التطبيقات العملية
في مبيـدات الآفـات

تأليف

الدكتور
نـــزار مصطفى الملاح

الدكتور
عبدالرزاق يونس الجبوري

2012 م

التطبيقات العملية في مبيدات الآفات د.نزار مصطفى الملاح د.عبدالرزاق يونس الجبوري 2012 م

هذا الكتاب

خلاصة خبرة اكثر من ربع قرن في مجال العمل الحقلي والميداني في مكافحة الافات واستعمال المبيدات وتدريسها لطلبة الدراسات الاولية والعليا ، حيث سيجد القارئ في هذا الكتاب ضالته التي ترشده الى الاساليب العلمية الصحيحة في مجال استعمال مبيدات الافات ودراستها ، اضافة لما يحويه من افكار جديدة في كيفية حساب التراكيز بطريقة موحدة فضلا عن الجديد في حساب التنشيط والتآزر والتقوية وحساب المقاومة.....

الإهـــــداء

إلى المؤمنين بان

ثمرة العلم هو التطبيق

وان أفضل العلم ما تم اتقائه وتطبيـــــــقه

خدمة للبشـــــرية جمـــــــــــــعاء.....

إلى الساعين لتحقيق حديث رسولنا الكريـــم (ص) :

إن الله يحب أحدكم إذا عمل عمـــلا أن يتقنه

إلـــــى المتقنـــــــــين أعمالهـــــــــــــم

من اجـــل امـــة تنشـــــــد النهـــوض والتقدم .

نقدم هذا القبس مساهمة متواضعة

في بناء نتمنى له الشموخ.

المؤلفان

محتـــويات الكتـــاب

الفصل الأول:	**مبيدات ألآفات ، مكوناتها ، وخطوات أنتاجها**	2
	المقدمة	2
	مبيدات ألآفات ، مكوناتها ، وخطوات أنتاجها .	2
	أولا :- المادة الفعالة	2
	ثانيا: المواد المضافة لصور تجهيز المبيدات	3
	المواد المساعدة	4
	المواد المستحلبة	8
	مزيلات الرغوة	9
	محسنات التوافق	9
	معلمات الرش	10
	المرسبات	10
	المواد المؤازرة	11
	المواد المثبتة للمركبات الفعالة	12
	المواد المنفذة	12
	المواد المانعة للتعجن	12
	المواد المصححة أو المؤمنة	13
	مواد مانعة للغبار	13
	مواد مزيلة للرائحة	13
	المواد الجاذبة	13
	المعلومات المطلوبة لتسجيل المبيد	13
الفصل الثاني:	**تجهيز مبيدات الآفات ، الأهداف والصور وطرائق التجهيز**	15
	المقدمة	15
	فوائد تجهيز المبيدات كمستحضرات	15
	مستحضرات المبيدات ، أنواعها وتجهيزها ومميزاتها	16
	أولا :- المستحضرات الجافة	16
	ثانيا : المستحضرات السائلة .	18
	ثالثا : المستحضرات الغازية	19
	العوامل المحددة لكفاءة المستحضرات	20
	أولا: مواصفات المادة الفعالة	20
	ثانيا : نوعية ومواصفات المواد الحاملة والمخففة الجافة	24
	ثالثا: مواصفات المواد الحاملة المحببة	22
	رابعا : مواصفات المذيبات	22
	خامسا:مواصفات المواد ذات النشاط السطحي	22
	سادسا : مواصفات ونوعية المواد المضافة	22
الفصل الثالث:	**استيراد المبيدات ، الخطوات والاختبارات**	23
	المقدمة	23

خطوات استيراد المبيدات 23
تصنيع المبيدات بامتياز 34

الفصل الرابع: طرائق استخدام مبيدات الآفات الأسس والأدوات والتطبيق 36

مقدمة 36
أسس الاستخدام الأمين لمبيدات الآفات 36
العوامل المؤثرة في اختيار أدوات استخدام المبيدات 41
طرائق وأدوات استخدام مبيدات الآفات 42
الرش الأرضي 42
الرش الجوي 58
استخدام مساحيق التعفير والمحببات 72
التضبيب 67
التدخين 69
استخدامات خاصة 73
متطلبات الاستخدام الناجح لمبيدات الآفات 75

الفصل الخامس: المواصفات الفنية لمبيدات الآفات الأهمية والاختبارات 96

المقدمة 82
أهمية المواصفات النوعية لمبيدات الآفات 82
اخذ العينات لفحص الجودة 82
أولا- الغاية أو الغرض 82
ثانيا- احتياطات الأمان 83
ثالثا- تعريفات 83
رابعا- القواعد الأساسية لأخذ العينات 85
خامسا- التحضير لأخذ العينات 87
سادسا- الرقابة على مواصفات عبوات المبيدات . 88
سابعا- اخذ العينات لاختبار الخواص الفيزيائية والكيميائية 89
ثامنا- شحن ونقل العينات 91
الاختبارات الخاصة بالمواصفات النوعية لمبيدات الآفات 92
أولا - مواصفات علامة المبيدات 92
ثانيا- تحديد نسبة المادة الفعالة للمبيد 94
ثالثا- تحديد نسبة المواد الصلبة غير الذائبة في المذيبات العضوية 95
رابعا- اختبار الابتلال 96
خامسا- اختبار درجة تجانس حبيبات المسحوق بعد التخزين الاستوائي 96
سادسا- اختبار ثبات المعلق تحت الظروف الاعتيادية 96
سابعا- اختبار ثبات المعلق تحت التخزين الاستوائي 97
ثامنا- تحديد درجة الحامضية أو القاعدية للمبيد 97
تاسعا- اختبار ثبات المستحلبات زيتية منفصلة . 98
عاشرا- اختبار القابلية للغربلة بعد التخزين الاستوائي 99
احد عشر- تقدير الرقم اليودي لزيوت الرش 99
ثاني عشر- اختبار الايروسولات 100
ثالث عشر- اختبار الملفات المضادة للبعوض 102

الفصل السادس: السمية الحادة لمبيدات الآفات متطلباتها و طرائق قياسها مختبريا 119

المقدمة 104
التقييم الحيوي لمبيدات الآفات ، المفهوم والمزايا 104
مميزات التقييم الحيوي لمبيدات الآفات 104
أولا- ايجابيات التقييم الحيوي 104
ثانيا- سلبيات وعيوب التقييم الحيوي 104
أهداف التقييم الحيوي ألمختبري 105
العوامل المؤثرة في التقييم الحيوي ألمختبري لمبيدات الآفات 105
أولا- عوامل متعلقة بكائن الاختبار 105
ثانيا- عوامل متعلقة بالبيئة 106
ثالثا- عوامل متعلقة بالمبيد 107
الخطوات التحضيرية لإجراء التقييم الحيوي 108
أولا- جمع الكائنات الحية والعناية بها 108
ثانيا- اختيار الأفراد المستخدمة في التقييم الحيوي 108
ثالثا- تحضير محاليل المركب المختبر 108
رابعا – التخدير 110
خامسا – الاختبارات التمهيدية 111
سادسا- المكررات 111
سابعا – المقارنة 111
ثامنا – اختيار التصميم المناسب 112
تاسعا- تسجيل النتائج 112
عاشرا- تثبيت درجات الحرارة والرطوبة 112
طرائق معاملة كائنات الاختبار بالمبيدات 113
الطرائق المستخدمة في معاملة مفصليات الأرجل 114
طرائق التعريض والتقييم الحيوي لمبيدات الفطريات 124
طرائق التعريض والتقييم الحيوي لمبيدات الأدغال 126
طرائق التعريض والتقييم الحيوي لمبيدات الديدان الثعبانية 127
التقييم الحيوي لمبيدات العناكب 128
طرائق التعريض والتقييم الحيوي لمبيدات الآفات في الحيوانات الفقرية 128

الفصل السابع: طرائق عرض وتحليل نتائج قياس السمية الحادة لمبيدات الآفات مختبريا 130

المقدمة 130
أسس و تعاريف مهمة 130
الطرائق المستخدمة في عرض نتائج التقييم الحيوي 131
أولا – الرسم اليدوي 132
ثانيا- الرسم باستخدام الحاسبة 146
التحليل الإحصائي لنتائج التقييم الحيوي للمبيدات 147
طرائق رسم خط السمية 147
أولا: الطريقة اليدوية 149
ثانيا- طريقة الحاسبة 151
1) طريقة لتشفيلد و ويلكوكسن 152
مساوئ استخدام طريقة Wilcoxon & Litchfield 157
2)طريقة فني 157

3) طريقة بيرنز وكيربر 163
3) الحسابات المرتبطة بخط السمية باستخدام الحاسبة 164
فوائد معطيات نتائج التحليل الإحصائي 167
أولا- خط السمية 167
ثانيا- قيمة التركيز أو الجرعة القاتلة لنصف كائنات الاختبار LD50 أو Lc50 168
العوامل المؤثرة في قيمة LD50 168
الحسابات التي تستخدم فيها قيمة LC50 169
1) الحساسية النسبية 160
2) السمية النسبية 169
3) دليل السمية 170
4) نسبة التنشيط والتآزر 170
5) السمية الانتخابية للفقريات 170
6) عامل النفاذية 170

الفصل الثامن: تقييم وقياس التأثيرات الحيوية لمبيدات الآفات مختبريا 171

المقدمة . 171
التأثيرات الحيوية لمبيدات الآفات 171
التأثيرات الحادة والمزمنة لمبيدات الآفات 171
1- اختبارات السمية الحادة لنحل العسل 172
2 - تحديد سمية مستحضرات المبيدات الميكروبية 175
3- اختبار دليل السمية المزمنة 179
4 - اختبارات الأورام السرطانية 179
5- اختبار التشوهات 179
6- اختبار التكاثر 179
7- اختبارات السمية الجلدي 180
التنشيط 182
التآزر 182
التقوية 182
طرائق قياس تنشيط المبيد بالاضافة 176
طرائق اخرى لقياس التنشيط 194
التاثير الجاذب والطارد 196
المقاومة والحساسية 198
1- قياس نسبة المقاومة بدلالة السلالة الحساسة أو القياسية 198
2- قياس نسبة المقاومة بدلالة السلالة المقاومة 199
طريقة اشتقاق معادلة حساب نسبة المقاومة بدلالة السلالة المقاومة 200
قياس نسبة المقاومة من ميل خط السمية 202
التأثير العاقم 204
تأثير مانعات للتغذية 206
تأثير مثبطات نمو الحشرات 209
دراسة تأثير الظروف الجوية في سمية المبيدات 211

الفصل التاسع: تقييم الكفاءة الحيوية لمبيدات الآفات في الحقل وتنفيذها وتحليلها إحصائيا 215

المقدمة . 215
خطوات التقييم الحيوي الحقلي لمبيدات الآفات 216
تصميم وتنفيذ التجربة الحقلية . 216
اختيار المبيد والتركيزات للتطبيق الحقلي . 228
حقل التجربة . 228
توفير الظروف المثلى من الناحية الزراعية . 231
التوقيت المناسب للمعاملة . 231
دقة إجراء عمليات الرش والتعفير. 231
حساب التركيز ومعدلات التخفيف . 231
اختيار أدوات المكافحة ومعايرتها. 232
تعريض الآفات للمبيدات في الحقل . 232
تسجيل النتائج. 232
طرائق حساب الفاعلية النسبية للمبيدات. 236
أمثلة تطبيقية . 242

الفصل العاشر: التقييم الكيميائي لمبيدات الآفات المفهوم والطرائق والتطبيق 254

المقدمة . 254
التقييم الكيميائي لمبيدات الآفات ، المفهوم والمزايا : 254
خطوات إجراء التقييم الكيميائي لمبيدات الآفات 254
اولا: اعتبارات تراعى قبل اخذ العينات 255
ثانيا:- اعتبارات تراعى عند اخذ العينات 256
ثالثا:- اعتبارات تراعى عند تجهيز العينات للتحليل 256
أنواع الاستخلاص 258
طرائق الاستخلاص 258
طرائق الاستخلاص العامة 258
1- الاستخلاص من المواد الجافة 258
2- الاستخلاص من المواد الرطبة 259
3- طرائق استخلاص متبقيات المبيدات من المكونات البيئية المختلفة 261
تركيز المستخلصات قبل تنقيتها 263
تنقية المستخلصات 266
أولا) التنقية الكيميائية 266
ثانيا -عمليات التنقية الطبيعية 266
ثالثا - التنقية بالفصل الكروماتوغرافي 267
أنواع التحليلات المستخدمة في تقدير متبقيات المبيدات 267
الأجهزة والتقنيات المستخدمة في تقدير متبقيات المبيدات 268
أولا: كروماتوغرافيا الأعمدة 268
ثانيا: كروماتوغرافيا الورقة 271
ثالثا: كروماتوغرافي الصفائح الرقيقة 275
رابعا: كروماتوغرافي الطبقة الرقيقة ذات البعدين 279
خامسا: كروماتوغرافي الطبقة الرقيقة ذات الطور المنعكس 279
سادسا: كروماتوغرافي الطبقة الرقيقة بالإنزيم المثبط 279
سابعا: المطياف الضوئي 285
ثامنا:طيف الامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية 288
تاسعا: طيف الامتصاص بمنطقة الأشعة تحت الحمراء 289

عاشرا: طيف الانبعـــاث الـــذري 295
احد عشر: الامتصـــاص الـــذري 296
اثناعشر : الوميض الجزيئي : الفلوروسنس والفوسفورسنس 297
ثلاثة عشر: التحليل الطيفي بالتردد (الرنين) النووي المغناطيسي 298
اربعة عشر: مطيـــاف الكتـــلة 300
خمسة عشر: الكروماتوغــرافي الغازي 303
ستةعشر: كروماتوغـــرافي الســـائل عالـــي الأداء 315
سبعةعشر: الطرائق الحيوية 321
تقييم تأثير متبقيات المبيدات في بعض الأنظمة الحيوية 321
أولا) منحنيات الثبات والهدم للمبيدات 321
ثانيا) تقييم حدود التحمل أو الأمان المفترضة 322
ثالثا) تقييم إمكانية استخدام مياه النهر الملوثة بالكيميائيات لأغراض الري 323
أمثلة تطبيقية في تقدير متبقيات بعض المبيدات 331
أولا – تقدير متبقيات مبيدات الكلور العضوية في دم الإنسان 331
ثانيا– تقدير متبقيات مبيد الكيبون Kepone في البيئة 332
ثالثا– تقدير متبقيات الملاثيون بطريقة لونية 333
رابعا – تقدير D.D.T بطريقة الكلورين الكلي 333
خامسا – تقدير مبيد Fenthion (مبيد فسفوري) 334
سادسا– تقدير مبيد التديون 334

الملاحق 337

المراجع
المراجع العربية 344
المراجع الاجنبية 348

المقـــــدمة

منذ سبعينيات القرن الماضي ، بدأت الدعوات ترتفع من اجل التوقف عن استخدام مبيدات الآفات حماية للبيئة وللصحة العامة ، وقد رافق تلك الدعوات ظهور العديد من طرائـق المكافحة كبدائل مقترحة للمكافحة الكيميائية منها المكافحة الحيوية والمكافحـة المتكاملـة والإدارة المتكاملة للآفات وأنظمة إدارة الآفات ، وبالرغم من النجاحات المتباينـة التـي حققتها تلك البدائل في مكافحة الآفات ، إلا أن الملاحظ أن الطريقة المعول عليهـا فـي السيطرة على الآفات المختلفة هي استخدام مبيدات الآفات ، ودليل ذلـك هـو الزيـادة المطردة في الكميات المصنعة والمسوقة من مبيدات الآفات على مـستوى العـالم ، وان نسبة كبيرة من هذه المبيدات لازالت تستخدم في الدول المتقدمة التي تمتلـك إمكانيـات علمية جيدة في مجال تطبيق البدائل المشار إليها آنفا .

إن النظرة الواقعية لعملية استخدام المبيدات تقول أن المبيدات شر لابد منه فهـي سموم خطيرة لها تأثيرات جانبية متباينة في مكونات البيئة المختلفة وان المتتبع للمـشاكل التي أحدثتها المبيدات في البيئة يرى ان ذلك يرجع بدرجة رئيسة إلى وجود قصور فـي فهم مميزات وصفات المركب او المادة الفعالة للمبيد فضلا عن عدم فهم سلوك المبيد في البيئة وفي الكائنات الحية المختلفة ، فضلا عن القصور الحاصل في عمليـات تـدريب القائمين على عمليات المكافحة في كيفية استخدام هذه المبيدات بطريقة آمنه ، ناهيك عن عدم توفر الوعي الكافي لدى المزارعين خاصة والمواطنين عامة في كيفية التعامل مـع المبيدات ، لذلك فان تجاوز هذا القصور والخلل يجعل من عملية استخدام المبيدات أكثـر أمانا للبيئة وللصحة العامة ، لذا فان هدف هذا الكتاب هو تحقيق الشعار القائل (علينا في وقاية النبات أن نستخدم المبيدات كخنجر وليس كمنجل) أي توجيه المبيـد إلـى الآفـة المستهدفة بالمكافحة فقط ما أمكن ذلك .

إن تحقيق هذا الشعار يتطلب إتقان الجوانب الفنية والتطبيقية الصحيحة في عمليـة استخدام المبيدات والتي سعينا في هذا الكتاب إلى بيان أسـرارها وتطبيقاتهـا بالـشكل الصحيح مدعمين ذلك بالأمثلة ، آملين من الله سبحانه وتعالى أن نكون قد وفقنا في هدفنا من اجل توفير المعرفة اللازمة في الجانب التطبيقي لمبيدات الآفات .

والله ولي التوفيق .

المؤلفان

2012

الباب الأول
مبيدات الآفات ، مكوناتها ، تصنيعها واليات استيرادها وطرائق استخدامها

الفصل الأول : مبيدات الآفات ، مكوناتها ، وخطوات إنتاجها .

الفصل الثاني : تجهيز مبيدات الآفات ، الأهداف والصور وطرائق تجهيزها .

الفصل الثالث : آليات وخطوات استيراد مبيدات الآفات .

الفصل الرابع : طرائق استخدام مبيدات الآفات الأسس والأدوات والتطبيق.

الفصل الأول

مبيدات ألآفات ، مكوناتها ، وخطوات أنتاجها .

المقدمة INTRODUCTION

تعرف مبيدات ألآفات من الناحية التطبيقية على أنها أي مادة أو خليط من المواد تعمل على قتل او منع أو طرد أو تقليل حدة أي آفة سواء كانت حشرية أو قوارض أو نيماتودا أو فطريات أو حشائش أو أي صورة من صور الحيوانات أو النباتات البرية أو المائية أو الفيروسات أو البكتريا أو أي كائنات دقيقة أخرى فيما عدا الفيروسات والبكتريا أو الكائنات الدقيقة التي لها علاقة بحياة ألإنسان والحيوان . كما تشمل المبيدات أي مادة أو خليط من المواد المعدة للاستخدام كمنظمات نباتية أو مسقطات أوراق أو مجففات . أما من الناحية التركيبية فأن المبيد هو عبارة عن مادة فعالة مضاف إليها مجموعة من المواد بهدف تخفيفها أو تحسين صفاتها وزيادة كفاءتها في عملية مكافحة ألآفات ويطلق على هذه المواد اسم المواد الإضافية أو المساعدة Supplements or adjuvant.

أن مبيدات ألآفات المستخدمة في مكافحة ألآفات تمثل الصورة الجاهزة للاستخدام الحقلي وهذه الصورة تمثل التركيبة النهائية للمبيد والتي تتكون مما يلي :

أولا :- المادة الفعالة Active Ingredients :

عبارة عن مركب كيميائي طبيعي أو صناعي عضوي أو لا عضوي أو خليط من مركبات كيميائية تعمل على قتل أو طرد أو جذب أو الحد من نمو وتكاثر ألآفات . وبذلك فأن المواد الفعالة تضم مجموعة كبيرة ومتنوعة من المركبات الكيميائية ، وبالرغم من أن لمعظم المواد الكيميائية الطبيعية والمصنعة تأثير قاتل لمجموعة أو أكثر من ألآفات إلا أن المستخدم منها كمواد فعالة في تصنيع المبيدات هو عدد محدود جدا وذلك لوجود العديد من الاعتبارات البيئية والصحية التي تحد من استخدام أي مركب سام كمادة فعالة في مبيد ما،لذلك نجد اليوم أن عملية تحديد المادة الفعالة المناسبة للاستخدام في أنتاج مبيد ما لابد أن تمر بالمراحل الاتية :

1- تعمل كيمياء الخلط والتركيب Combinatorial Chemistry والتي تقوم على خلط المركبات الكيميائية المعروفة منذ عام 1990 باستخدام ألإنسان الآلي المبرمج على تخليق مجموعة واسعة جدا من المركبات الكيميائية والتي يتم اختبار تأثيرها الحيوي على الأحياء المختلفة .
2- يتم غربلة المواد المشار إليها في الخطوة الأولى حيث يتم اختبار تأثيرها الحيوي على عشرة أنواع من ألأدغال والمسببات المرضية ، والحشرات وعند ظهور مؤشرات ايجابية على واحد أو أكثر من ألآفات المذكورة أنفا ، يتم إجراء المزيد من الاختبارات على ألآفات القشرية والرخويات .
3- بعد التأكد من فاعلية إحدى المواد المختبرة على أنها مادة يمكن أن تكون مبيدا جيدا لمجموعة معينة من ألآفات تقوم الشركة المنتجة بتقديم طلب للحصول على براءة اختراع .
4- بعد هذه المرحلة تتم عملية الغربلة الثانية للمواد التي أظهرت فاعلية حيوية في عملية الغربلة الأولية حيث يتم اختبار هذه المواد على العديد من المحاصيل المختلفة وعلى الأنواع الأخرى من ألآفات وباستخدام تراكيز وجرعات مختلفة ، فضلا عن دراسة تأثيرها في نحل العسل والحشرات النافعة الأخرى . كما يتم في هذه المرحلة تنفيذ بعض الدراسات الخاصة بعلم السموم ومحاولة تطوير وسائل تحليل متبقيات هذه المركبات في البيئة .
5- على ضوء النتائج المتحصل عليها من المرحلة السابقة ، تقرر الشركة الاستمرار أو عدم الاستمرار في تطوير المبيد وهذا القرار يعتمد على حجم التسويق المتوقع وكلفة أنتاج المركب والمعلومات المتاحة حول سمية المركب لعناصر البيئة المختلفة .
6- أن الاستمرار في تطوير المادة الفعالة يتطلب إجراء المزيد من الدراسات السمية وخاصة دراسات السمية المزمنة لتحديد الأضرار المتوقعة والناتجة عن استخدامها لفترة طويلة وخاصة ما يتعلق بتأثيراتها المسرطنة والمشوهة والعاقمة .
7- بعد اجتياز المادة الفعالة الخطوة السابقة بنجاح يتم إعطاءها رقم خاص وترسل إلى الجامعات ومراكز البحث العلمي لاختبارها وبعد ثبوت نجاحها يتم استخدامها في التصنيع وتجهيز المبيد .

ثانيا: المواد المضافة لصور تجهيز المبيدات Pesticides Formulations Additives

بعد التأكد من اجتياز المادة الفعالة للمبيد جميع الاختبارات يتم إجراء الدراسات والاختبارات الخاصة باختيار المواد المضافة والمساعدة المناسبة فضلا عن تحديد صورة أو صور التجهيز المناسبة لتسويق المبيد وتجهيزه للاستخدام الحقلي وعموما يمكن تقسيم المواد المضافة إلى المجاميع التالية:-

المجموعة الأولى : المواد المخففة Diluents

وهي مجموعة المواد المستخدمة في تخفيف المبيد في المستحضرات السائلة كالماء والزيوت البترولية أو المذيبات العضوية والأخيرة تستخدم في تخفيف المادة الفعالة للمبيد أو نماذج المبيدات التي ترسلها الشركات لغرض إجراء الدراسات والاختبارات عليها وهي بصورتها الفنية ، كما تستخدم المذيبات العضوية في تخفيف المبيدات السائلة في العديد من الدراسات والاختبارات الخاصة بالمبيدات في المختبر.كذلك تستخدم المذيبات لتشبيع المستحضرات الجافة كالمساحيق والمحببات ولهذا ينبغي مزجها بالماء والمذيبات العضوية المستخدمة في تجهيز المبيدات إما أن تكون مذيبات قطبية كالكيتونات والاسترات والجليكولات والايثرات والاميدات الحامضية أو أن تكون مذيبات غير قطبية كالهيدروكاربونات العضوية ونواتج تقطير البترول الاليفاتية والعطرية ويراعى عند اختيار المذيب ما يلي:

1- نقطة الغليان Boiling Point : وتحدد هذه النقطة درجة تطاير المذيب وتعرف بأنها درجة الحرارة التي تحدث عندها حالة اتزان بين الحالة السائلة والغازية للمذيب عند ضغط معين ، والمذيبات غير القطبية تكون نقطة الغليان فيها مرتفعة مقارنة بنقطة غليان المذيبات العضوية القطبية . وعموما تفضل المذيبات العضوية التي تتراوح نقطة غليانها بين 94-99 درجة مئوية وذلك لان المذيبات التي لها درجة غليان منخفضة تكون سامة للنبات لذا يجب الحذر عند استخدامها لما تسببه من مشاكل .

2- الوزن النوعي Specific gravity : وهو عبارة عن وزن حجم معين من المذيب بالنسبة لوزن نفس الحجم من الماء عند درجة حرارة ثابتة والمذيبات الاليفاتية كالكيروسين اقل كثافة من الزايلينات المتوسطة ثم النافثة العطرية .

3- **الذوبانية Solubility** : وهي مقدرة المذيب على إذابة مادة معينة تحت ظروف قياسية ، وهي قيمة معينة مقارنة برقم التلوين وتسمى بقيمة كوري- بيوتانول Kuri – Putanol ويعبر عنها غم / 100 مل مذيب أو 100 غم مذيب وعادة تزداد درجة الذوبان بالمذيبات الاليفاتية والتي تكون اكبر من المذيبات العطرية والأخيرة اكبر من القطبية .

4- **المحتوى العطري Aromatic content** : ويمثل محتوى المكونات العطرية الموجودة في المذيب كنسبة مئوية بالحجم ، وكلما زاد المحتوى العطري زاد الذوبان .

5- **نقطة الوميض Flash Point** :هي درجة حرارة احتراق المذيب تحت ظروف محددة وهي مؤشر للاشتعال ، ولذلك عند اختيار مذيب يفضل اختيار المذيب ذو درجة الاشتعال المرتفعة مع مراعاة بقية المواصفات ومعظم المستحضرات السائلة نقطة اشتعالها 27 درجة مئوية .

6- **السمية Toxicity**: يفضل استخدام المذيب غير السام وعليه لابد من اختبار سميته للنبات والإنسان والحيوان حيث يؤثر على عامل النفاذية وهو ما يزيد من السمية .

7- **الامتزاج مع الماء Miscibility** : يفضل عادة استخدام مذيبات عضوية لا تذوب بالماء كالمذيبات الهيدروكاربونية العطرية والاليفاتية وأن زيادة قطبية المذيب تترك مادة المبيد غير القطبية وتتجه لسائل التخفيف ، وعليه يمكن تقليل معدل ذوبان الهيدروكاربونات الاروماتية بالماء بإذابتها بمذيب قليل الذوبان كالسيكلوهكسأن .

8- **اللزوجة Viscosity** : تؤدي زيادة اللزوجة عند عمل التجهيزات القابلة للاستحلاب لنقص معدل التبلور بالحرارة المنخفضة فيقل معدل التشبع والتجمع البلوري وبذلك تنخفض عملية انتشار المركز بالماء .

المجموعة الثانية : المواد المالئة أو الحاملة Filler or Carrier

وهي مجموعة المواد التي تعمل على توزيع المادة الفعالة للمبيد على النباتات والسطوح المراد معاملتها وهي في الغالب مواد خاملة وتستخدم لتحضير مساحيق التعفير والمحببات بشكل رئيس ومعظم هذه المواد تحوي سليكات الالمنيوم والمغنيسيوم ، ومن هذه المواد ما يأتي :

1- اكاسيد الكالسيوم (دولومايت محروق) Calcium Oxides . وتحضر بحرق الدولومايت عند استخدامها مباشرة كمواد مالئة أو مواد مخففة لمساحيق التعفير حيث يفضل أن تكون على صورة الجير المطفأ أو هيدروكسيد الكالسيوم ، وللجير المطفأ تأثير قاتل للحشرات لأن تأثيره القلوي القوي يمكن أن يؤثر

على الطبقة الشمعية التي تكسو طبقة الكيوتكل الخارجي للحشرة ، كذلك يجب عدم استخدامه لتخفيف المبيدات التي تتحلل في الوسط القلوي كبعض المبيدات التابعة لمجموعة الهيدروكاربونات المكلورة والعضوية الفسفورية والمبيدات النباتية .

2- الدياتومايت Diatomite: وهو المكون الرئيس للمادة الناتجة من تحلل الكائنات الحية في التربة وهو احد صور السليكا والتي تشمل الدعامة المكونة للعظام والهياكل ، وهي مادة هشة كثافتها منخفضة وتتركب أساسا من أوكسيد السيليكون والسيليكات ، وهناك صورتان من الدياتومايت :

أ- الدياتوم الطبيعي Celites : وهو مادة غير خادشة وتصل كثافتها إلى 5 كغم / قدم مكعب وهي ذات تأثير حامضي.

ب- الدياتوم الصناعي Silica aerogel : له تأثير خادش حيث ثبت أن له تأثيرا على مفصلية الأرجل نتيجة تسببه في خدش كيوتكل هذه المفصليات وموتها نتيجة فقدان ماء الجسم وتتراوح كثافته بين 13- 20 كغم / قدم مكعب من المادة .

3- الدولومايت Dolomite: وهي عبارة عن كاربونات الكالسيوم التي يمكن استخدامها كمساحيق تعفير لإبادة الحشرات على صورة مسحوق طباشيري وهي ذات تأثير قلوي ضئيل .

4- الجبس Gypsum : وهي كبريتات الكالسيوم المائية وتستخدم أحيانا كمادة حاملة للعديد من مساحيق التعفير إلا أن من عيوبها هو أن كثافتها الشاملة للحيز عالية نسبيا .

5- البيروفيلت Pyrophyllite :ويتركب من سيليكات الألمنيوم المائية وتركيبها يشبه لحد كبير أنواع معادن الطين وهي مادة غير قلوية لذلك يفضل استخدامها في تجهيز مساحيق التعفير المخففة للمبيدات النباتية كالروتينون والبايرثرم ونادرا ما يكون لهذه المادة تأثير خادش في مفصليات الأرجل خاصة أن حبيباتها تكون بشكل صفائح أو رقائق مسطحة .

6 - الاتابولجيت Attapulgite : تركيبه الكيميائي $Mg_5Si_7(OH)_6 - {}_4H_2O$ وتسمى Altaclay وأحيانا تسمى Fullers earth وحبيباتها ذات شكل خيطي أو شوكي وهي ذات تأثير خادش في مفصليات الأرجل وتستخدم بكثرة كمادة حاملة في تحضير المحببات .

7- البنتونايت Bentonite : وهو احد معادن الطين وتركيبه الكيميائي $Al_4Si_8O_{10}(OH)_4nH_2O$ ويتميز مسحوق هذه المادة بانتفاخه في الماء ، والمسحوق قد ثبت أنه يحتفظ بمواد البيرثرين بصورة جيدة وليست لها تأثير قاتل للحشرات .

8- التالك Talc : ومعظمه يتكون من ميتا سيليكات المغنيسيوم المائية ، وحبيبات المسحوق تتخذ عدة أشكال فمنها ألصفائحي والخيطي والابري والمحبب ومساحيق التالك تمثل المساحيق الصلبة المستخدمة كمواد حاملة لمساحيق التعفير .

9- مساحيق الأجزاء النباتية Plant Parts Powders : يستخدم العديد من مساحيق الأجزاء النباتية كمواد حاملة للمبيدات المستخرجة من النباتات ومن هذه المساحيق دقيق القمح وفول الصويا ومسحوق أغلفة الجوز وقلف الأشجار والأخشاب وغيرها من النفايات النباتية .

المجموعة الثالثة : المواد المساعدة Adjuvants : وهي مجموعة المواد الكيميائية التي تمتلك القدرة على إحداث بعض التغيرات الفيزيائية على سطوح السوائل وهذا التغير يحدث عادة بين سطحي سائلين أو بين سائل ومادة صلبة أو غازية ، ولذا تسمى بالمواد ذات النشاط السطحي Surface Active Agents وهي بذلك تعمل على تحسين صفات المبيد وزيادة كفاءته الابادية وقد أظهرت العديد من الدراسات أن هذه المواد تزيد من فاعلية المبيد بحوالي 50% وذلك بالمساعدة على الاستحلاب مثلا وانتشار المبيد وزيادة قابليته على البلل والنفاذ إلى السطوح المعاملة ، ويمكن تقسيم المواد المساعدة بحسب الوظيفة التي تؤديها إلى ما يلي :

أولا : المواد اللاصقة Adhesives or Stickers

وتضم مجموعة من المواد التي تساعد على زيادة قدرة بقاء كمية المبيد فوق النموات الخضرية أو المواد المعاملة لأطول فترة ممكنة ، حيث أن ارتباط حبيبات المبيد بالسطوح المعاملة هو ارتباط ضعيف عند مقارنته بقوة الالتصاق الناتجة عن المواد اللاصقة المختلفة كما قد تعمل المواد اللاصقة على تقليل نشاط المبيد وذلك لأن حبيبات المبيد الملتصقة بقوة بالسطوح المعاملة يصعب التقاطها من قبل ألآفات لذلك ينبغي تحقيق توازن بين مدى مقاومة حبيبات المبيد المختلفة للعوامل الجوية وبين مدى حرية المتخلفات في الوصول إلى الآفة . وتتضح أهمية المواد اللاصقة من خلال نتائج العديد من الدراسات التي أشارت إلى أن الهواء بمفرده يمكن أن يخفض كمية المبيد المترسب على أوراق النباتات المعاملة إلى 50% بعد مرور 27 يوما من

المعاملة فيما تعمل الأمطار على غسل متبقيات المبيد بطريقة أسرع كثيرا من الهواء وهذا يدل على أن زهاء نصف الكمية المستخدمة من المبيد في عمليات المكافحة تذهب هدرا .

العوامل المؤثرة في قوى الالتصاق Factors affecting The Adhesiveness

1- حجم حبيبات المبيد : - حيث وجد أن التصاق المبيد يزداد بانخفاض حجم حبيبات المبيد.

2- مساحة السطح المعامل : أن قوى الالتصاق تتناسب طرديا مع سطح التماس بين الحبيبات وبين الأوراق في وحدة المساحة .

ولخفض كمية الفقد في المبيد نتيجة عدم التصاقه بالسطوح المعاملة لابد من استخدام بعض المواد اللاصقة المناسبة والتي تعود إلى إحدى المجموعتين الآتيتين :

1- مواد لاصقة طبيعية : - وتضم هذه المجموعة الزيوت كزيت بذور القطن وطحين فول الصويا والاصماغ .

2- المواد اللاصقة الصناعية :- وتضم عددا كبيرا من المستحضرات الصناعية التي تضاف للمبيدات أثناء تجهيزها في المصانع أو قد تضاف في الحقل خلال عملية خلط وتخفيف المبيد . ومن أهم المواد اللاصقة الصناعية ما يأتي :

أ- Bond: مادة لاصقة ومثبتة صناعية وتختلف كفاءتها باختلاف نوع المبيد وصورة التجهيز لذلك فأن نسبة خلطها مع المبيدات غير ثابتة ويفضل أن تستخدم على الأقل قبل ساعة من سقوط الأمطار للسماح لسائل الرش بالتبخر وبقاء المبيد ملتصقا بالسطوح المعاملة وتتكون هذه المادة من :

Synthetic Latex 45%
Primary Aliphatic Oxyalkylated Alcohol 10%
Inert ingredients 45%

ب- Chevron Spray Sticker: مادة لاصقة تستخدم مع المستحضرات السائلة للمبيدات كالمركزات القابلة للاستحلاب وكذلك مع المساحيق القابلة للبلل وتتركب من Alkyl Olefin Aromatic Polymers وتستخدم بعمل محلول الرش أولا ثم تضاف مع التقليب ومن عيوبها أنها تسبب احمرار وتهيج العيون .

ت- Nu Film : وهي مادة لاصقة قوية تستخدم مع جميع أنواع المبيدات حيث تعمل على تكوين طبقة رقيقة لاصقة تمسك بقوة بحبيبات المبيد مانعة إياه من الانجراف بسبب الري بالرش أو نتيجة سقوط الأمطار وتتركب من :

Poly 1-P-Methene 96%
Inert Ingredients 4%

ثانيا :- المواد المفرقة Dispersing Agents

وتمتاز هذه المواد بقدرتها على استمرار انتشار حبيبات المعلق طول فترة استخدام المبيد في الحقل حيث أن المحافظة على استمرار انتشار حبيبات المعلق منتشرة لا ينفع معه الاستمرار بعملية التقليب ولمنع حدوث ترسيب لحبيبات معلق الرش لابد من إضافة مواد حافظة للنظام الغروي والمعلق ومن هذه المواد ما يأتي :

1- **AD-Spray 101** : وهي مادة مساعدة متعددة الأغراض إلا أنها تعمل بدرجة رئيسية كمادة مفرقة مع مبيدات الأدغال والحشرات والفطريات ، كما أنها تستخدم كمادة محسنة للري وهي في الأساس مادة غير أيونية وتتركب من الـ Alkyl Aryl Alkoxylated Alcohol

2- **Neptune**: مادة مفرقة للمادة في سائل الرش وتعمل على تأخير عملية انفصال مكونات محلول الرش وهي مادة غير أيونية وتتكون من Alkyl Aryl Polyoxyethylene Glycols و Propyl Carbinol وهي ذات تأثير مهيج للعيون والجلد .

3- **SA-24** : مادة تستخدم مع مبيدات الأدغال والحشرات والفطريات وتتركب من :

Alkyl Aryl Polyoxyethylene Glycols 23.6%
Sodium EDTA 20%
Citric Acid 0.08%
Water 76.12%

ميكانيكية عمل المواد المفرقة : Mode Of Action Of Dispersing Agents

ترجع قدرة المواد المفرقة على منع تجمع أو ترسيب المعلق إلى ما يأتي :

1- زيادة لزوجة الوسط السائل حيث من المعروف أن هذه اللزوجة تتناسب عكسيا مع سرعة سقوط الحبيبات.
2- الامتصاص السطحي على الحبيبات الصلبة حيث تغلف الحبيبات بطبقة من السائل له نفس كثافة السائل المحيط مما يؤدي إلى حدوث حالة اتزان بين حبيبات المبيد والمذيب .

ثالثا : المواد المبللة والناشرة Wetting and Spreading Agents

وهي مجموعة المواد التي تعمل على تسهيل عملية ملامسة محلول الرش للسطوح المعاملة حيث من المعروف أن الماء الذي يسقط عل الأوراق النباتية يتجمع بشكل قطرات كبيرة تنزلق بعيدا عن سطح الورقة وذلك بسبب ظاهرة الشد السطحي العالي بين سطح الورقة وقطرات الماء ، لذلك فأن المواد المبللة والناشرة تعمل على تهيئة سطح اتصال بين سطح الورقة وقطرات الرش وذلك بخفض التوتر السطحي ، وعلى العموم يمكن القول أن عملية الابتلال والانتشار يمكن أن تتم بالوسائل الآتية:-

1- خواص الابتلال :- الأساس في الابتلال هو تكوين سطح بيني ثابت بين السائل والسطح المعامل بحيث لا ينسحب السائل متجمعا أو منزلقا من فوق السطح المعامل والصورة المثالية هي بقاء السائل على صورة غشاء متصل ثابت رقيق يغطي السطح الصلب أما إذا كأن الابتلال غير كامل فأن السائل سينسحب من فوق السطح المعامل على صورة قطرات محدثة قيما عالية لزاوية التماس وهي الزاوية الناتجة عن انسحاب قطرات السائل التي وصلت السطح المعامل وتسمى أيضا بزاوية تماس الانسحاب أو زاوية الانحدار ويتم الابتلال عندما تكون هذه الزاوية تساوي الصفر . وتعتمد قيمة هذه الزاوية كوسيلة لتحديد درجة الابتلال .

2- خواص الانتشار فوق السطح المعامل :- وهي قدرة السائل على الانتشار فوق السطح المعامل وتقاس بالمساحة التي تغطيها قطرات ذات حجم معين وهي قيمة ثابتة عند ثبات العوامل الأخرى .

3- خواص التغلغل:- أن لسرعة التغلغل أهمية كبيرة وذلك بسبب التبخر السريع لسائل الرش وقد وجد بأن سرعة التغلغل أو النفاذ خلال الجسم الصلب المعامل تتناسب عكسيا مع اللزوجة المطلقة لسائل الرش .من خلال ما سبق يتضح أن المواد المبللة والناشرة هي التي تضاف إلى المستحضر التجاري للمبيد للمساعدة على تبلل السطوح المعاملة واستقرار قطرات المبيد فوقها كما تساعد على نشر تلك القطرات لتغطي مساحة اكبر حيث تمتد القطرة بشكل غشاء رقيق . يمكن تقسيم المواد المبللة والناشرة إلى مجموعتين رئيسيتين هما:

أ- مواد ناشرة مستخرجة من مصادر طبيعية Natural Spreading Agents وتشمل :

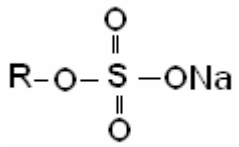
1- الصابون الصوديومي أو البوتاسيومي : وهي أملاح الصوديوم والبوتاسيوم للأحماض الطويلة السلسلة وهي قابلة للذوبان في الماء ، وقد استعمل منذ وقت مبكر كمادة ناشرة ومبللة مع كبريتات النيكوتين لمكافحة حشرات المن ومن عيوبه ترسبه بوجود الكالسيوم والمغنيسيوم إلى صابون كالسيومي أو مغنيسيومي غير قابل للذوبان في الماء ، وليس له نشاط سطحي لذلك فأن الصابون لا يصلح كمادة ناشرة ومبللة بوجود الماء العسر . كما أن ذوبانه في الماء يحدث تأثيرا قلويا ضعيفا يتعارض وثبات الكثير من المركبات التي تتحلل في البيئة القلوية مثل البيرثرينات .

2- الزيوت : أن الكفاءة العالية للزيوت في انتشارها على سطوح النباتات يرجع إلى التماثل في التركيب الهيدروكاربوني غير القطبي بين الزيوت والمادة الشمعية التي تغطي سطح الأوراق النباتية مما يزيد من كفاءة هذه الزيوت في النفاذية وتقليل الشد السطحي ، إضافة للصابون والزيوت هناك مواد أخرى عديدة مبللة وناشرة منها سائل لب الخشب والكيزين والجيلاتين والسابونين وجميعها لا تستخدم حاليا إلا على نطاق ضيق ومحدود .

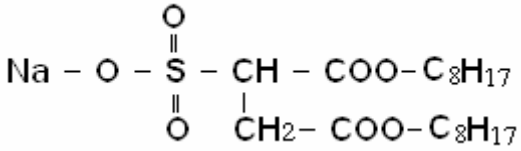
ب- مواد ناشرة ومبللة صناعية Synthetic Spreading Agents

وتشمل المنظفات الصناعية التي تعتبر من الأسرار الصناعية لأنها تحدد مدى نجاح انتشار المبيد بين المزارعين وإقبالهم عليه. وفيما يلي نماذج من المنظفات الصناعية التي أمكن معرفتها ونشرها:

1- المشتقات الأنيونية Anionic Derivatives : مركبات متأينة قابلة للذوبان بالماء ، تتكون من سلسلة هيدروكاربونية تنتهي بمجموعة أنيونية طرفية قابلة للذوبان بالماء وتسمى المجموعة القطبية وهي محبة للماء لخواصها الكهربائية الأيونية . وقد ثبت أن هذه المواد ذات النشاط السطحي تتركز في السطح البيني بحيث تكون الجزيئات مرتبة بما يسمح للمجموعة القطبية أن تنغمس في الماء واللاقطبية تنغمس في الدهون ، وكنتيجة لتكون هذا الغشاء بين السطحين ينخفض التوتر السطحي للماء في سائل الرش حيث يتم الابتلال والانتشار. ومن هذه المواد كبريتات الالكيل .

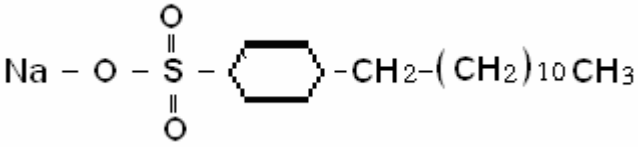


لقد وجد أنه كلما طالت السلسلة الهيدروكاربونية كلما تحسنت خاصية النشاط السطحي للمشتقات الأنيونية لذا طورت إلى أن أصبحت 12 ذرة كاربون ، وتوقفوا عند ذلك لأنهم وجدوا أنه إذا زاد طول السلسلة عن 12 ذرة كاربون فأنه لا يذوب في الماء البارد ، ولكن العلماء تمكنوا من تلافي ذلك بإدخال حلقة بنزين في السلسلة أو تكوين سلاسل فرعية ومن ذلك التركيب الذي حضرته شركة سيانامید الأمريكية والمركب هو :



Dioctyl Sodium Sulfosuccinate

ورغم أن في المركب **(20)** ذرة كاربون إلا أنه يذوب في الماء ، أما الحالة التي ادخل فيها حلقة بنزين فهي:



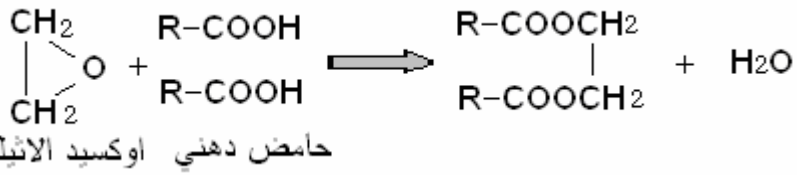
ومن المواد الناشرة الأنيونية الأخرى المادة المسماة Herb –AD من أنتاج شركة J.R.Simplot حيث تستخدم هذه المادة بصورة رئيسية مع مبيدات ألأدغال ، وتتكون هذه المادة من :

Dialkyl polethoxy ethanol + Propane triol petroleum hydrocarbons + Alkyl amino salts + Alkylaryl sulfonates.

2- المشتقات الكاتيونية Cationic Derivatives : وهي مواد ذات سلسلة هيدروكاربونية طويلة تنتهي بكاتيون محمل بشحنة موجبة لذلك فهي تسمى بالمشتقات الكاتيونية . ومن عيوب هذه المشتقات كمواد ناشرة هو عدم اشتراكها في تفاعلات مع المبيدات كما أنها يمكن أن تترسب بواسطة أملاح الصابون أو المشتقات الأنيونية وسبب ذلك تكوين ملح كلوريد الصوديوم NaCl مع تكوين مادة جديدة ليس لها خاصية المادة المبللة أو الناشرة مما يسبب ترسيب المبيد لذا يجب عدم خلط المادتين مع بعضيهما.وقد وجد أن حامض الأوليك يمكن أن يتحد مع ثاني أمين الايثيلين مكونا قاعدة تذوب في الأحماض المخففة ، مثل سابامين **Sapamine** وهو مشتق كاتيوني ناتج من المركبين السابقين .

Sapamine

3- المشتقات غير الأيونية Non – Ionic Derivatives : هذه المجموعة ظهرت كبديل للمشتقات الايونية والكاتيونية وذلك للتخلص من تأثير الماء العسر على المجموعتين السابقتين ، حيث يعمل كمادة مجمعة أو مرسبة لحبيبات المعلق حيث تختفي في هذه المجموعة المجاميع الطرفية الأنيونية والكاتيونية وهذه الصفة تتيح للمركبات أن تكون مقاومة لتأثير الماء العسر كمادة مجمعة للمواد الناشرة والمبللة ، لذلك فقد ازداد عدد المركبات التي تعود إلى هذه المجموعة والتي تتميز باختفاء المجموعة الطرفية القطبية المتاينة . والفكرة الأساسية لها هي التخلص من المشتق الأنيوني أو الكاتيوني كما يلي:



وبهذا تصبح مقاومة للماء العسر لذلك اتسع استخدامها في الصناعة . كما أنها قابلة للذوبان في المذيب العضوي إذ تضاف بنسبة 2-4 % كمادة ناشرة أو مبللة. وذلك لأن هذه المادة تخفض التوتر السطحي حسب النسبة المضافة منها ، فإذا زادت نسبتها عن نسبة معينة فأنها تسبب تساقط القطرات من على سطح الورقة . ومنها :

أ- **Activate plus** :- مادة ناشرة غير أيونية يمكن إضافتها لمبيدات ألأدغال والحشرات والفطريات حيث تعمل على تسريع عملية البلل وتوزيع قطرات المبيد بشكل متجانس ويتركب من Alkyl Arylpolyoxyethylene Glycols .

ب- **Aqua-Zorb** :- مادة مبللة وناشرة غير أيونية , هذه المادة تتحلل تماما بالعوامل الحيوية غير السامة ولها استخدامات عديدة منها أنها تساعد في نفاذية سائل الرش وتقلل من تكاليف عملية الري ، وتتركب هذه المادة من:

Fatty Ester of Alphahydro Omega Hydroxypoly.

ت- **Di Aqua** :- مادة مبللة عضوية غير أيونية وهي ذات فاعلية جيدة مع مبيدات ألأدغال والحشرات والفطريات حيث تعمل على زيادة التلامس والمساعدة في تغلغل المبيد ، كما أنها تساعد في تغطية الأجزاء المعاملة بصورة متجانسة . وتتركب هذه المادة من :-

Alkyl Polyoxyethylene Ether 80 %
Dimethyl Carbinol 14 %
Inert Ingredients 6 % .

إضافة لما سبق فأن هناك مواد مبللة وناشرة أخرى مثل :

Tween-80 , Triton-x- 55 , Triton – x-10

ميكانيكية عمل المواد الناشرة والمبللة :Mode of Action of Spreading and Wetting Agents

تحدث المواد الناشرة تأثيرها في المساعدة على الابتلال والانتشار والتغلغل لخفض التوتر السطحي للماء وبالتالي لسائل الرش ، هذه المقدرة على خفض التوتر السطحي تكون للمركبات العضوية ذات السلسلة الهيدروكاربونية الطويلة غير القابلة للامتزاج بالماء ولكنها تمتلك مجموعة طرفية قابلة للذوبان في الماء وتسمى المجموعة القطبية وهي محبة للماء لخواصها الكهربائية الأيونية . وقد ثبت أن هذه المواد ذات النشاط السطحي تتركز في السطح البيني بحيث تكون الجزيئات مرتبة بما يسمح للمجموعة القطبية أن تنغمس في الماء ، وكنتيجة لتكون هذا الغشاء بين السطحين ينخفض التوتر السطحي للماء في سائل الرش حيث يتم الابتلال والانتشار ، ويبدو أن النشاط السطحي يظهر بدرجة واضحة فقط عندما يزداد طول السلسلة الهيدروكاربونية عن 12 ذرة كاربون ، كذلك فأن موقع الجزء المحب للماء Hydrophilic والكاره له Hydrophobic ضمن السلسلة له تأثير كبير على خواص وصفات المادة الناشرة.

رابعا:- المواد المستحلبة Emulsifiers

من المعروف أن العديد من المواد الفعالة للمبيدات لا يمكن خلطها أو إذابتها في الماء لذلك فهي تذاب أولا بصورة مركزة في الزيوت البترولية المشبعة أو في المذيبات العضوية ، وبما أن هذه المذيبات لا يمكن خلطها بالماء فعليه من الضروري إضافة مواد أخرى تسمى بالمواد المستحلبة لكي تعمل على ثبات جزيئات المبيد وتكوين محلول مستحلب عند خلطه مع الماء حيث تعمل هذه المواد على خفض التوتر السطحي بين المذيبات العضوية والماء . ويمكن الإشارة هنا إلى أن معظم المواد المبللة والناشرة هي مواد مستحلبة جيدة . ويمكن تقسيم المواد المستحلبة إلى المجاميع الآتية :-

1- مواد مستحلبة ايونية Ionic Emulsifiers : مثل أنواع الصابون والعديد من المنظفات الصناعية ومنها المادة المستحلبة المسماة Riverside Emulsifying Agent حيث تعمل هذه المادة على منع تشتت الزيوت النباتية كما تمنع تراكم الزيوت في أدوات الرش وتساعد في الحصول على مستحلب جيد وهي مزيج من:

Sorbitol Polyoxyethylene Fatty acid Esters
Alkyl Phenol Ethoxylates

2- مواد مستحلبة كاتيونية Cationic Emulsifiers

منها المادة المستحلبة Acetyl trimethyl Ammonium Bromide

3- **مواد مستحلبة غير ايونية Non-Ionic Emulsifiers** :وهي المواد الأكثر شيوعا في الوقت الحاضر وتباع تحت العديد من الأسماء التجارية المختلفة منها :

أ- Sta-Rite 120 :- مادة مستحلبة غير أيونية صنعت لاستخدامها مع العديد من المركزات الزيتية وتتركب من :

Paraffinic Petroleum Oil 83 %
Oxyethylene Esters of Aliphatic Acids , Alkylaryl
Sulfonic Acids and their Salts 17 %

ب- Citrufilm :- مادة مستحلبة غير أيونية تستخدم مع محاليل الرش الزيتية وتستخدم مع مبيدات ألآفات بصورة عامة وتتركب من :

Paraffinic Base Petroleum Oil
Poly Fatty Acides Esters
Polyethylated Polyolfatty Acid Esters

ت- CDA/ULV Oil :- وهي مادة مستحلبة حاملة للزيوت النباتية تخلط مع معظم المبيدات وكذلك مع منظمات النمو حيث تعمل على خفض تطاير المبيدات والتحلل بالضوء وتعمل على زيادة نفاذية المبيد خاصة مبيدات ألأدغال ويتركب من :

Cotton Seed Oil
Alkylaryl Polyether Ethanol

4- مواد مستحلبة غير ذائبة Non-Soluble Emulsifiers

ومن هذه المواد البنتونايت والسيليكا .

ميكانيكية عمل المواد المستحلبة Mode of Action of Emulsifiers

بالنسبة للمواد المستحلبة الذائبة بأنواعها الثلاثة الأيونية ، والكاتيونية وغير الأيونية فأن ميكانيكية عملها ترجع إلى أن السلسلة الهيدروكاربونية الطويلة والمحبة للزيت تتجه لتنغمس في الزيت والمجموعة الطرفية القطبية المحبة للماء تتجه للماء مما يؤدي إلى خفض التوتر السطحي .

أما بالنسبة لميكانيكية عمل المواد المستحلبة غير الذائبة فنجد مثلا ، أن البنتونايت له قابلية الابتلال في كل من الزيت والماء ، والسائل الذي يبلل المادة أكثر من الأخر هو الذي يكون وسط الانتشار والآخر المادة المنتشرة وهكذا .

خامسا :- مزيلات الرغوة Defoamers

يحدث في كثير من الأحيان عند تخفيف أو خلط المبيدات لعمل محاليل الرش أن تتكون رغوة كثيفة في خزان الرش مما يسبب بعض المشاكل المرتبطة بمعرفة كمية محلول الرش الموجود في الخزان . فضلا عن تحديد درجة مزج المبيد أو ذوبانه بصورة جيدة . وتتوفر حاليا العديد من المواد المساعدة التي تضاف إلى المبيدات لمنع أو إزالة الرغوة عند تكوينها ومن هذه المواد :-

1- **Anti – Foam** :- وهي مادة تمنع تكوين الرغوة في معظم محاليل الرش الزراعية وتتكون من مادة Dimethyl polysiloxane .

2- **De- Foam** :- مادة خافضة للرغوة ومانعة لتكوينها ويفضل إضافتها لمحلول الرش قبل تكون الرغوة وتتكون من حبيبات السليكون الصلبة الـ Silicon Solids تفقد هذه المادة فاعليتها في الجو البارد ويفضل تقليبها بصورة جيدة قبل الاستخدام .

3- **Foamgard** :- وهي مادة مانعة لتكوين الرغوة وتعمل على إزالة الرغوة عند تكوينها في المستحلبات والمساحيق القابلة للبلل وتتركب من Silicon 10%

سادسا :- محسنات التوافق Compatibility Agents

أن عملية المكافحة تقتضي في كثير من الأحيان مكافحة أكثر من آفة حيث أن رش مبيدات حشرات وفطريات في وقت واحد أصبح اليوم من العمليات الأساسية لخفض تكاليف عملية المكافحة ، كما يتطلب العمل الزراعي في أحيان أخرى رش المبيدات مع محاليل الأسمدة والمواد المغذية للنبات . إلا أن احد العوامل المعيقة لعملية الخلط هذه هي مسالة التوافق بين المبيدات أو بين المبيدات والمواد الزراعية الأخرى

حيث من المعروف مثلا أن خلط مبيدات حشرات مع مبيدات فطريات قلوية التأثير قد يعمل على تحلل مبيد الحشرات . لذلك فأن هناك اليوم بعض المواد المساعدة التي تعمل على تحسين التوافق بين المبيدات ومن هذه المواد:

1- Blendex : - مادة مساعدة للتوافق تضاف عادة للأسمدة التي تستخدم مخلوطة مع المبيدات المستحلبة حيث أنها تعمل على انتشار المستحلب في السماد السائل لتكون مزيجا متجانسا وتتركب هذه المادة من Alkyl Aryl Polyethoxy Ethanol Phosphate Esters كما تستخدم هذه المادة عند خلط مبيدين أو أكثر مع الماء .

2- Buffet :- مادة مثبتة للـ PH ومحسنة للتوافق حيث تعمل هذه المادة على تثبيت درجة الـPH نحو الحامضية لغرض تقليل عملية الترسيب كما تساعد في توافق خلط المبيدات مع الأسمدة أو مع المبيدات الأخرى . وتتركب من الـ :-

Alkyl Aryl Polyethoxy Ethanol Phosphate
Organic Phosphatic Acides 42.5 %
Inert Ingredients 57.5 %

سابعا:- معلمات الرش Spray Marking Agents :

يحدث في كثير من الأحيان إعادة رش بعض المساحات أو المناطق التي سبق رشها وذلك بسبب سرعة تبخر سائل الرش خاصة في الأيام الحارة مما يضطر القائمين بعملية المكافحة إلى إعادة الرش ثانية لضمان دقة العمل ولتجنب الوقوع في مثل هذه المشاكل ، فأن هناك العديد من المواد التي تضاف لصور تجهيز المبيدات أو قد تضاف في الحقل أثناء عمل محاليل الرش حيث تعمل هذه المواد على ترك ما يشير إلى رش تلك النباتات أو المواد المراد معاملتها بالمبيد . ويمكن تقسيم هذه المواد إلى مجموعتين هما:

أ- مكونات الرغوة Foam Maker

وهي مواد تعمل على تكوين الرغوة فوق النباتات أو السطوح المعاملة لتشير بذلك إلى معاملتها ومن هذه المواد:

1- Easy Spot :- مادة مكونة للرغوة قابلة للذوبان بالماء وتمتاز هذه المادة بتكوينها لرغوة لها درجة ثبات عالية وتتركب هذه المادة من :

Sodium Lauryl Ether Sulfate 46 %
Inert Ingredients 54 %

وتستخدم بنسبة غالون واحد لكل 100 غالون محلول رش .

2- Fomark :- مادة مكونة للرغوة غير بروتينية قابلة للذوبان بالماء حيث تنتج رغوة سريعة الانتشار ويمكن رؤيتها بسهولة وتتركب من :

d-Alkyl – Omega –Hydroxypolysulfate , bis Sodium
1,4 – Butanedioate , d-Hydro – Omega – Hydroxypoly.

ب- الأصباغ Indicator Dye

مواد صبغية تستخدم أيضا لتحديد النباتات أو الأماكن التي تم معاملتها بالمبيدات ومنها :-

1- Lesco Tracer :- صبغة غير مؤذية تستخدم كدليل تضاف عادة إلى خزان الرش لتمييز المناطق أو المساحات التي تم رشها وهي مادة غير سامة قابلة للذوبان بالماء ، وهي لا تصبغ الأجزاء المعاملة ويختفي اللون بالأمطار أو الري بالرش ، أو بتأثير أشعة الشمس . وهي مادة خاملة لا تتفاعل مع المواد الموجودة في خزان الرش .

2- Spray Tracer:- وهي خليط مركز صنع خصيصا لاستخدامه مع مبيد ألأدغال Roundup لتلوين المساحات التي سبق معاملتها بالمبيد ، كما أنه يستخدم لتحديد الأماكن المرشوشة في الأغراض الزراعية الأخرى وهو قابل للذوبان بالماء .

ثامنا – المرسبات Drift Control and Deposition Agents

غالبا ما يرافق عمليات رش المبيدات أو عمليات التعفير انتقال أو تطاير قسم من رذاذ الرش أو من مساحيق التعفير إلى مناطق أخرى غير مقصودة بعملية المكافحة وهو ما يسمى بالانجراف ، ويحدث هذا إما نتيجة لتيارات الهواء أو كنتيجة لصغر حجم قطرات الرش أو حبيبات المساحيق بما يؤخر من سقوطها على

الأهداف المعاملة ومنع إزاحتها إلى مناطق أخرى . ولمنع حدوث مثل هذه الظاهرة فأن هنـــاك العديـــد مـــن المواد المساعدة والمانعة للانجراف والتي يمكن إضافتها لصور تجهيز المبيدات ومنها :-

1- Aid Drop :- مادة صنعت أساسا لتقليل الانجراف الناتج عن المركزات القابلة للاستحلاب والمساحيق القابلة للبلل وتتركب من الـــ Polyethelene oxide Polymer .

2- Dg-plus :- مادة مساعدة مرسبة تستخدم مع المركزات القابلة للاستحلاب وتتركب من :

Octylphenoxy Polyethoxyl Ethanol
Containing 5 moles Ethylene Oxide
Polyacrylamine Polymer
Polysaccharide Polymer .

3- Chem – Trol :- مادة مرسبة ومانعة للانجراف ، وهي سهلة الاستخدام لتحـــسين الترســـيب ومنـــع الانجراف في عمليات الرش ، وهي متوافقة للخلط مع معظم المبيدات التي تذوب في الماء والمساحيق القابلة للبلل . كما تستخدم كمادة مجففة ولعمليات خف المحاصيل وتتركب من Polyvinyl Polymer .

تاسعا- المواد المؤازرة Synergists

وهي مواد تساعد على زيادة كفاءة وسمية المبيدات وتجعلنا نستخدم كميات قليلة من المبيد بسبب زيـــادة سميته وبالتالي التوفير في نفقات المكافحة وخفض الضرر الذي تسببه للنبات والحيوان بـــسبب قلـــة المبيـــد المستخدم في المكافحة . تضاف هذه المادة بنسب مختلفة تبعا لنوع المادة والمبيد المستخدم . حيث توقف هذه المواد نشاط الأنزيمات الهادمة للمبيد داخل جسم الآفة مما يجعل المبيد يصل إلى الهدف الحساس الذي يقصده سليما .ومن أهم هذه المواد ما يأتي :-

1- الزيوت المعدنية Petroleum Oils

بالرغم من شيوع استخدام الزيوت المعدنية كمبيدات لمكافحة العديد مـــن ألآفـــات الحـــشرية وخاصـــة الحشرات القشرية والبق ألدقيقي إضافة إلى استخدامها لمكافحة أطوار التشتية ، إلا أن اســـتخدامها بتراكيـــز منخفضة مع العديد من المبيدات يؤدي إلى مؤازرة تلك المبيدات ومن أهم الزيوت المعدنية المؤازرة ما يلـــي :-

أ- Agicide Activator :- خليط من زيت بارافيني ومادة مستحلبة لمؤازرة المبيدات حيث تعمـــل علـــى زيادة نفاذية المبيد وتتركب من :

Paraffin Base Petroleum Oil
Poly Fatty Acid Easter and Polyethoxylated Derivatives

ب- Post – Oil:- مادة مؤازرة تباع بصورة مخلوطة مع بعض المواد المساعدة حيث تعمل على زيـــادة فاعلية المبيد وتتكون هذه المادة من :

Paraffin Base
Petroleum Oil 83 %
Surfactant Blend 17 %

2- الزيوت النباتية Vegetable oils

زيت السمسم هو من أولى الزيوت التي اختبر تأثيرها ألتآزري مع العديد من المبيدات وكانت النتـــائج مشجعة بحيث دفعت الباحثين إلى إجراء المزيد من الدراسات حول الزيوت المستخرجة من النباتات كزيـــت زهرة الشمس ، فول الصويا ، وزيت بذور القطن . وقد أظهرت هذه الزيوت تأثيرا تآزريا للعديد من المبيدات وعلى العموم فأن التأثير ألتآزري لهذه الزيوت يعزى إما لزيادة نفاذية المبيد خلال كيوتكل الحشرة أو أنهـــا تعمل على تثبيط الأنزيمات الهادمة للمبيدات مثل أنزيمات الأكسدة مختلطـــة الوظيفـــة Mixed Function Oxidases . وتتوفر اليوم مجموعة كبيرة من هذه الزيوت تحت أسماء تجارية مختلفة منها :-

أ- Bv Concentrate:- زيت نباتي مؤازر يستخدم بالدرجة الأساس مع مبيدات ألأدغال حيث يعمل علـــى زيادة نفاذية المبيد إلى الأنسجة النباتية ويباع هذا الزيت مع مادة مساعدة على الاستحلاب

Vegetable Oil 94.5 %
Emullsifiers 5.5 %

ب- Cote :- زيت بذور القطن وهو مجهز بصورة تعمل على زيادة كفاءة مختلف الكيميائيات المستخدمة في الزراعة .

3- مركبات متفرقة Miscellaneous Compounds

وتضم هذه المجموعة عددا من المركبات الكيميائية المختلفة منها Sulfoxide , Thanaite و Piperonyl butoxide حيث أشارت العديد من الدراسات إلى التأثير ألتآزري لهذه المركبات خاصة مع مبيدات الفسفور العضوية والبيرثرينات ، علاوة على ذلك فأن هناك العديد من المركبات التي تعمل على زيادة النشاط الحركي للآفات بما يؤدي إلى زيادة تعرضها للمبيدات والتقاطها كمية اكبر من المبيد . وقد أشارت إحدى الدراسات إلى أن متبقيات البيرثرينات كانت أكثر فاعلية ضد القراد من نوع *Ornithodoros moubata* عندما استخدمت معها مادة مهيجة من نوع 4-chloro -3-Methyl Phenol حيث أحدثت هذه المادة تنبيها شديدا للقراد فازدادت حركته مما أدى إلى زيادة الكمية التي التقطها من متبقيات المبيد .

ميكانيكية عمل المواد المؤازرة Mode of Action of Synergists

أن طريقة عمل المواد المؤازرة تختلف باختلاف نوع المادة المؤازرة و نوع حيوان الاختبار ونوع المبيد المستخدم وطريقة إجراء الاختبار أو الدراسة ، ويمكن تلخيص ميكانيكية عمل المواد المؤازرة بالنقاط الآتية :-

1- تثبيت حجم حبيبات الرش. مما يزيد من تجانس قطرات الرش في تغطية السطوح المعاملة وزيادة فاعلية المبيد .

2- زيادة النشاط ألطيراني أو الحركي لحيوان الاختبار .

3- تقليل سرعة التأثير الصاعق في الآفة مما يسمح للآفة باستمرار التقاط المبيد ونفاذه إلى داخل جسم الآفة .

4- زيادة نفاذية المبيد خلال الكيوتكل أو جدار الجسم .

5- تكوين جزيئات معقدة بين المادة المؤازرة والمبيد مما يبعد المبيد عن النظم المؤيضة والمحللة للمبيد .

6- العمل على زيادة فاعلية الجرعة المستخدمة من المبيد عن طريق منع تكسيره إلى جزيئات غير سامة .

وعلى العموم يتضح أن الميكانيكية الرئيسة لعمل المواد المؤازرة هو تثبيط النظم الأنزيمية المسؤولة عن تمثيل المواد السامة وإزالة سميتها وفي جميع هذه الحالات يكون التأثير عن طريق زيادة الكمية الفعالة من الجزئ السام داخل الكائن الحي . أما إذا كأن التمثيل الحيوي لجزئ المبيد يؤدي إلى زيادة التأثير السام فأن تثبيط عمل النظام الأنزيمي المسؤول هنا يؤدي إلى تقليل الكمية الفعالة من الجزء السام ويكون التأثير تضاديا وعليه فأن درجة التآزر أو التضاد ما هي في الحقيقة إلا المحصلة النهائية لجميع عمليات التمثيل الحيوي لجزئ المبيد .

عاشرا- المواد المثبتة للمركبات الفعالة Stabilizing agents

ومنها Epich Ionohydrin تضاف بنسبة 1% إلى المركزات القابلة للاستحلاب للمبيدات الكلورينية ، إذ أنها تقاوم إنفراد كلوريد الهيدروجين من المادة الفعالة للمبيد وبالتالي مقاومة الحموضة الناشئة عن إنفراد كلوريد الهيدروجين ، إذ تسبب الحموضة تدهور المبيد بالإضافة إلى تآكل العلبة نفسها ، لذا يوضع طبقة من مادة عازلة تفصل بين المبيد وطبقة معدن العلبة لتلافي ذلك الضرر.

احد عشر : المواد المنفذة Penetrate Agents

أن من العوامل المؤثرة في الكفاءة الحيوية للمبيدات هو قدرة المبيد على النفاذ خلال الحواجز الخارجية والداخلية والمتمثلة بجدار جسم الآفة والأغشية المغلفة للأعضاء والأنسجة الداخلية وكذلك قدرة المبيد على التفاعل مع موقع التأثير داخل جسم الآفة . فإذا كان المبيد غير قادر على التغلغل خلال الحواجز الخارجية أو الداخلية فأنه يمكن تسريعه عن طريق إضافة بعض المواد ذات النشاط السطحي غير الايونية لصورة التجهيز وقد أدت إضافة بعض المواد غير الايونية إلى مضاعفة الفعل أو التأثير الحيوي للمبيد.

اثنا عشر : المواد المانعة للتعجن Anti – Caking Agents

عند تجهيز مساحيق التعفير والمساحيق القابلة للانتشار في الماء أو المحببات بتراكيز عالية تقارب نقطة التشبع للمواد الحاملة يكون هناك احتمال كبير لحدوث التعجن خلال التخزين عندما تتماسك الجسيمات نتيجة لاحتكاكها مع بعضها وإذا حدثت هذه الظاهرة في المستحضرات الجافة للمبيدات السائلة يكون سببها أن الطبقة السطحية الرقيقة للسائل كونت روابط لاصقة . و التعجن شائع الحدوث في المستحضرات الجافة الخاصة بالمواد الفعالة الصلبة التي تجهز بتغليف محلول أو منصهر المادة الفعالة بعد التبريد وحدوث التبلور بين سطوح الجسيمات ، وتعمل المواد المانعة للتعجن على منع تكوين الروابط اللاصقة أو الطبيعية بين الجسيمات ومن أكثر هذه المواد شيوعا في مستحضرات المبيدات الجافة الطين الدياتومي والسيليكا المصنعة الدقيقة والسيليكات ، كما يمكن استخدام Attapulgate لهذا الغرض . ويشترط في المادة المانعة للتعجن أن تكون

كثافتها الظاهرية منخفضة ومقدرتها العالية على الامتصاص ، لذلك تفضل المواد ذات حجم الجزيئات الدقيق مساحة السطح الكبيرة ، كما يشترط في هذه المواد ألا تذوب في أي من الأوساط العضوية أو السائلة في المستحضر .

ثلاثة عشر:المواد المصححة أو المؤمنة Correctors or Safener Agents

وهي إحدى المواد المضافة المستخدمة في تجهيز صور المبيدات وتضاف عادة للمبيدات ذات المادة الفعالة المسببة لبعض الأضرار الجانبية السيئة على النبات Phytotoxicity حيث يقتضي الأمر إضافة هذه المواد لتقليل الضرر الناتج عن بعض أنواع المبيدات عقب معاملتها على الأسطح النباتية للحد الأدنى خاصة النباتات الحساسة كنباتات العائلة القرعية مثل الخيار ، وتنحصر آلية عمل هذه المواد في تقليل الضرر الناجم عن متبقيات هذه المبيدات فترتبط معها أو مع نواتج أيضها فترتبط معها وتحولها لنواتج غير سامة للنباتات الحساسة ، مثال ذلك إضافة هيدروكسيد الصوديوم لمركب زرنيخات الرصاص حيث تتحد مع الزرنيخ الذائب والمتحور بعد الرش بصورة حامض زرنيخيك سام للنبات فتتكون زرنيخات كالسيوم مرة أخرى غير ضارة بالنبات .

أربعة عشر : مواد مانعة للغبار Anti-Dust Agents

وتستخدم هذه المواد في تجهيز صور المساحيق القابلة للبلل أو المساحيق القابلة للانتشار أو المحببات حيث تعمل على لصق الحبيبات الدقيقة ببعضها ، وهي مواد سائلة تذوب بالماء أو قابلة للذوبان بالماء مثل الجليسيرين وعادة تضاف للحبيبات المعرضة للتعرية Erosion بفعل الاحتكاك من حوافها وأركانها حيث يؤدي تطاير هذه الجزيئات إلى تلوث البيئة المحيطة بالمنطقة المعاملة .

خمسة عشر :- مواد مزيلة للرائحة Anti- Odor or Deodorants

مواد تضاف إلى المبيدات ذات المادة الفعالة كريهة الرائحة والتي تكون غير مرغوبة من قبل الآفة أو من قبل العاملين في مجال المكافحة أو للمواد المعاملة خاصة الغذائية منها ، لذلك تستخدم بعض المواد المعطرة أو المزيلة لهذه الرائحة الكريهة وخاصة مع المبيدات المستخدمة في المنازل والأماكن العامة كالمستشفيات والمطاعم ومن أمثلتها زيت القرنفل والسيترونيلا .

ستة عشر :- المواد الجاذبة Attractant Agents

وهي مواد تضاف لصور تجهيز المبيدات خاصة تلك التي تجهز بشكل طعوم سامة لغرض جذب الآفة إلى المبيد وقد تكون هذه المواد متخصصة لجذب نوع معين كما هو الحال عند استخدام الفيرمونات ، كما يمكن استخدام مواد جاذبة غذائية أو ذات روائح مقبولة من مجموعة معينة من ألآفات وخلطها مع المبيد بهدف مكافحتها .

بعد تحديد صورة أو صور التجهيز التي ترغب الشركة في أنتاج المبيد وتسويقه بعد اختيار المواد المضافة المناسبة للمادة الفعالة للمبيد ، تقوم الشركة بتصميم علامة المبيد المناسبة لتسويق منتجها ، حيث تقوم بعد ذلك بالتقديم للحصول على رقم التسجيل للمبيد والذي سيسمح لها بعد الحصول عليه من تسويق المبيد محليا وعالميا .

المعلومات المطلوبة لتسجيل المبيد Data Requirements For Pesticides Registration

أن عملية تسجيل المبيد الكيميائي الجديد يتطلب توفير المعلومات التالية :

1- الصفات الكيميائية للمبيد Pesticides Chemicals Characters :أن الإلمام بخصائص المادة الفعالة للمبيد يتطلب معرفة كل شئ عن كيمياء المركب وجميع المكونات الكيميائية الداخلة في المستحضر النهائي وذلك لاحتواء المستحضر على مواد مساعدة وشوائب قد يكون لها تأثير سام ، وكذلك لابد من معرفة نقاوة المادة الفعالة والمواد الخاملة والصفات الطبيعية والكيميائية وكيفية تقدير المادة الفعالة وغيرها من الصفات .

2- كيمياء المبيد في البيئة Environment Chemistry Of Pesticides :وهي من أهم عناصر تسجيل المبيد حيث يتطلب الأمر معرفة التحلل المائي والضوئي للمبيد فضلا عن تحديد درجة تطاير المبيد وحركة المبيد في التربة وتسرب المبيد في التربة وادمصاصه على حبيبات التربة وامتصاصه من قبل النبات وتأثيره على عناصر البيئة المختلفة ودرجة ثباته في النظام البيئي بمكوناته المختلفة .

3- اختبارات الكفاءة Efficiency Testing : على الشركة المنتجة للمبيد أن تقدم ما يثبت كفاءة هذا المبيد في عمليات المكافحة وقد وضعت وكالة حماية البيئة بعض الاختبارات التي ينبغي على المبيد اجتيازها . وتهدف هذه الاختبارات إلى تحديد ما يأتي :

أ- تحديد مجال استخدام المبيد .
ب-معدل الاستخدام وعدد مرات الرش ووقت المعاملة.
ت-طريقة المعاملة .
ث-الحدود المناخية والجغرافية لاستخدام المبيد .
ج- دليل الكفاءة والآفة المستهدفة .
ح- المحصول والأثر الضار على النبات .

4- مقدار التحمل للتأثير السام Tolerance To Toxic Effect :عند استخدام مبيد كيميائي على محصول غذائي يجب أن توضح حدود أمان متبقياته على هذا المحصول الغذائي ، ولهذا السبب لا يسمح بالتسويق للمحاصيل المعاملة إلا إذا كانت في حدود السماح ، لذلك فأن الشركة المنتجة ملزمة بتقديم المعلومات الكافية عن المتبقيات والتقدير الكمي لها فضلا عن دراسات تقييم سمية هذه المتبقيات والحدود القصوى المقبولة لهذه المتبقيات في الغذاء والماء والتربة والهواء .

5- متطلبات علامات عبوة المبيد Labeling Requirements : تخضع المعلومات المطلوب تثبيتها في علامة المبيد للقوانين المحددة لتسجيل المبيدات وتشترط هذه القوانين الإشارة إلى المعلومات التالية :

أ- الاسم التجاري والكيميائي والشائع إذا وجد .
ب- اسم وعنوان الشركة المنتجة والمسجل باسمها المركب .
ت- المحتويات الصافية في المنتج النهائي ويجب أن يكون مجموعها 100%.
ث-رقم تسجيل المركب.
ج- رقم الإنتاج في الشركة المنتجة .
ح- مواصفات المادة الفعالة .
خ- علامات وبيانات التحذير والاحتياطات عند التطبيق الميداني .
د- التعليمات الخاصة بكيفية الاستخدام .
ذ- اتجاهات استخدام المبيد (عامة أو مقيدة) .

بعد حصول الشركة على رقم التسجيل تبدأ عمليات الدعاية لأغراض تسويق هذا المنتج الجديد ، حيث تقوم الدول غير المنتجة للمبيدات باستيراد احتياجاتها من هذه المركبات لغرض السيطرة على ألآفات حين ظهورها .

الفصل الثاني

تجهيز مبيدات الآفات ، الأهداف والصور وطرائق التجهيز

المقدمة Introduction

تلعب عملية تجهيز المادة الفعالة للمبيد كمستحضرات قابلة للتطبيق الحقلي دورا مهما في التغلب على العديد من المشاكل التي يعاني منها العاملون في مجال المكافحة الكيميائية للآفات وعليه فان البرامج الناجحة لمكافحة الآفات تعتمد على تقديم المبيد بصورة تسمح بان يلتقي مع الآفة المطلوب مكافحتها وانطلاقا من هذا الهدف يمكن القول أن المكافحة الناجحة تتحقق باختيار المبيد المناسب والمجهز بالصورة المناسبة Formulation ليستخدم ضد الآفة المناسبة بالتوقيت المناسب وبالكلفة المناسبة ، وهناك اليوم العديد من الأمثلة التي تؤيد أهمية موضوع عمل مستحضرات المبيدات ، حيث من المعروف مثلا تفوق المبيد الفسفوري نوفاكرون Nuvacron في تأثيره على الآفات الحشرية المستهدفة بالمكافحة مقارنة بالمبيد ازودرين Azodrin بالرغم من احتواء كلا المبيدين على نفس المادة الفعالة Monocrotophos بنفس الكمية ، وسبب هذا التباين في الفاعلية يرجع إلى أن صورة تجهيز المبيد نوفاكرون أكثر ملائمة للتطبيق الحقلي ومكافحة الحشرات مقارنة بمستحضر المبيد ازودرين . كذلك نجد اليوم أن العديد من المشتغلين في تجارب المبيدات وعمليات المكافحة يعزفون عن تداول مستحضرات المبيدات المجهزة محليا ، بالرغم من احتوائها على نفس المواد الفعالة والموجودة في المستحضرات المستوردة مما يؤسس لأهمية امتلاك تكنلوجيا وأسرار عملية تجهيز الصور المناسبة للمبيدات .

مما سبق يتبين أهمية التعامل مع الشركات والمصانع المعروفة عالميا ومحليا عند استيراد المبيدات للاستخدام المحلي . ومن الضروري على القائم بعمليات الاستيراد أن يأخذ في الاعتبار المواصفات المعتمدة عالميا والخاصة بالمادة الفعالة للمبيد ومواصفات المستحضر المطلوب . لذلك سنحاول في هذا الفصل تسليط الضوء على الجوانب الأساسية في مجال تجهيز مستحضرات المبيدات ودورها في زيادة فاعلية المواد الفعالة للمبيدات .

فوائد تجهيز المبيدات كمستحضرات
Advantages of Pesticides Formulations

لمستحضرات وصور تجهيز المبيدات المختلفة العديد من الفوائد التي تنعكس ايجابيا على المادة الفعالة للمبيد والمتمثلة في تحسين مواصفاتها وزيادة فاعليتها بالمقارنة فيما لو استخدمت لوحدها وفيما يلي أهم هذه الفوائد :

أولا : من الناحية التطبيقية Applied Aspect

لمستحضرات المبيدات دور مهم في زيادة الكفاءة التطبيقية للمبيدات في عمليات المكافحة والمتمثلة في الجوانب التالية :

1- توفير المرونة اللازمة في عمليات المكافحة ، فعند عدم توفر الماء مثلا يمكن استخدام المبيدات المجهزة بشكل مساحيق تعفير أو بشكل سوائل الرش الدقيق ، وفي حالة المبيدات السامة جدا أو التي تسبب حروق في النباتات يمكن استخدامها بشكل طعوم سامة وهكذا .

2- تعمل مستحضرات المبيدات على حفظ التأثيرات الجانبية التي تحدثها المواد الفعالة لبعض المبيدات مثل إحداثها لحروق على بعض المحاصيل أو سميتها الشديدة للكائنات الحية .

ثانيا: الصفات الطبيعية Physical characters

تعمل المواد المضافة على تحسين الصفات الطبيعية للمادة الفعالة وذلك من خلال ما يلي:

1- سهولة التطبيق .

2- زيادة المقدرة على الالتصاق بالسطح المعامل وذلك من خلال خفض التوتر السطحي للتجهيزة الناتجة

3- زيادة المقدرة على النفاذية والتغلغل خلال السطح المعامل .

ثالثا : الصفات الكيميائية Chemical Characters

للمواد المضافة لصور تجهيز المبيدات دور مهم في تحسين الصفات الكيميائية من خلال ما يلي :

1- زيادة قدرة المستحضر على الثبات باتجاه العوامل الجوية .

2- زيادة التأثير السام لصورة التجهيز بإضافة العديد من المواد المساعدة المنشطة للسمية

3- زيادة القدرة الانتخابية لصورة التجهيز تجاه مجموعة معينة من الكائنات دون أخرى

مستحضرات المبيدات ، أنواعها وتجهيزها ومميزاتها

إن الفوائد والمميزات التي وفرتها مستحضرات المبيدات للعاملين في مجال مكافحة الآفات ، دفعت الشركات المنتجة للمبيدات إلى البحث باستمرار عن المواد والتقنيات التي تجعل من مستحضراتها هي الأفضل والأكثر فاعلية وتسويقا وهو ما يفسر سر تفاوت مستحضرات نفس المادة الفعالة في فاعليتها جراء تباين الشركات في خبرتها في إنتاج هذه المستحضرات وسنحاول في هذه الفقرة التطرق إلى أهم هذه المستحضرات وكيفية تجهيزها ومميزاتها كما يلي :-

أولا :- المستحضرات الجافة Dry Formulations

يقصد بالمستحضرات الجافة وجود المبيد بشكل مساحيق أو حبيبات جافة والمواد الفعالة المستخدمة في هذه المستحضرات هي التي تزيد درجة انصهارها عن 50 درجة مئوية وان تكون حبيباتها بحجم يتراوح بين 200-300 مش في حين يجب أن يكون حجم حبيبات المواد الفعالة غير العضوية بحدود 40-50 مايكرون . تضم هذه المجموعة من المستحضرات ما يلي:-

1- مساحيق التغفير Dust :وهي عبارة عن المستحضرات التي تخفف فيها المادة الفعالة بمادة صلبة حاملة على شكل مسحوق ، فهي إذن خليط لمواد جافة صلبة كما يضاف إلى الخليط مواد مفرقة أو مواد تمنع تجمع حبيبات المسحوق عند التخزين ، وبصورة عامة يتراوح قطر حبيبات مسحوق التغفير بين 1 – 4 مايكرون وذلك لان زيادة السمية تتناسب طرديا مع قطر حبيبات المسحوق .

ومن أهم مميزات مساحيق التغفير :-

أ- عدم الحاجة إلى الماء لتخفيف المبيد .

ب- مساحيق التغفير معدة للاستخدام مباشرة في الحقل .

ت- آلات وأجهزة التغفير ارخص ثمنا من أدوات الرش .

ث- استعمال مساحيق التغفير يقلل من احتمال الاشتعال الذي قد يصحب المركزات القابلة للاستحلاب المذابة في مذيبات عضوية سريعة الاشتعال.

ج- اقل ضررا على الكائنات الحية وذلك لان المذيبات العضوية في المستحلبات تساعد على زيادة القدرة على النفاذية مما يهيئ الفرصة لدخول كميات اكبر وبصورة أسرع .ومن مساوئ استخدامه هو انجرافه بالهواء إلى أماكن غير مقصودة بالمكافحة ، لعدم التصاقها بالأسطح المعاملة فتزداد نسبة الفقد والتي قد تصل من 7- 80% خاصة مع العوامل الجوية غير المناسبة، لذا يفضل استخدامها في الصباح الباكر لوجود الندى وكذلك عند عدم وجود الرياح السريعة .

2- **المساحيق المركزة Concentrated Dusts** : وهي مساحيق جافة تكون نسبة المادة الفعالة فيها مرتفعة وتتراوح بين 25-75 % وتحضر بطحن المبيد مع المادة الحاملة أو المخففة وتستخدم بالحقل بتخفيفها بمادة مخففة للحصول على التركيز المطلوب للاستخدام وأحيانا تخلط مع الأسمدة .وأحيانا تستخدم دون تخفيف وبشكل مركز كما في حالة الكبريت المايكروني . ومن أهم المواد المستخدمة في عمل المساحيق المركزة ما يلي :

أ- يمكن استخدام مسحوق التالك والطحين وكاربونات الكالسيوم والبيروفيليت لتخفيف المادة الفعالة لضمان سهولة التطبيق الحقلي وضمان تجانس التوزيع والتغطية على الأسطح المعاملة .

ب-تخفيفها بمساحيق خاملة لزيادة فاعليتها.

ت- إضافة بعض المواد ذات النشاط السطحي عند الرغبة باستخدامها كمساحيق مركزة قابلة للبلل .

ومن أهم مميزات المساحيق المركزة ما يلي:-

أ- سهولة تداولها ونقلها واستخدامها في الحقل .

ب- درجة أمانها عالية لعدم احتوائها على المذيبات العضوية .

ت- ذات قابلية جيدة للانسياب Flowability والبلً Wetability والتي تتأثر بنوع وتركيب وتركيز المادة السامة .

3- المساحيق القابلة للبلل Wettable Powders: وتسمى أيضا بالمساحيق القابلة للانتشار بالماء وهي عبارة عن مسحوق مركز من المادة الفعالة مضافا إليها مواد تساعد على البلل والانتشار لتساعد على بقاء حبيبات المبيد معلقة أو منتشرة في الماء وتكوين محلول رش على صورة معلق ، وتحضر هذه المساحيق برش محلول المادة الفعالة على مسحوق المادة الحاملة ثم بعد الجفاف تضاف إليها المواد المبللة والناشرة ،

وتخلط المكونات جيدا حتى يتم تجانس المسحوق فيها وتصل نسبة المادة الفعالة في المسحوق عادة إلى أكثر من 85 % . كما قد تضاف إليها في كثير من الأحيان مواد تساعد على التصاق المبيد بالسطح المعامل . ومن مساوئ استخدام المساحيق القابلة للبلل هو تركها لترسبات المادة الصلبة على الأوراق النباتية لذلك لا يفضل استخدامها على الخضراوات ، ومن الأفضل أن تستخدم هذه المساحيق في معاملة نباتات الزينة ومعاملة الجدران في البيوت والمخازن وغيرها ، كذلك فان المساحيق القابلة للبلل غالبا ما تسد فتحات أو نوزلات الرش في المضخات المستخدمة لأغراض المكافحة .

4- المساحيق القابلة للانسياب بالماء Flowable Powders : وتسمى أيضا بالمعلقات المركزة Concentrated suspension أو المركزات القابلة للانتشار في الماء Dispersible Concentration وهي عبارة عن مركزات مسحوقية معلقة مكونة من المادة الفعالة والمادة الحاملة وأحجام حبيباتها بين 2-3 مايكروميتر ، وهذه المساحيق غالبا ما تحتوي على 40% مواد صلبة بالوزن لكل وحدة حجمية من المحلول ، وهي مصممة لتكون شديدة الثبات مع احتمال تكوين رواسب بسيطة يمكن إزالتها عند إضافة كمية من الماء . إلا أن ثبات المحلول يتأثر بوجود كل من المواد الالكتروليتية العديدة الذائبة في الماء ، كذلك المواد غير الأيونية وقد تستخدم هذه المستحضرات دون تخفيف بالماء كما في الرش المتناهي في الصغر أو مخفف بالماء عند الرش العادي .

5- **المحببات Granules :** وتتميز عن بقية المستحضرات الجافة بكبر حجم حبيباتها وتتراوح نسبة المادة الفعالة بين 1- 25% وتحضر المحببات من رش محلول المبيد على حبيبات المادة الحاملة بطريقة تشبه طريقة تحضير المسحوق القابل للبلل ما عدا أن المادة الحاملة هي من الطين وعادة يعبر عن حجم الحبيبات بالمستحضر التجاري برقمين من الفتحات فمثلا 30/ 60 ، وتعني أن غالبية الحبيبات تستطيع المرور من خلال منخل قياسي عدد فتحاته بالانج الطولي 30 فتحة بينما يمر قسم منها من خلال منخل قياسي عدد فتحاته بالانج الطولي 60 فتحة ، وتتوفر المحببات بحجوم أخرى أيضا . تستخدم المحببات في معاملة التربة وغيرها بنثرها أو خلطها مع الأسمدة لمكافحة آفات التربة .

وتجهز الحبيبات بإحدى الطرائق التالية :

أ – طريقة التشبع المباشر Direct Impregnation Method : في هذه الطريقة يتم تشبيع المادة الحاملة بالمادة الفعالة السائلة أو محلولها المذاب بأحد المذيبات العضوية المناسبة وتعتمد كمية محلول المادة الفعالة اللازمة لتشبيع المادة الحاملة على سعة أو قابلية المادة الحاملة للامتصاص . تمتاز هذه الطريقة بسرعة وسهولة تنفيذها وانخفاض تكاليفها . وتتم هذه العملية داخل خلاط اسطواني يدور بسرعة 40 دورة / دقيقة ويتم ضخ أو رش محلول المادة الفعالة من خلال نوزلات على المادة الفعالة . مثال ذلك لعمل محببات تحوي 4% من المبيد Dinitro يتم عمل محلول من ملح الصوديوم لل Dinitro في الماء ويضاف من هذا المحلول 10.5 جزء بالوزن إلى جزء بالوزن من المادة الحاملة اتاكلاي Attaclay .

ب- طريقة التشبيع المعلق Suspension Impregnation Method : تستخدم هذه الطريقة مع المواد الفعالة التي لا تذوب في الماء لذلك يتم عمل مسحوق منها وتوضع في أكياس تسحب أو ترش فوق حبيبات المادة الحاملة الرطبة . ويجب أن تتم هذه العملية في اقل زمن للحصول على اقل تطاير ممكن من الحبيبات .

ت- طريقة اللصق Sticking Method : وهي طريقة تتم بإضافة مادة لاصقة لضمان التصاق المادة الفعالة بقوة بحبيبات المادة الحاملة مثال ذلك تجهيز مادة محببات لمبيد ما بتركيز 2.5% بخلط المبيد المجهز بشكل 50% مسحوق قابل للبلل ثم تغمر في المحلول حبيبات Attaclay كمادة حاملة ذات حبيبات حجم 25/50 بعد رفع المحببات من المحلول يتم رش مخلوط من السكر الخام بتركيز 10% كمادة لاصقة .

6- المساحيق القليلة الانتشار Driftless Dusts : من المستحضرات الجافة للمبيدات التي تكون أحجام حبيباتها اصغر من المحببات واكبر من حبيبات مساحيق التعفير وذلك للاحتفاظ بمزايا المحببات ومساحيق التعفير لتقليل الانجراف بالرياح ما أمكن ذلك ومن مميزاتها التطبيقية ما يلي:

أ)- سهولة سقوطها على المواد والأجزاء المستهدفة بالمعاملة والوصول إلى جميع مستويات النباتات التي لا يمكن تغطيتها بطرائق الرش التقليدية .

ب)- أمينة الاستخدام لقلة انتشارها وعدم تلويثها للبيئة .

وتمتاز المساحيق القليلة الانتشار الجيدة بالمواصفات التالية :

أ- يجب أن تمر حبيباتها من خلال منخل قياس 300 مش ، أي أن قطر الحبيبات يجب أن لا يزيد عن 44 مايكرون .

ب- الكثافة الظاهرية للمسحوق تتراوح بين 0.7- 1.
ت- معامل الانتشار اقل من 20.
ث- معدل الانسياب أكثر من 30 ثانية.

7- المحببات القابلة للانتشار في الماء Dispersible Granules : وهي عبارة عن حبيبات مجهزة عن طريق الضغط وتكون أصلا من مواد فعالة ومواد مساعدة دقيقة جدا وعندما توضع هذه الحبيبات في الماء تنتفخ المحببات وتتجزأ إلى الوحدات الدقيقة مرة أخرى ، ولكي يكون المستحضر جيدا يجب أن يكون على درجة عالية من القابلية للانتشار في الماء وسهل الانفصال إلى وحداته الأساسية ليصبح محلول الرش بشكل محلول معلق وتمتاز هذه المستحضرات باحتوائها على تراكيز عالية من المادة الفعالة في وحدة الوزن .

8- الأقراص Pellets : وهي مستحضرات جافة تحتوي على جزيئات ذات حجم اكبر مما في المحببات ، بالرغم من انه ليس هناك حد أقصى لحجم الحبيبات ، إلا أن أقطارها تتراوح بين 0.6 -1.3 سم . وتجهز عادة بخلط المادة الفعالة مع المادة الحاملة الخاملة المناسبة وبوجود مادة لاصقة عند الضرورة ثم تجهز الأقراص للحجم المناسب وتتراوح نسبة المادة الفعالة في هذه الأقراص بين 1- 25 % مثال ذلك أقراص الفوستوكسين والأقراص المكونة من مخلوط من المبيد الجهازي والأسمدة.

9- الكبسولات Capsules : هذه المستحضرات تمثل اتجاها جديدا في عالم المستحضرات وذلك بهدف التحكم في معدل تحرر المبيد في الوقت المناسب لكي يحقق تأثيره السام وتتكون الكبسولات من كمية صغيرة جدا من المادة الفعالة محاطة بغلاف من مادة مغلفة ويراعى في اختيار المادة المغلفة ما يلي :

أ- أن تكون خاملة كيميائيا ولا تتفاعل مع المادة الفعالة.
ب- قابلية المادة للذوبان بالماء بمعدل معين متحكم فيه عند تعرضها للعوامل البيئية كالرطوبة والكائنات الدقيقة . يتراوح قطر الكبسولة من 0.3 – 1 سم فيما يتراوح تركيز المبيد بالكبسولة بين 1- 100% .

ثانيا : المستحضرات السائلة Liquid Formulations

وهي مستحضرات المبيدات الجاهزة للاستخدام الحقلي والموجودة بشكل سائل عند درجة حرارة الجو . وتمتاز المستحضرات السائلة بجودة التصاق مخلفاتها Deposits بالسطوح المعاملة وسهولة وجودة توزيع متبقياتها Residues وتغطيتها للسطوح المعاملة وقلة تطايرها وتضم هذه المستحضرات ما يأتي :

1- **المركزات المائية Aqueous Concentrations :** وتسمى أيضا المحاليل الحقيقية True solutions وهي عبارة عن محاليل مائية مذاب فيها المادة الفعالة بنسبة مرتفعة ويستخدم الماء في هذه الحالة كمذيب نظرا لارتفاع قطبية المادة الفعالة ومن مميزات المركزات المائية عدم استخدام المذيبات العضوية أو الزيوت المعدنية فيها بما يجنب النباتات الآثار الضارة والسامة التي قد تسببها الزيوت والمذيبات العضوية .لذا فان الماء هو سائل التخفيف المناسب الذي يوصى به لتخفيف المستحضر للتركيز الموصى به لاستخدامه في الحقل . ومن أهم المميزات التطبيقية للمركزات المائية ما يأتي :

أ)- سهولة وتجانس توزيعها على الأجزاء والمواد المعاملة .
ب)- تقليل التسمم الخضري على النباتات المعاملة.
ت)- انخفاض توترها السطحي مما يزيد من قدرتها على النفاذ والتغلغل .
ث)- تمتعها بدرجة ذوبان نسبي في الدهون مما يزيد من قدرتها على اختراق كيوتكل مفصليات الأرجل .

2- **معلقات قابلة للبلل Wettable Suspensions** وتسمى أيضا بالمعلقات المركزة Concentrated Suspensions أو المعلقات الانسيابية Flowable Suspensions . وفي هذه المستحضرات تنتشر جزيئات المادة الفعالة الصلبة والمواد المضافة في سائل التخفيف لتكون في النهاية محلولا معلقا كثيفا يمكن تخفيفه بالماء للوصول إلى التركيز المطلوب لإجراء عملية المكافحة ، ويحوي سائل التخفيف على مواد مفرقة وناشرة والتي تعمل على استمرار انتشار جزيئات المادة الفعالة معلقة ومنتشرة طوال فترة الرش وبشكل متجانس خلال سائل التخفيف ويتميز هذا المستحضر بأنه أكثر ثباتا وفاعلية من المستحضر السابق ويراعى في تحضيرها ما يأتي :

ا- قطر حبيباتها : إن الحبيبات ذات الأقطار الكبيرة تعمل على سد فوهات الرش مما يعرقل تنفيذ عملية الرش .

ب- درجة التطاير : لدرجة تطاير المادة الفعالة تأثيرا في عملية الرش فإذا كانت المادة الفعالة عالية التطاير فان ذلك يؤدي إلى ترطيب ولزوجة المسحوق بمجرد ملامسته لسائل التخفيف مما يؤدي إلى تكتله أما أذا كانت المادة الفعالة منخفضة التطاير فان ذلك يؤدي إلى بطئ تحرر المادة الفعالة من المستحضر .

ت – درجة الانصهار : عندما تكون درجة انصهار المادة الفعالة منخفضة فإنها لا تتكتل بإضافة المواد الخاملة ذات القدرة العالية على الامتصاص .

3- المحاليل الزيتية المركزة Oil Concentration Solutions :وفيها تكون المادة الفعالة للمبيد بصورة زيتية أصلا ، ويتراوح تركيزها بين 10-15% و ذلك تبعا لقدرة المذيب العضوي على إذابتها خاصة في درجات الحرارة المنخفضة ، هذه المحاليل لا يمكن تخفيفها بالماء لعدم وجود مواد مستحلبة معها ، لذلك فهي تستخدم بالرش بالحجم المتناهي في الصغر Ultra Low Volume . أو يتم تخفيفها بمذيب هايدروكاربوني عضوي فتتحول التجهيزة أو المستحضر إلى محلول قابل للامتزاج بالماء أو قد يتم تحميلها على الأسمدة أو المواد الحاملة المحببة في صناعة المبيدات وتصبح بصورة محببات . استخدمت المحاليل الزيتية بنجاح في مكافحة الحشرات القشرية والبق الدقيقي حيث تعمل على إذابة الكيوتكل والغطاء الشمعي للبق الدقيقي والحشرات القشرية مما يساعد في وصول المادة الفعالة إلى موقع التأثير ، إلا أن هذه العملية قد تؤدي إلى إلحاق ضرر بالنبات المعامل ويزداد هذا الضرر بارتفاع درجة حرارة الجو المحيط بالأسطح المعاملة . وفي حالة المحاليل الزيتية المركزة غير المشبعة هذه المحاليل تكون عرضة للتأكسد نتيجة تعرضها للأشعة والضوء فتتحول لصورة أكثر ضررا بالنبات المعامل علاوة على تكوينها طبقة فلينية تؤدي إلى تساقط الأوراق والثمار . كما تستخدم المحاليل الزيتية المركزة أيضا في المضببات لمكافحة الحشرات ذات الأهمية الطبية .

4- المركزات القابلة للاستحلاب Emulsifiable Concentrates :وهي الصورة الشائعة الاستعمال حاليا وتضم كل المستحضرات الحاوية على صورة واحدة هي الزيت المعدني أو المذيب مذابا فيه المادة الفعالة والمادة المستحلبة وهي قابلة للاستحلاب عند تخفيفها بالماء ، ومن مميزاتها سهولة تداولها في اقل حيز وارتفاع ماتحويه من الزيت المعدني أو المذيب العضوي مما يزيد من فترة تغطية السطوح المعاملة بصورة جيدة . إلا أن من عيوبها ،هو حدوث ظاهرة كسر المستحلب نتيجة عدم استقرارها فيزيائيا مما يؤدي إلى انفصال مكونات المستحلب .

وتتميز من الناحية التطبيقية بما يأتي :

ا)- التوازن في درجة ذوبانها بالماء والدهون ، مما يساعد المادة الفعالة للمبيد على اختراق الأنسجة والوصول إلى موقع التأثير .

ب)- جزيئات هذه المركزات ذات درجة ثبات جيدة كافية لتحمل درجات الحرارة المرتفعة

ت)- ذات قابلية للخلط مع المستحضرات الأخرى .

ث)- مخلفاتها Deposits تعطي تغطية شاملة للسطوح المعاملة ويؤدي ذلك إلى مقدرتها العالية في إحداث البلل الكامل للسطح المعامل .

ج)- تصلح للرش بكل الحجوم في درجات الحرارة العادية .

وتوجد المركزات القابلة للاستحلاب على صورتين هما :

أ)- مستحلب الزيت في الماء وهو الصورة الشائعة .

ب)- المستحلب المقلوب Invert Emulsion : وهو مستحلب الماء في الزيت أي أن الوسط المستمر فيها هو الزيت والوسط غير المستمر هو الماء . ويكون الزيت فيها ذو ضغط بخاري منخفض فتكون قطرات الرش بها كبيرة أي اكبر من قطرات الرش في المستحلبات الزيتية فيقل معدل تبخر القطرات وذلك نتيجة عدم نقص حجم القطرات منذ خروجها من فوهة الرش ووصولها للهدف فيقلل من الانجراف .

5- امبولات الحقن Injecting Ampul : وهي تجهيزات للمادة الفعالة للمبيدات وخاصة الجهازية والمستخدمة لمكافحة الطفيليات الداخلية والخارجية على حيوانات المزرعة حيث تحقن تحت الجلد ومثالها امبولات Uvemic التي تحتوي على المادة الفعالة Avermectin .

ثالثا : المستحضرات الغازية Gas Formulations

وهي من أسهل المستحضرات تجهيزا حيث تعطي توزيع متجانس بأسرع واصغر وحدات ممكنة وتحكم هذه المستحضرات القوانين الحركية للغازات والمادة الفعالة في هذه المستحضرات .وتكون غازية على درجات الحرارة العادية أو سائلة وذات ضغط بخاري عالي أي ذات درجة تطاير عالي فتتحول للصورة الغازية بمجرد تفريغ الضغط . وتضم المستحضرات الغازية ما يلي : -

1- **الايروسولات Aerosoles** : وهي قطرات أو جزيئات دقيقة من المبيد بحجم يتراوح بين 1- 50 مايكرون ومن مميزاتها أن كمية المبيد المستخدمة فيها تكون قليلة نسبيا كذلك يفضل في الايروسولات استخدام المبيدات ذات الضغط البخاري العالي مثل مبيد الـ Nogose ويشيع استخدام هذه المستحضرات في

الأماكن المقفلة كالبيوت الزجاجية والبلاستيكية وفي المنازل لمكافحة الذباب والبعوض ، لذلك يفضل استخدام مبيدات تمتاز بانخفاض سميتها للبائن . ولكن هذا لا يمنع من استخدامها في الأماكن المفتوحة لمكافحة البعوض والذباب والحشرات الأخرى ، ويمكن تجهيز الايروسولات بالطرق الآتية :-

أ- الايروسولات الغازية Liquefied – Gas Aerosols : حيث تنتج الايروسولات في علب صغيرة تحوي المبيد مذابا في احد المذيبات العضوية مضافا إليه العديد من المواد المنشطة ثم يضاف إليه الغاز الدافع بصورة سائلة تحت الضغط ، وتستخدم هذه الايروسولات في المنازل ضد الحشرات المنزلية ، وتتوفر حاليا في الأسواق تحت أسماء تجارية مختلفة منها عشتار و Flykiller وغيرها .

ب- الايروسولات الضبابية Steam Aerosol Fog : ويستخدم هذا النوع من الايروسولات في مكافحة الحشرات الضارة والمزعجة خارج البيوت والحدائق والمستنقعات ويمكن توليد الضباب بالطرائق الآتية :

- استخدام الحرارة لتوليد الضباب وذلك باستخدام مولدات الضباب وتعمل هذه المولدات عن طريق سحب الهواء وتسخينه لدرجة عالية ثم يدفع إلى فوهة الرش التي ترشح المحلول الزيتي للمبيد فيخرج الضباب .

- الايروسول البارد Cold aerosol وينتج باستخدام مولدات ميكانيكية مختلفة الأنواع وتشتغل بالوقود أو الكهرباء ، وتعمل على تجزئة سائل المبيد المركز ميكانيكيا بواسطة أقراص دوارة وبفعل ضغط الهواء تخرج جزيئات محلول الرش من نوزلات بشكل ضباب.

ت- الايروسولات الدخانية Thermal Aerosol Smokes : وهي مستحضرات غازات أو أدخنة تنتج عن حرق المبيد أو المبيد المخلوط مع مواد قابلة للاحتراق لتوليد الدخان السام للحشرات ، وقد يتم ذلك باستخدام المضببات أيضا أو قد توجد بشكل فتايل جاهزة للحرق.

2- مواد التبخير Fumigants : وهي مجموعة المواد الكيميائية ذوات الضغط البخاري العالي حيث تتسامى بدرجات الحرارة الاعتيادية مكونة غازات سامة وتستخدم في الغالب لمكافحة الآفات في الأماكن المغلقة كمخازن المواد الغذائية والحبوب والسفن وتوجد مواد التبخير بالصور الآتية :-

أ)- الصورة الغازية :- وهي عبارة عن غاز سائل مضغوط في قنان صغيرة أو في اسطوانات كبيرة ويخرج منها الغاز عند فتح الصمام مثال ذلك بروميد المثيل Methyl bromide وغاز أوكسيد الاثيلين.

ب)-الصورة السائلة :- وهي مجموعة المبيدات التي توجد بصورة سائلة في درجات الحرارة الاعتيادية ولكنها سرعان ما تتبخر عند تعرضها للهواء بدرجة حرارة الغرفة أو عند تسخينها ومن هذه المواد رابع كلوريد الكاربون والكلوروبكرين.

ت)- الصورة الصلبة :- وهي المبيدات المجهزة بشكل أقراص أو مساحيق أو محببات ينطلق منها الغاز السام عند تفاعلها مع الرطوبة الجوية مثال ذلك أقراص الفوستوكسين ومحبب الباساميد .

العوامل المحددة لكفاءة المستحضرات

Factors Affecting The Formulation Efficiency

ذكرنا سابقا أن المادة الفعالة لمبيد ما ، والمجهزة مثلا بشكل مسحوق قابل للبلل بتركيز 50% هذه التجهيزة قد تتباين في فاعليتها وكفاءتها في مكافحة الآفة المستهدفة تبعا للشركة المنتجة لهذه التجهيزة وذلك بالرغم من احتواء جميع التجهيزات على نفس المادة الفعالة وبنفس التركيز . إن هذا التباين يرجع بلاشك أولا إلى تباين تلك الشركات في خبراتها وقدراتها في تجهيز المبيدات وثانيا إلى تباين المكونات الداخلة في تجهيز المبيدات في خواصها وصفاتها الكيميائية والفيزيائية ، وفيما يلي عرض موجز لأهم العوامل المؤثرة في كفاءة مستحضرات المبيدات :-

أولا: مواصفات المادة الفعالة Characters Of Active Ingredient

تمثل المادة الفعالة الجزء الأساس ذي التأثير الحيوي في الآفة المستهدفة في المكافحة في أي من مستحضرات المبيدات المعروفة . أما بقية مكونات المستحضر فهي مواد مضافة الغرض من إضافتها هو جعل المادة الفعالة في صورة قابلة للتداول والتطبيق الحقلي . لذلك فان لصفات المادة الفعالة دورا مهما في تحديد كفاءة المستحضر ومن أهم هذه الصفات ما يلي :

1- الحالة الطبيعية للمادة الفعالة Physical State : وهي الحالة التي توجد عليها المادة الفعالة تحت الظروف الحرارية السائدة أثناء التخزين والنقل وهي تساهم في تحديد طريقة تداولها في عمليات تجهيز المستحضرات ، وبالتالي تكون المادة الفعالة المحضرة على صورة سائلة أو بلورات دقيقة أو قشور جافة أو قطع صلبة ، وعند عمل المستحضرات على صورة مساحيق قابلة للبلل أو مساحيق التعفير يتم طحن المادة الفعالة وخلطها مع المواد المضافة ، أما عند عمل المستحضرات السائلة فيمكن استخدام أي صورة توجد

عليها المادة الفعالة ، وعادة تستخدم الحرارة لإذابة المادة الفعالة الصلبة المراد تجهيزها في الصورة السائلة وذلك لان رش المادة الفعالة على المواد الحاملة يمثل أسهل وأسرع الطرائق لتجهيز المستحضرات أو قد تتم اذابة المادة الفعالة في المذيب العضوي المناسب ومن ثم رشه باستخدام المرشات على المواد الحاملة . إن درجة ذوبانية المادة الفعالة تحدد كفاءة توزيعها على المادة الحاملة بشكل متجانس مما يحدد في النهاية كفاءة المستحضر .

2- درجة الانصهار والتصلب Melting Or Setting Point :درجة الانصهار هي درجة الحرارة التي تصبح عندها المادة النقية سائلة أما درجة الاستقرار أو التصلب فهي درجة الحرارة التي عندها تعود المادة السائلة إلى حالتها الصلبة نتيجة لسحب الحرارة من الوسط وهاتان الدرجتان تحددان الحالة الطبيعية التي توجد عليها المادة الفعالة على درجة حرارة الغرفة ، كما إنهما يحددان قابلية المادة للطحن ، فكلما ارتفعت درجة الانصهار زادت قابليتها للطحن ، أما المواد الفعالة التي لها درجة انصهار أو استقرار تقع بين 60 – 290 درجة مئوية فيمكن طحنها مع إضافة مواد حاملة جافة بينما المواد التي تقل درجة انصهارها عن ذلك فتطحن بأسلوب خاص ، لذلك يستحسن أن تجهز هذه المواد بعد صهرها أو إذابتها بالمذيب المناسب.

3- درجة الغليان Boiling Point : إن معظم المواد الفعالة المستعملة كمبيدات ذات درجات غليان مرتفعة نسبيا أو عند تجهيز المستحضرات يجب تجنب وصول درجة الحرارة لما يقرب من درجة غليان المادة الفعالة ، لان ذلك سيقلل من كفاءة المستحضر الناتج.

4- الكثافة النوعية Specific Gravity :وهي مقياس لوزن المادة بالنسبة لوزن حجم مساو من الماء على نفس درجة الحرارة ، وتصنع المبيدات السائلة أو المنصهرة في أثناء التجهيز على أساس الوزن ، وذلك بعمل حساب الكثافة النوعية للمادة الفعالة والمذيبات والمواد ذات النشاط السطحي المضافة اليها ، ويجب أن يكون معلوما انه عند تحضير المادة الفعالة على أساس الكثافة الظاهرية للمحلول والتي ثبت في بعض الأحوال نقصها بالتخفيف ، ولقد أثبتت الدراسات الخاصة بمقدرة المواد الحاملة الصلبة على الامتصاص أن أقصى كمية من السائل يمكن أن تمسك بأي مادة صلبة تتأثر بحجم السائل أكثر من وزنه .

5- **اللزوجة Vescosity** : إن من أكثر واهم الخصائص التي تحدد وتؤثر في جميع خطوات تداول وتجهيز المبيدات السائلة هي اللزوجة ، إلا أنها تعتبر صفة مميزة للكيميائيات الصلبة والمنصهرة ، وكلما زادت لزوجة المادة احتاجت إلى قوى اكبر لنقلها من عبواتها الكبيرة أثناء التجهيز ، ويحتاج ضخ المواد الشديدة اللزوجة طرقا معينة خاصة في المناطق الباردة وفي حالة تحضير المساحيق أو المحببات يفضل استخدام مواد ذات لزوجة منخفضة لتحقيق توزيع متجانس عند رشها على هذه السطوح ويمكن تقليل اللزوجة أثناء التجهيز عن طريق التسخين المناسب أو إضافة مذيب قابل للخلط مع المادة الفعالة وفي حالة المركزات القابلة للاستحلاب تزداد اللزوجة كلما زاد تركيز المادة الفعالة وبصورة عامة كلما قلت لزوجة المركز القابل للاستحلاب تحسنت درجة انتشاره في الماء .

6- **الذوبان Solubility** : إن درجة ذوبان أي مادة كيميائية يحددها التركيب الكيميائي والوزن الجزيئي لتلك المادة ويعبر عنها على أساس غم مادة فعالة/100 مل محلول . أو قد يعبر عنها غم مادة فعالة أو مادة نقية / وحدة حجم أو وزن من المذيب . إن التطبيق العملي لهذه الوحدات يتطلب إدخال الكثافة النوعية والظاهرية في الحساب ، والذوبانية ذات أهمية اقتصادية كبيرة ، إذ يفضل أن تكون المادة الفعالة للمبيدات ذات درجة عالية من الذوبان حتى يمكن تجهيز تراكيز مرتفعة في مذيبات رخيصة مثل الكيروسين ، أما إذا كان الذوبان منخفضا فتستخدم مذيبات مرتفعة الثمن لتجهيز مستحضرات ذات نسبة منخفضة من المادة الفعالة وفي هذه الحالة يفضل تجهيز صور أخرى مثل المساحيق القابلة للبلل والانتشار في الماء

7- **الثبات Stability** : هو قابلية المادة الفعالة لمقاومة عوامل الهدم التي تتعرض لها أثناء التخزين أو التجهيز أو بعد المعاملة الحقلية تحت الظروف البيئية المختلفة ، والمقصود بها ثبات جزئ المادة الفعالة تحت أصعب الظروف وليس على درجات الحرارة المنخفضة أو ثبات مخلفاته بعد التطبيق ولا يمكن قبول مبدأ التحلل أو الانهيار التلقائي للمبيد خلال التخزين ، وإذا لم يكن هناك مفر لحدوث التحلل يجب إضافة مواد مثبتة Stabilizers للمادة الفعالة النقية لمنع تحللها وتدهورها أو تأخير حدوث عملية التحلل والذي يتسبب في الغالب عن وجود الشوائب أو ارتفاع درجة الحرارة . إن العديد من المواد الفعالة لمبيدات الآفات تتعرض لدرجات متباينة من التحلل والتدهور إذا تعرضت للأحماض أو القواعد وهذا يحدث في مستحضرات المبيدات نتيجة وجود المواد الحاملة أو المخففة وكذلك المواد ذات النشاط السطحي ، لذلك يجب اخذ هذا العامل في الاعتبار عند اختيار المواد المضافة في تجهيز المستحضرات .كذلك فان هناك العديد من المواد الفعالة العضوية ذات حساسية عالية للتحلل المائي وهذه لا يفضل تجهيزها بصورة مستحلبات مركزة أو محاليل مائية

لأنها لا تحقق ثباتا معقولا في الحقل مما يؤدي إلى فشل عملية المكافحة ، كما أن قابلية المادة الفعالة لمقاومة التحلل بوجود الضوء أو الأوكسجين لابد أن تؤخذ في الاعتبار ويمكن إضافة المواد المانعة للأكسدة للتغلب على ذلك .

ثانيا : نوعية ومواصفات المواد الحاملة والمخففة الجافة

Kinds and Specification of Carriers and Diluents

إن معظم المواد الحاملة والمخففة الجافة التي تدخل في مستحضرات المبيدات هي عبارة عن مواد عضوية ذات أصل طبيعي مثل الدياتومايت والكاؤولين وغيرها ، وتلعب مكونات هذه المواد وخواصها مثل حجم الحبيبات والقابلية للامتصاص والكثافة الظاهرية وحموضة السطح والقابلية للخلط وكذلك قابليتها للانسياب مع الماء والقابلية للتعفير والتآكل ، جميع هذه الصفات تلعب دورا مهما في نجاح المستحضر للاستخدام في المكافحة فمثلا إذا كانت هذه المواد سببا في تآكل أوعية التجهيز والقياس ونوزلات الرش فان ذلك سيؤدي إلى عزوف العاملين في مجال صناعة المبيدات ومكافحة ألآفات عن استخدام المستحضرات التي تستخدم فيها تلك المواد الحاملة أو المخففة .

ثالثا: مواصفات المواد الحاملة المحببة Specifications of Granular Carriers

وهي مواد ذات طبيعة خاصة تستخدم مع المواد الفعالة لتجهيزها بشكل محببات وقد تكون ذات أصل معدني مثل الاتابولجيت أو من أصل نباتي مثل كيزان الذرة ومن أهم المواصفات التي يجب أن تتمتع بها هذه المواد المحببة هو انخفاض وزنها وعدم ميلها للانتشار بالرياح نتيجة للاحتكاك فضلا عن ذلك فانه لابد من مراعاة المواصفات التالية مثل حجم الحبيبات والقدرة على الامتصاص والكثافة الظاهرية وحموضة السطح والتحطم في الماء هذه العوامل تلعب دورا مهما في تحديد كفاءة المواد الفعالة المجهزة بشكل محببات في عمليات المكافحة المختلفة .

رابعا : مواصفات المذيبات Solvents Specifications

إن المواد الفعالة الخاصة بالمبيدات لا تذوب في الماء ، لذا كان من الضروري استخدام بعض المذيبات العضوية لتجهيز المستحضرات السائلة التي تستخدم بها المواد الفعالة الجافة أو السائلة . وتقسم المذيبات العضوية المستخدمة في هذا المجال تبعا لمكوناتها ونوع المادة الفعالة والتركيب والوظيفة . وفيما يتعلق بمستحضرات المبيدات يستحسن تقسيم المذيبات إلى قطبية Polar وغير قطبية Non-polar والأخيرة تستخدم مع معظم المبيدات ، إن اختيار المذيب المناسب لعمل مستحضر معين من المبيدات يعتمد على العديد من المواصفات منها مدى التقطير ونقطة الغليان والكثافة النوعية وقيمة كوري– بيوتانول وهي قيمة تعبر عن مقدرة الإذابة للمذيب ، فضلا عن المحتويات العطرية ونقطة الوميض والإذابة والقابلية للامتزاج بالماء ودرجة اللزوجة واللون والرائحة ، هذه الصفات جميعها لابد أن تؤخذ بعين الاعتبار عند اختيار المذيب المناسب

خامسا:مواصفات المواد ذات النشاط السطحي Surfactants Specification

تعمل المواد ذات النشاط السطحي على خفض الجذب البيني السطحي بين السوائل غير الممتزجة أو بين سطوح السوائل والمواد الصلبة ، كالمواد المبللة والناشرة والمفرقة والمستحلبة وتستخدم هذه المواد لترتيب النظم المحتوية على وسطين غير ممتزجين ، لذلك يجب أن يشتمل التركيب الجزيئي لهذه المواد على جزء يتجه نحو الوسط الأول بينما يتجه الجزء الآخر نحو الوسط الثاني بمعنى انه إذا كان النظام يحتوي على زيت وماء فان الجزء الأول من الجزئ يتجه للماء والثاني يتجه نحو الزيت .

إن عملية نجاح المستحضرات التي تستخدم فيها المواد ذات النشاط السطحي تعتمد على اختيار المادة المناسبة وذلك من خلال معرفة مواصفاتها مثل الطبيعة الكيميائية للمواد ذات النشاط السطحي ومقدرتها على الذوبان والامتزاج والقابلية للخلط والثبات والحالة الطبيعية للمادة إن كانت صلبة أو سائلة .

سادسا : مواصفات ونوعية المواد المضافة Kinds and Specifications of Adjutants

تلعب مواصفات ونوعية المواد المضافة لمستحضرات المبيدات دورا مهما في تحديد نجاح أو فشل ذلك المستحضر ، وتضاف هذه المواد لمستحضرات المبيدات لتحسين النوعية أو الصفات المرتبطة بالتأثير على الآفة وعلى سلوك المبيد في البيئة ، منها مثلا المواد المساعدة على النفاذ والمواد المعدلة للحموضة والمواد المانعة للتعجن وغيرها .

الفصل الثالث
استيراد المبيدات ، الخطوات والاختبارات

المقدمة Introduction

لاحظنا في الفصلين السابقين الجهود الكبيرة والمضنية التي تبذلها الشركات المصنعة للمبيدات من اجل اكتشاف مبيد جديد والخطوات الطويلة والمكلفة التي تستغرقها عملية تسجيل المادة الفعالة ومن ثم تجهيزها بشكل مستحضرات مختلفة من اجل أن تصبح قابلة للاستخدام والتطبيق الحقلي ، لذلك فان من حق هذه الشركات أن تعمد بعد أن يصبح منتجها جاهزا للتسويق ، دعم منتجها من خلال تنظيم العديد من الحملات الدعائية والتسويقية من اجل الترويج للمبيد الجديد الذي قامت بطرحه في الأسواق العالمية فضلا عن مفاتحة الشركات والدول والمنظمات التي تهتم بموضوع المبيدات ومكافحة الآفات المختلفة لبيان فاعلية ومواصفات المبيد الجديد . كما تقوم مكاتب الشركة المنتجة في دول العالم المختلفة بتقديم المعلومات والنشرات الخاصة بالمبيد إلى وزارات الزراعة أو الجهات المسؤولة عن استيراد المبيدات في تلك الدول للاطلاع عليها وعن استعداد هذه المكاتب لتوريد ما تحتاجه تلك الدول من المبيد الجديد .لذلك سنتناول في هذا الفصل خطوات عملية استيراد المبيدات والمعلومات والوثائق المطلوب تقديمها من قبل الشركات المنتجة أو الموردة للمبيدات ، فضلا عن الاختبارات التي ينبغي انجازها قبل الموافقة على استيراد المبيد.

خطوات استيراد المبيدات Pesticides Importation Steps

تمر عملية استيراد المبيدات من قبل أي دولة من دول العالم بالخطوات التالية :

أولا : طلب الاستيراد Importation Request :وذلك بإعلان الجهات المخولة باستيراد المبيدات كوزارة الزراعة أو الهيئة العامة لوقاية المزروعات أو شركة التجهيزات الزراعية عن حاجتها للمبيدات لمكافحة الآفات المختلفة مع بيان مواصفاتها والكميات التي تحتاجها فضلا عن تحديد صور المستحضرات المطلوبة من هذه المبيدات .

ثانيا: تقديم العروض أو المناقصات Tender Introduction : تقوم الشركات المنتجة للمبيدات أو مكاتبها المخولة في البلد المستورد بتقديم عروضها للجهات المذكورة في أولا .

ثالثا: ملئ الاستمارات Filling Application Form : تقوم اللجنة الوطنية لتسجيل واعتماد المبيدات في العراق أو في الدول المستوردة للمبيدات بالطلب من أصحاب العروض أو الشركات ملئ الاستمارات التالية :

I- استمارة تسجيل مبيدات ألآفات
Pesticides Registration Form

1- اسم المبيد:
2- المادة الفعالة:
3- الشركة المنتجة:
4- ألآفات المستهدفة:
5- شهادة منشأ إنتاج المادة الفعالة:
6- التسجيل في بلد المنشأ: نعم ☐ كلا ☐
7- التسجيل في بلدان أخرى تهتم بشؤون البيئة: نعم أين ☐ كلا ☐
8- شهادة التحليل الكيميائي والفيزيائي مع طريقة التحليل:
9- الوثائق والمستمسكات المصدقة من قبل ممثليه العراق في البلد الذي تصدر عنه الشهادة:
10- تجهيز (1) غم من المادة القياسية (Analytical standard) :
11- تجهيز (5) لتر أو (5) كغم لكل مستحضر من المبيد المراد تسجيله أو (25) لتر إذا كان المستحضر ULV (يمكن زيادة الكمية المطلوبة حسب طلب الجهة ذات العلاقة):
12- تجهز عشر عبوات فارغة بدون علامة الشركة سعة (0.25 أو 0.5) لتر.

13- رسوم التسجيل للمادة الفعالة الجديدة التي تسجل لأول مرة في العراق تحدد حسب نوع المبيد:
14- دفع رسوم التسجيل التي تعادل قيمة (2000)دولار للمادة الفعالة التي سبق وان سجلت في القطر:
15- دفع رسوم إعادة تسجيل المبيد بعد مرور خمس سنوات من تاريخ تسجيل واعتماد المبيد بما يعادل (1000) دولار* .

اسم الشركة:
اسم المخول:
العنوان:
الهاتف:
توقيع وختم الشركة:

- تستوفى الأجور سواء تم اعتماد المبيد أم لا .

II- استمارة المعلومات المطلوبة من شركات المبيدات

معلومات عامة

General Information

أ - اسم الشركة: ---------- A- Name of Company:

ب- العنوان الرئيسي:---------- B- Main Address

ت- أسماء وعناوين مختلف فروع الشركة ---------- C- Names and addresses of various working branches:----------

1- في بلد المنشأ: - Inside country of origin

الاسم: Name

العنوان: Address

2- خارج بلد المنشأ: 2- Outside country of origin

الاسم: Name

العنوان: Address

ث- اسم وعنوان الفرع المصدر للعراق

D- Name and address of branch supplying the Iraqi market.

ملاحظة: إذا كان الفرع المصدر هو ليس الشركة الأم يعبأ نموذج آخر للشركة الأم.

N.B. If the branch supplying the Iraqi market is not the mother company. Please fill separate application for the mother company.

ج- أسماء وعناوين الشركات التي تتعاون أو تشارك هذه الشركة في حقل المبيد وما نوعية العلاقة بينهما؟

E- Name and addresses of other companies that cooperate or share in its activities in the field of pesticide production. What sort of relation?

ح- سنة التأسيس ---------- ------- F- Year of Foundation

خ- 1) رأسمالها المسجل -------- --- G- 1) Registered annual capital

2) رأسمالها السنوي العامل (اختياري) 2) Working annual capital (optional)

3) حجم المبيعات السنوي (اختياري) ---- 3) Working annual capital

د- طبيعتها التجارية ---------- H- Commercial form

ذ- عدد العاملين في الشركة -------- I- Total number of employees

ر- أسماء المبيدات التي تنتجها وتراكيبها (يمكن أن تقدم بجدول منفصل)

J- Names and formulas of its pesticides preparation. (N.B. maybe submitted separately)

ز- 1) هل تصنع الشركة منتجاتها كلياً أم جزئياً؟

K- 1) Are these preparations totally or partially manufactured by the firm itself?

2) إذا كان التصنيع جزئياً، اذكر المنتجات وأين تصنع مع ذكر الأسباب؟

2) If partially manufactured, what are these products, where manufactured, and why?

س- مجالات البحوث التي نشطت فيها الشركة خلال آخر عشر سنوات.

L- Field of research activities during the last ten years.

ش- الأنشطة التي تعملها بالإضافة إلى صناعة المبيدات

M- Other activities beside pesticides manufacturing.

ص- أسماء الدول التي سمحت بتداول أصناف الشركة في أسواقها.

N- Name other countries where products are marketed.

ض-توفر مخازن ملائمة لخزن المواد الأولية والمنتج النهائي وحسب مواصفات التصنيع الدوائي الجيد.

O- Availability of suitable storage for raw materials and final products according to GMP.

ط- توفر نظم تسجيل الوجبات ومتابعة المبيدات المنتجة لبيان مدى مطابقتها للمواصفات ضمن عمر المبيد.

P- Availability of systems for batches registration and follow up the suitability of the final products within the shelf life.

قسم الأبحاث

Research Division

أ- هل يوجد مختبرات خاصة بالأبحاث؟ - **A-Do you have research laboratories**

ب- عدد ومؤهلات العاملين في هذه المختبرات (باستثناء الإداريين منهم).

B- Number of specialized personnel working in these research laboratories (excluding administrative).

Researchers باحثين

Chemists كيميائيين

Others آخرون

ت- ما هي الأبحاث والتجارب التي تقوم بها في هذه المختبرات فعلاً؟

C- What research activities and trials carried by these laboratory?

ث- هل هناك مراكز بحثية وحقول تجريبية تملكها الشركة أو تتعاون معها لغاية أجراء فحوصات وتجارب على منتجاتها؟

D- Do you own or at your disposal research centers and field stations for carrying out tests and experiments on your products?

Name الاسم:

Address العنوان:

ج- هل هناك جامعات أو مراكز بحثية تتعاون معها في مجال الأبحاث مع التوضيح؟

E- Do you collaborate with universities or scientific centers in research field give details?

ح- ما هي الميزانية المخصصة للبحث والتطوير؟

F- What is the annual budget reserved for research and development?

خ- ما مساحة المبنى المخصص لهذا القسم؟

G- Number of square meters assigned for these laboratories?

قسم الإنتاج
Production Division

أ- مصدر المواد الأولية الرئيسية ---- **A-Source of principal raw materials** --

- صناعة ذاتية: ---------- **Self manufacturing**:

- عن طريق الأمتياز من شركات أخرى: ---------- **- Under license**:--

- مصادر أخرى: ---------- **- Other sources:**

ب- عدد ومؤهلات الموظفين العاملين في هذا القسم.

B- Number and qualification of personnel working in this division.

ت- مساحة المكان المخصص لهذا القسم.

C- Number of square meters assigned for production area.

قسم التحاليل والرقابة
Control Laboratories

أ- هل يوجد مختبر للرقابة والتحليل؟-- A- Do you have -- control laboratories

- لفحص المواد الأولية : ---------- For testing raw materials: -

- لإجراء الفحوص والتحاليل خلال عملية التصنيع:- For in process control -

- لفحص المستحضرات المصنعة: ------- For testing final products:

ب- ما هي أنواع الفحوص التي تقومون بها؟

B- What type of laboratory tests you perform?

- فحوص فيزيائية: ---------- Physical tests -

- فحوص كيميائية: ---------- Chemical tests -

- فحوص إحيائية: ---------- Biological tests -

- أية فحوص أخرى: ---------- Other tests -

ت- ما هي أنواع الأجهزة المستخدمة في تحاليل السيطرة النوعية؟ (يمكن أن تذكر بجدول مفصل)

C- What type of laboratory equipment's of personal working in these labs?

ث- عدد مؤهلات العاملين في هذه المختبرات؟

D- Number type of laboratory equipment's of personal working in these labs?

ج- هل تستعينون بمختبرات أخرى لإجراء بعض التحاليل والمراقبة؟ سم هذه المختبرات وبين طبيعة التعاون.

E- Do you revert to the aid of other laboratories for control purposes? Name these labs and indicate what sort of assistance.

ح- ما هي المساحة المحددة لهذه المختبرات؟ F- Number of square meters assigned for these labs.

خ- بين نوعية الرقابة التي تمارسها السلطة الحكومية على مؤسستكم وعلى إنتاجكم؟

G-Give in details the activities performed by the competent authorities for controlling your establishment and production.

إنا الموقع أدناه: اسم كامل للشخص المسئول عن المؤسسة.

I the undersigned: Full name of the person responsible for the establishment.

إن المعلومات التي سبق ذكرها هي صحيحة واني أتحمل المسؤولية في خلاف ذلك.

Hereby declare that all information given above is true, and I assume full responsibility for this declaration with all consequences which might arise from false erroneous information.

Date: التاريخ:

Name of establishment: اسم المؤسسة:

Signature and stamp: الختم:

Signature and stamp: توقيع المسئول:

أصادق على صحة المعلومات الواردة أعلاه (تصديق رئيس اللجنة الوطنية لتسجيل واعتماد المبيدات)

Legalization of the national committee for pesticides registration and approval that the information given above are correct.

تصديق السفارة العراقية أو أية سفارة ترعى المصالح العراقية.

Legalization of the Iraqi consulate.

ملاحظة: الرجاء التوقيع وختم كل صفحة من هذا النموذج.

N.B.: Please sign and stamp each page of this form.

خاص باللجنة الوطنية لتسجيل واعتماد المبيدات

رئيس اللجنة مقرر عضو عضو عضو عضو

III- استمارة لطلب تسجيل المبيدات المعتمدة في الدول العربية*

1. General information: 1. معلومات عامة:

1.1 Name and address of manufacturer 1-1 اسم وعنوان الشركة المصنعة للمبيد:

1.2 Formulation company and address 1-2 عنوان الشركة التي قامت باستحضار المبيد

1.3 Applicants name and address 1-3 اسم وعنوان مقدم الطلب

Tel..... هاتف .....

Fax..... فاكس.....

E-mail ..... البريد الالكتروني .....

1.4 Trade name 1-4 الاسم التجاري

1.5 Use category 1-5 فئة الاستعمال(فطري،حشري،عشبي، أخرى..)

1.6 Status of application 1-6 حالة الطلب

☐ New registration	☐ تسجيل جديد
☐ Re-registration	☐ إعادة تسجيل
☐ EUP(experimental use permit)	☐ استعمال تجريبي

1.7 Authorization letter: see ref. Legal doc. 1-7 خطاب التفويض (انظر الوثائق القانونية)

1.8 Certification of analysis: see ref. legal doc. 1-8 شهادة التحليل: (انظر الوثائق القانونية)

* استمارة معتمدة من قبل اللجنة ابتداء من 2001/1/1

1.9 Certification of registration: see ref. legal doc.

2. Data on active ingredient:

2.1 Chemistry of active ingredient

2.2.1 Common name accepted by ISO and synonyms:

2.1.2 Code number (Manufacturers development code number)

2. Data on active ingredient :

2-1 Chemistry of active ingredient

2.1.1 Common name accepted by ISO and synonyms :

2.1.2 Code number (Manufactures development code number)

2.1.3 CAS No:

2.1.4 Chemical name (IUPAC) :

2.1.5 Empirical formula :

2.1.6 Structural formula :

2.1.7 Chemical class

2.1.8 Mol. Weight :

2.1.9 Purity (%w/w) of technical active (%)

2.1.10 Content of by-products (% impurities) maximum (5%)

2.2 Physical and chemical properties of the active ingredient :

2.2.1 Color :

2.2.2 Physical state :

2.2.3 Odor :

2.2.4 Melting point :

2.2.5 Boiling point :

2.2.6 Decomposition point :

2.2.7 Corrosion properties :

2.2.8 Vapor pressure :

2.2.9 Density :

2.2.10 Solubility in water and organic solvent (at stated temperature) :

2.2.11 Partition coefficient between water and an appropriate non – miscible e.g. n- octanol (Octanol number):

2.2.12 Dissociation constant :

2-9 شهادة التسجيل: (انظر الوثائق القانونية)

2. بيانات المادة الفعالة:

2-1 كيمياء المادة الفعالة

2-1-1 الاسم المعتمد لدى المنظمة الدولية للمواصفات (ISO)

2-1-2 الرقم الرمزي (الكودي)

2. بيانات المادة الفعالة :

2-1 كيمياء المادة الفعالة

2-1-1 الاسم المعتمد لدى المنظمة الدولية للمواصفات (ISO) والمرادفات

2-1-2 الرقم الرمزي (الكودي)

2-1-3 رقم (CAS)

2-1-4 الاسم الكيميائي للمبيد

2-1-5 الصيغة التجريبية (الوضعية) للمبيد

2-1-6 التركيبة الكيميائية للمبيد (الصيغة المنشورة)

2-1-7 الصنف (المجموعة) الكيميائية

2-1-8 الوزن الجزيئي

2-1-9 نقاوة العنصر الفني الفاعل الحد الأدنى

2-1-10 المحتوى من المنتجات الثانوية (% الشوائب) (حد أقصى : 5%)

2-2 الخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة الفعالة

2-2-1 اللون

2-2-2 الحالة الفيزيائية

2-2-3 الرائحة

2-2-4 درجة الانصهار

2-2-5 درجة الغليان

2-2-6 درجة التحلل

2-2-7 خواص التآكل

2-2-8 الضغط البخاري

2-2-9 الكثافة

2-2-10 قابلية الذوبان في الماء والمذيبات العضوية (على درجة الحرارة المذكورة)

2-2-11 معامل التجزئة (الحاجز) بين الماء والمذيب المناسب غير القابل للامتزاج مثل ن-أوكتانول(رقم الأوكتانول)

2-2-12 معامل الانفكاك (التفكيك)

2.2.13 pH (acidity / alkalinity) :	2-2-13 درجة الحموضة (الحمضية/القلوية)
2.2.14 Flash point :	2-2-14 نقطة الوميض
2.2.15 Explosivit :	2-2-15 قابلية الانفجار
3. Data on formulated products :	3- بيانات المنتجات المركبة (المستحضرة)
3.1 Type of formulation :	3-1 نوع التركيبة
3.2 Formulation composition (see ref).	3-2 تركيبة المستحضر (انظر المرجع)
Active ingredient (s) :	المواد الفعالة
Inert ingredients :	المواد الخاملة
3.3 Physical and chemical properties of formulated product (see ref).	3-3 الخواص الفيزيائية والكيميائية للمنتج المركب (المستحضر) (انظر المرجع)
3.3.1 color	3-3-1 اللون
3.3.2 physical state :	3-3-2 الحالة الفيزيائية
3.3.3 Odor :	3-3-3 الرائحة
3.3.4 pH : (alkalinity or acidity as % H_2SO_4)	3-3-4 درجة الحمضية (القلوية أو الحمضية كنسبة مئوية من (H_2SO_4)
3.3.5 Flammability	3-3-5 قابلية الاشتعال
3.3.6 Explosivity :	3-3-6 قابلية الانفجار
3.3.7 Viscosity :	3-3-7 اللزوجة
3.3.8 Corrosivity :	3-3-8 التآكل
3.3.9 Density :	3-3-9 الكثافة
3.3.10 Wettability :	3-3-10 قابلية البلل
3.3.11 Suspensibility :	3-3-11 قابلية التعليق
3.3.12 % Persistent foam :	3-3-12 النسبة المئوية للرغوة المتبقية
3.3.13 Wet sieve test :	3-3-13 اختبار المنخل (الغربال) المبلل
3.3.14 Dry sieve test :	3-3-14 اختبار المنخل (الغربال) الجاف
3.3.15 Emulsion stability :	3-3-15 ثبات (استقرار) المستحلب
3.3.16 Flash point :	3-3-16 نقطة الوميض
3.3.17 Storage stability (see ref. Shelf-life)	3-3-17 الثبات أثناء التخزين (انظر دليل فترة التخزين)
Heat stability (2 weeks at 54C^o)	الثبات ضد الحرارة (2 أسبوع على درجة حرارة 54 مئوية)
Cold stability (for liquid)	الثبات ضد البرودة (للسوائل)
4-3 Methods of analysis :	3-4 طرق التحليل
Analytical method for technical active ingredient : ref.	طريقة التحليل للمادة الفنية الفعالة : المرجع
Analytical method of formulated product:	طرق التحليل للمنتج (المستحضر) المرجع
Analytical methods for residues : ref.	طريقة التحليل للمتبقيات : المرجع
4. Toxicity of the active ingredient & end use product (see ref. Tox. Summary):	4- سمية المادة الفعالة والمنتج النهائي (انظر دليل ملخص السمية)
4.1 Fate in animal :	4-1 المصير في الحيوان
4.2 Acute toxicity :	4-2 السمية الحادة :

Route of application (طريقة الإعطاء)	Animal الحيوان	Active ingredient Formulated product المنتج (المستحضر) المركب المادة الفعالة
Oral LD_{50} بالفم LD_{50}	Rat جرذ	
Dermal (LD_{50}) طريق الجلد LD_{50}	Rat جرذ	
Inhalation (LD_{50}) الاستنشاق LD_{50}	Rat جرذ	
Skin irritation تهيج الجلد	Rabbit أرنب	
Eye irritation تهيج العين	Rabbit أرنب	
Skin sensitization تحسن الجلد	Guinea pig خنزير غينيا	

تصنيف منظمة الصحة العالمية: المادة الفعالة والمنتجات المركبة

WHO classification: Active ingredient and formulated product WHO Class

I		II		III		IV

4.3 Sub Chronic feeding studies: 4-3 دراسات التغذية تحت المزمنة:

Study الدراسة	Doses الجرعات	Effects التأثيرات	NOAEL
-3 Month feeding rat تغذية 3 شهور/جرذ			In ppm and mg/Kg bw/day
-3 Month feeding dog تغذية 3 شهور/كلاب			In ppm and mg/Kg bw/day

4.4 Toxicity & carcinogenicity studies: 4-4 دراسات التسمم المزمنة والسرطنة:

Study الدراسة	Doses الجرعات	Effects التأثيرات	NOAEL
-2 year feeding rat تغذية جرذان لمدة 2 سنة			In ppm and mg/Kg bw/day
-18 Month feeding mice تغذية فئران لمدة 18 شهر			
-1 year feeding dogs تغذية كلاب لمدة 1 سنة			

4.5 Carcinogenicity: 4-5 السرطنة (التأثير المسرطن):

Statement on conclusion: بيان النتائج

4.6 Delayed neurotoxicity: 4-6 التسمم العصبي المتأخر:

Statement on conclusion: بيان النتائج

4.7 Teratogenicity & Reproduction: 4-7 التشوه الخلقي والتناسلي:

Study الدراسة	Doses الجرعات	Effects التأثيرات	NOAEL
Teratogenicity, rat التشوه الخلقي / جرذ			
Teratogenicity, rabbit التشوه الخلقي/أرنب			
Two-generation, rat جيلين/جرذ			

Statement on conclusion: **بيان النتائج:**

4.8 Mutagenicity: 4-8 التأثير المطفر:

Phosphochloron was tested for mutagenic in three different system

تم اختيار الفوسفوكلورون لاحتمال توليد طفرات في ثلاثة أنظمة مختلفة

Test الاختبار	Doses/conc الجرعات/التركيز	Result النتيجة
Ames test: S. Typhi 98, 100,1537		
Chromosome aberration, خلايا مبيض الهامستر مع أو بدون Hamster ovary cell. With and Without metabolic activation.	انحراف الكروموسومات تنشيط ايضي	
DNA repair rat hepatocytes ترميم الأحماض النووية في كبد الجرذان		

Statement on conclusion: بيان النتائج:

4.9 Acceptable daily intake: 4-9 الكمية المسموح بتناولها يومياً:

ADI is calculated on the basis of the NOAEL in the most susceptile species, the dog in this case, in the long-term studies and an appropriate safety factor (usually 100).

تحسب الكمية المسموح بتناولها يومياً على أساس الـ NOAEL في الأنواع الأكثر عرضة وهو الكلب في هذه الحالة، في الدراسات طويلة الأمد ومعامل أمان مناسب (عادة 100).

ADI= NOAEL/100= mg/Kg body weight per day

5- مصير المركب في النبات والمتبقيات في المحاصيل المستهدفة:

5. Fate in plants and residues in target crops:

Summary on metabolism and disposition in plants:	موجز للتمثيل للأيض الغذائي والتخلص منه في النبات:
The following maximum residue levels (MRLS) expresses as parent active ingredient equivalent, and the preharvest intervals (PIII) were established in the targeted crops:	المستويات القصوى أدناه للمتبقيات (MRLS) ويعبر عنها هنا بمكافئ المادة الفعالة الأم والفترات السابقة للحصاد في المحاصيل المستهدفة:

Crop المحصول (ملغم/كغم)	MRL (mg/kg) المستويات القصوى للمتبقيات	PIII (days) الفترات السابقة للحصاد (يوم)	Reference/company/country المرجع/ الشركة/ الدولة
Tomatoesالطماطم			
Strawberriesالفرأولة			
Cucumberالخيار			

6. Consumer risk assessment: **6- تقويم الأخطار للمستهلك:**

Acceptable Daily Intake ADI is calculated on the basis of the NOAEL in the most susceptible species, the dog in this case, in the long-term studies and an appropriate factor (usually 100).	تحسب الجرعة اليومية المقبولة على أساس NOAEL في الأنواع الأكثر عرضة وهو الكلب في هذه الحالة في الدراسات طويلة الأمد ومعامل أمان مناسب (عادة 100).

ADI- NOAEL/100= mg/kg body weight Per day

MPI = 60 × ADI = mg/person/day

7- مصير المركب في البيئة (انظر دليل ملخص السلوك البيئي):

7. Environmental fate (see ref. Summary of environmental behavior):

7.1 Hydrolysis: **7-1 التحلل المائي:**

Half life under acidic condition نصف العمر في الظروف الحامضية

Half life under alkaline condition نصف العمر في الظروف القلوية

2.7 Photolysis:	7-2 التحلل الضوئي:
7.3 Fate in soil:	7-3 مصير المركب في التربة:
7.4 Leaching (Mobility) in soil:	7-4 الغسيل في التربة:

8- التسمم البيئي: (انظر دليل ملخص التسمم البيئي)

8- Ecotoxicology (see ref. summary of ecotoxicology)

8.1Effect on non-target organisms: 8-1 التأثير على الكائنات الحية غير المستهدفة:

Bee toxicity: تسمم النحل:

Test اختبار	LD_{50} (mg/bee)
Oral بالفم	
Contact بالملامسة	

Statement on bee toxicity بيان نتيجة تسمم النحل

8.2 Aquatic toxicity: 8-2 تسمم الأحياء المائية:

- 96 hour exposure resulted in the following (LC_{50}) values: أدى تعرض الكائنات التالية لمدة 96 ساعة إلى القيم التالية لـ (LC_{50})

Species النوع	LC_{50} mg/l

Statement on fish toxicity بيان نتيجة تسمم الأسماك

8.3 Accumulation in aquatic organisms 8-3 التراكم في الكائنات المائية

:

Bioaccumulation to be expected under practical conditions: يتوقع حدوث التراكم الحيوي في الظروف العملية

8.4 effect on natural enemies: 8-4 التأثير على الأعداء الطبيعية

8.5 Effect on earthworm: 8-5 التأثير على ديدان الأرض

Statement on earth worm toxicity: بيان نتيجة تسمم الديدان الأرضية

8.6 Effect on birds: 8-6 التأثير على الطيور

The following values were determined in acute oral studies:

تم الحصول على القيم في الحالات الحـــادة للتناول عن طريق الفم:

Species النوع	Acute oral LD_{50} mg/l

Statement on bird toxicity

بيان السمية في الطيور

9. Biological Properties & target pests:	9- الخواص البيولوجية والآفات المستهدفة
10. Target crops:	10- المحاصيل المستهدفة
11. Mode of action:	11- طريقة التأثير

12. Uses and recommendations: **12- الاستعمالات والتوصيات:**

Plil* Days أيام	Ml/100 l مل/100 لتر	Dosage l/ha الجرعة لتر/هكتار	Typical pests الآفات النموذجية	Main crops المحاصيل الرئيسية

13. Crop tolerance 13- تحمل المحاصيل

14. Compatibility 14- الانسجام (التوافق)

15. Safety handling 15- الاستعمال والمناولة (التداول الأمن)

Keep locked up out of reach of children and other, unauthorized persons

يحفظ المركب في مكان مغلق بعيد عن متنـــاول الأطفال والأشخاص غير المخولين

Symptoms: الأعراض

First aid: الإسعافات الأولية:

Antidote if available: مضادات التسمم إن وجدت

16. Storage & disposal 16- التخزين والتخلص

Storage condition ظروف التخزين

Shelf-life: فترة الصلاحية:

- For temperate climates - في حالة الجو المعتدل

- For hot climates - في حالة الجو الحار

Container disposal التخلص من العبوات الفارغة

17. Type of container and packaging materials 17- نوع العبوات ومواد التغليف

18. Country specific items: 18- البنود الخاصة بالدولة

19. Declaration:

I hereby declare that the information furnished in this form is true and correct according to the today state of the art. I guarantee that any consignment of the product entering the country whether for experimental or commercial use will conform with the requirements stated herewith, providing that the uses and precautionary measure recommended by the company are followed:

Name:
Address:
Date:
Company stamp: Signature:

19- إقرار:

نشهد بأن المعلومات الواردة في هذه الاستمارة حقيقية وصحيحة حسب احدث المعلومات في هذا المجال. وأضمن أن أي شحنة تدخل البلاد من هذا المنتج للاستخدام في أغراض التجارب أو الأغراض التجارية مطابقة للمتطلبات والشروط الواردة هنا بشرط إتباع إجراءات الاستعمال والمحاذير الموصى بها من قبل الشركة.

الاسم: ختم الشركة:

العنوان:

التاريخ:

التوقيع:

رابعا : طلب عينات المبيدات Request Pesticides Samples

بعد ملئ الاستمارات الواردة في ثالثا يتم الطلب من الشركات تقديم نماذج أو عينات من المبيدات لفحصها وإجراء الاختبارات المناسبة وذلك لتحديد ما يلي :

1- مطابقتها للمواصفات الفنية المعتمدة في الدولة أو البلد المستورد للمبيدات .
2- فاعليتها في مكافحة ألآفات المستهدفة تحت ظروف البلد المستورد .

خامسا : إرسال المبيدات للفحص Sending Pesticides To Inspection

يتم إرسال نماذج المبيدات إلى المختبرات المختصة وخاصة مختبرات السيطرة النوعية ومراكز البحث العلمي والجامعات لإجراء الاختبارات اللازمة عليها وتشمل هذه الاختبارات ما يلي :

1- الاختبارات الخاصة بالمواصفات الفنية للمبيدات .
2- اختبارات السمية الحادة والمزمنة .
3- اختبارات السمية لنحل العسل والأعداء الحيوية .
4- تحديد الفاعلية النسبية للمبيدات في الحقل .
5- تحديد فترة بقاء فاعليتها بالحقل .

سادسا: نتيجة الفحص Inspection Result

بعد اجتياز المبيد أو المبيدات المطلوب استيرادها الاختبارات المذكورة في خامسا يتم توقيع العقد مع الشركة أو الشركات الفائزة بالمناقصة لاستيراد الكميات المطلوبة .

سابعا : الاستيراد Importation

بعد وصول الشحنات المستوردة من المبيدات يفضل اخذ عينات عشوائية منها وإجراء الاختبارات الواردة في خامسا ، خاصة تلك المتعلقة بالمواصفات الفنية للمبيدات ، إذ يحدث أحيانا أن تقدم الشركات نماذج ممتازة للفحص وعندما تتم الموافقة على استيراد كميات كبيرة ، تعمد بعض الشركات إلى إرسال مبيدات اقل جودة من العينات المفحوصة .

تصنيع المبيدات بامتياز Pesticides Industrialization Under Licensed

تسعى العديد من دول العالم التي تمتلك يد عاملة رخيصة فضلا عن امتلاكها للعديد من القدرات التصنيعية والفنية والمواد الأولية التي يمكن أن تدخل في تجهيز مستحضرات المبيدات إلى محاولة الاتفاق مع الشركات الأم للحصول على موافقتها في تصنيع مبيداتها محليا وذلك لتوفير احتياجاتها من المبيدات وبأسعار مناسبة ، فضلا عن تشغيل اليد العاملة المحلية واكتساب الخبرة في مجال تصنيع المبيدات . ولغرض الحصول على امتياز من الشركة الأم لتصنيع المبيدات يمكن ملاحظة الشروط التالية :-

شروط التصنيع بامتياز من الشركة الأم :

لكي يتم الحصول على إجازة امتياز لتصنيع المبيدات من الشركة الأم لابد من توفر ما يلي :

1. كتاب من الشركة الأم (الأصلية) Basic Producer يخول الشركة المصنعة بامتياز Under licensed تصنيع مبيدات محددة بالاسم.

2. يحمل المبيد المصنع تحت امتياز نفس اسم المبيد الأصلي للشركة الأم.
3. تحمل العبوة اسم الشركة المصنعة بامتياز ويفضل ذكر اسم الشركة الأصلية إذا كان ذلك ضرورياً.
4. تقدم الشركة المصنعة بامتياز شهادة مصدقة تؤيد بأن المادة الفعالة للمبيد المنتج مصدرها الشركة الأصلية.
5. تقدم الشركة الأصلية شهادة تنص بان المادة تصنع بمواصفاتها وتخضع للفحوص الدورية التي تجربها.
6. تدفع الشركة المصنعة بامتياز رسوم التسجيل المقررة وكأن المادة هي مادة جديدة على الرغم من كونها تحمل نفس الاسم التجاري.
7. تمنح الشركة المصنعة بامتياز شهادة تسجيل للمبيد مباشرة دون المرور بآلية الفحص عند التسجيل بعد دفع الرسوم ويفحص المبيد عند الاستيراد أسوة بالمبيدات الأخرى.

الفصل الرابع

طرائق استخدام مبيدات الآفات

الأسس والأدوات والتطبيق

مقدمة Introduction

في الدول التي لا تمتلك القدرات والإمكانيات الخاصة بفحص المبيدات وتحديد درجة مطابقتها لمواصفات الجودة العالمية ، يتم استخدام المبيدات في الحقل بعد استيرادها مباشرة لمكافحة الآفات . إن عملية استخدام مبيدات الآفات في الحقل للسيطرة على الآفات وزيادة الإنتاجية ليست بالعملية السهلة كما يتصورها الكثيرون إذ إن متابعة المراحل التي سبقت عملية الاستخدام من حيث عملية تصنيع وتجهيز المبيد للاستخدام الحقلي فضلاً عن تصنيع وتجهيز الأدوات المستخدمة في عمليات رش وتعفير هذه المواد أو استخدامها بشكل أبخرة وغازات ، فضلاً عن التفكير في الاختصاصات العلمية التي تعاونت وعملت سوياً لسنوات عديدة من اجل صناعة هذه المبيدات وتحضيرها تجعلنا أمام مسؤولية كبيرة جداً تتمثل في ضرورة تحقيق نجاح عملية السيطرة على الآفات لأن فشلنا في ذلك معناه فشل كل الجهود التي تضافرت من أجل توفير مادة وأداة المكافحة ، وعليه فإذا كان الآخرون قد نجحوا في توفير المواد والأدوات اللازمة لعملية المكافحة فإن نجاح عملية المكافحة يتطلب منّا أيضاً العمل الدقيق والمتقن لتحقيق ذلك وهذا لن يتحقق إلا من خلال الإحاطة التامة بالمواصفات الكيميائية والفنية للمركبات الكيميائية المستخدمة فضلاً عن الإلمام التام بالمواصفات الفنية وكفاءة أدوات استخدام المبيدات الزراعية فضلاً عن الإلمام بحياتية وظروف الآفة المستهدفة بعملية المكافحة فضلاً عن دور العوامل البيئية المحيطة في التأثير على الآفة وكفاءة عملية المكافحة. لذلك سنسعى في هذا الفصل إلى تسليط الضوء على الجوانب المهمة في هذا المجال.

أسس الاستخدام الأمين لمبيدات الآفات Principles of Safe Use of Pesticides

إن الاستخدام الأمين للمبيدات يتطلب مراعاة ما يأتي :

أولاً : قراءة العلامة التجارية للمبيد Read The Pesticides Label

لقد تم الإشارة إلى علامة المبيد في الفصل الخامس وضرورة معرفة فقرات العلامة ودراسة المعلومات المثبتة عليها لأهميتها في عملية المكافحة ، خاصة وإن ظهور المبيدات والمركبات التجارية قد ازداد في الأسواق بشكل كبير وإن الكثير منها متماثل في التركيب ومؤثر على نفس الآفات الزراعية تبعاً للمعلومات المدونة في العلامة الملصقة على عبوة المبيد ، إذ إن الآفات تختلف بدرجة كبيرة في حساسيتها إلى المبيدات المختلفة أو إلى نوع المستحضر التجاري وكيفية ووقت أجراء المكافحة والشيء نفسه يقال بالنسبة إلى النباتات وحساسيتها لبعض مبيدات الآفات الزراعية ، لذا فمن الضروري جداً قراءة كافة المعلومات المذكورة في علامة المبيد بدقة ومعرفة ما ينبغي ملاحظته عند انتخاب المبيد للاستخدام الحقلي أو المنزلي.

إن قراءة علامة المبيد يهدف إلى تحقيق ما يأتي :

1- معرفة نوع المادة الفعالة وصفاتها واستعمالاتها حسبما هو مذكور في علامة المبيد ورصانة الشركة المنتجة وعدم الاعتماد كثيراً على الاسم التجاري للمبيد ، إذ إن المصنع قد يستخدم مادة أو أكثر من المواد الفعالة لمبيدات معلومة وتخلط مع مواد حاملة أو محسنة لصفات المبيد وعلى ضوء ذلك يعطى المستحضر اسماً تجارياً لتمييزه عن المنتجات التجارية التي تعود لشركات أخرى والتي تحمل نفس اسم المادة الفعالة وبذلك تظهر الآن الكثير من الأسماء التجارية للمبيدات مع قليل من المواد الفعالة الجديدة وعليه فإنه يجب اختيار المادة الفعالة بصورتها التجارية المجهزة من قبل الشركات الرصينة والمعتمدة لضمان سلامة المحصول والبيئة. (راجع علامة المبيد في الفصل الخامس) .

