

التفتيش والتقييم وطرق كتابة التقارير، المتابعة، اجراءات التصحيح.

جدول (٢) : كيمياء المستحضر وضمان الجودة

Formulation chemistry & Quality assurance

دورة حياة المنتج النهائى	كيمياء المستحضر	
	المدخل الى التصميم	احتياجات ضمان الجودة QA



جدول (٣) : اعتبارات الجودة وتصميم عملية التصنيع (بعض الأمثلة).

* تقييم المادة الفعالة فى المنتج product (AI) evaluation

اختلاف المادة الفعالة، فترة حياة المركب، مواصفات التصنيع، نظام توافق العبوات والشوائب.

* تطوير العبوات والتعبئة packaging development

التوافق بين المركب والعبوة، مقاومة الضغط أو الكبس، مقاومة الظروف المناخية، احكام الغلق المناسب وكذا ملاءمة البطاقة.

* تطوير المستحضر والتصنيع Formulation and process development

الكفاءة البيولوجية، تصميم التجارب، طرق معملية ملائمة، عمليات تصنيع مستمرة وآمنة، المواصفات.

* الاستكشاف monitoring

طرق ملاءمة المركب، التسجيل والملفات

وسلامة الجودة خلال تصميم المنتج يجب أن تؤكد على أن المنتج الزراعى معروف تماما من حيث الفعل البيولوجى، التطبيق السليم الفعال، الثبات الجيد، نوعية جيدة من العبوات، مواصفات التصنيع .. وهكذا (جدول ٣).

المتطلبات الأساسية للجودة والطرق المعضدة لها يمكن جدولتها وتعريفها لتحديد أى العوامل استكملت بما يحقق التقييم الجيد للمركب والعبوة وتطوير المستحضر والتصنيع وكذا العبوة لتحقيق ثبات المركب وبالاضافة الى ذلك توفير سجلات تعضد الموافقة على المنتج. والجودة على أساس التصنيع الجيد مطلوبة لنقل المستحضر من مستوى المعمل الى المصنع. وهذا يتطلب طريقة تصنيع واضحة آمنة ومحددة يمكن التحكم فيها واستكشاف كفاءتها.

(٤) تحديات الجودة لكيميائى المستحضرات والصانع QA challenges

هناك ضغوط واتجاهات فنية وغير فنية تزداد يوما بعد آخر على القائمين بتصميم جودة المركب والصناع .. وفيما يلى بعض الأمثلة لهذه الضغوط (جدول ٤). وهذه القائمة المختارة من التحديات الفنية وغير الفنية تؤكد تزايد تعقيدات تأكيد سلامة الجودة مما يستدعى ويؤكد ضرورة أن ننظم أنفسنا جيدا فى المستقبل لملاحقة أية تغيرات وهى كثيرة.

جدول (٤) : التحديات الفنية Technical Challenges

* المادة الفعالة AI

ـ التعقيدات مثل تكوين المشابهات ووجود الشوائب.

ـ التحكم فى عملية التصنيع ومثال ذلك تأثيرات التغيرات الطفيفة التى قد تطرأ على العملية عند تجهيز المستحضر أو عند توصيف الشوائب.

ـ المواصفات ومدى ملاءمتها لرجل المستحضرات والصانع.

* المستحضر Formulation

ـ التعقيدات الناجمة عن تعدد المركبات فى المستحضر وتعدد نوعية المستحضرات (SC/EW)

ـ الثبات واختبارات المتابعة وتعريفات منظمة الأغذية والزراعة FAO فى مجال البطاقات.

ـ الاختبارات وتعقيدات تحليل المشابهات (الأشكال الهندسية)، الاختبارات الطبيعية (نسبة الاتربة فى المحببات WG ، التفتيت .. الخ)، الاختبار الاولى المعقد (SC'S).

ـ المواصفات الملائمة للصانع والبائع والمستهلك.

* العبوة Pack

ـ التعقيدات كما فى ايجاد مواد جديدة مثل البولى ايثيلين والعبوات القابلة للذوبان فى الماء.

ـ التوافق.

obeikandl.com

ـ التصميم.

* كفاءة عملية تجهيز المستحضرات Formulation process capability

كفاءة نقل المستحضرات المعقدة من مستوى المعمل الى حيز التصنيع (الملاءمة/التحكم/التحسين)

جدول (٥) : التحديات غير الفنية Non-technical challenges

* تزايد المتابعة والرقابة Increasing controls من قبل جهات المتابعة المنتظمة والدورية، الهيئات الدولية مثل FAO وتلك المعنية بشئون البيئة.

* تزايد طلبات المستهلك فى اتجاه Increasing customer demand ثبات المركب وتسهيل التطبيق وتوفير معلومات أكثر عن تركيب المركب وتأثيراته، أدلة ومواثيق تؤكد توافق المنتج مع نظم الجودة ومعاييرها الدولية كما فى البروتوكول.

* تزايد طلبات رجال الأعمال Increasing business demands لاستمرار العمل بكفاءة ولمدة طويلة.

(٥) سلامة الجودة فى عملية الادارة Quality assurance to total quality management

ان النظرة الضيقة لمفهوم سلامة وتأكيد الجودة QA تشير الى كارثة من جراء زيادة التكاليف الضرورية لتأكيد مستويات الجودة القياسية والمقبولة وكذا توفير نظام فعال للتحكم والمتابعة. أما النظرة الواسعة للموضوع تؤكد على ايجابية الخطوات المتبعة والتى ستؤدى حتما الى زيادة كفاءة المنتجات وزيادة المبيعات. واذا سلمنا بأن عملية الادارة والتخطيط فى شموليتها تعنى ارضاء المستهلك فان كل نقطة من نقاط الانتاج بداية من البحوث التمهيدية من قبل رجال المستحضرات والقائم بالانتاج ستؤثر بكفاءة وفاعلية فى جودة المنتج النهائى (من حيث النوعية ـ التكلفة ـ وقت تسويق المنتج) كما هو واضح فى جدول (٦).

جدول (٦) : من جودة المنتج QA الى ادارة جودة العمل TQM (نوعية الأعمال) .

* ادارة أعمال الجودة Total quality management ترضى المستهلك من خلال :

ـ التركيز على متطلبات المستهلك	Focussing on the customer
ـ التصميم الصحيح ومنذ البداية	Right First line
ـ المنع وليس الكشف	Preven tion not detection
ـ التحسين المستمر	contineous improvement
ـ الجميع مسئول عن الجودة وسلامتها	Everyone being responsible

obeikandl.com

النقاط المحددة لجودة المنتج Regulatory aspects of product quality

مقدمة Introduction

نحن الآن فى أواخر التسعينيات التى تتميز بالحاجة الشديدة والمطالب الملحة من جانب العامة والمستهلك والجهات المنظمة والمسئولة عن تشريعات جودة الانتاج بدرجة تفوق أى وقت مضى. جميعنا نواجه فرصا عديدة من الجهات الرسمية وكذلك من النواحى الانسانية للمساعدة والاسهام فى اطعام السكان فى ظل الزيادة الرهيبة فى التعداد. وفى المقابل تواجهنا أهداف ومتطلبات غاية فى الصعوبة تتمثل فى جعل العامة اللذين لديهم شكوك فى طبيعة عملنا مقبولة ومن ثم وجب العمل بجدية حول تحقيق جودة الانتاج وهذا هو مغزى جميع المجهودات. النجودة فى كل شئ نعمله .. الجودة فى المستحضر الطبيعى والكيميائى وفهم كامل لجميع منتجاتنا .. الجودة فى الأمان والصحة والمواصفات البيئية .. والجودة فى قيمتها للعالم.

ونتساءل ما هى أوجه الارتباط المتعددة بجوانب الجودة : أكثر وأفضل جودة More and better وأسرع Faster مع أقل المصادر Less resources ؟

John A. Gardiner
Manager Global Registration of Regulatory affairs
Du-pont Agricaltural products Department
Wilmington, Delaware 1989 8 USA

والاجابة فى غاية السهولة .. نعم كل هذه الجوانب لصيقة الارتباط مع بعضها فى عالم تسوده المنافسة الرهيبة. هذه لا تمثل مجرد تحديات للصناعة فقط ولكن مسئولى التشريع والمراقبة يواجهون نفس الضغوط حيث أن العامة يطلبون ويتطلعون لمزيد من الجودة وبيانات أكثر تفصيلا وعمقا عن المنتج. ونحن ممثلى الصناعة نود لهذه المتطلبات أن تتحقق سريعا. فى النهاية يبدو أن الوكالات المعنية ليست عندها مصادر كافية. والرسالة التى أريد أن أوجهها فى هذا المقام تقول أننا عندما نغير فى منتجاتنا لا نتوقع أن تحدث موافقة فورية من قبل الوكالات القومية لأن هؤلاء الناس يجابهون نفس الصعوبات والمشاكل التى نواجهها بالاضافة إلى أن العديد من الأعباء والأعمال الرسمية المنوطة بهم ذات طبيعة خاصة. لذلك يجب على الشركاء اعطاء مسئولى التسجيل فى شركاتهم الوقت الكافى للحصول على الموافقة الرسمية على المنتج أو المستحضر الجديد. وكلما كان هذا الوقت متسعا كلما كانت خطوات التسجيل وقراراته مريحة ومفيدة لجميع الأطراف.

يتناول هذا الموضوع جانبين رئيسيين : الأول يتعلق بالأساسيات التى تحدد الطلبات الخاصة بتحقيق الجودة والثانى يتعلق ببعض الأمور الخاصة التى تؤثر على مسار ونتيجة ما تقوم به الصناعة والهيئات الأخرى فى هذا السبيل.

ونود هنا التذكرة بمقولة السيد David Seaman الشهيرة : «نحن لا نبيع المركبات والمنتجات فقط : نحن نبيع الثقة والكمال».. ويظل التساؤل قائما : «كيف نعمل الأشياء بصورة أفضل ؟».

* المتطلبات الأساسية Typical requirements

يوضح الجدول (١) بشكل واسع بعض المتطلبات الأساسية التشريعية. بداية ماذا يحتوى المركب what does the product contain? .. يبدو هذا سؤالا بسيطا ولكنه فى الحقيقة مطلبا غاية فى التعقيد. بمفهوم وعقلانية يجب أن نكون قادرين على اعطاء

السلطات التشريعية مكونات المكونات حتى مستوى ١,٠٪. وبمجرد أن توضع الشركة ضمن قوائم التشغيل يفترض أن تتسم بياناتها بالدقة. يجب تغطية جميع نواحى مواصفات ومكونات المادة الفعالة والمواد الاضافية الخاملة والشوائب وفى بعض البلدان يكون مطلوبا معرفة مصدر المواد الخاملة. لقد حققت مواصفات FAO والطرق القياسية CIPAC اسهامات كبيرة لاقتسام وتبادل التكنولوجيا مع جميع الدول ورفع جودة المواصفات. وهنا تجدر الاشارة فقط لأهمية الثبات أثناء التخزين.

فى بعض الدول ـ مثل اليابان ـ يعتبر مكان الانتاج من ضمن متطلبات التسجيل. ان مجرد تغيير مكان الانتاج يتطلب موافقة مسبقة من الوكالة المعنية بالموضوع.

فى جميع الدول الكبرى يجب على الشركات توضيح كيف وبأى طريق أو عملية تتم صناعة المركب. هذا بالطبع يعطى دليلا قويا عن أى شوائب موجودة فى العملية. بعض الدول .. وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA تفعل ذلك .. تضع فى الاعتبار تقييم نظرى عما قد يحدث فى حالة حدوث خلل فى العملية : هل سيحدث انفجار؟ هل ستنتج شوائب جديدة؟.

العمليات المعملية الجيدة good laboratory practices (GLP) : هل البيانات والمعلومات التى زودت بها السلطات الحكومية جهزت من قبل أناس على مستوى عالى من الكفاءة والتوعية استخدم فيها طرق علمية مناسبة؟ هل جميع البيانات تم توثيقها جيدا؟ هل نستطيع اثبات ذلك؟ هل تستطيع الوكالة الاعتماد على هذه البيانات؟ ماذا عن وضع الشوائب خاصة عند الانتاج التجارى؟ أسلوب الـ GLP ليس مطلوبا فى كل دول العالم ولكن بعض الدول الكبرى تصمم على هذا الشرط. وجميعكم تتفقون معى على أن جميع الدراسات التوكسيكولوجية والخاصة بالمخلفات والبيئة والسلوك البيئى جميعها أجريت تحت الظروف المعملية الجيدة. حيث أن النسبة المئوية للمادة الفعالة وشكل الشوائب عند التصنيع التجارى ترتبط مباشرة مع تقدير الخطر يكون الرجوع للـ GLP فى هذا الوضع مفهوما.

والآن .. جاء دور السؤال الهام والمحدد : متى يجب احاطة الحكومة المحلية؟ وهل هى مجرد احاطة أم هى التقدم الرسمى لجهات التسجيل الرسمية عن أى تغير حدث قبل الحصول على الموافقة على التسجيل؟ هذا يعنى بالطبع تأخير فى الحصول على التسجيل. وفى هذا المقام توجد اختلافات من دولة لأخرى وعلى جهات التسجيل والتشريع معرفة ماذا يفعلون. انهم بحاجة لاصدار أحكام وتقييم مواقف جيدة. لقد وضعت الـ EPA ارشادات رسمية عن مكونات الاحاطة البسيطة فى مقابل المتطلبات قبل الموافقة على التسجيل. ان أى تغير فى مصدر المادة الخام على سبيل المثال تعتبر احاطة بسيطة. أما تغيير المادة الخاملة الاضافية تتطلب موافقة مسبقة من الـ EPA . لذلك يعتبر الاتصال القريب بين الصناعة والبحوث ومسئولى التسجيل ضرورية لعمل الاحاطة المناسبة للوكالات المعنية عن التغيرات فى جودة المنتج.

ان استعراض محتويات الجدول رقم (١) يوضح الكم الضخم من المجهودات الانسانية المطلوبة طوال الوقت لتعريف وتجهيز المستندات والاستنتاجات الأولية للوكالات المعنية بالتسجيل وكذا جعل كل المحتويات فى صورة حديثة وبأسلوب مقبول. لايجب تجاهل هذه الجزئية وبعض الدول تعضدها بقوة القانون وتفرض عقوبات على من لا يتبع التعليمات والمتطلبات القومية فى هذا الشأن.

جدول (١) : المتطلبات الأساسية Typical requirements

* ماذا يحتوى المركب؟
* أين ينتج المركب؟
* كيف ينتج المركب؟
* هل البيانات ناتجة عن دراسات أجريت تحت الظروف المعملية الجيدة GLP ؟
* أى نوع من التغيير يتطلب احاطة الحكومة؟

* **القوى الدافعة الحالية** Current driving Forces

يوضح جدول (٢) أن تقدير الخطر Risk assessement من أول المتطلبات التشريعية الخاصة بالتسجيل فى جميع أنحاء العالم. ويشمل ذلك جميع أنواع تقديرات الخطر مثل تعرض العمال، الخطر الحاد، التعرض الغذائى، الخطر المزمن واذا كان ممكنا تشوهات المواليد. وهناك تقدير الأخطار على الطيور والكائنات المائية والنباتات الغير مستهدفة وهكذا. معظم هذه التقديرات تعتمد على مفهوم حد الأمان. وبتعبير آخر يتم اجراء تجارب معملية مناسبة ووضع المستويات عديمة التأثيرات، وهناك حد اضافى للأمان يتمثل فى اضافة ١٠٠ مثل للمستوى عديم التأثير للتأكيد وضمان الأمان على الانسان والبيئة. بعد ذلك يأتى ما يعرف بالسيطرة على الخطر Risk management ... من خلال لغة التخاطب على البطاقات وكذا الحدود التشريعية مثل نوع الملابس الواجبة أن يرتديها القائم بالتطبيق، والتعرض يجب ألا يتعدى الكمية المقبولة.

ربما يكون من أهم النقاط تلك المتعلقة عما اذا كانت البيانات المقدمة مبنية على أساس الاختبارات التى أجريت وكذلك على المركب التجارى. واذا كانت المواد التى استخدمت فى الحالتان واحدة كان ذلك مدعاة للثقة بتقدير المخاطر والسيطرة عليها. اذا حدث تغيير فى الشوائب أو كانت على وشك التغيير فان احتمالات حدوث تغييرات فى كيفية تقدير المخاطر تكون موجودة. لذلك يعتبر الاشراف على المنتج فى غاية الأهمية ومن ثم تقوم الشركات ببذل مجهودات مضنية لتوحيد مواصفات المركبات التى تنتجها وتعديلها دائما. وقد يحدث نفس المركب أخطارا كبيرة فى حالة انتاجه بواسطة شركة أخرى وهذا يرجع لوجود الشوائب وعدم الالتزام بالمواصفات الاساسية من قبل الشركة الوافدة.

من الأمور الدافعة والضاغطة لتقدير الأخطار تلك التى تتعلق بالمواد الاضافية الخاملة (جدول ٣). لدى وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA أكثر النظم تقدما فى هذا المجال،

كما توجه الاهتمام لضرورة الالمام بكل المعلومات عن المواد الخاملة وكذلك اعادة تسجيل المواد الفعالة تحت القانون الفيدرالى للمبيدات (FIFRA ـ ١٩٨٨). فى أمريكا يجب أن تكون المادة الخاملة التى تستخدم على المحاصيل الغذائية معفاة من معيار الحد المسموح به من المخلفات Residue tolerance أوله حد مسموح موصف (فى القليل جدا من هذه المواد). ولقد ضمت قائمة EPA ١٢٠٠ مادة خاملة، ومنذ سنوات قليلة مضت تم تقسيمها فى أربعة قوائم .. تضم القائمة الأولى ٥٧ مادة خاملة ذات تأثيرات توكسيكولوجية تبعا لمعايير الوكالة الأمريكية ويتعامل مسئولى التسجيل مع هذه القائمة بأسلوبين الأول يتضمن اعادة الاختبارات الفورى مما يكلف كثيرا أو توضع كلمات على البطاقة تشير الى خطورتها مثل «هذا المنتج يحتوى على المادة الخاملة السامة». وتعمل الـ EPA جاهدة على ايقاف استخدام هذه المواد تماما وهناك أدلة على أن ماتبقى منها فى الاستخدام لايتعدى أربعة مواد.

تضم القائمة الثانية حوالى ٧٥ مادة خاملة وتميل الـ EPA الى اعطاء أولويات كبيرة لاعادة اختبارها. ومازالت بعض الاختبارات جارية على بعض من هذه المواد ولكن معظم الشركات تحاول الابتعاد عن مركبات هذه القائمة نظرا للتكاليف العالية لاعادة الاختبار. وتحتوى القائمة الثالثة على ٨٠٠ مركب وليس عليها محاذير توكسيكولوجية مباشرة ومن ثم لاتوجد شكوك لتوقع أى مشاكل منها. ومن ثم تعطى أولويات قليلة من قبل الـ EPA بينما القائمة الرابعة تضم ٣٠٠ مادة خاملة ذات احتمالات خطر أقل ما يمكن مثل أنواع الصلصال وغيرها. ونتوقع أن تنتهى الـ EPA من تسجيل جميع المواد الفعالة وكذلك المواد الخاملة بنهاية هذا القرن.

تختلف نظرة الدول الأوربية فيما بينها للمواد الخاملة ونعتقد أن المجهودات ستتركز فى الفترة القادمة على إعادة تسجيل المواد الفعالة ولن تؤخذ اعتبارات صارمة عن المواد الخاملة حتى نهاية التسعينيات وهو نفس التوقيت مع الـ EPA فى أمريكا. بالنسبة للمواد الخاملة الجديدة ستواجه صعوبات شديدة ومما يؤكد ذلك أنه منذ العمل

بتعليمات الـ EPA فى ابريل ١٩٨٧ وحتى الآن لم تسجل سوى عشرة مواد خاملة، لأن المادة الخاملة الجديدة تتطلب بيانات خاصة بالسمية والسلوك البيئى بما يكلف على الأقل نصف مليون دولار للمادة الواحدة.

جدول (٢) : القوى الضاغطة Driving Forces

* تقديرات المخاطر/نظام الشوائب
* التخلص من العبوات
* تعرض العمال
* الاحتياطات الخاصة بتعليمات البطاقة
* التحكم فى الانجراف بغرض تقليله
* طرق التطبيق الجديدة

تمثل المواد الخاملة نسبة مئوية كبيرة من مكونات المنتج النهائى ولذلك يعتبر تواجد المعلومات الأساسية عنها ذات ضرورة لتقدير الخطر وكذلك لمواءمة المتطلبات التشريعية.

جدول (٣) : المواد الخاملة Inerts

* فى أمريكا كل مواد القائمة الأولى ماعدا أربعة تم شطبها
  ـ مازالت البرامج مستمرة مع القوائم ٢، ٣، ٤
* فى السوق الأوربية المشتركة تركز الجهود على المواد الخاملة بنهاية التسعينيات
* من الصعوبة اجراء تصفية جديدة على المواد الخام

obeikandl.com

لقد حدثت مواقف متعددة تجاه التخلص من العبوات فى جميع أنحاء العالم. فقد صدرت عن هيئة NACA الأمريكية نشرة خاصة بالتخلص من العبوات ذات أهمية خاصة نظرا لضيق الأرض فى أمريكا فان هناك تردد فى الولايات لقبول عبوات المبيدات الفارغة وستزداد مشاكل هذه العبوات عاما بعد آخر. وفى المستقبل القريب سيوقف بيع المبيدات فى عبوات البلاستيك.

فى ولاية المسيسيبى صممت أحواض لجمع العبوات فى ثمانية مواقع وهناك نظام ثلاثى لغسيل العبوات أو الغسيل مع الضغط العالى للحصول على عبوات مقبولة للتخلص. لقد تم جمع ٢٨٠٠٠ رطل من عبوات البلاستيك خلال ستة شهور عام ١٩٨٩ وأعيد تجهيز هذه المواد وعمل عبوات جديدة جرى اختبارها ميدانيا عام ١٩٩٠ . ولقد وضعت خطط لتنفيذ هذا العمل فى ستة ولايات أخرى مينوسوتا وايوا وايللنوى وفلوريدا وأوريجون وتكساس.

ان خطط معرفة تعرض العمال وتوفير الأمان لهم يلقى الاهتمام على المستوى العالمى من جانب مسئولى الصناعات الكيميائية .. فى أمريكا يوجد قانون خاص بأمان التعرض المهنى والصحة. نركز هنا على العمال الذين يستخدمون المبيدات فى الحقل وهم القائمون بالخلط والتحميل والقائم بالتطبيق وعمال الحصاد. فى كاليفورنيا تحترم وتعضد القوانين الخاصة بعمال الزراعة وتعرضهم للأخطار وكذا تحترم مواصفات الجودة للمنتجات بما فيها الشوائب. وتعتبر الصورة الطبيعية للمستحضر من أكثر العوامل الهامة المؤثرة على التعرض وخاصة لعمال الخلط والتحميل. ان ازالة مخلفات المبيد الباقية على الأسطح النباتية مع مرور الوقت تعتمد على طبيعة المواد الخاملة المضافة للمادة الفعالة. هذه هى المخلفات التى تتعرض لها أيدى القائمون بالحصاد وكل هذه العوامل تلعب دورا فى تحديد العمليات التطبيقية المقبولة والتى تفيد فى وضع شروط ملزمة للجودة بما يحقق تقدير دقيق للخطر.

ان البطاقات التى يسهل فهمها تعتبر من عناصر الجودة والمراقبة. تعليمات البطاقة ذات أهمية لحسن أداء المنتج حيث أنها تحقق حماية المحاصيل وكذلك الحفاظ على صحة وأمان القائم بالعملية. بالنسبة للمشتغل بالحقل فانه يحتاج لتوعية حتى يصبح قادرا على فهم كيفية اتخاذ الاحتياطات لحماية نفسه وكذا البيئة. يساعد نظام البكتوجرام فى هـذا الخصـوص. لقد أدى نظـام تقسيم FAO ودمجـه مع اقتراب FAO/GIFAB للبكتوجرام قد أسهمت بدرجة كبيرة فى توفير الفهم العام لدى مستخدمى المبيدات والقائمون بالتطبيق عن محتويات وتعليمات البطاقات. يجب أن تتجانس البطاقات فى التقسيم والمعلومات مهما كان مصدرها ومكانها، بنفس القدر الذى يحظى به المركب من اهتمام.

هناك قواعد تحددها القوانين المحلية فيما يتعلق بالبطاقات ويجب الأخذ فى الاعتبار تفادى حدوث تعارض بين متطلبات الدول المستوردة والمصدرة فى هذا الخصوص. على سبيل المثال توجد نظم خاصة للغة البطاقة ومتطلبات توضيح المعلومات الخاصة بالمركب الذى سيتم تصديره من أمريكا، والآن توجد متطلبات خاصة للبطاقات فى دول السوق الأوربية وهذا يختلف فى الشفرات والبيانات عما هو فى أمريكا. ونحن ننادى ونطالب الجهات التشريعية المسئولة عن التسجيل أن تحدد مواصفات البطاقات على أسس دولية حتى تكون مقبولة لدى العديد من دول العالم. لايمكن تجاهل ماسوف يحدث من مشاكل فى المستقبل من جراء اختلاف القوانين المحلية عن تلك التى وضعتها الوكالات الخاصة بالتسجيل.

ان الموافقة على البطاقات فى أمريكا تستغرق وقتا طويلا بسبب العاملين التاليين :

* بالنسبة للمركبات الأكثر خطورة والمدرجة فى قائمة المركبات المقيدة الاستخدام restricted use list يجب أن يتلقى جميع مستخدمى المبيد تدريبا اضافيا عن كيفية فهم البطاقات وكيف يستعملون وسائل الوقاية .. الخ.

* تعمل الـ EPA على تبسيط اجراءات اعداد البطاقة بهدف ايجاد السبل لتقليل عدد القطاعات الرسمية المشتركة فى اجازة البطاقات الحالية. وهذا البرنامج لا يتمتع بأولوية كبيرة ولكنه مازال فى القائمة. ان تقليل حجم ومحتويات البطاقة مطلب لنا جميعا منذ سنوات عديدة وحتى الآن. هناك قانون صارم فى أمريكا منشور فى الكتب منذ عشرة سنوات ولكنه لم يجد طريقه بشكل حقيقى لمستوى المزارعون حتى الآن. لكى يتم تقدير مخاطر المبيدات بدقة تحتاج الـ EPA الى بيانات تفصيلية عن انجراف المبيدات بعيدا عن الهدف المحدد.

لقد كان التحرك الأول من قبل EPA فى هذا الاتجاه طلب البيانات لكل مركب على حده فى حدود ١٠٠ ألف دولار. ولقد تجمع مسئولى التسجيل فى الولايات المتحدة الأمريكية فى شكل لجنة أو هيئة ضاغطة تتولى موضوع انجراف المبيدات خلال التطبيق .. والآن يوجد أكثر من ٢٠ شركة تعمل فى ظل هذا التجمع. ويعمل هذا التجمع بالتعاون مع الـ EPA والجهات الأكاديمية.

جدول (٤) : الاستخدام الجاف المباشر DDA (direct dry apply)

* التخلص من محلول تنظيف الطائرة ومحلول الغسيل
* زيادة الانتاجية
* أقل وقودا وأقل تكلفة
* امكانية الاستخدام الفورى للمنتجات الجافة والسائلة
* تقليل الاعتماد على آليات التحميل
* تحسين الأمان الكلى

فى أسلوب الاستخدام الجاف المباشر فى مزارع الأرز بكاليفورنيا (جدول ـ٤). ان المبيد الحشرى Londax DDA يماثل السلفونيل يوريا حيث يستخدم بمعدلات منخفضة

توضع فى خزانات الرش مع الماء وتطلق بواسطة الهواء. وفى المقابل تخرج المادة بالكمية المطلوبة فى صورة جافة ثم يقوم الماء الموجود على الأرض بنشر المادة. ان الطائرة يجب أن يجرى فيها تحوير بحيث توضع فيها جهاز خاص لنشر المادة الجافة. وهناك مميزات عديدة لهذا الأسلوب. عندما لا تحمل الطائرة ماء تستطيع أن تظل فى الجو لفترة طويلة ومن ثم يكون الأداء أفضل. كما يقل محلول التنظيف من الطائرة. فى حالة الحاجة لاستخدام أكثر من مركب يمكن استخدام أحدهما فى نفس الوقت بالأجهزة التقليدية فى الطائرة والآخر بالجهاز الخاص. كذلك ثبت أن النباتات الحساسة المجاورة لحقول الأرز تكون أقل تأثرا بأسلوب DDA لسببين : الأول يتمثل فى أن المادة تصل للسطح المستهدف بصورة أفضل مما يحدث مع الرش التقليدى والثانى يتمثل فى أن النباتات نفسها تكون أقل حساسية للمركب عندما يستخدم فى الصورة الجافة.

كما هو واضح من جدول (٢) يتعدى مفهوم الجودة ملاءمة التحليل أو الثبات عند التخزين أو القابلية للرش. ان القدرة على الفهم أو بصيرة العامة تلعب دورا أساسيا فى تشكيل التشريعات القومية وكذلك تشكيل الاستجابات من وكالات التشريع. وأود أن أختم هذا المقال كما سبق الاشارة «نحن لانبيع المنتجات فقط ولكن نبيع الثقة».

"We are not just selling products, we are selling confidence"

طرق الاختبارات الطبيعية لتطوير المستحضرات والجودة القياسية

Physical test methods for Formulation development and quality standards

مقدمة Introduction

المنتج الذى يستخدم فى وقاية النبات يتوقع أن يكون عالى الجودة حيث ينتظر الفلاحون أن يكون سهل التداول ومأمون كما يسهل تطبيقه بالأجهزة المتاحة مما يمكن من تحقيق مكافحة مقبولة لمعقد الآفات المستهدفة دون أية تأثيرات جانبية ضارة على النباتات. وبمعنى آخر أن المنتج لن تحدث له أية تغيرات خلال فترة معينة من التخزين. ويمكن قياس جودة المركب عن طريق تقدير بعض المعايير خاصة طبيعة وكمية المادة الفعالة فى المستحضر. ولكل مركب علاقة بين الجرعة والتأثير يميزها منحنى ذو انحدار خاص يتأثر ويتحدد بطبيعة المستحضر والصفات الطبيعية. وفى هذا المقام نفرق ونميز بين نوعين من الطرق الطبيعية الأول يتضمن طريقتان تستخدما بواسطة كيميائى المستحضرات للتأكد من العلاقات بين العوامل المختلفة اللازمة

H.S.Niessen

Bayer AG, pflanzenschulz - prodyktion FE, Institut Fur Formulierung, D-5090 leverkusen, Federal Republic of Germany.

obeikandl.com

لتحسين الصفات المميزة للمركب المطلوب تجهيزه، والثانى يتضمن الطرق التى عن طريقها نتأكد من مواصفات المركب.

الطرق اللازمة لتحسين المستحضر Methods for fromulation development

الطرق التى تشملها المجموعة الأولى والمتاحة لكيميائى المستحضرات تغطى تكنولوجيات الاختبارات الطبيعية المعروفة فى الوقت الحالى بداية من طرق الميكروسكوب الضوئى أو الالكترونى خلال تكنيكات قياس الصفات الأولية والجذب بين السطحى وصور الادمصاص وحجوم الجسيمات وحتى طريقة قياس الكتلة وأشعة الليزر معا. ومما يحد من ادخال هذه الطرق والتكنولوجيات المشاكل الخاصة بالتكاليف والميزانيات المتاحة حيث أنها تتطلب أجهزة متقدمة جدا بتكاليف عالية جدا. ومن ثم يجب على الكيميائى المسئول عن المستحضرات اعادة تقييم البيانات التى تحصل عليها وبأى تكلفة. ولو أن هذا العمل غير علمى ولكنها تعكس الوضع الحقيقى فى الممارسات اليومية. ومن الواجب أن يوجه هذا الكيميائى لأن يركز مجهوداته أولا على المواصفات الأكثر أهمية فى المستحضر ومحاولة مواءمتها وعند ظهور مشكلة فى الطريق يجب تحديدها والتعامل معها بصورة مستقلة من مستحضر لآخر ومن أصعب المشاكل تلك التى تظهر بشكل غير عادى أو غير قابلة للتكرار.

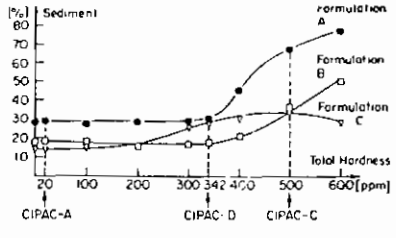
المعايير المرتبطة بالمواصفات البيولوجية Parameters mainly related to biological properties

تعتبر التأثيرات البيولوجية من أهم المواصفات فى المستحضر حيث يجب أن يحقق المركب تأثير بيولوجى فعال عندما يستخدم على الآفة المستهدفة بالتركيز المناسب وفى الوقت المناسب. وهناك العديد من الأمثلة التى توضح أن أنواع المستحضرات المختلفة تحقق هذا المطلب بطرق مختلفة جدا. فالمستحضرات المركزة القابلة للاستحلاب تحدث فعل بيولوجى أحسن، وفى بعض الأحيان لا تتوافق مع النباتات المطلوب

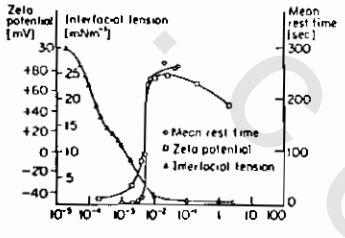
معالجتها بالمقارنة بالمساحيق القابلة للانتشار فى الماء أو المعلقات المركزة. وربما تؤدى اضافة المواد المساعدة "Adjuvants" الى الاسراع أو تحسين الفعل البيولوجى فى حالات عديدة بينما تكون اضافتها عديمة الجدوى فى حالات أخرى وربما تقلل من الفاعلية (مرجع رقم١). وبالتبعية لانفتقر الى الدراسات الخاصة باستقرار محاليل الرش على أسطح الأوراق النباتية وكذا نفاذية المبيدات من الورق من خلال الطبقات الشمعية والكيوتيكل. ومن الاختبارات الطبيعية التى تستخدم فى هذه الدراسات تتفاوت بدرجة كبيرة بداية من قياس زوايا التماس "Contact angles" والجذب بين السطحى "interfacial tensions" الى الفحص بالميكروسكوب الضوئى والالكترونى وكذا عن طريق استخدام المواد المشعة ونظم أشعة اكس المزود بها الميكروسكوب الالكترونى الرسام (المرجع ٢). وتسفر هذه الدراسات أن استقرار محاليل الرش وحركة المبيد لأعلى تتحدد ليس فقط عن طريق نوع المستحضر ولكن بواسطة نوع النبات والجرعة وحجم القطرات، وفى الحقيقة تتأثر أيضا بعمر الورقة وظروف نمو النبات (المرجع ٣). ومن العوامل المؤثرة هى الظروف الجوية الغير متوقعة. وبالاضافة الى ذلك يجب أن تحدد أى تأثير قد يحدث لراسب الرش بواسطة الندى والمطر والرياح، ومن التساؤلات المثارة امكانية نقص مقاومة راسب المبيد للمطر عندما تتحسن مواصفات البلل فى المستحضر؟ وحتى معيار المقاومة لفعل المطر يصعب قياسه بدرجة كبيرة لأنه يتأثر بطبيعة الوسط وطبيعة المطر التى تتراوح من الرذاذ الى الغزارة .

هذه الأمثلة توضح أننا مازلنا بعيدين عن تحقيق المستحضر المناسب الذى يتلاءم مع الصفات الطبيعية والكيميائية وكيفية التأثير. وهناك العديد من البيانات التى تتضمن تأثير العوامل المتعددة ويصبح من الضرورى اعتبار نتائج الاختبارات البيولوجية والتى تتضمن مختلف الظروف. وهذه مطلوبة فى تحديد طريقة الفعل تحت ظروف المعمل، وعندما تدمج مع نتائج الاختبارات الحقلية لتحسين مواصفات المستحضرات. ويعتقد أن المستقبل القريب سيحقق طرق قياس للمواصفات أكثر حساسية وتقدير المواد الفعالة.

ماذكر مع الفعل البيولوجى ينطبق على طريقة التطبيق وعلاقتها بالمواصفات الطبيعية، وفى هذا المقام نذكر مثالان الأول فى حالة معظم المساحيق القابلة للبلل، فكما هو معروف ومؤكد أن خاصية التعلق قد تتأثر بدرجة قليلة جدا بعامل عسر الماء بينما فى بعض الحالات تكون المستحضرات حساسة لهذا العسر (شكل ١، مرجع ٤). ومن الملاحظ أن المستحضر (أ) يكون مقبولا فى الماء اليسر أو عادى العسر بينما لايصلح فى الماء العسر، ولكى نحسن هذا المستحضر (أ) فى اتجاه المنحنى ب، جـ. ولا يستطيع كيميائى المستحضرات التركيز على معيار واحد فقط من بين المواصفات ولكنه يضطلع بدراسة جميع العوامل ويحلل جميع المنحنيات حتى يضع يده على تأثير نوع وكمية العوامل المساعدة على الانتشار والتى يجب اختبارها. ويساعد تمثيل العلاقة بين الوقت ومنحنيات الرواسب عند نقطة معينة الى الحصول على معلومات اضافية. ولو لم تؤدى هذه الاختبارات الى تحقيق هدف الدراسة أو فى حالة فشلها يمكن الاستعانة «بجهد زيتا Zeta potential » والتى تعطى نتائج مفيدة حتى مع المستحلبات. ولقد وجد الباحثان Lee & Tadros (المرجع ٥) وكما هو واضح فى الشكل (٢) أن الجذب السطحى يصعب أن يؤثر بشكل مباشر على ثبات القطرة ولكنه يزداد تلقائيا بما يتناسب مع جهد زيتا.



شكل (١) : العلاقة بين التعلق وعسر الماء لمختلف المستحضرات القابلة للبلل



شكل (٢) العلاقة بين متوسط فترة الاستقرار والجذب بين السطحى وجهد زيتا فى قطرات المستحلب.

والمثال الثانى يشمل مركب آخر وهو المسحوق القابل للذوبان DS حيث تنتج المشاكل من جراء انسياب المسحوق "Flowability" ويوضح الجدول (١) فتح آفاق جديدة لكيميائى المستحضرات.

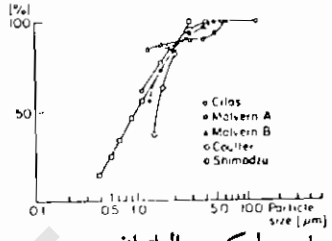
جدول (١) : العلاقة بين المواصفات Interdependence of properties

الخواص	الاختلافات	الصفات المرتبطة
مواصفات المادة الفعالة	تركيز المادة الفعالة	الفعل البيولوجى
نوع المستحضر	المواد الخاملة	التوافق مع النباتات المعاملة
(مسحوق قابل للذوبان DS)	حجم الجسيمات	الالتصاق على التقاوى
نسبة المادة الفعالة	تركيز الزيت	المقدرة على الانسياب
		المقدرة عل يالتعفير
		الثبات خلال التخزين

المذكور فى هذا الجدول الصفات الطبيعية والكيميائية للمواد الفعالة ونوع المستحضر وتركيب المادة الفعالة المستخدمة، أما المعدل أو التركيز عادة ما يختلف ولكن فى حدود معينة. والقليل من عوامل الاختلافات متاحة وفى المتناول. ولقد أدى نقص حجم الجسيم الى تحسين صفة الالتصاق بينما أنقص القابلية على الانسياب وزيادة كفاءة ومقدرة التعفير. وعندما ازداد محتوى الزيت تحسن كفاءة التعفير بينما نقص الانسياب. ويعتقد كيميائى المستحضرات أنه يجب عليه أن يوازن ما بين الصفات المختلفة التى تعمل فى اتجاهات متعاكسة.

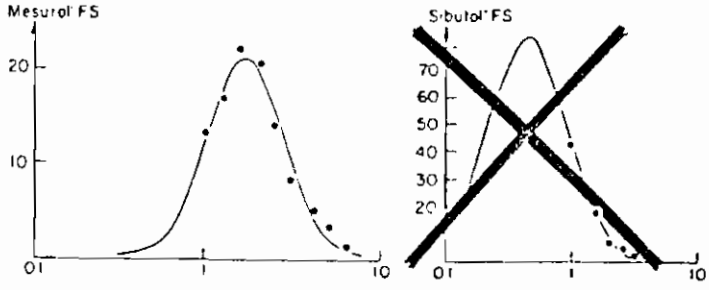
ومن أكثر العوامل أهمية فى المستحضرات الصلبة ومركزات المعلقات هو حجم الجسيم خاصة فى المدى الذى يتراوح من ١،ـ١٠ ميكروميتر والتى يمكن قياسها فقط بطرق معينة. وحيث أن القياسات يمكن اجراؤها فقط فى حالة المعلقات المخففة

فان تجهيز العينة يعتبر فى غاية الأهمية وخاصة عند تحضير المحاليل المشبعة القياسية للمواد الفعالة والتى تناسب عمليات التخفيف التالية. وهناك الدلائل المؤكدة التى تشير الى أن الأجهزة المختلفة تعطى نتائج مختلفة بالرغم من أن العينات القياسية جهزت كما ينبغى ولكنها قيست واختبرت بخمسة أنواع من الأجهزة (شكل ٢) (مرجع ٦).



شكل (٣) : توزيع حجوم الجسيمات لمركب الباتيان على صورة المعلق القابل للانسياب عندما يقاس بأجهزة مختلفة.

وهناك ثلاثة أجهزة تعمل على أساس انكسار أشعة الليزر (1 Cilas, 2 Malverns) من بينهم جهاز لقياس حجم الجسيم عند مروره خلال الأنبوب الشعرى (عداد كولستر) وجهاز يقيس الترسيب فى جهاز الطرد المركزى (شيمادزو). وفى هذا المقام اتضح أن الطرد المركزى هو أحسن جهاز لقياس الأساسيات لأنه مازال قادرا على توصيف حجوم الجسيمات فى المدى من ٤, الى ١ ميكروميتر. ان تمثيل النتائج فى حالة المدى الواطى يعتبر من المشاكل الجسيمة ومع هذا مازال فى النطاق المسموح به من خلال اقامة منحنى عندما توجد قيم تحت الحد الأقصى للتوزيع، كما هو واضح فى الجزء الأيسر من الشكل رقم (٤). ويعطى هذا التمثيل نتائج خاطئة عندما لا يحدد المستوى الأقصى كما فى الجانب الأيمن حيث مازال الحاسب الآلى قادرا على عمل التقدير الرياضى.



شكل (٤) : تمثيل منحنيات توزيع الجسيمات فى حالة وجود بيانات كافية (على اليسار) وبيانات غير كافية (على اليمين).

والاختلافات فى النتائج المقاسة والموضحة فى الشكل (٣) لا يمكن تجنبها دائما. ومع هذا لا يمكن القول أن جميع الأجهزة قادرة على تحقيق مقارنات سليمة للعينات المختلفة فى النعومة اذا طحنت. ومن أصعب الأمور التأكيد على صحة النتائج المقاسة خاصة عندما تكون أشكال الجسيمات مختلفة بدرجة كبيرة عن الشكل الدائرى. ومن حق الفرد أن يشعر بالقلق عند مقارنة القيم التى لم تقاس بنفس الأجهزة.

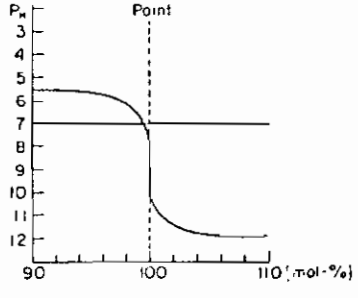
* طرق اختبارات الجودة Methods for quality Control

الطرق التى ذكرت ووصفت فى كتاب مواصفات المبيدات يجب أن تحقق وترضى مطلبان أساسيان. يجب أن تتميز هذه الطرق بالسهولة ورخص التكاليف، كما أن النتائج التى تعطيها تمكن القائم بالتحليل من معرفة اللوطات الغير مطابقة للمواصفات. والطرق يجب أن تجرب فى دراسات مخططة فى أكثر من جهة كما يجب أن تحظى بالموافقة الجماعية. وحيث أنها تستخدم فى معامل مختلفة للكشف عن جودة المركبات فانها يجب أن تعطى نتائج مماثلة عند تكرار التحليل وهو ما يعرف

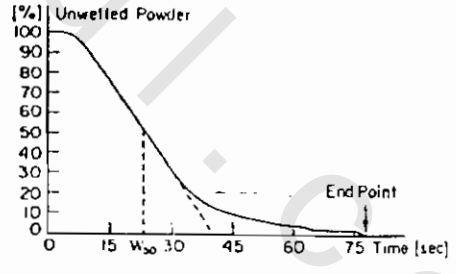
بالـ reproducibility . والحقيقة توضح أن العديد من الطرق المستخدمة فى الوقت الراهن مازالت فى حاجة الى تحسين.

* المساحيق القابلة للبلل Wettable powders

ان المعايير الواجب اختبارها عند تحديد المواصفات يجب أن تتوافق مع ظروف التطبيق. وفى حالة المساحيق القابلة للبلل wp فانه بدلا من تقدير متوسط حجم الجسيمات تحدد جودة الطحن عن طريق قياس التعلق والنخل من خلال منخل سعة ٧٥ميكرومتر. وتقدير فترة التعلق تعطى معلومات مناسبة عن أسهل طريق لخلط محلول الرش. والطريقتين الأخيرتين يمكن أن يتخذا كأمثلة لمناقشة مشكلة عدم تماثل نتائج التحليل فى الأوقات أو المعامل المختلفة poor reproducibility ويوضح الشكل (٥) منحنى التنقيط المعيارى titration curve حيث يمكن تحديد نقطة النهاية عندما تسفر العملية عن نتائج متماثلة حيث أن اضافة بسيطة للمادة القلوية ستؤدى الى حدوث تغيير معنوى فى درجة الحموضة بدرجة تقارب نقطة التكافؤ. والمنحنى الخاص بفترة البلل wetting time (شكل ٦) يمثل وضعا مختلفا حيث أن نقطة النهاية



شكل (٥) : منحنى التنقيط الحامضى (الاسيديك.)

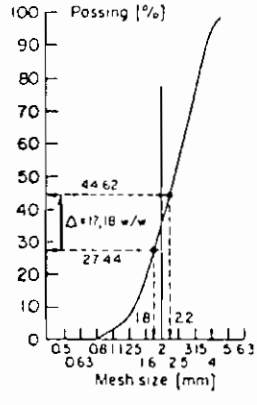


شكل (٦) : فترة البلل فى المستحضرات القابلة للبلل.

فى الجزء النهائى المسطح من المنحنى. ويترك قليلا أو كثيرا للصدفة عندما يتل الجزء الأخير من المسحوق ويغوص. والبيانات المتماثلة تسمح بتقييم الجزء المنحدر من المنحنى فقط بمعنى امكانية التعبير بالمعيار W50 (أو البلل النصفى) أو ما يعبر عنه بالمحور السينى فى الرسم. ولكن من الناحية التجريبية لا يمكن تحديد وقياس المنحنى تفصيليا بالوسائل البسيطة.

ولقد ثبت من التحليلات المشتركة فى صناعة الأسمدة (المرجع ٧) أن اختبار الغربلة sieve analysis عند اعادته repeatability يعتبر جيدا أما تماثل النتائج عند الاعادة reproducibility فقيرة جدا. وهذا يرجع أساسا الى نوعية أنسجة المناخل التى تستخدم فى الاختبار. ويوضح الشكل (٧) أن التغير البسيط فى حجم الثقوب فى المنخل وان كانت فى الحدود المسموح بها. فانها قد تؤدى الى تغييرات ملحوظة فى النتائج. وبالاضافة الى ذلك فان الحدود المسموح بها فى مختلف الاختبارات القياسية تبعد كثيرا بعضها البعض فى العديد من المناخل خاصة بعد أن تستخدم لفترات طويلة.

شكل (٧) : تأثير الاختلافات المحتملة فى حجم المنخل على نتائج النخل.



وهذه البيانات الغير مؤكدة يجب أن تؤخذ فى الاعتبار عندما يحين موعد اتخاذ قرار قبول أو رفض كمية المستحضر استنادا الى مفهوم ومعايير اختبارات مواصفات الجودة. وبالنظر الى عدم دقة الطرق فان المدى الذى يتخذ فيه القرار يجب أن يكون مقنعا. خاصة اذا اعتبرنا أن العديد من القيم العددية المعلنة فى المواصفات تميل الى تمثيل البيانات الأصلية الخاصة بالمنتج الجيد وليس الى حد السماح فى الاختلافات من منطلق أن أى تغير ولو طفيف عن المواصفات القياسية يعتبر دليلا على عدم جودة المنتج. وعلى سبيل المثال لو أن فترة البلل ١٠٠ أو ١١٠ ثانية وجدت بدلا من أعلى قيمة قياسية وهى ٩٠ ثانية فان ذلك الاختبار فقط لا يعتبر دليلا على عدم جودة المركب. ومن جهة أخرى فان بعض القائمون بالتحليل يعتبرون قصر فترة البلل ظاهرة عادية ومن ثم يعتبر المركب عاديا.

*** المركزات القابلة للتعلق** Suspension concentrated

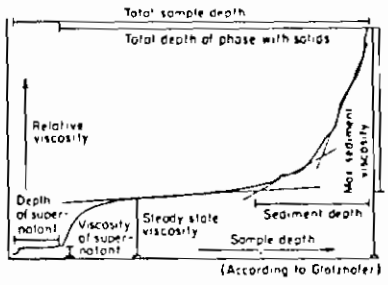
من أصعب الأمور بل أكثرها صعوبة التأكد من مواصفات المركزات القابلة للتعلق. فالمركب أو المنتج الجيد هو الذى يسهل تجانسه بعد النقل والتخزين وعندما يخفف بالماء بمعنى أن يكون مخلوط رش متجانس يسهل تطبيقه. والعوامل التى تحدد نوعية وجودة المستحضر هى اللزوجة وحجم الجسيمات. وخلال تطوير المنتج يجب اختبارهما بعناية فائقة بواسطة كيميائى المستحضرات. ولو أن هذه العوامل تستبعد من المواصفات للأسباب الآتية والتى يعبر عنها بمعايير أخرى :

ـ معظم المركزات القابلة للتعلق Sc's لاتحقق صفات الانسياب كما فى قوانين نيوتن حيث يمكن التعبير عن تغير اللزوجه من خلال جهد القص Shearing stress وليس بالقيم العددية البسيطة. ومايهم مستخدمى هذه المستحضرات فى النهاية ماإذا كانت العبوات سيسهل تفريغها وما اذا كان المركب سينتشر بسهولة فى الماء. وهذه يمكن قياسها باختبارات الانسكاب pourability والتفرق dispersibility .

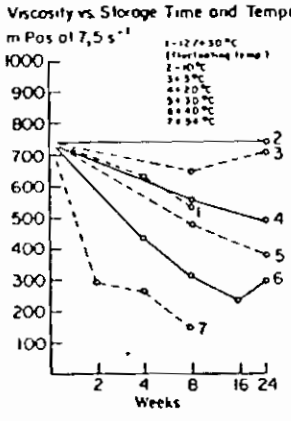
ـ كما ذكر سابقا لاتوجد طرق بسيطة مقبولة دوليا لتقدير مدى حجم الجسيمات. وحتى فى هذه الحالة يجب الاعتبار بأن معايير التطبيق لابد وأن تتأثر بحجم الجسيمات، وهذه المعايير نذكرها فيما يلى : اختبارات الغربلة والتعلق والانسكاب.

ومن أكثر الصفات الحرجة فى تحديد جودة المركزات القابلة للتعلق هى تكوين الرواسب الغير منتشرة بعد التخزين وهى ما يطلق عليها claying . وتقع مسئولية تقرير تكوين أو عدم تكوين الرواسب على القائم بالكشف عن العبوات التجارية قبل أخذ عينات التحليل للتأكد من جودة المستحضر النهائى. ويجب أن ترج العبوات برفق ويلى ذلك ظهور المنتج فى صورة متجانسة كما أن العبوة يجب ألا تحتوى على طبقة لزجة غير منتشرة فى القاع وهذا يمكن التأكد منه بتدلية قضيب زجاجى فى العبوة. واللزوجة يمكن تقديرها فى المستحضر الردئ عن طريق قياس اللزوجة فى الطبقات المختلفة (مرجع ٨) (شكل ٨). وفى هذه الحالة يجب الاحتفاظ بالعينات فى زجاجات اختبار مناسبة وغالبا تكون غير متوفرة للقائم بعملية الكشف عن الجودة. وهناك بعض الدلائل والعلامات عن الثبات أثناء التخزين يمكن الحصول عليها عن طريق اختبار التسخين كما تحدده المواصفات القياسية. ولسنا فى حاجة لاعادة التأكيد على أهمية تحديد معيار دقيق يعبر عن جودة المركزات القابلة للتعلق Sc's والمعلقات القابلة للانسياب Fs's .

والكيميائى المسئول عن المستحضرات يقوم باجراء قياسات عديدة عن اللزوجة خلال جميع مراحل تطوير المنتج. وهذه القياسات تمكنه من اعداد بيانات عن الثبات عند التخزين. ويوضح الشكل رقم (٩) ـ على سبيل المثال ـ التغير فى اللزوجة عند درجات مختلفة من جهد القص وعلاقة ذلك بوقت التخزين ودرجة الحرارة.



شكل (٨) : الرسم النموذجى للعلاقة بين اللزوجة وعمق العينة.



شكل (٩) : قراءات اللزوجة بعد التخزين على درجات حرارة مختلفة

وفى بعض الأحيان يجب تحوير طرق التحليل المعروفة أو ايجاد طرق جديدة خاصة عندما تتغير ظروف التطبيق أو عند تطوير أنواع جديدة من المستحضرات أو عند تسويقها. وعلى سبيل المثال فان الاختبارات الرسمية للمستحلبات والتى تتطلب منتجات ٥٪ مادة فعالة لن تصبح مناسبة للمركبات الجديدة التى تطبق بتحفيفات كبيرة (مرجع ٩). وهى غير مناسبة كلية للمركزات القابلة للاستحلاب التى تحتوى على مواد فعالة صلبة والتى يحتمل تبلورها فى محاليل الرش المائية. ومع هذه المستحضرات والتى يطلق عليها الاصطلاح «المركزات القابلة للانتشار والتفرق» "Dispersible Concentrates" ويرمز لها كوديا DC يجب أن نجد لها طرق اختبار جديدة تتلاءم مع ظروف التطبيق، وبتعبير آخر مع سلوك هذه المستحضرات فى الرشاشات (المرجع ١٠). ويعتقد أن أسلوب جعل مخاليط رش هذه المستحضرات فى حركة دائمة عن طريق التقليب لأطول فترة ممكنة ثم يتبع ذلك تصفية للمحلول يناسب هذه المنتجات.

* **المحببات القابلة للانتشار والتفرق فى الماء** Water dispersible granules

فى ألمانيا توجد مجموعات عمل تضطلع بمسئولية تطوير طرق اختبار تلائم المستحضرات WG أى المحببات القابلة للانتشار فى الماء. وهذا ليس بالعمل السهل خاصة اذا كان الهدف الحصول على طرق تتميز بتكرار نفس النتائج عند التحليلات المختلفة reproducibility وتتلاءم مع الظروف الحقلية خاصة الانتشار التلقائى الفورى ومحتوى الغبار والاحتكاك وهى معايير فى غاية الأهمية بالنسبة لجودة المنتجات. والصعوبات التى تجابه ايجاد واكتشاف طرق اختبارات جديدة تنجم من الاختلافات فى طرق تصنيع المنتجات بدرجة تجعل من المواصفات عوامل كبيرة التأثير. والشكل (١٠) يوضح أحد المستحضرات المحببة التى تصنع بطريقة الاسالة Liquidized بينما يوضح الشكل (١١) المحببات التى تحضر بالرش على الصورة الجافة للمادة الحاملة. وكلا المستحضرين لا يختلفا فقط فى الحجم ولكن فى تركيب السطوح والحبيبات.

شكل (١١): القطاع السطحى والعرضى لمحببات جهزت بطريقة الرش الجاف.

شكل(١٠): القطاع سطحى وعرضى للمحببات بطرقة البلل.

وخلاصة القول .. أن طرق الاختبار المطلوبة يجب أن تتميز بسهولة الاجراء ورخص التكاليف (التنفيذ ـ الوقت) .. وهذا يتطلب استخدام الآلات "automation" كما فى حالة اجراء اختبار التعلق.

قائمة المراجع

1. G. Maas and H. Niessen, DLG-llitteilungen 1984, 252-253.

2. E.A. Baker, G.M. Hunt and P.J.G. Stevens, pestic. Sci. 14, 645-658 (1983).

3. E.A. Baker and G.M. Hunt, Ann. appl. Biol. 106, 579-590 (1985).

4. H. Tenqier and E. Radimann, Correlation between suspensibility of water dispersible powders and water hardness. paper given at the CIPA-Symposium, vienna 1986.

5. G.W.J. Lee and Th. F. Tadros, Colloids and Surfaces 5, 129-135 (1982).

6. A. Burkhois, R. Bock and K. wangermann, unpublished (1986).

7. S. Vielhauer, Kali und Steinsalz 8, 117-125 (1981).

8. J.P. Glatzhofer, In : Scher, H.B. (Ed.) : Advances in pesticide formulation technology, ACS Symosium Series 254, washington 1984, 77-88.

9. E. Neuenschwander and E. Hofmann, Stability of aqueous emulsions. Paper qiven at the CIPAC-Symposium, vaerloese, Denmark, 1985.

obeikandi.com

10. H. Niessen : Emulsion testing of emulsifiable concentrates comprising solid activc ingredients. Paper given at the CIPAC symposium, Vicnna 1986.