2- كلفة المبيد أو المركب الكيميائي : قد تكون الأسعار مغرية لأول وهلة ولكن عند مقارنة أو حساب كلفة المبيد على أساس كلفة وجبة الرش الواحدة أو التعفير المستخدم على المحاصيل نجد أن الصورة قد تختلف.

فمثلاً لو كان لدينا عبوتي مبيد الأولى بسعر 2000 دينار/لتر والثانية بسعر 4000 دينار/لتر إلا إن المعلومات المذكورة في علامتي المبيدين تقول أن المبيد الأول يخفف بنسبة لتر واحد لكل 100 لتر بينما المبيد الثاني يخفف بواقع لتر واحد/800 لتر ماء مما يجعل الكلفة هنا 20 دينار/لتر من محلول الرش للمبيد الأول و 5 دينار لكل 1 لتر من محلول الرش للمبيد الثاني وبذلك يكون المبيد الثاني أقل كلفة من المبيد الأول.

3- من علامة المبيد يمكن تحديد درجة مناسبة المبيد للآفة المستهدفة في المكافحة ومدى ملائمته للاستخدام على المحصول والمكان الذي توجد فيه الآفة.

ثانياً : إتباع الأساليب الصحيحة في نقل المبيدات

Use The Proper Way In Transporting Pesticides

لضمان عدم تسبب نقل المبيدات بمشاكل خطيرة لابد من إتباع ما يأتي :

1- يجب أن تكون المبيدات داخل عبواتها الأصلية ومحكمة الغلق ، وهي بحالة جيدة ، وللتأكد والاطمئنان من ذلك تفحص العبوات وسداداتها قبل التحميل وبعد التنزيل.

2- يجب أن تنقل المبيدات بسيارات خاصة وأن لا ينقل معها أشخاص أو حيوانات أو مواد غذائية أو علفية ، وإذا لم يكن ذلك ممكناً فيجب أن يوضع حاجز يفصل المبيدات عن المواد الأخرى.

3- يجب أن تكون السيارات بحالة جيدة وخالية من المسامير والنتوءات والزوائد التي تؤثر على العبوات أو تكسرها أو تمزقها.

4- يجب استعمال ملابس واقية ضد السموم أثناء تحميل وتنزيل عبوات المبيدات.

5- يمنع منعاً باتاً وضع المبيدات في الجزء الأمامي مع السائق أو مع الركاب.

6- يجب أن يكون التحميل والتنزيل بصورة سليمة ولا يعرض العبوات إلى الضغط لتجنب اعوجاجها أو كسرها أو تمزيقها.

7- يجب أن ترتب عبوات المبيدات داخل السيارة بشكل منتظم وأن تربط جيداً لمنع حركتها أو تعرضها للضرر.

8- يجب أن يكون السائق مدركاً لخطورة ما يقوم بنقله ليكون حذراً ويؤدي واجبه بصورة سليمة عند الحاجة.

9- من المستحسن أن يجري النقل عندما تكون الظروف الجوية ملائمة وعدم القيام بذلك في أيام شديدة الحرارة.

10- يجب أن نتأكد من تطابق المبيدات المرسلة من حيث كمياتها ومواصفاتها مع ما هو مسجل في وصل الإصدار المخزني.

11- يجب تنظيف وغسل السيارات بعد تنزيل المبيدات بصورة جيدة ، على أن تدفن مياه الغسيل ومواد التنظيف في التربة وبعيداً عن مصادر المياه والحقول الزراعية. وفي حالة انسكاب المبيد على الأرض أو داخل السيارة يجب أن يمزج معه تراب أو رمل أو نشارة الخشب ليمتص المركب ويغسل الموقع الملوث وتدفن المواد المستعملة للتنظيف في الأرض.

ثالثاً : الخزن الجيد للمبيدات Good Storage of Pesticides

إن الخزن الجيد يضمن بقاء المبيدات لأطول فترة ممكنة ، كما أنه يقلل من الأضرار المتسببة عن استخدام المبيدات. ولتحقيق الخزن الجيد يجب إتباع ما يأتي:

1- يجب أن تخزن المبيدات بصورة منفصلة وفي مخازن محكمة وملائمة لها.

2- يجب أن لا تتعرض المبيدات إلى أشعة الشمس المباشرة ، وأن تكون بعيدة عن مصادر النيران والأماكن الرطبة ، وأن يكون موقع المخزن بعيداً عن المناطق المأهولة بالسكان.

3- أن يكون المخزن بعيداً عن الأنهر والسواقي والمناطق السكنية ، وذا أرضية ملائمة وقابلة للتنظيف والغسل عند الضرورة.

4- توضع المبيدات داخل المخازن بشكل منتظم بحيث يسهل عمليات الفحص والإخراج من المخزن أو إدخالها عند الحاجة.

5- لا يجوز خزن المبيدات مع مواد غذائية أو علفية أو حيوانات أو وقود في مخزن واحد.

6- يجب أن تكون المخازن جيدة التهوية وذات درجات حرارة ورطوبة ملائمة لخزن المبيدات.
7- يجب أن تكون المبيدات بعيدة عن متناول الأطفال والأشخاص غير المسؤولين.
8- أن تحمل عبوة المبيدات المخزونة كافة التعليمات الخاصة بخزنها واستخداماتها.
9- وضع عبوات المبيدات على قواعد (مصاطب ، منصات) خاصة وعدم تكديس كميات كبيرة فوق بعضها ، وعزل العبوات المكسورة ومعالجتها.
10- توضع المبيدات السائلة والجافة كل على انفراد داخل المخزن ، والمركبات التي درجة اتقادها منخفضة تبعد عن بعضها وعن الباب الرئيسي للمخزن كذلك توضع المركبات غير القابلة للاشتعال كفواصل بين المركبات القابلة للاشتعال أو يفصل بجدران.
11- توفير مستلزمات إطفاء الحرائق كأجهزة الإطفاء والماء والرمل ومستلزمات الغسل وعبوات احتياطية فارغة للضرورة وملابس واقية.
12- وضع قطعة مكتوبة باسم المخزن وبأقسامه مع تأمين إشارات الاستدلال وبيان خطورة المواد الموجودة فيه.

رابعاً : التهيؤ لاستخدام المبيدات Preparation For Pesticides Application

هناك العديد من الإجراءات التي ينبغي العمل بها لتحقيق استخدام أمين وناجح للمبيدات وكما يأتي :

1- تأمين المبيد الضروري وتأمين مستلزمات استخدامه من أدوات مختلفة وملابس واقية خاصة بالمعاملة مثل (البدلة ، القناع ، غطاء الوجه أو النظارة ، الكفوف ، الأحذية الملائمة ، الصدرية) (الشكل 1).
2- تهيئة وفحص أجهزة ومستلزمات استخدام المبيدات مثل المرشات، المقاييس، والتأكد من صلاحيتها للعمل وعدم استخدام المرشات والأجهزة المعطوبة في العمل.
3- تأمين كمية مناسبة من الماء النظيف والصابون ليستخدم عند الحاجة أو للغسل بعد الانتهاء من العمل.
4- قبل البدء بالعمل يجب أن نتأكد من كون عمر النباتات ومرحلة الإصابة تستوجب المعاملة وحالة الحقل والمحصول ملائمة (لا تجري عملية استخدام المبيدات في الحقول المروية حديثاً أو العطشى) ، وأن تكون الظروف الجوية ملائمة (ولا تجري العملية في حالة هبوب رياح قوية والارتفاع الشديد لدرجة الحرارة وفي الأيام الممطرة).
5- يجب أن يكون استخدام المبيدات الزراعية في مكافحة الآفات السلاح الأخير ، لأنه سلاح ذو حدين ويستخدم فقط في حالات الضرورة القصوى (الآفات الوبائية ، الانفجار السكاني للآفات، وصول الآفة إلى الحد الاقتصادي الحرج) وأن تستخدم المبيدات لأغراضها المخصصة وحسب النسب الموصى بها وفي الوقت الملائم وبالطريقة والأجهزة الملائمة لاستعمالها. وأن تكون نتائج المكافحة فعالة ومفيدة قبل حدوث أضرار كبيرة نتيجة الإصابة بالآفة.
6- إخبار أصحاب الحيوانات والمناحل بموعد إجراء المكافحة قبل يومين من تاريخ البدء على الأقل.
7- يجب أن يتواجد أكثر من شخص واحد في موقع المكافحة وذلك من أجل الاستغاثة والمساعدة والقيام بالإسعافات الضرورية في الحالات الطارئة.

خامساً : الضوابط المتبعة أثناء استخدام المبيدات

Regulation Used During Pesticides Application

هناك العديد من الضوابط التي ينبغي إتباعها أثناء عملية استخدام المبيدات ومنها ما يأتي :

1- إتباع التعليمات الموجودة على علب المبيدات الكيميائية.
2- يجب أن يكون المشتركون في العمل من الأصحاء البالغين وعدم الاستعانة بالأطفال أو المرضى.
3- ارتداء الملابس الواقية أثناء المكافحة (الشكل 1).
4- الامتناع عن الأكل والشرب والتدخين أثناء المكافحة أو بعدها إلا بعد إبدال الملابس وغسل الوجه والأيدي بالماء والصابون.
5- عدم استخدام الأواني المنزلية في العمل.
6- يجب أن يكون موقع التحضير وخلط المبيدات بعيداً عن المناطق السكنية والمراعي ومصادر المياه.
7- عدم استنشاق أو شم أو تذوق أو لمس المبيدات مطلقاً.

8- خطوات مزج المبيدات وتحضير محلول الرش :

آ – ملء خزان الرش إلى نصف حجمه بالماء النظيف.

ب- خلط كمية المركب الموصى به للرشة الواحدة مع قليل من الماء في وعاء خاص.

ت- إضافة المحلول المحضر إلى خزان المرشة ، ويغسل وعاء تحضير المحلول عدة مرات ويضاف ماء الغسل إلى الخزان ثانية.

ث- إضافة الكمية الباقية من الماء لملء خزان المرشة.

9- سد غطاء فوهة المرشة سداً محكماً.

10- يتم تشغيل المرشة وتستخدم درجة الضغط الملائمة لعملية الرش.

11- تتم عملية الرش بشكل منتظم على أن تغطى جميع النباتات وجميع الأجزاء الظاهرة للنبتة الواحدة. وعلى أن لا ترش النبتة الواحدة مرتين في وقت واحد ، مع إيقاف العمل أثناء هبوب الرياح الشديدة السرعة أو الأيام الممطرة أو الظروف الجوية غير الملائمة.

12- عدم المرور داخل المناطق المرشوشة لأنه يسبب التلوث بالمبيد.

13- إجراء عملية الرش أو التعفير عندما تكون الرياح هادئة ومع اتجاه الرياح ، وفي الصباح الباكر أو بعد الظهر.

14- التعامل مع المبيدات يستوجب الحذر.

15- تجنب نثر أو سكب المبيد المركز أو المخفف على الجسم أو الملابس وإذا حدث ذلك فاغتسل حالاً بالماء والصابون ، وإذا دخل في العين فاغسلها حالاً وجيداً بالماء فقط ولمدة لا تقل عن (15) دقيقة.

سادساً : الإجراءات التي يجب اتخاذها بعد الانتهاء من استخدام المبيدات

Actions Required After Pesticides Applications

1- التخلص من المحلول المتبقي بعد الرش وذلك بتفريغه في حفرة وردمه بعيداً عن مصادر المياه.

2- لا تحاول استعمال أوعية المبيدات الفارغة ، بل تخلص منها بدفنها في حفرة عميقة في أرض غير زراعية وبعيداً عن مصادر المياه. غسل وتنظيف الأجهزة والمستلزمات المستخدمة في العملية ، تغسل المرشات بعد الانتهاء من العمل يومياً وبعيداً عن المراعي ومصادر المياه وكالآتي :

آ – تفريغ المرشة مما بقي من المحلول ثم غسلها بالماء.

ب- وضع كمية من الماء والصابون في المرشة والسماح لكمية كافية منه بالخروج من خرطوم المرشة.

ت- غسل خزان المرشة والأجزاء الأخرى بالماء والصابون بواسطة فرشة لإزالة ما علق بها من ترسبات.

ث- غسل المرشات التي ترش بالحجم المتناهي الصغر (ULV ، مبيدات زيتية) بـ الكازاويل جيداً كما ذكر أعلاه بالنسبة لداخل الخزان والخرطوم والنوزلات.

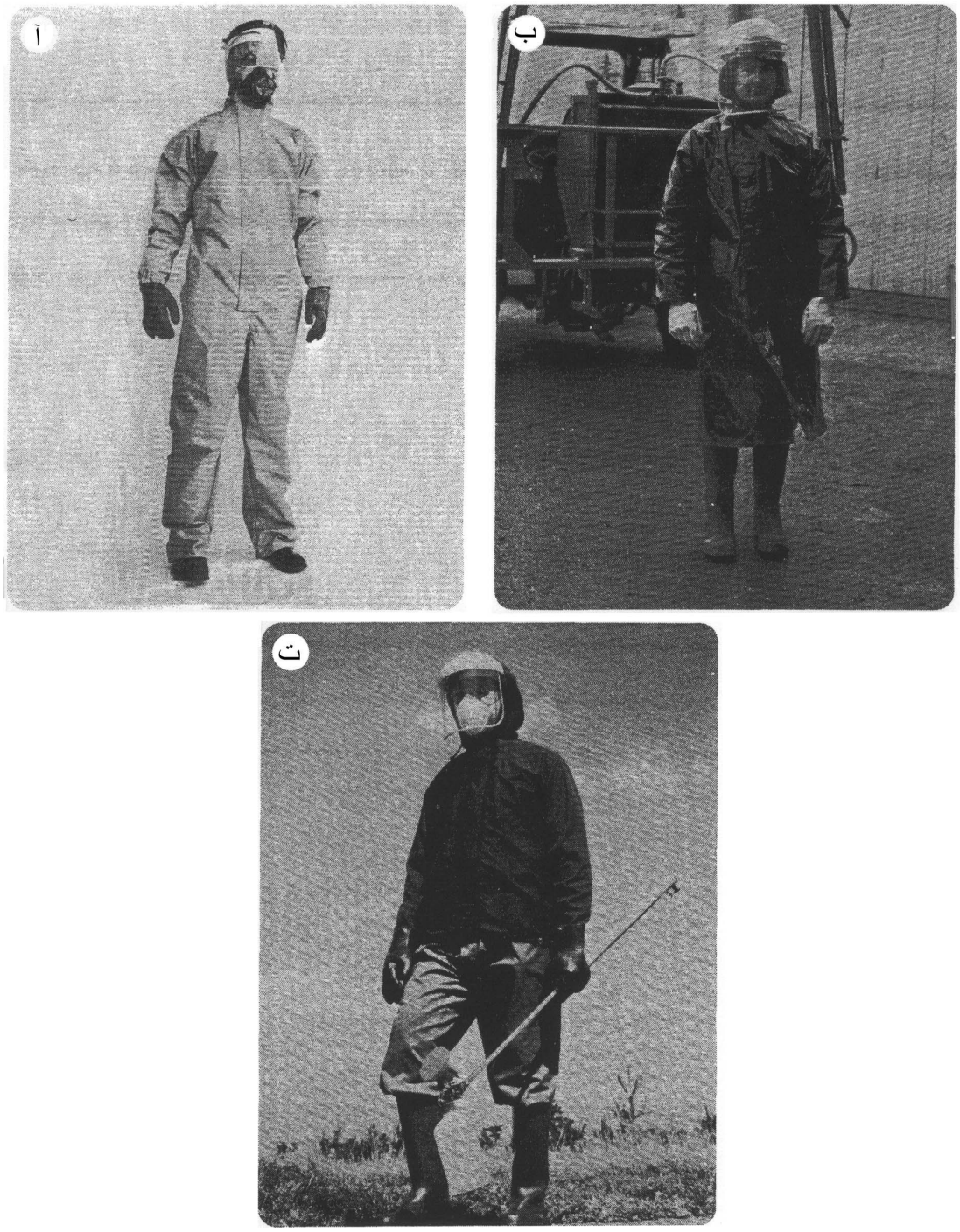
ج- تزييت المواقع التي تحتاج إلى تزييت.

3- إعادة الأجهزة ومستلزمات المكافحة والمواد المتبقية إلى مواقع أو مخازن ملائمة.

4- تبديل الملابس الواقية وغسل أجزاء الجسم المعرضة للتلوث بالمبيدات كالأيدي والوجه والرأس والأرجل بالماء والصابون جيداً ، ومن المستحسن غسل الجسم بكامله.

5- وضع لافتات على أطراف الحقول والمزارع المرشوشة للتحذير من مخاطرها.

6- يمنع جني أو تسويق أو أكل شيء من المحاصيل أو رعي الحيوانات قبل انقضاء فترة الأمان.



الشكل (1) نماذج من الملابس الواقية. آ – بدله وقاية أساسية مصنوعة من النايلون لاحظ أن الأكمام تكون خارج القفازات والبنطلون خارج الحذاء. ب– بدله وقاية تستخدم مع المبيدات الكيميائية المتوسطة السمية. ت– بدله وقاية خاصة بالرش المتناهي بالصغر.
(عن Mathews ، 1979)

سابعاً : حماية نحل العسل والكائنات النافعة الأخرى

Protection Honey Bees and Other Beneficial Organisms

إن الاستخدام الأمين للمبيدات يتطلب حماية الكائنات غير المستهدفة بالمكافحة ويتم ذلك من خلال ما يأتي :

1- مكافحة الآفات الضارة على النباتات قبل التزهير إن أمكن.

2- إخطار النحّالين بيومين قبل إجراء المكافحة لاتخاذ التدابير اللازمة لتقليل الضرر وذلك بغلق أبواب الخلايا أثناء عملية الرش أو نقلها إلى خارج المنطقة في حالة استمرار المكافحة لمدة أطول.

3- يفضل إجراء المكافحة في الصباح الباكر أو عند الغروب حتى يكون النحل داخل خلاياه ولا يتعرض للمبيد مباشرة.

4- استعمال مبيدات متخصصة غير ضارة لنحل العسل والكائنات النافعة الأخرى مثل مبيد البريمور 50% حيث يقتل حشرات المَن وقليل التأثير على نحل العسل.

5- يفضل استعمال السموم رشاً لا تعفيراً قدر الإمكان لأن دقائق التعفير تبقى في البيئة مدة أطول كما أنها تنقل مع حبوب اللقاح التي تجمع من قبل الشغالات من على الأزهار إلى داخل الخلايا والتي تستخدم لإطعام اليرقات. ويسبب ذلك قتل اليرقات والكاملات داخل الخلية.

العوامل المؤثرة في اختيار أدوات استخدام المبيدات

Factors Affecting The Selection of Application Equipments

هناك العديد من العوامل التي تحدد عملية اختيار الأدوات أو الأجهزة المستخدمة في عمليات رش وتعفير وحقن المبيدات ، ومن هذه العوامل ما يأتي :

1- توفر المذيب Availability of Diluent : إن عدم وجود الماء أو المذيب المناسب لتخفيف المبيد يدفع القائم بالعملية إلى عدم التفكير باستخدام المرشات وإنما يلجأ إلى المعفرات أو البحث عن طريقة لاستخدام المركب دون الحاجة إلى تخفيفه بالماء.

2- توفر اليد العاملة Availability of Labour : في حالة توفر اليد العاملة الرخيصة يمكن استخدام المرشات أو المعفرات الظهرية ، بدلاً من استخدام الأجهزة والمعدات الكبيرة كالمرشات المحمولة على الساحبات.

3- مساحة الحقل المعامل Area Requiring Treatment : لاشك أن المساحات الصغيرة يمكن معاملتها باستخدام الأدوات التي تحمل على الظهر أو على العجلات وتكون سعة خزاناتها محدودة ، أما في حالة الحقول ذات المساحات الواسعة فلابد من استخدام الأدوات ذات الحجوم الكبيرة كالمرشات التي تربط على الساحبة أو التفكير حتى باستخدام الطيران الزراعي.

4- صفات وخواص الحقل Properties of Area : تلعب طبوغرافية الحقل أو المساحة المعاملة وكذلك طريقة الزراعة ونوع المحصول دوراً مهماً في اختيار أدوات استخدام المبيدات ، فعندما يكون المحصول مزروعاً بطريقة النثر يكون من الصعوبة تحريك آلات الرش داخل الحقل لأنها تتسبب في إحداث أضرارا كبيرة للنباتات ، أما الحقول المزروعة بشكل مروز أو خطوط منتظمة فإن حركة أدوات استخدام هذه المبيدات يتم بسهولة أكبر.

5- سهولة الاستخدام Ease of Use : لاشك أن اختيار الآلة أو الأداة التي تمتاز بسهولة استخدامها وصيانتها تعد مسألة مرغوبة ومهمة لأنها تقلل من الجهد وكلفة عملية استخدامها.

6- متانة الآلة وقوتها Durability of Equipment : لمتانة الآلة المستخدمة وقوتها في تحمل ظروف العمل في الحقل دور مهم في اختيارها إذ إن الآلات غير الجيدة تتسبب في مشاكل كثيرة أثناء العمل مما يؤثر في دقته وتسببه في إحداث أضرارا كبيرة للنباتات المعاملة.

7- رأس المال المستثمر Capital Investment Required : لاشك أن من العوامل الرئيسة لاختيار معدات استخدام المبيدات وغيرها هو توفر رأس المال المناسب لشراء مثل هذه المعدات.

8- توفر خدمات ما بعد البيع Availability of After Sales Services : إن شراء أداة أو جهاز لا تتوفر له أدوات احتياطية أو خدمات الصيانة يشكل مجازفة كبيرة ، لأن عطل هذا الجهاز معناه نهاية له.

9- تكاليف تشغيل الآلة Operating Costs of Equipment : من الضروري البحث عن أدوات الرش والتعفير ذات تكاليف التشغيل المنخفضة من حيث نوع الوقود المستخدم والزيت وفترة الصيانة وعدد الأشخاص القائمين على تشغيلها.

10- سرعة إنجاز العمل Speed Required To Treat Area : لاشك أن لقدرات الآلة في سرعة إنجاز العمل دور مهم في تفضيلها على بقية الآلات البطيئة ، إذ إن سرعة الانجاز يقلل من تكاليف عملية الرش أو التعفير.

11- تكرار الاستخدام Frequency of Application : إن تكرار استخدام الآلة وطول عمرها مسألة مهمة لتحديد درجة الإقبال على شرائها واستخدمها.

طرائق وأدوات استخدام مبيدات الآفات

Methods and Equipments of Pesticides Application

يمكن إيصال المبيدات إلى الأهداف المقصودة (النباتات والحيوانات والمواد المخزونة والأبنية والتربة) لتحقيق الهدف من استخدامها والمتمثل بعلاجها من الآفات أو وقايتها وتحسين نموها لمنع الآفات من مهاجمتها ، وذلك باستخدام العديد من الطرائق وهي كما يأتي :

الطريقة الأولى : الرش الأرضي Ground Spraying

وهي الوسيلة الشائعة لتوصيل المبيد بالتركيز المناسب إلى الهدف المناسب أو المقصود بعملية الرش ، وفي جميع الحالات يذاب المبيد الجاهز للاستخدام الحقلي في خزان آلة الرش المناسبة لإجراء عملية الرش. والرش يكون على نوعين :

1- الرش باستخدام الماء Spraying With Water

وفي هذا النوع من الرش يكون المذيب فيه هو الماء وهو على نوعين أيضاً :

آ – الرش بالحجم الكبير أو الرش الكامل High Volume Spray

وفيه يتم تغطية جميع أجزاء النبات مما يتطلب استخدام آلة رش قوية تعطي ضغطاً عالياً لدفع المحلول في جميع الاتجاهات وعليه فإن الدونم الواحد يحتاج من 150-400 لتر من محلول الرش ، هذا النوع من الرش يتم اللجوء إليه في حالة مكافحة الآفات غير المتحركة ومع المبيدات والمركبات غير الجهازية ، مثال ذلك مكافحة مسببات أمراض النبات أو الحشرات القشرية والأدغال.

ب- الرش بالحجم الصغير أو غير الكامل Low Volume Spray

وفيه يتم تغطية أجزاء من النباتات أو المواد المعاملة بمحلول الرش وعليه فإن 50-150 لتر من محلول الرش يكفي لتغطية دونم واحد تبعاً لنوع ومرحلة نمو النبات. إن هذا النوع من الرش مفيد في حالة رش المبيدات الجهازية وغير الجهازية أيضاً لمكافحة الآفات المتحركة.

2- الرش بدون ماء Spraying Without Water

ويسمى بالرش المايكروني أو الرش بالحجم المتناهي بالصغر Ultra Low Volume(ULV) ويتم تحقيق هذا النوع من الرش باستخدام مرشات خاصة تحتوي على أجهزة دوران تدعى المجزئ Atomizer سرعة دورانها تتراوح بين 2000-8000 دورة/دقيقة وحجم الرذاذ الخارج منها يقارب 40-400 مايكرون حيث ينطلق بشكل ضباب كثيف وينتقل بواسطة الهواء وينتشر على مساحة واسعة من المنطقة المراد رشها وعليه فإن الهواء هنا هو المذيب أو المادة المخففة للمبيد، تستخدم مع هذه الأجهزة عادة المبيدات المجهزة بشكل زيتي وغير القابلة للتخفيف بالماء وفي حالة عدم توفر الصورة الزيتية يمكن استخدام المبيدات المجهزة بشكل مركزات قابلة للاستحلاب(E.C.) Emulsifiable Concentrate والمركزات الذوابة (S.C.) Soluble Concentrate والمساحيق القابلة للذوبان (S.P.) Soluble Powder ، إلا إن استخدامها يتطلب إضافة القليل من الماء. (Iron ، 1967)

صفات المياه المستخدمة في الرش Water Characteristic Used In Spraying

ينبغي أن يكون الماء المستعمل في تخفيف المبيدات نظيفاً وخالياً من الأملاح الضارة ومن الشوائب والفضلات النباتية والغرينية ولا مانع من استعمال المياه العذبة الراكدة ، ولكن بعض المياه العسرة وخاصة مياه الآبار والينابيع التي تحتوي على مواد ملحية أو كبريتية التي يمكن تمييز رائحتها وطعمها بسهولة قد تتفاعل مع

بعض الأسمدة والمبيدات ومنظمات النمو النباتية فتؤثر على المواد الفعالة فيها وينتج عن تفاعلها مواد ضـــارة أو غير مؤثرة ، ولهذا يجب الاهتمام بالمياه المستخدمة في تخفيف المبيدات المختلفة.

آلات وأجهزة الرش الأرضية للمبيدات Pesticides Ground Sprayers

تستخدم المرشات لغرض رش المبيدات المجهزة بالصور القابلة للذوبان أو الامتزاج بالماء لتكوين محاليـــل حقيقية أو معلقة أو مستحلبة بشكل قطرات صغيرة مناسبة لطبيعة المعاملة تبعاً لنوع فوهـــة الـــرش (البخـــاخ أو النوزل) إذ قد تكون المرشة مصممة لرش حيز مغلق أو لرش السطوح بالمركبات ذات الرواسب المتبقية لفتـــرة طويلة بعد المكافحة أو قد تكون للهدفين. ففي حالة رش الفراغ بالحيز المغلق ينبغي استعمال مرشات ذات فوهة رش تعطي قطرات صغيرة جداً بشكل رذاذ ابروسول Aerosol أو ضباب Fog تبقى معلقة لفترة طويلـــة فـــي الهواء ، في حين أن رش المبيدات ذات الرواسب المتبقية لفترة طويلة يحتاج إلى فوهة رش تنتج قطرات كبيـــرة تغطي السطح المعامل ، أما في حالة الرش الثنائي الغرض فينبغي استعمال فوهة رش من النوع الـــذي يعطـــي قطرات بحجوم متوسطة.

تتوفر اليوم أنواع عديدة وكثيرة جداً من المرشات التي صممت من قبل الشركات المنتجـــة لهـــا لتـــوفير المرونة والكفاءة اللازمتين لإيصال محاليل الرش إلى أهدافها وبالطريقة التي تضمن نجـــاح تحقيـــق الأهـــداف المرجوة من استخدام المبيدات المختلفة ، إلا إن جميع هذه المرشات تشترك في احتوائها علـــى نفـــس الأجـــزاء التركيبية وينبغي على القائم بعملية الرش معرفة هذه الأجزاء ووظيفة كل جزء فيها لغرض إنجاز عملية صـــيانة وتصليح هذه المرشات. إن الأجزاء الرئيسة المكونة لأي مرشة هي :

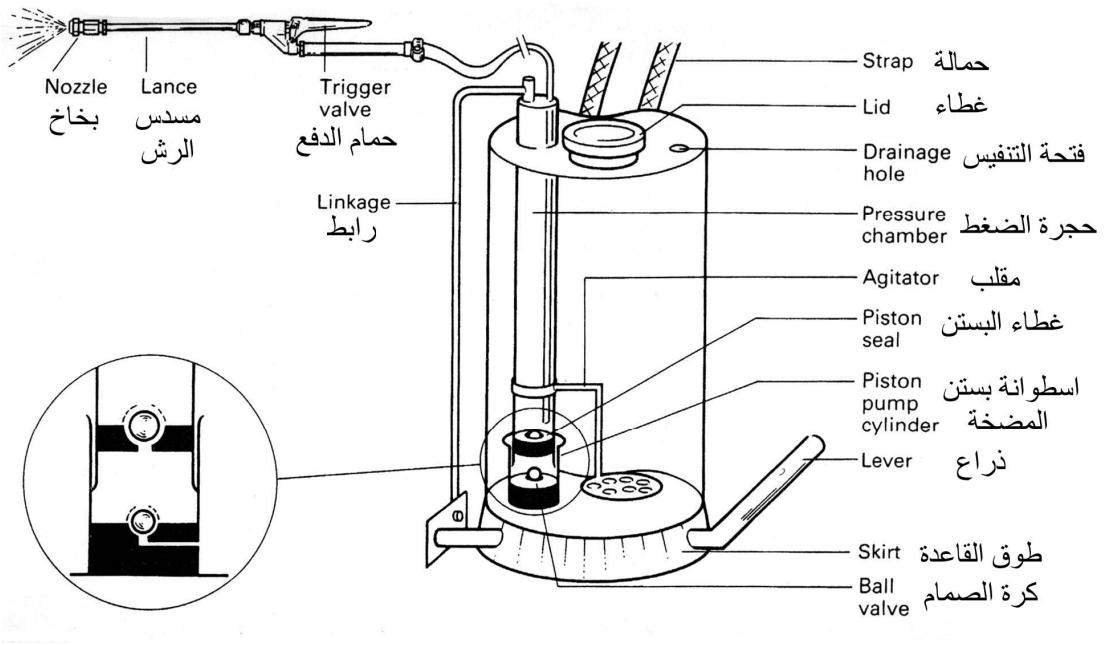
1- المكبس Pump : وهو جزء مهم من المرشة وقد يكون من النوع البسيط في المرشات اليدويـــة. أمـــا فـــي المرشات التي تعمل بالطاقة فالمكبس يكون على أنواع فمنها ما يعمل بواسطة أقراص التعـــشيق (دشـــالي) والمكبس الدوار Roller impeller والمكبس الذي يعمل بالبستن Piston والمكبس الذي يعمـــل كمـــدك أو الكباس Plunger. والمكبس الذي يعمل بالبستن يدفع سائل الرش من الفوهة بمعدل 10-40 لتر/دقيقة ويولد ضغطاً على سائل الرش يصل إلى 28 كغم/سم2 بينما المكبس المدك يدفع سائل الـــرش بمقـــدار 35-350 لتر/دقيقة ويولد ضغطاً على سائل الرش يصل إلى 70 كغم/سم2 ، أما المكابس التي تعمل بأقراص التعشيق والدوارة فإنها تدفع سائل الرش بمعدل يتراوح بين 100-150 لتر/دقيقة وتولد ضغطاً على ســـائل الـــرش يتراوح بين 3.5-7 كغم/سم2.

2- الخزان Tank : تصنع خزانات المرشات من لدائن البلاستك أو المعدن المطلي أو المغلون من الداخل بمواد مانعة للصدأ أو الفولاذ غير القابل للصدأ ، وتختلف سعة الخزان بحسب نوع وحجم المرشة وغالباً ما يجهز الخزان بفتحة كبيرة في قمته مع مرشح يستخدم لتصفية محلول الرش من الشوائب أثناء ملئ الخزان ، كمـــا يجهز الخزان بفتحة صغيرة في قعره لتصريف سائل الرش المتبقي أو محلول غسل الخزان ، كما يحتـــوي الخزان على مقلب ميكانيكي أو أنبوب لإرجاع السائل هيدروليكياً (الشكل 2 و3).

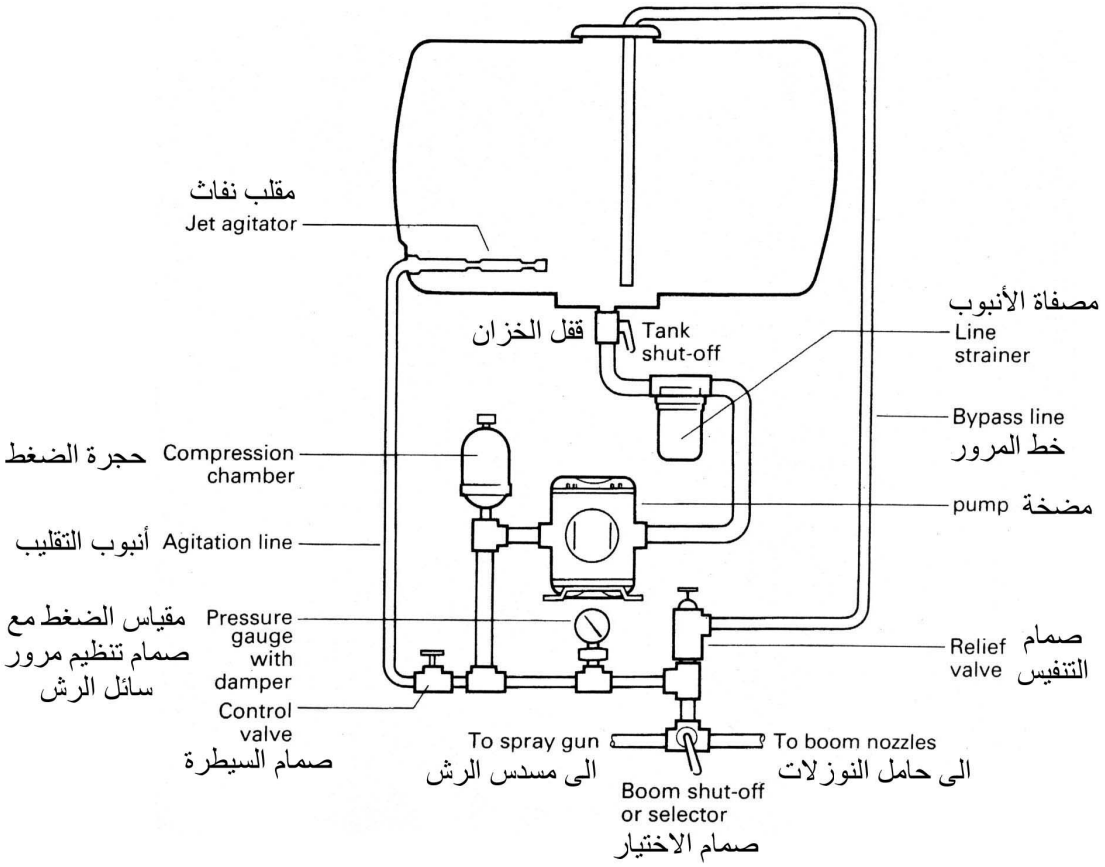
3- مقياس الضغط Pressure Gauge : هناك مقياس للضغط في المرشات الكبيرة والحقلية التي تعمل بالطاقة وكذلك الحال بالنسبة لبعض أنواع المرشات الصغيرة وذلك لكي يتمكن القائم بعملية الـــرش مـــن انتخـــاب الضغط المناسب للرش ، كما أن الضغط ينظم ذاتياً بواسطة منظم الضغط والذي عندما يزداد الضغط عـــن الحد المطلوب يفتح الصمام الكروي ذاتياً فيصرف الضغط والسائل إلى الخزان ثانية مما يساعد على زيـــادة خلط سائل الرش.

4- خلط الصمامات Valves : والصمامات إما أن تكون من النوع الكروي أي أنه يتكون من كرة تستقر فـــي تجويف Ball and seat type أو تكون بشكل قرص Disc type حيث يسمى الصمام بالنوع المسطح Flat valve. تصنع الصمامات من معدن النحاس أو الفولاذ غير القابل للصدأ ووظيفتها العمل على جريان السائل في اتجاه واحد فقط.

5- أنابيب توصيل وتوزيع سائل الرش Pipes and Hoses : في كل مرشة صغيرة هناك أنبوب مطاطي يربط الخزان بذراع الرش ، أما في المرشات الحقلية الكبيرة فتوجد شبكة من أنابيب التوصيل المطاطية والمعدنية توصل الخزان بأنبوب الرش الرئيس الحامل لفوهات الرش وينبغي أن يكون الأنبوب المطاطي من النـــوع الذي يتحمل ثلاثة أمثال الضغط المستخدم للرش وأن الأنبوب المعدني الحامل لفوهات الرش يمكـــن تنظـــيم ارتفاعه بحيث يصبح مناسباً لارتفاع النباتات المعاملة.



الشكل (2) مخطط لمرشة ظهرية ذات الضغط المستمر (عن Mathews ، 1979)



الشكل (3) مخطط لمرشة محمولة على جرار زراعي (عن Mathews ، 1979)

6- ذراع الرش : وهو عبارة عن أنبوب نحاسي أو فولاذي قصير أو طويل حسب نوع المرشة ، في قاعدتـــه مسدس الرش الذي يتصل بخزان المرشة عن طريق ربطه بالأنبوب المطاطي أما في طرف ذراع الرش العلوي فهناك فوهة الرش النوزل.

7- فوهات الرش The Nozzles : تعد فوهة الرش أو البخاخة من الأجزاء الأساسية بالمرشة ، فهي تجزئ سائل الرش وتنشره بواسطة الضغط على شكل قطرات بأحجام مناسبة لنوع الرش المستخدم ، وقد صنعت فوهات الرش بأحجام وأشكال مختلفة لتعطي درجات متفاوتة في كمية الرش لتكون مناسبة للعمل تحت الضغط العالي والواطئ ، ولكي تنتج رش مروحي منبسط Flat fan أو بشكل مخروط ممتلئ Solid cone أو بشكل مجوف Hollow cone أو بشكل رش خشن وممتلئ Solid stream (الشكل4) وبزاوية رش تتراوح بين الرش المستقيم والانحراف إلى مقدار 100 درجة. وتتكون النوزلات أو فوهات الرش من الأجزاء التالية :

آ – الجسم أو القاعدة The Body or Base : ويضم كافة الأجزاء المكونة لفوهة الرش عدا الغطاء.

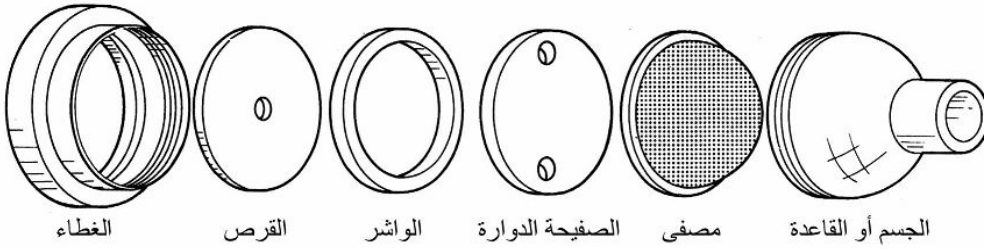
ب- المصفي Strainer : ويعمل على حجز المواد والشوائب الغريبة الموجودة في سائل الرش.

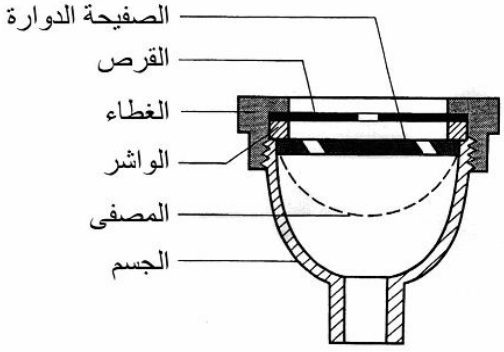
ت- الصفيحة الدوارة Whirl Plate : والتي تعمل على لف ودوران السائل حولها بسرعة عالية قبل دفعه من خلال القرص حيث أن عملية دوران السائل تساعد في تجزئة سائل الرش بصورة منتظمة إلى قطرات صغيرة تعطي كفاءة للرش بتغطية الأجزاء الخضرية المعاملة من كافة الجهات ، والصفيحة الدوارة قد تكون بشكل قرص مثقب بزوايا معينة أو من النوع المسنن Screw type أو بشكل اسطوانة مثقبة بفتحات طولية ذات زوايا معينة ، فالثقب الموجود في وسط الصفيحة يعطي نموذجاً من سائل الرش بشكل مخروط ممتلئ.

ث- الواشر Seal : وظيفته منع تسرب أو نضوح سائل الرش.

ج- الغطاء Cap : ويعمل على مسك وتثبيت القرص الدوار في مكانه أثناء عملية الرش (الشكل 5).

الشكل (4) الأنواع المختلفة من الرش حسب فوهات الرش (عن Mathews ، 1979)





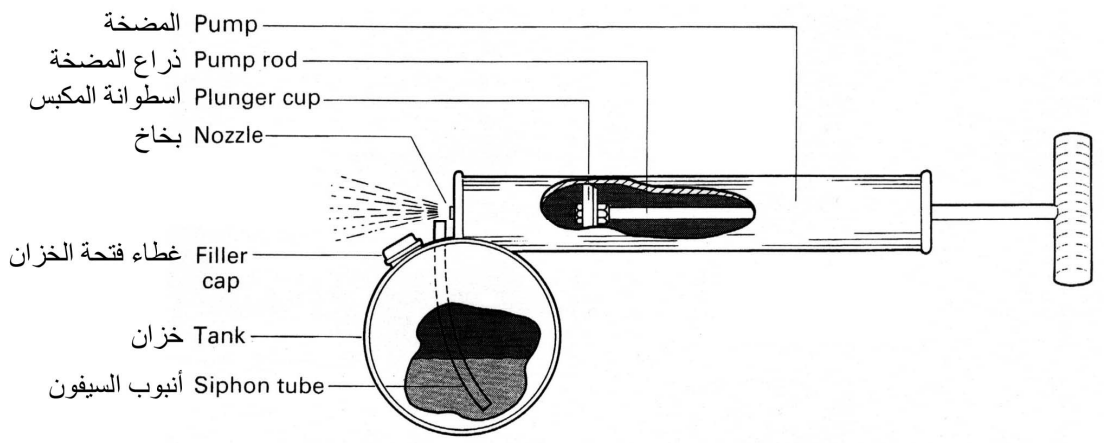
الشكل (5) رسم تخطيطي لنوزل مخروطي وأجزاءه المختلفة (عن Mathews ، 1979)

أنواع المرشات الأرضية Types of Ground Sprayers

هناك أنواع وأحجام مختلفة جداً من المرشات المستخدمة في عمليات المكافحة وفيما يأتي عرض لأهم هذه الأنواع :

1- **المرشات اليدوية Hand Sprayers** : وتسمى أيضاً بالمرشات المنزلية أو البخاخة وتمتاز بسعتها المحدودة التي لا تزيد عن 5 لتر ومنها :

آ – المرشة اليدوية ذات الضغط المتقطع Intermittent Pressure Sprayer : وهي تدفع محلول الرش عن طريق ضغط المكبس على سائل الرش فيخرج من فوهة الرش بشكل رذاذ عند كل دفعة للمكبس وإن فوهة الرش من النوع الثابت وغير القابل للتبديل أو التنظيم (الشكل 6).



الشكل (6) مخطط لمرشة يدوية ذات ضغط متقطع (عن Mathews ، 1979)

ب– المرشة اليدوية ذات الضغط المستمر Continuous Pressure Sprayer : هذه المرشة تحدث ضغط بمستوى ثابت تقريباً وتدفع محلول الرش بصورة مستمرة ومنتظمة فيخرج من فوهة الرش بدون تقطع ، ويفضل هذا النوع من المرشات على النوع الأول لكونه يرش أسرع ويغطي المساحة المعاملة بصورة منتظمة وإنه يمكن تبديل وتنظيم فوهة الرش بواحدة أخرى تلائم عملية الرش.

ت– المرشة ذات القرص الدوار Spinning Disc Hand Sprayer : هذه المرشة لا يستخدم فيها الماء في أغلب الأحيان وهي خفيفة الوزن ذات خزان بسعة 1–2 لتر تركب على فوهته مرشة ذات محرك يعمل بالبطارية ويعمل هذا المحرك على دوران القرص بسرعة كبيرة مما يعمل على تجزئة سائل الرش إلى قطرات دقيقة تخرج بشكل ضباب (الشكل 7) تستخدم مثل هذه المرشات في البيوت البلاستيكية والحقول الصغيرة.

ث– المرشة ذات المكبس المنزلق Slide Pump Sprayer : وهي مرشة يدوية صغيرة تشبه التليسكوب في تصميمها وفي طرف المكبس توجد فوهة الرش والطرف الآخر يوضع في إناء يحوي سائل الرش لتشغيلها وهي تولد ضغطاً يصل إلى12.7 كغم/سم2 وتستخدم في رش نباتات الزينة والأشجار الصغيرة (الشكل 8).

2- **المرشات الكتفية Knapsack Sprayer** : وتحمل على الكتف أو الظهر بواسطة أحزمة أو حمالات وتتسع لـ 10–30 لتر وتعمل ميكانيكياً أو بواسطة محرك ، يحتوي خزانها على مقلب ميكانيكي أو هيدروليكي ، هذه المرشات تنتج ضغط على سائل الرش يتراوح بين 5.6–12.7 كغم/سم2 وهي ملائمة لأعمال رش الحدائق والحقول الصغيرة.

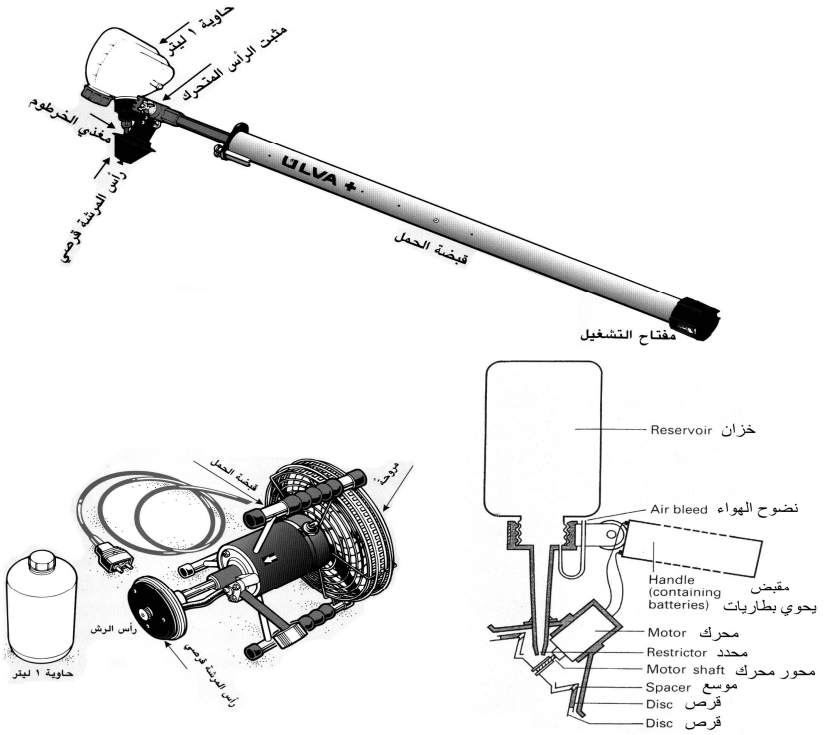
3- **المرشات المحمولة على عجلات Wheelbarrow Sprayer** : هذه المرشات تكون أكبر حجماً ووزناً من المرشات اليدوية أو تلك المحمولة على الكتف حيث يتراوح حجم خزان الرش فيها بين 25–100 لتر ويحتوي على مقلب ميكانيكي أو هيدروليكي ، لذلك فهي تحمل على عجلات لكي تسهل عملية نقلها وتقع في مجموعتين :

آ – مرشات محمولة على عجلات تعمل يدوياً.

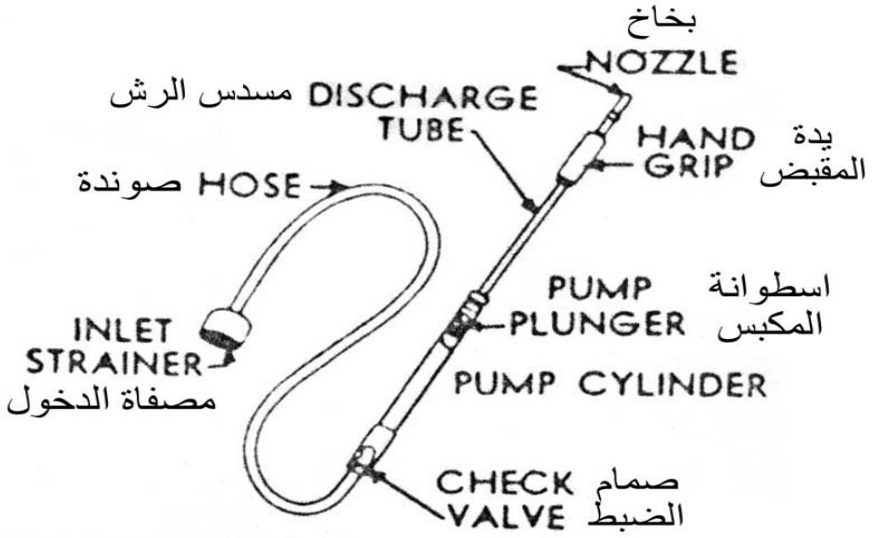
ب– مرشات محمولة على عجلات تعمل بمحرك.

إن المجموعة الأولى من هذه المرشات لم تعد في الاستخدام لما تحتاجه من جهد. أمـــا المجموعـــة الثانيـــة فلازالت في الاستخدام.

4– **المرشات المحمولة على الـــساحبات Tractors Mounted Sprayer :** وهي مرشات ذات أحجام كبيرة ومختلفة ، سعة خزاناتها تتراوح بين 250–1000 لتر وتستخدم للأغراض الزراعية المختلفة ولهذه المرشات مضخات ترددية Reciprocating pump تنتج ضغطاً على سائل الرش يتراوح بين 2–28 كغم/سم2 ، هذه المرشات تستمد قوتها من الجرار الزراعي المرتبطة به أو من محرك خاص بها ، ومن هذه المرشات مـــا يأتي :



الشكل (7) أجزاء وأنواع المرشات ذات القرص الدوار اليدوية (عن Mathews، 1979)



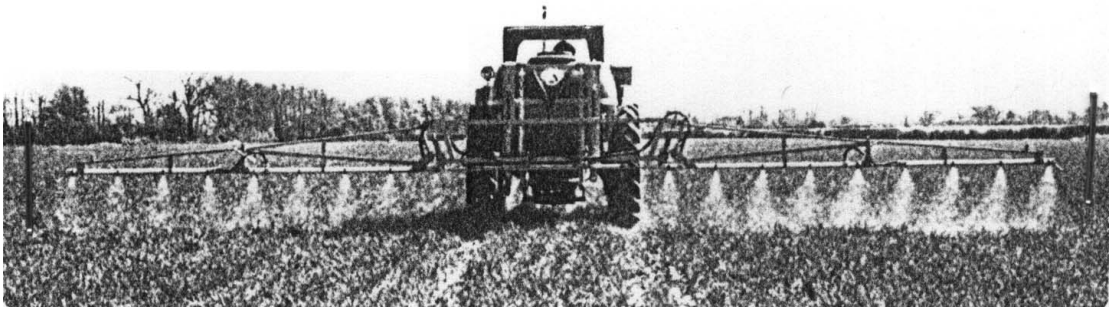
الشكل (8) المرشة اليدوية ذات المكبس المنزلق (عن الجابري ، 1987)

آ – المرشات الهيدروليكية ذات الأغراض المتعددة.

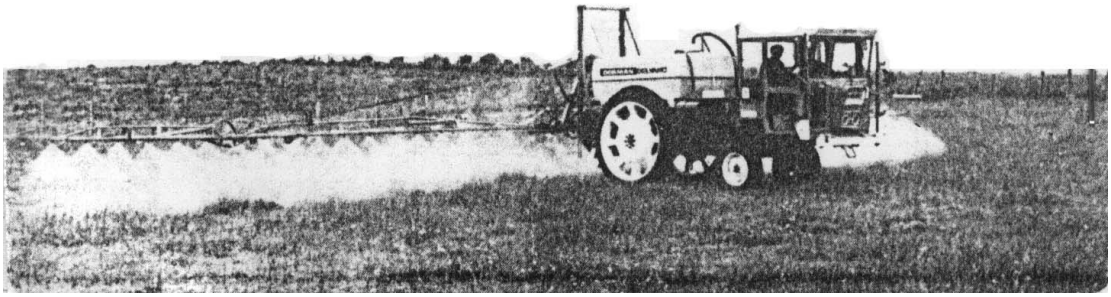
ب– المرشات الحقلية ذات الحجم والضغط الواطئ (الشكل 9).

ت– المرشات الحقلية ذات الحجم والضغط العالي (الشكل 10).

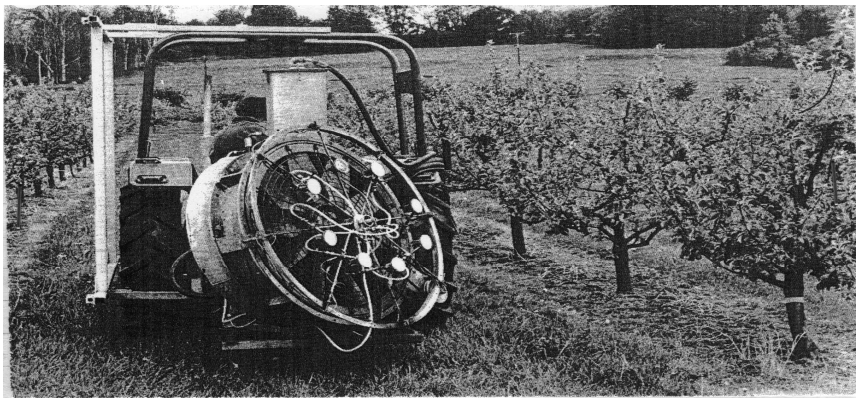
ث– المرشات الهوائية Air Sprayers : وتسمى هذه المرشات بأسماء متعددة مثل نافخات الرذاذ Mist blowers أو مرشات السائل المركز Concentrated liquid sprayers والمرشات السريعة Speed sprayers وهي تستخدم تيار الهواء بسرعة عالية لحمل قطرات المركب الكيميائي السائل (المركز أو المخفف) وتستخدم المرشات المحمولة على الساحبات في معاملة أشجار الفاكهة والمحاصيل المزروعة على مروز (الشكل 11).



الشكل (9) المرشة ذات الحجم والضغط الواطئ (عن Mathews ، 1979)



الشكل (10) المرشة ذات الحجم والضغط العالي (عن Mathews ، 1979)



الشكل (11) مرشة هوائية محمولة على جرار زراعي (عن Mathews ، 1979)

التحضير لعملية الرش Preparation For Spraying

إن التهيؤ لعملية الرش يتطلب ما يأتي :

1- تهيئة الأدوات اللازمة لعمليات خلط المبيدات كالبراميل والصفائح والأواني البلاستيكية وأوعية القياس والملابس الواقية للعمل والكمامات وغيرها.

2- اختيار وتجهيز آلة الرش المناسبة للمساحة وللمحصول المستهدفين بعمليات الرش.

3- معايرة آلات الرش.

4- تخفيف المبيدات لتحديد التراكيز المناسبة للاستخدام. (Ware ، 1994)

إن النقطتين (1 و 2) قد تم التطرق إليهما في الصفحات السابقة من هذا الفصل ، لذا سيتم تناول موضوع معايرة آلات الرش وتخفيف المبيدات وكما يأتي :

معايرة المرشات الأرضية Ground Sprayers Calibration

من المعروف أن التوصيات التي يرد ذكرها في علامة مبيدات الآفات حول التراكيز أو الجرعات المناسبة لاستخدامها في رش ومعاملة المحاصيل والحقول وحيوانات المزرعة المختلفة تكون بثلاثة صيغ وهي :

أضف 2 مل من المركب لكل لتر ماء ، أو أضف 2 مل من المادة الفعالة للمركب لكل لتر ماء ، أو استخدم هذا المركب بواقع 2/1 كغم أو 2/1 لتر/دونم.

إن الصيغة الأولى هي الصيغة المفضلة بالنسبة للمزارعين والعاملين في مجال المبيدات وذلك لسهولة تجهيز محلول الرش بالتركيز المطلوب.

مثال : لمكافحة الاكاروسات نباتية التغذية يفضل استخدام المبيد اومايت Omite بواقع 2مل/لتر ماء أي بتركيز 0.002 وعليه إذا كان لدينا مرشة ظهرية يتسع خزانها لـ 15 لتر ماء فإننا سنضيف في الخزان 30 مل من المبيد مضافاً إليه 14.970 لتر ماء أما إذا كانت المرشة من نوع الهولدر المحمول على عجلة والتي يتسع خزانها لـ 100 لتر فإننا سنضيف لهذا الخزان 200 مل من المبيد + 99.8 لتر ماء وبذلك نحصل على التركيز 0.002.

أما بالنسبة للصيغة الثانية والخاصة بحساب التركيز على أساس نسبة المادة الفعالة في المركب فيمكن توضيحها في المثال التالي :

مثال : لمكافحة البق الدقيقي على الحمضيات توصي علامة المبيد بالملاثيون 50% Malathion برش الحشرة بتركيز 0.002 محسوب على أساس المادة الفعالة باستخدام مرشة الهولدر التي يتسع خزانها لـ 100 لتر.

الحل :

كمية المبيد التجاري (سم^3 أو غم)	كمية المادة الفعالة (سم^3 أو غم)
100	50
س	100

إذاً س = 200 سم^3 أو غم نحتاج من مبيد الملاثيون لإضافته إلى 99.8 لتر ماء للحصول على التركيز 0.002 مادة فعالة ، أي أننا يجب أن نضيف 200 غم من مبيد الملاثيون 50% إلى 99.8 لتر ماء

أما إذا كانت التوصية الواردة في العلامة تستخدم الصيغة الثالثة وهي 2/1 كغم أو 2/1 لتر من المركب للدونم ، فإن تحقيق ذلك يتطلب معايرة أجهزة الرش وذلك لمعرفة ما يأتي :

1- المساحة التي يمكن رشها بخزان واحد بأي من أجهزة الرش وهذا يتطلب تحديد معدل أداء المرشة ، سرعة المرشة المحمولة.

2- معدل كمية المبيد المستخدمة لكل خزان.

3- الوقت الذي يستغرقه العمل لتفريغ خزان واحد.

إن استخدام مبيدات الآفات بمعدل يفوق المعدلات الموصى بها لرش أو معاملة مساحة معينة فإن المحاصيل أو الأهداف المعاملة في هذه الحالة سوف تتأثر سلباً وقد تموت أما إذا تم استخدامه بمعدلات أقل فعندئذ تكون

النتائج غير مرضية وفي كلتا الحالتين فقد يذهب الوقت والمال والجهد المصروف والأرباح المنتظرة جميعها هدراً. لذلك فإن معايرة المرشة يهدف إلى تحديد كمية المبيد التي يجب وضعها في خزان المرشة لتوزيع 2/1 كغم أو 2/1 لتر من المركب الكيميائي للدونم الواحد. خاصة وإن هناك تباين في سعة خزانات المرشات المختلفة والتي تتراوح ما بين 5–5000 لتر. وفيما يأتي بعض الأمثلة لمعايرة أدوات وأجهزة الرش :

1- معايرة المرشة الظهرية Knapsack Sprayer Calibration

تملأ المرشة بكمية معلومة من الماء ثم يضغط المكبس لتوليد الضغط على السائل إلى الحد الملائم وفي المرشات التي تحوي مقياس للضغط (Gauge) مدرج من صفر–10 كغم/سم2 فمن السهولة معرفة الضغط في المرشة وجعله ثابتاً في أثناء العمل ويضغط المكبس عدة مرات عندما يقل الضغط بداخل المرشة ويبدأ القائم بعملية الرش في تنظيم فوهة الرش لتعطي الصورة الصحيحة من مخروط الرش في أثناء العمل وبعد معاملة الأشجار أو الأرض الزراعية الموجود فيها المحصول أو الأدغال بما تحويه المرشة من ماء يتم حساب المساحة المعاملة أو عدد الأشجار المعاملة ، ويتم حساب معدل أداء المرشة باللتر/دونم أو محلول الرش باللتر/شجرة ويفضل تكرار العملية عدة مرات وحساب معدل أداء المرشة بصورة عامة وكما في المثال التالي :

قام سبعة أشخاص باستخدام سبع مرشات ظهرية يحوي كل منها على 10 لتر ماء لتقدير كمية محلول الرش اللازم لمعاملة دونم واحد مزروع بالطماطة وكانت النتائج كما في الجدول (1).

إن التباين في المساحة المرشوشة بنفس كمية الماء (10 لتر) يرجع إلى التباين في دقة القائم بعملية الرش واختلاف الضغط المستعمل أثناء العمل وتنظيم فوهة الرش ، كذلك يجب أن لا ننسى نوع المحصول ومرحلة النمو.

ولحساب كمية الماء اللازم لرش مساحة دونم = 2500م^2 x متوسط كمية محلول الرش / م^2

2500 × 0.066 = 165 لتر ماء/دونم وعليه فإنه يمكن إضافة 2/1 لتر من المبيد إلى 165 لتر ماء. فإذا كان خزان الرش للمرشة الظهرية يتسع لـ 15 لتر ، فإن عدد خزانات الرش اللازمة لتغطية مساحة مقدارها دونم = 15/165 = 11 خزان.

الجدول (1) نتائج استخدام سبع مرشات ظهرية لتقدير كمية محلول الرش لمعاملة دونم واحد

الأشخاص	كمية محلول الرش في المرشة (لتر)	مساحة الأرض المعاملة (م^2)	كمية محلول الرش / م^2
1	10	95	0.105=95/10
2	10	106	0.095
3	10	118	0.085
4	10	90	0.111
5	10	100	0.1
6	10	125	0.08
7	10	109	0.092
المتوسط	10	74.3	0.066

2- معايرة مرشة الهولدر Holder Sprayer Calibration

وهي مرشة تعمل بقوة المحرك ويتسع خزانها إلى 100 لتر ومقياس الضغط فيها مدرج من صفر– 50 كغم/سم2 ، ولغرض معايرتها يوضع فيها كمية معلومة من الماء وتشغل ثم ينظم الضغط على 25 كغم/سم2 عند رش أشجار الفاكهة ثم تنظم فوهة الرش من قبضة مسدس الرش في أثناء معاملة الأراضي أو الأشجار وبعد انتهاء الماء يحسب معدل أداء المرشة وكما في المثال التالي :

لتقدير كمية محلول الرش اللازم لمعاملة أشجار حمضيات بعمر خمس سنوات تم وضع 100 لتر ماء في خزان المرشة وتشغيل محرك الهولدر عند ضغط 25 كغم/سم2 وكررت العملية ثلاث مرات لحساب معدل أداء المرشة وكانت النتائج كما في الجدول (2) :

الجدول (2) نتائج تقدير كمية محلول الرش اللازم لمعاملة أشجار الحمضيات

المكررات	كمية الماء للمرشة	عدد الأشجار المعاملة	كمية الماء لتر/شجرة
1	100	41	2.44=41/100
2	100	41	2.44
3	100	45	2.22
المتوسط	100	42	2.37

إذاً كمية الماء أو محلول الرش المطلوب لرش شجرة حمضيات واحدة بعمر 5 سنوات = 2.37 فإذا كان في الدونم الواحد 145 شجرة حمضيات فإن كمية الماء اللازمة لرشها= 145 × 2.37 لتر = 343.65 لتر ماء ومن ثم يضاف 2/1 لترمن المبيد إلى كمية الماء المحسوبة.

3- معايرة المرشة الحقلية الكبيرة Large Field Sprayer Calibration

لتحديد معدل تصريف المرشة (لتر/دقيقة) تملأ المرشة بالماء وتشغل وينظم الضغط الملائم ثم تسحب بالجرار الزراعي وبالسرعة المناسبة على أرض الحقل المراد معاملته ويجمع محلول الرش الناتج من فوهة رش واحدة ولمدة دقيقة واحدة بواسطة وعاء بلاستيكي مدرج لمعرفة كمية الماء باللتر الخارجة من فوهة رش واحدة خلال دقيقة وتضرب الكمية في عدد فوهات الرش للمرشة والناتج يمثل معدل تصريف المرشة محسوبة باللتر/دقيقة.

إن معدل تصريف أو أداء المرشة يتغير تبعاً لتغيير حجم فوهات الرش وضغط المرشة أو سرعة سير العجلة أو الساحبة للمرشة على أرض الحقل ولأجل حساب معدل سرعة الجرار الزراعي الحامل أو الساحب للمرشة يمكن استخدام المعادلة التالية :

$$\text{السرعة كم/ساعة} = \frac{41 \text{ (معامل ثابت)} \times \text{معدل تصريف المرشة (لتر/دقيقة)} \times \text{تركيز محلول الرش}}{\text{عرض مجال الرش} \times \text{كمية المبيد المستعمل (كغم/دونم)}}$$

مثال : لديك مرشة حقلية معدل تصريفها 7.5 لتر/دقيقة وترغب في رش محلول تركيز 2% لأحد المركبات الكيميائية وإن عرض مجال الرش 20 م ومعدل استخدام المبيد 1.5 كغم للدونم فما هي سرعة سير العجلة الحاملة للمرشة ؟

$$\text{السرعة كم/ساعة} = \frac{41 \times 7.5 \times 2}{20 \times 1.5} = \frac{615}{30} = 20.5 \text{ كم/ساعة}$$

أما عندما يتطلب الأمر رش مروز أو خطوط الزراعة فقط وعدم رش المساحات بين المروز لأنها غير مزروعة وفي مثل هذه الحالة فإن جزءاً من الحقل سوف يعامل بالفعل وليس جميع الحقل ولأجل حساب كمية محلول الرش على المروز باللتر/دونم يمكن إتباع المعادلة التالية :

$$\text{كمية محلول الرش على المروز (لتر/دونم)} = \text{عدد الألتار للدونم} \times \frac{\text{عرض مجال الرش على المروز (سم)}}{\text{المسافة بين المروز (سم)}}$$

مثال : إذا كنت ترغب في رش مروز عرضها 35 سم والمسافة بين المروز هي 50 سم علماً أن معدل أداء المرشة للدونم الواحد هو 250 لتر/دونم ، فما هي كمية محلول الرش اللازمة لرش المروز الموجودة في الدونم ؟

$$\text{كمية محلول الرش على المروز (لتر/دونم)} = 250 \times \frac{25}{50} = 125 \text{ لتر/دونم}$$

وهذا يعني أن نصف الحقل يعامل وأن كمية محلول الرش هي 125 لتر/دونم.

4- معايرة المرشات نافخات الرذاذ Air-Blast Sprayers Calibration

بعد ملئ خزان المرشة الهوائية بالماء فقط فإنه لابد من تحديد سرعة الجرار (كم/ساعة) وعدد الدونمات التي يمكن معاملتها بالساعة ومعدل تصريف المرشة بالدقيقة. إن تحديد سرعة سير المرشة يتطلب معرفة المسافة الفاصلة بين الأشجار وعدد الأشجار التي يجتازها الجرار بالدقيقة الواحدة وكما في المثال التالي :

إذا كانت المسافة الفاصلة بين الأشجار هي 6 أمتار وعدد الأشجار التي يجتازها الجرار بالدقيقة الواحدة هي 8 أشجار ، فما هي سرعة سير المرشة (كم/ساعة) ؟

$$\text{سرعة سير المرشة (كم/ساعة)} = \frac{\text{المسافة بين الأشجار} \times \text{عدد الأشجار التي يجتازها الجرار/دقيقة}}{88}$$

$$= \frac{6 \times 18}{88} = \frac{108}{88} = 1.23 \text{ كم/ساعة}$$

ولتحديد عدد الدونمات التي يمكن معاملتها في الساعة فإنه يمكن إتباع المعادلة التالية:

$$\text{الدونمات المعاملة/الساعة} = \frac{\text{المسافة بين الأشجار} \times \text{سرعة المرشة (كم/ساعة)} \times 6}{100}$$

وعليه فإنه إذا كانت سرعة المرشة 1.23 كم/ساعة والمسافة الفاصلة بين الأشجار هي 6 م فإن عدد الدونمات التي يمكن معاملتها بالمرشة في الساعة الواحدة هي :

$$\text{دونم / ساعة} = \frac{6 \times 1.23 \times 6}{100} = 0.44 \text{ دونم/ساعة}$$

أما إذا كان رش الأشجار من الجهتين فإن المساحة المعاملة ستكون :

$$\text{دونم / ساعة} = \frac{6 \times 1.23 \times 12}{100} = 0.88 \text{ دونم/ساعة}$$

ولتحديد معدل تصريف المرشة أي عدد الألتار/دقيقة فإنه لابد من معرفة عدد الألتار من محلول الرش لمعاملة دونم واحد وسرعة الجرار أو المرشة (كم/ساعة) والمسافة الفاصلة بين الأشجار ، وباستخدام المعادلة التالية :

$$\text{عدد الألتار/دقيقة} = \frac{\text{عدد الألتار/دونم} \times \text{سرعة الجرار (كم/ساعة)} \times \text{المسافة بين الأشجار}}{1000}$$

وعليه فإنه إذا كنت ترغب في رش 500 لتر من محلول الرش/دونم وأن سرعة الجرار أو المرشة كانت 2 كم/ساعة والمسافة الفاصلة بين الأشجار 6 م ، فما هو معدل تصريف المرشة بالدقيقة عند رش الأشجار من جهة واحدة وجهتين ؟

$$\text{الرش من جهة واحدة (لتر/دقيقة)} = \frac{6 \times 2 \times 500}{1000} = 6 \text{ لتر/دقيقة}$$

$$\text{الرش من جهتين (لتر/دقيقة)} = \frac{(6 \times 2 \times 500)2}{1000} = 12 \text{ لتر/دقيقة}$$

مما سبق يتبين أن معايرة المرشات لتحديد معدل أداء كل مرشة ومعرفة كمية الماء اللازمة لرش مساحة محددة من الحقل هي مسألة مهمة لتحديد كمية المبيد التي ينبغي وضعها في المرشة.

تخفيف المبيدات Pesticides Dilution

هنالك العديد من المعادلات والعلاقات الرياضية التي يمكن استخدامها لحساب تراكيز ومعدلات التخفيف للوصول إلى تراكيز معينة من المبيدات لاستخدامها في الحقل. إلا أن الملاحظ على هذه المعادلات والعلاقات صعوبة حفظها بسبب كثرتها أولاً وبسبب كثرة الرموز الداخلة في تركيبها ثانياً ، إضافة إلى الإشكاليات المتعلقة بتحديد ملائمة المعادلة المطلوبة لحل المسألة. وتداركاً لذلك فقد تم إيجاد معادلة واحدة مشتقة من جميع هذه المعادلات ويمكن تطبيقها بمرونة على جميع المسائل ، وحسب معطيات السؤال ، بالإضافة إلى سهولة حفظها. والمعادلة هي :

(ح1 × م1 × ث1) + (ح2 × م2 × ث2) = ح ن × م ن × ث ن.

حيث أن :

ح = حجم (أو وزن) المادة او المبيد المضاف حسب الحالة.

م = النسبة المئوية للمادة او المبيد .

ث = الكثافة النوعية (أو الوزن النوعي) للمادة .

ن = حجم الخليط النهائي.

إن المرونة في هذه المعادلة تتمثل بالآتي :

1- إذا لم تذكر الكثافة النوعية (أو الوزن النوعي) للمادة فعند ذلك تعتبر مساوية للكثافة النوعية للماء (وتساوي واحد) .

2- عندما لا يكون هنالك خلط لمواد والاقتصار على التخفيف ، فيحذف الجزء الثاني من الطرف الأيمن للمعادلة ، وعندها ستصبح المعادلة أكثر بساطة ، وكما يأتي :

(ح1 × م1 × ث1) = ح ن × م ن × ث ن

3- يمكن زيادة مكونات الطرف الأيمن من المعادلة فمثلا يمكن إضافة (ح1^3× م1^3× ث1^3)... الخ وحسب عدد المواد المراد خلطها.

علماً بأن الوحدات الوزنية أو الحجمية تكون متناظرة دائما ، فعندما نستخدم غرامات فان الذي يصاحبها وحدات الملليترات وعندما نستخدم وحدات الكيلوغرام فيجب أن يصاحبها وحدات اللتر.

وفيما يأتي بعض الأمثلة التي تم حلها بالطرائق الخاصة وبالطريقة الجديدة (الموحدة) :

1- حساب النسبة المئوية للمبيد في التخفيف النهائي

مثال : احسب النسبة المئوية لمبيد البريمور في سائل الرش النهائي المجهز بإضافة 2 كغم من مسحوق البريمور تركيز 50% القابل للبلل إلى 500 لتر من الماء.

الحل بالطريقة الشائعة :

$$\text{النسبة المئوية للمبيد في التخفيف النهائي} = \frac{\text{وزن المبيد المركز} \times \% \text{ للمادة الفعالة}}{\text{حجم سائل الرش المخفف والنهائي}}$$

$$= \frac{2 \times 50}{500} = \%0.2$$

الحل بالطريقة الموحدة :

(ح1 × م1 × ث1) = ح ن × م ن × ث ن

2 × 50 × 1 = (500 + 2) × م ن × 1

م ن= 0.1992%

وهي نتيجة أكثر دقة من نتيجة الحساب بالطريقة الشائعة ، ويمكن تحقيق صحة ذلك من خلال القانون العام :

النسبة المئوية = الجزء × 100 / الكل

= (وزن المبيد × نسبته) × 100 / (وزن المبيد + وزن المذيب)

= (2 × 0.5) × 100 / (2 + 500) = 0.1992%

حيث في القانون الشائع لا يعتبر المحلول النهائي خليط من (المبيد +المذيب) وإنما اعتبره حجم المذيب فقط وهذا هو الخطأ في الطريقة الشائعة.

2- حساب وزن المبيد المركز المطلوب

مثال : ماهي كمية مبيد السيفين تركيز 85% اللازمة لتحضير 200 لتر من سائل الرش المخفف من مبيد السيفين المجهز بصورة مسحوق قابل للبلل ، بحيث يكون تركيز السيفين النهائي 0.2 %ؤ .

الحل بالطريقة الشائعة :

وزن المبيد اللازم (كغم) = حجم سائل الرش (لتر) × % للمبيد بعد التخفيف / % للمادة الفعالة في المبيد

وزن مبيد السيفين 85% المطلوب = 200 × 0.2 / 85 = 0.47 كغم

الحل بالطريقة الموحدة :

و1 × م1 × ث1 = ح ن × م ن × ث ن

و1 × 85 × 1 = 200 × 0.2 × 1

و1 = 200 × 0.2 × 85/1 × 1 = 0.47 كغم وزن مبيد السيفين المطلوب

3- تخفيف المحاليل على أساس معدل الحجوم

مثال : محلول مركز من مبيد Decis تركيزه 25% مذاب في مذيب عضوي فإذا كانت كثافة هذا المحلول 1.2 ومطلوب تخفيفه بواسطة كيروسين كثافته 0.78 للحصول على محلول يكون تركيز الـــ Decis فيــه 1%. احسب معدل التخفيف بالحجوم.

الحل بالطريقة الشائعة :

س= (م-1) × ث1/هـــ × ث2

حيث أن :

س = عدد أجزاء الحجوم من السائل المستخدم في التخفيف والتي تضاف إلى كل جزء واحد بالحجم من محلول المبيد المركز.

م = النسبة المئوية للمبيد في المحلول المركز (نسبة المادة الفعالة).

ث1 = كثافة محلول المبيد المركز.

هـــ = النسبة المئوية للمبيد في السائل النهائي بعد التخفيف.

ث = كثافة السائل المستخدم في التخفيف.

س= (25-1) × 1.2 / 1 × 0.78 = 36.9 جزء بالحجم.

أي أنه يضاف 36.9 جزء بالحجم من الكيروسين إلى كل جزء بالحجم من مركز المبيد Decis الذي يحتــوي 25% وذلك للحصول على مخفف منه تركيزه 1%.

الحل بالطريقة الموحدة :

ح1 × م1 × ث1 = ح ن × م ن × ث ن

نفترض أننا نأخذ من المبيد (واحد) حجم.

وحجم الخليط النهائي = (س) حجم

نحسب كثافة المحلول النهائي كما يأتي :

الفرق بين كثافة المبيد والكيروسين = 1.2 – 0.78 = 0.42

هذا المقدار يقسم على مجموع الحجمين = 0.42/س .

ثم يضاف ذلك إلى كثافة الكيروسين لتكون كثافة الخليط = (0.42 / س) + 0.78

إذن عند تطبيق المعادلة نحصل على :

(1 × 25 × 1.2) = س × 1 × ((0.42 /س) + 0.78

30 = 0.42 + 0.78 س

س= 37.9 حجم الخليط (المحلول النهائي)

إذن حجم الكيروسين = حجم المحلول النهائي – حجم المبيد

= 37.9 – 1 = 36.9 حجم المبيد

4- تخفيف المحاليل على أساس الوزن لوحدة الحجوم

مثال : مطلوب تجهيز 300 لتر من سائل الرش المخفف لمبيد السوميثيون بحيث يكون تركيز المبيد في السائل النهائي 0.3% وذلك باستعمال السوميثيون المركز القابل للاستحلاب والذي تركيز المبيد فيه 40% وكثافته النوعية 1.15 علما بان التخفيف سيتم بالماء.

الحل بالطريقة الشائعة :

س= هـ × ث2 × ح / (هـ × ث2) + (م – هـ) × ث1

حيث أن :

س= حجم محلول المبيد المركز

م = % للمبيد في المحلول المركز

هـ= % للمبيد في المحلول النهائي

ث1= الكثافة النوعية للمحلول المركز للمبيد

ث2= الكثافة النوعية للسائل المستخدم في التخفيف

ح= الحجم النهائي لسائل الرش بالالتار بعد إتمام التخفيف

إذن :

س= 0.3 × 1 × 300 / (1 × 0.3) + (0.3–40) × 1.15

س= 1.958 لتر

الحل بالطريقة الموحدة :

ح1 × م1 × ث1 = ح ن × م ن × ث ن

ح1 × 40 × 1.15 = 300 × 0.3 × 1

ح1= 1.956 لتر حجم المبيد المركز الذي يضاف ضمن حجم سائل الرش .

ملاحظة :

جميع التركيزات في الأمثلة السابقة حسبت على أساس النسبة المئوية ، أما لو أريد حسابها على أساس جزء بالمليون ppm فإننا نطبق العلاقة التالية :

التركيز (ppm) = التركيز % × 10000

فلو كان التركيز 5% مثلاً فإنه يعادل :

ppm =5 × 10000 = 50000 جزء بالمليون

كما يمكن استخدام نفس المعادلة للتحويل من ppm إلى النسبة المئوية ، فلو كان التركيز 10000 جزء بالمليون فإن التركيز كنسبة % = التركيز كجزء بالمليون / 10000

إذن التركيز % = 10000/10000 = 1%

5- حساب نسب وتراكيز مبيدات الأدغال

آ- **الأدغال المائية Aquatic Weeds:**لمعاملة الأدغال المائية بالمبيدات فإننا نحتاج إلى :

- معرفة نوع الدغل.
- النسبة الموصى بها من المبيد وقت المكافحة.
- كمية الماء أو المساحة المطلوب معاملتها.

تحسب المساحة السطحية للماء غير الجاري عادة بوحدات الايكر ، والذي يساوي (43560) قدم مربع. أما أيكر – قدم من الماء فانه يعني مسطح مائي مساحته واحد أيكر وعمقه واحد قدم والذي يساوي (43560) قدم مكعب من الماء (328012 غالون) أو (2722500) باوند.

أما الأدغال في المياه الجارية فيتم فيها حساب جريان الماء بشكل قدم مكعب/ثانية ، ويتم تقدير نسبة جريان الماء باستخدام سد Weir ومقياس Gauge أو تستخدم المعادلات التالية :

قدم^3/ثانية = معدل العمق (قدم) × معدل العرض (قدم) × معدل السرعة (قدم/ثانية)

ب- الأدغال الأرضية Terrestrial Weeds

في معظم مبيدات الأدغال يعبر عن المادة الفعالة Active ingredient (a.i) في مستحضر المبيد التجاري السائل بالوزن/الحجم. وان بعض مبيدات الأدغال وخاصة منظمات النمو تقارن على أساس مكافئ الحامض Acid equivalent (a.e) بدلا من استخدام المادة الفعالة في إجراء الحسابات لمعرفة كمية المبيد التجاري اللازم إضافته إلى الماء لعمل محلول الرش. ويعرف مكافئ الحامض بأنه كمية المادة الفعالة الموجودة بشكل حامض طليق في مبيد الأدغال المركز المستحضر من الأملاح أو الاسترات. إن مكافئ الحامض في المبيد المركز تكون دائما نسبته اقل من محتوى المادة الفعالة في المستحضر التجاري ، ما لم تكن المادة الفعالة هي بالأصل حامض حيث أن الفرق بينهما يعتمد على الأوزان الجزيئية للحامض والأملاح أو الاستر في المبيد التجاري. فمثلا :

الوزن الجزيئي لمبيد الأدغال MCPA = 200.5

الوزن الجزيئي لـ ملح الصوديوم – MCPA = 222.5

فإذا كان لدينا مستحضر من ملح الصوديوم – MCPA تركيز المادة الفعالة فيه 22.2% وزن/ حجم فان هذا المستحضر يحتوي فعلا على 20% مكافئ الحامض ، وكالاتي:

%لمكافئ الحامض=الوزن الجزيئي للمبيد×تركيز المادة الفعالة/الوزن الجزيئي لملح الصوديوم

= 200.5 × 22.2 / 222.5 = 20%

وقد يمكن تعيين مكافئ الحامض من علامة المبيد التجاري ، فمثلاً علامة المبيد 2,4-D استر تشير إلى مكونات المستحضر التالية:

المواد الفعالة Active Ingredients (63.2%)

4 Dichlorophenoxy acetate acid butoxyethanol ester

المواد الخاملة Inert Ingredients (36.8%)

فالمبيد يحتوي على 63.2% مادة فعالة بالوزن أو 632 غم/لتر ، فإذا كان الوزن الجزيئي للحامض (2,4-D) يساوي 221 ولـ 2,4 D-ester يساوي 321.2 فما نسبة مكافئ الحامض بالوزن في المستحضر التجاري ؟

%لمكافئ الحامض=الوزن الجزيئي للحامض × % لتركيز المادة الفعالة/الوزن الجزيئي لـ ester

= 221 × 32.2 / 321.2 = 43.48%

وفي بعض الأحيان تذكر في علامة المبيد معلومات عن الأملاح أو الاسترات وقد لا يذكر شيء عن مكافئ الحامض. ففي هذه الحالة تؤخذ المعلومات من المصادر الموثقة أو تشتق عند معرفة الأوزان الجزيئية للحامض وملحه أو الاستر باستخدام العلاقة الرياضية التالية :

% لمكافئ الحامض=(الوزن الجزيئي للحامض–1) × 100/الوزن الجزيئي للملح أو الاستر

أما القانون العام لحساب كمية المبيد التجاري فهو :

كمية المبيد التجاري(سم^3 أو غرام) = المساحة(هكتار) × معدل استخدام المبيد(غم)/نسبة تركيز المادة الفعالة .

مثال : كم نحتاج من المبيد MCPA الذي يحتوي 400 غم /لتر ملح البوتاسيوم لرش قطعة ارض مساحتها 80 م^2 إذا كان معدل استخدام المبيد 0.7 كغم مكافئ الحامض/ هكتار ، وان الأوزان الجزيئية للحامض والملح تساوي 201 ، 240 على التوالي.

كمية المبيد المطلوب(سم^3) = المساحة (هكتار) × معدل استخدام المبيد (غم) / نسبة تركيز المادة الفعالة.

أو = المساحة (هكتار) × معدل استخدام المبيد (غم) / % لتركيز مكافئ الحامض (% لمكافئ الحامض × % لملح المبيد) .

% لمكافئ الحامض = (201 − 1) × 100 / 240 = 83.33

إذن كمية المبيد المطلوب = (100/0.4 × 83.33) / (700 × 10000/80) = 16.8سم^3 من المبيد نحتاج لرش مساحة مقدارها 80 م^2.

حساب الكمية المطلوبة من مبيد الأدغال السائل

مثال : كم نحتاج من المبيد Fusilade مستحلب مركز يحتوي على 250 غم مادة فعالة / لتر لرش خمسة ألواح من فول الصويا قياس 1.5 × 8 م إذا كان معدل استخدام المبيد 0.35 كغم مادة فعالة/هكتار ؟

كمية المبيد المطلوب = المساحة (هكتار) × معدل استخدام المبيد(غم) / نسبة تركيز المادة الفعالة في المبيد التجاري (غم/لتر) .

= 5 × 1.5 × 8 / 10000 × 350 / 250 / 1000 =0.2/2.1=8.4 سم^3 مبيد نحتاج

مثال آخر : كم نحتاج من المبيد Treflan مستحلب مركز يحتوي 480 غم مادة فعالة /لتر لرش أربعة ألواح من القطن قياس 3 × 10 م إذا كان معدل استخدام المبيد 0.75 كغم مادة فعالة /هكتار.

كمية المبيد المطلوب=المساحة(هكتار) × معدل استخدام المبيد(غم)/نسبة تركيز المادة الفعالة في المبيد التجاري (غم /لتر) .

= 4 × 3 × 10000/10 × 750 /1000/480 = 18.75 سم^3 من المبيد نحتاج

في معظم المرشات من نوع Knapsack يبقى قليل من محلول الرش بداخل خزان المرشة و أنابيب التوصيل لا يدفع بالضغط ، لذا يجب حساب هذه الكمية و إضافة كمية تساويها ويتم معرفة ذلك من خلال معرفة أداء المرشة . وتحسب تلك الكمية من خلال المعادلة التالية:

$$\text{كمية المبيد التجاري المطلوب (كغم)} = \frac{\dfrac{\text{حجم محلول الرش (لتر)}}{\text{(معدل اداء المرشة (لتر/ هكتار)}} \times \text{(معدل استخدام المبيد (كغم)}}{\text{نسبة تركيز المادة الفعالة}}$$

مثال : يراد معاملة قطعة صغيرة من الأرض بمبيد تركيزه 50% باستخدام مرشة ظهرية معدل أدائها 287 لتر/ هكتار ، ولمعاملة الأرض نحتاج 3 لتر محلول ومقدار ما يتبقى في القعر من محلول الرش 450 سم^3. ونرغب بإضافة 600 سم مكعب من الماء إلى الكمية المقررة لتعويض المتبقي في القعر ، والمبيد يستخدم بمعدل 2 كغم مادة فعالة .

الحجم الكلي لمحلول الرش = 3 + 0.6 = 3.6 لتر.

الكمية المطلوبة من المبيد = 287/3.6 × 2 /100/50=0.05 كغم (أي 50 غم) مبيد تجاري يخلط مع 3.6 لتر ماء لانجاز الرش.

عند خلط مبيدات الأدغال يراعى ما يأتي :

1- يحسب كمية كل مبيد بصورة منفصلة.

2- يخلطان في كمية من الماء وكأنهما مبيد واحد وليس على أساس كل واحد على حدة.

مثال : A و B مبيدان يراد خلطهما لمعاملة قطعة ارض مساحتها 480 متر مربع فإذا كانت نسبة المادة الفعالة في المبيدين 24% و70% على التوالي ومعدل الاستخدام 0.5 و1.5 كغم/هكتار على التوالي. فكم نحتاج من المبيدين ؟

كمية المبيد A = المساحة(هكتار) × معدل استخدام المبيد(غم) / نسبة تركيز المادة الفعالة في (غم/ هكتار)

= 480 /10000 × 500 /24/100 = 100 سم مكعب نحتاج.

كمية المبيد B = 10000/480 × 1500 /70/100 =102.8 سم مكعب نحتاج.

حساب الكمية المطلوبة من مبيد الأدغال الجاف

مثال : كم نحتاج من مبيد Gesaprim 80% مسحوق قابل للبلل لرش مساحة 250 متر مربع من حقل معين إذا كان معدل استخدام المبيد 3 كغم مادة فعالة / هكتار ؟

نستخدم نفس القانون أعلاه.

كمية المبيد = 10000/250 × 100/80/3000 = 93.75 غم.

الطريقة الثانية : الرش الجوي Aerial Spraying

لقد أصبح استخدام الطائرات في الأنشطة الزراعية أمراً شائعاً خاصة في عمليات مكافحة الآفات الزراعية المختلفة بواسطة الرش الجوي لمبيدات الآفات حيث تستخدم في هذه العمليات أنواع مختلفة من الطائرات الصغيرة ذات الأجنحة الثابتة والمتحركة وهناك العديد من العوامل التي تتحكم في نجاح الرش الجوي كصورة تجهيز المبيد ونوع أجهزة التوزيع وارتفاع الطائرة أثناء الرش والظروف الجوية السائدة وطبيعة السطح المعامل وغير ذلك من العوامل ، لذلك سنحاول في الصفحات اللاحقة تسليط الضوء على هذا الموضوع.

فوائد الرش الجوي Advantages Of Aerial Spraying

للرش الجوي العديد من الفوائد التي تشجع على استخدامه في المجال الزراعي والتي يمكن إجمالها فيما يأتي :

1- توفير آلات الرش الأرضية والقوى البشرية اللازمة لإجراء عمليات الرش إذ إن استخدام طائرة صغيرة يكفي لرش 900 دونم/يوم باستخدام خمسة عمال فقط ، بينما رش نفس المساحة يتطلب استخدام 80 مرشة تعمل بالمحرك و 950 عامل وعليه فإن استخدام الطائرة يوفر 99.5% من العمالة.

2- إن سرعة إجراء عملية الرش معناه سرعة القضاء على الآفة قبل انتشارها وتفاقم أضرارها.

3- إحكام الرقابة على عملية خلط المبيدات بالطريقة السليمة وبالتراكيز المقررة.

4- ضمان وصول الجرعات الموصى بها إلى المساحات المناسبة.

5- توزيع المبيد بانتظام على الأسطح المعاملة.

6- إمكانية رش المساحات المروية والتي يتعذر رشها بالمرشات الأرضية.

7- عدم تكسير النباتات أثناء الرش الأرضي.

8- استخدام المرشات الأرضية المحمولة أو المسحوبة على الجرار الزراعي يؤدي إلى ضغط التربة وزيادة صلابتها.

9- إن الرش في نهاية الموسم يتطلب استخدام جرارات خاصة ذات ارتفاعات تتناسب وارتفاع المحصول كما هو الحال في حقول الذرة.

10- إن حركة آلات الرش الأرضية في الحقول تساعد في نشر الآفات بين نباتات المحصول.

اختيار الطائرات للرش Choosing The Aeroplans

عند اختيار الطائرات للاستخدام في أعمال الرش الجوي لابد من مراعاة ما يأتي :

1- مراعاة طبوغرافية المنطقة التي ستعمل فيها الطائرات وكذلك طريقة توزيع ونوعية المحاصيل الزراعية المطلوب رشها وقد وجد أن أنسب الطائرات لظروف العراق هي تلك التي تتمتع بقدرة كبيرة على المناورة مثل الأنواع الصغيرة والمتوسطة الحجم نظراً لكثرة وجود العوائق.

2- مراعاة طبيعة المناخ في المنطقة لما يلعبه من دور في اختيار محركات الطائرات التي تناسب المنطقة إذ أن أداء محركات الطائرات في الأجواء الحارة يختلف عن أدائها في المناطق الباردة.

3- إن السرعة المطلوبة أثناء الرش تتراوح عادة بين 90-160 كم/ساعة ، وتفضل السرعات المتوسطة والمنخفضة لضمان انتشار المبيد بالاتساع المطلوب لعرض مجال الرش وسهولة الإقلاع والهبوط في مسافات قصيرة بحيث لا تحتاج إلى مهبط كبير ، إضافة إلى ضمان رش المبيد بالكفاءة والجرعة المطلوبة.

4- أن تكون أجهزة القيادة والمحرك وتصميم الطائرة ذات كفاءة عالية حتى تعطي أداءً عالياً مع سهولة المناورة.

5- أن يكون تصميم الجناح من النوع المنخفض حتى لا يضطر الطيار إلى الطيران على ارتفاع أكثر انخفاضاً.

6- أن يكون تصميم المحرك من النوع الذي تسهل صيانته كما يجب أن يكون تصميم هيكل الطائرة من نوع يوفر الحماية للطيار.

7- أن يكون خزان المبيد ذا سعة كبيرة لا تقل عن 500 لتر من محلول المبيد حتى تكون الطائرة ذات كفاءة عالية لرش مساحات كبيرة في طلعة واحدة.

8- يرتبط طراز الطائرة المستخدمة ارتباطاً وثيقاً بمساحة الأرض وخاصة في البلدان التي تزرع فيها المحاصيل بمساحات محدودة قد لا تزيد عن 200 دونم وفي هذه الحالة يفضل استخدام أو اختيار الطائرات الصغيرة والخفيفة ذات القدرة على المناورة وإذا ما زادت المساحة المزروعة فيفضل استخدام الطائرات المتوسطة والكبيرة الحجم.

أنواع الرش الجوي Types of Aerial Spraying

يمكن تقسيم الرش الجوي بحسب نوع أجهزة الرش المستخدمة في الطائرات إلى نوعين هما :

أولاً : الرش الجوي باستخدام النوزلات التقليدية

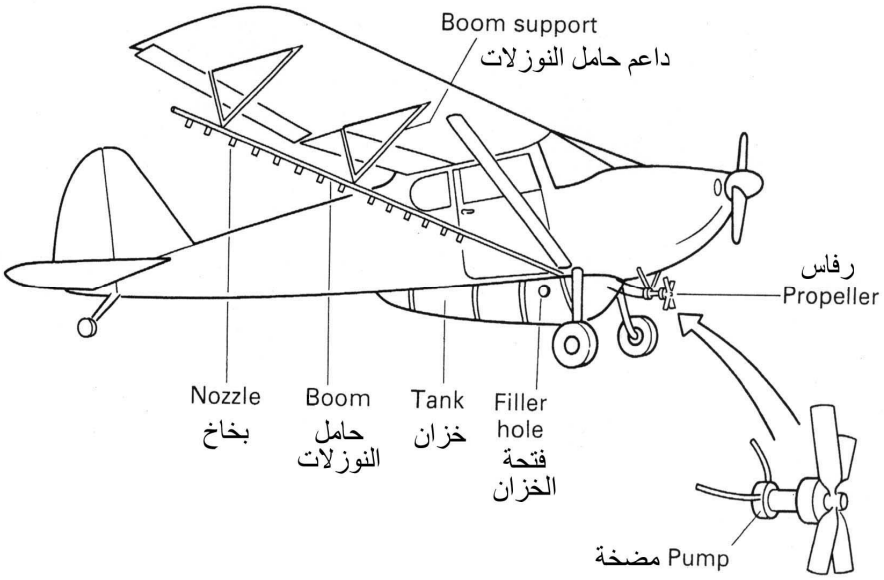
Aerial Spraying By Conventional Nozzles

وفي هذا النوع من الرش يتراوح حجم القطرات التي تخرج من النوزلات التقليدية بين 10-2000 مايكرون فإذا أريد تغطية كل سم2 من السطح بـ 100 قطرة أو جزء فإن الكمية المطلوبة من محلول الرش لتغطية هكتار واحد تتباين تبعاً لحجم القطرات وكما في الجدول التالي :

الجدول (3) العلاقة بين حجم القطرات وكمية المحلول اللازم بالألتار لتغطية الهكتار

حجم القطرات (مايكرون)	كمية المحلول المطلوبة بالامتار لتغطية هكتار على أساس 100 قطرة/سم2
60	1.131
80	2.681
100	5.236
200	41.88
300	141.370
400	335.100

ويتضح من الجدول أن أحسن حجم قطرات هو 60 مايكرون من حيث الكلفة إلا إنها خفيفة جداً لذلك فهي لا تستقر على السطح بسرعة وتتطاير بعيداً مع الرياح الخفيفة ولمسافة بعيدة إذ إن سرعتها في السقوط الرأسي 10.2سم/ثانية وإذا كانت قطرة ماء فإن فترة حياتها ستكون خمسة ثوان ومن ثم يجب أن تصل إلى الهدف بحيث تسقط فقط لمسافة 51 سم وإلا ستتبخر تماماً ولهذه الصعوبات يفضل استخدام قطرات ذات حجوم 400 مايكرون أو أكثر أي يجب رش 335.1 لتر/هكتار وهذا في غاية الكلفة ، لذلك يفضل في مثل هذا الرش استخدام القطرات بحجوم 150-250 مايكرون لرش 20-40 لتر/هكتار. مما سبق يتبين أن التحكم الدقيق في حجم قطرات الرش يعتبر من الأمور الأساسية المهمة لذلك فإن أي سائل يتبخر مثل الماء يعتبر غير مرغوب فيه. (الشكل 12)



الشكل (12) طائرة للرش الجوي باستخدام النوزلات التقليدية (عن Mathews ، 1979)

ثانياً : الرش الجوي باستخدام أجهزة التجزئة الدقيقة او المايكرونير Aerial Spraying By Micronair

وهو جهاز يقوم برش المبيدات المركزة السائلة الخالية من الماء إذ يقوم هذا الجهاز بتجزئة المبيدات المركزة إلى قطرات ذات أحجام دقيقة للغاية 50–150 مايكرون وذلك بفعل القوة المركزية الطاردة التي تتولد مع دوران الجهاز بسرعة هائلة ويوفر هذا الجهاز إمكانية السيطرة على حجم قطرات الرش عنها في حالة النوزلات ، ومن أهم مميزات هذا النوع من الرش ما يأتي :

1- لا يعتبر الماء حاملاً جيداً للمبيدات وذلك لأن كثير من المبيدات لا تذوب في الماء، كما أن سطح الهدف المعامل سواء كان جليد الحشرة أو بشرة النبات غير منفذة في العادة للماء ، مما يعيق من وصول المادة الفعالة إلى الهدف المطلوب (الشكل 13).

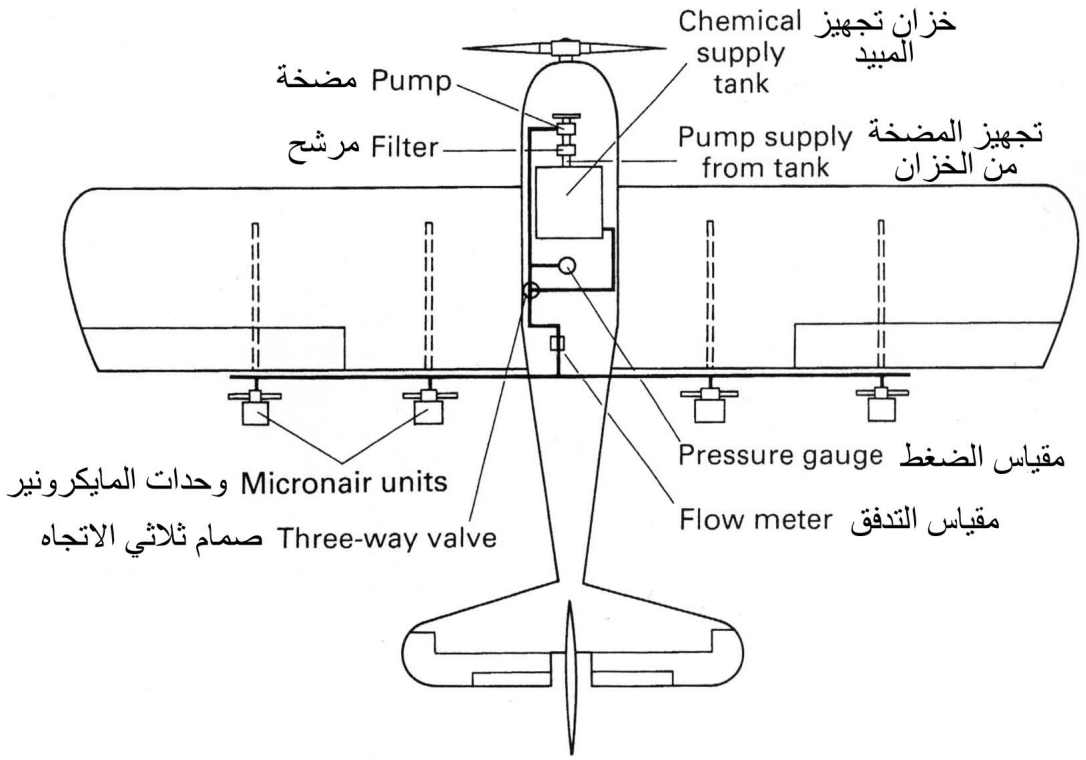
2- إن عدم استخدام الماء يجعل من عملية نقل المبيدات مسألة سهلة إضافة إلى توفير الوقت اللازم للرش إلى أكبر حد ممكن ، فضلاً عن إمكانية استعمال مواد أخرى حاملة غير قابلة للتطاير بدلاً من الماء والتي تمكن من إنتاج قطيرات صغيرة ذات أحجام ثابتة علاوة على ذلك فإن استعمال المستحضرات الزيتية تمكن المبيد من اختراق الطبقة السطحية للحشرة أو النبات.

3- يحقق الرش باستخدام جهاز المايكرونير دقة فائقة في توزيع المبيد ، بحيث يمكن التحكم في حجم قطرات المبيد وسرعة دفعها أثناء الطيران ، كما أن كمية المبيد التي تسقط على السطح المستهدف تفوق عدة مرات الكمية التي تقع على السطح بطريقة الرش العادي.

4- يتم الرش بسهولة في حالة المساحات الكبيرة حيث قد يمتد الشوط الواحد إلى عشرة كيلومترات.

5- إن نسبة التبخر بالنسبة للمبيدات المركزة معدومة تقريباً لخلوها من المياه ولأن مذيباتها ذات درجة غليان مرتفعة.

6- انخفاض تكاليف رش الدونم وذلك لانخفاض عدد الطائرات العاملة وما يترتب على ذلك من خفض للتكاليف ، إضافة إلى الاقتصاد في عدد المهابط.



الشكل (13) طائرة للرش الجوي باستخدام أجهزة المايكرونير (عن Mathews ، 1979)

متطلبات الرش الجوي Requirements For Aerial Spraying

إن عمليات الرش الجوي الناجحة تتطلب ما يأتي :

1- توفير الممرات الصالحة لصعود وهبوط الطائرات ويتوقف ذلك على نوع الطائرة المستخدمة ومنطقة العمل وقد أظهرت الدراسات أن الطائرات الصغيرة تحتاج إلى مهابط لا تبعد عن بعضها بأكثر من 20 كم وتكون أبعاد كل مهبط حوالي 500 م طول × 50 م عرض خالية من العوائق. أما بالنسبة للطائرات الكبيرة فيجب أن لا تبعد المهابط عن بعضها بأكثر من 50 كم.

2- تزويد المهابط بالصهاريج ووحدات الضخ لتزويد الطائرات بالوقود وكذلك توفير قطع الغيار اللازمة للطائرات مع وجود إمدادات كافية من الوقود والزيوت والمبيدات وآلات إطفاء الحريق ومواد إسعاف أولية وملابس خاصة للعاملين وأقنعة للوقاية من أخطار التسمم بالمبيدات.

3- توفير الفرق الأرضية المدربة والمخصصة لتزويد الطائرات بالوقود والمبيدات وكذلك عمال تثبيت الأعلام.

4- إعداد الخرائط المساحية : وتثبت في هذه الخرائط التجمعات السكانية ومساحات الأماكن التي سيتم رشها وتوضيح الطرائق الموجودة مثل أسلاك التليفونات وخطوط كهرباء الضغط العالي وأبراجها ، وكذلك توضيح الأماكن الممنوع رشها مثل المناحل وحقول الحيوانات.

معايرة المرشات الجوية Aerial Sprayers Calibration

قبل إجراء عملية المعايرة لحساب عدد الدونمات التي يمكن معاملتها بالدقيقة وحساب عدد الألتار من المبيد أو من محلول الرش التي يطلقها جهاز الرش بالدقيقة لابد من ملاحظة ما يأتي :

1- لابد من ربط حامل النوزلات (Boom) أو حامل المايكرونير Micronair بمسافة30-50 سم تحت الأجنحة وأن لا يزيد طوله عن ثلاثة أرباع طول الجناح.

2- في حالة استخدام النوزلات التقليدية يفضل أن تكون من النوع الذي يعطي رشاً مخروطياً مجوفاً بدلاً من النوع المروحي المسطح لكي يكون الرش منتظماً ويحدث أقل ما يمكن من الضرر للنوزلات عند استخدام محاليل المساحيق القابلة للبلل كما ينبغي أن تكون الفواصل بين النوزلات أو أجهزة المايكرونير متقاربة في المركز مقارنة بالأطراف.

3- لكي يكون ضياع رذاذ الرش المنجرف بالهواء أقل ما يمكن ينبغي مراعاة ما يأتي :

آ – أن يكون الطيران منخفضاً وعلى ارتفاع بين 2–3 م.

ب– يجب أن تكون فوهة الرش بعيدة عن طرف الجناح بمقدار 80–100 سم.

ت– يجب أن يبعد حامل النوزلات بمسافة 30–60 سم عن الأجنحة.

4– إن عرض مجال الرش Swath width يعتمد على ارتفاع الطائرة عن الأرض في وقت الرش وعلى سرعة الريح ونوع الطائرة ونوع المعدات التي تحملها ، وإن الجزء المحدد من عرض مجال الرش الفعلي عند إجراء عملية الرش يسمى مجال الرش المؤثر Effective swath width وعندما يعرف قياسه فإن معايرة معدات الرش تكون بسيطة وكما في المعادلات التالية :

$$\text{عدد الدونمات المعاملة / دقيقة} = \frac{2 \times \text{عرض مجال الرش المؤثر} \times \text{السرعة}}{1000}$$

$$\text{عدد الالتار / دقيقة} = \frac{2 \times \text{عرض مجال الرش المؤثر} \times \text{السرعة} \times \text{كمية محلول الرش/ دونم}}{1000}$$

الطريقة الثالثة : استخدام مساحيق التعفير والمحببات

Dusting Powder and Granules Application

تعد مساحيق التعفير والمحببات صورتان من الصور الجافة لتجهيز المبيدات ، ولمساحيق التعفير والمحببات العديد من المزايا والعيوب وكما يأتي :

مميزات استخدام مساحيق التعفير والمحببات:

1– عدم الحاجة إلى الماء لتخفيفها.

2– تستغرق وقتاً قليلاً نسبياً لتجهيزها للاستخدام.

3– احتياجها من العمال قليل.

4– أدوات استخدامها تحتاج إلى قوة محركة أقل مما تحتاجه أدوات الرش.

5– كلفة تعفير أو نثر المحببات تساوي ثلث تكلفة الرش.

6– مساحيق التعفير والمحببات أقل ضرراً للنباتات المعاملة من الرش.

7– مساحيق التعفير والمحببات أخف في الوزن من سوائل وماكينات الرش.

8– يمكن استخدام مساحيق التعفير والمحببات والنباتات مغطاة بقطرات الندى أو بعد سقوط المطر بقليل ، بينما تتطلب عملية المعاملة بالرش الانتظار حتى جفاف السطوح المراد معاملتها.

9– مساحيق التعفير والمحببات معدة للاستخدام مباشرة في الحقل.

10– استخدامها يقلل من احتمال الاشتعال الذي قد يصحب المركزات القابلة للاستحلاب المذابة في مذيبات عضوية سريعة الاشتعال.

11– أقل ضرراً على الكائنات الحية وخاصة النباتات لأن المذيبات العضوية الموجودة في صور التجهيز الأخرى تساعد على زيادة نفاذية المبيد وقد يتسبب ذلك في إحداث حروق للنباتات.

إن المميزات السابقة يجب أن لا تنسينا أن لمساحيق التعفير والمحببات بعض العيوب وكما يأتي :

1– انجراف مساحيق التعفير والمحببات إلى أماكن غير مستهدفة مع تيارات الهواء خاصة عند استخدام آلات التعفير والناثرات المحمولة على الجرار الزراعي أو استخدام الطائرات.

2– مساحيق التعفير والمحببات أكثر تكلفة من مواد الرش.

3– استخدام مساحيق التعفير والمحببات في بساتين الأشجار يكون أقل كفاءة من الرش.

4– في العديد من الحالات أظهرت الدراسات أن المكافحة بالرش أكثر كفاءة من المكافحة باستخدام مساحيق التعفير والمحببات.

أدوات التعفير ونثر المحببات Dusting and Granules Dispenser Equipments

وهي أدوات تعمل على توليد تيار من الهواء ميكانيكياً عن طريق استخدام اليد أو بقوة المحرك حيث يحمل الهواء مسحوق التعفير أو المحببات ويخرج من فوهة المعفرة أو الناثرة لمعاملة السطوح والمواد المستهدفة بالمعاملة.

إن المعفرات والناثرات أبسط تركيباً من المرشات وتتكون من الأجزاء التالية :

1- خزان أو مستودع المسحوق أو المحببات Dust or Granule Hopper : ويجهز خزانها عادة بمقلب ميكانيكي لكي يمنع تكتل المسحوق أو الحبيبات وينظم معدل انسيابيته من فتحة تقع في قاعدته تفصل عن طريق أنبوب إلى جهاز توليد التيار الهوائي.

2- جهاز توليد التيار الهوائي Blower Unit : وهو على نوعين مروحي أو منفاخي. ويعمل النوع المروحي على توليد تيار شديد من الهواء بواسطة المروحة فيما يعمل النوع المنفاخي ميكانيكياً باليد أو تحركه العجلات الحاملة للعفارة أو الناثرة أو بواسطة قوة المحرك على توليد تيار من الهواء لدفع المسحوق أو المحببات.

3- أنابيب التعفير أو النثر Delivery Tubes : وهو أنبوب أو أكثر من الأنابيب الموزعة للمسحوق أو المحببات وتقع في نهايتها فتحات التوزيع.

4- فوهات التعفير أو النثر The Nozzles : تقع الفوهة في نهاية أنبوب التعفير أو النثر وتكون بشكل كفة عريضة يخرج منها مسحوق التعفير أو حبيبات المبيد.

أنواع المعفرات والناثرات Types of Dusters and Dispensers

هناك عدة أنواع من المعفرات والناثرات ومنها ما يأتي :

1- المعفرة اليدوية ذات المكبس Plunger Type Duster : وتشبه مرشة الفليت من حيث الأساس وتتكون من اسطوانة مصنوعة من الصفيح جزئها الأمامي يمثل مخزن مسحوق التعفير وله غطاء محكم والجزء الخلفي عبارة عن اسطوانة يتحرك بداخلها المكبس ويفصل بين الجزء الأمامي والخلفي حاجز يخترقه أنبوب معدني يسمح بدخول الهواء فقط من المكبس إلى المخزن حيث يحمل ذرات المسحوق التي تخرج من أنبوب التعفير بشكل سحابة كثيفة من الغبار (الشكل 14).

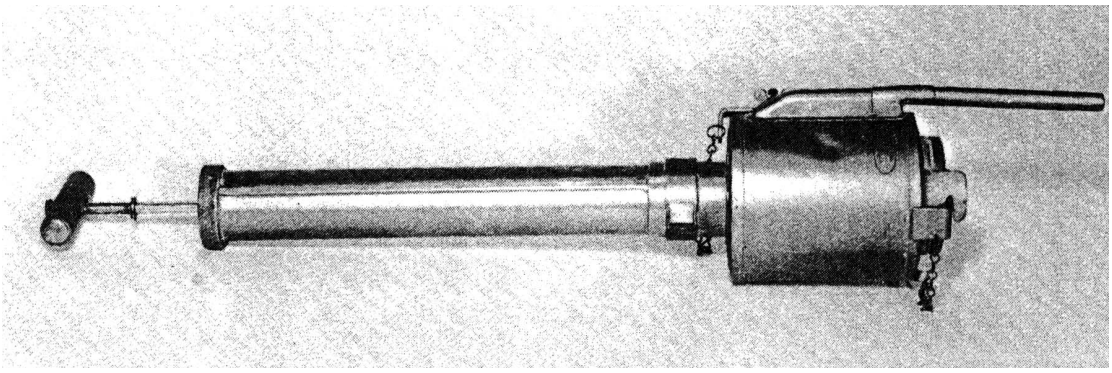
2- المعفرة ذات المنفاخ Bellows Type Duster : ويوجد منها اليدوي والظهري وتتكون أيضاً من خزان صغير للمسحوق ومنفاخ يحدث تياراً من الهواء يحمل المسحوق عبر أنبوبة التعفير وفوهتها إلى الخارج (الشكل 15).

3- الناثرة اليدوية Hand Carried Applicator : وتشبه في عملها المعفرة اليدوية ذات المكبس (الشكل 16).

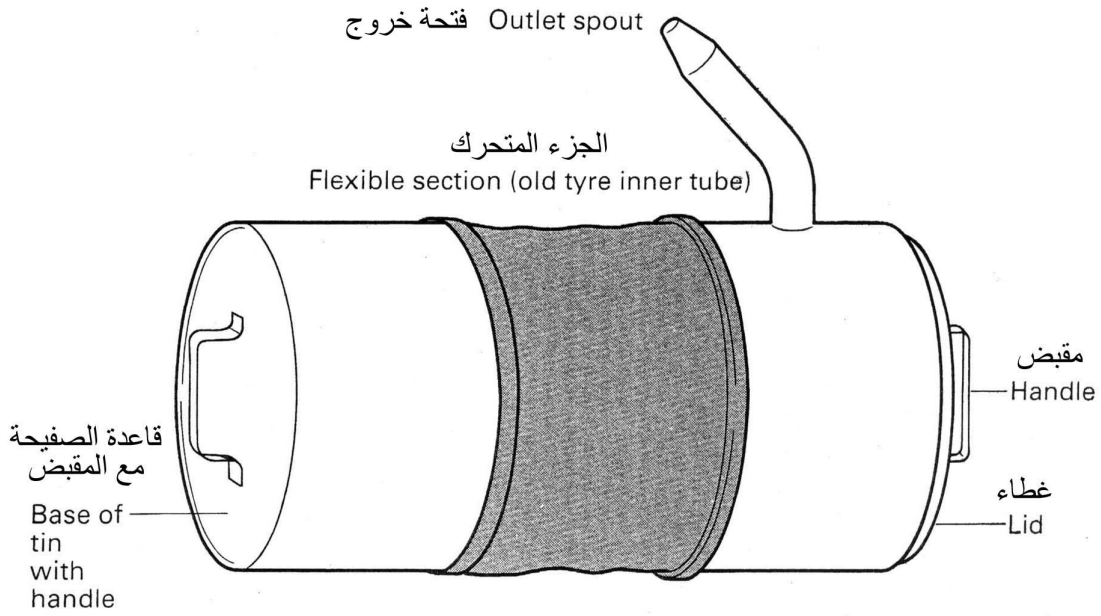
4- الناثرة الكتفية Shoulder Granule Applicator : وتتكون من كيس مطاطي تتصل بقاعدته أنبوبة ذات فوهة في نهايتها وعند الضغط على الكيس تخرج حبيبات المبيد من الفوهة (الشكل 17).

5- المعفرة أو الناثرة المروحية Rotary-Fan Duster and Granule Applicator : وتوجد منها عدة أحجام وقد تُحمل على الصدر أو الظهر وتتكون من خزان المسحوق ويتصل به من الأسفل مروحة تدار باليد وهي في الوقت نفسه تدير المقلب لتحريك المسحوق في الخزان لتغذية الأنبوبة التي يمر منها المسحوق إلى المروحة ثم يدفع إلى الأنابيب فيخرج من فوهتها.

6- المعفرات والناثرات ذات المحرك Power Dusters and Granule Applicator : وهي معفرات وناثرات إما أن تكون مجهزة بمحركات لتشغيل مروحتها أو تستمد القوة المحركة لها من الجرار الذي يقوم بسحبها وهي ذات أحجام وسعات مختلفة (الأشكال 18 و 19).



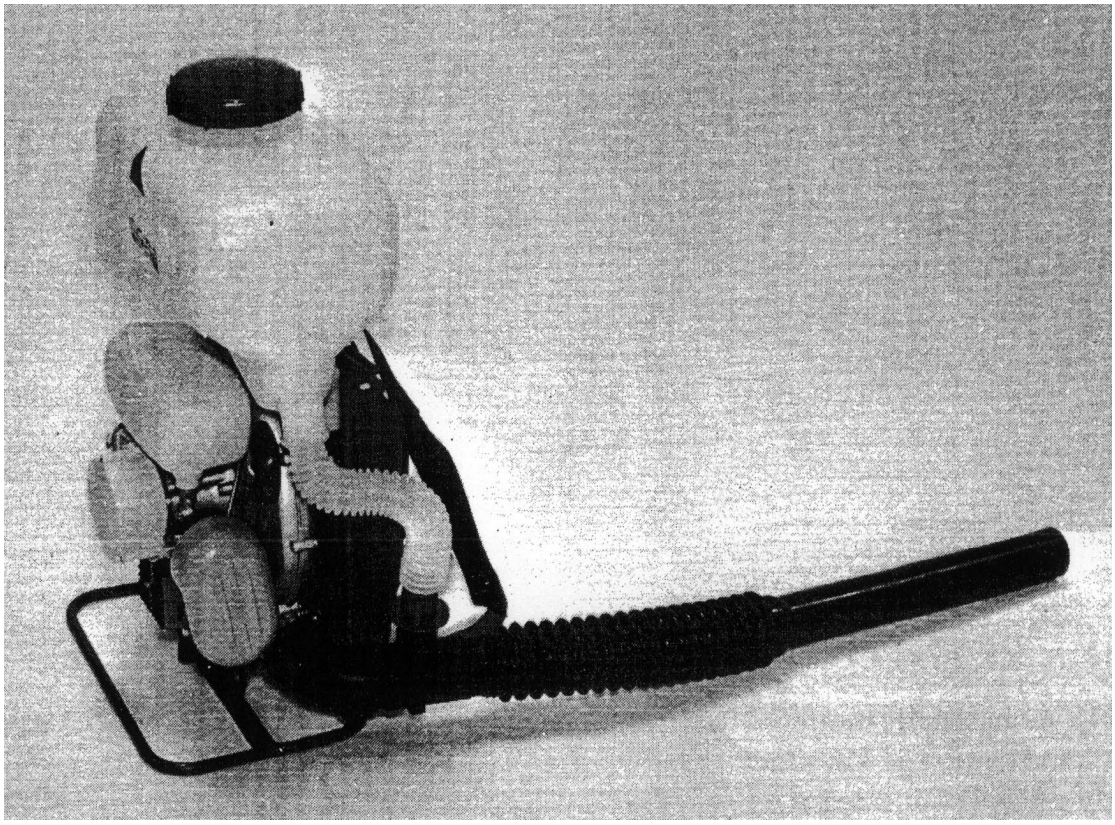
الشكل (14) المعفرة اليدوية ذات المكبس (عن Mathews ، 1979)



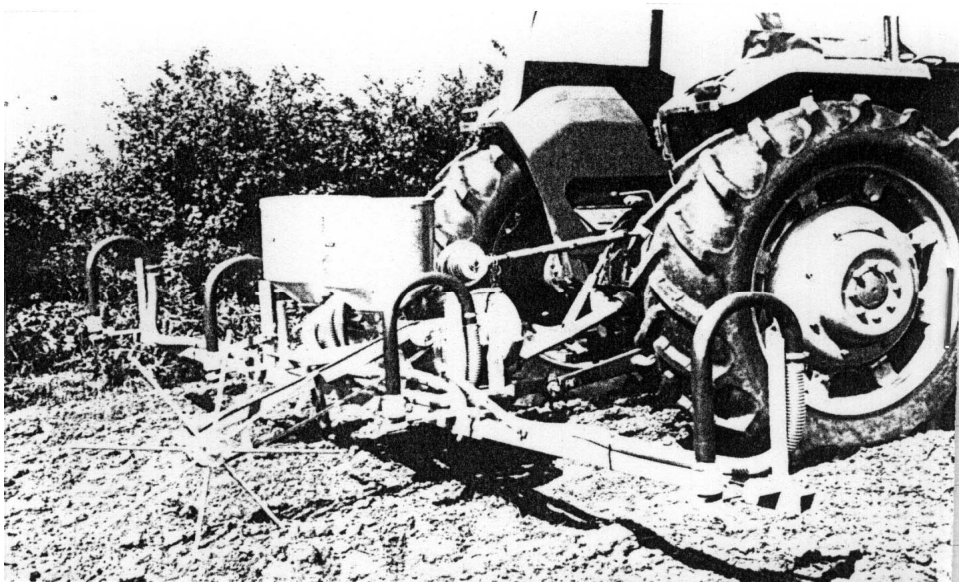
الشكل (15) المعفرة ذات المنفاخ (عن Mathews ، 1979)

الشكل (16) الناثرة اليدوية للمحببات (عن Mathews ، 1979)

الشكل (17) الناثرة الكتفية للمحببات (عن Mathews ، 1979)



الشكل (18) المعفرة والناثرة الظهرية ذات المحرك (عن Mathews ، 1979)



الشكل (19) المعفرة والناثرة المحمولة على الجرار الزراعي (عن Mathews ، 1979)

تخفيف مساحيق التعفير Dilution of Dust Powders

مثال : احسب وزن مسحوق التالك اللازم لتخفيف 80 كغم من مسحوق السيفين تركيزه 50% بحيث يكون المسحوق الناتج يحتوي على 4% فقط من السيفين.

الحل بالطريقة الشائعة :

و = ك × ((م/هـ) –1)

حيث أن :

و = وزن المادة التي ستستخدم في التخفيف.

م = % للمادة الفعالة في مسحوق التعفير المركز.

هـ = % للمادة الفعالة في مسحوق التعفير المخفف.

ك = وزن المادة المطلوب تخفيفها.

إذن وزن التالك = 80 × ((4/50) –1)

= 80 × 11.5 = 920 كغم من التالك يضاف إلى 80 كغم مبيد

الحل بالطريقة الموحدة :

و1 × م1 × ث1 = و ن × م ن × ث ن

80 × 50 × 1 = و ن × 4 × 1

و ن = 1000 كغم وزن الخليط النهائي

إذن وزن التالك = وزن الخليط – وزن السيفين

= 1000 – 80 = 920 كغم وزن التالك الذي يضاف إلي 80 كغم

تخفيف مسحوق مركز للمبيد بمسحوق آخر مخفف

مثال : لتخفيف مسحوق تعفير من مبيد الفيكام 15% وذلك بخلطه بمسحوق تعفير فيكام 3% بحيث يكون تركيز المخلوط 5% فيكام ، ما هي كمية مسحوق التعفير الأقل تركيزاً والذي سيستخدم في تخفيف 50 كغم من المسحوق الأكثر تركيزاً.

الحل بالطريقة الشائعة :

س = ك × (م–هـ) / (هـ– و)

حيث أن :

س = وزن مسحوق التعفير الأقل تركيزاً.

م = % للمادة الفعالة في المسحوق الأكثر تركيزاً.

هـ = % للمادة الفعالة في المسحوق النهائي بعد خلط المسحوقين .

و = % للمادة الفعالة في المسحوق المخفف الذي سيستعمل في تخفيف المسحوق المركز .

ك = وزن مسحوق التعفير الأكثر تركيزاً.

إذن : س = 50 × (15-5) / (5-3)

= 250 غم من مسحوق الفيكام 3% يخلط مع 50 كغم من الفيكام 15%.

الحل بالطريقة الموحدة :

(و1 × م1 × ث1) + (و2 × م2 × ث2) = و ن × م ن × ث ن

نفرض وزن المبيد الأقل تركيزاً = س

إذن وزن الخليط = 50 + س

(50 × 15 × 1) + (س × 3 × 1) = (50 + س) × 5 × 1

750 + 3 س = 250 + 5 س

2 س = 500

س = 250 كغم وزن الفيكام الأقل تركيزاً والذي يضاف إلى 50 كغم من المبيد الأكثر تركيزاً. (الجبوري ، 2005).

الطريقة الرابعة : التضبيب Fogging

ينتج الضباب عندما لا تتجاوز أقطار قطرات الايروسولات 15 مايكرون وبشكل يؤدي إلى ملئ حجم معين من الهواء بحيث تصبح فيه الرؤية محدودة بسبب كثافة قطرات الايروسول ويصبح الضباب كثيفاً جداً عندما يصبح قطر القطرات 1 مايكرون.

إن أجهزة التضبيب تعتمد على وجود مصدر حراري كهربائي أو بواسطة محرك والمبيدات المستخدمة فيها تذاب في زيت ذو درجة وميض أو توهج معينة Flashpoint كما قد تستخدم في المضببات المبيدات المجهزة بشكل مركزات قابلة للاستحلاب والمساحيق القابلة للبلل. وتعمل هذه المضببات عن طريق ضخ أو حقن المبيد في غاز حار لكي يتبخر بشكل ضباب نتيجة تكثف الزيت عند انطلاقه للجو ، إن معظم مكائن التضبيب تنتج قطرات يزيد قطرها عن 15 مايكرون. إن استخدام المبيدات بالتضبيب مفيد في مكافحة الحشرات الطائرة ، كما يستخدم التضبيب لمعاملة الأماكن المغلقة الخالية كمخازن الملابس والبيوت الزجاجية والبلاستيكية والسفن وقاعات الدواجن وحظائر الحيوانات الخالية حيث يعمل الضباب على التغلغل في الشقوق ، كما يستخدم التضبيب لمعاملة المجاري. ويفضل عند إجراء التضبيب قطع الغاز والتيار الكهربائي عن المنشآت والأبنية التي سيتم معاملتها. كما يفضل سد جميع المنافذ والفتحات لضمان عدم تسرب الضباب إلى الخارج وزيادة فاعلية عملية المكافحة ، كما قد تستخدم مكائن التضبيب لمكافحة البعوض والحشرات الضارة في الحدائق والأماكن العامة باستخدام مكائن تضبيب كبيرة محمولة بواسطة السيارة. ومن الضروري عند القيام بعملية التضبيب ملاحظة ما يأتي :

1- ضرورة حساب حجم المكان الذي سيتم معاملته لتحديد كمية الجرعة التي سيتم استخدامها والتي يجب أن لا تقل عن لتر مبيد لكل 400م^3.

2- يفضل عند معاملة الأجزاء الخضرية أن تكون جافة أي خالية من الندى.

3- يفضل إجراء التضبيب عندما تكون درجة الحرارة بين 18-29°م.

4- تجنب إجراء عملية التضبيب عند ارتفاع مستوى الرطوبة لتجنب حالات تسمم النبات أو إحداث حروق فيه.

5- يفضل إجراء عملية التضبيب في المساء.

6- يفضل تحريك مكائن التضبيب تدريجياً داخل الحيز المطلوب معاملته من قبل القائم بالعملية الذي يجب أن يرتدي ملابس واقية جيدة.

7- إن التضبيب يكون أكثر فاعلية في مكافحة الأطوار الكاملة للحشرات مقارنة ببقية الأطوار.

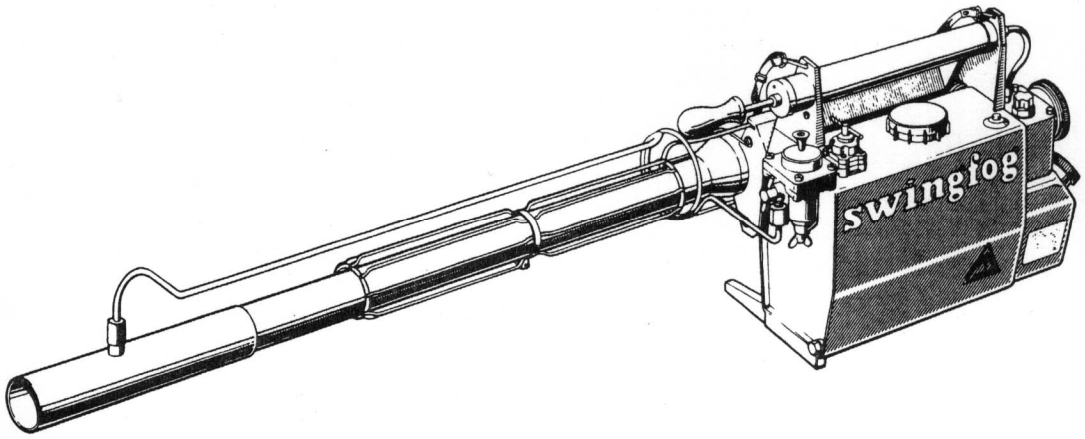
أنواع المضببات Types of Fogging Machines

تتوفر اليوم أنواع عديدة من المضببات ومن أهمها ما يأتي :

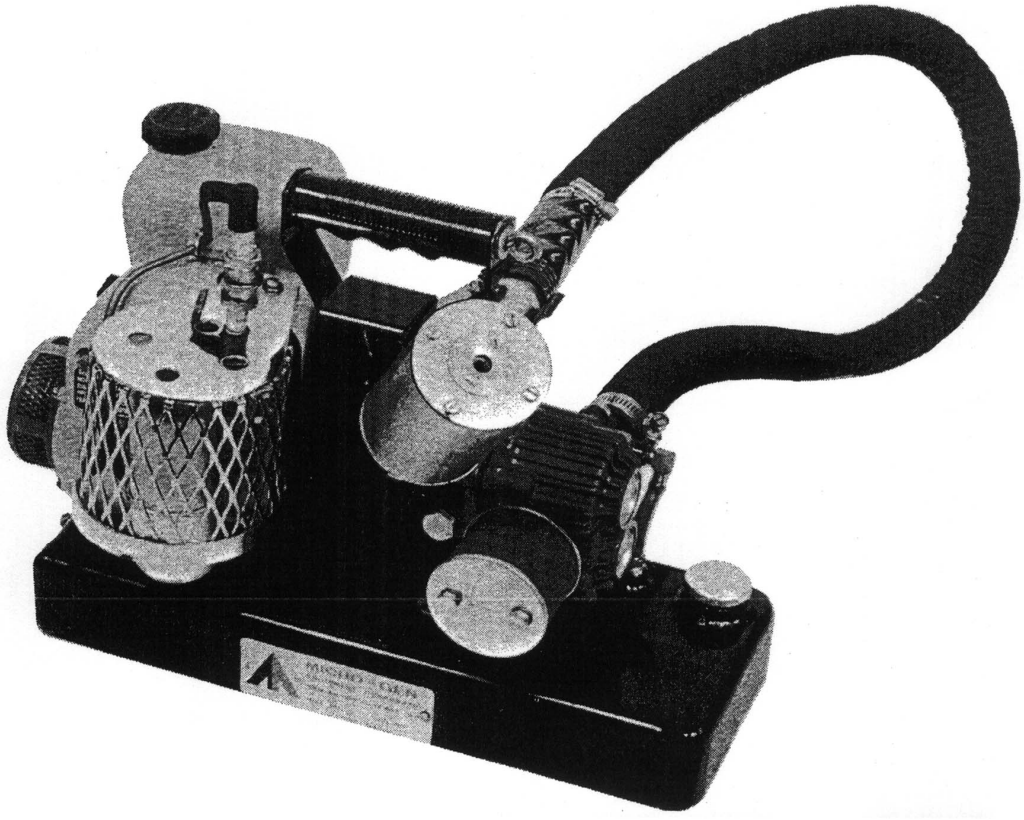
1- المضببات الكهربائية Electrical Misters : وهي مضببات يدوية تعمل بالقوة الكهربائية تنتج الايروسول أو الضباب من المحاليل الزيتية والمستحلبات ذات الأساس الزيتي.

2- مولدات الضباب ذات المحرك Fog Machines : وتسمى أيضاً بمولدات الـرذاذ Aerosol generators (الشكل 20).

3- الايروسولات Aerosols : وهي عبارة عن أوعية تحتوي على غاز دافع مثل غـاز الفريـون أو كلوريـد المثيل الذي يحمل المبيد خارج الوعاء بشكل رذاذ ضبابي (الشكل 21).



الشكل (20) مضببة ذات محرك (عن Mathews ، 1979)



الشكل (21) مولدة ايروسول يدوية (عن Mathews ، 1979)

الطريقة الخامسة : التدخين Fumigation

تستخدم عملية التدخين في مكافحة آفات الحبوب المخزونة والمواد الغذائية التي يصعب مكافحتها بالرش أو التعفير ويستخدم كمعاملة علاجية وليست وقائية. ويجب أن يتم التدخين في حيز مقفل بإحكام ، وان تستخدم مادة التدخين بتركيز غير ضار بالنبات أو الحبوب أو المواد الغذائية المعاملة ، وان تكون مدة التعريض محددة حسب نوع المادة المستخدمة في التدخين وحسب نوع المواد التي يتم تدخينها ، ووجود وسائل جيدة للتهوية للتخلص من أي آثار لمواد التدخين بعد انتهاء العملية ، ولكي تضمن عدم تأثير مواد التدخين السيئ على المواد الغذائية يجب حساب الجرعة اللازمة من مادة التدخين. يضاف إلى ذلك انه يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة لتجنب حدوث حالات تسمم للقائمين بعملية التدخين.

كما تضاف مواد التدخين للتربة وبأساليب مختلفة منها النقطة الموضعية الفردية والموضعية المتعددة والخط المفرد والمتعدد والمستوى المفرد علاوة على المعاملة الغازية تحت غطاء التربة في صورة محببات أو محاليل أو مستحلبات في الماء.

طرائق استعمال مواد التدخين Methods of Using Fumigants

يتم التدخين تحت ضغط جوي عادي أو تحت التفريغ :

آ – التدخين تحت التفريغ (التدخين الفراغي) Vacuum Fumigation

يستخدم في المحاجر لكي ينفذ الغاز بسرعة إلى المواد المراد معاملتها ، تتم بإدخال المواد على عربة داخل الاسطوانة الحديدية المحكمة القفل السميكة الجدران ثم تغلق هذه الاسطوانة بأحكام ، ثم يتم تفريغها من الهواء ثم يفتح صمام لتوصيل الاسطوانة بجهاز توليد الغاز السام حتى الكمية المحسوبة من الغاز ، ثم يقفل هذا الصمام وبعد الانتهاء من فترة تعريض الغاز يفتح صمام آخر لتوصيل الاسطوانة بالجو الخارجي فيدخل الهواء ثم تفرغ وتعاد العملية (الغسيل الهوائي) عدة مرات للتخلص من أي آثار للغاز السام.

ب– التدخين تحت الضغط الجوي العادي Fumigation Under Normal Pressure

ويقسم إلى :

1– تدخين المنازل والمطاحن والمخازن الفارغة : يشترط فيه إمكان قفلها بإحكام وسد المنافذ والشقوق الموجودة فيها.

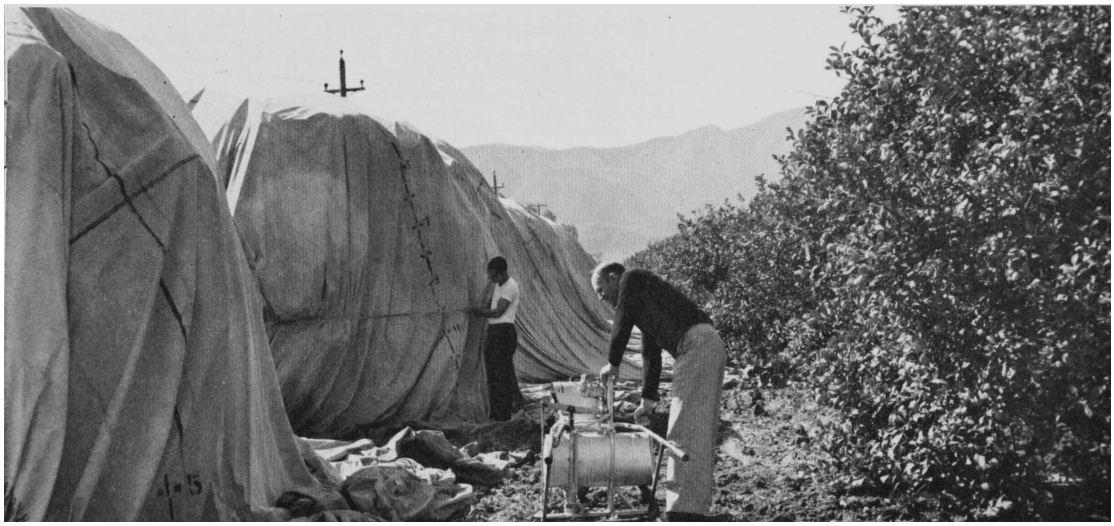
2– تبخير الحبوب والمواد الغذائية : يتم تدخينها في صوامع – سايلو – وقد لا تتوفر هذه وعند ذلك تخزن في غرفة مغلقة – مخازن – بحيث تكون محكمة القفل أو يتم التدخين في صناديق خشبية مبطنة بالزنك. كما يمكن إجراء التدخين تحت المشمعات ، حيث يجب أن تكون هناك ممرات بين الأكياس – بين الصفوف – ثم تغطى بمشمعات غير منفذة للغاز وموضوعة على هيكل خشبي وتطلق تحتها مادة التدخين ، وبعد انتهاء مدة التدخين ترفع المشمعات وتعرض الأكياس للهواء الجوي للغسيل. وفائدة الهيكل الخشبي تكوين مسافة 2 قدم بين المشمع والأكياس من الأعلى ومن الجوانب.

3– تدخين الأشجار : ويتم التدخين تحت قماش سميك غير منفذ للغاز ويكون بشكل الخيمة عادة مثمن وفي مركز الخيمة قرص أو علامة سوداء ويبدأ عند هذا القرص التدريج صفر ثم يمتد بوحدات القدم على امتداد محور الخيمة من الجهتين . تنشر الخيمة على الشجرة بحيث يكون القرص على القمة وبحيث تلامس أطرافها التربة ، ثم تثنى ويوضع فوقها التراب لمنع تسرب الغاز مع ترك فتحة صغيرة من احد الجوانب لإدخال القدور المولدة للغاز (حامض الهيدروسيانيك). وتتم قراءة المحيط الراسي للخيمة ويمثل الرقمين المبينين بالخط الأسود عند ملامسته للأرض من الجهتين المحيط الأفقي بشكل شريط مقسم بالإقدام عند أوسع محيط ، ثم نرجع إلى الجداول (جداول شبيهة بجداول f) وننظر إلى الخانة التي يلتقي عندها عمود المحيط الراسي والمحيط الأفقي ومنه يعرف كمية سيانيد الصوديوم (بالغرام) أو كمية حامض الهيدروسيانيك (بالملتر) أو سيانيد الكالسيوم (بالأوقية) اللازم ، ومنه يعرف كمية الماء التي نحتاجها (أحيانا تذكر عدد القطع من سيانيد الكالسيوم حيث تزن القطعة 20 غم).

تبقى الخيام مغلقة لمدة 45 دقيقة في حالة الأشجار التي يزيد محيطها الراسي عن 18 قدم ، و30 دقيقة للأشجار التي يقل محيطها الراسي عن ذلك.

تتم هذه العملية ليلاً لان ضوء الشمس إذا وجد لمدة ساعة قبل أو بعد التدخين فإنه يسبب أضراراً للأشجار التي يتم تدخينها ، كما أن الحرارة المناسبة للتدخين تتراوح بين 4.5–26.5°م ونسبة الرطوبة يجب أن لا

تزيد عن 90% كما يجب عدم ري الأشجار التي تم تبخيرها لمدة 1 –2 أسبوع لكي تستعيد قوتها بعد إجراء التدخين ، ثم تروى رية خفيفة.(الشكل 22).



الشكل(22) تبخير الأشجار

4- تدخين التربة : تستخدم المدخنات على صورة سائلة بطريقة موضعية ، أو بالحقن في التربة ، أو كغازات تحت أغطية التربة. ومن أكثر الطرائق شيوعاً :

أ- معاملة الأماكن المحكمة الغلق Sealed : وهذه تعتمد على التوزيع المتجانس للغاز ، ومن ثم يكون القتل متساويا في الحيز المقفل. وتعتمد نتيجة التدخين على نوع المبيد ، الآفة ، التربة ، والظروف البيئية . وتفيد في حالة بروميد المثيل تحت المشمعات غير المنفذة للغاز .

ب- المعاملة في الأماكن غير المحكمة الغلق (أو في الأرض المغطاة) ولكن بها فتحات محدودة عند السطح ، وهذه تفيد في حالة عمل فتحات متجاورة في الغطاء المشمع ، على أساس أن انتشار الغاز يحدث له تداخل بين الفتحات المتجاورة ومن ثم تتم المعاملة المتعددة الموضعية .

ت- المعاملة الفردية عن طريق حقن التربة غير المغطاة : ثبت أن مكافحة الآفات بهذه الطريقة يكون ضعيفا بالقرب من سطح التربة كلما زاد عمق الحقن .

ث- المعاملة الفردية بالحقن في البيوت الزجاجية وفي الحقول والأماكن المكشوفة بدون غطاء ، وتفيد هذه الطريقة في حالة الأشجار ونباتات الزينة ومكافحة مستعمرات النمل.

ج- الحقن الموضعي المتعدد في الحقول والأماكن المكشوفة بدون غطاء : ويفيد في مكافحة الحشائش ، وتحقق هذه الطريقة مكافحة متجانسة للآفات في الاتجاه الأفقي وخلال عمق معين من التربة وكلما زاد تركيز المبخر ، زادت الكفاءة على الأعماق الكبيرة ، وتكون المكافحة ضعيفة عند سطح التربة

ح- معاملة الخطوط والتربة بدون غطاء : وتفيد كثيرا في مكافحة النيماتودا والفطريات التي تهاجم المحاصيل. وتوضع مواد التدخين في خطوط متوازية على عمق واحد . وعند حدوث الانتشار لا تحدث تداخلات بين الخطوط وقد تتم المعاملة بالنثر في خطوط متقاربة بما يسمح بحدوث التداخلات في التأثير الحيوي .

خ- التغطية الجزئية : وفيها تتم المعاملة السابقة مع تغطية جزئية للتربة وفيها تتحقق مكافحة فعالة على سطح التربة تحت الغطاء ، بعكس ما يحدث في الفراغات الداخلية. وتمتد المكافحة لأعماق مختلفة من التربة ، ولكن احتمال تجدد الإصابة يظل كبيرا من الطبقة تحت التربة أو الفراغات الداخلية أو المناطق التي لم يصل إليها المبخر .

د- التدخين الشامل تحت الأغطية : يعطي كفاءة عالية بالمقارنة مع عدم استعمال الأغطية ، والتغطية في غاية الأهمية خاصة مع المواد العالية التطاير مثل بروميد المثيل وثاني كبريتيد الكربون وكذلك مع الغازات قليلة التبخر مثل الكلوروبكرين.

ولقد أدى تطور عملية التدخين تحت الأغطية إلى التوسع الكبير في استخدام الميثايل بروميد لمكافحة الحشائش ومعظم الآفات في البيوت الزجاجية ومراقد البذور الخارجية والاكاروسات التي تصيب الفراولة . وتعتمد الطريقة على السماح لبروميد المثيل السائل بالتطاير تحت المشمعات البلاستيكية المثبتة على الأرض ،

فيما عدا حواف الغطاء والتي تكون مدفونة في التربة. ويحدث الانتشار والتوزيع من نقطة إدخال الغاز وبسرعة وبالتتابع ، ومن ثم يكون تركيز الغاز عاليا عند نقطة المعاملة ، ويقل التركيز بعد ذلك وتقل المكافحة بزيادة العمق. بعد ذلك تم تطوير ما يعرف بطريقة الغاز الساخن لحل هذه المشكلة ، حيث أمكن تحقيق التوزيع السريع والمتجانس للغاز تحت الغطاء ، ويجري الآن حقن مستحضرات سائلة تحتوي على بروميد المثيل في خطوط متوازية على عمق 15–20 سم ، وفي بعض الأماكن 30–60 سم قبل التغطية مباشرة. وفي جميع الحالات يرفع الغطاء بعد 4– 48 ساعة من المعاملة. وكلما زاد تركيز المبخر امتدت الفعالية لأعماق أكبر.

حساب نسب غازات التدخين Fumigant Gas Rate Calculation

إن تعرض الآفة لتركيزات منخفضة لمدة طويلة ، يعطيها فرصة كبيرة للقيام بتكسير الغاز ومن ثم لاتتأثر. ونفس الشيء إذا تعرضت الآفة لتركيزات عالية لمدة قصيرة ، حيث لا يحدث الامتصاص بدرجة كافية للقتل وتكون النتيجة فشل الحالتين. وتحسب جرع الغازات تبعا لحجم الحيز المراد معاملته ، فقد يستخدم 1 كلغم /30 متر مكعب من حيز الفراغ لحساب جرع السوائل أو المسحوق أو عدد من أقراص التدخين أو عدد من الفتايل المولدة للدخان لكل 30 متر مكعب من حيز الفراغ وأحيانا يستخدم عدد من أقراص مادة التدخين (مثل الفوستوكسين) لمعاملة الطن الواحد من الحبوب.

مثال : غرفة حجمها 42.5 متر مكعب يراد معاملتها بغاز بروميد المثيل بنسبة 0.96 كغم/30 متر مكعب لمدة 12 ساعة تحت درجة الحرارة الاعتيادية 27°م. فما هو وزن الغاز المراد استعماله في العملية ؟

وزن الغاز المراد استعماله = حجم الغرفة المراد معاملتها (م^3) × نسبة استخدام الغاز (كغم/متر مكعب)

= 42.5 × 0.96 / 30 = 1.36 كغم من غاز بروميد المثيل نحتاج

إذن توضع اسطوانة الغاز على الميزان ويفتح صمام الغاز إلى أن ينقص وزنه 1.36 كغم حيث يقفل لأغراض التدخين.

مثال آخر: غرفة طولها 4 أمتار وارتفاعها 3.25 متر وعرضها 3 متر يراد معاملتها بغاز بروميد المثيل بمعدل 1.2 كغم /30 متر مكعب من حجم الفراغ . فما كمية غاز بروميد المثيل الذي نحتاجه لأجراء العملية ؟

حجم الغرفة = 4 × 3.25 × 3 = 39 متر مكعب

كمية الغاز = 39 × 1.2 / 30 = 1.56 كغم نحتاج

صور مواد التدخين Fumigants Formulations :تقسم مواد التدخين حسب طريقة تداولها وتجهيزها إلى :

1– مواد سائلة : منها ثاني كبريتيد الكربون CS_2 ورابع كلوريد الكربون CCl_4. يتم توزيع الغاز عن طريق رش السائل في المكان الذي تكافح فيه فيتحول إلى الحالة الغازية. ويحتاج 200 ملتر (CS_2)/م^3.

2– مواد غازية : يجري تداولها في اسطوانات حديدية تحت ضغط كبير ومن أمثلة ذلك بروميد المثيل CH_3Br وحامض الهيدروسيانيك HCN.

3– مواد صلبة : تستعمل بشكل مساحيق أو أقراص تتفاعل مع الرطوبة الجوية فينفرد الغاز السام ، مثل سيانيد الكالسيوم.

$$Ca(CN)_2 + H_2O \longrightarrow HCN + Ca(OH)_2$$

لذا عند التخزين يجب أن يحفظ في أوعية محكمة لمنع وصول الرطوبة كما يستعمل أقراص الفوستوكسين ، والتي تتكون من مخلوط فوسفيد الألمنيوم وكاربونات الامونيوم.

$$AlP + H_2O \longrightarrow H3P + Al(OH)_3$$

أما فائدة كاربونات الامونيوم فإنها تضاف كمادة مساعدة لتقليل أخطار الحرائق. تستخدم هذه الأقراص بمعدل 2 قرص/طن حبوب أو 3 قرص/متر مكعب فراغ (القرص الواحد يزن 3 غم).

تحضير الغاز أثناء عملية التدخين Gas Preparation For Fumigation

تخلط مادتين مع بعضهما لينتج غاز ، كما في حالة تحضير غاز سيانيد الهيدروجين HCN بخلط سيانيد الصوديوم مع حامض الكبريتيك المخفف.

$$NaCN + H2SO_4 \longrightarrow HCN + NaHSO_4$$

وهذه تخضع لنسب معروفة فأفضل نسبة لتخفيف الحامض هي :

1 حامض : 2 ماء ، حيث أن زيادة تركيز الحامض ينتج عنه امونيا + أول اوكسيد الكربون + بخار الماء. ويجب أن يضاف الحامض إلى الماء لكي لا تتولد حرارة . أما إذا زاد تخفيف الحامض فانه يسبب انفراد كمية من بخار الماء تذيب الغاز السام الناتج مما يعطي محلول يسبب أضرارا شديدة للنبات. ويضاف سيانيد الصوديوم بنسبة 1 كغم سيانيد صوديوم : 1.5 لتر حامض كبريتيك مخفف + 3 لتر ماء. وتسمى هذه الطريقة بطريقة القدور بسبب وجود قدور من الفخار يتم فيها عملية خلط الحامض مع الماء ثم إضافة سيانيد الصوديوم واستخدمت هذه الطريقة لتبخير الأشجار والحجرات والسفن المحملة بالبضائع.

العوامل المحددة لنجاح التدخين Factors Affecting Fumigation Success

1- سرعة تبخر المادة : المفروض أن تتحول المادة المستعملة إلى الحالة الغازية بأسرع ما يمكن إلا أن بعض المواد بطيئة التبخر والتي درجة غليانها عالية مثل CS_2 , CCl_2 وهذه تحتاج إلى عوامل مساعدة لتطايرها مثل الحرارة إذ تسخن بأجهزة تركب على منافذ دخول الغاز حيث تعطي هواء ساخن يساعد على تطايرها.

2- سرعة الانتشار والتغلغل لمادة التدخين في المواد المراد معاملتها : تتوقف كفاءة التدخين على سرعة انتشار الغاز وتخلله للمواد ، وان سرعة الانتشار والتغلغل لهذه المواد تتوقف على الخواص الطبيعية لمادة التدخين وكذلك على معدل الامتصاص لهذه المواد من داخل المواد المراد معاملتها.

آ – الخواص الطبيعية لمادة التدخين

(1) درجة التطاير : يمكن القول بان المواد السريعة التطاير مثل حامض الهيدروسيانيك وبروميد المثيل تعتبر أيضا سريعة الانتشار بينما المواد البطيئة التطاير مثل CS_2 و CCl_4 تكون بطيئة الانتشار.

(2) الوزن النوعي : هو كثافة الغاز والذي يتناسب عكسيا مع سرعة الانتشار وعموما معظم مواد التدخين أثقل من الهواء لذا معظم مواد التدخين تتركز في القاع مكونة طبقة من الغاز السام ، في حين الطبقة العلوية تكون خالية منها لذا يتم التغلب على هذه المشكلة باستعمال المراوح.

(3) درجة ذوبان الغاز في السوائل : بعض الغازات السامة تكون سهلة الذوبان في السوائل مثل HCN لذا لا يستعمل في تدخين الخضر والفاكهة لسهولة ذوبانه في الفاكهة مما يتلفها. كما إن بروميد المثيل لا يستخدم في تدخين البذور لسهولة ذوبانه في الزيوت.

ب- معدل الامتصاص : المقصود به كمية الغاز التي يمكن للجسم الصلب أن يحتفظ بها عند تعرضه للغاز ، وعندما يتم هذا الامتصاص فانه يؤدي إلى إزالة بعض جزيئات الغاز المدخن به من فراغ التدخين مما يعيق عملية الانتشار. إن نقص تركيز الغاز السام ينتج عنه فشل عملية المكافحة. كما يتوقف معدل امتصاص الغاز على نوع الغاز المدخن به ونوع المواد المعاملة وظروف التدخين من حرارة ورطوبة ولذلك فمن المهم مراعاة معدل الامتصاص عند تحديد الجرعة المناسبة لمكافحة آفة معينة.

هناك نوعين من الامتصاص :

1- امتصاص طبيعي Adsorption

2- امتصاص كيميائي Chemosorption

الفرق بين الاثنين : في حالة الامتصاص الطبيعي يكون امتصاص الغاز على السطوح المعاملة وينتهي وجوده بانتهاء عملية التدخين ويمكن التخلص منه برفع درجة الحرارة. أما الكيميائي فيحدث فيه تفاعل للغاز مع المادة المعاملة مكونا مركب كيميائي ولا يزول بعد التدخين مثل HCN مع المواد الغذائية الحاوية على نسبة عالية من السكر Laevulose حيث يتكون مركب ثابت ، رفع الحرارة يسبب زيادة تكوينه (أي أن تأثير الحرارة متعاكس على العمليتين).

ت- الجرعة المستخدمة والتركيز الناشئ عنها : التركيز الناشئ عنها هو التركيز الفعلي الذي يوجد في المادة المعاملة والذي يكون أقل من المستخدم إذ إن نجاح عملية التدخين يتوقف على كمية الغاز الموجودة في الفراغ المعامل ، إذا قلت أثناء توزيع الغاز نتيجة لفقد جزء من الغاز بالامتصاص على الأسطح المعاملة أو التسرب خلال بعض الشقوق أو الثقوب فإنه يسبب فشل عملية التدخين.

إن الجرعة المستخدمة (الغاز المستعمل عند بدء التدخين) تكون معروفة ومقدرة بجداول خاصة لكل نوع من مواد التدخين ولكل نوع من المواد المعاملة . أما التركيز الناشئ عن استخدام هذه الجرعة – كمية الغاز الموجودة

في فراغ التدخين أثناء عملية التدخين فانه قد يقل عن الكمية المستخدمة بسبب فقد جزء منه . ولكي نقدر الكمية المستخدمة يجب سحب عينات من الغاز من أماكن مختلفة وعلى فترات مختلفة من أماكن التدخين لمعرفة سرعة فقد الغاز حيث تحلل العينة كيميائيا أو حيويا.

ث- درجة الحرارة وقت التدخين : تعتبر عامل مهم في نجاح عملية التدخين فارتفاعها يسبب زيادة سرعة انتشار الغاز والى التقليل من معدل الامتصاص الطبيعي فتنتشر كمية أكبر من الغاز بصورة حرة فتؤدي إلى قتل الآفة. من جهة أخرى يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة معدل الامتصاص الكيميائي وكذلك يؤدي إلى زيادة السمية ولذلك يمكن الاكتفاء بكمية أقل من الغاز عندما تكون درجة الحرارة أعلى.

ج- بعض الاحتياطات اللازمة عند إجراء عملية التدخين :

- منع اقتراب الأهالي من أماكن التدخين بوضع لافتات تحذير.
- الابتعاد عن مصادر اللهب أو أي شرارة كهربائية تساعد على الاشتعال.
- تجهيز القائمين بالعمل بأقنعة واقية من الغاز بها مرشحات خاصة واقية من الغاز ويختلف نوع المرشح المستخدم حسب نوع الغاز المستخدم .
- الكشف عن آثار الغاز السام بعد التدخين والتهوية حيث يمكن اكتشاف غاز الفوسفين من رائحته التي تشبه رائحة الثوم ، فيما يكشف عن غاز CS_2 من رائحة الكبريت المميزة ، أما غاز HCN فيمكن الكشف عنه بواسطة أوراق الاختبار المبللة بالمثيل البرتقالي إذ يصبح لونها ارجواني. كما توجد مصابيح غازية منها كاشف الهاليدات يستعمل للكشف عن بروميد المثيل إذ يصبح لون اللهب أخضر ثم أزرق حسب التركيز في حين اللون الطبيعي أصفر. كما يخلط غاز الكلوروبكرين مع HCN أو مع بروميد المثيل ليحذر من وجود أي آثار من الغاز السام عن طريق إثارته للسعال وإدراره للدموع.

الطريقة السادسة : استخدامات خاصة Special Uses

إضافة إلى الطرائق التي تم استعراضها لاستخدام المبيدات فإن هناك العديد من الاستخدامات الخاصة لهذه المبيدات ومنها ما يأتي :

1- حقن التربة Soil Injection : إن العديد من مبيدات الآفات المتطايرة يمكن استخدامها بطريقة الحقن في التربة لمكافحة الديدان الثعبانية والأدغال والعديد من مسببات الأمراض ومفصليات الأرجل وتتم عملية الحقن باستخدام :

آ – حاقنات يدوية Hand-Operated Injector : (الشكل 23).

ب- حاقنات تحمل على الجرار Tractor Injectors : وهي حاقنات ذات كلفة عالية (الشكل 24).