11. H.F. Beckman, In: Zweig, G. (Ed.) : Analytical methods for pesticides, plant growth requlators, and food additives, Vol. I, New York and London, 1963, 7-23.

obeikandl.com

الاستخدام الآمن وعلاقته بالمستحضر

Safer application and its relation to Formulation

(١) مقدمة Introduction

من الثابت أن المنتجات الكيميائية الزراعية غالبا ذات أضرار ويستتبع ذلك أن عمليات استخدام وتطبيق هذه المواد ذات خطورة أيضا. وأيا كانت حقيقة هذه المقولة فان هناك مشاكل قد تنجم عند تداول واستخدام هذه المنتجات. ولقد اتفق بوجه عام أن الطرق الأساسية للرش واستعمال المحببات ومعاملة التقاوى أعطت ولفترة طويلة فاعلية دائمة ومرضية فى مكافحة الآفات. وهذه الطرق خاصة الرش ذات مرونة ملحوظة تمكنها من التعامل مع مدى واسع من المنتجات والمحاصيل والأهداف والآفات. وتختلف الأضرار تبعا لنوع المركب وطريقة التطبيق على العامل أثناء التداول والمحيطين به والبيئة خلال التطبيق والتخلص من البواقى. وسنتناول فى هذه العجالة توضيح امكانية وجود طرق مأمونة لتطبيق واستخدام الكيميائيات وانعكاس ذلك على تصميم نظم تجهيز مستحضرات الكيميائيات الزراعية. وسنركز فى هذا المقام على نظم وقاية النبات فى أمريكا وأوربا مع الاستيضاح عن نظم التداول والتطبيق والتخلص من البواقى والنفايات.

W.T.C.Holden, E.S.E. Southcombe

Shering Agrochemicals Limited, chesterford park Research Station, Saffron Walden, Essex, CBlo TXL, UK

(٢) تداول المنتج Product handling

غالبية المشتغلون بالمبيدات يقومون بملأ آلات التطبيق بطريقة يدوية عن طريق نقل المبيد من العبوة للآلة. وفى هذه الحالة تفتح العبوة وتزال أية أغطية واقية ثم تسكب المحتويات فى الخزان، وغالبا ما يتسلق العامل الرشاشة أو هيكل الموتور حتى يصل الى الفتحة. وتسكب المحببات باليد من عبواتها فى فتحات تغذية الأجهزة. وطريقة معاملة التقاوى أحد المجالات التى يمكن فيها ضخ المركب مباشرة من العبوة ولكن حيث أن معظمها غالبا ما تكون فى صورة مساحيق أو عجائن مجهزة من المساحيق القابلة للبلل فانها تستخدم بأسلوب يدوى.

وكل هذه الأنشطة تتطلب الاستعمال المكثف لوسائل حماية المشتغل بالمبيدات عن طريق ارتداء الملابس الواقية والقفازات والأفرولات وغطاء الوجه .. الخ. ولقد أجريت العديد من البحوث فى بلدان مختلفة وجميعها توصلت الى الاستنتاج بأن معظم حالات الضرر يحدث تلوث بنسبة ٧١٪ بالمركب بشكل خطير من بين هذه النسبة ٨٪ تلوث الأيدى. بعد الوصول للمزرعة تكون العبوة أول شئ تلامس المشتغل بالمنتجات الزراعية. وفى السنوات الأخيرة تم تغيير العبوات من الأنواع الغير ملائمة الى العبوات البلاستيكية ذات الطبقات المتعددة لتمكينها من تحمل المستحضرات التى تحتوى على مذيبات قوية كما أنها مزودة بنظم للقفل لتقليل المخلفات التى تتخلف بعد النقل. ومن أكثر التطويرات الحديثة التى دخلت حيز التنفيذ هى تزويد العبوات بخيط قياسى لقفل العبوة كما فى النظام المحور المزود بخيط ٦٣ ملليمتر ASTM مما يعنى أنه فى معظم العبوات ذات السعة التى تزود بنظام عمل للفتح لتسهيل السكب وبأمان وهذا يمكن المشتغلون بالتطبيق من نقل المركبات الى أجهزة التطبيق أو وسائل الحقن المباشر بسهولة ويسر.

ونتساءل الآن عن احتمالات تحسين أمان تداول المنتجات الزراعية الكيميائية

وتقليل الخطر خاصة على القائم بالتطبيق؟. يوضح الجدول (١) النظم الموجودة والجديدة وخطورة كل منها على العمال والبيئة. ولقد وضعت طريقة الفتح والسكب اليدوى بالمتوسط "medium" وكذا كونها مقبولة بيئيا ولكنها ذات خطورة عالية على القائم بالتطبيق. ولو أن أنابيب الشفط تبدو أكثر أمنا الا أنها ماتزال تمثل خطورة نظرا لصعوبة تخليصها من التلوث. ويميل المسئولون الى التأكيد على أن التطويرات والتحسينات الحديثة فى نظم تداول الكيميائيات الزراعية من خلال الحجم الصغير والنقل المغلق واستخدام الخزانات المزودة بأنابيب للنقل قللت كثيرا وبشكل محسوس من الخطورة والضرر على المشتغلين بهذه المواد وكذا على البيئة.

* **أنابيب الشفط** Suction Probes :

تمكن هذه الأنابيب من شفط محتويات العبوات الى داخل الرشاشة أو الموتور، وهى تتناسق مع أجزاء معينة فى العبوات ويمكن غسلها بتوصيلها بأجهزة الغسيل باستخدام ماء نظيف من المضخة. والمركبات اللزجة تنساب بمعدلات بسيطة بينما المساحيق والمحببات لا تتداول بشكل عادى. واذا لم يتم الغسيل بشكل مناسب وبدقة يكون هناك خطر على القائم بالتطبيق. والعبوات مازالت فى حاجة الى الفتح.

* **قواديس التحكم** Induction hoppers :

يتصل بالرشاشة وفيه يمكن سكب معظم أنواع المنتجات بعد فتح العبوات. وتزود بنظام للغسيل للقواديس وكذا لخزان الرشاشة.

* **نظم نقل المحلول المغلقة** Closed transfer systems :

من الواضح أنه من أفضل الحلول للتغلب على مشاكل تداول الكيميائيات الزراعية استخدام نظم النقل المغلقة والتى تجنب جميع المخاطر التى تنجم عن تعرض العامل أثناء التطبيق. ولقد طورت العديد من الوسائل التجارية لتحقيق هذا الهدف خاصة فى

obeikandi.com

كاليفورنيا حيث يتم تداول العديد من المنتجات عالية السمية. ومن النظم التقليدية تلك التى تشمل غرف أو كابينات تحتوى على عبوات غير مفتوحة وعن طريق الشفط تنساب المحتويات فى حوض ومنه تنتقل الى خزان الرشاشة. وبعد ذلك تغسل العبوات، وفى بعض الأحيان تكبس وتحطم. وهناك بعض الأنظمة الأخرى التى تسمح للعبوات المفتوحة بالتوصيل الى وعاء المقياس حيث يمكن معايرة الكمية المطلوبة ثم نقلها الى أجهزة التوزيع. وهذه الوسائل تم تطويرها للسوق الأوربى.

*** الخزانات الصغيرة** Mini - Bulk :

من الشائع الآن فى الولايات المتحدة الأمريكية تجهيز عدد من المنتجات وتوزيعها فى عبوات سعة ٦٠٠لتر مصممة أساسا للتداول الميكانيكى حيث تحتوى على مضخة كهربية ومقياس للانسياب مما يجعل هذا التصميم نظام حقيقى للتوزيع المقفول. ويجب أن تكون المستحضرات قادرة على البقاء لمدة طويلة فى العبوات الغير كاملة التفريغ.

جدول (١) : طرق التداول والغسيل.

خطر كبير ← القائم بالتطبيق → خطر قليل		
	ـ العبوات التى سيعاد استخدامها ـ العبوات مستمرة الاستخدام فى دورة التشغيل	الحاويات الصغيرة النقل المقفل العبوة القابلة للذوبان فى الماء الغسيل بالضغط الغسيل فى الحقل
الفتح والسكب اليدوى	ـ أنابيب الشفط ـ قواديس التحكم ـ تحسين العبوات ـ العبوات اليدوية ـ الغسيل	المحببات القابلة للانتشار فى الماء الحقن المباشر
	تخليص الادوات من التلوث ـ التخلص من العوادم	

البيئة: خطر كبير

* **نظم الحقن المباشر** Direct injection systems :

لقد طورت نظم تطبيق أجهزة الرش منذ زمن بعيد لمكافحة آفات المحاصيل. ولقد كان يحقن المنتج من خزان مستقل عن طريق مضخة قياس بمعدل يرتبط بالسرعة الأرضية فى تيار الماء الى البشابير. ومن المستحب استخدام عبوات كبيرة ويفضل الحاويات المزودة بالكهرباء. والمنتج يجب أن يكون على صورة سائل قليل اللزوجة لسهولة القياس بالرغم من تطوير ملفات قياس المساحيق والمحببات. وهناك مشكلة غسل الحاويات بهذه النظم ومكان محلول الغسيل.

* **عبوات المواد الذائبة فى الماء** Water Soluble pack :

الغرض من تعبئة المنتجات الصلبة وحتى السائلة فى صورة رقائق قابلة للذوبان فى الماء والتى تذوب مرة واحدة فى خزان الرشاشة مثير للاهتمام وأصبح استخدامه فى تزايد مستمر فى الوقت الراهن. ومن الواضح أن المستحضر يجب أن يكون متوافقا مع مادة الفيلم والصندوق الخارجى مصمم بحيث لا يحتاج المنتج للتداول. ومن الممكن أن يحتاج المنتج الأساسى الى اعادة التجهيز للحصول على مواصفات انتشار جيدة.

(٣) طرق التطبيق Application methods

لقد ظلت الأجهزة التى تستخدم فى تطبيق الكيميائيات الزراعية بدون تغيير طوال الأربعون عاما الماضية. ويمكن القول أن الاختلافات فى تفاصيل تصميم الرشاشات على المستوى العالمى متماثلة فى الأساس خاصة فيما يتعلق بالحجوم المستخدمة والبشابير والضغوط .. الخ. أما أجهزة استخدام المحببات ومعاملة التقاوى لا تحاكى نفس الوضع حيث توجد اختلافات جوهرية فى تصميم هذه الأجهزة وأهدافها ومعدلات التطبيق بالرغم من الاتفاق على كثير من الأساسيات. ولقد أدى تطوير النظام الحركى فى هذه المعدات الى الحصول على نقاط جيدة وأخرى سيئة فقد أصبحت المعدة قوية تتحمل المشاق وبسيطة معروفة المواصفات من قبل القائم

بالتشغيل. وكما هو دائما تلعب مهارة العامل فى الحقل دورا هاما فى تحديد كفاءة الماكينة بدرجة تفوق مميزات التصميم. وهناك مجال للتساؤل عما اذا كان ضروريا بذل مجهودات كبيرة فى اختبار واجازة الماكينة أم استغلال هذا الوقت فى الدورات التدريبية للعمال والمشرفون على هذه المعدات.

ولقد أدى تجانس وتوافق طرق التطبيق الى تثبيط همة البحاث خاصة فى شركات الكيميائيات الزراعية فى اتجاهات وضع توصيات وحدود لمنتجاتها من حيث معدلات الاستخدام ومواصفات الرش.

ويضطلع الكيميائيون المسئولون عن تجهيز المستحضرات بمسئولية تجهيز المركبات حتى تناسب طرق التطبيق المعروفة وهذا الوضع أدى الى تثبيط محاولات استكشاف نظم تطبيق جديدة. والوضع الحالى يتمثل فى ايجاد علاقات قوية وقريبة بين المهندس ورجل البيولوجى وكيميائى المستحضرات. وهذا لا يمنع تطوير الأفكار الجديدة فى تكنولوجيا التطبيق ولكنها تمثل عمل شاق لدخول الأسواق المستقرة .. التقنيات الجديدة تميل الى التركيز الى تحسين منطق التطبيق. وعلى سبيل المثال يمكن عن طريق معدلات الحجوم القليلة تحسين معدل الأداء ويمكن الوصول الى أقصى استفادة من هذا الاتجاه باستخدام أسلوب الحجم المتناهى فى الدقة ULV بدون تخفيف.

ومن الواضح أنه لا معنى لمنطق تحسين الأداء من الوجهة الطبيعية والهندسية لتلك المواصفات التى وضعها المصممون فى تكنولوجيا التطبيق الجديدة، ولامعنى لما يمكنهم تحقيقه فى المعمل خيث أن الاختبار الدقيق المناسب يجب أن يحسن الأداء تحت الظروف الحقلية وهنا تتلاشى الكثير من الأحلام. ومن أكبر المشاكل التى تجابـه التكنولوجيات الجديدة تلك المتعلقة بتحسين الأداء، وتحقيق معدلات الجرعات خاصة مع غياب أو حتىَ تواجد هزيل للبيانات المدعمة المطلوبة. وليس من الضرورى

أن يؤدى تحسين استقرار محلول الرش الى تحسين ملموس ومؤكد للفاعلية فى الحقل.

والآن .. نتساءل : ما هى الامكانيات المتاحة لتحسين أمان التطبيق؟

يوضح الجدول (٢) معظم طرق التطبيق فى الاستخدام العادى وعلاقتها بالأخطار على القائمين بالتطبيق وكذا بالبيئة. وفى الوسط نجد الرش بالحجم المتوسط باستخدام البشابير الهيدروليكية المثبتة على الرشاشة حيث قد ينجم عنها أخطار متوسطة للعامل والبيئة. وعلى مدى طويل اعتبرت هذه الوسيلة مقبولة من حيث الأمان. ولا يخفى على أحد التطورات والتحسينات الكبيرة التى أدخلت الى وسائل التطبيق فى العقد الماضى وأدت الى تقليل الخطر على البيئة ولكنها لم تؤدى الى تقليل الخطر على العمال بنفس القدر لأن المركب مازال فى حاجة الى التداول.

ويعتبر التحسين الوحيد الذى يقلل من الخطر على القائم بالتطبيق هو استخدام الرشاشات التى تحقن مباشرة direct injection sprayer وهذه الوسيلة لاتؤثر على الشكل الذاتى للتطبيق .. ومن ثم لن تقلل من أخطار البيئة. ويعتبر الأسلوب الوحيد لتقليل كلا الخطرين هو التطبيق المتخصص والذى فيه يستخدم القليل جدا من المركب.

جدول (٢) : طرق التطبيق

خطر عالى ← عامل التطبيق → خطر قليل		
	ـ البشابير قليلة الضغط ـ التطبيق المتحكم فى القطرات بالوسائل الالكتروستاتيكية ـ المحببات ـ الرشاشات المستمرة الدوران ـ المواد المضادة للانتشار	ـ التطبيق المتخصص ـ الرش المناسب النوعية
الرشاشات اليدوية الآلات معاملات البذرة العقارات	ـ البشابير القياسية ـ الرشاشات ذات الذراع ـ الانسياب العبورى بمساعدة الهواء	
رش الاشجار بمساعدة الهواء التضبيب	ـ الرش ذو الحجم القليل ـ الحجم المتناهى فى الدقة ـ الرش ذات الانجراف ـ الايروسولات	

البيئة: خطر قليل ↑ ↓ خطر عالى

والآن نستعرض قائمة الطرق الأكثر أمانا .. الموجودة فى جدول (٢) فيما يلى :

* **البشابير قليلة الضغط** Low pressure nozzles .. غالبا ما تستخدم هذه البشابير فى حالة الحجوم القليلة حيث تعمل على انتاج قطرات متوسطة أو خشنة مما يقلل من الانجراف.

* **نوعية الرش** Spray quality .. أجهزة التوزيع الأكثر شيوعا والبشابير الهيدروليكية تعطى مدى واسع من حجوم القطرات. ولقد أخذ فى الاعتبار العديد من طرق التحكم فى هذا العامل بما يجعله أكثر فائدة وفى مدى مناسب. وهناك اتفاق على أن هذا النظام سيظل متحكما فى التطبيق بالرش لسنوات عديدة قادمة. ولقد تم

obeikandi.com

تقسيم البشابير الى ثلاثة مجموعات من حيث نوعية الرش وهى الدقيقة والمتوسطة والخشنة. والبطاقات تحدد وبوضوح سبل اختبار أكثر البشابير ملاءمة لعمليات الرش بما يقلل من الحاجة والضرورة الى انتاج رش دقيق قابل للانجراف.

* **البشابير الدائرية** Rotary atomizers .. فى العادة ترتبط البشابير بمفهوم التطبيق المتحكم القطرات Controlled droplet appliction (CDA) . ويمكن أن تصمم البشابير لانتاج قطرات ذات حجم واحد mono-sized أو بما يقلل من مجال عرض القطرات Width droplet spectrum وهى غالبا تعمل مع الحجوم القليلة (١٠ـ١٥ لتر/ هكتار).

وكلما أمكن تقليل الانجراف يقل الخطر على المساحات الغير مستهدفة بينما لا يمكن تحسين الكفاءة البيولوجية طالما ظلت الجرعات كما هى. وتؤدى زيادة التركيزات فى مخلوط الرش بالعامل (١٠) الى احداث تغير معنوى فى التوازن بين المنتج والمستحضر ومن ثم تخلق فرصة للمستحضرات المحورة. وبالرغم من أن العدد القليل جدا من الرشاشات المتحكم فى قطرات التطبيق يمكن أن تضمن تحقيق هذا التوازن الا أنه فى حالات اعادة التسجيل لا يمكن التأكد من العمل. وهناك نظم متعددة خاصة مع مبيدات الحشائش حيث تجهز المنتجات فى مستحضرات جاهزة للتطبيق فى عبوات خاصة للاستخدام فى الرشاشات ذات القطرات المتحكم فيها (CDA) .

* **الاستاتيكية الكهربية** Electrostatics .. لقد بذلت مجهودات كبيرة فى سبيل تطوير نظم رش تعتمد على الاستاتيكية الكهربية بهدف تحسين تهديف القطرات. وهناك خياران الأول يتمثل فى شحن الرش التقليدى والذى يحتاج الى حجم قليل ويعطى قطرات صغيرة. وهذا الخيار يتمشى عادة مع المستحضرات العادية القياسية ولكن بنفس شروط الرش المتحكم القطرات (CDA) . أما الخيار الثانى فيعرف

بالـ Electrohydronamic الديناميكية الكهرومائية والتى تعمل على الحجوم متناهية الدقة ULV أقل من ٢لتر/هكتار وفيها يتم الشحن المباشر للمنتج الدقيق. وفى هذا النظام توجد صعوبات ،مشاكل كبيرة تجابه كيميائى المستحضرات الذى عليه أن يقوم بتجهيز المادة الفعالة بخلطها مع المذيبات والزيوت لحد معين ولهذا نجد القليل جدا من الموارد الفعالة هى التى نجحت مع هذا الأسلوب. وبالاضافة الى هذه الصعوبة هناك أيضا مشاكل توزيع المركب على بعض النباتات مما قيّد توفر هذا الأسلوب.

* **التطبيق الاختيارى والموجه فى مناطق معينة** Selective and spotpatch application .. هذين الأسلوبين يستلزما تحديد الهدف ومعاملته بالمركب دون سواه. والاختيارية على الهدف مثل الحشائش خاصة تلك التى تكون أطول من النبات العائل. والجهاز يعرف بممسحة الحشائش "Weed wiper" أو خيط الذبالة "rope-wick" وكذا استخدام الشرائط المغلفة لمبيد الحشائش لكنس الحشائش ونقل المركب. وهذا التكتيك يناسب فقط المواد الفعالة الجهازية ولكى يحدث تأثيره الفعال يتطلب تجهيز مستحضرات خاصة. ونظرا للسوق المحدود جدا لهذا الأسلوب توجد صعوبات كثيرة لتطويره بشكل اقتصادى.

أما الرش الموجه فى بقع أو مناطق معينة يستخدم تقنيات متطورة جدا، وفى العادة الوسائل الالكترونية لتعريف الهدف وتشغيل الرشاشة. وفى جميع الحالات تكون منتجات الرش قياسية. وقد اقترح كذلك استخدام رشاشات الحقن المباشر لتقليل الجرعة الكلية.

* **الرشاشات المعاودة الاستخدام دائريا** Recirculating sprayers .. لقد طورت هذه الرشاشات لاشجار الفاكهة وغيرها من المحاصيل الحقلية. يمر محلول الرش خلال أحد جوانب الأشجار والزيادة التى لاتصل الى النباتات تجمع فى الجانب الآخر ويعاد استخدامها مرة أخرى. وحيث أن الرش لابد وأن يكون قياسيا ويمر فى نظام دائرى

خلال البشابير ويعاد الى المضخات تنتج مشاكل تكوين مستحلب دائم مناسب والحفاظ على ثبات الانتشار ومقاومة الرغاوى.

* **المحببات** Granules .. تستخدم الصور المحببة من المبيدات فى حالة المواد الفعالة الشديدة السمية والتى يمثل استخدامها رشا خطورة كبيرة، ومن الشائع وضع المحببات تحت سطح التربة بما يقلل الضرر البيئى. وبالرغم من صعوبة انتاج مستحضرات المركبات محدودة الذوبانية فى المذيبات المناسبة فان هناك امكانية كبيرة لتحقيق كفاءة عالية باستخدام أنواع مختلفة ومتنوعة من تقنيات الماكينات. وغالبا مايتم تطوير الماكينات بدون استشارة صانع الكيميائيات الزراعية.

* **المواد المانعة للانجراف** Anti-drift additives .. تم تسويق العديد من المنتجات كانت تستحق تحوير طيف قطرات الرش بما يقلل من الانجراف. ويجب أن تعتمد كفاءة محاليل الرش هذه على نوع المنتج وهدف التطبيق ومن ثم قد تقل الكفاءة. والتأثير على مخاليط الرش لا تلاحظ فى العادة ولكنها كما هو الحال فى الخلط اللحظى فى خزان الرشاشة يجب ـ بل من الضرورى ـ اختبار الثبات الطبيعى والكيميائى.

* **معاملة التقاوى** Seed treatment .. أصبحت هناك مصانع تضطلع بمعاملة التقاوى نظرا لضمان التحكم فى التداول والتطبيق ومع ذلك وجد تلوث كبير فى المصانع، ومن ثم يكون تنظيف المنتجات الناتجة فى هذه المصانع من أهم الاعتبارات عند وضع تصميم تجهيز المستحضرات. والعديد من المركبات تسوق حاليا فى عبوات "C plug-in" لتقليل هذه المشاكل.

* **التخلص من العوادم** Disposal

التخلص من العوادم الناجمة عن استخدام المبيدات يمثل مشكلة ذات شقوق .. هى :

* **المنتج الذى لم يستعمل** Un-Used Product .. المنتج الذى لم يستعمل أو الفائض يصعب جدا التخلص منه علاوة على التكلفة العالية المطلوبة. ولا يوجد اجبار على المنتجين والموردين من استرجاع المنتجات التى لم تستعمل خاصة اذا تم فتح العبوات أو حدث لها تلف أو عيب ما. وهذا يؤدى بالمستخدم للاحتفاظ بهذه المركبات وليس دائما فى ظروف تخزين مناسبة على أمل أن يعاد الطلب عليها مرة أخرى.

* **العوادم السائلة** Liquid wastes .. تنتج كميات كبيرة من العوادم السائلة للمبيدات خاصة عند غسيل المعدات الملوثة. وجميع هذه العوادم يسمح لها بالتسرب الى الأرض دون أية احتياطات عن سلوكها فى البيئة.

* **العبوات** Containers .. غسيل العبوات وغيرها من الأعمال المملة وغالبا لا تتم على الوجه الأكمل. وهذا يعنى أن العبوة تعدم وهى ملوثة جزئيا مما يخلق خطورة على البيئة. وطرق التخلص من العبوات تزداد صعوبة يوما بعد يوم سواء عن طريق الدفن أو الحرق والتى أصبحت غير مقبولة فى العديد من بلدان العالم.

وفى الوقت الحالى .. تختلف طرق التخلص من العوادم المسموح بها من بلد لآخر وربما داخل البلد الواحد وهى غالبا تخضع لرقابة السلطات المحلية. ومن المؤسف أن القواعد المنظمة لهذه العملية تتغير سريعا مما يجعل من الصعب الاستفاضة فى مناقشة هذا الموضوع هنا. والجدول (١) يوضح الأخطار النسبية للطرق المتبعة والجارية فى الوقت الحالى.

وهناك عامل محدد واحد يتمثل فى أنه اذا لم تكن العبوات مغسولة جيدا فانها بالتأكيد لاتكون صالحة للاعدام. وهناك معيار قياسى يجب وضعه للحكم على هذه العملية واجرائها. كذلك الموجود فى هولندا من خلال الميثاق السارى بين مستخدمى المبيدات والحكومة، والذى يشار اليه فى بعض الأحيان بميثاق ستورل "STORL Covenant" . وهذا الميثاق حدد أقصى حد مقبول من المخلفات بمقدار ٠,٠١ من

الكمية الأصلية الموجودة فى المنتج والتى يمكن تحقيقها باستخدام الغسيل بالبشابير تحت ضغط والتى يمكن تثبيتها مع معظم أنواع الرشاشات الزراعية.

ومن الواضح أن نجاح أى طريقة للغسيل تعتمد بدرجة كبيرة جدا على طبيعة ونوع المستحضر. فالمستحضرات اللزجة والتى يصعب تعلقها فى الماء أو تميل للترسيب تمنع تحقيق هذه المستويات من التخلص. وبعد التنظيف نجد أن الطريقة الفعلية للتخلص من العبوات تعتمد مرة أخرى على الوضع السائد فى المنطقة. فالطرق القديمة كالحرق أو الدفن أفسحت المجال فى الوقت الحالى للجمع والتقطيع واعادة الاستخدام. وبالرغم من أن نفايات البلاستيك مسموح باعادة استخدامها مرة أخرى الا أن هناك جدل حول هذا الموضوع مازال جاريا نظرا لاعتبارات الأمان. ويبدو أن نظم اعادة تشكيل واستخدام العبوات ستصبح أكثر شيوعا.

العوادم السائلة تنتج من فائض مخاليط الرش والغسيل الناجم عن شطف العبوات الملوثة. والحل الواضح لهذه المشكلة يتمثل فى تفادى تكوين العوادم وهذا يعنى ترك الجزء الأخير من الحقل بدون معاملة بالمبيدات. وهذا يمكن استخدامه للتخلص من العوادم المخففة. وهناك طريقة شائعة حاليا تتمثل فى تثبيت خزان صغير للمياه فوق خزان الرش الرئيسى. وعندما يفرغ الخزان الرئيسى ينساب الماء فيه حتى آخره مما يسمح بغسيل مخلفات المبيد وتخفيفها بشكل آمن قبل أن تترك الحقل.

وعندما لاتكون هذه الطرق عملية وجب معالجة العوادم بهدف التخلص منها. وحديثا تم انشاء وتطوير مصانع صغيرة للمعالجة على مستوى الحقل الصغير معتمدة على المصانع الكبيرة التى تعمل فى أماكن انتاج الكيميائيات. وهذه الوحدات تستطيع التخلص من ٩٩,٩٩٪ من المبيد من الماء الخارج منها. وهذا يستدعى توفر نظم مناسبة للتخلص من المواد الصلبة والمياه الخارجة من وحدات العلاج وكذا معالجة مرشحات الفحم. وبالطبع تمثل تكاليف هذه الوحدات عبئا كبيرا على الزراع وتحتاج

لرأسمال كبير ولذا أمكن حل هذه المشكلة تعاونيا عن طريق انشاء تعاونيات يساهم فيها المنتفعون جميعا.

(٤) المستحضر Formulation

يقع على عاتق كيميائى المستحضرات مسئولية تصميم تجهيز المستحضر بما يحقق التوازن بين العديد من العوامل المتداخلة .. والتى نذكرها فيما يلى :

- الصفات الطبيعية والكيميائية للمركب/ أو المركبات Physical & chemical properties
- الفعل البيولوجى (الفاعلية/ التخصص العائلى) Biology (activity/Crop selection)
- التطبيق Application
- الأمان Safety
- متطلبات التسجيل Registration requirements
- التكلفة Cost
- القابلية للتصنيع على نطاق واسع Suitability for large scale manufacture
- فترة البقاء Shelf life

وفى هذه العجالة .. نلقى الضوء على الأمان والتطبيق ولا يمكن التغاضى عن الفعل البيولوجى وتكلفة تجهيز المستحضرات. ومعايير المستحضر تتمثل فى اعتبارات التداول/ التطبيق/ التخلص/ التلوث البيئى.

١٠٤- تداول المركب/ التطبيق/ التخلص product handling/ application/ disposal

من المعروف أن المستحضرات يجب أن تكون قابلة لاعادة التوافق بين مكوناتها وبسهولة وقياسها وكذا نقلها الى أجهزة التطبيق. ومن أسهل المستحضرات فى التداول هى السوائل والمحببات الغير قابلة للانسياب. ويجب ألا تسبب أية مشاكل فى اتجاه سد

البشابير أو المرشحات أو ترك مخلفات فى الماكينة يصعب التخلص منها. والتوافق مع المركبات الأخرى فى غاية الأهمية. ونفاذية المادة الفعالة من خلال الجلد من أكثر الطرق التى تدخل المبيدات عن طريقها الى الجسم. وقد يؤثر نوع المستحضر على النفاذية من خلال الملابس الواقية والجلد كليهما معا. ومن الاختبارات الواجب اختيارها لاختيار المستحضر المناسب على النطاق التجارى هى اختبارات السمية والهياج والحساسية على الجلد. كما أن ازالة التلوث من العبوات فى غاية الأهمية ومن ثم فان تصميم المستحضر والعبوة يجب أن يحقق كفاءة عالية فى الغسيل وتقليل نسبة التلوث للحدود المسموح بها.

ولايمكن انكار أهمية تحقيق أمان عالى وقياسى عند تداول وتطبيق واعدام المركبات. وخيارات المستحضرات المناسبة تتحدد من العوامل التالية :

١٠- **مستحضرات سائلة عالية الجودة** Highly quality liquid Formulations

- سمية منخفضة على الجلد أو عن طريق الجلد.
- سهولة النقل والقياس والغسيل (الازالة).
- يفضل ألا يحتوى على أى نسبة أو نسبة قليلة جدا من المذيب العضوى.
- ذو توافق جيد فى خزان الرش.

(مع العبوات التقليدية أو التى سيعاد استخدامها)

٢٠- **المنتجات فى عبوات قابلة للذوبان فى الماء** products in water soluble packs

تتمثل معظم المشاكل مع المساحيق القابلة للبلل والسوائل فى الانتشار والتعلق والتوافق ومن الضرورى اختيار فيلم يتوافق مع المركب أو يحور تركيب المركب لجعله متوافقا مع هذا الفيلم. وهناك مجهودات رائدة بذلت من قبل احدى الشركات فى

استخدام العبوات القابلة للذوبان فى الماء للمستحضرات المركزة القابلة للاستحلاب وهى جديرة بالثناء.

٣٠- المستحضرات الغير مترية Non-dusty Formulations

ان استخدام العبوات الغير محددة يقلل من كمية العبوات الملوثة المراد التخلص منها. ولقد توفرت مستحضرات المحببات القابلة للانتشار فى الماء (WG) لسنوات عديدة وزاد تواجدها على مستوى العالم. ويعتبر استخدام الأقراص tablets ذو اهتمام خاص مع المركبات التى تستخدم معدلات منخفضة. وتحقق بلوكات الجيل أو الأنابيب مواد مناسبة للمستحضرات الخالية من الغبار وكذلك قليلة الانتشار مما يقلل من مشاكل التخلص من العبوات.

٢٠٤- التلوث البيئى Environmental Gohtaminration

نشير فى هذا المقام الى الطرق المختلفة للتحكم فى الانجراف فى الرش الهيدروليكى. ومن الضرورى أن تتوافق التصميمات الأولية مع فكر مهندسى التطبيق. ويمكن عمل اسهامات من قبل كيميائى المستحضرات فى تقليل تطاير القطرات باستخدام المواد الاضافية المتخصصة. ان ثبات المركب فى المحاصيل المعالجة أو فى البيئة انعكاس لثبات المركب والكمية المستخدمة. ويجب استخدام نظم العلاقة بين المستحضر/التطبيق بما يحقق المستوى المطلوب من المكافحة والفاعلية عندما تستخدم أقل جرعة وأقل حجوم رش. وفى هذا المقام قد يثار تعارض وجدل بين أمان التداول والتراكيب التى تحقق كفاءة بيولوجية مناسبة بالجرعة المستخدمة.

ان اختيار المواد الخاملة يجب أن يجرى على أساس تحقيق عدم تواجد أو أقل مستوى من المخلفات وكذا أعلى أمان للقائمين بالتطبيق. وطبقا للمسميات البيئية يجب أن تكون هذه المواد خاملة من الأساس كما فى الصلصال المائى أو تنهار فى النبات أو فى التربة. وفى بعض الأحيان يؤخذ استخدام المذيبات العضوية فى

مستحضرات المبيدات كعامل مؤثر. ويجب عدم التغاضى عن اللجوء الى استخدام نظام مذيبات يحقق تجهيز مستحضرات تحتوى على مواد فعالة تستخدم بمعدلات منخفضة جدا.

والشكل التقليدى لمستلزمات وقاية النبات يتمثل فى استخدام الجرعات العالية مع التكاليف المنخفضة من المواد الفعالة المناسبة الثبات. ولقد تغير الموقف الآن نظرا لادخال مواد عالية الفاعلية وكذا مواد متخصصة لأهداف معينة. والآن توجد فرصة لمتابعة الأسس التى تم وضعها من قبل صناعة الأدوية خاصة فى نظم التداول للمواد الصيدلانية. والمستحضرات ذات الانفراد المحدد أو المتحكم فيه يؤدى الى تقليل مستوى المادة الفعالة فى البيئة وفى أى وقت، وتتمثل فرص التوسع فى هذه النظم فى الاستخدام الهائل لمعاملات البذرة والمحببات والتى تحدد توزيع المركبات الفعالة.

(٥) الاستنتاجات Conclusions

لقد تناولنا التطبيق الآمن من منظورين هما العامل والبيئة. وفى كلا الحالتان يبدو أن العديد من الطرق المقدمة فى التداول والغسيل والتطبيق تقلل بدرجة كبيرة من الأخطار. والعديد من هذه الطرق لا تتطلب تغيير المستحضرات سواء من حيث التصميم أو التكنولوجيات الجديدة. وهناك اتجاهات تتمثل فى ايجاد نوعية جيدة وتقنيات مقدمة للمستحضرات. والتقنيات التى مازالت تمثل مشاكل هى التخلص من العوادم وماكينات معاملة أشجار الفاكهة بدفع الهواء والماكينات اللاسلكية والرشاشات اليدوية وجميعها تلقى الاهتمام الكبير فى الوقت الراهن.

ولقد ذكرنا العلاقة الوثيقة الموجودة بين مختلف جوانب الصناعة والتشريع والكيميائيون والبيولوجيون والمهندسون والقائمون بالتطبيق. ونظرة على أحد جوانب المشكلة تؤكد وصمة عار على جبين الاختراع، ومن جهة أخرى لو قام أحد المشتركين فى الموضوع باجراء تغييرات فى الوسائل التى يقوم بانتاجها قد تحدث

مشاكل جديدة. ويعتقد وبشدة أن لضمان الأمان عند استخدام المبيدات فى المستقبل أن تظل هذه العلاقات السابق الاشارة اليها فى توازن. ولايجب السماح لأى عامل من تثبيط الاختراع والتطوير للطرق المحسنة والآمنة. وليكن معلوما أن الاحتياجات المتفاوتة فى الأسواق المختلفة لايجب أن تؤدى الى ايجاد أعداد كبيرة بل مستحيلة من المستحضرات المختلفة.

obeikandl.com

المراجـــع

(1) G.J. Turnbull (ed). Occupational hazards of pesticide use (1985).

Taylor and Francis, London and philadelphia.

(2) Anon. Spray operator sarety study (1983). British Aqrochemicals Association.

(3) A.R.Frost, P.C.H>Miller. Closed chemical transfer systems.

Aspects of Applied Bioligy 18 (1988)., 345-359.

(4) A.Lavers, A closed system for liquid pesticide transfer.

Proceedings, Brighton crop protection conference - weeds (1989). 2. 649-656.

(5) A.J. Landers. Injection closed system sprayers. pesticide outlook (1989).1.27-30.

(6) B.H.Cook, E.C.Hislop. Novel delivery systems for arable spraying - deposit distribution and biological activity.

Aspects of Applied Biology 14 (1987). 53-70.

(7) E.S.E. Southcombe. The BCPC nozzle classification system.

proceedings of the International symposium on pesticide Appliation, paris (1988). ANPP, Paris.

obeikandi.com

(8) R.K. Smith. The 'Electrodyn' sprayer as a tool for rational pesticide management in smallholder cotton. pest Management in cotton (1989). Ellis Horwood Limited.

(9) Anon. Covenant concerning surplus and used pacxs of crop proteetion chemicals (1989). NEFYTO, Den Haag, NL.

(10) D.K. Harrns. Personal communication (ICI 'Carbo-flo'/Allman 'Sentinel').

obeikandl.com

تجهيز ومواصفات المستحلبات المركزة

Preparation and properties of concentrated emulsions

مقدمة Introduction

تعتبر المستحلبات المركزة فى الماء نوعا جديدا من المستحضرات التى تستخدم فى وقاية النباتات حيث يمكن أن تحل محل المركزات القابلة للاستحلاب والتى تحتوى على كميات كبيرة من المذيبات. تحتوى المستحلبات المركزة كميات قليلة أو لا تحتوى على أى مذيب (فى بعض الحالات) وهى تعتمد على الماء ومن ثم تتميز بعدد من المميزات الهامة عن المركزات القابلة للاستحلاب مثل :

- ذات فائدة بيئية علاوة على رائحتها النفاذة القليلة.
- المستحضرات ذات نقاط وميض عالية ومن ثم تتميز بالأمان أثناء النقل والتخزين.
- المذيبات قد تكون ضارة خاصة من جراء اسراعها ومساعدتها فى نفاذ المواد الفعالة خلال الجلد (بعض الأحيان تحدث سمية). ولذلك فان احلال المذيب بالماء يعنى نقص احتمالات السمية والضرر على القائم بتداول وتطبيق المستحضرات.

H. Rochling, K. Al;brecht and Helnrich

Hoechst AG, Frankfurt/M. West Germany.

obeikandl.com

ـ فى بعض الأحيان أمكن تحسين الكفاءة البيولوجية وتقليل التأثيرات الضارة على النباتات باستخدام المستحلبات المركزة بالمقارنة بالمركزات القابلة للاستحلاب.

ولقد أصبح تجهيز المستحلبات المركزة ممكنا من خلال استخدام أنواع جديدة من المواد المساعدة على الاستحلاب المفسفرة. يمكن الحصول على المستحلبات المركزة فى صورة مستحلبات متوسطة الحجوم لبنية أو مستحلبات دقيقة شفافة.

النتائج Results

١ـ التجهيز Preparation

يتطلب تطوير المستحلب المركز الحصول على مذيب مناسب لاذابة المادة الفعالة بتركيز عالى. ومن المذيبات المفيدة فى هذا السبيل الكينونات مثل السيكلوهكسانون والاسيتوفينون والكحولات مثل السيكلوهكسانول والاسترات مثل الأوكسوهكسيل أسيتات والداى ايثيل فتالات والمواد العطرية المؤلكلة مثل الزيلين والميثيل نافثالين. وهناك حالات قليلة أمكن فيها تحضير مستحلبات مركزة بدون استخدام أى مذيب عضوى كما فى : HOE رقم ٣٦٢٧٥ الذى لاتزيد نسبة ذوبانه فى الماء عن ٤ ٪. وعندما استخدم خليط من المواد المستحلبة المفسفرة والغير مفسفرة أمكن الحصول على HOE ٢٠ ٪ على صورة مستحلب دقيق فى ٦١ ٪ ماء. وبالنسبة للمواد المستحلبة المفسفرة لتحضير المستحلبات المتوسطة والدقيقة الحجوم أمكن استخدام بعض المواد والتى حققت نجاحا مثل :

ـ الفينولات الاستريلية والايزوكسية والمفسفرة والمتعادلة مع التراى ايثانول أمين.

ـ الأملاح المفسفرة لليوليمرات للاثيلين أوكسيد ـ البروبيلين أوكسيد ـ الايثيلين أوكسيد.

ويتطلب تجهيز المستحلبات الدقيقة microemulsions استخدام مخاليط من المواد

المستحلبة المفسفرة والغير مفسفرة مثل : التراى استيريل فينول، الايزوكسية مع ١٨ـ٢٠ مولْ EO المفسفرة والمتعادلة مع التراى ايثانول أمين. والمادة الأخرى الشريكة لهذه يفضل أن تكون ملح الصوديوم للالكيل ثنائى الجليكوايثير سلفات حيث الالكيل يعنى ٧٠ـ٧٥٪ ك١٢ و ٢٥ـ٣٠٪ ك١٤ . وهذا المخلوط من المواد المساعدة على الاستحلاب أمكن تجهيز العديد من المواد الفعالة لمبيدات الحشائش والنيماتودا والحشرات والفطريات على صورة مستحلبات دقيقة وأحيانا بدون استخدام مذيبات عضوية. ومن الأمثلة التى تحتم استخدام المذيب العضوى تحضير الكبسولات الدقيقة من مركب البينابكريل binapacryl ٣٠٠ جم/لتر بالتركيبة التالية :

٢٨,٩٦ بالوزن أو ٪ من البينابكريل ٩٧,٨٪ (=٣٠٠جم/لتر مادة فعالة) تذاب فى

٢٥,٠٠ بالوزن أو ٪ سيكلوهكسانون

١٠,٠٠ بالوزن أو ٪ سيكلوهكسانول

وفى كأس آخر يتم تحضير محلول المواد المستحلبة فى الماء كما يلى :

١٥,٠٠ بالوزن أو ٪ فينول ثلاثى الاستيريل + ٢٠ EO ثم الفسفرة والمعادلة بالتراى ايثانول أمين

٣,٠٢ بالوزن أو ٪ الكيل داى جليكوايثير صوديوم سلفونات

١٨,٠٢ بالوزن أو ٪ ماء مقطر

وبعد ذلك يضاف المحلول المائى مع التقليب الى محلول البينابكريل ويستمر فى التقليب لمدة ساعتان فنحصل على مستحلب متجانس وشفاف. وحيث أن المستحضرات التى على صورة المركزات القابلة للاستحلاب EC للمبيد النيماتودى HOE 36275 له سمية عالية على الجلد أمكن تجهيز مستحلب مركز بدون

استخدام المذيبات العضوية حيث أمكن استخدام الفينولات ثلاثية الاستيريل الايزوكسية والمفسفرة مع الالكيل داى جليكوايثير سلفونات :

١٦,٥ بالوزن أو ٪ تراى استيريل فينول+ Eo C. ثم الفسفرة والمعادلة مع التراى ايثيانول أمين

٢,٥ بالوزن أو ٪ الكيل داى جليكوايثير صوديوم سلفونات

٦١,٠٧ بالوزن أو ٪ ماء مقطر

ويستمر فى تقليب المخلوط حتى تذوب جميع المكونات. ١٩,٩٣ بالوزن أو ٪ من أوكسى ايثيل ـ كب (ن ـ فينيل ـ ن ـ ميثيل كربامويل ـ ميثيل، أيزوبروبيل ـ أميدو ـ ثيوفوسفات) (HOE 36275) = ٢٠٠ جم مادة فعالة/ لتر تضاف ثم يستمر فى التقليب حتى نحصل على مستحلب متجانس وشفاف. ولقد أمكن خفض السمية عن طريق الجلد.

بالمقارنة بالمركزات القابلة للاستحلاب كما يتضح فى الآتى :

نوع المستحضر	الجرعة النصفية القاتلة على اناث الفئران
EC ٤٠ فى السوليفسو ٢٠٠	٥٧,٥ مللجم/ كجم
EC ٤٠ الميثيل داى جليكول	٢٨٢,٢ مللجم/كجم
٢٠٠ جم/لتر مستحلب فى الماء	٢٠٠٠,٠ مللجم/كجم

ولتجهيز المستحلبات المتوسطة الحجوم macroemulsions تستخدم أملاح البوليمرات المساعدة لمفسفر الايثيلين أوكسيد ـ البروبيلين أوكسيد ـ الايثيلين أوكسيد حيث تعطى مستحلبات عالية الثبات. ومن الأمثلة النموذجية مستحضر الدايكلوفوبميثايل diclofomethiyl ٣٦٠جم/لتر وتركيبها كما يلى :

٣٦,٦ بالوزن أو ٪ دايكلوفويميثايل ٩٣ ٪ (= ٣٦٠جم/لتر مادة فعالة)

٦,٠ بالوزن أو ٪ ريسين أوكسيئيلات (٤٠EO) مذاب فى

١٨,٠ بالوزن أو ٪ زيلين

وفى كأس آخر يجهز محلول المادة المستحلبة والمادة المانعة للتجمد فى الماء :

٢,٠ بالوزن أو ٪ ملح البوتاسيومى للبوليمر الايثيلين أوكسيد ـ بروبيلين أكسيد ـ الايثيلين أوكسيد

١٠,٠ بالوزن أو ٪ الايثيلين جليكول

٢٧,٤ ٪ بالوزن أو ٪ ماء مقطر

مع التقليب المستمر فان الوسط العضوى يضاف ببطء فى المحلول المائى ثم يرج المخلوط لمدة ٣٠ دقيقة متواصلة فيتكون مستحلب أبيض. واذا استقر على تركيبة معينة للمستحضر فان تجهيز المستحلبات المركزة لا تمثل مشكلة ويمكن انجاز ذلك من خلال واحد من الطرق التالية :

ـ عادة تذاب المادة الفعالة فى مذيب أو مخلوط من المذيبات ثم يضاف محلول المواد المستحلبة فى الماء الى الوسط العضوى مع التقليب المستمر.

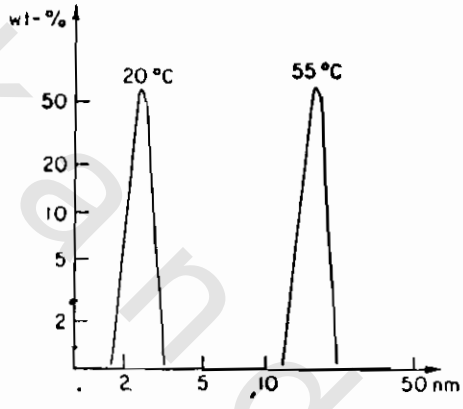
ـ من الممكن اذابة المواد المستحلبة مع المادة الفعالة فى المذيب ثم تضاف الماء مع التقليب الشديد.

ـ أو (بالطريق العكسى) المادة الفعالة أو محلول المادة الفعالة تضاف الى محلول المواد المستحلبة فى الماء.

٢ـ حجم القطرات Droplet size

كما هو متوقع فان حجم القطرات فى المستحلبات الرائقة (الشفافة) واللبنية البيضاء

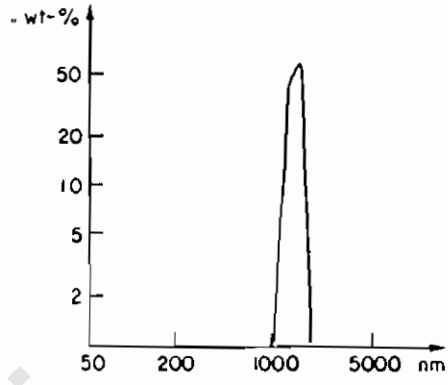
تختلف بدرجة كبيرة. وهى صغيرة عن طول الموجة فى الضوء المرئى (٤٠٠ نانوميتر) فى المستحلبات الشفافة وكبيرة فى المستحلبات البيضاء. وعندما قيست بجهاز قياس الحجوم الذاتى Malvern اتضح أن الجسيمات السائلة فى المستحلبات الدقيقة فى المدى من ٣ـ١٠ نانوميتر. عند التسخين فان قطرات بعض المستحلبات الدقيقة تتجمع وتصبح أكبر فى الحجم من متوسط ٢ نانوميتر على درجة ٢٠° م وحتى متوسط حجم ١٧ نانوميتر على ٥٥°م.



شكل (١): توزيع حجوم القطرات لمستحلب HOE 36275 ٢٠٠ جم/لتر على درجة ٢٠°م و ٥°م (القياس بجهاز مالفرن® IIC).

ويؤدى التسخين الى كبر الجسيمات حتى ٤٠٠ نانوميتر ويصبح المستلحب أبيض لبنى. أما فى المستحلب الجيد لايحدث تجمع أو تصبح عملية تكبير القطرات عكسية Reversible . والقطرات فى المستحلبات متوسطة الحجوم تتراوح من ٥٠٠ الى ١٠٠٠ نانوميتر كما فى الشكل رقم (٢).

obeikandl.com



شكل (٢): توزيع حجوم القطرات للمستحلب اللبنى الأبيض لمركب HOE23408 ٣٦٠جم/لتر (بمقياس مالفرن ®IIC).

ويوضح منحنى التوزيع الضيق تجانس حجم القطرات والتى تناسب ثبات المستحلب المركز. فالمستحلب الذى يحتوى على حجوم قطرات مختلفة (منحنى توزيع عريض) يكون أقل ثباتا حيث أن القطرات الكبيرة تجذب الصغيرة، ويمكن أن يحدث تجمع ثم فصل فى النهاية.

التوصيل الكهربى Conductivity

يختلف المحتوى المائى للمستحلبات المركزة من ١٨ وحتى أكثر من ٦٠٪ ويبدو من الممكن أنه فى المستحلبات قليلة المحتوى المائى لا تكون المستحضرات فى صورة زيت فى الماء ولكن ماء فى الزيت. ولقد تم قياس التوصيل الكهربى ومقارنة القيم بالماء مع المركزات القابلة للاستحلاب EC ومستحضرات الحجوم المتناهية فى الدقةULV (جدول ـ١). ولقد ثبت أن التوصيل الكهربى لجميع المستحلبات المركزة فى مدى الماء أو أعلى منها. والمستحضرات المركزة القابلة للاستحلاب EC والـ ULV والتى

تستخدم فيها المذيبات ذات قيم توصيل كهربى منخفضة. وهذه النتائج تقترح أن الوسط اللاصق Coherent فى المستحلبات المركزة هو الماء وأن المستحلب من النوع زيت فى ماء "Oil in Water" .

جدول (١) : التوصيل الكهربى للمستحلبات المركزة.

المركـــب	نـــوع	٪ مادة فعالة	٪ مـــاء	التوصيل الكهربى (US)
هوبى ٣٦٢٧٥ ـ ٢٠٠ جم/لتر مستحلب	شفاف	١٩	٦١	٢٤٧٠
ترای آزوفوس ٤٠٠ جم/لتر مستحلب	شفاف	٣٦	٢٠	٤٣٠
بينابكريل ٣٠٠ جم/لتر مستحلب	شفاف	٢٨	١٨	٣١٠
دايكلوفوبميثيل ٣٦٠ جم/لتر مستحلب	أبيض لبنى	٣٤	٢٧,٤	٢٥٠
فينوكسابروب ايثيل ٦٠ جم/لتر مستحلب	أبيض لبنى	٥,٦	٢٧,٧	٢٨٥
مـاء				٥٩٠
مستحضرات EC أو ULV قياسية				أقل من ١٠

المتطلبات العامة General requirements

يجب أن تحقق المستحلبات المركزة المتطلبات الآتية :

* الثبات فى درجات الحرارة المنخفضة Low temperature stability

عند التخزين على درجة حرارة منخفضة (صفر ـ ١٠°م) لايجب أن يحدث فصل غير عكسى أو تبلور عند تجميد الماء أو عندما يكون محتوى المذيب قليلا جدا. وفى حالات الضرورة يمكن اضافة مواد مانعة للتجميد مثل الجليسرول والايزوبروبانول والمونو أو الداى أو الترای بروبيلين جليكول ومونوميثيل ايثر، سيكلوهكسانول أو اليوريا.

* **الثبات الحرارى** Heat stability

عند أعلى من ٤٥°م تتكون طبقتان من جراء تجميع القطرات المستحلبة. ويمكن منع هذه الظاهرة عن طريق اختيار المواد المستحلبة المناسبة والنسب الصحيحة من المواد الفعالة والمذيب والمادة المستحلبة. ويمكن الحصول على مستحلبات مركزة ممتازة الثبات باستخدام مخلوط الترای استيريل فينول الايزوكسية والمفسفرة والالكيل داى جليكوايثر صوديوم سلفونات أو البوليمرات المفسفرة للايثيلين أوكسيد ـ بروبيلين أوكسيد.

* **ثبات المادة الفعالة** Stability of active ingredient

لا يكفى للحكم على الثبات أن تكون المادة الفعالة ثابتة عند التخزين على درجة حرارة معينة فى وجود الماء. ولكن يجب أن يتحقق الثبات عند ضغط المادة تحت ظروف حموضة أعلى وأقل من التعادل (PH=7) فى محاليل حافظة مناسبة.

obeikandl.com

ثبات مستحضرات المبيدات أثناء التخزين

Storage stability of pesticide Formulations

(١) الثبات والغرض من اختبارات الثبات Stability and the purpose of stability tests

لا تعنى جودة مستحضر المبيد "Quality" الجودة التى يقيسها ويحددها المركب قبل نزول المركب الى السوق ولكنها تعنى النوعية أو الجودة الموجود عليها المركب عند استخدام المركب من قبل المستهلك النهائى. وهذا المستهلك يفترض ويتوقع أن الصانع قد قام باجراء الاختبارات اللازمة للتأكد من صلاحية المركب عند الاستخدام النهائى. وحيث أن الصانع لا يستطيع متابعة كل مايحدث للمركب فى الوقت المناسب خلال النقل والتخزين وكذا تأثير العوامل البيئية التى يتعرض لها المركب فان الاختبارات يجب أن تحاكى هذه الظروف بقدر الامكان، وهذه يطلق عليها اختبارات الثبات.

الغرض من اختبارات الثبات يتمثل فى تقدير التغير فى جودة مستحضر المبيد بمضى الوقت ويعبر عنه بالعلاقة dc/dt ويقال أن المركب عندما تكون التغيرات فى المواصفات فى الحدود المسموح بها تحت ظروف الاختبار. ويمكن التعبير عن هذا المفهوم فى الشكل (١).

Norman c. Franklin and Jurgan Hartmann

Bayer AG, Leverkusen, Fed. Rep. Germany

obeikandl.com

المركب يكون ثابت عندما تكون dc/dt أقل من (LP2-LP1)

حيث dc = التغير فى صفة أو مواصفة معينة

dt = التغير فى الوقت

Lp2 = الحدود التى وضعت لهذه الصفة المعينة وقت تسويق المركب

Lp1 = الحدود التى وضعت للصفة عند دوام قبولها

شكل (١) : تعريف الثبات Definition of stability

والتغير فى المواصفات والخصائص لا تعتمد فقط على الوقت ولكن العوامل البيئية مثل الحرارة والرطوبة والضوء .. الخ قد تسرع أو تؤخر من حدوث التغيرات فى مواصفات المستحضر وحيث أن مستحضرات المبيد تستعمل على نطاق أو مستوى العالم فانها وخلال فترة حياتها تتعرض لمختلف الظروف المناخية. ومن ثم يقوم الصانع باجراء سلسلة من الاختبارات تمثل بقدر الامكان هذه الظروف المتباينة وهذا ما سنناقشه فيما بعد. وهناك اعتبارات أخرى تتمثل فى ظروف النقل والتخزين لأنه وفى حالات متعددة تصنع المبيدات فى بلد معين ثم تجهز وتعبأ أو تباع فى مناطق مناخية مختلفة.

مما سبق .. يتضح أن هناك العديد من المتطلبات الواجبة التنفيذ تستهدف وضع المركب فى ظروف تطبيق مناسبة مما يستدعى اجراء العديد من الاختبارات التى تعتمد على المعرفة الخاصة بالعوامل التى قد تؤثر على سلامة استخدام المركب.

(٢) تعريف دراسات الثبات Definition of stability study

دراسة الثبات تشمل سلسلة من الاختبارات والبحوث عن :

واحد من التحضيرات (القطفات) One batch of

لواحد من المركبات One product made to

لواحد من المستحضرات المحددة والموصفة One speci fied Formulation by

بواسطة احدى عمليات التصنيع وتخزن فى One defined manufacturing process store in

نوع واحد من العبوات أو النظم المحكمة One specified cantainer / closure system

* والمقصود باحدى القطفات one batch أن تكون قطفة حقيقية أو خليط من كميات صغيرة تمزج جيدا لتعطى قطفة متجانسة "homogeneous batch" ؟

أما المستحضر المحدد One specified formulation لا يعنى فقط كميات المواد الخاملة المحددة بل مصادرها أيضا (مواصفات القطفات وأرقامها) والأسماء التجارية؟ هل المصدر (وكذلك نظام التخليق) الخاص بالمادة الفعالة معروفا؟

* أما عن عملية التصنيع المحددة One defined manufacturing process فهى لا تعنى فقط استعراض لعمليات التصنيع المعروفة (خلط ـ طحن ـ خلط) ولكنها تعنى كذلك التفاصيل الحقيقية (الهرس ثم الملأ حتى ٦٥٪ من السعة ثم الخلط مع قضيب التعظيم لمدة ٤ دقائق أو التجهيز الميكرونى عند ٥٠ كجم/ساعة فى جهاز التجهيز الدقيق سعة ٤ بوصة .. الخ) ؟

* أما العبوة الخاصة المحكمة الغلق One specified container / closure فلا تعنى فقط التصميم العام المعروف (عبوات البلاستيك) ولكنها تشمل أيضا التركيب الحقيقى (HDPEطراز ١٥٢٠ بدون استخدام المادة الأرضية المعادة) ؟ بحيث تماثل تماما طبيعة نظم الغلق المعروفة.