2- عملية الغرس في الجذع Trunk Implantation : لتقليل الفقد الذي يحدث عند المعاملة بالطريقة السابقة وفي حالة المبيدات الجهازية للفطريات أو للحشرات تعامل جذوع الأشجار نفسها من الداخل ، حيث يعمل نفق في القلف ، ويوضع فيه المبيد بتركيز معين، ويطلق عليها عملية الغرس في الجذع ، وتتم تحت ظروف أشبه بالتعقيم عند أجراء العمليات الجراحية ، حتى لا يحدث تلوث غير مرغوب يضر بالأشجار المعاملة حيث يدهن القلف في البداية وقبل القطع بالمادة المطهرة. ثم يجري القطع لعمق 3.5 سم بآلة حادة وبزاوية 45° عن المحور الأساسي للشجرة وبعد وضع المبيد ألجهازي يغلق القطع ويغطى بغطاء خشبي أو معدني رقيق يثبت بخيط غليظ ، يدهن بعد ذلك بطبقة من الشمع النباتي يعمل 4-5 ثقوب أو شقوق تعامل بالمبيد في كل شجرة ، حتى يمكن تحقيق مكافحة جيدة. وقد وجد أن المبيد ألجهازي يحدث له انتقال في الاتجاه العلوي من مكان المعاملة ولم يحدث العكس ، وهذه الطريقة تحتاج لعدد كبير من العمال مما يحد من التوسع في تطبيقها. ويستعاض عنها حاليا بطريقة المسامير المعروفة باسم مسامير الشجرة Tree nails وهي مسامير طويلة ذات رأس به تجويف مقعر يحتوي على المبيد ألجهازي بالجرعة المناسبة في مادة حاملة جيلاتينية ، وهذه الطريقة مازالت في مرحلة التجارب لمعرفة إمكانية التوسع فيها في حماية أشجار الغابات وأشجار الظل.

3- معاملة القلف في الأشجار Bark Treatment : تمتاز هذه الطريقة بقلة احتمالات الضرر على القائمين بالعملية ، علاوة على الفعل المتخصص العالي مما يعوض التكاليف المرتفعة للمعاملات ، وتستخدم في أشجار الفواكه المتساقطة والموالح والكاكاو ونباتات الزينة ومن الشائع معاملة القلف ببعض مبيدات الفطريات كالكبريت المخلوط بالجير ، أو ببعض مبيدات الحشرات الجهازية لمكافحة الحشرات ذات أجزاء

الفم الثاقبة الماصة . وهذه الطريقة أكثر فاعلية من معاملة التربة وفي حالة المبيدات التي تمتاز بدرجة عالية من التطاير يفضل تغطيتها ، أما غير المتطايرة فتعامل بدهان جذوع الأشجار بالفرشاة ، وهذه يمكن تطبيقها في البساتين المحتوية على عدد قليل من الأشجار . أما في الأعداد الكبيرة فتستخدم طرائق آلية للمعاملة.

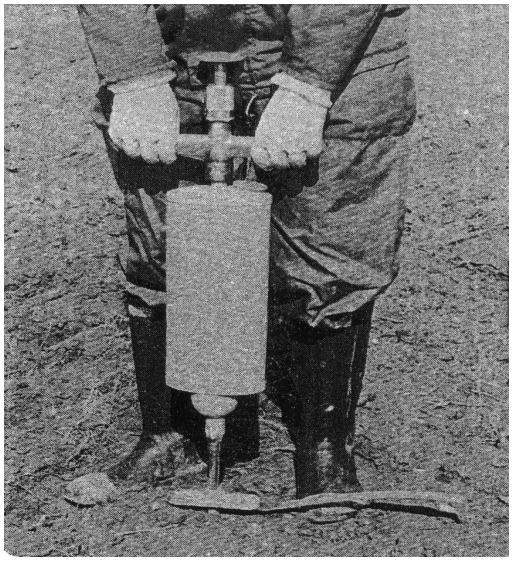
4- معاملة أعمدة التلفونات الخشبية Telephone Pole Treatment : تعامل الأعمدة والألواح الخشبية وغيرها وبعض الأنسجة الصوفية وأساسات المباني الخشبية في المناطق التي تنتشر فيها حشرات النمل الأبيض (الأرضة) بالمبيدات المناسبة ، وكلها معاملات موضعية بهدف تجنب الإصابة على المدى البعيد ، مما يستدعى استخدام مبيدات تمتاز بثباتها الشديد ضد عوامل التحلل والانهيار مثل تلك التابعة لمجموعة الكلور الحلقية أو البيرثرينات العضوية المصنعة الحديثة المضاف إليها بعض المواد المثبتة ، كما تفيد هذه الطريقة في الوقاية من الفطريات.

5- معاملة التقاوي Seed Treatment : تتم معاملة التقاوي لحمايتها من مهاجمة الآفات التي تعيش في التربة كالمسببات المرضية ومفصليات الأرجل وغيرها من الآفات ، أو حماية المجموع الخضري أو الجذري من مفصليات الأرجل ذات أجزاء الفم الثاقبة الماصة عن طريق استخدام المبيدات الجهازية ، وهي عملية تحتاج خبرة حتى لا تتسبب في عدم إنبات البذور المعاملة. وتشمل طرائق معاملة التقاوي ما يأتي :

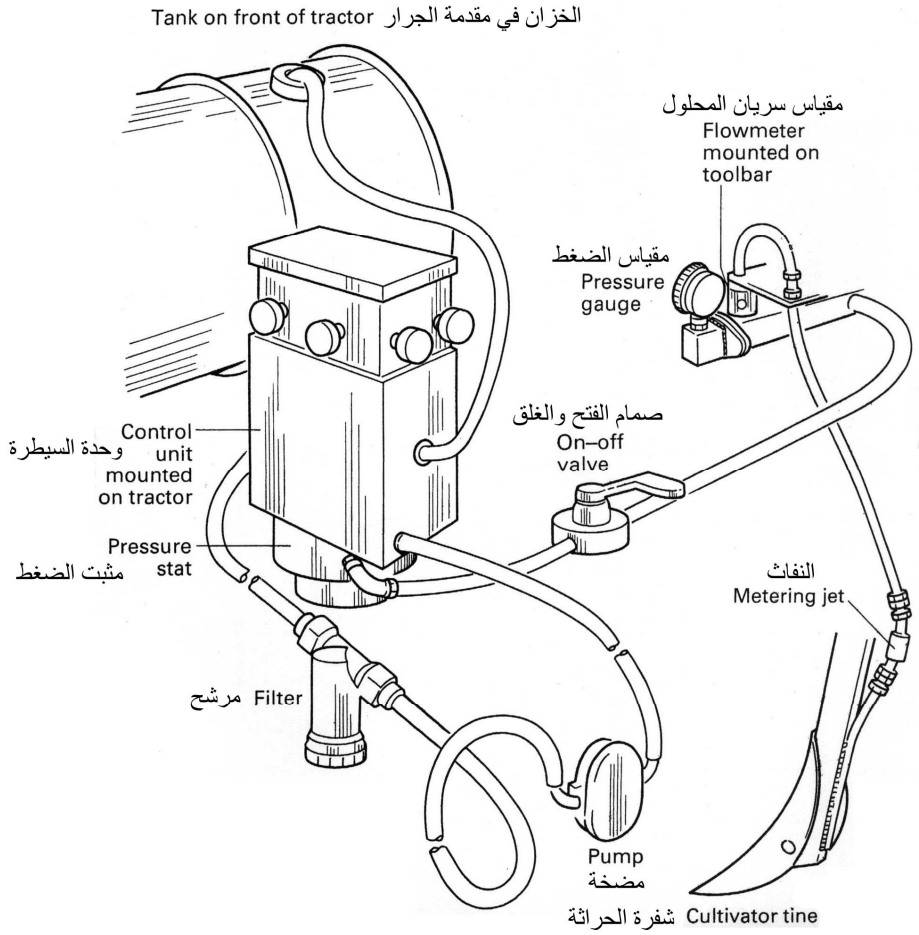
آ – نقع البذور أو التقاوي Seed Soaking : وفيها تنقع البذور في المحلول المائي للمبيد لفترات تختلف حسب نوع البذور ومقدرتها على امتصاص المحلول ، إذ قد تصل مدة النقع في البذور الكبيرة إلى 24 ساعة وتقل مدة النقع في حالة البذور الصغيرة.

ب- طريقة تغليف البذور Seed Coating : وفيها تغلف البذور بالمبيد المحمل على مادة صلبة ، وفي أغلب الأحوال تتطلب المعاملة السليمة وجود مادة لاصقة مثل Polyethylene glycol والتي تذاب في الماء بنسبة معينة وتغطى بها البذور بعد ذلك ، وبعد الزراعة والري تتآكل المادة تدريجياً ويصبح المبيد في صورة حرة قابلة للامتصاص بواسطة البذرة. ولكي تتم المعاملة بصورة جيدة يجب أن تتم بأسلوب يضمن تجانس توزيع المبيد على سطح البذرة حتى لا يتجمع في منطقة الجنين وبالتالي عدم حصول الإنبات ، ولتلافي ذلك يجب التخلص من الزغب الموجود على بذور محاصيل الألياف كالقطن بمعاملتها بحامض الكبريتيك المركز لمدة قصيرة جداً، يليها وضع البذور في تيار ماء جار ، ثم تجفف وتعامل بالمبيد. أما بذور البقوليات فلكي تعامل دون أن تتأثر البكتريا العقدية التي تمد النبات بالنايتروجين فتتم بمعاملة البذور أولاً بمبيد الفطريات ، ثم تعامل بالبكتريا العقدية ، وتزرع مباشرة. أما إذا تأخرت الزراعة فلن تتكون العقد الجذرية على الإطلاق.

6- الطعوم السامة Poisned Baits : تستخدم الطعوم السامة في حالة الآفات التي يصعب مكافحتها بالطرائق الأخرى وكذلك في حالة المبيدات التي يصعب أو يمنع استخدامها على المجموع الخضري لشدة سميتها للنبات أو لسميتها للكائنات غير المستهدفة. وتستخدم الطعوم السامة مع العديد من الآفات الحشرية مثل الكاروب والديدان القارضة ، كما تفيد في مكافحة القوارض والقواقع والجراد والنطاط ، حيث تستخدم كحاجز يعترض طريق الحشرات المهاجرة كالجراد في حقول الحبوب ، بينما توضع حول جذوع الأشجار في البساتين لمنع مهاجمتها بالقوارض ، ويطلق على عملية وضع الطعوم السامة في الأماكن المحددة لها بالتطعيم أو Baiting. ومن أهم مميزات الطعوم السامة أنها لا تترك مخلفات سامة حيث يمكن جمع المتبقي منها بعد الانتهاء من عملية المكافحة والتي يعتمد نجاحها على فهم سلوك الآفة فضلاً عن اختيار المادة الغذائية التي تفضلها الآفة في التغذية ، وتتوفر اليوم العديد من أنواع الطعوم السامة المستخدمة في مكافحة الآفات.



الشكل (23) حاقنة يدوية تستخدم لمعاملة التربة لمكافحة الديدان الثعبانية
(عن Mathews ، 1979)



الشكل (24) حاقنة محمولة على جرار زراعي (عن Mathews ، 1979)

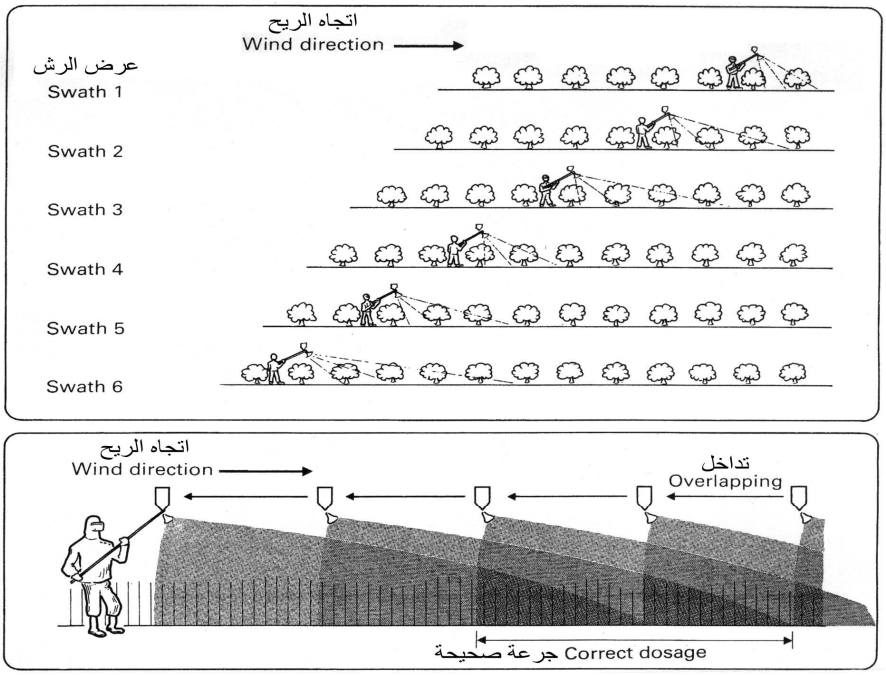
متطلبات الاستخدام الناجح لمبيدات الآفات Requirements of Successful Use of Pesticides

بعد أن تعرفنا في الصفحات السابقة على طرائق وأدوات استخدام المبيدات ومعايرتها وكيفية تخفيف وحساب تراكيز المبيدات التي سوف تستخدم في الحقل أو الأماكن المستهدفة بالعملية ، فإن جميع الخطوات السابقة ما هي إلا عملية تهيئة للتطبيق الحقلي أو الميداني وإن نجاح عملية التطبيق أو الاستخدام الفعلي للمبيدات يعتمد على ما يأتي :

1- الاختيار الصحيح للآلة أو الأداة المناسبة للاستخدام والتي تعتمد على صورة تجهيز المركب والمساحة أو المكان المطلوب معاملته ونوع المحصول ومرحلة نموه ومستوى الإصابة وغيرها من العوامل.

2- توقيت عملية الاستخدام : من الضروري في حالة المبيدات أن تتم عملية المكافحة في الوقت الذي يوجد فيه الطور الحساس من الآفة في الحقل .

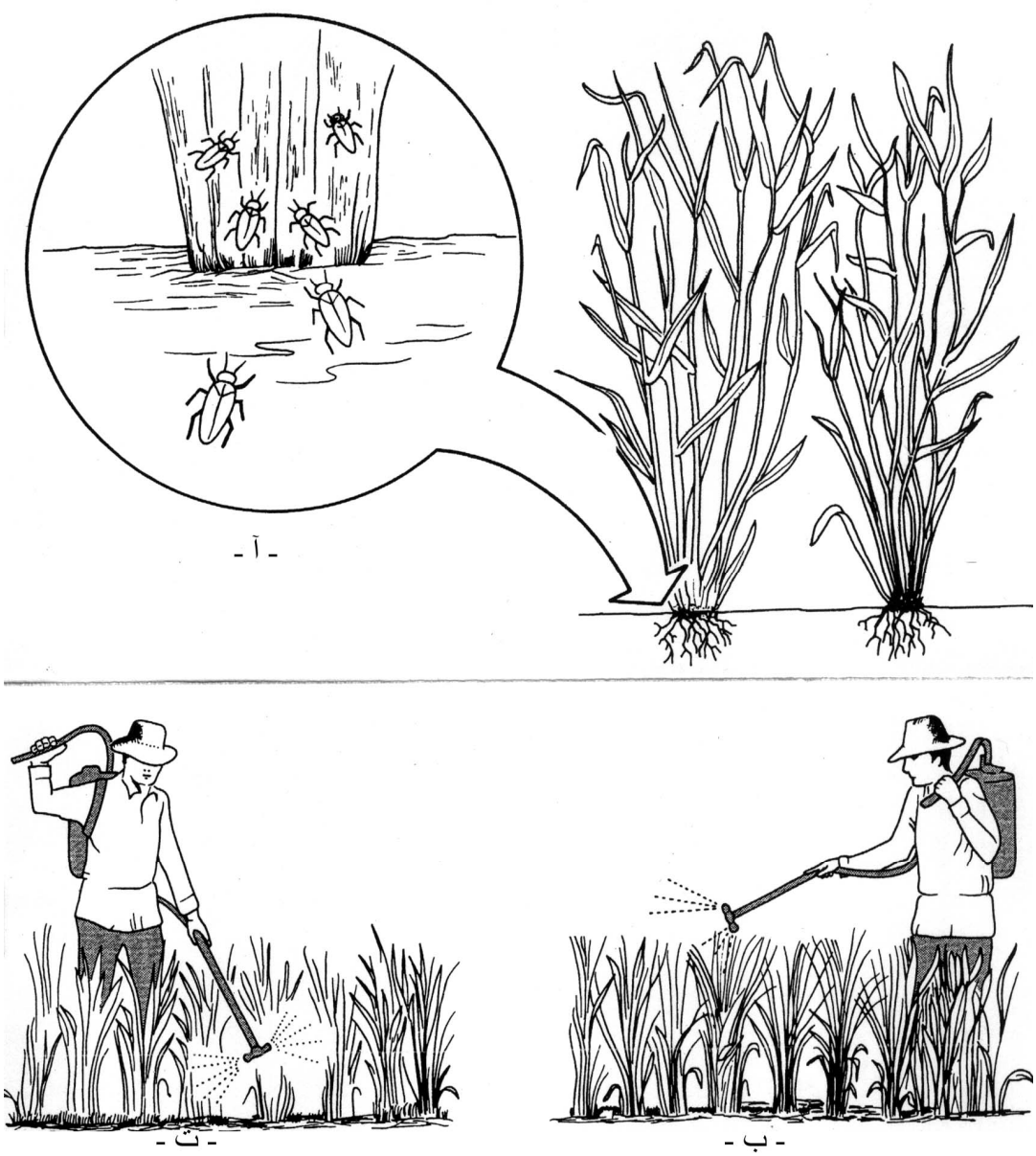
3- الظروف الجوية : من الضروري عدم استخدام المبيدات في الأجواء الممطرة وعند هبوب الرياح أو ارتفاع درجة الحرارة أو عندما تكون التربة غدقة لما يلعبه ذلك من دور في انجراف المبيدات إلى أماكن غير مستهدفة ، فضلاً عن تسبب هذه العوامل في إحداث حروق على النباتات المعاملة (الشكل 25).



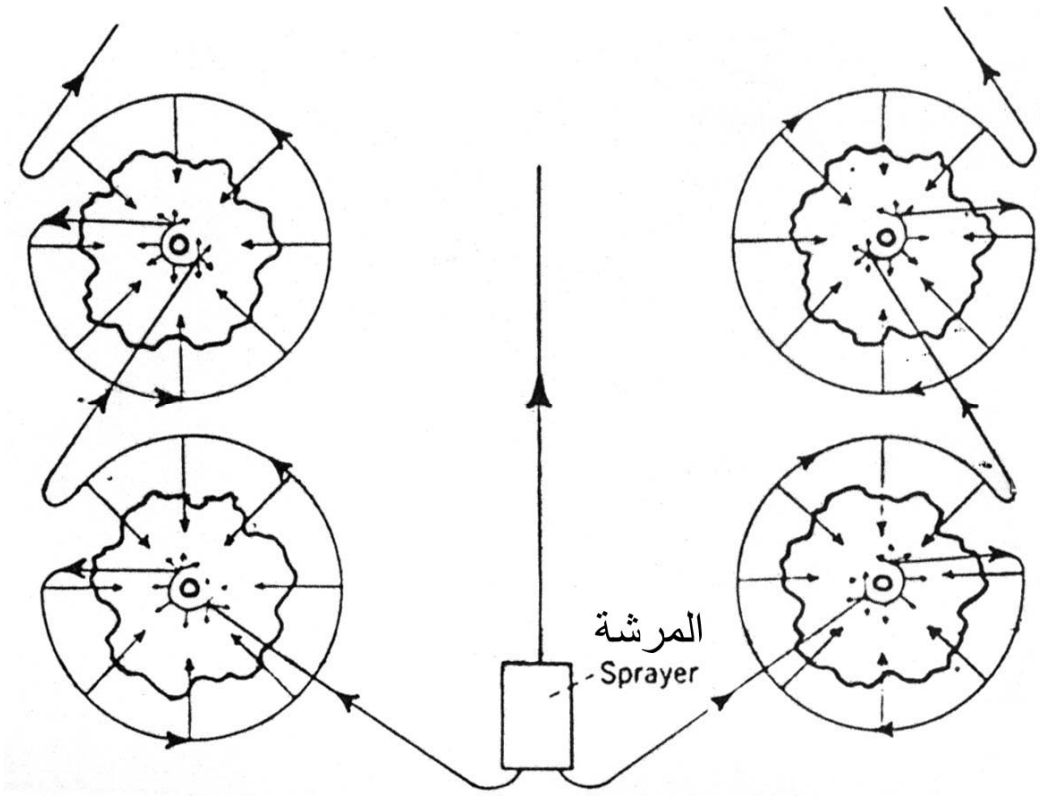
الشكل (25) تأثير سرعة الريح في انجراف سائل الرش حيث كلما زادت سرعة الريح كلما أدى ذلك إلى زيادة الانجراف (عن Mathews ، 1979)

4- إيصال المركب الكيميائي إلى الهدف : بالنسبة للمبيدات يعتمد نجاح عملية المكافحة على إيصال المبيد إلى الآفة المستهدفة (الشكل26) ، وكذلك بالنسبة لمبيدات الأدغال التي تؤثر على المجموع الخضري لابد أن ترش على المجموع الخضري بينما تلك التي تؤثر على البذور لابد أن تضاف للتربة وهكذا.

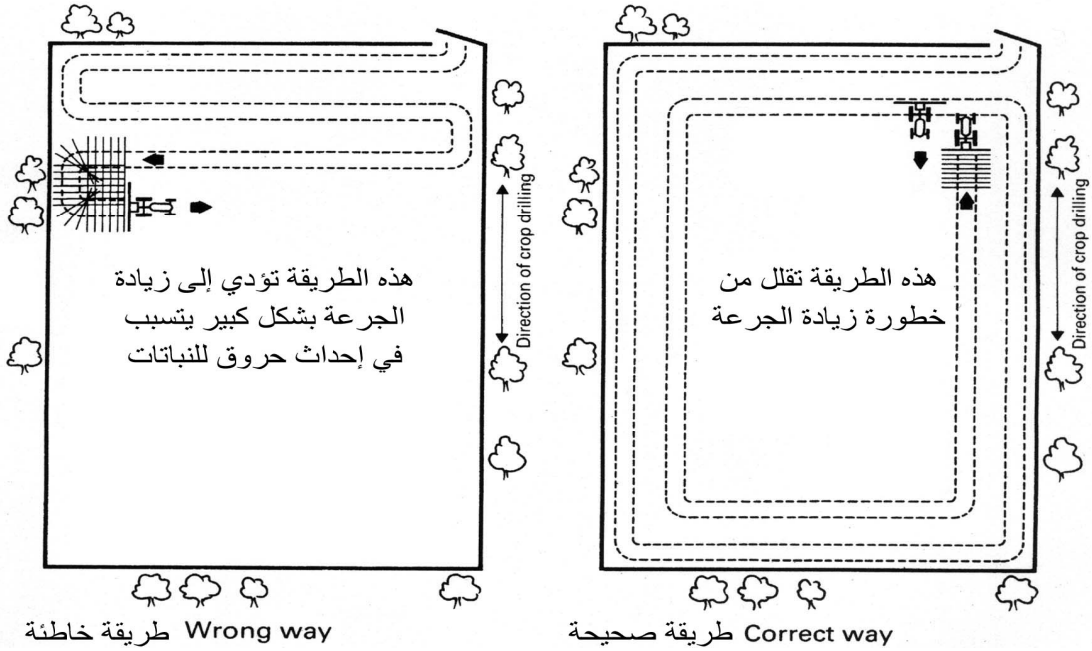
5- حركة الآلة أو الأداة المستخدمة في الحقل : إن التغطية الجيدة للمحاصيل والأشجار تعتمد على حركة القائم بعملية الرش أو التعفير أو حركة الآلة المستخدمة في العملية فعند معاملة الأشجار من الأرض باستخدام مسدس الرش ينبغي إجراء المعاملة أولاً من أسفل الشجرة ثم ترش الجوانب من منطقة مقابلة لموقع المرشة ثم الاستمرار بالمعاملة حول الشجرة باتجاه موضع المرشة لكي لا يلتف أنبوب الرش (الصوندة) حول الشجرة مع مراعاة تحريك ذراع الرش إلى الأعلى والأسفل حتى يتداخل الرش لتغطية كافة الجوانب وقمة الشجرة بمحلول الرش ولغاية ظهور التنقيط الخفيف من محلول الرش على الأوراق (الشكل 27). أما عند استخدام المرشات الكبيرة المحمولة على الجرار فإنه لابد من تنظيم نوزلات الرش على الأذرع الحاملة لها بطريقة تمكنها من تغطية جوانب الشجرة بالكامل لاحظ الشكل (26) ، كذلك فإن حركة الجرار الزراعي الحامل للمرشة أو أداة استخدام الكيميائيات الزراعية مهمة في منع تداخل عملية الرش أو التعفير أو التدخين بما يؤدي إلى زيادة الجرعة على النباتات المعاملة والتي قد تسبب العديد من المشاكل للمحصول لاحظ الشكل (28).



الشكل (26) آ – قفاز الرز يهاجم نبات الرز قرب الجذور. ب– إن رش قمم نباتات الرز لا يحقق مكافحة جيدة. ت– طريقة الرش الصحيحة حيث يتم توجيه سائل الرش إلى أماكن وجود قفاز الرز (عن Mathews ، 1979)



الشكل (27) رسم تخطيطي لكيفية معاملة الأشجار من الداخل والجوانب عند إجراء المكافحة (عن Pyenson ، 1977)

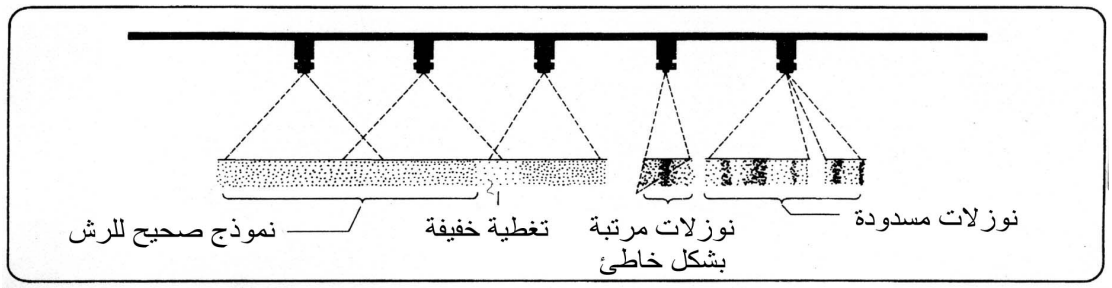


الشكل (28) رسم تخطيطي للحركة الصحيحة والخاطئة لآلات المكافحة المحمولة أو المسحوبة على جرار زراعي (عن Mathews ، 1979)

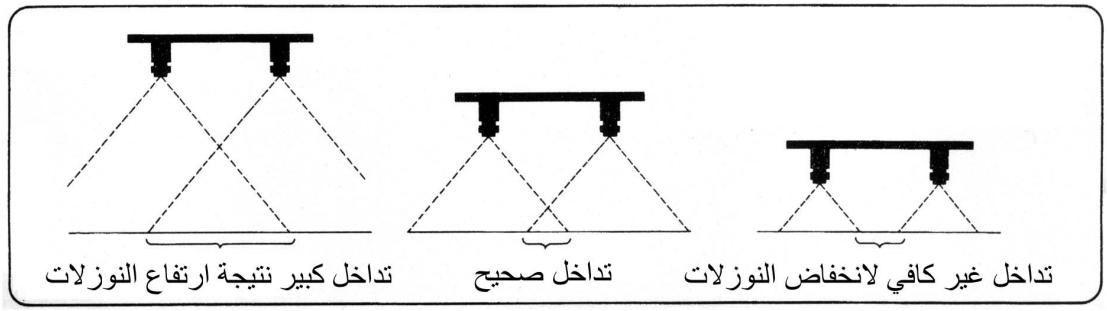
6- تنظيم النوزلات : إن تنظيم فتحة النوزل له تأثير مهم وفعال على مجمل عملية الرش فأي نوع من أنـــواع الرش الثلاثة يمكن أداؤه باستخدام فوهة الرش الصحيحة أو بتنظيمها ، وحتى زاوية مخروط الرش يمكـــن

جعلها ضيقة جداً أو واسعة بتغيير منظم الفوهة وإن معدل تصريف المرشة بالدقيقة يمكن زيادتـــه بواســـطة زيادة الضغط المسلط على السائل وتوسيع فتحة القرص الدوار أو زيادة عدد فوهات الـــرش فـــي أنبـــوب التوزيع الرئيس بالمرشة الحقلية ، كذلك الحال بالنسبة لحجم قطرات الرش إذ من الممكن الـــتحكم بالفوهـــة لإنتاج قطرات صغيرة جداً بشكل ضباب أو رذاذ تقذف لمسافة بعيدة عن الفوهة أو إنتاج قطـــرات خـــشنة تقذف لمسافة قصيرة عن طريق زيادة أو خفض الضغط في المرشة ، كذلك فإن عملية تنظيم المسافة بـــين النوزلات على الأنبوب الحامل لها مسألة مهمة في تحقيق عملية رش ناجحة (الشكل 29 و30).

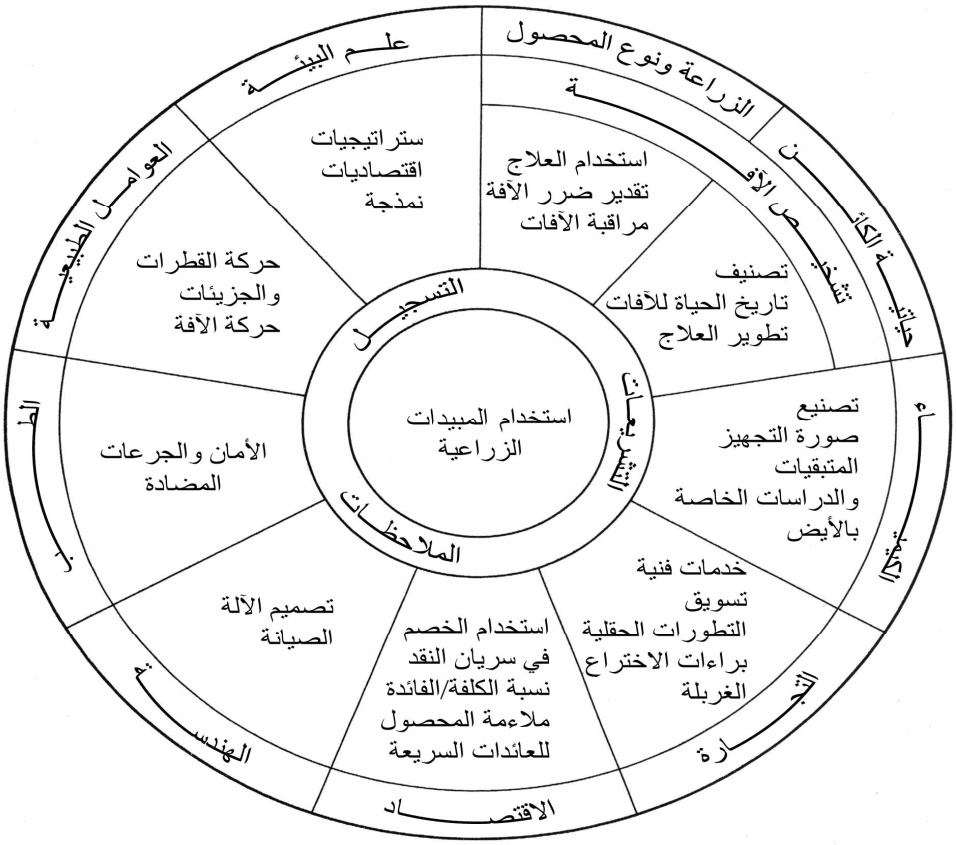
إضافة لما سبق فإن عملية الاستخدام الناجح لمبيدات الآفات تؤثر فيها عوامل عديدة جداً يلخصها بشكل جيد الشكل (31).



الشكل (29) يوضح طبيعة الرش وعلاقته بالمسافات بين النوزلات وحالة النوزل (عن Mathews ، 1979)



الشكل (30) تأثير ارتفاع حامل النوزلات عن الأرض في تداخل مخاريط الرش وتأثير ذلك في زيادة الجرعة أو عدم تغطية الهدف بمحلول الرش (عن Mathews ، 1979)



الشكل (31) رسم تخطيطي يمثل مجمل العوامل المؤثرة في عملية استخدام المبيدات (عن Mathews ، 1979)

الباب الثاني
الفحوصات المختبرية للمواصفات الفنية والحيوية لمبيدات الآفات

الفصل الخامس : المواصفات الفنية لمبيدات الآفات ، الأهمية والاختبارات .

الفصل السادس : السمية الحادة المختبرية لمبيدات الآفات ، متطلباتها وطرائق قياسها .

الفصل السابع : التطبيقات الإحصائية لنتائج قياس السمية الحادة المختبرية لمبيدات الآفات .

الفصل الثامن : اختبارات السمية المزمنة لمبيدات الآفات ، أنواعها وطرائق قياسها .

الفصل الخامس

المواصفات الفنية لمبيدات الآفات

الأهمية والاختبارات

المقدمة Introduction

تعد مبيدات الآفات احد أهم مستلزمات الإنتاج الزراعي كما إنها من أهم عناصر التكلفة التي يتحملها المزارع ، وهي مواد كيميائية خطرة تتطلب من جميع المتعاملين بها وتداولها اتخاذ الاحتياطات اللازمة في جميع المراحل من التصنيع إلى التوزيع والاستعمال وذلك حفاظا على صحة الإنسان والبيئة وسلامة الإنتاج الزراعي . لقد انتشرت صناعة المبيدات في العديد من مناطق العالم حيث تقوم العديد من الشركات بإنتاجها ومنها ما ينتج المبيد بجميع مكوناته بما فيها المادة الفعالة والبعض الآخر يركز على جانب تحضيرات المبيدات وإضافة المواد الناشرة والمثبتة والبعض قد يلجا إلى إعادة التعبئة وأحيانا التصنيع غير القانوني أو غير المرخص به . إن الإخلال بمواصفات أي مبيد قد يزيد من خطورته على جميع المتعاملين به سواء أثناء التصنيع أو النقل أو التخزين أو البيع أو الاستعمال ، ومع وجود هذا الكم الهائل من أنواع المبيدات في الأسواق العالمية أصبح من الضروري قيام المنظمات الدولية ذات العلاقة باتخاذ إجراءات تهدف إلى وضع الخطوط العريضة لمواصفات المبيدات آخذة في الاعتبار صحة الإنسان والبيئة ، فضلا عن قيام الدول وبشكل منفرد من وضع المواصفات النوعية والقياسية للمبيدات التي تسمح بدخولها واستخدامها فوق أراضيها ، لذلك فإننا سنحاول في هذا الفصل بيان أهمية المواصفات النوعية لمبيدات الآفات مع الإشارة إلى أهم الاختبارات التي يمكن أجراؤها للتأكد من مواصفات المبيدات المطلوب استيرادها واستعمالها .

أهمية المواصفات النوعية لمبيدات الآفات Importance Of Pesticides Specification

تلعب المواصفات النوعية لمبيدات الآفات دورا مهما في تحديد درجة قبول هذه المبيدات في الأسواق العالمية وتبرز أهمية هذه المواصفات من خلال ما يأتي :

1- تعد المواصفات النوعية والفنية لمبيدات الآفات أداة للسلطات المختصة للتحقق من أن نوعية المبيدات المعروضة في الأسواق تتطابق مع تلك التي تم تسجيلها وبذلك تسهم هذه المواصفات في زيادة الثقة في شراء واستعمال مبيدات الآفات .

2- إن المبيدات المطابقة للمواصفات النوعية والقياسات الدولية تسهم بشكل فعال في السيطرة على الآفات الزراعية وناقلات الأمراض وحماية الإنسان والبيئة.

3- تسهم المواصفات النوعية لمبيدات الآفات في حماية المال العام من الهدر والضياع جراء استيراد مبيدات ذات مواصفات رديئة تضر بالإنتاج الزراعي والبيئة .

4- تعمل المواصفات النوعية العالمية على الحد من انتشار الشركات غير الملتزمة بتلك المواصفات لعدم قدرتها على إنتاج المبيدات بالمواصفات المطلوبة عالميا .

اخذ العينات لفحص الجودة Sampling For Quality Testing

لقد تم وضع الخطوط الإرشادية الخاصة بأخذ العينات لمراقبة فحص جودة المواد الفعالة المصنعة ومستحضرات المبيدات من قبل منظمة الأغذية والزراعة الدولية ومنظمة الصحة العالمية وبمشاركة العديد من المنظمات ذات العلاقة ، وفيما يلي عرض لأهم فقرات هذه الإرشادات :

أولا: الغاية أو الغرض Aim :

تهدف إجراءات اخذ العينات إلى توفير القدر الكافي والنموذجي من المادة لاختبار عبوات المبيدات وخواصها الفيزيائية والكيميائية ، وذلك للتأكد من أن حالتها الفيزيائية وتركيبتها الكيميائية تلائم الاستخدام الفعال والآمن ، وان المبيدات المطروحة للتداول في الأسواق تتوافق مع الحد الأدنى من مواصفات

الجودة. لقد وضعت هذه الإجراءات حتى تضمن اخذ العينات النموذجية بطريقة آمنة وفي مراحل مناسبة مع ضمان وصولها سليمة إلى حيث تجري عليها الاختبارات ، ويمكن إتباع هذه الإجراءات لإغـراض الرقابة الرسمية أو للأغراض التجارية .

ثانيا: احتياطات الأمان Safety Precaution

المبيدات مواد كيميائية قد تتسبب في الإصابة بالتسمم إذا تم تداولها بطرائق غير سليمة ، كذلك فـان الخطوط التوجيهية لا تهدف إلى تقديم كافة تفاصيل تعليمات الأمان ، وبالتالي على القائم بأخذ العينـات الإلمام باحتياطات الأمان الخاصة بكل مبيد والالتزام بها وارتداء الملابس الواقية المناسبة كما هـو وارد ببطاقة التعليمات . وتتضمن احتياطات الأمان العامة ما يأتي :

1- يجب توخي الحذر الشديد لتجنب تلوث الجلد أو الملابس أو التعرض لابتلاع المبيدات أو استنشاق الغبار أو الأبخرة المتصاعدة منها .كذلك يجب الحذر الشديد لتجنب تلوث المتعلقات الشخصية والبيئية المحلية ، وإبعاد المبيدات تماما عن المواد الغذائية مع ضرورة أن يكون مكان اخذ العينة جيد التهوية ، إن أمكـن ذلك .

2- يجب توخي الحذر لتجنب انسكاب السوائل أو تناثر قطراتها أو انبعاث الغبار من بعض المبيدات الصلبة ، والتعامل مع الحاويات التي بها تسرب أو تراكم لمحتوياتها حول فوهاتها بحذر شديد .

3- يجب التأكد قبل البدء بعملية اخذ العينات من توفر أدوات للغسيل يمكن استخدامها فـي حالـة حـدوث انسكاب أو عند الانتهاء من اخذ العينات .

4- يمنع تناول الطعام أو الشراب أو التدخين تماما أثناء القيام بأخذ العينات ، إلى أن يتم خلع الملابس الواقية والانتهاء من الاغتسال .

5- لصق بطاقات التعريف على حاويات العينات قبل البدء بأخذ العينات ، ويجب التأكد مـن عـدم تلـوث الأسطح الخارجية لحاويات العينات بالمبيد على قدر الإمكان .

6- يجب التأكد من التنظيف الآمن والسليم لكافة المعدات بعد اخذ العينات ، كما يجب التأكد مـن الـتخلص الآمن من المواد الملوثة مثل الملابس الواقية والمعدات والمناديل الورقية .

ثالثا : تعريفات Definitions

1- المادة الفعالة : الجزء النشط حيويا من المستحضر .

2- الحصة التحليلية : جزء متجانس من المستحضر معد بشكل مناسب يمثل العينة ألمختبريه التـي يجـري تحليلها أو اختبارها وتعرف كذلك بحصة الاختبار .

3- الدفعة الإنتاجية : الكمية المحددة المنتجة من المادة الفعالة أو المستحضر التي تم تصنيعها وتخزينها تحت ظروف من المفترض أن تكون متماثلة .ويراعى هنا ما يلي:

أ- تؤخذ العينات بشكل منفصل من كل دفعة إنتاجية مطلوب اختبارها .

ب- يجب أن يقوم المصنع أو الشركة المنتجة بوضع رقم لكل دفعة إنتاجية والدفعات الإنتاجية التي ليس لهـا رقم دفعة أو التي تكون غير متماثلة بشكل ظاهر ، تعامل أثناء اخذ العينات على إنها أكثـر مـن دفعـة إنتاجيه واحدة . إن الدفعة الإنتاجية التي تزيد على 5 أطنان تعامل أثناء اخذ العينات على أنها أكثر مـن دفعة إنتاجية واحدة .

4- العينة الإجمالية : إجمالي أو مجموع العينات الابتدائية المسحوبة من الدفعة الإنتاجية . ويراعى في العينة الإجمالية ما يأتي :

أ- يجب خلط العينة الإجمالية جيدا قبل تقسيمها إلى عينات مختبريه متساوية (ثلاث عينات على الأقل).

ب- يجب ألا تقل العينة الإجمالية للمواد الفعالة عن 300 غم أو مل و600 للمستحضرات الـسائلة ، و1800 غم للمستحضرات الصلبة . وقد تزيد هذه المتطلبات وفقا لطبيعة الاختبارات المزمع إجراؤها .

ت- إذا كانت العينة الإجمالية مكونة من عبوات صغيرة مثل الأكياس وتحتوي على كميات اقـل مـن تلـك المذكورة في (ب) تفتح الأكياس وتخلط المحتويات جيدا بعناية قبل تقسيمها إلى عينات مختبريه ، أو تقسم

الأكياس السليمة عشوائيا وبالتساوي على العينات ألمختبريه وفي هذه الحالة يجب أن تتكون كل عينة مختبريه من ثلاثة أكياس كاملة على الأقل .

ث- في حالة تخزين أو نقل دفعة إنتاجية من المستحضر في حاوية إجمالية واحدة ، تتكون العينة الإجمالية في هذه الحالة من عدد من العينات الابتدائية المسحوبة من مواضع مختلفة في الدفعة الإنتاجية .

5- شحنة البضاعة : كمية من مادة واحدة أو عدة مواد يتم تسليمها للعميل دفعة واحدة . وقد تتكون شحنة المبيدات من دفعة إنتاجية واحدة أو أكثر أو من أجزاء من دفعات إنتاجية .

6- التوزيع : الطريقة التي يتم بها توصيل المبيدات من خلال القنوات التجارية إلى الأسواق المحلية أو العالمية .

7- المستخدم النهائي : الأشخاص أو المؤسسات التي تستخدم المبيد لإغراضها الخاصة.

8- المستحضر : تركيبة المادة الفعالة والمكونات الأخرى المعدة لغرض تسهيل استخدام المبيدات بشكل فعال للإغراض المخصصة لها .

9- المفتش : الموظف المختص بأخذ العينات وهو شخص حاصل على تدريب كاف على اخذ العينات بطريقة آمنة وموثوق بها ، وهو مجاز من السلطات المسؤولة عن فحص المبيدات واخذ العينات لغرض الرقابة على جودة المبيدات وعبواتها .

10- بطاقة المعلومات : تتضمن المعلومات المكتوبة أو المرسومة على عبوة المبيد مباشرة أو الملصقة على غلاف العبوة الخارجي إذا كان موجودا .

11- العينة ألمختبريه : حصة من المادة يتم الحصول عليها وفقا لإجراءات اخذ العينات لإرسالها إلى المختبر . ويراعى ما يأتي :

أ- يجب أن لا تقل العينة ألمختبريه للمواد الفعالة عن 100 غم أو 100 مل و200 مل للمستحضرات السائلة و600 غم للمستحضرات الصلبة وقد تزيد هذه المتطلبات وفقا لطبيعة الاختبارات المطلوب إجرائها .

ب- إذا كانت العينة ألمختبريه مكونة من أكثر من حاوية كاملة من المستحضر يجري تحليل كل حاوية بشكل منفرد إذا كان ذلك ممكنا وفي هذه الحالة ينبغي أن تتوافق كل حاوية مع المواصفات وفي حالة وجود اختلاف ينبغي تحليل الحاويات التي تتضمن المكررات ألمختبريه كل على حدة .

12- التعبئة : الحاوية والغلاف الواقي المحيط بها والذي يستخدم لنقل المبيدات خلال البيع بالجملة أو المفرد حتى وصولها إلى المستخدم النهائي .

13- وحدة التعبئة : هي حاوية منفردة تحتوي على المبيد أو عبوة تجزئة تحتوي على عدد من العبوات أو الحاويات الأصغر من المبيد (لا تزيد عادة عن 2 لتر أو 2 كغم) .

14- العينة الابتدائية : كمية من المادة السائبة أو المعبأة المأخوذة باستخدام أداة جمع العينات أو بدونها في موضع واحد من الحاوية أو من دفعة إنتاجية ويراعى في العينة الابتدائية ما يلي :

أ- إذا كانت عبوة المستحضر في صورتها التي تصل إلى المستخدم النهائي اكبر من الكمية المطلوبة للعينة الإجمالية ، فلا يمكن التمييز بين العينة الإجمالية والابتدائية حيث أن العينات ألمختبريه في هذه الحالة تكون مأخوذة من حاوية واحدة .

ب- بالنسبة للعبوات الصغيرة التي تحتوي كمية من المادة اقل من الحد الأدنى المطلوب أخذه للعينة الإجمالية ، فان الحاوية الأكبر حجما (الصندوق الذي يحتوي على عدد كاف من العبوات الصغيرة) يمكن فتحها لأخذ العدد اللازم من العبوات الصغيرة عشوائيا (أي عينات ابتدائية) لإعداد العينة الإجمالية .

15- الأخذ العشوائي للعينات : اخذ العينات بطريقة تحظى فيها كل عبوة أو كل جزء من المادة بفرص متساوية لاختيارها ضمن العينة المطلوب الحصول عليها .

16- التحليل الرجعي : تحليلات تجري في مختبر مستقل بواسطة خبراء متخصصين تتفق الأطراف المتنازعة عليهم للتأكد من توافق جودة مادة ما متنازع عليها مع المواصفات المحددة لهذه المادة .

17- شهادة التسجيل : وثيقة تصدرها الهيئة الحكومية المسؤولة و تنص على شروط الاستعمال وتعليمات التداول والجودة و مواصفات التعبئة ووضع بطاقات التعريف والمعلومات وتوجيهات أخرى مختلفة بشان احد المبيدات .

18 – السلطات المسؤولة : الهيئة أو الهيئات الحكومية المسؤولة عن تنظيم صناعة وتوزيع واستعمال المبيدات وتكون مسؤولة بشكل عام عن إجراءات التسجيل .

19- معاونون اخذ العينات : أشخاص معينون لمعاونة المفتش في التعامل مع الحاويات ومعدات اخذ العينات ويقومون بعمليات اخذ العينات فقط تحت إشراف المفتش .

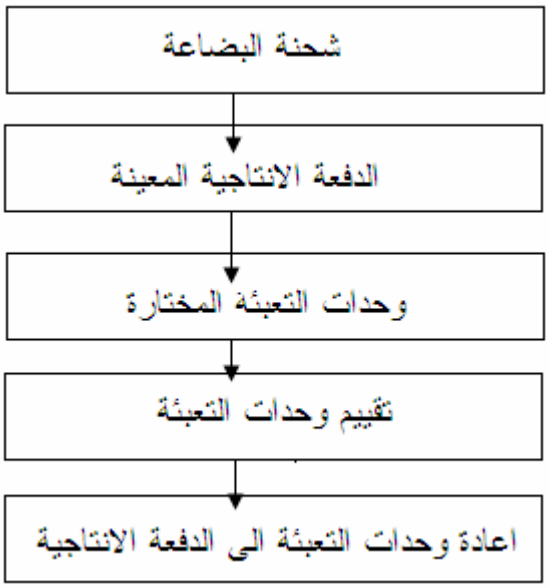
20- تقرير اخذ العينات : نموذج تقرير يتم استيفاء بياناته بمعرفة المفتش وقت اخذ العينات وموقع عليه كذلك من الشخص المسؤول عن الدفعة الإنتاجية في ذلك الوقت .

21- مختبر الفحص : مختبر مصرح له من قبل السلطات المسؤولة باختبار المبيدات للتأكد من توافقها مع مواصفات الجودة .

رابعا) القواعد الأساسية لأخذ العينات Basic Principles of Sampling

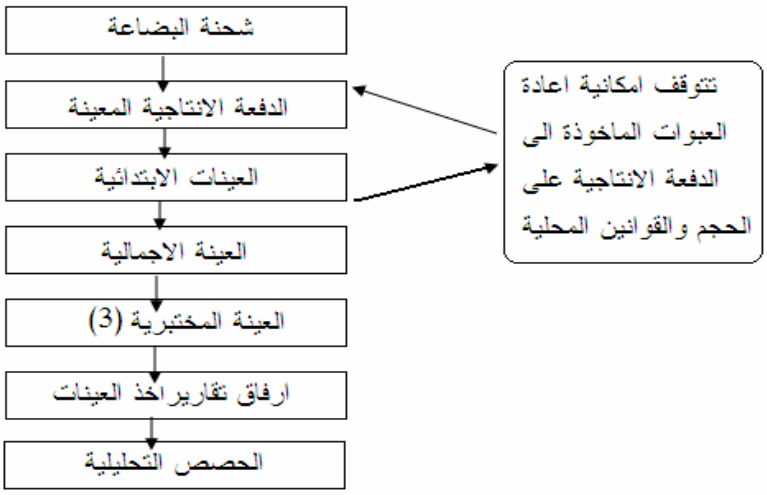
يعد اخذ العينات وتحليلها احد الطرائق الهامة لتحديد مدى كفاءة المبيد وتوافقه مع مواصفات الجودة . وينبغي اخذ العينات بأخذ المادة من مواضع تختار بشكل عشوائي إحصائيا من الدفعة الإنتاجية ، إلا أن الأوضاع العملية قد تحد من تطبيق هذا الأسلوب بسبب صعوبة الوصول إلى تلك المواضع أو لأسباب تتعلق بالأمان . وفي هذه الحالة يجب ذكر الطريقة المستخدمة في اختيار العينات الابتدائية في تقرير اخذ العينات ، تحت بند " ملاحظات ".

الخطة العامة لأخذ العينات عند فحص التعبئة في الموقع



الخطة العامة لأخذ العينات لإجراء التحاليل ألمختبريه :

يمكن اخذ العينات ألمختبريه من وحدات التعبئة التي تم اختيارها عند الفحص في الموقع . كما يمكن إجراء اخذ العينات في أي مرحلة من مراحل التوزيع ، منذ خروج المنتج من المصنع وحتى منفذ البيع بالتجزئة . إذا كانت القوانين المحلية تبيح بيع المبيدات من حاويات مفتوحة ، فيجب اخذ العينات من منفذ البيع أو الاستعمال للرقابة على التوافق مع مواصفات الجودة . يعتبر دور المفتش حيويا وهاما في اخذ العينات وإرسالها إلى معامل الاختبار حيويا لنجاح الاختبارات . لذلك يجب أن يكون المفتش على درجة عالية من التدريب والخبرة في إجراءات اخذ العينات . كما يجب أن تمكن أساليب العينات المتبعة ، القائمين على إجراء التحاليل من الحصول على نتائج تمثل العينة المأخوذة . وبالتالي يجب على المفتش إتباع الإجراءات المصممة لأغراض اخذ العينات وتداولها وتعبئتها .



تختلف القواعد الأساسية لأخذ عينات من المادة الفعالة عن تلك الخاصة بأخذ عينات من المستحضرات ، وذلك بسبب الاختلاف في استخدامات كل منها . فالمادة الفعالة يتم تحويلها إلى مستحضر ، وخلال تلك العملية تخلط المادة الخام جيدا ، وبالتالي يجب تحديد متوسطات خواصها من عينات مركبة تمثل الدفعة الإنتاجية . أما المستحضرات فتعبأ في حاويات ،وينبغي أن تتوافق كل حاوية منها مع مواصفات الجودة ، ولذلك يجب تحليل المادة المأخوذة من كل عبوة على حدة.

كما إن اخذ عينات المادة الفعالة لإجراء اختبارات الجودة ينبغي القيام به في المصنع المنتج لها أو في وحدات إعداد المستحضر (قبل البدء في إعداده) . أما مستحضرات المبيدات فتؤخذ عينات اختبار توافقها مع المواصفات قبل التوزيع ، وذلك في المصنع أو في وحدات الإعداد والتعبئة . أما في حالة المستحضرات المستوردة ، فيمكن كذلك اخذ العينات من المستودعات أو المخازن المركزية . وينبغي أن تؤخذ العينات كذلك من منافذ البيع بالتجزئة ، إذا كان ذلك ممكنا ، قبل بداية الموسم المعتاد لاستعمال المبيد ، بحيث يمكن اتخاذ أية إجراءات تصحيحية قد تكون ضرورية .

تقسم العينة الإجمالية بعد خلطها جيدا ، إلى ثلاث عينات متساوية لترسل عينة منها إلى مختبر الفحص والثانية إلى المختبر الذي يتفق الطرفان على احتفاظه بالعينات المرجعية أما الثالثة فيحتفظ بها الشخص المسؤول عن الدفعة الإنتاجية وقت اخذ العينات . ويعد تقرير اخذ العينات بأربع نسخ على الأقل لترفق نسخة مع كل عينة مختبريه ويحتفظ المفتش بالنسخة الرابعة . وفيما يلي نموذج لتقرير اخذ العينات :

تقرير اخذ العينات

اسم وعنوان المخزن أو المصنع:

اسم المبيد: الشركة المصنعة / المورد:

رقم الدفعة الإنتاجية : الكمية الإجمالية للدفعة (كغم ، لتر ، عبوة):

تاريخ الصنع :

اختبارات تجري في الموقع:

عدد وحدات التعبئة المختارة :.....عبوة.

الوزن الإجمالي (أو الوزن / الحجم الصافي) للحاويات:

الحد الأدنى والأقصى للأوزان الإجمالية المعينة للحاويات :

متوسط الوزن المحدد للحاويات الفارغة (إذا كان ذلك ممكنا):

الوزن الإجمالي الاسمي المقدر للحاويات (إذا كان ذلك ممكنا):

جودة التعبئة:

اخذ العينات لإجراء الاختبارات المعملية :

عدد وحدات التعبئة المأخوذة:

كمية وعدد العينات الابتدائية المأخوذة من العينة الإجمالية :

مكان الاحتفاظ بالعينة المرجعية واسم الشخص المسؤول :

ملاحظات :

التاريخ :

....

اسم وتوقيع المفتش اسم وتوقيع مالك المخزن / المصنع أو من يمثله

بعد ملئ النموذج يقوم المفتش بتسجيل ملاحظاته في خانة الملاحظات حول البنود التالية : ملائمة ظروف التخزين ، حالة المبيد من حيث تعرضه للتجميد ، للمياه ، أو تعرضه لفترات طويلة لأشعة الشمس أو درجات الحرارة المرتفعة ، وجود حاويات مفتوحة ، الحالة الظاهرية لتجانس الدفعة الإنتاجية ، إذا كانت الحصص المعزولة من المستحضر قد تم أخذها كل على حدة . بالإضافة إلى عدد العينات المأخوذة من الدفعة الإنتاجية .

خامسا) التحضير لأخذ العينات Preparing For Sampling

يجب استخدام معدات وحاويات مناسبة ونظيفة لأخذ العينات وحفظها ، وذلك لتجنب عدم حدوث أي تلوث للعينات من مصادر خارجية ، ولضمان تقليص فرصة تلوث المفتش ، ولتمكين القائمين على إجراء التحاليل من تحليل العينات المرسلة إليهم بشكل مرض .

يجب أن تكون الزجاجيات وسداداتها المحكمة والمعدات المستخدمة في اخذ العينات معتمدة من المعمل المكلف بإجراء التحاليل. تستخدم عادة القوارير الزجاجية ، إلا انه يمكن في بعض الحالات استخدام قوارير من البلاستك المقاوم للذوبان . وفيما يلي عرض لأهم خطوات التحضير لأخذ العينات :

1) تجمع المعلومات الخاصة عن :

أ- سمية المبيدات المزمع اخذ العينات منها ، والتعليمات الخاصة بتداولها .

ب- مقدار أو كمية العينة ألمختبريه المطلوبة إجراء الاختبارات عليها .

ت- طبيعة مواد المبيد وعدد وحدات التعبئة وأحجامها .

2) اختيار ما يناسب من :

أ- أدوات اخذ العينات مثل ماصات من 50-100 مل ، معبئ ماصات ثلاثي المسالك ، مضخات مص ورفع يدوية (يفضل أن تكون مزودة بأنابيب تفريغ غير مقطرة وقابلة للاستبدال تلائم المواد الهيدروكربونية) ، أنابيب غمر ، فاحص العينات ، مغارف ....الخ ، زجاجات للاحتفاظ بالعينات (تفضل القوارير الزجاجية المزودة بغطاء يمكن إحكامه) ، أكياس من البلاستك (خالية من ثقوب التهوية) ، ملاءات من البلاستك ، أدوات لفتح حاويات المبيد ، حاويات للمبيد في حالة لزوم إفراغ الحاويات الأصلية .

ب- ميزان محمول (أو أكثر) يلائم نطاق الأوزان المطلوب أخذها .

ت- بطاقات معلومات يمكن إلصاقها بإحكام أو إرفاقها بأي طريقة بحاويات العينات المأخوذة

ث- شريط لحام وشمع للختم ، أو شريط رسمي مطبوع للشهادة على أن الحاوية تم التصريح بفتحها ، ولتحديد مقدار العينة التي تم أخذها (للاستخدام فقط في حالة وجود قوانين محلية تبيح البيع من الحاويات التي فتحت ثم أعيد لحامها) .

جـ-أدوات الأمان الشخصية ، مثل القفازات المناسبة للتعامل مع (الحاويات الاسطوانية والعبوات المعلبة) ، معدات اخذ العينات ، حاويات العينات) ، مئزر ، قناع واقي من الغبار والأبخرة عند الضرورة ، نظارات واقية ، مناديل ورقية ، معدات الإسعافات الأولية ، صابون ، مناشف ، إمدادات من المياه للاغتسال .

ح- صندوق مناسب لمعدات اخذ العينات وحاوياتها يوفر لها الأمان أثناء حملها ونقلها .

خ- مادة ماصة مثل نشارة الخشب أو قطع من المطاط الأسفنجي Vermiculite أو أية مواد مشابهة تستخدم كحشوات لملء الفراغ المحيط بحاويات العينات .

3- التأكد من توافر الآتي :

أ- عدد كاف من نماذج تقرير اخذ العينات .

ب- أقلام لكتابة التقارير ووضع العلامات .

ت- وثيقة صالحة تبين هوية المفتش أو التصريح الحاصل عليه.

ث- معاوني اخذ العينات .

جـ- وسيلة لنقل فريق اخذ العينات ومعداته والعينات .

ح- وسيلة لنقل العينات إلى معامل التحاليل .

4- التنبيه على :

أ- مسؤول الموقع مقدما لضمان تواجد العاملين المسؤولين عن التعامل مع حاويات المبيدات بالموقع أثناء اخذ العينات .

ب- معامل التحاليل بخصوص أنواع وأعداد العينات المزمع إرسالها إليهم لتحليلها .

سادسا) الرقابة على مواصفات عبوات المبيدات .

يتم تقييم جودة التعبئة وفقا للفحص الخارجي للحاويات الأصلية السليمة أو للعبوات . يتوقف عدد وحدات التعبئة التي تؤخذ من مواضع مختارة عشوائيا لفحصها على حجم الدفعة الإنتاجية محل الفحص كالآتي :

إذا كانت الدفعة الإنتاجية مكونة من 1 – 5 وحدات تفحص جميعها ، وإذا كانت مكونة من 6 – 100 وحدة تفحص 5 وحدات منها ، أما بالنسبة للدفعات المكونة من أكثر من 100 وحدة فيؤخذ وحدة من كل عشرين وحدة في الدفعة . ويجب أن تتوافق كل وحدة مع مواصفات الجودة .

ويجب أن يراعى ما يلي:

1- تعتبر التعبئة مقبولة إذا كانت جميع الحاويات التي تم اختيارها عشوائيا سليمة ولا يصدر منها تسرب لمحتوياتها أثناء رجها أو قلبها ، و توجد آثار للتلوث على أسطحها الخارجية وتتوافق المادة المصنوعة منها الحاوية وحجمها مع شهادة التسجيل . أما الحاويات المبعوجة فلا تعتبر مقبولة إذا كان ذلك يتسبب في انضغاط محتوياتها أو يجعل تخزينها أو نقلها أو استعمالها صعبا أو خطرا.

2- تعتبر بطاقة المعلومات وأية وثائق مرفقة بالعبوة مقبولة إذا كانت مقروءة بوضوح وخالية من أي لبس تعرض المعلومات المحددة "بشهادة التسجيل ". وتعتبر التعبئة الثانوية لحاويات المبيدات مقبولة ، حال وجودها، إذا كانت تشير إلى طبيعة المحتويات والمخاطر المرتبطة بها .

3- في حالة تحديد الوزن الإجمالي الاسمي (أو الوزن الصافي الاسمي ، والوزن الاسمي للحاوية) ينبغي التأكد من وزن المحتويات وذلك بوزن الحاويات السليمة ووزن محتوياتها .

أما إذا كان الوزن أو الحجم الصافي فقط محددا ، فينبغي التأكد من وزن المحتويات وذلك بوزن الحاويات السليمة مكتملة بمحتوياتها ، وبعد ذلك يعين وزن الحاوية (ووزن المحتويات إذا كان الحجم محددا) . ينبغي إتباع الخطوات التالية في المختبر كلما كان ذلك ممكنا ، أو ، إذا لم يتيسر ذلك ،فينبغي الاستعانة بحاويات بديلة فارغة ، على أن يتولى المفتش إفراغ المبيدات فيها بعناية . تجري القياسات على 3 حاويات على الأقل .

تفرغ المحتويات بالكامل وبحرص في الحاويات البديلة المناسبة . يحسب الوزن الصافي الاسمي إما باستخدام الكثافة النوعية التي يتم تعيينها أو باستخدام قيمتها الواردة بمواصفات المبيد ، وذلك إذا كان الحجم الصافي محددا . يضاف الوزن المتوسط للحاويات الفارغة إلى الوزن الاسمي للمحتوى للحصول على الوزن الإجمالي الاسمي المقدر . وفي حالة وجود حيود يتجاوز القيمة المحددة (أو تلك التي تسمح بها القوانين المحلية) تعين الأوزان أو الأحجام الصافية ، وذلك بإفراغ المحتويات .في حالة خضوع نفس المبيد ، في حاويات مطابقة ، للتقييم في مناسبات مختلفة ، يمكن الاستعانة بالوزن الإجمالي الاسمي المقدر في الدفعة الإنتاجية الأولى لمراجعة الدفعات التالية .

يجب أن تساوى دقة الأوزان أو الأحجام التي تم قياسها $^1/_4$ مقدار الحيود المسموح به عن الأوزان أو الأحجام الاسمية الواردة بمواصفات الجودة ، أو أن تكون أفضل منها ، فمثلا إذا كان الوزن الإجمالي الاسمي هو 550 غم والحيود المسموح به $\pm$ 2.5 غم أو تكون أفضل من ذلك (في ميزان تصل قدرته التمييزية إلى $\pm$ 1 غم)

4- ينبغي على المفتش أن يلاحظ أثناء اخذ العينات الحالة العامة للعبوات ، وفي حالة وجود عيوب (انبعاجات ، تسرب ، بطاقات غير محكمة ....الخ) تفحص بقية العبوات في الدفعة الإنتاجية كل على حدا وتستبعد العبوات المعابة ، وتحدد استخدامات هذه العبوات حالة بحالة وفقا للقوانين المحلية والإجراءات التصحيحية التي يمكن اتخاذها .

سابعا) اخذ العينات لاختبار الخواص الفيزيائية والكيميائية

Sampling for Physical and Chemical Characters Testing

1- المواد الفعالة :

يتم تحديد عدد العينات الابتدائية والتي يجب سحبها من المبيدات المعبأة لتجمع وصولا إلى العينة الإجمالية وفقا لما يلي :

عينة ابتدائية واحدة من كل وحدة تعبئة إذا كان عدد الوحدات من 1-5 ، عينة ابتدائية واحدة من كل 5 وحدات تعبئة إذا كان عدد الوحدات من 6- 100 ، عينة ابتدائية واحدة من كل 20 وحدة تعبئة إذا زاد عدد الوحدات عن 100 .

في حالة نقل أو تخزين المادة الفعالة في شحنة واحدة ضخمة ، تؤخذ 15 عينة ابتدائية من مواضع مختارة عشوائيا في الشحنة . ينبغي أن يكون الحد الأدنى لوزن العينة الإجمالية 300 غم ، تؤخذ منها بعد خلطها 3 عينات مختبريه متساوية : ترسل واحدة منها إلى مختبر الفحص ، ويحتفظ المورد بالعينة الثانية ، بينما تحفظ الثالثة حتى إجراء التحاليل المرجعية في حالة وجود نزاع ، ويتفق الطرفان على الهيئة التي تحتفظ بالعينة المرجعية .

2- **المستحضرات :**

يجب أن تتوافق مادة المستحضر في كل حاوية مع المواصفات ضمن دفعة مقبولة من المستحضرات ، ويحدث ذلك عندما تكون كل عينة إجمالية مأخوذة للاختبار ، تم الحصول عليها من وحدة تعبئة واحدة ، وتتكون من عينة أو عينات ابتدائية مأخوذة من تلك الوحدة . يتم تحديد وحدة التعبئة وطريقة الحصول على العينات الابتدائية / الإجمالية كما يلي :

(i) تؤخذ العينة الإجمالية من حاوية واحدة من الحاويات التي تصل إلى المستخدم النهائي للمستحضر ، والتي تحتوي على كمية من المستحضر تكفي لتكوين العينات ألمختبريه الثلاث (أي تحتوي على 600 مليلتر من المستحضرات السائلة أو أكثر أو 1800 غم من المستحضرات الصلبة أو أكثر) ولا يحتاج الأمر إلى اخذ عينات ابتدائية . تخلط المحتويات جيدا قبل فتح الحاوية واخذ العينات ألمختبريه الثلاثة . في حالة الحاويات الضخمة تتكون كل عينة مختبريه من أجزاء من المادة مأخوذة من قمة ووسط وقاع الحاوية بقدر الإمكان .

(ii) في حالة حاويات المستخدم النهائي والتي قد تحتوي على كمية من المادة لا تكفي لتكوين العينات المعملية ثلاث (أي اقل من 600 مليلتر من المستحضرات السائلة أو اقل من 1800 غم من المستحضرات الصلبة) فتؤخذ العينة الإجمالية من وحدة تعبئة واحدة تتكون من حاويات صغيرة متعددة (العينات الابتدائية) تحتوي إجمالا كمية من المستحضر تكفي لتكوين العينات ألمختبريه الثلاثة . أما إذا كانت العبوات الصغيرة المنفردة غير معبأة في وحدات تعبئة اكبر وقت اخذ العينات ، فيكتفي بتكوين العينة الإجمالية من عدد من العبوات الصغيرة المأخوذة من موضع واحد في الدفعة .

تفتح العبوات الصغيرة المكونة للعينة الإجمالية وتخلط محتوياتها جيدا وتقسم إلى 3 عينات مختبريه (يجب التعامل بحرص خاص مع مستحضرات الحبيبات والمستحضرات القابلة للانتشار في الماء) . ويمكن كذلك ،كطريقة بديلة ، الإبقاء على العبوات الصغيرة المنفردة في حالتها السليمة على أن تتكون كل عينة مختبريه من 3 عبوات صغيرة على الأقل وتحلل كل عبوة على حدا (في الحالات التي يطلب فيها فحص الحاويات معمليا مثلا).

(iii) تؤخذ 3 عينات ابتدائية من الصهاريج أو العربات الضخمة ، على أن تتكون كل عينة منها من 200 مل على الأقل (المستحضرات السائلة) أو 600 غم على الأقل (المستحضرات الصلبة) ، وذلك من أعماق مختلفة من الصهريج ، أو تؤخذ العينات في مراحل مختلفة من تفريغ الحاوية ، بداية ومنتصف ونهاية التفريغ ، تجمع العينات الابتدائية لتكون العينة الإجمالية التي تخلط جيدا ثم تقسم إلى 3 عينات مختبريه .

ترسل واحدة من العينات ألمختبريه إلى مختبر الفحص ويحتفظ المورد بالعينة الثانية وتحتفظ إحدى الهيئات التي يتفق عليها الطرفان بالعينة الثالثة كعينة مرجعية تجرى عليها التحاليل المرجعية عند وجود اختلاف في نتائج التحليل عن المواصفات المحددة .

عند الشك في تماثل دفعة إنتاجية معينة من المستحضرات المعبأة للمستخدم النهائي (مثل عدم وجود بيانات مرضية من دفعات إنتاجية مماثلة سابقة ....الخ) تؤخذ عينات إجمالية منفصلة من عدد المواضع الموضحة بالجدول رقم 4 ، ولا يتم تجميع هذه العينات الإجمالية معا ، إنما تفحص وتحلل كل على حدة . أما إذا كانت الدفعة الإنتاجية متماثلة فتؤخذ العينات الإجمالية من عدد اقل من المواضع في الدفعة الإنتاجية (موضع واحد كحد أدنى) . من الصعب الحكم على تماثل دفعات المستحضرات الصلبة ، وخاصة المستحضرات الحبيبية ، مقارنة بالمستحضرات السائلة ، ولذلك تؤخذ منها العينات وفقا لمتطلبات الجدول 4 .

الجدول (4): عدد العينات الإجمالية التي ينبغي أخذها عشوائيا لاختبار الخواص الفيزيائية والكيميائية لمستحضرات المبيدات :

عدد وحدات التعبئة في الدفعة الإنتاجية	عدد وحدات لتعبئة التي ينبغي اخذ العينات الابتدائية / الإجمالية منها
1 −10	1
11− 20	2
21 – 40	3
أكثر من 40	3+ وحدة تعبئة واحدة من كل 20 وحدة تزيد عن 40 ، وبحد أقصى 15 وحدة .

يجب أن يسجل في تقرير اخذ العينات ما إذا كانت ظروف تخزين المستحضرات التي يلزم حمايتها من التجميد أو الحرارة والرطوبة المفرطة كانت غير مرضية .

يمكن إعادة المحتوى الصافي للحاويات المفتوحة إلى ما كان عليه (في حالة سحب العينات من أكثر من حاوية) بتجميع المحتويات ، إذا كانت العينات المسحوبة تمثل أكثر من 10% من المحتويات الصافية ، وذلك إذا كانت القوانين المحلية تسمح بذلك . وفي هذه الحالة يعاد إحكام إغلاق الحاويات بالشريط الرسمي المطبوع إشارة إلى أن هذه الحاويات تم سحب عينات منها .

أ- **المستحضرات السائلة** (المحاليل ، المركزات القابلة للاستحلاب ، مركزات المعلقات ، المستحلبات) **:**قبل فتح الحاويات لأخذ عينات منها يجب رجها جيدا ، ويمكن أن يتم ذلك من خلال دحرجتها أو قلبها أو إتباع أي أسلوب آخر لاستعادة التجانس الفيزيائي للمستحضر (تستخدم الطرائق التي يمكن للمستخدم النهائي إتباعها) . تفحص محتويات المستحضرات السائلة بصريا قبل اخذ العينات للتأكد من خلوها من مظاهر عدم التجانس ، مثل تكوين البلورات ، وجود ترسبات أو انفصال في أطوارها . يمكن استخدام قضيب للكشف عن وجود مترسبات كثيفة .تفحص الحاويات مرة ثانية بعد إفراغها جزئيا أو بشكل كامل ، للكشف عن أية ترسبات لم تتحول خلال محاولة استعادة التجانس إلى معلق . في حالة عدم التمكن من إعادة إذابة المكونات المنفصلة من المستحضر أو استعادة تجانسها بالأساليب التي يمكن استخدامها في الحقل ، يجب أن يسجل ذلك في تقرير اخذ العينات . وفي مثل هذه الحالة يعتبر المستحضر غير ملائم للاستعمال وتسحب عينات مستقلة

من الأجزاء المنفصلة من المستحضر كدليل على تحلله ، وقد تلغى التحاليل اللاحقة . ينبغي تقدير عمق أو كمية الترسبات أو الطبقات المنفصلة المتبقية .

تجمع العينات المسحوبة بواسطة المعدات المناسبة مثل المضخات أو الماصات وتفرغ في قوارير زجاجية أو أية حاويات أخرى يمكن إغلاقها بإحكام .

ب- المستحضرات الصلبة (مستحضرات التعفير ، المساحيق القابلة للانتشار ، الحبيبات القابلة للانتشار في الماء ، والمستحضرات الحبيبية) : المستحضرات الصلبة لا تتأثر بالتجميد ، إلا أنها تتأثر عادة بدرجات الحرارة المرتفعة وبالرطوبة ، ولهذا تعتبر الدفعة الإنتاجية غير متماثلة إذا تم تخزينها في حالة مكشوفة (أكياس غير محكمة الإغلاق مثلا) ويجب أن يسحب منها عدد من العينات الإجمالية وفقا للجدول 4.

قد تتعرض المستحضرات الحبيبية للانفصال الميكانيكي وفقا لأحجام الحبيبات بسبب عمليات النقل أو الإفراغ في حاويات أخرى (وبخاصة SG,WG,GR .....) لذلك يجب التعامل بحرص شديد مع هذه المستحضرات أثناء إجراءات الأخذ الأولى للعينات وعند تقسيمها إلى عينات مختبريه وحصص تحليله .

أو تسحب العينات من الأكياس من فتحة في الزاوية العليا باستخدام أنبوبة سبر مناسبة أو فاحص عينات أو مجس أو مغرفة لأخذ العينات الأولية من كيس واحد وتجميعها في قارورة زجاجية أو كيس من البلاستك أو أي حاوية أخرى ممكن إغلاقها بإحكام لتكون العينة الإجمالية . ينبغي أن تغرس الأدوات المستخدمة من خلال فتحة الكيس وبشكل قطري لأخذ العينات ، كما ينبغي أن تكون أبعاد الأدوات المستخدمة مناسبة للوصول إلى قاع الكيس . عند استخدام مغرفة ذات يد طويلة ، يجب إمالة الكيس بحيث يمكن اخذ العينات الابتدائية من الأجزاء الموجودة بقمة ومنتصف وقاع الكيس . أما الحاويات الأخرى فتفتح بشكل ملائم وتؤخذ منها العينات بطريقة مشابهة لتلك المتبعة في الكيس .

تقسم العينة الإجمالية المأخوذة من كل كيس ، أو من أي حاوية أخرى إلى 3 عينات مختبريه متساوية ، ويفضل استخدام مجزئ عينات ميكانيكي . في حالة عدم توافر مجزئ ميكانيكي تعد العينات ألمختبريه بتقسيم العينة الإجمالية يدويا مع الحرص الشديد لتجنب حدوث أي تلوث في بيئة العمل وكما يلي :

- تفرغ العينة الإجمالية في كيس كبير من البولي اثيلين فقط
- يغلق الكيس بإحكام ويقلب عشر مرات على الأقل لخلط محتوياته ، ثم تفرغ محتويات الكيس بحرص على سطح مستو وتبسط لتشغل أوسع مساحة ممكنة (بحيث يصبح سمك العينة 1 سم تقريبا).
- تقسم المادة التي تم بسطها إلى 6 أجزاء متساوية تقريبا ، ويجمع كل زوج من الأقسام لتكوين عينة مختبريه واحدة (مثلا يجمع الجزء الأول مع الرابع والثاني مع الخامس والثالث مع السادس) . عند اخذ العينة من مستحضرات معبأة في أكياس قابلة للذوبان في الماء ، تؤخذ الأكياس سليمة كاملة المحتويات ، وترسل على الفور إلى معامل التحاليل دون أن تفتح . يفضل أن تؤخذ الأكياس من عبوات تجارية مفتوحة حديثا .

ثامنا) شحن ونقل العينات Samples Packing and Transporting :

يجب توخي الحذر أثناء تعبئة العينات ونقلها لتجنب انسكابها أو تسربها أو تحللها . فعينات المبيدات المعبأة بشكل غير سليم والتي تهشمت أثناء النقل قد تعرض صحة عمال النقل والقائمين على التحاليل ألمختبريه للخطر .

يمكن إتباع الخطوات التالية أثناء تعبئة وشحن عينات المبيدات ، كنموذج للإجراءات السليمة

1- يوضع على كل حاوية عينات رقم العينة المطابق للرقم الوارد بتقرير اخذ العينات المرفق بوضوح . ثم توضع كل حاوية محكمة الإغلاق في كيس من البلاستك يحكم إغلاقه بشريط اللحام .

2- يستخدم كيس واسع مناسب من البلاستك في تبطين حاوية صلبة سعتها 4 لتر تقريبا (اسطوانة معدنية أو من البلاستك مثلا ، مزودة بغطاء يمكن إحكام غلقه).

3- يملأ نصف الحاوية المبطنة بمادة ماصة لتثبيت زجاجات العينات ولامتصاص أية تسربات قد تصدر عن الزجاجات المهشمة .

4- تغلف تقارير اخذ العينات بكيس من البلاستك ويحكم إغلاقه ، ثم يوضع بالحاوية . بعد ذلك يملأ الفراغ المتبقي في الحاوية بالمادة الماصة .

5- تغلق الحاوية ويحكم إغلاق غطاؤها . تلصق بحرص البطاقات التي توضح :

أ-عنوان مختبر التحاليل المرسل إليه العينات واسم الشخص المسؤول عن الاتصال هناك.
ب- التصنيف المناسب لمخاطر المبيد .
ت- الوضع الصحيح المستقيم للعينات باستخدام سهم أو أسهم إشارة .

يجب مراعاة ما ينطبق من اللوائح التنظيمية للمنظمة الدولية للطيران المدني (ICAO) والمنظمة الدولية للملاحة (IMO) والاتحاد الدولي للنقل الجوي (IATA) واللوائح الدولية الخاصة بنقل المواد الخطرة عن طريق السكك الحديدية (RID) أثناء نقل عينات المبيدات .

الاختبارات الخاصة بالمواصفات النوعية لمبيدات الآفات Pesticides Specification Tests

هناك العديد من الفحوصات والاختبارات التي تم وضعها من قبل منظمة الغذاء والزراعة الدولية FAO ومنظمة الصحة العالمية WHO للمبيدات التي يتم إنتاجها على مستوى العالم ، ويتم رفض أو قبول هذه المبيدات على ضوء نتائج تلك الاختبارات . ومن أهم الاختبارات الخاصة بالمواصفات الفنية للمبيدات وصور تجهيزها ما يأتي :

أولا) مواصفات علامة المبيدات Pesticides label

تعد علامة المبيد أداة مهمة جدا في مجال استخدام المبيدات ، لذلك تسعى الهيئات الرسمية باستمرار إلى وضع مواصفات خاصة للعلامة وتتفق اغلب أنظمة السيطرة النوعية اليوم على ضرورة احتواء العلامة الخاصة بالمبيدات على فقرات محددة ولغرض بيان هذه الفقرات ومحتوياتها سيتم استعراض هذه الفقرات لإحدى علامات المبيدات ، وكما يلي :

1- الاسم التجاري Brand Name : أو الاسم التجاري المسجل Registered trade name أو Trade mark وهو الاسم الذي تطلقه الشركة المنتجة حيث يكون في الغالب لافتا للنظر ويحتل مساحة كبيرة من العلامة وهو قابل للتغيير بين فترة وأخرى .

2- نوع المبيد Type of Pesticide : وتشير هذه الفقرة إلى نوعية المبيد من حيث مجموعة الآفة التي يستخدم المبيد لمكافحتها ، فإذا كان مبيدا للأدغال Herbicides أو مبيد حشرات Insecticides وهكذا .

3- الاسم الكيميائي للمبيد Chemical Name : وتحتوي هذه الفقرة الاسم الكيميائي للمادة الفعالة للمبيد وتذكر عادة كنسبة بالوزن .

4- الاسم الشائع Common Name : وهو الاسم الرسمي للمبيد والذي يشتق من اسم المادة الفعالة للمبيد ويسمى أيضا Generic name وهو غير قابل للتغيير ، مثال ذلك Weed out وهو الاسم الشائع للمبيد De weed المكون من المادة الفعالة 2,6- dichlorotriazoic acid .

5- صورة تجهيز المبيد Type of Formulation : ويقصد بصورة تجهيز المبيد الطريقة التي يتم بها خلط المادة الفعالة مع المواد الحاملة والمساعدة لكي يصبح جاهزا للاستخدام الحقلي .

6- فقرة المواد الخاملة Inert Ingredient : هذه الفقرة لا تصرح عن نوعية أو اسم المواد الخاملة لأنها تعد من أسرار الشركات المنتجة والمجهزة للمبيدات وتذكر فقط كنسبة بالوزن .

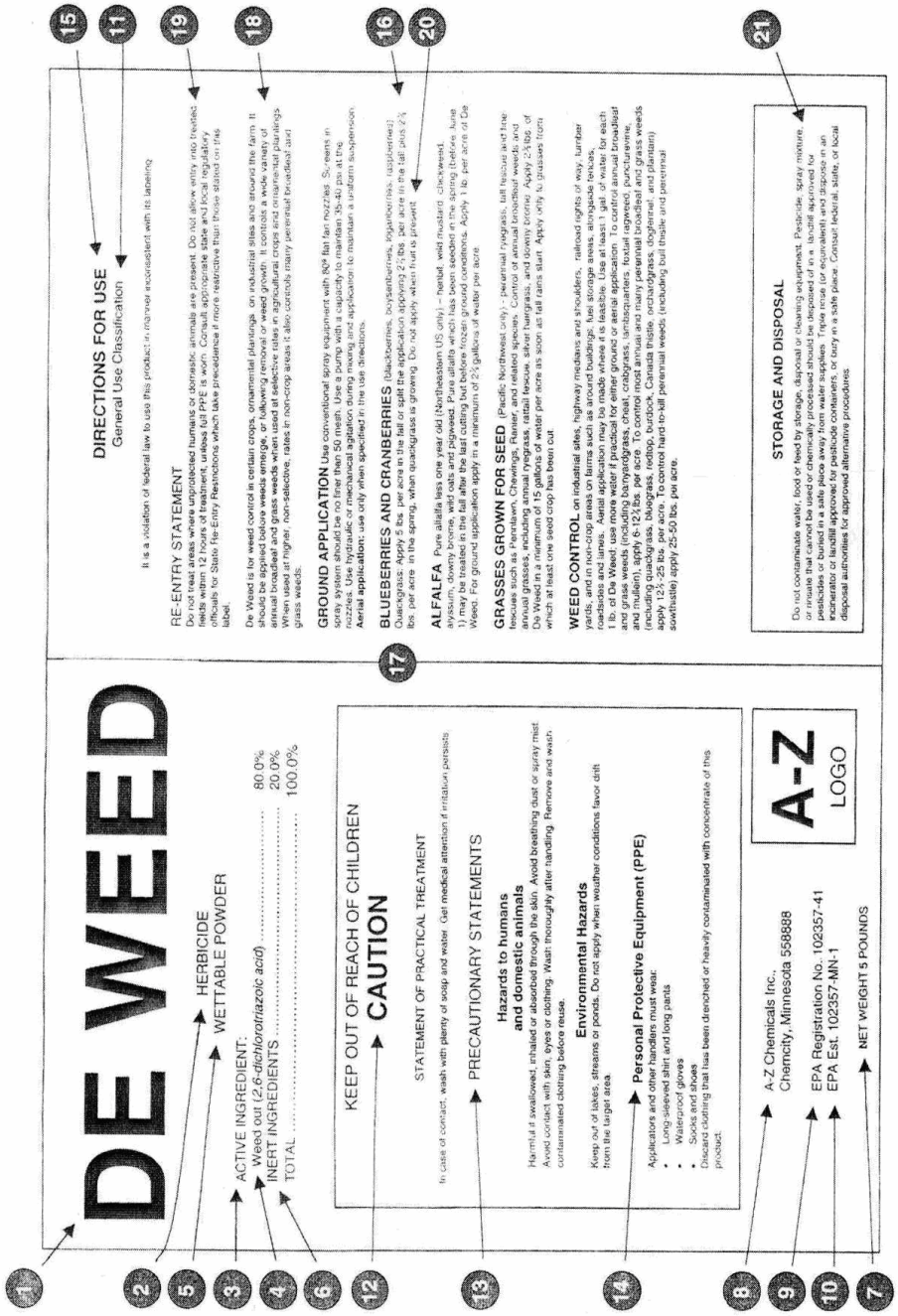
7- حجم أو مجموع محتويات العبوة Total Content : من الضروري ذكر كمية المبيد في العبوة إن كانت بحجم 1 أو 5 لتر أو أكثر .

8- اسم وعنوان الشركة المنتجة Name and Address of The Company : من الضروري أن تحتوي علامة المبيد على اسم وعنوان الشركة المنتجة والذي قد يساعد في عملية الاتصال بالشركة للحصول على معلومات إضافية حول المبيد .

9- رقم تسجيل المبيد Registration Number : من الضروري أن تحتوي علامة المبيد على رقم تسجيل والذي يعني أن المبيد قد استوفى الشروط الموضوعة من قبل وكالة حماية البيئة Environment Protection Agency وعليه فان رقم تسجيل المبيد De weed هو 41- 102357 EPA Registration .

10 – رقم المؤسسة Establishment Number : وهو رقم يشير إلى المصنع الذي صنع فيه المبيد ، كما أن هذا الرقم قد يحوي أحيانا إلى ما يشير إلى رقم الكمية أو الصفقة المصنعة ، وعليه فان هذا الرقم

بالنسبة للمبيد De weed هو 1– EPA Est. 102357–MN إذ يشير الرقم الأول من اليسار إلـــى رقم تسجيل المبيد لدى وكالة حماية البيئة ، أما الاختصار MN فيشير إلى أن المصنع موجود في ولاية مينسوتا Minesota الأمريكية وان الرقم 1 يعني أنها الوجبة الأولى من المبيد.



الشكل (32)نموذج لعلامة المبيد ، الأرقام تمثل رقم الفقرة الخاصة بفقرات العلامة
(عن Norris وآخرون 2003)

11– فقرة تصنيف المبيد بحسب الاستخدام Use Classification من الضروري أن تتضمن علامة المبيـــد فقرة تقول For general use أي للاستخدام العام أو For restricted use أي للاستخدام المحـــدود والأول يكون اقل سمية وخطورة من الثاني .

12-كلمات وعلامات التحذير Signal Word : وهي كلمات وعلامات متفق عليها حيث أن كلمة خطر Danger مع علامة جمجمة وعظمين تشير إلى أن المبيد شديد السمية (وهي المبيدات التي تقع قيمة LD_{50} لها بين صفر – 50 ملغم / كغم من وزن حيوان الاختبار) فيما تشير كلمة احذر Warning إلى المبيد متوسط السمية (وهي المبيدات التي تقع قيمة LD_{50} لها بين 51 – 500 ملغم / كغم من وزن حيوان الاختبار) أما كلمة انتبه Caution فتشير إلى أن المبيدات قليلة السمية (وهي المبيدات التي تقع قيمة LD_{50} لها بين 501 – 5000 ملغم / كغم أو أكثر من وزن حيوان الاختبار) .

13- فقرة التحذير Precautionary Statement : وهي الفقرة الخاصة بتنبيه العاملين في المكافحة إلى الطريقة التي يصبح فيها المبيد أكثر خطورة أو سمية وكيفية تقليل أو خفض هذا الضرر .

14- أدوات الوقاية الشخصية Personal Protective Equipments : هذه الفقرة تشير إلى نوعية أدوات الوقاية التي يجب أن يرتديها القائم بعملية المكافحة .

15- إرشادات خاصة باستخدام المبيد Directions for Use : وتتضمن هذه الفقرة المعلومات الخاصة بكيفية خلط المبيد واستخدامه في الحقل وضد أي الآفات يستخدم وكذلك أين ومتى يمكن رشه في الحقل وغيرها من الإرشادات المهمة في هذا المجال .

16- قائمة نسب رش المبيد List of Application Rates : وتظهر هذه القائمة قيمة أعلى كمية أو تركيز من المبيد يمكن استخدامها في الحقل . إلا أن المبيد يمكن استخدامه بنسبة اقل مما مذكور في علامة المبيد ، ولكن لا يمكن استخدامه بتركيز أعلى مما ذكر في علامة المبيد .

17- قائمة بالأماكن والمحاصيل التي يستخدم لها المبيد List of Sites and Crops Pesticides Application : لابد لعلامة المبيد من أن تحدد المحاصيل والأماكن التي يمكن استخدام المبيد فيها ولا يجوز استخدام المبيد في الأماكن أو على المحاصيل التي لم يرد الإشارة إليها في العلامة.

18- قائمة بالكائنات المستهدفة بالمكافحة List of Organisms Controlled : لابد لعلامة المبيد من الإشارة إلى الآفات التي سيستخدم المبيد لمكافحتها .

19- العودة للعمل في الحقل بعد المعاملة Re-entry Information : وهي الفترة التي يمنع خلالها العاملين في الحقل ، وكذلك الحيوانات من الدخول إلى الحقل إلا بعد مرور فترة زمنية معينة يتم تحديدها على علامة المبيد .

20- فترة ما قبل الحصاد Preharvest Interval : هذه الفقرة توضح الفترة التي يجب أن تنقضي ما بين رش المحصول بالمبيد وجني الثمار ، هذه الفترة تعتمد على سرعة تدهور المبيد .

21- فقرة الخزن والتخلص من بقايا المبيدات Storage and Disposal : وهي الفقرة الخاصة بكيفية خزن المبيد وكيفية التخلص من المبيدات الفائضة عن الحاجة أو العبوات الفارغة.

ثانيا) تحديد نسبة المادة الفعالة للمبيد Content of active Ingredient :

فمثلا لتحديد نسبة المادة الفعالة في مبيد الديازينون نجد أن علامة المبيد تشير إلى أن محتوى المبيد من مادة الديازينون هي 60 % ، هذه النسبة قد تتغير بحدود 5 % زيادة أو نقصان إذا كانت نسبة المادة الفعالة أكثر من 20 % وبحدود 1% إذا احتوت اقل من ذلك .

طريقة العمل :

1- ضع غراما واحدا من الديازينون في بيكر سعة 250 مل .

2- أضف 100 مل من الايثانول ورجها بصورة جيدة .

3- ضع المحلول في قمع فصل سعته 250 مل مع إضافة 20 مل من البترول الخفيف (درجة غليانه 40 – 60 ْم).

4- أضف 80 مل من البترول الخفيف أيضا مع 10 مل من محلول كلوريد الصوديوم المشبع ثم رج المكونات لمدة 30 ثانية .

5- افصل طبقة البترول في قمع فصل ثاني سعة 250 مل .

6- أضف 100 مل من البترول الخفيف ثانية ورجها لمدة 30 ثانية .

7- افصل طبقة البترول الثانية في قمع فصل ثالث سعة 250 مل .

8- اغسل المستخلصات البترولية الثلاثة بصورة منفصلة ومتتابعة مستخدما 30 مل من الايثانول للمستخلصات الثلاثة على التوالي .

9- كرر هذه العملية مع 30 مل من الايثانول .

10- اغسل المستخلصات الثلاثة بصورة منفصلة ومتتابعة بـــ 30 مل من حامض الكبريتيك عياريه 3 مستخدما نفس الحامض للمستخلصات الثلاثة بالتتابع .

11- كرر هذه العملية مع 30 مل من حامض الكبريتيك عياريه 3 ومرة واحدة مع 50 مل من الماء المقطر .

12- اغسل المستخلصات الثلاثة بـــ 50 مل من الماء المقطر المضاف إليه عدة مللترات من هيدروكسيد الصوديوم عياريه 0.05 مع إضافة الدليل Phenolphthalein حتى يصبح لون المستخلص احمر .

13- اغسل مرة أخرى بـــ 50 مل ماء مقطر مضافا إليه 10 مل من محلول كلوريد الصوديوم المشبع .

14- اخلط المستخلصات الثلاثة ثم جفف باستخدام كبريتات الصوديوم اللامائية ثم رشح المستخلص .

15- أذب المتبقيات في 20 مل من حامض ألخليك الثلجي ثم سحح مع حامض الـــــ Perchloric القياســـي عياريه 0.1 مستخدما محلول تركيز 1% من الـــ benzene &-Naphthol كدليل إلـــى أن يتحـــول المحلول إلى الأخضر الغامق .

16- ولحساب كمية المادة الفعالة يتم استخدام المعادلة التالية :-

$$\text{Diazinon Concentration \%} = \frac{a \times 304.4 \times 100}{w \times 10000} = \frac{a \times 3.044}{w}$$

حيث أن:

a= حجم حامض Perchloric

w = وزن العينة المستخدمة بالغرام

ثالثا) تحديد نسبة المواد الصلبة غير الذائبة في المذيبات العضوية :-

يستخدم هذا الاختبار مع المستحضرات الصلبة للمبيدات فمثلا لتحديد نسبة المواد الصلبة غير الذائبة لمبيد أللندين يتم إتباع الخطوات التالية :

1- خذ 1 غم من المبيد وضعها في كاس نظيف سعة 250 مل .

2- أضف إليه 150 مل من الأسيتون ثم سخن ببطء بوجود الغطاء لحين ذوبان المادة .

3- رشح خلال قمع ترشيح رقم 3 مع الغسل بمزيد من الأسيتون .

4- جفف تحت درجة حرارة 110 ْم لمدة 30 دقيقة واتركه ليبرد ثم أوزن .

يجب أن لا تزيد كمية المواد الصلبة غير الذائبة كنسبة بالوزن عن 0.1 % .

رابعا) اختبار الابتلال :

خاص بالمساحيق القابلة للبلل ، هدفه معرفة إن كانت المادة المبللة صالحة أو تالفة أثناء التخزين ، فإذا كانت تالفة فان المسحوق يترسب رأسا ، كما أن حجم الحبيبات يجب أن يكون أكثر نعومة من مسحوق التعفير . ويتم الاختبار بإجراء الخطوات التالية :-

1- نأخذ 100 مل ماء عسر ونضعه في كاس سعة 250 مل .

2- نأخذ 5 غم من مسحوق المبيد ونبدأ بإضافته إلى الماء وتكون الإضافة من حافة القدح مع الهز للكأس بلطف .

3- نحسب الزمن اللازم لابتلال مسحوق المبيد المستعمل إذ :

آ- يعتبر المبيد غير قابل للابتلال إذا لم يبتل على الإطلاق (لم ينتشر) .

ب- يعتبر المبيد جيد الابتلال عندما يبتل بالكامل في حوالي دقيقة .

ت- يعتبر المبيد ممتاز الابتلال عندما يبتل بالكامل في اقل من دقيقة .

4- يتم إجراء نفس العملية باستخدام الماء العادي أيضا .

هناك اختبار آخر يتم بأخذ وزن من العينة ويضاف ضعف وزنه ماء في مخبار ثم تقلب لمدة 30 ثانيـــة ثـــم نسكبها في كاس سعة 30 مل ثم نترك المخبار بعد غسل المواد المتبقية وإضافتها إلى الكأس ، ثم نكمل الحجم إلى 250 مل (ثم نقلب ونحرك ألكأس إلى 30 مرة) ثم يترك لمدة 30 دقيقة . نأخذ أنبوب زجاجي ونسحب به الماء بالامتصاص حيث يترسب المحلول . يوزن الراسب فإذا كان وزنه اقل من 50 % فانه ناجح وإلا فلا . إن الغرض من هذا الاختبار هو تحديد فاعلية المادة المفرقة والناشرة.

خامسا) اختبار درجة تجانس حبيبات المسحوق بعد التخزين الاستوائي :

يتم إجراء هذا الاختبار لمعرفة مدى تأثير التخزين تحت الظروف الاستوائية على درجة تجانس حبيبات المساحيق القابلة للبلل . ويتم ذلك كما يلي :

1- ضع عينة من المبيد (25 غم) في كاس سعة (250 مل).

2- ضع فوق العينة قرصا معدنيا ثم ضع ألكأس في فرن تحت درجة حرارة 54 +1°م لمدة 24 ساعة .

3- أخرج الكأس من الفرن وارفع القرص المعدني ثم اتركه حتى يبرد لمستوى درجة حرارة الغرفة .

4- خذ 10 غم من العينة في الخطوة الأولى وضعها في كاس سعة 250 مل ثم أضف إليها 100 مل من ماء الحنفية وامزجها بصورة جيدة .

5- اسكب محتوى الكأس في منخل قياس 200 مش مع الاستمرار في غسل المنخل بالماء ولمدة 10 دقائق .

6- انقل متبقيات المنخل إلى كاس نظيف معلوم الوزن ، جفف العينة في حمام مائي .

7- زن العينة لتحديد نسبة المتبقيات في المنخل .

إذا زادت نسبة المتبقيات عن 20 % فان ذلك يعني أن حبيبات المبيد بدأت بالتكتل والزيادة في الحجـــم نتيجة التخزين تحت الظروف الاستوائية .

سادسا) اختبار ثبات المعلق تحت الظروف الاعتيادية :-

يتم إجراء هذا الاختبار لتحديد مدى فاعلية المواد المفرقة والناشرة في المساحيق القابلة للبلل.

خطوات العمل:

1- يتم تعيين كمية من مسحوق المبيد القابل للبلل (ك1) بحيث تعطي محلولا معلقا لا يقل تركيـــز المـــادة الفعالة فيه عن 1 % .

2- ضع الكمية السابقة في كاس سعة 250 مل ثم أضف إليه كمية قليلة من الماء العسر ، اترك الكأس لمدة 15 دقيقة .

3- انقل المحلول بعد ذلك إلى اسطوانة مدرجة ذات غطاء سعة 250 مل ، أكمل الحجم إلى 250 مل

4- اقلب الاسطوانة بعد تغطيتها عدة مرات بزاوية 180°م لمدة دقيقة واحدة .

5- ضع الاسطوانة في حمام مائي عند درجة حرارة 30°م لمدة نصف ساعة.

6- يسحب المحلول من الاسطوانة بهدوء بحيث يترك فقط 25 مل منه في أسفل الاسطوانة

ثم تنقل هذه الكمية إلى كاس ويخفف باستخدام حمام مائي ثم تعين كتلة المتخلف (ك2) .

7- تحسب النسبة المئوية للتعلق باستخدام المعادلة التالية :-

$$\text{النسبة المئوية للتعلق} = \frac{(\text{ك}2 - \text{ك}1)\ 100}{\text{ك}1} \times \frac{9}{10}$$

يجب أن لا تقل نسبة التعلق عن 50 %.

سابعا) اختبار ثبات المعلق تحت التخزين الاستوائي:-

ضع 50 غم من مسحوق المبيد القابل للبلل في كاس سعة 100 ثم يغطى المسحوق بقرص معدني ويوضع الكأس في درجة حرارة 54 + 1 ْم لمدة 24 ساعة ، ثم يخرج الكأس ويترك ليبرد . بعد ذلك يتم اخذ عينة منه وتجري عليها الخطوات من 1-7 كما في الاختبار السابق . ويجب أيضا أن لا تقل نسبة التعلق عن 50 %.

ثامنا) تحديد درجة الحامضية أو القاعدية للمبيد :-

الحامضية Acidity :

ارتفاع الحموضة يؤثر على النباتات وكذلك أجهزة الرش إضافة إلى أن الزيت غير صالح . والحموضة لا تعني pH وإنما هي مقدار الأحماض الدهنية المنفردة في الزيت ، وتعرف بعدد المليغرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية المنفردة في غرام واحد من الزيت .

العمل :

1- خذ عينة من المبيد مقدارها 10 غم وضعها في كاس سعة 200 مل .

2- أضف إلى العينة 25 مل من الأسيتون .

3- أضف 75 مل ماء مقطر .

4- سحح مباشرة باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم عيارية 0.02 مستخدما احمر المثيل كدليل

5- كرر نفس العملية مع معاملة المقارنة الحاوية على الأسيتون والماء فقط ثم احسب درجة الحامضية بالمعادلة التالية :

% للحامضية = 0.0098 x (آ – ب)

حيث أن :

آ = حجم هيدروكسيد الصوديوم عيارية 0.02 المستخدمة لمعايرة العينة .

ب = حجم هيدروكسيد الصوديوم عيارية 0.02 المستخدمة لمعايرة المقارنة .

بالنسبة لمبيد سادس كلوريد البنزين يجب أن لا تزيد الحامضية عن 0.1 % .

وهناك طريقة ثانية لحساب الحموضة في زيوت الرش وكما يلي :-

1- نأخذ 5 غم زيت ونذيبها في 25 مل كلوروفورم ثم يضاف لها دليل الفينول نفثالين (4-5) قطرات إذ يكون الدليل عديم اللون في الوسط ألحامضي ويكون ارجواني في الوسط القاعدي .

2- نسحح مقابل KOH (0.1N) لحين تغير اللون إذ يظهر اللون الأرجواني عدد المليغرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم التي امتصها 1 غم زيت .

لتحضير (0.1 N) من KOH نذيب 0.1 الوزن المكافئ من KOH (5.6 غم) في لتر ماء

الحسابات:

في 1 مل = 5.6 / 1000 = 0.0056 غم KOH

نفرض أن حجم KOH المستخدم في التسحيح = 2.7 مل

حجم KOH (مل)	وزن KOH (غم)
1	0.0056
2.7	ص

ص = 2.7 x 0.0056 / 1 = 0.01512 غم وزن KOH المستخدم في التسحيح .

للتحويل إلى ملغم نضرب في 1000

إذن وزن KOH المستخدم في التسحيح = 0.01512 x 1000 = 15.12 ملغم.

ولإيجاد عدد مليغرامات KOH المسحح ضد 1 غم زيت نقسم عدد مليغرامات KOH على عدد غرامات الزيت المستخدم .

أي أنها = 15.12 / 5 = 3.024 ملغم (عدد المليغرامات من KOH التي امتصها 1 غم من الزيت) .

القاعدية Alkalinity :

1- خذ عينة من المبيد مقدارها 10 غم وضعها في كاس سعة 250 مل .

2- أضف إلى العينة 25 مل من الأسيتون (أو 100 مل ماء مقطر في حالة المركزات القابلة للاستحلاب لإذابة العينة).

3- أضف 75 مل من الماء المقطر .

4- سحح مباشرة باستخدام حامض الهيدروكلوريك (0.02 N) مستخدما احمر المثيل كدليل.

5- كرر نفس العملية على المقارنة الحاوية على الأسيتون و هيدروكسيد الصوديوم عياريه 0.02 ثم احسب درجة القاعدية كما يلي :

% للقاعدية = 0.008 x (حجم HCl المستخدم لمعايرة العينة – حجم HCl المستخدم لمعايرة المقارنة) .

تاسعا) اختبار ثبات المستحلبات Emulsion Stability Test :-

خاص بالمستحلبات وهدفه تزويد الباحث بمعلومات عن كيفية التأكد من صلاحية المبيد المستخدم في الحقل باستخدام اختبار بسيط يتوقف عليه نجاح أو فشل المكافحة ، فلو كانت المادة المستحلبة تالفة أو نسبتها غير كافية فانه يترتب على ذلك فصل للمبيد إلى طبقتين ، طبقة فيها تركيز عالي على السطح والبقية ماء تقريبا ، لذا يرش أولا الماء ثم القسم القليل الباقي والذي سيحرق النباتات المرشوشة .

ولقياس صلاحية العينة يجب أن لا يزيد الفصل في المخبار عن 2 مل . وهذه الاختبارات معمولة على مواصفات منظمة الصحة العالمية ، ويشمل هذا الاختبار :

1- اختبار ثبات المستحلب تحت الظروف الاعتيادية :-

وفيه نضع 5 مل من المبيد المركز في كاس ثم نبدأ بإضافة الماء العسر القياسي بمعدل 15 – 20 مل/ دقيقة (درجة حرارته 30 ْ م) إلى أن نصل إلى علامة 100 مل . وأثناء الإضافة يقلب بمعدل 4 مرات /ثانية . بعد ذلك تنقل محتويات الكأس إلى مخبار سعة 100 مل ويترك لمدة ساعة على درجة حرارة 29- 31 ْم. ثم بعد الساعة نلاحظ فيما إذا كان هناك انفصال سطحي أو عند قاع المخبار . فالمفروض أن أي من الانفصالين أو كلاهما لا يزيد عن 2 مل ، فإذا زاد عن ذلك فان العينة غير صالحة للاستعمال .

ملاحظة :

يستخدم الماء العسر لأنه في الحقل لا يوجد ماء مقطر ، لذا يجب أن يتحمل المبيد الملوحة حيث أن المادة المستحلبة تكون بكميات تفي بالاستحلاب دون أن تتأثر بكمية الأملاح في الماء .ولتحضير ماء عسر قياسي فإننا نذيب 0.304 غم كلوريد الكالسيوم اللامائي و 0.139 غم كلوريد الكالسيوم المائي الذي يحتوي الجزئ فيه على 6 جزيئات ماء تبلور ، تذاب هذه المواد في الماء المقطر ويكمل الحجم إلى لتر .

2 – ثبات المستحلب تحت ظروف التخزين الاستوائي :

- ضع 5 مل من المركز القابل للاستحلاب في قنينة زجاجية ذات غطاء .

– ضع القنينة في فرن تحت درجة حرارة 54 + 1 ْم لمدة 24 ساعة .
– أخرج القنينة من الفرن واتركها لتبرد .
– افحص المستحلب كما في (آ) .

3– ثبات المستحلب تحت درجات الحرارة المنخفضة :

ضع 5 مل من المستحلب في أنبوبة اختبار في جهاز تبريد عند درجة حرارة صفر ± 1 ْم لمدة ساعة ويلاحظ أن كان هناك أية مادة صلبة أو طبقة زيتية منفصلة .

عاشرا) اختبار القابلية للغربلة بعد التخزين الاستوائي:–

يتم إجراء هذا الاختبار بالنسبة للمبيدات المجهزة بصورة مساحيق تعفير أو مساحيق قابلة للبلل.

طريقة العمل :

يتم تخزين 30 غم من عينة المبيد على درجة حرارة 54 ْم لمدة 24 ساعة مع وضع ثقل يحدث ضغطا على العينة بمعدل 25 غم / سم2 ويراعى في هذا الاختبار ما يلي:

– يجب أن يمر 98 % على الأقل من مسحوق التعفير من منخل قياس 100 مش .
– يجب أن يمر 98 % من المسحوق على الأقل من منخل قياس 200 مش .
– بالنسبة للمحببات يجب أن يمر 85% على الأقل خلال منخل قياس 30 مش بعد غربلة لمدة 5 دقائق.

احد عشر) تقدير الرقم اليودي لزيوت الرش Iodine number: –

إن كمية الأحماض الدهنية غير المشبعة والموجودة في الزيت كلما زاد عدد الروابط غير المشبعة فيها كلما زاد الرقم اليودي . ويعرف الرقم اليودي بأنه عدد غرامات اليود التي يمتصها 100 غم من الزيت . حيث أن إضافة I_2 يسبب كسر الروابط الزوجية الموجودة .

$$I\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}I \longrightarrow CH_2=CH_2 + I_2$$

ولتقدير الرقم اليودي :

– نأخذ 5 غم زيت يذاب في 25 مل كلوروفورم مع الأخذ بنظر الاعتبار أن يكون الكأس جاف تماما وإلا فان المذيب العضوي لا يذوب فيه الزيت بسبب وجود الماء .

– نضيف 10 مل يود عياريته 0.1N . قسم من اليود سوف يمتص من قبل الزيت مسببا تكسر الأواصر الزوجية فيبقى جزء من اليود في المحلول . ولتقدير الكمية غير الممتصة من اليود نسحح مقابل ثايوكبريتات الصوديوم 0.1N ومنها نحسب حجم ثايوكبريتات الصوديوم المستخدم في التسحيح .

الحسابات :

حجم ثايوكبريتات الصوديوم = حجم اليود غير الممتص .

إذن حجم اليود الممتص = حجم اليود الكلي – حجم ثايوكبريتات الصوديوم .

الوزن الجزيئي لليود = 126 ، لذا يذاب 12.6 غم في لتر ماء للحصول على 0.1N

إذن 1 مل يحتوي 12.6/ 1000=0.0126 غم يود في 1 مل

نفرض أن حجم ثايوكبريتات الصوديوم = 0.31 مل

إذن حجم اليود الممتص = 10 – 0.31 =9.69 مل

حجم اليود (مل)	وزن اليود (غم)
1	0.0126
9.69	س

س= 0.0126 x 1/9.69 = 0.1222 غم وزن اليود الممتص في 5 غم زيت .

إذن اليود الممتص في 1 غم زيت = 0.1222/ 5 = 0.02444 غم

إذن وزن اليود الممتص في 100 غم زيت = 0.02444 x 100 =2.444 غم وهو الرقم اليودي .

ثاني عشر) اختبار الايروسولات Aerosoles Test :-

الايروسولات أو اسطوانات نشر الرذاذ هي عبارة عن مستحضر لمبيد حشرات سائل معبأ داخل اسطوانة لنشر الرذاذ مكيفة الضغط وغير قابلة لإعادة الشحن وتحتوي غاز دافع ومنشط ومكونات أخرى . والمستحضر معد لإطلاق المادة الفعالة في الهواء على هيئة رذاذ أو ايروسول . ويراعى في عمل الايروسولات ما يلي :

1- **المذيبات العضوية** : هناك عدد من المذيبات العضوية يمنع استخدامها في الايروسولات وهي :

Benzene
Ethylene glycol monobutyl ether
Ethylene glycol monobutyl acetate
Carbon tetrachloride
Chlorobenzene
Chloroform
Ethylene dichloride
Ethylene glycol monoethyl ether
Ethylene glycol monoethyl acetate
N- hexane
Methyl n- butyl ketone
Ethylene glycol monomethyl ether
Ethylene glycol monomthyl acetate
Tetrachloroethylene
Trichloroetethylene

2- الغازات الدافعة :- من الضروري اعتماد توجيهات بروتوكول مونتريال والاتحاد الأوربي بضرورة وقف استخدام الغازات الكلوروفلوروكربونية في الايروسولات وضرورة استخدام الغازات الهيدروكربونية الدافعة كبديل لها في مبيدات الحشرات الايروسولية .

تخضع الايروسولات للاختبارات الخاصة بالجودة كبقية مستحضرات المبيدات وكما سبق الإشارة إليها ، إلا أن للايروسولات اختبارات خاصة إضافية تتضمن ما يأتي :

1- تحديد الضغط في عبوات الايروسولات :-

من الضروري تحديد الضغط في العبوات للتحقق من أن الضغط الحقيقي يتوافق مع حدود الضغط المثبتة على العبوة وان هناك التزاما بالتوصيات الدولية في هذا المجال . والضغط الحقيقي هو الضغط النسبي المحدد بواسطة مقياس ضغط (مانوميتر) دقيق عند درجة حرارة محددة.

ويتطلب إجراء هذا الاختبار توفر ما يلي :

أ- مانوميتر لقياس الضغط الداخلي للغاز وان يكون مزود بوسادة من حمام زيتي وبحيث يناسب اسطوانة الايروسول التي يقوم بقياس ضغطها . (الشكل 33)

ب- مصدر لغاز مرجعي (مثل النيتروجين) يمكن بواسطته التحكم في الضغط عن طريق صمام تحكم .

ولكي تتم عملية قياس الضغط لابد من تركيب الجهاز بحيث يكون المانوميتر متصلا في حالة السكون بالغاز المرجعي (يكون ضغط الغاز المرجعي أعلى قليلا من الضغط الفعلي في العبوة) ولأخذ القياسات يكون المانوميتر متصلا بفراغ العبوة لإظهار الضغط الفعلي ، ويتم إجراء الاختبار وفق الخطوات الآتية :

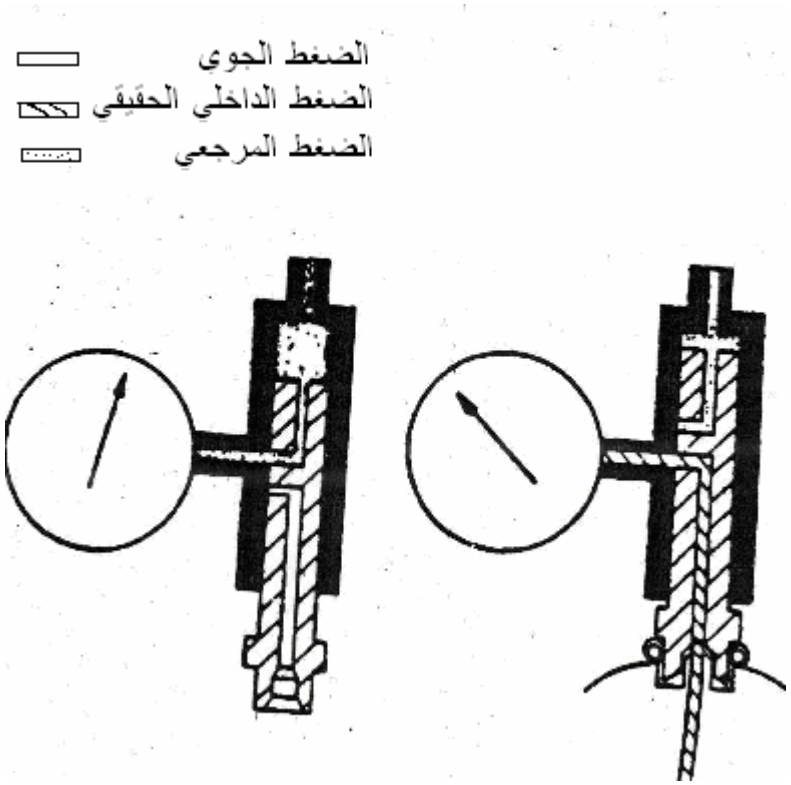
أ- تأكد من معاملة ضغط العبوة عند 30 $\pm$ 2 درجة مئوية .

ب- يجب تزويد جهاز المانوميتر بمنظم ليناسب صمام الاسطوانة .
ت- يتم التحكم في ضغط الغاز المرجعي بحيث يكون اكبر قليلا من الضغط المتوقع داخل الاسطوانة .
ث- يركب المانوميتر على صمام الاسطوانة مع الضغط الخفيف لفتح الصمام .
جـ- عند ثبات إبرة الجهاز أو المانوميتر تؤخذ قراءة الضغط الحقيقي .

2- تقدير معدل التفريغ لاسطوانات الايروسول المعبأة :

تستخدم هذه الطريقة مع معظم الايروسولات المتوفرة حاليا بالأسواق ويمكن استخدامها بتحفظ مع الاسطوانات المزودة بصمام الطور البخاري حيث يحدث تغييرا مستمرا في التركيب أثناء إطلاق المحتويات . بينما لا يصلح استخدامها في الوضع المقلوب مع الاسطوانات المزودة بصمام الطور البخاري حيث يحدث إطلاق غير منضبط وفقا للمحتوى السائل في أنبوبة الغمر . وفي حالة الاسطوانات المعدة للاستخدام بالوضع المقلوب يصبح من المحتم إجراء الاختبار في نفس هذا الوضع ومن المهم الإشارة إلى أن كافة اختبارات التفريغ يجب أن تتم وفقا لتعليمات الاستخدام الموضحة على الاسطوانة .

ويعتمد تقدير معدل تفريغ اسطوانات الايروسول على قياس كمية المادة المنطلقة من صمام الاسطوانة خلال فترة زمنية محددة . ويجب التحكم بدقة في درجة حرارة الاسطوانة وضبط فترة التفريغ والتي تقدر عادة بـ 10 ثواني خلال الاختبار ، لضمان الحصول على نتائج قابلة للتكرار وعادة ما يكرر الاختبار 3 مرات للحصول على 3 نتائج .



الشكل (33) المقياس المانومتري للضغط الداخلي .

ولكن في حالة الاسطوانات المزودة بصمامات للطور البخاري فيفضل اختصار فترة التفريغ إلى 5 ثواني مع الاكتفاء بمكررين وذلك لتقليص التغيرات التي تطرأ على التراكيب أثناء إطلاق المحتويات مع الأخذ في الاعتبار أن هذا سوف يؤدي إلى انخفاض دقة النتائج المتحصل عليها . كذلك يمكن استخدام طريقة بديلة تعتمد على تحديد معدل التفريغ في مراحل مختلفة خلال إفراغ محتويات العبوة أثناء الاستخدام (مثلا عندما يكون محتوى العبوة 90% و 70 % و50 % و 30% و 10%) مما يتيح التعبير عن النتائج من خلال رسم

بياني وتلائم هذه الطريقة الحالات التي يحدث فيها تغير في تركيبة المحتوى أثناء إفراغ العبوة ، حيث تتيح الفرصة لإظهار تأثير هذا التغيير على معدل التفريغ .

أما العينات المستخدمة في اختبار الثبات عند التخزين فيمكن الاكتفاء باختبار وحيد عادة لكل فحص وذلك لتوفير المحتويات .

متطلبات الاختبار :-

حمام مائي (25±5 درجة مئوية) ، ساعة توقيت دقيقة (0.2 ثانية) ، ميزان حساس (1 ملغم) ، مقياس ضغط تصل دقته إلى 0.1 كغم /سم^2 .

خطوات تنفيذ الاختبار :-

أ- يعامل صمام اسطوانة الايروسول وفقا للتعليمات الواردة في بطاقة التعليمات ، على أن يشغل الصمام لمدة 5 ثواني للتخلص من المادة التي قد تكون موجودة داخل أنبوبة الغمر والتي قد تكون غير متجانسة مع محتوى الاسطوانة .

ب- تغمر اسطوانة الايروسول في حمام مائي عند درجة 25 ± 5 درجة مئوية لمدة نصف ساعة أو لفترة تكفي لوصول المحتويات إلى درجة حرارة الحمام المائي .

ت- ترفع الاسطوانة من الحمام المائي وتجفف جيدا ويشغل الصمام لمدة ثانية واحدة للتخلص من أي مياه تكون قد وصلت إلى الصمام ، ثم يقاس الضغط الداخلي للاسطوانة ثم توزن الاسطوانة ويقرب الوزن إلى 0.1 غم .

ث- ترج الاسطوانة بعد ذلك يدويا أو بأي وسيلة مناسبة أخرى لمدة 3 ثوان ، ثم يشغل الصمام على أقصى طاقته لمدة 10 ثواني تحدد بواسطة ساعة الإيقاف ، توضع الاسطوانة أثناء التفريغ في الوضع الذي تحدده تعليمات الاستعمال .

جـ- تجفف الاسطوانة بعد ذلك جيدا للتخلص من أية سوائل ثم يعاد وزنها ويقرب الوزن إلى 0.1غم ، تكرر الخطوات (ب) و (ث) مرتين أو أكثر ثم يعاد قياس الضغط الداخلي للاسطوانة من جديد .

ح- يتم حساب معدل التفريغ في الثانية بإتباع المعادلة التالية :-

$$\text{معدل التفريغ / ثانية} = \frac{\text{وزن الاسطوانة قبل التفريغ} - \text{وزن الاسطوانة بعد التفريغ}}{\text{10 ثانية}}$$

أما عند تحديد معدلات التفريغ عند مراحل مختلفة من إفراغ العبوة ينصح بإتاحة الفرصة للعبوة حتى تصل إلى الاتزان مع حرارة الحمام المائي 25 درجة مئوية ثم ترج العبوة ويتم الرش لمدة 5 ثواني أخرى ثم تعاد الاسطوانة إلى الحمام المائي ، يمكن بعد ذلك تكرار هذه العملية حتى الوصول إلى المحتوى السليم للعبوة على الرغم من أن هذه الطريقة تعد مملة إلى حد ما إلا أنها تسمح بتجنب الأخطاء الناتجة عن انخفاض حرارة المحتويات أثناء الرش المستمر لفترة طويلة .

ثالث عشر) اختبار الملفات المضادة للبعوض Anti –Mosquitoes Coils Tests :

تتكون هذه الملفات من حشوات عضوية قادرة على إطلاق الدخان بدون لهب وتحتوي على المبيد والمواد الرابطة المنشطة والصبغات وتكون معدة بشكل ملفات وينبغي أن يكون الملف قابلا للاحتراق بدون إطلاق أي لهب ما عدا عند بداية الاستعمال ، كما ينبغي أن ينطفئ اللهب تلقائيا بعد إشعال الملف .

تخضع الملفات لاختبارات المادة الفعالة وعلامة المبيد والثبات عند التخزين وكما سبق ، إضافة إلى الاختبارات الخاصة بالملفات وكما يلي :-

1- متوسط وزن الملفات :- حيث يتم اخذ عدد من الملفات عشوائيا ثم توزن بميزان دقيق ويحسب متوسط وزن الملف ويجب أن لا يختلف متوسط وزن عشرين ملفا منفردا عن الوزن المعلن بـ 10% علما أن وزن الملف هو 12 غم .

2- زمن احتراق الملف :- يجب أن لا يقل متوسط زمن احتراق 5 ملفات منفردة في جو خال من التيارات الهوائية عن 7.3 سبع ساعات ونصف .

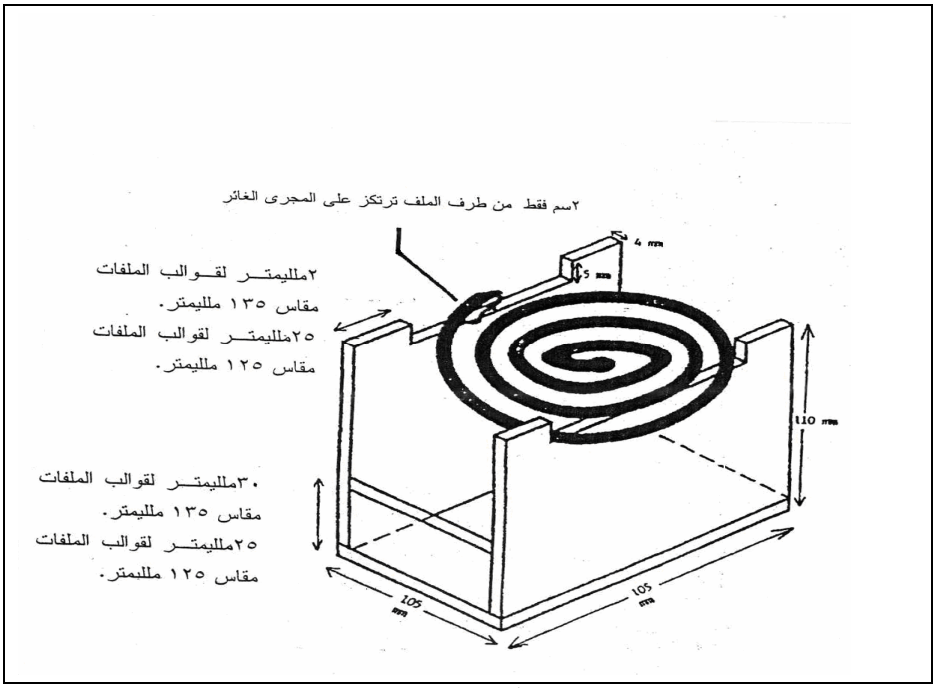
3- متانة الملف :- ويهدف هذا الاختبار لتحديد قوة تحمل الملف للكسر .

متطلبات الاختبار :-

أ- قالب أو حامل بلاستيكي للملف كما في الشكل (34) .

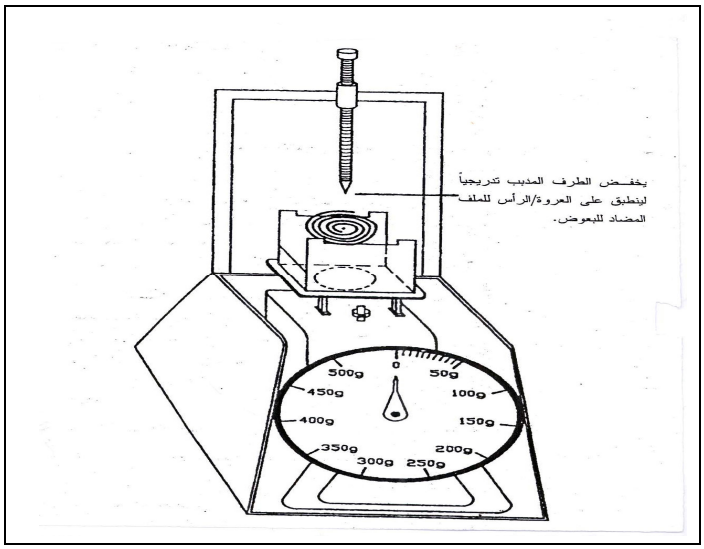
طريقة إجراء الاختبار :

يتم اختيار عدد من الملفات عشوائيا ثم يوضع الملف المفحوص على القالب البلاستيكي ، ثم ينقل القالب البلاستيكي حاملا الملف ويوضع على كفة المقياس الزنبركي المدرج (الوزن الأقصى 500 غم) ويخفض المسمار اللولبي بالجهاز بحيث ينطبق طرفه المدبب على الرأس أو عروة الملف ويدار المسمار اللولبي برفق وبالتدرج في اتجاه عقرب الساعة ليضغط على الملف المضاد للبعوض حتى ينكسر .تسجل قراءة المقياس المدرج عند هذه النقطة ، نقطة الانكسار .وان الحد الأدنى للمتانة يجب أن لا يقل عن 120 سم .



الشكل (34) حامل أو قالب الملف المضاد للبعوض.

ب- مقياس زنبركي نوع Mp-2 Atonic ذو مدى يتراوح بين صفر – 200 $\pm$ 5 غم تمت معايرته بدقة كما في الشكل (35).



الشكل (35) طريقة قياس متانة ملف البعوض .

الفصل السادس

السمية الحادة لمبيدات الآفات

متطلباتها و طرائق قياسها مختبريا

المقدمة Introduction

بعد اختيار نماذج مبيدات الآفات المرسلة من الشركات الموردة للمبيدات للاختبارات الخاصة بالمواصفات الفنية فانه يتم إخضاعها للعديد من الاختبارات والدراسات الخاصة بتحديد فاعليتها الحيوية في مكافحة الآفات التي صنعت من اجلها هذه المبيدات ، إن تقييم الفاعلية الحيوية لأي مبيد يمكن أن يتم من خلال عمليات التقييم الحيوي Bioassay والذي هو عبارة عن تقدير فاعلية مؤثر ما من خلال تفاعله مع النظام الحيوي أو هي طريقة لتحديد العلاقة بين عامل نشط فسيولوجيا والتأثير الذي يحدثه في كائن حي معين .

تخضع جميع أو معظم المركبات الكيميائية كالمبيدات والفيتامينات والهورمونات والأدوية المختلفة وغيرها لإجراءات التقييم الحيوي ألمختبريه والحقلية وعلى ضوء نتائج تلك الاختبارات يتم تحديد كفاءة تلك المركبات ، لذلك سنحاول في هذا الفصل تسليط الضوء على موضوع قياس السمية الحادة لمبيدات الآفات وتحديد متطلباتها وطرائق استخدامها .

التقييم الحيوي لمبيدات الآفات ، المفهوم والمزايا :

Pesticides Bioassay ,Definition and Characters

التقييم الحيوي هو مقياس لفاعلية عامل مؤثر نشط بايولوجيا سواء أكان العامل طبيعي أو كيميائي أو فسيولوجي أو نفسي من خلال التفاعل الذي يحدثه في المادة الحية بكائن حي . والتقييم الحيوي هو مجموعة من الاختبارات يستخدم فيها الكائن الحي كأداة بيولوجية لتقييم مادة أو متبقياتها من خلال تقدير مدى استجابة هذا الكائن الحي المختبر تحت ظروف تثبت فيها كل العوامل الأخرى المؤثرة في استجابته عدا العامل موضع الدراسة ، حيث أن أي تغير في ظروف التجربة يؤدي بدوره للتأثير في العمليات الفسيولوجية أو الكيموحيوية والتي تؤثر بدورها في النسبة المئوية للموت .

إن التقييم الحيوي يقوم أساسا على دراسة السمية الحادة من خلال تعريض السلالة الحساسة من الكائن المختار لجرعة واحدة مفردة وهو ما يختلف عما يحدث في البيئة الطبيعية .

مميزات التقييم الحيوي لمبيدات الآفات Characters of Pesticides Bioassay

إن للتقييم الحيوي ألمختبري لمبيدات الآفات العديد من الايجابيات والسلبيات والتي يمكن إجمالها فيما يأتي :

أولا) ايجابيات التقييم الحيوي Advantages of Bioassay

1- تمثل الوسيلة الوحيدة التي يمكن بواسطتها تقدير الكفاءة الحقيقية لأي مبيد ضد آفة معينة أو مجموعة من الآفات فضلا عن تقدير الكفاءة النسبية لمجموعة من المركبات المتقاربة في التركيب ضد آفات مختلفة .

2- يمكن بواسطة التقييم الحيوي تحديد التراكيز والجرعات الاقتصادية بشكل تقريبي للمبيدات المستخدمة ضد الآفات المختلفة على المحاصيل المختلفة .

3- يمكن بواسطة التقييم الحيوي دراسة كيفية دخول المبيد إلى جسم الآفة وكذلك طريقة إحداثه للفعل السام .

4- يمكن بواسطة التقييم الحيوي الدقيق Microbioassay وباستخدام الكائنات الحية الدقيقة الحساسة جدا تقدير الكميات المتناهية في الصغر من المبيدات والسموم.

ثانيا) سلبيات وعيوب التقييم الحيوي Disadvantages of Bioassay

1- طرائق التقييم الحيوي غالبا ما تكون طرائق كمية فقط .

2- تتأثر نتائج التقييم الحيوي بدرجة كبيرة بالظروف البيئية وخواص المواد الكيميائية المختبرة وصفات الكائن الحي المختبر وطريقة وخطوات الاختبار .

3- تتأثر النتائج المتحصل عليها باختلاف الأشخاص الذين يقومون بإجراء الاختبار ويرجع ذلك إلى اختلاف الأشخاص في طريقة تداولهم لكائنات الاختبار .
4- يصعب بواسطتها تتبع انتقال وتوزيع المبيدات في الأجزاء المختلفة من النبات المعامل .
5- تواجه طرائق التقييم الحيوي صعوبات كبيرة في تربية كائنات الاختبار بأعداد كبيرة تكفي لأجراء التجارب .

أهداف التقييم الحيوي ألمختبري Objectives of Laboratory Bioassay

يمكن تلخيص الأهداف العامة والتي يمكن أن تندرج تحتها العديد من الأهداف الخاصة بما يلي :

أولا – دراسة العلاقة بين الزمن والتركيز Time Concentration وفيها يتم قياس سرعة التأثير السام لتركيز أو جرعة معينة من المبيد المستخدم Time – Concentration ويتم تقدير ذلك عن طريق تقدير التأثير السام في وقت معين أو عن طريق قياس الزمن اللازم لإحداث التأثير المطلوب .

ثانيا- دراسة العلاقة بين الزمن والموت Time – Mortality : – ويتم خلالها تقدير عدد أفراد كائن الاختبار المتأثرة في الفترات الزمنية المتتالية .

ثالثا- دراسة الفاعلية النسبية Comparative Efficacy :- ويتم فيها دراسة الفاعلية النسبية لتركيز معين أو جرعة معينة للعديد من المبيدات لغرض اختبار أكثرها فاعلية .

رابعا – دراسة مدى الاستجابة لتراكيز معينة Concentration Efficacy وذلك من خلال دراسة مدى استجابة كائن معين لسلسلة من التراكيز أو الجرعات لمبيد أو عدة مبيدات لتحديد أفضل مبيد وتركيز لمكافحة آفة معينة .

كما تندرج تحت هذه الأهداف العامة العديد من الأهداف الخاصة التي يمكن انجازها بطرائق التقييم الحيوي ومنها ما يأتي :-

1- البحث عن مبيدات جديدة .
2- أيجاد استخدامات جديدة للمبيدات وبالتالي زيادة مبيعاتها والتخلص من الكاسدة لظهور سلالات من الآفات مقاومة لها .
3- اختبار حساسية الآفة أو درجة مقاومتها للمبيد لغرض كشف ظهور السلالات المقاومة من الآفات للمبيدات المستخدمة إضافة إلى التنبوء باحتمال ظهور السلالات المقاومة لاتخاذ الإجراءات المناسبة لمنع أو تأخير ظهور مثل هذه السلالات .
4- تقدير متبقيات المبيدات في البيئة .
5- دراسة تنشيط وتضاد فعل المبيدات باستخدام المواد الكيميائية ذات التأثير التآزري أو بالإضافة أو التقوية .
6- دراسة أعراض السمية الظاهرية أو التشريحية أو النسيجية والبيوكيميائية ليتم تحديد نوعية التسمم إن كان معديا أو بالملامسة أو عصبي أو تناسلي أو تنفسي .

العوامل المؤثرة في التقييم الحيوي ألمختبري لمبيدات الآفات

Factors Affecting The Pesticides Bioassay :-

من المعلوم في أي تجربة علمية ناجحة لابد من تثبيت جميع العوامل والعناصر الداخلة في التجربة عدا العامل أو العوامل المدروسة أو المطلوب معرفة تأثيرها في كائن الاختبار وذلك للحصول على نتائج يمكن الحصول عليها مرة ثانية عند إعادة التجربة أو تكرارها ثانية Repeatable ومن أهم العوامل التي يمكن أن تؤثر في دقة نتائج التقييم الحيوي ما يأتي :

أولا) عوامل متعلقة بكائن الاختبار Factors Associated with the Organisms

هناك العديد من العوامل المرتبطة بكائن الاختبار والتي قد يؤدي عدم تجانسها إلى عدم دقة النتائج المتحصل عليها من عملية التقييم الحيوي ، ومن أهم هذه العوامل ما يأتي :

1- استخدام كائنات تنتمي إلى نفس المجموعة التصنيفية :- وهو ما يعرف بتخصص المجموعة Group Specifity إذ أن للعديد من المركبات الكيميائية والمبيدات تأثيرا ضد أكثر من مجموعة من الآفات ، مثال ذلك مبيد الحشرات ديازينون هو مبيد اكاروسات وديدان ثعبانية أيضا ، لذلك فان نتائج تقييم كفاءة المبيد ديازينون Diazinon على الحشرات ستختلف عن نتائج كفاءته على كل من الاكاروسات أو الديدان الثعبانية .

2- استخدام كائنات اختبار تعود لنفس النوع Species Specifity :
إذا كانت المبيدات والمركبات الكيميائية المستخدمة في التقييم الحيوي تتباين في كفاءتها في مكافحة آفات من مجاميع مختلفة ، فان كفاءتها أيضا ستتباين تبعا لنوع الآفة ويرجع ذلك إلى تباين الأنواع الحشرية المستخدمة في الاختبار مثلا في النواحي التشريحية والفسلجية والحيوية ، مثال ذلك وجد أن قيمة LD_{50} لمبيد Rotenon على دودة الحرير كانت 0.003 ملغم / غم من وزن الجسم في حين بلغت هذه القيمة 5 ملغم / غم من وزن الجسم في يرقات دودة ورق القطن مما يشير إلى أن حشرة دودة الحرير كانت أكثر حساسية للروتينون بحوالي 1700 مرة تقريبا من دودة ورق القطن .
3- الطور المستخدم من الكائنات : وهو ما يعرف بتخصص الطور Stage Specifity . إذ اظهرت العديد من الدراسات تباين أطوار الآفة في درجة حساسيتها لمبيد معين . وقد لوحظ بشكل عام أن الأطوار غير النشطة كطوري البيضة والعذراء تكون اقل حساسية للمبيدات من الأطوار النشطة كاليرقات والحشرات الكاملة ويرجع هذا التباين إلى الاختلاف في التركيب التشريحي والنظم الفسلجية وحجم الأطوار المختلفة ، كما أظهرت الدراسات أن هذا التباين في حساسية الأطوار كان أكثر وضوحا في الحشرات كاملة التطور مقارنة بالحشرات ناقصة التطور ، كذلك فان هناك اختلافات كبيرة في حساسية الأطوار المختلفة كالبذرة والبادرة والنبات الكامل.
4- عمر كائن الاختبار Age : تتباين أعمار الطور الواحد من كائن الاختبار في حساسيتها لمبيد معين ، لذلك لابد من اختيار عمر معين أو محدد لإجراء الاختبار للحصول على نتائج دقيقة وسواء كان هذا الطور حشرة أو نباتا كاملا أو بادرة أو سبورات كائن دقيق وعلى العموم فقد وجد من الدراسات أن قوة التحمل في الطور الكامل أكثر من الطور غير الكامل وهذا التحمل يزداد بزيادة العمر حتى مرحلة معينة ثم تبدأ في التناقص ثانية ، أما في طور اليرقة فالزيادة مطردة مع زيادة الأعمار اليرقية .
5- الجنس Sex : تتباين الذكور والإناث في درجة تحملها للمبيدات وذلك بسبب الاختلافات المظهرية والتشريحية والفسيولوجية فيما بينها ويستمر هذا التباين حتى بعد تصحيح الجرعة السامة على أساس وحدة وزن الجسم ، لذلك لابد من تثبيت جنس الكائن المختبر .
6- الحجم Size : من المعروف انه كلما زاد حجم الكائن الحي المختبر كلما زادت كمية المبيد اللازمة للتأثير عليه ، لذلك فان الحصول على نتائج دقيقة يتطلب اختيار حيوانات متجانسة الحجم .

ثانيا) عوامل متعلقة بالبيئة Factors Associated with Environment :

لاشك أن للعوامل المحيطة باختبارات التقييم الحيوي لها دور كبير في تحديد دقة النتائج المتحصل عليها من تجارب التقييم الحيوي ، ومن أهم هذه العوامل ما يأتي :
1- درجة الحرارة Temperature : تؤثر درجة الحرارة في النظم الفسلجية والكيموحيوية للكائنات الحية ، كما إنها تؤثر في طبيعة وخواص وسلوك المبيد حيث أن معظم مبيدات الآفات من مجموعة الفسفور العضوية والكارباميت العضوية لها معامل حراري موجب Positive Temperature Coefficient أي أن فاعليتها تزداد بارتفاع درجة الحرارة في حين أن مبيدات البايروثرويد والـد.د.ت لها معامل حراري سالب Negative Temperature Coefficient لذا فان الحصول على نتائج دقيقة يتطلب تثبيت درجة حرارة الاختبار أثناء وبعد إجراء اختبار التقييم الحيوي .
2- درجة الرطوبة Humidity :- تعد الرطوبة النسبية من العوامل البيئية المهمة التي تؤثر في اختبارات السمية ولكنها تأتي بالمرتبة الثانية بعد الحرارة وتأتي أهمية الرطوبة في هذا المجال كونها تؤثر على سرعة حركة المبيدات في الأنسجة الحية لذا يجب تثبيتها أثناء وبعد المعاملة بالمبيدات .
3- التغذية Nutrition : - تختلف الكائنات الحيوانية والنباتية عن بعضها البعض في احتياجاتها الغذائية وان حيوانات أو كائنات الاختبار المغذاة بشكل جيد ومتوازن تكون أكثر تحملا للمبيدات من الكائنات التي تعاني نقصا في التغذية .
4- التربية المزدحمة لكائنات الاختبار Rearing Under Crowding Condition :- إن التربية المزدحمة لحيوانات الاختبار أو الزراعة الكثيفة للنباتات يؤدي إلى إنتاج أفراد ضعيفة مما يجعلها حساسة جدا للمبيدات والمركبات المختبرة والذي يؤدي إلى إعطاء نتائج غير حقيقية .
5- الإضاءة Illumination :- إن لنوعية الإضاءة وشدتها وفترة الإضاءة دور مهم في التأثير في نشاط كائنات الاختبار إذ أن زيادة النشاط يعني زيادة قدرة كائن الاختبار على التقاط المبيد . لذا من الضروري تثبيت الإضاءة من حيث الكم والنوع لضمان الحصول على نتائج جيدة .

ثالثا) عوامل متعلقة بالمبيد Factors Associated With Pesticides

ومن هذه العوامل ما يأتي :

1- **موضع المعاملة** Location Site : يؤثر المكان أو الموضع الذي توضع عليه جرعة المبيد من جسم كائن الاختبار خاصة في حالة الحيوان والنبات في سمية المركب أو المبيد حيث من المحتمل أن تختلف سمية احد المركبات من مكان إلى آخر وقد لا تختلف والذي يحدد ذلك هو قرب أو بعد الموقع الذي عومل بالمبيد عن موقع التأثير إذ أن وضع جرعة المبيد على الاسترنات البطنية للصرصر الامريكي يؤدي إلى سرعة وصول المبيد إلى الحبل العصبي البطني لأنه يقع مباشرة أسفل الاسترنات البطنية بينما وضع جرعة المبيد على الترجة الصدرية فان جرعة المبيد ستحتاج لفترة أطول للوصول إلى الجهاز العصبي . مما سبق يتبين أن موقع تأثير المبيد والصفات الطبيعية والكيميائية للمبيد والية التأثير السام تشكل جميعها عوامل مؤثرة في تحديد موضع أو مكان معاملة الكائن بالمبيد .

2- **الصفات الفيزيائية للمبيد** Physical State of Pesticide

ومن أهم هذه الصفات ما يأتي :-

أ- **حجم الحبيبات** Particle Size : - كلما صغرت أحجام الحبيبات كلما زادت قدرتها على تغطية مساحة اكبر من السطح المعامل لكائن الاختبار وكذلك قدرتها على اختراق الحواجز الخارجية لجسم الكائن .

ب- **صورة تجهيز المبيد** Pesticides Formulations:- أظهرت الدراسات أن المركزات القابلة للاستحلاب والزيوت المستحلبة أكثر سمية من المعلقات Suspensions .

3- **طريقة المعاملة** Method of Application :- تتباين نتائج السمية تبعا لطريقة المعاملة ، إذ أن المعاملة المباشرة تكون أكثر تأثيرا من المعاملة غير المباشرة ، كذلك فان حقن المبيد داخل جسم كائن الاختبار يعطي نتائج أسرع وأدق من وضع المبيد على السطح الخارجي لحيوان الاختبار .

4- **كمية وتركيز المبيد المترسب** Deposit Level and Concentration :- إن كمية وتركيز المبيد المترسب على الأقسام والسطوح المعاملة بطريقتي المعاملة المباشرة وغير المباشرة يلعب دورا مهما في الاستجابة التي يظهرها كائن الاختبار ، وقد أظهرت الدراسات المنجزة في هذا المجال ما يأتي :-

أ- عند استخدام حجم ثابت من محلول الرش في طريقتي المعاملة السطحية المباشرة وغير المباشرة ، تؤدي زيادة تركيز المبيد فيه إلى زيادة التأثير السام .

ب-عند استخدام تركيز ثابت من المادة السامة في حالة المعاملة السطحية المباشرة قد تزداد السمية أو لا تزداد بزيادة الجرعة أو الكمية المستخدمة.

ت- عند استخدام المبيد بطريقة المعاملة السطحية غير المباشرة أي طريقة ترك طبقة Film رقيقة من المبيد على السطح فان هناك مدى من التراكيز لا تحدث دونه أي استجابة ولا تحدث زيادة في الاستجابة تقابل الزيادة في كمية ترسيب المبيد فوق هذا المدى .

5- **فترة التعريض والتفاعل** Reaction and Exposure Time

إن زمن التفاعل Reaction Time هو الزمن الذي ينقضي بين بداية تطبيق المبيد وتقدير استجابة الكائن الحي للمبيد .أما فترة أو زمن التعريض Exposure Time فتعرف بأنها الفترة التي يحصل خلالها الكائن الحي على المبيد من البيئة المحيطة ، وإذا كانت الاستجابة غير عكسية Irreversible كالموت مثلا فان أقصى قيمة للاستجابة تسمى بنقطة النهاية End Point . كما تعرف سرعة التأثير أو الفعل Speed of Action بأنه الزمن اللازم لجرعة معينة لكي تصل إلى أقصى قيمة لتأثيرها في استجابة محددة . كذلك لابد هنا من التمييز بين التأثير الحادث والتأثير البيولوجي الذي قد يظهر بعد عدة أجيال من المعاملة ، وعليه فانه لا يمكن اعتبار الوقت اللازم لحدوث بعض التغيرات البيولوجية بعد عدة أجيال نتيجة المعاملة بالمواد الهرمونية كمثبطات تصنيع الكايتين سرعة تأثير Speed of Action .

6- **المواد الحاملة والمخففة للمبيدات** Pesticides Diluents and Carriers

للمذيبات والمواد الحاملة المستخدمة في تجهيز المبيدات وتخفيفها للاستخدام دور مهم في فاعليتها وعليه فان تخفيف المبيد بالاسيتون سيزيد من سرعة تأثير المبيد في كائن الاختبار مقارنة بنتائج نفس المبيد عند تخفيفه بالماء وهكذا.

الخطوات التحضيرية لإجراء التقييم الحيوي Preparations for Bioassay

إن تنفيذ تجارب التقييم الحيوي بشكل صحيح ودقيق ينعكس بالنهاية على دقة النتائج المتحصل عليها ، لذلك فان التنفيذ الجيد لهذه الاختبارات يتطلب توفير ما يأتي :

أولا- **جمع الكائنات الحية والعناية بها** Organisms Collecting and Handling: تعد حيوانات الاختبار المقياس الحيوي لمعظم الاختبارات التي يمكن إجراؤها للمواد الكيميائية ، لذلك يراعى فيها ما يلي :

1- تجمع الكائنات الحية من أماكن تواجدها المتفرقة والمتعددة لتمثل بصدق أفراد مجموعة في الطبيعة ويراعى في جمع الأفراد الحساسة أن تجمع من مناطق لم يستخدم فيها المركب المختبر من قبل أو على الأقل استخدم فيها ولكن لفترة قصيرة ومنذ زمن بعيد ، ويفضل توفر سلالة حساسة ومرباة لعدة أجيال بدون المركب المختبر أو أي مركب آخر من نفس مجموعته الكيميائية حتى يتسنى للباحث إجراء المقارنة بين نتائج الاختبارات عليها ونتائج الاختبارات على السلالة الحقلية.

أما أفراد السلالة المقاومة للمركب موضع البحث فتجمع من منطقة استخدم المركب موضع البحث بها ولعدة مرات و خلال فترة طويلة ولم يعد له تأثير واضح عليها ويجب جمع هذه الأفراد مباشرة بعد تعرضها الأخير للمركب لضمان قتل الأفراد الحساسة والتي تكون هاجرت إليها أو قبل وصول أفراد حساسة أخرى لهذه المنطقة وانضمامها لما تبقى من أفراد المجموعة المقاومة . وتستخدم الإفراد المقاومة لمعرفة كفاءة المبيدات الجديدة في القضاء عليها .

2- تربى أفراد الكائن الحي في المختبر وبطريقة نموذجية يتوفر معها أفضل ظروف النمو والتطور والتكاثر من حيث كمية ونوعية الغذاء المقدم لها ودرجة الحرارة المثلى الملائمة لنموها وتكاثرها ، ففي الفئران تكون **23 ± 3 ْم** و بارانب البينو **20 ± 2 ْم** ورطوبة نسبية تتراوح بين **30 – 70 %** ، وفي (اغلب أنواع الحشرات تكون **27 ± 2 ْم**) وتختلف طريقة التربية تبعا لنوع الكائن وطوره ودورة حياته في بيئته الطبيعية من حيث تماثل ظروف هذه البيئة المناسبة له من حرارة ورطوبة وإضاءة وكمية ونوعية الغذاء .

ثانيا- اختيار الأفراد المستخدمة في التقييم الحيوي Individual Selecting for Bioassay :

بعد تحديد نوع الكائن الحي المطلوب استخدامه في الدراسة ، وليكن احد أنواع الحشرات ، لابد من تحديد الطور الحشري المستخدم فيفضل أن يتم الاختبار على الأطوار المهمة اقتصاديا والتي تجري عليها عملية المكافحة لتكون نتائج التقييم الحيوي اقرب ما يكون إلى الواقع ، وقد يستخدم الجنسين معا (الذكور والإناث) وذلك تبعا لنوعية المركب المراد اختباره خاصة إذا ما تعذر التفريق بينهما.

ويجب إن تكون الأفراد متجانسة في النوع والعمر والطور والنشاط والوزن والحجم وطريقة التربية ونوعية الغذاء تبعا لنوع الاختبار المستخدم مما يعطي نتائج أكثر دقة وحساسية.

كذلك يراعى اختيار الأفراد الأصحاء البالغين خاصة في حالة الإناث فيجب أن لاتكون عذراء Nullipoarus أو حامل Pregnant ويفضل اختيار الإناث عقب الأسبوع الخامس مباشرة وفصلها جنسيا . أما عند اختيار الحشرات فيراعى عدم استخدام الطور اليرقي الخارج توا من الانسلاخ أو الأطوار اليرقية التي ستنسلخ قريبا. ويجب استبعاد الأفراد غير الطبيعية من حيث سلوكها أو الأفراد المصابة بمرض أو المشكوك في أمرها ، كذلك تستبعد الإناث التي تأكل أولادها أو تطردها (الفئران).

وبالنسبة لعدد الكائنات المستخدم بكل مكرر (Replicate) أو معاملة (Treatment) فيفضل ألا يقل عن عشرة كائنات ، خمسة ذكور وخمسة إناث ، وفي بعض اختبارات الحساسية يفضل استخدام عشرون كائنا حيا لكل معاملة ، وكلما زاد عدد المكررات لكل معاملة كلما كان ذلك أفضل حيث يفضل ألا يقل عن ثلاث مكررات لكل معاملة (أي 3 مكررات x 10 حيوانات = 30 كائن اختبار/ معاملة) وذلك لغرض تقليل الخطأ التجريبي في النتائج المتحصل عليها عند التحليل الإحصائي.

أما بالنسبة للحشرات المختبرة فيفضل أن يتراوح عددها بين 50 – 100 حشرة / مكرر من المكررات المقررة / معاملة.

ثالثا- تحضير محاليل المركب المختبر Preparation of Solutions :

ابتداء يحضر محلول مركز من المبيد معلوم التركيز يسمى المحلول القياسي Stock Solution ، وذلك بأخذ وزن معين من المبيد النقي ويذاب في حجم مناسب من المذيب المناسب وبتركيز مبدئي مناسب وليكن 20- 30 % . حيث تحسب النسبة المئوية للمبيد (كمادة فعالة) في المحلول القياسي باستخدام العلاقة التالية:

$$\%\text{ للمبيد في المحلول} = \frac{\text{حجم (أو وزن) المبيد المركز (غم) x \% للمادة الفعالة في المبيد}}{\text{حجم سائل الرش المخفف النهائي (مل)}} \times 100$$

فمثلا:

لتحضير تركيز مقداره 10 % من مبيد الديازينون 50 % يتم اخذ حجم معين من المبيد وليكن 5 مل ، وبموجب المعادلة نحسب حجم الماء الذي يذاب فيه المبيد وكما يلي:

10 = (5 x 0.5) x 100 / س .

س= 25 مل حجم سائل الرش المخفف النهائي.

إذن حجم الماء = حجم سائل الرش – حجم المبيد .

= 25– 5 =20 مل ماء يذاب فيه 5 مل مبيد للحصول على محلول تركيزه 10 %.

ثم يتم عمل تخفيفات (تراكيز) متدرجة منه ومتضاعفة في صورة متواليـــــة هندسية 1 % ، 2 % ، 4 % ، 8 % أو 1 % ، 3 % ، 9 % وذلك لارتباط الأثر السام بقيمة لوغاريتم الجرعة (التركيز) بدرجة كبيرة . ويجب أن لا يقل عدد التراكيز عن 4 لكل مبيد . وتحضر هذه التراكيز كنسبة مئوية من المحلول القياســي باستخدام المعادلة التالية :

% للمبيد في المحلول القياسي x حجم المحلول القياسي (مل) = % للمبيد في التخفيف المطلوب x حجم التخفيف المطلوب.

فعند تحضير التركيز 4 % وبحجم 25 مل (مثلا) فإننا نطبق كما يلي :

0.10 x س = 0.04 x 25

س= 10 مل يؤخذ من المحلول القياسي .

حجم الماء = حجم محلول التخفيف – حجم المحلول القياسي .

= 25 – 10 = 15 مل ماء يمزج مع 10 مل من المحلول القياسي لتحضير تركيز 4% وهكذا.

(يمكن اعتبار أي تركيز جديد محسوب من المحلول القياسي كمحلول قياسي لإيجاد التركيز الأقل منه).

أما إذا أريد تحضير خليط من مبيدين بتراكيز محددة في محلول واحد ، فإننا نتبع ما يلي :

1- نحدد حجم المحلول المراد تحضيره للمبيدين (حسب الحاجة).

2- نحسب الكمية (الحجم أو الوزن) المطلوبة من المبيد الأول على ضوء تركيز المبيد التجاري والتركيز المطلوب في المحلول الذي حددنا حجمه في الخطوة (آ) وفق المعادلة:

% للمبيد التجاري x حجمه = % للمبيد في المحلول x حجم المحلول .

3– نحسب كمية المبيد الثاني في المحلول بنفس الطريقة السابقة (ب) .

4 – نحسب كمية الماء الذي يخلط مع الكميات المأخوذة من المبيدين الأول والثاني وكما يلي:

كمية الماء = حجم المحلول النهائي – (حجم المبيد الأول + حجم المبيد الثاني).

مثال :

لو كان لدينا مبيدين (أ) و(ب) ونسبة المادة الفعالة في (أ) 20 % و في (ب) 30 % ، ويراد تحضير خليط منهما بحيث يكون تركيز (أ) فيه 0.1 % وتركيز (ب) 0.3 % فإننا نحسبها كما يلي :

1– نحدد حجم المحلول الذي نريد تحضيره وحسب الحاجة (وليكن 500 مل).

2– الكمية المطلوبة من المبيد (أ) تحسب كما يلي :

% للمبيد التجاري x حجمه = % للمبيد في المحلول x حجم المحلول.

20 x س = 0.1 x 500 .

س= 50 / 20 = 2.5 مل يؤخذ من المبيد (أ).

3– الكمية المطلوبة من المبيد (ب)(حسب المعادلة السابقة) .

30 x س = 0.3 x 500 .

س= 150 / 30 = 5 مل يؤخذ من المبيد (ب) .

4 – نحسب كمية الماء :

كمية الماء = حجم المحلول – (حجم المبيد أ + حجم المبيد ب)

= 500 – (2.5 + 5).

= 500 – 7.5 = 492.5 مل ماء يخلط مع 2.5 مل من المبيد (أ) و **5** مـــل مـــن المبيـــد (ب)

لنحصل على محلول حجمه 500 مل وتركيز المبيد (أ) فيه يساوي 0.1 % وتركيز المبيد (ب) يساوي 0.3 % .

أو قد يتم حساب التركيز بأجزاء المليون ppm وهي عدد الأجزاء من المادة المذابة لكل مليون جزء من المذيب وعندها سنستخدم بدلا من النسب المئوية وحدات الجزء بالمليون ، فلو كان مبيد تركيز المادة الفعالة فيه 10%(مثلا) فإننا نحولها إلى وحدات ppm كما يلي :

حجم المادة الفعالة	حجم المبيد
10	100
س	1000000

س= 1000000 x 10/100=100000 جزء في المليون تركيز المادة الفعالة في المبيد.

ثم نطبق نفس المعادلات السابقة لحساب التراكيز مع ملاحظة إحلال عدد وحدات ppm محل النسب المئوية ، أي أن:

$$\text{تركيز المحلول ppm} = \frac{\text{حجم المبيد (مل)} \times \text{تركيز المادة الفعالة ppm}}{\text{حجم المحلول النهائي (مل)}}$$

وكذلك :

تركيز المبيد ppm x حجم المبيد(مل) = تركيز المحلول النهائي ppm x حجم المحلول النهائي (مل).

ويجب أن يكون حجم المذيب المستخدم بكل معاملة ثابت حتى يتسنى تقليل أو تلاشي اثر المذيب بين المعاملات المختلفة ما أمكن لاحتمال تأثيره على معدل النفاذية والتغلغل نتيجة تأثيره على تركيب أغشية الجدر التي ينفذ خلالها أو يكون له اثر سام أو تخديري ، كما يفضل أن يكون له خاصية الإذابة الكاملة للمركب موضع الاختبار ليتسنى له الانتشار والتغلغل العالي . ففي المعاملة السطحية يستخدم من 0.5 – 2 مايكروليتر / حشرة. وتستخدم المذيبات ذات النقاوة العالية ، فوجود الشوائب قد يؤثر على الاستجابة والفعل السام للمركب الأصلي ، كذلك يجب ألا تكون له رائحة أو تأثير طارد أو منفر للكائن المختبر خاصة إذا ما تمت المعاملة على البيئة الغذائية للكائن موضع الاختبار.

وتفضل المذيبات المتطايرة Volatile solvents في المعاملة السطحية Topical application ومعاملة الأسطح لتغطيتها Coating ومعاملة البذور Seed dressing.أما المذيبات غير المتطايرة فتستخدم عند المعاملة بالتشرب Impregnate application أو الغمر Dipping application أو مع ورق الترشيح Filter paper .

وبالشكل عام فان معظم المبيدات العضوية تذاب في الأسيتون و إذا كان المذيب مستحلب فيذاب في الماء . ومن المذيبات العضوية الأخرى (بالإضافة إلى الأسيتون) الزيلين، وكحول الايثايل ، والبنزين . ويجب أن تتوفر في المذيب الصفات التالية:

1 – الحجم المستعمل من المذيب غير ضار للآفة .
2 – للمذيب صفة التغلغل والانتشار .
3 – غير قابل للاشتعال تحت ظروف المختبر .
4 – أن يكون على درجة عالية من النقاوة ، حيث لا يسبب موت كائن الاختبار.
5– له صفة الإذابة الكاملة للمبيد.