(٣) المنتجات الواجب دراستها فى اختبارات الثبات Product to be studied in stability tests

ليس من المعقول الانتظار حتى تصبح العبوات النهائية متيسرة لبدء اختبارات الثبات.

obeikandi.com

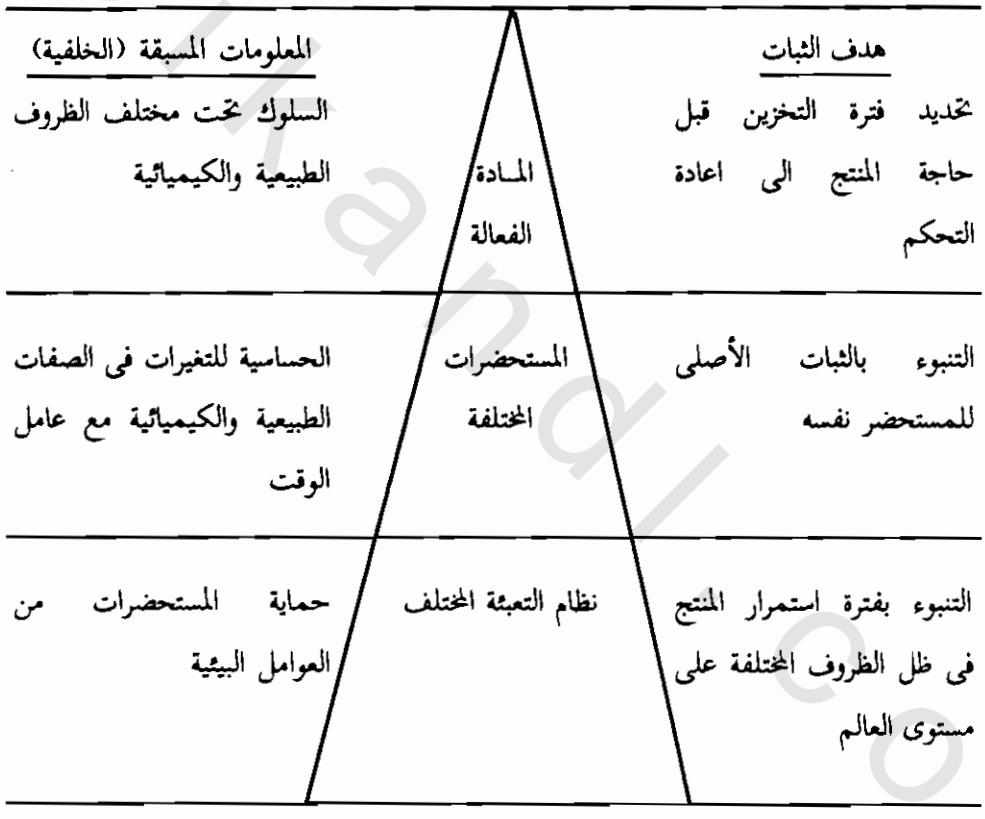
وهذه الدراسات تقسم الى ثلاثة أقسام فرعية :

١٠٣ـ الثبات الداخلى أو الفعلى للمادة أو المواد الفعالة Intrinsic stability

٢٠٣ـ ثبات المستحضر فى الحدود المسموح بها acceptable limits

٣٠٣ـ الثبات فى العبوة الأولية ومدى ملاءمتها primany packaging

العلاقة الهرمية hierarchial بين هذه الأنواع من الدراسات يمكن توضيحها فى شكل (٢).



شكل (٢) : العلاقة الهرمية بين المنتجات فى مجال اختبارات الثبات.

١٠٣- ثبات المادة الفعالة Stability of the active ingredient

من المتعارف عليه أن صانع المادة الفعالة يضع نظاما خاصا بالثبات من ضمن عناصر الانتاج لأن المعلومات الخاصة بالثبات عندما تكون متوفرة فى مرحلة مبكرة تمثل فائدة عظيمة ليس فقط فى تحديد أنسب طريقة تعبئة للمادة الفعالة ولكن لتجهيز المستحضر المناسب. ومن ثم وجب على عامة الصناع وضع نظام اختبارات الثبات للمركبات التى يقومون بانتاجها. وهذه قد تختلف عن تلك الموجودة لدى الصانع الأساسى اذا ما اختلفت طريقة التخليق أو استخدمت مذيبات أو طرق تنقية مختلفة. وحتى لو كانت المادة الفعالة دقيقة التوصيف وتشترى من صانع حسن السمعة فانه ينصح بضرورة الحصول على نظام للتأكد من الثبات لهذا المنتج (طالما استمر التصنيع) أو يوضع نظام اختبارات الثبات فى أماكن الشراء بكفاءة.

واذا لم تكن المعلومات الخاصة بنظام انهيار المادة الفعالة متوفرة يصبح من المستحيل تحديد ما اذا كانت التغيرات التى تحدث خلال دراسات الثبات ترجع الى انهيار المادة الفعالة أو الى التداخلات بين المواد الخاملة المضافة والمادة الفعالة. ومن ثم تجرى اختبارات ثبات قصيرة الأمد ومثال ذلك تلك التى تجرى بعد ٢٤ ساعة تحت ظروف قاسية مثل وجود أحماض أو قلويات ضعيفة أو وجود مواد مؤكسدة أو مختزلة. وهذه لاتهدف فقط الى محاكاة ظروف الانهيار المؤثرة ولكنها تستهدف كذلك التأكد من ملاءمة طرق التحليل المتوفرة للكشف عن نواتج الانهيار.

واذا استخدم أكثر من مادة فعالة واحدة فى المستحضر يكون من الضرورى كذلك دراسة التداخلات بين مخلوط المواد الفعالة. وهذا يمكن دراسته بعمل خليط من هذه المواد الفعالة وتعريضها لاختبارات الثبات السريعة أو اجراء DTA . واذا لم يثبت حدوث تداخل فلايعنى ذلك حدوث نفس الشئ مع المستحضر النهائى ومن ثم وجب الحذر عند اختيار المواد المضافة.

٢٠٣- ثبات المستحضر Stability of the formulation

قبل البدء فى دراسات الثبات للمركب فى صورته النهائية يجب أن تجرى على المستحضر المخزن فى أوانى تقيه من الانهيار. وهذه الدراسات تؤكد على أن المواد المضافة التى يحتوى عليها المستحضر لم تؤثر على ثبات المادة الفعالة (وربما يكون لها تأثير مثبت Stabilizing influence). ومن الأهمية بمكان أن تؤكد هذه الدراسات على ثبات المركب الموجود فى المستحضر نفسه كما تؤكد على عدم تغير الصفات الطبيعية بمرور الوقت وتحت تأثير الحرارة أو الرطوبة وغيرها .. والتى تجعل المركب غير صالح للاستعمال. وبالاضافة الى ذلك فانه من المفيد استعمال عبوة مفتوحة لتخزين المستحضرات الصلبة لتقدير مدى حساسية هذه المستحضرات للعوامل المختلفة مثل الرطوبة والهواء .. الخ. ويلاحظ ويدون هذه التغيرات شخص متخصص دون قلق حتى لو كان التغير كبيرا، لأن هذه المعلومات تفيد فى اختيار العبوة النهائية لوقاية المنتج النهائى من الانهيار.

٣٠٣- الثبات فى العبوات الأولية ومدى ملاءمتها Stability in the primary packaging configuration and its suitability

تعتبر هذه من أهم اختبارات الثبات التى تعنى المستهلك النهائى حيث أنه بناء على المعلومات التى يتحصل عليها من دراسات المستحضر توضع الاستنتاجات الهامة وهى :

أ) أن العبوة التجارية تحمى وبدرجة مناسبة المستحضر من العوامل الجوية التى قد يتعرض لها.

ب) اذا ما كان هناك تفاعلات بين مادة العبوة والمستحضر.

جـ) أن العبوة لن تتأثر من وجود المنتج بل يفترض أن تحميه (استحالة فتح الغطاء أو حدوث تشقق نتيجة للضغط .. الخ).

obeikandl.com

(٤) تصميم الدراسات Design of the studies

قبل البدء فى دراسة الثبات يكون من الضرورى التخطيط الواعى وبعناية تفاديا لمزيد من العمل فى معامل الاختبارات من جراء اتباع دراسات غير ملائمة وغير مصممة لأنها لن تعطى الاجابات المرجوة عن التساؤلات المطروحة والتى غالبا ما ترخص نتيجة لعدم قبول هيكل الثبات. وعند التخطيط لدراسات الثبات يجب أن تؤخذ النقاط التالية فى الاعتبار :

١٠٤ـ ظروف التخزين

٢٠٤ـ فترات الاختبار

٣٠٤ـ الاختبارات المطلوبة

٤٠٤ـ طرق الاختبار

٥٠٤ـ العبوة التى تستخدم

٦٠٤ـ كمية المادة وعدد العبوات المطلوبة

٧٠٤ـ الكمية الاحتياطية الضرورية

٨٠٤ـ النقاط الرئيسية المطلوب الالمام بها

٩٠٤ـ انهاء منهج الدراسة

١٠٤ـ ظروف التخزين Storage Conditions

حيث أن ثبات المركبات فى العبوة التجارية يعتمد على وظيفة العبوة نفسها وكذلك الثبات الفعلى للمستحضر يكون من الضرورى اختيار ظروف التخزين لجميع دراسات التخزين على :

ـ المادة الفعالة ـ المستحضر النهائى ـ المنتج فى العبوة النهائية

obeikandl.com

وجميعها تكون متماثلة وقياسية. وبالإضافة الى ذلك هناك العديد من درجات الحرارة يجب اختيارها، وفى العادة تخزن العينات التى سيختبر ثباتها على ـ ١٠ْم، صفرْم، ٢٠ْم ودرجة حرارة الغرفة، ٣٠ْم، ٤٠ْم، ٥٤ْم. ولم يتفق على حرارة الغرفة ومن ثم تكون الدراسات التى تجرى فى الهند ـ على سبيل المثال ـ غير متوافقة مع تلك التى تجرى فى أمريكا .. ونفس الكلام يقال على ما يعرف التخزين العادى Warehouse storage ولهذا السبب ولغيره من الأسباب يجب اتباع مفهوم مرجع حرارة التعريض Reference Themal exposure واختيار ظروف التخزين المعملى والتى تعكس ظروف التخزين الفعلية فى مكان التسويق وتداول المركب.

فى دراسة استغرقت ٣ سنوات عن نظام الحرارة فى المخازن الغير مكيفة الهواء فى مدينة دالاس بولاية تكساس وجد أنه بالرغم من ارتفاع الحرارة فى الصيف لأعلى من ٤٢ْم الا أن متوسط حرارة التعريض خلال هذه الفترة كان ٢٤,٧ْم. وهذه الدراسة أدت الى وضع مرجع حرارة التعريض القياسية بالنسبة لدراسات ثبات المواد الصيدلانية بواسطة منظمات FDA والسوق الأوروبية المشتركة فى بروكسل. واتفق على كونها ٢٥ْم لظروف دول حوض البحر الأبيض المتوسط و٣١ْم للبلدان الاستوائية المناخ. ولقد ووفق على أن المنتج وان كان يتعرض خلال فترات قصيرة لدرجات حرارة مرتفعة أعلى من ٤٠ْم خلال فترة حياته فان تحديد الحرارة سيعكس أثر التعرض الحرارى الشامل.

وتستخدم بصورة تقليدية درجة حرارة ٥٤ْم لأن منظمة الأغذية والزراعة حددت هذه الدرجة كمعيار لمواصفات العديد من المنتجات. وبناء على الاعتبارات التى ذكرت أعلاه نعتقد أن تصميم الدراسة يجب أن يشمل :

ـ١٠ْم، صفرْم، ٢٥ْم، ٣٠ْم، ٤٠ْم، ٥٤ْم

وتستخدم درجة ـ١٠م كعينة احتياطية Reserve sample الظروف حيث أنه اذا كانت هناك قيم فى حاجة الى تأكيد يمكن استخدام درجة حرارة ـ١٠م. وعند دراسة مشاكل خاصة مثل تقييم بعض الصفات الطبيعية مثل تكوين البللورات يمكن استخدام نظام تتابع أو دورات الحرارة. ومن أكثر الانتقادات الحقيقية لهذه الدرجات من الحرارة أنها لا تأخذ فى الحسبان التأثيرات المحتملة للرطوبة ومن ثم اتفق على أنه عند اجراء اختبارات التخزين السريعة تستخدم درجة رطوبة نسبية ٨٥٪. ونتوقع أن يكون تبادل بيانات الثبات بين الشركات والجهات المسئولة فى البلدان المختلفة سيزداد أهمية يوما بعد آخر. وبناء على ذلك نقترح أن تكون الظروف المدونة فى شكل (٣) مقبولة عند اجراء دراسات ثبات المنتج للتأكيد.

شكل (٣) : التوصيات النهائية لظروف التخزين (لاتوجد بيانات عن ـ١٠م).

التخزين القياسى	ـ١٠م
فترة التخزين الحقيقية	٥م، ٢٥م، ٣١م/٨٥٪ رطوبة نسبية
التخزين السريع	٤٠م/٨٥٪ رطوبة نسبية و٥٤م

٢٠٤ـ فترات الاختبار Test intervals

بعد اختيار ظروف التخزين يكون القرار التالى هو «لأى فترة سيخزن المنتج تحت كل ظرف لكى تكون الاستنتاجات ذات معنى» وحيث أن القائم على هذا العمل سيكون مهتما فى البداية بالتغير مع عامل الوقت فان التحديد الدقيق لنقطة البداية لايجب أن يأخذ أكثر من حقه فى التشدد. ومن ثم فان القيم الابتدائية لكل معيار من المعايير المقاسة يجب جمعها فورا بعد التصنيع لأنه اذا أجريت اختبارات الثبات على المنتجات التى مرّ عليها عام كامل يكون هناك قناعة بالفشل حتى ولو كان المستحضر جيدا. ومن هذا المفهوم وجب على منظمة الأغذية والزراعة FAO أن تضيف اضافة

«لاختبار ثبات التخزين» فى المواصفات الرسمية مفادها أنه ربما لا يعطى الاختبار نفس النتائج المتوقعة اذا كان مرّ عليه عام من التصنيع. وفى الماضى كانت الفترات الفعلية لأخذ العينات لاجراء الاختبارات الخاصة بالثبات عليها هى :

١ ، ٢ ، ٤ ، ٨ ، ١٦ أسبوعا وكذلك ٦ ، ١٢ ، ٢٤ شهرا.

ولقد ثبت من دراسة حركية انهيار المنتج على درجة حرارة ٤٠°م/٨٥٪ رطوبة نسبية أنه فى معظم حالات التخزين فان هذه الظروف ولمدة ١٣ أسبوع تقارب تماما ما يحدث عند تخزين المركب على درجة ٢٥°م لمدة سنتان. ولذلك وضع البرنامج العلمى كما هو فى جدول (١).

جدول (١) : العلاقة بين ظروف التخزين وفترات الاختبار السريعة والعادية.

الوقت/الحرارة	-١٠°م	صفرْم	٢٥°م	٣١°م ٨٥٪رطوبة	٤٠°م ٨٥٪رطوبة	٥٤°م
البدايــة			×*			
١ أسبوع		×			(×)	×
٢ أسبوع		(×)			×	×
٤أسبوع		(×)	(×)	(×)	×	(×)
٨أسبوع					×	
١٣أسبوع	(×)*		×	×	×	
٦شهر			×	×	(×)	
١٢شهر			×	×		
١٨شهر			×	×		
٢٤شهر	(×)*		×	×		
٣٠شهر			(×)	(×)		
٣٦شهر			(×)	(×)		

*× = تجرى الاختبارات الأولية على درجات حرارة المعمل والرطوبة النسبية السائدة.

× = فترات الاختبار الموصى بها.

(×) = فترات الاختبار الاختيارية.

*(×) = اختبار تأكيدى أولى عند الضرورة.

وليس معنى أن ظروف التخزين والفترات الموجودة فى الجدول موصى بها أن كل عينة يجب أن تخزن على جميع درجات الحرارة والرطوبة النسبية الموضحة. ويكتفى باختبار ظروف وفترات التخزين سواء عند اجراء الاختبارات السريعة أو العادية أو كليهما معا بما يتمشى مع هدف الدراسة.

١٠٢٠٤- التخزين العاجل أو السريع Accelerated storage

الهدف من اجراء اختبارات التخزين العاجلة هو تحديد وعلى وجه السرعة ما سيحدث للمنتج عندما يخزن على الحرارة الواطية. وهى أيضا طريقة لتقدير ما اذا كان سيحدث تغير سريع فى المركب و / أو العبوات وما اذا كان المركب سيحتفظ بثباته أم لا. وعموما فان دراسات الثبات السريعة تجرى تحت الظروف القياسية الموصى بها كما فى جدول (٢).

جدول (٢) : التأثير المشترك لظروف وفترات التخزين لاختبارات التخزين العاجل.

الوقت/الحرارة	-١٠م	صفرم	حرارة ورطوبة المعمل	٤٠م ٨٥٪رطوبة	٥٤م	٤٠م
البدايـــة			×			
١ أسبوع				(×)	×	(×)
٢ أسبوع		(×)		×	×	(×)
٤أسبوع		(×)		×	(×)	(×)
٨أسبوع				×		(×)
١٣أسبوع	*(×)			×		(×)
٢٦ أسبوع				(×)		(×)

(×) = حرارة أو فترة الاختبار المختارة

*(×) = اختبار اعادة التأكيد اذا كان ضروريا

وهذه المعايير تعترض توفر معلومات قليلة جدا عن نظام ثبات المنتج موضع الدراسة. ومن ثم يصبح توجيه نتائج الاختبار ضروريا حتى تكون أكثر تخصصا فى خطة الدراسة حتى يمكن تقليل فترات وتكاليف تطوير المركب. ويميل بعض البحاث الى الاعتماد على بيانات الاختبار على ٥٤م لمدة أسبوعان وهذا المعيار مقبول من قبل بعض السلطات الرسمية. وينصح بالاعتماد على بيانات اختبارات ٤٠م مع رطوبة نسبية ٨٥٪ على فترات ٢، ٤، ٨، ١٣ أسبوع كأساس. ومن ثم فان النتائج الخاصة بالتخزين على ٥٤م يجب تأكيدها بصفة دائمة تحت ظروف تخزين ٤٠م ورطوبة نسبية ٨٥٪.

ومن الأهمية بمكان أن نتذكر أنه لو حدثت تغيرات عند اختبار الثبات العاجل يجب أن تكون متبوعة بدراسات تحت ظروف التخزين الحقيقية لمعرفة ما اذا كان

obeikandl.com

التخزين سيؤثر بدرجة خطيرة على فترة ثبات المركب أو ما اذا كانت مؤشرا لعدم ملاءمة العبوات.

٢٠٢٠٤- التخزين للوقت الحقيقى Real time storage

الهدف من هذه الدراسات هو التأكيد على أن المنتج عندما يخزن تحت ظروف مماثلة لتلك السائدة فى مكان التسويق ستكون التغيرات التى قد تحدث فى المواصفات القياسية فى الحدود المسموح بها. ومن ثم يجب تحديد العلاقة بين الدراسات العاجلة وتلك العادية .. ويمكن القول أن الدراسات العاجلة يمكن أن تستخدم فى المستقبل للتأكيد على سلامة نظام الثبات. ودراسات التخزين العادية يجب أن تجرى تحت الظروف القياسية المدونة فى جدول (٣) حيث التخزين على ٢٥°م يمثل ظروف مناخ حوض البحر الأبيض المتوسط بينما التخزين على ٣١°م مع رطوبة نسبية ٨٥٪ تمثل المناخ الاستوائى.

جدول (٣) : التأثير المشترك لظروف التخزين المختارة

الوقت/الحرارة	-١٠°م	صفرم	٢٥°م	٣١°م ٨٥٪رطوبة	٤٠°م ٨٥٪ رطوبة
البدايـــة					
٨ أسبوع					×
٣ شهر			×	×	×
٦ شهر			×	×	(×)
١٢ شهر			×	×	
١٨ شهر			×	×	
٢٤ شهر			×	×	
٣٠ شهر			(×)	(×)	
٣٦ شهر			(×)	(×)	

(×) = الاختبار على درجة الحرارة وفترة التخزين المختارة.

ويمكن القول أن هذه الظروف لا تتفق دائما مع متطلبات بعض سلطات التسجيل، وفى هذه الحالات يصبح من الممكن اضافة بيانات جدول (٣) حتى تصل موافقة الجهات الدولية. وليكن معلوما أن الاختلافات الضئيلة فى حرارة التخزين (±١م) لايجب أن تسبب أية مشاكل حيث يفترض أن أية درجة حرارة تزيد أو تنقص بمقدار ١م على وجه الدقة. والهدف من اجراء الاختبارات على ٤٠م/٨٥٪ رطوبة نسبية لمدة ٨ أسابيع و٣ شهور التأكد من أن النتائج المتحصل عليها عند هاتين النقطتين فى دراسات التخزين العاجل ستتكرر فى الدراسات العادية (يجب الانتظار ٦ شهور ثم يكشف ما اذا كان حدث تغير فى السلوك الأساسى للمركب). ولهذا السبب يتبع العديد من البحاث البرنامج الموجود فى جدول (٣) فى الدراسات العادية للتخزين ضمانا للتأكيد على أن الثبات على المدى القصير يماثل تماما ما تم تقديره فى الاختبارات. واذا لم يتأكد ذلك وجب دراسة الأسباب التى أحدثت الاختلاف على وجه السرعة.

٣٠٤. الاختبارات المطلوبة Tests required

يمكن القول أنه ليس كل اختبار موصى به فى حاجة الى اجراؤه فى كل حالة وبمجرد استقرار شكل الثبات ومعرفة دور المعايير المحددة له يمكن اختيار أكثر الاختبارات كفاءة ودلالة. وبوجه عام تجرى الاختبارات نفسها تحت الظروف الحرارية المحيطة مع ضرورة أخذ الحذر مع العينات التى تخزن فى أوعية مفتوحة للتأكد من أنها لم تأخذ رطوبة أو يحدث تكثيف للرطوبة عندما تنخفض درجة الحرارة أو تسخن لدرجة حرارة المعمل .. ومن ثم يجب أن توازن العينات لهذه الدرجة قبل اجراء الانتخابات.

١٠٣٠٤. الاختبارات على المواد الفعالة on active ingredients

الاختبارات التقليدية التى تجرى على المواد الفعالة يمكن تلخيصها فى الجدول (٤).

جدول (٤) : الاختبارات التقليدية على المادة الفعالة.

المظهر ـ التحليل ـ التغير فى نسبة المواد الثانوية ـ مظهر المركبات الثانوية الجديدة (المركبات الانهيارية) ـ الحموضة/القلوية ـ محتوى الرطوبة ـ التغير فى الوزن.

الدراسة المتأنية عن التغير فى نظام المواد الثانوية ومثال ذلك الزيادة بمقدار ٥٠ ٪ فى المركبات الثانوية تعطى فكرة مبكرة عن الاحتمالات الكبيرة للانهيار حتى لو لم تختلف نتائج تحليل المستحضر. الاختبارات الموضحة أعلاه يمكن استكمالها باختبارات قصيرة الأمد (٢٤ أو ٤٨ ساعة) على درجة ٢٥م، ٤٠م لتقدير مدى مقاومة المستحضر للتحلل المائى فى الوسطين الحامضى والقلوى والأكسدة والاختزال والضوء (الأشعة فوق البنفسجية .. الخ) وذلك بهدف تحديد أى العوامل تؤثر على ثبات المادة الفعالة.

٢٠٣٠٤ـ على المستحضر on the bulk Formulation

بناء على نوع المستحضر تجرى الاختبارات الآتية :

المظهر ـ التحليل (لكل مكون من مكونات المستحضر اذا كان يحتوى على مخلوط من مواد مختلفة) ـ التغير فى نظام المواد الثانوية.

وبالاضافة الى ذلك انه تبعا لنوع المستحضر فان الاختبارات الخاصة بالمعايير المحددة يجب أن تجرى كما هو موضح فى جدول (٥).

جدول (٥) : الاختبارات الموصى بها على المستحضرات

المستحضرات	الاختبارات المطلوبة	Tests required
المركزات القابلة للاستحلاب	القلوية / الحوضة	ثبات المستحلب
	محتوى الرطوبة	محتوى الاكسجين / قمة
	الوزن النوعى	الفراغ
المعلقات المركزة	الحموضة	حجم الجسيمات
	الوزن النوعى	التعلق
	اختبار الغربلة (البلل)	اللزوجة
المعلقات السائلة	الحموضة / القلوية	ثبات المستلحب
	محتوى الرطوبة	التلقائية
المساحيق القابلة للبلل	الحموضة	القابلية للبلل
	محتوى الرطوبة	القابلية للتعلق
	اختبار الغربلة (البلل)	
المحببات القابلة للبلل	الحموضة	القابلة للبلل
	محتوى الرطوبة	القابلة للتعلق
	اختبار الغربلة (البلل)	محتوى المسحوق
المساحيق	الحموضة	اختبار الغربلة الجاف
	محتوى الرطوبة	

obeikandl.com

بناء على نوع العبوة النهائية نوصى باجراء الاختبارات التالية :

النقص أو الزيادة فى الوزن ـ مظهر العبوة (بما فيها السطح الداخلى) ـ مظهر العبوة (نظام القفل).

وتؤكد تجاربنا أنه من الضرورى اختيار المعايير المناسبة لعمل الاستنتاجات المقبولة للنتائج ومثال ذلك استكشاف الاختلافات فى الوزن ومحتوى الرطوبة. ولسنا فى حاجة للقول بأهمية توثيق قيم التحليل الأولى (حالة مواد العبوة تبعا للمواصفات) لمواد التعبئة التى تستخدم فى أى اختبار. وبالاضافة الى ذلك فان الاختبارات التى يجب اجراؤها على مواد العبوات المستخدمة مع المستحضرات النهائية المعبأة فى مختلف أنواع العبوات مدونة فى جدول رقم (٦).

obeikandl.com

جدول (٦) : الاختبارات الموصى بها واجبة الاجراء على العبوة النهائية.

العبوات	الاختبار المطلوب		
العبوات			
رقائق القصدير	السمك نوعيه اللحام	Sn-layer	التآكل
رقائق القصدير المبطنه بطبقه واقيه	المسامية الالتصاق		المرونه
الالومنيوم	التآكل		
الالومنيوم مع ماده مبطنه واقيه	المسامية الالتصاق		المرونه
بولي ايثلين عالي الكثافه بولي ايثلين رباعي الفثالات	السمك/سمك الجدار مواصفات منع الرائحه الضغط الداخلي محتوى الاكسجين		التغير في اللون سمات القطره جهد التشقق
اللاسنيك متعدد الطبقات	كما في البولي ايثلين عالي الكثافة بالاضافة الى سمك الطبقه المنفردة وكذلك نجانس ومسامية الحاجز		
نظام القفل			
الاغطية الحشيه (المك) اقراص القفل	الطوق اختلاف الاقطار اختلاف الوزن التآكل الالتصاق / عدم الالتصاق للرقائق		السحب جهد التشقق الصلابه
الاقلام			
الرقائق الاقلام / رقائق	مواصفات حاجز الرائحة احكام الغطاء العربق التصاق/عدم التصاق الرقائق		النشوة التآكل المسامية
الاقلام الدائمه في الماء	الذوبان في الماء مقاومة طاقة التفاعل الكلية (بدون سهم السقوط)		العربق الاستطالة مواصفات الرش (مع المركب)

* طرق الاختبار Test methods

عندما تتقرر الحاجة الى اجراء اختبارات تحدد أنواع هذه الاختبارات وبعد ذلك تحدد طرق اجراء هذه الاختبارات. وقبل ذلك تختار العوامل المتعلقة بالثبات والمطلوب دراسته. ودقة طريقة التحليل لايحكم عليها من مجرد قدرتها على التمييز بين المادة الفعالة ونواتج الانهيار فقط ولكن التمييز بين طرق التخليق البديلة أو الصناع المختلفون. ومن جهة أخرى يجب أن تكون طريقة التحليل قادرة على اعطاء قيمة أولية حقيقية ودقيقة، ويتوقف التقييم الكلى لثبات المركب على تقدير التغيرات عن القيمة الأولية بمرور الوقت. ومن ثم يجب أن تكون القيمة الأولية قريبة بقدر الامكان للقيمة المعلنة. والنقطة الثالثة تتمثل فى ضرورة تقدير جميع المعايير التى يمكن أن تتأثر من جراء التغير فى الجودة مع عامل الوقت وظروف التخزين كقيم أولية عند نقطة البداية. ويؤدى اكتشاف تغير فى أى معيار بمرور الوقت الى احباط شديد .. وعلى سبيل المثال مواصفات الانسياب وخاصة اذا لم يكن هذا المعيار مأخوذا فى الحسبان منذ البداية ولا تتوفر قيم أولية من البداية. والنقطة الرابعة تتمثل فى عدم الاعتماد كلية ومطلقا على الطرق الدولية، ومثال ذلك طرق CIPAC لاختبارات الثبات التى لا تستطيع الكشف عن التغيرات مع عامل الوقت، ومن ثم لا تعكس النتائج بصورة دقيقة ثبات المستحضر. والنقطة الخامسة تتمثل فى عدم تغيير طريقة الاختبار بدون سبب وبالتأكيد لا يجرى أى تغيير فى منتصف برنامج اختبار الثبات ويجب أن تجرى طرق الاختبار فى تناسق وتوازى ونفس الشئ فى الاختبارات المعملية حيث تجرى الاختبارات فى تناسق قبل تغيير نظام الاختبار.

ومن المؤسف أن القائم بالتحليل يميل دائما الى تحسين الطريقة المتبعة حيث تتبع طرق استخلاص مختلفة وكذا طرق مختلفة للاختبارات ويصاب الرجل بالدهشة عندما يتحصل على نظم مختلفة للثبات. ولو تغيرت طرق التحليل دون علم مسبق يصبح من الصعب بل من المستحيل مقارنة نظم الثبات لمنتجين مختلفين عندما يتطلب

الموقف تكرار اختبارات الثبات. ومن ثم يصبح من الضرورى وجود نظام للتحكم فى طريقة الاختبار فى مكان اجراء الاختبارات .. ومن ثم سحب الاستنتاجات الخاطئة عن نظام الثبات الخاص بالمستحضر ومجهولة دون أية تعقيدات. وبنفس المنطق هناك حاجة لتأكيد أن النظام المتبع فى التحليل فى مكان يضطلع بتغير معمل التحليل.

٥٠٤- العبوات المستخدمة The containers to be used

عند دراسة ثبات المادة الفعالة (١٠٣) والمستحضر (٢٠٣) يكون من الأهمية ألا تؤثر العبوة على نظام الثبات حتى يجب أن تستخدم عبوات خاملة. المادة الفعالة وعلى الأقل المستحضرات الصلبة يجب أن تخزن فى عبوات مفتوحة لتقدير تأثير الرطوبة على الثبات. وهذه المعلومات ذات أهمية أولية لتحديد نظام التعبئة المناسب فى قسم العبوات والتعبئة الذى يضطلع بمسئولية اختيار العبوات المناسبة فى المرحلة النهائية من التصنيع.

٦٠٤- نوع وكمية المادة The type and amount of material

من الضرورى أن تكون المادة المستخدمة فى اختبار الثبات متجانسة والا حجبت التغيرات التى تحدث بمرور الوقت نتيجة لعدم تجانس المنتج تحت الاختبار. وتتوقف كمية المادة فى الاختبار على عدد الاختبارات التى ستجرى وكذلك مواقع المعامل التى ستجرى الاختبارات. كما تتوقف كذلك على المادة الفعالة والمستحضر والمنتج فى صورته النهائية. وفى الحالة الأخيرة يعتمد عدد العبوات على حجم العبوة وما اذا كانت كمية المستحضر فى العبوة كافية لاجراء كافة الاختبارات.

وينصح بتخزين واحد أو اثنين من العبوات عند كل نقطة اختبار، وبعد أخذ العينات تعاد العبوة الى المخزن. وهناك احتمال من تلوث المحتويات عند أخذ العينات من العبوات، ليس هذا فقط ولكن دورة التبريد/تفريغ العبوات أخذ العينات/التسخين والتى تجرى فى كل مرة وفيها تزال العبوة وتعاد للمخزن للاستخدامات المتعددة مع دورة الحرارة عنه فى حالة الحرارة الحقيقية. وهذا قد يؤدى الى حدوث خطأ واعطاء قيم

مضللة عند كل نقطة اختبار. ومن ثم يجب تخزين عدد كافى من العبوات بما يمكن من اجراء تحليل كامل عما هو الحال فى العبوة الواحدة. واذا تبقى شئ فى العبوة يجب أن ترقم ويحدد التاريخ وتوضع على درجة حرارة تخزين ـ١٠°م حتى يمكن اعادة التحليل فى حالة ما اذا كانت النتائج غير مطمئنة.

٧٠٤ـ كمية العينات الاحتياطى The amount of reserve

يتوقف عدد العينات الاحتياطية التى يحتفظ بها على طول مدة الدراسة وكذا المعلومات المتاحة عن نظام ثبات المستحضر ومدى الثقة فى طرق التحليل وتجانس المنتج. والأساس يتمثل فى الحصول على كمية قصوى من المعلومات مع أقل عدد من العينات والاختبارات. ويتعدى حدود الفهم أن نحتفظ بعدد كافى من العينات لتخزن تحت كل درجة حرارة تخزين مما يمكن من تكرار التحليل خلال دراسة الثبات بحيث لا نفاجأ بعد ٢٤ شهر مثلا بعدم وجود عبوات كافية لتكملة الدراسة. وفى هذه الحالة قد تكون مضطرون لتكرار الدراسة كلها.

٨٠٤ـ نقاط الاستعراض الأساسية The major review points

بعد كل اختبار يجب استعراض النتائج لتحديد ما اذا كان المنتج يسير كما هو متوقع. وفى الاختبار العاجل accelerated يجرى الاستعراض الأساسى بعد ٤ أسابيع على الأكثر ولا يتأخر عن ١٣ أسبوع على أقصى تقدير وعندها تبرز أهمية الرسوم البيانية. وبمجرد الحصول على نظام الثبات Stability profile يجب التأكد من الموقف بعد ١٣ أسبوع لتحديد ما اذا كانت العينات التى خزنت على درجات حرارة مرتفعة تسلك سلوكا عاديا كما هو متوقع. والاستعراض التالى يكون بعد عام كامل والأخير فى نهاية الدراسة.

٩٠٤ـ نهاية الدراسة Termination of a study

فى أحوال عديدة يفقد القائم بالتحليل حماسه لتكملة الاختبارات فى مستحضر

معين أو يقوم باحلاله بمستحضر آخر يختلف عنه قليلا ثم يوقف الدراسة. وفى هذه الحالات تزال العينات من المخزن لتوفير المكان. وفى حالة انهاء الدراسة يجب الاحتفاظ بعدد كافى من العينات لاجراء تحليل كامل على درجة حرارة٢٥°م فقد يتحمس شخص آخر وينشط الدراسة أو يستكمل بعض النقاط بما يدعم النتائج والدراسة.

(٥) تمثيل بيانات الثبات Presentation of stability data

حيث أن الغرض من اختبارات الثبات هو تقدير التغير بمرور الوقت يصبح من الأهمية تمثيل بيانات الثبات بطريقة تجعل هذه التغيرات واضحة من البداية. فلو مثلت البيانات بأسلوب كما هو موجود فى جدول (٨) يكون من الصعوبة متابعة التغيرات فى نظام الثبات مع عامل الوقت وظروف التخزين ويصبح من المخاطرة تحريف وتشويه العلاقة ونظام الثبات نتيجة لخطأ قراءة الخط. ومن ثم تصبح التوصية الهامة متمثلة فى تمثيل نتائج كل اختبار عند كل فترة تخزين وتحت كل ظرف مستقل فى تتابع رأسى من نقطة البداية وحتى نهاية القراءات كما هو مدون فى جدول (٩). وباستخدام هذا النوع من تمثيل النتائج يصبح من السهولة الالمام بدور كل معيار على الثبات وخاصة المعايير المرشدة وهى نتيجة تحليل المركب (المادة الفعالة) والوزن النوعى والحموضة والتغيرات الأساسية الكبيرة فى هذه المعايير الارشادية يمكن تمثيلها بيانيا.

(٦) عمل الاستنتاجات من نتائج الثبات Interpretation of stability results

فى الماضى كان يكتفى بالنتائج الأصلية للاختبار ويترك للقارئ مهمة الاستنتاجات أما الآن أصبح من الشائع تزويد النتائج بالاستنتاجات. جميع بيانات الثبات تكون مصحوبة بالاستنتاجات ومثال ذلك المستحضر ٥٥٩ للمركب ٢٥٠ مجم/كجم وزن عندما تعبأ فى ورق محكم القفل/الومنيوم/ × × × × عبوات بولى ايثيلين (عبوة مادة رقم ٧٨٤٣٤١) تحتفظ بمواصفاتها المحددة لمدة ٣سنوات فى الظروف تحت الاستوائية وسنتان فى الظروف الاستوائية. ويمكن مناقشة

استنتاج البيانات فى تقرير الثبات ولقد طورت نماذج الحاسب الالى لتغذى فيها بيانات التخزين العاجل فنقوم بحساب حركيات التغير. وهذه البيانات يمكن أن تستخدم فى معادلة Arrhenius وحساب قيمة بقاء المركب تحت ظروف التخزين على درجات حرارة مختلفة عندما يستخدم المستحضر المعين وطريقة التصنيع المحددة وكذا نظام التعبئة المعين. وهذه الحسابات يجب أن تكون متبوعة ببيانات حقيقية عن الوقت وعلاقته بالثبات حتى يمكن اتخاذ القرار المناسب عن طول مدة بقاء المركب ثابتا.

(٧) استخدام بيانات الثبات The use of stability data

١٠٧- فترة الثبات Shelf life

من الممارسات العملية التى لها علاقة وثيقة بتسويق المركب توفر بيانات عملية تؤكد ان المستحضر عندما يعبأ وينقل ويخزن ويوزع بأسلوب جيد سيظل ثابتا دون أى تغيير فى المواصفات لمدة ٢٤ شهرا على الأقل. يجب توضيح فترة البقاء وكذلك تعليمات النقل والتخزين على العبوة.

٢٠٧- تثبيت حدود المواصفات Fixing specification limits

اذا ثبت أن حدود المواصفات ستزيد لو أن المركب جهز على تركيز معين قد يصبح من الضرورى زيادة محتوى المادة الفعالة خلال تجهيز المستحضر بواقع ١ أو ٢ ٪. وهناك أسلوب بديل يتمثل فى تثبيت الحدود الدنيا للمواصفات أو حدود المركبات الثانوية فى نهاية فترة حياة المركب. وهذه لا تمثل قيمة تجارية فقط ولكنها دليل مميز على أن الشركة تحافظ بجدية ملحوظة على اسم الشركة وجودة المنتجات.

٣٠٧- تقييم التغيرات التى تحدث فى التصنيع Evaluating changes in manufacture

يجب البدء فى اجراء دراسات الثبات العاجلة اذا حدثت أى من الأمور الآتية :

١٠٣٠٧- تغير نظام تخليق المادة الفعالة The synthetic route for The a.i. changed

يجب مداومة تقدير ثبات المادة الفعالة وكذلك يجب اختبار ثبات مختلف المستحضرات المختارة بصورها المختلفة على الأقل تحت ظروف الاختبار العاجل. ويجب بحث أسباب الاختلافات ان وجدت بين نظام الثبات المعروف ونتائج الاختبارات.

٢٠٣٠٧- مصادر جديدة للمادة الفعالة New source of active ingredient

اذا لم يؤكد الصانع أن المادة الفعالة قد خلقت بنفس الطريقة التى اتبعت قبلا تعامل هذه الحالة كما لو كان نظام التخليق قد تغير. وفى حالة تغير نظام تواجد النواتج الثانوية عما سبق تعامل هذه الحالة على أساس تغير نظام التخليق.

٣٠٣٠٧- تجهيز المستحضر على مواد اضافية جديدة Formulation is made with new excipients

أ) مستحضر جديد كلية Totally new formulation

يجب دراسة ثبات المستحضر الجديد تحت ظروف التخزين العاجل فاذا كان السلوك بعد ١٣ أسبوع من التخزين على ٤٠°م/٧٥٪ رطوبة نسبية يماثل ما هو معروف وجب البدء فى دراسة اختبارات الثبات العاجل على عبوة المستحضر التجارى.

ب) استخدام نفس المواد الاضافية ولكن بنسب مختلفة Excipients in formulation remain identicalbut ratios changed

يجب دراسة ثبات المستحضر المحور تحت ظروف التخزين العاجل. ولو ثبت أن السلوك بعد ١٣ أسبوعا على ٤٠°م/٧٥٪ رطوبة نسبية متوازيا مع ماهو ثابت عن المستحضر الأصلى لايكون هناك داعى لاجراء مزيد من الدراسات على العبوات التجارية.

جدول (٧) : التحذيرات الخاصة بالاشتغال والانفجار لعبوات المبيد.

درجة الوميض Flash Point	الاحتياطات المطلوبة والتعليمات
(ا) العبوات الموجود فيها المبيد تحت ضغط	
درجة الوميض ٢٠ فهرنهيت أو أقل أو يوجد وميض مرتد عند فتح أى صمام .	شديد الاشتعال . المحتويات موجودة تحت ضغط يجب الاحتفاظ بالعبوات بعيداً عن النار والشرارة الكهربية والسطوح الساخنة . تجنب إحداث ثقوب فى العبوات أو الضغط عليها . تعريض العبوات لدرجة أعلى من ١٣ فهرنهيت قد يسبب الانفجار .
درجة الوميض أعلى من ٢٠ فهرنهيت وأقل من ٨٠ أو إذا امتد اللهب لمسافة أكثر من ١٨ بوصة إذا حدث على بعد ٦ بوصات من مكان الاشتعال	قابل للاشتعال . المحتويات موجودة تحت ضغط — يحفظ بعيداً عن الحرارة أو الشرارة أو اللهب المباشر . يجب تجنب إحداث ثقوب أو الضغط على العبوات . التعريض لدرجة أعلى من ١٣٠ فهرنهيت يسبب الانفجار .
كل العبوات الموجودة تحت ضغط	المحتويات تحت ضغط — لا يجب استعمالها أو تخزينها بالقرب من الحرارة أو اللهب المباشر ، كما لا يجب إحداث ثقوب أو الضغط على العبوات – التعريض لأكثر من ١٣٠ قد يحدث انفجارات
(ب) العبوات غير المضغوطة المحتويات	
٢٠ فهرنهيت أو اقل	شديدة الاشتعال – تحفظ بعيداً عن النار أو الشرارة الكهربية أو السطوح الساخنة .
أعلى من ٢٠ فهرنهيت ، ولا تزيد عن ٨٠ فهرنهيت	قابل للاشتعال – يحفظ بعيداً عن الحرارة واللهب المباشر .
أعلى من ٨٠ فهرنهيت ، ولا تزيد عن ١٥٠ فهرنهيت	لا يجب استعمال المركب أو تخزينه بالقرب من أى مصدر حرارى أو لهب مباشر

رابعاً : التعليمات الخاصة بالاستخدام Directions for Use

يجب أن تكتب بطريقة واضحة وكافية ومفهومة لمقاومين بالتطبيق الميدانى ، سواء أكانوا عمالاً أم

جدول (٨) : الاحتياطات والتعليمات على درجة السمية للمبيد.

درجة السمية	الاحتياطات والتعليمات بناء على درجة السمية للمبيد	
	التسمم عن طريق الفم أو الاستنشاق أو الجلد	التأثيرات الموضعية الضارة على الجلد والعين
الأولى (١) « شديد السمية جدًا »	المركب قاتل (سام) إذا دخل عن طريق الفم (أو عن طريق الاستنشاق أو امتص خلال الجلد) . لاتستنشق ابخرة المركب (مسحوق التعفير أو جسميات الرش) . لا تجعل المركب يلامس الأعين أو الجلد أو الملابس (تكتب تعليمات الإسعافات الأولية)	يسبب التآكل Corrosive ، حيث يضر بالعين والجلد بشدة ، أو يحدث هياجاً فقط . لا تجعل المركب يلامس العين أو الجلد أو الملابس . يجب ارتداء الأقنعة والقفازات الواقية عند الاستخدام والتداول . والمركب قاتل إذا دخل عن طريق الفم (تجب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية)
الثانية (٢) « شديد السمية »	قد تحدث القتل إذا دخل المركب عن طريق الفم ، (أو عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد) . لا تستنشق أبخرة المركب (مسحوق التعفير أو جسيمات الرش) . لا تجعل المركب يلامس الأعين ، أو الجلد ، أو الملابس (تجب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية)	يسبب هياج العين والجلد . لا تجعل المركب يلامس العين والجلد او الملابس . يحدث ضرراً إذا دخل عن طريق الفم (تجب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية)
الثالثة (٣) « متوسط السمية »	تحدث أضراراً إذا تم بلع المركب (أو دخل عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد) . يجب تجنب استنشاق أبخرة المركب (مسحوق تعفير أو جسيمات الرش) يجب تجنب ملامسة المركب للجلد أو الأعين أو الملابس (تجب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية) .	يجب تجنب ملامسة المركب الجلد والأعين أو الملابس . وإذا حدث ذلك يجب غسل العين فى الحال بكمية كبيرة من الماء و تجب استشارة الطبيب إذا استمر هياج
الرابعة (٤) « مأمون الاستعمال »	لا توجد ضرورة لاتخاذ أية احتياطات	لاتوجد ضرورة لاتخاذ أية احتياطات

٤٠٣٠٧- تغير طريقة تصنيع المستحضر مع بقاء المستحضر نفسه دون تغير Method of manufacture of the formulation is changed, but the formulation itself remains unchanged

يجب دراسة ثبات المنتج اذا تم التصنيع بطريقة جديدة ويجرى الثبات تحت ظروف التخزين العاجل. اذا ثبت من الاختبارات بعد ١٣ أسبوع على ٤٠°م/٨٥٪ رطوبة نسبية عدم تماثل النتائج عما هو معروف قبلا وجب اجراء دراسات جديدة.

٥٠٣٠٧- تغير مصدر المواد الاضافية Supplier of excipient is changes

بوجه عام يكتفى بدراسة بعض عوامل الثبات تحت ظروف التخزين العاجل.

٦٠٣٠٧- تغير العبوات التجارية change of commercial pack,

اذا تغيرت عملية تصنيع العبوات أو تم تغيير مصدر العبوات وجب اجراء دراسات الثبات تحت ظروف التخزين العاجل مع التركيز على بعض المعايير المحددة لسلامة المستحضر والعبوة.

(٨) الاستنتاجات Conclusions

لقد اتضح مما ذكر أعلاه أنه اذا تمت دراسة ثبات المنتج تبعا لخطة مبنية على أساس مفهوم الأسس العلمية الجيدة يصبح فى الامكان استخدام البيانات الخاصة بالثبات ليس فقط للتنبوء بفترة حياة المركب بل كذلك لاستكشاف جودة مستحضرات المبيدات وكذا التنبوء بالتغيرات التى قد تحدث اذا حدث تحوير فى المركب على أى صورة من الصور.

ولقد أصبحت تجارة المبيدات العالمية تعتمد بازدياد على البيانات التى تصدر فى أى دولة لتدعيم تسجيل المركب فى البلاد الأخرى وهذا يعنى ضرورة الموافقة الدولية على برامج وخطوات اختبارات الثبات.

المراجـــع

1. S.A. Fusari and G.L.Hostetler, pharm. Tech. 8, Jan. 1984, pp 48-52.
2. Guidelines for the stability of Human Drugs, FDA, HFN 100 Rockville, 20857, USA.
3. Rules governing Medical Products in the EC, Volume 3, pp 21-30, Commission of the European Communities, Brussels, (Jan. 1989).
4. Manual on the use of FAO Speciofications for plant protection products, FAO, Rome.
5. G.Witthaus, Accelerated Storage Tests: Predictive Values, in "Topics in Pharmaceutical Sciences", North Holland Biomedical press, Elseier, Netherlands, (1981).

obeikandl.com

التغيرات الطفيفة فى المستحضرات

Minor changes in formulations

التغيرات الطفيفة فى المستحضرات تعنى التغيرات التى تحدث فى التركيبة ولكنها لا تؤدى الى احداث تغيير فى السلوك البيولوجى للمنتج النهائى. وقد يضطر الصانع الى احداث تغيرات طفيفة فى المستحضر المسجلة مواصفاته لأسباب عديدة منها : نقص المواد الخاملة مما يحتم استخدام مواد بديلة، زيادة معدلات الانتاج مما يستدعى اجراء تعديل طفيف فى التركيبة، أو لأسباب تتعلق بالتسويق (مثل تحسين بعض مواصفات المنتج). وفى جميع الحالات يجب ابلاغ السلطات المسئولة عن هذه التغيرات وكذلك يجب شرح أسباب اللجوء لهذه التغيرات مدعمة بالوثائق المؤيدة. وفى هذه الحالات لا يخضع المستحضرات الجديدة ذات التغيرات الطفيفة لاختبارات حقلية رسمية.

* **المستحضرات الأصلية والجديدة** Original new formulations

يتميز المستحضر أو المنتج النهائى بمواصفات محددة عن :

- نوع المستحضر (مسحوق قابل للبلل، مركز قابل للاستحلاب، محبب، مسحوق قابل للانتشار...).
- تعريف محدد لتركيب ومواصفات المادة أو المواد الفعالة.

ـ محتوى المادة أو المواد الفعالة.

ـ معلومات عن المواد الخام (الاضافية) الموجودة.

ونوعية المنتج تتحدد بالمواصفات التى تشمل نوع المستحضر (الوصف ـ الصفات الطبيعية) وحدود المادة الفعالة المسموح بها. وقبل دخول المركب فى مرحلة التسويق يجب أن يختبر المركب خلال فترة من الوقت فى مجالات الصفات الطبيعية والكيميائية والسلوك البيولوجى والتوكسيكولوجى. وخلال فترة التسجيل يختبر المركب تحت الظروف المحلية أو فى بلاد أخرى لها نفس الظروف الجوية. ويجب أن يحاط المسئولون عن المبيدات فى بلد المنشأ عن البيانات ونتائج الاختبارات التى تحصل عليها الصانع أو مقدم التسجيل. ويتضمن تركيبة المستحضر المواد الخاملة البديلة وتقديم التكنولوجيا والمعرفة للصانع استنادا الى العديد من التجارب المعملية والحقلية. والعوامل المطلوب أخذها فى الاعتبار تتضمن عملية التصنيع واختبارات الجودة والمواصفات الكيميائية والطبيعية المرتبطة بنوع المستحضر والنشاط البيولوجى (الفاعلية السمية على الثدييات والتأثيرات الضارة على النباتات) والثبات عند التخزين وطريقة تركيب المركب والأمان عند التداول والاستخدام.

* أسباب تغيير المستحضر Reasons for changes in formulations

خلال فترة الاتجار فى المستحضر الأصلى قد تضطرنا الظروف لتغيير المستحضر للأسباب التالية :

ـ التوسع فى التصنيع Scale - up in manufacture .. قد يؤدى التوسع فى تخليق المادة الفعالة أو التوسع فى طريقة تجهيز المستحضر الى تغيرات غير متوقعة فى الصفات الطبيعية والكيميائية للمستحضر. وهذا يستدعى ضرورة تحوير تركيبة المستحضر ومن ثم يجب التأكد من تطابق مواصفات المستحضر الجديد.

ـ نقص وعدم وفرة المادة الخاملة Shortage of an inert material .. قد يحدث هذا الوضع من جراء الفشل فى امداد وتوفير بعض المواد الخاملة لأسباب متعددة.

ـ التغيير فى نوعية ومواصفات المادة الخاملة Change in quality of an inert material .. وهذا قد ينتج من جراء تغيير عملية التصنيع لدى المنتج أو نتيجة لتغيير مصدر المادة الطبيعيةالوجود.

ـ أسباب اقتصادية Economic reasons .. قد يحتم الوضع الاقتصادى استخدام مادة بديلة ورخيصة.

ـ التغيرات فى متطلبات التسويق Changes in marketing requirement .. قد يتطلب وضع السوق ضرورة تحسين المنتج، وعلى سبيل المثال أنه لتقليل تكوين الرغاوى وتقليل التثريب وتحسين الانسياب والتوافق فى خزان الخلط.

* **التغيرات الطفيفة فى المستحضرات** Minor changes in formulations

فى بعض الحالات قد تؤدى التغيرات الى تغيير فى المواصفات الطبيعية والكيميائية عن المستحضر الأصلى ومن ثم يجب اعادة دراستها. وفى أحيان أخرى يتمثل التغيير فى تحوير بسيط فى التركيبة بما لا يؤثر على المواصفات البيولوجية والطبيعية والثبات أثناء التخزين وهذه تدخل فى نطاق التغيرات الطفيفة .. ونذكر منها :

ـ زيادة أو انقاص النسبة المئوية للمواد الخاملة فى حدود بسيطة مسموح بها.

ـ احلال مادة خاملة بأخرى قريبة من الأولى فى المواصفات الكيميائية والطبيعية.

ـ اضافة كميات صغيرة من مواد اضافية (مثل مانعات الرغاوى ـ مانعات التعجن .. الخ).

ـ تغيرات طفيفة جدا فى محتوى المادة الفعالة.

وهذه التغيرات الطفيفة لن تؤثر بشكل معنوى على التركيب الأصلى ولن تحدث تأثيرات عكسية على تطبيق المنتج النهائى.

* **إخبار مسئولى التسجيل** Informing the registration authorities

عند اجراء تغيير طفيف فى المستحضر الأصلى يجب على الصانع اخبار مسئولى التسجيل موضحا الأسباب التى دعت الى هذه التغييرات واذا دعت الضرورة تقديم المستندات والأدلة التى تعضد الموقف الراهن. ويجب أن ينظر الى كل مركب بشكل مستقل حيث لا توجد قواعد عامة تحكم هذا الاتجاه. واذا كانت الأدلة مقنعة فليس على مسئولى التسجيل المطالبة باجراء مزيد من الاختبارات الاضافية.

obeikandl.com

التأثيرات الضارة لمذيبات مستحضرات المبيدات على النباتات

* **المقدمة** Introduction

تعرف سمية مادة ما للنبات phytotoxicity بأنها المقدرة على الحاق الضرر بالنبات. وهذا الاصطلاح يستخدم عادة للتعبير عن التأثيرات غير المرغوبة undesirable التى تحدث للمحاصيل أو النباتات التى كانت محمية عند استخدام مبيدات الآفات.

توجد بكل المواد درجات السمية للنبات وذلك ينطبق على المذيبات. ومن خلال ماكتب عن هذا الموضوع لم يذكر الكثير عن سمية المذيبات للنباتات وعموما فأن صناعة مبيدات الآفات هى التى تحتاج لمثل هذه المعلومات.

سوف نناقش هنا مشروعين بحثيين، الأول أجرى فى Texas A & M University, College station, Texas بينما أجرى الثانى فى المملكة المتحدة Imperial college, London, U.K. وكانت وسائل الاختبار المستخدمة فى الحالتين مختلفة ولكن العمل كان متناسقا بينهما والهدف منهما كان واحدا.

* **الخطوات التجريبية** : Experimental procedures

* **بحث شمال أمريكا** : North American Research

obeikandl.com

فى هذا العمل تم اختيار ٢٠ منتج على أربعة محاصيل هى : الذرة ـ فول الصويا ـ القمح والقطن. تم استخدام مذيبات غير مخففة ونقية «على القمة» فى معاملات أجريت فى وقت واحد على النباتات النامية فى البيوت الزجاجية. كان رش المذيبات يتم عن طريق استخدام غرفة رش متحكم فيها بمعدل ٣٢,٧لتر/هكتار عن طريق مروحة ذات بشبورى ـ كانت النباتات المعاملة مزروعة بجوار بعضها فى خطوط وكانت المعاملة تتم بعد الانبات بحوالى ١٠ـ١٢ يوم وتم تكرار كل معاملة مرتين. بعد المعاملة تم اخذ النتائج على فترات كل ٥٦ ساعة.

فى الحقل، تم التطبيق باستخدام المستحلبات المركزةEC والرش متناهى الدقةU.L V وكان التركيز الفعلى للمذيب فى المعاملة الأخيرة يقع فى مدى ١ـ٤ لتر/هكتار فقط، ولوحظ عدم وجود سمية للنباتات أو وجود سمية بسيطة وكان اختبار معدل الرش الأعلى من ٣٢,٧لتر/هكتار الغرض منه احداث مدى Range من التأثيرات السامة على النباتات يمكن رؤيتها بسهولة ويمكن من خلالها اجراء المقارنة بين المعاملات المختلفة.

* **البحث الأوروبى** : European Research

تم اختيار ٨ محاصيل (الفول ـ الموالح ـ القطن ـ الذرة ـ اللفت rape ـ فول الصويا ـ الطماطم والقمح) و٢٢ مذيب. تم رش المذيبات نقية باستخدام الة رش قرصية تحمل باليد وذلك بمعدلات ١٠ ، ٢٠ ، ٤٠ ، ٨٠ لتر/ هكتار وكما حدث فى العمل الأمريكى فأن المعدلات العالية قد استخدمت لاحداث مدى من التأثير السام على النباتات يمكن المقارنة من خلاله. كانت النباتات أثناء المعاملة فى مرحلة ٣ـ٥ ورقات نامية ـ أى شهر أو شهرين بعد الانبات يوضح جدول (١) قائمة ووصف المذيبات المستخدمة فى شمال أمريكا وأوروبا.

جدول (١) : وصف ومواصفات المذيبات والزيوت التى اختبرت

الجزء	Product Name/ General Description	Wt % Aromatics	Boiling Rng, deg C	Polarity δ_p	Pendamethalin Solubility[a]
ISOPAR® L	Iso Paraffinic Solvent	0.06	189-207	0.0	14
ISOPAR M	Iso Paraffinic Solvent	0.2	206-253	0.0	13
ISOPAR V	Iso Paraffinic Solvent	0.65	255-295	0.0	11
NORPAR® 12	Normal Paraffinic Solvent	0.6	189-219	0.0	13
NORPAR 13	Normal Paraffinic Solvent	0.2	226-243	0.0	12
NORPAR 15	Normal Paraffinic Solvent	0.01	252-277	0.0	10
EXXSOL® D 60	Narrow Cut Aliphatic Solvent		186-217	0.0	-
EXXSOL D 80	Narrow Cut Aliphatic Solvent	0.8	202-232	0.0	17
EXXSOL D 100	Narrow Cut Aliphatic Solvent	0.9	233-252	0.0	12
Hydrog. SOLVESSO® 150	Naphthenic Solvent		167-196	-	-
Decalin	Decahydronaphthalene		186-194	-	-
LOPS®	Deodorized Kerosene	3.0	197-252	-	16
VARSOL® 18	Mineral Spirits	7.7	159-203	-	28
VARSOL 1	Mineral Spirits	16.0	159-204	0.1	33
VARSOL 60	Mineral Spirits	20	187-216	-	-
HAN® B57	Highly Aromatic Solvent	86	182-277	0.4	55
Xylene		99.9	138-140	0.5	54
Aromatic/SOLVESSO 100	Xylene Range Aromatic Solvent	98	155-173	0.5	49
Aromatic/SOLVESSO 150	Alkyl Benzene Aromatic Solvent	98	183-210	0.3	47
Aromatic/SOLVESSO 200	Alkyl Naphthalene Aromatic Solvent	98	226-279	-	53
THN	Tetrahydranaphthalene		205-209	-	-
ACTREL® 400	Synthetic Heavy Aromatic		332-355	-	-
Isophorone	Cyclic Ketone	-	210-218	4.0	55
EXXATE® 600	Oxo-Hexyl Acetate	-	162-176	3.4	55
EXXATE 700	Oxo-Heptyl Acetate	-	176-200	3.3	55
N-C7 Acetate	Straight Chain Acetate	-	192	-	-
ORCHEX® 796	70 sec. premium spray oil	b	337-415	-	-
N-Octanol	Straight Chain Alcohol	-	195	-	-
Iso-Octanol	Branched Chain Alcohol	-	184	-	-
Soybean Oil	Straight Chain Vegetable Oil	-	-	-	-
DINP	Di-isononyl phthalate (ester)	-	-	-	-

a = جرامات الـ Pendimethalin لكل ١٠٠ مللى مذيب، عند ٢٥م.

b = الحد الأدنى من المتبقيات غير الكبرتيية هو ـ,٩٢حجم فى المائة، والمركبات التى تحمل العلامة R هى ماركات مسجلة تخص شركة Exxon.