رابعا – التخدير Anesthetization:

قد تستخدم عملية التخدير أثناء عملية التقييم الحيوي لمركب ما وذلك بهدف الحد من النشاط الحركي الزائد للكائن المختبر كالطيور والحشرات المجنحة والكائنات الدقيقة الحجم والتي يصعب التحكم في مسكها وتثبيتها.وتختلف كمية المخدر وفترة التخدير حسب نوع الكائن أولا ودرجة نشاطه ثانيا، وحتى لا تسبب أي ضرر له أو تغير في درجة استجابته ، ولهذا يفضل دراسة الأثر الجانبي للمخدر Side effect قبل اختياره . ويمكن تخدير الحشرات بتعريضها لدرجات حرارة منخفضة لشل حركتها بصورة مؤقتة . كما يمكن تخديرها بتعريضها قبل المعاملة لبعض الكيميائيات مثل الايثر أو الكلوروفورم أو ثاني أوكسيد الكربون . ففي حالة ثاني أوكسيد الكربون فانه يمكن الحصول عليه بالشكل سائل معبأ في اسطوانات خاصة تسمح لتسرب

الغاز عبر صمام يطلق ما يقرب من 2 لتر من الغاز في الدقيقة إلى حاوية خاصة (قمع بخنر بعمق 3 انجات ويستعمل لعدة أنواع من الحشرات) .

بعض الحشرات مثل الذباب المنزلي ممكن أن يبقى تحت تأثير غاز ثاني أوكسيد الكربون لمدة ساعة دون أن يحصل له ضرر . أنواع أخرى ممكن أن تتحمل لفترة قصيرة تحت ضغط الغاز ، لذا من الضروري إجراء اختبار تحمل النوع لتأثير الغاز وحساب الجرعة القاتلة . بعض الأنواع الحشرية لا تحتاج إلى تخدير قبل استعمال المبيد مثل دودة أوراق القطن ، فيمكن مسكها باليد وتعريضها للمبيد دون أن يحدث الإمساك بها أي ضرر لها.أما الحيوانات من غير الحشرات فيمكن تخديرها باستعمال مخدرات غير متطايرة (مثل هكسوباربيتال الصوديوم ، ثيوبنتال صوديوم ، ثيوباربتال صوديوم أو بنتوباربيتال صوديوم للحيوانات الصغيرة و هيدرات الكلورال ،كيتامين ، الفاكسالون ، يوريثان للحيوانات الكبيرة كما يمكن التخدير باستعمال المواد المتطايرة مثل الكلوروفورم ، الايثر ، خلات الايثر أو كلوريد الايثيل .

خامسا – الاختبارات التمهيدية Preliminary Test:

إن تنفيذ التجربة أو الدراسة ألمختبريه بشكل مباشر ودون إجراء اختبارات أولية قد يؤدي إلى فشل التجربة مما يضطرنا إلى إعادة تنفيذها مع ما يصاحب ذلك من خسائر مادية وجهد ضائع بسبب استخدام تراكيز مرتفعة أو منخفضة بحيث تؤدي إلى قتل جميع الحيوانات أو عدم ظهور أية استجابة للمادة المستخدمة من قبل الحيوانات ، مما يتطلب إعادة النظر في التراكيز المستخدمة لذلك يجب إجراء الاختبارات التمهيدية لمعرفة درجة حساسية أو مقاومة الآفة للمبيد قبل الدخول بإعداد كبيرة أو مكررات من كل تركيز . حيث يتم اختيار عدة تركيزات بناء على نتائج الأبحاث السابقة على نفس المركب والكائن أو على مركب من نفس مجموعة المركب المختبر . يختار على الأقل 4 تراكيز يعطي احدها نسبة قتل تقل عن 50 % ، وآخر يعطي ما يقرب من 100 % واثنان يعطيان نسب قتل تتراوح بين القيمتين السابقتين . وعادة تكون التراكيز المختارة بشكل متوالية هندسية 0.01 ، 0.02 ، 0.04 ، 0.08 وهكذا .

وعند معرفة مدى التركيزات المناسبة لإجراء الاختبار يمكن عندئذ إجراء التجربة تفصيليا بمكررات كافية من كل تركيز .

سادسا– المكررات Replicates :

تعرض أعداد ثابتة من كائنات الاختبار لكل تركيز مختلف من تراكيز المبيد التي عرف مداها في الاختبار التمهيدي ، ويكرر استخدام نفس العدد من كائنات الاختبار ضد نفس التراكيز عدة مرات (4 – 5 مكررات) وكلما زاد عدد المكررات كلما كانت النتيجة اقرب إلى الصواب ، حيث يقل الخطأ التجريبي . وبشكل عام فان المكرر الواحد يتكون من 10 أفراد كحد أدنى ، ويفضل أن يتراوح العدد بين 20 – 25 فرد/ مكرر.

إذا تمت المعاملات على مجاميع مختلفة (من حقول مختلفة) ، فيتم تكوين المكررات للمجاميع بشكل متماثل ، حيث يعمل مكررين لكل مجموعة ، يتبعها باقي المكررات بعد يوم أو أكثر .

سابعا – المقارنة Control :

لابد من وجود المقارنة وهي الأفراد غير المعاملة عند أجراء اختبارات التقييم الحيوي ، حيث أن نسبة القتل المتحصل عليها نتيجة المعاملة بالمبيد لا ترجع للمبيد وحده ، وإنما ترجع إلى عوامل أخرى ، مثل الموت الطبيعي ، ولذلك يجب توفر كائنات اختبار غير معاملة بالمبيد تجري عليها جميع خطوات التجربة دون وجود أي مبيد وتستخدم لتصحيح النتائج ، حتى يمكن ربط نسبة القتل بتأثير المبيد وحده. وإذا حدث موت في تجربة المقارنة يتم تصحيح النتائج وفقا لمعادلة ابوت Abbott (1925) للحصول على نسبة الموت المصححة .

$$\text{نسبة الموت المصححة} = \frac{\text{\% للموت في الاختبار} - \text{\% للموت في المقارنة}}{100 - \text{\% للموت في المقارنة}} \times 100$$

وعموما إذا زادت نسبة الموت في المقارنة عن 10 % تلزم إعادة التجربة مرة أخرى. وقد يتم عمل مقارنة أخرى للمادة المخدرة المستخدمة مع الكائنات النشطة وطرح تأثير المخدر على مستوى الاستجابة إن

وجد له تأثير.

ثامنا – اختيار التصميم المناسب Choosing Statistical Design

من الضروري قبل تنفيذ أي دراسة تحديد نوع التصميم الإحصائي لكي يسهل تحليل النتائج بعد الانتهاء من الدراسة .ويعتمد نوع التصميم على أهداف التجربة والإمكانات المتاحة لها وعدد العوامل المطلوب دراستها حيث أن لكل تصميم مميزاته وعيوبه ، ونظرا لثبات الظروف ألمختبريه في معظم الأحيان فان التصميم المتبع في حالة دراسة عامل واحد هو التصميم العشوائي الكامل Factorial Complete Randomized Design (C.R.D)أما عند دراسة أكثر من عامل فيمكن استخدام التصميم العشوائي ألعاملي الكامل (راجع أنواع التصاميم لاحقا).

تاسعا– تسجيل النتائج Results Registration:

ترتفع نسبة الإبادة كلما طالت الفترة من وقت معاملة الآفة بالمبيد حتى تسجيل نسبة الإبادة ، وحتى فترة معينة لا تزداد بعدها نسبة الإبادة ، وذلك لان جميع الأفراد المنتظر قتلها بهذا التركيز من المبيد تكون قد قتلت فعلا . ويختلف طول الفترة التي يثبت بها عدد الأفراد الميتة باختلاف نوع الكائن ونوع المبيد ، وكلما طالت الفترة من التعريض حتى حساب النتائج يظهر المبيد أكثر سمية وتنخفض قيمة LC50 ويزداد ميل الخط ، وذلك حتى فترة تثبت بعدها هذه القيم . ولهذا تؤخذ نتائج الإبادة بعد 24 أو 48 أو 72 ساعة من المعاملة أو تؤخذ نتيجة القتل التراكمي والتي تتم عند توقف الإبادة ، وهذا ما يقدره الباحث اعتمادا على نوع الكائن ونوع المبيد والهدف من الاختبار .

عاشرا– تثبيت درجات الحرارة والرطوبة Temperature and Humidity Fixation

إن تغير درجات الحرارة والرطوبة خلال فترة إجراء الدراسة يؤدي إلى خلل في دقة النتائج بسبب زيادة الدهون غير المشبعة في جسم الحشرة عند انخفاض درجة حرارة التربية ، وهكذا يزيد من ارتباط وذوبانية المبيد في تلك الدهون مما يعزز مقاومة الحشرة للمبيد . لذلك من الضروري السيطرة على درجات الحرارة والرطوبة . وتتوفر في المختبرات الحديثة غرف مكيفة أو حاضنات يمكن التحكم بدرجات الحرارة والرطوبة فيها ، ولكن قد تتوفر في كثير من الأحيان حاضنات يمكن فيها السيطرة على درجات الحرارة فقط ولا يمكن التحكم بدرجات الرطوبة . لذلك فان السيطرة على الرطوبة النسبية أو تنظيمها داخل الحاضنات يعتبر من الأمور الهامة قبل تنفيذ أي تجربة مختبريه . ومن الطرائق المتبعة في تنظيم درجة الرطوبة ما يأتي:

1– استخدام محاليل مشبعة :

حيث أن لكل مركب درجة تشبع معينة تكون في توازن مع رطوبة نسبية معينة، وقد وجد أن الأملاح غير العضوية تستطيع أن تعطي مدى واسع من الرطوبة النسبية عند درجات حرارة 25 ْم . مثال ذلك :

نوع الملح	الرطوبة النسبية
K2Cr2O7	98.00
KNO3	92.50
KBr	80.70
MgCl2.6H2O	47.10
NaOH.H2O	7.00

2 – استخدام محاليل ذات تراكيز مختلفة :

وتعتمد هذه الطريقة بالأساس على أن المحلول ذو التراكيز المختلفة ينتج رطوبة نسبية مختلفة . أي أن هناك تدريجات في الرطوبة تتناسب مع التركيز أو قوة المحلول عند درجة حرارة 25 ْم كما في المثال الأتي:

عدد الغرامات من KOH/ 100 غم محلول	7.0	11.75	15.8	19.25	22.25	25
الرطوبة النسبية	95	90	85	80	75	70

طرائق معاملة كائنات الاختبار بالمبيدات

Methods Used In Treating Organisms By Pesticides

إن تحديد طريقة تعريض كائن الاختبار في تجارب التقييم الحيوي تعد من الأمور المهمة لمقارنة النتائج مع الباحثين الآخرين وان اختلاف طريقة التعريض أو المعاملة سيؤدي إلى تباين النتائج لذلك فان تماثل الطرائق المستخدمة في معاملة كائنات الاختبار تعد مسالة ضرورية بالنسبة للنوع الواحد من الكائنات الحية ، لذلك سنحاول التطرق إلى أهم الطرائق المستعملة في تعريض كل مجموعة من مجاميع كائنات الاختبار خاصة وان هناك الكثير من الطرائق المستعملة في هذا المجال ، فضلا عن وجود طرائق أخرى عديدة قيد الدراسة والاختبار .كما تقوم العديد من الجهات بمحاولة وضع طرائق قياسية عامة لبعض أنواع الآفات وتشجيع الباحثين على استخدامها من خلال اشتراطها لتقييم سمية بعض المبيدات باستخدام الطرائق القياسية التي وضعتها تلك الجهة ومنها منظمة الصحة العالمية التي وضعت بعض الطرائق القياسية لمعاملة البعوض بالمبيدات ، وعلى الرغم من الجهود المبذولة في مجال توحيد طرائق التعريض إلا أن اختلاف الباحثين في اختيار الطريقة التي تناسبهم مازالت قائمة وسبب ذلك يمكن أن يعزى إلى ما يأتي :

1- المجموعة التصنيفية للكائن الحي Taxonomic Group of Organism

تنتمي كائنات الاختبار إلى مجاميع تصنيفية متباينة جدا فمنها ما ينتمي إلى المملكة الحيوانية كاللبائن والحشرات والعناكب والديدان الثعبانية ومنها ما ينتمي إلى المملكة النباتية كالأدغال والطحالب بأنواعها المختلفة او الى مملكة الفطريات . هذا التباين الكبير لابد أن ينعكس بشكل أو بآخر في تحديد الطريقة المناسبة لتعريض أو معاملة كل مجموعة من هذه المجاميع بالمبيدات أو المركبات المطلوب تقييمها حيويا

2- الأعداد المتوفرة من كائن الاختبار Available Number of Organism

إن توفر أعداد متجانسة في الطور والعمر والجنس من نوع حشري معين قد يشجع على استخدام طريقة الرش الدقيق في معاملة هذا النوع الحشري بدل من استخدامه لطريقة خلط المبيد بالبيئة الغذائية التي قد تكلفه جهدا ووقتا أطول .

3- طريقة دخول المبيد Pesticides Mode of Entry :-

من المبيدات ما يدخل إلى جسم كائن الاختبار عن طريق الملامسة Contact ومنها ما يدخل عن طريق المعدة بينما مبيدات أخرى تدخل عن طريق الجهاز التنفسي وعليه فان طرائق التعريض ستتباين تبعا لذلك .

4- **صورة تجهيز المبيد Pesticides Formulations :**

لاشك أن طريقة التعريض المستخدمة مع المبيدات المجهزة بشكل مساحيق تعفير ستختلف بلاشك عن تلك المستخدمة مع المبيدات المجهزة بشكل مركزات قابلة للاستحلاب والغازية .

5- **أهداف وطريقة البحث Objectives and Research Method :-**

إن لأهداف وطريقة إجراء البحث دورا كبيرا في تحديد طريقة التعريض التي يجب أن يلتزم بها الباحث للوصول إلى النتائج المناسبة ، فإذا كان الهدف هو تحديد الجرعة النصفية القاتلة فان الباحث سيكون ملزما باستخدام طريقة الحقن Injection .

6- توفر مستلزمات طرائق التعريض Availability of Exposure Methods Requirements :

قد يضطر الباحث أحيانا إلى اختيار طريقة تعريض مفيدة بالرغم من قناعته بان هذه الطريقة ليست هي الأفضل وذلك بسبب عدم توفر مستلزمات تلك الطريقة .

7- **دقة النتائج المطلوبة Results Accuracy :**

لاشك أن استخدام طريقة التجريع الحقن Injection ستعطي نتائج أكثر دقة من طريقة استخدام المعاملة السطحية والأخيرة أكثر دقة من طريقة تعريض كائن الاختبار لسطح معامل .

إن الأسباب السابقة المؤدية إلى اختلاف الباحثين في اختيار طريقة التعريض أو المعاملة المناسبة يجب أن لا تنسينا وجود العديد من النقاط المشتركة بينها والتي يمكن إجمالها فيما يلي :-

أ- استخدام عدد ثابت من الكائنات الحية مع كل تركيز من التراكيز المختلفة للمبيد .
ب- تثبيت ظروف درجات الحرارة والرطوبة المناسبة للكائن الحي أثناء فترة الاختبار
ت- توفير الغذاء الكافي للكائن الحي تحت الاختبار .
ث- عد الأفراد الحية أو الميتة بعد مرور فترة محددة من التعريض للمبيد .
جـ - حساب عدد كائنات الاختبار الميتة في معاملة المقارنة وتصحيح النتائج طبقا لمعادلة ابوت Abbott.

الطرائق المستخدمة في معاملة مفصليات الأرجل
Methods Used In Treating Arthropods

إن من أكثر مفصليات الأرجل المستخدمة في تجارب التقييم الحيوي هي الحشرات والاكاروسات حيث يتم معاملتها بالمبيدات أو المركبات الكيميائية المختبرة باستخدام واحدة أو أكثر من الطرائق الآتية :-

أولا) معاملة السطح الخارجي Topical Application :

أساس هذه الطريقة يقوم على وضع قطرة من محلول المبيد على جزء من السطح الخارجي لجسم حيوان الاختبار ولتحقيق ذلك لابد من توفير الأجهزة الدقيقة لقياس كميات قليلة من محاليل المبيدات ، وهي من أكثر الطرائق شيوعا واستعمالا وذلك لسهولة إجراءها ودقة نتائجها وقلة تكاليفها علاوة على إمكانية استعمال القليل من محلول المبيد وعدد قليل من حيوانات الاختبار . ومن الأجهزة المستخدمة في هذه الطريقة ما يأتي :

1- المحقنة اليدوية المايكروليترية Hand Microliter syringe :

وهي عبارة عن محقنه زجاجية قطرها من الداخل لا يزيد عن **1** مليمتر ومدرجة ، ويتحرك بداخلها مكبس معدني قطره يساوي القطر الداخلي للمحقنة ، مزودة في نهايتها بإبرة Needle دقيقة جدا . عند انسداد الإبرة تنظف بإدخال سلك معدني دقيق في داخلها ثم يسحب بواسطة الإبرة كمية من الأسيتون لغرض التنظيف . (الشكل 36).

الشكل (36) محقنة مايكروليتر يدوية Hand Microliter syringe

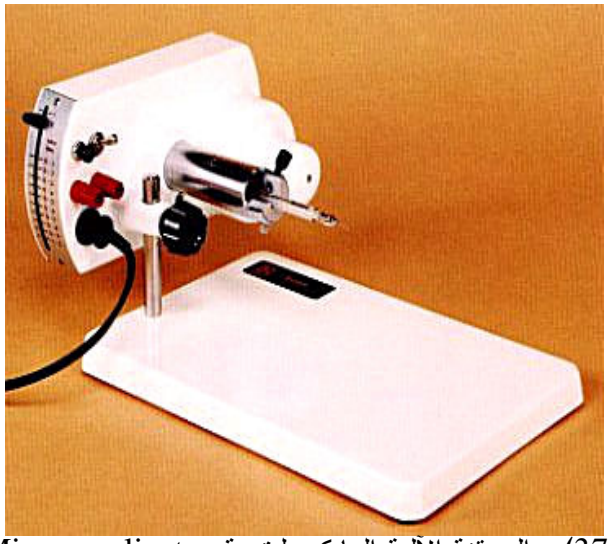
2 – محقنه آلية مايكروليترية Micro applicator:

حقنة طبية صغيرة الحجم يتحرك المكبس في داخلها بواسطة ذراع يحركه مقياس مايكروي Micrometer وبتحريك المايكروميتر لمسافة معينة يتحرك ذراع الحقنة لمسافة ثابتة فتخرج قطرة ذات حجم ثابت من نهاية الإبرة (الشكل 37) .تنظف المحقنة عند الانتهاء من المعاملة بمبيد معين بإدخال سلك رفيع في الإبرة ثم تغسل بالأسيتون .

عند الاستعمال تستخدم بحيث تضع الإبرة مع السطح المعامل بزاوية **45-90**˚. وتتم معايرة الجهاز بأخذ وزن دقيق جدا (0.1 غرام) من الزئبق ويملأ بها المحقنة ، ثم يضبط المؤشر على إحدى الأحجام وليكن 1 ميكروليتر ثم يشغل الجهاز وتستقبل القطرات بكاس نظيف وجاف (معلوم الوزن) ويستقبل فيه عدد معين من القطرات وتوزن ثم يطرح من الوزن الأخير وزن ألكاس لنحصل على وزن القطرات . ثم يقسم وزن القطرات على عددها فنحصل على وزن القطرة الواحدة بدقة . وعليه يكون :

حجم القطرة = وزن القطرة / كثافة الزئبق .

ومن هنا يتم تعديل الحجم بالجهاز على هذا الأساس.



الشكل (37): المحقنة الآلية المايكروليترية Micro applicator

3- السحاحة المايكروليترية Micropipette :

وهي عبارة عن سحاحة صغيرة الحجم مزودة بعتلة دوارة مقسمة لمسافات ثابتة يتم تثبيتهـا بحـسب حجم القطرة المطلوب إطلاقها على جسم حيوانات الاختـبار . (الشكل 38).

الشكل (38) : السحاحة المايكروليترية Micropipette

إن نجاح طريقة معاملة السطح الخارجي يعتمد على ما يأتي :

أ- نوع المذيب المستخدم Solvent Kind :

إن المذيبات المستخدمة في المعاملة الموضعية يجب أن تكون ذات قابلية جيدة في إذابة المبيد ، وذات انتشار سريع على جسم الحيوان بعد وضع القطرة عليه ، ويفضل أن يكون سريع التطاير لئلا يؤدي إلى فقـد كمية من المبيد نتيجة بقاء المبيد في صورة محلول لمدة طويلة ، حيث أن تحـرك الحـشرة أو الاكـاروس وملامستها لجدران الإناء الذي يوضع فيه أو ملامسة الأفراد الأخرى يؤدي إلى سقوط قطرة المبيد .ويعتبـر الأسيتون من أفضل المذيبات المستخدمة في ذلك ، وان يكون غير سام أو قليل السمية .

ب- حجم القطرة Droplet Size:

لقد أصبح تثبيت حجم القطرة المستخدمة من محلول المبيد من الأمور السهلة بعد تـوفر العديـد مـن الأجهزة الحديثة في هذا المجال . ويختلف حجم القطرة باختلاف حجم الحيوان المستخدم في التجربة ، فمـثلا تستخدم قطرة بحجم 0.5 – 1.0 ميكروليتر (المايكروليتر يساوي واحد من مليون من اللتر) على جـسم الحشرة الواحدة من الذباب المنزلي ، في حين يتراوح حجم القطرة المستخدمة على الصر صر الأمريكي بين 1- 20 ميكروليتر . وهكذا يزداد حجم القطرة المستخدمة بزيادة حجم الحيوان المستخدم في الدراسة ، إلا أن من الضروري أن يكون حجم القطرة ثابتا لجميع الأفراد الداخلة في التجربة .

ت- مكان وضع القطرة Droplet Place :

يختلف مكان وضع المبيد على جسم الحيوان بحسب نوع الحيوان وحجمه والطور المستعمل والموقع الحساس لتأثير المبيد في جسم الحيوان ، فقد وجد أن سمية المبيد تنخفض كلما بعد مكان وضعه عن الرأس . وفيما يلي أماكن وضع القطرة لبعض الحشرات:

- الذبابة المنزلية : على الجهة الظهرية للصدر .
- الصر صر الأمريكي : على البطن .
- البعوض وما شابهه:على الرأس أو أجزاء الفم أو قرون الاستشعار أو على الصدر وملحقاته.
- دودة القطن : على الجهة الظهرية بالقرب من الدرز الواقع بين البطن والصدر .

وكقانون عام لاختيار منطقة المعاملة فإننا نختار الموقع الذي يكون على مقربة من الرأس . بعد المعاملة نضع كل مجموعة من الحيوانات المعاملة بنفس التركيز في وعاء خاص بها و يحتوي على الغذاء اللازم ومثبت فيه درجة الحرارة والرطوبة النسبية . ثم تعد الأحياء والأموات (تعد الأفراد المحتضرة ميتة) بعد 24 أو 48 ساعة (وقد تكون الفترة أكثر من ذلك) . ويكرر ذلك في باقي التركيزات ، أما المقارنة فتعامل بنفس الحجم من المذيب بدلا من المبيد.

ثانيا) طريقة الحقن Injection Method :

تعد هذه الطريقة من أفضل الطرائق التي تضمن دخول جرعة المبيد بالكامل إلى جسم حيوان الاختبار وهي الطريقة الوحيدة التي يمكن فيها التحكم في تركيز المبيد بالضبط والذي يدخل جسم الحشرة حيث انه في الطرائق الأخرى قد يبقى جزء من المبيد خارج الجسم . يتراوح حجم الحقن بين 0.01 – 1 مل . ويستخدم لهذا الغرض جهاز المحقنة المايكروليترية Microsyringe الشكل (39) ، وهو عبارة عن حقنة طبية ذات إبرة حادة حتى لا تسبب حدوث نزيف ويختلف مكان الحقن باختلاف نوع الحيوان ، فمثلا يرقات حرشفية الأجنحة يتم حقنها في الأرجل الأمامية ، والصرصر الأمريكي يحقن في الغشاء الرقيق بين الحلقات البطنية وذلك بسبب صلابة كيوتكل الحشرة وكذلك الحال بالنسبة للأطوار الكاملة الأخرى . وفي الفئران في تجويف الجسم البريتوني وقد يكون الحقن في الوريد أو في العضلة أو في النخاع . ويعاب على طريقة الحقن ما يلي :

1- بطئ وصعوبة أجرائها خاصة مع الأعداد الكبيرة مما يحد من انتشار استخدامها .
2- احتمالية حدوث النزيف خاصة مع الشخص المبتدئ .
3- احتمالية حدوث صدمة للكائن المحقون خاصة عندما يكون المركب المختبر مهيج .

ولحساب كمية المركب اللازم لحقن كائن ذو وزن معلوم يمكن إتباع المثال الأتي :

يراد حقن صرصر وزنه 0.3 غرام بمركب الملاثيون 50 % وبجرعة مقدارها 10 ملغرام/ كغم :

- نحسب الكمية (الجرعة) التي يحتاجها الحيوان ، حيث :

$$\text{نجد معدل الجرعة في الغرام الواحد} = \frac{\text{الجرعة (ملغم لكل غم)}}{1000}$$

$$= \frac{10}{1000} = 0.01 \text{ ملغم / غرام}$$

ما يحتاجه الحيوان من جرعة = الجرعة (ملغم / غرام) x وزن الحيوان

= 0.01 x 0.3 = 0.003 ملغم مادة فعالة .

- نحضر الكمية المطلوبة من المبيد (0.003 ملغم) في حجم معين يحقن في الكائن المختبر ، فيكون ذلك الحجم (0.003) مل ، وكما يلي:

نأخذ 200 ملغرام مبيد (تركيزه 50 %) فتكون كمية المادة الفعالة فيه = 200 x 0.5 = 100 ملغم.
نذيب هذه الكمية في 100 مل ماء مقطر فنحصل على محلول تركيزه 100 ملغم / 100 مل أي 1 ملغم/ 1 مل .وعليه فإننا لكي نحصل على 0.003 ملغم يجب أن نأخذ 0.003 مل من المحلول (بطريقة النسبة والتناسب) ونحقن به الحيوان .

ملاحظة :

إذا يراد زيادة حجم محلول الحقن فيكمل بالماء المقطر فلو أريد أن يصبح الحجم 0.5 مل مثلا فإننا نكمل الحجم المأخوذ (0.003 مل) إلى 0.5 مل بإضافة الماء المقطر بواسطة السرنجة ، وبذلك تبقى كمية المبيد ثابتة 0.003 ملغرام .....وهكذا يستخدم في الحقن مذيبات مختلفة كالزيلين أو زيت الذرة أو زيت

الزيتون أو زيت الفول السوداني أو البروبلين جليكول .

الشكل (39) محقنة مايكروليترية **Micro syringe**

ثالثا) طريقة الرش الدقيق Precision Spraying Method :

وهي الطريقة التي تعتمد على تقليد عمليات الرش التي تتم في الحقل لمكافحة الآفات المختلفة حيث يتم فيها تعريض حيوانات الاختبار أو غذائها للمبيدات بطريقة الرش الدقيق وتختلف هذه الطريقة عن الرش بالحقل بما يأتي :

1 – التحكم بدرجات الحرارة والرطوبة في المختبر .

2 – التحكم في عدد الآفات أو حيوانات الاختبار المعرضة للمبيد .

3 – دقة النتائج بسبب إمكانية السيطرة على عدد الأفراد الحية والميتة من الآفات .

ومن الأجهزة المستخدمة في هذه العملية ما يأتي :

Tatters Fields Spray Tower
Potter Tower
Webb's Spray Tower
Ten Houten –kraak Tower
Hand Atomizer

حيث تقوم هذه الأجهزة بإخراج سائل الرش بشكل قطرات صغيرة جدا أو تخرجه بشكل ضباب . ومن أكثر هذه الأجهزة شيوعا هو برج بوتر Potter Tower الشكل (40).

وأساس عمله يعتمد على وجود وعاء صغير (tube) يوضع فيه محلول الرش (**2** مل) والذي يتم سحبه من الوعاء بواسطة المرذذة Atomizer ثم دفعه بتأثير الهواء (الذي يدفعه محرك كهربائي تحت ضغط 12 رطل / بوصة مربعة)، حيث يدفع السائل بشكل قطرات صغيرة (رذاذ) داخل اسطوانة مخروطية الشكل، يوجد في نهايتها السطوح أو المواد المراد معاملتها بالمبيد ، وفي هذه الحالة يجب أن تكون تلك المواد بمساحات معينة ، أما إذا كان المطلوب معاملة نباتات كاملة فيمكن استخدام مسدس الرش Hand atomizer لمعالجة أجزاء النبات المختلفة (شكل 41). كما يمكن تعريض حيوانات الاختبار للمبيدات بطريقة الرش بصورة مباشرة أو غير مباشرة ، حيث يتم معاملة أسطح مختلفة كشرائح الزجاج أو الخشب بطبقة رقيقة من المبيد ثم توزن الشريحة قبل الرش وبعده لمعرفة وزن المبيد، ثم تعرض لها حيوانات الاختبار ، أما الحشرات الطيارة فإنه يتم وضعها في غرف كبيرة الحجم وتعرض للرش ، ويمكن استعمال نفس الطريقة مع تحوير بسيط على الحشرات المنزلية الطائرة الأخرى كالبعوض والصراصر حيث يتم وضع عدد معين من الحشرات (10– 200) في غرف أبعادها 1.8 x 1.8 x 1.8 م وتعرض هذه الحشرات للرش ويتم حساب الميت منها بعد فترة معينة . عند تعرض الكائن للرش يكون لدراسة السمية بالملامسة ولكن لا يمكن إغفال الأثر التنفسي بجانب الأثر التلامسي . أما عند تعريض البيئة الغذائية للكائن للرش فانه يعني دراسة السمية المعدية

. والتقييم الحيوي بهذه الطريقة اقل دقة لعدم تحديد الكمية الملتقطة من المركب وعدم الإلمام بالظروف المحيطة وقت التقاط المركب والمؤثرة بدورها في نشاط الكائن المختبر. وعندما يراد معاملة أوراق أو ثمار على النبات بدون إزالتها من النبات فيستخدم قفص صغير يثبت على المساحة المراد معاملتها ويكون ذلك باستخدام خليط من البارافين وشمع النحل . وبعد المعاملة تحجر الحشرات في المنطقة المعاملة ، ولضمان عدم خروج الحشرات من خلال القفص فان الأخير يغمر في الشمع قبل تثبيته على النبات .

الشكل (40): برج بوتر

الشكل (41) مسدس الرش Hand atomizer

رابعا) خلط المبيد بالبيئة الغذائية Mixing Pesticides With Food Medium :

في هذه الطريقة يتم خلط المبيد بالبيئة الغذائية لحيوانات الاختبار وفي هذه الحالة يحيط المبيد بالحيوان فيؤثر عن طريق التغذية وأيضا بالملامسة وربما عن طريق الجهاز التنفسي .

تستخدم هذه الطريقة في اختبار حشرات الحبوب المخزونة حيث تخلط تراكيز مختلفة من المبيد مع وزن ثابت من الحبوب ، كما يخلط المبيد في التربة في حالة حشرات التربة . أما في حالة يرقات البعوض فيوضع عدد ثابت منها في وسط مائي معامل بالمبيد ، وبالنسبة لليرقات التي تتغذى على اللحم فيمكن معاملة غذائها بالمبيد.

وتعد هذه الطريقة قليلة الدقة لعدم إمكانية تقدير الكمية المأخوذة بالضبط كما يعيبها صعوبة تحضير وتجهيز الوحدة المعاملة بطريقة متجانسة 100 **%** . ويراعى تجويع الحيوانات قبل تقديم الغذاء لها ليتسنى سرعة تناول وبلع الوجبة بسرعة.

بمقارنة وزن الغذاء المعامل قبل وبعد التناول يمكن حساب كمية المركب المتناولة من خلال معرفة النسبة المضاف بها للبيئة الغذائية.

خامسا) تغذية أو سقي حيوان الاختبار بالمبيد Feeding or Drinking Pesticides :

حيث يتم خلط المبيد بغذاء حيوان الاختبار كما في الطريقة السابقة ، ولكن تختلف هذه الطريقة عن السابقة في أن الغذاء المعامل بالمبيد لا يحيط بجسم الآفة أو حيوان الاختبار حيث يتم تقديم الغذاء لها بطريقة بحيث لا تستطيع ملامسته إلا من خلال الفم ، ولتحقيق ذلك يفضل إضافة بعض المواد التي تنجذب إليها الآفات للتغذية ، فمثلا يمكن إضافة السكر لمحلول المبيد في حالة النحل والذباب المنزلي .ومن أهم الطرائق المتبعة في عملية تغذية أو سقي حيوانات الاختبار بالمبيد ما يأتي :

1- طريقة الشطيرة Sandwich Method : وتستخدم هذه الطريقة مع الآفات التي تتغذى بقرض المواد الغذائية والنباتات. حيث توضع جرعة المركب (حجم x تركيز) بين قرصين من المادة الغذائية للكائن المختبر أو قرصين من ورق النبات مثلا ثم يقدم للتغذية لفترة ما ثم يتم حساب المساحة المتناولة والمتغذى

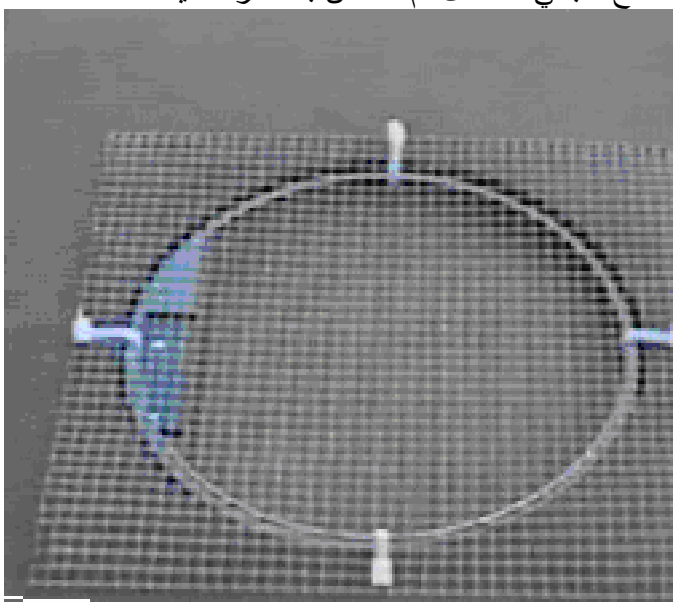
عليها وتطرح من المساحة الكلية للقرص قبل التناول فنحصل على الكمية المتناولة . ولكن غالبا ما تكون غير دقيقة لصعوبة التحكم في انتظام وتجانس توزيع المركب في صورة طبقة رقيقة منتظمة .

2- طريقة الحقنة Syringe Method: في هذه الطريقة يتم عرض قطرات من المحلول الغذائي المخلوط بالمبيد للآفة في نهاية الحقنة حيث تلامس هذه القطرات أجزاء فم الآفة فتشربها ، كما في حالة النحل والذباب المنزلي .

3- طريقة السقي أو الارتشاف Drinking Method: حيث يسقى الحيوان المركب في صورة ذائبة أو مستحلبة مع مياه الشرب أو تضاف للمحلول السكري و بالنسبة المطلوبة للتغذية . وبتقدير حجم السائل قبل وبعد التغذية يتم تقدير حجم السائل المتناول ، ومنه يتم حساب كمية الجرعة (حجم x تركيز) .

4- **التعاطي في صورة كبسولة Capsules Method** : حيث تحتوي كل كبسولة على الجرعة اللازمة من المادة السامة المختبرة والمخففة بزيت نباتي كزيت الذرة أو الفول السوداني أو البولي ايثيلين جليكول بحيث لا يزيد وزن المركب بالكبسولة عن 2- 3 % من وزن الجسم . حيث أن الزيادة تعمل كملين فتفشل المعاملة.

5- **طريقة الغشاء Membrane Method:** تستخدم مع الآفات التي تتغذى بامتصاص الدم أو عصارة النبات . ولاختبار الكائنات الثاقبة الماصة Sucking and Piercing كالحشرات الطبية والبيطرية . يجهز محلول المادة المراد اختبارها وتوضع في غشاء رقيق سهل الثقب لإدخال أجزاء الفم والتغذية عليه . وهنا يفضل تدفئة المحلول ليكون أكثر جذبا كما أن لدرجة سمك الغشاء ولونه وملمسه ورائحته عوامل جذب لنجاح الاختبار ، أو قد تستخدم قفص صغير (Clip on cage) الشكل (42) حيث يوضع به عدد من الحشرات الثاقبة الماصة ويثبت فوق السطح النباتي المعامل ثم تفحص بعد فترة معينة .



الشكل (42) : قفص **Clip on cage**

سادسا) التعرض لمتبقي المبيد Exposure to Pesticides Residue : تعتمد هذه الطريقة على تعريض الآفات أو حيوانات الاختبار للعديد من المواد التي سبق معاملتها بالمبيد كشرائح الزجاج ، ورق ترشيح ، أطباق بتري ، أنابيب زجاجية وغيرها ، حيث تبقى طبقة من المبيد على المواد السابقة ثم تعرض لها الآفات تحت الاختبار . وهناك ثلاثة أنواع من التعريض هي :

1- تعريض غير مستمر : تعرض الآفات للمبيد لفترة قصيرة فقط .

2- تعريض مستمر : وفيه تعرض الآفات للمبيد طوال فترة الدراسة .

3- تعريض متحكم فيه : تعرض حيوانات الاختبار لفترات معلومة ثم تنقل إلى أقفاص غير معاملة .

ومن أهم الطرائق المستخدمة في عمليات تعريض مفصليات الأرجل لمتبقيات المبيد ما يأتي :-

1- **طريقة منظمة الصحة العالمية القياسية WHO Standard Method** : - وهي طريقة اعتمدتها المنظمة لمعاملة بالغات البعوض لقياس فاعلية المبيدات المستخدمة في مكافحتها ودرجة حساسية البعوض للمبيدات . و ذلك باستخدام ورق الترشيح المشرب بالمبيد موضع الاختبار ويتم تجهيز هذا الورق عن طريق

اخذ أوراق ترشيح أبعادها (12 x 15 سم) نوع Whatman No. 1 ويتم تشريب هذا الورق بزيت الريـــزلا Risella المذاب فيه المبيد بتركيز معين وبواقع 3.6 ملغم من محلول الزيت والمبيد لكل سنتمتر مربع مـــن ورق الترشيح . بعد ذلك تثبت ورقة الترشيح المعاملة باستخدام الدبابيس على لوحة خشبية لحين جفافها .

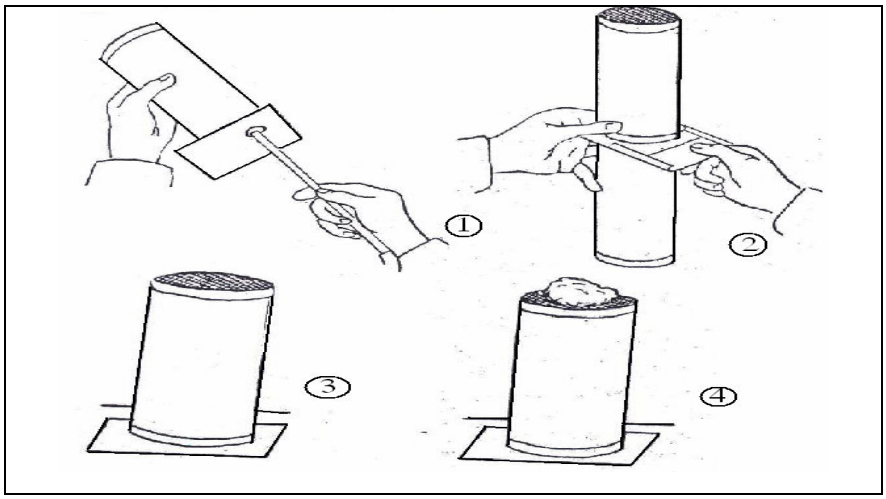
كما يمكن تحضير تلك الأوراق بطريقة أخرى وذلك بغمر كل ورقة من تلك الأوراق في وعاء يحتـــوي على محلول المبيد والمذيب وبالتركيز المطلوب ثم تجفف الورقة خلال 12 – 24 ســـاعة . ويـــتم تعـــريض البعوض لأوراق الترشيح المعاملة بإحدى الطريقتين :-

أ- توضع أوراق الترشيح في وعاء مقفل ثم تضاف للوعاء 20-25 حشرة بعوض بالغة حيث يتم تعريـــضها لورق الترشيح المعامل لمدة ساعة ثم تنقل الحشرات وتحجز في إناء محكم خالي من المبيـــد لمـــدة 24-48 ساعة يتم بعدها حساب عدد الحشرات الميتة .

ب- طريقة الأنابيب :- ويستخدم فيها جهاز بسيط يتكون من أنبوبتين من البلاستك كل واحدة منها مفتوحـــة من جهة ومقفلة من الجهة الأخرى بشبكة سلكية ويمكن تركيب الأنبوبتين فوق بعضهما بحيث تواجه الفتحات بعضها البعض ، كما يوجد بينهما حاجز يمكن وضعه أو إزالته ليفصل بين محتويات الأنبوبتين . توضع ورقة الترشيح المعاملة على السطح الداخلي لإحدى الأنبوبتين ثم يتم إدخال عدد معين مـــن البعـــوض (20- 25) والذي تم جمعه بواسطة جهاز الجمع الذي يتكون من أنبوبة بلاستيكية توجد في نهايتها أنبوبة طويلة والتـــي بسحبها يتم تفريغ أنبوبة الجمع من الهواء فتلتقط البعوض أو يمكن جمع الحشرات باســـتخدام جهـــاز جمـــع البعوض المتطور والمبين بالشكل (43). وبعد دخول البعوض يتم وضع الحاجز بين الأنبوبتين وبعد تعرض البعوض للمبيد لفترة محدودة يفتح الحاجز ويمكن بتيار هواء بسيط من خلف الأنبوبة المحتوية على البعوض إخراج هذه الحشرات إلى الأنبوبة الثانية ثم يقفل الحاجز ويترك البعوض بعيدا عن المبيد حتى موعـــد عـــد الميت منها (الشكل44).

2- **طريقة معاملة الأنابيب Tubes Treatment Method**:- تعتمد هذه الطريقة على معاملة الـــسطح الداخلي للأنبوبة بمحلول المبيد والذي يوزع على الجدران الداخلية للأنبوبة بشكل متجانس عن طريق تـــدوير الأنبوبة بعد وضع محلول المبيد فيها وتختلف كمية المحلول المستخدم تبعا لحجم الأنبوبة وبعد جفاف الأنبوبة يتم استعمالها خلال عدة ساعات من معاملتها بالمبيد وذلك بوضع 20- 25 حشرة في كل أنبوبة حيث تعرض الحشرات للمبيد لفترة محدودة ثم تنقل بعدها إلى إناء أو قفص تربية مجهز بالغذاء والماء وتحجز فيـــه لمـــدة 24- 48 ساعة ليتم بعدها عد الأفراد الميتة .

الشكل (43) جهاز متطور لجمع البعوض



الشكل (44) 1 جهاز جمع البعوض ، 2، 3 ، 4 تمثل خطوات معاملة البعوض بالمبيد

سابعا) طريقة الغمر Dipping Method : في هذه الطريقة يتم غمر حيوانات الاختبار في محاليل أو مستحلبات أو معلقات المبيدات لفترة معينة ثم تنقل إلى أوراق ترشيح لإزالة الزائد من محلول المبيد ، ومن ثم تنقل إلى أوعية محتوية على الغذاء اللازم حيث تبقى فيها لحين عد الميت منها .

يحدث التأثير السام للمبيد بالملامسة وعن طريق المعدة والفتحات التنفسية . تصلح طريقة الغمر في حالة الحشرات المائية وبيض الحشرات والقراد والحلم وبعض حشرات الحبوب المخزونة . ولنجاح هذه ألطريقه يجب مراعاة ما يأتي:

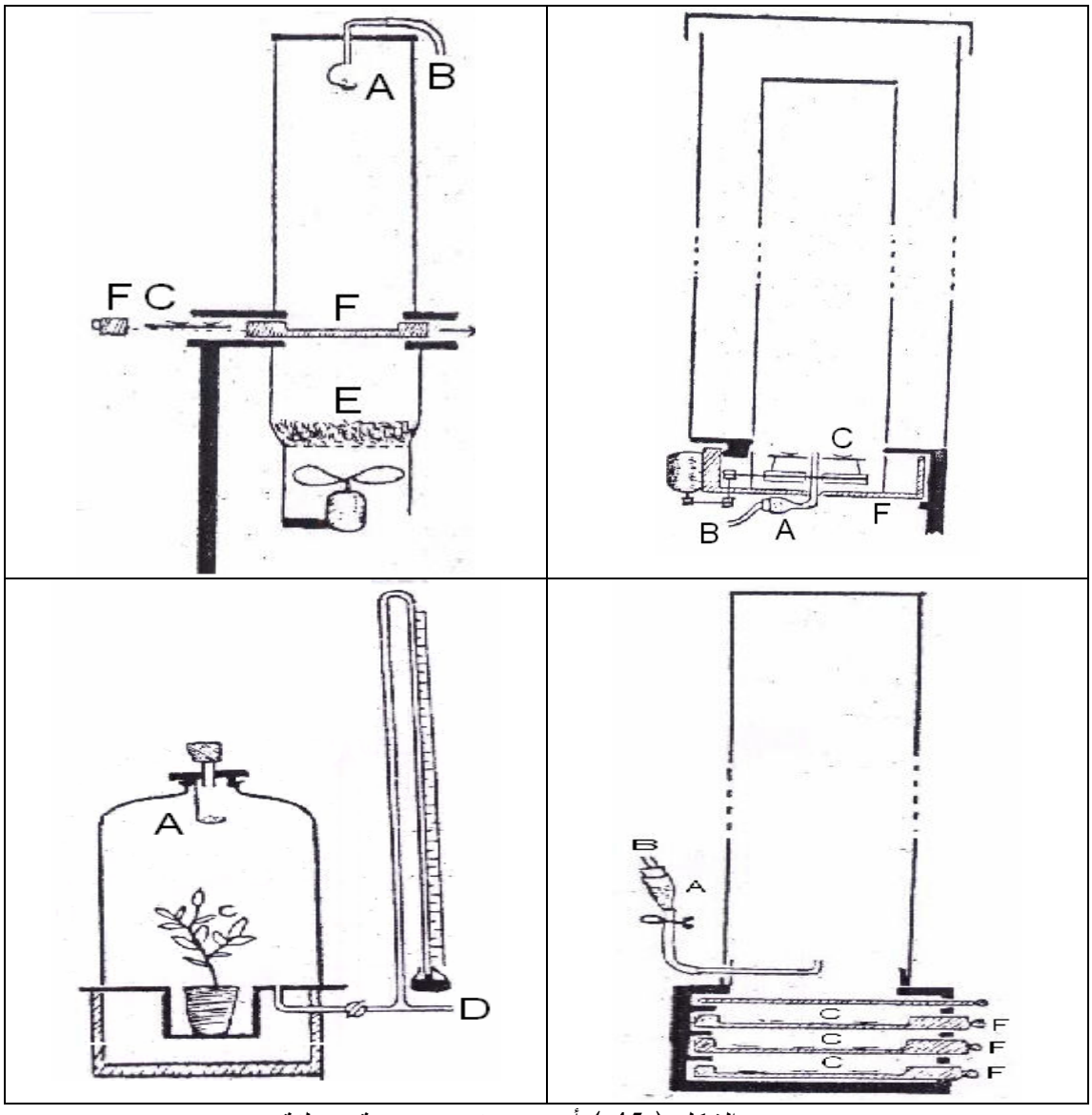
1- قابلية حيوانات الاختبار للغمر ، حيث يتم اختبار قابلية حيوانات الاختبار للغمر في الوسط المائي دون المبيد ومعرفة الفترة التي يمكن أن يغمر خلالها دون حدوث ضرر ، ويتم ذلك قبل الاختبار باستخدام المبيد.

2- ضرورة اخذ النتائج بعد زوال تأثير الصدمة ، كما يمكن استعمال طريقة الغمر لمعاملة أوراق النبات أو الثمار، حيث تغمر في محاليل المبيدات اعتمادا على التراكيز المطلوبة مع ضرورة أن يكون العدد قليل وان يثبت حجم التركيز وزمن الغمر ومن ثم يتم التخلص من المحلول. سيقان النباتات الصغيرة تغمر في أنابيب حاويه على التركيز المطلوب من المبيد وتثبت بواسطة قطعه من القطن ، توضع الحشرات على الأجزاء المعاملة ثم يعد الميت منها بعد 24 – 48 ساعة من وضعها على الجزء المعامل .

ثامنا) – طريقة التعفير الدقيق Precision Dusting Method : تستخدم هذه الطريقة مع المبيدات المجهزة بشكل مساحيق تعفير ، حيث يتم تعريض الآفات لمساحيق المبيدات إما بغمسها أو بتعريضها لسحابة من المسحوق أو الطبقة المترسبة منه ، حيث توجد أجهزة خاصة للتعفير الدقيق بواسطة برج للتعفير تحت ضغط هوائي بحيث توزع مسحوق المبيد على الإناء المحتوي على حيوانات الاختبار . ومن هذه الأجهزة :

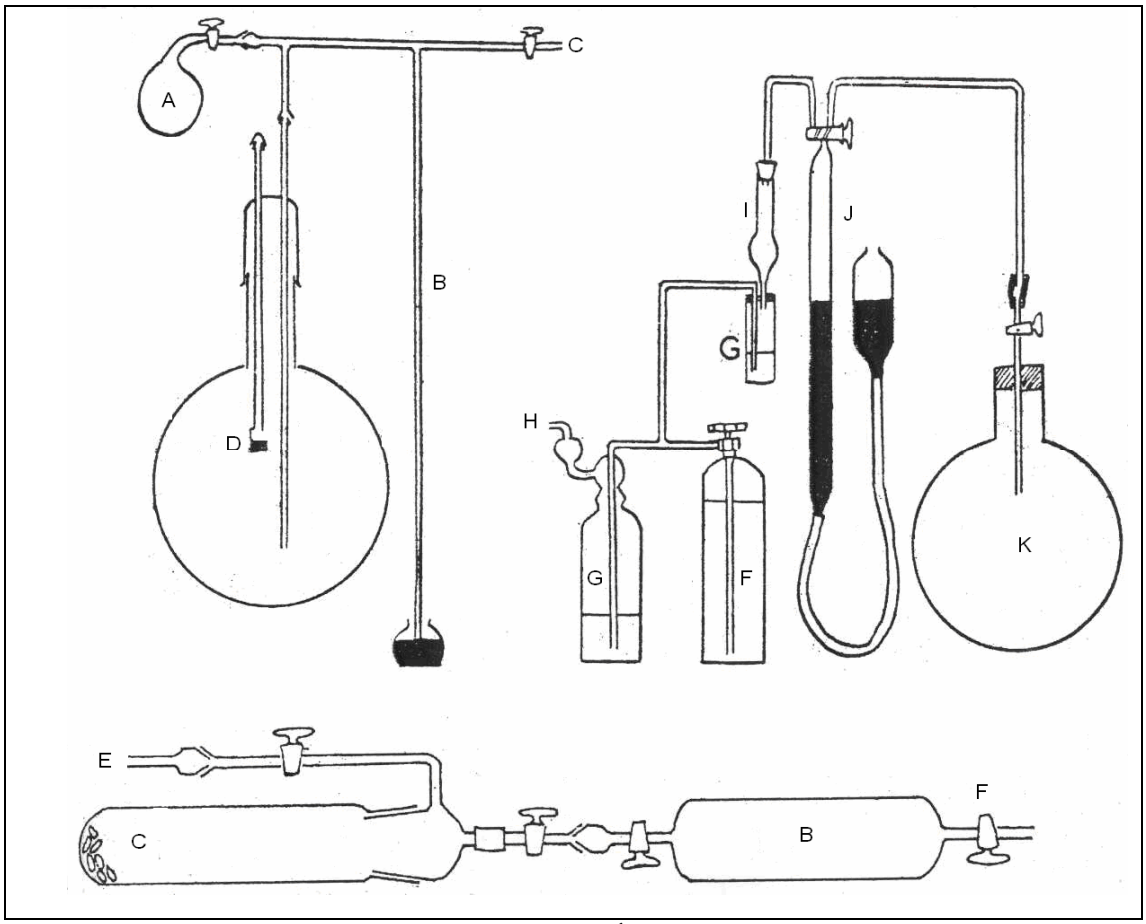
Bell – Jar Dusting Apparatus
Dusting Towers
Dusting Tunnel

يحسب تركيز المبيد الساقط على وحدة المساحة بوضع شريحة زجاجية معروفة المساحة وقياس ما يسقط عليها من المبيد . وقد وجد أن النتائج المتحصل عليها من أجهزة التعفير أكثر دقة من تلك المتحصل عليها من طريقة الغمر .(الشكل45).



الشكل (45) أجهزة تعفير مختبرية مختلفة .

تاســعا)– طريقــة التــدخين (أو الاستنــشاق) Fumigation (or Inhalation) Method :
تستعمل هذه الطريقة مع المبيدات التي تؤثر بصورة غازية ، حيث تؤثر على الجهاز التنفسي . وتتم الطريقة بمعاملة الكائنات المختبرة بمادة الاختبار (ايروسولات ، سوائل ، مواد صلبة متطايرة ، غازات ، أبخرة ، أو خلائطهم) . ويتم حساب الكمية المستنشقة بالملغم / متر مكعب / ساعة ، حيث يتم استنشاق تيار هواء ساكن في غرفة Static air flow يتم فيها حفظ الكائن أو اسطوانات يتم تفريغها من الهواء مع أمكانيــة الــتحكم بالضغط داخلها. (الشكل 46) . تستخدم هذه الطريقة مع مفصليات الأرجل التي تهاجم المواد المخزونة وكذلك مع مفصليات الأرجل الموجودة في التربة .



الشكل (46) أجهزة تدخين مختبرية مختلفة .

عاشرا) – معاملة التربـــة Treating Soil : تعتبر هذه الطريقة ملائمة لمعظم أفات التربة (مثل اليرقات الجعالية والديدان السلكية وغيرها) . إلا أن ما يواجه هذه الطريقة من مشاكل هو صـــعوبة اختيـــار التربـــة الملائمة ، فالترب تختلف في قدرتها على الادمصاص بسبب الاختلاف في محتوياتها من المـــواد العـــضوية والقلويدات ، وهذا ما يقلل من فعالية المواد السامة ، وبالتالي يعطي نتائج متباينة . ولتحضير ترب متجانـــسة يتبع ما يلي :

1- تزال المواد العضوية بمعاملة التربة بمحاليل مؤكسدة وتترك لتهضم المادة العضوية خلال الليل .

2 – تزال القلويدات باستعمال Pipette Buoyancies أو يتم معادلتها بالحوامض .

3- تغربل التربة بحيث يتراوح حجم الجزيئات بين 0.05 – 0.25 مليمتر. إن أفضل الترب المناسبة لهـــذه الاختبارات هي تلك التلال من الرمال التي تـــذروها الريـــاح Wind Blown Sand وكـــذلك التـــرب الصناعية .

ولمعاملة التربة بمحاليل المبيدات، تطحن التربة وتغربل ثم تجفف بواسطة فرن، ثم يضاف المبيد علـــى أساس الوزن بشكل نسبة مئوية أو جزء في المليون . بعد ذلك يخلط المبيد مع التربة بـــشكل جيـــد لـــضمان تجانس توزيعه ، ويحسب التركيز الأولي على أساس الكمية السامة للمبيد والتي تستخدم في المكافحة الحقلية .

بعد تحضير التربة ومعاملتها بالمبيد توضع في حاويات مناسبة يعتمد حجمها على عدد الحشرات التـــي ستستخدم في الاختبار . تزود تلك الحاويات بالغذاء والرطوبـــــة المطلوبتان (تختلف طبيعـــة الغـــذاء مـــن حشرة لأخرى) ففي حالة يرقات الخنفساء اليابانية تزرع البذور وتترك حتى خروج أول ورقة بعد الإنبات ثم يضاف كمية من طحين ألجت Alfalfa meal إلى التربة ، وهناك طرائق أخرى للتغذية يمكن اســـتخدامها . بعد ذلك تضاف اليرقات إلى الأوعية المزروع بها البذور وتترك حتى تخرج البالغات، ومنها تحـــسب نـــسبة القتل على أساس نسبة البالغات الخارجة.

طرائق التعريض والتقييم الحيوي لمبيدات الفطريات :

Exposure and Bioassay Method of Fungicides

يعتمد قياس التأثير الابادي لمبيدات الفطريات عن طريق قياس تأثيرها في إيقاف نمو الفطر أو منع تكاثره أو منع إنبات سبوراته أو تأثيره في سرعة عمليات التنفس أو النشاط الإنزيمي للفطر .لذلك فان نجاح اختبارات التقييم الحيوي لمبيدات الفطريات يعتمد على إيصال وتعريض الفطر أو أسبوراته للمبيد بشكل صحيح لضمان الحصول على نتائج صحيحة ودقيقة ، كذلك فان من الضروري توفر بعض أنواع الفطريات الحساسة التي تم عزلها وتربيتها على بعض البيئات القياسية الطبيعية مثل أكار طحين الذرة أو مهروس البطاطا أو مهروس المواد النباتية أو مستخلص الأجزاء النباتية أو أكار المولت Molt Agar أو تنميتها على البيئات التركيبية مثل بيئة الاكار المائي Plain Agar وبيئة أكار تشابك دوكس Czapek-Dox أو البيئات الطبيعية التركيبية مثل بيئة الاكار المغذي أو أكار طحين الذرة المحسن بإضافة 2% بيتون و2% كلوكوز أو مستخلص البطاطا المضاف له 2% دكستروز . كما قد يتم تعريض الفطريات للمبيدات في بيئتها الطبيعية كالفطريات الموجودة في التربة . وعلى العموم يمكن تعريض الفطريات للمبيدات باستخدام واحدة أو أكثر من الطرائق الآتية :-

أولا) معاملة البيئة الغذائية بالمبيد Poison Feed Techniques : وتعتمد هذه الطريقة على خلط المبيد بالتركيز المطلوب اختباره مع البيئة الغذائية التي ينمو عليها الفطر وقياس نسبة تثبيط النمو الفطري ويمكن تحقيق ذلك من خلال ما يأتي :-

أ- **معاملة البيئة الصلبة Solid Media Treatment :** وتتم بإتباع الخطوات الآتية :

1- تحضر مزرعة من الفطر الحساس المطلوب اختباره على بيئة صلبة مثل أكار تشابيك دوكس Czapik-Dox .

2- تحضير سلسلة من تراكيز المبيد في ماء مقطر سبق تعقيمه وتبريده .

3- يضاف 20 مل من البيئة مع محلول تركيز المبيد لكل طبق بتري وتترك لتتجمد.

4- تقطع البيئة التي ينمو عليها الفطر على شكل أقراص قطر كل منها 0.5 سم باستخدام ثاقبة فلين معقمة .

5- توضع اللقاحات (الأقراص) في مركز الأطباق الخاصة بجميع المعاملات والمقارنة ومكرراتها بحيث يتلامس النمو الفطري مع البيئة وتوضع الأطباق في الحضان على درجة حرارة 25 درجة مئوية.

6- تفحص الأطباق يوميا حتى يغطي النمو الفطري كامل سطح أطباق ألمقارنه .

7- تحسب النسبة المئوية للتثبيط من المعادلة الآتية :-

$$\% \text{ للتثبيط} = \frac{\text{نصف قطر النمو الفطري في المقارنة} - \text{نصف قطر النمو الفطري في المعاملة}}{\text{نصف قطر النمو الفطري في المقارنة}} \times 100$$

ب- **معاملة البيئة السائلة Liquid Media Treatment:** وتتم وفق الخطوات الآتية :-

1- تحضر مزرعة من الفطر الحساس المطلوب اختباره على بيئة صلبة مثل بيئة أجار تشابيك دوكس Czapic – Dox .

2- تحضر سلسلة من تركيزات المبيد المطلوب اختباره في ماء مقطر سبق تبريده وتعقيمه.

3- تجهز بيئة سائلة مثل بيئة مستخلص البطاطا المضاف إليها دكستروز .

4- يوضع 20 مل من البيئة السائلة بعد خلطها بتركيز المبيد في دورق مخروطي .

5- يتم عمل عدوى للبيئة المعاملة بالمبيد والمقارنة بواسطة أقراص الفطر (0.5 سم) مع مراعاة أن يبقى القرص عائما على سطح البيئة .

6- توضع المعاملات والمقارنة في الحضان حتى تمام نمو القرص الفطري في المقارنة .

7- ترشح جميع المعاملات والمقارنة ثم يترك القرص حتى يجف تماما مع إمكانية التجفيف في الفرن .

8- يوزن القرص الجاف في جميع المعاملات والمقارنة وتحسب النسبة المئوية للنمو الفطري من المعادلة الآتية :-

$$\% \text{ للنمو الفطري في المعاملة} = \frac{\text{وزن القرص الجاف في المعاملة}}{\text{وزن القرص الجاف في المقارنة}} \times 100$$

9- تحسب النسبة المئوية للتثبيط من المعادلة الآتية :-

% للتثبيط = 100 - % للنمو الفطري في المعاملة .

ثانيا) طريقة قياس المنطقة الخالية من النمو الفطري نتيجة تأثير المبيد :-

Method of Inhibition Zone by Fungicides:-

تتم هذه الطريقة عن طريق وضع أقراص من ورق الترشيح بقطر 0.5 سم معاملة بتركيزات المبيد المطلوب اختباره في مركز أطباق بتري تحتوي على بيئة ينمو عليها الفطر ويقاس نصف قطر منطقة التثبيط حول قرص المبيد بعد فترات زمنية مختلفة وتحسب النسبة المئوية للتثبيط بعد المعاملة في الفترات الزمنية المختلفة من المعادلات الآتية :-

$$\% \text{ للتثبيط} = \frac{\text{مربع نصف قطر المساحة المثبطة في قرص المعاملة}}{\text{مربع نصف قطر المساحة المثبطة في المقارنة}} \times 100$$

ثالثا) طريقة التخفيف في أنبوبة الاختبار Test Tube Dilution Method : لانجاز الطريقة يتم عمل محلول مائي أساسي من المبيد المختبر في أنبوبة اختبار ثم توضع كتلة من سبورات الفطر المطلوب اختبارها فيه ، بعد ذلك يتم عمل تخفيفات متتالية من المحلول الأساسي وتقدر عملية إنبات السبورات عن طريق وضع قطرات من التخفيفات المختلفة للمحاليل على شريحة زجاجية وإجراء عملية عد تحت المجهر على فترات زمنية مختلفة للسبورات النامية حتى ثبات عملية الإنبات في تجربة المقارنة ثم تحسب النسبة المئوية للتثبيط وكما يأتي:-

$$\% \text{ لانبات السبورات} = \frac{\text{عدد السبورات النامية في المعاملة}}{\text{عدد السبورات النامية في المقارنة.}} \times 100$$

% للتثبيط = 100- % لإنبات السبورات .

رابعا) طريقة إنبات السبورات على شرائح زجاجية

Slide Spore Germination Method

وفيها يتم رش طبقة من الاكار السائل على شرائح زجاجية ثم تنقط بمحلول سبورات الفطر المخلوطة مع تراكيز مختلفة من محلول المبيد من خلال أنبوبة شعرية ، بعدها يتم متابعة إنبات السبورات على فترات مختلفة حتى ثبات عملية الإنبات في تجربة المقارنة وتحسب النسبة المئوية للتثبيط وكما سبق في ثالثا .

خامسا) طريقة عد فطريات التربة قبل وبعد المعاملة بمبيدات الفطريات

Method of Counting Soil Fungi Before and After Treatment

تصاب التربة الزراعية بالعديد من الفطريات الممرضة للنباتات التي تصيب بادرات المحاصيل وتسبب لها العديد من الأمراض مثل فطريات الأجناس *Fusarium* و *Pythium* وغيرها . ويتم إجراء التقييم الحيوي ألمختبري للمبيدات المستخدمة في مكافحة هذه الفطريات إما عن طريق :-

أ- معاملة التربة بالمبيد قبل الزراعة .

ب-معاملة البذور بالمبيدات قبل الزراعة .

وتعتمد كلا الطريقتين على عمل عدوى صناعية للتربة وفق الخطوات الآتية :

1- توضع كمية من حبوب القمح في محلول كلور 10% لمدة 2-3 دقائق .

2- يتم تنمية الفطر المطلوب اختباره على الحبوب لمدة أسبوع .

3- يوضع في أصص التجربة كمية معلومة الوزن من التربة .

4- يضاف لقاح الفطر الذي سبق تنميته على حبوب القمح في الأصص بواقع غرام واحد/100 غم تربة مع خلطه في الطبقة السطحية للتربة بعمق 5 سم ، تروى الأصص لمدة أسبوع بواقع مرة كل يومين .

ثم يتم تطبيق الطريقتين وكما يأتي :-

أ- معاملة التربة بالمبيد قبل الزراعة :- ويتم وفق الخطوات الآتية :

1- ترش تراكيز المبيد أو المبيدات المقترحة على التربة المصابة نتيجة تلقيحها .

2- يتم عمل نوعين من المقارنة ، الأولى عبارة عن تربة معقمة والثانية تربة مصابة بالفطر المطلوب اختبار تأثير المبيد فيه فضلا عن المعاملات .
3- بعد يومين من المعاملة بالمبيدات يتم زراعة بذور قمح سليمة أو أي نبات يصاب بالفطر موضوع الدراسة في كل من تجربتي المعاملة والمقارنة وتروى لمدة أسبوعين .
4- تفحص بادرات النبات المزروعة في جميع المعاملات والمقارنات وملاحظة مدى حماية تراكيز مبيدات للبادرات من الإصابة بالفطر .

ب- معاملة البذور بالمبيدات قبل زراعتها :- وتنفذ كما يلي:-
1- ترطب البذور بنسبة 5% من الماء المقطر المعقم مع مراعاة الخلط الجيد بالماء .
2- توزن البذور وتخلط جيدا بالمعدلات المطلوبة من المبيدات ثم تترك في الهواء حتى تمام جفافها .
3- تزرع البذور المعاملة بالمبيدات في التربة المصابة بالفطر .
4- يتم تسجيل الملاحظات في جميع الحالات .

سادسا) طريقة قياس معدل التنفس Respiration Rate Measuring Method

في هذه الطريقة يتم تقدير أو حساب نسبة تثبيط نمو الفطر بواسطة تراكيز مختلفة من المبيد أو المبيدات المستخدمة في التقييم الحيوي من خلال قياس تأثيرها على معدل التنفس للفطر المستخدم في الاختبار عن طريق تحديد كمية CO_2 أو O_2 باستخدام أجهزة قياس معدل التنفس وهذا المقياس يعطي مؤشر دقيق وسريع خاصة بالمركبات المثبطة لنمو الفطر .

طرائق التعريض والتقييم الحيوي لمبيدات الأدغال :-

Exposure and Bioassay Methods of Herbicides

يعتمد التقييم الحيوي لمبيدات الأدغال على درجة تأثيرها في نسبة إنبات بذور الأدغال وعلى نسبة النمو أو اختزال النمو ، وفيما يلي عرض لبعض طرائق التعريض والتقييم الحيوي لمبيدات الأدغال .

أولا) طريقة الوسادة القطنية Cotton Bellow Method :يتم إجراء هذه الطريقة وفق الخطوات الآتية :-

1- يتم نثر عدد ثابت من بذور كل من المحصول والدغل على وسادة قطنية داخل أطباق بتري وعادة يوضع 10 بذور / طبق وتغطى البذور بطبقة رقيقة من القطن .
2- يضاف حجم أو جرعة ثابتة من تركيز أو تراكيز المبيد المطلوب اختباره لكل طبق بحيث يكفي لبلل الوسادة القطنية ويتم ترطيب الوسادة القطنية يوميا بحجم ثابت من المياه
3- تحسب النسبة العامة للإنبات على فترات مختلفة وفق المعادلة الآتية :-

$$\% \text{ للانبات} = \frac{\text{عدد البذور النابتة في المعاملة}}{\text{عدد البذور النابتة في المقارنة}} \times 100$$

ثانيا) طريقة اختزال الوزن الرطب Reduction of Wet Weight Method

ولتنفيذ هذه الطريقة يمكن إتباع الخطوات الآتية :-

1- توزع بذور المحصول والدغل في أصص منفصلة ويوضع في كل اصيصة 20 بذرة وتروى بانتظام حتى تصبح في مرحلة 2-4 أوراق .
2- ترش بادرات الأدغال والمحصول بتراكيز المبيد أو المبيدات المطلوب دراسة تأثيرها في الأدغال وتسجل الملاحظات عن موت الأدغال وأعراض الذبول وحرق الأوراق يوميا بعد الرش .
3- في نهاية التجربة يؤخذ متوسط أطوال المجموع الخضري والجذري والوزن الرطب لكل من الأدغال والمحصول المعامل بالمبيد فضلا عن الوزن الرطب لمعاملة المقارنة.
4- تحسب النسبة المئوية لاختزال الوزن الرطب عند كل تركيز من المعادلة الآتية :-

$$\% \text{ لاختزال الوزن الرطب} = 100 - \left(100 \times \frac{A}{B}\right)$$

حيث أن :

A = متوسط وزن المجموع الخضري الرطب في المعاملة .
B = متوسط وزن المجموع الخضري الرطب في المقارنة .

ثالثا) طريقة قياس فترة الإنبات :-

Measuring The Mean Germination Period Method

ولتنفيذ هذه الطريقة يتم إتباع ما يأتي :-

1- يتم إضافة 5 مل من كل تركيز من تراكيز المبيد المختبر في أطباق بتري موضوع بها ورقة ترشيح .
2- توضع 10 بذور من كل من المحصول والدغل في كل طبق وتغطى الأطباق وتوضع في حجرة الإنبات على درجة حرارة 20 درجة مئوية لمدة 12 ساعة و 15 درجة مئوية لمدة 12 ساعة أخرى ومدة إضاءة 12 ساعة يوميا .
3- تسجل أعداد البذور النابتة لكل من الدغل والمحصول يوميا حتى ثبات عملية الإنبات .
4- يحسب متوسط فترة الإنبات Mean Germination Period (MGP) من المعادلة الآتية :-

$$MGP = \frac{\text{مجموع}(D3 \times N3 + D2 \times N2 + D1 \times N1 \ldots\ldots \text{الخ})}{T}$$

حيث أن :-

N= عدد البذور التي نبتت كل يوم .
D = عدد الأيام منذ يوم الزراعة .
T = مجموع البذور التي نبتت .

رابعا) طريقة قياس محتوى الكلوروفيل Measuring Chlorophyll Content Method

تستخدم هذه الطريقة لقياس تأثير مبيدات الأدغال في محتوى النبات المعامل من الكلوروفيل وتتم وفق الخطوات التالية :-

1- يتم مجانسة 0.25 غم من كل من أوراق النبات أو الدغل المعامل بالمبيد سواء عن طريق رش المجموع الخضري أو معاملة التربة بمبيد جهازي وأخرى غير معاملة لاتخاذها كمقارنة.
2- تستخلص الأوراق التي تم مجانستها باستخدام الاسيتون ويرشح المستخلص ويستكمل حجمه إلى 10 مل بالاسيتون .
3- تقاس كمية الكلوروفيل بالعينات بواسطة جهاز Spectrophotometer على طول موجي 545 و663 مليميكرون وتحسب كمية الكلوروفيل الكلي من المعادلات التالية :-

كمية الكلوروفيل A= (O.D) عند 663 – 0.918 x (O.D) عند 664 x 10.3
كمية الكلوروفيل B= (O.D) عند 664 – 3.87 x (O.D) عند 663 x 19.7
كمية الكلوروفيل الكلي = كمية كلوروفيل A + كمية كلوروفيل B

حيث أن O.D = Optical Density الكثافة الضوئية .

طرائق التعريض والتقييم الحيوي لمبيدات الديدان الثعبانية

Exposure and Bioassay Methods of Nematicides

طريقة الغمر Dipping Method : يتم تحضير معلق من النيماتودا مع تراكيز المبيد المراد دراسة تأثيره الحيوي على النيماتودا (ولتكن 0.0 ، 0.4 ، 4.0 ، 40 و 400 جزء في المليون) وبواقع ثلاث مكررات فأكثر لكل تركيز ، وذلك في قناني صغيرة وتترك لمدة ثلاث ساعات . تستخدم ماصة خاصة Pasteur pipette لسحب 0.5 مل من المستحلب (المبيد مع النيماتودا) من القناني ونقله إلى طبق بتري . حاول أن تحصل على أكثر من عشرة من ديدان النيماتودا لكي تكون % للقتل أكثر واقعية .احسب باستخدام مجهر التشريح Dissecting microscope عدد الديدان الميتة والباقية على قيد الحياة ، حيث يتم تحريك الديدان باستخدام إبرة ، فالتي لا تتحرك تعتبر في حكم الميتة .

ولتحليل النتائج يتبع ما يلي :

- احسب % للقتل في كل تركيز .
- احسب % للقتل المصححة باستخدام معادلة ابوت والتي هي :

$$\%\ \text{للقتل المصححة} = \frac{\%\ \text{للأحياء في المقارنة} - \%\ \text{للأحياء في المعاملة}}{\%\ \text{للأحياء في المقارنة}} \times 100$$

- يرسم خط السمية ليمثل العلاقة بين % للقتل والجرعة على ورق Log-probit paper .
- اوجد قيمة LC50 للمبيد .
- احسب حدود الثقة والميل للمبيد ، الكفاءة النسبية و دليل السمية (إذا كنت مستخدما أكثر من مبيد) والحساسية النسبية (إذا تمت الدراسة على أكثر من نوع من النيماتودا) ، وذلك بنفس الطرائق المستخدمة في حالة الحشرات والتي مرت سابقاً.

التقييم الحيوي لمبيدات العناكب

تستخدم العناكب من عائلة Arachnidae كأداة للتقييم الحيوي لمبيدات العناكب. وتتم عملية التقييم الحيوي لتلك المبيدات كما يأتي :

يؤخذ 50 – 100 عنكبوت / معاملة وتزداد إلى 100 عند التقييم الحيوي بغرض المفاضلة والغربلة Screening بين عدة مبيدات لاختيار أقواها وأفضلها .

يتم الفحص والعد بطريقة :

- الطبع : توضع الورقة النباتية التي عليها العناكب بين قرصين من الورق الأبيض ، ثم نضغط عليها باستواء فيترك كل فرد بصمة مكانه على الورقة البيضاء .
- أو تعامل الورقة بأبخرة الايثيلين داي كلوريد ثم تجمع الأفراد الميتة بسهولة بفرشاة وتجمع وتعد
- أو يتم شفطها مع الهواء إلى قارورة ثم تعد ويمكن أثناء العد تمييز الأطوار المختلفة لبيان اثر المركب على كل طور على حدة .

يجري التحليل الإحصائي لنتائج التقييم الحيوي لمبيدات العناكب كما سبق في حالة الحشرات والقراد والحلم .

طرائق التعريض والتقييم الحيوي لمبيدات الآفات في الحيوانات الفقرية :-

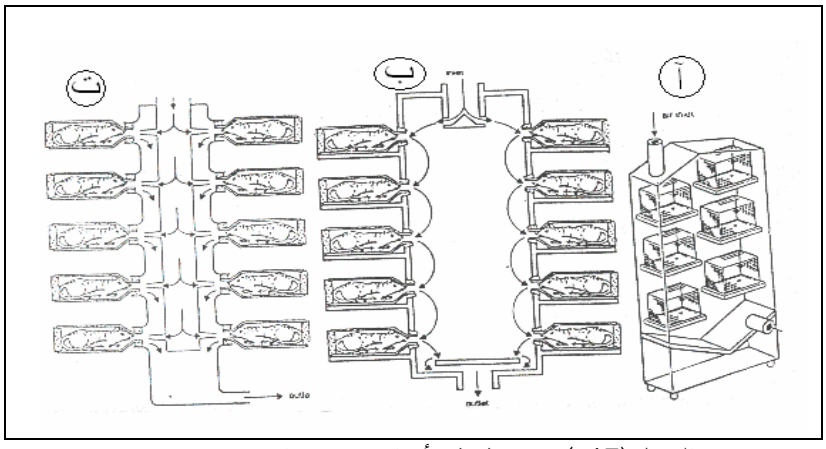
Exposure and Bioassay Methods of Pesticides on Vertebrate

إن تحديد قيم التراكيز أو الجرعات القاتلة عن طريق الفم أو الجلد أو عن طريق الاستنشاق للعديد من الحيوانات الفقرية كالفئران والجرذان والأرانب والطيور والقطط والكلاب وغيرها من الحيوانات الفقرية قد يتطلب في بعض الأحيان طرائق خاصة بالرغم من إمكانية استخدام بعض طرائق تعريض مفصليات الأرجل للمبيدات مثل :-

أولا) طريقة المعاملة السطحية .
ثانيا) طريقة خلط المبيد بالمادة الغذائية .
ثالثا) طريقة الرش والتعفير الدقيق .
رابعا) طريقة الغمر .
خامسا) طريقة الحقن .
سادسا) طريقة التجريع الفموي Oral Administration Method :-

وتستخدم مع الثدييات كالفئران أو الأرانب ، وتتم بإدخال الجرعة المرغوبة مخلوطة بزيت الذرة أو زيت الزيتون عن طريق أنبوب طويل من البلاستك المرن والمثبت بنهاية محقن يحتوي على الجرعة خلال الفم ليصل إلى معدة الكائن المعامل بطريقة هادئة مع الضغط على عظمتي الفكين ليظل الفم مفتوحا ، وبعد إخراج الجرعة بالضغط على مكبس المحقن يتم فك الأنبوب من المحقن حيث يملأ المحقن بالهواء ثم يوصل بالأنبوب ويضغط المكبس لإخراج ما تبقى من الجرعة بالأنبوب . وبعد الانتهاء من المعاملة يتم مسك الحيوان من إذنيه فترة للتأكد من سريان الجرعة وعدم رجوعها ، لذا يفضل تجويع الحيوان لمدة 4 – 6 ساعات قبل المعاملة وهو ما يتيح عدم وجود كتل غذاء بالقناة الهضمية تعمل على تخفيض الجرعة بامتصاصها لها .

سابعا) طريقة التدخين Fumigation Method : تستخدم هذه الطريقة مع المبيدات الغازية التي تؤثر على الجهاز التنفسي حيث تستخدم لمعاملة الحيوانات الفقرية حجرات خاصة ويتم حساب الكمية المستنشقة بالملغم / م^3 / ساعة حيث يتم استنشاق تيار هواء ساكن في غرفة يتم فيها حفظ حيوان الاختبار (الشكل 47)



الشكل(47) : تخطيط لأنواع غرف الاستنشاق

أما بالنسبة لطبيعة التعريض فان هناك أكثر من نظام هي:

1- تعريض الجسم كله Total Body System : وفيه يتم تعريض الجسم كله للحيوان التجريبي ، إلا أن من عيوب هذه الطريقة أنها تسبب تلوث الجسم كله مما يؤدي إلى دخول المبيد إلى الجسم عن طريق الفم بسبب لعق الحيوان لجلده . أما أهم ايجابياتها فان غرف الاستنشاق الاسطوانية تعتبر نموذجية لعدم وجود أركان ميتة بها وتماثل معدل السريان بكل مناطقها وبالتالي تساوي تركيز المادة المختبرة في كل أجزائها مما يجعل كل الحيوانات معرضة لنفس التركيز المستخدم . يدخل الهواء من قمة الغرفة المربعة أو السداسية ويخرج من مركز القاعدة المسطحة. الشكل (47-أ).

2- نظام تعريض الرأس أو الأنف Head / Nose only system: يتم تعريض الرأس أو الأنف فقط للجو المختبر ، وتتكون معدات التعريض من اسطوانات ذات جدار مفرد أو مزدوج مغلق . ففي الغرف ذات الحائط المفرد توجد فتحات في حائط الاسطوانة ، يوضع في كل اسطوانة حيوان واحد ومثبتة كل اسطوانة في حامل زجاجي أو بلاستيكي ، وتكون إحدى نهايتي الاسطوانة مخروطية الشكل بحيث تجعل رأس وعنق الحيوان مثبتين بداخلها . الشكل (47 – ب). أما الغرفة ذات الحائط المزدوج (الشكل 47 – ت) فتتميز بان الحيوانات المعرضة فيها دائما تستنشق هواء جوي طازج أول بأول وهو مالا يتوفر في نظام الحائط المفرد حيث تستنشق الحيوانات المعرضة هواء تم استنشاقه من قبل حيوانات أخرى بنفس الغرفة .يجب استخدام الغرف المفردة إذا كانت المادة المختبرة ايروسول ولا يجب وضع عدة حيوانات في غرفة واحده حيث يمكن أن تخفي انفها في فرو الجسم وهو ما يعد بمثابة مرشح للهواء المستنشق في حين لا يتأثر التعرض في حالة كون المادة المختبرة غاز أو أبخرة .كما يجب أن يؤخذ بنظر الاعتبار أن لا يزيد الحجم الكلي للحيوانات عن 5 % من حجم الغرفة . أما بالنسبة لجو الاختبار Test atmosphere فيجب أن يكون نظيفا وخاليا من الملوثات ، حيث يزود مصدر التهوية بمرشحات للأتربة ومرشحات تحتوي على كربون نشط ، كما يجب أن يكون الهواء جاف وبارد بحيث تكون درجة حرارة غرفة الاستنشاق بين 20 –24 ْم والرطوبة النسبية 40 – 70 % ، كما يجب أن لا تزيد سرعة الهواء عن 0.2 متر/ ثانية . ويعبر عن تركيز الغاز في جو الاختبار بالجزء في المليون .

تركيز الغاز ppm = حجم الغاز بالمل /حجم النظام بالمتر

وعموما فان هناك طرائق مختلفة لتوليد جو الاختبار وأكثرها شيوعا الحقن المباشر بسائل عالي التطاير أو تذرير السوائل فتتبخر بعدها بسرعة أو تبخير المادة على سطح ساخن أو الانتشار من خلال أنبوبة منفذة .

وغالبا ما يقاس التركيز خلال الاستنشاق بالكروماتوغرافي الغازي أو بالكروماتوغرافي الغازي فائق القدرة أو بالأشعة تحت الحمراء أو التحليل اللوني أو كاشفات أو مستشعرات متخصصة لذلك أو طرائق التحليل الكيميائية الكلاسيكية .

3- نظام تعريض الرئة أو جزء منها: وهي طريقة جائرة وتستخدم فقط تحت التخدير العام وقلما تستخدم .

الفصل السابع

طرائق عرض وتحليل نتائج قياس السمية الحادة لمبيدات الآفات مختبريا

المقدمة Introduction

لقد أصبح لطريقة عرض نتائج البحوث والدراسات وتحليل نتائجها أمرا أساسيا لتقديم البحوث والدراسات بشكل يسمح بإيصال نتائج هذه البحوث إلى القراء والمختصين بشكل واضح ومبسط . لا بل أصبح لطريقة عرض النتائج وأسلوب تحليلها اليوم دورا مهما في درجة تقييم البحوث والرسائل والاطاريح ، إضافة لذلك فان عمليات التحليل الإحصائي تلعب دورا مهما في عملية اختزال وضغط المعلومات أو القراءات الأولية التي يصعب في كثير من الأحيان أن تستوعبها عدة صفحات لتصبح في جدول واحد بسيط تتضح فيه العوامل المدروسة وتأثيرها المعنوي أو غير المعنوي في الصفات المدروسة ، كذلك تعمل طرائق عرض النتائج وتحليلها إحصائيا على سرعة إيصال النتائج المهمة وعرضها بأسلوب واضح بسيط يستطيع من خلالها الشخص المختص الوصول إلى الحقائق والنتائج التي توصل إليها الباحث ، لهذه الأسباب فان مهمة هذا الفصل ستكون بيان الطرائق المستخدمة في عرض وتحليل نتائج قياس السمية الحادة لمبيدات الآفات مختبريا.

أسس و تعاريف مهمة :

هناك العديد من التعاريف والأسس التي ينبغي تحديدها لفهم عملية عرض وتحليل نتائج تجارب التقييم الحيوي للسمية الحادة لمبيدات الآفات وكما يأتي :-

1- النتائج Results :-

وهي القيمة أو القيم الممثلة لطبيعة الاستجابة الحادة التي أظهرها كائن الاختبار لعدة تراكيز متباينة من المبيد أو المبيدات المستخدمة في الاختبار مثل نسبة القتل ، نسبة التثبيط ، نسبة اختزال النمو نسبة خفض الإنبات أو نسبة التأثير ....الخ من المقاييس المعتمدة لقياس درجة الاستجابة .

2- درجة الاستجابة Response Degree :-

وتمثل حاصل الفرق في نسبة القتل بين أي تركيزين متتاليين .

3- السمية الحادة Acute Toxicity :-

مقدار التلف أو الضرر الناتج عن التعرض للمادة السامة بجرعة أو جرعتين ولفترة قصيرة ، وإذا كانت الجرعة مأخوذة عن طريق الفم فتسمى بالـ Acute Oral Toxicity أو عن طريق التنفس Acute Inhalation Toxicity وإذا كانت عن طريق الجلد فتسمى Acute Dermal Toxicity ويعبر عنها بعدد المليغرامات من المادة السامة لكل كيلو غرام من وزن الكائن الحي .

4- السمية المزمنة Chronic Toxicity :-

مقدار الضرر أو التلف الناتج عن التعرض لجرعات قليلة من المادة السامة ولفترة طويلة خلال فترة حياة الكائن الحي .

5- الجرعة Dose :

كمية معلومة وبدقة من تركيز معلوم من المادة السامة أعطيت إلى كائن حي واحد ، وهو ما يحدث عند معاملة كائنات الاختبار بالحقن أو التعاطي عن طريق الفم حيث يتم من خلالهما التأكد من إدخال كمية معلومة بالضبط من المركب داخل جسم الكائن الحي .

6- حدود الثقة للجرعة النصفية القاتلة Confidence or Fiducial Limits for LD50 :

وهي المدى لجرع من المادة السامة والتي تتسبب في قتل 50% من الكائنات الحية التي تتعرض لتلك الكمية من المادة السامة ، ويحددها :

أ- الجرعة الدنيا Minimum Dose : وهي ادني جرعة من المادة السامة والمؤدية لموت 50% من أفراد مجموعة معينة من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار .

ب- الجرعة القصوى Maximum Dose: وهي أقصى جرعة من المادة السامة والمؤدية لموت 50 % من أفراد مجموعة معينة من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار .

7- الجرعة النصفية القاتلة :Lethal Dose 50 (LD50) :

قيمة الجرعة من المادة السامة والقاتلة لنصف أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

8- التركيز Concentration : وهو كمية معلومة وبدقة من المادة السامة مذابة في كمية معلومة وبدقة من المذيب (أو كمية معلومة من المادة السامة ممزوجة مع كمية معلومة من المادة الحاملة) ، وتكون بشكل نسبة مئوية أو جزء / مليون جزء. ويستخدم التركيز في الاختبارات الحيوية للمواد السامة في الحالات التي لا يمكن فيها التمكن من تقدير الكمية المأخوذة من المادة السامة بالضبط لكل كائن حي على حدة بالنسبة لجسمه . ويستخدم التركيز عند تعريض الكائن الحي للمادة السامة بطرائق : الرش والتعفير والغمر والنقع . ففي الطرائق السابقة نكون على علم بقوة تركيز المحلول المستخدم من المادة السامة لأفراد المجموع ككل ولا يمكننا التأكد من معرفة كمية الجرعة التي وصلت إلى كل فرد معامل على حدة.

9- حدود الثقة للتركيز النصفي القاتل Confidence or Fiducial Limits for LC50 وهي المدى لتراكيز من المادة السامة والتي تتسبب في قتل نصف عدد الكائنات الحية التي تتعرض لأي من تلك التراكيز ، ويحددها :

أ- التركيز الأدنى Minimum Concentration: وهو أدنى تركيز من محلول المادة السامة يؤدي إلى موت 50 % من أفراد مجموعة معينة من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة

ب- التركيز الأقصى Maximum Concentration: وهو أقصى تركيز من محلول المادة السامة يؤدي إلى موت 50 % من أفراد مجموعة معينة من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار

10- التركيز النصفي القاتل (Lethal Concentration 50 (LC50 :

قيمة التركيز من محلول المادة السامة والقاتل لنصف عدد أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة .

11- الحد الأقصى للمتبقيات (Maximum Residues Limits (MRL:

وهو أقصى تركيز من المتبقيات يسمح بتواجده في الغذاء ، حيث قامت لجنة الدستور مع هيئة الصحة العالمية (WHO) و وكالة حماية البيئة (EPA) بوضع الحدود القصوى لمتبقيات السموم في الأغذية والأطعمة .

12- حد التناول اليومي المقبول Acceptable Daily Intake Limits :

وهو قيمة الجرعة المسموح بتناولها يوميا (مليجرام / كغم / يوم) دون حدوث أية تغييرات عكسية . ويساوي المستوى عديم التأثير الملاحظ (مستوى من مادة سامة ليس له تأثير معاكس على الكائن الحي المختبر) .

13- عامل الأمان Safety Factor: اقل حد يمكن تناوله من مخلفات سامة في الغذاء يوميا دون إحداث أي ضرر في الكائن الحي .

14- فترة نصف الحياة (Half Life Time (t5o :

وهي الفترة اللازمة لانهيار وتدهور نصف كمية المادة السامة من مركب معين أو الفترة اللازمة لانفراد نصف كمية المادة السامة من مركب معين. وكلما صغرت قيمة هذه الفترة كلما كان معدل إخراجه وطرحه خارج الجسم أسرع.

الطرائق المستخدمة في عرض نتائج التقييم الحيوي Introducing Methods of Bioassay Results

إن تضمين البحوث والكتب أشكالا وجداول ومخططات وصور كثيرا ما يوضح التفاصيل أو يقلل من كمية الشرح الكلامي للنتائج والمعدات والمواد الأخرى . إن الجملة المأثورة (الصورة تساوي ألف كلمة) ينطبق أيضا على الإشكال والجداول والخرائط والمخططات في كثير من التقارير العلمية . ومن ناحية أخرى هناك في بعض المناسبات ميل لتضمين مادة تخطيطية أو فوتوغرافية في بحث ما فقط لجعل العمل يبدو أكثر جمالية.

لذلك فان أي جدول سواء أكان جدولا مرجعيا يعطي معلومات أو حقائق مفصلة أو كان جدولا بسيطا

يوضح المادة التي هي في المتن لابد أن يعنون بصورة صحيحة ويحتوي على عناوين صحيحة بحيث يمكن فهم مجمل الجداول بصورة واضحة . وعادة يمّكن الجدول القارئ من عمل المقارنة لعدد من الإحصائيات أو الحقائق المختلفة تلك التي توضح معلومات أو نتائج أو استنتاجات مبدئية ، أما المخططات فتكون الضرورة للتفاصيل فيها اقل من الجداول فتمكن القارئ من إدراك الحقائق والعلاقات بأكثر سرعة مما هو ممكن بصورة عامة من أي نوع آخر من العرض . وعلى غرار الجداول لكي تكون المخططات ذات معنى لابد أن تكون مرسومة بصورة صحيحة ولابد أن تعنون . والمخططات العددية يجب أن تكون مرسومة بمقياس معين. ويجب أن تكون القيم العددية معروضة بشكل واضح على طول المحورين السيني والصادي .

ولرسم المخططات فانه يمكن إتباع ما يلي :

أولا) **الرسم اليدوي** Hand Drawing:

وفيه يمكننا تمثيل البيانات بإحدى الطرائق التالية وبما يتناسب مع الحالة المطلوب تمثيل بياناتها:

أ- **الرسوم التصويرية** Photograph Drawing:

وهي طريقة مشوقة لعرض البيانات وتعطي للظاهرة صورة سهلة الفهم ويستوعبها الذهن وبدون عناء وترسخ لمدة طويلة ، وفي هذه الطريقة تمثل الأرقام بصورة تتناسب أبعادها مع أرقام الظاهرة وان تكون ذات دلالة على الظاهرة .

فمثلا لو عبرنا عن درجات الحرارة بالمحارير وكانت الصور كلها متساوية إلا أن تقليل خفض أو رفع مستوى عمود الزئبق في الرسم هو الذي يبين ارتفاع أو انخفاض الحرارة .

ب- الرسوم البيانية وتشمل :

1- **المستطيل البياني** :

هو شكل بياني يستخدم بكثرة في تمثيل البيانات وفكرته أن البيانات الكلية تمثل بمستطيل كبير والبيانات الجزئية تمثل بمستطيلات صغيرة تؤلف المستطيل الكبير ، وتكون متساوية في الارتفاع ومختلفة في طول القاعدة ، حيث أن :

طول المستطيل = البيانات الجزئية x طول قاعدة المستطيل / البيانات الكلية .

(الشكل 48).

مثال :

في دراسة لقياس تأثير أربعة أنواع من المبيدات على حشرة المن وجد أن السمية النسبية لها كانت كما يلي:

الدورسبان 0.9 ، السوميسيدين 1 ، الملاثيون 0.7 ، النوكوز 0.4

والمطلوب مثل (ارسم) هذه البيانات في مستطيل بياني .

الحل:

نفرض طول قاعدة المستطيل الكبير 5 سم .

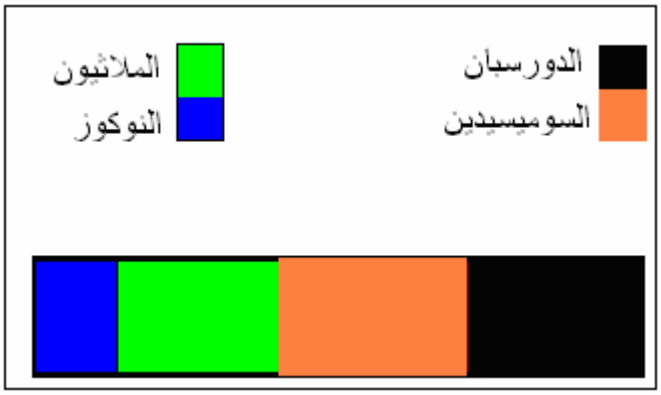
مجموع السمية النسبية = 0.9 + 1 + 0.7 + 0.4 = 3

طول قاعدة مستطيل الدورسبان = 0.9 x 5 / 3 =1.5 سم .

طول قاعدة مستطيل السوميسيدين = 1 x 5 / 3 = 1.6 سم .

طول قاعدة مستطيل الملاثيون = 0.7 x 5 / 3 = 1.16 سم .

طول قاعدة مستطيل النوكوز = 0.4 x 5 / 3 = 0.66 سم .



الشكل(48) : المستطيل

2- **الأعمدة** Columns:

يعتبر هذا النوع من الأشكال البيانية ذو استعمالات كثيرة لتمثيل البيانات الوصفية . تتلخص هذه الطريقة في رسم أعمدة تتناسب أطوالها مع أرقام الظاهرة المعروضة ووضع هذه الأعمدة متقاربة مما يسهل عملية المقارنة بمجرد إلقاء النظر إليها .الشكل (49). ويراعى وضع الأعمدة أن تكون متناسبة مع الظواهر المعروضة ، بمعنى انه إذا كان الرسم يمثل أرقام ظاهرة واحدة في عدد من السنين يرسم عمود واحد لكل سنة . أما إذا كان الرسم يمثل ظاهرتين أو ثلاثة وجب أن يشمل الرسم عمودين أو ثلاثة لكل سنة مع التمييز بين الأعمدة عن طريق التظليل أو التلوين بنسق واحد لكل ظاهرة منعا من الالتباس ، وان كانت الظاهرة تتكون من جزأين أو أكثر أمكن تقسيم العمود مع ما يتناسب وأرقام الأجزاء مع التفرقة بين الأجزاء عن طريق التظليل أو التلوين .

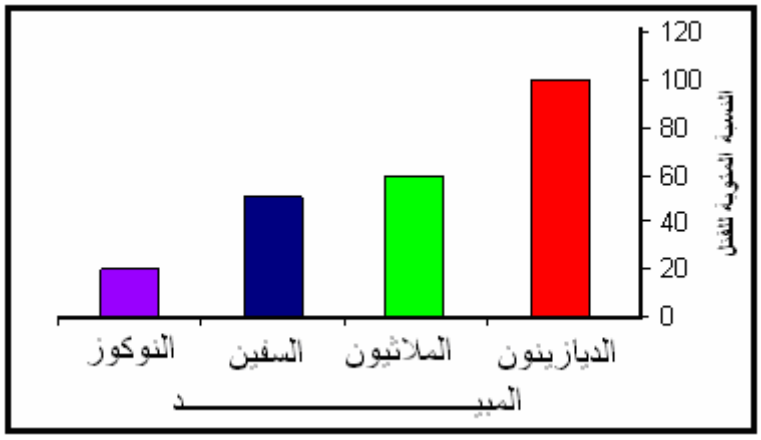
وليس هناك ما يحول دون كتابة الأرقام على رأس العمود أو بداخله بدلا من وضع محور مدرج بجوار الرسم لان في كتابة الأرقام تسهيلا للقارئ . وإذا كانت الظاهرة المعروضة تمثل تغيرا بعضه بالزيادة وبعضه بالنقصان فيمكن رسم الأعمدة في وضع أفقي .

مثال:

البيانات التالية تمثل النسب المئوية للقتل لحشرة المن عند معاملتها بأربع مبيدات وكما يلي :

مبيد السيفين (50 %) ، مبيد النوكوز (20 %) ، مبيد الملاثيون (60%) و مبيد الديازينون (100%) .

مثل البيانات أعلاه في صورة أعمدة بيانية منفصلة أو متصلة .



الشكل(49) الأعمدة

4- **الخطوط البيانية** Lines:

يعتبر هذا النوع من التمثيل البياني أكثر شيوعا ، وهو يستعمل لتمثيل تغير قيم البيانات زمنيا أو حسب الأعمار بحيث تظهر هذه القيم بحالة ارتفاع أو انخفاض أو ثبات . وهو خط يرسم نتيجة لربط عدة نقاط نتيجة لتقاطع العمود الصاعد مع العمود النازل ، ويجب أن تكون الظاهرة متصلة. الشكل (50).

وطريقة الرسم هي :

- رسم مستقيمين متعامدين يلتقيان في نقطة تسمى نقطة الصفر ، ويسمى الاحداثيين الأفقي والعمودي (السيني والصادي) .
- تقسم هذه الإحداثيات إلى أقسام تتناسب مع البيانات المتوفرة لدينا بحيث تتساوى أجزاء الاحداثي الأفقي مع بعضها البعض وكذلك أجزاء الاحداثي العمودي مع بعضها البعض .
- تعتبر المعلومات المثبتة على الاحداثي الأفقي معلومات ثابتة مثل العمر ، السنين ، الشهر ....بينما المعلومات المثبتة على الاحداثي العمودي تمثل المعلومات المتغيرة .
- عند استخدام بيانات لأكثر من متغير يمكن استخدام ألوان مختلفة مع إعطاء شرح لكل لون.
- لو كانت البيانات المتوفرة لدينا كبيرة نسبيا ، يفضل البدء بعد نقطة الصفر بأصغر رقم متوفر في المجموعة وليكن مثلا(150) بخطين متوازيين (//) للدلالة على المسافة المحصورة بين الصفر و 150 قد تركت ولم تستخدم .

مثال:

البيانات التالية تمثل متوسط أعداد حشرة دودة البنجر السكري والدودة القارضة خلال الأشهر من آذار

ولغاية تشرين الثاني ، والتي تم جمعها بواسطة مصيدة روبنسون الضوئية :

الشهر	اذار	نيسان	مايس	حزيران	تموز	اب	ايلول	ت1	ت2
أعـــــداد دودة البنجر السكري	26	35	95	227	195	62	48	114	172
أعـــداد الـــدودة القارضة	65	106	207	311	213	121	79	187	209

والمطلوب تمثيل البيانات في خط بياني.

الشكل (50) الخطوط البيانية

5- **الدوائر البيانية** Data Circles:

تعتبر طريقة الرسم بالدائرة من ابسط الأشكال وأفضلها إذا كانت الظاهرة المطلوب تمثيلها مقسمة إلى أجزاء ، تعتبر مساحة الدائرة ممثل لهذه البيانات جميعها ، ثم تقسم الدائرة إلى قطاعات بحيث تمثل مساحة القطاع البيانات الخاصة التي تعود إلى حقل من حقول البيانات ، وتقسم الدائرة إلى قطاعات ويتم ذلك برسم أنصاف أقطار، ولما كانت مساحة القطاع تتناسب مع زاويته كانت النسبة بين مساحات القطاعات المختلفة في الدائرة الواحدة كالنسبة بين الزوايا المركزية للقطاعات ، ولذلك تقسم الزاوية المركزية الكلية للدائرة وهي 360˚ إلى زوايا مركزية .الشكل (51).

الزاوية المركزية للقطاع = البيانات الجزئية / البيانات الكلية x 360

مثال:

النسبة المئوية لكفاءة أربعة مبيدات على حشرة المن هي كما يلي:

الملاثيون 85% ، النوكوز 65% ، السيفين 75% ، الدبتركس 64%

مثل هذه البيانات في دائرة .

الحل:

مجموع النسب المئوية للكفاءة = 85 + 65 + 75 + 64 = 289

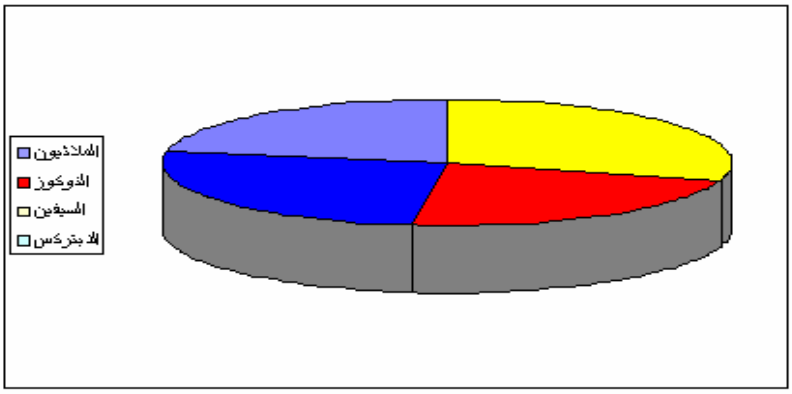
الزاوية الخاصة بالملاثيون = 85 / 289 x 360 = 105.8˚

الزاوية الخاصة بالنوكوز = 65 / 289 x 360 = 80.96˚

الزاوية الخاصة بالسيفين = 75 / 289 x 360 = 93.42˚

الزاوية الخاصة بالدبتركس = 64 / 289 x 360 = 79.7˚

نرسم دائرة بواسطة الفرجال وبالقطر المناسب ثم نقسم الزاوية إلى نفس الأجزاء السابقة ، وكما يلي :



6- المنحنيات Curves

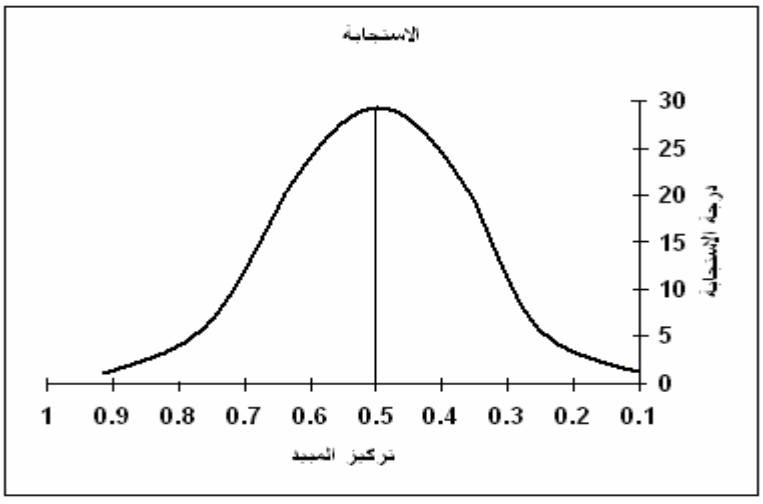
يمكن أيضا عرض نتائج اختبار التقييم الحيوي باستخدام المنحنيات حيث أن الشكل المنحني الناتج من رسم العلاقة بين تركيز المبيد ودرجة الاستجابة والتي تمثل الفرق في نسبة الأفراد الميتة بين كل تركيزين متتاليين يعطي للباحث المتخصص تصور معين عن طبيعة العلاقة أو مع الاستجابة التي أظهرتها مجموعة الكائنـــات المختبرة لتراكيز المبيد المستخدمة في الدراسة .

مثال :

في تجربة لتقييم كفاءة المستخلص الفينولي لنبات الدفلة في العمر الثالث ليرقات الخابرا والذي تم استخدامه بعشرة تراكيز وبواقع ثلاث مكررات لكل تركيز ضم المكرر الواحد 10 يرقات عمر ثالث أما معاملة المقارنة فقد عوملت بالماء فقط . أخذت القراءات بعد 24 ساعة من المعاملة وكانت النتيجة كالآتي:

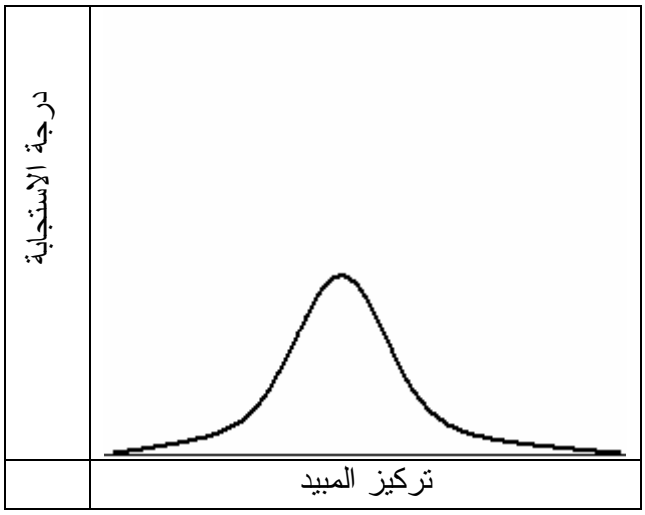
التركيز %	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
%للقتل	2	8.04	21.12	48.1	64.39	77.4	86.09	93.85	97.6	100
درجـــــــــة الاستجابة	2	6.04	13.08	26.98	16.29	13.01	8.69	7.76	3.75	2.6

وعند رسم العلاقة بين التركيز ودرجة الاستجابة فإننا نحصل على منحنى يسمى المنحنى التكراري المعتدل ، والذي يتميز بان له نهاية عظمى في المنتصف كما انه متماثل الجانبين ، كما في الشكل (52)



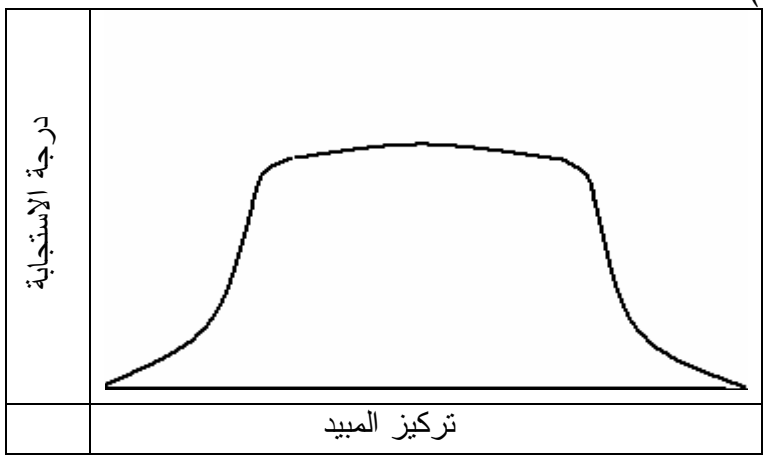
الشكل (52)المنحنى التكراري المعتدل

وقد يكون المنحنى التكراري متماثل ولكنه أكثر ضيقا عند الوسط وقمته مدببة ويسمى بالمنحنى المـــدبب ، كما في الشكل(53) .



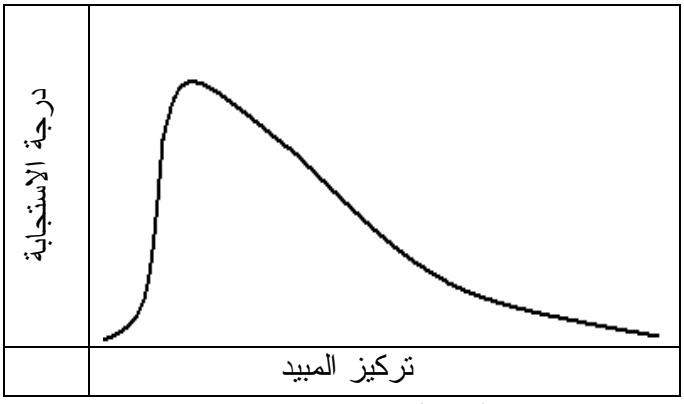
الشكل (53) المنحنى المدبب

معنى ذلك وجود نسبة اكبر من الأفراد المختبرة المتشابهة في استجابتها لمدى ضيق من التركيزات حول القيمة الوسطية للتراكيز ، كما يمكن أن يكون أكثر اتساعا قرب الوسط وقمته مفلطحة ويسمى بالمنحنى المفلطح .الشكل (54).



الشكل (54) المنحنى المفلطح

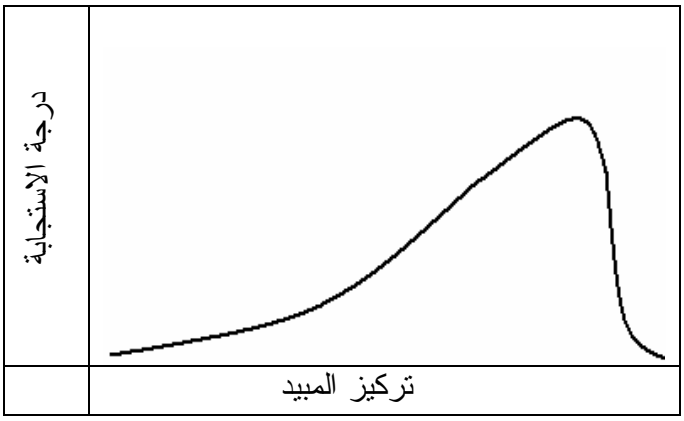
معنى ذلك وجود نسبة اكبر من الكائنات المتماثلة في استجابتها لمدى واسع من التركيزات حول القيمة الوسطية للتراكيز . وقد يكون المنحنى اقل تماثلا من المنحنى الطبيعي ويسمى عدم التماثل بالالتواء. وقد يكون الالتواء موجبا ، أي يطول المنحنى جهة اليمين ، وذلك لزيادة نسبة الأفراد الأكثر تحملا للمبيد وتظهر اختلافا بسيطا في استجابتها على مدى واسع من التركيزات العالية جهة اليمين.الشكل (55).



الشكل (55) المنحنى الملتوي الموجب الالتواء

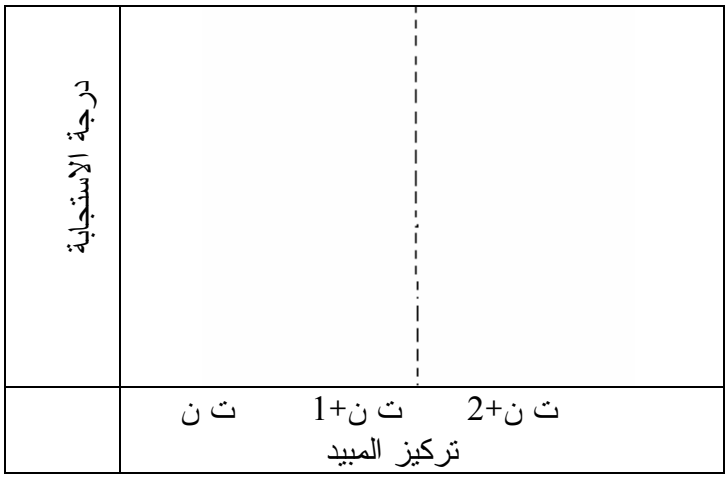
أو أن يكون الالتواء سالبا ، أي يطول المنحنى جهة اليسار وذلك لزيادة نسبة الأفراد الأكثر حساسية

للمبيد وهذه تبدي اختلافا بسيطا في استجابتها على مدى واسع من التركيزات المنخفضة جهة اليسار.الشكل (56).



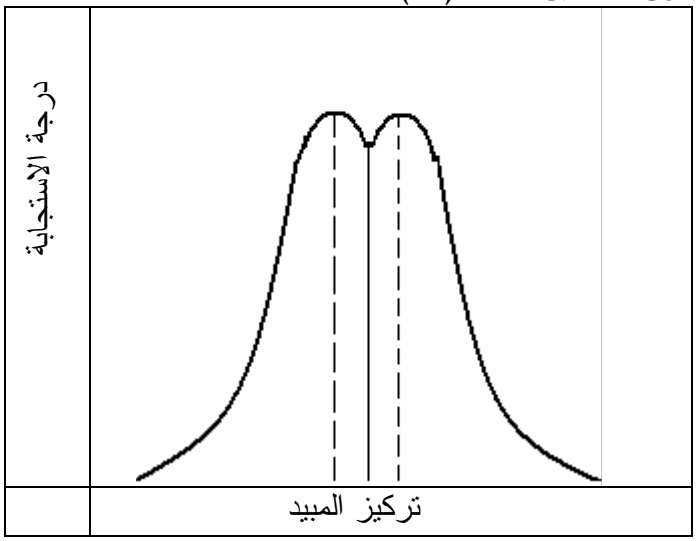
الشكل (56) المنحنى الملتوي السالب الالتواء

عندما تكون الأفراد متماثلة بحيث لا يموت أي منها بواسطة التركيزات المختلفة (ت ن) ولكنها جميعها ستموت عند التركيز (ت ن + 1) ، فان الزيادة في نسبة الأفراد التي تقتل بواسطة التركيز الأعلى من المبيد (ت ن + 2) سوف يصبح صفرا لأنها ماتت جميعها في التركيز الأدنى . وبذلك فان رسم العلاقة (الفرق بين النسبة المئوية للقتل) وتركيز المبيد تظهر بصورة خط مستقيم راسي .كما في الشكل (57) .



الشكل (57) الخط المستقيم الراسي .

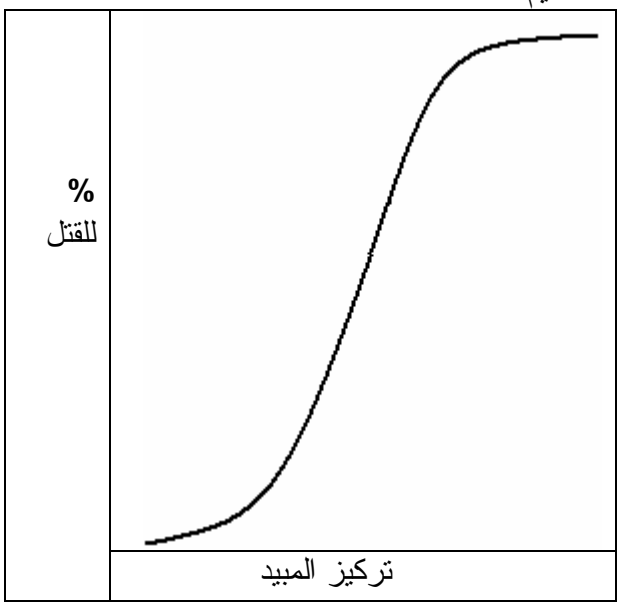
أما في حالة وجود مجموعتين من الكائنات المختبرة مختلفتين في درجة استجابتها للمبيد ومختلطتين معا، فان المنحنى التكراري يكون له قمتين.الشكل (58).



الشكل (58) المنحنى التكراري ذو القمتين .

ب- **المنحنى التكراري المتجمع Cumulative frequency curve :**

يمكن الحصول على المنحنى التكراري المتجمع عند رسم العلاقة بين تركيز المبيد والنسبة المئوية الكلية للقتل Total mortality وقد وجد أن المنحنى التكراري المتجمع عبارة عن منحنى Sigmoid (لأنه عبارة عن حرف S) غير متماثل .الشكل (59). يختلف شكل المنحنى التكراري المتجمع باختلاف تركيب مجموعة الأفراد المختبرة من حيث نسبة الأفراد الحساسة والأفراد الأكثر تحملا للمبيد ، وعموما فانه يصعب تقدير ميل المنحنى أو تقدير نسبة الأفراد التي تقتل بتركيزات لم تستعمل في التجربة ، ومن اجل ذلك حاول العلماء تحويل هذا المنحنى إلى خط مستقيم



الشكل (59) المنحنى التكراري المتجمع

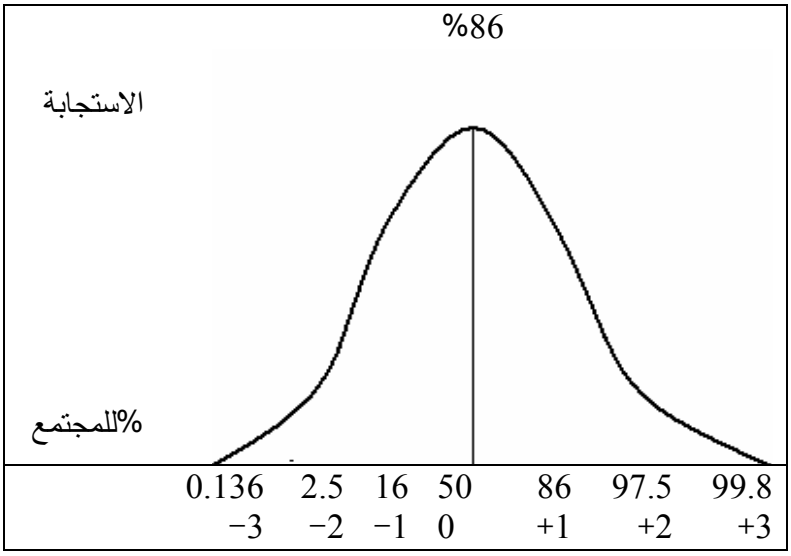
تحويل منحنى السمية إلى خط السمية :

سبق القول بان العشيرة المتجانسة Homogeneous يمكن أن تمثل منحنى توزيع تكراري معتدل ، وفيه تقع غالبية الأفراد (86 **%** من تعدادها) في منطقة تقع تحت المنحنى بين انحراف معياري واحد إلى اليمين (موجب) وانحراف معياري واحد إلى اليسار (سالب) . والانحراف المعياري هو الجذر ألتربيعي لمتوسط مجموع مربعات انحرافات القيم عن وسطها الحسابي . ويبين الرسم أدناه أن غالبية الأفراد والتي قد تصل إلى (97.5) تقع في المنطقة المحصورة بين إنحرافين معياريين من اليسار إلى اليمين .الشكل (60).

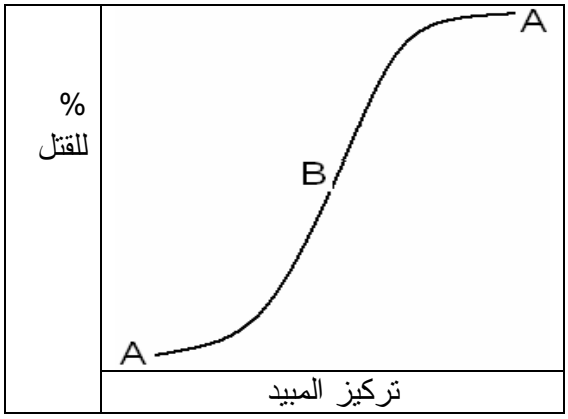
وتعتبر المنطقة التي تمثل الانحراف المعياري الثالث إلى اليسار أو إلى اليمين اقل هذه المناطق شمولا بالإفراد ، وتمثل هذه المنطقة الأخيرة المنطقة (**A**) في منحنى السمية.الشكل (61).

وبطبيعة الحال فانه إذا كانت السلالة أو العشيرة غير متجانسة Heterogenousفانه يمكن تمثيلها بأحد المنحنيات التكرارية السابق الإشارة إليها تبعا لتجانس السلالة ومنها المنحنى التكراري المفلطح والمدبب والملتوي ، كما انه يمكن تمثيل عشيرتين معا بالمنحنى التكراري ذو القمتين . وعلى الرغم من أن في منحنى السمية أو القتل Mortality curve يمكن رسم المنطقة (B) (تمثل غالبية الأفراد) بخط مستقيم إلا أن هذه العلاقة تضل تابعة لمنحنى Sigmoid .c ، وعليه للتغلب على ذلك ترسم هذه المنطقة على شكل خط مستقيم حتى يتسنى أيجاد علاقة خطية Linear relationship بين النسبة المئوية للوفاة Percentage mortality والجرعة Dosage أو التركيز Concentration . وهناك طرائق عديدة يمكن بها إيجاد انحرافات النقط الموقعة على الرسم عن الخط المستقيم الذي يتوسطها ، وهي طرق حسابية إحصائية . فقد تمكن Bliss من تحويل الخط الذي يمثل منحنى السمية إلى خط مستقيم وذلك بتحويل التركيز أو الجرعة إلى ما يقابلها من قيم لوغاريتمية . ونتيجة لتقليل الفرو قات في الأعداد بإيجاد لوغاريتماتها فان المنطقة (A) تصبح ذات أهمية ضئيلة ويمكن تلاشيها تماما بتحويل النسبة المئوية للوفاة

إلى قيم الانحراف المعياري وبالتالي فان العلاقة بين لوغاريتم الجرعة والانحراف المعياري لنسبة الموت عند متوسطها يمكن تمثيلها بخط مستقيم ويصبح علاقة خطية محددة .

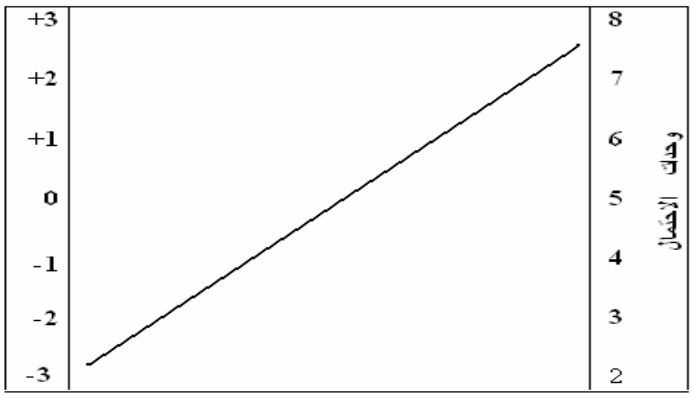


الشكل (60) منحنى التوزيع التكراري المعتدل للمجتمع الحشري المتجانس



الشكل (61) منحنى السمية

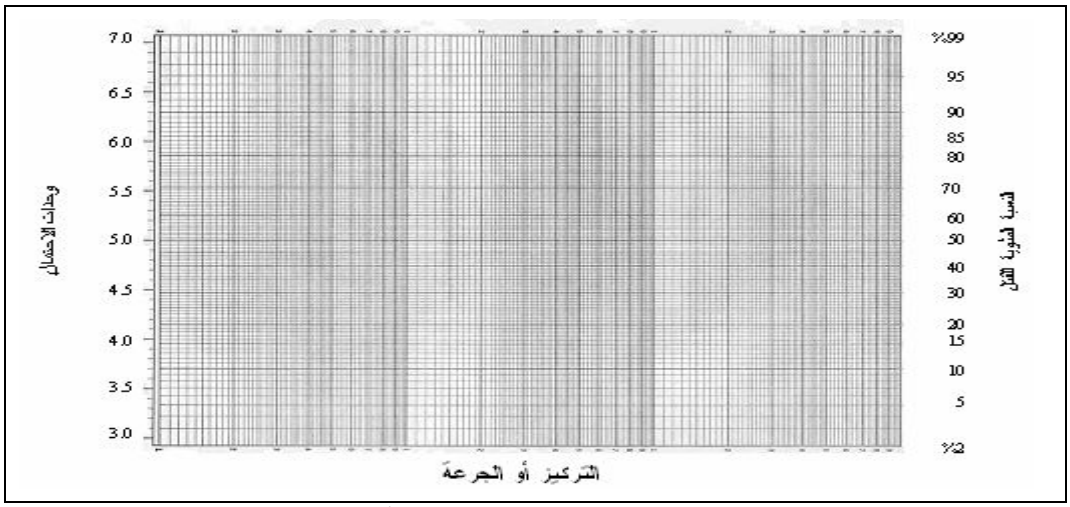
ولما كانت نسبة الموت تمثل بالانحرافات المعيارية قد يصبح من الوجهة التطبيقية عملا غير مستحسن لوجود العلاقة السالبة في نسبة الموت وهي حالة لا يمكن قبولها منطقيا أو عمليا عند الإشارة إلى الاستجابة Response وهي الموت في هذه الحالة . ولذا اقترح Bliss إضافة العدد (5) إلى الانحرافات المعيارية وأطلق عليها وحدات الاحتمال Probability units والتي عرفت بـ Probits كما يتضح في الرسم الذي يشير إلى المنحنى التكراري المعتدل .الشكل (62).



Log dose

الشكل(62) المنحنى التكراري المعتدل

وعليه فان الخط الذي يمثل العلاقة بين لوغاريتم الجرعة ووحدات الاحتمال يعرف اختصاراً بخط لوغاريتم الجرعة – البروبيت Ld – p line . ولتسهيل عملية استخدام الجرع أو التراكيز مباشرة وبدون تحويلها إلى اللوغاريتم وكذلك للحصول على قيمة LD50 أو LC50 الفعلية وليس كقيمة لوغاريتمية ، فقد أوجد المختصون أوراقاً خاصة لهذا الغرض تسمىLog – probit paper فيها المحور الصادي مقسم من إحدى الجهات إلى وحدات البروبيت فيما يقابلها من الجهة الأخرى النسب المئوية للقتل . أما المحور السيني فقد قسم بشكل لوغاريتمي مما يمكننا من استعمال الوحدات الفعلية للتراكيز وتوزيعها لوغاريتميا على هذا المحور .الشكل (63).



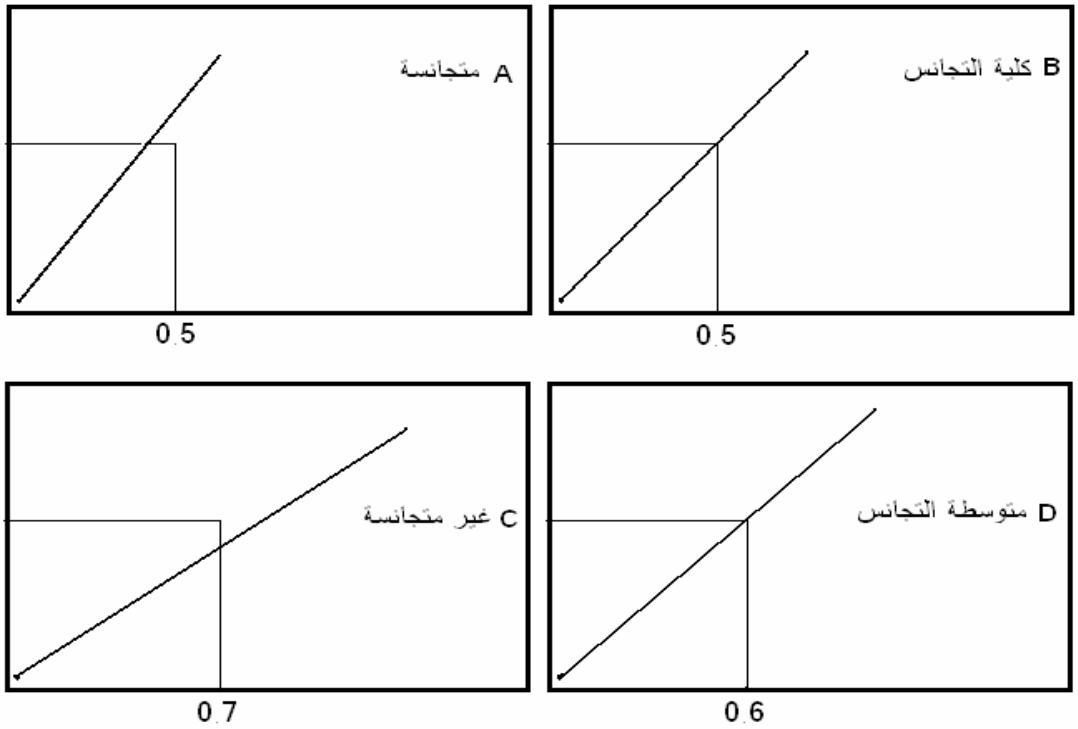
الشكل (63) : ورقة Log – probit لوغاريتم التركيز أو الجرعة –وحدات الاحتمال

7– خطوط السمية Toxicity Lines : يمكن أن تستخدم خطوط السمية لعرض نتائج التقييم الحيوي من خلال ملاحظة موقع الخط على محور لوغاريتم التركيز وكذلك من قيم ميل خطوط السمية . وفيما يلي أهم الحالات التي تستخدم خطوط السمية الناتجة عن التقييم الحيوي للاستدلال عليها :–

أ– تجانس العشيرة : كلما كان الميل لخط السمية أكثر كلما كانت العشيرة أكثر تجانسا ، ومعنى ذلك أن الأفراد تستجيب معظمها لمدى ضيق من التركيزات فيما يقل التجانس في قلة الميل لان الأفراد تستجيب لمدى واسع من التركيزات .وان قيمة LD_{50} لا تبين تجانس العشيرة لان قيمة LD_{50}واحدة ولكنها تبين مدى حساسية السلالة للمبيد .

فإذا فرضنا أن لدينا الأشكال التالية والتي تمثل استجابة نوع معين من الحشرات لمبيد ما وان كل خط يمثل سلالة من هذا النوع فان الميل في هذه الحالة يعبر عن تجانس الأفراد .الشكل (64).

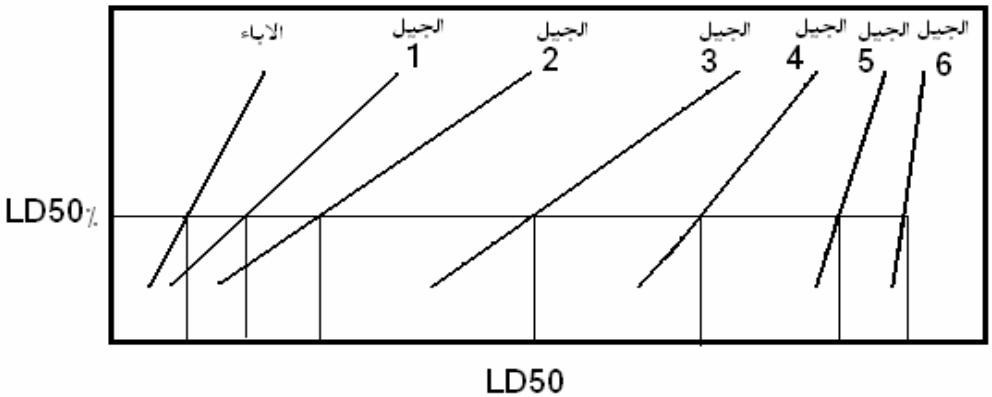
يلاحظ أن الخط A أكثر هذه الخطوط ميلا ، وعليه فان السلالة A سلالة متجانسة حساسة والسلالة C غير متجانسة وأكثر تحملا للمبيد Tolerance Strain .



الشكل (64) خطوط السمية لسلالات حشرية مختلفة التجانس

ب- تكوين ألمقاومة : من المعلوم أن الأفراد ألمقاومة لا تتأثر بالمبيد وعلى العكس فان الأفراد الحساسة سرعان ما يقتل معظم أو كل أفرادها بفعل المبيد وكلما تعرضت السلالة التي تكون الأفراد ألمقاومة فيها ضئيلة النسبة تماما فان الأفراد الحساسة تقتل وتبقى الأفراد ألمقاومة وهكذا تقتل الأفراد الحساسة في كل جيل حتى تصل العشيرة إلى أفراد تكون معظمها مقاومة للمبيد ونسبة ضئيلة حساسة له. وتعرف هذه العملية بعملية الضغط الانتخابي للمبيد Insecticidal Selection Pressure .

إن السلالة الحساسة تكون متجانسة في العشيرة ذلك أن الأفراد ألمقاومة تكون ذا نسبة ضئيلة وبزيادة نسبة الأفراد ألمقاومة في العشيرة يقل التجانس حتى تبدأ الأفراد ألمقاومة في السيادة فيبدأ تجانس العشيرة في الازدياد حتى تصل إلى السلالة الأكثر مقاومة وهي السلالة المتجانسة مرة أخرى .الشكل (65).



الشكل (65) خطوط السمية لتطور ألمقاومة بتأثير الضغط الانتخابي للمبيد.

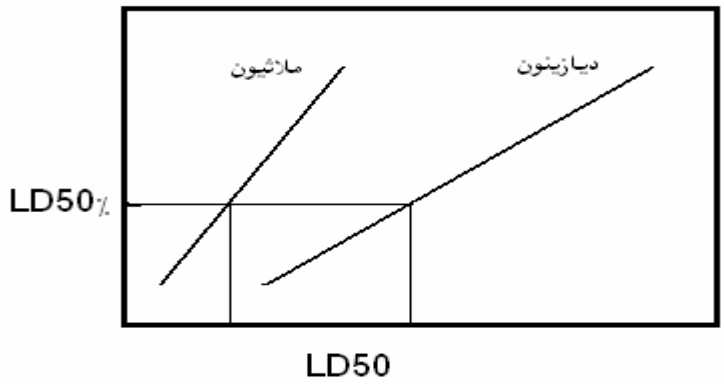
ويمكن الحكم على السلالة ألمقاومة بقسمة قيمة الـ LD50 لأي سلالة منها في أي مرحلة من مراحل تكوين ألمقاومة على قيمة الـ LD50 للسلالة الحساسة والحكم على مدى ألمقاومة .فإذا كان ناتج القسمة يساوي 2 فالسلالة ذات قدرة على التحمل Susceptibility Strain وإذا كان ناتج القسمة يتراوح بين 2-9 فالسلالة ذات تحمل فائق وإذا كان ناتج القسمة 10 فأكثر فالسلالة مقاومة Resistant Strain .

ت- انعكاس صفة ألمقاومة Reversion of Resistance: بينا سابقا أن العشيرة التي تحتوي على عدد قليل نسبيا من الأفراد ألمقاومة يمكن أن يحدث لها انتخاب لهذه الأفراد ألمقاومة نتيجة للضغط الانتخابي للمبيد

جيلا بعد آخر حتى نصل إلى العشيرة أو السلالة ألمقاومة . وإذا ما تركت هذه السلالة بدون أي تعرض للمبيد المعين الذي تكونت السلالة ألمقاومة له فانه سرعان ما تتزاوج هذه الأفراد مع أفراد حساسة في الطبيعة ويحدث ذوبان لهذه الأفراد ألمقاومة داخل الأفراد الحساسة وبالتالي تقل أعدادها نسبيا في العشيرة جيلا بعد آخر وهو ما يعرف بانعكاس صفة ألمقاومة .

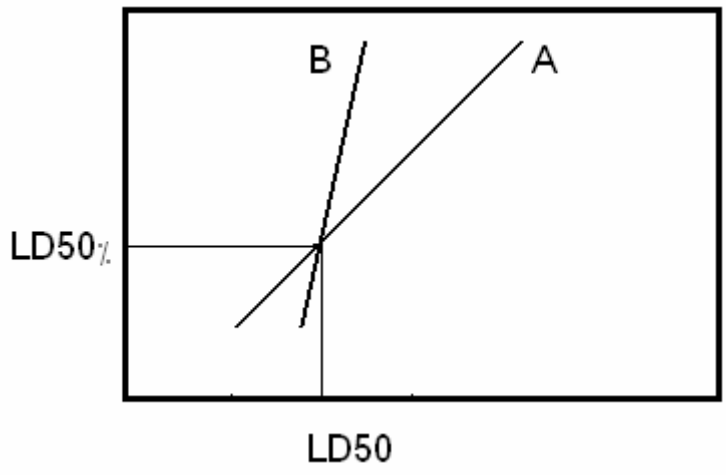
ويمكن تعريف انعكاس صفة ألمقاومة بأنه عودة أو رجوع السلالة ألمقاومة إلى حالة الحساسية نتيجة لتوقف استعمال المبيد أو الضغط الانتخابي له لعدة أجيال .

ث- السمية النسبية Relative Toxicity : من المعروف انه كلما ازدادت قيمة LD50 لمبيد ما كان تأثيره اقل على نوع الحشرة المختبرة والعكس صحيح فإذا ما فرض أن حشرة المن قد تعرضت لمبيدي الديازينون والملاثيون والذي يبين الشكل (66) خطي السمية لهما فانه من ذلك الرسم يتبين أن مبيد الديازينون اقل سمية من مبيد الملاثيون وعلى هذا فان خط السمية يمكن أن يبين قيمة السمية النسبية للمبيدات على نوع معين من الحشرات .



الشكل (66) خطوط السمية لمبيدين على نوع حشري معين يبينا السمية النسبية للمبيدين.

ث- طريقة تأثير المبيد في الحشرات Mode of Action: من المثال السابق يختلف تأثير الملاثيون على حشرة المن عن تأثير الديازينون وذلك لاختلاف الميل ، وعلى هذا الأساس فان الميل يوضح اختلاف طريقة التأثير . وفي الرسم السابق كان الملاثيون أكثر تأثيرا وأسرع من مبيد الديازينون . ويمكن أن نبين أهمية ذلك في الرسم التالي حيث تكون قيمة LD50 للمبيدين A و B واحدة بينما يدل الميل على أن المبيد B أسرع تأثيرا من المبيد A في قتل الحشرة.الشكل (67).

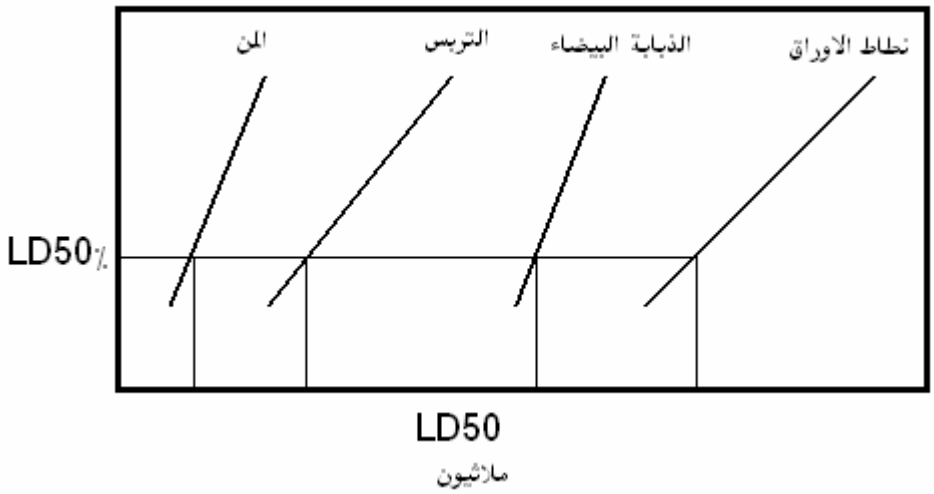


الشكل (67) خطوط السمية لمبيدين يبينا الفرق في سرعة التأثير للمبيدين على الحشرة .

ج- الاستجابة النسبية لأنواع الحشرات : تختلف استجابة الحشرات لمبيد ما باختلاف أنواعها أو يمكن القول أن سمية المبيد تختلف باختلاف نوع الحشرة وعلى هذا الأساس فإذا ما فرض أن أجريت تجربة اختبار

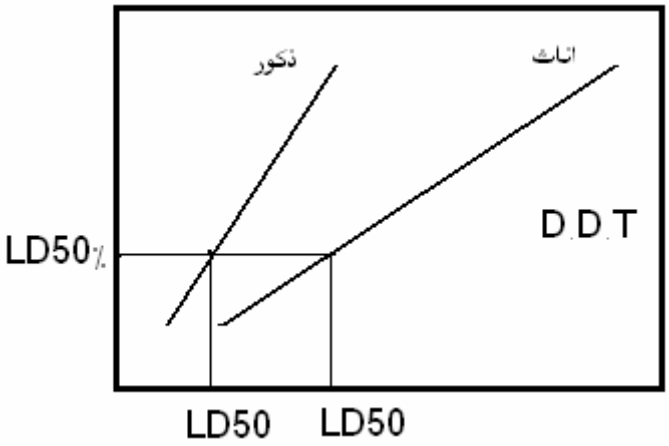
مبيد الملاثيون على المن والتربس والديدان البيضاء ونطاط الأوراق فيوضح الرسم أن الملاثيون كان أكثـــر تأثيرا وسمية على المن واقل تأثيرا على نطاطات الأوراق .

أو يمكن القول أن المن كان أكثر الأنواع حساسية للملاثيون ، حيث أن الميل يدل على التجانس .الشكل (68).



الشكل (68) الاستجابة النسبية لأنواع الحشرات للمبيد

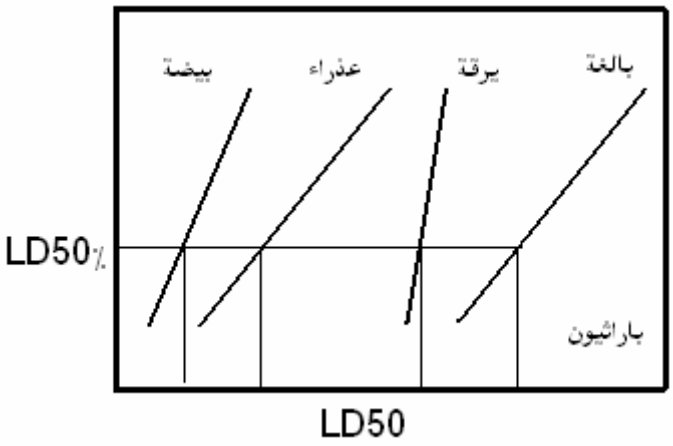
ح- اختلاف الاستجابة النسبية لجنس الحشرة : هناك بعض الأنواع في الحشرات والتي يختلف فيها تـــأثير المبيد باختلاف الجنس . ومن أمثلتها الصراصير والذباب المنزلي وبعض الخنافس ففي المثال يدل علـــى أن مبيد D.D.T كان أكثر تأثيرا على ذكور الصرصر منها على الإناث أو أن ذكور الصرصر أكثر حـــساسية لمبيد D.D.T من الإناث (خاصية LD50) ويدل الميل على التجانس . الشكل (69).



الشكل (69) اختلاف الاستجابة النسبية لجنس الحشرة لمبيد معين .

خ- الاستجابة النسبية لطور الحشرة :

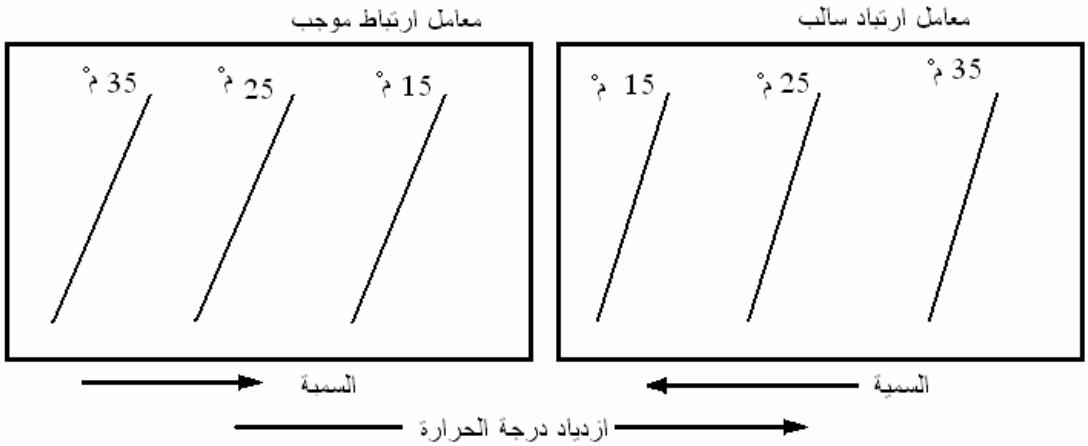
يختلف تأثير المبيد باختلاف طور الحشرة فقد يكون طور من أطوارها مقاوم له وقد يكون حساس لـــه ففي المثال المرسوم يتبين أن البيض أكثر حساسية من الطور الكامل لحشرة الدوباس أي أن تأثير المبيد يكون أكثر على البيض منه على الكاملة(خاصية LD50) ويدل الميل على التجانس . الشكل (70).



الشكل (70) اختلاف الاستجابة النسبية للمبيد باختلاف طور الحشرة.

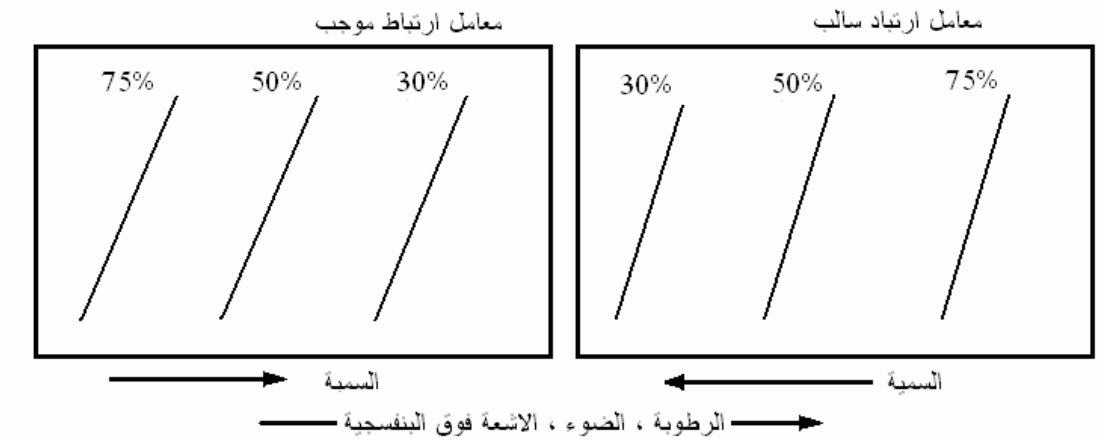
د- تأثير درجات الحرارة : تؤثر الحرارة كما هو معلوم تأثيرا هاما في التفاعلات الكيميائية الحيوية في جسم الحشرات كما انه ومن المعلوم أن سمية المبيد تتأثر تأثيرا كبيرا بدرجة الحرارة السائدة شانه شان المواد الكيميائية الأخرى التي تتداخل في أو مع التفاعلات الكيميائية الحيوية في الحشرة .فمن المعلوم أن الارتفاع في درجة الحرارة لـ 10 درجة مئوية يتضاعف بها التفاعل الكيميائي ، إلا أن هناك بعض المبيدات تزداد سميتها للحشرة بانخفاض درجة الحرارة ، هذه المبيدات تعرف بان لها معامل ارتباط حراري سالب Negative Temp. Coefficient ومن أمثلتها Lindane , D.D.T وبعض المبيدات الأخرى .

إلا أن معظم المبيدات المعروفة تعتبر ذات معامل ارتباط حراري موجب Positive Temp. Coefficient وفيها تزداد السمية بارتفاع درجة الحرارة . ويمكن الحكم على هذا بمعرفة الـ LD50 على درجات الحرارة المختلفة ، أما الميل فيدل في هذه الحالة على طريقة تأثير المبيد Mode of Action .الشكل (71).



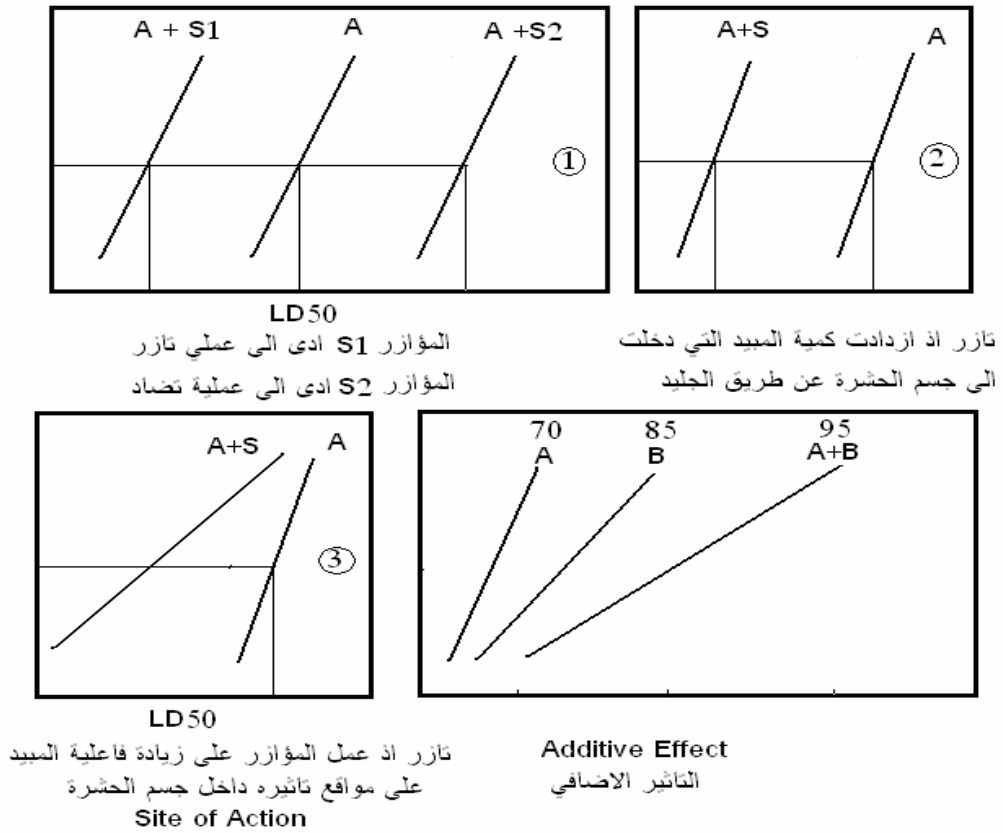
الشكل (71) علاقة السمية بدرجات الحرارة .

ذ- تأثير الرطوبة والعوامل الأخرى : ما يقال عن علاقة درجات الحرارة بسمية المبيد ينطبق على علاقة الرطوبة وبعض العوامل الأخرى بسمية المبيدات كذلك . وهذا ما يظهر من خلال الرسم التالي :



الشكل (72) علاقة السمية بالرطوبة والعوامل الجوية الأخرى .

ر- **تأثير المادة المؤازرة Synergism :** المادة المؤازرة هي مادة عديمة السمية أو ذات سمية ضئيلة جدا للحشرة ولكنها إذا ما أضيفت إلى المبيد فإنها تعمل على زيادة سميته زيادة كبيرة ويعرف هذا التأثير بالتأثير المؤازر ، أما إذا ما أدت هذه المادة إلى خفض السمية للمبيد فيعرف هذا التأثير بالتضاد Antagonism . أما الميل Slop فيبين طريقة تأثير المبيد أو المؤازر على المبيد فإذا ما كان الميل متساوي في حالة إضافة المؤازر أو عدم إضافته أو كان الميل تقريبا متساوي دل هذا على أن طريقة التأثير لم تختلف بإضافة المؤازر أي أن المؤازر عمل على زيادة دخول المبيد إلى جسم الحشرة عن طريق الجليد مثلا وذلك نتيجة لان السمية قد ازدادت بإضافة المؤازر كما يتضح ذلك من قيمة LD50



الشكل (72) تأثير المواد المؤازرة على سمية المبيد النسبية

أما إذا اختلف الميل فهذا يعني أن المؤازر عمل على زيادة فعالية المبيد على مواقع التأثير في جسم الحشرة Site of Action وعلى العكس فان التضاد في حالة تساوي الميل يعني أن المؤازر قد عمل على تقليل أو إعاقة المبيد على الدخول إلى جسم الحشرة ، أو إذا كان الميل مختلف فان ذلك يعني أن المؤازر قد

عمل على قلة فاعلية المبيد على مواقع التأثير في جسم الحشرة .
ويختلف التآزر عن زيادة الفعالية او التقوية Potentiation والتي نتجت عن إضافة مبيدين معا ، فتأثير احدهما على الآخر بزيادة سميته تعرف بالتأثير الموجب أو الزائد أو الإضافي Additive Effect .

ثانيا- الرسم باستخدام الحاسبة Drawing By Using Computer

يتم الرسم باستخدام برنامج Excel وكما يلي:

1 - يفتح البرنامج .

2 – إذا كان المطلوب رسم العلاقة بين س وص :

- يطبع في العمود الأول A قيم الثابت (مثل التركيز أو درجات الحرارة وما شابه) حيث يمثل المحور السيني .
- يطبع في العمود الثاني B قيم المتغير (الأول) مثل نسب القتل أو أعداد المرضى و ما شابه ، ثم يطبع المتغير الثاني (إذا كان لدينا متغير ثاني) في العمود الثالث C وهكذا لبقية المتغيرات ، حيث يمثل المحور الصادي .مع مراعاة أن يطبع عنوان العمود أعلى العمود نفسه لكي نتفادى الذهاب إلى (س و ص مبعثر)
- تضلل جميع الأعمدة باستخدام الفارة (المأوس) .
- نضغط على (معالج التخطيطات) وهو احد مكونات شريط الأدوات ويكون بشكل أعمدة ملونة ، فتظهر لوحة عليها نوعين من التخطيطات هما **أنواع قياسية** (وفيها نوع التخطيط و النوع الثانوي للتخطيط) **وأنواع متخصصة**(أشكال خاصة أخرى) . نختار من الأنواع القياسية (نوع التخطيط) س وص (مبعثر) (إذا لم نطبع عنوان العمود في أعلاه) ، ثم ننفذه بالضغط على التالي ثم إنهاء.
- نعود إلى شريط الأدوات لنختار (تخطيط) (إذا غير موجود فيتم إظهاره بالضغط فوق الشكل) ومنه نختار نوع التخطيط ومن الأخير نختار الشكل المطلوب وليكن (خطي) ، اضغط على خطي فيعطي عدة أشكال اختار منها المناسب ثم نفذه بالضغط على التالي ثم إنهاء فيعطينا شكل خطي فيه العلاقة بين قيم س وقيم ص.

3- تنظيم وترتيب الشكل : يتم بالضغط على تخطيط في شريط الأدوات ومنه نختار خيارات التخطيط ، حيث يحتوي الأخير على :

آ- عناوين:يستخدم لكتابة العنوان الرئيسي للمخطط وكذلك عنوان محور الفئة (س) ومحور الفئة (ص). ولنقل العناوين من مكان إلى آخر على الشكل فيتم ذلك بالضغط فوق العنوان المطلوب نقله فيظهر مستطيل يحيط بالعنوان . يلتقط المستطيل من النقطة الواقعة في وسط المستطيل من جهة النقل بواسطة الماوس ثم يسحب إلى المكان المطلوب . نضغط مرة أخرى فيختفي المربع ويثبت العنوان في مكانه . وهذا ينطبق على حجم الشكل وموقعه على الورقة .

ب- محاور: نؤشر بعلامة صح أمام محور (س) للفئة ونختار من تحته ما يناسبنا من وحدات قياس، ثم نؤشر بعلامة صح أيضا أمام محور ص للقيمة وذلك لإظهار وحدات القياس على المحاور.

ت- خطوط الشبكة : تستخدم لإزالة الخطوط الداخلية للشكل ويتم ذلك برفع علامة صح من أمام جميع الفقرات .

ث- وسيلة الإيضاح : تستعمل لنقل وسيلة الإيضاح إلى المكان الذي نريده في الشكل أو رفعها بالكامل من الشكل .

ج- عناوين البيانات : تستخدم لإظهار أسماء البيانات أو قيمها أو نسبها أو ما شابه على المنحنى ويتم ذلك بالتأشير على الفقرة التي نريدها .

ح- جدول البيانات : يستخدم لإظهار جدول البيانات إلى جوار الشكل أو عدم إظهاره فيتم التأشير على الحالة التي نريدها .

4- ولتنسيق المحاور وتنظيم اتجاه الكتابة عليها نضع المؤشر فوق عنوان بيانات المحور ثم نضغط عليه فيظهر شكل يحتوي على (تنسيق عنوان المحور) نضغط عليه ليظهر جدول آخر يحتوي على (نقش – خط – محاذاة) حيث ننظم نوع الخط الذي نكتب به العناوين (من خط) واتجاه الكتابة من (محاذاة) حيث يظهر ما يشبه الساعة ندور العقرب بالاتجاه الذي نريده لنحصل على الاتجاه المطلوب للكتابة .

5- إذا كانت الأشكال المطلوبة لا تحتوي على علاقة بين (س) و(ص) فلا حاجة لاختيار س و ص (مبعثر

) وإنما نضع القيم متجاورة بشكل أعمدة ليكون كل رقمين متجاورين يمثلهما عمودين متجاورين وهكذا إذا كان عدد القيم المتجاورة أكثر من اثنين . أما لرسم الشكل بشكل دائرة فلا نطبع أكثر من عمود واحد من البيانات .

6- ولرفع اللون المعتم الذي يقع ضمنه الرسم فإننا نضع المؤشر فوق الشكل ثم نضغط كلك اليسار مرة واحدة ثم نضغط على Delete فيختفي اللون ويصبح الشكل ذو خلفية بيضاء.

7- نعود إلى (تخطيط) لنفتحه ونضغط على السهم الذي يؤشر إلى الأسفل ومنه نختار (موقع) لتعيين موقع الشكل هل هو في ورقة لوحده ؟ فنختار (كورقة جديدة) ونضع أمامها علامة صح ، وإذا يراد أن يكون الشكل في جزء من الورقة (أكثر من شكل في الورقة) فنختار (ككائن في) ونضع أمامه علامة صح .