* النتائج Results

بحث أمريكا الشمالية :

لم يمت أى من النباتات المعاملة أو فشل فى استعادة ما يبدو أنه نموا عاديا فى نهاية فترة الملاحظة التى امتدت الى ٥٦ ساعة. معدلات الضرر التى احتسبت تمت بناء على مقياس من صفر-١٠٠٪ من الضرر الحادث للورقة بناء على التقييم (الفحص) البصرى فقط بالمقارنة مع النباتات السليمة والتى كانت نسبة الضرر فيها صفر. هذه المعدلات اللانهائية (العديدة) تم تحويلها الى مقياس تصاعدى مبسط من A الى D محسوب لكل محصول حيث تمثل A، D أقل وأكثر تأثير سام على النبات لوحظ على كل محصول على حدة. هذه المقاييس موضحة فى جدول (٢).

Solvent/Oil	Corn	Wheat	Cotton	Soybeans
ISOPAR/NORPAR/EXXSOL/LOPS (all grades)	A	A	A	A
VARSOL 18	B	A	A	B
VARSOL 1	B	B	C	B
HAN B57	C	C	B	C
Xylene	B	C	C	B
Aromatic 100	C	D	C	C
Aromatic 150	C	D	C	C
Aromatic 200	D	D	C	C
Isophorone	B	B	B	D
EXXATE 600	C	D	C	C
EXXATE 700	C	D	D	C

A : لا تأثير

B : تأثير بسيط

C : تأثير متوسط

D : تأثير شديد

openkanal.com

* **البحث الأوروبى :**

تم استخدام ٣طرق للتقييم حيث تم تقدير الضرر بالنظر Visually على فترات مختلفة ولمدة زادت عن الشهرين بعد المعاملة. تم تقرير التأثيرات الحادثة على أساس أقل من أو أكثر ن ١٠ ٪ ضرر على افتراض أن أى ضررفقط نظريا يكون أكبر م ١٠ ٪ يكون غير مقبول بالنسبة للمزارع أو المستهلك ولان وسائل التقييم فشلت فى تحديد ما اذا كانت نسبة الضرر أكبر أو أقل من ١٠ ٪ لذا فأنه تم تصميم ما يعرف بالخط الفاصل (خط الحدود) border line بناء على النتائج المفصلة تم حساب مقياسين لسمية النباتات لكل مذيب على حدة، وهما موضحين فى جدول (٣).

جدول (٣) : معدلات ودلائل السمية النسبية على النباتات المعاملة بالمذيبات

Product[a]	Index 1[b]	Index 2[c]	Product[a]	Index 1[b]	Index 2[c]
NORPAR 12	100	650	Isophorone	450	67
ISOPAR L	112	600	SOLVESSO 200	469	- 88
EXXSOL D 100	133	667	Hydrg. SOLVESSO 150	525	-162
Soybean Oil	167	583	THN	550	-175
EXXSOL D 60	212	412	Iso octanol[d]	550	-212
DINP	250	400	SOLVESSO 100	575	-300
NORPAR 15	283	493	AROMEL 400	600	-250
VARSOL 60	375	88	Iso-octanol[d]	630	-450
EXXATE 700	375	62	N-C7 Acetate	630	-325
EXXSOL D 80	383	300	SOLVESSO 150	650	-375
DHN	400	12	N-Octanol	688	-633

a : الترتيب من الأقل سمية الى الأعلى سمية تبعا لقيم الدليل رقم ١

b : أصغر قيم مرتبطة بأقل سمية للنباتات

c : القيم الموجبة الأكبر المرتبطة بأقل سمية للنباتات

d : عينتين مختلفتين مأخوذتين من مصدرين مختلفتين

obeikandl.com

فى الطريقة الأولى تم ترتيب وترقيم المذيبات ١ ، ٢ ، ٣ ، ...الخ تبعا للتأثير النباتى السام على كل محصول (من الأقل للأكثر) ثم جمعت الدرجات لكل محصول ومذيب وأخذت المتوسطات وضربت فى ١٠٠ للحصول على الدليل النهائى.

وفى الطريقة الثانية تم تحديد نقاط التقييم لكل نتيجة لتركيب المذيب/المحصول والرقم الموجب يشير الى عدم حدوث نقاط التقييم لكل نتيجة لتركيبة المذيب/المحصول والرقم الموجب يشير الى عدم حدوث تأثيرات نباتية سامة (١ـ عند١٠لتر/هكتار ٢ـ عند ٢٠لتر/هكتار ٤ـ عند ٤٠لتر.هكتار ٨ـ عند ٨٠لتر/هكتار) والرقم السالب يشير الى رد الفعل غير المقبول عند معدل معين ـ١٠٠ـ٨٠ لتر/هكتار ٢٠٠ـ٤٠لتر/هكتار وهكذا تصاعديا).

لم توضع فى الاعتبار معدلات الخط الفاصل لأى محصول وكل بيانات القمح فى تلك الحسابات ولذلك تم تقليل حدود الثقة لتلك الأدلة indeces وكان هناك تفاوتا gap بين النباتات حيث أنه لم يتم اختبار المحصول عند كل معدل، ولكن عموما فأن الأدلة مازالت مقياس نسبى جيد للسمية الحادثة للنباتات.

* **الاستنتاج** Conclusion

ترتيب المذيبات ذات السمية النسبية للنباتات

نظرا لاختلاف طرق الاختبار التى استخدمها كلا الفريقين الأمريكى والأوروبى لذا فأنه من الصعب ايجاد دليل موحد ومحسوب وبديلا عن ذلك فأن العلماء قد أقروا بصفة شخصية النتائج المشتركة بينهما والحصول منها على قائمة بترتيب المذيبات ذات السمية النسبية للنباتات Relative solvents phytotoxicity rank order لكل أنواع المذيبات التى استخدمت وأيضا تم وضع مقياس من ١ـ١٠ للمساعدة فى توضيح درجة الاختلاف فى سمية النباتات بين مجموعات المنتج وهذه القائمة مبينة فى جدول (٤).

جدول (٤) : درجات السمية النسبية للمذيبات

Products	Relative Scale	
ISOPAR Solvents	1.0 - 2.0	Lowest
NORPAR Solvents	1.0 - 2.0	
DINP (Phthalates)	2.0	
EXXSOL Solvents	1.0 - 3.0	
Mineral Spirits	5.0 - 6.0	
Naphthenic Solvents	5.0 - 6.0	
Isophorone	6.0	
EXXATE Solvents	6.0 - 8.0	
THN (Naphthalenes)	6.0 - 8.0	
Iso-alcohols	8.0 - 9.0	
N-acetates	8.0 - 9.0	
Aromatics	9.0	
N-alcohols	10.0	Highest

* **التركيب** Composition

توضح النتائج المتحصل عليها من كلا البحثين أن سمية المذيبات النسبية ضد النباتات ترتبط مباشرة بتركيب المذيب. وهذه الحقيقة تشكل القاعدة الأساسية فى ترتيب قائمة المذيبات الموجودةفى جدول (٤). وعموما هناك بعض الاستنتاجات الأخرى التى يمكن الحصول عليها.

بالنسبة للمذيبات الهيدروكربونية هناك علاقة واضحة ومحددة بين المحتوى الأوروماتى وسمية النباتات. أظهرت المذيبات البسيطة جدا والتى معظمها أروماتية بارافينية سمية نسبية للنبات منخفضة جدا بالمقارنة بزيت فول الصويا وزيت ORCHEX796 وهى تعتبر غير سامة للنباتات phyto bland وعلى الجانب الآخر نجد أن النباتات التى أضيرت كانت من استعمال المذيبات ذات المواد الأروماتية، وعموما لم يكن أي من المواد الأروماتية أكثر سمية للنباتات بدرجة واضحة أكثر من مذيبات الزيلين الأروماتية مثل SOL VESSO 100 & Aromatic 100 مما يجعله من المواد القياسية فى تصنيع المستحلبات المركزة EC . أظهرت المنتجات المحتوية على مواد

أروماتية بمقادير أقل من ٩٥ـ١٠٠ ٪ سمية للنباتات بمقدار يوازى محتواها الأروماتى مثل السمية المتوسطة لمركب VARSOL 1 الذى به ١٦ ٪ مواد أروماتية. أظهرت مواد النفثين المنقاة مدى متوسط من السمية بين البارفينات والمواد الأروماتية.

من بين المذيبات المتأكدة تعتبر الكحولات أكثر سمية للنباتات بينما كانت Phthalates أقلها سمية، ويقع مذيب Isophorone فى الوسط. وعموما كان من الصعب تقسيم مذيبات EXXATE . فى البحث الأمريكى أظهر كلا من EXXATE 700 EXXATE 600 سمية للنباتات متشابهة تماما مع المركبات الأروماتية. وفى أوروبا ـ على الرغم من ذلك ـ فأن EXXATE 700 تسبب فى استجابة أقل بوضوح عن المركبات الأروماتية، وكحل وسط فإن العلماء قد اتفقوا على اعتبار مذيبات EXXATE عموما أقل سمية للنباتات من المركبات الاروماتية.

* **قوة الاذابة** Solvency Power

أظهرت النتائج وجود علاقة محددة بين قوة الاذابة وسمية النباتات. وعموما كلما كان المذيب أقوى كلما زادت السمية الحادثة للنباتات وهذه العلاقة تبدو خطية عند وضع سمية النباتات ضد Versus بيانات الذوبان (جدول ١) المسحوبة لمادة Pendamethalin المنتجة بواسطة شركة Exxon .

* **القطبية** Polarity

أوضح البحث الأمريكى وجود علاقة متقاربة asymptotic بين القطبية (معبرا عنها بمقياس هانسن للقطبية) وبين سمية النباتات والبحث الأوروبى ـ عموما بمداه الواسع من المذيبات لم يظهر أى تأييد لهذه العلاقة وبناء عليه فأن القطبية لن تكون عامل التنبوء الدقيق لسمية النباتات ومن المثير للدهشة أن النباتات الأوروبية أظهرت وجود خط اتجاه خشن rough trend بين القطبية وسمية النباتات.

* **التوتر السطحى** Surface Tension

اقترحت نتائج البحث الأمريكى ان الاختلافات فى التوتر السطحى يمكن أن تؤثر على سمية المنتجات ذات قوة الاذابة المتشابهة، التوتر السطحى الأقل يزيد التأثير مباشرة. فى اختبارات الـ Pendamethalin للاذابة كان للمذيب Isophorone ونوعى EXXATE نفس القابلية لاذابة المادة الفعالة، ٥٥حجم/١٠٠مللى مذيب. والتفسير الوحيد المقبول لذلك هو أن التوتر السطحى الأكثر انخفاضا لمذيبات EXXATE أدى الى بلل أفضل للورقة وزاد المساحة التى حدث بها الضرر بالنسبة للمذيب Isophorone . يعتقد أن المذيب Isophorone يتكرر bead up على أوراق النباتات بعد الرش ولا ينتشر على الورقة. وهناك توضيح آخر يمكن اللجوء اليه وهو أن التوتر السطحى الأقل يؤدى الى اختراق مذيبات EXXATE للثغور التنفسية بدرجة أكبر الى داخل الأوراق وهذا يودى الى ضرر أعظم. كانت نتائج البحث الأوروبى مختلفة عن ذلك لأن EXXATE 700 المختبر كان يستخدم بمعدل أقل سمية للنباتات من Isophorone.

* **القابلية للتطاير** Volatility

لم تظهر النتائج المتحصل عليها من الاختبارين علاقة قوية بين القابلية للتطاير وسمية النباتات، وقد أظهرت النتائج المتحصل عليها من مجموعتين من المنتجات المختلفة (EXXSOL, NORPAR. مذيبات SOLVESSO) تأثيرات سمية متشابهة لكل مرحلة grade فى داخل المرتبة التصنيفية class بالرغم من وجود اختلافات كبيرة فى القابلية للتطاير. كانت هناك بعض الحالات التى كان للمرحلة (الدرجة) الأثقل والأقل تطايرا التأثير الأكبر ولكن هذه كانت استثناءا أكثر منها قاعدة، والزيلين أيضا كان استثناء لأنه فى البحث الأمريكى كان أقل سمية للنباتات بوضوح عن المواد الأروماتية، وهذا يودى الى الاعتقاد بوجود الحد الحرج Threshold للقابلية للتطاير أو

نقاط التكسر break points والتى توجد داخل مدى واسع من مدى القابلية للتطاير أو الغليان للمذيبات.

* **التركيب الجزيئى** Molecular Structure

تم دراسة العلاقة بين الاختلافات فى التركيب الجزيئى والسمية الحادثة للنباتات بطريقة ما أثناء الحديث عن التركيب عموما. وبصفة عامة فأن هناك بعض الاضافات التى يمكن ملاحظتها وذلك من خلال البحث الأوروبى، فمواد NORPAR 12/ ISOPAR L, n- Octanol/ iso- Octaol, n- heptyl acetate/ EXXATE 700. كانت كلها منتجات مزدوجة تتكون من سلسلة مستقيمة وسلسلة جانبية ـ على التوالى ـ أظهرت النتائج اختلاف بسيط فى رد الفعل السام بين الكحول وزوجNORPAR/ ISOPAR ولكن كان هناك رد فعل منخفض بوضوح المختلط المزدوج ضد n- heptyl acetate المستقيم. اشتمل البحث الأمريكى على بعض المنتجات المزدوجة وأظهر بعض النتائج الأفضل.

ملحوظة

تضاف الزيوت بصور اعتيادية للعديد من المركبات التى ترش بالحجم المتناهى الدقة U.L.V وذلك لضبط لزوجة المستحضر أو قابليته للتطاير، فى مثل هذه الحالات يختار القائمون بالتنفيذ الزيوت النباتية عن زيوت البترول أو المذيبات لأن مبادئ الفهم الأولية تشير الى أن الزيوت النباتية أقل سمية للنباتات عن زيوت البترول وهذا مرجعه الى السلسلة المستقيمة من الهيدروكربون للزيوت النباتية وان كانت النتائج هنا لاتدعم هذه الملحوظة حيث لايوجد دليل يدعم الاعتقاد السائد بأن السلاسل المستقيمة للزيوت النباتية هى التى تجعلها أقل سمية للنباتات عن زيوت البترول أو المذيبات.

* **الملخص** Summary

اتضح من هذا العمل أن رد الفعل السام الحادث لمحصول معين يمكن أن يختلف

بشدة باختلاف نوع المذيب المستخدم عند استخدام معدلات عالية عند التطبيق وعلى الرغم من أن المذيبات التى استخدمت فى ذلك البحث كانت نقية فأنه كان المعتقد أن السمية النسبية للنباتات والناتجة من المذيبات ستكون موجودة من خلال مستحضرات مبيدات الآفات وهذا يعنى ـ بصفة عامة ـ أن المذيبات الأقل سمية للنباتات عند استخدامها وهى نقية ستكون أيضا قليلة السمية عند استخدامها فى مستحضرات مبيدات الآفات وعلى العكس من ذلك بالنسبة للمذيبات عالية السمية، ويمكن للمكونات الأخرى فى المستحضر النهائى أن تغير من تلك النتيجة. عندما لا يعتقد الباحثون أن التأثيرات السامة للنباتات تحدث بانتظام وبدلا عن ذلك فأنها قد تكون منشطة Synergistic ، متضادة Antagonistic او اضافية Additive وذلك يتوقف على المستحضر.

وأخيرا فأن كل المذيبات المختبرة هنا صالحة للاستخدام فى المستحلبات المركزةEC من ناحية سميتها للنباتات حيث لم يلاحظ أن أى من هذه المنتجات كان ذو سمية معنوية للنباتات أكثر من مدى مذيبات الزيلين الأروماتية وعموما فأن هناك عددا من أشكال المذيبات، ISOPAR, NOTPAR (مذيبات phthaltes, EXXSOL) التى تسبب تأثيرات سامة للنباتات أكثر انخفاضا ولذلك فأن مستحضر مبيد الآفات يكون لديه مدى من المذيبات لاستخدامه فى التطبيقات ذات السمية المنخفضة للنباتات (مثلULV).

المستحضرات ذات الانفراد المتحكم فيه

Controlled Release Formulation

* مقدمة Introduction

ان المتطلبات الحديثة لصناعة المبيدات قد أصبحت أكثر صعوبة مما يستدعى معه ولكى تكون المبيدات مرغوبة ومرضية يجب ان يتوافر فيها النقاط التالية :

١ـ الأمان العالى : يجب أن تكون المبيدات مأمونة على العاملين وليس لها تأثير ضار سواء على الكائنات غير المستهدفة أو على البيئة.

٢ـ الفاعلية العالية : يجب أن تظهر المبيدات فاعلية مبدئية (أولية) جيدة وأيضا ذات فاعلية ممتدة عند مستوى جرعات منخفضة.

٣ـ الثمن (السعر) الأرخص : أن تكلفة التصنيع يجب أن تكون منخفضة بحيث تتحقق العلاقة بين التكلفة وبين الكفاءة الجيدة.

وعندما يكون الهدف المنشود هو مركبات (مبيدات) جديدة، فانه ليس من السهل ان نجد مركبات لها هذه الصفات العرضية كلها متجمعه فى مركب واحد، ولذلك بناءا عليه فقد أصبح من المهم اجراء تحسين فى اسلوب كل من المستحضر والتطبيق لكى نصل الى كل المتطلبات السابقة خاصة الامان وحماية العاملين Labor - Saving

obeikandl.com

وعلى هذا الأساس فهناك عدة أنواع مختلفة من البحوث قد تم اجراءها على مستحضرات المبيدات وكان من أفضلها وأكثرها أهمية هى المستحضرات متحكمة الانسياب.

بوجه عام يمكن القول أن هذه التقنية قد ازداد الاهتمام بها فى مختلف أنواع الصناعات بما فى ذلك مستحضرات المبيدات، خاصة وأن العمل البحثى على تكنولوجيا المستحضرات متحكمة الانسياب للمبيدات تعتمد أساسا على انسياب بطئ وممتد المفعول للمادة الفعالة فى البيئة ولوقت محدد. ولذلك فان التعبير «المستحضر متحكم الانسياب» غالباما يستخدم بدلا من «المستحضر بطئ الانسياب» «المستحضر ممتد الانسياب».

* أهمية وفائدة مستحضرات المبيدات متحكمة الانسياب

Significance and Advantage of pesticide controlled Release Formulation

من وجهة نظر الفاعلية البيولوجية فقط فان المبيدات الثابتة هى المفضلة. ولكن مثل هذه المبيدات الثابتة تكون بطئية التدهور مما يجعلها موجودة لوقت طويل فى البيئة ومن ثم تصبح قابلة للدخول فى السلسلة الغذائية. لذلك فان استخدام هذه المبيدات أصبح مقيدا جدا. ولكن عندما يتم تطبيق المبيدات الغير ثابتة عن طريق مستحضراتها التقليدية ولكى يتم التأكد من احداث الفعل يجرى التطبيق بتركيزات عالية بصورة مفرطة فى البداية أو يتم اعادة التطبيق ليستمر التأثير لمدة طويلة. وفى مثل هذه الحالة نجد أن الجرعات الزائدة تكون بمثابة اضاعة وتبديد للمبيدات وغالبا ما ينتج عنها مشاكل للكائنات الغير مستهدفة. هذا علاوة على ان اعادة التطبيق يكون مضاد لمفهوم حماية العمال. ولكن عندما يتم تطبيق المبيدات الغير ثابتة والمجهيزة فى صورة مستحضرات متحكمة الانسياب فان التركيز المتخصص يمكن أن يصل لمكان الفعل ولوقت طويل ومستوى هذا التركيز يكون أعلى قليلا من أقل تركيز يحدث التأثير وفى نفس الوقت

أقل من التركيز الذى يمكن تحمله. لذلك فان هذه المستحضرات متحكمة الانسياب يمكنها ان تعمل على مستوى من التركيز أعلى من التركيز المؤثر وبدون تأثير جانبى.

ولكى يتم تفهم فائدة المستحضرات متحكمة الانسياب ننصح بدراسة المعادلات الرياضية الموضحة. عندما يتم تطبيق المستحضرات التقليدية للمبيدات فانها تنتقل من أماكن تطبيقها مما يؤدى الى ترشيحها وتسربها وبخرها. ولذلك فان معدل الازالة (بسبب العوامل السابقة) يتبع اليات التفاعل من الدرجة الأولى والذى يتبين من المعادلة (1).

$$dm / dt = - krm \qquad (1)$$

حيث أن dm / dt عبارة عن معدل الازالة

kr معدل الثبات

M كمية المبيد عند الزمن t

وباجراء عملية تكامل integrating للمعادلة (1) تنتج لنا المعادلة (2)

$$\dagger Ln (M / Me) = krte \qquad (2)$$

حيث أن M كمية المبيد المطبقة فى البداية

Me أقل مستوى تأثير للمبيد

Te الزمن الذى يظل فيه المركب فعال

والمعادلة 2 تبين طول الفترة الزمنية الممتدة لفاعلية المبيد والتى يستدل منها على أكبر كمية من المبيد يجب تطبيقها. ومن هذه المعادلة فقد أمكن اشتقاق المعادلة (4) , (3)

$$dm / dt = - krme + kdme = 0 \qquad (3)$$

$$te = (Moo - Me) / kdme \qquad (4)$$

obeikandl.com

عندما تكون

kd المعدل الثابت لانسياب المبيد

ومن المعادلة (4) نجد أنه يمكن استنتاج علاقة خطية عن أكبر كميات من المبيد يجب تطبيقها. وطبقا للبرهان السابق فيكون من السهل تفهم أن المستحضرات المتحكمة الانسياب تتميز بالمميزات والفوائد التالية :

١ـ التأثير المُرضى لفترة زمنية طويلة (تأثير متبقى).

٢ـ جرعات أقل وأمان.

٣ـ تستغرق فترة زمنية طويلة بين التطبيقات وأمان للعمالة.

والاكثر من ذلك المميزات التالية والتى يمكن توقعها :

٤ـ نقص فى السمية للثدييات.

٥ـ نقص فى السمية النباتية.

٦ـ نقص فى التدهور البيئى.

٧ـ نقص فى التلوث البيئى.

٨ـ نقص فى التسرب والتبخر.

٩ـ نقص فى التفاعل مع المواد الاخرى.

١٠ـ العمل على تحويل المواد السائلة الى مواد صلبة.

١١ـ عدم وجود رائحة.

١٢ـ اسهل فى التداول.

وهناك بعض الفوائد الأخرى الموجودة لبعض صور المستحضرات المتحكمة الانفراد والتى سيتم شرحها فيما بعد.

obeikandi.com

* أنواع التقنية المستخدمة فى صناعة المستحضرات متحكمة الانسياب

ان الأسلوب التكنولوجى فى المستحضرات متحكمة الانسياب تتحقق أساسا باجراء التفاعل بين المبيدات مع البوليمرات. وهناك عدة طرق تم تطويرها وهذه الطرق قد تم تقسيمها تبعا لميكانيكية التفاعل أو لنوع المواد المستعملة كما فى الآتى :

١ـ نشر المبيد فى بيئة البوليمر

1- Monolithic system

فى هذه الطريقة فان المبيدات (الصلبة) يتم اذابتها أو نشرها بشكل متجانس فى المادة المبلمرة أو المادة المرنة.

2- Reservoir system

فى هذه الطريقة فان المبيدات يتم تغظيتها بواسطة أغشية كالصفائح أو الكبسولات. ففى مركب مثل Hercon نجد أن نظام المستحضر لهذا المركب هو مستحضر متحكم الانفراد وفيه تكون المادة الفعالة موزعة فى عدة طبقات من المادة المبلمرة وبالنسبة لخاصية المستحضر بالداخل .. نجد أن الطبقات الداخلية تعمل وكأنها مخزن للمادة الفعالة وعند الاستخدام نجد أن المادة الفعالة تتحرر بصورة مستمرة وبتركيز مناسب من طبقة المخزن ومن خلال الطبقات الخارجية الى السطح الخارجى وبالنسبة للطبقة المخزنة نجد أنها تكون مصنوعة أساساً من مادة مبلمرة مرنة تسمى PVC أما بالنسبة لمعدل الانسياب فنجد أنه يتأثر بالعوامل التالية :

١ـ التركيز بالطبقة المخزنة.

٢ـ سمك الاغشية المحيطة.

٣ـ صلابة البوليمر.

٤ـ المركبات المساعدة للانتشار.

obeikandl.com

٥ـ الوزن الجزيئى للمادة المنتشرة.

٦ـ الوظيفة الكيميائية.

وبانضمام هذه العوامل معا بصورة مناسبة فأنه يمكن الحصول على معدل الانسياب المرغوب فيه. ومن هنا نجد أن مستحضرات مركب Hercon تستخدم أساسا كمبيدات حشرية وكفرمونات وقد تم الحصول على نتائج بيولوجية جيدة.

٢ـ المبيد المبلمر

١ـ المبيد هنا يكون مرتبط بواسطة رابطة تساهمية أو ايونية مع البوليمر. لذلك يكون المبيد فى بادئ الأمر مرتبط مع الوحدة البنائية الأساسية للبوليمر والتى تسمى monomer والتى بعدها يتم اجراء بلمرة (تكثيف) لهذه الوحدات (polymerization) . والمبيد ينساب ويتحرر فى البيئة من صورته المبلمرة عن طريق احداث تحلل مائى للرابطة التى تربط المبيد بالبوليمر. والمبيدات التى تصلح لهذا المستحضر هى تلك المحتوية فى تركيبها على مجاميع فعالة نشطة تستطيع أن تتفاعل مع وترتبط مع الـ monomer أو مع الصورة المبلمرة مباشرة ومثل هذه المجاميع : الكربوكسيل COOH الهيدروكسيل OH، السلفوهيدريل S H ومجاميع الامين N H واذا كانت المبيدات لا تحتوى على أى مجاميع فعالة فان هناك بعض المواد التى تعمل على الربط بين المبيد وبين البوليمر (bridging agents) وبهذه الطرق فأنه يمكن الحصول على أنواع مختلفة من المبيدات تكون مرتبطة بالبوليمرات الطبيعية وذلك مثل نشارة الخشب Sawdust لحاء الشجر bark أما بالنسبة لوحدات البوليمر الاحادية monomers والمحتوية على مبيدات يتم تخليقها باستخدام مشتقات الـ Vinyl لحامض الكربوكسيليك والكحولات.

وعموما فانه يمكن الحصول على بوليمر متجانس وذلك باجراء عملية بلمرة متجانسة لوحدات البوليمر الاحادية المحتوية على مبيدات الا نها صعبة التحلل الا ان

تقديم وادخال وحدات monomer مائية (محبة للماء hydrophilic) الى داخل سلسلة البوليمر تمكن من إحداث التحلل المائى.

٢ـ وحدات الـ monomer المرتبطة بالمبيد مزدوجة الفاعلية وهى وحدات لها المقدرة على ان تتبلمر مع وحدات اخرى مثلها أو مع وحدات monomer اخرى مختلفة عنها لذلك يكوّن المبيد موجود ومندمج فى سلسلة البوليمر الاساسية. ومعظم المبيدات الموجودة بهذه الصورة تكون صعبة التحلل.

٣ـ تاكل البوليمرات

وهنا نجد ان المبيد ينساب نتيجة تاكل يحدث نتيجة تفاعل كيميائى أو تآكل بيولوجى للبوليمر.

٤ـ المواد المسامية

وفيها يكون المبيد محتفظ به فى قنوات شعرية مثل الفراغات الموجودة بين الالياف أو البلاستيك المسامى أو ثنيات الرغوة .. الخ. وهذا الاسلوب يستخدم بصورة شائعة فى فرمونات الحشرات والتى تتبخر ببطء من الجزء الموزع من المستحضر.

٥ـ مركب مشتمل (متضمن)

وهنا يستخدم مركبات مثل السيكلوكسترين واليوريا حيث ان هذه المركبات لها المقدرة على أن تشترك مع المبيدات المختلفة. فعلى سبيل المثال يتم ادماج المبيدات شديدة التطاير بداخل مركب السيكلوكسترين مما يتسبب معه فى نقص التبخر ويحقق متبقيات فعالة لمدة أطول. أيضا يتم ادماج مركبات البيرثريودز فى السيكلوكسترين مما يجعلها ثابته ضد الضوء ويتيح استخدامها حتى فى مجال الزراعـة.

٦ـ الحوامل الإدمصاصية

وفيها يتم استخدام معادن الطين مثل المونتمورلينيت والأثابولجييت حيث يتم استغلال قابليتها لادمصاص مركبات مختلفة بما فيها المبيدات وبالتالى يكون من المتوقع أن يتم انسياب المبيد من المستحضر تحت ظروف متحكم فيها مما ينتج عنه فاعلية لمتبقياته لفترة أطول. كما يستخدم الفحم المنشط أيضا لهذا الغرض.