8- الحفظ والطباعة يتمان كما في برنامج Word.

9- النوع الثانوي للتخطيط يعطي أشكالا ثانوية للشكل الرئيسي وكما يلي:

-أشكال العمود الأول منه: ترسم القيم المتجاورة بشكل أعمدة أو خطوط متجاورة وبالشكل المعتاد .

- أشكال العمود الوسط: ترسم أعمدة القيم المتجاورة كعمود واحد بشكل كل قيمة منها جزء من العمود وبنفس نسبته ، فمثلا لو كانت قيم العمود الأول تمثل الأوساط الحسابية والعمود الثاني يمثل قيم الخطأ القياسي لتلك المتوسطات فان الرسم سيحتوي على جزأين الجزء الأول يمثل الوسط الحسابي والجزء الآخر يمثل قيمة الخطأ القياسي لذلك المتوسط .

- أشكال العمود الثالث: تعطي القيمتين المتجاورتين (ضمن عمودين من البيانات أو أكثر) تعطيها كعمود واحد كامل الارتفاع ويشكل كل رقم من الأرقام المتجاورة جزء من العمود ولكن بشكل نسبة مئوية .

التحليل الإحصائي لنتائج التقييم الحيوي للمبيدات

Statistical Analysis Results Of Pesticides Bioassay

إن طرائق عرض البيانات والنتائج المتحصل عليها من اختبارات التقييم الحيوي قد لا تكون كافية في كثير من الأحيان وذلك لأنها لن تتمكن من تحديد العديد من المقاييس كقيمة الجرعة أو التركيز القاتل لنسبة معينة من كائنات الاختبار LCn أو LDn وقيمة الميل Slope وحدود الثقة Confidence Limits لقيم LCn أو LDn وغيرها . ولفهم عملية التحليل الإحصائي لنتائج التقييم الحيوي يمكن إتباع المثال التالي :

في إحدى الدراسات المختبرية تم استخدام عشرة تراكيز مختلفة من مبيد الملاثيون وبواقع ثلاث مكررات لكل تركيز ، وضم كل مكرر (20) يرقة عمر ثالث من يرقات دودة الربيع الناسجة *Ocnogyna loewii* وقد استخدمت طريقة الرش الدقيق حيث عوملت أوراق نبات الفجيلة باستخدام برج بوتر وذلك بإضافة 1 مل من كل تركيز ، بعد ذلك تم نقل اليرقات إلى أواني بلاستيكية للتغذية على الأوراق المعاملة . أما معاملة المقارنة فقد عوملت بالماء فقط . أخذت النتائج بعد مرور 24 ساعة من المعاملة وحسبت نسبة القتل وكما موضحة في الجدول (5) :

الجدول (5): نتائج معاملة يرقات دودة الربيع الناسجة بمبيد الملاثيون.

التركيز %	% للقتل			متوسط % للقتل في المعاملة	متوسط % للموت في المقارنة
	المكررات				
	1	2	3		
0.1	2	3	2	2.3	0.3
0.2	8	9	9	8.6	0.6
0.3	20	22	23	21.6	0.6
0.4	47	52	49	49.3	2.3
0.5	65	63	67	65	1.7
0.6	78	76	79	77.6	0.6
0.7	86	85	88	86.3	1.5
0.8	93	94	92	94	2.3
0.9	97	95	97	97.6	3
1.0	100	100	100	100	2.3

إن النتائج المشار إليها في الجدول السابق قد تكون غير واضحة بما فيه الكفاية لتحديد العلاقة بين التراكيز ونسبة القتل إضافة إلى عدم قدرة الجدول السابق على توضيح طبيعة الاستجابة التي أظهرتها اليرقات للتراكيز المستخدمة لذلك يمكن تحليل النتائج إحصائيا لتقديمها بشكل أفضل بحيث تعطي للقارئ صورة واضحة وسريعة لطبيعة العلاقة ودرجة استجابة اليرقات للتراكيز المستخدمة . وللقيام بإجراء عملية التحليل الإحصائي ينبغي رسم خط السمية بإتباع ما يأتي :-

1- **تصحيح نسبة القتل :** ويتم ذلك باستخدام معاملة المقارنة لتحديد نسبة الأفراد التي تموت موتا طبيعيا وتقل عن 10%، ومنها يتم تصحيح نسبة القتل الحاصلة بتأثير المبيد . ويكون ذلك بتطبيق معادلة **Abbott Formula** وكما يلي :

$$\% \text{ للقتل المصححة} = \frac{\% \text{ للقتل في المعاملة} - \% \text{ للموت في المقارنة}}{100 - \% \text{ للموت في المقارنة}} \times 100$$

وبتطبيق المعادلة على الجدول السابق تكون :

$$\% \text{ للقتل المصححة للتركيز الأول } (0.1\ \%) = \frac{2.3 - 0.3}{100 - 0.3} \times 100 = 2$$

وهكذا بالنسبة لبقية التراكيز ، والتي عندها يصبح مهما لدينا % للتركيز و % للقتل المصححة وكما في الجدول (6).

الجدول (6) التراكيز ولوغارتماتها مع نسب القتل المصححة وقيم البروبيت المناظرة .

التركيز %	لوغاريتم التركيز +1	% للقتل المصححة	قيم البر وبيت التجريبية والمناظرة لنسب القتل
0.1	1-	2	2.95
0.2	0.69-	8.04	3.92
0.3	0.522-	21.12	4.19
0.4	0.397-	48.1	4.95
0.5	0.301-	64.39	5.36
0.6	0.221-	77.4	5.47
0.7	0.154-	86.09	6.08
0.8	0.096-	93.85	6.5
0.9	0.045-	97.6	6.95
1.0	صفر	100	7.34

2- تحويل قيم التراكيز المستخدمة في الدراسة إلى لوغاريتم التركيز حيث وجد أن درجة استجابة الأفراد المختبرة لمؤثر خارجي كالمبيدات تتناسب طرديا مع لوغاريتم التركيز للمبيد وليس مع التركيز نفسه ، لذلك عندما يوضع التركيز على مقياس لوغاريتمي على المحور السيني والنسبة المئوية للموت على المحور الصادي فتكون النتيجة أن المنحنى يصبح أكثر تماثلا لان مقياس التركيز قد ضغط بمعنى انه حينما يزداد التركيز من 10-100 فان لوغاريتم التركيز يتضاعف فقط .

3- تحويل نسب الموت المئوية إلى ما يقابلها من وحدات احتمال Probit وذلك باستخدام الجدول (7) لذلك فان خط السمية المرسوم بهذه الطريقة يسمى Log Dose-Probit Line خط لوغاريتم الجرعة – وحدات الاحتمال ويختصر بـ (Ld- PL) هذا في حال استخدام ورق الرسم البياني العادي أما عند استخدام ورق لوغاريتم الجرعة – وحدات الاحتمال فإننا لا نحتاج إلى الخطوات 2-3.

الجدول (7) تحويل نسب القتل إلى ما يقابلها من وحدات احتمال.

Kill	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	-	2.67	2.95	3.12	3.25	3.36	3.45	3.52	3.59	3.66
10	3.72	3.77	3.82	3.87	3.92	3.96	4.01	4.05	4.08	4.12
20	4.16	4.19	4.23	4.26	4.29	4.33	4.36	4.39	4.42	4.45
30	4.48	4.50	4.53	4.56	4.59	4.61	4.64	4.67	4.69	4.72
40	4.75	4.77	4.80	4.82	4.85	4.87	4.90	4.92	4.95	4.97
50	5.00	5.03	5.05	5.08	5.10	5.13	5.15	5.18	5.20	5.23
60	5.25	5.28	5.31	5.33	5.36	5.39	5.41	5.44	5.47	5.50
70	5.52	5.55	5.58	5.61	5.64	5.67	5.71	5.47	5.77	5.81
80	5.84	5.88	5.92	5.95	5.99	6.04	6.08	6.13	6.18	6.23
90	6.28	6.34	6.41	6.48	6.55	6.64	6.75	6.88	7.05	7.33

4- رسم خط السمية :- لرسم خط السمية يتم استخدام ورق لوغاريتم الجرعة-وحدات الاحتمال (الشكل73) حيث يلاحظ من الشكل أن المحور السيني أو محور لوغاريتم الجرعة أو التركيز مقسم إلى ثلاث دورات كل دورة تبدأ بالرقم (1) وتنتهي بالرقم (9) وعليه فانه يمكن استخدام كل دورة لرسم خط سمية لمبيد معين أي أن الورقة الواحدة تكفي لرسم ثلاثة خطوط سمية لثلاث مبيدات ، كما يمكن استخدام كل دورة لمرتبة معينة من التراكيز ابتداء من التراكيز المنخفضة صعودا إلى المرتفعة كان تحدد الدورة الأولى من اليسار للتراكيز ضمن 0.00005 والثانية للتراكيز ضمن 0.0005 والثالثة للتراكيز ضمن 0.005 وهكذا .

طرائق رسم خط السمية Methods Of Drawing Toxicity Line

أولا- الطريقة اليدوية Hand Method : وفيها يمكن رسم خط السمية بالنظر إلى توزيع النقاط المختلفة الممثلة للعلاقة بين لوغاريتم التركيز ووحدات الاحتمال أو البروبيت بحيث يمر الخط المستقيم بمعظم النقاط خاصة تلك الواقعة بين 20 -80% نسبة قتل والتي تمثل غالبية الأفراد ولها وزن اكبر في التأثير على موضع الخط المستقيم وان رسم الخط بهذه الطريقة يحتاج إلى الخبرة خاصة عندما يكون عدد التراكيز المستخدمة قليلة أو وجود فروقات كبيرة بين التراكيز المستخدمة مما يؤدي إلى تباعد النقاط في الخط المستقيم . ولانجاز عملية الرسم بهذه الطريقة يتم اخذ ورقة لوغاريتم -بروبيت وتسقط عليها قيم التراكيز أو الجرع المستخدمة في الدراسة على المحور السيني (اللوغاريتمي) والذي يقسم تبعا لوحدات ومراتب التراكيز أو الجرعات ، بحيث نجعل بداية التقسيم مساوية لبداية مراتب اقل تركيز مستخدم في المعاملة ، فلو كان اقل تركيز مستخدم في المعاملة هو 0.004 فان بداية المراتب ستكون 0.001 ويستمر بالتصاعد إلى 0.002 و 0.003 و 0,004 و 0.005 وهكذا حتى 0.009 ثم يليه 0.01 ويستمر بالتصاعد بنفس القيمة حيث يليه 0.02 و 0.03 وهكذا حتى 0.09 ثم يليه 0.1 والذي يستمر بنفس المنوال حتى 1.0 حيث ينتهي تقسيم المحور السيني ثم نسقط النسب المئوية للقتل على المحور الصادي أو مع ما يقابلها من وحدات البروبيت . ثم يتم تحديد نقاط التقاطع بين لوغاريتم التراكيز ووحدات الاحتمال على الورقة ثم نرسم خطا مستقيما يتوسط هذه النقاط ويمر بأكبر عدد ممكن منها . ولتصحيح رسم الخط يمكن إتباع إحدى الطريقتين الآتيتين :

1) طريقة المربعات الصغرى Method of Least Squares

وتعتمد هذه الطريقة على أساس أن الخط الذي يطابق النقاط أحسن مطابقة هو الخط الذي يكون مجموع مربعات انحراف النقاط عنه اصغر ما يمكن . ولتوضيح هذه الطريقة يمكن ملاحظة المثال الآتي :-

مثال:

في إحدى الدراسات تم استخدام مبيد الفيكام 50 % مسحوق قابل للبلل لمكافحة البعوض ، أخذت النتائج بعد 24 ساعة من المعاملة وتم تصحيح نسبة القتل باستخدام معادلة Abbott ووضعت النتائج في الجدول (8).

الجدول (8) تأثير مبيد الفيكام في البعوض

التراكيز%	لو التركيز (+1)	عدد الحشرات المعاملة	نسبة القتل %	نسبة القتل المصححة	وحدات الاحتمال التجريبية
0.5	0.699	58	22	17	4.05
0.75	0.875	46	30	24	4.29
1	1.00	83	57	53	5.08
2	1.30	50	92	91	6.34
3	1.477	40	100	100	7.33
المقارنة	–	50	8	–	–

عندما تكون قيمة لوغاريتم التركيز بالسالب يفضل إضافة واحد أو أي قيمة لجميع القيم المستخدمة .
وباستخدام قيم لوغاريتم التركيز وقيم البروبيت التجريبية يمكن رسم خط السمية وكما في الشكل (73) وللتأكد من دقة الرسم يتم استخدام معادلة الانحدار لاستخراج قيم البروبيت المحسوبة Calculated Probit (YC) وذلك باستخدام المعادلة التالية :-

معادلة الخط المستقيم $A= y + b(x- x^-)$ $Y=a + bx$

$Yc= y^- + b(x- x^-)$

حيث ان :

$Yc=$ قيمة البروبيت المحسوبة

$\bar{Y} = \frac{\Sigma Ye}{n}$ متوسط قيم البروبيت التجريبية

$\bar{X} = \frac{\Sigma X}{n}$ متوسط قيم لوغاريتم التركيز

$b = \frac{\Sigma X\, Ye - \frac{(\Sigma X)(\Sigma Ye)}{n}}{\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma X)^2}{n}}$ الميل

$n =$ عدد التراكيز المستخدمة

والآن باستخدام معادلة الانحدار يمكن استخراج قيمة البروبيت المحسوبة (Yc) لإعادة رسم خط السمية على أساس القيم المحسوبة للمثال السابق .

انظر جدول (9) .

جدول (9) قيم البروبيت التجريبية والمحسوبة .

لوغاريتم التركيز x	قيم البروبيت التجريبية Ye	X^2	Ye^2	XY	قيم البروبيت المحسوبة Yc
0.699	4.05	0.488	16.400	2.79	3.83
0.875	4.29	0.765	18.400	3.75	4.80
1.000	5.08	1.000	25.800	5.08	5.49
1.300	6.34	1.690	40.190	8.24	7.13
1.477	7.33	2.180	53.73	10.82	8.10
5.351	27.09	6.120	154.510	30.68	

$\bar{Y} = \frac{\Sigma Ye}{n} = \frac{27.09}{5} = 5.41$

$\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n} = \frac{5.35}{5} = 1.07$

$$b = \frac{\Sigma X\,Ye - \frac{(\Sigma X)(\Sigma Ye)}{n}}{\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma X)^2}{n}} = \frac{30.68 - \frac{(5.35)(27.091)}{5}}{6.12 - \frac{(5.35)^2}{5}} = 4.25 \quad \text{الميل}$$

والآن لحساب قيمة a تستخدم المعادلة الآتية :

$a = y - bx$

$= 5.41 - 4.25 = 1.24$

$Yc_1 = a + bx$

$= 1.24 + 4.25\ (0.699) = 3.83$ $Yc_2 = 1.24$ قيمة البروبيت المحسوبة للتركيز الأول

$4.25\ (0.875) = 4.8$

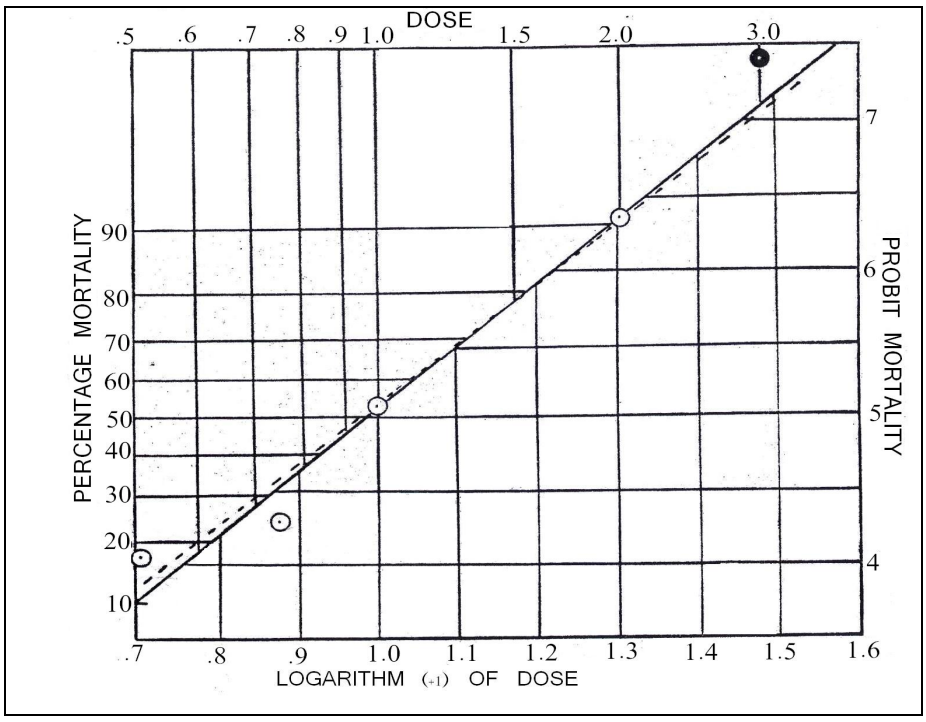
$Yc_3 = 1.24\ 4.25\ (1) = 5.49$

$Yc_4 = 1.24\ 4.25\ (1.3) = 7.13$

$Yc_5 = 1.24\ 4.25\ (1.477) = 8.1$

بعد أن يتم حساب قيم البروبيت الجديدة يتم إعادة رسم خط السمية من جديد . انظر الشكل (73).

2) طريقة اختبار الـــ (Chi^2) : ويتم إجراء هذا الاختبار أيضا للتأكد من أن خط السمية قد مر بمعظم النقاط التي تم إسقاطها لرسم خط السمية ، وتعتمد هذه الطريقة على مقارنة قيمة الـــ (Chi^2) المحسوبة مع القيمـــة الجدولية فإذا كانت اقل من الجدولية فان ذلك يدل على عدم وجود اختلاف معنوي أي أن خط الـــسمية مـــر بجميع أو معظم النقاط المرسومة أما إذا كانت قيمة الـــ (Chi^2) المحسوبة اكبر من الجدولية فان خط السمية لا يمر بمعظم النقاط وينبغي إعادة رسمه من جديد ، ثم إجراء الاختبار مرة ثانية وهكذا إلى أن يصبح خـــط السمية مارا بجميع أو معظم النقاط المرسومة وهي عملية تتطلب بعض الجهد مقارنة بالطريقة الأولى .(لاحظ المثال في طريقة Litchfield).



الشكل (73) طريقة رسم خط السمية

ثانيا– طريقة الحاسبة Computer Method :

وذلك باستخدام برنامج Probit .exe (انظر (4) في الحسابات المرتبطة بخط السمية) .

الحسابات اليدوية المرتبطة بخط السمية

Hand Calculation Associated with Toxicity Line

بعد الانتهاء من رسم خط السمية والذي يمثل العلاقة بين لوغاريتمات التراكيز المستخدمة في الدراسة وبين نسبة القتل أو ما يعادلها من وحدات البروبيت فانه يمكن إجراء حساب قيم LC_{50} أو LD_{50} وهي التركيز أو الجرعة القاتلة لـ 50% من حيوانات الاختبار ، وتحديد قيمة ميل خط السمية وحدود الثقة Confidence Limit للجرعة أو التركيز القاتل لـ 50% من حيوانات الاختبار . وفيما يلي عرض لأهم الطرائق المستعملة في إجراء هذه الحسابات :-

اولا) طريقة لتشفيلد و ويلكوكسن Litchfield and Wilcoxon Method

وتتم هذه الطريقة وفق الخطوات الآتية :

1- رسم خط السمية وكما سبق شرحه للمبيد أو المبيدات المستخدمة في الدراسة .

2- استخراج قيم التراكيز القاتلة $LC_{16}, LC_{50}, LC_{84}$.

ويتم ذلك برسم خط أفقي من كل نسبة من نسب القتل المطلوب تحديد التركيز القاتل لتلك النسبة من الأفراد بحيث تتقاطع مع خط السمية ثم رسم خط عمودي من نقطة التقاطع باتجاه المحور الصادي (محور لوغاريتم التركيز) ونقطة التقاطع مع المحور الصادي تمثل الجرعة أو التركيز القاتل لنسبة معينة من حيوانات الاختبار.

3- حساب قيمة ميل خط السمية بإتباع المعادلة الآتية :

$$Slope = \frac{LC_{84} / LC_{50} + LC_{50} / LC_{16}}{2}$$

4- حساب قيمة (N) والتي تمثل عدد الأفراد أو حيوانات الاختبار المستخدمة في المكرر الواحد مضروبا بعدد التراكيز المحصورة بين قيمتي التراكيز القاتلة LC_{16} , LC_{84} .

5- حساب عامل التركيز القاتل لـ 50% (FLC_{50}) Factor LC_{50}

باستخدام المعادلة الآتية :

$$FLC_{50} = (Slope)^{2.77/\sqrt{N}}$$

6- حساب حدود الثقة للـ LC_{50} باستخدام المعادلات الآتية :

الحدود العليا upper Limit = قيمة LC_{50} x عامل LC_{50}

الحدود الدنيا Lower Limit = قيمة LC_{50} ÷ عامل LC_{50}

مثال :

في تجربة لدراسة تأثير مبيد النوكوز على خنفساء الطحين الصدئية تم استخدام خمسة تراكيز مختلفة من المبيد وبواقع ثلاثة مكررات لكل تركيز وضم كل مكرر ثمانية حشرات بالغة . تم وضع 1 غم من الطحين لكل مكرر واستخدم برج بوتر لمعاملة الطحين بإضافة 1 مل من كل تركيز ولكل مكرر . أخذت النتائج بعد مرور 24 ساعة من المعاملة وتم تصحيح نسبة القتل باستخدام معادلة ابوت وكانت النتائج كما يلي :

التركيز : 0.0625 ، 0.125 ، 0.25 ، 0.5 ، 1.0

%للقتل : 12 ، 49 ، 68 ، 88 ، 99.5

المطلوب :

1- تحديد قيم $LC_{16}, LC_{50}, LC_{84}$.

2- حساب قيمة الميل لخط السمية .

3- حساب حدود الثقة للـ LD_{50} والميل.

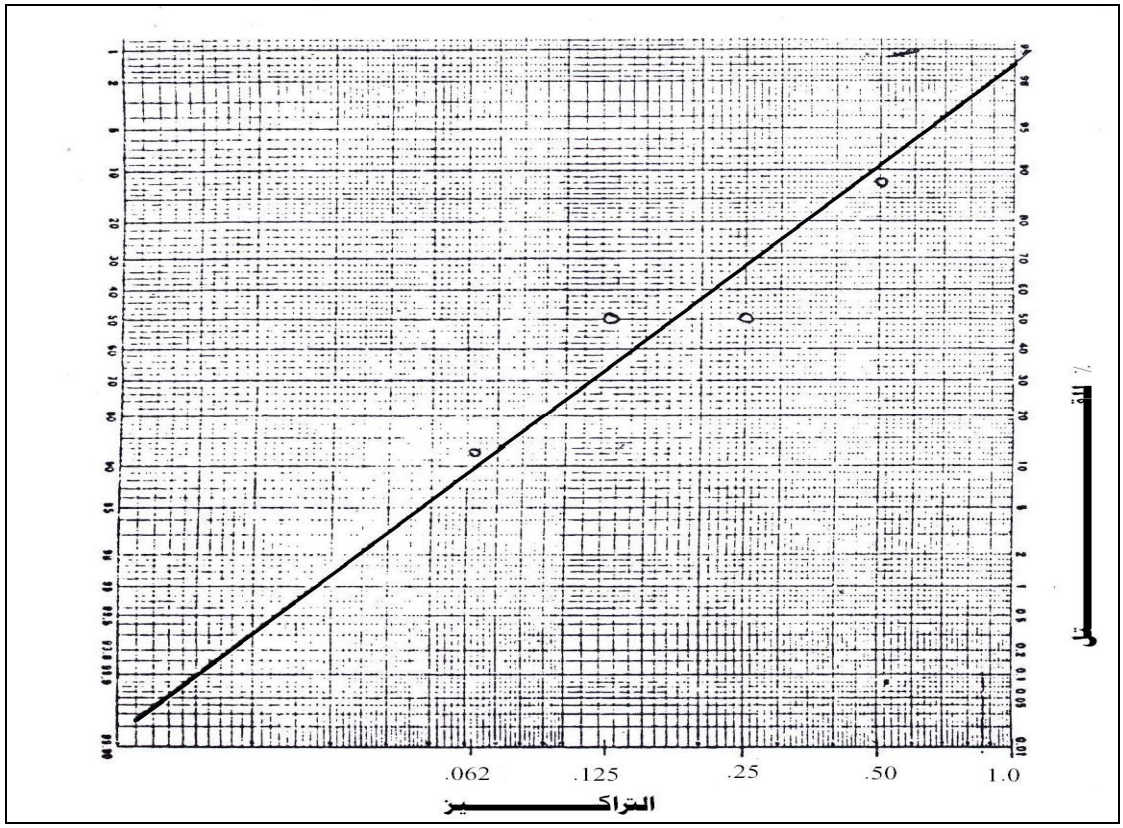
الحل :

1- يتم رسم خط السمية لمبيد النوكوز وكما سبق شرحه ،انظر الشكل (74).

2- يتم التأكد من سلامة رسم خط السمية باستخدام طريقة الـ (Chi^2) . وحسب ما يأتي :

أ- تحديد نسبة القتل المتوقعة لكل تركيز من التراكيز المستخدمة في التجربة.

ب- حساب الفرق بين قيم نسب القتل المشاهدة والمتوقعة وكما في الجدول (10).



الشكل (74) خط السمية لمبيد النوكوز

ت- يتم حساب قيمة الـ(Chi^2) لكل تركيز باستخدام المعادلة الآتية :

$$chi^2 = \frac{(O-E)^2}{E}$$

حيث أن :

O = Observed نسبة القتل الملاحظة أو التجريبية .

E = Expected نسبة القتل المتوقعة .

إذا قيمة الـChi^2 للتركيز الأول = $(12-11)^2$ / 11 = 0.09

وهكذا لبقية التراكيز (انظر الجدول أعلاه).

ث- تجمع قيم الارتباط للـ Chi^2 ثم تضرب بمعدل عدد الحيوانات المستخدمة في التجربة وذلك بقسمة مجموع الحيوانات في الاختبار على قيمة K وهي عدد التراكيز المستخدمة في الدراسة وحاصل الضرب يمثل قيمة الـ Chi^2 المحسوبة لخط السمية .

وفي مثالنا نجد أن مجموع الحشرات المستخدمة في الاختبار = 120

عدد الحشرات المستخدمة = 120 / k = 5/120 = 24 حشرة .

جـ- يتم استخراج قيم الـ Chi^2 الجدولية من الجدول بعد معرفة درجات الحرية والتي تحسب كما ياتي :

$N = k - 2$

$N = 5 - 2 = 3$

إن قيمة الـChi^2 الجدولية = 7.82 وهي اكبر من القيمة المحسوبة 5.71 . إذا لا يوجد اختلاف معنوي بين خط السمية والنقاط المار بها .

الجدول (10) نسب القتل المشاهدة والمتوقعة وقيم الـ(Chi^2) .

التراكيز Concentrations	نسبة القتل المشاهدة % Observed	نسبة القتل المتوقعة % Expected	الفرق بين نسبة القتل المشاهد والمتوقع O-E	قيمة الـ Chi^2
0.0625	12	11	1	0.09
0.125	49	47	2	0.08
0.25	68	70	2	0.05
0.5	88	89.5	1.5	0.02
1.0	99.5	98.6	0.9	0.0008
				0.238

3- حساب قيم الجرعات القاتلة $LC_{16}, LC_{50}, LC_{84}$.
وكما سبق شرحه حيث كانت :

$LC_{16=}$ 0.080
LC_{50} = 0.175
LC_{84} = 0.390

4- حساب قيمة الميل :

$$S= \frac{\frac{0.390}{0.175}+\frac{0.175}{0.080}}{2} = 2.2$$

5- استخراج قيمة الـ N وهي عدد الحشرات في كل مكرر مضروبا بعدد التراكيز المحصورة بين قيمتي LC_{16} و LC_{84} وهي :
8 x 2 = 16 انظر الشكل (74).
6- حساب قيمة عامل الـ LD_{50}

$$FLC_{50} = (Slope)^{2.77/\sqrt{N}}$$

$$FLC_{50} = (2.2)^{2.77/\sqrt{16}} = 1.72$$

7- حساب حدود الثقة للـLD_{50} وكما يأتي :

Upper Limit = LD_{50} x FLD_{50} = 0.175 x 1.72= 0.3
Lower Limit = LD_{50} / FLD_{50}= 0.175 /1.72 = 0.1

مثال :

في دراسة مختبريه اختبر تأثير مبيدين على سرعة النمو الميسيليومي هما البنليت 50% و الدايثين م – 45 (80%) وبالتركيزين 2 ، 4 غم من كل مبيد لكل لتر من الوسط الغذائي (أكار البطاطا و الدكستروز) . مزجت تراكيز المبيدات المختلفة مع الوسط الغذائي قبل تصلبه ، ثم صبت في أطباق بتري ، أما أطباق المقارنة فقد احتوت الوسط الغذائي فقط . لقحت الأطباق بقرص قطره 4 ملم يحوي النمو الفطري، ثم حضنت الأطباق على درجة حرارة 25 ْم ، سجل معدل قطر المستعمرة لكل طبق بعد 6 أيام من الزرع . وكانت النتائج كما يلي (الجدول 12) :

الجدول (11) قيم مربع كاي Chi_2 الجدولية

Probability Of Obtaining a Value as Large or Larger								
Degrees Of Freedum	0.99	0.95	0.90	0.5	0.1	0.05	0.01	0.001
1	0	0.004	0.016	0.455	2.706	3.84	6.64	10.83
2	0.02	0.103	0.211	1.39	4.605	5.99	9.21	13.82
3	0.115	0.352	0.584	2.37	6.251	7.82	11.35	16.27
4	0.297	0.711	1.064	3.36	7.779	9.49	13.28	18.47
5	0.554	1.145	1.61	4.35	9.236	11.07	15.09	20.52
6	0.872	1.635	2.204	5.35	10.645	12.59	16.81	22.46
7	1.239	2.167	2.833	6.35	12.017	14.07	18.48	24.32
8	1.646	2.733	3.49	7.34	13.362	15.51	20.09	26.13
9	2.088	3.325	4.168	8.34	14.684	16.92	21.67	27.88
10	2.558	3.94	4.865	9.34	15.987	18.31	23.21	29.59
11	3.05	4.58	5.578	10.3	17.275	19.68	24.73	31.26
12	3.57	5.23	6.304	11.3	18.549	21.03	26.22	32.91
13	4.11	5.89	7.042	12.3	19.812	22.36	27.69	34.53
14	4.66	6.57	7.79	13.3	21.064	23.69	29.14	36.12
15	5.23	7.26	8.547	14.3	22.307	25	30.58	37.7
16	5.81	7.96	9.312	15.3	23.542	26.3	32	39.25
17	6.41	8.67	10.085	16.3	24.769	27.59	33.41	40.79
18	7.02	9.39	10.865	17.3	25.989	28.87	34.81	42.31
19	7.63	10.12	11.651	18.3	27.204	30.14	36.19	43.82
20	8.26	10.85	12.443	19.3	28.412	31.41	37.57	45.32
21	8.9	11.59	13.24	20.3	29.615	32.67	38.93	46.8
22	9.54	12.34	14.041	21.3	30.813	33.92	40.29	48.27
23	10.2	13.09	14.848	22.3	32.007	35.17	41.64	49.73
24	10.86	13.85	15.659	23.3	33.196	36.42	42.98	51.18
25	11.52	14.61	16.473	24.3	34.382	37.65	44.31	52.62
26	12.2	15.38	17.292	25.3	35.563	38.89	45.64	54.05
27	12.88	16.15	18.114	26.3	36.741	40.11	46.96	55.48
28	13.57	16.93	18.939	27.3	37.916	41.34	48.28	56.89
29	14.26	17.71	19.768	28.3	39.087	42.56	49.59	58.3
30	14.95	18.49	20.599	29.3	40.256	43.77	50.89	59.7

الجدول (12) : تأثير بعض مبيدات الفطريات على النمو الميسيليومي للفطر ***Alternaria atrans*** .

المبيد	تراكيز المبيدات %	متوسط قطر المستعمرة (ملم)
بنليت	0.2	4.67
	0.4	1.33
دايثين م – 45	0.2	16.34
	0.4	6.34
مقارنة	*0.0*	62.33

والمطلوب لكل مبيد حساب :

- IC50 .
- الميل .
- حدود الثقة .
- السمية النسبية للمبيدات .

الحل :

- نحسب % لنمو الفطر ولكل تركيز من :

% للنمو=متوسط قطر المستعمرة المعاملة بالمبيد x 100/ متوسط قطر مستعمرة المقارنة

للبنليت 0.2 % = 4.67 x 100 / 62.33 =7.49 %

وهكذا لبقية التراكيز .

نحسب % للتثبيط لكل تركيز من :

% للتثبيط = 100 – % للنمو

للبنليت 0.2 % = 100 – 7.49 = 92.51 %.

وهكذا بالنسبة لبقية التراكيز ، حيث نحصل على الجدول التالي :

الجدول (13) النسبة المئوية لتثبيط النمو الفطري من قبل مبيدي البنليت دايثين م – 45 .

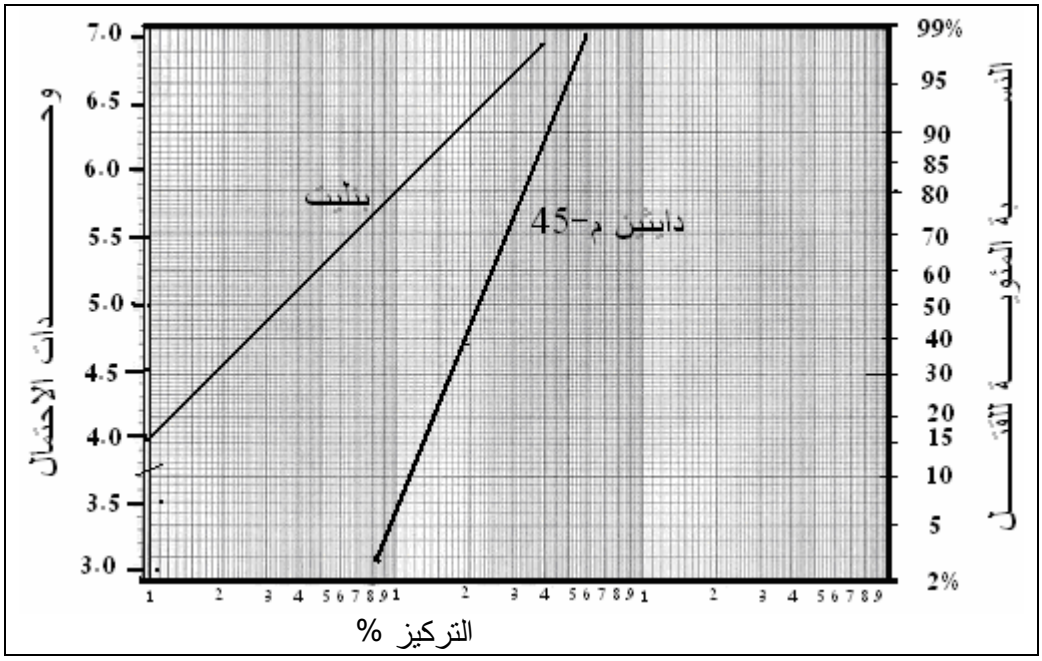
المبيد	تركيز المبيد %	% لنمو الفطر	% لتثبيط النمو الفطري
بنليت	0.2	7.49	92.51
	0.4	2.13	97.87
دايثين م–45	0.2	26.21	73.79
	0.4	10.17	89.83

ومنه نرسم خط التثبيط (الشكل 75) حيث نجد أن :

قيمة IC50 لمبيد البنليت = 0.008 % .

قيمة IC50 لمبيد دايثين م–45 = 0.09 % .

ثم نحسب الميل ، حدود الثقة والسمية النسبية للمبيدات كما ورد في تحليل التقييم الحيوي للمبيدات في الحشرات ، حيث أن % لتثبيط النمو الفطري في الفطريات تقابل % للقتل للحشرات عند أجراء تلك الحسابات .



الشكل (75) : خط التركيز – التثبيط لبعض مبيدات الفطريات على النمو الميسيليومي للفطر *Alternaria atrans*

مساوئ استخدام طريقة Litchfield & Wilcoxon

The disadvantages of Litchfield & Wilcoxon Method

لهذه الطريقة بعض المساوئ منها ما يأتي :

1- تعطي قيمة للميل اكبر بكثير من القيمة الحقيقية .

2- حدود الثقة فيها غير صحيحة ، لأنه يفترض في حدود الثقة عند حسابها أن يكون هنالك قيمتين هما الحد الأدنى Lower limit والحد الأعلى Upper limit ويفترض دائما أن تكون قيمة الحد الأعلى اكبر من قيمة الحد الأدنى بما يساوي ضعف قيمة الخطأ القياسي Standard error .

أن هذه الطريقة تحسب حدود الثقة من :

Upper limit = Original LD50 x F

Lower limit = Original LD50 / F

حيث أن F هي عامل الجرعة.

إلا أن الملاحظ في هذه الطريقة أن قيمة عامل الجرعة تخضع لثلاث احتمالات هي:

أ- احتمال أن تكون قيمة عامل الجرعة اكبر من (1) وعند ذلك ستكون قيمة الحد الأعلى فعلا اكبر من قيمة الحد الأدنى .

ب- احتمال أن تكون قيمة عامل الجرعة تساوي (1) وعند ذلك ستلغى الفروقات بين قيمتي الحدين الأعلى والأدنى إذ ستكون قيمتيهما واحدة ومساوية لقيمة LD50 . وهذا خطأ لان قيمة الخطأ القياسي لم يعد لها قيمة بل وكأن الخطأ قد انعدم وان ظروف التجربة مثالية جدا وفي كل شيء ، وهذا غير ممكن في التجارب التي تجري على الكائنات الحية بسبب وجود الاختلافات الفردية المعروفة .

ت- احتمال أن تكون قيمة عامل الجرعة اقل من الواحد (كسر) وعندها ستصبح قيمة الحد الأدنى اكبر من قيمة الحد الأعلى . وهذا غير صحيح إطلاقا ، إذ كلما صغرت قيمة الكسر (أي قل الخطأ القياسي) كلما كان الفرق المعكوس (بين قيمة الحد الأعلى وقيمة الحد الأدنى) اكبر .

إن الذي يحدد قيمة عامل الجرعة هو عدد الوحدات التجريبية المستخدمة في التجربة ، فكلما كان العدد قليلا كان الخطأ القياسي اكبر وبالتالي ستكون قيمة عامل الجرعة اكبر (يزيد عن الواحد) لذا يصبح الحد الأعلى اكبر من الحد الأدنى ، في حين عندما يزيد عدد الوحدات التجريبية فان الخطأ القياسي سيقل إلى الحد الذي يجعل عامل الجرعة اقل من الواحد مما سيعكس العلاقة حيث يصبح الحد الأدنى اكبر من الحد الأعلى . وللمزيد من التفاصيل راجع (جرجيس ، سالم جميل و عبد الرزاق يونس الجبوري: دراسة مقارنة لأهم طريقتين من طرائق تقويم سمية المبيدات).

ثانيا)طريقة فني Finney Method

وهي من أدق الطرائق المستخدمة في رسم خطوط السمية وحساب الجرعات أو التراكيز النصفية القاتلة والميل وحدود الثقة للجرعات .وتتم وفق الخطوات الآتية:

1- رسم خط السمية بإتباع إحدى طرائق رسم خط السمية .

2- تحديد قيمة LC_{50} أو LD_{50} وكما تم شرحها في طريقة Litchfield and Wilcoxon

3- – حساب قيمة الميل Slope (s) وهو عبارة عن ظل زاوية الخط .

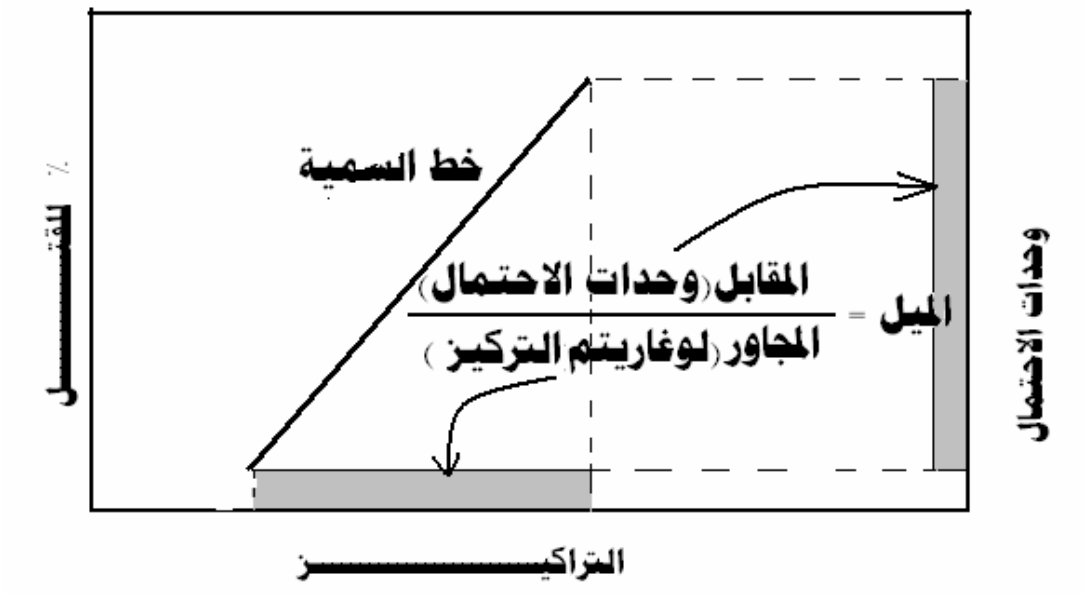
وظل الزاوية = المقابل / المجاور . وفي حالة خط السمية فان المقابل يمثل وحدات الاحتمال بينما المجاور يمثل لوغاريتم التركيز .الشكل (75).

وعلى هذا الأساس فان :

الميل (s) = عدد وحدات الاحتمال ÷ الفرق في لوغاريتم التراكيز .

ولسهولة إيجاد قيمة الميل أو وحدات الاحتمال فانه يمكن اخذ قيمة الـ LD50 أو LC50 كمرجع وبالتالي فان الميل في هذه الحالة يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية، آخذا في الاعتبار أن وحدات الاحتمال المقابلة للـ LC50=5.

Slope = (probits – 5)/(Log dose – Log LD50)



الشكل (75) كيفية تحديد مكونات الميل.

4- حساب حدود الثقة للـ LC_{50} باستخدام المعادلة الآتية :

Confidence Limits= $LC_{50} \pm$ Standard Error x Distribution Of t.

حدود الثقة = قيمة التركيز النصفي $\pm$ الخطأ القياسي x انتشار t .

وعليه فان حساب حدود الثقة يتطلب تحديد ما يأتي :

أ) تحديد قيمة المكافئ ألوزني لبروبيت القتل (W) ويتم الحصول عليه من الجدول (16).

ب) حساب الخطأ القياسي التقريبي Sm وفق المعادلة الآتية :

Sm= 1/b / SQR ε n w

حيث أن : S = الميل

SQR ε n w = الجذر التربيعي لمجموع قيم المكافئ الوزني (W) x عدد الحشرات (n)

ت) حساب الخطأ القياسي من المعادلة الآتية :

S.E.= LC_{50} x $Loge^{10}$ x Sm

حيث ان $Loge^{10}$ = لوغاريتم مجموع الحشرات المعاملة بتراكيز المبيد المختلفة .

ث) أيجاد قيمة انتشار (t) باستخدام الجدول (14) عند :

درجات الحرية = عدد التراكيز x عدد حيوانات الاختبار لكل تركيز -1

عند مستوى احتمال 5% أو 1% وحسب طبيعة الدراسة.

5- حساب الحد الأدنى والأعلى لحدود الثقة وكما يأتي :

الحد الأعلى = قيمة LC_{50} + S.E x قيمة t .

الحد الأدنى = قيمة LC_{50} - S.E x قيمة t .

ولتوضيح هذه الطريقة بشكل أفضل يمكن ملاحظة المثال التالي:

مثال:

في دراسة مختبريه لتقييم كفاءة عشرة تراكيز مختلفة من مبيد الملاثيون في يرقات العمر الثالث لدودة الربيع الناسجة *Ocnogyna loewii* تم استخدام ثلاث مكررات لكل تركيز وضم المكرر الواحد 20 يرقة ، وقد استخدمت طريقة الرش الدقيق حيث عوملت أوراق نبات الفجيلة باستخدام برج بوتر وذلك بإضافة 1 مل من كل تركيز ، بعد ذلك تم نقل اليرقات إلى أواني بلاستيكية للتغذية على الأوراق المعاملة . أما معاملة المقارنة فقد عوملت بالماء فقط . أخذت النتائج بعد مرور 24 ساعة من المعاملة.

ارسم خط السمية واحسب قيمة LC50 لمبيد الملاثيون والميل وحدود الثقة باستخدام طريقة Finney .

جدول (14) : قيم انتشار T

DEGREES OF FREEDOM	PROBABILITY								
	.90	.70	.50	.30	.10	.05	.02	.01	.001
1	.16	.51	1.0	1.96	6.31	12.7	31.8	63.7	637.0
2	.14	.44	.82	1.39	2.92	4.30	6.96	9.93	31.6
3	.14	.42	.76	1.25	2.35	3.18	4.54	5.84	12.9
4	.13	.41	.74	1.19	2.13	2.78	3.75	4.60	8.61
5	.13	.41	.73	1.16	2.02	2.57	3.36	4.03	6.86
6	.13	.40	.72	1.13	1.94	2.45	3.14	3.71	5.96
7	.13	.40	.71	1.12	1.90	2.36	3.00	3.50	5.40
8	.13	.40	.71	1.11	1.86	2.31	2.90	3.36	5.04
9	.13	.40	.70	1.10	1.83	2.26	2.82	3.25	4.78
10	.13	.40	.70	1.09	1.81	2.23	2.76	3.17	4.59
12	.13	.40	.70	1.08	1.78	2.18	2.68	3.06	4.32
14	.13	.39	.69	1.08	1.78	2.14	2.62	2.98	4.14
16	.13	.39	.69	1.07	1.75	2.12	2.58	2.92	4.02
18	.13	.39	.69	1.07	1.73	2.10	2.55	2.88	3.92
20	.13	.39	.69	1.06	1.72	2.09	2.53	2.84	3.85
22	.13	.39	.69	1.06	1.72	2.07	2.51	2.82	3.79
24	.13	.39	.68	1.06	1.71	2.06	2.49	2.80	3.74
26	.13	.39	.68	1.06	1.71	2.06	2.48	2.78	3.71
28	.13	.39	.68	1.06	1.70	2.05	2.47	2.76	3.67
30	.13	.39	.68	1.06	1.70	2.04	2.46	2.75	3.65
40	.13	.39	.68	1.05	1.68	2.02	2.42	2.70	3.55
60	.13	.39	.68	1.05	1.67	2.00	2.39	2.66	3.46
120	.13	.39	.68	1.04	1.66	1.96	2.36	2.62	3.37
&	.12	.38	.67	1.03	1.64	1.960	2.326	2.576	3.29

الحل:

1- تصحيح نسب القتل وتحويل التراكيز إلى لوغاريتم التركيز ونسبة القتل المصححة إلى وحدات البروبيت وذلك وفق ما يلي:

أ- تصحيح نسبة القتل باستخدام معادلة ابوت وكما سبق الإشارة إليها .

ب- تحويل نسب القتل المصححة إلى وحدات البروبيت باستخدام جدول تحويل نسب القتل إلى ما يقابلها من وحدات احتمال أو بروبيت .

ت- تحويل قيم التراكيز إلى لوغاريتم التركيز باستخدام جدول اللوغاريتم أو الحاسبة .

وكما في الجدول (15).

2- رسم خط السمية باستخدام ورق لوغاريتم التركيز – وحدات البروبيت وذلك بتحديد نقاط تقاطع التراكيز أو الجرع مع نسبة القتل ثم نرسم خطا مستقيما يتوسط هذه النقاط ويمر بأكبر عدد منها وللتأكد من صحة ودقة رسم خط السمية يمكن استخدام طريقة المربعات الصغرى ويفضل إجراء الحسابات باستخدام قيم لوغاريتم التراكيز الموجبة وذلك بإضافة رقم ثابت لجميع التراكيز .

3- تحديد الميل Slop وقيمة LC_{50} : ولسهولة إيجاد قيمة الميل فانه يمكن اعتبار قيمة LC_{50} كمرجع وبالتالي يمكن التعبير عن الميل بالمعادلة :

$$Slope = (Probits\ -5\ ) / Log\ Con\ - Log\ LC_{50}\ )$$

ولتطبيق المعادلة السابقة لابد من تحديد قيمة LC_{50} ويتم ذلك بمد خط مستقيم أفقي موازي للمحور السيني من نسبة القتل 50% على محور نسبة القتل باتجاه خط السمية ، ثم من نقطة تقاطعه مع خط السمية نمد مستقيما عموديا نحو الأسفل باتجاه المحور الصادي حيث تمثل نقطة تقاطعه مع المحور الصادي قيمة LC_{50} . وعليه فان قيمة LC_{50} في هذا المثال = 0.41% .

وبذلك فان قيمة الميل ستكون :

$$\text{الميل} = \frac{\text{وحدات البروبيت لاعلى نسبة قتل} - \text{وحدات الاحتمال للـ } LC_{50}}{\text{لوغاريتم اعلى تركيز} - \text{لوغاريتم تركيز } LC_{50}}$$

$$= \frac{5 - 7}{(0.3872) - 1-} = \frac{2}{0.613} = 3.26 \quad \text{قيمة الميل}$$

4- استخدام طريقة المربعات الصغرى للتأكد من دقة رسم خط السمية : تعتمد هذه الطريقة على أساس أن الخط الذي يطابق النقاط أحسن مطابقة هو الخط الذي يكون مجموع مربعات انحراف النقاط عنه اصغر ما يمكن .

الجدول (15) التراكيز ولوغاريتماتها ومتوسط نسب القتل المصححة وقيم البروبيت المتوقعة والمناظرة لنسب القتل .

التركيز %	لوغاريتم التركيز	لوغاريتم التركيز (+1)	متوسط % للقتل في المقارنة	متوسط % للقتل في المعاملة	متوسط % للقتل المصححة	وحدات البروبيت التجريبية المناظرة لنسب القتل المصححة (Yc)
0.1	1-	0	0.3	2.3	2	2.95
0.2	0.698-	0.302	0.6	8.6	8.04	3.59
0.3	0.522-	0.478	0.6	21.6	21.12	4.19
0.4	0.397 -	0.603	2.3	49.3	48.1	4.95
0.5	0.301 -	0.699	1.7	65	64.39	5.36
0.6	0.221 -	0.779	0.6	77.6	77.4	5.47
0.7	0.154 -	0.846	1.5	86.3	86.09	6.08
0.8	0.096 -	0.904	2.3	94	93.85	6.5
0.9	0.045 -	0.955	3	97.6	97.6	6.95
1.0	صفر	1	2.3	100	100	7.34
	3.434 -	6.565				53.61

تتم هذه الطريقة باستخدام معادلة الانحدار لاستخراج قيم البروبيت المحسوبة وكما يأتي :

$$\bar{Y} = a + b\bar{x}$$

حيث أن : متوسط قيم البروبيت

$$\bar{Y} = \frac{\Sigma Y}{n} = \frac{53.61}{10} = (5.361)$$

.a = Constant = ثابت

متوسط قيم لوغاريتم التركيز =

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n} = \frac{3.434-}{10} = -(0.343-)$$

.b= Slop = 3.8

وللحصول على قيمة a في معادلة الانحدار

$$\bar{Y} = a + b\bar{x}$$

وبتطبيق القيم في المعادلة نحصل على:

$$5.361 = a + 3.8 \times (0.343-)$$

$$-a = 5.361 - 1.303 = 4.058$$

وبذلك تصبح معادلة الانحدار كما يلي :

$$\bar{Y} = 4.058 + 5.49\ \bar{x}$$

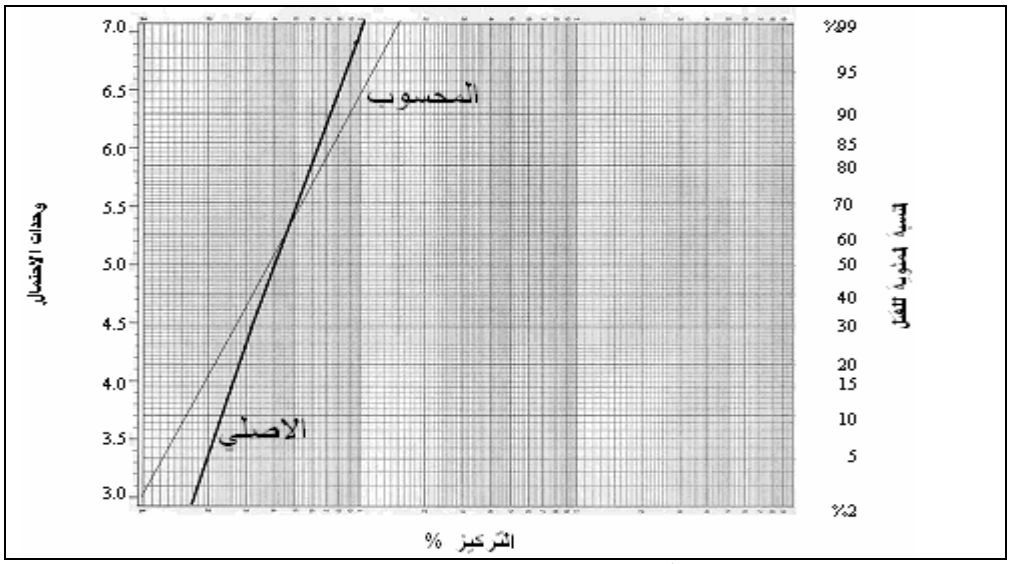
حيث يتم تطبيق هذه المعادلة على قيمة البروبيت التجـــريبية (ye) Experimental probit لنحصل على قيمة البروبيت المحسوبة (yc) Calculated Probit وكما يلي:

$YC_1 = 4.06 \times 3.26 \times (0) = 4.06$
$YC_2 = 4.06 \times 3.26 \times (0.302) = 5.04$
$YC_3 = 4.06 \times 3.26 \times (0.478) = 5.62$
$YC_4 = 4.06 \times 3.26 \times (0.603) = 6.02$
$YC_5 = 4.06 \times 3.26 \times (0.699) = 6.39$
$YC_6 = 4.06 \times 3.26 \times (0.779) = 6.59$
$YC_7 = 4.06 \times 3.26 \times (0.846) = 6.82$
$YC_8 = 4.06 \times 3.26 \times (0.904) = 7.00$
$YC_9 = 4.06 \times 3.26 \times (0.955) = 7.17$

بعد أن تم استخراج قيم البروبيت المحسوبة تم إعادة رسم خط السمية من جديد وإيجاد القـــيم النهائيـــة للميل والـــ LC50 .

حيث بلغت للميل = $7.17 - 5 / 1- 0.4202 = 3.74$

وقيمة LC50 =0.38 % (الشكل 76)



الشكل (76) :خط لوج – آ الأصلي والمحسوب بطريقة المربعات الصغرى .

لإيجاد حدود الثقة لـــ LC50 لابد من أيجاد قيم المكافئ (W) لقيم البروبيت المحسوبة وذلك باستخدام الجدول (16):

الجدول (16) : المكافئ الوزني لقيم البروبيت .

Y	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.005	0.006	0.008	0.011
2	0.015	0.019	0.025	0.031	0.040	0.050	0.062	0.076	0.092	0.110
3	0.131	0.154	0.180	0.208	0.238	0.269	0.302	0.336	0.370	0.405
4	0.439	0.471	0.503	0.532	0.558	0.581	0.601	0.616	0.627	0.634
5	0.637	0.634	0.627	0.616	0.601	0.581	0.558	0.532	0.503	0.471
6	0.439	0.405	0.370	0.336	0.302	0.269	0.238	0.208	0.180	0.154
7	0.131	0.110	0.092	0.076	0.002	0.050	0.040	0.031	0.025	0.019
8	0.015	0.011	0.008	0.006	0.005	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001

ولإيجاد حدود الثقة للتركيز القاتل لـــ 50% LC_{50} نرتب الجدول الآتي:

جدول (17) مكونات حساب حدود الثقة

لوغاريتم التركيز(x)	عـــــدد الحشرات لكـــــل تركيز(n)	وحدات البروبيت التجريبيـــة (ye)	وحدات البروبيت المحـــسوبة (yc)	مكـــــافئ البروبيـــت المحـــسوبة (W)	المكـــافئ x عـــــدد الحشرات (N x W)
1-	60	2.95	4.06	0.471	28.26
0.698-	60	3.95	5.04	0.634	38.04
0.522-	60	4.19	5.62	0.558	33.48
0.397-	60	4.95	6.02	0.439	26.34
0.301-	60	5.33	6.39	0.302	18.12
0.221-	60	5.47	6.59	0.238	14.28
0.154-	60	6.08	6.82	0.180	10.8
0.096-	60	6.48	7.0	0.131	7.86
0.045-	60	6.88	7.17	0.092	5.53
صفر	60	7.33	7.33	0.076	4.56

ثم نحسب الخطأ القياسي التقريبي Sm من المعادلة الآتية :
الخطأ القياسي التقريبي = 1/ الميل / الجذر ألتربيعي لمجموع قيم المكافئ ألوزني x عدد الحشرات في المعاملة.

$$Sm = 1/b \;/\; SQR\ \varepsilon n w$$

حيث أن :
b= الميل
SQR = الجذر ألتربيعي
N = عدد الحشرات في المعاملة في المثال الحالي (20 x 30)
W = المكافئ ألوزني لقيم البروبيت المحسوبة .

$$Sm = \frac{3.74/1}{\sqrt{4.56 + 5.52 + 7.86 + 10.8 + 14.28 + 18.12 + 26.34 + 33.48 + 38.04 + 28.26}}$$

= 0.019

ثم نحسب الخطأ القياسي (S.E) Standard Error باستخدام المعادلة الآتية :
الخطأ القياسي = قيمة LC50 x لوغاريتم مجموع الحشرات المعاملة بتراكيز المبيد x الخطأ القياسي التقريبي

$$\mathbf{S.E = LC50 \ x \ Log\, e^{10} \ x \ Sm}$$

حيث أن :
Log e10 = لوغاريتم مجموع الحشرات المعاملة بتراكيز المبيد وفي المثال الحالي
=60 x 10 تراكيز = 600 حشرة .

$$S.E = 0.38 \ x \ 2.77 \ x \ 0.019 = 0.0199$$

ولحساب حدود الثقة لـ LC50 لابد من تحديد قيمة انتشار (t) باستخدام الجدول (15) الخاص بقيم انتشار (t) باستخدام درجات الحرية ، حيث أن :
عدد درجات الحرية = عدد التراكيز x (عدد اليرقات لكل تركيز – 1)
عند مستوى المعنوية 0.05 أو 0.01
عدد درجات الحرية = 10 x 59 =590
وعليه فان قيمة انتشار (t) من الجدول عند درجات حرية 590 عند مستوى معنوية 0.05 = 1.96
ولحساب حدود الثقة العليا والدنيا يمكن إتباع ما يأتي:
الحد الأعلى للثقة = LC50 + الخطأ القياسي x قيمة انتشار (t) .
= 0.38 + 0.019 x 1.96 = 0.78
الحد الأدنى للثقة = LC50 – الخطأ القياسي x قيمة انتشار (t) .
= 0.38 – 0.019 x 1.9 =0.70

ثالثا– طريقة بيرنز وكيربر Behrens and Karrber:

وتجري بإعطاء جرعات متدرجة من الدواء لمجموعات من حيوانات التجارب على أن يراعى ما يأتي :
1– أن يكون الفرق بين الجرعات المتتالية ثابتا .
2– أن تحدد اكبر جرعة لا تحدث وفيات خلال 24 ساعة .
3– أن تحدد اقل جرعة تحدث وفاة جميع أفراد المجموعة خلال 24 ساعة ثم تحدد الجرعة النصفية القاتلة (من جدول 18) حسب القاعدة التالية :

$$\text{الجرعة النصفية القاتلة LC50} = \frac{\text{أ} - \text{ب}}{\text{عدد حيوانات كل مجموعة}}$$

حيث ان :

أ = اقل جرعة تبدأ بقتل كل حيوانات المجموعة

ب = مجموع (الفرق بين الجرعات x متوسط الوفيات في مجموعتين متتاليتين)

الجدول (18) تعيين الجرعة المميتة الوسطية بطريقة بيرنز و كيربر

رقم المجموعة	الجرعة من وزن الجسم ملغم/كغم	عدد الحيوانات	عدد الوفيات خلال 24 ساعة	(آ) الفرق بين الجرعات	متوسط الوفيات في كل مجموعتين متتاليتين	آ x ب	مجموع (آ x ب)
1	10	10	-	5			
2	15	10	4	5	2=2/(4+ صفر)	10=2 x5	
3	20	10	7	5	5.5 =2/(7+4)	5 27.5=5.5x	
4	25	10	9	5	8=2/(9+7)	40=8 x5	
5	30	10	10	5	9.5=2/(10+9)	5 47.5=9.5x	125

ويوضح المثال التالي طريقة تطبيق هذه القاعدة :

حقنت جرعات متدرجة من دواء ما بالعضل في مجموعات من الجرذان وكان الفرق بين كل جرعة وأخرى خمس ملغرامات وحددت اكبر جرعة لا تحدث وفيات واقل جرعة تبدأ بقتل جميع حيوانات المجموعة خلال 24 ساعة وسجلت النتائج في الجدول السابق .

من النتائج حددت الجرعة المميتة الوسطية كما يلي :

الجرعة المميتة الوسطية = 30 - (125 / 10) = 17.5 ملغرام / كيلو .

الحسابات المرتبطة بخط السمية باستخدام الحاسبة

Computer Calculation Associated With Toxicity Line

حيث يمكن تحليل نتائج اختبارات السمية باستخدام برنامج Probit.exe والذي يمكنك الحصول عليه من الانترنيت تحت نفس الاسم .يتكون البرنامج من ثلاث ملفات هي :

2- Probit.exe: وهو الملف الخاص بالتحليل الإحصائي للسمية حسب طريقة Finney.

3- Read me – p.1st: وهو دليل المستعمل للبرنامج في نظام ASC11 text format

3- Read me –p.wps: وهو دليل المستعمل في نظامword perfect 5.1 format.

ولتنصيب البرنامج ، ينقل من الانترنيت إلى قرص ثم يحمل على الحاسبة في نظام Dos وذلك في ملف Directory باسم probit ، ويتم استدعاءه من القرص المرن أو من القرص الصلب ، كما يمكن تشغيله بنظام windows.

يتم إدخال البيانات من خلال لوحة المفاتيح ، علما بان البرنامج لا يخزن البيانات عدا النتائج ، ويشترط في البيانات التي يتقبلها البرنامج ما يلي :

- عدد التراكيز يجب أن لا يقل عن 3 ولا يزيد عن 20 تركيزا .
- يتم إدخال التراكيز ابتداء بأقل تركيز صعودا .

ولكي ندخل البيانات ونشغل البرنامج نتبع ما يلي (في نظام Dos وعندما يكون الملف في القرص A مثلا)

A:>cd probit (enter)

A:probit > probit (enter)

عند ذلك سيفتح البرنامج ويظهر ما يلي :

Do you wish abbreviated (A) or full (F) input / output ?

هل تريد التحليل مختصرا أم تفصيليا ؟ فلو كان تفصيليا نطبع بعد علامة الاستفهام F وإذا مختـــصرا نطبع A ثم نضغط enter.

A output to printer (P) or disk file (D) ?D

إذا نريد النتائج ترسل إلى الطابعة مباشرة فنطبع p وإذا نريد تخزينها على قـــرص فنطبـــع D ثـــم نضغط enter.

File name for output ? toxicity (Toxicity أطبع اسم فايل النتائج (وليكن

Tuttle ?one أطبع عنوان للنتائج (وليكن مثلا one)

This program is provided to calculate the following endpoints :

1-LC50 from acute toxicity tests

2-LC1 fish embryo / larval tests .

3-EC50 from sea urchin fertilization tests .

Responders (number responding) are defined as :

1-Number of dead organisms in acute toxicity tests .

2-Number of dead plus deformed organisms in fish(short– term chronic)embryo/larval tests

3-Number of eggs not fertilized in sea urchin (short–term chronic) fertilization tests.

Number responding in the control group =?1

أطبع عدد الوفيات في المقارنة

Number of animals exposed in the concurrent control group?20

أطبع عدد الوحدات التجريبية للمقارنة

Number of exposure concentration , exclusive of controls ?5

أطبع عدد التراكيز عدا المقارنة

Input data starting with the lowest exposure concentration .

Concentration =?6.25

أطبع قيمة التركيز الأول .

Number responding= ?0 أطبع عدد الأفراد الميتة في التركيز الأول

Number exposed = ?20 أطبع عدد الوحدات التجريبية في التركيز الأول وهكذا بالنسبة لبقية التراكيز.....

ثم يظهر بعد ذلك جدول البيانات المدخلة سابقا كما يلي :

Number	Conc.	Number Resp	Number Exposed
1	6.25	0	20
2	12.5	3	20
3	25	9	20
4	50	20	20
5	100	20	20

Do you wish to modify your data ? N

نطبع N إذام نكن نريد تعديل القيم (والتي أدخلناها سابقا) اما اذا اردنا تعديلها فنطبعY ونجري التعديلات ثم نستمر .

The number of control animals which respond = 1

The number of control animals exposed = 20

Do you wish to modify these values ? N

نطبع N في حالة عدم تعديل قيم المقارنة (والتي أدخلناها سابقا) أما في حالة تعديلها فنطبعY ونجـري التعديلات ثم نستمر .وعند ذلك ستظهر الرسالة التالية والتي ستخبرنا بان النتائج قـد خزنـت تحـت اسـم toxicity

Output stored in toxicity .

Fit another data set ?

هل لديك بيانات أخرى ؟ إذا لدينا فنطبع Y ثم ندخل البيانات الجديدة الأخرى ، وإذا لم يكن لدينا بيانـات فنطبع N وعندها سينتهي التحليل وتظهر الرسالة التالية :

A:\probit:>

ولاستدعاء النتائج فإننا نستدعيها في نظام dos باستخدام برنامج Ne أو نستدعيها فـي نظـامwindows باستخدام word.

حيث ستظهر النتائج بالشكل التالي:

EPA PROBIT ANALYSIS PROGRAM
USED FOR CALCULATING LC/EC VALUES
Version 1.5

Toxicity

Conc.	Number Exposed	Number Resp.	Observed Proportion Responding	Proportion Responding Adjusted for Controls	Predicted Proportion Responding
Control	20	1	0.0500	0.0000	0.0350
6.250	20	0	0.0000	- 0.3630	0.0005
12.500	20	3	0.1500	0.1191	0.0538
25.000	20	9	0.4500	0.4300	0.5381
50.000	20	20	1.0000	1.0000	0.9641

Chi – Square for Heterogeneity (calculated) = 3.340
Chi–Square for Heterogeneity(tabular value at 0.05 level)=7.815
Mu = 1.381032
Sigma = 0.176582

Parameter	Estimate	Std. Err.	95% Confidence Limits
Intercept	-2.820894	1.939103	(-6.621536, 0.979748)
Slope	5.663080	1.363535	(2.990552, 8.335608)
Spontaneous Response Rate	0.035031	0.028761	(-0.021339, 0.091402)

toxicity

Estimated LC/EC Values and Confidence Limits

Exposure Point	95% Confidence Limits Conc.	Lower	Upper
LC/EC 1.00	9.338	3.530	13.554
LC/EC 5.00	12.319	5.893	16.560
LC/EC 10.00	14.280	7.717	18.495
LC/EC 15.00	15.777	9.233	19.978
LC/EC 50.00	24.045	18.597	29.333
LC/EC 85.00	36.647	29.964	53.838
LC/EC 90.00	40.489	32.625	63.907
LC/EC 95.00	46.935	36.706	83.067
LC/EC 99.00	61.918	45.156	137.735

أما الرسم الذي يعطيه البرنامج لخط السمية فانه غير جيد ويفضل أن نستعيض عنه بالخط الـذي يمكـن رسمه يدويا على ورق Log – probit كما سبق شرحه أو باستخدام برنامج (Ehab 2006) والـذي يمكـن الحصول عليه من خلال الموقع http ://www.ehabsoft.com .

فوائد معطيات نتائج التحليل الإحصائي :-

Advantages of the Output Results Of Statistical Analysis:-

لاحظنا من خلال استعراضنا لطرائق التحليل السابقة أنها تتفق في معطياتها النهائية والمتمثلة بتحديد قـيم LC50 أو الـ LD50 والميل Slope ورسم خط السمية بدقة ، لذلك لابد من فهم هذه المعطيات من حيـث مميزاتها واستخداماتها والعوامل المؤثرة فيها .

أولا) خط السمية Toxicity Line :

خط السمية كما لاحظنا سابقا يمثل العلاقة بين لوغاريتم التراكيز المستخدمة في التجربة وبين وحـدات البروبيت ولهذا الخط العديد من الخواص وهي :

1) يجب أن يكون خط السمية مستقيما ويتوقف ذلك على توفر عدة شروط :
   أ- أن يكون توزيع حساسية الأفراد طبيعيا في مجموع الأفراد أو العشيرة .
   ب- أن تكون العينة المختبرة ممثلة حقيقة لمجموع الأفراد المستخدمة في الدراسة .
   ت- أن تكون نسبة المبيد الذي يدخل أجسام الحشرات إلى كمية المبيد الكلية التي تتعـرض لهـا الأفـراد المختبرة ثابتة .
2) تعد قيمة الجرعة القاتلة لـ 50% من الأفراد المختبرة والتي يمر بها خط السمية هامة جدا لتقدير درجة حساسية أو مقاومة السلالة للمبيد وهذه القيمة ترتبط بحركة خط السمية حيث نلاحظ ما يأتي:-
   أ- إذا تحرك خط السمية لمبيد معين باتجاه اليمين ارتفعت قيمة الجرعة القاتلة لـ 50% مما يـدل علـى زيادة درجة تحمل الأفراد المختبرة ويمكن بذلك التنبؤ بظهور السلالات ألمقاومة للمبيد .
   ب- إذا تحرك خط السمية للمبيد باتجاه اليسار انخفضت قيمة الجرعة القاتلة لـ 50 % ودل ذلـك علـى زيادة حساسية أفراد الكائن المختبر.
3) يعد ميل خط السمية من أهم الخصائص التي تستخدم في معرفة درجة استجابة الأفراد المختبرة للمبيدات حيث كلما زاد ميل خط السمية دل ذلك على تجانس المجموعة المختبـرة وشـدة حـساسيتها للمركـب المستخدم في الدراسة ، أما في حالة توازي خطوط السمية فان ذلك يدلل على تماثل التأثير السام للمبيدات المستخدمة .
4) تشير قلة الميل التدريجية للخط بكل جيل على تكوين سلالة مقاومة ، فالميل يدل علـى مـدى تجـانس وتماثل السلالة كما سبق لحدوث توزيع انتخابي للجين المقاوم بسرعة فعند معاملة سلالة حـساسة تقتـل نصفها ويبقى النصف الأكثر تحملا والذي إذا ما عرض مرة أخرى لنفس الجرعة ترتفع درجة تحملهـا وتنقص الأفراد الحساسة تدريجيا .
5) في حالة كون أفراد السلالة خليط فان صفة ألمقاومة تكون سائدة حيث يوجد جـين ألمقاومـة بـالأفراد المختلطة في تركيبها الوراثي . وتماثل الأفراد ألمقاومة في درجة تحملها أو تكون صفة ألمقاومة علـى جين متنحي وتكثر الأفراد الحساسة وهنا يكون الخط غير مستقيم وينثني عند نسبة الموت المقابلة للأفراد الحساسة مكونا هضبة حيث لا تؤدي الزيادة في التركيز لزيادة مقابلة في نسبة الموت ثـم ينثنـي مـرة

أخرى حال وجود أفراد مقاومة ، وكلما زاد الفرق بين تحمل الأفراد الحساسة والهجين كبرت الهضبة .

ثانيا) قيمة التركيز أو الجرعة القاتلة لنصف كائنات الاختبار LD_{50} أو Lc_{50} :-

تستخدم هذه القيمة في عد كبير من الحسابات الخاصة بالسمية والاعتماد على هذه القيمة كأساس للمقارنة بين درجة سمية المبيدات أو المركبات المختلفة يرجع إلى أن اكبر مجموعة من الأفراد التي تتماثل في درجة استجابتها توجد عند التركيز أو الجرعة القاتلة لـ 50% من كائنات الاختبار وتمثل هذه المجموعة من الأفراد قمة المنحنى التكراري الطبيعي أو الجزء المستقيم من المنحنى التكراري المتجمع – ولأهمية قيمة LC_{50} فانه ينبغي التأكد من دقة حساب هذه القيمة التي نبني عليها الكثير من الحسابات اللاحقة .

إن العوامل المؤثرة في نتائج التقييم الحيوي يمكن أن تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر في قيمة LC_{50} ، وعليه فان الحصول على قيم LC_{50} دقيقة يتطلب تثبيتها بدقة ما أمكن ذلك .

العوامل المؤثرة في قيمة LC_{50} او LD_{50}

Factors Affecting The value Of LD_{50}

1) نوع حيوان الاختبار : – من الطبيعي أن تختلف سمية مبيد معين باختلاف نوع حيوان الاختبار وذلك يرجع إلى الاختلاف في التركيب التشريحي والنشاط الفسيولوجي وعليه فان قيمة LD_{50} والميل ستختلف باختلاف نوع الكائن المستخدم في الاختبار .

2) السلالة :– تختلف سمية المبيد باختلاف سلالات النوع الواحد للكائن المختبر وعليه فان السلالة الحساسة ستكون قيمة الـ LD_{50} لها منخفضة فيما تكون قيمة الميل مرتفعة مقارنة بالسلالة المتحملة التي تكون قيمة LD_{50} لها مرتفعة بينما تنخفض قيمة الميل .

3) الطور والعمر:– تختلف حساسة الأطوار والأعمار المختلفة من نفس النوع والسلالة للمبيد وقد أظهرت الدراسات أن الأطوار الخاملة تكون أكثر تحملا من الأطوار النشطة كما أن الأفراد الصغيرة في العمر أكثر حساسية للمبيد من الأعمار الكبيرة .هذا الاختلاف يؤدي بلاشك إلى الاختلاف في قيمة الميل والجرعات النصفية القاتلة .

4) الجنس :– أظهرت الدراسات أن الإناث أكثر تحملا من الذكور ويرجع ذلك إلى كبر حجم الإناث علاوة على الاختلاف الفسيولوجي بين الجنسين حيث يلاحظ انه عند استخدام الجنسين مع بعضهما البعض فان خط السمية يكون اقل ميلا من خط السمية لجنس واحد حيث تصبح المجموعة في الحالة الأولى اقل تماثلا .

5) نوع المبيد :– من الطبيعي أيضا أن تختلف سمية المبيدات المختلفة عند دراسة تأثيرها على نوع معين من الآفات حيث نجد انه كلما زادت سمية المبيد انخفضت قيمة الـ LD_{50} وازداد ميل خط السمية .

6) طريقة التعريض للمبيد :– مما لاشك فيه أن المبيد يكون أكثر سمية عند حقنه في جسم حيوان الاختبار مما لو عومل جسم الحيوان بالمبيد كما يزداد ميل خط السمية تبعا لذلك.

7) نوع المذيب المستخدم :– حيث يتسبب المذيب في زيادة نسبة المبيد التي تنفذ إلى داخل جسم الحشرة وتزداد بذلك سمية المبيد ، فبينما كانت قيمة الـ LD_{50} للسلالة ألمقاومة تساوي 300 مثل للسلالة الحساسة باستعمال الاسيتون كمذيب أصبحت قيمة الـ LD_{50} تساوي 16 مثلا فقط باستعمال زيت معدني كمذيب وذلك لان الزيت المعدني يوزع على مساحة اكبر من جدار الجسم بينما الاسيتون يسمح بترسيب المبيد على مساحة صغيرة .

8) طول فترة التعريض للمبيد :– تزداد سمية تركيز معين من المبيد مع زيادة فترة التعريض وعادة يظهر تأثير فترة التعريض على السلالة الحساسة بدرجة اكبر من السلالة ألمقاومة أو المتحملة .

9) طريقة التعبير عن كمية المبيد :– تختلف قيمة الـ LD50 باختلاف وحدة قياس تركيز المبيد فهي تختلف في حساب التركيز على أساس ميكروغرام لكل حيوان اختبار عنها فيما لو حسبت على أساس ميكروغرام مبيد لكل وحدة وزن من جسم حيوان الاختبار . أما قيمة الميل فلا تتأثر بذلك لان التغيير في التعبير يشمل جميع التراكيز المستخدمة .

10) درجة الحرارة :– تؤثر درجة حرارة التربية قبل الاختبار أو أثناء الاختبار أو بعد الاختبار أو بعد التعرض للمبيد على تحمل حيوانات الاختبار للمبيد وقد يرجع ذلك لواحد أو أكثر من العوامل الآتية :–

أ– تأثير درجة الحرارة على النظم المتأثرة بالمبيد داخل جسم حيوان الاختبار .

ب– تأثير درجة الحرارة على نشاط الكائن الحي وبالتالي على مقدار ما يلتقطه الكائن من المبيد .

ت– إن درجة الحرارة المثلى لحيوان الاختبار تساعده على تحمل المبيد .

وعليه نجد فان قيمة الميل والـ LD50 ستختلف تبعا لطبيعة تأثير حيوانات الاختبار بدرجة الحرارة . ففي تجربة لدراسة تأثير درجة حرارة التربية على حساسية خنفساء الحبوب الشعرية *Trogoderma*

granarium Evert. لمبيدي الفيكام والبيرمثرين وجد أن اليرقات المرباة على درجة حـرارة 25 درجة مئوية أظهرت استجابة جيدة لكلا المبيدين وكانت قيمة الـ LD50 لها منخفـضة مقارنـة باليرقات المرباة على درجتي حرارة 30 و 35 درجة مئوية .

11) درجة الرطوبة :- إن تأثير درجة الرطوبة على قيمة الميل والـ LD_{50} مازالت غير واضحة إلا انـه يعتقد أن لها بعض التأثير ولكنه بالطبع اقل من تأثير درجة الحرارة . فقد أظهرت نتائج بعض الدراسـات أن هناك انخفاضا في كمية المبيد المأخوذة من قبل الحشرة بارتفاع نسبة الرطوبة .

12) الضوء :- للضوء تأثير واضح على نشاط الحشرات وبالتالي على كمية ما تلتقطه الحشرة من المبيـد ففي إحدى الدراسات على الذباب المنزلي وجد أن ما يلتقطه الذباب من مخلفات المبيدات يزيد على 6 أمثـال الكمية التي يلتقطها في الظلام .

13) التغذية :- على الرغم من أن التغذية ليس لها تأثير مباشر على النظم المؤثرة مباشرة على المبيـدات . إلا أن العديد من الدراسات أظهرت أن لنوع العائل تأثيرا على درجة استجابة حيوانات الاختبار للمبيدات .

الحسابات التي تستخدم فيها قيمة LC_{50} Using LC_{50} In Calculations

1) الحساسية النسبية Relative Susceptibility :-

وتستخدم لمقارنة أنواع أو أطوار أو أعمار مختلفة من الكائنات المعرضة لتأثير مبيد معين لتحديد الحـساسية النسبية فيما بينها ويتم ذلك باعتماد المعادلة الآتية :-

$$\text{الحساسية النسبية (RS)} = \frac{\text{قيمة LC50 لاكثر الاعمار او الانواع حساسية}}{\text{قيمة LC50 للنوع او العمر المطلوب معرفة حساسيته}}$$

مثال:

لتحديد قيمة Lc50 والحساسية النسبية لمبيد الفاكرون في الأطوار المختلفة لحشرة الذباب المنزلي تمـت معاملة أطوار الحشرة المختلفة (بيضة ، يرقة ، عذراء ، كاملة) بـالتراكيز 0.01 ، 0.02 ، 0.03 ، 0.04 % من مبيد الفاكرون وبواقع ثلاث مكررات لكل تركيز ضم المكرر الواحد 20 فردا لكل طور حيث تمـت معاملة البيض حديث الوضع والعذارى بعمر يوم واحد باستخدام طريقة الرش الدقيق بواسطة برج بوتر وذلك بوضع 1 مل من محلول المبيد في خزان الرش والرش تحت ضغط 12 رطل / انج^2 وتركت المكررات تحت ظروف المختبر ولحين فقس البيض وخروج الحشرات الكاملة من العذارى لتحديد نسبة الموت ، أما يرقـات العمر الأول فتمت معاملتها بنفس الطريقة السابقة مع إضافة 5 غم من البيئة الغذائية لكـل مكـرر ، بينمـا عوملت الحشرات الكاملة حديثة الخروج بنفس الطريقة السابقة بعد تخديرها بالتبريد . تم حساب نسبة الموت بعد 24 ساعة من المعاملة أما معاملة المقارنة فقد عوملت بالماء فقط .

الحل:-

أ- تم تصحيح نسبة القتل حسب معادلة ابوت .

ب- تم رسم خط السمية للمبيد في كل طور .

ت- تم حساب قيمة LC50 لكل طور ورتبت النتائج في الجدول الآتي .

الطور الحشري	قيمة LC50	الحساسية النسبية
بيضة	0.0026	0.96
يرقة	0.003	0.83
عذراء	0.0042	0.59
كاملة	0.0025	1.00

من الجدول يتبين أن أكثر الأطوار حساسية لمبيد الفاكرون كان طور الحشرة الكاملـة لانخفـاض قيمـة LC50 حيث بلغت 0.0025 وعليه فان الحساسية النسبية لبقية الأطوار مقارنة بالحشرة الكاملة ستكون :

$$\text{الحساسية النسبية} = \frac{\text{قيمة LC50 للكاملة}}{\text{قيمة LC50 للبيض}} = \frac{0.0025}{0.0026} = 0.96$$

وهكذا تحسب بالنسبة لبقية الأطوار

2) السمية النسبية Relative Toxicity :- وتسمى أيـضا بالكفـاءة النـسبية Relative Efficiency وتستخدم للمقارنة بين سمية عدد من المبيدات المختلفة في مكافحة آفة معينة ويتم حـساب الـسمية النـسبية باستخدام المعادلة الآتية :-

$$\text{السمية النسبية (RT)} = \frac{\text{قيمة LC50 لاقل المبيدات المختبرة كفاءة}}{\text{قيمة LC50 للمبيد الاخر}} \times 100$$

3) دليل السمية Toxicity Index : – وهو مقلوب السمية النسبية ويحسب من المعادلة الآتية :-

$$\text{دليل السمية (T.I.)} = \frac{\text{قيمة LC50 لاكثر المبيدات سمية}}{\text{قيمة LC50 لاي مركب اخر}} \times 100$$

مثال: في دراسة لتحديد قيم السمية النسبية ودليل السمية لثلاثة مبيدات مختلفة في يرقات الذباب المنزلي تمت معاملة يرقات العمر الثالث بمبيدات الفاكرون وسيرومازين ونيميك سوبر بعد إذابتها بالاسيتون مرة وبالماء مرة أخرى للحصول على التراكيز (0.01 ، 0.02 ، 0.03 ، 0.04 %) وبواقع ثلاث مكررات لكل تركيز ، ضم المكرر الواحد 20 يرقة عمر ثالث ، عوملت اليرقات في كل مكرر بـ 1 مل من محلول المبيد باستخدام برج بوتر وتركت المكررات لمدة 24 ساعة ، أما معاملة المقارنة فرشت بالماء مرة وبالاسيتون مرة أخرى . تم حساب وتصحيح نسبة القتل كما تم رسم خطوط السمية وحساب قيم الـ LC50 والسمية النسبية ودليل السمية ووضعت النتائج في الجدول (19).

الجدول (19) قيم التراكيز النصفية القاتلة والسمية النسبية ودليل السمية في طور اليرقة .

نوع المبيد	المذيب	قيمة LC50	السمية النسبية	دليل السمية
الفاكرون	ماء	0.0023	100.00	60.86
	اسيتون	0.0022	104.54	63.63
سيرومازين	ماء	0.0019	121.05	54.29
	اسيتون	0.0014	164.28	100.00
نيميك سوبر	ماء	0.0021	109.52	66.66
	اسيتون	0.0016	143.75	87.50

الحل :

أ– لحساب السمية النسبية يتم اختيار اقل المبيدات سمية أو كفاءة ، وفي مثالنا يعد المبيد الفاكرون المذاب في الماء اقلها كفاءة لارتفاع قيمة LC50 . وعليه فان حساب السمية النسبية لبقية المبيدات بالمقارنة بمبيد الفاكرون المذاب في الماء يتم باستخدام معادلة السمية النسبية وكما يأتي :

$$\text{السمية النسبية (RT)} = \frac{\text{قيمة LC50 لاقل المبيدات المختبرة كفاءة}}{\text{قيمة LC50 للمبيد الاخر}} \times 100$$

$$= 0.0023 \text{ x } 100 / 0.002 = 104.54$$

وهكذا تحسب لبقية المبيدات والمذيبات .

ب– أما عند حساب دليل السمية فيتم اختيار أكثر المبيدات سمية وفي مثالنا يعد المبيد سيرومازين المذاب في الاسيتون أكثرها سمية وذلك لانخفاض قيمة LC50 إذ بلغت 0.0014 ، ولحساب دليل السمية لبقية المبيدات مقارنة بالمبيد سيرومازين المذاب بالاسيتون فيتم وفق المعادلة الآتية :

$$\text{دليل السمية (T.I.)} = \frac{\text{قيمة LC50 لاكثر المبيدات سمية}}{\text{قيمة LC50 لاي مركب اخر}} \times 100$$

$$= 0.0014 \text{ x } 100 / 0.0023 = 60.86$$

وهكذا تحسب بالنسبة لبقية المبيدات .

4) نسبة التنشيط والتآزر (راجع التنشيط) .

$$\text{5– السمية الانتخابية للفقريات} = \frac{\text{قيمة LC50 للحيوان الفقري}}{\text{قيمة LC50 للنوع الحشري}}$$

تهدف السمية الانتخابية للفقريات Vertebrate Selectivity Ratio إلى تحديد درجة انتخابية السموم للآفات المستهدفة بالمكافحة دون الإنسان أو الحيوانات الفقرية ، وكلما زادت قيمة (V.S.R) كلما دل ذلك على أن المبيد منتخب للحشرات دون الإنسان أو الحيوانات الفقرية .

6) عامل النفاذية Permeability Factor :– يستخدم لتحديد سرعة نفاذية المبيد عبر الكيوتيكل أو الجدار الخارجي مقارنة بحقن المبيد داخل الجسم ويتم قياس عامل النفاذية بإتباع ما يأتي :

$$\text{عامل النفاذية} = \frac{\text{قيمة LC50 للمبيد بالمعاملة السطحية}}{\text{قيمة LC50 للمبيد بالتجريع}}$$

= كلما انخفضت قيمة عامل النفاذية دل ذلك على سرعة نفاذية المركب او المبيد

الفصل الثامن

تقييم وقياس التأثيرات الحيوية

لمبيدات الآفات مختبريا

المقدمة Introduction :

إن تعرض الكائنات المختلفة للسموم ومبيدات الآفات قد لا يؤدي بالضرورة إلى موت الكائن المتعرض لهذه السموم دائما ، وإنما قد يؤدي ذلك التعرض خاصة عندما تكون تراكيز أو جرعات ذلك السم أو المبيد غير كافية لموته إلى ظهور العديد من التأثيرات الجانبية في ذلك الكائن والذي قد ينعكس في النهاية على الأداء الحياتي لذلك الكائن ، وإذا أضفنا إلى ذلك وجود العديد من المركبات الكيميائية الطبيعية والمصنعة والتي تعمل على إحداث تغيرات واستجابات سلوكية مختلفة في الكائن الحي والتي يسعى العاملون في مجال وقاية النبات إلى محاولة توظيفها في مكافحة الآفات المختلفة ، يتبين أننا أمام كم كبير من المركبات الكيميائية التي ينبغي اختبارها من حيث سميتها وتأثيراتها الحيوية في الآفة المستهدفة بعمليات المكافحة ، لذلك فإننا سنحاول في هذا الفصل التطرق إلى كيفية تقييم وقياس مجمل التأثيرات الحيوية التي يمكن أن تحدثها مبيدات الآفات على مستوى المختبر .

التأثيرات الحيوية لمبيدات الآفات Biological Effects Of Pesticides

يمكن القول أن التأثيرات الحيوية لمبيدات الآفات تتباين بشكل كبير وذلك تبعا لنوع المبيد المستخدم والتركيز أو الجرعة المعطاة لكائن الاختبار ونوع كائن الاختبار المستخدم في الدراسة ، فضلا عن ظروف التجربة . وقد تتباين هذه التأثيرات بين الموت إلى التأثير في تحوير سلوكية الآفة فتطردها وتمنعها من التغذية أو تعمل على خفض كفاءتها التناسلية أو التأثير في حيوية البيض وهكذا ، إن دراسة مثل هذه التأثيرات أصبحت اليوم ضرورة ملحة وذلك نتيجة السلبيات الكثيرة التي بدأت بالظهور في العقود الأخيرة من جراء استخدام المبيدات والكيميائيات المختلفة في مجال الزراعة والصناعة مما دفع المهتمين بحماية الإنسان والبيئة إلى الدعوة إلى إجراء المزيد من الدراسات السمية والبيئية والحياتية لتحديد درجة خطورة تلك المواد على النظام البيئي بالكامل ، وفيما يلي عرض لأهم الدراسات التي يمكن إجراؤها في هذا المجال:-

أولا: التأثيرات الحادة والمزمنة لمبيدات الآفات Acute and Chronic Toxicity of Pesticides

السمية الحادة في الكائن الحي تتركز على ظهور أعراض مرضية سريريه على هيئة أعراض تسمم بصورة مفاجئة أو تدريجية بعد التعرض لجرعة ما من المادة السامة لمرة واحدة حيث يتم امتصاصها ونفاذها إلى داخل جسم الكائن الحي وذلك خلال فترة زمنية تبدأ من اقل من يوم وقد تستمر الأعراض لمدة 14 يوما على الرغم من توقف التعرض وهذا التسمم قد يؤدي إلى الموت أو قد يحدث الشفاء الكامل أو الجزئي منها ، وفي الاختبارات الحادة يمكن متابعة الحيوان لمدة 14 يوما بينما في الاختبارات تحت الحادة يتم تقديم الجرعة المختبرة من المبيد تحت الاختبار لعدة مرات تبدأ من مرتين وحتى ثلاثين مرة . تمر المادة الكيميائية الجديدة بسلسلة من اختبارات السمية الحادة لغرض تحديد درجة سمية المادة الكيميائية تحت الاختبار حيث تعطى حيوانات الاختبار كميات مختلفة من المادة إما عن طريق الفم أو عن طريق حقنها بجرعة واحدة ثم تترك للمراقبة لمدة 14 يوما ، يتم بعدها تحديد قيمة LD50 وكذلك LD30 هذه القيمة تستخدم على أساس إنها أعلى جرعة تعطى في 14 يوما بصورة دورية وفي نهاية الاختبار يتم قتل الحيوانات ثم فحصها للتأكد من علامات وأعراض التسمم .

إن الغرض من دراسة تأثير تكرار إعطاء الجرعة أو التركيز هو لتحديد أعلى جرعة أو تركيز من المادة التي لا تسبب أي أعراض سمية في المدى القصير .

أما السمية المزمنة فهي السمية التي لا تظهر أعراضها إلا بعد مرور فترة زمنية طويلة من التعرض المستمر لجرعات أو تراكيز منخفضة من السموم ، لذلك فان نتائج هذه الدراسات قد تستغرق عدة سنوات . ففي الدراسات الخاصة بالسمية تحت المزمنة يتم تقديم الجرعة المختبرة من المبيد تحت الاختبار لمدة 90 يوما يتم خلالها متابعة الحيوان ، بينما في اختبارات السمية المزمنة يتم تقديم الجرعة المختبرة من المبيد تحت الاختبار لمدة سنتين للفئران وسنة للكلاب يم خلالها متابعة حالة الحيوان . ومن الاختبارات الخاصة بالتأثيرات الحادة والمزمنة ما يأتي:-

1- اختبارات السمية الحادة لنحل العسل :Acut Toxicity Test To Honey Bee

تعتبر المبيدات إحدى الآفات الرئيسية لنحل العسل لما يشكله استخدامها في مكافحة الآفات في الحقول الزراعية من خطر الإبادة لنحل العسل . وعليه فقد أصبح من الضروري تحديد درجة سميتها للنحل قبل استخدامها في المكافحة . وقبل إجراء اختبارات السمية لنحل العسل لابد من تهيئة مستلزمات الاختبارات والمتمثلة بما يلي :

آ- تهيئة النحل للاختبار : حيث يؤخذ النحل الحساس والذي لم يسبق أن تعرض للمبيدات ، ويكون ذلك في وقت تكاثر ونشاط النحل . ويشترط عند اخذ النحل استخدام التدخين بصورة طفيفة ، ثم يزال النحل بهدوء من فوق الأقراص وينقل إلى أوان بلاستيكية تحتوي على ورق الترشيح لامتصاص الرطوبة من على جسم النحل

ب – يقسم النحل وبواقع 20 نحلة لكل مكرر يوضع في قفص سلكي اسطواني بطول 11.25 سم وقطر 3.75 سم ثم تقفل الأقفاص من الجهتين بقطع من الفلين ، ويتم تغذية النحل بمحلول السكر تركيز 20% إذ يوضع في أنابيب زجاجية صغيرة تثبت في القفص . تحفظ الأقفاص والنحل على درجة حرارة 27 $\pm$ 1 ْم حيث يمكن للنحل البقاء لمدة أسبوع على الأقل .أما تعريض النحل للمبيد فيتم بإحدى الطريقتين التاليتين:

الطريقة الأولى اختبار السمية عن طريق المعاملة السطحية Topical Application:

يتم تعريض النحل وبالعدد المناسب من المكررات (ثلاثة كحد أدنى) لـ 5 – 6 تراكيز مختلفة من المبيد لكي يمكن رسم خط السمية للمبيد المستخدم ، ويتم ذلك بتخدير النحل ثم يتم وضع كل نحلة على ظهرها فوق ورقة ترشيح في طبق بتري ثم يتم وضع قطرة من المبيد مقدارها 1 مايكروليتر باستخدام ألـ Microapplicator فوق منطقة الصدر. يتم اخذ النتائج بعد 24 ساعة من المعاملة لحساب عدد الأفراد الميتة لتحديد قيمة LD50 .

الطريقة الثانية – اختبار السمية عن طريق الفم Oral Toxicity Test:

يتم تعريض النحل الموجود في الأقفاص السابقة للمبيد وذلك بإضافة المبيد بالتركيز المطلوب إلى الأسيتون ويخلط بمقدار 1 جزء مع 19 جزء من محلول السكروز تركيز 20 % ، ثم يتم عمل تخفيفات من هذا المحلول .يتم بعد ذلك تغذية كل مجموعة من النحل بـ 0.2 مل من المحلول السكري وذلك بوضع هذه الكمية في أنبوبة زجاجية تثبت في قفص النحل .بعد الانتهاء من تناول هذه الكمية يتم تغذية النحل بصورة اعتيادية بمحلول تركيز 20 % من السكر واخذ القراءات (عدد الميت من النحل) بعد مرور 24 ساعة من المعاملة لتحديد قيمة LC50.

يعتمد التحليل الإحصائي لاختبارات السمية لنحل العسل على تحديد ومعرفة القيم التالية:

- قيمة LD50 .
- قيمة الميل لخط السمية وهو ما يمثل درجة استجابة النحل للمبيد .
- تحديد قيمة الجرعة التي تستخدم في الحقل من المبيد لمكافحة الآفة .
- عامل التصحيح .

والمثال الآتي يوضح طريقة استخراج هذه القيم :

أراد احد الفلاحين مكافحة حشرة البق ألدقيقي على الحمضيات باستخدام مبيد الديازينون 60 % بجرعة مقدارها 600غم / دونم . ما هي نسبة القتل المتوقعة في نحل العسل نتيجة استخدام المبيد أعلاه ؟

خطوات الحل :

أ- من الجدول (20) يتم استخراج قيمة الميل والجرعة القاتلة لـ 50 % من النحل لمبيد الديازينون (أو نجدها كما مر بنا سابقا إذا لم تكن موجودة في الجداول) .

ب- في جدول (21) ابحث في القسم (آ) عن قيمة مساوية أو مقاربة لقيمة الجرعة القاتلة لـ 50 % من نحل العسل .

ت- ارسم خطا أفقيا من الجزء (آ) إلى الجزء (ب) من جدول (21) وابحث عن قيمة مساوية أو مقاربة لقيمة الجرعة المطلوب استخدامها في الحقل .

ث- انزل بخط عمودي إلى الجزء (ج) من جدول (21) لتجد أن هناك قيمة تمثل قيمة التصحيح .

الجدول (20) قيم الـ LD50 والميل لبعض المبيدات.

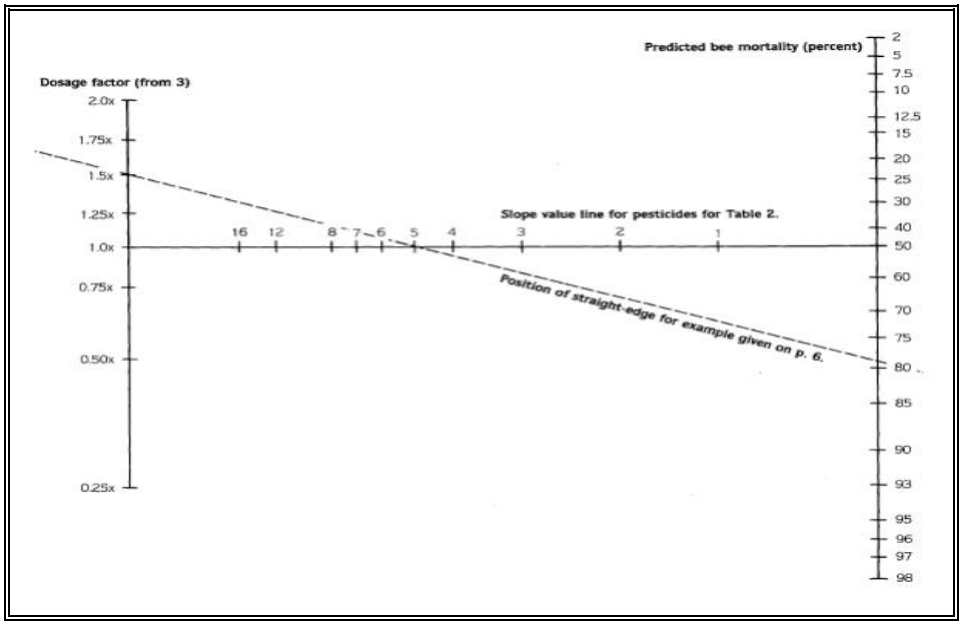
الميل	LD50	المبيد	الميل	LD50	المبيد	الميل	LD50	المبيد
10.02	1.71	Systox	3.35	0.372	Mesurol	0.68	0.002	TEPP
4.28	2.00	Trichloronate	4.46	0.408	Fenvalerate	3.95	0.035	Bioethanomethrin
4.06	2.04	Endrin	4.85	0.414	Famophos	4.17	0.062	Resmethrin
15.42	2.31	Ciodrin	7.43	0.428	Guthion	4.88	0.067	Decamethrin
5.08	2.62	Pyramat	3.28	0.428	Ficam	3.37	0.078	Pay-off
2.49	2.86	Metasystox	16.43	0.485	Dibrom	10.17	0.110	Dursban
5.96	3.46	Profenofos	8.61	0.501	Nogos	5.13	0.111	Methyl parathion
3.54	4.09	Tribufos	0.94	0.526	Heptachlor	2.51	0.133	Dieldrin
4.01	4.57	Perthane	6.61	0.606	Isogenphos	6.14	0.149	Furadan
4.66	5.56	Mocap	4.69	0.678	Carbosulfan	5.52	0.159	Permethrin
2.11	5.62	Ronnel	7.83	0.726	Malathion	4.96	0.175	Parathion
4.74	6.19	DDT	7.92	0.958	Azinophos-ethyl	5.75	0.176	Sumithion
1.99	6.85	Ethiofencarb	3.61	1.12	Amino carb	5.84	0.191	Dimethoate
3.52	7.08	Thiodicarb	3.55	1.13	Imidan	8.48	0.237	Superacide
5.53	7.22	Sulprofs	8.26	1.20	Orthene	4.31	0.237	EPN
3.15	7.81	Endosulfan	2.39	1.29	Lannate	5.13	0.241	Penncap –M
4.87	8.68	Dyfonate	3.23	1.34	Baygon	2.52	0.264	Etrimfos
2.34	8.8	Chlordane	10.61	1.37	Methamidophos	5.00	0.272	Temik
3.67	8.97	Zolone	13.66	1.39	Gardona	4.87	0.302	Zectran
4.21	9.21	Carzol	5.25	1.43	Nemauur	15.86	0.305	Bidrin
1.278	10.25	Phorate	12.74	1.45	Dimecron	7.77	0.305	Phosdrin
5.81	10.26	Vydate	3.04	1.54	Sevin	6.14	0.319	Fenthion
2.78	12.99	Trithion	4.95	1.65	Bofencarb	4.78	0.337	Dasanit
12.87	18.82	Pirimor	3.48	1.85	Pyurazophos	5.06	0.352	Aldrin
1.85	65.85	Mavrik	1.22	27.15	Arsenicals	8.31	0.357	Azodrin
			2.56	1.40	Abate	8.03	0.372	Diazinon

ج- يتم تعيين قيمة عامل التصحيح على يسار الشكل (77) وكذلك قيمة الميل .

ح- اسحب خطا مستقيما يوصل بين قيمة معامل التصحيح والميل ثم اسحبه ليتقاطع مـــــع الخط يمين الشكل ومحل التقاطع يمثل قيمة القتل المتوقعة في نحل العسل عند استخدام مبيد الديازينون بجرعة 200غم / دونم .

الجدول (21) قيم الـــLD50 والجرعات الحقيقية وعامل التصحيح

-أ- قيمة الـــــــ LD50 للمبيدات على نحـــــل العسل	- ب - الجرعة الحقيقية المطلوب استخدامها في الحقل مقـــدرة علـــى أساس كغم أو لتر /دونم مادة فعالة							
0.237	0.543	0.122	0.176	0.237	0.398	0.353	0.421	0.475
0.407	0.108	0.203	0.312	0.407	0.516	0.611	0.720	0.815
0.543	0.135	0.271	0.407	0.542	0.679	0.815	0.951	0.087
0.679	0.176	0.339	0.516	0.679	0.856	1.019	1.195	1.359
0.951	0.244	0.475	0.720	0.951	0.195	1.355	1.371	1.902
1.359	0.339	0.679	1.019	1.359	1.698	2.038	2.378	2.718
1.698	0.421	0.856	1.277	1.698	2.120	2.554	2.975	3.397
2.038	0.516	1.019	1.535	1.535	2.038	3.057	3.574	4.077
2.72	0.679	1.359	2.038	2.718	3.397	4.077	4.756	5.436
3.397	0.856	1.698	2.254	3.397	4.253	5.164	5.979	6.795
4.077	1.019	2.038	3.057	4.077	5.096	6.115	7.134	8.154
5.436	1.359	2.718	4.077	5.436	6.795	8.154	9.513	10.872
6.795	1.698	3.397	5.164	6.795	8.561	10.192	11.959	13.590
8.154	2.038	4.077	6.115	8.154	10.192	12.231	11.959	13.590
10.192	2.582	5.164	4.701	10.192	12.774	14.949	17.667	20.385
13.590	3.397	6.795	10.192	11.590	15.443	20.385	23.783	23.180
- ج- عامـــــل التصحيح	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0



الشكل (77) مخطط للتنبؤ بنسبة القتل بالاعتماد على قيمة الميل وعامل التصحيح.

2 – تحديد سمية مستحضرات المبيدات الميكروبية

Determination Of Microbial Insecticides Toxicity

لتحديد سمية مستحضرات البكتريا *Bacillus thuringiensis* والبكتريا *Bacillus sphaericus* يجب مراعاة ما يأتي :-

أ- يجري اختبار الفعالية الحيوية (السمية) على أساس مقارنة الوفيات بين يرقات البعوض الناتجة عن استعمال المستحضر محل الاختبار بالوفيات الناتجة عن القياس المرجعي المناظر . وتقاس الفعالية الحيوية بوحدات السمية الدولية (ITU / مجم من المستحضر).

ب- يتوافر حاليا مسحوقين مرجعيين معترف بهما دوليا ، ويمكن بواسطتهما تحديد الفعالية الحيوية عن طريق إجراء تجارب حيوية باستخدام التحضيرات البكتيرية لمعاملة يرقات البعوض وفقا للطرائق الموضحة فيما بعد .

ت- تتم مقارنة سمية منتجات Bt بالنتائج المتحصل عليها من تجربة المسحوق المرجعي المجفف (مجفف في حالة التجمد) (IPS82 ، سلالة 1884) من هذا النوع من البكتريا على العمر المبكر من الطور اليرقي الرابع لبعوضة (strain Bora Bora) *Aedes aegypti*, . وقد اعتمدت سمية عشوائية لـ IPS82 تقدر بـ 15000 ITU/ ملغم من المسحوق عند معاملة هذه السلالة من البعوض .

ث- أما سمية منتجات Bsph فتحدد مقارنة بالمسحوق المرجعي المجفف (SPH88 ، سلالة 2362) من هذا النوع من البكتريا ، مع الطور اليرقي الرابع لبعوضة (strain *Culex pipiens pipiens* Montpellier) واعتمدت سمية عشوائية لـ SPH88 تقدر بـ 1700 ITU / ملغم من المسحوق عند معاملة هذه السلالة من البعوض.

جـ- يمكن تحديد سمية كافة المستحضرات البكتيرية *Bti* أو *Bsph* بالمقارنة مع هذه المساحيق العيارية . وتقدر سمية المنتجات المختبرة (ITU / ملغم) وفقا للمعادلة التالية :-

$$\text{التركيز العياري للمنتج المختبر (ITU/ ملغم)} = \frac{\text{تع} \times LC50 \text{ للمسحوق القياسي (ملغم / لتر)}}{LC50 \text{ (ملغم / لتر) للمنتج المجهول (X)}}$$

حيث أن :

تع= التركيز العياري للمسحوق القياسي (ITU / ملغم)

يجب التعامل مع هذا الاختبار بحرص في حالة استخدام مسحوق قياسي مرجعي بديل قاتل لليرقات و / أو سلالة بديلة من البعوض ، حيث أن ذلك يؤدي حتما إلى اختلاف في النتائج المتحصل عليها . ويجب القيام بمعايرة دقيقة للبدائل المستخدمة (المسحوق القياسي و / أو سلالة البعوض) مقابل المساحيق المرجعية و / أو السلالات المحددة في الفقرات السابقة ، ومن الأفضل أن تقوم مجموعة مستقلة من المختبرات البحثية ذات الخبرة بأجراء تلك المعايرة . يجب أن تكون المساحيق / السلالات البديلة وبيانات المعايرة الداعمة لاستخدامها متاحة لكل من يرغب في استعمال أو في مراجعة هذا الاختبار باستخدام تلك البدائل.

الأجهزة والمواد المستخدمة في الاختبار:-

- حمام ثلجي (حاوية من الثلج المجروش).
- ميزان دقيق للتحاليل (مستوى الدقة $\pm$ 0.1 ملغم).
- ميزان كفة علوية (مستوى الدقة $\pm$ 10 ملغم) يفضل أن تكون له خاصية طرح الوزن الفارغ من الوزن الإجمالي .
- ماء غير مؤين.
- معامل تبليل (مثل Tween 80) .
- كاس زجاجي (من Borosilicate) أو كاس من البلاستيك سعة 200 مل .
- زجاجة شفافة ، متسعة العنق ، بسدادة لولبية ، سعة 500 مل .
- زجاجة شفافة ، بسدادة لولبية ، سعة 100 مل .
- ماصة مدرجة صغرى (ميكروبيبيت) .
- ماصة مدرجة 10 مل .
- أنابيب من البلاستيك مزودة بسدادة أو غطاء ، سعة 12 مل.
- أكواب من البلاستيك أو الورق المغطى بالشمع ، سعة 200 مل .

خطوات تنفيذ الاختبار :

أ- **إعداد المعلقات القياسية المرجعية لمعايرة اختبار السمية :**

يجب التأكد قبل إعداد المعلق من أن تقليب / خلط معامل التبلل / الماء الوارد في الفقرة التالية لا يؤدي إلى تكون الرغاوي . وفي حالة تكون الرغاوي يخفف معامل التبليل قبل الاستخدام (1:10 مثلا).

يوزن 30 ملغم من المسحوق القياسي المرجعي بدقة (يقرب الوزن إلى 0.1 ملغم) ويفرغ في كاس سعة 200 مل به 100 مل من الماء غير المؤين (يمكن إفراغ هذا الوزن في زجاج سعة 500 مل مباشرة إذا كان عنقها بالاتساع الكافي الذي يسمح بدخول رأس جهاز التقليب / الخلاط) . يترك الخليط لمدة 30 دقيقة حتى يستقر ، وتضاف قطرة صغيرة من معامل التبليل (حوالي 0.2 ملغم) . يوضع الكأس في حمام الثلج ويقلب أو يخلط لمدة دقيقتين ، يتم التأكد بصريا من عدم وجود جسيمات كبيرة بعد الخلط ، ويكرر التقليب / الخلط في حالة وجودها . توزن الزجاجة سعة 500 مل (ويطرح وزنها من الوزن الإجمالي النهائي) ، ثم تفرغ بها محتويات الكأس (المعلق / المحلول) مع الاهتمام بشطف الكأس وجهاز التقليب / الخلط بعناية ، للتأكد من إفراغ كافة محتويات الكأس . يستكمل الوزن ليصل إلى 500 غم (500 مل) بإضافة مزيد من الماء المؤين ، ثم تغلق الزجاجة وترج بشدة لخلط محتوياتها و تفحص عينة صغيرة بواسطة الميكروسكوب للتأكد من عدم بقاء كتل من ابواغ الجراثيم والبلورات ، وفي حالة وجودها يعاد تقليب / طحن المحتويات من جديد في حمام ثلجي . يحتوي هذا المعلق / المحلول الابتدائي على تركيز 1 ملغم/ 10 مل ، ويجب رجه بشدة قبل سحب العينات منه مباشرة .تنقل أجزاء متساوية ، كل منها 10 مل ، من المحلول / المعلق الابتدائي إلى أنابيب نظيفة سعة 12 مل وتوضع سدادات الأنابيب ، أو تغلق مباشرة بعد ذلك . في حالة نقل عدد من الأجزاء ، يراعى وضع السدادة ورج المعلق / المحلول الابتدائي على فترات لا تزيد عن 3 دقائق ، حيث أن ابواغ الجراثيم والبلورات تترسب في الماء بسرعة . يمكن تخزين الأجزاء المنقولة إلى الأنابيب لمدة شهر كامل عند 4 درجة مئوية ، أو لمدة عامين عند درجة -18 درجة مئوية ، وتحتوي كل أنبوبة على 1 ملغم من المسحوق القياسي.

توزن زجاجة سعة 100 مل (ويطرح وزنها من الوزن الإجمالي النهائي) لإعداد المحلول الأم . يفرغ في الزجاجة احد محتويات الأنابيب ، ويراعى شطف الأنبوبة بعناية مرتين على الأقل باستخدام الماء غير

المؤين ، ويستكمل الحجم إلى 100 مل(100 غم) بإضافة مزيد من الماء المؤين . يرج الخليط جيدا (أو يستخدم خلاط) للحصول على معلق متجانس . يجب إعادة التجانس تماما إلى الأجزاء المجمدة قبل استخدامها ، حيث أن الجسيمات قد تتجمع أثناء عملية التجميد ، يحتوي المحلول الأم على تركيز 10 ملغم / لتر.

تحضر كافة التخفيفات المستخدمة بعد ذلك من المحلول الأم مباشرة في أكواب من البلاستك تحتوي على 150 مل من الماء غير المؤين (تعين بالوزن) .تنقل إلى كوب ، 20 يرقة حديثة الانسلاخ من الطور الرابع لبعوضة*Aedes aegypti* (في حالة اختبار مستحضر *Bti*) أو *Culex pipiens* (في حالة اختبار مستخلص *Bsph*) بواسطة ماصة Pasteur ، وذلك قبل إضافة المعلق البكتيري . يتم التخلص من المياه الزائدة التي دخلت إلى محتويات الكوب مع يرقات البعوض المنقولة إليه ، وذلك بوزن الكوب وسحب المياه الزائدة وطرحها إلى الخارج .باستخدام الماصة الصغرى (الميكروبيبيت) تسحب الأحجام التالية من المحلول الأم وتضاف إلى أكواب منفصلة 600 ، 450 ، 300 ، 150 ، 120 ، 75 ميكروليتر . تخلط المحاليل جيدا للحصول على تركيزات نهائية قيمها 0.04 ، 0.03 ، 0.02 ، 0.01 ، 0.008 ، 0.005 ملغم /لتر ، بالترتيب من المسحوق القياسي المرجعي . تجرى 4 تكرارات متطابقة لكل تركيز ، بالإضافة إلى تكرار واحد ضابط للمقارنة . يحتوي التكرار الضابط على 150 مل ماء غير مؤين فقط.

ب- إعداد معلقات المستحضر محل الاختبار :

لاختبار سمية تحضيرات المنتجات الجافة (WT , WG , WP , TK) غير معروفة السمية ، يتم تحضير معلق متجانس من المادة موضع الاختبار بنفس الطريقة المتبعة مع المسحوق القياسي المرجعي باستثناء أن القياسات التكرارية تجرى على تخفيفات يتم إعدادها بوزن أجزاء منفصلة من المستحضر ، أي انه يجب إعداد 4 تكرارات من المعلق / المحلول الابتدائي .

أما في حالة اختبار سمية مستحضر سائل (SC) فيجب رج المستحضر بقدر كاف ثم وزن 100 ملغم منه بدلا من 50 ملغم (بحيث يصبح تركيز المحلول الأم 20 ملغم / لتر) . تعد أكواب التجارب واليرقات والتخفيفات المستعملة فيها بنفس الطريقة المتبعة عند اختبار المسحوق القياسي المرجعي .

عند تحديد سمية المنتجات غير المعروفة السمية ، تجري اختبارات تحديد النطاق الفعال ، باستخدام نطاق واسع من التركيزات أولا ، ثم تستخدم النتائج لتحديد نطاق أضيق من التركيزات في اختبارات أكثر دقة لتحديد سمية المستحضر .

ت- تحديد السمية :

لا تحتاج تجارب تحديد سمية مستحضرات *Bti* إلى إضافة غذاء ليرقات *Aedes*{ . أما التجارب التي تستخدم فيها يرقات *Culex* فيضاف إلى الماء مستخلص ناعم من الخميرة (1.5 ملغم) ويخلط جيدا للحصول على تركيز 10 ملغم / لتر . تجري التجارب عند 28± 2 درجة مئوية تحت نظام إضاءة / ظلام (12 ساعة / 12 ساعة) ينبغي الحفاظ على الرطوبة النسبية في حدود 50 ± 15 % إن أمكن ، وذلك لتجنب الآثار السلبية التي قد تترتب على تبخر الماء في ظروف الرطوبة المنخفضة .

ينبغي أن تتضمن كل مجموعة من اختبارات الحيوية 6 تركيزات x 4 تكرارات x 25 يرقة بالنسبة للمسحوق القياسي المرجعي والمستحضر ، و 100 يرقة بالنسبة للتجربة الضابطة . يهدف الاختبار إلى تحديد نطاق من التركيزات يتسبب في وفيات نسبة تتراوح بين 5-95% من اليرقات (حيث يوجد 100 يرقة تحت الاختبار) . ثم يحسب التركيز نصف المميت LC50 مع تجاهل البيانات التي تتسبب في حدوث صفر أو 100% وفيات . تستخدم التركيزات التي تتسبب في وفيات تتراوح بين 95 و 5 % فقط ، في إعداد منحنى سليم عن الجرعة – الاستجابة ، على أن تتضمن نقاط المنحنى نقطتين لتخفيفين على الأقل أعلى من التركيز نصف المميت LC50 ونقطتين اقل منه ، وذلك لضمان صلاحية المنحنى . قد يتطلب الاختبار استخدام 6 مجموعات من التركيزات قليلة الاختلاف وذلك تبعا لحساسية مستعمرة البعوض المستخدمة .

تحدد الوفيات بعد 24 ساعة و48 ساعة ، وذلك بعد اليرقات المتبقية . في حالة تكون عذارى ، يجب إخراجها من التجربة وخصم أعدادها من الحسابات . يعتبر الاختبار غير صالح إذا تحول أكثر من 5% من اليرقات إلى عذارى ، حيث انه من الضروري أن اليرقات لا تتغذى خلال الساعات الأربع والعشرين التي تسبق تكوين العذارى . مما يعني أن عددا كبيرا من اليرقات التي استمرت حية لم تتناول الغذاء بسبب تقدمها في العمر واقترابها من التحول إلى عذارى . لا توجد اختلافات ، عادة ، بين أعداد الوفيات عند 24 ساعة و48 ساعة ، ويرجع ذلك إلى التأثير القاتل السريع لبكتريا *Bti* . في هذه الحالة يعتبر عدد الوفيات بعد 48 ساعة تأكيدا لعدد الوفيات المسجل 48 ساعة ، كما يعتبر هذا العدد بمثابة مراجعة لتأثير أية عوامل محتملة ،

غير مكونات *Bti* وفي المقابل تسجل الوفيات الناتجة عن استعمال مستحضرات *Bsph* بعد 48 ساعة ، وذلك بسبب بطء التأثير القاتل للبكتريا .

في حالة تخطي الوفيات في التجربة الضابطة نسبة 5% فيجب تصحيح الوفيات في مجموعة اليرقات المعاملة بالمستحضر باستخدام معادلة ابوت Abbott .

$$\text{نسبة الموت المصححة} = \frac{\text{\% للموت في الاختبار} - \text{\% للموت في المقارنة}}{100 - \text{\% للموت في المقارنة}} \times 100$$

لا يعتد بالتجارب التي تتجاوز وفيات المجموعة الضابطة فيها نسبة 10% أو التي يزيد فيها عدد اليرقات التي تتحول إلى عذارى عن 5% . يمكن رسم خطوط التراجع للمنحنى البياني الخاص بالتركيز – الوفيات على ورق رسم بياني لوغاريتمي ، غير أن هذا الأمر يرجع إلى القائمين على التجربة . ومن الأفضل استخدام برنامج إحصائي يتضمن التحليل الاحتمال للوغاريتمات مثل برنامج Probit.exe والذي لا يتطلب استخدام معادلة ابوت حيث يقوم البرنامج أوتوماتيكيا بالتصحيح . تحدد سمية المستحضر المجهول بتقدير الجرعة نصف المميتة له ومقارنتها بتلك المتحصل عليها للتحضيرات القياسية المرجعية ، باستخدام الصيغة التي سبق توضيحها . تعين سمية مستحضرات *Bti* من خلال تحديد الوفيات بعد 24 ساعة من المعاملة ، بينما تعين سمية مستحضرات *Bsph* من خلال تحديد الوفيات بعد 48 ساعة .

ينبغي تكرار تجربة الفعالية الحيوية في ثلاثة أيام مختلفة على الأقل لكل من المستحضر محل الاختبار والتحضير القياسي المرجعي ، وذلك لزيادة مستوى الدقة . ثم تحدد المتوسطات الحسابية والانحراف المعياري للنتائج . وتعتبر نتائج الاختبار صالحة إذا كان الانحراف المعياري النسبي RSD أو معامل التباين CV اقل من 25%.

ث- توفير اليرقات المستخدمة في الاختبار :

تستخدم في الاختبار يرقات الطور الرابع للتعبير عن الحساسية الإجمالية للمجموعة المستهدفة ، وذلك لسهولة التعامل معها . من المهم للغاية استخدام مجموعة متجانسة عمريا تتكون من يرقات العمر المبكر من الطور اليرقي الرابع ، والذي تصل إليه اليرقات خلال 5 أيام من الفقس باستخدام طرائق التربية القياسية .

تضع بعوضة *Aedes aegypti* بيضها في أكواب مملوءة حتى ثلثها بماء غير مؤين ، ومبطنة بورق ترشيح . يجفف الورق في درجة حرارة الغرفة ويمكن الاحتفاظ بالبيض لعدة شهور في أكياس بلاستيكية محكمة الإغلاق عند درجة حرارة الغرفة . عند الاحتياج لليرقات تغمر الأوراق في ماء منزوع الكلور . لضمان تزامن فقس البيض ، يضاف غذاء اليرقات إلى الماء 24 ساعة قبل غمر البيض ، بحيث يؤدي نمو البكتريا خلال تلك الفترة إلى نزع الأوكسجين الذائب في الماء مما يترتب عليه إطلاق فقس البيض ، إذ يفقس الطور الأول خلال ألاثني عشر ساعة التالية.تنقل هذه اليرقات إلى حاوية (25 x 25 سم عمق) تحتوي على 2 لتر من الماء منزوع الكلور ، بحيث نحصل على مجموعة من 500–700 يرقة في كل حاوية . تحفظ درجة حرارة الحاوية عند 25 ± 2 درجة مئوية ، ويقدم غذاء لليرقات يتكون من قشور البروتين المستخدمة لتغذية اسماك أحواض الزينة ، أو من مسحوق بسكويت القطط مثلا ، على أن يراعى تقديم كميات قليلة من الغذاء لتجنب حدوث نمو بكتيري زائد يؤدي إلى موت اليرقات ، من الأفضل أن تتكرر التغذية عدة مرات بفاصل زمني يوم أو يومين ، مع الملاحظة اليومية لليرقات ، وعند تعكر المياه يتم تغييرها وذلك بفصل اليرقات عن طريق الترشيح ونقلها إلى حاوية أخرى بها غذاء ومياه نظيفة ، وبعد 5–7 أيام نحصل على مجموعة متجانسة العمر من يرقات في مرحلة مبكرة من الطور اليرقي الرابع (عمرها 5 أيام وطولها 4–5 ملم).

أما بالنسبة لبعوضة *Culex pipiens* pipiens ، فيصعب الحصول على مجموعة متجانسة من الطور اليرقي الرابع . يتطلب الأمر أولا ، تجميع عدد كبير من أطواف البيض حديثة الوضع في نفس اليوم ، ويمكن تخزينها عند 15–18 درجة مئوية حتى يتم تجميع عدد مناسب من البيض لبدء المجموعة . لا ينبغي نقل يرقات الطور الرابع حيث أنها رقيقة الجسم . بعد 3–4 أيام من وضع البيض تنسلخ اليرقات إلى الطور اليرقي الثاني (في درجة حرارة 25 ± 2 درجة مئوية . تجمع يرقات الطور الثاني في طبق متسع يحتوي على 3 لترات من الماء (منزوع الكلور) بعمق 4–6 سم ، وبكثافة تتراوح بين 800– 1000 يرقة في كل طبق . يقدم الغذاء عند الاحتياج (مستخلص الخميرة وبسكويت القطط أو الكلاب) تصل يرقات المجموعة إلى العمر المبكر من الطور اليرقي الرابع المناسب لإجراء الاختبار خلال 7 أيام وفي بعض الأحيان يتطلب ذلك 8–9 أيام .

3- اختبار دليل السمية المزمنة Chronicity Index : يعتمد هذا الاختبار على تقدير قيمة الجرعة أو التركيز النصفي القاتل بعد معاملة 1 يوم و 90 يومـــا أي (90-Dose Ld50) , (1-Dose Ld50) ويـــتم الحصول على هذه القيم تجريبيا من خلال تقديم مجموعة متدرجة من الجرعات أو التراكيز تحـــت المميتـــة للكائن الحي وذلك لفترة زمنية تقدر بحوالي عشر فترة حياة الحيوان المستخدم في الاختبار والتي تقدر بحوالي 90 يوما في الفئران وعام كامل في الكلاب ، وقد تبين للباحثين انه بتقدير كل من قيمـــة الجرعـــة المميتـــة النصفية الفموية بعد 90 يوما فانه يمكن إدخال هذه القيم في معادلة رياضية ومن ثم يمكن حساب قيمة دليـــل السمية أو التأثير المزمن باستخدام المعادلة الآتية :

Chronicity Index = (1-Dose LD50)/ (90-Dose LD50)

وتكون وحدة القياس ملغم / كغم وإذا كانت النتيجة مساوية لـــ 2 أو أكثر فان للمبيد تأثيرا تراكميـــا أمـــا إذا كانت النتيجة اقل من 2 فان ذلك يعني أن للمبيد المختبر تأثيرات تراكمية قليلة .

4 – اختبارات الأورام السرطانية Carcinogenesis Test : إن الأورام السرطانية هي نتاج عملية نمـــو الخلايـــا بـــصورة غيـــر مـــسيطر عليهـــا ويطلـــق علـــى المـــواد المـــسببة لـــلأورام الـــسرطانية بالمسرطنات Carcinogenic ويتم هذا الاختبار بإتباع الخطوات التالية :

أ- تعريض حيوان الاختبار (فئـــران ، جرذان ، أرانب) لأعـــلى جرعة من المادة الكيميائية المختبرة والتي يمكن للحيوان أن يتحملها ، وتعطى هذه الجرعة يوميا لنفس الحيوانات وبنفس طريقة التعريض التي استخدمت في المرة الأولى ، ويفضل استخدام طريقة تعريض مشابهة للطريقة التي يتعرض بها الإنـــسان للمادة الكيميائية تحت الاختبار .

ب- تستمر هذه العملية لفترة تتراوح بين 18 – 24 شهرا .

ت- ترك حيوانات من نفس النوع والعمر بدون معاملة للمقارنة .

ث- مع تقدم الحيوانات بالعمـــر تبدأ الأورام السرطانية بالظهور حيث يتم مقارنتها بالحيوانات غير المعاملة

جـــ- بعد موت الحيوانات يتم تشريحها ودراسة الأورام السرطانية .

ولكي يتم اعتبار المادة الكيميائية مسببة للأورام السرطانية لابد من أن تنطبق عليها إحدى النقاط التالية :

جـــ-أ) حدوث الأورام في الحيوانات المعاملة في الغالب .

جـــ-ب) حدوث الأورام حالا في الحيوانات المعاملة مقارنة بالحيوانات غير المعاملة.

جـــ-ت) ظهور أورام مختلفة الأشكال في حيوانات الاختبار .

جـــ-ث) ظهور الأورام بأعداد اكبر من ظهورها في الحيوانات غير المعاملة .

5- اختبار التشوهات Teratogenesis test :

والمقصود بها هي عملية إنتاج تشوهات خلقية في أفراد الجيل الناتج نتيجة تسبب بعض الكيميائيات فـــي إحداث تغيرات في تركيب ووظيفة الأعضاء عند تعرض الجنين لها قبل الولادة ومـــن هـــذه المـــواد مـــادة Thalidomide إلا أنها لا تؤثر على الصفات الوراثية للجيل الناتج ، لذلك فان هذه التشوهات تكون مرتبطة بأفراد الجيل الناتج فقط دون انتقالها إلى الأجيال التالية . هذا الاختبار يمكن أن يمر بالمراحل التالية :

المرحلة الأولى :

يتم تعريض ذكور الجرذان للمادة الكيميائية لمدة شهرين وتعرض الإناث لمدة 14 يوما ثـــم يـــسمح لهـــا بالتزاوج . بعد ذلك تستمر معاملة الأنثى بالمادة الكيميائية خلال فترة الحمل لحين وضع الصغار حيـــث يـــتم فحصها وملاحظة الأعراض الناتجة عن التعرض للمادة الكيميائية .

المرحلة الثانية :

وفيها يتم إعطاء المادة الكيميائية لنوعين من الحيوانات الحوامل خلال الفترة الحساسة من الحمل وهـــي فترة تكون أعضاء الجنين ، بعد ذلك يتم إخراج الجنين بعملية قيصرية ثم تفحص الأجنة لملاحظة التشوهات .

المرحلة الثالثة :وفيها يتم تعريض الحيوانات الحوامل للمادة الكيميائية في الثلث الأخير من فترة الحمل ، وهي الفترة الأقل حساسية وفيها يفحص الصغار بعد الولادة .

في الاختبارات الثلاثة يتم مقارنة النتائج مع الحيوانات في معاملة المقارنة ، لتحديد نسبة الأفراد المشوهة في حيوانات المعاملة والمقارنة .

6- اختبار التكاثر Reproduction Test: لبعض المواد الكيميائية تأثير في الجهاز التناسلي فمنها مـــا يؤدي إلى زيادة الذرية ومنها ما يسبب العقم في الإنسان والحيوان على السواء . ويتم هذا الاختبار بتعـــريض

ذكور وإناث الجرذان للمادة الكيميائية ثم يسمح لها بالتزاوج ويتم بعد ذلك حساب عدد الأفراد الناتجة ومقارنتها مع حيوانات غير معاملة لملاحظة طبيعة تأثير تلك المادة في عملية التكاثر .

7- اختبارات السمية الجلدية Dermal Toxicity :

وصف طريقة الاختبار Description of Test Method: يتم اختيار نوع الحيوان المعامل ، حيث توجد عدة أنواع من حيوانات التجارب الثديية الممكن استخدامها ، ويفضل استخدام القوارض كالفئران والأرانب وكذلك خنازير غينيا لتقييم السمية الجلدية . ويجب أن تكون الحيوانات المختارة صحيحة الجسم ومتماثلة في الحجم والوزن ، إذ تختار الفئران التي يتراوح وزنها بين 200- 300 غم وبالنسبة للأرانب 2 – 3 كغم وبالنسبة لخنازير غينيا 350 – 450 غم . أما الأعداد من الحيوانات فتكون بكل معاملة 10 (5 ذكور ، 5 إناث) . ويجب أن تكون الإناث المستخدمة في الاختبار بالغة وعذراء . يتم قبل المعاملة بخمسة أيام اختيار الحيوانات عشوائيا وتقسم على مجموعات وتعلم ثم تؤقلم على ظروف الاختبار ، ويتم إزالة الشعر بالحلاقة من المساحة الظهرية للجذع ، كما يجب ألا تقل المساحة المعاملة عن 10 % من مساحة سطح الجسم ، ثم تنظف بالكحول . تكرر عملية الحلاقة أسبوعيا في حالة تكرار التعريض .

الإعاشة والتغذية Housing and Feeding: تربى الحيوانات معزولة وبصفة فردية أو في مجاميع حسب الجنس في حجرة تربية الحيوانات تحت درجة حرارة 23 ± 3 ْ م بالنسبة للفئران و20 ± 2 ْم بالنسبة للأرانب . وتكون درجة الرطوبة بين 30 – 70 % ، ونظام الإضاءة المتعاقب (12 ساعة إضاءة يعقبها 12 ساعة ظلام) .

تتم التغذية على بيئة صناعية تقليدية تحتوي على جميع الاحتياجات الغذائية للنوع المختبر وخالية من الشوائب . أما مياه الشرب فليس هناك تقييد على كمياتها شريطة أن تكون مياه معقمة ونظيفة.

ظروف الاختبار Test Conditions : يجب أن يكون عدد الجرع أو التراكيز كافيا وبثلاث مستويات على الأقل وان تكون التركيزات متدرجة ومتباعدة وضمن مدى التأثيرات السامة حتى يتسنى رسم منحنى الجرعة – الاستجابة .يجب أن لا تسبب الجرع وقوع أفراد ميتة حتى لا تعيق عملية التقييم الحيوي .

الاختبارات Tests:

تقسم السمية الجلدية إلى اربعة أنواع وفيما يلي طريقة اختبار كل منها :

آ – السمية الجلدية الحادة Acute Dermal Toxicity : وفيها يتم التعرض لجرعة واحدة من مادة الاختبار عن طريق الجلد (ملغم / كغم من وزن الجسم) . ويتم تعريض الجلد لمجموعات من الحيوانات المختبرة لوقت محدد مرة واحدة للمادة المختبرة في عدة جرعات متدرجة التركيز ، كل منها تعطى لمجموعة من الحيوانات (معاملة) ولمدة 6 – 7 ساعات . يتم تدوين الملاحظات عقب التعريض بما فيها الموت الحادث بعد 24 ساعة ، أما المقارنة فتعامل بالمذيب فقط . بعدها يتم تشريح الحيوانات التي تموت أثناء الاختبار أما التي مازالت على قيد الحياة فتذبح وتشرح إذا كان ذلك ضروريا ، أما إذا كانت أعراض السمية متأخرة ومنها الموت (وان الملاحظات غير محددة بدقة) فان فترة الملاحظة عقب التعريض مباشرة تستمر لمدة 14 يوما .

ب- السمية الجلدية شبه المزمنة Sub – Chronic Dermal Toxicity : وفيها يتم تعريض جلد مجموعات من الحيوانات المختبرة للمبيد يوميا ولمدة 90 يوما ولوقت محدد في عدة جرعات متدرجة التركيز كل منها تعطى لمجموعة من الحيوانات .ويتم تدوين الملاحظات عقب كل تعريض يوميا ولمدة 90 يوما مع ملاحظة أن تعامل المقارنة بالمذيب فقط .يتم على أثرها تشريح الحيوانات التي تموت أثناء الاختبار ، والتي مازالت على قيد الحياة فتذبح وتشرح . أما من حيث وقت التعريض للمادة المختبرة والتي تكون في تلامس تام مع السطح المعرض فيستمر لمدة 5 – 7 ساعات يوميا لمدة 90 يوما .

ت – السمية الجلدية المزمنة Chronic Dermal Toxicity :

وفيها يتم تعريض جلد مجموعات من الحيوانات المختبرة يوميا ولمدة سنة كاملة ولوقت محدد للمادة المختبرة في عدة جرعات متدرجة التركيز كل منها يعطى لمجموعة من الحيوانات . يستمر تدوين الملاحظات عن الحيوانات المعاملة لمدة سنة كاملة بعد المعاملة ، ويتم في نهاية الفترة تشريح الحيوانات التي تموت أثناء الاختبار أما التي مازالت على قيد الحياة فتذبح وتشرح . تعامل المقارنة بالمذيب فقط . وتكون فترة التعريض 5 – 7 ساعات يوميا لمدة سنة وقد تكون لمدة 2 – 7 سنة .

ج- **الالتهاب أو التآكل الجلدي الحاد Acute Dermal Irritation /Corrosion:** تعامل المادة المختبرة على الجلد بصورة جرعة منفردة للحيوانات المختبرة ، في نفس الوقت يستخدم حيوان كمقارنة ، وتدون الملاحظات عن تأثيرات الالتهاب (الآثار الجلدية) بعد المعاملة بالمادة المختبرة على فترات حيث يتم تقييم كامل للتأثيرات وتكون فترة التقييم الكامل للتأثيرات العكسية وغير العكسية ، فالتآكل الجلدي هو النتيجة غير العكسية للتلف النسيجي بالجلد عقب المعاملة بالمادة المختبرة جلديا . يعامل مكان الاختبار بحوالي 0.5 غم من المادة السامة الصلبة نثرا ، ويجب ترطيبها قبل نثرها بالماء للتأكد من التلامس التام لسطح الجلد بالمساحة المعاملة . أما بالنسبة للمواد المختبرة السائلة فيؤخذ نصف مل بدون تخفيف . أما بالنسبة للمواد المختبرة السائلة الحامضية (Ph = 2 فاقل) أو القلوية (Ph = 11 فأكثر) فلا تحتاج لإجراء اختبار أولي لها لتأثيرها ألتآكلي . تستمر فترة التعريض 4 ساعات بعدها تزال آثار ومتبقيات المركب بالغسيل بالماء أو المذيب المناسب . يتم تسجيل أعراض الإثارة الجلدية خلال 30 دقيقة ثم 24 ، 48 ، 72 ساعة من إزالة متبقيات المبيد من على السطح المعامل وأماكن الضرر والتأثيرات السامة الخاصة بالسمية الجلدية الحادة.

الفحص Examination : يتم التسجيل الدوري المنتظم للملاحظات كما تحدث بالترتيب ، كذلك تسجل الملاحظات الفردية الظاهرة لكل حيوان بكل معاملة خاصة اليوم الأول عقب المعاملة . كذلك يتم تسجيل أي ملاحظات إضافية أخرى قد تكون مهمة وضرورية حتى يتسنى تقليل الفقد في عدد الحيوانات المدروسة ، علما بان هذه الفحوصات لا تشمل الالتهاب أو التآكل الجلدي الحاد :

آ – **الفحص ألسريري Clinical Examination:** يجري كل يوم على الأقل حيث تسجل الملاحظات خاصة الارتجاف والانقباضات واللعاب والإسهال والنعاس غير السوي والغيبوبة ووقت الموت ، كذلك الأعراض الناشئة عن التغيير بالجلد والجفن خاصة العلوي والأغشية المخاطية والعين وكذلك الأعراض الناشئة عن الوظيفة اللاإرادية للجهاز التنفسي والدوري والعصبي المركزي والنشاط الحركي ونمط السلوك .كما يتم تشريح الحيوانات الميتة أو تجميدها لحين تشريحها وفحصها مورفولوجيا لتسجيل الأعراض والتغيرات المرضية أو بعزل الحيوانات الضعيفة والمحتضرة لذبحها وتشريحها للغرض السابق . ويتم حساب التغير في الوزن عند الموت كذلك معدل استهلاك الطعام أسبوعيا قبل وبعد الاختبار كما يجب التأكد من أن النقص في عدد الحيوانات بالمعاملات مصدره الموت وليس الافتراس أو التحلل الذاتي أو الهرب .

ب- **الفحص الباثولوجي Pathological Examination :** يتم بفحص أعراض السم على الحيوانات التي تم تشريحها وتسجيل التغيرات المرضية والمورفولوجية والداخلية للأعضاء المستهدفة كالكبد والكلى والبنكرياس والخصية (المبيض) ، فهي تعطي معلومات أكثر فائدة من التي ماتت بعد التعريض مباشرة أو بعد 24 ساعة حيث توزن الأعضاء قبل جفافها ويمكن حفظها بمحاليل فسيولوجية لاحتمال فحصها هستولوجيا مع ملاحظة أي نموات خطرة على الأعضاء أو تشوهات أو تغيرات وزنيه أو وجود أضرار .

ت- **فحص الدم Hematology Examination :** يتضمن الفحص تقدير الهيماتوكريت Hematocriete والهيموكلوبين وعدد كريات الدم الحمراء والبيضاء بأنواعها وقياس جهد التجلط والذي يتضمن وقت التجلط ووقت تكون البروثرومبين والثرومبوبلاستين وعدد الصفائح الدموية ، خاصة تقديرها في نهاية الاختبار .

ث- **الفحص الكيميائي الحيوي Biochemical Examination :** ويجري بنهاية الاختبار على الكائنات التي ما زالت على قيد الحياة (شبه مزمنة ومزمنة) فتقاس وظائف الكبد والكلى مثل :

- تقدير الصوديوم والكالسيوم والكلور والفسفور و البوتاسيوم و الكلوكوز .
- تقييم النشاط الإنزيمي لإنزيمات:

Glutamic - Pyruvic Transaminase (GPT)
Glutamic Oxalo- Acetic Transaminase (GOT)
Ornithine Dicarboxylase (ODC)
Cholinesterase

- تقدير محتوى اليوريا والنايتروجين والألبومين وكريات الدم والبيليروبين الكلي والبروتين الكلي وتحليل الدهونات والهورمونات والميثيموهيموكلوبين والحموضة والقاعدية وتحليل الإدرار.

ج- **الفحص النسيجي Histological Examination :** يجري على الأعضاء السابق فحصها باثولوجيا لملاحظة التغيرات المرضية النسيجية مقارنة بمجاميع المقارنة من خلال عمل قطاعات وتصبغ بصبغات خاصة لبيان مناطق الضرر كالمخ والنخاع والقشرة وفص الشم والغدة الدرقية والثيموس والبنكرياس والطحال

والكبد والادرينال والغدد اللعابية وأعضاء التناسل والمرئ والمعدة وألاثني عشر والأمعاء الدقيقة والغدد اللمفاوية والعصب المحيطي للعين .

ثانيا : التنشيط Activation

عملية زيادة فاعلية المبيد أو المركب الكيميائي تعد اليوم احد الحلول المقترحة لخفض مشكلة التلوث البيئي بالمبيدات وذلك بخفض استخدام المبيدات بتراكيز عالية وذلك باستخدام المواد المؤازرة أو المقوية لغرض تحقيق ما يأتي :

1) تقليل الكميات المستخدمة من المبيدات وخفض الكلفة الاقتصادية لعملية المكافحة .
2) تاخير ظهور صفة المقاومة للمبيدات .
3) تحسين خواص وصفات المبيد المستخدم .

وعلى العموم فان زيادة فاعلية المبيد تحدث بواحدة أو أكثر من الآليات أو الميكانيكيات الآتية:

أولا) التنشيط بالإضافة Activation by Adding:

ويقصد بها زيادة فاعلية المبيد بإضافة مادة أخرى تخلط مع المبيد بنسبة معينة لزيادة فاعليته ، و تتم عملية التنشيط باحدى الطريقتين :

1- **التآزر Synergism** : وتحدث عملية التآزر نتيجة إضافة مادة للمبيد تزيد من فاعلية المبيد دون أن يكون لها تأثير سام على الكائن الحي عند استخدامها بمفردها . والمادة المؤازرة تسلك هنا سلوك العامل المساعد في التفاعلات الكيميائية . والمادة المؤازرة إما أن تعمل على تسهيل عملية نفاذ المبيد ووصوله إلى موقع التأثير أو أنها تزيد من نشاط وحركة الكائن المستهدف وبذلك تزيد من قابلية الكائن على التقاط المبيد أو أن المادة المؤازرة ترتبط مع المنظومات الدفاعية الموجودة في أجسام الكائنات والتي تعمل على تأييض السموم والمواد الغريبة Xinobiotics وتثبيط عملها مثال ذلك تثبيط بعض المواد المؤازرة لإنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة Mixed Function Oxidases (MFO) المهمة في أيض المبيدات في الحيوانات مما يعطي المبيد فرصة اكبر في مهاجمة المواقع الحساسة في جسم الحيوان.

2- **التقوية Potentiation** : وتنتج عن خلط مركبين كل منهما سام بطبيعته وتصبح قوة المخلوط الناتجة اكبر من قوة كل منهما عند استخدامه بمفرده وعند التعبير عن زيادة مستوى الاستجابة بمصطلح التقوية يلزم معرفة أي من مواد الخلط ترجع إليها زيادة درجة الاستجابة ، ويطلق عليها في هذه الحالة بالمقوي Potentiator . وإذا كان المقوي في هذه الحالة مبيد آخر فيطلق على عملية التقوية بالفعل المشترك Joint Action وهناك نوعين من التأثير المشترك :

أ) **الفعل المشترك المستقل Independent Joint Action** : ويسمى أيضا بالفعل المشترك غير المتشابه وذلك عندما تكون طريقة تأثير المبيد المضاف مختلفة مع طريقة تأثير المبيد الآخر .

ب) **الفعل المشترك المعتمد Dependent Joint Action** : ويسمى بالفعل المشترك المتشابه ، وذلك عندما تكون طريقة تأثير المبيد المضاف متشابهة مع طريقة تأثير المبيد الآخر .

أما إذا كانت نتيجة الخلط سلبية أي أن عملية الخلط أدت إلى خفض فاعلية المبيد فان هذه الحالة تسمى بالتضاد Antagonism أي تكون قوة الخليط اقل من قوة تأثير كل مادة عند استخدامها بمفردها .

وهناك عدة معادلات تستخدم لحساب التقوية أو معامل السمية المشتركة Co-toxicity Coefficient عند خلط مبيدين معا وكما يأتي :

معادلة Johnson عام 1960 :

$$\text{Co toxicity Coefficient} = \text{Acute Toxicity Index of Mixture} \times 100 / \text{Theoretical Toxicity Index of Mixture}$$

- معادلة Mansour وآخرين عام 1966:

$$\text{Co Toxicity Factor} = \{ \text{Observed Mortality (\%)} - \text{Expected Mortality (\%)} \} / \text{Expected Mortality (\%)}.$$

إذا كانت النتيجة + 20 فأكثر فتعتبر تقوية .
إذا كانت النتيجة – 20 فأكثر فتعتبر تضاد.
إذا كانت النتيجة مابين – 20 ، + 20 فتعتبر إضافة .

- معادلة Salem عام 1970 :

Co Toxicity Factor ={ Acute Dose of A In Mixture / Estimated Dose of A Singly } – {Acute Dose of B In Mixture / Estimated Dose of B Singly} x 100

إذا كانت النتيجة +25 % فأكثر فتعتبر تقوية .

إذا كانت النتيجة – 25 % فأكثر فتعتبر تضاد .

إذا كانت النتيجة بين –25 ، +25 فتعتبر إضافة .

ثانيا – التنشيط الايضي Activation By Metabolism :

وفيه يصبح المركب الكيميائي بعد دخوله جسم الكائن الحي أكثر فاعلية من المركب الأصلي بسبب التغيير في التركيب الكيميائي للمركب بفعل الإنزيمات مثل إزالة ذرة كبريت من المركب حيث تتحول الآصرة P=S إلى P=O أو إضافة مجموعة (OH) أو غيرها من التفاعلات ومن ذلك مثلا تحول الباراثيون الى الباراكسون .

طرائق قياس تنشيط المبيد بالإضافة

Pesticide Activating by Adding Measurement Methods

قبل التطرق إلى طرائق قياس التنشيط بالإضافة لابد من استعراض خطوات إجراء التجارب أو لاختبارات المتعلقة بذلك والتي يمكن إجمالها في النقاط التالية :

1) تحديد المادة أو المواد المطلوب دراسة تأثيرها التنشيطي .
2) تحديد المبيد أو المبيدات التي سيتم دراسة التاثير التنشيطي للمواد التي تم تحديدها في الخطوة (1) وبعدة تراكيز لا تقل عن ثلاثة وعدة مكررات لكل تركيز .
3) تهيئة حيوانات الاختبار المرباة تحت ظروف قياسية من درجات حرارة ورطوبة وتقسيمها إلى مجاميع يشكل كل منها مكرر .
4) تعريض حيوانات الاختبار للمادة المنشطة فقط بمختلف تراكيزها .
5) تعريض مجموعات أخرى من حيوانات الاختبار للمبيدات بتراكيزها المختلفة .
6) تعريض مجموعات أخرى من حيوانات الاختبار لمخاليط تراكيز المبيدات مع تراكيز المادة المنشطة والتي تكون بنسب معينة (كان تكون 1 مادة منشطة : 5 مبيد) .
7) معاملة المقارنة بالمبيد .
8) تحسب نسبة القتل وتصحح ثم ترسم خطوط السمية لحساب قيم LC50 للمبيد منفردا وللخليط لحساب نسبة التنشيط وتحديد فيما إذا كان التنشيط قد تم بالمؤازرة Synergism أم بالتقوية Potentiation ويمكن تحقيق ذلك باستخدام إحدى الطريقتين الآتيتين :

1- حساب نسبة التآزر للمواد غير السامة

Calculate The Proportion Of The Synergism ratio Of Non-Toxic Materials

ويتم اعتماد هذه الطريقة عندما تكون المادة المنشطة غير سامة (مادة مؤازرة فقط) ويتم تحديد فيما إذا كانت المادة المنشطة غير سامة أو سامة من نتيجة الخطوة (4) من خطوات إجراء تجارب التنشيط . ومن ثم استخدام معادلة Metcalf لحساب نسبة المؤازرة .

$$\text{نسبة التنشيط بالمؤازرة} = \frac{LC50 \text{ للمبيد}}{LC50 \text{ (للمبيد + المادة المؤازرة)}}$$

كما يطلق على المؤازرة مصطلحات أخرى مثل النشاط التآزري Synergistic Activity أو المعامل المساعد للتآزر Co- Toxicity Coefficient أو تأثير المؤازر Synergistic Effect .

مثال:

في تجربة لدراسة التأثير ألتازري لبعض الزيوت النباتية المستخلصة من بذور بعض الأعشاب الضارة في مبيدات الدلتامثرين 2.5% سوميسيدين 50% ، وسايبرمثرين 40% ، تم تجهيز تراكيز المبيدات المستخدمة وذلك بإذابتها في أسيتون مقطر ، ثم تمت معاملة حشرات خنفساء الطحين المتشابهة *Tribolium confusum* وذلك برش 1 مل من كل تركيز للمبيد وبواقع ثلاث مكررات / تركيز بواسطة برج بوتر على 2 غم من طحين الحنطة ، أما معاملة المقارنة فقد عوملت بالأسيتون المقطر فقط ، حيث وضع في كل طبق 25 حشرة بالغة وبعمر 3 – 4 أيام ثم وضعت الأطباق بعد التغطية في حضان على درجة 25 ± 5 ْم

ورطوبة نسبية 70 ± 5 % أخذت القراءات بعد 24 و 72 ساعة من المعاملة ، تم بعد ذلك حساب نسبة القتل وتحديد قيمة LC50 . أعيدت نفس التجربة السابقة وذلك بخلط كل من المبيدات السابقة بصورة منفصلة مع الزيوت المستخدمة وبنسبة 1 : 5 (مبيد : زيت) أما معاملة المقارنة فقد عوملت بالزيوت المذابة بالاسيتون . أخذت القراءات بعد 24 و 72 ساعة من المعاملة وتحديد نسبة القتل وقيمة LC50 بعد تصحيح نسبة القتل في كلتا التجربتين باستخدام معادلة Abbott . ما هي نسبة التازر المتوقعة للزيوت المستخدمة ؟

الحل:

أ) : يتم رسم خطوط السمية للمبيدات الثلاثة المستخدمة وحدها ثم يتم رسم خطوط السمية لمخلوط كل مبيد مع كل زيت من الزيوت المطلوب اختبار تأثيرها التازري.

ب) : تحديد قيمة الجرعة أو التركيز القاتل لـ 50% لكل مبيد ولكل من مخاليط المبيدات والزيوت . انظر الجدول (22).

الجدول (22) التأثير التازري لزيوت بذور بعض الأدغال.

نوع الزيت المضاف	قيمة الـLC50 للمبيدات ومخاليطها ppm			نسبة التازر		
	سايبرمثرين	دلتامثرين	سوميسيدين	سايبرمثرين	دلتامثرين	سوميسيدين
بدون زيت	90	280	330	–	–	–
زيت الكطب	95	100	340	0.95	2.8	0.97
زيت الكعوب	90	290	340	1.00	0.96	0.97
زيت الزيوان	100	230	330	0.90	1.22	1.00
زيت الخباز	90	288	340	1.00	0.97	0.97
زيت الداتورة	110	185	280	0.81	1.51	1.17
زيت الكلغان	90	284	330	1.00	0.98	1.00

ت) : يتم حساب نسبة التازر بإتباع المعادلة الآتية :

$$\text{نسبة التآزر} = \frac{\text{قيمة الـ LC50 للمبيد}}{\text{قيمة الـ LC50 للمخلوط (المبيد + الزيت)}}$$

فمثلا لحساب نسبة التآزر لزيت الكطب على مبيد الدلتامثرين

$$= \frac{280}{100} = 2.8 \text{ وهكذا}$$

مما سبق يتضح أن لبعض الزيوت تأثيرا تآزريا جيدا في مبيد الدلتامثرين بينما لم تظهر الزيوت تأثيرا تآزريا مع مبيدي السايبرمثرين والسوميسيدين .

2- حساب التآزر للمواد السامة

Calculation Of The Synergism Of Toxic Substances

إن طريقة Metcalf تعد واحدة من أهم الطرائق المعتمدة في حساب نسبة التازر للمواد غير السامة . إلا أن هذه الطريقة تكون غير مفيدة عندما يكون للمادة المضافة تأثيرا قاتلا و مؤازرا في آن واحد . وعليه فان السؤال الذي يطرح نفسه هنا ، هو كم هي نسبة المؤازرة ونسبة التقوية في المادة موضوعة الدراسة ؟

وللإجابة على هذا السؤال فقد تمكن الجبوري من إجراء تعديل على طريقة Metcalf لكي يتم حساب نسبة التآزر بعد استبعاد نسبة التقوية والتي تمثل نسبة القتل التي تحدثها المادة المفعلة في حيوانات الاختبار . ويمكن تلخيص استخدام الطريقة المعدلة بالخطوات التالية :

أ) إيجاد نسبة القتل المصححة للتراكيز المستخدمة لكل من المادة المنشطة في زيادة فاعلية المبيد والمبيد كلا على انفراد .

ب) أيجاد نسبة القتل المصححة للتراكيز المستخدمة من الخليط.

ت) تصحيح نسبة القتل للخليط باستخدام معادلة Abbott وذلك للتخلص من التأثير القاتل للمادة المنشطة والتي تمثل نسبة التقوية وبذلك يتم الإبقاء على تأثيرها التآزري وكما في المعادلة الآتية :

$$\%\text{القتل المصححة للخليط} = \frac{\%\text{ القتل للخليط} - \%\text{ القتل للمادة المنشطة عند التركيز المستخدم في الخليط}}{100 - \%\text{ القتل للمادة المنشطة عند التركيز المستخدم في الخليط}} \times 100$$

ث) ارسم خطوط السمية للخليط والمبيد كلا على انفراد من النسب المئوية المصححة للقتل لحساب قيم LC50 أو LD50 لكل من المبيد والخليط .

ج) حساب نسبة التأثير التآزري من معادلة Metcalf

$$\text{نسبة التاثير التآزري} = \frac{\text{قيمة LC50 للمبيد}}{\text{قيمة LC50 للخليط}}$$

إذا كانت نتيجة المعادلة مساوية لواحد أو أكثر فهذا يعني أن هناك تأثيرا تآزريا للمادة ، أما إذا كانت نتيجة المعادلة اقل من واحد فهي تضاد Antagonism.

3- حساب نسبة التنشيط للمواد السامة

Calculate the activation of toxic substances

بما أن المواد السامة لها تأثيرين في أن واحد متمثلا في تأثيرها السام وتأثيرها التآزري فان هذا يعني أن لها تأثيرا مقويا للمبيد الأصلي ، ويتم حساب نسبة التنشيط بطريقة معادلة Metcalf وكما يأتي:

$$\text{التنشيط} = \frac{\text{قيمة LC50 للمبيد}}{\text{قيمة LC50 للخليط}}$$

4- حساب نسبة التقوية للمواد السامة

Calculating Potentiation Ratio For Toxic Substances

تحسب من المعادلة الآتية :

نسبة التنشيط = نسبة التقوية + نسبة التآزر

مثال:

لدراسة التأثير التنشيطي لزيت نبات الكلغان.*Silybum mariamum* L (من عائلة زهرة الربيع Asteraceae) في مبيد الدلتامثرين 2.5% مركز قابل للاستحلاب بالمقارنة مع المادة المنشطة المعروفة Piperonyl butoxide فقد تم تجهيز خمسة تراكيز لكل من المبيد والمواد المنشطة (زيت نبات الكلغان والـ Piperonyl butoxide) هي 0.1 و 0.2 و 0.3 و 0.4 و 0.5 % وذلك بإذابتهما في الأسيتون ، ثم بعد ذلك تمت معاملة كاملات خنفساء الطحين المتشابهة *Tribolium confusum* (Duval) وذلك برش 1 مل من محلول كل تركيز للمبيد والمنشطات وبواقع ثلاث مكررات لكل تركيز على 2 ملغم من طحين الحنطة ، أما معاملة المقارنة فقد عوملت بالأسيتون فقط ، وقد وضع في كل طبق 25 حشرة كاملة وبعمر 3 – 4 أيام ثم وضعت الأطباق بعد التغطية في حضان على درجة حرارة 25 ± 5 ْم ورطوبة نسبية 70 ± 5 % . أعيدت نفس التجربة السابقة وذلك بخلط ثلاثة تراكيز من زيت نبات الكلغان هي 0.1 ، 0.2 ، 0.3 % مع ثلاثة تراكيز من مبيد الدلتامثرين هي 0.1 ، 0.2 ، 0.3 % كلا على انفراد أي بنسبة 1:1 (مبيد : مادة مؤازرة) نفس العملية كررت مع مادة الـ Piperonyl butoxide . أخذت النتائج بعد 24 ساعة من المعاملة وتم تصحيح نسبة القتل باستخدام معادلة ابوت المذكورة في شعبان ونزار 1993.كما تم رسم خطوط السمية لحساب قيم LC50 للمبيد منفردا وللخليط وذلك لحساب نسبة التنشيط بالمؤازرة والتقوية لكل من زيت نبات الكلغان و Piperonyl butoxide في المبيد دلتامثرين وكما يأتي :

أولا: حساب نسبة التآزر في مادة منشطة غير سامة :ويتم ذلك باستخدام معادلة Metcalf (1972) .

نسبة التنشيط = قيمة LC50 للمبيد / قيمة LC50 (للمبيد + المادة المنشطة) .

ثانيا: حساب نسبة التآزر في المواد المنشطة السامة : وفي هذه الخطوة يتم استبعاد نسبة التقوية والتي تمثل نسبة القتل التي تحدثها المادة المنشطة في حيوانات الاختبار ويمكن تلخيص هذه الطريقة بالخطوات التالية :

- إيجاد نسبة القتل المصححة للتراكيز المستخدمة لكل من زيت نبات الكلغان و الدلتامثرين كل على انفراد .
- أيجاد نسبة القتل المصححة للتراكيز المستخدمة من خليطي زيت نبات الكلغان والدلتامثرين .
- تصحيح نسبة القتل للخليط باستخدام معادلة ابوت المذكورة في الملاح وعبدالرزاق (2011) وذلك للتخلص من التأثير القاتل للمادة المنشطة والتي تمثل نسبة التقوية وبذلك يتم الإبقاء على تأثيرها ألتآزري وكما في المعادلة الآتية :

$$\%\text{ للقتل المصححة للخليط} = \frac{\%\text{ للقتل للخليط} - \%\text{ للقتل للمادة المنشطة عند التركيز المستخدم في الخليط}}{100 - \%\text{ للقتل للمادة المنشطة عند التركيز المستخدم في الخليط}} \times 100$$

- رسم خطوط السمية للخليط والمبيد كلا على انفراد من النسب المئوية المصححة للقتل لحساب قيم LC50 أو LD50 لكل من المبيد والخليط .
- حساب نسبة التأثير ألتآزري باستخدام معادلة Metcalf (1972)

نسبة التاثير التآزري = قيمة LC50 للمبيد / قيمة LC50 للخليط المصحح

ثالثا: حساب نسبة التنشيط الكلي :بما أن المواد المنشطة لها تأثير تقوية وتآزر في نفس الوقت فان حساب نسبة التنشيط الكلي يمكن أن يتم باستخدام معادلة Metcalf (1972) أيضا

نسبة التنشيط الكلي = قيمة LC50 للمبيد / قيمة LC50 للخليط

رابعا:حساب نسبة التقوية في المواد المنشطة : بعد أن تم حساب نسبة التنشيط الكلي ونسبة التآزر فانه يمكن حساب نسبة التقوية باستخدام المعادلة الآتية :

نسبة التقوية = نسبة التنشيط الكلي – نسبة التآزر

الحل:

من الجدول (23) يتبين أن هناك زيادة في نسبة القتل مع زيادة تركيز كل من المبيد والدلتامثرين وزيت الكلغان في الحشرات الكاملة لخنفساء الطحين المتشابهة ، فيما لم يكن لمادة Piperonyl butoxide أي تأثير قاتل في الحشرة وعند التراكيز الخمسة المستخدمة في الدراسة ، ويرجع ذلك إلى أن مادة Piperonyl butoxide هي مادة مؤازرة معروفة وهذا يتفق مع ما وجده داود وآخرون (1987) .

الجدول (23) : التأثير القاتل لمبيد دلتامثرين وزيت الكلغان والبايبيرونيل بيوتوكسيد في خنفساء الطحين المتشابهة .

التراكيز / المعاملات	النسبة المئوية للقتل بعد 24 ساعة من معاملة الحشرة بالتراكيز (%)				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
دلتامثرين	2.5	9.0	15.0	21.5	26.0
زيت الكلغان	0.2	5.5	9.0	15.5	17.0
بيبيرونيل بيوتوكسيد	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

ومن الجدول (24) يتضح أن لمخاليط المبيد دلتامثرين مع زيت الكلغان والـ Piperonyl butoxide وبنسبة خلط 1:1 (مبيد : مادة منشطة) تأثير واضح في زيادة نسبة القتل مع زيادة التراكيز المستخدمة من المخاليط مما يؤكد وجود تأثير تنشيطي لكل من المادتين في المبيد دلتامثرين ، وهذا يتفق مع ما وجده داود وآخرون (b1987) في دراستهم للتأثير التنشيطي لزيوت بذور بعض الأعشاب الضارة في عدد من مبيدات البايرثرويد المحضرة صناعيا ومبيدات الفسفور العضوية حيث كان لزيت الكلغان تأثيرا تنشيطيا لبعض مبيدات البايرثرويد .

الجدول (24) : قيم التراكيز الموحدة لمخاليط المواد المنشطة مع المبيد دلتامثرين

الخليط	تركيز الخليط %			% للقتل
	مؤازر	مبيد	التركيز الموحد	
زيت الكلغان + مبيد الدلتامثرين	0.1	0.1	0.2	30.0
	0.2	0.2	0.4	60.0
	0.3	0.3	0.6	78.0
بيبيرونيل بيوتوكسيد + مبيد الدلتامثرين	0.1	0.1	0.2	17.0
	0.2	0.2	0.4	43.0
	0.3	0.3	0.6	56.0

من الشكل (78) يتبين أن خط السمية للمبيد دلتامثرين قد تغير من حيث الموقع والميل عند خلطه مع كل من زيت الكلغان والـ Piperonyl butoxide مقارنة بميل خط السمية وموقعه عند استخدامه بشكل منفرد مما يدل على أن للمواد المنشطة المخلوطة مع المبيد تأثيرا في درجة استجابة الحشرات للمبيد ، بعد ذلك يتم استخدام الطريقة الجديدة لحساب نسبة التآزر والتقوية للمواد المنشطة للمبيدات وكما يلي :

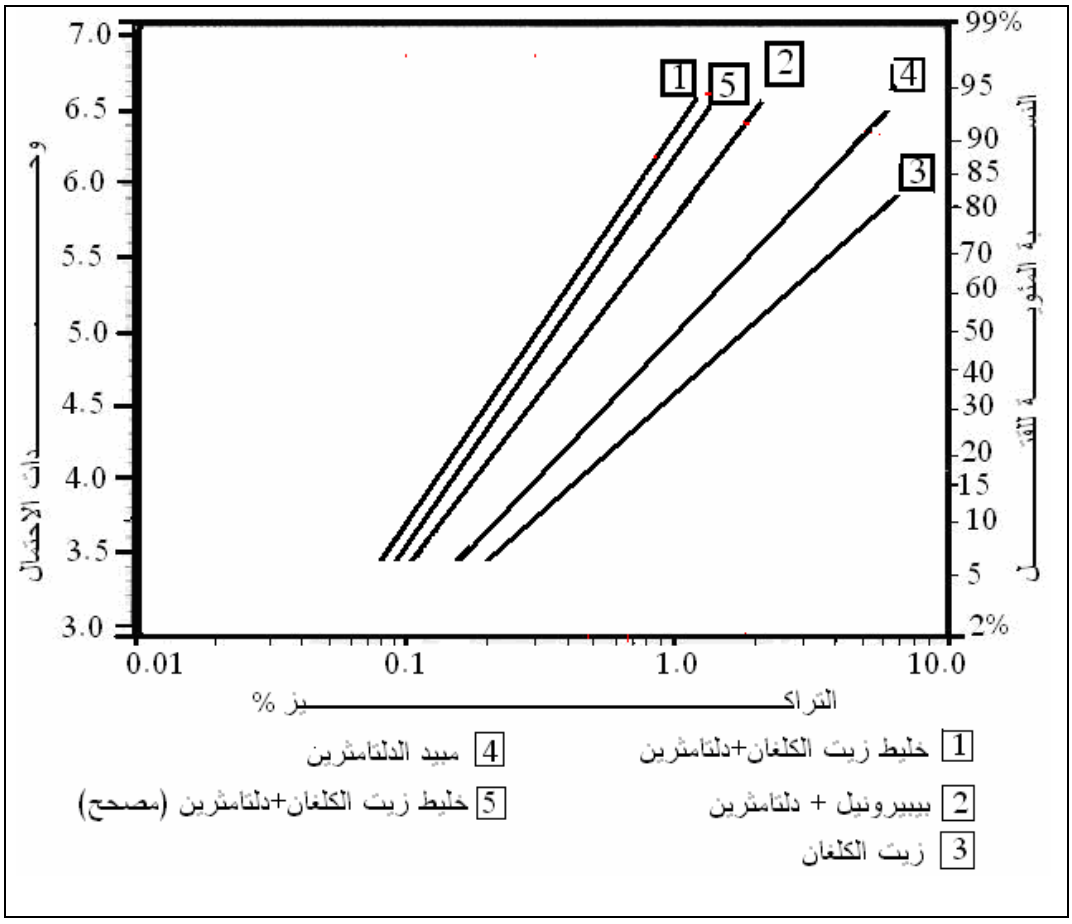
أولا : حساب نسبة التآزر في مادة منشطة غير سامة : وذلك بحساب قيمة LC50 للمبيد من خط السمية (الشكل 1-4، 78-2) والـ LC50 لخليط الدلتامثرين مع Piperonyl butoxide (الشكل 78-2) حيث كانت 0.6 للمبيد و 0.44 للخليط . ويتم حساب نسبة التآزر للـ Piperonyl butoxide باستخدام معادلة Metcalf (1972) :

نسبة التنشيط بالمؤازرة = قيمة LC50 للمبيد / قيمة LC50 للخليط

= 1.0 / 0.48 = 2.08 وبما أن الـ Piperonyl butoxide غير سام (الجدول 23) فهو إذا مادة مؤازرة وغير مقوية وعليه فان الفعل التنشيطي الذي تظهره عملية خلط الـ Piperonyl butoxide هو تنشيط بالمؤازرة فقط .

ثانيا : حساب نسبة التآزر في المواد المنشطة السامة: تشير النتائج الموضحة في الجدول (25) إلى قيم نسب القتل المصححة للقيم المذكورة في الجدول (24) بعد تطبيق معادلة ابوت المذكورة في ثانيا في مواد وطرائق البحث .

ففي حالة مخلوط زيت الكلغان مع الدلتامثرين فان نسبة القتل المصححة عند التركيز 0.1 % = (2-30) x 100 / (2-100) = 28.5 وهكذا بالنسبة لبقية التراكيز و المخاليط (الجدول ، 25) .



الشكل (78) :خط السمية لمبيد الدلتامثرين منفردا ومخلوطا مع المواد المنشطة في خنفساء الطحين المتشابهة .

وبعد رسم خط السمية للمخاليط باستخدام نسب القتل المصححة (الشكل ، 78) تم حساب قيم LC50 للمخاليط التي استبعد منها تأثير التقوية (التأثير القاتل للمادة المنشطة) (الشكل ، 78- 4،5،6) .

الجدول (25) : تأثير المبيد مخلوطا ببعض المنشطات في خنفساء الطحين المتشابهة .

الخليط	تركيز الخليط%		% للقتل المصححة
	منشط	مبيد	
زيت الكلغان + مبيد الدلتامثرين	0.1	0.1	28.2
	0.2	0.2	56.4
	0.3	0.3	74.1

وبتطبيق معادلة Metcalf(1972) حيث بلغت نسبة التآزر 2.85 لخليط الدلتامثرين مع زيت الكلغان (الجدول ،26–أ).

– نرسم خطوط السمية للمخاليط من النسب المئوية للقتل المصححة مع تركيز المبيد لنحصل على (الشكل 1) الذي نستخرج منه قيم LC50 للمخاليط المستثنى منها التأثير القاتل للمادة المؤازرة (التركيز للمبيد فقط وليس للمجموع) .

– نحسب نسبة التآزر من العلاقة :نسبة التآزر= قيمة الـ LC50 للمبيد / قيمة الـ LC50 للمبيد ضمن الخليط . وكما موضح في (جدول 26).

الجدول (26–أ) : التأثير ألتنشيطي لزيت الكلغان و البايبيرونيل بيوتوكسيد مع مبيد الدلتامثرين ضد خنفساء الطحين المتشابهة طبقا للطريقة الجديدة .

المخلوط	قيمة LC50 للمبيد المنشط	نسبة التآزر
دلتامثرين	1.0	–
دلتامثرين +زيت الكلغان	0.35	2.85
دلتامثرين + بيبيرونيل بيوتوكسيد	0.48	2.08

ثالثا :– حساب نسبة التنشيط الكلي :أي حساب مجموع نسبة التآزر والتقوية لمبيد الدلتامثرين مع زيت الكلغان باستخدام معادلة Metcalf (1972):

نسبة التنشيط الكلي = قيمة LC50 للمبيد / قيمة LC50 للخليط

= 1.0 / 0.32= 3.12 وهي نسبة التقوية والتآزر لزيت الكلغان مع مبيد الدلتامثرين.

رابعا :–حساب نسبة التقوية في المادة المنشطة (الكلغان) : وتتم بتطبيق المعادلة الآتية :

نسبة التقوية(التأثير السام للمادة المؤازرة) = نسبة التنشيط الكلي – نسبة التآزر

= 3.12 – 2.85 = 0.27 نسبة التقوية .

من خلال ما سبق يتبين أن تأثير زيت الكلغان كمادة منشطة للدلتامثرين كان تأثيرا مؤازرا أكثر منه مادة سامة مقوية للمبيد (جدول ، 26–أ) ، كذلك يتضح أن معادلة Metcalf (1972) لحساب نسبة التآزر تكون نتائجها غير دقيقة مع المواد المنشطة السامة لأنها تضيف نسبة التقوية إلى نسبة المؤازرة.أما (الجدول ، 26–ب) فانه يلخص قيم مكونات التنشيط لكل من البيبيرونايل بيوتوكساید مع مبيد الدلتامثرين وكذلك زيت الكلغان مع المبيد المذكور.

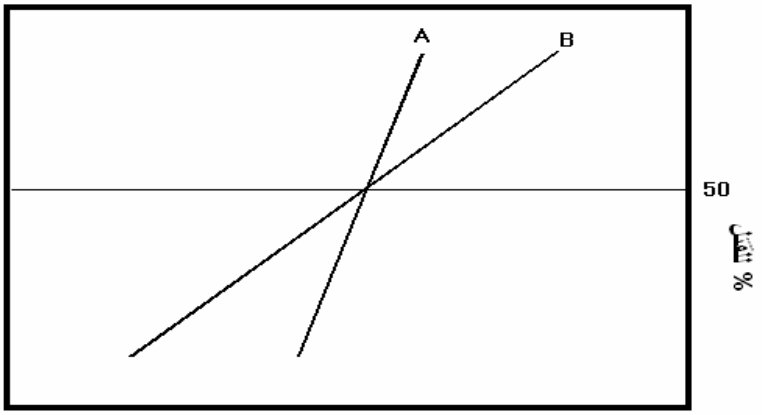
جدول (26–ب): قيم مكونات التنشيط لكل من البيبيرونايل بيوتوكساید وزيت الكلغان مع مبيد الدلتامثرين .

الخليط	قيمة التنشيط الكلي	نسبة المؤزرة	نسبة التقوية
مبيد الدلتامثرين + Piperonyl butoxide	2.08	2.08	صفر
مبيد الدلتامثرين + زيت الكلغان	3.12	2.85	0.27

حساب تأثير كل من المبيد والمادة المؤازرة والتقوية كنسب مئوية بطريقة جديدة

إن جميع الطرائق السابقة تعتمد في حساب آليات التنشيط الناتجة عن إضافة مواد مؤازرة أو مقوية على حساب قيم التراكيز النصفية القاتلة LC50 للمبيدات والمواد المؤازرة والمقوية كلا على انفراد تارة ومخلوطة تارة أخرى ، وان الحصول على قيمة LC50 يتطلب رسم خط السمية وتصحيحه باعتماد طريقة المربعات الصغرى أو طريقة مربع كاي $(x)^2$ واستخدام ورق لوغاريتم الجرعة – وحدات لاحتمال Dose-Probit Paper .ولكن جميع هذه الطرائق تبقى معتمدة في حسابات التنشيط على قيمة واحدة وهي قيمة التركيز النصفي القاتل لكل من المبيد و الخليط LC50 أو (قيمة الجرعة النصفية القاتلة لكل منهما LD50) وهو ما يشكل ثغرة في هذه الطرائق جميعا لأنه لو اختلف الميل لخط السمية مع بقاء مرور خط السمية بنفس قيمة

تركيز المبيد القاتل النصفي LC50 فان الحسابات المتعلقة بالتنشيط تبقى كما هي ولا تتغير في حين فعالية المبيد تتغير عند تغير الميل سواء بالزيادة أو النقصان (شكل ، 79-أ) ، أما الطريقة الجديدة فإنها تهدف إلى حساب النسبة المئوية للقتل لكل من (المبيد والمادة المضافة –التقوية- والتآزر كلا على انفراد) اعتمادا على كل التراكيز المستخدمة في الدراسة وليس على التركيز القاتل النصفي ، بحيث أن النسب المئوية للقتل لكل من (المبيد والمادة المضافة –التقوية- والتآزر كلا على انفراد) تتغير قيمها بتغير الميل حتى لو بقي التركيز النصفي القاتل للمبيد أو الخليط أو كلاهما ثابتا .



شكل (79-أ) يبين عدم اختلاف قيمة التنشيط للمبيد عند مرور خط السمية بنفس قيمة التركيز النصفي القاتل مع تغير الميل.

ولشرح تطبيق الطريقة الجديدة فإننا سنستخدم المثال التالي في حسابات تلك الطريقة :

لحساب النسبة المئوية للقتل لكل من المبيد دلتامثرين 2.5 % مركز قابل للاستحلاب و زيت فستق الحقل كلا على انفراد وخليط نفس المبيد مع زيت فستق الحقل مرة و مع المادة المنشطة Piperonyl butoxide مرة أخرى ، فقد تم تجهيز ثلاثة تراكيز لكل من المبيد و زيت فستق الحقل والـــ (Piperonyl butoxide وذلك بإذابتها في الأسيتون ، تم بعد ذلك معاملة يرقات العمر الثالث لعثة الطحين الهندية *Plodia interpunctella* (Hubn.) وذلك بإضافة 1 مل من محلول كل تركيز للمبيد والمنشط وبواقع ثلاث مكررات لكل تركيز على 2 غم من الطحين وخلطت بشكل جيد ، أما معاملة المقارنة فقد عوملت بالأسيتون فقط ، وقد وضع في كل طبق 25 يرقة عمر ثالث من حشرة عثة الطحين الهندية ثم وضعت الأطباق بعد التغطية تحت ظروف المختبر عند متوسط درجة حرارة 25.3 ± 5.4 ْم ورطوبة نسبية 46.4 ± 7.3 % . أعيدت نفس التجربة السابقة وذلك بخلط ثلاثة تراكيز من زيت فستق الحقل هي 100 ، 150 ، 200 جزء في المليون مع ثلاثة تراكيز من مبيد الدلتامثرين هي 100 ، 150 ، 200 جزء في المليون كلا على انفراد أي بنسبة 1:1 (مبيد : زيت) نفس العملية كررت مع مادة الـ Piperonyl butoxide . أخذت النتائج بعد 24 ساعة من المعاملة وتم تصحيح نسب القتل باستخدام معادلة ابوت (1925).وذلك لاستعمالها في حساب متوسط النسبة المئوية للقتل للخليط وذلك لتحديد النسبة المئوية للتنشيط الكلي ، فضلا عن تحديد متوسط النسبة المئوية للقتل للمبيد لوحده وللمادة المنشطة المضافة للمبيد لوحدها وذلك باستعمال المعادلات الاتية :

$$\text{متوسط \% للقتل للخليط} = \frac{\text{ت1 + ت2 + +.....ت ن}}{\text{عدد التراكيز}}$$

حيث أن :ت = % للقتل للتركيز

$$\text{متوسط \% للقتل للمادة السامة} = \frac{\dfrac{\text{ت م1 + ت م2 + ت م3 +...+ ت ن}}{\text{عدد التراكيز}}}{\text{\% للقتل للخليط}} \times 100$$

حيث ان : ت م= % للقتل لتركيز المادة السامة .

التأثير الكلي للخليط = التأثير السام للمادة المضافة + التنشيط (التقوية + التآزر)

Total Effect of Mixture = Toxic Effect Of Pesticides + Activation (Potentiation + Synergism)

$$\text{\% للقتل من النسبة الكلية للحشرات المعاملة} = \frac{\text{\% للخليط x \% للقتل للمادة السامة}}{100}$$

إن المعادلات السابقة تستخدم كما أشرت لحساب متوسط نسبة القتل للمبيد لوحده وللخليط ويمكن بهذه المتوسطات الاستعاضة عن قيمة LC50 وبذلك نستغني عن عملية رسم خطوط السمية لغرض حساب قيم LC50 ثم يتم حساب نسبة تأثير المبيد التآزر والتقوية بالإضافة إلى التأثير الكلي للخليط حسب المعادلات المذكورة أعلاه.

من الجدول (27) يتبين أن هناك زيادة في نسبة القتل مع زيادة تركيز كل من المبيد والدلتامثرين وزيت فستق الحقل في العمر اليرقي الثالث لعثة الطحين الهندية ، فيما لم يكن لمادة Piperonyl butoxide أي تأثير قاتل في الحشرة وعند التراكيز الثلاثة المستخدمة في الدراسة ، ويرجع ذلك إلى أن مادة Piperonyl butoxide هي مادة مؤازرة معروفة وهذا يتفق مع ما وجده داود وآخرون (1987) .

الجدول (27) : التأثير القاتل لمبيد دلتامثرين وزيت فستق الحقل والبايبيرونيل بيوتوكسيد في عثة الطحين الهندية .

التراكيز / المعاملات	النسبة المئوية للقتل بعد 24 ساعة من معاملة اليرقات بالتراكيز (جزء في المليون)		
	100	150	200
دلتامثرين	4.7	11.2	17.2
زيت فستق الحقل	2.4	7.7	11.2
بيبيرونيل بيوتوكسيد	0.0	0.0	0.0

ومن الجدول (28) يتضح أن لمخاليط المبيد دلتامثرين مع زيت فستق الحقل والـ Piperonyl butoxide وبنسبة خلط 1:1 (مبيد : مادة منشطة) تأثير واضح في زيادة نسبة القتل مع زيادة التراكيز المستخدمة من المخاليط مما يؤكد وجود تأثير تقوية لكل من المادتين في المبيد دلتامثرين ، وهذا يتفق مع ما وجده داود وآخرون (1987) في دراستهم للتأثير التنشيطي لزيوت بذور بعض الأعشاب الضارة في عدد من مبيدات البايرثرويد المحضرة صناعيا ومبيدات الفسفور العضوية حيث كان لزيت فستق الحقل تأثيرا تنشيطيا لبعض مبيدات البايرثرويد .

الجدول (28) : قيم التراكيز الموحدة لمخاليط المواد المنشطة مع المبيد دلتامثرين والنسبة المئوية للقتل الناجمة عن معاملة يرقات العمر الثالث لعثة الطحين بتلك المخاليط.

الخليط	تركيز الخليط جزء في المليون			% للقتل
	مؤازر	مبيد	التركيز الموحد	
زيت فستق الحقل + مبيد الدلتامثرين	100	100	200	32.2
	150	150	300	62.2
	200	200	400	80.2
بيبيرونيل بيوتوكسيد + مبيد الدلتامثرين	100	100	200	19.2
	150	150	300	45.2
	200	200	400	58.2

من الشكل (79–ب) يتبين أن خط السمية للمبيد دلتامثرين قد تغير من حيث الموقع والميل عند خلطه مع كل من زيت فستق الحقل والـ Piperonyl butoxide مقارنة بميل خط السمية وموقعه عند استخدامه بشكل منفرد مما يدل على أن للمواد المنشطة المخلوطة مع المبيد تأثيرا في درجة استجابة الحشرات للمبيد .

بعد ذلك يتم استخدام الطريقة الجديدة لحساب النسبة المئوية لتأثير المبيد والتآزر والتقوية للمواد المضافة لمبيدات الآفات والتي تهدف إلى توزيع نسب القتل للحشرات المعرضة لمخلوط المبيد على التأثيرات المختلفة لمكونات الخليط والتي تشمل تأثير المبيد نفسه زائدا التأثير السام للمادة المضافة والتي يطلق عليها مصطلح التقوية potentiation بالإضافة إلى الزيادة الحاصلة في القتل والتي تزيد عن مجموع تأثير المبيد والمادة المضافة عند استخدامهما كل على انفراد ، وهذه المكونات للتأثير تجمعها المعادلة التالية :

التأثير الكلي للخليط = التأثير السام للمادة المضافة + التنشيط (التقوية + التآزر)

Total Effect of Mixture = Toxic Effect Of Pesticides + Activation (Potentiation + Synergism)

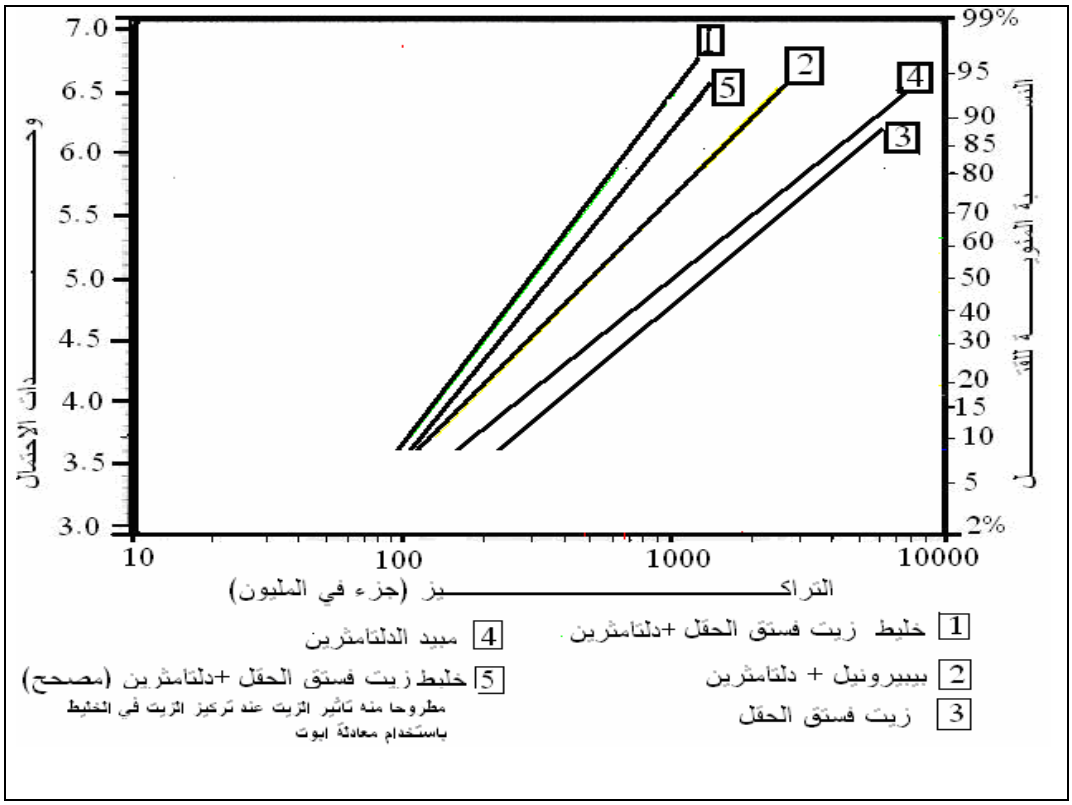
يضاف إلى ذلك فإننا نحدد بهذه المعادلات النسبة المئوية للحشرات التي لم تتأثر بتأثير المخلوط .

كما تهتم الطريقة بتوزيع النسبة المئوية للقتل التي أحدثها المخلوط على مكونات ذلك المخلوط وبنسبة مئوية حسب تأثير ذلك المكون . ولتوضيح ذلك نفترض أن لدينا 100 حشرة تم تعريضها لخليط المبيد والمادة المضافة للتقوية فإننا بهذه الطريقة سنحسب ما يلي:

- نسبة الحشرات التي لم تتأثر بالخليط .
- نسبة الحشرات التي قتلت : وهذه نقسمها كما يلي :

1- نسبة الحشرات التي قتلها المبيد من المجموع الكلي للحشرات المعاملة (100 حشرة) مرة ، ونسبتها من مجموع الحشرات التي قتلها المبيد من المجموع الكلي للحشرات المقتولة مرة أخرى.

2- نسبة الحشرات التي قتلتها المادة المضافة إلى المبيد من المجموع الكلي للحشرات المعاملة (100 حشرة) مرة ، ونسبتها من مجموع الحشرات التي قتلتها تلك المادة من المجموع الكلي للحشرات المقتولة مرة أخرى.



الشكل (79 –ب) :خط السمية لمبيد الدلتامثرين منفردا ومخلوطا مع المواد المنشطة في يرقات العمر الثالث لعثة الطحين الهندية .

3- نسبة الحشرات التي قتلت بتاثير المؤازرة من المجموع الكلي للحشرات المعاملة (100 حشرة) مرة ، ونسبتها من مجموع الحشرات التي قتلت بتاثير المؤازرة من المجموع الكلي للحشرات المقتولة مرة أخرى.

وعليه سيكون لدينا لكل من التأثيرات الثلاثة المكونة لتأثير الخليط نسبتي قتل ، نسبة من المجموع الكلي للحشرات المعاملة ومرة أخرى لدينا نسبة قتل من مجموع الحشرات المقتولة فقط ، وبهذا نتمكن من

تحديد فاعلية كل جزء من مكونات الخليط وتآزرهما بشكل نسب مئوية تعطينا تصورا واضحا عن نتائج الخلط .

إن تلك الحسابات تتم كما يلي :

1- حساب النسب المئوية للقتل لكل من (المبيد والتقوية والمؤازرة) من النسبة المئوية للعدد المقتول من اليرقات وكما يلي:

أولا :حساب النسبة المئوية للقتل للخليط :

أ- في حالة الزيت مع المبيد: بما أن المادة سامة فان هناك تأثير قاتل للمبيد وتأثير قاتل للمادة المؤازرة وتأثير تآزري تشترك جميعها في إظهار فعالية الخليط . وعليه يمكن حساب النسبة المئوية للقتل للخليط من :

$$\text{معدل \% للقتل للخليط} = \frac{\text{ت1} + \text{ت2} + \dots + \text{ت ن}}{\text{عدد التراكيز}}$$

$$\frac{80.2 + 62.2 + 32.2}{3} = 58.2\%$$

إذا نسبة الحشرات التي نجت من القتل = 100 – 58.2 = 41.8 %

ب- في حالة البيبيرونيل مع الزيت : المادة غير سامة لذا سيكون التأثير القاتل للمبيد والتقوية معا وعليه :

$$\text{\% للقتل للخليط} = \frac{\text{ت1} + \text{ت2} + \dots + \text{ت ن}}{\text{عدد التراكيز}}$$

$$\frac{58.2 + 45.2 + 19.2}{3} = 40.86\%$$

إذا نسبة الحشرات التي نجت من القتل = 100 – 40.86 = 59.14 %

ثانيا: حساب النسبة المئوية للقتل لكل من المادة السامة (المبيد) والمادة المؤازرة (الزيت) والبيبيرونيل بيوتوكساید من العلاقات التالية:

$$\text{\% للقتل للمادة السامة} = \frac{\text{ت م1} + \text{ت م2} + \text{ت م3} + \dots + \text{ت ن}}{\text{عدد التراكيز}} \times \frac{100}{\text{\% للقتل للخليط}}$$

في حالة المبيد مع الزيت:

$$\text{\% للزيت} = \frac{\frac{11.2 + 7.7 + 2.4}{3}}{58.2} \times 100 = 12.199\ \%$$

$$\text{\% للمبيد} = \frac{\frac{17.2 + 11.2 + 4.7}{3}}{58.2} \times 100 = 18.95$$

في حالة المبيد مع البيبيرونيل بيوتوكساید:

$$\text{\% للمبيد} = \frac{\frac{17.2 + 11.2 + 4.7}{3}}{40.86} \times 100 = 27\ \%$$

$$\text{\% للقتل للبيبيرونيل} = \frac{\frac{0 + 0 + 0}{3}}{40.86} \times 100 = 0.0\ \%$$

ثالثا: حساب النسبة المئوية للقتل بتأثير التازر: وتتم باستخدام المعادلة التالية :

التاثير الكلي للخليط = التاثير السام للمادة المضافة + التنشيط (التقوية + التآزر)

Total Effect of Mixture = Toxic Effect Of Pesticides + Activation (Potentiation + Synergism)

% للقتل الناجمة عن التازر= التاثير الكلي للخليط – (تاثير المبيد + التقوية)

في حالة الزيت مع المبيد:

% للقتل للتازر= 58.2 -(18.95 + 12.199) = 27.05 %

في حالة البيبيرونيل مع المبيد:

% للقتل للتازر= 40.86 –(0.0 +27) = 13.86 %

2– حساب النسب المئوية للقتل لكل من (المبيد والتقوية والمؤازرة) من النسبة المئوية للعدد الكلي لإفراد الآفة المعاملة:

النسب السابقة تشكل النسبة المئوية للقتل لكل مادة محسوبا من النسبة المئوية للقتل فقط والبالغة 56 % في حالة الزيت مع المبيد و 38.66 في حالة البيبيرونيل مع المبيد ، ولحساب تلك القيم من نسبة الحشرات المعاملة والبالغة 100% نستخدم العلاقة التالية :

$$\%\text{ للقتل من النسبة الكلية للحشرات المعاملة} = \frac{\%\text{ للقتل للمادة السامة}}{\%\text{ للقتل للخليط}} \times 100$$

في حالة المبيد مع الزيت:

للمبيد = 18.95 x 100 / 58.2 =32.56 %

للزيت(التقوية) = 12.199 x 100 / 58.2 =20.96 %

للتازر = 27.05 x 100 / 58.2 = 46.477%

في حالة البيبيرونيل مع المبيد:

للمبيد = 27 x 100 / 40.86 = 66.08 %

للبيبيرونيل= 0.0 x 100/40.86= 0.0 %

للتازر = 13.86 x 100/ 40.86=33.92 %

ويمكن تلخيص النتائج السابقة بالجدولين (29–أ ، 29–ب).

الجدول(29–أ) : نتائج تحليل تأثير خليط الدلتامثرين والزيت ومكوناته في يرقات العمر الثالث لحشرة عثة الطحين الهندية.

نوع التاثير Kind Of Effect		% القتل % Kill	نوع المعاملة treatment Kind		نوع الحالة Case Kind
Total Effect	تاثير كلي	58.2	Delt + Oil	دلتامثرين + زيت	متوسط % للقتل للخليط ومكوناته من مجموع الحشرات المعاملة (100%) Mean Mortality of Mixture and Its Constituents From treated Insects (100%)
Insecticide Effect	تاثير المبيد	18.95	Deltamethrin	دلتامثرين	
Potentiation	تقوية	12.199	Oil	الزيت	
Synergism	تآزر	27.05	Oil	الزيت	
Activation	تنشيط	39.204			
Total Effect	تاثير كلي	100	Delt + Oil	دلتامثرين + زيت	متوسط % للقتل للخليط ومكوناته من مجموع الحشرات المقتولة (58.2%) Mean Mortality of Mixture and Its Constituents From total died Insects (58.2%)
Insecticide Effect	تاثير المبيد	32.56	Deltamethrin	دلتامثرين	
Potentiation	تقوية	46.477	Oil	الزيت	
Synergism	تآزر	20.063	Oil	الزيت	
Activation	تنشيط	66.54			

الجدول(29–ب): نتائج تحليل تأثير خليط الدلتامثرين والبيبيرونيل بيوتوكسايد في يرقات العمر الثالث لحشرة عثة الطحين الهندية.

نوع التاثير Kind Of Effect		% القتل % Kill	نوع المعاملة treatment Kind	نوع الحالة Case Kind
Total Effect	تاثير كلي	40.86	دلتامثرين + بيبيرونيل بيوتوكسايد	متوسط % للقتل للخليط ومكوناته من مجموع الحشرات المعاملة (100%) Mean Mortality of Mixture and Its Constituents From treated Insects (100%)
Insecticide Effect	تاثير المبيد	27	دلتامثرين	
Potentiation	تقوية	0.0	بيبيرونيل بيوتوكسايد	
Synergism	تآزر	13.86	بيبيرونيل بيوتوكسايد	
Activation	تنشيط	13.86		
Total Effect	تاثير كلي	100	دلتامثرين + بيبيرونيل بيوتوكسايد	متوسط % للقتل للخليط ومكوناته من مجموع الحشرات المقتولة (40.86%) Mean Mortality of Mixture and Its Constituents From total died Insects (40.86%)
Insecticide Effect	تاثير المبيد	66.08	دلتامثرين	
Potentiation	تقوية	0.0	بيبيرونيل بيوتوكسايد	
Synergism	تآزر	33.92	بيبيرونيل بيوتوكسايد	
Activation	تنشيط	33.92		

طرائق اخرى لقياس التنشيط :بالإضافة إلى ما سبق فان هناك مقاييس أخرى للنشيط منها :

1- ميل خط السمية: ويفيد في تحديد طريقة فعل المادة المنشطة ، فإذا كان الميل متساوي في حالة إضافة المنشط أو عدم إضافته أو كان الميل تقريبا متساوي دل هذا على أن طريقة التأثير لم تختلف بإضافة المادة المنشطة ، أي أن المادة عملت على زيادة دخول المبيد إلى جسم الكائن المختبر عن طريق الجلد مثلا وذلك نتيجة لزيادة السمية بإضافة تلك المادة كما يدل على ذلك قيمة LC50 . أما إذا اختلف الميل فهذا يعني أن المادة المنشطة عملت على زيادة فاعلية المبيد على مواقع التأثير في جسم الحشرة . وعلى العكس فان التضاد في حالة تساوي الميل يعني أن المادة قد عملت على تقليل أو إعاقة المبيد على الدخول إلى جسم الكائن المختبر وإذا كان الميل مختلف فان ذلك يعني أن المادة قد عملت على خفض فاعلية المبيد على مواقع التأثير في جسم الكائن المختبر.

2) درجة التنشيط Degree Of Activation :-

تعتمد هذه الطريقة على إعطاء درجة للتعبير عن قوة التنشيط الحاصلة بفعل خلط مركبين معا وذلك باستخدام معادلة Plackett و Hewlelt وكما يأتي :

$$\text{درجة التنشيط} = 100 \times \frac{50 - (P2 + P1)}{50}$$

حيث أن :

P1 = نسبة القتل الحاصلة في حيوانات الاختبار عند استخدام التركيز أو الجرعة القاتلة من المبيد لـ 50% من حيوانات الاختبار.

P2 = نسبة القتل في حيوانات الاختبار الناتجة عن استخدام التركيز أو الجرعة من المخلوط القاتلة لـ 50% من حيوانات الاختبار .

وعندما يكون ناتج المعادللة = صفرا دل ذلك على عدم وجود تنشيط وكلما اقتربت النتيجة من الـ 100 دل ذلك على وجود تأثير تنشيطي ، أما في حالة التضاد فان القيمة الناتجة تكون سالبة .

أيضا يمكن استخدام هذه المعادلة وبنفس الطريقة لحساب درجة التنشيط بالمؤازرة أو بالتقوية .

مثال :

في تجربة لدراسة التأثير التنشيطي لزيت السمسم في مبيد السوبراسيد وجد أن نسبة القتل لمبيد السوبراسيد كانت 30% عند استخدامه بالجرعة القاتلة لـ 50% من حيوانات الاختبار بينما أعطت نفس الجرعة نسبة قتل مقدارها 45 % لخنافس اللوبيا الجنوبية عند استخدامها مخلوطة مع زيت السمسم بنسبة 1:1 (مبيد : زيت) . والمطلوب حساب درجة التنشيط .

$$\text{درجة التنشيط} = 100 \times \frac{50 - (P2 + P1)}{50}$$

$$= 100 \times \frac{50 - (40 + 30)}{50} = 40$$

إذا هناك تأثير تنشيطي جيد لزيت السمسم في مبيد السوبراسيد .

3) الطرائق الكمية لقياس التأثير التنشيطي أو ألتضادي

يقاس تأثير مخاليط المبيدات على الحشرات بقيم كمية لدرجة الاستجابة معبرا عنها إما بالموت أو التأثير الصاعق Knockdown . وعموما إذا أخذنا في الاعتبار الفعل المشترك للمواد ذات النشاط الفسيولوجي على الحشرات فأن درجة الاستجابة سوف تكون دالة لجرعات المواد المستخدمة ولزمن إجراء المعاملة وكذلك لزمن ملاحظة درجة الاستجابة ، ولذلك إذا كانت المعادلة بمادتين فسوف يكون عدد العوامل المختلفة المتداخلة تساوي ستة ، وبالتالي فأن تجربة تأثير الفعل المشترك لمبيدين يجب أن تكون عن طريق استخدام المبيدين في محلول واحد ، وعلى ذلك فأن زمن المعاملة سيكون واحدا بالنسبة للاثنين . وكذلك فأن تثبيت زمن تقدير درجة الاستجابة سيؤدي إلى تثبيت اكبر عدد ممكن من العوامل المختلفة المؤثرة على التجربة .

ولقد كان Bliss هو أول من فكر في تقديم تفسير كمي لدرجة الاستجابة لمخاليط المبيدات . كما أنه ميز ثلاثة أنواع من الفعل السام المشترك وهي :

1- فعل مشترك مستقل – وعليه يكون مخلوط مبيدين – تأثيرهما الفسيولوجي السام مختلف ومستقل .

2- فعل مشترك متماثل وفيه يكون طريقة فعل المبيدين متماثلة .

3- الفعل المنشط وهذا الأخير يشمل كل الأنواع الأخرى للفعل المشترك . والتضاد في هذه الحالة هو التنشيط السالب.

ولقد عمم Plackett , Hewlett معادلة Bliss لدرجة الاستجابة لسموم تعمل مستقلة وعلى الأخص عن طريق احتمال وجود ارتباط سالب لدرجة الاحتمال Negative Correlation of Tolerances وعلى ذلك وضعا المعادلات التالية :

إذا اعتبرنا أن نسبة الحشرات التي تتأثر بالمبيدين 1 ، 2 هما P1، P2 وأن P هي نسبة الحشرات المتأثرة بالمعاملة المشتركة من المبيدين بنفس الجرعات .

وإذا طبقنا ذلك على الفعل المستقل عندما تكون درجة الاحتمال مرتبطة ارتباطا موجبا كلية فنجد أن :

$P = P1 \text{ or } P2$ أيهما اكبر

وفي حالة درجات احتمال غير مرتبطة فأن :

$$P = P1 + P2 - P1P2$$

أما إذا كانت درجة الاحتمال مرتبطة ارتباطا سالبا كلية فأن المعادلة تصبح

$P = (P - P2) \text{ or } 100$ أيهما اقل

وبالتالي يمكن حساب درجة التنشيط أو التضاد عند مستوى الجرعة التي تقتل 50 % من الأفراد LD_{50} للفعل المشترك المستقل كالآتي:

$$\frac{(P1 + P2) - 50}{50} \times 100$$

وإذا لم يوجد تنشيط فسوف تكون قيمة المعادلة صفرا على أساس أن :

$$P1 + P2 = 50$$

أما إذا كان المبيدان غير نشطين بمفردهما واظهرا نشاطا كبيرا في المخلوط فأن قيمة المعادلة ستقترب من 100 . وفي حالة التضاد فأن القيمة الناتجة ستكون سالبة .

ولقد وضع Finney طريقة إحصائية لحساب درجة التنشيط في حالة ما إذا كانت المادتان في المخلوط لهما نفس التأثير الفسيولوجي وبالتالي تكون لهما خطوط سمية متوازنة ، ومن معادلة خط الانحدار Regression Line وضع Finney المعادلة الآتية لحساب درجة التنشيط .

$$Y = a + bx$$

حيث أن :

Y = درجة الاستجابة probit

a= ثابت

b= معامل الانحدار (ميل الخط)

x= لو الجرعة

وبما أن خطوط السمية متوازية فأن درجة التأثير النسبية P بين المركب الأول (المبيد) والمركب الثاني (المنشط) يمكن حسابها من المعادلة التالية :

$$\log P = (a2 - a1)\ b \quad \text{or} \quad P = 10^{(a2-a1)/b}$$

ولقد قدر Finney درجة التنشيط $\triangle S$ من المعادلة الآتية :

$$\triangle S = a2 - a1 - b\ 1\log(\pi 1 - P\pi 2)$$

$\pi 1$ و $\pi 2$ هما نسبة كل من المركب (1) للمركب (2) في المخلوط على أساس أن

$\pi 1 + \pi 2 = 1$ كما أن Finney وضع معادلة أخرى لحساب معامل التنشيط K في المخلوط وهي كما يلي :

$$Y_m = a1 + b \log(\pi 1 + P\pi 2 + K\sqrt{P\pi 1 \times \pi 2}) + b\,x$$

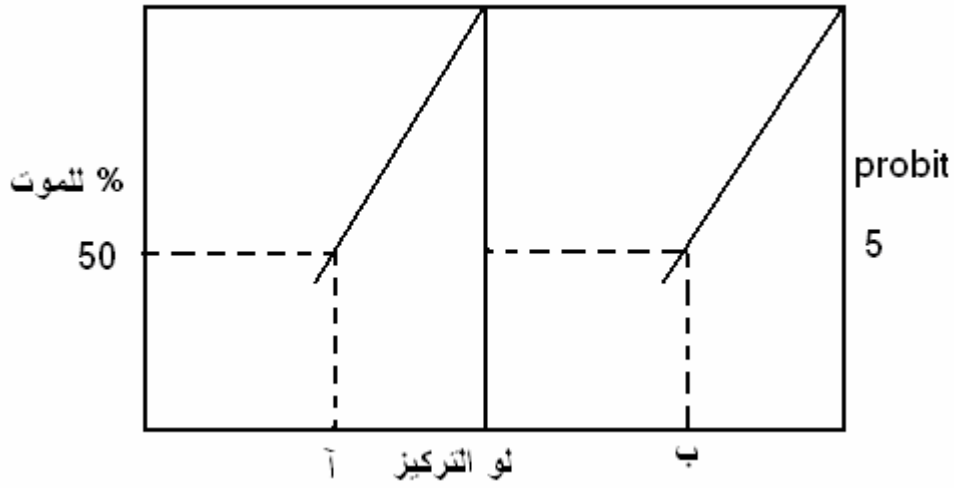
حيث أن Y_m هي درجة الاستجابة للمخلوط Probit وتبعا لما ذكره Finney نجد أن K عندما تساوي صفرا فأنه لا يوجد أي زيادة في التأثير عند خلط المركبين . وإذا كانت قيمتها موجبة فيكون هناك تنشيط ، وإذا كانت قيمتها سالبة يكون هناك تضاد في التأثير .

وتوجد طريقة استخدمها Wadley يمكن استعمالها في حالة ما إذا كانت المادة المنشطة تظهر بعض النشاط لو استعملت بمفردها . وفي هذه الطريقة تحول كمية المادة المنشطة إلى ما يساويها من كمية المبيد عن طريق نسبة الموت التي تسببها ، وذلك يكون من خطوط السمية المقدرة لكل مادة منها على حدة . وبالتالي

يكون تركيز المبيد في المخلوط يساوي تركيز المبيد المستخدم فعلا مضافا إليه كمية المادة المنشطة بعد تحويلها إلى ما يساويها من المبيد ، وتقارن نسبة الموت التي يحدثها المخلوط فعلا مع نسبة الموت المحسوبة نظريا من خط السمية للمبيد . كذلك يمكن من هذه الطريقة حساب نسبة التنشيط عند مستوى LD_{50} .

طريقة الحساب :

إذا كان المركبان في المخلوط 1 و 2 فيعمل لكل منهما خط سمية وتستخرج منه قيمة LD_{50} لكل بمفرده كالآتي :



أ ، ب هما قيمتا LD_{50} لكلا المركبين 1 ، 2

تؤخذ النسبة بين أ إلى ب بقسمة أ / ب

وبالتالي تحول كل التركيزات المستخدمة في المخلوط بالنسبة للمركب 1 كالآتي :

تركيز المخلوط بعد تحويل قيمة 2 يساويها من 1= تركيز 1 + تركيز 2 x أ / ب

ومن خط السمية للمبيد تستخرج نسبة الموت المتوقعة وتقارن بنسبة الموت الفعلية . ولحساب درجة التنشيط عند مستوى LD_{50} تستعمل المعادلة التالية :

$$\text{نسبة التنشيط (WSR)} = \frac{\text{كمية المبيد التي تقتل 50\% من الافراد عند استخدامه بمفردة}}{\text{كمية المبيد في المخلوط التي تقتل 50\% من الافراد بعد التعديل}}$$

والطريقة المستعملة على نطاق واسع في حالة ما إذا كانت المادة المنشطة ليس لها أي نشاط يذكر في مدى التركيزات المستخدمة في المخلوط ، وهي حساب التنشيط بأخذ النسبة بين قيمة LD50 للمبيد بمفرده الى LD50 للمبيد في المخلوط كما هو مبين من المعادلة الآتية:

$$\text{نسبة التنشيط} = \frac{\text{كمية المبيد التي تقتل 50\% من الافراد عند استخدامه بمفردة}}{\text{كمية المبيد التي تقتل 50\% من الافراد عند استخدامه مع المنشط}}$$

ثالثا) التأثير الجاذب والطارد Attractions and Repellant Effects

إن إحدى البدائل التي يسعى العاملون في مكافحة الآفات إلى إشاعة استخدامها هي المواد الكيميائية التي تظهر تأثيرا طاردا أو جاذبا للآفات ، ويوجد العديد من المركبات الكيميائية التي تتميز بقدرتها على جذب الآفات ومنها الحشرات اعتمادا على حاسة الشم ومن هذه المواد ما يأتي :

a. مواد جاذبة جنسية Sex Attractants .
b. مواد جاذبة لوضع البيض Oviposition Attractants .
c. مواد جاذبة للتغذية Food Attractants .

أما المواد الطاردة فهي مواد عديمة أو قليلة السمية إلا أنها تمنع الضرر الذي يصيب النباتات أو الحيوانات بفضل تأثيرها الطارد وتستخدم المواد الطاردة في الحالات التي يتعذر فيها استخدام المبيدات لحماية الإنسان والحيوان من مهاجمة بعض الآفات ولهذا يشترط في المواد الطاردة أن لا تسبب ضررا للإنسان أو الحيوان وبأي شكل من الأشكال . إن تحديد التأثير الجاذب والطارد لأي مادة كيميائية طبيعية أو صناعية يمكن أن يتم بواسطة العديد من الطرائق التي من أهمها ما يأتي :

1- طريقة الأنبوبة بشكل حرف (T) :-

هذه الطريقة استخدمت من قبل Geigy و Utzinger وتعتمد هذه الطريقة على ضخ تيار من الهـواء يمر على حجرة أو قنينة تحتوي المادة المختبرة ليحمل رائحة المادة إلى حجرة تحوي مجموعة من الحشرات أو الكائنات المختبرة لملاحظة طبيعة الاستجابة التي تظهرها تجاه الرائحة .

2- طريقة قياس الانتحاء الكيميائي Chemotropometer :-

يستخدم في هذه الطريقة جهاز بسيط يتكون من صندوق خشبي قياس (98 x 20 x 20) سم وله غطاء متحرك ، وتوجد فيه فتحتان متقابلتان يمر فيهما أنبوب زجاجي بطول 100 سم وقطر 3 سم وفي وسط الأنبوب توجد فتحة لإدخال الحشرات فيها ، والأنبوبة الزجاجية مدرجة إلى سنتيمترات ، يسد طرفا الأنبوبـة بقطع من القطن وتعامل قطعة القطن في احد الجوانب بـ 0.5 مل من المادة الكيميائيـة المطلـوب اختبـار تأثيرها الجاذب أو الطارد فيما تترك القطعة الأخرى بدون معاملة ، يتم إدخال الحشرات وبإعداد ثابتة لكـل مكرر من الفتحة الوسطية ثم يتم تسجيل المسافة التي قطعتها الحشرات بعيدا عن أو باتجاه المادة الكيميائية بعد إطفاء نور الغرفة لمدة ربع ساعة ، تحسب النتائج باستخدام المعادلات الآتية :

$$\text{نسبة الجذب المئوية في المكرر} = \frac{\text{عدد الحشرات التي قطعت 25 سم عن المركز باتجاه المادة المختبرة}}{\text{المجموع الكلي للحشرات في المكرر}} \times 100$$

$$\text{نسبة الطرد المئوية في المكرر} = \frac{\text{عدد الحشرات التي قطعت 25 سم عن المركز عكس اتجاه المادة المختبرة}}{\text{المجموع الكلي للحشرات في المكرر}} \times 100$$

قوة الجذب =مجموع مسافات الحشرات باتجاه المستخلص / عدد المكررات .

قوة الطرد =مجموع مسافات الحشرات بالاتجاه المعاكس / عدد المكررات .

الموازنة : نسبة الجذب – نسبة الطرد = + جذب

– طرد

قوة الجذب – قوة الطرد = + جذب

– طرد

مثال :

في تجربة لتحديد التأثير الطارد والجاذب لبعض الزيوت المتطايرة المستخلصة من النارنج ، الينـسون والأس في بالغات خنفساء اللوبيا الجنوبية *Callosobruchus maculates* باستخدام جهاز قياس الانتحاء الكيميائي وذلك بإدخال 10 حشرات بالغة / مكرر وبواقع ثلاث مكررات . تم بعد ذلك حساب عدد الحشرات المتحركة في الأنبوب ولمسافة 25 سم باتجاه الفتحتين ومنها تم حساب نسبة الجذب والطرد و الموازنة كمـا يلي(جدول 30) :

الجدول (30) التأثير الجاذب والطارد لبعض الزيوت الطيارة .

اسم الزيت	متوسط عدد الأفراد* المطرودة	متوسط عدد الأفراد* المنجذبة	متوسط المسافات للأفراد المطرودة (سم)	متوسط المسافات للأفراد المنجذبة (سم)
زيت أوراق النارنج	4.3	1.7	352.5	157.5
زيت بذور الينسون	3.0	2.3	255.0	202.5
زيت أوراق الأس	4.7	1.2	382.5	120.0

• كل رقم يمثل متوسط ثلاث مكررات وكل مكرر يضم 10 حشرات .

نسبة الجذب لزيت أوراق النارنج = 1.7 x 100 /10 =17 %

نسبة الطرد لزيت أوراق النارنج = 4.3 x 100 / 10 = 43 %

الموازنة : نسبة الجذب – نسبة الطرد = 17 – 43 = – 26 طرد.

قوة الجذب لزيت أوراق النارنج = 157.5 / 3 = 52.5

قوة الطرد لزيت أوراق النارنج = 352.5 / 3 = 117.5

الموازنة : قوة الجذب – قوة الطرد = 52.5 – 117.5 = – 65

وهكذا بالنسبة لبقية أنواع الزيوت والتي يظهر الجدول (31) نتائجها .

الجدول (31) : نتائج التأثير الجاذب والطارد لبعض الزيوت المتطايرة .

اسم الزيت	النسبة المئوية لـــ			قوة			التأثير
	الجذب	الطرد	الموازنة	الجذب	الطرد	الموازنة	
زيت أوراق النارنج	17	43	26-	52.5	117.5	65.0-	طرد
زيت بذور الينسون	23	30	7-	67.5	85.0	17.5-	طرد
زيت أوراق الأس	17	47	30-	40.0	127.5	87.5-	طرد

من الجدول السابق يتضح أن جميع الزيوت المتطايرة أظهرت صفة الطرد لهذه الحشرة وجاء زيت الأس بالمرتبة الأولى أعقبه زيت أوراق النارنج ثم زيت بذور الينسون حيث بلغت نسب الطرد 47 ، 43 ، 30% على التوالي .

رابعا) المقاومة والحساسية Resistance & Susceptibility

إن الآفة المقاومة لمبيد ما معناه أنها لا تقتل بالتركيزات التي كانت تقتلها في بداية استخدام ذلك المبيد وإنما يتطلب القضاء عليها استخدام جرعات أو تراكيز أعلى ورشات متعاقبة ، لذلك يمكن القول أن عملية استخدام المبيدات يشكل عامل ضغط انتخابي يعمل على تجميع الأفراد الحاملة لصفة المقاومة واستبعاد الأفراد الحساسة بما يؤدي في النهاية إلى أن يصبح اغلب أفراد مجموعة ذلك النوع مقاوم ، ومن المعروف أيضا أن هناك العديد من العوامل المؤثرة في ظهور صفة المقاومة منها عوامل خاصة بالمبيد وطريقة استخدامه وأخرى خاصة بالآفة من حيث الاختلاف في شكلها الظاهري والحالة الفسيولوجية والبايولوجية لها . كما أن المقاومة تختلف عن المناعة Immunity في كون المناعة إما أن تكون وراثية أو مكتسبة ، بينما المقاومة تورث فقط عن طريق انتقال ألجين أو الجينات الخاصة بالمقاومة من الآباء إلى الأبناء ولا يمكن للكائن الحساس أن يكتسب صفة المقاومة بل يبقى حساسا باستمرار والكائن المقاوم يبقى مقاوما ، والذي يحدث في مجموعة الكائنات المعرضة لضغط مبيد ما هو تغيير في نسبة الأفراد المقاومة إلى المجموع الكلي للأفراد .

إن اكتشاف صفة المقاومة لمبيد معين في نوع أو سلالة معينة من الكائنات يتطلب إجراء بعض الاختبارات لغرض تحديد درجة أو مستوى المقاومة . ومن أهم طرائق الكشف عن ظهور صفة المقاومة ما يأتي :

1- قياس نسبة المقاومة بدلالة السلالة الحساسة أو القياسية

Resistance Ratio Measurement By Susceptible Race

تعتمد هذه الطريقة على وجود سلالة حساسة قياسية من النوع المطلوب اختبار نسبة المقاومة فيه ويشترط في السلالة الحساسة القياسية أن تكون مرباة تحت ظروف مثالية من تغذية ودرجات حرارة ورطوبة ولم يسبق لها التعرض للمبيدات من قبل . ولتنفيذ هذا الاختبار تعتمد الخطوات التالية :

i. تعامل أفراد من السلالة الحساسة بعدة تراكيز من المبيد المطلوب دراسة ظهور المقاومة له وتحسب نسبة القتل وتصحح ويرسم خط السمية وتحسب قيمة الـ LC50 أو LD50 للمبيد على السلالة الحساسة .

ii. تكرر الخطوة (أ) مع أفراد من نفس النوع تجلب من الحقل الذي سبق معاملته بالمبيد ويعتقد ببدء ظهور صفة المقاومة للمبيد فيه .

ب- تحسب نسبة المقاومة من المعادلة الآتية :

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LC50 للسلالة او النوع الحقلي المختبر}}{\text{قيمة LC50 للسلالة الحساسة او القياسية}}$$

فإذا كانت نسبة المقاومة = 10 فان ذلك يعني أن السلالة الحقلية المختبرة قد أصبحت سلالة مقاومة للمبيد المختبر.

وإذا كانت نسبة المقاومة = 6.5 فان ذلك يشير إلى أن السلالة الحقلية المختبرة قد أصبحت ذات تحمل فائق جدا للمبيد.

وعندما تصبح نسبة المقاومة = 2.9 فان ذلك يعني أن السلالة الحقلية المختبرة قد أصبحت ذات تحمل فائق للمبيد.

وإذا بلغت نسبة المقاومة = 2 فان ذلك يشير إلى أن السلالة الحقلية المختبرة ذات قدرة على تحمل المبيد .
أما عندما تكون نسبة المقاومة =1 فان ذلك يعني أن السلالة الحقلية المختبرة لازالت حساسة للمبيد بدرجة مساوية للسلالة المختبرة الحساسة .

إن صعوبة انتخاب سلالة حساسة والاطمئنان إلى حساسيتها التامة خلال فترة زمنية محددة يجعل من استخدام هذه الطريقة في حساب نسبة المقاومة أمرا مشكوكا فيه .

2- قياس نسبة المقاومة بدلالة السلالة المقاومة

Resistance Ratio Measurement By Resistance Race

أساس هذه الطريقة يرجع إلى صعوبة انتخاب سلالة حساسة والاطمئنان إلى حساسيتها التامة خلال فترة زمنية محدودة في حين يسهل انتخاب سلالة مقاومة مختبريا من خلال تعريض السلالة الحقلية إلى ضغط انتخابي للمبيد المطلوب اختباره وبالتالي نستطيع بعد عدة أجيال محسوبة من الوصول إلى السلالة المقاومة تماما . ويتم انتخاب السلالة المقاومة من خلال عملية جمع أفراد مجتمع حشري معين مثلا من المناطق المعرضة لفعل المبيدات وتجلب إلى المختبر وتربى لجيل واحد ، يعقب ذلك تعريضها لتراكيز من المبيد المختبر (أي قياس نسبة المقاومة له) تقتل 75- 90 % ثم تترك الحشرات الباقية لتتكاثر لجيل آخر ثم تعامل أفراد هذا الجيل بنفس التركيز من المبيد وعند ذلك سنتخلص من الأفراد الحساسة جيلا بعد جيل وتبقى الأفراد المقاومة .

وعليه لو فرضنا أن لدينا عشيرة من الحشرات وتمثل الأفراد الحساسة فيها 98% من مجموعها والمقاومة تمثل 2% وان عدد الآباء في كل جيل 100 حشرة وان النسبة الجنسية 1:1 والكفاءة التناسلية للأفراد الحساسة والمقاومة متساوية نظريا وباستعمال مبيد حشري يقتل 90% من الأفراد في كل جيل فان صفة المقاومة ستظهر في الجيل الثالث ، وكما في الجدول (32) .

بعد تكوين السلالة الحشرية المقاومة يتم حساب نسبة المقاومة بدلالة السلالة المقاومة وفق الخطوات التالية :

أ- تعامل أفراد السلالة المقاومة بخمسة تراكيز مختلفة من المبيد المختبر وبواقع خمسة مكررات لكل تركيز إضافة إلى معاملة المقارنة ويوضع في كل مكرر عشرة حشرات وتحسب نسبة القتل بعد 48 ساعة من المعاملة ، تصحح نسبة القتل ويتم رسم خط السمية لإيجاد قيمة LC50 أو LD50 للسلالة المقاومة وستشكل هذه القيمة الأساس الذي يعتمد عليه في تحديد نسبة المقاومة للسلالة المختبرة أو الحقلية .

الجدول (32): مراحل انتخاب السلالة المقاومة لإحدى الحشرات

% الفعلية للحساسة	% النظرية للقتل	المجموع	المقاومة	الحساسة	الجيل
98	90	100	2	98	الآباء
	90	11	2	9	الأفراد الباقية بعد المعاملة بالمبيد
82	90	100	18	82	الجيل الأول
	90	26	18	8	الباقية بعد المعاملة
30	90	100	70	30	الجيل الثاني
	90	73	70	3	الباقية بعد المعاملة
4	90	100	96	4	الجيل الثالث
	90	96	96	-	الباقية بعد المعاملة

ب – ولتحديد قيمة LC50 أو LD50 للسلالة المختبرة أو الحقلية يتم جمع أفراد من تلك السلالة من الحقل وتعامل بعد 24 ساعة من جمعها بنفس التراكيز من المبيد المستخدمة في (أ) ثم تحسب قيمة LC50 أو LD50 .

ت- تحسب نسبة المقاومة وفق المعادلة الآتية :

نسبة المقاومة = قيمة LC50 أو LD50 للسلالة المقاومة / قيمة LC50 أو LD50 للسلالة الحقلية.

فإذا كانت نسبة المقاومة = 10 فان ذلك يعني أن السلالة الحقلية المختبرة هي سلاله حساسة .

أما إذا كانت نسبة المقاومة = 5 فان ذلك يشير إلى أن السلالة الحقلية المختبرة أصبحت ذات قدرة على تحمل المبيد .
وإذا كانت نسبة المقاومة = 3.4 فان ذلك يعني أن السلالة الحقلية المختبرة قد أصبحت ذات تحمل فائق لتراكيز المبيد.
وإذا بلغت نسبة المقاومة = 1.5 فان هذا الرقم يدل على أن السلالة الحقلية المختبرة قد أصبحت ذات تحمل فائق جدا لتراكيز المبيد .
أما عندما تبلغ نسبة المقاومة = 1 فان ذلك يعني أن السلالة الحقلية المختبرة قد أصبحت مساوية في مقاومتها للسلالة المختبرة المقاومة للمبيد .

طريقة اشتقاق معادلة حساب نسبة المقاومة بدلالة السلالة المقاومة :

Equation Derivation For Resistance Ratio Measurement:

لقد تم اشتقاق المعادلة الخاصة بحساب نسبة المقاومة بدلالة السلالة المقاومة على أساس المعادلات القديمة الخاصة بحساب نسبة المقاومة بدلالة السلالة الحساسة ، وهي كما يأتي :

$$\text{نسبة المقاومة} = 1 \text{ عندما تكون} \quad \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (حساسة)}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}$$

$$\text{نسبة المقاومة} = 2 \text{ عندما تكون} \quad \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (متحملة)}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}$$

$$\text{نسبة المقاومة} = 2.9 \text{ عندما تكون} \quad \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (ذات تحمل فائق)}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}$$

$$\text{نسبة المقاومة} = 6.5 \text{ عندما تكون} \quad \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (ذات تحمل فائق جدا)}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}$$

$$\text{نسبة المقاومة} = 10 \text{ عندما تكون} \quad \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (مقاومة)}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}$$

من المعادلة الأخيرة يتبين أن:

قيمة LC50 أو LD50 للسلالة المقاومة =قيمة LC50 أوLD50 للسلالة الحساسة x 10.....(1)

ولإجراء الاشتقاق يتم إتباع ما يلي :

أ- نضرب المقام لكل من المعادلات السابقة في 10 حيث تصبح المعادلات كما يلي :

$$\frac{1}{10} = \text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (حساسة)}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}$$

$$\frac{2}{10} = \text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (متحملة)}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}$$

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (ذات تحمل فائق)}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}} = \frac{2.9}{10}$$

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (ذات تحمل فائق جدا)}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}} = \frac{6.5}{10}$$

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (مقاومة)}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}} = \frac{10}{10}$$

ب – نقلب كل من المعادلات السابقة لكي يصبح البسط مقام والمقام بسط وكما يأتي :

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (حساسة)}} = \frac{10}{1}$$

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (متحملة)}} = \frac{10}{2}$$

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (ذات تحمل فائق)}} = \frac{10}{2.9}$$

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (ذات تحمل فائق جدا)}} = \frac{10}{6.5}$$

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (مقاومة)}} = \frac{10}{10}$$

ت– بالاستعاضة من المعادلة (1) (قيمة LC50 (أو LD50) للسلالة الحساسة 10 x = قيمتها للسلالة المقاومة) في بسط الطرف الأول من كل معادلة ، وتقسيم البسط على المقام في الطرف الثاني لكل معادلة من المعادلات السابقة نحصل على :

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (حساسة)}} = 10$$

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (متحملة)}} = 5$$

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (ذات تحمل فائق)}} = 3.4$$

$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (ذات تحمل فائق جدا)}} = 1.5$$

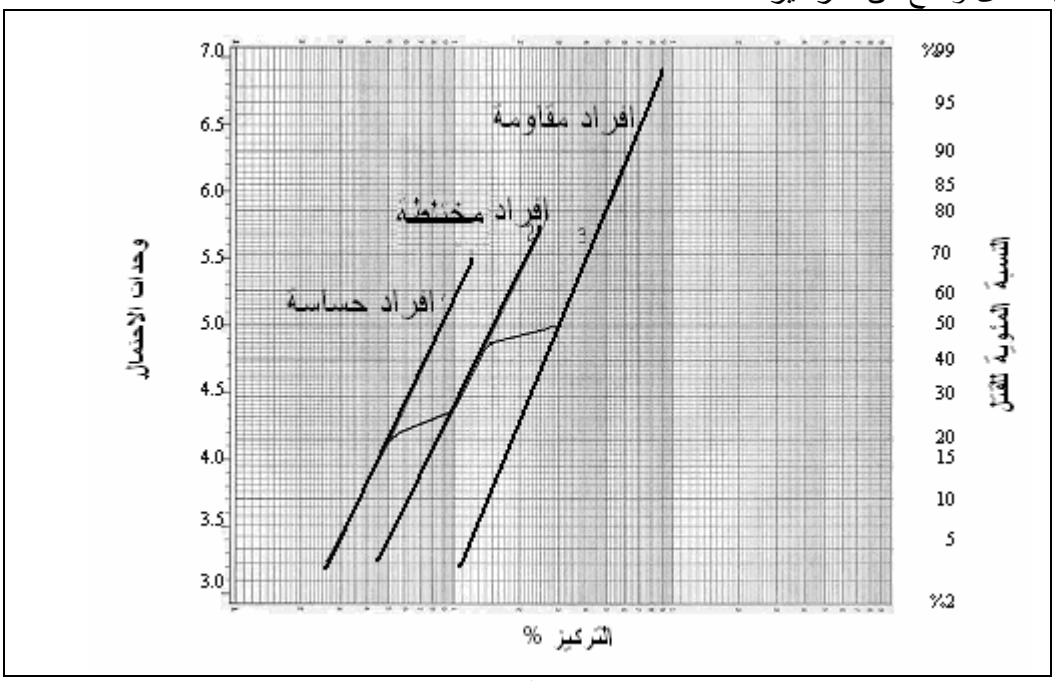
$$\text{نسبة المقاومة} = \frac{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة القياسية الحساسة}}{\text{قيمة LD50 او LC50 للسلالة الحقلية المختبرة (مقاومة)}} = 1$$

من هذا يتبين انه إذا كانت نسبة قيمة LC50 (أو LD50) للسلالة المقاومة (المرباة في المختبر) على قيمة LC50 (أو LD50) للسلالة المبهمة (الحقلية) تساوي 1 فان السلالة الحقلية تكون مقاومة ، وإذا تساوي 1.5 فالسلالة ذات تحمل فائق جدا ، وإذا تساوي 3.4 فالسلالة ذات تحمل فائق ، وإذا تساوي 5 فالسلالة ذات قدرة على التحمل ، وإذا تساوي 10 فالسلالة حساسة للمبيد .

3- قياس نسبة المقاومة من ميل خط السمية :

Resistance Ratio Measurement Using Slope Of Toxicity Line

إن الحصول على علاقة خطية (خط السمية) بين لوغاريتم تركيز المبيد ونسبة القتل بالبروبيت يتطلب وجود تجانس وتماثل نسبي بين أفراد المجموعة أو العشيرة المعاملة بالمبيد ، وهذا يظهر بوضوح في حالة السلالة الحساسة أو السلالة الشديدة المقاومة . أما في الطبيعة فان السلالات أو الأنواع الموجودة تحتوي على خليط من افراد حساسة وأخرى مقاومة وذلك نتيجة لاستعمال المبيدات وفي مثل هذه المجاميع من الكائنات إما أن تكون صفة المقاومة سائدة أو تكون صفة المقاومة متنحية . وهناك رأي آخر يقول أن المقاومة ليست سائدة تماما أو متنحية تماما ولذا فان الأفراد الهجينية ذوات التركيب الوراثي المختلط سيختلف تحملها إلى حد ما عن الأفراد الحساسة أو المقاومة ، وفي هذه الحالة إذا تم اختبار تحمل مجموعة أو عشيرة مختلطة من نوع معين تحوي أفراد حساسة وأخرى هجينة فان خط السمية لن يكون مستقيما (الشكل 80) وينثني عند نسبة الموت المقابلة للأفراد الحساسة مكونا هضبة حيث لا تؤدي الزيادة في التركيز إلى زيادة مقابلة في نسبة القتل ثم ينثني مرة أخرى حال وجود أفراد ذات تحمل أو مقاومة ، وكلما زاد الفرق بين تحمل الأفراد الحساسة والهجينة كبرت الهضبة . كذلك فان الميل ستكون قيمته اكبر كلما كانت العشيرة متجانسة وذلك لان معظم الأفراد يستجيب لمدى ضيق من التراكيز ، فيما ينخفض الميل مع قلة تجانس أفراد العشيرة لان الأفراد تستجيب لمدى واسع من التراكيز .



الشكل (80) : استجابة خليط من الأفراد الحساسة والمقاومة لمبيد معين .

مثال :

في إحدى التجارب ألمختبريه على سلالة حشرية جمعت أفرادها من حقول تم فيها تعرض تلك الحشرة للمبيدات سابقا . تمت معاملة تلك المجاميع بتراكيز متدرجة من مبيد الملاثيون وبواقع ثلاث مكررات لكل تركيز وفي كل مكرر 20 يرقة وقد سجلت نتائج القتل بعد تصحيحها بدلالة المقارنة في الجدول (33) :

جدول (33) : نتائج معاملة سلالة حشرية بمبيد الملاثيون.

الجرعة ملغم / حشرة	%للقتل المصححة
0.002	5
0.003	10
0.004	17
0.005	22
0.01	35
0.02	39
0.04	40
0.07	65
0.09	70
0.1	70
0.2	75
0.3	81
0.4	95
0.5	100

كما تم انتخاب مجموعة مقاومة من تلك الحشرة بالضغط الانتخابي للمبيد ولعدة أجيال وعرضت لتأثير مبيد الملاثيون فوجد أن قيمة LD50 لها = 0.2 ملغم /فرد . والمطلوب معرفة تجانس تلك السلالة الحقلية ونسب المقاومة لها .

الحل :

من منحنى السمية يتبين وجود أكثر من هضبة مما يشير إلى أن المجوعة الحشرية المختبرة هي مجموعة غير متجانسة ففيها أفراد حساسة وأخرى متحملة وأفرادا فائقة التحمل ، وهذا أدى إلى ظهور ثلاثة خطوط للسمية هي (1 ، 2 ، 3) . ويمكن ملاحظة هذا التباين في درجة حساسية أو مقاومة هذه المجموعة لمبيد الملاثيون من خلال حساب قيمة الميل لخطوط السمية الثلاثة .

$$\text{الميل} = \frac{\text{المقابل (وحدات الاحتمال)}}{\text{المجاور(لوغارتم التركيز)}}$$

$$\text{ميل خط السمية الاول} = \frac{3.3 - 4.6}{\text{لو}(0.01) - \text{لو}(0.001)} = \frac{1.3}{-2 - (-3)} = \frac{1.3}{1} = 1.3$$

$$\text{ميل خط السمية الثاني} = \frac{4.7 - 5.55}{\text{لو}(0.09) - \text{لو}(0.04)} = \frac{0.85}{-1.045 - (-1.397)} = \frac{0.85}{0.352} = 2.4$$

$$\text{ميل خط السمية الثالث} = \frac{5.85 - 6.65}{\text{لو}(0.4) - \text{لو}(0.3)} = \frac{0.8}{-0.397 - (-0.523)} = \frac{0.8}{0.126} = 6.34$$

من قيم ميل خط السمية يتبين أن المجموعة الحشرية ضمت ثلاثة مجاميع متباينة في تجانسها أو مقاومتها لمبيد الملاثيون ، حيث أن خط السمية الأول يمثل الأفراد الأكثر حساسية بينما خط السمية الثاني يمثل الأفراد

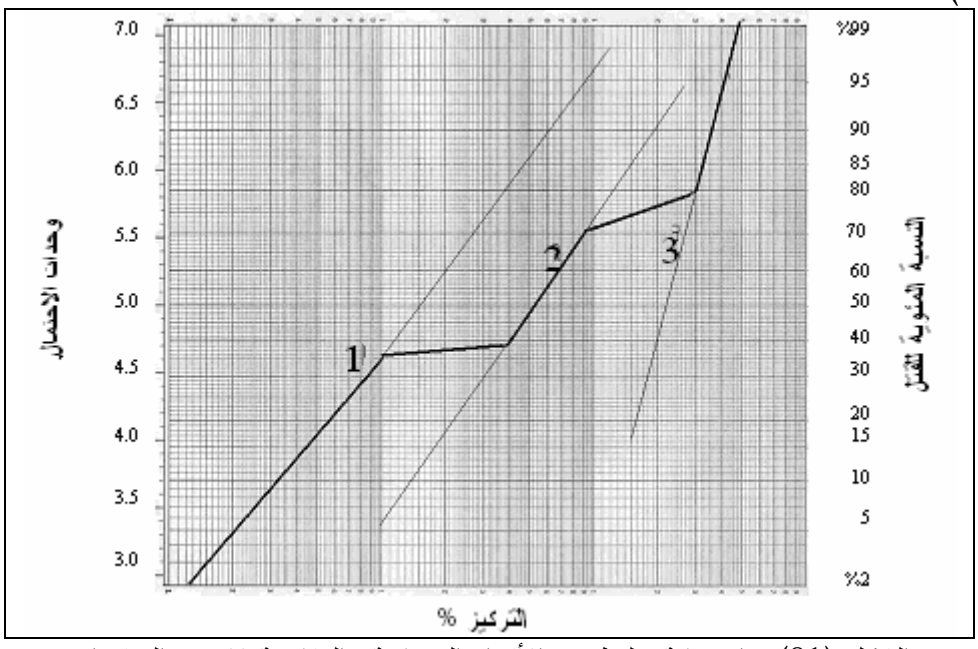
الأقل حساسية للملاثيون أما الخط الثالث فيشير إلى مجموعة الأفراد المتحملة . هذه النتائج تشير إلى أن الأفراد الحساسة بدأت بالانحسار وان المستقبل القريب سيشهد ظهور سلالة حشرية مقاومة للملاثيون ، كما أن ارتفاع قيمة الميل لخط السمية الثالث يشير إلى أن المجموعة المختبرة كانت الأكثر تجانسا . ويمكن إثبات نسبة المقاومة لمبيد الملاثيون من خلال حساب نسبة المقاومة باستخدام المعادلة الآتية:

نسبة المقاومة = قيمة LD50 للسلالة المقاومة / قيمة LD50 للسلالة الحقلية المختبرة .

نسبة المقاومة في المجموعة الأولى (الخط الأول) = 0.2 /0.02 = 10 فهي إذن مجموعة حساسة .

نسبة المقاومة في المجموعة الثانية (الخط الثاني)= 0.2/0.025= 3.8 فهي مجموعة ذات تحمل فائق للمبيد .

نسبة المقاومة في المجموعة الثالثة (الخط الثالث) = 0.2 / 0.2 = 1 فهي إذن مجموعة مقاومة للمبيد . (الشكل 81).



الشكل (81) : استجابة خليط من الأفراد الحساسة والمقاومة لإحدى الحشرات لفعل مبيد الملاثيون.

خامسا) التأثير العاقم Chemosterilant Effect

العاقمات الكيميائية هي مركبات طبيعية أو صناعية تعمل على خفض أو إيقاف القدرة التناسلية للكائن الحي وقد تعمل هذه المركبات كعاقمات للذكور أو للإناث أو لكلا الجنسين ، وقد يكون تأثيرها العاقم دائميا أو مؤقتا .

تتوفر اليوم العديد من المركبات الكيميائية العاقمة ، فضلا عن أن لكثير من المركبات الكيميائية تأثيرا عاقما كتأثير جانبي ومنها على سبيل المثال بعض مبيدات الآفات التي عند استخدامها بتراكيز أو جرعات تحت قاتلة تظهر تأثيرا عاقما في الآفات المستهدفة بالمكافحة.

الطرائق المستخدمة في تعريض و تقييم المركبات العاقمة

Methods Used In Chemosterilants Evaluation

تختلف الطرائق المستخدمة في تعريض وتقييم كفاءة المركبات العاقمة تبعا لنوع كائن الاختبار (مفصليات أرجل ، فطريات ، قوارض ، طيور ....الخ) ونوعية المادة العاقمة المستخدمة وصورة تجهيزها وطريقة تغذية الكائن والبيئة التي يعيش فيها (مائية ، أرضية) والطور المستخدم ويمكن مراجعة (الفصل السادس) للاطلاع على طرائق التعريض المستخدمة واختيار الطريقة المناسبة منها لاختبار المركب العاقم . حيث يتم تعريض كائن الاختبار لتراكيز مختلفة من المركب العاقم لفترة معينة فيما تترك أفراد أخرى من الكائن دون معاملة بالمركب العاقم كمعاملة مقارنة ثم يتم تقييم كفاءة العاقم من خلال المعادلات الآتية :

1- النسبة المئوية لفقس البيض = عدد البيض الفاقس x 100 / عدد البيض الموضوع .

2- النسبة المئوية للعقم (معدل العقم) = 100 - % للفقس .

$$3- \text{النسبة المئوية للكفاءة التناسلية} = \frac{\text{عدد البيض في المعاملة}}{\text{عدد البيض في المقارنة}} \times 100$$

4- % للنقص في الكفاءة التناسلية = 100 - % للكفاءة التناسلية.

$$5- \text{نسبة التحكم في الفقس} = \frac{\text{عدد البيض الفاقس في المقارنة} - \text{عدد البيض الفاقس المعامل}}{\text{عدد البيض في المقارنة}} \times 100$$

تقدير عامل الأمان للعاقمات الكيميائية Estimating Chemosterilants Safety Factor

العاقمات الكيميائية هي مركبات كيميائية غير متخصصة في كثير من الأحيان ، لذلك فان احد العوامل المحددة لاستخدامها هو الخوف من تسببها في إحداث حالات العقم في الإنسان وفي الكائنات الأخرى غير المستهدفة ، لذلك فان استخدامها يرتبط إلى حد كبير بتقدير درجة عامل الأمان لهذه المركبات ويتم تقدير عامل الأمان بإتباع الخطوات الآتية:

$$1- \text{حساب النسبة المئوية للعقم المصححة} = \frac{\%\text{للعقم في المعاملة} - \%\text{لعقم في المقارنة}}{100 - \%\text{ للعقم في المقارنة}} \times 100$$

2- يتم رسم خط سمية للعاقم الكيميائي واستخراج قيمة LD50 أو LC50 للمركب.

3- رسم خط العقم واستخراج قيمة (ED50(Effective dose أو الجرعة المؤثرة أو التركيز المؤثر في نصف حيوانات الاختبار .

4- حساب عامل الأمان الأول من المعادلة الآتية :

عامل ألامان الأول (SF1) = LD50 / ED50

إذا كان الناتج يساوي (5) فأكثر يمكن استخدام المادة كعاقم ناجح .

5-حساب عامل الأمان الثاني من المعادلة الآتية :

عامل الأمان الثاني(SF2) = (ED99.99 - LD0.01) / ED99.99

إذا عامل الأمان الثاني هو عبارة عن الجرعة أو التركيز الكافي لقتل 0.01% من الحشرات مطروحا منها الجرعة الكافية لعقم 99.99 % من الحشرات مقسوما على الجرعة أو التركيز الكافي لعقم 99.99% من الحشرات .عندما تكون نتيجة عامل الأمان الثاني مساوية أو اكبر من (الصفر) فانه يمكن أن يستخدم كعاقم كيميائي ناجح دون أن يسبب أية نسبة موت .

6- حساب عامل الأمان الثالث :

عامل الأمان الثالث (SF3) = اكبر جرعة مسموح بها / اقل جرعة مؤثرة .

فإذا كان الناتج يساوي أو اكبر من (1) ، فانه يمكن تطبيق العاقم الكيميائي بنجاح .

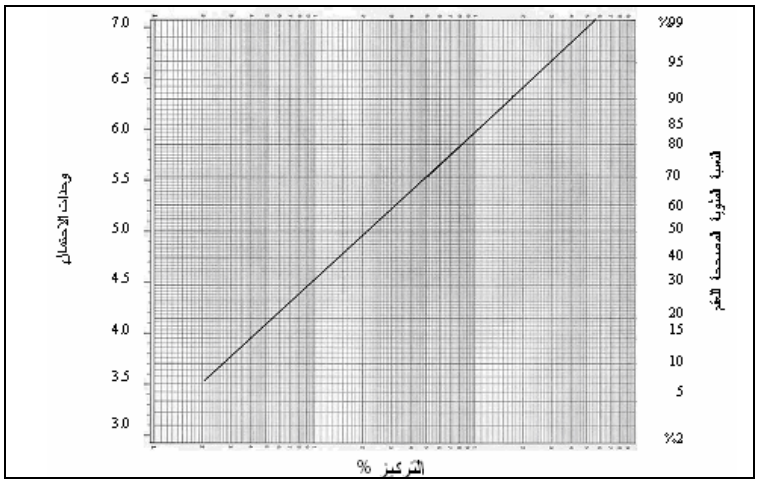
مثال:

في تجربة مختبريه استخدم العاقم Tepa وبجرع 0.5 ، 1 ، 4 ، 8 مايكروغرام / حشرة ، فكان عدد البيض الموضوع كما موضح في الجدول (34). والمطلوب حساب % للنقص في الكفاءة التناسلية لكل جرعة و % للفقس إذا كان عدد البيض بالمقارنة 2730 ،وكذلك حساب % المصححة للعقم وقيمة ED50.

الجدول (34): نتائج معاملة إحدى الحشرات بالمركب Tepa .

الجرعة	عدد البيض الموضوع	عدد البيض الفاقس	% للكفاءة التناسلية	% للنقص في الكفاءة التناسلية	% للفقس	% للعقم	%المصححة
0.0	2705	2557	-	-	95	5	-
0.5	1822	1427	67	33	78	22	18
1.0	1420	897	53	47	63	37	34
4.0	1287	423	48	52	32	68	66
8.0	889	180	32	68	20	80	79

من رسم خط العقم الشكل (82) تبين أن قيمة ED50 = 2.1 وهي الجرعة المؤثرة التي تسبب عقم 50 % من الأفراد المعاملة بها.



الشكل (82) : منحنى العقم لمادة Tepa

سادسا)تأثير مانعات التغذية Anti Feedants Effect:

مانعات التغذية هي عبارة عن المواد الكيميائية التي تمنع بدء أو استمرار تغذية الكائن على العائل المناسب ، ولا يهم أن تكون هذه المواد ذات تأثير طارد أو سام.يتم التقييم الحيوي لمانعات التغذية من خلال التجارب ألمختبريه تحت ظروف قياسية بهدف دراسة التأثير السام (الإبادي) للمركب المختبر على الكائن المستهدف موضع الاختبار . ويتم ملاحظة :

1- سلوك الكائن عند تقديم الغذاء المفضل له قبل وبعد المعاملة بإحدى المركبات ذات التأثير المانع للتغذية من حيث الاقتراب أو الابتعاد عن العائل المفضل المعامل .
2- الاستجابة للقضم وعددها وشدتها .
3- حساب كمية الغذاء المستهلك / وحدة زمنية .
4- حساب كمية الفقد في وزن جسم الكائن / وحدة زمنية .
5- حساب عدد كرات البراز / كائن. أو المتوسط لعدد الكائنات .
6- حساب نمو الكائن (وزن وقياس الأطوال) خاصة قياس علبة الرأس .
7- قياس التأثير على عامل الخصوبة (عدد البيض الموضوع ، حيوية البيض).
8- عمر الطور .
9- الشكل الخارجي لكل طور .

وتختلف طريقة المعاملة بمانعات التغذية باختلاف نوع أجزاء الفم لدى الكائن المختبر، فالكائنات القارضة يعامل عائلها المفضل أو الغذاء الجاف الخاص بها أو ما شابه ذلك ، في حين الأنواع ذوات أجزاء الفم الماصة فيعامل عائلها المفضل بالمركبات الجهازية أو بإضافة المركب لمياه الشرب أو مع البيئة الصناعية السائلة . وفيما يلي طرائق معاملة الكائن الحي بمانعات التغذية :

آ- طريقة القرص الورقي الغذائي Leaf Disk Method :

يختار العائل المفضل للكائن الحي المختبر ، ثم تختار أفضل أجزاؤه كالورق الطري الطازج ومنها يعمل أقراص من مناطق الحواف بعيدا عن منطقة العروق لكثرة محتواها ألعصيري . تغمر هذه الأقراص لفترة محدودة في محاليل التراكيز للمادة المانعة وتقيم حيويا (مع مراعاة غمر أقراص المقارنة في المذيب وتجفيفها في الهواء) . تقدم الأقراص للتغذية ويفضل تجويع الطور المتغذي لفترة معينة يحددها الباحث .

يتم حساب المساحة المستهلكة نتيجة لتأثير مانع التغذية بقياس مساحة الورقة النباتية قبل المعاملة على ورق مربعات ، أو باستخدام جهاز البلانيمتر ، ثم قياس المساحة التي استهلكت بفعل الكائنات المختبرة بعد المعاملة بـ 24 ساعة ، ثم تحسب المقاييس الآتية :

المساحة المستهلكة = مساحة الورق قبل المعاملة – مساحتها بعد المعاملة .

معدل الاستهلاك (Consumption %) = مساحة الجزء المستهلك x 100 / مساحة الورقة قبل المعاملة .

$$\%\ \text{للحماية}\ (\%\ \text{Protection}) = \frac{\text{مساحة الورقة قبل المعاملة} - \text{مساحة الجزء المستهلك المعامل}}{\text{مساحة الورقة قبل المعاملة}} \times 100$$

$$\%\ \text{لمعدل التغذية}\ (\%\ \text{Feed Rate}) = \frac{\text{مساحة القرص} - \text{مساحة الجزء المتبقي المعامل}}{\text{مساحة القرص} - \text{مساحة الجزء المتبقي بالمقارنة}} \times 100$$

معدل منع التغذية Antifeedant Rate = 100− % لمعدل التغذية .

معدل الاستهلاك / كائن = معدل التغذية / عدد الكائنات بالقرص الواحد .

مثال :

في تجربة لتقييم مانع تغذية بطريقة القرص كان متوسط مساحة القرص النموذجي = 8.85 سم2 ، ووضع 10 كائنات مختبرة على كل قرص وبعد 7 ساعات من التغذية أخذت الأقراص وتم حساب متوسط التغذية كما في الجدول (35) :

الجدول (35): نتائج إحدى تجارب التقييم الحيوي لمانعات التغذية .

التركيز PPM	مساحة القرص الورقي المتبقي (سم 2)
مقارنة	2.1
3.15	2.11
6.25	3.5
12.50	4.7
25	5.58
50	6.8
100	7.9

ولحساب معدل التغذية Feeding rate (FR) ومعدل منع التغذية Antifeedant rate (AFR) ومعدل استهلاك الكائن ومعدل التغذية ، طبقت المعادلات السابقة ووضعت النتائج في الجدول (36) :

الجدول (36):نتائج التحليل الإحصائي لتأثير احد مانعات التغذية على إحدى الحشرات.

التركيز PPM	المساحة المتبقية من القرص(سم2)	معدل التغذية %	معدل منع التغذية	معدل الاستهلاك/كائن
0.00	2.10	100.0	0.0	10.00
3.15	2.11	99.8	0.2	9.98
6.25	3.50	97.0	3.0	9.70
12.50	4.47	64.8	35.2	6.48
25	5.58	52.8	47.2	5.28
50	6.80	30.0	70.0	3.00
100	7.90	14.0	86.0	1.40

ب- طريقة وزن الكائن المختبر قبل وبعد التغذية :

Organism Weight Before and After Feeding Method

كما في الطريقة السابقة نختار أفضل العوائل الغذائية للكائن المستهدف ثم نختار أفضل أوراق النبات الغضة الخضراء . يتم عمل أقراص من حواف هذه الأوراق بعيدا عن منطقة العروق ، تغمر هذه الأقراص لفترة محدودة في محاليل التركيزات المختلفة للمادة المانعة للتغذية والمقارنة في المذيب ثم تجفف في الهواء .تجوع الحيوانات لمدة لا تقل عن 7 ساعات ثم توزن بدقة ثم تقدم لها الأقراص للتغذية عليها (المعاملة ، المقارنة) ، وبعد التغذية يتم إعادة وزن الطور المتغذي بالأقراص المعاملة والمقارنة ، على أن يترك حيوانات صائمة بدون أي غذاء ، ثم يحسب :

$$\%\text{للتجويع (Starvation)} = \frac{\text{الفرق في الوزن للافراد (قبل وبعد)للمقارنة} - \text{الفرق في الوزن للافراد في المعاملة}}{\text{الفرق في الوزن للافراد(قبل وبعد) للمقارنة} - \text{الفرق في الوزن للافراد الصائمة}} \times 100$$

$$\%\text{ للحماية (Protection \%)} = \frac{\text{مساحة الورقة قبل المعاملة} - \text{مساحة الجزء المستهلك المعامل}}{\text{مساحة الورقة قبل المعاملة}} \times 100$$

مساحة الورق قبل المعاملة

معدل الاستهلاك (Consumption) = مساحة الجزء المستهلك x 100 / مساحة الورق قبل المعاملة.

مثال:

تم تقييم مانع تغذية بخمس تركيزات مختلفة هي :

12.5 ، 25 ، 50 ، 100 ، 200 جزء بالمليون واستخدم لكل تركيز 25 كائن مختبر ، تم وزنها قبل وبعد التجربة وكان الفرق في الوزن هو 50.72 ، 47.33 ، 42.62 ، 34.78 ، 30.49 ملغم (جدول 37) ، وكان فرق الوزن في المقارنة 52.05 ملغم وبالأفراد الصائمة 11.36ملغم والمطلوب:

- حساب % للتجويع .
- معادلة الانحدار البسيط للتركيز وفرق الوزن .
- معامل الارتباط بين التركيز وفرق الوزن .

الجدول (37) :نتائج معاملة احد الحيوانات بأحد موانع التغذية.

التركيز PPM	الفرق في الوزن ملغم	%للتجويع
12.5	50.72	2.09
25.0	47.33	7.40
50.0	42.62	14.80
100.0	34.78	27.23
200.0	30.49	34.00

- الفرق في الوزن للأفراد الصائمة يكون بالسالب (-) لأنها تفقد من وزنها بسبب صيامها ، وعليه تكون :

% للتجويع (للتركيز الأول) = (52.05 – 50.72) x 100 / [52.05 – (- 11.36)] = 2.09%

وهكذا للبقية .

- ولايجاد :

معادلة الانحدار البسيط للتركيز وفرق الوزن و معامل الارتباط بين التركيز وفرق الوزن نستخدم برنامج SAS وكما يلي :

```
data a;
input conc weight;
cards;
0.0     52.05
12.5    50.72
25      47.33
50      42.62
100     34.78
200     30.49
proc glm;
model weight = conc;run;
proc corr;
var conc  weight;run;
```

لقد كانت نتائج تنفيذ الايعازات السابقة كما يلي:

Parameter	Estimate	T for H0: Parameter=0	Pr > |T|	Std Error of Estimate
INTERCEPT	50.17000000	29.81	0.0001	1.6829314314
CONC	-0.11104516	-6.22	0.0034	0.0178589057

حيث كانت معادلة الانحدار البسيط :

Weight = 50.170000 – 0.11104516 conc.

وعلى هذا الأساس يكون التركيز المتوقع أن يتوقف عنده النمو تماما يساوي

0.0 = 50.170000 – 0.11104516 conc

Conc = 451.798 جزء في المليون

أما معامل الارتباط فقد كان كما يلي :

	CONC	WEIGHT
CONC	1.00000	-0.95197
	0.0034	0.0000
WEIGHT	-0.95197	1.00000
	0.0000	0.0034

أي أن الارتباط بين الزيادة في الوزن وتركيز المبيد كان عكسيا وبمقدار 95%.

سابعا– تأثير مثبطات نمو الحشرات Insect Growth Inhibitor Effect :

مثبطات نمو الحشرات مجموعة من المركبات الكيميائية الطبيعية والصناعية والتي تعمل على إعاقة نمو الحشرات خاصة ومفصليات الأرجل عامة ، منها مثبطات تصنيع الكايتين ومشابهات هرمون الشباب JH وبعض البريكوسينات نباتية المصدر Precocense .

يتم قياس تأثيرها الحيوي عن طريق معاملة الحشرات بإحدى طرائق معاملة مفصليات الأرجل المذكورة في الفصل السادس ويتم تقييم تأثيرها الحيوي باعتماد ما يأتي :

1 – طريقة تدريج النتائج Graded Scoring Method:

عند معاملة اليرقة أو العذراء يمكن تقييم وحساب التأثير على التكوين الشكلي ، أو ما يطلق عليه تقدير النتيجة (Score) ، وذلك بضرب عدد العذارى أو الحشرات الكاملة في معدل نشاطها الحسابي Numerical activity range وقسمة الناتج على عدد اليرقات أو العذارى المعاملة ، على أساس أن الفرد العادي أو غير المتأثر يأخذ درجة صفر ، ويزداد معدل الدرجة بزيادة وحدة التأثير ، ومنها يمكن حساب التأثير الكلي ، حيث تعطى 4 درجات لتقدير الاستجابة هي :

الدرجة	الاستجابة
صفر	حشرة كاملة غير مشوهة (يرمز لها آ).
1	حشرة كاملة مشوهة (يرمز لها ب) .
2	دور وسطي بين العذراء والحشرة الكاملة (يرمز لها ج).
3	بقاء جميع الصفات للعذراء وعدم نشوئها (ميتة) (يرمز لها د).

ولاستخراج معامل التأثير تستخدم المعادلات الآتية :

تقدير الهدف (أو الوسط المرجح) = (صفر x آ)+(1x ب)+(2 x ج)+(3 x د)

عدد الحشرات المعاملة

الوزن المئوي = تقدير الهدف x 100 / الدرجة القصوى .

2- طريقة النتائج الكمية Quintal Scoring Method :

قام العديد من الباحثين بتقييم كفاءة هرمون الحداثة المخلق باستخدام الجرعة المؤثرة أو (ED50) Effective dose) وهي الجرعة الكافية لإحداث 50 % تأثير أو ما يطلق عليه Inhibitory (ID50) dose سواء أكان هذا التأثير في صورة فشل في تحول اليرقة إلى عذراء أم في تحول البيضة إلى يرقة أم في تحول العذراء إلى حشرة كاملة عادية عند معاملة العذراء . ويمكن تمثيل النتائج المتحصل عليها على ورق لوغاريتمي (الشكل 83) .

الشكل (83): كفاءة هورمون الحداثة في تشكل الحشرة

3 – التأثير العاقم Sterility Effect :

تحلل كما سبق ذكره في تمثيل نتائج العاقمات الكيميائية .

مثال:

عوملت عذارى حشرة معينة بالجرع 0.02 ، 0.04 ، 0.08 مايكروغرام من هرمون الحداثة . وكانت النتائج كما في جدول (38) :

الجدول (38): نتائج تأثير هورمون الحداثة في عذارى إحدى الحشرات.

الجرعة UG	عدد العذارى المعاملة	عدد العذارى الميتة	عدد العذارى الحية الباقية	رمز الحالة			
				آ	ب	ج	د
0.02	40	20	20	20	0	0	20
0.04	40	26	14	11	3	0	26
0.08	40	30	10	4	4	2	30
المقارنة	40	0	40	40	0	0	0

والمطلوب :

احسب درجة التأثير (تقدير النتيجة ، الوزن المئوي).

احسب قيمة ID50 .

الحل:

$$\text{تقدير النتيجة للجرعة الاولى} = \frac{(\text{صفر} \times \text{أ}) + (1 \times \text{ب}) + (2 \times \text{ج}) + (3 \times \text{د})}{\text{عدد الحشرات}}$$

$$1.5 = \frac{(\text{صفر} \times 20) + (1 \times \text{صفر}) + (2 \times \text{صفر}) + (3 \times 20)}{40} =$$

الوزن المئوي في حالة الجرعة الأولى = تقدير النتيجة x 100 / الدرجة القصوى .

50 = 3 / 100 x 1.5 =

وهكذا بالنسبة لبقية التركيز ، حيث بلغت النتائج كما في الجدول (39–أ) :

الجدول (39–أ):نتائج التحليل الإحصائي لتأثير هورمون الحداثة على عذارى إحدى الحشرات.

الجرعة مايكروغرام	تقدير الهدف	الوزن المئوي
0.02	1.50	50.0
0.04	2.03	67.5
0.08	2.45	81.6
المقارنة	صفر	صفر

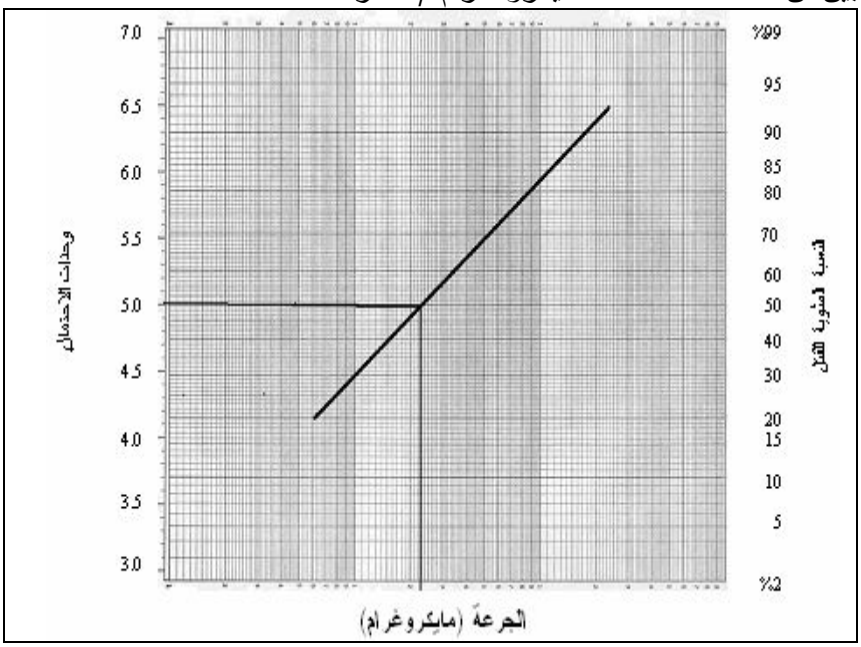
نحسب قيمة ID50 من رسم العلاقة بين الجرعة – الفشل (الشكل84) ، حيث يمثل الفشـــل (الدرجة ب + الدرجة ج) (الجدول 39–ب):

% للفشل = (ب + ج) x 100 / عدد الحشرات المعاملة.

الجدول (39–ب): نتائج التحليل الإحصائي لتأثير هورمون الحداثة في عذارى إحدى الحشرات.

الجرعة	مجموع الحشرات الفاشلة (ب+ ج)	% للفشل
0.02	صفر	صفر
0.04	3	7.5
0.08	6	15

من خط الفشل تبين أن ID50 = 0.45 مايكرو غرام / حشرة .



الشكل (84) خط الجرعة – الفشل لمعاملة إحدى الحشرات بهرمون الحداثة

دراسة تأثير الظروف الجوية في سمية المبيدات :

هناك العديد من العوامل الطبيعية المحيطة بحيوانات التجربة وجد أن لها تأثيرا مباشرا أو غير مباشـــر في سمية المبيدات . من هذه العوامل درجة الحرارة والرطوبـــة والـــضغط الجـــوي والـــضوء والإشـــعاع والاختلافات الموسمية . فعلى سبيل المثال وجد أن الحرارة من العوامل المعقدة والتي تتـــداخل مـــع تـــأثير

المبيدات والتي يجب أخذها في الاعتبار عند تفسير النتائج المتحصل عليها . بمعنى آخر ، قد يكون هناك تداخل مابين المبيد وبين الحرارة من حيث ما تحدثه هذه الحرارة من تأثيرات حول معدلات ايض هذا المبيد . فقد تبين انه بزيادة الحرارة تزداد درجة سمية المبيد خاصة مع المبيدات ذات المعامل الحراري الموجب (مثل المبيدات الفسفورية العضوية) وقد تكون العلاقة سالبة ، بمعنى أن تزداد السمية بانخفاض الحرارة وذلك مع المبيدات ذات المعامل الحراري السالب (المبيدات الكلورينية والبيرثرينية المصنعة) . كذلك من المعروف أن الحرارة تساعد إلى حد كبير على إتمام العديد من التفاعلات الحيوية ومن ثم التأثير في المبيدات ووصولها إلى أهدافها الحيوية .

من جهة أخرى وجد أن للرطوبة النسبية علاقة وثيقة من حيث تأثيرها في درجة سمية المبيدات سواء على الفقريات أو اللافقريات . فمن المعروف أن الرطوبة من الوسائل الطبيعية التي من خلالها يتم الحفاظ على حرارة الجسم بصورة طبيعية خاصة في البيئة الساخنة . وفي هذا المجال فهناك العديد من المبيدات التي تعمل على ارتفاع حرارة الجسم أو يكون لها تأثير على درجة التنظيم الحراري للجسم . من جهة أخرى فان حرارة الجسم يكون لها تأثير مباشر على معدلات امتصاص المبيد وتوزيعه ووصوله إلى أماكن فعله وتخزينه بل وإخراجه من الجسم .

مثال:

في دراسة أجريت على الحشرة نصف القياسة لمعرفة تأثير درجات الحرارة والرطوبة النسبية في سمية مبيد Naled بطريقة غمر الأوراق النباتية المستعملة في تغذية اليرقات في تراكيز مختلفة من المبيد وعلى درجات مختلفة من الحرارة والرطوبة النسبية ، وبعد إيجاد التراكيز النصفية القاتلة للمبيد عند كل درجة حرارة وما صاحبها من رطوبة نسبية تم الحصول على القيم التالية :

درجة الحرارة (°م)	الرطوبة النسبية	قيمة LC50
4	70.5	21.0
10	61.3	14.0
16	48.7	12.0
21	39.7	11.0
26	34.25	10.0
32	31.5	6.75

والمطلوب دراسة تأثير درجات الحرارة والرطوبة النسبية في سمية المبيد للحشرة .

الحل :

- ممكن إيجاد قيم التركيز النصفي القاتل عند كل درجة من درجات الحرارة والرطوبة المصاحبة لها من نسب القتل وبالطريقة المارة سابقا وكذلك الحال بالنسبة للميل وحدود الثقة
- نجد باستخدام برنامج SAS في الحاسبة كل من :

1- معادلة الانحدار البسيط لكل من تأثير درجات الحرارة والرطوبة النسبية في سمية المبيد .

2- معادلة الانحدار المتعدد لتأثيرهما في السمية.

3- معامل الارتباط البسيط (r) بين كل من درجات الحرارة والرطوبة النسبية مع قيمة السمية والمعبر عنها بقيمة التركيز النصفي القاتل .

4- نسبة تأثير الحرارة والرطوبة في السمية والمعبر عنها بمعامل التحديد النسبي (R^2).

ويتم ذلك كما يلي:

```
Data a;
Input temp   humidity  LC50;
Cards ;
4      70.5   21.0
10     61.3   14.0
16     48.7   12.0
21     39.7   11.0
26     34.25  10.0
32     31.5   6.75
;
Options pagesize=500 nodate nonumber ;
```

```
Proc  glm ;
Model   LC50= temp ;run;
Proc  glm ;
Model   LC50= humidity ;run;
Proc reg;
Model    LC50= temp  humidity /method=none ;run;
Proc corr;
Var   LC50  temp  humidity ;run;
Proc reg;
Model    LC50= temp  humidity /method=rsquare ;run;
```

حيث كانت نتائج تنفيذ الايعازات السابقة كما يلي:

- معادلة الانحدار البسيط لدرجة الحرارة مع التركيز النصفي القاتل :

Parameter	Estimate	T for H0: Parameter=0	Pr>|T|	Std Error of Estimate
INTERCEPT	20.46911167	12.96	0.0002	1.5794567024
TEMP	-0.44096028	5.71	0.0046	0.0771768602

حيث تساوي

LC50 = 20.46911167 - 0.44096028 temp

- معادلة الانحدار البسيط للرطوبة النسبية مع التركيز النصفي القاتل :

Parameter	Estimate	T for H0: Parameter=0	Pr > |T|	Std Error of Estimate
INTERCEPT	-1.388365498	-0.52	0.6295	2.6615087174
HUMIDITY	0.290540979	5.43	0.0056	0.0535144985

حيث تساوي

LC50 = -1.388365498 + 0.290540979 humidity

-معادلة الانحدار المتعدد لتأثير الحرارة والرطوبة على السمية.

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0 Parameter=0	Prob > |T
INTERCEP	1	12.761797	22.06158314	0.578	0.6035
EMP	1	-0.287970	0.44513615	-0.647	0.5638
HUMIDITY	1	0.103403	0.29500849	0.351	0.7491

حيث تساوي

LC50 =12.761797 - 0.287970 temp + 0.29500849 humidity

- قيم الارتباط بين المتغيرات الثلاثة

	LC50	TEMP	HUMIDITY
LC50	1.00000	-0.94385	0.93836
TEMP	-0.94385	1.00000	-0.98056
HUMIDITY	0.93836	-0.98056	1.00000

- نسبة تأثير الحرارة والرطوبة على السمية والمعبر عنها بمعامل التحديد النسبي (R^2).

```
TEMP      0.89084639
HUMIDITY   0.88051222
------------------------
TEMP HUMIDITY   0.89514057
```

الباب الثالث
التقييم الحيوي الحقلي
والكيميائي لمبيدات الآفات

الفصل التاسع : تقييم الكفاءة الحيوية لمبيدات الآفات في الحقل ومستلزمات تنفيذها وتحليلها إحصائيا .

الفصل العاشر : التقييم الكيميائي لمبيدات الآفات المفهوم والطرائق والتطبيق

الفصل التاسع

تقييم الكفاءة الحيوية لمبيدات الآفات
في الحقل ومستلزمات تنفيذها وتحليلها إحصائيا

المقدمة Introduction:

بعد اجتياز الكيميائيات مرحلة التقييم الحيوي تحت ظروف المختبر وتقدير كفاءتها النسبية مقارنة بالمركبات الكيميائية الموصى باستخدامها في مكافحة الآفات يأتي دور الاختبارات الحقلية لتقدير كفاءتها تحت ظروف الحقل ، حيث تبدأ تجارب التقييم الحقلي بمساحات صغيرة وكلما اثبت المركب قدرته في مكافحة الآفة المطلوب مكافحتها تزداد مساحة التجربة لتصل إلى مساحات واسعة ، وتحتل بذلك بداية التطبيق على نطاق واسع للمركب الكيميائي تحت التقييم . ولما كان نجاح المركب الكيميائي في الاختبارات الحقلية هو الهدف من استخدام أي مركب جديد ، ولما كان هذا النجاح هو العامل المحدد لإمكانية التوصية بتعميم استخدام المبيد ، فانه يجب توفر كل مقومات الدقة في تصميم وتنفيذ التجربة الحقلية وفي تسجيل نتائجها وتحليلها إحصائيا وذلك لضمان دقة الاستنتاجات .

وتختلف التجربة الحقلية عن المشاهدة العملية في الحقل حيث تعني الأخيرة اخذ مساحتين من الأرض تعامل أحداهما بالمركب المقترح بينما لا تعامل المساحة الأخرى وتترك كمقارنة، أما التجربة الحقلية فيجب أن تتوفر فيها شروط التجربة العلمية وكل المقومات الإحصائية سواء في تصميمها او تنفيذها او تحليل نتائجها .

النقاط الواجب توفرها لإجراء التقييم الحيوي الحقلي للمبيدات :

Requirements For Pesticides Bioassay

1- ضرورة توفر الاهتمام الشخصي الكامل للباحث بحيث يشرف بنفسه على جميع مراحل العمل .
2- اختيار المشرفين على التجربة من بين الأخصائيين المدربين والذين يمكن الاعتماد عليهم في مثل هذه التجارب .
3- توفر الأدوات والآلات الجيدة من مرشات ومعفرات كما يجب أن يكون معلوما على وجه الدقة سرعة تصريف هذه الأدوات .
4- التأكد من مطابقة عينات المركبات المطلوب استخدامها في الحقل للمواصفات الخاصة بها للتأكد من عدم تحللها .
5- الإلمام التام بالمعلومات الدقيقة عن الجوانب الحياتية والبيئية للآفة المطلوب مكافحتها وعلاقة ذلك بالطريقة المثلى لاستخدام المبيد .
6- إذا كانت التوصيات المترتبة على نتائج التجربة الحقلية سوف يكون لها تطبيق واسع النطاق فانه يجب توفر ضمان الحصول على نتائج يعتد بها ولتأكيد ذلك يجب تكرار التجارب لعدة سنوات مع زيادة المساحة التي تجري عليها التجربة ، وفي كل سنة يجب توجيه الاهتمام نحو تحديد الوقت المناسب للتطبيق وبحيث يتفق مع نقطة الضعف في تاريخ حياة الآفة .
7- لتقدير نتائج التجربة الحقلية يلزم الحصول دائما على عينات لتقدير الأثر النسبي واختيار الطريقة المناسبة لقياس مدى السمية وتحديد الطريقة الدقيقة لأخذ العينات ، وبصورة عامة يتم تقييم الكفاءة النسبية للكيميائيات المستخدمة في المكافحة على أساس نسبة الإبادة او مستوى إصابة الآفة .
8- تقييم النتائج يجب أن يتم بالوسائل الإحصائية لبيان مدى دلالة الفرق بين المعاملات المنسوبة للمقارنة .

ولتوفير النقاط أعلاه فانه من الضروري وضع مشروع لتهيئة برنامج الاختبار الحقلي وذلك من خلال تحديد النقاط التالية:

1- **تحديد عنوان الدراسة :-** حيث أن هذا التحديد يرسم حدود البحث ويوضح أهدافه التي يجب مراعاتها سواء في التصميم أو التنفيذ أو الاستنتاج .

2- **تحديد مكان التجربة** :- ويقصد بها تحديد المزرعة أو المزارع التي سيتم فيها تنفيذ التجربة ويفضل رسم خريطة يحدد عليها مكان التجربة وأبعادها واتجاهاتها.
3- **تحديد القائمين بالتجربة** :- إن معرفة طبيعة التجربة سيجعل من السهولة اختيار الأشخاص المناسبين للإشراف على التجربة الحقلية .
4- **تحديد الجهات المتعاونة في البحث** :- ويتم ذلك بتعيين الأقسام والمزارعين والأفراد المساهمين في تنفيذ الدراسة .
5- **تحديد طريقة العمل في التجربة** :- من الضروري إعداد طريقة تنفيذ التجربة من حيث حجم التجربة وطريقة تصميمها ووحدات القياس فيها وطرائق تسجيل النتائج والبيانات كما يجب تحديد طريقة العمل في المعاملات المطلوبة ومواصفات الأجهزة والأدوات المستعملة ، ويجب أن تكون الطرائق المختارة متفقة مع احدث الدراسات والبحوث مع ضرورة اعتماد الدقة الكاملة في إعداد حقل التجربة وتنفيذها مع الدقة في جمع البيانات .
6- **تحديد مدة البحث** :- من الضروري تحديد بداية تنفيذ البحث والوقت اللازم لانجازه ، ويجب أن يكون الوقت كافيا لإكمال الدراسة بطريقة متكاملة .
7- **تفسير النتائج** :- يجب أن يتضمن مشروع الدراسة الطريقة الإحصائية التي ستتبع في تحليل النتائج وتفسيرها مع التأكيد على ما يأتي :
أ- عدم نشر أي نتائج او معلومات إلا بعد تجميع بيانات كافية وبعد تكرار التجربة على نطاق واسع لعدة سنوات وفي مناطق مختلفة .
ب- عدم التمادي في عمل تفسيرات للنتائج تتعدى حدود التجربة .

خطوات التقييم الحيوي الحقلي لمبيدات الآفات Steps Of Field Bioassay Of Pesticides

اولا) تصميم وتنفيذ التجربة الحقلية Design And Application Of The Field Experiment

من الضروري أن تتصف التجربة الحقلية ببساطة التصاميم ، خاصة إذا كانت هناك ضرورة لأخذ عينات لتقدير مستوى تعداد الآفة ، وهناك مجموعة من العوامل القياسية التي ينبغي مراعاتها عند تصميم التجربة الحقلية وهي :

I): التعبيرات الأساسية Principle Definitions
1- **البحث Research:** تنقيب مستمر عن معارف ومفاهيم جديدة ، وهو استمرار لعملية استقصاء المعرفة في سبيل حل مشاكل محددة في جميع مجالات الحياة وباعتماد طريقة علمية صحيحة
2- **التجربة Experiment** : وهي وسيلة الطريقة العلمية لاختبار الفرضيات واستكشاف علاقات جديدة بين المتغيرات . و لتنفيذ التجربة تؤخذ النقاط التالية في الاعتبار :
أ- تحديد المشكلة المطلوب حلها .
ب- اختيار المتغير المؤثر او المرتبط .
ت- تحديد العوامل التي سيجري تغييرها ، ونوعيتها ومستوياتها .
ث- الربط بين مستويات العوامل .
3- **التجربة البسيطة Simple Experiment** : تهتم بدراسة عامل واحد فقط او هي التي يطلب منها حل مشكلة واحدة فقط .
4- **التجربة العاملية Factorial Experiment** : الهدف منها دراسة تأثير عاملين فأكثر في وقت واحد ، أي يطلب منها حل أكثر من مشكلة واحدة .
5- **المعاملات Treatments** : مجموعة من الظروف المتغيرة يضعها الباحث تحت سيطرته لدراسة تأثيرها وهي تطبق على الوحدات التجريبية .
6- **الوحدة التجريبية Experiment Unit** : هي اصغر جزء او مادة من مواد التجربة وعليها تطبق المعاملات .
7- **التكرار Replication** :إعادة تطبيق نفس المعاملة على أكثر من وحدة تجريبية .
8- **السيطرة على الظروف Local Condition Control:** التعرف على الوحدات التجريبية والتحكم فيها

.

9- التوزيع العشوائي Randomization: توزيع المتغيرات عشوائيا وبدون تحيز .

10- الخطأ التجريبي Experimental Error: هو مقياس للاختلافات التي تظهر بين قيم المشاهدات يتم تسجيلها من وحدات تجريبية طبقت فيها نفس المعاملة ، ومصادره هي :

أ- مصادر ذاتية ناتجة عن الاختلافات في العامل الوراثي أو نتيجة التداخل بين الوراثة والبيئة .

ب- نتيجة الاختلافات في تطبيق نفس المعاملة على الوحدات التجريبية .

ت- نتيجة الأخطاء الفنية التي تحدث أثناء تسجيل القياسات عن الصفات المختلفة .

11- التحليل Analysis: هو المرحلة الأخيرة ويشمل طريقة جمع البيانات وترتيبها واختزالها ومن ثم إجراء الاختبارات التي يستعان بها في اتخاذ القرارات المناسبة لأهداف التجربة . وعند التحليل نرتب النتائج في جدول يدعى جدول تحليل التباين **Analysis of Variance Table (ANOVA)** :

مصادر الاختلاف S.O.V	درجات الحرية d.f	مجموع مربعات الانحرافات S.S	متوسط المربعات M.S	قيمة F المحسوبة Cal.F	قيمة f الجدولية Tab.F

II- نوع التصميم الإحصائي للتجربة Kind Of Experimental Design:

التصميم Design لتجربة ما هو التخطيط لها ، ولغرض اختيار تصميم معين لتجربة ما لابد من معرفة الأتي :

1- هل التصميم المطلوب لتجربة بسيطة أم عامليه .

2- هل أن الوحدات التجريبية التي ستنفذ عليها المعاملات متجانسة أم غير متجانسة ، وإذا كانت غير متجانسة هل يمكن تجميعها في مجاميع متجانسة ؟ وهل أن هذا التجميع يعمل على إزالة تأثير واحد أم أكثر ؟.

3- هل أن جميع المعاملات البسيطة او العاملية ستكون جميعها موجودة في المجموعة الواحدة أم جزء منها ؟.

إن أهم التصاميم التي تستخدم مع التجارب هي :

التصميم العشوائي الكامل Complete Randomized Design (C.R.D) :-

هو التصميم الذي توزع فيه المعاملات عشوائيا على الوحدات التجريبية المتجانسة او بالعكس . من مميزاته :

1- ابسط أنواع التصاميم وأسهلها تطبيقا وتحليلا للبيانات .

2- يسمح باستخدام أعلى ما يمكن من درجات حرية الخطأ ، مما يؤدي إلى خفض القيمة المقدرة لتباين هذا الخطأ .

3- يمكن استخدام أي عدد من المعاملات وأي عدد من المكررات .

4- لا يشترط تساوي تكرارات جميع المعاملات .

5- إذا فقدت مشاهدات منه لا تتأثر بساطة التحليل الإحصائي .

ويعاب عليه ما يلي :

1- لا يصلح استخدامه إلا في حالة تجانس الوحدات التجريبية .

2- القيمة المقدرة لتباين الخطأ التجريبي عالية مقارنة بالتصاميم الأخرى وهذا يسبب عدم دقة وكفاءة التصميم في بيان تأثير المعاملات .

ولتخطيط التجربة فان المعاملات توزع على الوحدات التجريبية المتجانسة بحيث أن كل معاملة ti تظهر في r من الوحدات ، وان عدد الوحدات التجريبية الكلي هو tr . فمثلا عند استخدام خمسة معاملات بأربعة مكررات لكل معاملة فان مخطط التجربة التي ستتكون من 20 وحدة تجريبية هو :

T3	T5	T5	T1	T4
T5	T3	T3	T4	T2
T3	T1	T2	T5	T2
T2	T3	T1	T4	T1

والنموذج الرياضي للتجربة :

$$Yij = u + ti + eij \qquad i= 1 , 2, \ldots\ldots t ; \qquad j = 1, 2 , \ldots r$$

ولتحليل تجربة بسيطة بتصميم CRD باستخدام برنامج SAS في الحاسبة الالكترونية نتبع ما يلي :
نفرض أن نتائج التجربة السابقة كانت كما يلي:

المعاملات	المشـــــاهدات Y			
	1	2	3	4
T1	46	40	42	40
T2	51	48	47	42
T3	36	42	44	46
T4	42	42	45	43
T5	35	36	37	36

فإننـــا نرتـــب تلـــك النتـــائج فـــي ملـــف File يكـــون قابـــل للتحليـــل فـــي البرنـــامج المـــذكور وكما يلي:

```
Data a;
Input    t     y ;
Cards;
1       46
1       40
1       42
1       40
1       51
2       48
2       47
2       42
3       36
3       42
3       44
3       46
4       42
4       42
4       45
4       43
5       35
5       36
5       37
5       36
;
Options pagesize=500 nodate nonumber ;
Title ' CRD' ;
Proc ANOVA ; Classes  t ;
Model  y = t ;
Means t  / Duncan ; run ;
Proc means mean std  stderr cv sum max min range ;
Var  y ; run  ;
```

ملاحظات:

- إذا كان لدينا أكثر من متغير وليكن k , s ....الخ فإنها تطبع إلى جوار المتغير y بشكل أعمدة وهذه يترتب عليه ذكرها في المدخلات input t y s k وكذلك في النموذج الخطي ; model y s k = t ( )
- إذا كان المطلوب أيجاد الارتباط القانوني بين متغيرين فيضاف الإيعاز التالي :

Proc cancorr ; var y with s ; run;

- وإذا كان المطلوب إيجاد كآي سكوير فيتم إضافة الإيعاز التالي :

Proc freq ; tables y*s / chisq ; run ;

- و يمكن إيجاد معامل الارتباط (r) بين المتغيرات y s k .....الخ بإدخال الإيعاز التالي:

Proc corr ; var y s k .....; run ;

- أما إذا كان المطلوب إيجاد أي تحليل من التحليلات السابقة على مستوى كل معاملة على حدا فيمكن إضافة :

Proc sort ; by t ; proc .....التحليل المطلوب; by t ; run ;

ب- تصميم القطاعات العشوائية الكاملة(RCBD) Randomized Complete Block Design :

هو التصميم الذي تجمع فيه الوحدات التجريبية في مجاميع (قطاعات) بحيث أن وحدات كل مجموعة تكون متجانسة نسبياً وان عدد الوحدات في كل مجموعة يكون مساويا لعدد المعاملات ، والأخيرة توزع عشوائيا داخل كل قطاع على حدة .

مميزاته:

1- إن فصل مجموع مربعات القطاعات من الخطأ يؤدي إلى خفض تباين الخطأ ويزيد من كفاءة ودقة التجربة .
2- لا توجد قيود على عدد المعاملات او عدد القطاعات في التجربة .
3- سهولة التحليل الإحصائي للبيانات .
4- يمكن تقدير قيم المشاهدات المفقودة واستمرار التحليل الإحصائي .
5- الكفاءة النسبية أعلى مقارنة بالتصميم العشوائي الكامل .

عيوبه:

وجود اختلافات بين الوحدات التجريبية داخل القطاع يؤدي إلى زيادة الخطأ التجريبي ، ولهذا السبب فان التصميم لا يناسب الأعداد الكبيرة من المعاملات .

تخطيط التجربة :

مثال: Block b= 4 Treatment t=5

تقسم الوحدات التجريبية (سواء كانت ارض او حيوانات او غيرها) إلى أربعة قطاعات بحيث أن كل قطاع يكون متجانسا في جميع مواقعه نسبيا ، ثم يقسم كل قطاع إلى خمسة وحدات تجريبية وتوزع عليها المعاملات الخمسة عشوائيا وكما يلي :

القطاع الأول	T3	T3	T5	T1	T4	T2
القطاع الثاني	T5	T5	T2	T1	T3	T4
القطاع الثالث	T1	T1	T4	T3	T2	T5
القطاع الرابع	T2	T2	T4	T5	T1	T3

النموذج الرياضي :

$Yij = u + ti + rj + eij \qquad i= 1 , 2 \ldots t \qquad j= 1 , 2 , \ldots r$

ولتحليل تجربة بسيطة بتصميم RCBD باستخدام برنامج SAS في الحاسبة نتبع ما يلي :

نفترض أن النتائج كانت كما يلي :

t=4 b= 6 t b =24

Ti	القطـــــــــــــــــــــــــــــاعات					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
T1	35	24	14	25	35	13
T2	26	14	8	23	34	9
T3	26	17	9	22	31	8
T4	29	21	14	23	33	1

ترتب النتائج في ملف وكما يأتي:

```
Data a;
Input    t  b  y ;
Cards ;
1       1       35
1       2       24
1       3       14
1       4       25
1       5       35
1       6       13
2       1       26
2       2       14
2       3       8
2       4       23
2       5       34
2       6       9
3       1       26
3       2       17
3       3       9
3       4       22
3       5       31
3       6       8
4       1       29
4       2       21
4       3       14
4       4       23
4       5       33
4       6       1  ;
Options pagesize=500 nodate nonumber ;
Proc ANOVA ; Classes t  b ;
Model  y = t  b ;
Means t  b / Duncan ; run ;
Proc means mean std  stderr cv sum max min range ;
Var  y ; run  ;
```

كما يمكن تطبيق الملاحظات الإضافية الواردة في تحليل تصميم CRD .

ت- تصميم المربع اللاتيني (LSD) Latin Square Design :

هو التصميم الذي يتم فيه تجميع الوحدات التجريبية غير المتجانسة في مجموعات تضم كل منها وحدات تجريبية متجانسة بعدد المعاملات على أن يتم التجميع في اتجاهين ، صفوف وأعمدة ، وفيه عـــدد الـــصفوف وعدد الأعمدة مساو لعدد المعاملات .

مميزات التصميم :

1- باستخدام التجميع في اتجاهين يكون تباين الخطأ اصغر مما يؤدي إلى زيادة كفاءة ودقة التجربة .

2- التحليل الإحصائي للبيانات بسيط ويبقى كذلك حتى في حالة فقدان قيم بعض المشاهدات .

عيوب التصميم :

1- عدد المعاملات يتحدد بعدد الصفوف وعدد الأعمدة وفي ذلك تقييد للباحث عند تخطيط التجربة، وذلك لان زيادة معاملة واحدة يقابله زيادة كبيرة بعدد الوحدات التجريبية.

2- في حالة قلة عدد المعاملات تكون درجات حرية الخطأ قليلة وبالتالي ترتفع قيمة تباين الخطأ مما يؤدي إلى اتخاذ قرارات خاطئة.(ينصح باستخدام التصميم عندما يكون عدد المعاملات بين4 و 8)

تخطيط التجربة :

مثال :

في تجربة لدراسة تأثير أربعة معاملات . في هذه الحالة عدد المعاملات = عدد الصفوف = عدد الأعمدة = 4 .

عليه تقسم ارض التجربة إلى أربعة صفوف (r = 4) وأربعة أعمدة (c = 4) ويتم عمل مخطط التجربة باختيار مربع لاتيني قياسي حجم 4 x 4 أولا ثم يتم توزيع الصفوف عشوائيا ثم الأعمدة عشوائيا وأخيرا توزع المعاملات على الحروف اللاتينية عشوائيا أيضا .

والمخطط التالي يبين الحالة النهائية وفيها كل معاملة تظهر مرة واحدة في كل صف وفي كل عمود .

c1	c2	c3	c4	
t4	t2	t1	t3	R1
t2	t1	t3	t4	R2
t3	t4	t2	t1	R3
t1	t3	t4	t2	R4

النموذج الرياضي:

$$Yrc(i) = u + ti + r_r + c_c + e_{rc(i)} \quad i = r = c = 1, 2, \ldots\ldots\ldots t$$

تحليل النتائج باستخدام برنامج SAS :

لنفترض أن نتائج المخطط السابق كانت كما يلي :

الصفوف Rows	الأعمدة Columns			
	C4	C3	C2	C1
R1	t2 50	t1 54	t3 50	t4 50
R2	t3 51	t4 53	t1 53	t2 49
R3	t1 55	t2 51	t4 52	t3 50
R4	t4 54	t3 51	t2 50	t1 53

ترتب تلك النتائج في ملف وكما يأتي :

```
Data a ;
Input   r   c   t   y ;
Cards ;
1       1       4       50
1       2       3       50
1       3       1       54
1       4       2       50
2       1       2       49
2       2       1       53
2       3       4       53
2       4       3       51
3       1       3       50
```

```
3       2       4       52
3       3       2       51
3       4       1       55
4       1       1       53
4       2       2       50
4       3       3       51
4       4       4       54
;
Options pagesize=500 nodate nonumber ;
Proc ANOVA ; Classes  r  c  t ;
Model  y = r  c  t  ;
Means t   / Duncan ; run ;
Proc means mean std  stderr cv sum max min range ;
Var  y ; run  ;
```

مع الأخذ بنظر الاعتبار الملاحظات الواردة في تصميم CRD إذا كنا في حاجة إليها .

ث- التجارب العاملية Factorial Experiment :

وتعني التجارب التي يمكن من خلالها دراسة تأثير عاملين او أكثر ، او بمعنى آخر يمكن من خلالها حل أكثر من مشكلة واحدة.

I) التجارب ذات العاملين A , B :

1- **إذا كان العاملان بنفس الأهمية** من وجهة نظر الباحث ، في هذه الحالة تنفذ التجربة كتجربة عاملية اعتيادية وباستخدام احد التصاميم الثلاثة السابقة وذلك يعتمد على حالة التجانس بين الوحدات التجريبية . وعندها ستكون المعادلة الرياضية في حالة التصاميم الثلاثة كما يلي عندما يكون (مثلاً) AB = 3 x 4 = 12
A = 3 B = 4 :

CRD: $Yijk= u + Ai + Bj + ABij + e\ ijk$

RCBD : $Yijk= u + RK + Ai + Bj + ABij + e\ ijk$

LSD : $Yrc(ij) = u + r_r + c_{c+} Ai + Bj + ABij + e\ rc(ij)$

توزع التوافيق بين A , B على الوحدات التجريبية بشكل عشوائي في تصميم CRD أما في تصميم RCBD فإنها توزع على القطاعات بحيث توزع جميع التداخلات في كل قطاع وبشكل عشوائي وكما يلي :

A = 3 B= 4 A * B = 12 block = 3

a2b1	a3b1	a1b3	a2b3	a1b1	a3b2	القطاع الاول
a3b3	a1b4	a2b2	a1b2	a3b4	a2b4	
a2b4	a1b2	a2b2	a2b1	a2b3	a1b4	القطاع الثاني
a1b3	a3b3	a3b2	a3b4	a3b1	a1b1	
a1b1	a3b2	a2b4	a3b1	a3b3	a2b1	القطاع الثالث
a2b3	a1b3	a3b4	a1b4	a2b2	a1b2	

وهكذا بالنسبة لتصميم LSD حيث توزع جميع التوافقات عشوائيا على كل عمود وعلى كل صف .

تحليل التجربة باستخدام برنامج SAS:

```
Data a  ;
Input  A  B   Y ;                          إذا التصميم عشوائي بسيط
       A   B  Block     Y;                 إذا التصميم قطاعات عشوائية
       A   B   r    c    y ;               إذا التصميم مربع لاتيني
Cards ;
-       -       -                         ترتب القيم بشكل أعمدة وحسب تسلسلها في المدخلات
```

```
-       -       -
-       -       -
;
Options pagesize=500 nodate nonumber;
Proc ANOVA ;
 Classes   A  B   Y ;                          التصميم عشوائي بسيط
           A   B   Block     Y;                إذا التصميم قطاعات عشوائية
           A   B   r    c    y ;               إذا التصميم مربع لاتيني
Model  y =A | B;
       y = A | b   block ;                      أو
       y = r  c  A| B ;                  أو( حسب التصميم)
Means  A   B   / Duncan ; run;
        A  B  block / Duncan ; run;             أو
        A   B   / Duncan ; run;                 أو
```

ملاحظات :

- عندما يطلب إيجاد تأثير التداخل بين A , B (A * B) ومقارنة المتوسطات باستخدام اختبار دنكـــن (أو غيره) فإننا نتبع ما يأتي:

```
       Input  AB ;
Cards ;
11                                  نلاصق قيم العمودين A,B
11
11
Classes   AB   ;
Model y= AB ;
Means AB / Duncan ; run ;
```

- نأخذ الملاحظات التي وردت مع تصميم CRD بنظر الاعتبار .

2- **إذا كان العاملان يختلفان من حيث الأهمية :** ونعني بذلك اختلافهما من حيث الأهمية أو من حيث الإدارة أثناء التنفيذ ، في هذه الحالة يطبق نظام الألواح المنشقة باستخدام احد التصاميم LSD أو RCBD أو CRD حيث يوزع احد العوامل في قطع رئيسية Main Plots والآخر في قطع منشقة Split Plots .

مثال:

تجربة بعاملين a بثلاث مستويات و b بأربع مستويات وبثلاث مكررات ، فلو فرضنا اســتخدام تــصميم القطاعات العشوائية الكاملة فان مخطط التجربة يكون كما يأتي:

عدد مستويات العامل a = 3 (a1 , a2 , a3)

عدد مستويات العامل b = 4 (b1 , b2 , b3 , b4)

التوافيق بين المستويات = 3 x 4 = 12

ففي تصميم القطاعات العشوائية الكامل RCBD :

- توزع مستويات العامل A (الأقل أهمية) على القطع الرئيسية في كل قطاع .

القطاع الأول	a3	a1	A2
القطاع الثاني	a1	a2	A3
القطاع الثالث	a2	a1	A3

ثم توزع مستويات العامل b (الأكثر أهمية) على القطع الثانوية في كل قطعة رئيسية .

a2b1	a2b3	A1b3	a1b4	A3b1	a3b3	القطاع الاول
a2b4	a2b2	a1b2	a1b1	A3b2	a3b4	
a3b4	a3b1	a2b2	a2b4	A1b4	a1b1	القطاع الثاني
a3b2	a3b3	a2b3	a2b1	A1b2	a1b3	
a3b3	a3b1	a1b1	a1b2	A2b3	a2b4	القطاع الثالث
a3b1	a3b4	a1b4	a1b3	A2b1	a2b2	

أما بالنسبة للتصميم العشوائي الكامل CRD فإننا نوزع العامل A عشوائيا على المـكررات (ولتكن خمسة مثلا) حيث يكون عدد المكررات = 15 وكما يلي :

a1	a3	a2	a1	a2
a2	a1	a3	a2	a3
a3	a3	a2	a1	a1

ثم يقسم كل مكرر إلى أربعة أقسام يوزع عليها مستويات العامل B عشوائيا فمثلا:

a1	a2
a4	a3

وهكذا .

أما في **تصميم المربع** اللاتيني LSD فإننا نوزع مستويات A عشوائيا على كل صف وعلى كل عمـود ثـم نوزع مستويات Bعشوائيا على كل مستوى من مستويات A.

	c1			c2	c3	
B1	b2	b4	b3	a3	a2	R1
A2				A1	A3	R r2
A3				A2	A1	Rr3

المعادلات الرياضية :

CRD: Yijk= u + Ai + E(a) + Bj + ABij + e ijk

RCBD : Yijk= u + RK + Ai + E(a) + Bj + ABij + e ijk

LSD : $Yrc(ij) = u + r_r + c_{c+} Ai + E(a) + Bj \quad ABij + e\ rc(ij)$

تحليل نتائج تجربة بعاملين في قطع منشقة بتصميم القطاعات العشوائية الكامل RCBD باسـتخدام برنـامج SAS:

```
Data  a ;
Input  A  B block  t ;
Cards ;
-       -       -       -
-       -       -       -
;
Options pagesize=500 nodate nonumber;
Proc ANOVA ; Classes  A  B  block ;
Model  y = A | B  block    block*A ;
Test  H= A        E=block * A;
Test H= B  A*B;
```

```
Means  A   / Duncan     Error= block *A ; run;
Means b / Duncan ; run ;
```

3 – **إذا كان العاملان A و B بنفس الأهمية وان الاهتمام بالتداخل بينهما أكثر** ، أو أن كلا العاملين يحتاج إلى مساحة كبيرة عند تنفيذ مستوياتهما ، في هذه الحالة تنفذ التجربة بتصميم القطاعات المنشقة ، حيث تقسم الأرض إلى عدد من القطاعات ويقسم كل قطاع إلى أشرطة عمودية توزع عليها مستويات احد العوامل وأشرطة أفقية توزع عليها مستويات العامل الآخر

مثال:

تجربة بعاملين A بثلاث مستويات و B بأربعة مستويات باستخدام تصميم القطاعات المنشقة بثلاث قطاعات فان مخطط التجربة يكون كما يأتي :

عدد مستويات العامل A = 3

عدد مستويات العامل B = 4

عدد التوافيق = 3 X 4 = 12

يؤخذ القطاع الأول ويقسم إلى أشرطة عمودية بعدد مستويات العامل A وتوزع عليها المستويات عشوائيا :

a2	a3	a1

ثم يقسم نفس القطاع إلى أشرطة أفقية توزع عليها مستويات العامل B .

	a2	A3	a1
b4	a2b4	a3b4	a1b4
b1	a2b1	a3b1	a1b1
b2	a2b2	a3b2	a1b2
b3	a2b3	a3b3	a1b3

المعادلة الرياضية :

$$Yij= u + Rk + Ai + E(a) + Bj + E(b) + ABij + e\ (c)$$

$I = 1 , ……..a$

$j = 1 ,……b$

$k = 1 ,……...r$

تحليل نتائج التجربة باستخدام برنامج SAS بتصميم قطاعات منشقة Split block :

```
Data a;
Input  R   A  B   Y ;
Cards ;
-       -       -       -
-       -       -       -
;
Options pagesize=500 nodate nonumber;
Proc ANOVA ; Classes  R A  B  ;
Model  y = A | B  R  R*A  R*B ;
Test  H= A        E=R * A;
Test H= B         E= R*B;
Test H= A*B ;
Means  A   / Duncan     Error= R *A ; run;
Means B / Duncan        Error = R*B ; run ;
```

II: التجارب بثلاثة عوامل A , B , C:

1- إذا كانت العوامل متساوية الأهمية : تطبق كتجربة عامليه اعتيادية بأحد التصاميم الثلاثة السابقة الـــذكر على أساس حالة التجانس بين الوحدات التجريبية .

مثال : $a = 3$, $b = 2$, $c = 3$ بمكررين .

إذا عدد الوحدات التجريبية = 3 x 2 x 3 x 2 = 36

- عند استخدام تصميم CRD توزع التوافقات عشوائيا على الوحدات التجريبية. وعنـــدها تكـــون المعادلـــة الرياضية :

$$Yijkl = u + Ai + Bj + Ck + ABij + ACik + BCjk + ABCijk + e\ ijkl$$

$i= 1 ,\ldots\ldots a$ $j= 1,\ldots b$ $k= 1, \ldots\ldots c$ $l= 1,\ldots\ldots r$

ولتحليل النتائج باستخدام برنامج SAS نرتب النتائج كما يأتي :

```
Data a;
Input  A  B C  Y ;
Cards ;
-      -      -      -
-      -      -      -
;
Options pagesize=500 nodate nonumber;
Proc ANOVA ; Classes  A  B  C;
Model  y = A | B | C ;
Means  A  B C / Duncan  ; run;
```

- عند استخدام تصميم القطاعات العشوائية الكامل RCBD يتم إنشاء قطاعين وتوزع توافيق العوامل (A * B * C) عشوائيا في كل منهما . والمعادلة الرياضية ستكون :

$$Yijkl = u + Rl + Ai + Bj + Ck + ABij + ACik + BCjk + ABCijk + e\ ijk$$

$i= 1 ,\ldots\ldots a$ $j= 1,\ldots b$ $k= 1, \ldots\ldots c$ $l= 1,\ldots\ldots r$

وتحلل النتائج باستخدام برنامج SAS كما يلي :

```
Data a;
Input  block  A  B C  Y ;
Cards ;
-      -      -      -      -
-      -      -      -      -
;
Options pagesize=500 nodate nonumber;
Proc ANOVA ; Classes  block  A  B  C;
Model  y = block  A | B | C ;
Means  A  B C / Duncan  ; run;
```

2- إذا كانت العوامل مختلفة الأهمية او أنها تحتاج إلى تنظيمات خاصة من حيث إدارتها فتنفذ التجربة وفق نظام الألواح المنشقة – المنشقة Split – split plot . حيث توزع مستويات العامل الأقل أهمية A عشوائيا داخل القطع التجريبية الرئيسية ، ثم توزع مستويات العامل المتوسط الأهمية B عشوائيا داخل القطع المنشقة ، أما العامل الأكثر أهمية C فان مستوياته توزع داخل القطع المنشقة – المنشقة .

ويمكن تطبيق التجربة بأحد التصاميم LSD أو RCBD أو CRD وذلك على أساس حالة التجانس بـــين الوحدات التجريبية التي ستستخدم في التجربة .

وتحلل نتائج تجربة بثلاث عوامل في قطع منشقة – منشقة بتصميم RCBD باستخدام برنامج SAS كما يلي :

```
Data a;
Input  R  A  B C  Y ;
```

```
Cards ;
-       -       -       -       -
-       -       -       -       -
;
Options pagesize=500 nodate nonumber;
Proc ANOVA ; Classes  R  A  B  C;
Model  y = R  R*A   R*B(A)    A | B | C ;
Test  H= A        E=R * A;
Test H= B  A*B       E= R*B(A);
Test H=  C  A*C  B*C  A*B*C ;
Means  A   / Duncan     Error= R *A ; run;
Means B / Duncan        Error = R*B(A) ; run ;
Means  C / Duncan  ; run;
```

3- عندما يكون العامل A اقل أهمية من B , C اللذين بدورهما لهما نفس الأهمية من وجهة نظر الباحث . في هذه الحالة تحتل مستويات العامل **A** القطع الرئيسية والتوافيق بين مستويات **B , C** القطع الثانويـــة . ويسمى النظام التجريبي في هذه الحالة : تجربة عامليه في قطع منـــشقة Factorial Experiment within split plots والمعادلة الرياضية لها :

$$Yijkl = u + Rl + Ai + E(a) + Bj + Ck + ABij + ACik + BCjk + BCJK + ABCijk + e\ (b)$$

$i= 1 ,\ldots\ldots a \qquad j= 1,\ldots b \qquad k= 1, \ldots\ldots c \qquad l= 1,\ldots\ldots r$

ولتحليل نتائج التجربة باستخدام نظام SAS فإننا نتبع ما يأتي:

```
Data a;
Input  R  A  B C  Y ;
Cards ;
-            -  -       -       -
-            -  -       -       -
;
Options pagesize=500 nodate nonumber;
Proc ANOVA ; Classes  R  A  B  C;
Model  y = R  R*A   A | B | C ;
Test  H= A        E=R * A;
Test H= B  C A*B  A*C B*C A*B*C ;
Means  A  B  C  / Duncan  ; run;
```

4- عندما يكون العاملان A , B بنفس الأهمية و C أكثر أهمية منهما ، في هذه الحالة توزع التوافيق بين مستويات العاملين A , B في القطع الرئيسية ومستويات C في القطع الثانوية داخل كل قطعـــة رئيـــسية ، ويسمى النظام التجريبي الذي يستخدم أي من التصاميم الثلاثة وعلى أساس حالة التجـــانس بـــين الوحـــدات التجريبية (قطع منشقة داخل تجربة عامليه) والمعادلة الرياضية هي :

$$Yijkl = u + Rl + Ai + Bj + ABij + E(a) + Ck + ACik + ACik + BCjk + BCJK + ABCijk + e\ (b)$$

$i= 1 ,\ldots\ldots a \qquad j= 1,\ldots b \qquad k= 1, \ldots\ldots c \qquad l= 1,\ldots\ldots r$

ولتحليل نتائج التجربة باستخدام SAS نتبع ما يلي :

```
Data a;
Input  R  A  B C  Y ;
```

```
Cards ;
-       -       -       -       -
-       -       -       -       -
;
Options pagesize=500 nodate nonumber;
Proc ANOVA ; Classes  R  A  B  C;
Model  y = R  R*A*B   A | B | C ;
Test  H= A B A*B        E=R * A*B ;
Test H= C  A*C  B*C  A*B*C ;
Means  A  B  C  / Duncan  ; run;
```

ثانياً : اختيار المبيد والتركيزات للتطبيق الحقلي :

Choosing Pesticides and Concentration For Application

عند إجراء تجارب التقييم الأولي للمبيدات الحديثة تحت ظروف المختبر تجري عمليات التحليل الإحصائي لاستخراج مستوى سمية المبيدات تحت الاختبار . وقد أشار Sun عام 1966 إلى وجود علاقة بين مستوى الكفاءة للمبيدات والجرعات والتراكيز اللازمة للتطبيق الحقلي . ومن المعروف أن الآفة أكثر تحملا للمبيد تحت الظروف الحقلية ، ولذا فان الجرعة الحقلية او معدل التطبيق الحقلي يكون تقريبا حوالي عشرة أضعاف قيمة الكفاءة السمية للمبيد تحت الظروف ألمختبريه . وحتى يمكن الوصول إلى معدل التطبيق يلزم إجراء العديد من التجارب الحقلية ، وهذه عملية مكلفة اقتصاديا . وقد قام Sun بإجراء التجارب ألمختبريه لتقدير الكفاءة النسبية لمجموعة من المبيدات ضد عدة أنواع من الآفات مع توحيد طريقة المعاملة ، ثم قارنها مع معدلات التطبيق الفعالة لهذه المبيدات تحت الظروف الحقلية ، والتي حصل عليها من المراجع . وتم تمثيل النتائج على ورق لوغاريتمي لدراسة مدى الارتباط . وقد أظهرت نتائجه أن خط الانحدار الذي تقع فيه النقاط الممثلة يظهر العلاقة التالية :

Log .Y = 0.0041 + 0.4875 Log. X

حيث أن :

X = معدل السمية في المختبر .

Y = معدل الجرعة المستخدمة في الحقل .

وقد طبق Sun هذه المعادلة لتحديد معدلات استخدام المبيدات ضد خمسة أنواع من الآفات ، وأظهرت النتائج معدلات عالية من الإبادة لهذه الآفات في الحقل ، ويمكن تطبيق هذه المعادلة على مبيدات الحشرات الحديثة تحت نظرية (من أنبوب الاختبار إلى الحقل) . وتعتمد صلاحية هذه العلاقة على مدى انعكاس التقييم الحقلي على كفاءة المبيدات تحت الظروف الحقلية .

أما المبيد المستخدم في التقييم فيجب أن تتوفر فيه بعض المواصفات الفنية حيث أصبحت مسالة اختيار المبيدات وتحديد مواصفاتها الفنية اليوم ضرورة ملحة للعديد من الأسباب منها :

1- معرفة الغرض الذي من اجله صنع المبيد ولأي الأغراض يستخدم .

2- مدى التزام المصانع بالمواصفات الفنية للمبيدات .

3-شروط السلامة البيئية والصحية وحاجة المستهلك لمبيدات من نوعيات ومواصفات معينة .

4- تأثير الخزن والظروف غير الطبيعية في مواصفات المبيد .

ثالثا) حقل التجربة Field Of Experiment:

آ – شروط اختيار حقل التجربة: يجب أن تتوفر في حقل التجربة عدة شروط لضمان دقة النتائج ومنها :

1- تجانس الخصوبة : وهي من المشاكل الرئيسة التي تواجه الباحث في الاختبارات الحقلية ويجب التأكد من تجانس خصوبة الحقل بدراسة خواص التربة فيه والتأكد من تماثل معدلات إنتاج المحاصيل السابقة في كل بقعة منه وكذلك التأكد من تماثل درجات الرطوبة ونسبة النتروجين في كل بقعة من الحقل .

2- تمثيل الحقل للمنطقة : في كثير من الأحيان قد يكون الحقل متجانسا من حيث الخصوبة ولكنه لا يمثل معظم أنواع التربة في المنطقة الزراعية التي تنفذ بها التجربة لذلك يجب أن يختار الحقل بحيث يكون ممثلا لمعظم أنواع التربة في المنطقة وإذا تعذر ذلك فيفضل تكرار نفس التجربة في مناطق مختلفة تمثل

أنواع التربة المختلفة .

3- يجب أن يكون الحقل مستويا بقدر الإمكان أو أن يكون منحدرا انحدارا بسيطا حتى يسهل ريه بانتظام .

4- يجب أن يكون الحقل بعيدا عن الأشجار التي قد يؤثر ظلها في المعاملات وان يكون خالياً من أية عوائق تجعل ترتيب القطع صعباً .

ب- حجم التجربة : من الواضح أن زيادة حجم التجربة الحقلية يؤدي إلى زيادة حساسيتها بمعنى أنها تسمح بالتعرف وبالحصول على نتائج أكثر دقة مما لو كان حجم التجربة الكلي صغيرا وتكون زيادة حجم التجربة عن طريق زيادة عدد المكررات أو المعاملات كما أن تكرار نفس التجربة لعدة سنوات وفي أنواع مختلفة من التربة يزيد من دقة النتائج.

ت- مساحة قطعة الاختبار : من الصعب تحديد مساحة القطعة في تجارب وقاية النبات كما انه لا يمكن وضع قواعد محددة لتحديد مساحة القطعة وذلك لاختلاف الظروف من حالة لأخرى ومن عام لآخر ومن موقع لآخر مما يؤدي إلى تفاوت مساحة قطعة الاختبار وفق مقتضيات الظروف فمثلا يلزم أن تكون القطعة صغيرة في حالة عدم توفر البذور ، والمواد والأرض ، والقوى البشرية رغم أن النتائج المتحصل عليها تكون محدودة الفائدة أما القطع الكبيرة جدا فقد تكون مفيدة في المصائد الفرمونية وبعض صور المبيدات كالايروسولات وفي هذه الحالة نجد أن تكرار المعاملة يكاد يكون مستحيلا ، ومع هذا يمكن وضع قواعد يمكن الاسترشاد بها عند تحديد مساحة قطعة الاختبار وهي كما يلي:

1- توفير التجانس بين كل قطع التجربة:- من حيث مستوى الإصابة خاصة أن تقييم تجارب وقاية النبات يعتمد على تقدير نسبة الإصابة أو الإبادة كمعيار لفاعلية المبيد أو المركب الكيميائي المختبر .

2- تحديد درجة نشاط الآفة وقابليتها:- حيث كلما زادت مساحة القطعة قل الاختلاف في معدلات الإصابة والانتشار .

3- نوع المبيد او المركب الكيميائي وصور ة تجهيزه:- تحدد بشكل أو بآخر مساحة قطعة الاختبار حيث أن استخدام الفيرمونات او المبيدات بصورة ايروسولات يتطلب زيادة مساحة قطعة الاختبار .

4- تأثير العوامل الفردية :- حيث كلما أمكن الحد من تأثير العوامل الفردية للاختلافات بالنسبة لآفة معينة أمكن تقليل مساحة قطعة الاختبار.

وعموما فانه من المتفق عليه أن الحد الأدنى لمساحة قطع الاختبار في مجال وقاية النبات يقع بين 25-100 م^2 وذلك لأغراض قياس الكفاءة النسبية لمبيدات الحشرات أما في تجارب مبيدات الفطريات ومبيدات الأدغال فانه من الممكن استخدام قطع اصغر لا يقل متوسطها عن 10 م^2 . أما في حالة أشجار الفاكهة فان حجم القطعة أو عدد الأشجار المعاملة يمكن تحديده أساسا تبعا لكثافة الإصابة على أن لا يقل عدد الأشجار عن خمسة أشجار في كل معاملة .

ث- شكل قطعة الاختبار : قد لا يكون لشكل قطعة الاختبار تأثيرا يذكر على مدى دقة النتائج مادامت ارض التجربة متجانسة تماما في التجارب الخاصة بتربية الأصناف أو التسميد . أما إذا كانت ارض التجربة غير متجانسة فان القطع الطويلة والضيقة تعطي أفضل النتائج وكذلك في سائر التجارب الزراعية فان المستطيلات الطويلة تعد أفضل من المربعات وعموما في هذه الحالة يفضل أن يكون الضلع الذي يمثل طول المستطيل قدر عرضه بحوالي 5-10 مرات . أما في حالة تجارب وقاية النبات فان العامل المهم هو تلافي تأثير التفاوت في درجة الإصابة بين القطع المختلفة في التجربة وهذا العامل في حالة اختبار المبيدات يفوق بكثير عامل الاختلاف في تجانس التربة ، كما ثبت انه في حالة القطع المستطيلة الشكل تكون فروق درجة الإصابة موزعة بانتظام اكبر عنها في حالة القطع على شكل مربعات بالإضافة إلى ذلك فان تأثير الحواف وتأثير الجوار في عمليات توزيع المبيد هي العوامل المحددة للشكل الأمثل لقطع الاختبار . فعند إجراء عمليات الرش أو التعفير لقطعة ما فانه لا يمكن أن يقتصر وصول المبيد إلى حدود القطعة المعاملة فقط إذ تكفي حركة بسيطة من الهواء المحمل بالمبيد ليندفع نحو حدود القطع المجاورة وقد وجد من ناحية التطبيق العملي انه في القطع المستطيلة فان هذا الاندفاع نحو القطع المجاورة يزداد عنه في حالة شكل المربعات لذا فان شكل المربع يفضل عن المستطيل لأنه يضمن على الأقل نواة مركزية متماثلة في كل قطعة يمكن الحصول منها على عينات يمكن استخدامها كأساس لتقويم نتائج المعاملات . أما في حالة عدم وجود تأثير يخشى منه فانه يمكن استخدام قطع مستطيلة الشكل .

ج- تأثير حواف القطع :- من الملاحظ أن النباتات في الحواف تصاب بدرجة اكبر من النباتات في داخل القطعة . ففي دراسة لتأثير مشكلة حواف القطع وعلاقتها بدرجة الإصابة بالحشرات مثل حشرة المن ، في

حالة طيران هذه الحشرات لمهاجمة النبات وهذا النوع من الطيران يختلف عن الطيران البعيد المدى لمسافات طويلة حيث يتميز طيران الغزو بان الأفراد تطير مباشرة فوق الأرض فتصطدم بالنباتات التي تنمو على الحواف اصطداما ميكانيكيا وبذلك تبدأ الإصابة بنباتات الحواف مما يؤدي إلى زيادة تركيز الإصابة في الحواف عنها في داخل القطع وهذا يفسر ظاهرة أن الإصابة بالمن او الفيروس الذي قد ينقله المن يتركز في صفوف النباتات المواجهة للخارج على الحواف . أما في حالة الأمراض الفطرية فان تأثير الحواف يكاد أن يكون منعدما وذلك لان جراثيم الفطر تستطيع أن تتغلغل بسهولة الصفوف المتتالية من النباتات وأكثر من ذلك فان الإصابة ببعض الفطريات مثل فطر الـ *Phytophthora* sp تقل في الحواف لزيادة الفرصة في الجفاف وزيادة الحرارة نسبيا بعكس الجو في الأجزاء الوسطية من القطع ، لذلك يجب استبعاد بيانات النباتات النامية في الحواف من نتائج هذه التجارب وبذلك يمكن تلافي تأثير حواف القطع على دقة نتائج التجربة .

ح- تأثير تجاور القطع: ويقصد بذلك التأثير الناتج عن تجاور القطع المختبرة وتزداد قيمة هذا العامل في تجارب المبيدات مقارنة بالتجارب الحقلية الأخرى ويمكن أن يتمثل هذا التأثير في النقاط الآتية :

1- درجة نشاط وحركة الآفات الحشرية او مسببات الأمراض : فمن المعروف أن انتشار الآفات يتم بالهجرة أو الطيران أو أن تكون مصاحبة للأمطار والرياح او عن طريق الكائنات الحية التي تتحرك وسط النباتات ومن بينها الإنسان لذلك فان قدرة الآفات على الحركة ستؤدي إلى تداخل بين درجات الإصابة الحقيقية في كل قطعة نتيجة تجاور قطع التجربة وتأثير تجاور القطع ، هذا يؤدي إلى عدم الدقة في النتائج ويمكن التغلب على ذلك باختيار قطع مربعة كبيرة مع اخذ العينات من وسط القطع .

2- الكميات المندفعة من سوائل الرش أو مساحيق التعفير مع التيارات الهوائية إلى القطع المجاورة وكذلك تسرب أبخرة المواد المتطايرة : وتختلف الكمية المندفعة إلى القطع المجاورة حسب سرعة الريح ويمكن الحد من هذه الآثار باستخدام مصدات من قماش وقد ثبت نجاح هذه التجربة في حالة المحاصيل الحقلية والشجيرات والأشجار القصيرة ولكن يصعب تنفيذها في حالة الأشجار العالية وفي هذه الحالة يمكن اختيار قطع اكبر مع استبعاد مناطق الحواف من كل قطعة .

خ- معاملة المقارنة:- وهي إحدى معاملات التجربة التي تدخل لمقارنة معاملات التجربة المختلفة بها وتعامل معاملة المقارنة كجزء من التجربة أي بنفس معاملات التجربة دون استخدام الكيميائيات المختبرة . إن وجود معاملة المقارنة في التجربة هو شرط أساسي وذلك لان اختبار معنوية النتائج وتفسيرها يكون على أساس الكفاءة النسبية عن طريق نسبة النتائج إلى تجربة المقارنة لتوضيح مدى فاعلية المبيدات والكيميائيات في قتل الآفة أو كائن الاختبار . كما انه لا يمكن تفسير النتائج على أساس مطلق وهذا يوضح أهمية وجود معاملة للمقارنة تتم تحت نفس الظروف القياسية المشتركة في التجربة وكل ما يميزها أنها تتم دون استخدام أي من المبيدات او الكيميائيات المختبرة .