٧ـ المبيد الأولى Propesticide

وهو أسلوب معدل يعمل على انسياب جزيئات المبيد الفعال تحت ظروف معينة ومن أحد الأمثلة لذلك هو مركب Pyrazolate الذى يتحلل مائيا عند استخدامه فى حقول الأرز المغمورة بالماء الى مركب destosylpyrazlate (DTP) والذى أظهر بدوره فاعلية كمبيد للحشائش ولكن وجد أن محببات الـ pyrazolate قد أعطت كفائة متبقيات أفضل من محببات الـ DTP . والسبب فى ذلك الاختلاف فى الفاعلية هو الاختلاف فى معدل الذوبان فى الماء لكل من المركبات حيث تصل الى ٠,٠٥ جزء فى المليون للبيرازولات و٤٥٠٠ جزء فى المليون لمركب DTP .

٨ـ المضخة الاسموزية Osmotic Pump

وهنا فأن المبيد يتم تغطيته بواسطة غشاء شبه منفذ به ثقوب صغيرة.

* المواد المستعملة فى صناعة المستحضرات المتحكمة الانسياب

توجد أنواع مختلفة من البوليمرات المستخدمة فى صناعة هذا النوع من المستحضرات الا أن هذه المواد يجب أن يتوفر فيها الشروط العامة التالية :

١ـ أن تكون المادة البوليمر ذات وزن جزيئى مناسب وأن يعمل على انتقال الحرارة عكسيا. وأن يكون ذو تركيب جزيئى يسمح للانسياب والانتشار للمبيد بمعدل مناسب.

٢ـ ان لا يتفاعل البوليمر مع المبيد.

٣ـ المادة البوليمر نفسها أو نواتج هدمها يجب أن لا تتسبب فى أى تأثير على البيئة.

٤ـ أن يكون البوليمر ثابت أثناء التخزين والاستعمال.

٥ـ أن يكون سهل التصنيع والتشكيل حسب المنتج المطلوب.

٦ـ أن لايكون غالى الثمن.

وبالنسبة للتطبيقات الزراعية فانه يجب أن تكون قابلة للتدهور البيولوجى حتى تتجنب التلوث البيئى. ومن أجل هذا الغرض فهناك عدة مشتقات من البوليمرات الطبيعية مثل السيليلوز والنشا ونشارة الخشب ولحاء الشجر حيث تم اجراء تطور كبير فيها لجعلها فى صورة تصلح لاستخدامها فى صناعة هذه المستحضرات. كما ان كل من حامض البولى لاكتيك وحامض بولى جليكوليك لها القدرة على تكوين بلويمرات تستخدم فى صناعة هذه المستحضرات وقابلة للتدهور البيئى وحديثا فقد تم استخدام مواد غير عضوية لصناعة الكبسولات الدقيقة للمبيدات. مثل كبسولات السيليكا التى تم تحضيرها بالتفاعل بين السطوح كما هو مبين

$$Na_20.\ xsio_2 + 2NH_4\ x\ ... > x\ sio_2.\ Hydrate + 2Nax + 2NH_3$$

وهناك أنواع مختلفة من المبيدات قد ادمجت وادخلت فى كبسولات بهذه الطريقة ولكن ثبات المبيد هنا يعتمد على طبيعة المبيد نفسه.

* أمثلة للمستحضرات متحكمة الانسياب

هناك عديد من مستحضرات المبيدات متحكمة الانسياب قد تم تطويرها وتسويقها على نطاق تجارى. وهناك بعض الامثلة المبينه فى جدول1. أما بالنسبة للكبسولات الدقيقة فسوف يتم توضيحها فيما بعد بتفصيل أكثر.

الكبسولات الدقيقة Micro encapsulation جدول (١) :

ان صناعة المبيدات وجعلها فى صورة كبسولات دقيقة قد تم تصميمها بواسطة عدة طرق كيميائية وطبيعية وميكانيكية. فنجد أن نظرية الكبسولات الدقيقة تتطابق تماما مع المستحضرات متحكمة الانسياب الا انها لا تكون مفيدة دائما مع كل المبيدات.

ان نظام الكبسولات الدقيقة تستخدم أساسا مع المبيدات الحشرية وغالبا هذا النوع من المستحضرات يتم تحضيره فى صورة عجينة Slurry ولكن من الممكن أيضا استخدامها فى صورة مسحوق جاف. ففى حالة المستحضر الطرى ينساب المبيد الى الطور المائى حتى يحدث تشبع للمحلول وحينما يتم الرش هناك ماء حول الكبسولات وبالتالى ينساب المبيد بصورة مستمرة. ومن الأمثلة لهذا المستحضر والمتاح تجاريا هو مركب Penn Cap M ® وفيه يكون المستحضر فى صورة كبسولات دقيقة لمادة الميثيل باراثيون والموجودة مع أغشية Polyamide - Polyurea وقد تم التشكيل لهذه الخلطة باجراء تفاعل بين سطحى Interfacial لحمض الكلوريدريك مع diamine يتبع ذلك ادخال روابط تقاطعيه بمادة Polyisocyanate . وهذا المستحضر قد تم تقديمه عن طريق وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA . والجزيئات يكون قطرها حوالى ٢٥ـ٣٠ ميكرومتر وتنتشر فى العجينة وهنا فان معدل الانسياب للمادة الفعالة من الكبسولات الدقيقة يتم التحكم فيه عن طريق طبيعة التركيب ودرجة وجود الروابط التقاطعية لمادة الغلاف وسمك هذا الغلاف وحجم الجزيئات والمواد المضافة وهنا فأن الانسياب يكون فى صورة انتشار متحكم فيه.

وعلاوة على ذلك نجد ان الانسياب عن طريق التسرب للمكونات من خلال عدة ثقوب موجودة فى الكبسولة ومركب PenncapM قد تم التوصية باستعماله لمكافحة بعض الحشرات بمعدل ١/٤ رطل مادة فعالة لكل فدان ولمدة ٥ـ٧ أيام فى الحقل

وتحت نفس الظروف فأن المستحضرات المستحلبة لنفس المركب (ميثيل بـاراثيون) ظلت فعالة لمدة ١ـ٢ يوم فقط. ولذلك فأن استخدام Penn Cap M ينتج عنه عدد تطبيقات أقل. وعندما تم استعمال Penn Cap M على التفاح أظهر كفاءة عالية فى مكافحة فراشة التفاح كما يسبب اللون الخمرى. ولكن معظم المشاكل التى كانت حول هذا المركب هو سميته للنحل. حيث يحدث تلوث لحبوب اللقاح بالكبسولات الدقيقة والتى تكون قريبة فى حجمها وبالتالى تحمل الى الخلية وبالتالى فان كل من النحل البالغ واليرقات تقتل نتيجة للتغذية على حبوب اللقاح الملوثة. ولكن تبعا للتقارير الحديثة ثبت ان التأثير الضار للكبسولات الدقيقة أقل من الصورة المستحلبة لنفس المركب.

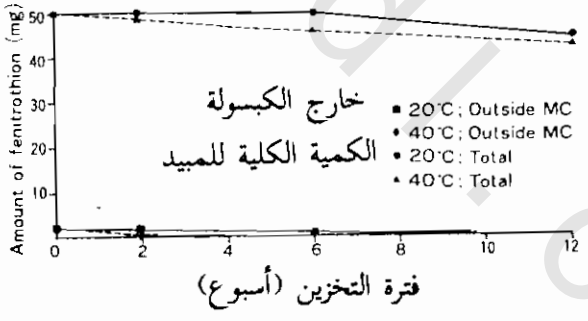
ومركب Knoxout 2FM ® عبارة عن مستحضر لمبيد الديازينون فى صورة كبسولات دقيقة من Polyamide - Polyurea وهذه الكبسولات قليلة السمية نسبيا على الثدييات سواء عن طريق الفم أو الجلد. لذلك يستخدم بنجاح شديد فى مكافحة الصراصير مع قلة تبخر المادة الفعالة. وقد أشارت تقارير معامل الأبحاث على نجاح هذا المستحضر فى مكافحة الصراصير المقاومة لفعل الديازينون حيث ان الصراصير تحتك ارجلها مع هذه الكبسولات ثم تمشط أرجلها وجسمها بقرون استشعارها لازالة الاجسام الغريبة من على جسمها، وبالتالى فعندما تنظف قرن الاستشعار بإمراره من خلال الفكوك العليا واجزاء الفم فان ذلك يعمل على زيادة فعل المركب حيث يتم التقاط بعض الكبسولات الدقيقة بالفم وبالتالى يتم هضمها مما ينتج عنه سمية معدية. هذا بالاضافة الى ان مركب الديازينون عادة ما يكافح الصراصير عن طريق الفعل بالملامسة. وزيادة الفاعلية ضد الصراصير المقاومة يعتبر فائدة أخرى كبيرة للمبيد المحضر فى صورة كبسولات.

ومن المعروف ان المبيدات الحشرية التابعة لمجموعة Pyrethroids تكون لها سمية عاليه على السمك. لكن وجد ان مستحضراتها فى صورة كبسولات دقيقة تقلل هذه

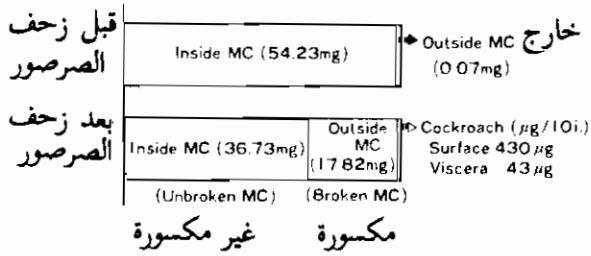
السمية بصورة معنوية. وبالتالى فان ذلك يعتبر تحسين فى صفات مجموعة البيرثريودز.

وحديثا وجد ان مبيد الـ Fenitrothion عندما يتواجد فى صورة كبسولات دقيقة فأن إنسياب المادة الفعالة لا يكون عن طريق ميكانيكية الانتشار وانما عن طريق ان الصراصير عندما تدوس وتطأ بقدميها على هذه الكبسولات فأنها تنفجر وبالتالى ينساب المبيد مما ينتج عنه الموت وهذه تعتبر ميكانيكية جديدة للانسياب أو كما يقال عليها انسياب المادة الفعالة باحداث تدمير للكبسولات بواسطة قوة ميكانيكية. أيضا قرض الكبسولات فى حالة مبيدات القوارض تعتبر مثال آخر للفعل الميكانيكى على الكبسولة. وتبعا لذلك فأن المادة الفعالة تظل فترة زمنية أطول، وهذا يجعل المادة الفعالة مرغوبة موجودة عند الاحتياج اليها ولا يحدث لها فقد وعند انفجارها فأن متبقيات المبيد ستظل موجودة ولفترة زمنية طويلة وفى حالة الوطأ بالقدم يعتمد التأثير على قوة الكبسولة. فنجد ان نسبة D/T ستتخذ كمقياس لقوة الكبسولة الدقيقة (حيث ان D يقصد بها القطر، T يقصد بها سمك الجدار للكبسولة).

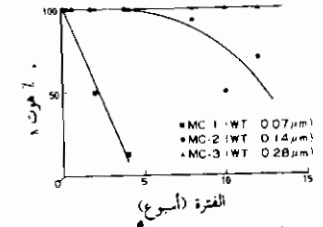
وبالنسبة لمركب Fenitrothion ومميزات مستحضراته الموجودة فى صورة كبسولات فأنه يمكن تفهمها بالنظر الى الأشكال التوضيحية التالية :



شكل (١) : إنفراد الفينتروثيون من الكبسولات الدقيقة وعلاقتها بالتخزين MC = كبسولة دقيقـة



شكل (٢) : تأثير هرس الكبسولة بواسطة الصرصور الالمانى (مكان المبيد الفعال داخل وخارج الكبسولة)



شكل (٣) : الأثر الباقى الفعال لكبسولات الفينتروثيون ذات القطر ٥٠ ميكروميتر ضد الصرصور الألمانى WT= سمك الجدار

خطوط المستقبل للبحث العلمى :

لقد وجد ان المستحضرات المتحكمة الانسياب لها عديد من الفوائد مثل الامان والحماية للعاملين واستهلاك جرعات اقل وعدد مرات تطبيق أقل، واقل ضرر للبيئة مما يتوقع مع الاحتياجات الحديثة ولذلك فان مزيد من الابحاث يجب أن يتم تنفيذها وتجرى فى هذا الميدان.

ان ظهور مستحضرات متحكمة الانسياب نموذجية تكون مشابهة لاكتشاف مبيد نموذجى فعلى سبيل المثال لوحظ قلة السمية النباتية على بعض المحاصيل باستخدام الكبسولات الدقيقة للمبيدات القديمة. بناءا عليه يجب اعادة تشكيل المبيدات

وجعلها فى صورة كبسولات دقيقة حيث ان المستحضرات التقليدية قد تؤدى الى ضرر للمحصول. كما ان النقص فى السمية على الاسماك بسبب مبيدات البيرثريودز التى كانت فى صورة كبسولات دقيقة قد عملت على اتساع تطبيقها فى الحقل على نطاق واسع. وفى بعض الاحيان نجد ان هناك مبيد معين موصى للاستعمال ولكن لا يمكن إحداث تطوير له بسبب التكلفة العالية حتى يكون فى صورة مستحضر عادى. الا ان المستحضرات المتحكمة الانسياب قد ساعدت فى حل هذه المشكلة من حيث استخدامها لجرعات قليلة وعدد اقل من التطبيق وبهذه الطريقة.

والتكلفة العالية لتطوير وتسجيل مادة فعالة جديد تزداد عاما بعد عام، مما جذب الانتباه لايجاد تطبيقات جديدة واستعمال المبيدات المسجلة حاليا والموجودة فى صورة مستحضرات متحكمة الانسياب لذلك سنجد فى المستقبل ان العامل الاقتصادى سيتسبب فى اجراء تغيير للمستحضرات الجديدة للمبيدات الموجودة حاليا كبديل اقتصادى لتطوير وانتاج مبيدات جديدة. وهناك عدة طرق لتحضير مستحضرات متحكمة الانسياب ولكن بشكل عام فأن تكلفة التصنيع لهذه المستحضرات قد تكون غالية الثمن عن تلك المستحضرات التقليدية. ولكن على أية حال فأن تكلفة التصنيع فقط لا يجب أخذها كعامل أساسى ولكن من ناحية أخرى فقد أظهر هذا النوع من المستحضرات فوائد عديدة سبق ذكرها وهذه الفوائد يجب أخذها فى الاعتبار ولذلك يجب ان يحدث تطوير لهذا النوع من المستحضرات بشكل كبير بقدر الامكان وذلك من حيث الهدف وتوقيت الانسياب بحيث يبدأ انسياب المادة الفعالة عند لحظة المواجهة بين المستحضر وبين الكائنات المستهدفة وهنا نتساءل. ما هى القوة المسببة للانسياب؟ من احدى هذه القوى الميكانيكية كما فى حالة مبيد Fenitrothion واحتكاك ارجل الصراصير بالمستحضر الكبسولى له وهناك تقنيات أخرى مثل درجة الحموضة والحرارة والرطوبة والماء والضوء والانزيمات ... الخ.

وعلى سبيل المثال فأن معدل الانسياب من الكبسولات الدقيقة يتغير بناءا على درجة الحموضة والحرارة والضوء والموجات الفوق صوتية وايونات الكالسيوم.

وربما يكون فى الامكان التحكم فى معدل الانسياب من الكبسولات الدقيقة عن طريق تأثير بعض أنواع من الانزيمات التى تنساب من الكائن المستهدف. وعموما فمن المتوقع الحصول على نتائج مثمره فى المستقبل من المستحضرات متحكمة الانسياب.

ملخص :

ان التكنولوجيا الخاصة بصناعة المستحضرات متحكمة الانسياب Controlled من الممكن تعريفها أو تحديدها بأنها عبارة عن تقنية أو طريقة ما بواسطتها تكون المادة الفعالة متاحة وتصل الى الهدف الخاص بها بالتركيز المناسب وعلى فترة زمنية معينة يتم خلالها انجاز التأثير المطلوب. وذلك فأن هذه التقنية قد أخذت فى زيادة الاهتمام بها فى مجال صناعة المستحضرات للمبيدات. وبناءا عليه فأن الأبحاث الخاصة بهذا المجال قد أخذت شكل واسع خاصة فى المستحضرات بطيئة الانسياب والتى تعمل على تحديد وانسياب المادة الفعالة من المستحضر بمعدل بطيئى ولكن مستمر وبصورة فعالة الى البيئة. ولذلك فنجد ان المستحضرات متحكمة الانسياب لها عدة مميزات تغطى وتطغى على غيرها من المستحضرات وذلك فى النقاط التالية :

١ـ التأثير المرضى ولفترات زمنية طويلة.

٢ـ ذات جرعات قليلة.

٣ـ عدد تطبيقات أقل.

٤ـ أقل فى سميتها للثدييات.

٥ـ أقل فى سميتها النباتية.

٦ـ اقل فى انهيارها البيئى.

٧ـ اقل فى تلوث البيئة.

الا انه يجب أن يكون هناك عمل كبير ومجهود أكثر لاحداث التطوير المناسب لهذه المستحضرات لكى تتميز بأنسب الوظائف.

obeikandl.com

الفاعلية البيولوجية المثلى من خلال المستحضرات

* **مقدمة** Introduction

ان استعمال المستحضرات ذات الانفراد المتحكم فيه فى صناعة المبيدات لابد وأن يؤدى الى زيادة التكاليف مما يؤدى الى منافسة مع المستحضرات التقليدية. والتغلب على هذه المشكلة يقتضى زيادة تسويق المركب بمقدار ١٢ ٪ سنوياً وذلك كاستثمار تجارى، الامر الذى يجعل استغلال تكنولوجيا المبيدات ذات الانفراد المتحكم فيه مثمرا خلال الخمسة سنوات التالية.

وحتى لا يكون هناك مجال لسوء الفهم حول المعنى الحقيقى لهذا الموضوع، لذلك كان عنوان هذه المقالة رنان الى حد ما وذلك لأنه يتضمن ما يجب أن ندركه من امكانية تحسين الفاعلية البيولوجية من خلال المستحضرات. وللتبسيط فسوف نشير الى هذا المسعى كهدف حيوى Bio-targeting. ان الهدف الحيوى لهذا الغرض من التقديم يشمل المعالجة الطبيعية والكيميائية أو البيولوجية التى يتم انجازها عن طريق المستحضرات لتحسين كمية وتوقيت استعمال المبيد لهدفه الحيوى الفعال.

المستحضرات متحكمة الانسياب هى التى تأخذ المساحة الكبيرة من التفكير عندما يتم النظر فى الهدف البيولوجى.

* مؤمنات البذور Seed Safeners

ان اختيارية المحصول يتم اتمامها باستخدام المؤمنات Safeners مما يساعد على تحديد الهدف البيولوجي. فهناك منتجات تجارية فى الاسواق بالاضافة الى أنواع مختلفة من المركبات المرشحة والتى اجتازت عمليات التقييم الحقلى. ومن أوائل التطبيقات لهذا المفهوم الذى يتضمن المؤمنات الـ Safeners هو خلطها مع مبيدات الحشائش فى نفس العبوة. وفى هذه الحالة نجد ان الاخصائيون البيولوجيون والقائون بعمل المستحضرات يعملان معا لانجاز هذا المفهوم.

ومن خلال ذلك نجد انه من المفضل أن يتم تعبئة الخليط المكون من مبيد الحشائش مع المؤمنات فى عبوة واحدة، حيث مازال هذا الشكل هو المنتج المفضل.

فى عديد من الحالات نجد أن القائم بعمل المستحضرات الا يسأل فقط عن مدى التوافق الطبيعى للمكونات فى العبوة ولكن أيضا يتسائل عن مدى تحسين الفاعلية للمؤمنات والتى من الممكن الاستفادة بها فى صورة أكثر فاعلية عندما يتم معاملة البذور بها.

والى الآن نجد أن طبيعة الخلط الكيميائى فى التربة واختيار المؤمنات مع الضغط البخارى العالى ومدى حركته فى التربة عن مكونات مبيد الحشائش قد أصبحت أكثر قبولا كمواد مساعدة للمستحضر وعلى أية حال فأن الكبسولات الدقيقة من الأمور المحتملة فى المكافحة.

* المواد المؤمنة ضد الميكروبات Microbial repressants

هذه المواد يتم استخدامها ليس فقط لتحفظ سلامة التركيب الكيميائى للمركب (المبيد) ولكن لضرورة اطالة عمر المواد الكيماوية المطبقة فى التربة. وكما هو متوقع فان اكثر هذه المركبات تكون ذات فترة نصف عمر طويلة وعند تحركها بالتربة فأنها

تكون مشابهة لتلك الكيماويات التى تحميها فنجد أن كل من الادمصاص والتغليف من الممكن أن تتوافق وتتكافأ مع حركيات المواد الفعالة.

* دخول وانتقال المواد الكيميائية الملامسة للنبات

ان معالجة الهدف الحيوى بالكيماويات الملامسة ربما يتضمن أى شئ بداية من بلل الورقة الى استخدام المواد الاضافية التى تزيد من نفاذية الورقة والانتقال من خلال النبات. وفى هذا المقام نود الاشارة الى نقطتان فقط من وجهة نظر المستحضرات ..

أ ـ المواد ذات النشاط السطحى والمذيبات العضوية والاملاح والمنظمات الحمضية فقد تم استخدامهم جميعا بنجاح لتحسين الكفاءة التلامسية لمبيدات الحشائش. الا أن المحاولات التى بذلت لكى يتم ايجاد نفاذية أو تحرك عام لكل الكيماويات الملامسة لم تنجح. ولكن مستويات المواد المضافة من المواد ذات النشاط السطحى تعتبر من المتطلبات الأساسية للحصول على بلل جيد للورقة مما يعمل على زيادة التلامس للكيماويات.

ب ـ إلى حد ما فيما بين الخطأ والمستحيل للقائم بعمل المستحضرات ان يدرس مشكلة ازدياد الدخول والانتقال الخاصة بالكيميائيات فى النبات بدون تدعيم بيولوجى. وعلى سبيل المثال : نجد أنه عندما يتم تحسين معدل الدخول من خلال الورقة بدرجة كبيرة واكثر من اللازم وبصورة مشبعة يسبب منع حدوث عمليات الانتقال.

* اعتبارات الانجراف بالرياح Wind Drift Consideration

ان عملية الانجراف والانتشار بسبب الرياح لكل من المواد الصلبة أو السائلة التى يتم تطبيقها يكون له تأثير ملحوظ على الفاعلية. لذلك فأن معالجة المستحضرات للاقلال من الانجراف هو الأكثر شيوعا للتطبيق.

* **مواصفات المحببات** Granule Properties

ان كل من حجم ومقياس الجزيئى وخصائص الانتشار ومميزات الادمصاص يؤثر على الفاعلية عند التطبيق المباشر على التربة وللتحكم فى هذه القياسات الثلاثة يجب التفهم الكامل لها مع العلم بأن هذه العوامل نادرا ما تتجمع وتشترك مع الهدف البيولوجى. حيث توجد مظاهر اخرى للاهداف البيولوجية للمحببات والتى سيتم تغطيتها فى قسم المستحضرات متحكمة الانسياب.

* **خصائص التداول الطبيعية** Physical Handling Properties

ان علماء مستحضرات المبيدات تقضى جزءا كبيرا من الوقت فى تحسين وتطوير اسلوب تداولها حتى نصل الى المستوى المرغوب من حيث التوافق بين هذه المبيدات ومستحضراتها. ولكن الاحتياج الواضح لهذه المعالجة هو الحفاظ على الفاعلية وعدم التأثير على الطبيعة الاساسية.

* **الانسياب المتحكم فيه :** Controlled release

ان الاساليب التكنولوجية الموجودة حاليا فيما يختص بالمستحضرات ذات الانفراد المتحكم فيه تتضمن تقنيات متداخلة مثل الكبسولات الكبيرة والدقيقة أو ترتبط كيميائيا بروابط معلقة Pendant linkage أو ترتبط طبيعيا على سطح شديد الامتصاص. أو النقع بداخل مواد قشرية ذات مسام مثل الألياف أو أى شئ من هذا القبيل.

وهذه التقنيات قد تكون غالية الثمن الى حد ما مما يسبب زيادة تكلفة انتاج المستحضرات بنسبة ١٠٠ ٪ أو أكثر ونحن فى حاجة لمركبات جديدة تتوافق فى جزئياتها مع الاهداف الحيوية. ومن هنا يجب أن يتم تفهم ان المستحضرات الخاصة بالاهداف الحيوية نادرا ما ينتج منها استجابة فعالة بشكل كبير يكون قادرا علي تبرير تكلفتها العالية.

ومنذ أن تم معرفة ان التكاليف تعتبر بمثابة عائق فى عملية تطوير المستحضرات متحكمة الانسياب يجب التنويه إلى أن هناك عدة مساحات قد استفادت اقتصاديا من المستحضرات متحكمة الانسياب التى تم تطبيقها. والان نجد أن الكبسولات الدقيقة والتى يتم تحضيرها باجراء بلمرة داخلية قد أصبحت تمثل اكثر من ٨٠٪ من عمليات تصنيع المبيدات، كما يتم الاستفادة تجاريا من المستحضرات متحكمة الانسياب.

وأول مرة تم استخدام هذه الكبسولات كانت مع مبيد الميثيل باراثيون حينما تم تحقيق الامان فى التداول والحماية ضد الاشعة الفوق بنفسجية والتى تعمل على تكسير الجزء الفعال من المركب.

وفى احدى التجارب وجد أنه باجراء خطوة واحدة وتطبيق الكبسولات ذات التركيز العالى تكون قادرة على احداث تنافس اقتصادى بينها وبين المستحضرات التقليدية الموجودة فى صورة مركزات قابلة للاستحلاب أو المستحضرات المركزة والقابلة للانسياب مع الماء. أثار الانتباه الى تقنيات الكبسولات ومكوناتها بحيث يسهل تصنيعها فى جميع المصانع الخاصة بالمبيدات والمستحضرات وبحيث يكون لا تتجاوز تكاليف تصنيعها تكاليف المستحضرات الغير مكبسلة.

ومن الصفات الهامة للبوليمرات المحتوية على المبيدات العضوية امكانية احداث ميكانيكية الانسياب للمادة الفعالة ولكن هذه الميكانيكية المطلوبة لاحداث البلمرة تستدعى أن يكون أحد المكونات لجدران البوليمر قابل للذوبان فى المبيد العضوى الأمر الذى يجعله قابل للكبسلة.

كما ان طبيعة تركيب المادة الدقيقة (الفيلم) وسمكها يمكن استخدامها فى احداث تعديل فى معدل الانتشار الا أن المعدل سيتأثر بشدة بانخفاض التلامس مع الكبسولة والذى يتحكم فى كيفية هجرة المبيد المنتشر. واذا كان الماء هو البيئة الذى

يتعلق فيها الكبسولات المركزة وفى حالة انخفاض ذوبانها فى الماء هناك فرصة قليلة لهروب المادة الفعالة الى البيئة المائية. وعلى أية حال فاذا كانت الكبسولة ستواجه أماكن ادمصاص قوية وواسعة عن طريق التربة فأن الانتشار سيكون سريع.

والكبسولات الدقيقة والمعلقة فى الماء أقل قابلية للامتصاص عن تلك المستحضرات (المركزات القابلة للاستحلاب) لنفس المادة الفعالة وهذا مما يعطى نفاذية اكثر عند التطبيق بالاضافة الى الحساسية العالية للغسيل Wash down نتيجة تأثير المطر والميكانيكيات الأخرى. علاوة على ذلك فأن الجزء من الكبسولات الخاص بمبيدات الحشائش يظل متواجد فى غلاف الكبسولة مما يؤدى الى قلة ادمصاصة على المواد العضوية مما يحميه من التطاير وقد ينتقل الى التربة.

* المحببات ذات الانتشار المائى Water - dispersible granules

هناك أيضا بعض مبيدات الحشائش التى يتم تطبيقها فى صورة محببات. وهذا يشير الى امكانية الاستفادة من تكنولوجيا تصنيع الكبسولات منخفضة التكلفة والتى تتيح تحويل المواد الموجودة فى صورة سوائل أو مواد صلبة الى محببات ذات انتشار مائى وهذه الصورة من المستحضرات تمكن من حركة المبيد فى صورة تركيزات منخفضة وبذلك المحببات تتشتت تلامسها الى جزيئات دقيقة نتيجة تلامسها مع رطوبة التربة وبالتالى يمكن استخدام المحببات الصغيرة 40 / 80 mesh كما يمكن تطبيقها بصورة مباشرة فى صورة ستار هوائى air curtains مما يقلل من الانجراف بواسطة الرياح الأمر الذى يمكن من توزيع هذه المحببات فى صورة كميات قليلة تقدر ب١ رطل محببات لكل فدان مما يجعل التركيزات العالية من المستحضرات الصلبة تكفى وتغنى عن تكرار الرش.

* اعتبارات مستقبلية Future - Consideration

نحن الآن فى حاجة الى حدوث تطوير فى مجال تصنيع المبيدات حتى يتاح

استخدام الهدف الحيوى فى المستقبل. ولقد تم بالفعل الوصول الى تقنيات تمكن من تقليل التسمم على المزارعين من خلال التطويرات التى حدثت للمستحضرات والتى ساعدت فى تسهيل عمليات التداول والتخلص من العبوات الفارغة. كما قد ظهرت مواد كيميائية جديدة تحقق فاعلية عالية ومعدل استخدام أقل للمبيد.

obeikandl.com