د- الممرات : يفضل ترك ممرات بين القطع قدر الإمكان بحيث تكون حواف القطع واضحة حتى يمكن فحص القطع باستمرار وبسهولة كما تفيد الممرات عند استخدام المرشات الظهرية بحيث تسهل الحركة .

ذ- عدد المكررات :- من الثابت أن دقة النتائج تدعمها زيادة عدد المكررات بدرجة كافية ، إلا أن هناك حد أقصى لعدد المكررات تصل عنده دقة النتائج إلى ما يقرب من الحد الأقصى للدقة المطلوبة وعند ذلك يكون الزيادة في عدد المكررات عن هذا الحد مضيعة للجهد والمال . وعموما فان هناك العديد من العوامل تلعب دورا مهما في تحديد عدد المكررات وهي :-

1- مدى الفروق المتوقعة للتأثيرات المختبرة ، فكلما زادت الفروق وضوحا بين المعاملات أمكن تنفيذ التجربة بعدد قليل من المكررات والعكس صحيح .

2- الأساس الذي تقاس عليه النتائج : فإذا كانت كمية المحصول هي أساس قياس نتائج المعاملات فان العدد الأمثل للمكررات سيتفاوت من محصول لأخر .

3- مدى تجانس مستوى الإصابة : كلما زادت درجة التجانس في مستوى الإصابة قلت الحاجة إلى زيادة عدد المكررات .

4- مستوى الإصابة : كلما انخفضت نسبة الإصابة احتاج الأمر إلى عدد اكبر من المكررات لتوضيح الفروق بين المعاملات .

ر- **المساحة المخصصة لأخذ العينات** :- يعتمد حجم المساحة التي تؤخذ منها العينات بالنسبة إلى القطعة المعاملة على العديد من العوامل منها :-

1- نوع المحصول او المعاملة :- حيث كلما كان حجم النباتات أو المعاملة كبيرا اقتضى ذلك زيادة المساحة المخصصة من المعاملة لأخذ العينة منها .

2- مدى تحرك الآفة :- فعندما يكون تحرك الآفة عاليا فانه يجب أن تكون المنطقة التي تؤخذ منها العينة صغيرة لتفادي تأثير التداخل بين القطع .

3- البيانات المطلوبة :- كلما تنوعت البيانات المطلوبة وتعددت تطلب الأمر زيادة مساحة العينة .

4- عدد العينات :- إن زيادة عدد العينات يتطلب زيادة المساحة التي ستؤخذ منها العينة وذلك لتقليل تأثير حركة العاملين داخل المساحة وللسماح بفحص اكبر عدد من النباتات .

رابعا) توفير الظروف المثلى من الناحية الزراعية :-

Optimum Agricultural Condition Availability

إن الحصول على نتائج جيدة يمكن الاعتماد عليها يتطلب توفير كل الظروف الجيدة لنجاح التجربة من الناحية الزراعية ، ابتداء من اختيار الأرض المناسبة المتجانسة وتهيئتها وتسميدها وإجراء كل العمليات الزراعية في المواعيد المناسبة ، لان الفشل في إنتاج المحصول او غيره من مصادر قياس الفاعلية في بعض النباتات يؤدي إلى فقدان التجربة لأهميتها كمصدر لتقدير الكفاءة النسبية للمبيدات والكيميائيات موضوع الدراسة .

خامسا) التوقيت المناسب للمعاملة Suitable Time For Treatment:

يعتمد نجاح تحديد كفاءة المبيد في الحقل على التوقيت المناسب لعملية الرش أو التعفير بحيث يتوافق مع فترة وجود الآفة في الحقل ، فدودة ثمار الرمان مثلا تضع بيضها على سطح الثمرة وعندما تفقس البيضة تخرج اليرقة وتتجول على الثمرة ثم تختفي داخلها وكذلك دودة جوز القطن لها نفس السلوك ، فلابد أن تتم المعاملة في هذا الوقت بحيث تتعرض اليرقات الصغيرة للمبيد أثناء تجوالها ، إلا إذا كان المبيد المختبر من النوع ألجهازي فانه يمكن معاملته بعد دخولها الثمرة . كما يجب تجنب المعاملة بالمبيد وقت التزهير ، ففي حالة دودة أوراق الحمضيات مثلا لو جرت المعاملة في وقت الأزهار فان الرش بالمبيد سوف يضر بالنموات الجديدة كما يضر بالإزهار، لذا تتم المعاملة قبل التزهير مباشرة . الآفات الموجودة طوال العام أو معظم شهور السنة مثل المن والعنكبوت الأحمر فتتم دراسة الكثافة العددية لها على مدار السنة قبل تحديد مواعيد المعاملة .كما يجب قبل المعاملة بالمبيدات ملاحظة احتمال هطول الأمطار فيجب تأجيل المعاملة لمدة **2- 3** يوم لغاية زوال احتمال هطول الأمطار . كما يجب أن لا تتم المعاملة أثناء الحرارة المرتفعة إذ تضر القائمين بالرش كما تضر البراعم والأجزاء الحديثة .

سادسا) دقة إجراء عمليات الرش والتعفير Precision Spraying and Dusting:

إن الدقة في إجراء عمليات الرش والتعفير يؤدي بلا شك إلى خفض الخطأ التجريبي بين المعاملات ، حيث من الضروري أن تتم العمليات بصورة متجانسة بحيث تضمن تغطية السطح المعامل بالمبيدات بالكامل إلا أن هناك العديد من العوامل التي تؤثر على كفاءة عملية الرش والتعفير وهي كما يلي :

1- الرياح : إذا زادت سرعة الرياح قلت الكميات المتخلفة من مساحيق التعفير كما تقل درجة استقرار مسحوق التعفير ويزداد انتقاله باندفاعه مع التيارات الهوائية إلى القطع المجاورة ، والسرعة المناسبة هي بحدود 1- 2 كم/ساعة كما يجب أن تتم عمليات الرش والتعفير باتجاه الريح.

2- ضوء الشمس: عندما تكون الأرض معرضة لأشعة الشمس بحيث يتم تسخينها فان تيارات الحمل الهوائية تتجه لأعلى فتقاوم سقوط قطرات الرش أو حبيبات مسحوق التعفير فوق السطح المعامل . كذلك فان الحرارة الناتجة من أشعة الشمس تعمل على الإسراع في إحداث التأثير الإبادي ضد معظم الآفات ماعدا المبيدات والكيميائيات ذات المعامل الحراري السالب كذلك تعمل أشعة الشمس على سرعة تحلل متبقيات المبيدات خاصة بالأكسدة . كما تزيد من فاعلية المبيد عدا المبيدات ذات المعامل الحراري السالب .

3- الرطوبة: يجب أن لا يرش أثناء الضباب لان الرطوبة تزيد من فاعلية المبيد بينما تقلل الرطوبة النسبية المنخفضة من فاعلية المبيد كما أنها قد تقلل من نشاط بعض الآفات في تغذيتها مما يؤدي إلى تقليل كمية المبيد التي تدخل جسمها. كذلك فان التربة الرطبة تعيق حركة آلات الرش في الحقل .

سابعا) حساب التراكيز ومعدلات التخفيف:

لاشك أن التقييم الحيوي الحقلي الصحيح يعتمد بالنتيجة على دقة إجراء الحسابات الخاصة بالتراكيز و التخفيفات الخاصة بالمبيدات وصور تجهيزها المطلوب اختبار كفاءتها في الحقل ، وان أي خطا في هذه الحسابات سيؤدي إلى إعطاء نتائج غير دقيقة وان الإرشادات التي ستبنى عليها قد تقود إلى أخطاء كارثية . لذلك يفضل إجراء هذه الحسابات من قبل المختصين والممارسين لهذا العمل خاصة وان هناك عدد كبير من المعادلات التي تستخدم في هذا المجال ، ولتسهيل هذه العملية قام الجبوري باشتقاق معادلة موحدة في هذا المجال (ولمزيد من التفاصيل يرجى مراجعة الفصل الخاص بطرائق استخدام مبيدات الآفات).

ثامنا) اختيار أدوات المكافحة ومعايرتها

Choosing and Adjusting Application Equipment

إن اختيار أداة المكافحة يعتمد في كثير من الأحيان على صورة تجهيز المبيد ونوع الآفة المطلوب مكافحتها فضلا عن سلوكية الآفة في التغذية وأماكن وجودها ، كذلك فان كفاءة الأداة المستخدمة في المكافحة تعتمد إلى حد كبير على حداثة الآلة ودقة معايرتها لأنها تشكل عاملا مهما في تحديد كفاءة المبيد في مكافحة الآفة المستهدفة (لمزيد من المعلومات حول أهمية هذا الموضوع وكيفية إجراء عمليات المعايرة يمكن الاطلاع على الفصل الخاص بطرائق استخدام مبيدات الآفات).

تاسعا) تعريض الآفات للمبيدات في الحقل

Pest Exposure To Pesticides In The Field

إن الحصول على نتائج دقيقة حول الفاعلية الحيوية لأي مبيد في الحقل يتطلب اختيار طريقة التعريض المناسبة للآفة للمبيد موضوع الدراسة ، وهذا بطبيعة الحال يعتمد على نوع المبيد وصورة التجهيز ونوع الآفة المستهدفة وأدوات المكافحة المتوفرة وتم شرح طرائق استخدام وتعريض الآفات للمبيدات بإسهاب في الفصل الخاص بطرائق استخدام مبيدات الآفات.

عاشراً: تسجيل النتائج Result Registration

عند التخطيط للتجربة الحقلية لابد من وضع مخطط بالدلالات التي ينبغي تسجيلها وكذلك عدد وتواريخ القراءات مع ضرورة القيام بالزيارات الدورية للحقل لتسجيل الملاحظات التي قد يغفلها التسجيل الروتيني حيث أن تلك الملاحظات قد تكون نافعة جدا في عملية تفسير النتائج ويراعى في عملية تسجيل النتائج ما يأتي :

آ – أن تكون طريقة الفحص والتسجيل سهلة .

ب– وضع مقاييس تقييم فاعلية المبيدات والكيميائيات في التجربة الحقلية حيث أن اختيار منهج مناسب لقياس الفاعلية يعتبر عاملا محددا لنجاح الاختبار الحقلي وعلى الباحثين اختيار المنهاج الأفضل لقياس الفاعلية ويعتمد هذا الاختيار على :

1– طبيعة الآفة المستخدمة في الدراسة حيث أن المقياس المستخدم في حالة الديدان القارضة سيختلف بلا شك عن ذلك المقياس المستخدم في حالة المسببات المرضية .

2– أن يكون في الإمكان تنفيذ هذا المنهج على نطاق واسع وطول فترة الدراسة .

3– أن يتضمن توفر النتائج التي يمكن تحليلها إحصائيا .

4– وقت استخدام المنهج لقياس الفاعلية حيث أن التوقيت لا يقل أهمية عن منهج القياس نفسه وهو يساوي في أهميته توقيت المعاملات في التجربة . لذلك يجب أن يتوافق منهج القياس مع الوقت المناسب لاستخدامه في التجربة . حيث أن موعد قياس الفاعلية يرتبط بالهدف من التجربة وخصائص المركبات المختبرة ونوع التأثير المتوقع من المركب ، ففي حالة التأثير الإبادي السريع يتطلب الأمر التبكير في اخذ النتائج على العكس من حالة التأثير الوقائي البطئ كما يعتمد موعد قياس الفاعلية على تاريخ حياة الآفة ونوعها والطور المطلوب تسجيل تأثير المركبات المستخدمة عليه . ومن الضروري القول أن التبكير في تسجيل نتائج قياس الفاعلية يعطي نتائج خاطئة تماما مثل التأخير في تسجيلها لذلك يجب انجاز عملية قياس الفاعلية عند التوقيت المناسب بالضبط .

قد يتعذر في كثير من الأحيان فحص كل النباتات لغرض حصر الآفات الموجودة عليها أو لحصر أجزاء النبات المصابة لذلك يمكن الاكتفاء بعينات ممثلة للنباتات المعاملة مع مراعاة توفر العدد الكافي من العينات

الممثلة لحقل التجربة وذلك لضمان دقة النتائج .
ويمكن قياس نتائج تقييم فاعلية المبيدات والكيميائيات المختلفة بالطرائق الآتية :

I) الطرائق المباشرة Direct Methods

ويقصد بها تقدير الأعداد الحية أو الميتة من الآفة . بعد معاملة النباتات بالمركبات المختبرة وقد يصعب في كثير من الأحيان إحصاء أعداد الأفراد الميتة التي تتساقط في الغالب على التربة وخاصة في حالات الآفات الصغيرة كالمن والحلم ، حيث أنها تختفي في الغالب بين النباتات وشقوق التربة لذلك فان الجهد ينصب بالدرجة الأساس على إحصاء أعداد الأفراد الحية التي تبقى على أجزاء النباتات المعاملة ويفضل إجراء عملية العد بعد المعاملة في جميع مكررات التجربة في نفس اليوم حتى يمكن الاعتماد على قيمة النتائج لذلك يفضل استخدام طرائق سريعة بقدر الإمكان في إحصاء الآفات أو تقدير عددها ، وتختلف الطرائق المتبعة في عد أفراد الآفات باختلاف نوع الآفة وحجمها ومظهر الإصابة الذي تسببه إضافة إلى حجم التربة وعدد العينات .

وتعتمد هذه الطريقة على عزل أفراد الآفة من النباتات المصابة وعدها بصورة مباشرة سواء كانت حية او ميتة وتضم ما يأتي :

آ – عد أفراد الآفة صغيرة الحجم Counting The No. Of Small Pest:

وتشمل أنواعا عديدة من الآفات الحشرية والاكاروسية كالمن والثربس والبق المطرز وأنواع مختلفة من الاكاروسات وغيرها والطريقة المتبعة مع هذه الآفات تعتمد على اخذ عدد معين من الأوراق لتقدير الكثافة العددية لها حيث من الممكن مثلا اخذ عينات تتراوح بين 50–100 ورقة نبات من كل معاملة ومن الممكن زيادة عدد الأوراق عن المائة في حالة بيان الفروق الدقيقة بين المركبات المختبرة . بعد اخذ العينة المناسبة حجما وتمثيلا للحقل يأتي دور عملية فصل وعد الأفراد الموجودة في العينة والتي تتم بالعديد من الوسائل منها :

1– العد المباشر : باستخدام العدسة اليدوية الصغيرة .

2– طريقة الطبع : وتتم بوضع الورقة النباتية المصابة بين قطعتين من الورق الأبيض والضغط فوقهما حيث تترك الأفراد الموجودة في كل مراحل نموها أثرا مطبوعا فوق الورق الأبيض وبذلك يتم تسجيل عدد الأفراد على الورقة المصابة إلا أن هذه الطريقة لا تميز بين الأنواع المختلفة من الآفات أو الأعداء الحيوية والتي قد تكون موجودة على الورقة النباتية .

3– التخدير : ويتم بوضع العينة في إناء محكم الغلق وتعرض العينة لأحد الغازات أو المواد المخدرة حيث تتساقط أفراد الآفة في أسفل الإناء ثم يتم عدها مباشرة .

4– طريقة الغسيل : يتم غسل الأوراق النباتية غسلا جيدا لإزالة أطوار الآفة واستقبالها في إناء معين وذلك باستخدام بعض المحاليل مثل محلول الصابون أو محلول كحولي مخفف أو مواد خاصة مثل البنزين الساخن لعزل طور البيضة الملتصق بالنبات .

5– استخدام مواد كيمائية طاردة : حيث تستخدم لطرد أفراد الآفة عن أوراق النبات واستقبالها في إناء خاص لجمعها وعدها ومن هذه المواد مادة Methyl Isobutyl Kenton كما يمكن استخدام زيت الكافور والتربنتين لنفس الغرض.

6– استخدام جهاز الفرش أو جهاز هندرسن : وهو عبارة عن وسيلة ميكانيكية لفصل الحشرات الصغيرة والاكاروسات من على أجزاء النبات ويتركب من فرشتين من شعر ناعم مركبتين بشكل أفقي وقريبتين جدا من بعضهما ومتحركتين بواسطة محرك صغير حركة دورانية إلى الداخل كما يوجد أسفل منهما وعلى بعد عدة سنتمترات قرص معدني دائري متحرك حركة دورانية بواسطة المحرك وتغطي المساحة بين القرص وأعلى الفرشتين قليلا اسطوانة من الصفيح لتمنع تطاير الحشرات والاكاروسات خارج القرص وقبل التشغيل يوضع قرص زجاجي مع القرص المعدني ويدهن من سطحه العلوي بمادة لاصقة وعند التشغيل تدور الفرشتان ثم توضع ورقة النبات المطلوب فحصها بين الفرشتين فتتساقط جميع أطوار الحشرة أو الاكاروس على القرص الزجاجي وتلتصق به حيث يتم عدها .

ب– عد أفراد الآفات كبيرة الحجم Counting The No. Of Large Pest :

وتشمل هي الأخرى مجموعة كبيرة من الأنواع الحشرية كاليرقات القارضة والعديد من الخنافس والحشرات التي تصيب الأجزاء الزهرية والثمرية ومنها ديدان جوز القطن ودودة ثمار التفاح وغيرها . وفي هذه الطريقة يتم عد اليرقات التي تصيب الأزهار والثمار من بدء موسم الإزهار وعلى فترات زمنية معينة

وحتى نضج المحصول وجمعه ويكتفي في هذه الحالة في معظم الحالات بعينات تتراوح بين 50- 100 زهرة او ثمرة تجمع عشوائيا لتمثل كل معاملة حيث يتم عد اليرقات الموجودة .

II) الطرائق غير المباشرة Indirect Methods:

وتستند هذه الطرائق على تقدير أعداد الآفات بالاعتماد على مظاهر الإصابة على النباتات دون الحاجة إلى حساب أعداد الآفة نفسها حيث من المعروف أن شدة الإصابة تتناسب طرديا مع عدد أفراد الآفة الموجودة وعن طريق قياس الأضرار التي تحدثها الآفة يمكن قياس تأثير المبيدات في الآفة المسببة لهذه الأضرار وتستخدم هذه الطريقة عادة في الحالات الآتية :

1- مع الآفات التي تتغذى نهارا وتختفي ليلا كالديدان القارضة والقوارض.

2- مع الحشرات والاكاروسات التي توجد بأعداد كبيرة جدا يصعب عدها .

3- مع مسببات الأمراض النباتية وخاصة المتسببة عن الفطريات والديدان الثعبانية .

ومن المهم في هذا المجال التأكد من الكائن المسبب لمظهر الإصابة على النبات قبل تسجيل هذه الأعراض أو نسبتها إلى كائن معين وذلك لاحتمال تشابه بعض أعراض الإصابة بين الآفات المختلفة . إضافة إلى ضرورة التمييز بين أعراض الإصابة بالآفات وبين الأضرار التي قد تحدث للنموات الخضرية بتأثير مبيدات الآفات نفسها. كما يجب أن تكون جميع البيانات والمعلومات معروفة للباحث عن الآفة وتاريخ حياتها ومظاهر الإصابة بها وذلك لكي يمكن الحصول على استنتاجات دقيقة من نتائج هذه الاختبارات والتي يمكن عن طريقها الربط بين فاعلية المبيدات وبين منع الأضرار الناجمة عن آفة معينة . لذلك فان الطرائق التقديرية تعتمد على وضع مراحل متسلسلة وكل مرحلة تمثل مدىً معينا لقياس مدى الضرر او مدى فاعلية المبيد وكما في الأمثلة الآتية:

1- قياس فاعلية المبيدات ضد الديدان القارضة: تجمع عينة من الأوراق ثم تعزل الأوراق المصابة عن السليمة وتحسب نسبة الإصابة او المساحة المأكولة من الأوراق فتحسب بوضع الأوراق المصابة ورقة بعد أخرى أسفل ورق شفاف مقسم إلى سنتمترات مربعة وتحسب مساحة الأوراق الكلية ثم مساحة الجزء المأكول وتستخرج النسبة المئوية للضرر كذلك تجمع المساحات المأكولة لجميع الأوراق ثم يقدر عدد الحشرات التي أكلتها وذلك بحساب المعدل الذي تأكله اليرقة منذ بداية فقس البيض وحتى تصبح عذراء وتنسب إلى عدد الأوراق الكلية في اللوح المأخوذ كما في المعادلات الآتية :

$$\text{المساحة الكلية الماكولة من اوراق المكرر} = \frac{\text{المساحة الكلية من اوراق العينة الماكولة} \times \text{متوسط عدد الاوراق الكلية في المكرر}}{\text{عدد الاوراق في العينة}}$$

$$\text{عدد اليرقات في العينة} = \frac{\text{المساحة الكلية من اوراق المكرر الماكولة}}{\text{متوسط ماتستهلكه اليرقة خلال حياتها}}$$

وبهذه الطريقة يمكن تقدير عدد اليرقات قبل وبعد المعاملة لقياس فاعلية المبيد كما يمكن على ضوء المعادلات السابقة وضع التدريج المبين في الجدول (40) .

وعن طريق جمع درجات الإصابة المعطاة لكل ورقة من العينة يمكن مقارنة المجموع بمثيله من عينات المعاملات الأخرى من المبيدات وكذلك بمعاملة المقارنة .

الجدول (40): تدريجات حساب شدة إصابة النباتات بالديدان القارضة.

درجة الإصابة	صفات الورقة
صفر	الورقة سليمة
1	إصابة ضعيفة جدا (ثمن الورقة مأكول)
2	إصابة ضعيفة(سدس الورقة مأكول)
3	إصابة متوسطة (ربع الورقة مأكول)
4	إصابة شديدة (نصف الورقة مأكول)
5	إصابة شديدة جدا (أكثر من نصف الورقة مأكول)

2- قياس الفاعلية ضد حشرة من الباقلاء الأسود *Aphis fabae* :

قد يصعب في كثير من الأحيان عد أفراد المن على النبات المصاب نتيجة تجمعه بأعداد كبيرة لذلك

يمكن قياس الكثافة العددية لحشرة المن عن طريق قياس أعراض وشدة الإصابة وكما في الجدول (41)

الجدول (41): تدريجات حساب شدة إصابة النباتات بحشرة المن .

تدرج الكثافة العددية	أعراض الإصابة
صفر	لا توجد أعراض للإصابة
1	مستعمرات قليلة من الإناث لا تظهر إلا بالفحص الدقيق
2	يغطى المن القمة النامية الرئيسية فتبدو سوداء
3	إضافة إلى القمة النامية الرئيسية يغطي المن جميع قمم الفروع خاصة الثمرية فيما يخلو الساق من الإصابة .
4	ساق النبات الرئيس مغطى بمستعمرات كثيفة من المن ابتداء من القمة النامية حتى الصف الثالث من الأوراق ويبدو على النبات الضعف نتيجة الإصابة
5	المستعمرات الكثيفة السوداء تغطي كل الساق الرئيس حتى الأرض ومظهر النبات ينبئ عن تأثره الشديد بالإصابة
6	بدأت حشرات المن المجنحة في الهجرة تاركة فراغات سوداء والنباتات قد أصيبت بأضرار بالغة
7	القمة النامية منحنية ومازال النبات مخضرا لحد ما .
8	كل أجزاء النبات مغطاة باللون البني المسود والنبات قد ذبل تماما واختفت فيه معالم الحياة

علاوة على التدريج السابق فان هناك تدريجا آخر لقياس الفاعلية ضد المن عن طريق استعمال نطاق أو مدى معين لأعداد الحشرة على الأجزاء المصابة وكما في الجدول (42).

الجدول(42): تدريجات حساب شدة إصابة النباتات بحشرة المن .

التدريج	عدد حشرات المن
1	من صفر – 1
2	من 1–5 حشرات
3	من 6–20 حشرة
4	من21–100حشرة
5	أكثر من 100 حشرة

3– قياس الفاعلية ضد مسببات الأمراض :

نظرا لان جميع مسببات الأمراض النباتية هي كائنات صغيرة جدا يصعب في كثير من الأحيان رؤيتها بالعين المجردة لذلك فان اعتماد طريقة العد المباشر لهذه المسببات تعتبر عملية غير مجدية وغير ممكنة في الاختبارات الحقلية . لذلك فان قياس فاعلية المبيدات ضد مسببات الأمراض النباتية يعتمد بالدرجة الأساس على تحويل مستويات الإصابة إلى درجات إصابة يمكن اعتمادها لمعرفة نسبة فاعلية المبيدات المستخدمة في الاختبار . وكما في الأمثلة التالية :

أ– قياس فاعلية المبيدات ضد مرض البياض ألدقيقي على القرعيات :

يتسبب هذا المرض عن الفطريات وتظهر الإصابة على الأوراق بشكل مسحوق ابيض يشغل مساحات مختلفة من الورقة تتناسب وشدة الإصابة لذلك فان قياس فاعلية المبيدات ضد هذا المرض يتم بأخذ عينة من 100–200 ورقة وتقدر المساحات المصابة من هذه الأوراق بمرض البياض ألدقيقي وفقا للتدريج المبين في الجدول (43):

الجدول(43): تدريجات حساب شدة إصابة القرعيات بمرض البياض ألدقيقي .

درجة الإصابة	صفات الورقة
صفر	لا توجد أعراض
1	إصابة ضعيفة جدا (يغطي البياض ثمن الورقة)
2	إصابة ضعيفة (يغطي البياض سدس الورقة)
3	إصابة متوسطة(يغطي البياض ربع الورقة)
4	إصابة شديدة(يغطي البياض نصف الورقة)
5	إصابة شديدة جدا(يغطي البياض أكثر من نصف الورقة)

ب- تقدير فاعلية المبيدات ضد الديدان الثعبانية :

عند التقييم الحيوي لمركب نيماتودي سام أقترح التدرج التالي لقياس الفاعلية الحيوية خاصة للنيماتودا التي تعطي مظهر إصابة في شكل تدرن (جدول 44) :

الجدول(44): تدريجات حساب شدة إصابة جذور النباتات بالديدان الثعبانية (النيماتودا) .

المرتبة	مظهر الإصابة
1	لا توجد مظاهر للإصابة بعد المعاملة .
2	الجذور عليها درنات صغيرة كثيرة العدد .
3	الجذور عليها درنات كبيرة قليلة العدد .
4	الجذور عليها درنات كبيرة وكثيرة العدد .
5	الجذور كلها متدرنة لشدة الإصابة ،او لضعف المركب او التركيز المستخدم منه.

وتكون النسبة المئوية المعدلة للإصابة (الأعراض أو الضرر) = عدد العينات لكل مرحلة x القيمة العددية للمرتبة x 100 / العدد الكلي للعينات .

أما إذا تم اعتماد المظهر العام لنمو النبات في تجارب مبيدات الديدان الثعبانية فيمكن إتباع التدرج المبين في جدول(45):

الجدول(45): تدريجات حساب شدة إصابة النباتات بالديدان الثعبانية (النيماتودا)

التدريج	المظهر العام للنبات
صفر	نمو قوي مماثل لتجربة المقارنة
1	نمو ضعيف عن تجربة المقارنة
2	نمو ضعيف جدا لشدة الإصابة
3	نباتات ميتة تماما

من خلال الأمثلة السابقة يتضح أن تقدير فاعلية المبيدات ضد مسببات الأمراض النباتية يعتمد بالدرجة الأساس على تحويل مظاهر الإصابة الوصفية إلى قيم رقمية يمكن استخدامها فيما بعد لقياس فاعلية المبيدات. إن هذه القيم في الحقيقة ما هي إلا أساس تدريجي يتم الاتفاق عليه بين الباحثين من خلال ملاحظتهم مستويات مختلفة من الإصابة والمهم في هذا الموضوع هو اعتماد نفس منهاج القياس هذا طول مدة التجربة وبعد المعاملة بالمبيدات لكي يمكن بعد ذلك الخروج بنتائج دقيقة يمكن الاعتماد عليها .

حادي عشر) طرائق حساب الفاعلية النسبية للمبيدات Method Of Calculating Pesticides Efficacy :

كقاعدة عامة فان قيمة المبيدات يعبر عنها بدرجة فاعليتها ، والمقصود بالفاعلية هو مقدار النسبة المئوية

لخفض الكثافة العددية للآفة أو النسبة المئوية لخفض الأضرار التي تحدثها الآفة في معاملة المقارنة التي لا تستخدم فيها أية مبيدات ، أي أن فاعلية المبيد تقدر بنسبة تأثيره في المعاملة إلى تأثير الآفة بمفردها في تجربة المقارنة. إلا انه لا يمكن الاعتماد على زيادة المحصول وحده كمقياس للفاعلية النسبية للمبيدات لان هناك عوامل أخرى عديدة تتحكم في كمية المحصول ، وقد لا يكون للمبيدات المستعملة تأثيرا في ذلك لذلك لا يعتمد على قياس زيادة المحصول إلا في الحالات التي يكون مطلوبا فيها بيان ما إذا كانت مقارنة الآفة بالمبيدات ذات صلة بزيادة المحصول ، أما في حالة مقارنة الفاعلية النسبية لعدد من المبيدات المختلفة فانه لا يمكن أن يحتكم فيها فقط إلى الزيادة في المحصول ولكن من الضروري الاعتماد أصلا على تأثير المبيدات النسبي في خفض أعداد هذه الآفات او خفض الأضرار التي تسببها للنباتات.من خلال ما سبق يتضح أن هناك طريقتين لتقدير فاعلية المبيدات هما:

1- تقدير فاعلية المبيدات بدرجة تأثيرها في خفض الكثافة العددية للآفة .

2- تقدير فاعلية المبيدات عن طريق قدرة هذه المبيدات في خفض الأضرار التي تحدثها الآفة .

وكلتا الطريقتين تعتمدان على تحديد مظاهر الإصابة وباستخدام طرائق تقدير الخفض في شدة الإصابة أو الأضرار الناتجة عنها للدلالة على فاعلية المبيدات بطريقة غير مباشرة . وسواء أكان تقدير الفاعلية بالطريقة الأولى أو الثانية فإننا سننتهي إلى أرقام تمثل النسبة المئوية لخفض الكثافة العددية أو لخفض الأضرار على النبات ، إلا أن هذه الأرقام لا تصلح للتحليل الإحصائي مباشرة لذلك لابد من تصحيح هذه الأرقام قبل استخدامها في عمليات التحليل الإحصائي للمقارنة بين فاعلية المبيدات المختلفة ، وفيما يلي استعراض لأهم المعادلات المستخدمة في هذا المجال :

1- في حالة الإبادة الفورية تستخدم معادلة ابوت Abbott :

$$\%\ \text{لفاعلية المبيد} = \frac{\text{عدد الأفراد الحية في المقارنة (قبل الرش)} \times \text{عدد الأفراد الحية في المعاملة (بعد الرش)}}{\text{عدد الأفراد الحية في المقارنة (قبل الرش)}} \times 100$$

أو أن :

$$\%\ \text{للتصحيح} = 1 - \frac{\text{عدد الحشرات في التجربة بعد المعاملة}}{\text{عدد الحشرات في المقارنة بعد المعاملة}} \times 100$$

2- عندما يكون المقياس هو درجة الإصابة وليس عدد الأفراد الحية او الميتة فتستخدم نفس المعادلة أعلاه وكما يلي :

$$\%\ \text{لفاعلية المبيد} = \frac{\text{درجة الإصابة في المقارنة} - \text{درجة الإصابة في المعاملة (بعد الرش)}}{\text{درجة الإصابة في معاملة المقارنة}} \times 100$$

3- عندما يكون المقياس هو في شكل نسب مئوية للقتل للآفة المختبرة ، فتستخدم معادلة Shneider and Orell :

$$\%\ \text{لفاعلية المبيد} = \frac{\text{نسبة القتل في المعاملة} - \text{نسبة الموت في المقارنة}}{100 - \text{نسبة الموت في المقارنة}} \times 100$$

وهي عبارة عن تحوير لمعادلة ابوت وتعتمد على اخذ النسبة المئوية للموت الطبيعي في الاختبار .

4- في حالة الأثر الباقي فتستخدم معادلة Henderson and Tilton والتي تمثل تحويرا لمعادلة أبوت حيث ادخلا في الاعتبار زيادة الكثافة العددية للآفة بين القراءة المأخوذة قبل المعاملة بالمبيدات وبعدها وذلك في مكررات معاملة المقارنة وهي كما يلي :

$$\%\ \text{لفاعلية المبيد} = \left(1 - \frac{\text{عدد أفراد الآفة في المعاملة(بعد الرش)} \times \text{عدد أفراد الآفة في المقارنة (قبل الرش)}}{\text{عدد أفراد الآفة قبل المعاملة} \times \text{عدد أفراد الآفة في المقارنة}}\right) \times 100$$

5- في حالة معالجة الخطأ الناجم عن إهمال عامل التغيير الذي يطرأ على الكثافة العددية الطبيعية للآفة أثناء فترة المعاملة بالمبيد وبين تواريخ تسجيل القراءات للتجارب الحقلية فتستخدم معادلة Sun and Shephard:

$$\% \text{ لفاعلية المبيد} = \frac{\text{ع مع} + (\text{او} -) \text{ ع مق}}{\text{ع مق} + 100} \times 100$$

حيث أن :

ع مع : تمثل (**%** للفرق بين عدد أفراد الآفة قبل المعاملة وبعد المعاملة بالمبيد في المكررات المعاملة بالمبيد) أي أنها تمثل الأفراد التي اختفت نتيجة المعاملة بالمبيد (التي قتلها المبيد).

ع مق : تمثل (للتغيير الحاصل في الكثافة العددية للآفة سلبا او إيجابا) أي انه يمثل قيمة ايجابية إذا كانت الكثافة العددية للآفة قد زادت بعد المعاملة ، وقيمة سالبة إذا كانت الكثافة العددية للآفة قد انخفضت بتأثير الظروف الطبيعية .

او أن :

$$\% \text{ للتصحيح} = \frac{\% \text{ للقتل في قطاع المعاملة} \pm \% \text{ للتغير في قطاع المقارنة}}{100 \pm \% \text{ للتغير في قطاع المقارنة}} \times 100$$

حيث أن :

عدد الحشرات في المقارنة – عدد الحشرات في المقارنة

بعد المعاملة قبل المعاملة

$$\% \text{ للتغير في قطاع المقرنة} = \frac{\text{عدد الحشرات في المقارنة قبل المعاملة}}{\text{عدد الحشرات في المقارنة قبل المعاملة}} \times 100$$

طريقة حساب التثبيط النسبي:

في حالة تدريج الإصابة وأعراضها فيعتبر الحد الأقصى للإصابة 100% وبداية التدريج الخالي من الإصابة صفر % ثم تقسم الوحدات المائة على عدد مراحل تقسيم التدريج فإذا كانت خمسة فتصبح كل مرحلة تمثل 20% ابتداء من الصفر حتى 100% . ونظرا لكون استخدام هذه الطريقة يمثل تقريبا واضحا تضيع فيه الكثير من اعتبارات الدقة لذلك فانه يمكن استخدام المعادلة الآتية في تقدير النسبة المئوية للإصابة :

$$\% \text{ لدرجة الإصابة} = \frac{\text{مجموع (ع x ح)}}{\text{م x ل}} \times 100$$

حيث أن:

ع= عدد الأوراق في كل مرحلة من مراحل التدريج .

ح= القيمة العددية لمرحلة التدريج .

ل= العدد الكلي لأوراق العينة .

م= قيمة أعلى مرحلة من مراحل التدريج .

ولإيجاد النسبة المئوية للتثبيط نطبق المعادلة التالية :

$$\% \text{ للتثبيط} = \frac{\% \text{ لدرجة إصابة المقارنة} - \% \text{ لدرجة إصابة العينة المعاملة}}{\% \text{ لدرجة إصابة المقارنة}} \times 100$$

وبعد إيجاد **%** لفاعلية المبيد أو **%** للتثبيط نكمل مراحل التحليل الإحصائي وكما ورد في موضوع التقييم الحيوي حيث نجد :

* خط السمية من خلال العلاقة بين تركيز المبيد و**%** لفاعلية التركيز (او رسم خط التثبيط من خلال العلاقة بين تراكيز المبيد و**%** للتثبيط).

* قيمة LC50 أو IC50 والميل وحدود الثقة للمبيد .

* السمية النسبية أو التثبيط النسبي إذا كان لدينا أكثر من مبيد .

*الحساسية النسبية إذا استعمل المبيد في معاملة أكثر من نوع او أكثر من طور من أطوار الكائن الحي .

التحويل الزاوي Angular transformation : في تحليل التباين يفضل تحويل البيانات التي تكون بشكل نسب مئوية (مثل نسب القتل) إلى قيم زاوية ، حيث أن مثل هذه البيانات تتبع التوزيع ذو الحدين ، ومن خصائص هذا التوزيع أن التباينات تتناسب مع المتوسطات حيث تميل البيانات إلى الصغر عند نهايات مدى القيم ، أي قريبا من الصفر % و100% بينما المعتاد هو إعطاء أهمية اكبر للفرق بين الصفر و 8 % أو بين 92 % و 100 % مقارنة بالفرق بين 46 % و 54 % رغم أن قيمة الفرق متساوية . ولتلافي ذلك يفضل تحويل النسب المئوية للقتل إلى قيم زاوية ويتم ذلك بإحدى الطريقتين التاليتين :

1- طريقة استخدام الحاسبة (برنامج SAS) :

حيث تطبع المعاملات و% للقتل المصححة بشكل أعمدة متجاورة ، وتدخل ايعازات التحويل إلى القيم الزاوية ضمن Input (يتم ذلك كإحدى مراحل التحليل الإحصائي للبيانات) وكما يلي :

```
 Data   a;
Input   treat    percent ;
      Var1= percent /100 ;
      Var2=SQRT(var1) ;;
      Var3=Arsine(var2)  *  57.3258 ;
Cards ;
-        -
-        -
;
Options pagesize = 500 nodate nonumber ;
Proc anova ; classes  treat    var3;
Model    var3 = treat  ; run ;
```

أما اختبارات المتوسطات فتتم على القيم الأصلية (النسب المئوية percent)

2- طريقة استخدام جداول تحويل النسب المئوية إلى قيم زاوية (جدول 46) :

من أهم خصائص هذا التوزيع أن التباينات تتناسب مع المتوسطات ولكن بصورة مختلفة عما لاحظناه سابقا ففي هذا التوزيع تميل التباينات إلى أن تكون صغيرة عند نهايتي مدى القيم (أي قريبا من 0% و 100%) . ومن المعتاد دائما أن يعطى أهمية اكبر للفرق بين الصفر و 8% أو بين 92% و 100% عنه من الفرق بين 44% و 52% مثلا رغم أن قيمة الفروق واحدة .

إن التحويل المناسب لهذه البيانات هو ما يسمى بالتحويل الزاوي ونحصل عليه بإيجاد الزاوية التي يكون مقلوب قيمة جيبها مساويا لقيمة الجذر ألتربيعي للنسبة المراد تحويلها وتكتب باختصار arsine SQR y .(حيث أن SQR تعني الجذر ألتربيعي).

ويمكن استخدام جدول التحويل الزاوي للحصول على قيم التحويل المقابلة للنسب المئوية مباشرة وذلك بقراءة الرقم الذي يقع عند ملتقى العدد الصحيح للنسبة المئوية في العمود الأول من الجدول والذي يحمل علامة % ، وقيمة الكسر لتلك النسبة في السطر الأول من الجدول . وبعد تحويل البيانات يجري تحليل التباين على القيم المحولة كالمعتاد .

الجدول (46): جدول التحويل الزاوي

%	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0	0.57	0.81	0.99	1.15-	1.28	1.40	1.52	1.62	1.72
0.1	1.81	1.90	1.99	2.07	2.14	2.22	2.29	2.36	2.43	2.50
0.2	2.56	2.63	2.69	2.75-	2.81	2.87	2.92	2.98	3.03	3.09
0.3	3.14	3.19	3.24	3.29	3.34	3.39	3.44	3.49	3.53	3.58
0.4	3.63	3.67	3.72	3.76	3.80	3.85-	3.89	3.93	3.97	4.01
0.5	4.05+	4.09	4.13	4.17	4.21	4.25+	4.29	4.33	4.37	4.40
0.6	4.44	4.48	4.52	4.55+	4.59	4.62	4.66	4.69	4.73	4.76
0.7	4.80	4.83	4.87	4.90	4.93	4.97	5.00	5.03	5.07	5.10
0.8	5.13	5.16	5.20	5.23	5.26	5.29	5.32	5.35+	5.38	5.41

0.9	5.44	5.47	5.50	5.53	5.56	5.59	5.62	5.65+	5.68	5.71
1	5.74	6.02	6.29	6.55−	6.80	7.04	7.27	7.49	7.71	7.92
2	8.13	8.33	8.53	8.72	8.91	9.10	9.28	9.46	9.63	9.81
3	9.98	10.14	10.31	10.47	10.63	10.78	10.94	11.09	11.24	11.39
4	11.54	11.68	11.83	11.97	12.11	− 12.25	12.39	12.52	12.66	12.79
5	12.92	13.05+	13.18	13.31	13.44	13.56	13.69	13.81	13.94	14.06
6	14.18	14.30	14.42	14.54	14.65+	14.77	14.89	15.00	15.12	15.23
7	15.34	15.45+	15.56	15.68	15.79	15.89	16.00	16.11	16.22	16.32
8	16.43	16.54	16.64	16.74	16.85−	16.95+	17.05+	17.16	17.26	17.36
9	17.46	17.56	17.66	17.76	17.85+	17.95+	18.05−	18.15−	18.24	18.34
10	18.44	18.53	18.63	18.72	18.81	18.91	19.00	19.09	19.19	19.28
11	19.37	19.46	19.55+	19.64	19.73	19.82	19.91	20.00	20.09	20.18
12	20.27	20.36	20.44	20.53	20.62	20.70	20.79	20.88	20.96	21.05−
13	21.13	21.22	21.30	21.39	21.47	21.56	21.64	21.72	21.81	21.89
14	21.97	22.06	22.14	22.22	22.30	22.38	22.46	22.55−	22.63	22.71
15	22.79	22.87	22.95−	23.03	23.11	23.19	23.26	23.34	23.42	23.50
16	23.58	23.66	23.73	23.81	32.89	23.97	24.04	24.12	24.20	24.27
17	24.35+	24.43	24.50	24.58	24.65+	24.73	24.80	24.88	24.95+	25.03
18	25.01	25.18	25.25+	25.33	25.40	25.48	25.55−	25.62	25.70	25.77
19	25.84	25.92	25.99	26.06	26.13	26.21	26.28	26.35−	26.42	26.49
20	26.56	26.64	26.71	26.78	26.85+	26.92	26.99	27.06	27.13	27.20
21	27.28	27.35−	27.42	27.49	27.56	27.63	27.69	27.76	27.83	27.90
22	27.97	28.04	28.11	28.18	28.25−	28.32	28.38	28.45+	28.52	28.59
23	28.66	28.73	28.79	28.86	28.93	29.00	29.06	29.13	29.20	29.27
24	29.33	29.40	29.47	29.53	29.60	29.67	29.73	29.80	29.87	29.93
25	30.00	30.07	30.13	30.20	30.26	30.33	30.40	30.46	30.53	30.59
26	30.66	30.72	30.79	30.85+	30.92	30.98	31.05−	31.11	31.18	31.24
27	31.31	31.37	31.44	31.50	31.56	31.63	31.69	31.76	31.82	31.88
28	31.95−	32.01	32.08	32.14	36.20	32.27	32.33	32.39	32.46	32.52
29	32.58	32.65−	32.71	32.77	32.83	32.90	32.96	33.02	33.09	33.15−
30	33.21	33.27	33.34	33.40	33.46	33.52	33.58	33.65−	33.71	33.77
31	33.83	33.89	33.96	34.02	34.08	34.14	34.20	34.27	34.33	34.39
32	34.45−	34.51	34.57	34.63	34.70	34.76	34.82	34.88	34.94	35.00
33	35.06	35.12	35.18	35.25	35.30	35.37	35.43	35.49	35.55−	35.71
34	35.67	35.73	35.79	35.85−	35.91	35.97	36.03	36.09	39.15+	36.21
35	36.27	36.33	36.39	36.45+	36.51	26.57	36.63	36.69	36.75+	36.81
36	36.87	36.93	36.99	37.05−	37.11	37.17	37.23	37.29	37.35−	37.41
37	37.47	37.52	37.58	37.64	37.70	37.76	37.82	37.88	37.94	38.00
38	38.06	38.12	38.17	38.23	38.29	38.35+	38.4	38.47	38.53	38.59
39	38.65−	38.70	38.76	38.82	38.88	38.94	39.00	39.06	39.11	39.17
40	39.23	39.29	39.35−	39.41	39.47	39.52	39.58	39.64	39.70	39.76
41	39.82	39.87	39.93	39.99	40.05−	40.11	40.16	40.22	40.28	40.34
42	40.40	40.46	40.51	40.57	40.63	40.69	40.74	40.80	40.86	40.92

43	40.98	41.03	41.09	41.15−	41.21	41.27	41.32	41.38	41.44	41.50
44	41.55+	41.61	41.67	41.73	41.78	41.84	41.90	41.96	42.02	42.07
45	42.13	42.19	42.25−	42.30	42.36	42.42	42.48	42.53	42.59	42.65−
46	42.71	42.76	42.82	42.88	42.94	42.99	43.05−	43.11	43.17	43.22
47	43.28	43.34	43.39	43.45+	43.51	43.57	43.62	43.68	43.74	43.80
48	43.85+	43.91	43.97	44.03	44.08	44.14	44.20	44.25+	44.31	44.37
49	44.43	44.48	44.54	44.60	44.66	44.7	44.77	44.83	44.89	44.94
50	45.00	45.06	45.11	45.17	23‥45	45.29	45.34	45.40	45.46	45.52
51	45.57	45.63	45.69	45.75−	45.80	45.86	45.92	45.97	46.03	46.09
52	46.15−	46.20	46.26	46.32	46.38	46.43	46.49	46.55−	46.61	46.66
53	46.72	46.78	46.83	46.89	46.95+	47.01	47.06	47.12	47.18	47.24
54	47.29	47.35+	47.41	47.47	47.52	47.58	47.64	47.70	47.75+	47.81
55	47.87	47.93	47.98	48.04	48.10	48.16	48.22	48.27	48.33	48.39
56	48.45−	48.50	48.56	48.62	48.68	48.73	48.79	48.85+	48.91	48.97
57	49.02	49.08	49.14	49.20	49.26	49.31	49.37	49.43	49.49	49.54
58	49.60	49.66	49.72	49.78	49.84	49.89	49.95+	50.01	50.07	50.13
59	50.18	50.24	50.30	50.36	50.42	50.48	50.53	50.59	50.65+	50.71
60	50.77	50.83	50.89	50.94	51.00	51.06	51.12	51.18	51.24	51.30
61	51.35+	51.41	51.47	51.33	51.59	51.65−	51.71	51.77	51.83	51.88
62	51.94	52.00	52.06	52.12	52.18	52.24	52.30	52.36	52.42	52.48
63	52.53	52.59	52.65+	52.71	52.77	52.83	52.89	52.95+	53.01	53.07
64	53.13	53.19	53.25−	53.31	53.37	53.43	53.49	53.55−	53.61	53.67
65	53.73	53.79	53.85−	53.91	53.97	54.03	54.09	54.15+	54.21	54.27
66	54.33	54.39	54.45+	54.51	54.57	54.63	54.70	54.76	54.82	54.88
67	54.94	55.00	55.06	55.12	55.18	55.24	55.30	55.37	55.43	55.49
68	55.55+	55.61	55.67	55.73	55.80	55.86	55.92	55.98	56.04	56.11
69	56.17	56.23	56.29	56.35+	56.42	56.48	56.54	56.60	56.66	56.73
70	56.79	56.85+	56.91	56.98	57.04	57.10	57.17	57.23	57.29	57.35+
71	57.42	57.48	57.54	57.61	57.67	57.73	57.80	57.86	57.92	57.99
72	58.05+	58.12	58.18	58.24	58.31	58.37	58.44	58.50	58.56	58.63
73	58.65	58.76	58.82	58.89	58.95+	59.02	59.08	59.15−	59.21	59.28
74	59.34	59.41	59.47	59.54	59.60	59.67	59.74	59.80	59.87	59.93
75	60.00	60.07	60.13	60.20	60.27	60.33	60.40	60.47	60.53	60.60
76	60.67	60.73	60.80	60.87	60.94	61.00	61.07	61.14	61.21	61.27
77	61.54	61.41	61.48	61.55−	61.62	61.68	61.75+	61.8	61.89	61.96
78	62.03	62.10	62.17	62.24	62.31	62.37	62.44	62.51	62.58	62.65+
79	62.72	62.80	62.87	62.94	63.01	63.08	63.15−	63.22	63.29	63.36
80	63.44	63.51	63.58	63.65+	63.72	63.78	63.87	63.94	64.01	64.08
81	64.16	64.23	64.30	64.38	64.45+	64.52	64.60	64.67	64.75−	64.82
82	64.90	64.97	65.05−	65.12	65.20	65.27	65.35−	65.42	6550	65.57
83	65.65−	65.73	65.80	65.88	65.96	66.03	66.11	66.19	66.27	66.34
84	66.42	66.50	66.58	66.66	66.74	66.81	66.89	66.97	67.05+	67.13
85	67.21	67.29	67.37	67.45+	67.54	67.62	67.70	67.78	67.86	67.94

86	68.03	68.11	68.19	68.28	68.36	68.44	68.53	68.61	68.70	68.78
87	68.87	68.95+	69.04	69.12	69.21	69.30	69.38	69.47	69.56	69.64
88	69.73	69.82	69.91	70.00	70.09	70.18	70.27	70.36	70.45−	70.54
89	70.63	70.72	70.81	70.91	71.00	71.09	71.19	71.28	71.37	71.47
90	71.56	71.66	71.76	71.85+	71.95+	72.05−	72.15−	72.24	72.34	72.44
91	72.54	72.64	72.74	72.84	72.95−	73.05−	73.15+	73.26	73.36	73.46
92	73.57	73.68	73.78	73.89	74.00	74.11	74.21	74.32	74.44	74.55−
93	74.66	74.77	74.88	75.00	75.11	75.23	75.35−	75.46	75.58	75.70
94	75.82	75.94	76.06	76.19	76.31	76.44	76.56	76.69	76.82	76.95−
95	77.08	77.21	77.34	77.48	77.61	77.75+	77.89	78.03	78.17	78.32
96	78.46	78.61	78.76	78.91	79.06	79.22	79.37	79.53	79.69	79.86
97	80.02	80.19	80.37	80.54	80.72	80.90	81.09	81.28	81.47	81.67
98	81.87	82.08	82.29	82.51	82.73	82.96	83.20	83.45+	83.71	83.98
99	84.26	84.29	84.32	84.35−	84.38	84.41	84.44	84.47	84.50	84.53
99.1	84.56	84.59	84.62	84.65−	84.68	84.71	84.74	84.77	84.80	84.84
99.2	84.87	84.90	84.93	84.79	85.00	85.03	85.07	85.10	85.13	85.17
99.3	85.20	85.24	85.27	85.31	85.34	85.38	85.41	85.45−	85.48	85.52
99.4	85.56	85.60	85.63	85.67	85.71	85.75−	85.79	85.83	85.87	85.91
99.5	85.95−	85.99	86.03	86.07	86.11	86.15−	86.20	86.24	86.28	86.33
99.6	86.37	86.42	86.47	86.51	86.56	86.61	86.66	86.71	86.76	86.81
99.7	96.86	86.91	86.97	87.02	87.08	87.13	87.19	87.25+	87.31	87.37
99.8	87.44	87.50	87.57	87.64	87.71	87.78	87.86	87.93	88.01	88.10
99.9	88.19	88.28	88.38	88.48	88.60	88.72	88.85+	89.01	89.19	89.43
100	90.00									

* في التجارب الحقلية قد يتطلب الأمر تحديد طبيعة الفروقات الموجودة بين المركبات المستخدمة في الدراسة وتحديد أفضل هذه المركبات في عملية مكافحة الآفات لذلك يتطلب الأمر إجراء عملية تحليل إحصائي لنتائج الدراسة وذلك لإثبات حقيقة الفروقات بين المعاملات المختلفة ، وذلك باستعمال تحليل التباين والذي يمكن بواسطته تقدير مدى دلالة هذه الفروقات بين نتائج المعاملات المختلفة ومستوى معنوية هذه الفروقات . ويتم إجراء التحليل إما يدويا (وحسب نوع تصميم التجربة) او باستخدام برمجيات التطبيقات الجاهزة مثل برنامج Sas أو Spss أو Statgraph وما شابه ذلك .إن عملية التحليل الإحصائي تتطلب تحويل النسب المئوية للقتل او النسب المئوية للفاعلية أو للتثبيط إلى قيم زاوية .

أمثلة تطبيقية

مثال 1:

في تجربة لدراسة تأثير نوعين من المبيدات هما Karathane و Kelthane على الانتشار الموسمي لحلم الفستق الأحمر الكاذب تم رش الأشجار بالتراكيز 0.5 ، 1 ، 2 % لكل مبيد وبواقع ثلاث مكررات ، وضم كل مكرر ثلاث أشجار فستق ومع بداية تفتح الأوراق وانتقال بالغات الحلم إلى الأوراق تم اخذ عينات كل 15 يوما وبواقع 45 ورقة لكل تركيز وكذلك لمعاملة المقارنة والتي عوملت بالماء ، حيث تجلب العينات إلى المختبر لحساب ما عليها من أطوار متحركة للحلم ، وقد وزعت جميع المعاملات عشوائيا طبقا للتجارب ألعامليه باستخدام التصميم العشوائي الكامل . والجدول (47-أ) يوضح نتائج الدراسة :

جدول (47–أ): نتائج معاملة بعض الأشجار المصابة بحلم الفستق الأحمر بمبيدي Karathane و Kelthane

التركيز %	المكررات	معدل عدد الأطوار المتحركة / ورقة		
		Karathane	Kelthane	المقارنة
0.5	1	84	94	100
	2	82	94	100
	3	92	85	100
1	1	67	59	100
	2	72	72	100
	3	67	67	100
2	1	57	21	100
	2	56	27	100
	3	43	27	100

الحل:

1– نجد معدل عدد الأطوار المتحركة/ ورقة للمكررات الثلاثة في كل تركيز، ففي :

التركيز 0.5% لمبيد Karathane = (84 +82+ 92) / 3 = 86

وهكذا لبقية التراكيز إذ يصبح الجدول كما يلي :

جدول (47–ب): نتائج معاملة بعض الأشجار المصابة بحلم الفستق الأحمر بمبيدي **Karathane** و **Kelthane**

التركيز %	معدل عدد الأطوار المتحركة / ورقة		
	Karathane	Kelthane	المقارنة
0.5	86	91	100
1	69	66	100
2	52	25	100

2– نجد % لفاعلية المبيد (التركيز)= $\frac{\text{عدد الأفراد الحية في المقارنة} - \text{عدد الأفراد الحية في المعاملة}}{\text{عدد الأفراد الحية في معاملة المقرنة}} \times 100$

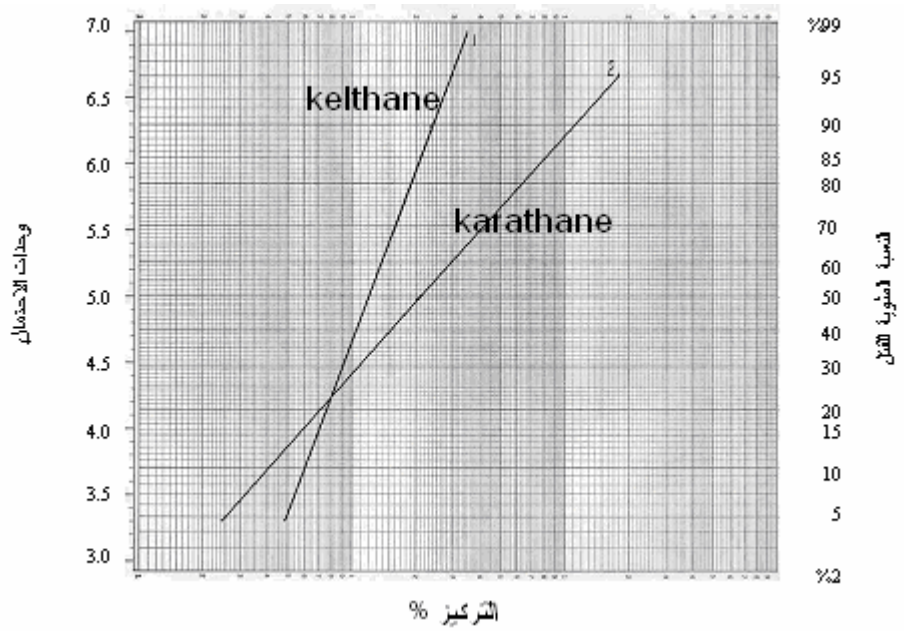
بالنسبة للتركيز 0.5% لمبيد Karathane = (100–86) x 100/100 =14%

وهكذا بالنسبة لبقية التراكيز ، حيث بلغت % للفاعلية كما يلي :

جدول (47–ت): نتائج معاملة بعض الأشجار المصابة بحلم الفستق الأحمر بمبيدي Kelthane Karathane

التركيز %	% للفاعلية لمبيدي	
	Karathane	Kelthane
0.5	14	9
1	31	34
2	48	75

3– نرسم خط السمية للمبيدين (الشكل 85) ، ومنه يتبين أن :
قيمة LC50 لمبيد Karathane = 2.1% ولمبيد Kelthane = 1.3%



الشكل (85) : استجابة الحلم الأحمر الكاذب لمبيديKarathane وKelthane .

4– نجد قيم الميل وحدود الثقة بإحدى الطرائق السابقة الذكر حيث وجد باستخدام برنـــامج Probit.exe إنها تساوي كما في جدول (47- ث) :

جدول (47–ث): نتائج التحليل الإحصائي لمعاملة بعض الأشجار المصابة بحلم الفستق الأحمر بمبيدي Kelthane Karathane

المبيد	الميل	حدود الثقة لـــ LC50	
		الحد الأدنى	الحد الأعلى
Karathane	1.69	1.61	3.33
Kelthane	3.37	1.15	1.45

مبيد الكاراثين:

EPA PROBIT ANALYSIS PROGRAM
USED FOR CALCULATING LC/EC VALUES
Version 1.5

karathane

Conc.	Number Exposed	Number Resp.	Observed Proportion Responding	Proportion Responding Adjusted for Controls	Predicted Proportion Responding
0.5000	100	14	0.1400	0.1400	0.1469
1.000	100	31	0.3100	0.3100	0.2946
2.000	100	48	0.4800	0.4800	0.4880

Chi – Square for Heterogeneity (calculated)= 0.177
Chi – Square for Heterogeneity (tabular value at 0.05 level)=3.841
Mu = 0.318820
Sigma = 0.590544

Parameter	Estimate	Std. Err.	95% Confidence Limits
Intercept	4.460125	0.079380	(4.304541, 4.615709)
Slope	1.693353	0.327304	(1.051837, 2.334870)

Theoretical Spontaneous Response Rate = 0.0000

karathane

Estimated LC/EC Values and Confidence Limits

Point	Exposure Conc.	95% Confidence Limits Lower	Upper
LC/EC 1.00	0.088	0.019	0.180
LC/EC 5.00	0.223	0.081	0.357
LC/EC10.00	0.365	0.177	0.519
LC/EC15.00	0.509	0.298	0.673
LC/EC50.00	2.084	1.614	3.336
LC/EC85.00	8.528	4.721	30.650
LC/EC90.00	11.903	6.035	52.228
LC/EC95.00	19.508	8.669	115.227
LC/EC99.00	49.272	17.057	509.683

مبيد الكلثين:

EPA PROBIT ANALYSIS PROGRAM
USED FOR CALCULATING LC/EC VALUES
Version 1.5

kelthane

Conc.	Number Exposed	Number Resp.	Observed Proportion Responding	Proportion Responding Adjusted for Controls	Predicted Proportion Responding
0.5000	100	9	0.0900	0.0900	0.0832
1.0000	100	34	0.3400	0.3400	0.3567
2.0000	100	75	0.7500	0.7500	0.7419

Chi - Square for Heterogeneity (calculated)=0.217
Chi - Square for Heterogeneity (tabular value at 0.05 level)=3.841
Mu = 0.108738
Sigma = 0.296137

Parameter	Estimate	Std. Err.	95% Confidence Limits
Intercept	4.632813	0.084743	(4.466717, 4.798910)
Slope	3.376816	0.368203	(2.655139, 4.098493)

Theoretical Spontaneous Response Rate = 0.0000

kelthane

Estimated LC/EC Values and Confidence Limits

Point	Exposure Conc.	95% Confidence imits Lower	Upper
LC/EC 1.00	0.263	0.174	0.346
LC/EC 5.00	0.418	0.312	0.511
LC/EC10.00	0.536	0.424	0.632
LC/EC15.00	0.634	0.520	0.731
LC/EC50.00	1.285	1.150	1.454
LC/EC85.00	2.604	2.175	3.380
LC/EC90.00	3.078	2.508	4.162
LC/EC95.00	3.943	3.091	5.675
LC/EC99.00	6.275	4.558	10.190

5- نجد السمية النسبية ودليل السمية:

السمية النسبية= قيمة LC50 لأكثر المبيدات المختبر كفاءة / قيمة LC50 للمبيد الآخر .

السمية النسبية لمبيد Karathane =1.3/1.3=1

السمية النسبية لمبيد Kelthane =2.1/1.3= 0.61

دليل السمية = السمية النسبية x 100

دليل السمية لمبيد Karathane = 0.61 x 100=61%

دليل السمية لمبيد Kelthane = 1 x 100= 100%

6- الكفاءة النسبية= قيمة LC50 لأقل المبيدات المختبر كفاءة / قيمة LC50 للمبيد الآخر x 100

الكفاءة النسبية لمبيد Karathane =2.1/2.1=1

الكفاءة النسبية لمبيد Kelthane =1.3/2.1 = 1.615

7- الحساسية النسبية: لا يمكن إيجادها لان المعاملة كانت لنوع واحد من الكائنات الحية .

8- نجري تحليل التباين ومقارنة المتوسطات باختبار دنكن Duncan أو T أو أي اختبار آخر،ويتم ذلك أما بطريقة التحليل اليدوي أو باستخدام الحاسبة الالكترونية وكما يلي (باستخدام برنامج sas) :

```
data a;
input pesticid concent death ;
```

نحول **%** للقتل إلى القيم الزاوية كما يلي(علما بان **1**هو **karathane** و **2** هو **kelthane**):

```
var1=death/100;
var2=sqrt(var1);
death2=arsine(var2)*57.3258;
cards ;
1     0     0
1     0     0
1     0     0
1     0.5   16
1     0.5   18
1     0.5   8
1     1     33
1     1     28
1     1     33
1     2     43
1     2     44
1     2     57
2     0     0
2     0     0
2     0     0
2     0.5   6
2     0.5   6
2     0.5   15
2     1     41
2     1     28
2     1     33
2     2     79
2     2     73
2     2     73
;
```

```
options pagesize=500 nodate nonumber;
```
نحلل على أساس قيم التحويل الزاوي للحصول على تحليل التباين فقط كما يلي:
```
proc ANOVA;
classes  pesticid   concent;
model  death2=  pesticid |  concent;
run;
```
ثم نحلل على أساس قيم النسب المئوية للحصول على المتوسطات واختبار دنكن لها كما يلي:
```
proc ANOVA;
classes  pesticid   concent;
model  death=  pesticid |  concent;
means  pesticid   concent/Duncan; run;
```

نتائج التحليل :

```
                    SAS
          Analysis of Variance Procedure
             Class Level Information

           Class     Levels     Values

          PESTICID        2     1 2

          CONCENT         4     0 1 2 0.5

          Number of observations in data set = 24
```

```
                    SAS
```
تحليل التباين على أساس القيم الزاوية:
```
          Analysis of Variance Procedure

Dependent Variable: DEATH2
                 Sum of        Mean
Source   DF  Squares         Square      F Value  Pr > F

Model    7  9256.3736474  1322.3390925  116.59   0.0001

Error   16   181.4671238    11.3416952

Corrected Total  23  9437.8407712

R-Square      C.V.      Root MSE       DEATH2 Mean
0.980772    12.685483     3.3677433     26.54801100


Source    DF    ANOVA SS  Mean Square  F Value Pr > F

PESTICID  1     64.565251  64.565251    5.69     0.0297
CONCENT   3   8826.652934 2942.217645 259.42     0.0001
PESTICID*CONCENT 3 365.155462  121.718487 10.73  0.0004
```

SAS

Analysis of Variance Procedure
Class Level Information

Class	Levels	Values
PESTICID	2	1 2
CONCENT	4	0 1 2 0.5

Number of observations in data set = 24

SAS

تحليل التباين على أساس النسب المئوية للقتل (يهمل لأنه لا يمكن الاستفادة منه) :

Analysis of Variance Procedure

Dependent Variable: DEATH

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	7	14283.166667	2040.452381	91.02	0.0001
Error	16	358.666667	22.416667		
Corrected Total	23	14641.833333			

R-Square	C.V.	Root MSE	DEATH Mean
0.975504	17.922868	4.7346242	26.41666667

Source	DF	ANOVA SS	Mean Square	F Value	Pr > F
PESTICID	1	228.166667	228.166667	10.18	0.0057
CONCENT	3	13141.500000	4380.500000	195.41	0.0001
PESTICID*CONCENT	3	913.500000	304.500000	13.58	0.0001

SAS

المتوسطات واختبار دنكن على أساس النسب المئوية للقتل:

Analysis of Variance Procedure
Duncan's Multiple Range Test for variable: DEATH

NOTE: This test controls the type I comparisonwise error rate,not the experimentwise error rate

Alpha= 0.05 df= 16 MSE= 22.41667
Number of Means 2
Critical Range 4.0906158

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	PESTICID
A	29.500	12	2
B	23.333	12	1

SAS

Analysis of Variance Procedure
Duncan's Multiple Range Test for variable: DEATH
NOTE: This test controls the type I comparisonwise error rate,not the experimentwise error rate
Alpha= 0.05 df= 16 MSE= 22.41667

Number of Means	**2**	**3**	**4**
Critical Range	**5.7850043**	**6.0703271**	**6.2666899**

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	**Mean**	**N**	**CONCENT**
A	**61.500**	**6**	**2**
B	**32.667**	**6**	**1**
C	**11.500**	**6**	**0.5**
D	**0.000**	**6**	**0**

ملاحظات:
1- راجع الملاحظات السابقة بشان إضافة تحليلات أخرى .
2- لإجراء التحليل يدويا راجع كتاب (تصميم وتحليل التجارب الزراعية لمؤلفيه د.خاشع محمـــودالراوي و د. عبد العزيز خلف الله)

مثال 2 :

في إحدى التجارب الحقلية تم اختبار تأثير مبيدي الكلثين والاكركس بتركيز 0.005 لمكافحة العنكبوت الأحمر الاعتيادي على القطن . أخذت القراءات بعد يومين من المعاملة ، وكان متوسط عدد الأفراد الحية في معاملة المقارنة = **7** ، فيما كان متوسط عدد الأفراد الحية في القطعة المعاملة بمبيد الكلثين = 11 وفي القطعة المعاملة بمبيد الاكركس =**7** . احسب النسبة المئوية لفاعلية كل مبيد وأيهما أحسن ؟

الحل:

تستخدم معادلة ابوت لحساب فاعلية المبيدين وكما يلي:

$$\% \text{ لفاعلية المبيد} = \frac{\text{عدد الأفراد الحية في المقارنة} - \text{عدد الأفراد الحية في المعاملة}}{\text{عدد الأفراد الحية في معاملة المقرنة}} \times 100$$

% لفاعلية مبيد الكلثين = (71-11) x 71/100 = 84.5%
% لفاعلية مبيد الاكركس = (71-7) x 71/100 = 90.1%
أي أن السمية النسبية لمبيد الاكركس =90.1/90.1=1
والسمية النسبية لمبيد الكلثين = 90.1/84.5 = 0.93
أي أن مبيد الاكركس هو الأكثر فاعلية في مكافحة العنكبوت الأحمر .

مثال 3 :

في دراسة حقلية لاختبار تأثير مبيد السوبراسيد في مكافحة قفاز أوراق العنب وجد أن نسبة موت القفاز في معاملة المقارنة كانت 6% فيما كانت نسبة الموت في القطعة المعاملة بمبيد السوبراسيد 73% . ما هـــي النسبة المئوية لفاعلية مبيد السوبراسيد في مكافحة قفاز أوراق العنب ؟

الحل : بما أن الأرقام المستخدمة في المثال تمثل النسب المئوية للموت في الآفة فانه يمكن استخدام معادلـــة Schneider and Orell وهي :

$$\%\ \text{لفاعلية المبيد} = \frac{\text{نسبة القتل في المعاملة} - \text{نسبة الموت في المقارنة}}{100 - \text{نسبة الموت في المقارنة}} \times 100$$

% لفاعلية مبيد السوبراسيد = (73−6) x 100 / (100−6)= 71.27 %.

مثال 4 :

في تجربة لاختبار تأثير أربعة مبيدات حشرية في مكافحة حشرات بسليد الفستق تم اخذ عينات قبل الرش بـــ 24 ساعة وأخذت العينات من نفس الأشجار بعد معاملتها بالمبيدات المختبرة وبمعدل 60 ورقة لكل معاملة وتم تسجيل أعداد الحوريات الحية والمتحركة فوق الأوراق قبل وبعد المعاملة بالمبيدات وكانت النتائج كما في الجدول(48) .

جدول (48) : نتائج معاملة بعض الأشجار المصابة ببسليد الزيتون ببعض المبيدات

نوع المبيد	مجموع الحي قبل الرش	مجموع الحي بعد الرش
كارات 5%	414	77
هوست كويك 50%	621	314
دانيتول 10%	375	101
بريمور 5%	954	352
المقارنة	1065	2210

احسب النسبة المئوية لفاعلية المبيدات المستخدمة في الدراسة وأيهما أكثر فاعلية ؟

الحل:

لحساب النسبة المئوية لفاعلية المبيدات الأربعة يمكن استخدام معادلة Henderson and Telton وهي:

$$\%\ \text{لفاعلية المبيد} = \left(1 - \frac{\text{عدد أفراد الآفة في المعاملة(بعد الرش)} \times \text{عدد أفراد الآفة (قبل الرش) المقارنة}}{\text{عدد أفراد الآفة قبل المعاملة} \times \text{عدد أفراد الآفة في المقارنة بعد الرش}}\right) \times 100$$

$$\%\ \text{لفاعلية مبيد الكارات} = \left(1 - \frac{1065 \times 77}{2210 \times 414}\right) \times 100 = \%91.03$$

$$\%\ \text{لفاعلية مبيد هوست كويك} = \left(1 - \frac{1065 \times 314}{2210 \times 621}\right) \times 100 = \%75.63$$

$$\%\ \text{لفاعلية مبيد دانيتول} = \left(1 - \frac{1065 \times 101}{2210 \times 375}\right) \times 100 = \%87.02$$

$$\%\ \text{لفاعلية مبيد البريمور} = \left(1 - \frac{1065 \times 352}{2210 \times 954}\right) \times 100 = \%82.21$$

وعليه فان السمية النسبية للمبيدات كما يلي:

مبيد الكارات = 91.03 / 91.03=1

مبيد هوست كويك = 75.63 / 91.03 =0.83

مبيد دانيتول = 87.02 /91.03 = 0.95
مبيد البريمور = 82.21 / 91.02 = 0.90
إذن أكثر المبيدات سمية مبيدات الكارات يليه مبيد دانيتول ثم البريمول واقلها سمية مبيد هوست كويك .

مثال 5:

في دراسة لتحديد فاعلية مبيد السوميثيون لمكافحة حشرة البق المطرز على أشجار الكمثرى تم استخدام هذا المبيد بتركيز 0.005 حيث أخذت 100 ورقة كمثرى لحساب فاعليتها من حشرات حية قبل وبعد المعاملة وكانت النتائج كما يلي:

متوسط عدد حشرات البق المطرز في معاملة المقارنة قبل المعاملة = 413
متوسط عدد حشرات البق المطرز في معاملة المقارنة بعد المعاملة = 580
وكان متوسط عدد حشرات البق المطرز قبل المعاملة = 315 وبعد المعاملة بالمبيد = 29 حشرة . احسب النسبة المئوية لفاعلية مبيد السوميثون .

الحل:

لإيجاد النسبة المئوية لفاعلية السوميثيون يمكن استخدام إحدى المعادلتين الآتيتين:

- معادلة Henderson and Telton :

$$\% \text{ لفاعلية السوميثيون} = \left(10 - \frac{423 \times 29}{580 \times 315}\right) \times 100 = 93.44\%$$

- معادلة Sun and Shephard :

$$\% \text{ لفاعلية المبيد} = \frac{\text{ع مع} - \text{ع مق}}{100 + \text{ع مق}} \times 100$$

% للموت (ع مع) = (315−29) x 315/100 = 90.79%
نسبة التغير في عدد الآفة (ع مق)= (580−413)x 413/100=40.43%

$$\text{إذن \% لفاعلية المبيد} = \frac{90.79 + 40.43}{100 + 40.43} \times 100 = 93.44\%.$$

مثال 6:

في دراسة لتحديد درجة إصابة أوراق العنب بمرض البياض ألزغبي تم اخذ عينة من 40 ورقة تم فحصها لتسجيل درجات إصابتها بهذا المرض فوقعت في المراحل الآتية من التدريج (جدول 49):

إذن م x ل = 7 x 40= 280
مجموع (ع x ج) = 105 + 20 + 28 + 27 + 2 + 1= 183 .
إذن % لدرجة الإصابة = 183 x 283/100 = 64.66% .
ولو فرضنا أن هذا التدريج ناجم عن تأثير تراكيز معينة لمبيد فطري فان المقارنة أخذت التدريج 8 (أي % لدرجة إصابتها = 80 %) عند ذلك يمكن حساب % للتثبيط من :

$$\% \text{ للتثبيط} = \frac{\% \text{ لدرجة إصابة المقارنة} - \% \text{ لدرجة إصابة العينة المعاملة}}{\% \text{ لدرجة إصابة المقارنة}} \times 100$$

= (80 – 64.66) x 80/100 = 19.17 %.

ولو كان لدينا عدة تراكيز فإننا نحسب **%** للتثبيط لكل منهما ، ومنها نرسم خط التثبيط، ونحسب الميل وحدود الثقة والسمية النسبية (إذا كان هنالك أكثر من مبيد) والحساسية النسبية إذا عومل بكل مبيد أكثر من نوع من المسببات المرضية للنبات.

جدول (49) : نتائج تقدير إصابة بعض أشجار العنب بالبياض ألزغبي .

مرحلة التدريج (ج)	عدد الأوراق في كل مرحلة (ع)
7	15
5	4
4	7
3	9
2	1
1	1
صفر	3

الفصل العاشر

التقييم الكيميائي لمبيدات الآفات

المفهوم والطرائق والتطبيق

المقدمة Introduction

إن عملية تقدير مبيدات الآفات ونواتج تحليلها في البيئة يتطلب بلاشك استخدام طرائق عديدة لتقييمها كيميائيا وذلك من خلال تقدير متبقيات المبيدات في مكونات البيئة المختلفة من تربة وماء وهواء ونبات وحيوان وكائنات دقيقة فضلا عن تتبع نواتج تحللها وهدمها وتحديد نسبة تحللها وفترة بقاءها في البيئة.وهي عمليات دقيقة تتطلب أجهزة ومختبرات متطورة وبالرغم من إمكانية متابعة سلوك المبيدات في البيئة عن طريق التقييم الحيوي للمبيدات والذي سبق الإشارة إليه في الفصول السابقة من هذا الكتاب إلا أن دقتها لا ترقى إلى دقة وسرعة إجراء مثل هذه الدراسات باستخدام طرائق التقييم الكيميائي لمبيدات الآفات . لذلك ولأهمية التقييم الكيميائي لمبيدات الآفات في البيئة فإننا سنحاول في هذا الفصل تسليط الضوء على أهم جوانب هذا الموضوع .

التقييم الكيميائي لمبيدات الآفات ، المفهوم والمزايا :

Chemoassay Of Pesticides , Definition and Characters

يقصد بالتقييم الكيميائي لمبيدات الآفات استخدام كل الطرائق والتقنيات المتاحة من اجل متابعة مصير مبيدات الآفات في مكونات النظام البيئي المختلفة . وتقدير مخلفاتها ونواتج أيضها من اجل حماية الإنسان والبيئة ، ولعل من أهم ايجابيات التقييم الكيميائي لمبيدات الآفات ما يأتي :

1) إن الطرائق المستخدمة في التقييم الكيميائي هي طرائق متعددة ومتباينة مما يتيح فرصة اختيار الطريقة التي تناسب ظروف وإمكانيات المختبر الذي يقوم بعملية التحليل الكيميائي فضلا عن ملائمتها لطبيعة المركب الكيميائي .
2) أكثر دقة وحساسية من الطرائق الحيوية وتعطي صورة واضحة عن كميات وطريقة توزيع وانتشار المبيد موضوع الدراسة في عناصر البيئة المختلفة .
3) يمكن انجازها في وقت قصير مقارنة بالطرائق الحيوية .
4) تعتبر من طرائق التحليل الكمي Quantitative والوصفي Qualitative للمبيدات.
5) اعتماد طرائق التقييم الكيميائي من قبل المنظمات الدولية وذلك نظرا لدقة وسرعة هذه الطرائق .

وبالرغم من الايجابيات السابقة إلا أن هناك بعض العوامل التي تحد من شيوع استخدامها وهي :

1- الحاجة إلى مختبرات ذات تقنية عالية ومواد كيميائية خاصة ذات درجة عالية من النقاوة لا تتوفر في اغلب الأحيان خاصة في الدول النامية .
2- طرائقها مكلفة جدا وتحتاج إلى فنيين على درجة عالية من الكفاءة والتدريب .
3- صعوبة مواكبة التطور الحاصل في أجهزة التحليل الكيميائي نظرا لارتفاع أسعارها.
4- إن الاتفاق على طريقة كيميائية متفق عليها عالميا لتحليل مركب كيميائي معين يحتاج إلى اختبارات شاقة ومعقدة تستغرق وقتا طويلا .

خطوات إجراء التقييم الكيميائي لمبيدات الآفات Chemoassay Steps Of Pesticides

تمر عملية التقييم الكيميائي لأي مبيد أو مركب كيميائي بالعديد من الخطوات والمراحل والتي يمكن إيجازها بما يلي :

أولا) اخذ العينات.
ثانيا) استخلاص متبقيات المبيد .
ثالثا) التنقية .

رابعا) التحوير .
خامسا) التقدير النهائي لمتبقيات المبيدات .
وفيما يلي عرض مفصل لكل خطوة أو مرحلة من المراحل السابقة.

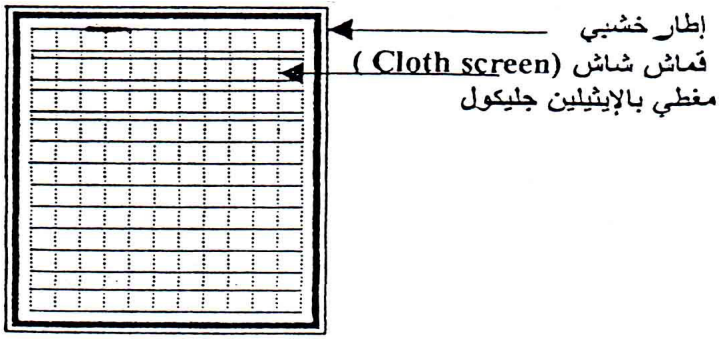
الخطوة الأولى : اخذ العينات Sampling

تعد عملية اخذ العينات من أهم الخطوات المحددة لنجاح عملية التقييم الكيميائي لمبيدات الآفات ولنجاح هذه الخطوة لابد من مراعاة ما يأتي :

أولا:- اعتبارات تراعى قبل اخذ العينات Pre-sampling Consideration :

آ- الوسط الذي تؤخذ منه العينه Sampling Media:

1- الهواء Air : تؤخذ عينات الهواء بطرائق مختلفة أهمها غربال من القماش Cloth screen والمشبع بخليط 10% ايثيلين كليكول في الأسيتون والمثبتة في إطار خشبي وتوضع في أماكن اخذ العينة لمدة 24 ساعة, الشكل (86). وهناك وحدة اخذ العينات الصلبة Solid sampler وهي عبارة عن أنبوبة زجاجية تحتوي على مادة ادمصاص يمر عليها الهواء المحمل بالسموم والملوثات التي يمكن الحصول عليها بإزاحتها من على مادة الادمصاص ، وهناك أيضا وحدة Aremburg –Smith Impinger System والتي يوضع بداخلها ايثيلين كليكول ثم يمرر الهواء خلالها بمعدل 28.3 لتر/ دقيقة لمدة 12 ساعة .



الشكل (86) : وحدة اخذ عينات الهواء.

2- الماء Water: وفيه تستخدم وحدات خاصة لأخذ عينات الماء من مصادرها المختلفة من الأعماق المختلفة المرغوبة وبالأحجام المطلوبة وابسط هذه الأنواع زجاجة اخذ العينات المائية.

3- التربة Soil: يتم اخذ عينة التربة السطحية عن طريق الكشط أو الحفر حتى عمق **5** سم ، أما باطن التربة فتؤخذ العينة منه باستخدام أجهزة متخصصة لأخذ العينات من على أعماق مختلفة . أما التربة الرسوبية فتؤخذ عيناتها من قاع الوسط المائي بواسطة معدات خاصة تشبه إلى حد كبير المعدات التي تستخدم في تطهير الترع والمصارف .

4- أسطح النباتات Plant Surfaces: يؤخذ عدد من العينات من كل وحدة تجريبية ويتوقف عدد العينات على المساحة المربعة ، فمن المعروف أن المترسب من المبيد على الأوراق اكبر من المترسب على الثمار بنفس النبات ، كما أن كمية المترسب على الأوراق الكبيرة اكبر من المترسب على مثيلاتها الصغيرة ، كما تنخفض كمية المترسب على السطح السفلي للورقة عن السطح العلوي المقابل للمعاملة . أما على النبات الواحد فاكبر كمية من المترسب تكون على القمة ثم يليها المنطقة الوسطى واقلها منطقة القاعدة .

5- **العينات الحيوية Biological Sample:** قد يتطلب الأمر متابعة متبقيات المبيدات في الأنسجة الحيوانية أو البشرية وتشمل اخذ غرام واحد من الدهن وإذا كانت العينة من الدم فيكفي اخذ **8- 10** مل وإذا إدرار فيكفي **25** مل وإذا اسماك صغيرة فيكفي بضع سمكات تعطي **100** غم بروتين أما الأسماك الكبيرة فتقدر السموم في العضلات أو الرأس أو الأحشاء الداخلية .

ب- مراعاة المعاملة السابقة Previous Treatment Consideration : عند تحليل متبقيات المبيدات في أو على سطح ما سبق معاملته من قبل فانه يتم أولا تقدير مستوى المتبقيات عن المعاملة السابقة وكذلك نوعيتها وذلك كعامل ثابت يؤخذ في الاعتبار عند تقييم مستويات المتبقيات الجديدة .

ت- طريقة المعاملة بالمبيد Method Of Treatment By Pesticides: أثناء تصميم التجربة يراعى

توحيد طريقة المعاملة بالمبيد وزيادة عدد مكررات المعاملة الواحدة للحد من الخطأ التجريبي .
ث- الظروف الجوية Climate Condition: إذ تتأثر كمية متبقيات المبيدات بالرياح أثناء عملية المعاملة وكذلك سطوع الشمس والذي يسرع من عملية تدهور المبيد أو الأمطار التي تعمل على غسل المبيد من على النباتات والترب المعاملة بالمبيدات .

ثانيا:- اعتبارات تراعى عند اخذ العينات During Sampling Condition:
1- حجم العينة Sample Size: يفضل أن يكون حجم العينة عشرة أمثال الحجم اللازم لعملية التحليل ويتوقف ذلك على حساسية الطريقة المستخدمة في التحليل والجهاز المستخدم في القياس ، على أن تؤخذ هذه العينات عشوائيا . تكرر العينة ثلاث مرات وكل مكرر تؤخذ منه ثلاث عينات فيصبح في النهاية موجود تسعة عينات تقسم كل عينة لعينتين فرعيتين تستخلصان ثم يؤخذ من كلأهما حجمين مناسبين للقياس .
عينات الماء تجمع على فترات مختلفة مع نقلها للمختبر خلال أسبوع حيث تحلل العينات لقياس المادة المراد معرفة التلوث بها خلال أسبوع من اخذ العينة في حين يتم تحليل العينات لتقدير متبقيات الأملاح خلال 14 يوما .
2- تخزين العينات Sample Storage: تحفظ العينات في أكياس أو زجاجات محكمة القفل وبعيدة عن الضوء خاصة إذا ما كانت العينات حساسة للانهيار الضوئي ، وتحفظ في درجة حرارة منخفضة (ظروف تجميد) إذا كانت مدة التخزين طويلة وعلى درجة حرارة 5- 10 ْم إذا كانت فترة التخزين قصيرة . مع مراعاة وضع بطاقة Label مع العينة في الداخل وأخرى من الخارج يتضمن (مصدرها – حجمها – نوع التحليل المطلوب ....الخ) .

ثالثا:- اعتبارات تراعى عند تجهيز العينات للتحليل
Condition During Sample Preparation For Analysis
1- **تجهز عينات الحبوب والبذور الغذائية** مثلا بطحنها أو جرشها ثم تؤخذ وزنة منها للتحليل وبثلاث مكررات على الأقل .
2- **تجهيز عينات الخضراوات والفواكه** و يتم بأخذ الجزء المأكول منها ويقطع إلى قطع صغيرة لتسهيل عملية الاستخلاص خاصة مع الخضر و الفواكه ذات الثمار كبيرة الحجم .
3- **العينات السائلة** لا تحتاج لتجهيز لتجانسها .
4- **عينات الأسماك** تجهز بإزالة قشورها وزعانفها والرأس والعظام والذنب ويتم طحنها بعد تجميدها .
5- **عبوات الدهن والجبن** وما شابه تقسم العبوة تبعاً لشكلها العام حيث يؤخذ أجزاء متفرقة منها ولا حاجة لاستهلاكها .

الخطوة الثانية : استخلاص المبيدات Extraction Of Pesticides Residues
ويقصد بها نقل المبيد بطرائق ميكانيكية أو طبيعية من الأجزاء المعاملة بالمبيدات إلى المذيب المناسب ويشترط أن تكون هذه العملية كمية كما يجب أن تعطي عملية الاستخلاص نفس النتيجة لو تكررت تحت نفس الظروف . ويلاحظ أن عملية الاستخلاص تزيد برج وخلط العينة المستخلصة مع المذيب .
وقبل إجراء عملية الاستخلاص لابد من معرفة كفاءة عملية وطريقة الاستخلاص وهو ما يتم التوصل إليه من خلال تجربة مبدئية يتم إجرائها لتقييم معدل الاسترجاع ، ويتم ذلك عن طريق إضافة كمية معلومة من المركب النقي إلى عينة غير معاملة بالمركب موضع الدراسة ثم تطبق خطوات عملية الاستخلاص على العينة ثم عملية التنقية وبعدها عملية التقدير، ومنه تحسب نسبة الاسترجاع من المعادلة الآتية :
معدل الاسترجاع = كمية المركب المقدرة من الاستخلاص x 100 / كمية المركب المضافة.
تعتمد كفاءة عملية الاستخلاص على :
1- طبيعة العينة المستخلص منها متبقيات المركب ، فاغلب السموم تتوزع بين الشموع والأنسجة الدهنية .
2- نوعية التركيب الكيميائي والبنائي لجزيئة المبيد المراد استخلاصه .
3- نوعية المذيب المستخدم ، والذي يراعى فيه ما يأتي :
آ- كلما كان المذيب مناسب لاستخلاص مجموعة مختلفة من العينات كلما كانت الكفاءة أحسن .
ب- يجب إعادة تقطير المذيب قبل استخدامه للتأكد من نقاوته .
ت- غالبا ما يكون حجم المذيب المستخدم في الاستخلاص ضعف العينة وهذا يختلف باختلاف نوع العينة فقد تصل لأربع أو لثمان أضعاف حجم العينة لإعطاء مستخلص رائق بدرجة كافية .

ث- عند استخدام الايثر يجب التأكد من خلوها من البيروكسيدات وذلك بأخذ 1 مل أيثر ومن ثم إضافة 10 مل من محلول 15 % يوديد البوتاسيوم حديث التحضير مع الرج في أنبوبة اختبار بغطاء محكم لمدة دقيقة ، فإذا تكون لون اصفر دل ذلك على وجود البيروكسيدات ، وهنا يلزم إزالتها بوضع حجم من الايثر مع حجم ونصف ماء مقطر بقمع فصل وترج جيدا لغسلها وتكرر عدة مرات ثم يؤخذ طبقة الايثر ويضاف إليها 100 مل من محلول كلوريد الصوديوم مشبع وترج بشدة ثم تترك لتكوين سطح الانفصال ثم تؤخذ طبقة الايثر و تهمل الطبقة المائية السفلى ثم يمرر الايثر بعد تجميعه على عمود كبريتات الصوديوم اللامائية لإزالة آثار الرطوبة منه ثم يضاف للايثر النازع بعد ذلك 2 مل كحول ايثانول لجعله أكثر ثباتا وهنا يجب ملاحظة أن وجود نسبة 2% كحول تزيد درجة قطبية الايثر .

ج- في حالة تكوين مستحلب دائم مع المحتوى المائي المرتبط مع مكونات العينة فإننا نلجأ إلى زيادة نسبة المذيب حتى 4-8 سم مكعب / حجم من حجوم العينة، لكسر المستحلب كيميائيا وذلك باستخدام مذيب مساعد حيث تخلط العينة بحجم مماثل من مذيب مساعد مثل كحول الايزوبروبانول و يضاف المذيب المستخدم ، كما يمكن كسر المستحلب ميكانيكيا عن طريق الطرد المركزي للعينة (أو التحكم في فترة وقوة عملية الخلط أو الهرس)،كما يمكن استخدام مواد كيميائية من شانها تغيير قوى الجذب السطحي .

ح- عند استخلاص المتبقيات من التربة يحدث العديد من المتغيرات الكيميائية المؤثرة على مستوى ادمصاصها خاصة مع المحتوى الرطوبي العالي بالتربة والذي يؤثر على قدرتها الادمصاصية ، لذا يستخدم مذيب عالي القطبية ليعطي نتائج جيدة بدون حدوث تداخلات .

خ- عينات الأنسجة الحيوانية يجب طحنها أولا ، والثابتة منها في الوسط القلوي يتم فصلها من خلال عملية الصوبنة المباشرة ثم الاستخلاص بمذيب هيدروكاربوني مع كبريتات الصوديوم اللامائية ، أما المركبات غير الثابتة في الوسط القلوي فيتم استخلاصها في البداية بمذيب مناسب ثم تفصل بعد ذلك بالتحلل في وسط حامضي .

د- إن استخدام الماء في الاستخلاص يؤدي إلى خطا في الحساب الكمي بسبب التخفيف الناتج عن المحتوى المائي للعينة لذا يستخدم الكلوروفورم مع العينات أثناء طحنها .

ومن أشهر المذيبات المستخدمة في الاستخلاص ما يأتي:

- **الأسيتون :** يغلي عند درجة حرارة (56.5 ْم) ويستخدم في استخلاص الكثير من المركبات خاصة غير القطبية منها ويدمص بقوة إلى الزجاجيات Glass ware .
- **اسيتونتريل :** يغلي عند درجة حرارة (81.6 ْم) ويستخدم في استخلاص الكثير من المركبات ويمتزج مع العديد من المذيبات الأخرى بما فيها الماء ولا يمتزج مع الهيدروكاربونات المشبعة ، يذيب بعض الأملاح العضوية وأبخرته سامة لذلك يتوخى الحذر عند استعماله .
- **البنـــــــزين :** يغلي عند درجة حرارة (80.1 ْم) ويستخدم في استخلاص الكثير من المركبات غير القطبية . غير قابل للامتزاج مع العديد من المذيبات الأخرى ، يسهل تطايره حتى في وجود الماء .
- **الهكسان :** يستخدم في استخلاص المركبات غير القطبية أو ضعيفة القطبية ولا يمتزج بالماء ولكنه يمتزج مع الكحولات والايثر والكلوروفورم ويغلي عند درجة حرارة 60-70 ْم.
- **الكحولات :** تستخدم في استخلاص التربينات والسكريات والأمينات والببتيدات المعقدة والصمغيات والليسين . وتغلي الكحولات عند درجة حرارة 64.7- 82.5 ْم.
- **الكلوروفورم :** يغلي عند درجة حرارة 62 ْم ويستخدم في استخلاص المركبات القطبية وغير القطبية ونواتج تمثيلها . وجود آثار ماء فيه يصعب تبخيره .
- **ثنائي اثيل الايثر (داي – ايثيل أيثر) :** يغلي عند درجة حرارة 34.5 ْم ويستخدم في استخلاص العديد من المركبات غير القطبية كالتربينات مثلا ونواتج تمثيلها .
- **ايثربترولي (بتروليم أيثر) :** يستخدم مع العديد من المركبات غير القطبية ، وله درجات غليان متعددة وهي (40-60) , (60-80) ، (80-100) ْم.
- **خلات الاثيل :**تغلي عند درجة حرارة **77** ْم ، تستخدم مع العديد من المركبات خاصة المركبات الفلافينويدية وكذلك الهيدروكربونية العضوية الفسفورية .
- **كلوريد المثيلين :** يغلي عند درجة حرارة 39.8 ْم ، يستخدم في استخلاص العديد من المركبات خاصة في عينات الهواء ، ومن الصعب تنقيته كما يصعب الاحتفاظ به نقيا .
- **داي ميثيل سلفوكسيد :**يستخدم مع الكثير من المركبات القطبية ويصعب تبخيره ويمتزج مع الماء ويغلي عند 189 ْم.

- **نيتروميثان** : يغلي عند 101.2 ْم ويستخدم في استخلاص العديد من المركبات وخلطـــه مع القلويات يسبب فرقعة ويصعب تبخيره لذوبانه في الماء .

أنواع الاستخلاص Kinds Of Extraction

استخلاص كلي : وفيه يتم استخلاص المتبقيات السامة من سطح العينة والمسماة بالمتبقيات السطحية وكـــذلك المتبقيات السامة الموجودة داخل الأنسجة ، وهنا يستخدم الخلاط وأجهزة الهـــرس اليدويـــة والميكانيكيـــة (الحبوب والبذور).

2- **استخلاص سطحي** : يتم استخلاص المتبقيات السامة الموجودة على السطح الخارجي فقط سواء بالغسيل بتيار هادئ من المذيب أو باستخدام أجهزة الرج Shaker لفترة محدودة أو النقع لفترة قصيرة حتى لا تتـــاح الفرصة ليتخلل المذيب بالداخل حاملا معه بعض المتبقيات الخارجية للداخل أو الداخلة إلى الخـــارج نتيجـــة حدوث الاتزان .

3- **استخلاص داخلي**: يتم استخلاص المتبقيات الداخلية بعد إتمام استخلاص المتبقيات السطحية واســـتبعادها وبعد ذلك يجري تجزئ للعينة ومن ثم تستخلص بالخلاط أو النقع أو بالنقع والهز.

طرائق الاستخلاص Extraction Methods:

تتوفر اليوم العديد من الطرائق التي يمكن استخدامها لاستخلاص متبقيات المبيدات لكي تناسب الطبيعـــة الفيزيائية والكيميائية للمبيد وكذلك لطبيعة ومواصفات البيئات التي يتطلب الأمر استخلاص المبيدات ومنها ما يأتي :

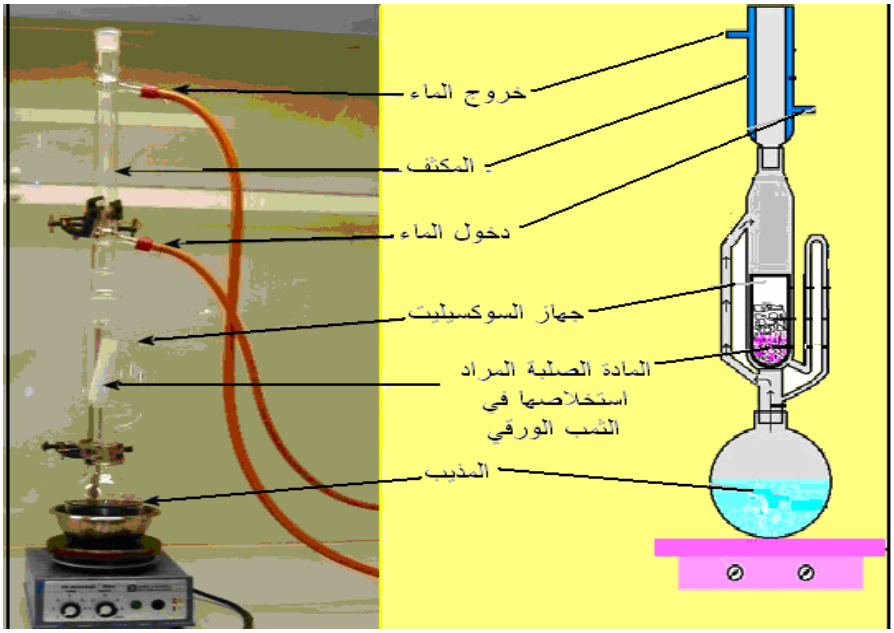
أولا) طرائق الاستخلاص العامة General Extraction Methods:

وتستخدم لاستخلاص متبقيات المبيدات من المواد المختلفة وتضم :

1- الاستخلاص من المواد الجافة Extraction From Dry Materials:

وتستخدم مع العينات المحتوية على مركبات سامة ومتبقياتها غير ثابتة بالوسط المائي ، حيث يتم تجفيف العينة ثم طحنها وتؤخذ منها وزنة معلومة للاستخلاص بإحدى الطريقتين الآتيتين :

آ- **باستخدام وحدة سوكسليت Soxhlet Unit**: وتبنى نظرية الاستخلاص على الاستخلاص المتعاقب للعينة ، حيث يحدث استخلاص مستمر في المذيب المناسب للمركب المراد استخلاصه ومن المفروض نقع العينـــة قبل يوم من عملية الاستخلاص وكلما كان دوران المذيب سريعا كلما كان الاستخلاص غير تام وإذا كان بطيئا فانه يسبب ارتفاع درجة حرارة المكثف مما يسبب خروج بعض أبخرة المذيب ومعهـــا متبقيـــات الـــسم دون تكثيف وتنتهي عملية الاستخلاص عندما لا يكون جهاز السوكسيليت يحتوي على لون العينة التي تم نقعهـــا . الشكل (87).



الشكل (87) جهاز السوكسليت

ب–طريقة النقع Soaking Method : تخلط العينة مع ضعف حجمها من المذيب المناسب وتترك لمدة 12– 24 ساعة مع رجها بين فترة وأخرى أو تهز بواسطة الهزاز Shaker مع مراعاة أن تكون في زجاجات بنية محكمة القفل لاحتمال أن يكون المركب السام المستخلص غير ثابت ضوئيا . بعد ذلك يتم ترشيح الخليط ويؤخذ الراشح لاستكمال باقي العمليات بعد حساب التركيز في حجم العينة معلومة الوزن .

2– الاستخلاص من المواد الرطبة Extraction From Wet Materials:

وتستخدم مع العينات الحاوية على مركبات سامة ثابتة ضد التحلل المائي أو ضد الحرارة وحينذاك يمكن استخدام هذه العينات دون الحاجة إلى تجفيف ومنها :

آ – طريقة الخلط Blending Method: حيث تقطع العينة إلى قطع صغيرة ، يؤخذ منها وزنة مناسبة بكاس الخلاط عالي السرعة (الشكل 88) مع ضعف وزنها من المذيب ويجري الخلط لمدة يحددها المحلل حسب طبيعة العينة والمركب ، ثم يرشح الخليط خلال عمود كروماتوغرافي أو قمع بخنر مع ملاحظة نقل محتويات كاس الخلاط كميا للعمود (القمع) ثم يمرر المرشح على كبريتات الصوديوم اللامائية لتجفيفه .

الشكل (88) الخلاط عالي السرعة .

ب– طريقة النقع :كما مر سابقا .

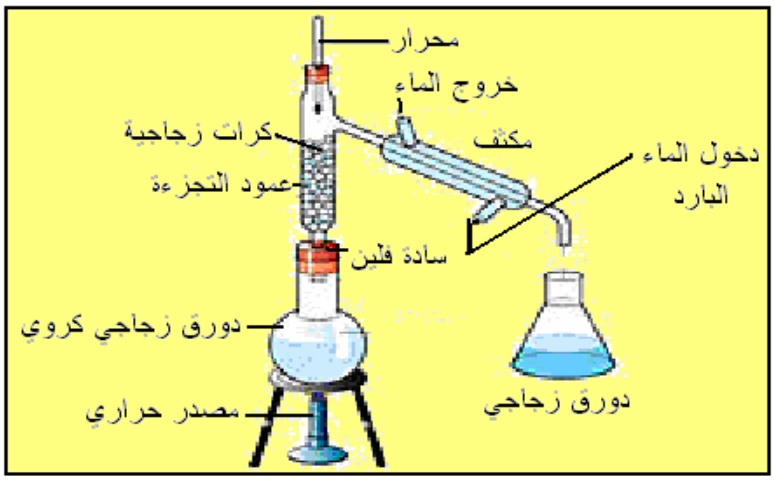
ت– التقطير Distillation: وفيه يتم فصل المركب السام عن باقي محتويات العينة وذلك تبعا لاختلاف الضغط البخاري للمركب فعند درجة حرارة وضغط معينين نجد أن التركيزات عند الاتزان يكون في صورة سائلة أو بخارية وعليه يكون الاتزان k . فعند تواجد الصورتين معا (السائلة والغازية) فان :

قيمة k > 1 وذلك عندما يكون المركب اقل تطايراً.

وقيمة k < 1 وذلك عندما يكون المركب أكثر تطايراً.

وتستخدم أعمدة التجزئة المبينة في (الشكل 89) ، وهي أنابيب زجاجية مملوءة بكرات زجاجية أو تمتد إلى تجويفها الداخلي نتوءات زجاجية من سطحها تكون متشابكة وذلك لتكوين سطحا واسعا يعمل على تبريد جزء من الأبخرة وتكاثفها ثم رجوعها إلى دورق التقطير . فالأبخرة التي تكون اقل تطايرا هي التي تتكاثف أولا وتنزل إلى الأسفل ويعرقل نزولها باستمرار تلك الأبخرة المتصاعدة من دورق التقطير وفي الوقت نفسه يحدث تبادل حراري بين السائل والبخار ، فيتبخر السائل الأكثر تطايرا ويتكاثف البخار الأقل تطايرا ويحدث هذا الاتزان في جميع أجزاء العمود ، فالبخار الذي يمر خلال المكثف يكون غنيا بالجزء الأكثر تطايرا أما الجزء المتكاثف والذي يتقاطر راجعا إلى دورق التقطير خلال العمود يكون غنيا بالجزء الأقل تطايراً.

وللحصول على نتيجة جيدة يجب استخدام لهب ضئيل جدا وينظم غليان السائل ببطء وانتظام للحصول على حالة اتزان تامة بين السائل والبخار في العمود . إن عمود التجزئة المستخدم هو عبارة عن أنبوب بفتحة جانبية مملوءة بكرات زجاجية . أما الدورق المستخدم للتقطير فهو دورق زجاجي (100 مل) يربط إلى عمود التجزئة ويستخدم مكثفا صغيرا (50 سم) يتصل بدورق لاستقبال السائل المكثف . إن نجاح عملية التقطير يعتمد على مدى ثبات سرعة التقطير ويمكن إحاطة اللهب بصندوق من المعدن أو الاسبست للحصول على لهب ثابت وتسخين منتظم .



الشكل (89) جهاز التقطير

ث- طريقة التوزيع ألتجزيئي Partition Distribution Method : وفيه يتوزع السم بين مذيبين غير قابلين للامتزاج ويحكم عملية الفصل معامل الانتشار k حيث :

k = تركيز السم في المذيب الأول (C1) / تركيزه في المذيب الثاني (C2) .

ومعامل الانتشار ذو قيمة ثابتة ومساوية لدرجة ذوبان المركب بالمذيبين وغالبا ما يكون إحداهما هو الماء (حيث يستحوذ على كل جزيئات السم القطبية) والآخر مذيب عضوي تتواجد فيه بتركيز عالي المركبات غير القطبية .

فعندما تكون قيمة k كبيرة جدا (> 100) فيمكن استخلاص المركب باستخدام دفعة واحدة من المذيب المناسب والذي لا يمتزج مع المذيب الذي يحمل المركب في العينة من خلال القمع . عندما تكون قيمة k صغيرة (<1) فانه يفضل استخلاص المركب على عدة دفعات باستخدام نفس الحجم من المذيب حتى يتسنى الحصول على اكبر كفاءة ممكنة معتمدين على كفاءة التوزيع ، أي انه :

إذا كانت قيمة k > 1 في المذيب الأول و < 1 في المذيب الثاني فان الاستخلاص على مرة واحدة يكون كافي لحدوث فصل تام بينهما . أما إذا كانت المادتين لهما معامل توزيع (k) متقارب فان الاستخلاص على دفعة واحدة يعطي فصل جزئي للمركب وهنا يفضل الاستخلاص على عدة دفعات باستخدام نفس الحجم من المذيب .

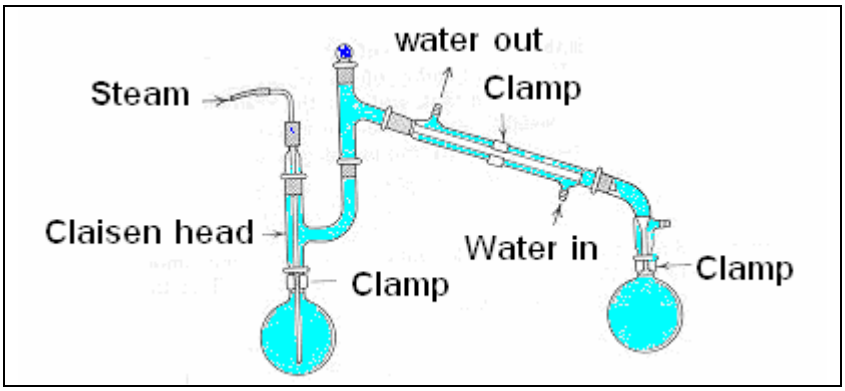
ج- طريقة التقطير البخاري Steam distillation Method: إن بعض المركبات ذات درجات الغليان العالية تتفكك عند درجات غليانها ويمكن تنقيتها من الشوائب بالتقطير البخاري عند درجة حرارة واطئة حيث تكون ثابتة عند هذه الدرجة . ويستفاد من عملية التقطير البخاري في فصل بعض المواد عن بعضها حيث أن بعض المواد غير الممتزجة مع الماء تكون متطايرة مع البخار والبعض تكون غير متطايرة وبعضها يتطاير ببطء . وتطبق هذه الطريقة في الحصول على الزيوت والراتنجات والتي يمكن فصلها كمواد متطايرة ومواد غير متطايرة بالبخار .

إن درجة الغليان تبقى ثابتة خلال عملية التقطير البخاري وخلال الفترة التي يكون فيها المحيط البخاري مشبعا بالماء والمادة العضوية . وحساب درجة الغليان وأي انحراف في الضغط يكون بحساب كمية الماء المطلوبة لتقطير كمية معينة من المادة العضوية وحسب قانون دالتون :

$$\text{وزن الماء/غرام من المادة العضوية} = \frac{18 \times \text{ضغط الماء}}{\text{وزن المادة العضوية} \times (760 - \text{ضغط الماء})}$$

إن الوزن الجزيئي الواطئ للماء يجعل منه سائلا مناسبا للتقطير البخاري .

ويتم التقطير بربط دورق التقطير (250 مل) إلى مكثف ومولد البخار(الشكل 90) ، ثم يدخل باستخدام القمع (50 مل) من المادة مع 100 مل ماء . يوضع حجر غليان ثم نبدأ التقطير إذ يلاحظ درجة الغليان لكل 10 مل من المتقطر ثم يبعد اللهب . بعد جمع 50 مل ، يعين حجم السائل بدقة ثم يحسب وزن الماء/ غرام من المادة. يستمر التقطير حتى تقطر المادة تماما ثم يوقف التسخين تماما ويبرد الدورق.



الشكل (90) جهاز التقطير البخاري

طرائق استخلاص متبقيات المبيدات من المكونات البيئية المختلفة

1-العينات المائية Water Samples : يتم استخلاص متبقيات المبيدات الفسفورية العضوية غير القطبية والكلورينية العضوية غير القطبية من العينات المائية باستخدام 15 % مثيلين كلوريد في الهكسان وباستخدام مثيلين كلوريد فقط في حالة المبيدات الفسفورية العضوية القطبية (ن- أريل ، أ – أريل) وكذا مركبات الكربامات والتراي أزين واليوريا حيث يجفف المستخلص من الرطوبة وذلك بإمراره على عمود كبريتات صوديوم لا مائية ثم يركز لحجم نهائي قدره 5 مل لاستكمال باقي عمليات التحليل (التنقية Clean up والتقدير Determination).

2- عينات التربة والتربة الرسوبية Solid and Sediment Samples : حيث يراعى التخلص من الرطوبة التي قد تتواجد في العينة وذلك في حالة :

- **التربة الجافة :** تفرش في أطباق زجاجية أو على شرائح ألمنيوم لمدة ليلة .
- **التربة الرسوبية :** تفرش في أطباق زجاجية أو على شرائح ألمنيوم لمدة ثلاث أيام حتى تتوازن الرطوبة الموجودة بها مع الرطوبة الجوية . وقد يتطلب الأمر إضافة كبريتات صوديوم لا مائية وتخلط جيدا حتى تصبح جافة تماما .

حيث تستخلص المبيدات الكلورينية والفسفورية العضوية منها باستخدام نظام مذيبي مكون من الهكسان والأسيتون (1 : 1) باستخدام وحدة السوكسليت أو بالرج في زجاجيات ذات غطاء محكم لمدة 12 ساعة على 180 دورة / دقيقة في جهاز الرج الكهربائي Shaker حيث يؤخذ المستخلص بعد ذلك ويجزئ مع الماء في قمع فصل وتؤخذ طبقة الهكسان العلوية لاستقبال باقي مراحل التحليل .

3- عينات الهواء Air Samples: يتم استخلاص المبيدات الكلورينية والفسفورية العضوية من عينات الهواء عن طريق امتصاصها في الايثيلين كلايكول لمدة 12 ساعة والموجود في وعاء وحدة Greensburg-Smith Impinger تحت نظام سحب لعينة الهواء أو عن طريق وضع الوعاء مفتوح لمدة أسبوع في المكان المراد التقدير فيه بعدها ينقل الايثيلين كلايكول إلى قمع فصل باستخدام الماء ويتم التجزئة بالهكسان حيث تؤخذ بعد ذلك طبقة الهكسان (العلوية) لاستكمال باقي مراحل التقدير .

4- الأغذية غير الدهنية (الدهن فيها اقل من **2 %**) **Non Fatty Foods :**

آ – الأغذية غير الدهنية اقل من 2% دهن عالية الرطوبة (أكثر من 75%) وذات مستوى سكريات اقل من 5%: يتم استخلاص المبيدات منه عن طريق خلط عينة 100 غم مع الاسيتونتريل 200 مل لمدة 2-5 دقيقة ثم يتم الترشيح خلال قمع بخنر ويستقبل الراشح ويقاس حجمه بدقة (f) ثم ينقل لقمع فصل ويستخلص عدة مرات بالبترواليم أيثر(100 مل) بعد إضافة حجم معين من الماء(6 مل) ويقاس حجم المذيب المستخلص (p) حيث من الممكن حساب وزن العينة الموضوعة في عمود الفلورسيل بالغرام باستخدام المعادلة التالية :

$$G = S.(F / T) . (P / 100)$$

حيث أن :

G= وزن العينة بالغرام الموضوعة في عمود الفلورسيل .
S= وزن العينة .
F= حجم الاسيتونتريل الراشح .
T = الحجم الكلي للماء في العينة + حجم الاسيتونتريل .
P= حجم البتروليم أيثر المسترجع .

فعلى سبيل المثال عند تحليل عينة وزنها 100غم باستعمال 200 مل اسيتونتريل وكان الحجم الكلي للماء والاسيتونتريل (T) 280 مل (200 مل اسيتونتريل + 80 مل ماء في العينة) وحجم المسترجع (F) هو 195 مل وحجم المسترجع من 100 مل بتروليم أيثر 85 مل (P).

الحل:

$$\text{وزن العينة بالغرام التي وضعت على عمود الفلورسيل} = 100 \times \frac{85}{100} \times \frac{195}{280} = 59.2$$

ب- أغذية غير دهنية اقل من 2%دهن عالية الرطوبة (أكثر من 75%) وذات مستوى سكريات من 5-15%: يتم استخلاصها بخلط 100غم من العينة مع 50 مل ماء و200 مل اسيتونتريل لمدة 5 دقائق ثم إتباع نفس الخطوات السابقة . وهنا تكون قيمة (T) = حجم الماء في العينة مع مراعاة عدم استخدام أكثر من 250 مل مسترجع اسيتونتريل (245 مل).

ت- أغذية غير دهنية اقل من 2% دهن عالية الرطوبة (أكثر من 75%) وذات مستوى سكريات من 15-30 %: يتم الاستخلاص للمركبات السابقة باستخدام مخلوط الاسيتونتريل (200 مل) والماء الساخن (50 مل/ 75 ˚م) حيث يخلط مع 100 غم عينة لمدة 5 دقائق وإتباع نفس الخطوات السابقة بعد التبريد وهنا تكون قيمة (T) = حجم الماء في العينة + 245 مل.

ث- أغذية غير دهنية اقل من 2% دهن متوسطة الرطوبة (اقل من 75%) والجافة وذات مستوى سكريات اقل من 5% : يتم استخلاص المركبات السابقة الذكر عن طريق خلط العينة (5- 20غم) مع 350 مل اسيتونتريل في الماء 35% لمدة خمسة دقائق وإتباع نفس الخطوات السابقة . وفي هذه الحالة تكون :

قيمة (T) = حجم الماء في العينة + 350 مل اسيتونتريل

مع مراعاة عدم استخدام أكثر من 250 مل من مسترجع الاسيتونتريل .

فعلى سبيل المثال عند استخلاص 25غم من عينة تحتوي على نسبة 10.3 % رطوبة فان الحجم الكلي:

T = 350 + (25غم x 10.3%) = 352.575 مل تقريبا.

5- الأغذية الدهنية (أكثر من 2% دهن) Fatty Food:

آ – **الأنسجة الحيوانية Animal Fatty Tissues:** تخلط الأنسجة الحيوانية المحتوية على أكثر من 2% دهن (25-50غم) مع 100 غم كبريتات صوديوم لا مائية في الخلاط لمدة 2-5 دقيقة مع مراعاة أن يكون وزن العينة المستخلصة لا يحتوي على أكثر من 5غم دهن ثم يتم بعد ذلك الاستخلاص بإضافة 150 مل بتروليم أيثر إلى كاس الخلاط ويتم الخلط لمدة دقيقتين ثم يرشح المستخلص خلال قمع بخنر ويعاد الاستخلاص مرة ثانية على المتبقي من الأنسجة في كاس الخلاط باستخدام 100 مل بترولیم أيثر لمدة دقيقتين ويتم الترشيح أيضا كما سبق خلال قمع بخنر مع مراعاة غسيل جدران ألكاس بثلاث دفعات من البترولیم أيثر(25-50 مل) والترشيح أيضا ثم يمرر الراشح على عمود نزع الرطوبة المعبأ بكبريتات صوديوم لا مائية حيث يتم بعدها تركيز المستخلص باستعمال تيار من الهواء أو النيتروجين ويسجل وزن الدهن المستخلص حيث يؤخذ وزن (3غم) منه للتحليل بالفصل ألتجزيئي باستعمال الاسيتونتريل ومن الممكن حساب وزن العينة الأصلية المستخدمة في التحليل عن طريق المعادلة الآتية :

وزن العينة الأصلية(المستعمل في التحليل)= وزن الدهن الذي اخذ للتحليل / وزن الدهن المستخلص x وزن العينة الأصلية

ب- الزبد Butter: يتم تسخينه في حمام مائي على درجة 50 ˚م حتى ينفصل الدهن ثم يرشح خلال قمع ترشيح من نوع Fluted Filter Paper حيث يؤخذ 3غم من الدهن للفصل ألتجزيئي باستعمال الاسيتونتريل .

ت- الجبن Cheese: يؤخذ عينة من الجبن من 25-100غم (ليتسنى منها الحصول على وزنة 3 غم دهن) حيث تخلط مع اوكسالات صوديوم أو بوتاسيوم (2 غم) في وجود كحول الايثايل أو الميثايل (100

مل) لمدة 2–3 دقائق على السرعة العالية للخلاط ثم تنقل محتويات الكأس إلى أنبوبة طرد مركزي سعة 500 مل حيث يضاف إلى هذه المحتويات 50 مل داي ايثايل أيثر ويتم الرج لمدة دقيقة ثم يتم إضافة 50 مل بترواليم أيثر ويتم الرج أيضا لمدة دقيقة ثم يتم الطرد المركزي على سرعة 1500 دورة /دقيقة لمدة 5 دقائق حيث تؤخذ الطبقة العلوية بعد ذلك وتنقل إلى قمع فصل يحتوي على 600 مل ماء و30 مل كلوريد الصوديوم المشبع ويتم الرج ويعاد الاستخلاص مرتين باستخدام 25 مل داي ايثايل أيثر و25 مل بترواليم أيثر على الطبقة المائية حيث تجزئ الطبقة المائية وتؤخذ طبقة المذيب وتمرر على عمود نزع الرطوبة ويتم التركيز باستعمال تيار من الهواء أو النيتروجين للحصول على 3 غم دهن للفصل ألتجزيئي بالاسيتونتريل .

ث–اللبن Yogurt: يؤخذ عينة 100 مل من اللبن (يخفف اللبن المركز بحجم مساوي من الماء) في زجاجة طرد مركزي سعة 500 مل حيث يضاف إليها 1غم اوكسالات الصوديوم أو البوتاسيوم في وجود كحول الايثايل أو الميثايل (100 مل) ويتم الخلط ثم يتم إضافة 50 مل داي ايثايل أيثر والرج لمدة دقيقة ثم يضاف 50 مل بترواليم أيثر والرج لمدة دقيقة ثم يتم الطرد المركزي على سرعة 1500 دورة/دقيقة لمدة 5 دقائق وكذلك يكرر ما سبق في عينات الجبن .

ج– الزيوت Oils : يؤخذ 3 غم زيت وتستخلص بالبترواليم أيثر ثم يتم التوزيع ألتجزيئي بالاسيتونتريل ثم التنقية بعمود الفلورسيل .

ح– الأنسجة البشرية Human Tissues:

تسحق الأنسجة البشرية وخاصة الدهنية في وجود الرمل النظيف وكبريتات الصوديوم اللامائية والتقليب باستعمال المجنس مع إضافة كبريتات الصوديوم اللامائية حتى يتم الحصول على كتل محببة جافة يؤخذ منها 5 غم للاستخلاص باستعمال البترواليم أيثر والترشيح كما سبق .

خ– الدم أو السيرم Blood or Serum: تؤخذ عينة من الدم أو السيرم بحجم 2 مل ويتم إضافة 6 مل هكسان إليها ثم ترج على جهاز الرج الدائري على سرعة 50–55 دورة/دقيقة لمدة ساعتين بعدها توضع في جهاز الطرد المركزي على سرعة 200 دورة /دقيقة لمدة 5 دقائق حيث يؤخذ 5 مل من مستخلص الهكسان الناتج (الطبقة العلوية) ويتم التركيز لحجم نهائي يتناسب وطريقة التقدير .

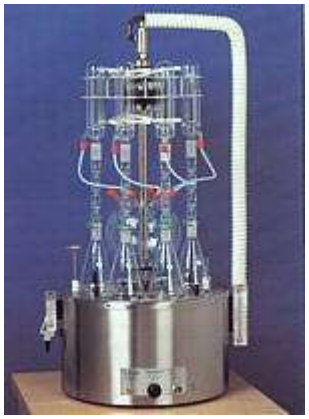
تركيز المستخلصات قبل تنقيتها Extraction Concentration Before Purification

تتم عملية تركيز المستخلصات قبل تنقيتها بإحدى الطرائق الآتية على أن تحفظ العينات بعدها في أوعية محكمة الغلق على درجة الصفر ويمكن استخدام الشريط اللاصق لمنع تسرب أبخرتها:

1– التبخير باستخدام تيار هوائي Air Evaporation : يوضع المستخلص في كاس ذو فوهة واسعة لزيادة السطح المعرض لتيار هواء بارد أو ساخن باستخدام حمام مائي تضبط درجة حرارته على الدرجة المطلوبة تتناسب ودرجة ثبات المركب المراد تركيزه ، حيث يوضع به كاس العينة . أو قد يستخدم مجفف الشعر أو قد يستخدم غاز النيتروجين في عملية التبخير خاصة مع المستخلصات التي يخشى عليها من أكسدة مكوناتها لو استخدم تيار الهواء . ويراعى جفاف تيار الهواء المستخدم خاصة أثناء المراحل الأخيرة من التبخير ويجب أن يكون تيار الهواء هادئ مع خفض درجة الحرارة حتى لا يحدث فقد في التركيز . وقد يضاف كمية (ميكروليترات) من الايثيلين كلايكول أو حامض الاستياريك أو زيت خفيف شفاف لمنع تقشر المتبقيات الجافة وتطايرها .

2– الكيودرنا دانيش Kuderna Danish : يوضع المستخلص المراد تبخيره بالمخزن السفلي ذو السعات المختلفة ويوضع معه قطع من الزجاج لمنع الفوران ثم تثبت فوهتها في عمود سنيدر ذو الثلاث أو الخمس كرات (حيث ترتكز الكرات الزجاجية على وسائد زجاجية فتسمح بتسريب المذيب على دفعات) حيث ترتد دفعات من المذيب مذيبة مخلفات العينة المراد تركيزها والمترسبة على جدران العمود الداخلية وباقي الوحدة وتعود في النهاية إلى المخزن . وتستمر عملية التبخير بوضع أنبوبة التركيز السفلية المدرجة في حمام مائي على درجة الحرارة المطلوبة .

وعند وصول حجم المستخلص بأنبوبة التركيز المدرجة إلى المخزن السفلي ترفع من الحمام المائي وتبرد وتفصل عن الأجزاء الأخرى حيث تؤخذ (الأنبوبة السفلى) وتغطى بإحكام وتحفظ في الثلاجة لحين إكمال باقي خطوات التحليل على أن لا يقل حجم المحلول عن 0.5 مل ولا يزيد عن 5 مل . الشكل (91) .



الشكل(91) جهاز الكيودرنا دانيش

3- التركيز تحت التفريغ Concentration Under Vacuum: ويتم باستخدام جهاز التبخير الفراغي الدوار ، ويكون ذلك تحت ضغط مرتفع مع السموم الثابتة أو تحت ضغط منخفض مع السموم غير الثابتة ، حيث عند دوران الخزان Flask في حمام مائي تتناسب درجة حرارته مع درجة حرارة تبخير المذيب ، يتكون على جدران الخزان طبقة رقيقة من المذيب والمذاب ، حيث يتبخر المذيب بتأثير الحرارة الملامسة للخزان . الشكل (92).

الشكل (92) جهاز التبخير الفراغي الدوار .

الاستخلاص بالطور الصلب Solid Phase Extraction :

استخدمت أعمدة الاستخلاص ذات الطور الصلب خلال السنوات الماضية بنجاح لإعداد وتجهيز العينات ، (الشكل 93) . وتصنع هذه الأعمدة من مادة البولي بروبيلين Poly propylene ويتم تصنيعها بمقاييس مختلفة (0.4 ، 0.8 ، 1.8 مل) تحفظ بداخلها مادة الادمصاص وبأوزان مختلفة بين مرشحين ذات مقاومة لفعل ألمذيبات، كذلك توجد أعمدة زجاجية ذات أحجام مختلفة (1 أو 3 أو 6) .

تتضمن طرائق الاستخلاص بالعمود الصلب الخطوات الرئيسية الآتية :

1- تهيئة مادة الادمصاص : تبلل مادة الادمصاص بالنظام ألمذيبي المستخدم / حيث تهيئ مواد الادمصاص غير القطبية عادة بمذيبات تقبل الخلط بالماء مثل الميثانول والايزوبروبانول وبحجم يتراوح بين **2-3** حجم العمود المستخدم ثم يتبع بالمذيب القادر على إذابة المركب مجال التحليل ، أما في حالة مواد الادمصاص القطبية فتهيئ بمذيبات غير قطبية ويجب عدم ترك مادة الادمصاص بالعمود للجفاف بعد إجراء عملية التهيئة. (الجدول 50) .

الشكل (93):عمود الاستخلاص ذو الطور الصلب

2- معاملة العينة على مادة الادمصاص : تعامل العينة على مادة الادمصاص عقب عملية التهيئة مباشرة وللحصول على أداء عالي تعامل العينة تحت ضغط موجب أو سالب بمعدل جريان 3 مل/دقيقة سواء باستخدام حقنة جاهزة للاستعمال أو باستخدام مضخة دورق بخنر أو مضخة تسع 24 عمود أو باستخدام الطرد المركزي.

3- غسيل مادة الادمصاص : يتم غسيل العينة على مادة الادمصاص بسوائل غسيل خاصة وقد تكون عملية الغسيل في بعض الأحيان غير ضرورية ، ومما هو جدير بالذكر انه في حالة اختلاف القطبية بين محلول الغسيل والمزاح بدرجة كبيرة أو بمعنى آخر عدم قابليتها للامتزاج يكون من الضروري جفاف مادة الادمصاص بعد عملية الغسيل.

جدول (50) : أهم المذيبات المستخدمة في الوسط الصلب ومدى قابليتها للمزج مع الماء .

درجة القطبية	المذيب	قابلية المزج مع الماء
زيادة القطبية	هكسان	لا يمتزج
	إيزو اوكتان	لا يمتزج
	بترول إيثر	لا يمتزج
	سيكلوهكسان	لا يمتزج
	رابع كلوريد الكربون	لا يمتزج
	كلوروفورم	لا يمتزج
	مثيلين كلورايد	لا يمتزج
	داي إثيل إثر	لا يمتزج
	تترا هيدروفيوران	يمتزج
	إثيل اسيتات	يمتزج
	أسيتون	يمتزج
	اسيتونتريل	يمتزج
	إيزوبروبانول	يمتزج
	ميثانول	يمتزج
	ماء	يمتزج
	حامض الخليك	يمتزج

4- الإزاحة : يجب أن تكون عملية إزاحة المزاح غير سريعة وهي تعتمد على قطر وطول العمود وكمية مادة الادمصاص به (تقريبا 1 مل/دقيقة) .

الخطوة الثالثة :تنقية المستخلصات Purification

وهي عملية فصل أو تجريد جزيئات المكونات المراد استخلاصها من المواد المتداخلة معها وهو ما يتطلب إجراء واحد أو أكثر من العمليات الآتية :

أولا) التنقية الكيميائية Chemical Purification:

وهي الطرائق الكيميائية المستخدمة في فصل المركبات عن المواد المتداخلة معها مثل :

1-) الأكسدة Oxidation: وفيها يتم تنقية المركبات من المواد المتداخلة معها في المستخلص بعملية أكسدة متحكم فيها مع الأخذ في الاعتبار أن تكون عينات السم ثابتة كيميائيا تحت ظروف الأكسدة ، بينما تتأكسد المواد المتداخلة (الشوائب) لمركبات قابلة للذوبان في القلويات فيتم فصلها بمذيب مناسب . وتجري عملية الأكسدة باستخدام حامض ألخليك أو الهايبوكلوريك أو النتريك أو كلورات البوتاسيوم . وقد يحدث العكس فتتأكسد بعض السموم (الفسفورية العضوية) وتتحول إلى فوسفات غير عضوية بأبخرة حامض النتريك أو الهيبوكلوريك ثم تقدر في صورة فوسفات غير عضوية . تقدر لونيا أو إنزيميا .وهنا يجب إجراء اختبارات تأكيدية في عينة المستخلص للتأكد من خلوها من السم المطلوب وعدم تأثر متبقيات المركب بالطريقة المستخدمة .

2- التصبن Saponification : وينحصر استخدامها في تنقية السموم الثابتة كيميائيا تحت الظروف القلوية العضوية وتتم عملية التصبن باستخدام الكحول حيث ينقى المركب من بقايا المحتوى الكليسيريدي العالي لمكونات العينة البيئية أو البيولوجية ، وتتم هذه العملية بنجاح على الاندرين – الالدرين – الديلدرين لشدة ثباتها بالوسط القلوي وهنا يتم التخلص من العديد من المواد المتداخلة غير المشبعة بتصبنها وجعلها اقل ذوبانا في المذيبات العضوية .

3- الاختزال Reduction : وتعتمد عملية الاختزال على إذابة المتبقيات في الميثانول ثم يشبع المحلول بثاني اوكسيد الكبريت ثم يبخر الميثانول ويضاف الماء ثم يستخلص المذيب ثانية بأي مذيب بترولي . ينقى مركب الباراثيون من خلال اختزال بقايا المركب بمحلول 15**%** حامض الهيدروكلوريك والزنك حيث تختزل مجموعة النيترو بالمركب وتتحول إلى مجموعة أمين فيتحول الباراثيون من مركب غير ذائب في الماء إلى اينو باراثيون ذائبا في الماء أو في الأحماض المخففة . وهنا يصبح الباراثيون المختزل متحررا من بقايا المواد المتداخلة كالشموع والدهون والتي لا تذوب في الماء وهنا يتم فصلها بالترشيح أو الترسيب .

4- التحليل المائي Hydrolysis : وتتم عملية التحليل المائي باستخدام الأحماض القوية مثل مخلوط من حامض الكبريتيك المركز أو النيتريك بنسبة 1:1 خاصة مع العينات النباتية أو يستخدم محلول 10% من حامض الهيدروليك (كما في حالة الباراثيون) و حامض الكبريتيك المدخن (كما في حالة ألللندين).

ثانيا –عمليات التنقية الطبيعية Natural Purification Operations:

وهي طرائق طبيعية تعتمد على الصفات الطبيعية للمستخلص ومن أمثلتها :

1- التقطير البخاري Steam Distillation : يتم فصل متبقيات المركب غير القابلة للتطاير عن المواد المتداخلة معه والقابلة للتطاير من خلال عملية تقطير بخاري فيتم تطاير الشموع والزيوت ويتبقى في النهاية متبقيات السم مع جزيئات من المذيب وقد تتحلل متبقيات السم خلال هذه العملية لتكوين صورة عطرية امينية أو فينولات متطايرة مع البخار وهنا يتم استقبالها أولا أثناء عملية التقطير .

2- التجميد والبلورة Freezing and Crystallization: وفيها يعتمد فصل متبقيات السموم من الدهون أو الشموع على درجة ذوبانها في الأسيتون المبرد (-70 ْم) فتذوب متبقيات المركب السام بالأسيتون المبرد بينما تترسب الشموع والدهون المتبلورة ويتم ترشيحها تاركة جزيئات السم ذائبة بالأسيتون المبرد .

3- التوزيع ألتجزيئي Partition Distribution: تفصل جزيئات المركب المذابة بين أزواج سائلة غير ممتزجة من المذيبات لاختلاف كثافتهما ودرجة قطبيتهما وكذلك ذو درجة غليان منخفضة ويكون احد المذيبين هو الوسط الثابت والآخر هو المتحرك (يجب أن يكون المركب قابل للذوبان في كليهما بمعامل توزيع اكبر من الواحد ، بينما يكون معامل تجزئ المواد المتداخلة معه كالشوائب اقل من الواحد الصحيح) حيث ترج جيدا وبعد الاتزان توزع جزيئات السم في كليهما وبمعدلات متباينة تبعا لمعامل التجازئ لهذا المركب بين الوسطين (المذيبين) خاصة عند ثبات درجة الحرارة وهنا ينفصل المخلوط في طبقتين إحداهما قطبية والأخرى غير قطبية ويكون:

المعامل ألتجزيئي kp = تركيز السم في المذيب الأول / تركيز السم في المذيب الثاني .

وعند استخلاص مركب DDT في الهكسان يضاف إلى المستخلص النهائي حجم مماثل من الاسيتونتريل

ثم يرج في قمع فصل فتوزع متبقيات السم بين الهكسان و الاسيتونتريل ، بينما تبقى المواد المتداخلة بطبقة الهكسان حيث تصرف و تهمل .

ولمزيد من التنقية يضاف لطبقة الاسيتونتريل المتبقي بالقمع حجم آخر من الهكسان والماء ثم ترج بشدة وهنا تذاب متبقيات السم بدرجة اكبر من الهكسان والماء (قطبيته أعلى من الاسيتونتريل) حيث تهمل طبقة الاسيتونتريل .

ومن أمثلة أزواج المذيبات :

الهكسان	:	اسيتونتريل	(قطبي)
أيثر بترولي	:	نيترويثان	(قطبي)
حامض الكبريتيك	:	رابع كلوريد الكربون	(قطبي)

ثالثا – التنقية بالفصل الكروماتوغرافي Purification By Chromatograph:

يعرف الفصل الكروماتوغرافي بأنه عملية مختبريه تسمح بفصل خليط من المكونات كلا على حدة على شكل مناطق يلاحظ فيها كل مكون على حدة وذلك من خلال توزيع هذه المكونات بين وسطين يعرف احدهما بالوسط الثابت والآخر بالوسط المتحرك .

فالطور الثابت : يتمثل في إحدى المواد المدمصة والمتميزة بدقة حجم الحبيبات وبالتالي كبر مساحة سطحها الخارجي فتحجز وتدمص إحدى مكونات المخلوط المراد فصلها عن باقي مخلوط العينة بقوة تسمى (قدرة الادمصاص) بينما تمر المكونات الأخرى للمخلوط بدون ادمصاص مع النظام آو الطور المتحرك حيث تتوقف درجة الادمصاص على قوة ونوعية الشحنات الموزعة على سطح حبيبات مادة الادمصاص.

الطور المتحرك : يدفع أمامه جزيئات المكون أو المكونات التي لم تدمص على حبيبات مادة الادمصاص .

ومن أهم الطرائق المستخدمة في هذا المجال ما يأتي :

1- كروماتوغرافيا الأعمدة Column Chromatography

2- كروماتوغرافيا الصفائح الرقيقة Thin Layer Chromatography

3- كروماتوغرافيا الورقة Paper chromatography

هذه الطرائق وغيرها سيتم تناولها في الخطوة الخامسة .

الخطوة الرابعة : التحوير Modification:

في بعض الأحيان قد تتطلب عملية التحليل والتقدير لبقايا مبيد معين من تحويل تلك المتبقيات إلى صورة أخرى يمكن الكشف عنها بسهولة بطريقة التحليل المتبعة ومن أمثلة ذلك ضرورة أكسدة مبيد الـ Paraxon إلى Parathion عند استخدام طريقة تثبيط إنزيم الـ Acetyl Choline Esterase طريقة للتقدير الكمي وذلك لان ما نحتاجه من الـ Parathion للحصول على تثبيط 50% يقدر بحوالي 42.5 مايكروغرام في حين يحتاج إلى 0.03 مايكروغرام من الـ Paraxon للحصول على نفس التثبيط ، كذلك يفضل تحويل مبيد الـDDT إلى مركب DDE وخاصة عند استخدام كاشف اسر الالكترونات عند استخدام طريقة الكروماتوغرافيا الغازي في عملية تقدير المتبقيات وذلك لان المركب الثاني أكثر قابلية على سلب الالكترونات من المركب الأصلي وبذلك يمكن زيادة حساسية الجهاز على كشف الكيمياويات الدقيقة جدا.

الخطوة الخامسة : طرائق التقدير النهائي لمتبقيات المبيدات End- Determination Of Pesticides Residues Methods

هناك العديد من الطرائق التي يمكن استخدامها في تحديد وقياس متبقيات المبيدات كما ونوعا إلا أنها تتباين في درجة حساسيتها ودقتها نظرا لاختلافها في الأساس الذي تستند إليه في عملها بالإضافة إلى الاختلاف في درجة تطور التقنيات المستخدمة فيها حيث أن منها البسيط ومنها المعقد ، إلا أنها تبقى طرائق مفيدة في دراسة ومتابعة متبقيات المبيدات في البيئة .

أنواع التحليلات المستخدمة في تقدير متبقيات المبيدات

Kinds Of Analysis Used In Pesticides Residue Determination

من أهم التحاليل المستخدمة في هذا المجال ما يأتي:

- **التحليلات الوصفية :** وتهدف إلى معرفة قيم معدل الجريان لكل مركب مفصول ومقارنتها مع قيم معدل

الجريان لمركبات قياسية وذلك لأغراض تشخيصية . حيث تضاف قيمة السريان النسبي إلى الاختبارات الأخرى اللازمة للتشخيص والمتمثلة في :

تقدير الوزن الجزيئي للمركب – تقدير درجة الغليان – تقدير درجة الوميض والتي هي عبارة عن درجة الحرارة التي تبدأ عندها أبخرة المادة الكيميائية بالاشتعال – تقدير الكثافة النوعية – تقدير درجة ذوبان المادة في الماء والمذيبات العضوية – تقدير لزوجة المادة الكيميائية – تقدير الضغط البخاري – تحديد القوام واللون والرائحة وتحديد نوع الشكل البلوري للمادة عند تبلورها – تحديد طول الموجة التي يحصل عندها أقصى امتصاص – دراسة توزيع البروتونات في المركب باستخدام جهاز الرنين النووي المغناطيسي NMR .

2- **التحليلات الكمية :** وفيها يتم تقدير المكونات والتي سبق فصلها وتعريفها تقديرا كميا ، ويتم ذلك بإحدى الطرائق التالية :

آ- يتم قطع البقعة (والتي سبق إظهارها بإحدى الكواشف) مع ورقة الكروماتوغرام الملتصقة بها ، ثم تستخلص بمذيب مناسب ، ثم يتم تقدير الكثافة الضوئية للمركب باستخدام جهاز المطياف الضوئي Spectrophotometer وباستخدام المنحنى القياسي لهذا المركب يمكن تحديد التركيز .

ب- يمكن قياس مساحة البقعة باستخدام بلانيميتر ومن ثم تترجم هذه المساحة إلى تركيز من خلال منحنى قياسي يربط بين مساحة البقع الناتجة من عدة تركيزات متدرجة .

ت- تعامل ورقة الكروماتوغرام بالكليسرين فتصبح شفافة ومنفذة للضوء . تقرأ الكثافة الضوئية للبقعة كما سبق ومن خلال المنحنى القياسي الذي تم إعداده سابقا يمكن معرفة تركيز البقعة .

الأجهزة والتقنيات المستخدمة في تقدير متبقيات المبيدات

Equipment and Techniques Used In Pesticides Residue Determination

ومن أهمها ما يأتي :

أولا) كروماتوغرافيا الأعمدة

Column Chromatography

وفيه يكون الطور الثابت مادة الادمصاص التي تم تعبئة العمود بها وبطريقة منتظمة ومتجانسة ، أما الطور المتحرك فهو مذيب مناسب أو مخلوط من عدة مذيبات تختلف في درجة قطبيتها ويسمى مخلوط الإزاحة Eluting Mixture وتكون المذيبات المستخدمة في هذا النظام إما :

آ – **مذيبات قطبية Polar Solvents :** وتستخدم مع مادة ادمصاص غير قطبية (مثل كبريتات الكالسيوم وسيليكا الكالسيوم وتراب فوللر) لفصل المكونات غير القطبية .

ب- مذيبات غير قطبية Non-polar Solvents : تستخدم مع مادة ادمصاص قطبية مثل اوكسيد الألمنيوم و اوكسيد المغنيسيوم وحامض السليسيك والفحم لفصل المركبات القطبية.

ويتوقف الموضع النسبي لجزيئات مركب ما بالعمود على :

1- تركيز المكون : والذي يجب أن يكون منخفض كي يتسنى انتشار ايوناته في السائل وحتى لا يحدث تداخل بينه وبين المكونات الأخرى .

2- التركيز الطبيعي والكيميائي للمكون : فالمركب الأكثر أيونية أكثر ادمصاصا ، والاسترات أكثر ادمصاصا من الهيدروكربونات وهي (الاسترات) اقل ادمصاصا من الالديهيدات والكيتونات والاخيرات اقل ادمصاصا من كحولاتهما المناظرة .والمركبات الحامضية أو القاعدية أكثر ادمصاصا من الفينولات والهالوجينات ، والهالوجينات والاسترات أكثر من الهيدروكربونات غير المشبعة .

3- التركيب الطبيعي والكيميائي لمادة حشو العمود : فاوكسيد المغنيسيوم قوة ادمصاصه عالية للمركبات غير المشبعة ومنخفضة للمركبات المحتوية على مجاميع هيدروكسلية . والسيليت Cellite قوة ادمصاصه عالية للمركبات المحتوية على مجاميع هيدروكسيل عن المحتوية على روابط زوجية والفحم قوة ادمصاصة عالية للمركبات غير المشبعة أما الفلوريسيل فقوة ادمصاصة عالية للمركبات الاسترية والايثرية .

4- نوع وطبيعة وقطبية المذيب المتحرك والذي لا بد وان يذيب كل جزيئات المكون المراد فصله .

5- سرعة المذيب خلال العمود والتي يجب أن تكون منخفضة بعض الشئ .

6- حجم المذيب المستخدم للإزاحة : إذ كلما زاد كلما زاد ادمصاص المركب الأقوى حيث يحل محل المركب الأضعف ادمصاصا على العمود .

7- درجة الحرارة : حيث يزيد ارتفاعها من سرعة هجرة الجزيئات .

تعبئة العمود Column Packing:

يبلغ طول العمود الشائع (الحد الأدنى) الاستعمال (**30** سم) وقطره (2.2 -2.4 سم) ومزود بصنبور (حنفية) من الأسفل ، ولتعبئة العمود يتبع الآتي :

1- يغسل بالماء والصابون ومن ثم بالأسيتون ثم يجفف .

2- يتم وضع وسادة من الصوف الزجاجي (أو القطن النظيف) داخل العمود فوق الصنبور لمنع تسرب مادة التعبئة إلى الخارج .

3- يتم تعبئة مادة الادمصاص (الشكل94) بإحدى الطرائق التالية :

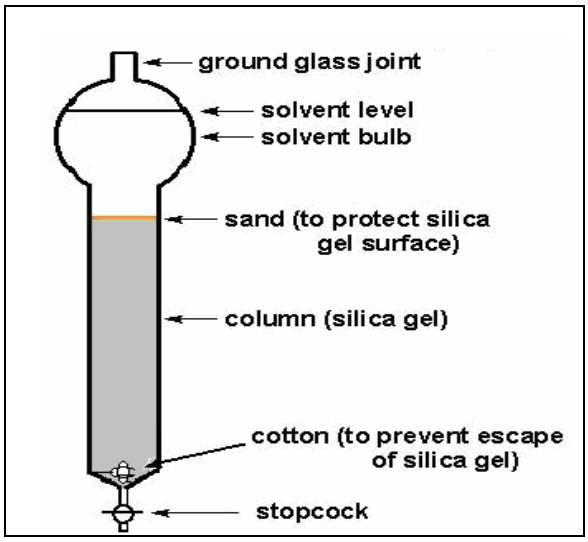
آ- **التعبئة الرطبة Wet Packing**: ويتم بإحدى الطريقتين الآتيتين :

أ-أ- **طريقة Sprinkling** : بعد وضع وسادة الصوف الزجاجي وقفل الصنبور يسكب نظام الفصل المتحرك ويسمح لفقاعات الهواء بالخروج ثم توضع مادة الحشو داخل العمود فتنساب في جزيئات المذيب تدريجيا حتى الارتفاع المطلوب . ثم يتم فتح الصنبور ويسكب المذيب فتترتب حبيبات مادة الادمصاص جيدا (يفضل الهكسان) .

أ-ب- **طريقة Slurry** : وفيها يتم خلط مادة الادمصاص مع المذيب المتحرك المطور فيصبح بشكل محلول سائل ثم يعبا في العمود للارتفاع المطلوب فتنساب بفعل الجاذبية الأرضية ويتم إنزال ما يعلق بالجدران من كتل لمادة الادمصاص بواسطة قضيب زجاجي ، وبعد فترة يتم فتح الصنبور لصرف المذيب .

ب- التعبئة الجافة Dry Packing :

وتصلح هذه الطريقة مع مواد الادمصاص ذات الحبيبات الكبيرة الحجم نسبيا كاوكسيد الألمنيوم ، فيتم إضافتها على دفعات مع النقر على جدران العمود بقطعة من الخشب أو كارتون لانتظام توزيع مادة التعبئة حتى لا تظهر جيوب أو فراغات أو شقوق . أما في حالة مواد الادمصاص ذات أحجام الحبيبات الدقيقة كالتراب ألكفري أو كربونات الكالسيوم فتضاف على دفعات مع الهز فقط . يضاف إلى العمود طبقة من الرمل بسمك 1 سم لزيادة سرعة الفصل .



الشكل (94) عمود الكروماتوغرافي

تهيئة العمود Column Conditioning :

قبل إجراء عملية الفصل يتم تنشيط مواد الادمصاص والتي تؤدي إلى تحسين الصفات السطحية لمادة الادمصاص لتتلاءم وطبيعة المكون أو المكونات المراد فصلها عليها وكما يلي :

1- التنشيط بالتسخين : كما في حالة عمود الالومينا عند حرارة تصل إلى 200 ْم بينما في حالة السيليكا فتنشط بالتسخين لمدى يتراوح بين 180-200 ْم مع تيار بطئ من غاز خامل ، أما أعمدة الفلورسيل فتسخن في مدى يتراوح بين 120-130 ْم في حين أعمدة الفحم تسخن بلطف ثم بشدة ويبرد في مجفف ، ويتم عادة التسخين في فرن .

2- التنشيط بالغسيل بمذيبات خاملة دافئة .

3- التنشيط بالغسيل بمذيبات معاد تنشيطها وإزالة المواد المتداخلة معها .
4- التنشيط بالأحماض والقواعد كما في حالة أعمدة الالومنيا .
5- التنشيط بتغير السطح عن طريق تغطية حبيبات مادة الادمصاص بمعادن أو أحماض دهنية .

وفي كل الأحوال يتم تبليل العمود قبل وضع العينة المستخلصة لفصل مكوناتها حيث يستخدم المذيب المناسب ويسمح بالسريان خلال العمود وقبل نزول آخر قطرة من المذيب المستخدم وقبل انكشاف سطح مادة الادمصاص بالعمود يتم قفل الصنبور لحين وضع العينة المراد فصلها (يفضل أن يكون ارتفاع المذيب **2** ملم على قمة مادة الادمصاص وذلك لمنع حدوث تشققات أو فجوات داخل العمود مما يؤثر على نظام الإزاحة المستخدم) بعدها ينتخب نوع المذيب الذي يستخدم لإزاحة الرواسب من مستخلص المادة التي توضع في العمود الكروماتوغرافي لان هناك قوى جذب أو ادمصاص بين رواسب المادة الكيميائية والسطح القطبي للمادة الصلبة أو الطور الثابت. بعد أن تجمع كميات قليلة من المذيب المزاح مع رواسب المادة الكيميائية من أسفل العمود تبخر للحصول على رواسب المبيد ثم تستخدم أجهزة حساسة لمعرفة نوعها وتقدير كمياتها .

ويقسم التحليل الكروماتوغرافي بالأعمدة إلى عدة أقسام تبعا لقوة وكمية وطريقة إضافة المذاب إلى الطور المتحرك :

1- تحليل قمي Frontal Column Chromatography : عند سكب مخلوط مكون من ثلاث مركبات (م1 ، م2 ، م3) مع كمية كبيرة من المذيب (Elute) دفعة واحدة خلال العمود تنفصل المركبات الثلاثة تبعا لقوة ادمصاص كل منها . فالأقوى يدمص بمادة التعبئة ويتبعه المركب الثاني (الأقل) فالثالث (الأقل) وهكذا .

وعند غسيل العمود بنفس المذيب واستقبال الراشح من العمود على دفعات ، كل دفعة في أنبوبة منفصلة وعلى فترات متماثلة ثم يقاس تركيز كل مركب بكل أنبوبة نحصل على منحنى يسمى Stepwise Diagram حيث نجد أن الحجم الأول يحتوي على المركب (م1) فقط وبصورة نقية ، والحجم الثاني يحتوي على المركب (م2) وبقايا من المركب (م1) والحجم الثالث يحتوي على المركب (م3) وبقايا من المركبين م2 و م1 .

2- تحليل بالإزاحة Elution Column Chromatography : وفيه تستخدم مذيبات خاملة حيث تتنافس مع قوة الادمصاص في إزاحة المركب حيث يعمل نظام إزاحة متدرج ، ومن خلال الفصل بمذيب يذيب المكون (م1) جيدا ثم يستقبل هذا المترشح في وعاء (ف1) نجد انه يحتوي على المركب م1 فقط وهكذا باستخدام مذيب آخر يناسب المركب الثاني فقط وأخر يناسب المركب الثالث .

3- التحليل بالإحلال Displacement Chromatography : وفيه يكون المذيب فعالا حيث يتنافس بدون حد فاصل مما يؤدي إلى تداخل المواد المراد فصلها في منطقة مختلفة وهو ما يعيب هذه الطريقة . ولهذا النوع من الإحلال صورتين :

أ) **إحلال حامل Carrier Displacement**: وفيه تستخدم مادة ادمصاص لها قوة ادمصاص وسطية تعمل على وجود فواصل فتبتعد الطبقات عن بعضها فيسهل فصل كل طبقة (مركب) على حدة .

ب) **إحلال تدريجي** Gradual Displacement: يستخدم لتقليل التذييل في الفصل بالإزاحة حيث تزداد قوة المذيب المزيح تدريجيا بزيادة الكمية المضافة مما يؤدي لظهور الطبقات وكل منها في صورة منضغطة ، أي بدلا من الإضافة في خطوة واحدة كما سبق تتم بإضافة تدريجية مستمرة من المذيب المزيح .

بعض أعمدة الكروماتوغرافي الشائعة
Some Common Chromatography Columns:

1- عمود الالومنيا Aluminum Column :يتكون من 92% اوكسيد الألمنيوم و1% اوكسيد الصوديوم و0.1% اوكسيد ألحديديك و0.1% اوكسيد التيتانيوم (TiO2) . عند تعبئته يضاف فوق الصوف الزجاجي طبقة من كبريتات الصوديوم اللامائية . تنشط الالومنيا قبل تعبئيها عند درجة حرارة 455-528 ْم .

2- عمود الفحم Charcoal Column: يتكون من فحم سكري أو عظمي . ينقى الفحم المطحون بحجم (300 مش) ويخلط في وعاء ألمنيوم مع حامض الهيدروكلوريك ليكون عجينة ، حيث يدفأ بلطف أثناء إضافة الحامض ثم يسخن حتى يزال الحامض ويغسل بالماء المقطر عدة مرات من خلال قمع بخنر ثم يجفف ويحرق في معزل عن الهواء .

3- عمود السيليكا Silica Column: من أمثلتها السيليكا جيل باحجامها المختلفة و حامض السيليسيك.
4- عمود السيليت ألحامضي Acidic Cellite Column : يتم تعبئة العمود بمادة السيليت 545 بعد طحنها جيدا في هاون مع حامض الكبريتيك الداخن (30 مل حامض / 10غم سيليت) ثم بحامض النتريك المركز (30 مل حامض / 10غم سيليت) ويستخدم معه للتبليل والإزاحة رابع كلوريد الكربون .
5- عمود اوكسيد المغنيسيوم والسيليت Magnesium Oxide and Cellite Column يتم تعبئة العمود بخليط متساو من المادتين ، ويستخدم معه للتبليل والإزاحة البترواليم أيثر.
6- عمود البنتونايت Bentonite Column: وهي مواد ادمصاص بعضها سيليكاتي وبعضها يحتوي على ايون الصوديوم والكالسيوم أو البوتاسيوم والمنغنيز والتالك. ويستخدم معها البيريدين المائي لفصل صبغات الازو المكبرتة .
7- عمود التراب ألكفري Al-kufri Soil Column: وهي مواد ادمصاص طبيعية مثل , Filler Cel . Hyphlo Super Cel , Dicalt and Speed Plus
8- عمود الفلوراسيل Flouracil Column: يعبا العمود بمادة الفلورسيل وينشط على درجة حرارة 120- 130 ْم لمدة ست ساعات . ويستخدم البترواليم أيثر لتبليل العمود ويستخدم للإزاحة ثلاث محاليل تضاف بالتعاقب هي:
آ- داي ايثيل أيثر مع كحول الايثانول مع البترواليم أيثر بنسبة (6: 2 : 92) على التوالي.
ب- 15% داي ايثيل أيثر في البترواليم أيثر .
ت- **50%** داي ايثيل أيثر في البترواليم أيثر .
ويستقبل المترشح لكل من هذه المحاليل الثلاثة على انفراد .

ثانيا) كروماتوغرافيا الورقة

Paper chromatography

وفيه يكون الطور الثابت ورق سليلوز نقي ، ولهذا الورق ثلاث أنواع تبعا لمعدل سرعة الجريان Rate of flow(Rf):
- ورق بطئ : مثل ورق واتمان رقم 20 .
- ورق متوسط : مثل ورق واتمان رقم 1 و واتمان رقم 3m.
- ورق سريع : مثل ورق واتمان رقم 15 و ورق واتمان رقم 4 .

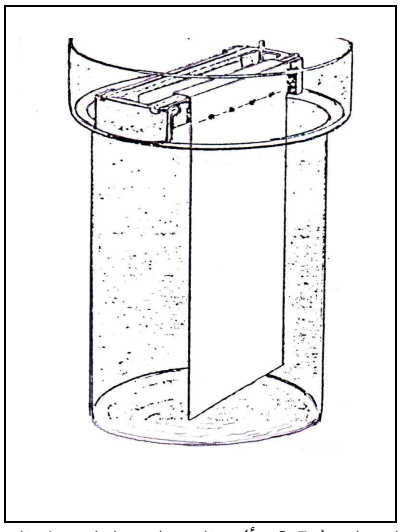
وقد يعامل الوسط الثابت بمعاملات خاصة بإمرار الورق في مذيب معين كالسيلكون فيغطي سطح الورقة فتصبح طبقة السيلكون هي الوسط الثابت ، ثم تجفف بعد معاملتها وتكون وظيفة هذه الطبقة هو تأخير حركة المناطق على الورقة ، وبذلك يصبح الورق (ليبوفيلي) مما يستدعي أن يكون الطور المتحرك (هيدروفيلي) قطبي .
أما الطور المتحرك فانه يتحرك على الورقة بالخاصية الشعرية عبر الأنابيب الشعرية بالورقة والتي يتوقف على كثافتها معدل السريان . ويستخدم الطور المتحرك العالي القطبية مع المركبات العالية القطبية والعكس صحيح . وتختلف المذيبات في درجة قطبيتها حيث تتدرج كما يلي :
Water (10.2) > Dimethyl Sulfoxide > Dimethyl Formamide > Acetonitrile > 2-methoxy Ethanol > Pyridine > Methanol > Acetone > 1.4 Dioxane > Ethyl acetate > Ethanol Absolute > Chloroform > Tetrahydro Furan > Propanol > 1.2 Dichloro Ethane > Octan-1-ol > Dichloromethane > Diethyl Ether > Benzene > Methyl-tetra – butylether > Toluene > Carbon Tetrachloride > 1- chlorobutane > Cyclohexane > 2.24 Trimethylpentane > Petroleum ether > Hexane > Heptane (0.1)

طرائق الفصل Separation Methods:
1- الطريقة النازلة Descending Development Technique : وفيها يحدد خط البداية على الورقة وبما لا يقل عن 3-4 سم من حافة الورقة ، ثم ينقط عليه مكونات العينة المراد فصلها بحيث تكون المسافة بين نقطة وأخرى 3-5 سم (أو توضع مكونات العينة على الخط بشكل شريط إذا كان الغرض هو التنقية)

ويتم ذلك باستخدام Microliter Pipette أو سرنجة دقيقة . يتم بعد ذلك تجفيف سائل العينة .

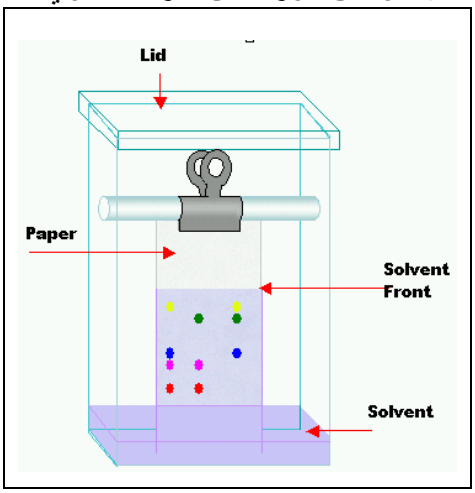
يغمس طرف الورقة القريب من خط البداية في إناء المذيب Trough Tank (المثبت بأعلى الكابينة) والذي يحتوي على النظام المتحرك في وضع أفقي تماما ، على أن تكون المنطقة المنغمسة في المذيب بعيدة عن خط البداية حتى لا يلامس المذيب نقطة البداية . تقفل الكابينة جيدا وبعد فترة مناسبة ووصول النظام المتحرك الهابط لأسفل قرب خط النهاية Front line ترفع الورقة من الكابينة ثم تجفف بالهواء (الشكل95) . بعد ذلك يتم إظهار البقع برشها بالمظهر بواسطة مرشة Atomizer ومن ثم يتم حساب قيمة معدل السريان كما يلي :

$$\text{معدل الجريان} = \frac{\text{المسافة التي قطعتها البقعة من خط البداية حتى مركز البقعة}}{\text{المسافة التي قطعها المذيب (من خط البداية)}}$$



الشكل (95–أ): الفصل بالطريقة النازلة

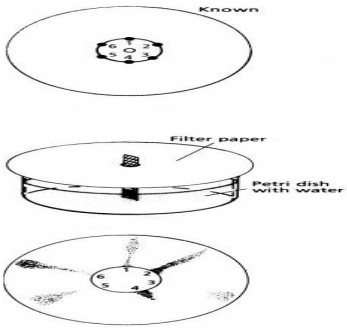
2– الطريقة الصاعدة Ascending Development Technique : تتم نفس الطريقة السابقة عدا أن الطور المتحرك يكون في أسفل الكابينة وتعلق الورقة من طرفها العلوي بقمة الكابينة (الشكل 95–ب)



الشكل (95 –ب) الطريقة الصاعدة

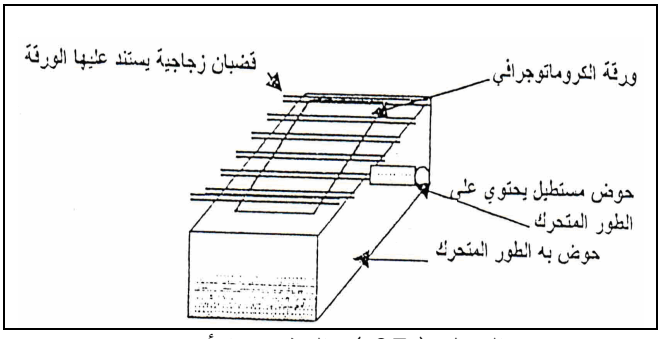
3– **الطريقة المركزية الشعاعية Radial Development Technique :** وفيها تكون ورقة الكروماتوغراقي دائرية ويتم التنقيط في مركزها . يوضع الطور المتحرك في طبق بتري وتوضع الورقة فوق الطبق ويربط مركز الورقة بالطور المتحرك بخيط رفيع أو شريط من الورق حيث ينتقل الطور المتحرك عن طريق الخاصية الشعرية خلال الخيط أو الشريط إلى مركز البقعة حيث ينتشر بعد ذلك دائريا في جميع الاتجاهات في شكل دوائر منفصلة عن بعضها ، كل منها يعبر عن إحدى المكونات

المفصول بها (الشكل 96) .



الشكل (96): الفصل المركزي الشعاعي

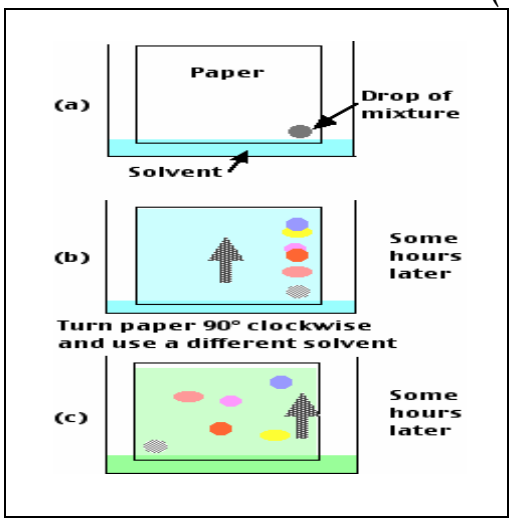
4- الفصل الأفقي Horizontal Development Technique : وفيه يتم وضع ورقة الكروماتوغرافي التي تم تنقيطها على قضبان زجاجية في وضع أفقي على حافة إطار داخلي لكابينة الكروماتوغرافي ، ويغمس طرفها القريب من خط البداية في الوعاء الحاوي على النظام المتحرك . كما يوضع لوحين من الزجاج أعلى وأسفل الورقة وهذه تفيد في فصل المواد المتطايرة ، وكذلك الفصل على درجات حرارة مختلفة (الشكل 97).



الشكل (97): التطوير الأفقي .

5- الفصل المتعدد Multiple Development Technique : وفيه تجري عدة عمليات فصل على نفس الورقة وعلى نفس الاتجاه وبنفس الطور المتحرك أو باستخدام طور آخر للحصول على اكبر فصل ممكن حيث تزيد مسافة الفصل بين المركبات .

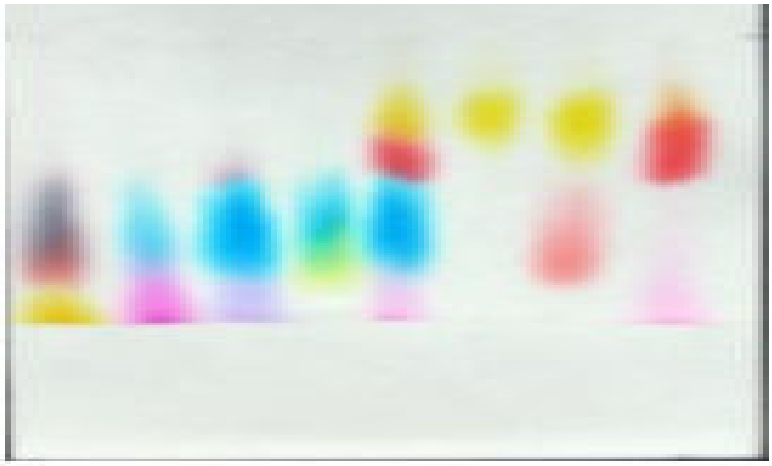
6- الفصل في اتجاهين Two - Dimensional Chromatography : وفيه يتم الفصل بإحدى الطرائق السابقة وبتنقيط عينة واحدة فقط في إحدى أركان الورقة ، وبعد تجفيف الورقة يتم الفصل الثاني باستخدام نفس الطور المتحرك أو طور آخر وذلك بتحريك الورقة 90˚ مما يجعل اتجاه الفصل الثاني متعامد مع اتجاه الفصل الأول . وهذا يفيد في زيادة كفاءة الفصل خاصة المواد المتقاربة في قيم معدل الجريان النسبي . الشكل (98) .



الشكل (98): الفصل باتجاهين متعامدين .

إظهار البقع Spots Detection:

ويكون هدف الإظهار هو تحديد أماكن المواد المفصولة سابقا باستخدام كواشف كيميائية أو الأشعة فوق البنفسجية بطول موجي معين أو بتثبيط إنزيمات معينة ، ليتسنى إجراء القياسات(الشكل 99).



الشكل (99) إظهار البقع على ورقة الكروماتوغرام

وتتنوع طرائق الإظهار كما يلي :

1- طرائق إظهار كيميائية Chemical Detection Methods: بعد تجفيف البقع يتم إظهار البقع من خلال معاملات كيميائية تعتمد على تفاعل الكاشف مع محتوى البقعة المفصولة فيعطي معقد معين ذو لون مميز أو ضوءً متوهجا . وتتم المعاملة بإحدى الطرائق التالية :

- الغمر : وذلك بغمر الكروماتوغرافي في محلول المواد المظهرة .
- الرش: وفيها يتم رش المظهر على ورق الكروماتوغرافي بالشكل رذاذ باستخدام رشاشة زجاجية خاصة glass continuous atomizer .
- إضافة المظهر للطور المتحرك : وذلك بخلط الكاشف مع الطور المتحرك مما يجعل البقع أثناء حركتها مرئية .

ويمكن استخدام اليود من خلال وضع قطعة صلبة من اليود مع ورق الكروماتوغرام في وعاء مغلق حيث يتسامى اليود ويظهر البقع.

2- طرائق إظهار طبيعية Physical Detection Methods : هناك الكثير من المركبات العضوية تمتص الأشعة فوق البنفسجية عند مدى بين 260- 240 مليمايكرون فتظهر كبقعة مظلمة يمكن تحديدها بقلم رصاص أو ترش البقع بمحلول الفلورسيل أو محلول 2- 5 داي فينيل اوكسازول ثم تجفف مما يجعل البقعة تظهر بشكل أكثر وضوحا تحت أشعة UV . كما أن بعض المواد تتألق عند الطول ألموجي 360 مليميكرون للأشعةUV .

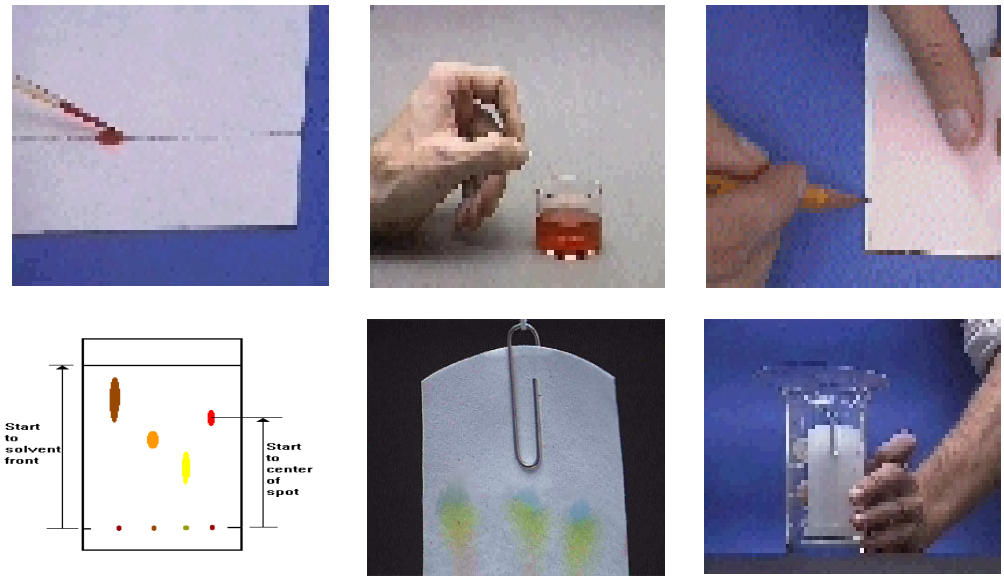
3- طرائق إظهار بالمركبات المشعة Radio Active Compounds : حيث يمكن تحديد أماكن البقع إشعاعيا باستخدام جهاز Auto Radiography.

4- طرائق إظهار حيوية Biological Detection Methods : وتبنى فكرتها على أساس تثبيط إنزيمات معينة حيث ترش ورقة الكروماتوغرام بعد تجفيفه بمستخلص الإنزيم ومادة تفاعله الأساسية ثم ترش بكاشف يتفاعل إما مع مادة تفاعل الإنزيم والتي لم يحللها لتثبيطه أو يتفاعل مع خلفية الكروماتوغرام (ورقة الكروماتوغرافي التي تم الفصل عليها) حيث توجد جزيئات الإنزيم غير المثبطة ، كما يحدث مع إنزيم الكولين استريز وجزيئات السموم الفسفورية والكارباميتية والتي تثبط الإنزيم . كما في حالة استعمال ورق ازرق البروموثيمول كمادة مظهرة حيث يسبب ظهور مواقع التثبيط على الكروماتوغرام باللون الأزرق أما الخلفية فتظهر صفراء نتيجة لعدم تثبيط الإنزيم بها وتفاعلها مع الكاشف .

بعد إظهار البقع في أي من الطرائق السابقة يتم ما يلي :

- تحدد البقع بقلم الرصاص .
- يرسم خريطة للألوان القياسية للمساعدة في تحديد الألوان .

- يتم قياس معدل الجريان Rf أو قيم (Rf x 100).
- يصور الكروماتوغرام لأغراض التوثيق .



الشكل (100) مراحل الفصل بطريقة الكروماتوغرافي الورقي

ثالثا) كروماتوغـــــرافي الصفائـــح الرقيقـــــة
Thin-Layer Chromatography (TLC)

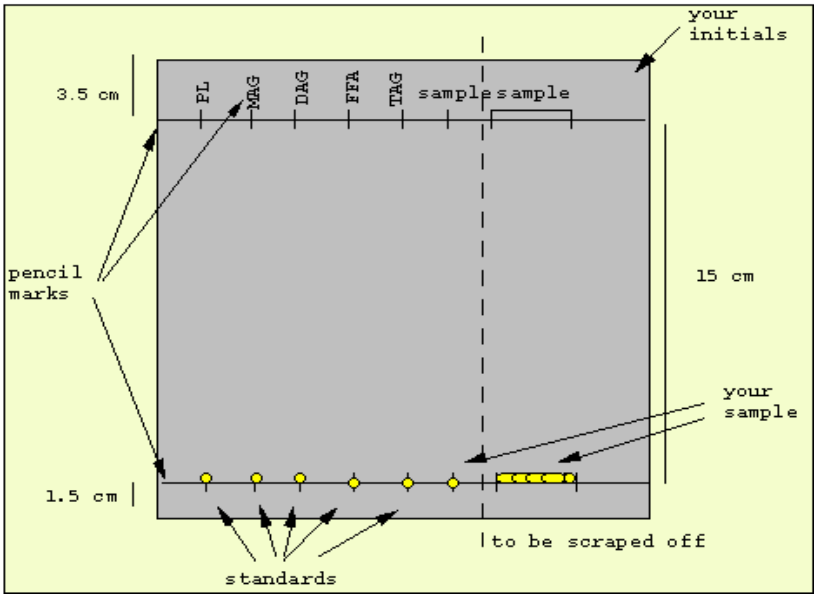
وتكون هذه الصفائح إما جاهزة وعندها يوضع على العبوة نوعية مادة الادمصاص وسمكها (سيليكا جيل أو اوكسيد الألمنيوم أو السليلوز أو التربة الدياتومية أو سيليكات المغنيسيوم) ، أو يتم فرش الطبقة الرقيقة بسمك معين وتحسب كمية المادة المدمصة لكل شريحة من :

كمية مادة الادمصاص/لوح=سمك الطبقة(ملم) x طول اللوح (ملم) x عرض اللوح(ملم)= سم^3

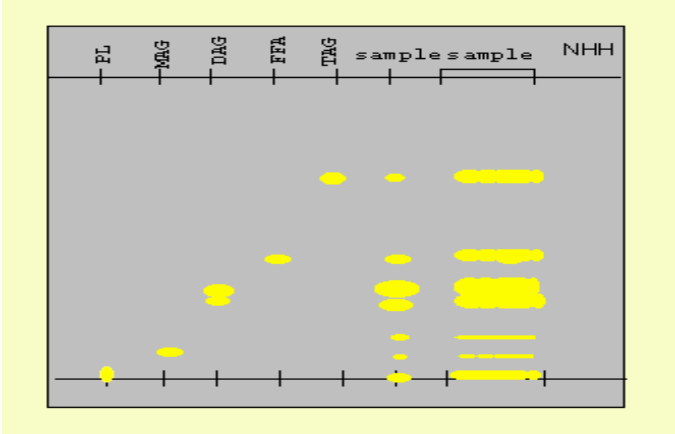
تخلط هذه الكمية مع ضعف حجمها ماء مقطر وترج لمدة ثلاث دقائق وتعجن ثم تترك لثلاث دقائق أخرى لكي تخرج فقاعات الهواء . يتم فرش المادة على لوح زجاجي نظيف (أو لوح ألمنيوم) بواسطة جهاز Thin Layer Roler على سمك 0.25 أو 0.5 أو 0.75 أو 1.0 ملم وقد يضاف للعجينـــة نـــسبة 5% كبريتـــات الكالسيوم بهدف تحسين خواص وشدة تماسك الطبقة على اللوح .بعد ذلك يتم تجفيف الألواح في فـــرن علـــى درجة حرارة 100 ْم لمدة نصف ساعة ، ثم تحفظ بعد ذلك في مجفف يحتوي على كلوريد الكالسيوم .

ولاستخدام الصفيحة في الفصل تتم عملية تنقيط مخلوط مكونات العينة المراد فصل مكوناتها على إحـــدى جوانب اللوح وعلى بعد 1.5-2 سم من حافته ، حيث يتم التنقيط على خط وهمي يسمى خط البداية بواســـطة أنبوبة شعرية ، كما يتم معها تنقيط المركبات القياسية في حالة توقع نوعية المكونات المكونة للخليط .الشكل (101).

وتجري عملية الفصل بوضع النظام المتحرك في كابينة الفصل Jar وتغطيته قبل وضع الألواح ، يتم بعد ذلك وضع الألواح وقفل الكابينة ثم تترك لفترة حتى يرتفع النظام لأعلى مسافة مناسبة . بعد ذلك ترفع الألواح وتجفف مع تعليم خط النهاية Front line الشكل (102)، أما عملية الإظهار فتتم برش اللوح بإحدى أنـــواع الكواشف المناسبة لنوع المكون المراد فصله(جدول 51).



الشكل (101) أماكن تنقيط العينات على لوحة **TLC**



الشكل (102) الفصل على TLC

الجدول (51) نماذج مختلفة للكواشف المظهرة للألوان في التحليل الكروماتوغرافي

المجموعة	الجوهر الكشاف
هيدروكاربونات عضوية محتوية على الكلور	1- محلول 1% نترات فضة للرش ويحضر بإذابة 0.1غم في 1 مل ماء مقطر ثم يضاف إليه 20مل من محلول2- فينوكسي ايثانول ثم يخفف حتى100 مل بالأسيتون ثم يضاف إليه قطرة من هيبوا وكسيد الهيدروجين ويحفظ بعيدا عن الضوء ولا يجب استخدامه بعد 5 أيام 2- الرش بمحلول Chromotropic acid
هيدروكربونات عضوية محتوية على الفسفور	1- محلول 2% p-nitro benzyl pyridine في الأسيتون ، محلول 10% tetra ethylene pent amine في الأسيتون . حيث يتم رش الكروماتوغرام بالمحلول الأول ثم يوضع في الفرن على درجة حرارة 110 ْم لمدة 10 دقائق ثم يخرج ويرش بغزارة بالمحلول الثاني فتظهر البقع بلون بنفسجي مزرق على خلفية بيضاء بالكروماتوغرام.

	2- الرش بمحلول Bromine ثم بمحلول نترات الفضة . 3- الرش بمحلول مولبيدات الامونيوم ثم محلول حامض البيركلوريك. 4- الرش بمحلول Rhoda mine B
هيدروكربونات عضوية محتوية على فسفور وكبريت	1- يرش بمحلول حامض ألستريك (5غم حامض ألستريك في 5 مل ماء ثم يكمل الحجم حتى100 مل أسيتون) فيتحول لون الكروماتوغرام إلى الأزرق ، ثم يرش بمحلول نترات الفضة (5غم في 25 مل ماء مقطر ثم يخفف حتى 100 مل بالأسيتون ويحفظ بعيدا عن الضوء) فيتحول للبنفسجي المزرق . يرش الكروماتوغرام بعد ذلك بمحلول تترااثيلين بنتامين في الأسيتون فتظهر البقع بلون ازرق والخلفية صفراء أو خضراء مزرقة . 2- يرش بمحلول 1% تترابروموفينول فيثالين المخفف بالأسيتون فيتحول لون الكروماتوغرام للون الأزرق . ثم يرش بعد ذلك وبغزارة في المرة الأولى ثم يرش خفيفا في المرة الثانية بواسطة محلول نترات الفضة 5% (5غم نترات الفضة في 25مل ماء مقطر ثم تخفف إلى 100 مل بالأسيتون) فيتحول للون bullish purple وقبل ظهور البقع وبعد دقيقتين يرش رش متوسط بحامض ألستريك (5غم حامض في 5 مل ماء ثم يخفف إلى 100مل بالأسيتون) فتظهر البقع بلون ازرق أو بنفسجي مزرق تبعا لنوعية المكون وتتحول الخلفية إلى اللون الأصفر . وتحدد البقع بسرعة قبل تحول الخلفية إلى اللون الأزرق المخضر والذي يتداخل مع البقعة . 3- الرش بمحلول 1، 2 داي كلورو-4، 5 -داي سيانو بنزوكينون . 4- الرش بمحلول 4- بيكولين ثم بمحلول بارا-بتروبترين. 5- الرش بمحلول نترات الفضة ثم بمحلول البلاتينات .
الفينولات	محلول كلوريد الحديديك
أحماض امينية	محلول Ninhydrine
سكريات امينية	محلول نترات الفضة وهيدروكسيد الامونيوم
هيدروكربونات عضوية كربامايتية ومشتقات اليوريا	1- يرش كروماتوغرام السيليكاجيل بمحلول 50% حامض الكبريتيك ثم تسخن لدرجة 110 ْم لمدة ربع ساعة ثم يبرد ويرش بمحلول النتروز (1غم نترات صوديوم + 20مل حامض الهيدروكلوريك 0.2ع حيث يخلطا معا قبل الرش مباشرة) ثم محلول 1% 1-نافثول فتظهر البقع بلون البنفسجي المزرق . 2- الرش بمحلول برومين ثم الفلورسين . 3- الرش بمحلول الرودامين ثم التعريض للأشعة فوق البنفسجية .

هيدروكربونات عضوية كربامايتية ومشتقات اوكسجينية	1- يرش كروماتوغرام السيليكاجيل بمحلول 0.2غم من 2،6-داي بروكينون كلورامايد في 20 مل كلورفورم ثم يسخن على 110 ْم لمدة ربع ساعة ثم يرش بمحلول منظم (0.1عياري بورات صوديوم في الماء المقطر) . 2- الرش بمحلول نترات الفضة ثم محلول 1- نافثول . 3- الرش بمحلول فانيلين ثم محلول حامض الكبريتيك . 4- الرش بمحلول بارا-داي ميثيل امينو بنزالديهيد .
حامض الكلوروفينوكسي ومشتقاته الميثيلينيه.	ترش ألواح الألمنيوم والمطورة بالهكسان والاسيتونتريل بمحلول نترات الفضة(0.1غم نترات فضة في 1مل ماء مقطر ثم 20مل من فينوكسي ايثانول وخفف بالأسيتون حتى 200 مل مع قطرة فوق اوكسيد الهيدروجين) ثم يعرض للأشعة فوق البنفسجية فتظهر بقع بنية .
تراي ارينات	1- عملية كلورة ثم الرش بالتلويدين ثم ايوديد البوتاسيوم ونترات الفضة . 2- استخدام Brilliant green والبرومين .
مركبات داي نيتروفينول	1- الرش بمحلول كلوريد القصديروز ثم بارا-داي ميثيل امينو بنزالدهايد . 2- الرش بهيدروكسيد البوتاسيوم ثم التعريض للأشعة فوق البنفسجية .
اليوراسيل	استخدام Brilliant green والبرومين .
الداي ثيكرباميت	1- الرش بمحلول كلوريد النحاس ثم الهيدروكسيل أمين . 2- الرش بمحلول الصوديوم أزايد .
كربوهيدرات	محلول Anisialdehyde في حامض ألخليك أو حامض الكبريتيك .
استيرويدات و ا. الكليكوزيدية	محلول ثالث كلوريد الانتيمون في الكلوروفورم
الديهيدات وكيتونات	محلول 2-4 داي نيتروفينيل هيدرازين .
قلويات وقواعد	الجوهر الكشاف الخاص بتفاعل Dragendroff
امينوفوسفوتيدات	محلول نترات الفضة وهيدروكسيد الامونيوم
لبيدات وفيتامين A	بروموكريزول البنفسجي
أحماض	بروموكريزول الاخضر

أما إذا كان مطلوب تنقية اكبر قدر ممكن من العينة فيتم وضع المركب في صورة حزمة وبعد الفصل يتم إظهار شريط راسي من اللوح ولا يتم إظهار اللوح كله وذلك لغرض معرفة أماكن المكونات المراد تنقيتها حيث تقشط هذه المسافات بعد ذلك وتجمع في أنابيب اختبار حيث يتم إذابتها في المذيب المناسب لاستكمال باقي عمليات التحليل . يتم توثيق الكروماتوغرام بطرائق مختلفة منها التصوير الفوتوغرافي والذي يعتبر من الطرائق المفضلة في ذلك . كما يتم حساب قيم الجريان النسبي لكل بقعة . (الجدول رقم 52) .

رابعا) كروماتوغرافي الطبقة الرقيقة ذات البعدين

:Two -Dimensional Thin Layer Chromatography

يتم فيها الفصل بنفس الطريقة التي سبق ذكرها في حالة الكروماتوغرافي الورقي ذي البعدين .

خامسا) كروماتوغرافي الطبقة الرقيقة ذات الطور المنعكس

Reverse-phase TLC

وفيها يكون الطور الثابت غير قطبي (غير محب للماء Hydrophobic) فيما يكون النظام المتحرك قطبي (محب للماء Hydrophilic) كالماء أو الكحولات أو مخاليط منها , كما يفضل معاملة الألواح قبل عملية الفصل بزيت معدني أو سليكون (غير قطبي) أو حامض السيليسيك Silicic Acid.

سادسا) كروماتوغرافي الطبقة الرقيقة بالإنزيم المثبط

TLC-Enzyme Inhibition

وتستخدم لكشف وتقدير المركبات ذات القدرة على تثبيط النشاط الإنزيمي مثل المبيدات الفسفورية والكارباماتية العضوية . حيث تحول المشتقات الكبريتية (p=s) إلى مشتقات اوكسيجينية (p=o) قبل تتبعها إنزيميا وذلك عن طريق معاملتها ببخار أو ماء البرومين أو N-bromosuccinimide مع مراعاة إزالة البرومين الزائد قبل رش الألواح بمحلول الإنزيم ، كما تقوم الأشعة فوق البنفسجية بأكسدة المشتقات الكبريتية إلى اوكسجينية ، أما الإنزيمات (الاستريز)التي تستخدم في هذه الطريقة فيتم الحصول عليها من كبد الأغنام والخنازير والبقر والقرود والفئران وبلازما دم الإنسان ومصل دم الحصان وكذلك رؤوس الذباب والنمل تعد من المصادر الجيدة للإنزيم . كما تعد استريزات الكبد متاحة تجاريا .

ولتحضير المستخلص الإنزيمي يمزج (50 غم) من الكبد مع (180 مل) ماء مقطر بارد أو محلول منظم للنيكوتيناميد (pH8.3) لمدة دقيقتان ثم يجري طرده مركزيا على سرعة 2000 دورة لكل دقيقة لمدة 5 دقائق عند درجة حرارة 4 ْم . يحفظ المستخلص الرائق في أنابيب اختبار في المجمدة . قبل الاستعمال يخفف المستخلص بمحلول منظم (Tris) بمعدل 1 جزئ من المستخلص : 8 جزئ محلول منظم . بعد إجراء عملية الفصل للمركبات على الألواح يتم رش محلول الإنزيم بلطف على اللوح كله وبدرجة تكفي لتبليله دون حدوث سيلان لمحلول الرش من على اللوح . بعد ذلك تحفظ الألواح أفقيا حتى تجف في المختبر ثم يتم إظهار البقع برش اللوح بأحد المواد المظهرة للون مثل (1–نافثيل اسيتات) أو (برومو اندوكسيل اسيتات) أو (اندوفينيل اسيتات) والمذابة في الميثانول أو الايثانول أو الأسيتون ويمكن تخفيف هذه المحاليل بمحلول منظم بارد . كما يمكن رش مادة الاسيتيل كولين كمادة تفاعل لإنزيم الكولين استيريز قبل رش الإنزيم والتي يقوم الإنزيم بتحليلها إلى قاعدة الكولين وحامض ألخليك وعند استعمال دليل الحامضية ازرق البروموفينول كمادة مظهرة فان البقع تظهر بلون ازرق . وبمجرد ظهور البقع يتم رش الألواح المعاملة بخلات الاندوكسيل بالبرومين وذلك لإيقاف نشاط الإنزيم ، وبعد إيقاف التفاعل يمكن تغطية اللوح بلوح زجاجي وتحكم حوافه باللصق لحفظ لوح الكروماتوغرام .

الجدول (52): يوضح قيم معدل الجريان (Rf x 100) للسموم على الفلورسيل بعدة أنظمة مختلفة .

المركب المفصول	أسيتون تولولين 9:1	تولولين	داي ايثيل أيثر:هكسان 85 : 15	داي ايثيل أيثر:هكسان 15 : 85	هكسان
Hexachorobenzene	90	90	80	76	70
Aldrin	90	90	77	71	61
Chlordane	90	90	69.64.57	69.48.22	2028.37.45
DDT	88	87	80	69	51
Isobenan:I1chloro-2,2 bis(4-ch.ph)	90	90	78	71	48
Ethylene	89	88	78	69	48
Quintozene	89	87	82	68	43
DDT	88	87	67	58	40
&-BHC	86	85	68	61	35
Y-BHC	87	86	61	51	26
TDE	86	83	63	46	24
Trifluralin	88	88	76	74	19
Penta chlorophenyl acetate	87	80	65	55	19
Benfluralin	90	83	74	63	12
Bromophos-ethyl	84	83	64	57	13
Dichlofenthion	89	78	65	57	7
Dursban	89	77	65	55	3
Fenporop butyl	87	74	60	50	3
4,4dichloropenzophenone	87	63	58	47	2
Endrin	85	74	57	39	9
Dielderin	85	75	53	39	7

2	33	50	79	89	Ethion
4	32(50)	48(60)	63	87	Dicofol
4	34	48	62	84	Fenopropl
2	31	50	57	86	Fenoprop methyl
2	31	50	57	86	2,4,5-n-butyl
صفر	30	50	61	88	Dinocap
صفر	32	50	52	87	2,4,5-T-isobutyl
صفر	32	50	53	87	2,4,5-T isopropyl
2	30	47	65	87	Tetradifon
صفر	28	46	57	86	Bromoxynil octanoate
صفر	27	45	49	87	2,4,5-n-propyl
2	26	43	78	85	Nitrofen
صفر	26	41	42	84	N,N-Dimethyl-p-phenylazoaniline
صفر	25	41	43	86	2,4,5-T ethyl
صفر	23	44	51	83	2,4-D sec-butyl
4	23	38	51	85	Parathion
صفر	21	39	43	86	2,4-D isobutyl
2	21	25	45	73	Dicloran
صفر	20	37	74	84	2,4-D n-butyl
صفر	19	38	46	84	2,4-D isopropyl
1	18	33	43	82	2,4,5-T-methyl
صفر	17	31	43	82	2,4-Di ethyl
1	16	28	65	75	Phenothiazine
4	18	27	37	59	2,4-Dichlorophenol
4	14	28	80	84	&-BHC

2	14	28	30	84	Diazinon
صفر	13	21	32	79	2,4-Dmethy
صفر	11	23	26	83	2,4,5-T butoxy ethyl
2	11	23	29	63	A-Naphthol
4	7	13	42	84	3,4-Dichloroaniline
صفر	7	22	23	65	Mercapto diethyl
3	8	17	32	86	Dioxathion
2	5	14	22	79	Malathion
صفر	4	13	14	84	2,4-D butoxyethyl
صفر	صفر	12	27	80	Folper
صفر	4	10	24	68	p-phenylazoaniline
2	3	4	13	86	Trichlorophenol
صفر	صفر	6	13	70	Captan
صفر	2	5	11	68	Linuron
صفر	صفر	صفر	13	81	Dithianon
صفر	صفر	3	10	73	Imidan
صفر	1(11)	4(24)	11(30)	(64)	Carbaryl
1	4	6	10	59	Ametryne
صفر	2	3	8	52	2,4-Dichlorophenoxy ethanol
صفر	صفر	5	6	60	Propazine
صفر	صفر	4	5	73	Azinphos-ethyl
صفر	صفر	2	4	68	Azinphos-methyl
صفر	2	4	5	60	Atrazine
صفر	2	5	8	45	Thiram
صفر	صفر	1	8	45	Dazomet
صفر	صفر	صفر	1	43	Simazine

صفر	2	3	3	41	Cyolane
1	3	4	5	35	4-Nitrophenol
صفر	صفر	صفر	صفر	41	Crotoxyphos
صفر	صفر	1	3	39	Demeton-methyl
صفر	صفر	صفر	صفر	41	Diuron
صفر	صفر	صفر	صفر	41	Bromacil
صفر	صفر	صفر	صفر	35	Monuron
صفر	صفر	2	3	33	Fluometuron
صفر	صفر	صفر	6	25	Methomyl
صفر	صفر	صفر	3	25	Fenuron
صفر	صفر	صفر	صفر	25	Haloxon
صفر	صفر	5	6	14	Coumaphos
صفر	صفر	صفر	2	17	Dimethoate
صفر	صفر	صفر	صفر	11	Thiabendazole
صفر	صفر	صفر	صفر	11	Warfarin
صفر	صفر	صفر	صفر	7	Trichlorofon
صفر	صفر	صفر	صفر	7	Pentachlorophenol
صفر	صفر	صفر	صفر	صفر	Amitrole

أهم الكواشف المستخدمة في إظهار السموم Poison Reagent

1- المبيدات الكلورينية العضوية Chlorinated Pesticides: إن أهم الكواشف المستخدمة في إظهارها نترات الفضة والتي تحضر من إذابة 1.7غم من نترات الفضة في 20 مل ماء ثم يضاف 10 مل من مركب (2-فينوكسي ايثانول) ثم يخفف إلى 190 مل بالأسيتون . وقبل الرش به يضاف 1 مل هيدروكسيد الامونيوم المركز الى19 مل من نترات الفضة كمحلول قياسي . يتم رش الألواح بكثافة بمحلول نترات الفضة ثم يجفف في الهواء لعشرة دقائق ثم يعرض للأشعة فوق البنفسجية لمدة 3-5 دقائق وعند زيادة الرطوبة في المختبر يسخن في فرن على درجة حرارة 110 ْم لمدة خمسة دقائق وتعاد عملية الرش إذا لم تظهر البقع بشكل واضح ثم تعرض للأشعة فوق البنفسجية لمدة 2-3 دقائق . ومن الكواشف الأخرى التي يمكن استخدامها البرولين والفلورسين والبروموفينول بلو مع محلول نترات الفضة ، كما يمكن استخدام Rhodamine-B ثم التعريض للضوء فوق البنفسجي .

2- المبيدات الفسفورية العضوية Organophosphorus Pesticides: يمكن استخدام نترات الفضة مع ازرق البروفينول أو مع تترابروموفينول فثالين ايثيل استر ككاشف .كما يمكن استخدام محلول 2% بارا-

نيتروبنزين بيريدين في الأسيتون ككاشف ثم يعرض اللوح لدرجة حرارة 110 ْم لمدة 10 دقائق ، ثم يـــرش اللوح بمحلول 10% تترايثيلين بنتامين في الأسيتون بغزارة حيث تظهر بقع المركب بلون ازرق بنفسجي .

أما المبيدات الفسفورية الحاوية على الكبريت فيتم الكشـــف عنها بـــ Iodoplatinate (3 مل كلوريد البلاتينيوم 10% + 97 مل ماء + 100 مل يوديد البوتاسيوم 6% ويخزن في الظـــلام) أو 2,6 dibromo- chloro-p-benzoquinon imine أو Chlorplatinete او يرش اللوح بتترابروموفينول فثالين ايثيل استر (0.2 %) ثم يرش رشة خفيفة بمحلول نترات الفضة (السابق) ثم بعد دقيقتين يرش بحامض ألستريك فتظهر البقع زرقاء على خلفية صفراء ويتم التقدير خلال عشرة دقائق .

3- المبيـــدات مـــن مـــشتقات اليوريـــا و ن-أريـــل كاربامـيـــت Derivates Of Urea and N-Aryl Carbamete: ترش الألواح بحامض الكبريتيك المخفف (1:1) ثم تسخن لمدة ربع ساعة على درجة حرارة 110 ْم وبعد التبريد ترش بحامض النتروز (2 عياري نترات صوديوم + 20 مل حامض الهيـــدروكلوريك 0.2 عياري) وبعد جفافها ترش بمحلول (1- نافثول) فتظهر البقع بلون بنفسجي .

4- المبيدات من مشتقات O-Aryl Carbamate: ترش الألـــواح بمحلـــول (2 ، 6-داي بروموكينـــون كلورامين) 1% في الكلوروفورم ثم تسخن لمدة ربع ساعة على درجة حرارة 110 ْم ثم ترش بمحلول منظم لبورات الصوديوم 0.1 عياري في الماء ، وفي كلتا الحالتين تقارن ببقع المحاليل القياسية .

5- المبيدات من مشتقات الروتينون Rotenone Derivatives:

ترش الألواح بكاشف Dragendroff حيث يخلط 10 مل من المحلول القياسي للكاشـــف مـــع 25 مـــل حامض ألخليك الثلجي مع 60 مل خلات الايثيل فتظهر البقع باللون البرتقالي.

6- المبيدات البيرثرويدية والمؤازر Pyrethroids and Piperonyl Butoxide: يمكن إظهار البقـــع برش الألواح بمحلول حامض الفوسفوموليبدك والذي يجهز بإذابة 10غم منه في 100 مل ايثـــانول ، حيـــث يحضر قبل الرش مباشرة ويعطي بقع زرقاء على خلفية صفراء .

التقدير الكمي بكروماتوغرافي الطبقة الرقيقة Quantitative Determination By TLC

يجري التقدير الكمي للمركب بعد فصله وتعريفه بإحدى الطرائق التالية:

1- الطرائق المرئية : حيث يتم التقدير بالعين المجردة من خلال المقارنة مع المركبات القياسية المـــستخدمة تحت نفس الظروف .

2- قياس مساحة البقعة :كما مر سابقا في حالة الكروماتوغرافي الورقي .

3- طريقة القشط :وفيها يتم قشط طبقة الطور الثابت بحدود البقعة المراد قياس تركيزها كميا ثم يجمع الطور المتحرك مع البقعة في أنبوبة اختبار ثم يضاف إليها حجم معين من المذيب المناسب (3 مل) لإزاحة البقعة من مادة الادمصاص ثم يتم تقدير الكثافة الضوئية للون الناتج . يتم تحديـــد البقعـــة إمـــا باســـتخدام UV أو بتعريضها لبخار اليود في جار مقفل فتتلون بلون بني مصفر .

4-طريقة قياس كثافة اللون : وتبنى فكرتها على النفاذية للضوء خلال البقعة ثم تحسب كمية الضوء الممتص أو النافذ خلال البقعة .

ملاحظات: هنالك بعض العيوب التي تظهر على الطبقة الرقيقة بعد انتهاء عملية فصل المركبات عليها ، وهذه العيوب تتمثل في :

1- جريان المركب بشكل شريط بدلا من بقعة : السبب في ذلك زيادة التحميل مما يتطلب الأمـــر تخفيـــف محلول العينة . وقد يكون السبب هو أن المحلول يحتوي على العديد من المركبات مما يخلق العديد من البقـــع المتجاورة مما يجعلها تظهر بشكل شريط .

2- تجري العينة بشكل مسحة أو هلال صاعد :المركبات التي تسبب ذلك هي الحوامض والقواعد (Amines or Carboxylic Acids). ولتفادي ذلك أضفْ بضع قطرات من هيدروكسيدِ الأمونيوم أو حامض ألخليك إلى محلول الإزاحة .

3- تجري العينة بشكل هلال نازل: ويعود السبب في ذلك إلى تعكير مادة الادمصاص أثناء عملية التحميل.

4-مقدمة المذيب تجري بشكل غير مستقيم : ويعود السبب في ذلك إلى تقشر مادة الادمصاص عند حـــواف الطبقة الرقيقة أو تلامس حواف تلك الطبقة لجدران الوعاء الموضوعة فيه .

5- ظهور الكثير من البقع بشكل عشوائي على الطبقة : قد يكون السبب في ذلك تطاير ذرات من المركـــب العضوي إلى طبقة الفصل عند تركها على المنضدة أثناء عملية التهيئة للتجربة .

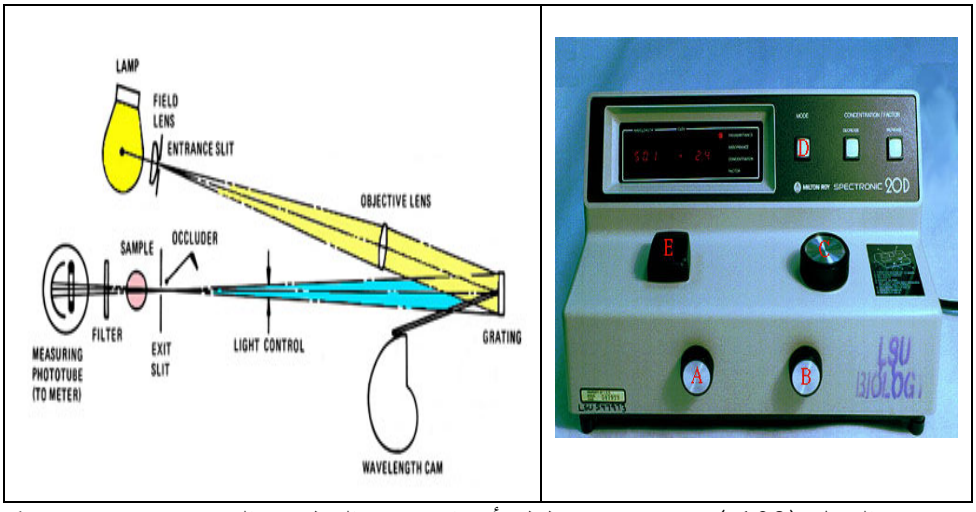
6- لا تظهر على الطبقة أي بقع : ربما يكون السبب في ذلك هو التخفيف الزائد للمحلول ، حاول تركيز المحلول أو أعد التنقيط في نفس المكان عدة مرات مع السماح للمحلول بالجفاف بين كل مرة وأخرى. وأحيانا بعض المواد لا تظهر تحت الأشعة فوق البنفسجية لذا يتطلب الأمر تغيير طريق الإظهار للمركبات. أو قد لا يكون المحلول يحتوي على أية مادة لان التجربة مخطوءة . أو لربما كان عمق المذيب أعمق من ارتفاع البقع مما يتسبب في ذوبان البقع في المذيب بدلا من سريانها إلى الأعلى بالخاصية الشعرية .

7- تلاحظ لطخة زرقاء على الطبقة : ويرجع السبب في ذلك إلى استخدام قلم حبر للتأشير بدلا من قلم الرصاص.

سابعا) المطيـــــاف الضوئـــــــي
Spectrophotometer

غالبا ما تختلف الوحدات المكونة للجهاز بعض الشئ في جزء من وحدة أو عدة أجزاء في وحدة أو أكثر ولكن تظل الفكرة الأساسية التي يبنى عليها تصميم الجهاز واحدة وثابتة (الشكل103) وهي:

- مصدر للضوء Light Source.
- وحدة وضع العينة Cuvett .
- وحدة قياس الطاقة Photocell .
- مكبر الإشارة Amplifier .
- المسجل Galvanometer .



الشكل (103): صورة ومخطط لأجزاء جهاز المطياف الضوئي Spectrophotometer

ويعتمد عمل الجهاز على قياس كمية الضوء النافذ خلال المحلول المراد قياس تركيز المادة الموجودة فيه (عند مرور موجة ضوئية ذات مدى ضيق من خلال محلول ملون فان الكثافة البصرية تتناسب تناسبا طرديا مع تركيز ذلك المحلول وعمق الممر الضوئي) بالاعتماد على قانون بير-لامبرت Bear- Lambert law. وهذا يعني أن الكمية الممتصة من الضوء من قبل المحلول A تتناسب طرديا مع كل من تركيز المحلول C وقطر الأنبوبة L . أي أن :

$A \propto C \; L$.

$A = K \; C \; L$.

وبتطبيق المعادلة على كل من عينة الاختبار المراد معرفة تركيزها T والعينة القياسية St نحصل على :

$A_T = K \; C_T \; L$ .....(1)

$A_{St} = K \; C_{St} \; L$ .....(2)

وبقسمة المعادلة (1) على المعادلة (2) نحصل على :

$$\frac{A_T}{A_{St}} = \frac{K\ C_T\ L}{K\ C_{St}\ L}$$

وبشطب كل من الثابت K وقطر الأنبوبة L من البسط والمقام نحصل على :

$$\frac{A_T}{A_{St}} = \frac{C_T}{C_{St}}$$

إذن :

$$C_T = \frac{A_T}{A_{St}} \times C_{St}$$

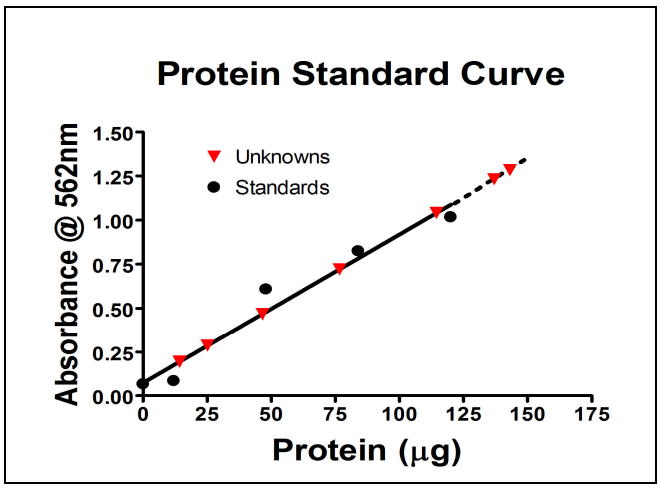
وبطرح قيمة الامتصاص للمحلول الصوري Blank والتي يرمز لها A_B من البسط والمقام نحصل على :

$$C_T = \frac{A_T - A_B}{A_{St} - A_B} \times C_{St}$$

وهو ما يسمى بقانون بير لامبرت .

المنحنى القياسي أو المعياري Standard (Calibration) Curve : وهو منحنى يربط بين تركيزات متدرجة من المادة المراد قياس تركيز مجهول منها والامتصاص المقابل لكل تركيز ، ويجري تنفيذه كما يلي :

- يتم إعداد عدة تركيزات متدرجة ومعلومة من المادة النقية للمادة المراد قياس تركيز محاليل لها .
- يؤخذ احد التراكيز المعلومة ويقاس في الجهاز مع تغيير الطول ألموجي للجهاز حتى نحصل على أعلى امتصاص حيث يكون عنده انسب طول موجي للقياس . نقرأ قيم الامتصاص للتراكيز المتدرجة عند الطول ألموجي الذي تم تحديده في الخطوة السابقة.
- يتم إسقاط قيم الامتصاص للتركيزات السابقة على المحور الصادي والتركيزات المقابلة لها على المحور السيني فنحصل على خط مستقيم وهو ما يعرف بالمنحنى القياسي أو المعياري.(الشكل104).



الشكل (104): المنحنى القياسي (للبروتين مثلا).

- من المنحنى وبطريقة مباشرة يمكن الحصول على تركيز أي عينة مجهولة التركيز من نفس المادة ، أو يتم الحصول عليها باستخدام قانون بير لامبرت بعد قراءة الامتصاص لكل من العينة المراد معرفة تركيزها والعينة القياسية والمحلول الصوري بواسطة جهاز Spectrophotometer .

تخفيف العينة Sample Dilution : يحتاج الأمر عند قراءة الكثافة الضوئية لبعض العينات إجراء عملية تخفيف للعينة نتيجة القراءة العالية جدا للكثافة اللونية والتي قد تخرج عن نطاق المدى المناسب للقياس والتي

تزيد من قيمة الخطأ النسبي في حالة عدم التخفيف وفي هذه الحالة يتم التخفيف للنصف أو أعلى حسب قراءة الكثافة الضوئية بالمدى المناسب للقياس (0.2–0.8) ثم تترجم لتركيز حيث تضرب بعد ذلك في قيمة معامل التخفيف.

يعبر عن كمية الضوء الممتص بطريقتين مختلفتين هما :

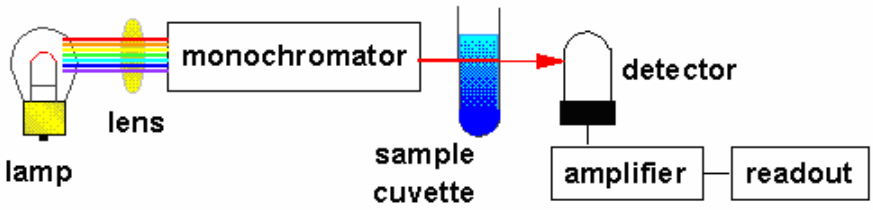
كنسبة مئوية للضوء الممتص بالنفاذ (Transmittance , %T) أو الكثافة الضوئية (Optical density O.D) أو تسمى بالامتصاص (Absorbance , A)

$A = 2 - \log T\%$

ثامنا) طيف الامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية
Ultraviolet Absorption Spectroscopy

يؤدي امتصاص جزيئات المادة للأشعة الكهرومغناطيسية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية إلى انتقالات الكترونية نتيجة لإثارتها فتصبح غير مستقرة بتوزيعها الالكتروني الجديد ، وهو ما يطلق عليه التحليل الطيفي الالكتروني Electron Spectroscopy . والجهاز المستخدم في ذلك غالبا ما تتفاوت الوحدات المكونة له من جهاز إلى آخر بعض الشئ في جزء من وحدة أو عدة أجزاء من وحدة أو أكثر من وحدة ، ولكن الفكرة الأساسية المبني عليها تصميم الجهاز واحدة حيث يتكون(شكل 105) من :

- مصدر الأشعة : تستخدم مصابيح تفريغ كهربائي للهيدروجين أو الديوتيريم .
- وحدة التحكم في الأطوال الموجية : تكون موشور أو محزز او مرشح .
- وحدة قياس الأشعة Photo Multiplier Ttube .
- وحدة وضع العينة Cuvett .
- وحدة التسجيل Registration Unit.



الشكل(105):مخطط وصورة لجهاز مطياف الامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية .

يتوقف الطول ألموجي للأشعة الممتصة على طاقة الانتقال الالكتروني في الجزئ (أي على التركيب الجزيئي) أي أن التحليل للمادة وصفي . وفي نفس الوقت تتناسب كثافة الأشعة الممتصة مع عدد الجزيئات بالمحلول المار عليه (أي تحليل كمي للمادة) وتشمل منطقة الأشعة فوق البنفسجية منطقة الطيف ذات الطول ألموجي ما بين 10–380 نانوميتر .

آ – التحليل الوصفي للمركبات العضوية Qualitative Analysis: يعد التحليل الطيفي للامتصاص الجزيئي للأطوال الموجية في نطاق الأشعة فوق البنفسجية لتحديد المنطقة التي يحدث عندها الامتصاص وكثافة الامتصاص وسيلة محدودة للتعرف على تركيب الجزئ أو الكشف عن نوع معين من المجموعات أو

المركبات من عدمه ، حيث أن الامتصاص في هذه المنطقة ليس خطي بل حزمي Bands يشمل مستويات طاقة اهتزازية متقاربة عديدة والمتوقفة على نوع الذرات وعددها وطريقة ارتباطها بالجزئ ، بالإضافة لتأثير المذيب ويرجع ذلك للانتقالات الالكترونية العديدة والمتقاربة في الطاقة والتي لا يمكن فصلها . ويتم عرض النتائج في صورة منحنى طيف امتصاص.

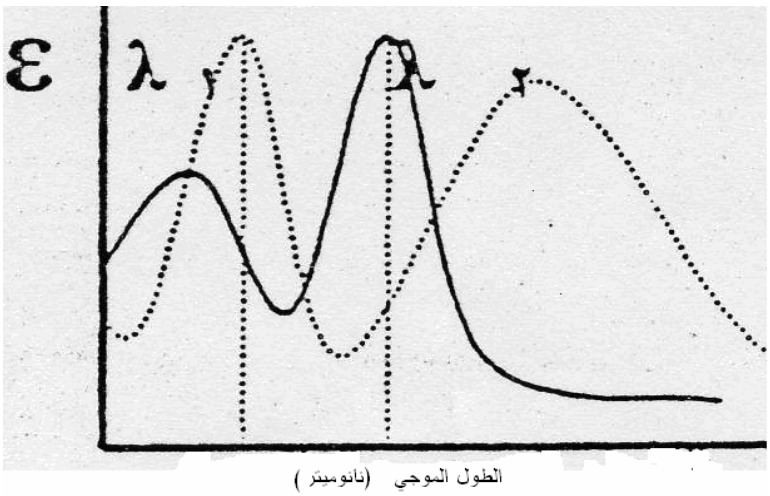
ب- التحليل الكمي Quantitative Analysis : يمكن استخدام الامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية للتقدير الكمي للمركب أو أيون يمتص الأشعة الكهرومغناطيسية في نطاق الأطوال الموجية لهذه المنطقة بفرض عدم حدوث تداخل مع مركبات أخرى في هذا المدى . كما يمكن إجراء التحليل الكمي لمركب أو أيون لا يمتص الأشعة الضوئية عند هذا المدى بتحويلها لمشتقات تمتص الأشعة عند هذا المدى ، ويمكن تقدير المركبات حتى تركيز يصل إلى $10^{-7} - 10^{-4}$ مولاري.

ويتم التقدير الكمي من منحنى الامتصاص مباشرة أو من معامل الامتصاص المولي **(ε)** إذا كان معروفاً عند الطول ألموجي المستخدم $\mathbf{C = A / \varepsilon L}$.

كذلك يمكن تقدير مركب في مخلوط بافتراض عدم وجود تداخل بينه وبين المركبات الأخرى بالمخلوط على الطول ألموجي الخاص بالمركب ، أما إذا وجد تداخل بين امتصاص المركب وامتصاص مركبات أخرى بالمخلوط عند الطول ألموجي الخاص بالمادة فيمكن إجراء تصحيح بإجراء القياس على طول موجي آخر بجانب القياس على الطول ألموجي الأول ، أي انه يعتمد على اختلاف المادة والمركبات (المخلوطة معها في المخلوط) في مقدرة امتصاصها للضوء عند أطوال موجية في طيف الأشعة المقدر عليها :

فإذا احتوى المخلوط على مركبين 1 و 2 لهما طيف امتصاص كما بالمنحنى التالي فانه يمكن تقدير تركيز كل مركب بالمخلوط وذلك بتقدير الامتصاص للمخلوط على طولين موجيين λ_1 ، λ_2

$$\lambda_1 \quad \varepsilon_2 \quad C_2 + \lambda_1 \quad \varepsilon_1 \quad C_1 = A_1$$
$$\lambda_2 \quad \varepsilon_1 \quad C_1 + \lambda_2 \quad \varepsilon_2 \quad C_2 = A_2$$



الشكل(106)

حيث الامتصاص المولي :

$\lambda_2 \quad \varepsilon_1$, $\lambda_2 \quad \varepsilon_2$, $\lambda_1 \quad \varepsilon_2$, $\lambda_1 \quad \varepsilon_1$ تقدر لمحلول كل مادة على حدة .

وبحل المعادلتين يمكن إيجاد قيم C_2 , C1 ويلاحظ أن هذا ما يحدث عند تقدير مركب النيكوتين السام مع مركب DDT السام . ولدقة العمل يجب :

آ – أن يكون المذيب عالي النقاوة .

ب- تنقية المركب المقاس جيدا .

ت- ألا تتفاعل مواد العينة مع الدليل المعطي للون .

ث- اختيار الطول ألموجي المناسب .

وخلاصة القول نجد أن القياس بالأشعة فوق البنفسجية يمكن من خلاله إجراء القياس النوعي حيث يعرف

المركب بناء على الطول ألموجي الذي يعطي أعلى امتصاص وذلك من خلال رسم منحنى الامتصاص ، إن طيف الأشعة فوق البنفسجية (الشكل 107) هو الرسم البياني لشدة الامتصاص (الاحداثي الراسي) والطول ألموجي (الاحداثي الأفقي) بالانكستروم أو النانوميـــتر (نم) وشدة الامتصاص إما أن ترسم لـــــ **ε** أو **log** وتكتب كـــ ε_{max} التي تعني ذروة الامتصاص . ويكتب الطول ألموجي للامتصاص بشكل λ_{max} والتي تعني ذروة الامتصاص . أما في حالة المواد المجهولة ، حيث يكون وزنها الجزيئي M مجهولا ، وبالتـــالي يمكن تقدير تركيزها المولاري ووزنها الجزيئي ، فان شدة الامتصاص لمحلول 1% من المادة يعين عادة في خلية طولها 1 سم .وتدون هذه بشكل E^{1cm} حيث تشيرE إلى القيمة العددية للامتصاص لمحلول يحتوي على وحدة وزنية واحدة في حجم معين من المحلول في خلية طولها وحدة طول واحدة. وعليه تعرف E بمعامـــل الامتصاص النوعي . وتكون العلاقة بين معامل الامتصاص النوعي ومعامل الامتصاص المولاري بالـــشكل الآتي :

$$\varepsilon = E^{1cm} \times 0.1\ m$$

كما وان بعض الأجهزة تكون مزودة بنظام فحص أو مسح أوتوماتيكي والذي من خلاله يمكن معرفة طول الموجة الذي يعطي أعلى امتصاص للعينة مجال التعريف كما يمكن إجراء القياس الكمي من خـــلال عمـــل المنحنى القياسي الكمي وذلك من خلال عمل المنحنى القياسي لمادة التقدير وإيجاد قيمة الثابت k ومن خلالها يمكن معرفة تركيز العينة المجهولة والتي تساوي قيمة الكثافة الضوئية (O.D) مقسومة على الثابت K .

كما يمكن حساب تركيز العينة المجهولة من خلال نقطة واحدة للمركب القياسي من المعادلة الآتية :

تركيز العينة المجهولة= امتصاص العينة / امتصاص القياسي x تركيز المحلول القياسي .

الشكل (107): طيف الأشعة فوق البنفسجية النموذجي .

تاسعا) طيف الامتصاص بمنطقة الأشعة تحت الحمراء

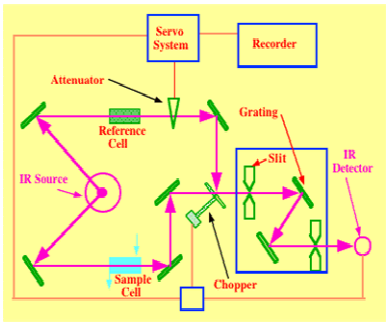
Infrared Absorption Spectroscopy

تقع الأشعة تحت الحمراء بين الأشعة المرئية (**700** نانوميتر) والموجات القصيرة (**0.1** سم) . و يتكون الجهاز من الوحدات الآتية (الشكل 108) :

آ- مصدر الأشعة : يؤدي تسخين بعض المواد الصلبة لدرجة حرارة 1500-2000 ْم إلى إنتـــاج الأشـــعة تحت الحمراء بصورة مستمرة وثابتة . ومن ذلك مصباح نرنست المتوهج ، القضيب المتـــوهج و مـــصباح الزئبق ألقوسي .

ب- وحدة التحكم في الأطوال الموجية : يستخدم موشور أو محزز معه مرشح.

ت- وحدة وضع العينة : خلية دقيقة معدنية لها نافذتان لمرور الأشعة خلال العينة وغالبا ما تصنع النوافذ من هاليدات العناصر القلوية ففي المواد الغازية توضع العينة في خلية خاصة مفرغة من الهواء مـــصنوعة مـــن زجاج البيركس طولها 10 سم ونوافذها من NaCl (الشكل 109) .



الشكل (108) صورة ومخطط لأجزاء جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء.

الشكل (109) :وحدة وضع العينة في جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء

أما المواد السائلة فتوضع كمية صغيرة تتراوح بين 1–10 ملغم بين شريحتين من NaCl فيتكون بينهما فيلم رقيق من العينة. أما المواد الصلبة فتكون في صورة فيلم رقيق أو قرص مضغوط ، حيث يطحن من 2–5 ملغم من المادة ثم يضاف إليها قطرات من زيت هيدروكربوني(Nujol) ثم تشكل كفيلم بالضغط .

ث– وحدة قياس طاقة الأشعة الحرارية : ويكون إما مزدوج حراري أو بولوميتر أو خلية كولاي .

ج– وحدة تسجيل الامتصاص : مشابه لما في جهاز قياس الأشعة فوق البنفسجية . (الشكل 108).

التقدير النوعي والكمي باستخدام الأشعة تحت الحمراء

Qualitative and Quantitative Analysis By Infrared

إن الأشعة تحت الحمراء تستخدم للتقدير الوصفي والكمي للسموم وغيرها من المركبات شانها في ذلك شان الطرائق اللونية وطرائق الأشعة فوق البنفسجية ، ولكن يجب الأخذ في الاعتبار قلة الحساسية في تتبع مخلفات السموم ولكن قد تستخدم لتحديد نوع المركب وكميته .

ولذلك فان لها دور كبير في تحليل مستحضرات المبيدات . فمن المعروف أن المركبات العضوية تظهر في 5– 30 حزمة امتصاص يعتبر موضعها من أهم خصائص الجزئ التي يمكن تمييزه والتعرف على تركيبه أو نواتج تحوله وتقاس حزم الامتصاص بالميكرون ، وهي تمثل طول الموجة أو يحدد العدد ألموجي بالسنتمتر$^{-1}$ (Cm^{-1}) وللتقدير النوعي يتم مقارنة الحزم بطيف امتصاص العينة مع طيف امتصاص المركب القياسي ، ويلاحظ أن أكثر استخدامات الأشعة تحت الحمراء يكون في منطقة تتراوح بين 660– 4000 سم$^{-1}$ (2.5–15) مايكرون والجدول (53) يمثل امتصاصات المجاميع الكيميائية المختلفة .

الجدول (53): جدول الامتصاص لأواصر المركبات العضوية في جهاز IR

Bond	Type of bond	Specific type of bond	Absorption range and intensity
C-H	alkyl	Methyl	1380 cm^{-1} (weak), 1260 cm^{-1} (strong) and 2870, 2960 cm^{-1} (both strong to medium)

		methylene	1470 cm^{-1} (strong) and 2850, 2925 cm^{-1} (both strong to medium)
		methyne	2890 cm^{-1} (weak)
	vinyl	$C=CH_2$	900 cm^{-1} (strong) and 2975, 3080 cm^{-1} (medium)
		C=CH	3020 cm^{-1} (medium)
		Monosubstituted alkenes	900, 990 cm^{-1} (both strong)
		cis-disubstituted alkenes	670-700 cm^{-1} (strong)
		Trans-disubstituted alkenes	965 cm^{-1} (strong)
		Trisubstituted alkenes	800-840 cm^{-1} (strong to medium)
	aromatic	benzene/sub. Benzene	3070 cm^{-1} (weak)
		Monosubstituted benzene	700-750 cm^{-1} (strong) and 700±10 cm^{-1} (strong)
		Ortho-disub. Benzene	750 cm^{-1} (strong)
		Meta-disub. Benzene	750-800 cm^{-1} (strong) and 860-900 cm^{-1} (strong)
		Para-disub. Benzene	800-860 cm^{-1} (strong)
	alkynes		3300 cm^{-1} (medium)
	aldehydes		2720, 2820 cm^{-1} (medium)
C-C	acyclic C-C	monosub. Alkenes	1645 cm^{-1} (medium)
		1,1-disub. Alkenes	1655 cm^{-1} (medium)
		cis-1,2-disub. Alkenes	1660 cm^{-1} (medium)

		Trans-1,2-disub. Alkenes	1675 cm^{-1} (medium)
		trisub., tetrasub. Alkenes	1670 cm^{-1} (weak)
	conjugated C-C	Dienes	1600, 1650 cm^{-1} (strong)
		with benzene ring	1625 cm^{-1} (strong)
		with C=O	1600 cm^{-1} (strong)
	aromatic C=C		1450, 1500, 1580, 1600 cm^{-1} (strong to weak) - always ALL 4!
	triple C-C	terminal alkines	2100-2140 cm^{-1} (weak)
		disubst. Alkines	2190-2260 cm^{-1} (very weak, sometimes not visible)
C=O	aldehyde/ketone	Saturated aliph./cyclic 6-membered	1720 cm^{-1}
		α,β-unsaturated	1685 cm^{-1} (goes for aromatic ketones as well)
		cyclic 5-membered	1750 cm^{-1}
		cyclic 4-membered	1775 cm^{-1}
		Aldehydes	1725 cm^{-1} (influence of conjugation like with ketones)
	carboxylic acids/derivates	Saturated carboxylic acids	1710 cm^{-1}
		unsat./aromatic carb. Acids	1680-1690 cm^{-1}
		esters and lactones	1735 cm^{-1} (influence of conjugation and ring size like with ketones)
		Anhydrides	1760 and 1820 cm^{-1} (both!)
		halogenides	1800 cm^{-1}

		amides	1650 cm^{-1} (associated amides)
		carboxylates (salts)	1550-1610 cm^{-1} (goes for aminoacid zwitterions as well)
O-H	alcohols, phenols		3610-3670 cm^{-1} (concentrating samples broadens the band and moves it to 3200-3400 cm^{-1})
	carboxylic acids		3500-3560 cm^{-1} (concentrating samples broadens the band and moves it to 3000 cm^{-1})
N-H	primary amines		doublet between 3400-3500 cm^{-1} and 1560-1640 cm^{-1} (strong)
	secondary amines		above 3000 cm^{-1} (medium to weak)
	ammonium ions		broad bands with multiple peaks between 2400-3200 cm^{-1}
C-O	alcohols	Primary	1050±10 cm^{-1}
		Secondary	around 1100 cm^{-1}
		Tertiary	1150-1200 cm^{-1}
	phenoles		1200 cm^{-1}
	ethers	Aliphatic	1120 cm^{-1}
		Aromatic	1220-1260 cm^{-1}
	carboxylic acids		1250-1300 cm^{-1}
	esters		1100-1300 cm^{-1} (two bands - distinction to ketones, which do not possess C-O!)
C-N	aliphatic amines		1020-1220 cm^{-1} (often overlapped)
	C=N		1615-1700 cm^{-1} (similar conjugation effects to C=O)
	nitriles (triple C-N bond)		2210-2260 cm^{-1} (unconjugated 2250, conjugated 2230 cm^{-1})
	isonitriles (R-N-C bond)		2165-2110 cm^{-1} (2140 - 1990 cm^{-1} for R-N=C=S)

C-X (X=F, Cl, Br, I)	fluoroalkanes	Ordinary	1000-1100 cm^{-1}
		Trifluromethyl	two strong, broad bands between 1100-1200 cm^{-1}
	chloroalkanes		540-760 cm^{-1} (medium to weak)
	bromoalkanes		below 600 cm^{-1}
	iodoalkanes		below 600 cm^{-1}
N-O	nitro compounds	Aliphatic	1540 cm^{-1} (stronger band) and 1380 cm^{-1} (weaker band) - ALWAYS BOTH!
		Aromatic	1520, 1350 cm^{-1} (conjugation usually lowers the wave number)

فيما يمثل (الشكل 110) أطياف الأشعة تحت الحمراء لطبقة رقيقة جدا من البـــولي ســـتايرين ، أمـــا (الجدول 54) فانه يبين كيفية ترتيب حزم الأشعة تحت الحمراء الرئيسة والتي تمثل ملخصا للشكل السابق .

الشكل (110): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب بارا–تلونتريل .

الجدول (54) : يمثل ملخص لحزم الامتصاص في الأشعة تحت الحمراء للشكل السابق.

رقم الحزمة	الطـــــول ألموجي , λ مايكرون	العدد ألموجي $\bar{\nu}$, سم $^{-1}$	الاستنتاج
1.1	3.32	3012	مط C-H= (متعددة)
1.2	3.45	2899	مط C-H–, - CH3 ,-CH2- ,-CH-
1.3	4.50	2222	مط C=N – ،اريل نتريل أو نتريل غير مشبع عند ألفا وبيتا.
1.4	6.23	1605	مط C=C– ، مركب بنزينويـــد أحـــادي أو

			ثنائي التعويض .
1.5	6.64	1506	مط C=C،مركب بنزينويد أحادي2:1 أو4:1 ثنائي او4:2:1 ثلاثي التعويض .
1.6	8.50	1176	تشوه C-C– في المستوى ، مركب بنزينويد أحادي ، 4:1 ثنـــــائي أو 3:2:1 ، 4:2:1 أو 5:3:1 ثلاثي التعويض .
1.7	12.25	816	تشوه C-H– خـــارج المـــستوى ، مركـــب بنزينويد 4:1 ثنائي أو 3:2:1ثلاثي التعويض .
1.8	14.22	7.3	

عاشرا) طيف الانبعـــــاث الـــــذري
Atomic Emission Spectrophotometry

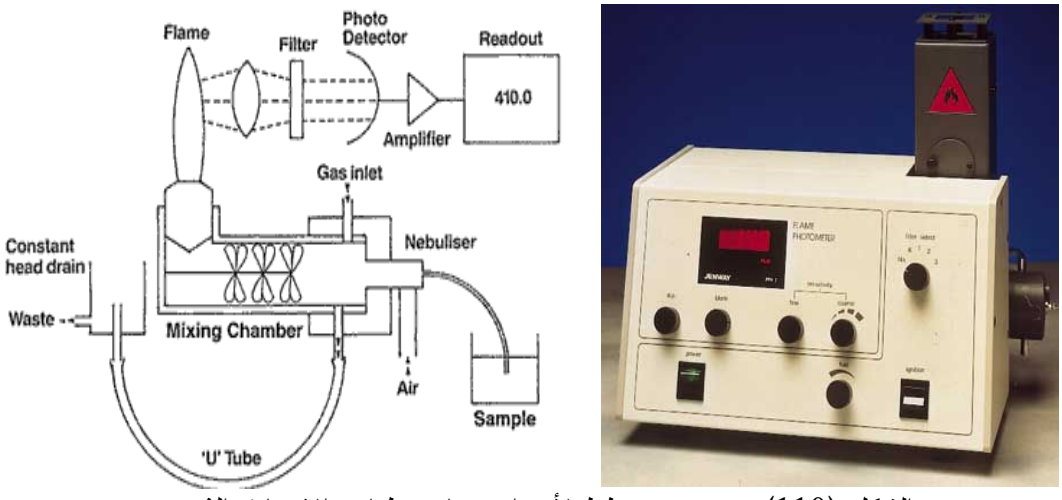
ويتم تقدير العنصر عن طريق تقدير كثافة الانبعاث الذري له وذلك من خلال تحويله من الصورة المرتبطة إلى الصورة الذرية الحرة بالطاقة الحرارية ثم بمزيد من الطاقة يتحول إلى الحالـــة المثـــارة Exited state وأثناء رجوع الذرات المثارة لحالتها العادية Ground state تخرج طاقة الإثارة في صورة انبعاث إشعاعي خطي مميز لكل عنصر حيث يعبر كل شـــعاع (خط) عن إحدى الانتقالات الالكترونية .وهنا يميـــز كـــل عنصر بواسطة :

– عدة انتقالات اليكترونية محددة : تقدير وصفي أو نوعي .
– وتتناسب كثافة خطوط الانبعاث مع عدد ذرات كل عنصر : تقدير كمي .

ومن الأجهزة التي تعمل على هذا الأساس جهاز Flame Photometer .

يتكون الجهاز من الأجزاء التالية (الشكل 110):

1– اللهب .
2– وحدة فصل الأطوال الموجية (Filter أو موشور أو محزز).
3– وحدة قياس كثافة الأشعة : الخلية الضوئية .



الشكل (110) صورة ومخطط لأجزاء جهاز مطياف الانبعاث الذري .

التقدير الكمي Quantitative Determination :

ويتم بإتباع الخطوات الآتية :

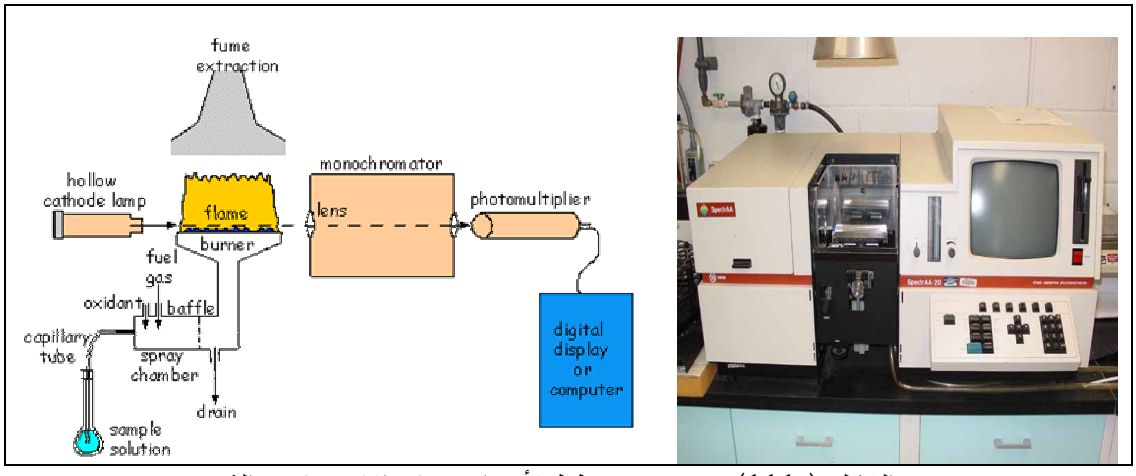
1- تذاب المواد المراد تقديرها بمذيب مناسب غير قابل للاشتعال مع تحديد درجة حرارة اللهب وتحديد الطول ألموجي الأمثل للتقدير .
2- تصفر الكثافة الضوئية برش رذاذ ماء نقي على اللهب .
3- تضبط أقصى استجابة للكثافة الضوئية بمحلول قياسي عالي التركيز .
4- تصحيح الأشعة المتداخلة من العناصر الأخرى باستخدام عينة مقارنة تحتوي على كل المكونات عدا العنصر المقدر ثم تطرح قيمة هذه القراءة من قيمة قراءة المحلول القياسي ومحلول العينة تحت نفس الظروف .
5- يتم رسم منحنى قياسي بربط العلاقة بين التركيزات المتدرجة المختارة (التي يقع في نطاقها قراءة العينات المقدرة) والكثافة الضوئية لهذه التركيزات .
6- من المنحنى يتم ترجمة أي كثافة ضوئية لعينة مقدرة (مجهولة التركيز) إلى تركيز سواء بالطريقة المباشرة وذلك من المنحنى مباشرة أو من خلال الطريقة الحسابية .

احد عشر) الامتصاص الذري
Atomic Absorption

يشكل الطيف الذري جانبا هاما بالكيمياء التحليلية خاصة للعناصر القلوية حيث يعتبر مناسب لتقدير معظم الفلزات وغير مناسب لتقدير اللافلزات بطريقة مباشرة .

يتم التقدير بعمل منحنى قياسي لمادة قياسية تحتوي على هذا العنصر وبصورته الكيميائية والطبيعية فمن تركيز هذا العنصر في المادة القياسية وكثافة الامتصاص يمكن رسم المنحنى والذي يربط بين الامتصاص الضوئي وعدة تركيزات متدرجة من هذا العنصر ذلك مع اختيار الطول ألموجي المناسب والذي يحدث عنده أقصى امتصاص لهذا العنصر دون عناصر أخرى قد تكون موجودة معه في العينة . ولهذا يجب أولا تحويل العناصر من صورتها المرتبطة بالجزيئات إلى صورتها الذرية الحرة بتكسير الروابط الكيميائية فتنفرد الذرات .

والوحدات المكونة لجهاز الامتصاص الذري (الشكل 111) هي :
1- مصدر الأشعة : مصباح كاثود مفرغ Hollow Cathode Lamp للعناصر غير الطيارة ومصباح تفريغ كهربائي بدون أقطاب كمصدر ضوئي للعناصر الطيارة .
2- وحدة تحويل العناصر للصورة الذرية .
3- وحدة فصل الأطوال الموجية .
4- وحدة قياس الأشعة : خلية ضوئية .



الشكل (111) صورة ومخطط لأجزاء جهاز الامتصاص الذري .

طريقة القياس Measuring Method:
1- يحدد الطول ألموجي الأمثل باستخدام مصباح الكاثود المناسب .
2- تحدد درجة الحرارة المناسبة والمتوقف عليها الصورة الكيميائية للعنصر من خلال تحديد نوعية الوقود والمادة المؤكسدة .

3- تحضير محلول قياسي مناسب التركيز للعنصر المقدر مع مراعاة تقارب لزوجته للزوجة العينة لمنع التداخل .
4- عمل المنحنى القياسي باستخدام عدة تراكيز متدرجة 2 ، 4 ، 6 ، 8 ، 10 بحيث يكون مدى امتصاصها من صفر إلى 80%.
5- يضبط الجهاز على صفر بالماء المقطر .
6- يقدر الامتصاص للتراكيز المختلفة للمنحنى ثم يرسم وتقدر محاليل العينات على نفس الظروف .
7- يمكن قياس العينة (بتراكيز ضئيلة)الموجودة في حالة تداخل (اللزوجة) وهو ما يسمى بتقدير التركيز بالإضافة الى القياسية حيث يقدر الامتصاص لمخلوط العينة والمادة القياسية السابق تقديرها .أي معاملة التراكيز بنفس معاملة العينة.

اثنا عشر) الوميض الجزيئي: الفلوروسنس والفوسفورسنس

Molecular Luminescence :Fluorescence and Phosphorescence

يستخدم الفلوروسنس في تقدير المركبات العضوية المحتوية على أواصر هيدروجينية متعاقبة أو مع المركبات غير العضوية من خلال تفاعلها مع جواهر كشافة فتعطي مشتقات فلورسينية .

أما الوميض الكيميائي والذي هو احد أنواع الوميض للجزيئات ذات الطاقة الناتجة عن التفاعل الكيميائي في الحالة المثارة حيث تتم إثارة الجزئ لتزوده بطاقة ناتجة خلال التفاعل الكيميائي وهو ما يشاهد في فراشة النار والفراشة المضيئة كوميض متوهج والذي تمثله المعادلة التالية :

$$LH_2 \Longrightarrow LH_2 - AMP \Longrightarrow \text{Products} + AMP$$

نواتج مصحوبة بانبعاثات ضوئية

تتناسب طرديا وكمية الطاقة ATP .

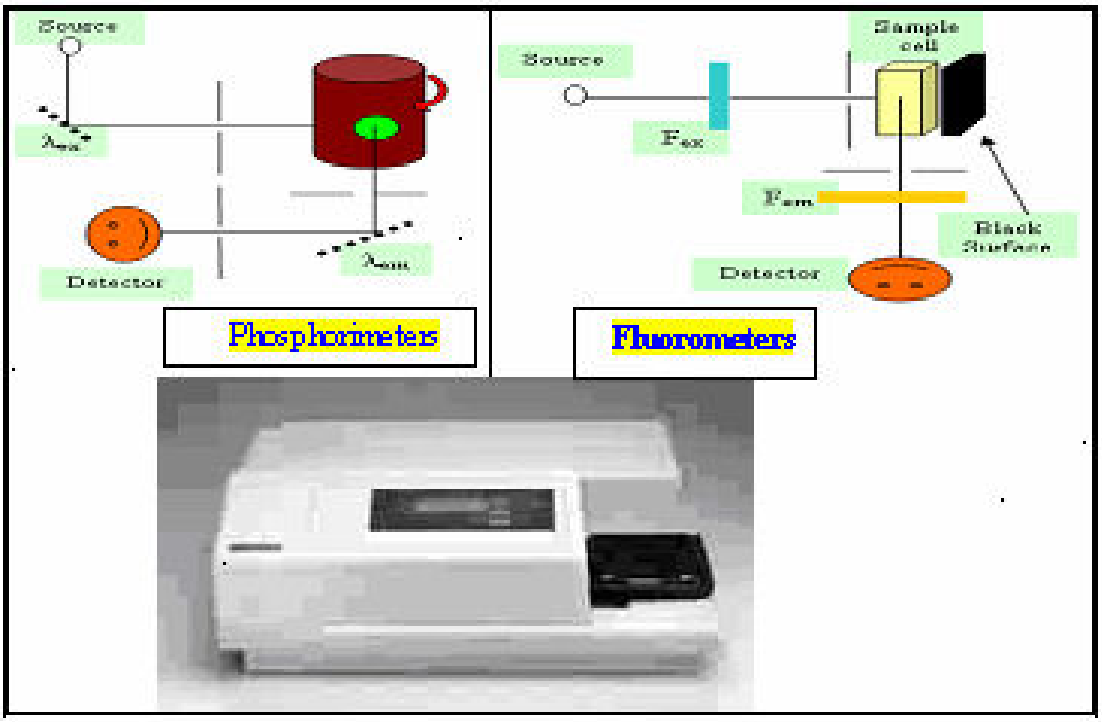
ولهذا التفاعل أهميته في دراسة التمثيل كما يمكن استغلال فكرته في الكشف عن السموم والملوثات البيئية خاصة أول اوكسيد النايتروجين NO كملوث للهواء الجوي في وجود الأوزون والعقاقير والكائنات الدقيقة بالأغذية الإنسانية أو الحيوانية .

$$NO + O3 \Longrightarrow NO2 + O2 + \lambda$$

الوحدات الأساسية المكونة للجهاز(الشكل 112) :

1- مصدر الأشعة (مصباح زينون أو مصباح زئبق).
2- وحدة فصل الأطوال الموجية (مرشح أولي أو مرشح ثانوي) .
3- خلية وضع العينة .
4- وحدة قياس الأشعة (الخلايا الضوئية والكلفانوميتر) .
5- وحدة تسجيل النتائج .

وقد يزود الجهاز بحاجز دوار (فوسفورسكوب) لتفرقته عن الفلورسنس حيث يعطي فرق في الزمن بين إثارة العينة وبين وميض الفوسفورسينس ، أو تستخدم طريقة النبض كمصدر للإشعاع فتخرج الأشعة في صورة نبضات يقاس البريق الفسفوري لها وهنا توضع الخلية في نيتروجين سائل ويكون مذيب العينة هو ايثانول : بنتان : أيثر بترولي بنسبة **2 : 5 :5** .



الشكل (112): مخططان وصورة لنوعي جهاز الوميض الجزيئي

ثلاثة عشر) التحليل الطيفي بالتردد (الرنين) النووي المغناطيسي
Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy

إن دراسة الالكترونات بهذه الطريقة تسمى بالرنين الاليكتروني المغناطيسي وهو محدود الاستعمال على المركبات المحتوية على إليكترون غير مزدوج بإحدى المدارات كالشقوق والعناصر الانتقالية . أما أبحاث الرنين النووي المغناطيسي للبروتونات فتسمى الرنين النووي المغناطيسي للبروتون . ويتم هذا التحليل الطيفي بوضع الجسيمات بمجال مغناطيسي خارجي حيث يؤثر على مستويات الطاقة الفردية الخاصة بالحركة المغزلية بمستويين :

آ- مستوى يعبر عن الحركة المغزلية الناتج عنها العزم في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وطاقته منخفضة بالنسبة لمستوى الطاقة الأصلي وهو المستوى المفضل للجسيم تحت هذه الظروف .

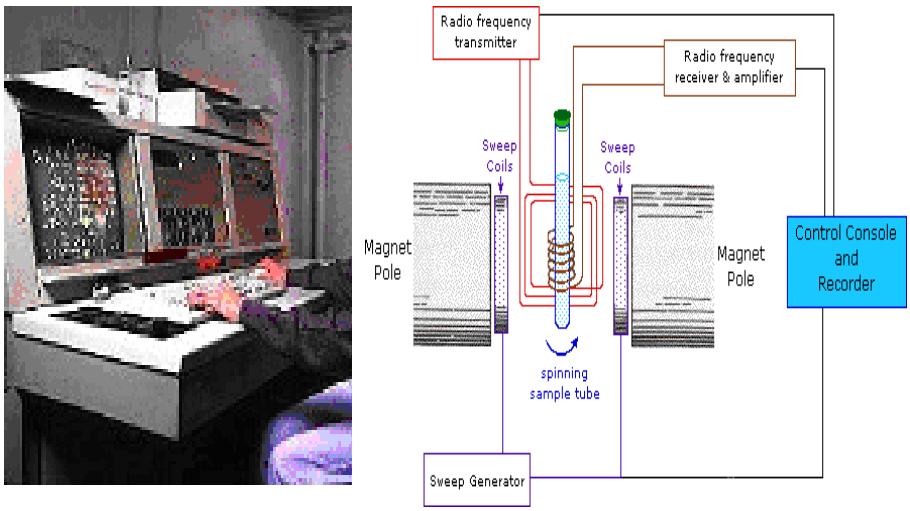
ب- مستوى يعبر عن الحركة المغزلية الناتج عنها العزم في اتجاه مضاد للاتجاه المغناطيسي الخارجي وطاقته مرتفعة بالنسبة لمستوى الطاقة الأصلي ويزداد الفرق في الطاقة بين هذه المستويات بزيادة شدة المجال المغناطيسي الخارجي .

ونشأة هذين المستويين في وجود المجال المغناطيسي الخارجي يتيح للجسيمات إمكانية امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية فتنتقل من مستوى طاقة منخفض لآخر مرتفع ويتغير اتجاه الحركة المغزلية للجسم . ويمكن الكشف عن امتصاص الطاقة وتكبيره كطيف خطي يسمى بإشارة الرنين Resonance Signal .

تصميم أجهزة الرنين النووي المغناطيسي :

يختلف الجهاز المستخدم في دراسة أنوية عنصر عن العنصر الآخر لان كل نوع من الأنوية يمتص طاقة الأشعة على تردد مختلف ، وبشكل عام يتكون الجهاز (الشكل 113) من الأجزاء الآتية:

1- المغناطيس Magnet .
2- وحدة تغيير شدة المجال المغناطيسي Magnetic Field Sweep Generator .
3- مصدر أشعة الراديو Radio Frequency .
4- وحدة الكشف عن الامتصاص Absorption Detection.
5- وحدة وضع العينة Sample Unit.



الشكل (113):مخطط وصورة لجهاز NMR

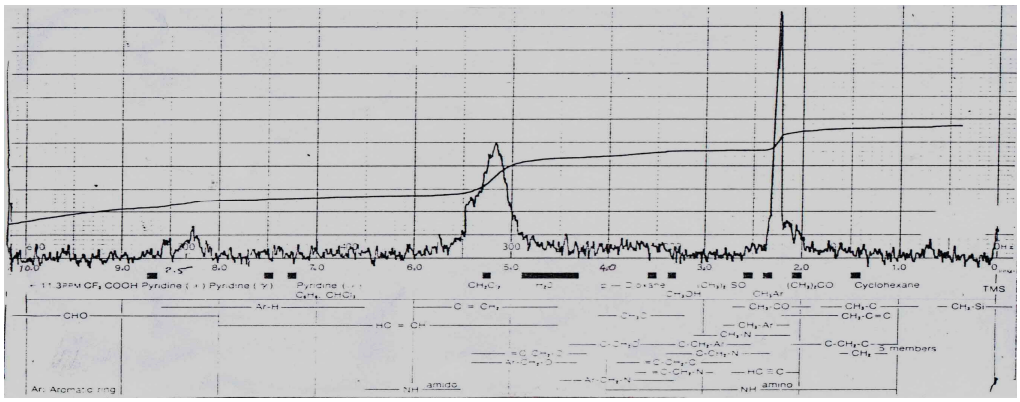
تجهيز العينة Sample Preparation : تجهز العينات بصورة محاليل في مذيبات مختلفة لا تحتوي على مركبات معينة مثل رابع كلوريد الكاربون أو Deutrochloroform , Deutrobenzene , D_2O Trifluoro Acetic Acid بإذابتها في المذيب المناسب وبتركيز 10% بالوزن . وتوضع في أنابيب الجهاز والتي توضع بدورها في الجهاز حيث تلف حول نفسها بحركة دورانية سريعة حتى يتم تعرض جميع الجزيئات الموجودة للمجال المغناطيسي بدرجة واحدة .

وتجري معايرة لضبط الامتصاص الناتج عن المادة القياسية باستخدام تردد معروف لتقدير قيمة الانتقال ، ويستخدم ورق بياني معاير (الشكل 114) لتسجيل طيف الامتصاص وهنا يكون المطلوب ضبط امتصاص TMS على صفر انتقال كيميائي . وعند إجراء القياس لمادة ، تضاف كمية صغيرة من المادة القياسية ويصفر الجهاز بحيث يعطي صفر انتقال ويرجع لكبر الكثافة الالكترونية حول بروتوناتها بالمقارنة بمعظم البروتونات الموجودة في المركبات العضوية الأخرى فيظهر امتصاصها على تردد أعلى من كل بروتونات المواد العضوية .

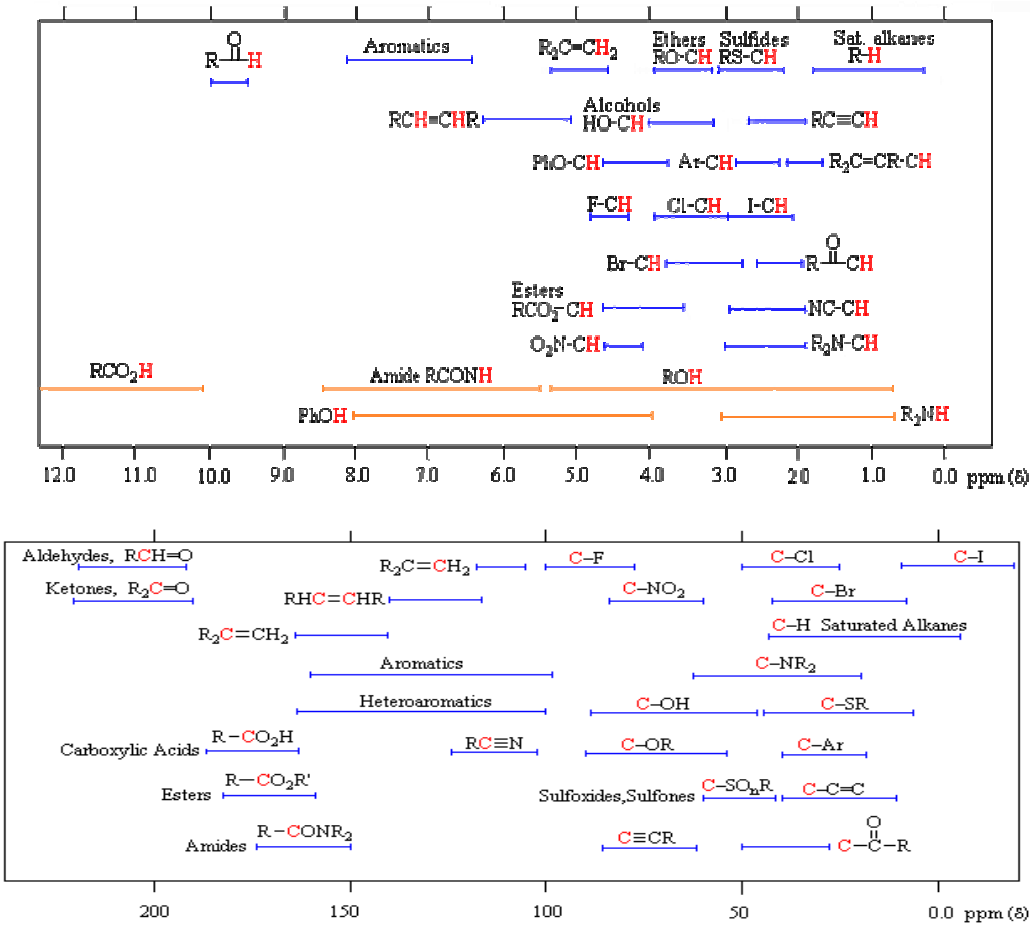
ونتيجة دراسة امتصاص الجزيئات في طيف الرنين النووي يمكن التوصل لمعرفة التركيب الكيميائي للجزيئات وخاصة ما يأتي :

- من معرفة قيمة الانتقال الكيميائي يمكن التوصل إلى تحديد نوع الهيدروجين الموجود من حيث الكثافة الالكترونية المحيطة به وبالتالي طبيعة المجاميع الفعالة الموجودة بالجزئ .
- من مساحة الامتصاص يمكن تحديد الأعداد النسبية لذرات الهيدروجين الموجود .
- من عدد الانقسامات الموجودة في كل امتصاص يمكن التوصل إلى وضع المجموعة الفعالة في الجزئ بالنسبة للمجاميع الأخرى .

ويوضح الشكل(115) قيم الانتقال الكيميائي لبعض المركبات العضوية شائعة الاستعمال حيث يمكن استخدام قيم الانتقال الكيميائي في التعرف على المجموعات الكيميائية المختلفة بالجزئ والتي تتغير قيمتها من مجموعة لأخرى .



الشكل (114) : طيف الرنين النووي المغناطيسي لأحد الزيوت النباتية .



الشكل (115) قيم الانتقال الكيميائي لبعض المركبات العضوية شائعة الاستعمال

يوضح الجدول (55) المعلومات المستنتجة من الشكل عن مجاميع الحزم.

رقم الإشارة	موقع الإشارة		ارتفاع السلم التكاملي	العدد النسبي للبروتونات	الاستنتاج
	δ	γ			

أربعة عشر) مطيـــــاف الكتـــــلة
Mass Spectrometer

في مطياف الكتلة تتعرض جزيئات المادة إلى شعاع من الاليكترونات تؤدي إلى تأين الجزئ وتكسيره إلى ايونات اصغر وزنا وبتحليل هذه الايونات الناتجة يمكن التوصل إلى التركيب الكيميائي لتلك المادة . أي انـــه بدراسة طيف الكتلة يمكن الوصول لمعرفة الايون الجزيئي والوزن الجزيئي والصيغة الجزيئيـــة والتركيـــب الجزيئي .

ويعد مطياف الكتلة من اعقد الأجهزة الاليكترونية والميكانيكية في تركيبها وتشغيلها رغم بـــساطة الفكـــرة المبني عليها تصميم الجهاز والذي يتركب من الأجزاء الآتية (الشكل116):

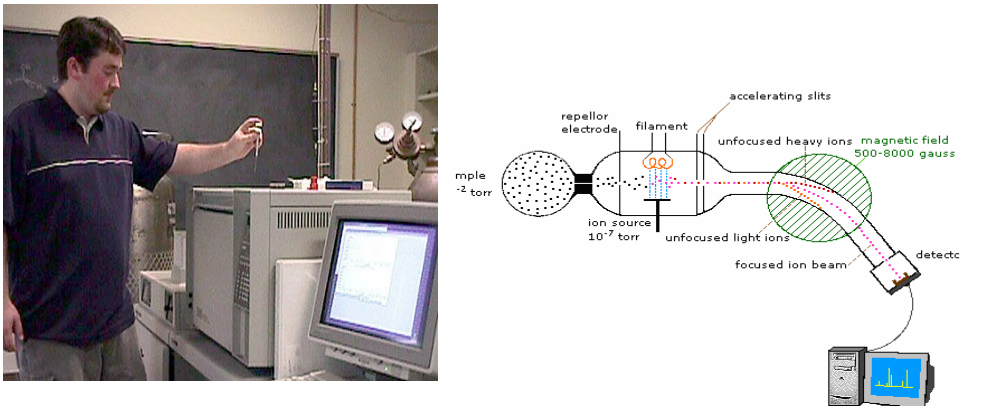
آ- وحدة وضع العينات:(فتحة إدخال العينات الغازية والسائلة وفتحة إدخال العينات الصلبة).

ب- وحدة التأين : (التأين بالتصادم الالكتروني والتأين الكهربائي والتأين الكيميائي).

ت- وحدة فصل الايونات أو محلل الكتلة (فصل باستخدام الانحراف في مجال مغناطيسي – فصل باستخدام

التركيز البؤري المزدوج – فصل بؤري دائري – فصل يعتمد على اختلاف سرعة الايونـــات – فـــصل بالأقطاب الرباعية).

ث– وحدة جمع الايونات وقياسها .

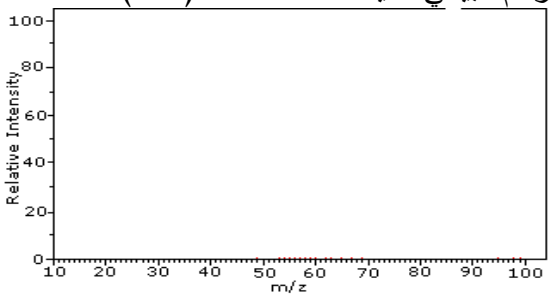


الشكل (116): صورة ومخطط لجهاز مطياف الكتلة .

وتعرض نتائج التحليل في صورة تسجيل كتابي بالاوسيلوغراف باستخدام 3–5 كلفانوميتر مختلفة في درجة حساسيتها ، أو تستخدم لوحة فوتوغرافية وتعطي درجة أفضل للقياس الالكتروني خاصة وإنهـــا تعـــد جهاز متكامل زمني . فالايونات الخارجة تصل إلى جهاز القياس والذي يقوم بقياس تركيز الايونات الواصلة له على جهاز التسجيل .

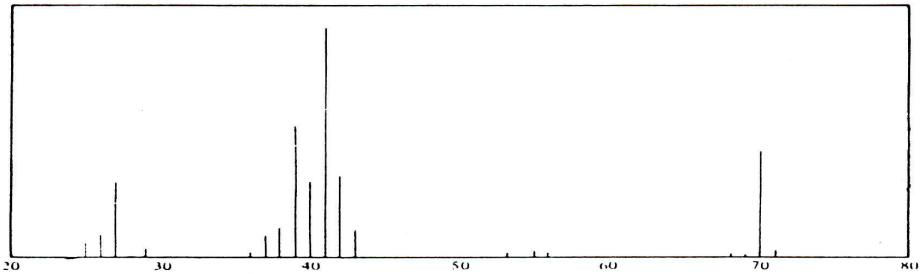
إن الرسم البياني لطيف الكتلة يربط العلاقة بين (m/e) للايونات وتركيزها فموضع الخطـــوط بالاحـــداثي الأفقي يوضح قيمة (m/e) للايونات المختلفة أما ارتفاع الخط فيعبر عن التركيـــز النـــسبي للايـــون ، هـــذا بالإضافة إلى ظهور النتائج في صورة جدول يوضح كتلة الايونات وتركيزها ...كما موضح بخصائص طيف الكتلة لمركب التلوين ، جدول (56).

أما الشكل التالي فانه يمثل الرسم البياني لطيف الكتلة.الشكل (117).



الشكل (117) الرسم البياني لطيف الكتلة

فيما يمثل الشكل (118) الرسم البياني الخطي لطيف الكتلة للثنائي مثيل كيتين.



الشكل (118) : الرسم البياني الخطي لطيف الكتلة للثنائي مثيل كيتين

الجدول (56) : الأوزان الذرية لبعض عناصر المركبات العضوية.

العنصر	الوزن الذري	النظير الذري	الكتلة
Hydrogen	1.00797	H^{1}	1.00783
		H^{2}	2.01410
Carbon	12.01115	C^{12}	12.0000
		C^{13}	13.00336
Nitrogen	14.0067	N^{14}	14.0031
		N^{15}	15.0001
Oxygen	15.9994	O^{16}	15.9949
		O^{18}	17.9992
Fluorine	18.9984		
Phosphor	30.974		
Sulfur	32.064	S^{32}	31.9721
		S^{33}	32.9715
		S^{34}	33.9679
Chlorine	35.453	Cl^{35}	34.9689
		Cl^{37}	36.9659
Bromine	79.909	Br^{79}	78.9183
		Br^{81}	80.9163

أما الجدول(57) فانه يلخص تلك البيانات:

m/e	% of base peak	m/e	% of base Peak	m/e	% of base Peak	m/e	% of base Peak
25	3	26	10	27	31	29	4
36	2	37	10	38	13	39	58
40	31	41	100	42	35	43	12
33	2	55	3	56	2	68	1
69	0.7	70	46.5M	71	2.4(M+1)		

خمسة عشر) الكروماتوغــرافي الغازي
Gas Chromatography

يعد الكروماتوغرافي الغازي من أدق وأسرع وابسط وأهم طرائق التحليل الأساسية لفــصل مكونـــات أي مخلوط من المركبات ثم تعريفها ، وهو ما يسمى بالتحليل الوصفي ، ثم تقدير كل مكون (مركب) على حدة كميا وهو ما يعرف بالتحليل الكمي وبدرجة عالية من الحساسية والدقة والتي قد تصل إلى جزء في التريليون (أي لمستوى البيكوغرام) علاوة على السرعة في الفصل والتعريف والتقدير .

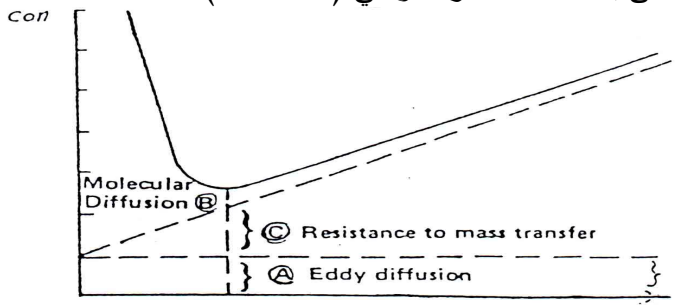
وتقوم الفكرة الأساسية لعمل الجهاز على تجزئة مكونات مخلوط العينة الموجودة بين طورين هما :

آ- الطور المتحرك : الغاز النقي الحامل الخامل والمنساب داخل العمود .

ب- الطور الثابت : ويتمثل في طور سائل غير متطاير وغير متبخر يغلف حبيبات المادة المدمصة المدعمة المعبأ بها العمود .

باستمرار تعريض المكونات لدرجة حرارة الفرن تبدأ جزيئات مكونات العينة في الانتشار خلال جزيئـــات مادة تعبئة العمود المغلفة بالطور السائل ثم يتبع ذلك انتقال هذه المكونات تبعا لوزنها الجزيئي و قطبيتها مما يحدث تفاوت تأخير في زمن خروج هذه المكونات تباعا من العمود وهو ما يشير إلى أن عمليـــة الانتـــشار السابقة عملية انتشار محكومة ومسيطر عليها وتستلزم وقت معين يعتمد على مربع المسافة التـــي تتحركهـــا الجزيئات والتي بدورها تتناسب عكسيا مع مربع الانتشار .

وعند رسم العلاقة بين تركيز كل مكون وحجم الطور المتحرك نحصل على منحنى ناقوسي متماثل وتسمى المنطقة التي يظهر فيها المنحنى بمنطقة الانتشار ألدوامي (الشكل119)



الشكل (119) : منحنى الانتشار ألدوامي والذي يربط العلاقة بين تركيز المكون وحجم الطور المتحرك.

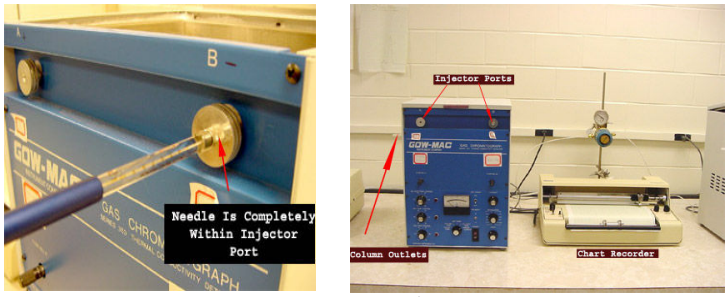
يتكون جهاز الكروماتوغرافي الغازي من الوحدات الأساسية الآتية (الشكل 120):

آ- نظام الحقن : الحقن للعينة في الجهاز باستخدام محقن دقيق ميكرومتري .

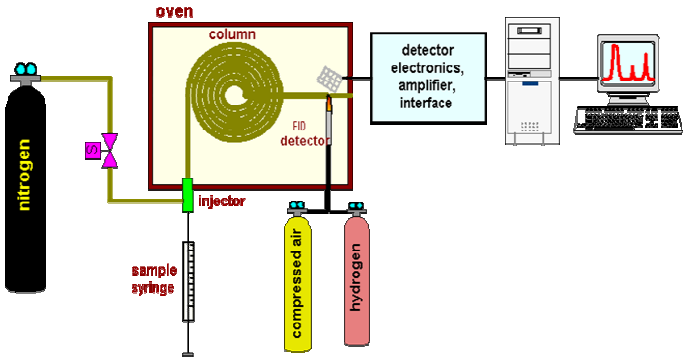
ب- نظام تدفق الغاز : حيث يستخدم غاز (النيتروجين – الهيليـــوم) أو (النيتـــروجين – الارجـــون) أو (

النيتروجين – الهيليوم– الهيدروجين) . حيث ينساب الغاز المضغوط من مصدره والذي غالبا ما يكون اسطوانة بمواصفات خاصة إلى فلتر أو مرشح للتنقية ثم إلى فلتر لتجفيف الغاز ومنه إلى الروتاميتر إلى صمام التدفق ثم إلى العمود ومنه للكاشف وهو نظام تدفق محكم .

ت– الأعمدة الكروماتوغرافية : يتكون من الطورين الثابت والمتحرك ويثبت في الفرن وغالبا ما يصل طوله إلى ستة أقدام وقطره الخارجي ربع انج ويصنع من الزجاج البورسيليكاني أو النحاس أو الصلب أو الالومينيوم أو التيفلون .



الشكل (120–أ): جهاز كروماتوغرافي الغاز



الشكل (120–ب): مخطط لأجزاء جهاز كروماتوغرافي الغاز .

ولاختيار العمود المناسب للعمل بتحليل السموم يؤخذ بنظر الاعتبار مكونات العينات المراد تحليلها في المختبر ، حيث تستخدم الأعمدة القطبية في فصل المكونات القطبية في حين الأعمدة غير القطبية تستخدم لفصل المركبات غير القطبية . ومن هنا نحصل على فصل مناسب باستخدام طور ثابت غير قطبي أو ذو قطبية قليلة لمكونات مخلوط يتكون من مركبات تختلف في درجة قطبيتها . وعموما يختار السائل الذي ينجح في فصل جميع مكونات مخلوط العينة .

والأعمدة التالية يوصى بها في تحليل متبقيات السموم الهيدروكاربونية العضوية والسيكلوداييينات والتتراسيكلينات :

- عمود 6 قدم معبأ بمادة كروموسورب ج 100–120 مش عالي الادمصاص ومعامل بطور سائل 1%OV -101: .
- عمود 6 قدم معبأ بمادة كروموسورب ج 100–120 مش عالي الادمصاص ومعامل بطور سائل 1.5%OV -17: .
- عمود 6 قدم معبأ بمادة كروموسورب ج 100–120 مش عالي الادمصاص ومعامل بطور سائل :- OV 101 2%.

المواد المحورة Modifiers : عند تحليل المركبات النشطة يستحسن تغطية المادة المدعمة ببعض الكيميائيات المحورة قبل إضافة الطور السائل ، فعلى سبيل المثال عند فصل الأمينات يستخدم هيدروكسيد البوتاسيوم كمادة محورة أما عند فصل الأحماض الدهنية فيستخدم 10% حامض تترافيثاليك وهناك مواد أخرى مثل حامض الفسفوريك .

الطور السائل Liquid Phase: يعد اختيار الطور السائل عامل هام له دوره في عملية الفصل الجيد

لمكونات مخلوط العينة . وتعد مركبات السليكون انسب وأشيع الأطوار السائلة استخداما . وتوصي منظمة الأغذية والعقاقير الأمريكية باستخدام الأطوار التالية في فصل السموم والملوثات البيئية من الأغذية :

- 10 % DC-200
- 5 % QF-1

على درجة حرارة 200 ْم وبمعدل سريان 120 مل/ دقيقة حيث يكون نزيف الأعمدة منخفض خاصة عند التحميل ومعدل السريان البطئ مما يعطي استجابة عالية للكاشف وفصل جيد في النهاية .

تجهيز الأعمدة Column Preparation: وتتلخص خطوات تجهيز العمود قبل أن يتم حشوه أو تعبئته بمادة الادمصاص سواء بدون أو بعد تغطيتها بالطور السالب ، بالخطوات التالية :

- غسل العمود جيدا بالماء والصابون من الداخل ثم بالأسيتون وأخيرا بمذيب مناسب كالهكسان ثم يجفف استعدادا لحشوه .
- تعبئة العمود : ويتم بملئه بالمادة المدمصة والتي يتم تغليفها بالطور السائل الثابت .
- تهيئة العمود : يتم تهيئة العمود والذي تم تعبئتة بمادة الادمصاص الدعامية سواء بمعاملتها أو بدون معاملتها بالطور السائل حتى يصبح جاهزا لاستخدامه في الفصل بإحدى الطرائق التالية:

- الحرق الحراري .
- المعاملة بالسيللة Silylation Treatment .
- التهيئة بالترسيب ببخار الشمع .

ث- ضابط حرارة الفرن : غالبا ما يكون من نوع Isothermal Controller .

ج- الكاشفات Detectors : ومن الكاشفات الشائعة الاستخدام في تعريف وتقدير متبقيات السموم والملوثات البيئية :

- كاشف الاقتناص الالكتروني Electron Capture Detector .
- كاشف اللهب الضوئي.Flam Photometric Detector .
- كاشف اللهب المتاين Flam Ionization Detector
- كاشف اللهب المتاين القلوي Alkaline Flam Ionization Detector .
- كاشف التوصيل الكهربائي Electrolytic Conductivity Detector .
- كاشف التوصيل الحراري Thermal Conductivity Detector .
- كاشف الميكروكلومتريك Micro Coulometric Detector .

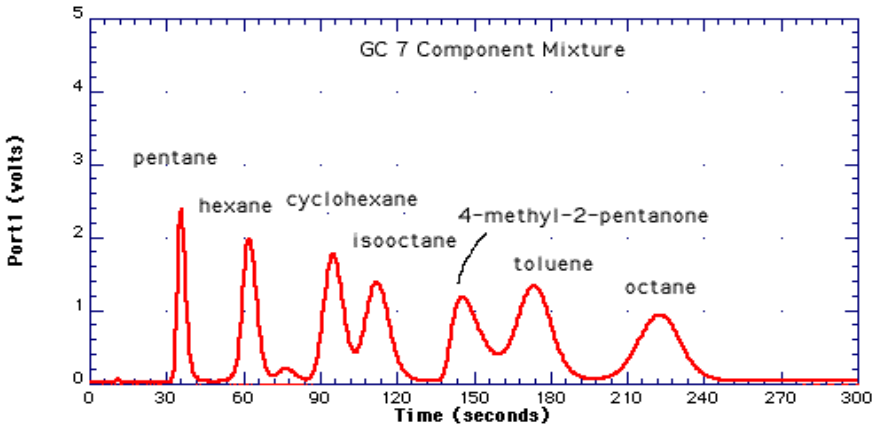
ح- المكبرات Amplifiers : تكبر الإشارة الناتجة من الكاشف قبل أن تصل إلى المسجل .

خ- المسجل Recorder : يستجيب المسجل لأي إشارة كهربائية يستقبلها من المكبر .

تفسير نتائج التحليل الكروماتوغرافي Chromatography Result Explanation :

آ- **تفسير نتائج التحليل الوصفي Quantitative Results Explanation:** يعتمد التحليل الوصفي على معرفة قيمة وقت الحبس المطلق أو وقت الحبس النسبي لأي مركب طالما أن ظروف التحليل ثابتة من حيث مواصفات العمود والمادة المعبأة وكذا درجة حرارة العمود ومعدل جريان الغاز الحامل حيث أن أول خطوة في التعرف تكون مقارنة قيمة وقت الحبس المطلق للمركب المجهول مع مثيلتها لمركب معروف سبق فصله تحت نفس الظروف وقد يستدعي الأمر تأكيد النتائج باستعمال أعمدة أخرى معبأة بمواد أخرى الشكل (121) . ولتفسير نتائج التحليل الوصفي يلزم الحصول على بعض المعلومات الأولية عن نوعية هذه المركبات وهو ما يفيد خاصة إذا ما كان القائم بالتحليل قليل الخبرة .

ففي حالة ظهور منحنيات متداخلة أو منحنيات غير منتظمة فان هذا يشير إلى وجود مركبات أخرى غير المكون المراد فصله ويلزم فصلها عن بعضها في صورة منحنيات حادة غير متداخلة خاصة في حالات التحليل المتعدد للسموم ويلاحظ أن وقت الاستبقاء المطلق قد يحدث به تغير عند إعادة حسابه وتقديره وهو ما يحدث عندما يعاد التقدير مع زيادة عمر



الشكل (121) صورة لقراءة جهاز الكروماتوغـرافي الغازي لنتائج التحليل .

العمود أو كثرة استخدامه ، لذا يجب إعادة تعبئتة أو استبداله بآخر أو بسبب التذبذبات الحرارية أو لتغير فـي معدل الجريان وهنا يعاد الفصل مرة أخرى ولكن على ظروف مختلفة للتأكد . ويتم التعريف بقيـاس وقـت الحبس المطلق بمدلولية المسافة التي ظهر عندها مركز المنحنى الخاص بالمركب ابتداء من وقـت ظهـور منحنى المذيب المذاب في مكون العينة .

أما وقت الحبس فهو النسبة بين الوقت اللازم مروره ابتداء من ظهور منتـصف قمـة منحنـى المركـب المجهول منسوبا للوقت المستغرق واللازم حتى ظهور منتصف منحنى المكون القياسي أو المرجع :

وقت الحبس النسبي RR_t = R_t (المكون) / R_t (المرجع) .

التعريف المبدئي أو المؤقت (TI) Tentative Identification : أمكن استخدام فكرة وقت الحبس النسبي في التعريف المبدئي لمخلوط من عدة مركبات وذلك من خلال :

- حقن تركيز معين من المركبات القياسية النقية كل على حدة حيث يتم حساب قيمة وقت الحبس المطلـق لكل منها تحت ظروف تشغيل ثابتة . ولزيادة التأكيد يمكن حقن مخلوط من المركبات القياسية السابقة معـا تحت نفس الظروف فنجدها مطابقة لقيمة وقت الحبس لكل مركب قياسي بمفرده .
- يحقن المركب المجهول تحت نفس الظروف السابقة وتقارن قيمة وقت الحبس المطلق له مع القيم السابقة للمركبات القياسية ومنها يمكن معرفة اسم المركب المجهول.
- ولقد طورت هذه الفكرة بمعامل EPA , FDA حيث تم حقن جميع مركبات المجموعة الواحدة :جميـع المركبات الفسفورية العضوية أو جميع المركبات العضوية الهيدروكربونية في عدة أعمدة مختلفة ثم تقدير قيم وقت الحبس لكل منها وبكل عمود عند درجات حرارة مختلفة مع تثبيت باقي الظروف الأخرى .
- ثم يختار إحدى مركبات كل مجموعة ويعتبر مرجع خاص لهذه المجموعة تحت عمـود واحـد ولكـن باختلاف درجات الحرارة حيث يعتبر مركب الالدرين هو المرجع للمركبات الهيدروكاربونيـة العـضوية ومركب ميثيل باراثيون هو المرجع للمركبات الفسفورية العضوية ثم تنسب إليها قيم وقت الحـبس لبـاقي المركبات الأخرى وتسجل في جدول .
- وعندما يراد التعرف على مركب مجهول من هذه المجاميع يتم حقنه في احد الأعمدة السابقة التي حقـن المركب عليها وعلى نفس ظروف الفصل ثم تحسب قيمة وقت الحبس النسبي له ثم تقـارن بمثيلتهـا فـي الجدول الخاص بنفس العمود وتحت نفس ظروف الفصل وبعد التعرف المبدئي أو المؤقت عليها ومعرفـة اسمها يؤخذ هذا المركب ويتم عمل تركيز منه ثم يحقن على نفس الظروف وهنـا نجـد أن قيمـة وقـت الاحتباس المطلق للمركب المجهول هي نفسها للجدول .
- ولزيادة التأكد يتم حقن 10 ميكروليتر من المركب المتعرف عليه مضافاً إليه 10 ميكروليتر من المركب القياسي ويحقنا معا وهنا نجد أن المنحنى الناتج منهما منحنى واحد ولكن مساحته كبيرة (لتضاعف التركيز) .
- كما انه قد يتم التأكد سواء باستخدام كروماتوغرافي الطبقة الرقيقة بمدلولية قيمة معـدل الجريـان R_f أو باستخدام المعامل ألتجزيئي p-value بتقديرها كما سبق للمركب القياسي والمركب مجال التعريف وتحت نفس الظروف ومقارنة القيمتين أو باستخدام جهاز مطياف الكتلة والذي قد يرتبط في بعض المعامل بجهاز

الكروماتوغرافي الغازي كما سبق . والجدول (58) يوضح أساس فكرة التعريف المؤقت والمبدئي لمركب مجهول .

الجدول (58) : وقت الاحتباس النسبي لـــ 108 مبيد فسفوري عضوي وعاقمات كيميائية .

PESTICIDE OR RELATED COMPOUND	RATIO OF t_n OF COMPONENT TO PARATHION (1.00) t_R				
	Dexsil 300	Ov-101	Ov-17	Ov-210	Ov-225
Abate	2.57	2.67	3.06	2.43	-
Amidithion	0.94	0.95	1.04	1.01	1.15
Apholate	1.60	1.83	1.83	1.41	-
Azinphosethyl	1.68	1.85	1.85	1.75	1.72
Azinphosmethy	1.62	1.75	1.79	1.70	-
Bay30911	0.64	0.65	0.67	0.42	0.61
Bay37289	0.98	1.08	0.96	0.68	0.80
Bay37342	0.97	1.01	1.05	0.73	0.92
Carbopheothion	1.37	1.48	1.41	1.08	1.22
Carbopheothion o-analog	1.26	1.35	1.33	1.18	1.21
Chipman Rp11783	1.40	1.42	1.49	1.45	1.45
Chlorpyrifos	0.92	1.00	0.98	0.65	0.82
Chlorpyrifos o-analog	0.93	0.97	1.00	0.95	0.93
Chlorthion	1.04	1.00	1.05	1.03	1.08
Ciba C-2307	0.55	0.53	0.64	0.69	0.70
Ciba C-8874	1.25	1.39	1.30	0.93	1.08
Ciba	1.16	1.25	1.23	0.86	1.06

C9491					
Ciba C-9491 o-analog	1.10	1.15	1.18	1.01	1.09
Compound4072	1.04	1.13	1.10	0.98	1.00
Coumaphos	1.88	1.97	1.88	2.10	1.81
Coumaphos o-analog	1.80	1.90	1.83	2.29	1.86
Crotoxyphos	1.17	1.14	1.16	1.14	1.07
Crufomate	0.98	1.02	1.04	1.00	1.03
Dasanit	1.34	1.36	1.43	1.56	1.42
Dasanit sulfone	1.38	1.38	-	1.62	-
Dasanit o-analog	1.28	1.27	1.36	1.72	1.43
Dasanit o-analog sulfone	1.31	1.28	−	1.73	-
DEF	1.16	1.32	1.16	0.89	0.95
Demeton	0.48	0.48	0.50	0.31	-
	0.64	0.62	0.67	0.55	0.63
Diazinon	0.66	0.73	0.71	0.41	0.58
Diazoxon	0.64	0.69	0.70	0.60	0.63
Dicapthon	1.02	1.01	1.03	0.98	1.03
Dichlorvas	0.17	0.17	0.18	0.17	0.21

Dicrotophas	0.60	0.55	0.67	0.81	0.78
Dimethoate	0.68	0.61	0.78	0.72	0.96
Dimethoate o-analog	0.51	0.49	-	0.71	-
Dioxathion	0.15	0.23	0.23	0.16	0.20
	0.66	0.67	0.76	0.51	0.71
	1.44	2.10	-	1.67	-
Disulfoton	0.71	0.75	0.74	0.47	0.66
Disulfoton sulfoxide	1.19	1.18	1.25	1.42	1.36
Disulfoton sulfone	1.19	1.18	1.24	1.43	1.36
Disulfoton o-analog	0.63	0.63	0.66	0.55	0.65
Disulfoton o-analog sulfoxide	1.08	1.02	-	-	-
Disulfoton o-analog sulfone	1.08	1.01	1.16	1.46	-
Dition	2.25	2.34	2.23	2.40	2.16
Dyfonate	0.72	0.72	0.75	0.46	0.66
Dyfonate o-analog	0.61	0.60	0.65	0.54	0.64
EPN	1.57	1.66	1.59	1.58	1.46
Ethion	1.29	1.41	1.36	1.12	1.19
Famphur	1.44	1.46	1.50	1.75	1.55
Fenitrothion	0.92	0.93	1.00	0.93	1.00

Fenitrothion o-analog	0.83	0.81	0.91	1.08	1.00
Fenthion	0.93	1.00	1.02	072	0.93
Fenthion sulfoxide	1.36	1.36	1.47	1.60	1.44
Fenthion sulfone	1.35	1.36	1.47	1.66	1.50
Fenthion o-analog	0.83	0.89	0.99	0.88	0.95
Fenthion o-analog sulfoxide	1.27	1.27	1.42	1.76	1.45
Fenthion o-analog sulfone	1.27	1.27	1.42	1.80	1.54
Formothion	0.81	0.77	-	0.88	-
Gardona	1.11	1.21	1.19	1.05	1.09
Geigy G-28029	1.53	1.69	1.58	1.27	1.36
Hempa	0.24	0.23	0.22	0.30	0.25
Imidan	1.53	1.64	1.68	1.60	1.6
Imidoxon	1.41	1.51	1.59	1.75	-
Leptophos	1.58	1.79	1.66	1.32	1.40
Leptophos 0-analog	1.48	1.66	1.59	1.40	1.39
Malathion	0.89	0.98	0.97	0.87	0.92
Malaoxon	0.82	0.85	0.88	0.99	0.92
Menazon	1.43	1.63	1.75	1.39	–

Merphos	1.00	1.13	0.97	0.51	0.68
	1.16	1.39	1.17	0.88	0.95
Metepa	0.39	0.41	0.44	0.44	0.54
Methiotepa	0.41	0.43	0.43	0.28	0.39
Methyl parathion	0.88	0.85	0.93	0.90	0.97
Methyl trithion	1.29	1.36	1.36	1.00	1.21
Mevinphos	0.30	0.29	0.34	0.34	0.38
Monocrotophos	0.59	0.55	0.73	0.82	0.95
Naled	0.52	0.55	0.61	0.43	0.57
Nemacide	0.81	0.84	0.80	0.54	0.69
Oxydemetonmethyl sulfone	0.95	0.88	1.08	1.38	-
Parathion	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Paraoxon	0.90	0.90	0.95	1.14	1.00
Phorate	0.57	0.60	0.60	0.35	0.53
Phorate sulfoxide	0.98	0.96	1.05	1.05	1.16
Phorate sulfone	0.99	0.97	1.05	1.14	1.16
Phorate o-analog	0.48	0.50	0.54	0.43	0.51
Phorate o-analog sulfoxide	0.87	0.83	0.97	1.17	1.14
Phorate o-analog sulfone	0.87	0.83	0.97	1.18	1.14
Phosalone	1.66	1.77	1.68	172	1.58
phosfon	0.70	0.75	0.60	0.81	0.64
Phosphamidon	0.84	0.85	0.89	1.12	0.97
Phoxim	1.14	-	-	-	-

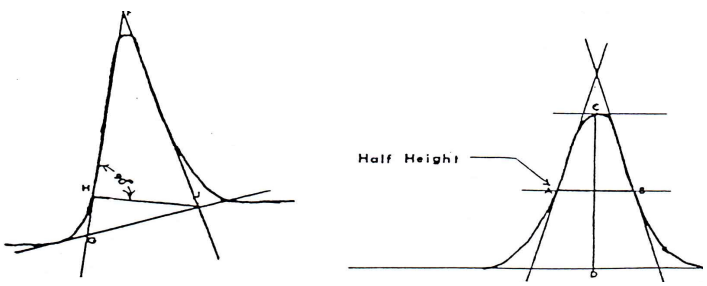
Phoxim o-analog	0.92	0.94	-	1.16	-
Pirazinon	0.48	0.50	0.56	0.52	0.57
Potasan	1.70	1.73	1.70	1.98	1.70
Ronnel	0.85	0.93	0.88	0.60	0.76
Schradan	0.73	0.70	0.73	0.31	0.81
Shell SD-8280	1.07	1.00	1.04	0.89	0.97
Shell SD-8436	1.15	1.24	1.29	1.09	1.18
Shell SD-8448	1.19	1.33	1.25	1.14	1.11
Stauffer N-2788	0.84	0.83	0.86	0.57	0.75
Tepa	0.37	0.33	0.46	0.40	0.58
Tepp	0.12	0.12	0.12	0.14	0.12
Thiometon	0.61	0.63	-	0.43	-
Thiometon sulfoxide	-	-	-	-	-
Thiometon sulfone	1.10	1.05	-	1.32	-

ب- تفسير نتائج التحليل الكمي The Explanation Of Quantitative Analysis Results:

يتم تفسير نتائج التحليل الكمي للمركبات التي تم فصلها من خلال حساب قيم تركيزاتها من خلال إحدى الطرائق الآتية :

- **قياس ارتفاع المنحنى Peak Height:** حيث يقاس ارتفاع المنحنى كدلالة على تركيز المركب فتوجد علاقة خطية بين التدرج في زيادة التركيز وارتفاع المنحنيات الناتجة عن هذه التركيزات . وهنا يتم عمل منحنى قياس Standard Curve نتيجة عدة تراكيز متدرجة من المركب النقي ثم قياس ارتفاع كل منحنى ناتج عن كل تركيز ثم يقسم ارتفاع المنحنى على التركيز الناتج منه فنحصل على قيمة الثابت k_1 للتركيز C_1 وهكذا مع باقي التراكيز حتى نحصل على ثوابت كل التراكيز وبجمعها وقسمتها على عدد التراكيز نحصل على الثابت العام k (الشكل 121).

وعليه فعند قياس تركيز مجهول لمركب ثم حقنه يقاس ارتفاع المنحنى الناتج عنه ويقسم على الثابت الخاص بهذا المركب لنحصل على تركيزه . ويعاب على هذه الطريقة في حساب التركيز عدم إمكان القياس الدقيق للمنحنيات الصغيرة .



الشكل (121) : حساب مساحة المنحنى بدلالة قياس ارتفاعه .

قياس مساحة المنحنى Peak area: وفيها تقاس مساحة المنحنى الناتج عن التركيز كدلالة على هذا التركيز وذلك من خلال عدة طرائق حيث يوجد ارتباط خطي بين التركيز المحقون ومساحة المنحنى الناتج عنه مثل :

- قياس المساحة بواسطة البلانيميتر Planimeter فيتم تمرير إبرة البلانيميتر بدقة على حدود المنحنى ثم تقرا بعد ذلك دورانية البلانيميتر فتعطي المساحة بدقة بالغة في هذه الطريقة في حالة المنحنيات غير المنتظمة .
- أو بحساب مساحة المنحنى باعتباره مثلث وذلك بضرب نصف القاعدة x الارتفاع .
- أو بحساب المنحنى بطريقة تكاملية Integration حيث تحسب طول قاعدة المنحنى عند منتصف ارتفاعه وتكون المساحة كما بالشكل(122) هي:

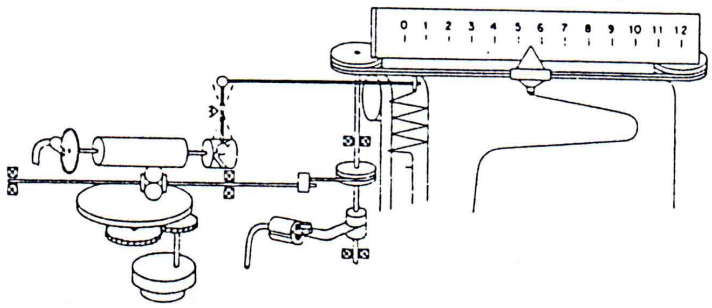
= طول القاعدة عند منتصف الارتفاع x الارتفاع .

وتكون المساحة الحقيقية للمنحنى هي= ارتفاع المنحنى x الانحراف القياسي x $(2.5)^{2/1}$.

ويقاس الانحراف القياسي بنصف اتساع المنحنى عند 0.67 من طول المنحنى:

أي أن : المساحة = ارتفاع المنحنى x اتساع القاعدة عند منتصف الارتفاع .

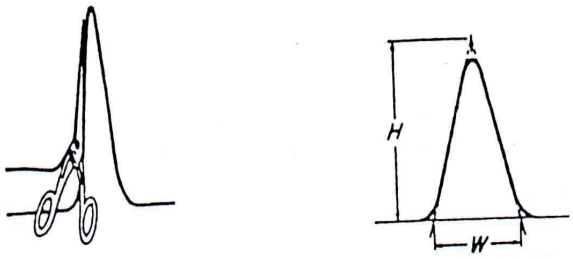
وهذه المساحة تطابق 0.94 من مساحة المنحنى الحقيقي . وهنا يتم عمل منحنى قياسي للمركب المراد قياس تركيزه كما سبق وتحقن هذه التراكيز وتحسب مساحة المنحنى الناتج من كل تركيز وتحسب قيمة الثابت k لكل تركيز ثم يحسب متوسط الثوابت للتركيزات المستخدمة k كما سبق .



الشكل(122): حساب التراكيز بدلالة قياس مساحة المنحنى .

قياس المنحنى المقطوع ووزنه Peak Cutting Out And Weight : حيث يتم قطع المنحنى على محيطه الخارجي بدقة ثم يوزن كدلالة على تركيز المركب حيث يزداد وزن المنحنى بزيادة التركيز وهنا يتم عمل منحنى قياسي لتركيزات متدرجة من المركب وتفصل ثم يقطع المنحنى من كروماتوغرام كل تركيز ويوزن وبقسمة وزن كل منحنى على التركيز الناتج نحصل على الثابت k وهكذا كما سبق فنحصل على k (الشكل 123).

وعليه فعند قياس تركيز مركب ما تم حقنه فانه يتم قطع المنحنى الناتج ويوزن ثم يقسم على k الخاص بالمنحنى القياسي لهذا المركب ونحصل على التركيز . وتتوقف هذه الطريقة على تجانس الورق والمحتوى الرطوبي والدقة في قص المنحنيات وغالبا لا تستخدم هذه الطريقة .



الشكل (123): حساب التركيز بدلالة وزن المنحنى .

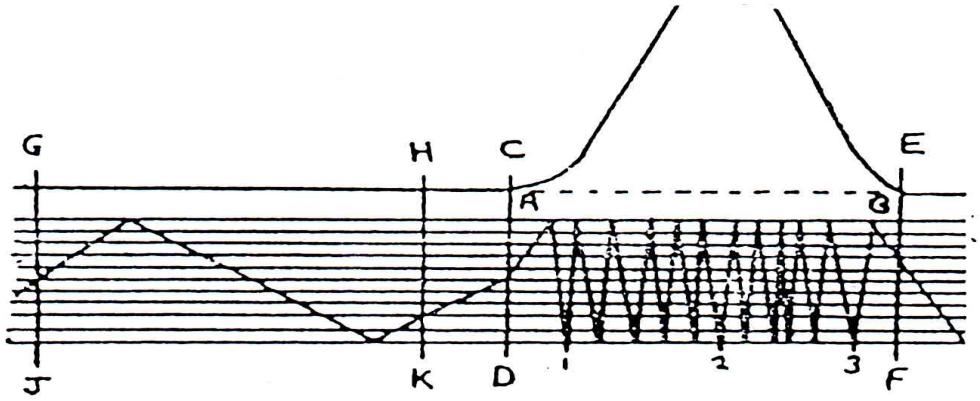
العداد التكاملي الرقمي Digital integrates: وهنا يظهر التركيز في صورة قراءة رقمية لعدد رقمي

تكاملي . وهو عداد اليكتروني يقوم بحساب المساحة تحت المنحنى كشرائط طولية ثم يتم تجميعها وتحويلها إلى إشارات اليكترونية مستمرة (ملي فولت) تلتقط وتحول إلى مليفولت .

العداد التكاملي الميكانيكي Mechanical Integrates Disk: وهنا يتم حساب المساحة يدويا برسم خط الأساس أسفل المنحنى ثم يسقط إسقاطا راسيا من قمة المنحنى على قاعدته ثم تسقط الخطوط الراسية التالية عند بداية قمة المنحنى من الجانبين (d c ، e f) فيتقاطعا مع العدادات التكاملية ، وكل تقاطع (ضربة) = 10.0 أما الضربات الجزئية فتكون قيمتها من (1–10) تبعا للخطوط المارة عليها ففي الضربات السريعة تكون أطول بعد كل 10 ضربات لذا لا يوصى باستخدامها في المنحنيات الصغيرة السريعة (سريعة الإزاحة) لكبر الخطأ .الشكل (124) .

ومما هو جدير بالذكر أن طريقة الحساب الالكتروني تعتبر من أفضل الطرائق للتقدير الكمي حيث تتغلب على مشاكل انحراف خط الأساس وكذلك المنحنيات غير المفصولة وتعطي الحاسبات الالكترونية تقرير يبين فيه قيمة وقت الحبس لكل مكون في العينة ومساحة المنحنى و **%** لتركيز المكون وتركيز المركب المراد تقديره بمعلومية حقن المركب القياسي .

ويلاحظ أن مساحة كل منحنى ما هي إلا تقدير لكمية مكون موجود بالعينة حيث تتناسب المساحة تحت المنحنى طرديا مع كمية المكون الموجود وتلعب أشكال المنحنيات دورا كبيرا في عملية التحليل الكمي من حيث هل هي متناسقة أو غير متناسقة مستعرضة داخل أو خارج حدود الكروماتوغرام مفصولة أو مفصولة فصلا جزئيا والشكل (125) يبين كيفية رسم خط الأساس تحت المنحنى للمنحنيات المفصولة فصلا .



الضربة الجزئية الأولى Partial stroke =5

الضربة الكاملة Full stroke = 10

الضربات من 1–2 =100

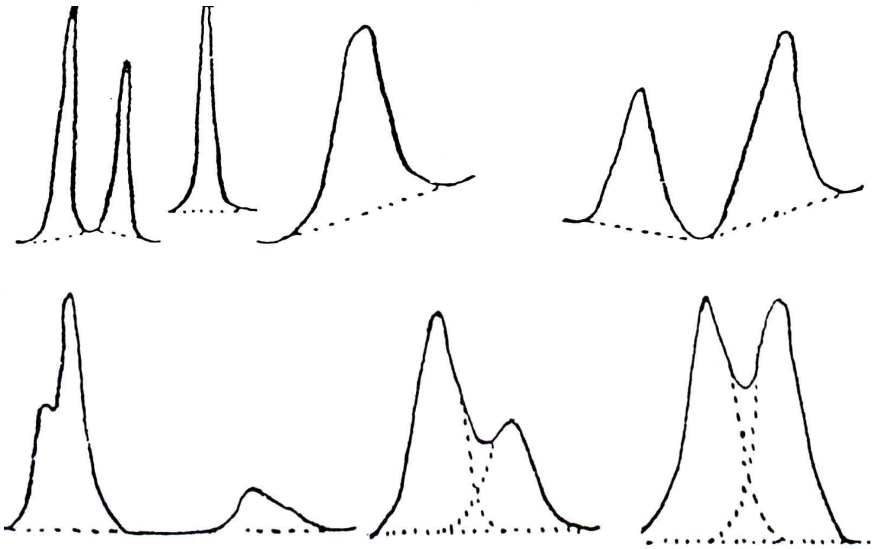
الضربات من 2–3 =100

ضربة كاملة أخيرة = 10

ضربة جزئية أخيرة = 3

وحيث أن ضربات خط الأساس غير مستقيمة لذا يلزم التصحيح بطرح مسافة متساوية من خط الأساس (kj) تساوي (ec) ويسقط منها خطوط راسية (h k) و (g j) لتقاطع العدادات التكاملية وتطرح من المجموع الكلي للحصول على مساحة المنحنى.

الشكل (124): حساب التركيز بدلالة حساب المساحة تحت المنحنى بالعداد التكاملي الميكانيكي .



الشكل (125) : يبين كيفية رسم خط الأساس تحت المنحنى .

ستة عشر) كروماتوغـــرافي الســـائل عالـــي الأداء

High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

يعتبر كروماتوغرافي السائل عالي الأداء احد الطرائق الأساسية لتحليل مخلفات السموم في بعض مكونات الأنظمة البيئية ، حيث يقوم الجهاز بفصل مكونات العينة ثم التعرف عليها وتقديرها كميا ، ويتم الفصل عـن طريق توزيع العينة بين طورين :

آ- طور متحرك سائل .

ب- طور ثابت سائل أو صلب يكون في عمود طوله حوالي 25 سم وقطره الداخلي 4 ملم وتعتمـد كفـاءة الفصل على مواصفات العمود وبصفة خاصة على قطر جزيئات المادة المعبأة ويلاحظ أن خفـض قطـر الجزيئات فضلا عن نعومة الحبيبات يؤدي إلى تحسين أداء العمود ومن ناحيـة أخـرى يرفـع الـضغط للحصول على معدل جريان مناسب للطور المتحرك خلال العمود ولهذا السبب فانه يعبر عنهـا بالـضغط العالي للكروماتوغرافي السائل .

أما مكونات الجهاز فتشمل (الشكل 126):

آ- خزان الطور المتحرك Storage Of Moving Phase.

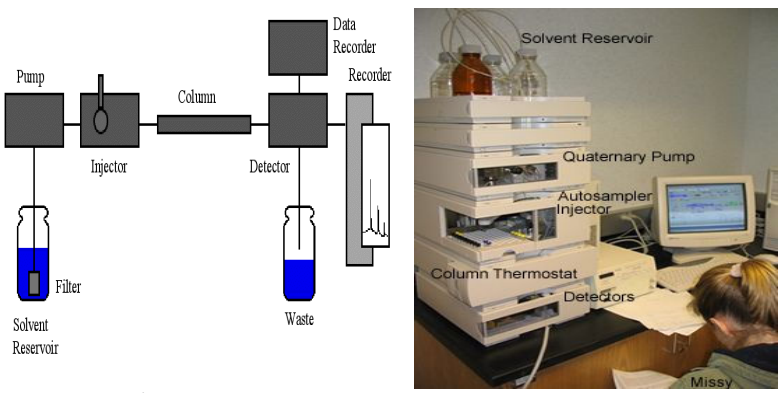
ب- المضخة Pump.

ت- الحاقن Injuctor.

ث- الأعمدة Columns .

ج- الكشافات Detectors .

ح- المسجل Recorder.



الشكل (126) صورة ومخطط لجهاز كروماتوغرافي السائل عالي الأداء .

المذيبات والكواشف Solvents and Reagents : يتم اختيار الطور المتحرك تبعا لقدرته على التوافق مع عمود الفصل المجدد للحصول على كفاءة فصل عالية للمواد المراد تحليلها ويجب أن تكون المذيبات المستخدمة في تجهيز الطور المتحرك على درجة عالية من النقاوة وهناك عوامل أخرى هامة تتضمن التكلفة – اللزوجة– السمية– درجة الغليان –درجة نفاذ الأشعة خاصة إذا كان الكاشف المستخدم UV وعوامل الانكسار خاصة إذا كان الكاشف المستخدم Refractive Index – الضغط البخاري – درجة الوميض هذا بالإضافة إلى ما يتعلق بمركبات العينة وعموما فان اختيار المذيبات والجواهر الكشافة لا يمكن أن يتم إلا بأخذ العوامل السابقة الذكر في الاعتبار .

ويجب أن يتوفر في المذيبات والجواهر الكشافة المستخدمة في خطوة التقدير وكذا المستخدمة في تجهيز العينة ما يلي :

1– ألا تتسبب في انهيار المادة مجال التحليل أو تحدث معها تفاعلات كيميائية.

2– ألا تسبب ضرر بعمود التحليل .

3– ألا تسبب ضررا للكاشف .

4– ألا تسبب شوشرة تؤدي لزيادة أو نقص استجابة الكاشف للمركب .

مشاكل الإجهاد Potential Problems : تظهر كثير من المشاكل للطور المتحرك لوجود الشوائب والمواد الإضافية وكذلك الأتربة والمواد الجزيئية الأخرى والهواء الذائب مثل :

- **الانهيار Degradation :** قد تتحلل المواد المراد فصلها بالمذيبات والجواهر المستخدمة في خطوات الاستخلاص والتنقية أو أثناء التقدير ولذا يجب تجنبها وذلك من خلال المعرفة المسبقة بكيميائية المواد المراد تحليلها وقد يحدث تفاعل غير متوقع لوجودها فآثار من العوامل المؤكسدة في المذيبات تؤدي إلى تحليل مركبات N-methyl Carbamate قبل التقدير.
- **الغازات الذائبة Dissolved Gasses:** وجود الغازات الذائبة في المذيبات المستخدمة كطور متحرك تسبب مشاكل فقد تتجمع فقاعات الغاز في المضخات أو بخلية الكاشف أو أي مواقع أخرى بالجهاز فتؤثر على الضغط الواصل من المضخة كما قد تسبب الفقاعات الكبيرة توقف تام للمضخة وقد تتأثر عمليات الكشف نفسها بعدة طرائق فمثلا مع كاشف UV نجد أن الهواء يسبب زيادة الضوضاء أو الامتصاص العالي كما أن الأوكسجين الذائب قد يتداخل مع الكاشف بالأطوال الموجية القصيرة لامتصاص الأوكسجين للإشعاع تحت 200 نانوميتر وللتخلص من الغازات الذائبة يوضع الطور المتحرك تحت ظروف تفريغ Vacuum ، حرارة وتقليب بالموجات فوق الصوتية وحاليا توجد وحدات تلحق تقوم بإزالتها .
- **تلف الأعمدة Damage To Columns :** من السهل إتلافها بسوء الاستعمال فالقواعد يمكنها إزالة المجاميع الفعالة وعليه يجب عدم استخدامها فالأطوار المرتبطة عادة تكون ثابتة في مدى pH يتراوح بين 2–8 كما أن الجزيئات الميكروسكوبية والكائنات الدقيقة يمكنها إتلاف شرائح العمود مما يؤدي لزيادة ضغط العمود تدريجيا ويغلق العمود تماما ولإزالة هذه الجزيئات يتم ترشيح محلول العينة والوسط المتحرك واستخدام العمود الأولي المناسب والعمود الحارس لحماية عمود التحليل أما الجزيئات الأقل من 5 ميكروميتر ربما تفصل ببعض الأعمدة والكشافات .

والأوساط المتحركة المحتوية على الماء أو الميثانول يمكنها إزالة السيليكا جيل بالأعمدة المرتبطة ولذا يجب استخدام الأعمدة الأولية المحتوية على السيليكا جيل حتى لا يتم إزالة مادة عمود التحليل . وتلف الأعمدة بالجواهر المستخدمة في أعمدة الاشتقاق الثانوية يكون غير محتمل ولكنه قد يحدث فإذا توقف جريان الطور المتحرك فان جواهر العمود الثانوي يمكنها أن تنتشر للخلف فتؤدي لفساد تعبئة العمود .

- **ضرر الكاشفات Damage To Detectors :** يختلف ضرر الجواهر مع كل كاشف فوجود غازات أو أوكسجين بخلية الكاشف يؤثر على استجابته لأنها قد تؤثر أيضا على الكاشفات الاليكترونية كيميائيا والتي تعمل بنظام الاختزال لذا يتطلب نزعها من المذيبات فترشيحها خلال فلتر 22 ميكروميتر ضروري في حالة الكاشفات اللونية.

الجدول (59) : أهم خصائص المذيبات الشائعة الاستخدام .

solvent strength	solvent polarity	viscosity	bioling	refractive Index	Uv cut-off	المذيب
0.01	0.1	0.47	99	1.389	197	Isooctane
0.01	0.1	0.30	69	1.372	190	n-hexane
0.35	2.5	0.27	56	1.369	210	Methyl t-butyl ether
0.32	2.7	0.65	81	1.501	278	Benzene
0.42	3.1	0.41	40	1.421	233	Methylene chloride
0.82	4.0	1.90	97	1.385	240	n-propanol
0.82	4.0	0.46	66	1.405	212	Tetrahydrofuran
0.58	4.4	0.43	77	1.370	256	Ethyl acetate
0.40	4.1	0.53	61	1.443	245	Chloroform
0.56	4.6	1.20	101	1.420	215	Dioxane
0.56	5.1	0.30	56	1.356	330	Acetone
0.88	4.3	1.08	78	1.356	210	Ethanol
Large	6.0	1.10	118	1.370		Acetic acid
0.65	5.8	0.34	82	1.341	190	Acetonitrile
0.95	5.1	0.54	65	1.326	205	Methanol
Very large	10.2	0.89	100	1.333		Water

المذيبات المتخصصة Specific Solvents:

- **الماء Water :** يعتبر الماء المذيب الشائع الاستعمال وخاصة بالأطوار المتحركة ويعتبر من أصعب المذيبات للحصول والحفاظ عليه في حالة نقية حيث أن عدم النقاوة تؤثر في نتائج التحليل خاصة عند عمل الكاشفات بحساسية عالية وقد استخدمت أنظمة الماء Millipore Millio Water بدرجة كبيرة للتنقية وذلك بضخ الماء خلال أعمدة ترشيح من طبقات متتالية من الفحم النباتي لإزالة الشوائب العضوية ثم عمود منتجات

تبادل ايوني لإزالة المواد غير العضوية والعضوية المتاينة ثم عمود Q-Organic لإزالة أي متبقيات عضوية ثم تمرر العينة المائية على فلتر 0.22 ميكروميتر لإزالة الجزيئات الميكروسكوبية والكائنات الدقيقة والتي لم تزال في المراحل السابقة حيث تخزن هذه المياه المنقاة في أوعية زجاجية نظيفة مع إضافة 0.02% Sodium Azide أو اسيتونتريل حيث أن الكائنات الدقيقة كالطحالب والبكتريا تتكاثر بسرعة في الماء لذا يفضل التخلص من المياه المنقاة بعد كل أسبوع مع غسيل عمود بالميثانول تختبر من خلال الخطوات المتتابعة الآتية:

- ضخ 100 مل ماء خلال عمود C.8 (16 سم x 2 مليمتر).
- يتم عمل متدرج خطي من صفر – 100 % ميثانول بمعدل 1مل/ دقيقة لمدة 10 دقائق ثم التوقف لمدة 15 دقيقة وذلك على كاشف UV .
- إذا كان خط الأساس عند 0.08 (AUFS) اقل من 10% والمنحنيات القليلة جدا اقل من 3–5 % يلاحظ انحراف تدريجي كامل وهنا يكون الماء نقيا تماما .

- **الاسيتونتريل Acetonitrile** : شائع استخدامه في الأطوار المتحركة Rp فمواصفات التصنيف لنقاوة المذيبات تكون معتمدة أساسا على ملائمتها لكاشفاتUV بينما كاشفات الفلوروسنس والتوصيل الكيميائي تكون مواصفاتها صعبة جدا .
- **الميثانول Methanol** : مذيب شائع الاستخدام في HPLC-Rp ويماثل عدم ملائمة المواصفات الاسيتونتريل ومن مساوئ الميثانول إحداث درجة من اللزوجة النسبية بالمحاليل الناتجة من مزجه بالماء فيسبب زيادة الضغوط العالية مقارنة بالأطوار المتحركة الأخرى .
- **مذيبات كلورينية Chlorinated Solvents** : بعض هذه المذيبات ثابتة عند التحليل بالأكسدة بإضافة كميات قليلة من الميثانول يؤدي لزيادة قطبية الأطوار المتحركة وقصر وقت الإزاحة في عمود HPLC NP وقد تتأثر المقدرة على استعادة النتائج باختلاف تركيز المثبت المضاف والذي يختلف من عبوة لأخرى وعليه يمكن شراؤها بدون مثبت أو إزالته بالامتصاص على الالومينا أو باستخلاصه بالماء ثم تجفيفه . والمذيبات الكلورينية غير ثابتة تتحلل ببطء منتجة HCl الذي يعمل على انهيار الأعمدة وصدا الصلب ويمكن إزالته بإمرار المذيب على السيليكا المنشطة أو كربونات الكالسيوم .
- **الايثرات Ethers:** تحتوي على إضافات تعمل على ثباتها عند تكوين فوق اكاسيد فعلى سبيل المثال يتم تثبيت التتراهيدروفيوران بإضافة كميات قليلة من الهيدروكينون وقد لوحظ أن هذا المركب يمتص أشعة UV ويمكن إزالته بتقطير المذيب بأقراص هيدروكسيد البوتاسيوم . والجدول(59) يوضح أهم خصائص المذيبات المستخدمة .

إعداد العينة Sample Preparation :

1– تنقية العينة Sample Clean up : تنقى محاليل العينة بإزالة الشوائب المرافقة لعمليات الاستخلاص ولتجنب أي أضرار تحدث حيث أن الحقن بمستخلصات غير نقية قد تضعف أو تفسد الأعمدة والكاشفات خاصة عند تحليل عدد كبير من هذه العينات فقد وجد أن الشوائب المتداخلة والذائبة في محلول العينة قد تظهر في كروماتوغرام الفصل كمنحنيات زائدة تتداخل مع المادة المحللة مما يجعل نتائج التحليل غير موثوق بها كما أن المواد المدمصة بشدة قد تؤثر على الخصائص الكروماتوغرافية للعمود فيسبب معها انحرافات بخط الأساس ومنحنيات مضللة ومن الممكن إزالة هذه الشوائب المدمصة بقوة من العمود قبل عملية الحقن التالية وذلك بدفع أحجام من مذيب قوي بنظام Isocratic Technique وتعني استخدام مذيب واحد فقط طوال عملية الفصل أو بدفع مذيب آخر بعد المذيب السابق أعلى منه في القوة بنظام Gradient Technique وتعني التغير التدريجي في تركيب المذيب المستخدم مع الزمن أو استخدام مذيبين طول عملية الفصل ثم يتبع ذلك إعادة الاتزان بالطور المتحرك المستخدم لذا يكون من الضروري التأكد من عمليات التنقية التي تسبق الحقن والتحليل .

2– ترشيح العينة Sample Filtration : إن الأحجام الجزيئية في محلول العينة تؤثر بدرجة كبيرة في شرائح الأعمدة مقارنة بالكروماتوغرافي الغازي بالإضافة إلى مقدمة العمود لذا يلزم إمرار العينات خلال جهاز ترشيح ذو مرشح بقطر 5 ميكروميتر قبل الحقن وفي حالات التحليل المتعدد الدقيق تمر العينات على مرشح بقطر اقل من 1 ميكروميتر وفي بعض أنواع الكاشفات يجب الترشيح على مرشحات دقيقة لإزالة

الجزيئات الأكبر من 0.2 ميكروميتر وحديثا يتم استخدام مرشحات توضع في مقدمة العمود In Line Filter لمنع سد شرائح العمود مع ضرورة التأكد من أن مادة التحليل لا تفقد خلال هذه المرشحات الوسطية وخاصة في حالات التقدير الكمي لذا يجب تحليل عينات مقواة بتركيزات معلومة من المركب وتقدير معدلات استرجاعها .

3- مذيبات العينة منزوعة الغاز Sample Solvent Degassing : يجب أن تجهز العينات للحقن باستخدام مذيبات منزوعة الغاز بنفس الطريقة التي أعدت لمذيبات الأطوار المتحركة فتقل المشاكل السابقة ومحلول العينة نفسه يجب ألا يكون منزوع الغاز لان ذلك قد يغير من تركيزه .

4- اختيار مذيب العينة Choice of Sample Solvent : يجب ذوبان العينة في الطور المتحرك حيث يؤدي ذلك إلى خفض حجم منحنى المذيب مما يسهل التعرف على منحنيات العينة المزاحة بسرعة كذلك نتجنب ترسيب العينة على أو قبل العمود مما يتسبب في فقد منحنيات العينة المحللة وظهور منحنيات مزاحة عشوائيا وغير معروفة على الكروماتوغرام ومزج العينات بالموجات فوق الصوتية يساعد إلى حد كبير في ذوبان العينة في الطور المتحرك أو في المحاليل المشابهة.

وفي حالة إزالة العينة في مذيب مختلف عن الطور المتحرك فيجب أن يكون متوافق مع العمود وتركيب الطور المتحرك ، وإذا تطلب الأمر الحقن في مذيب قوي فيجب أن يكون حجم الحقن صغير حتى لا تتسبب قوة المذيب في إظهار تذييل بالمنحنيات .

5- المواد القياسية الداخلية Internal Standards : تستخدم بصورة شائعة في التحليلات لتقليل الأخطاء الناجمة عن الاختلافات في طريقة التحليل والتشغيل وكذا اختلافات عمليات الحقن ولا تستخدم بصورة عامة في تحليل مخلفات المبيدات . والمواصفات الجيدة هي :

- منحنى المادة القياسية يجب أن يكون مفصول تماما عن باقي المنحنيات مع الأخذ في الاعتبار إزاحتها بنفس الوقت الذي يتم إزاحة المركب المحلل خلاله .
- يجب أن تكون متقاربة في الخواص الكيميائية والتركيب مع المادة المحللة وتعطي استجابة مماثلة مع الكاشف المستخدم .
- يجب أن تكون ذات نقاوة عالية وخاملة كيميائيا .

المواد القياسية المرجعية Reference Standards : وهي مواد عالية النقاوة ومستخدمة في تحضير المحاليل القياسية الأساسية والمستخدمة في تحضير المحاليل القياسية العاملة Working Standard Solutions . ومن المعروف أن المواد القياسية الصلبة تكون ثابتة بصفة عامة تجاه التحولات الكيميائية تحت ظروف الحفظ بالثلاجة أو التجميد ، ولما كانت طبيعية التقدير تجعله الطريقة المفضلة في تقدير كثير من المركبات غير الثابتة والسهلة التحليل لذا فان ثبات هذه المركبات في المذيبات المستخدمة في تحضير المحاليل القياسية تحتاج إلى عناية خاصة .

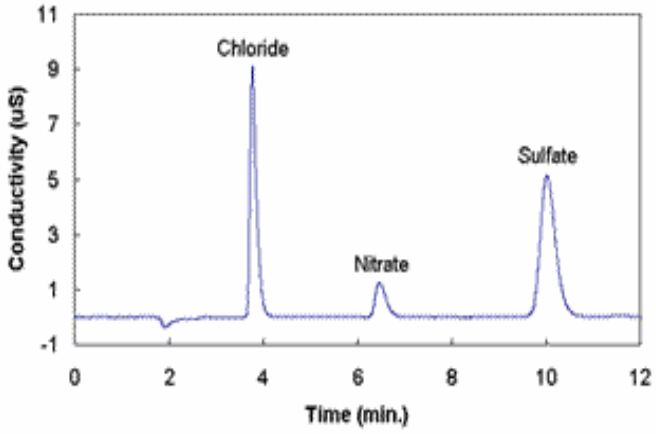
آ- المحاليل القياسية الأساسية Stock Solutions : أسس اختيار المذيب المستخدم في تحضير المحاليل تكون هي نفسها الأسس المتبعة في اختيار المذيب الذي سيتم حقن العينات به ، وإذا كانت القابلية للثبات تسمح فانه يفضل المحاليل القياسية في الطور المتحرك المستخدم في نظام التحليل ومع ذلك نجد أن كثير من المبيدات تكون ذات ثبات محدود في المذيبات كالميثانول أو الماء والتي غالبا ما تستخدم في الأطوار المتحركة كما في مبيدات الفطريات (Captan , Thiophanate Methyle , Captasol , Folpet) والتي يمكن تخزينها لفترات غير محدودة في البنزين والأسيتون والايزواوكتان ولكنها سرعان ما تتحلل عند تخزينها في الميثانول / ماء . وقد وجد أن البنزين يعتبر مذيب جيد لمعظم المبيدات القياسية ولكن سميته تجعلنا لا ننصح باستخدامه ويعتبر الايزواوكتان والهكسان مذيبات جيدة لمعظم المبيدات الكلورينية العضوية كما أن انخفاض نسبة التطاير للايزواوكتان تقلل من نسبة الفقد بالتبخير أثناء التخزين ونجد انه لا ينصح باستخدامه أيضا في الحالات التي يتطلب فيها تبخيره للإذابة في الطور المتحرك كما لوحظ أن الكلوروفورم يكون مفيد في استخدامه مع الترايازنيلت كما يفيد المثلين كلورايد أو الميثانول مركبات الكاربامايت والأسيتون لمبيدات الفطريات القريبة للبنزيميدازول و الميثانول لمبيدات الحشائش كالفينيل يوريا .

وأهم مشاكل سلامة المحلول القياسي ترجع إلى تبخير المذيب وعدم الثبات لذا يكون من الضروري عمل محاليل قياسية أساسية وبصفة دورية ونتيجة لاستخدام كميات ضئيلة من المواد القياسية (< 100 ملغم) يلزم استخدام ميزان حساس والتحضير المباشر للمحاليل المخففة بهذه الطريقة يقلل من عدد التخفيفات اللازمة لعمل المحاليل القياسية العاملة من المحلول القياسي الأساس .

ب- المحاليل القياسية العاملة Working Standard Solutions : وتحضر بتركيزات مناسبة للكشف وفي حدود المستويات المتوقعة للمخلفات في مستخلصات العينات فلابد وان تكون قريبة جدا لما هو موجود في المستخلص ليسهل مقارنة مساحات أو ارتفاع المنحنيات . وفي حالات الكشف المتعدد للمتبقيات يتم عمل المحاليل القياسية العاملة كمخاليط قياسية للتحليل بالطريقة المتبعة مع التأكد من ثبات المحاليل القياسية العاملة بصفة دورية من خلال مقارنتها بالمحاليل المحضرة حديثا أو بالتخفيفات الحديثة للمحاليل القياسية وأيضا فان المذيبات المستخدمة مع المحاليل القياسية العاملة يجب أن تتوافق أيضا مع مذيب العينات والجهاز مع مراعاة فحصها للتأكد من عدم تلوثها والذي قد يؤثر في نتائج التحليل .

ت- التخزين Storage : يجب تخزين المحاليل القياسية في ثلاجات على درجات حرارة اقل من أو تساوي 4 ْم ويلاحظ أن محاليل البنزين بمكن أن تتجمد في هذه الدرجات وقد يؤدي ذلك إلى كسر الأوعية الخاصة بها ويتم تخزين المحاليل القياسية الأساسية للمتبقيات الكلورينية العضوية لمدة 6 أشهر على الأقل دون أن يحدث لها ضرراً أما محاليل الكارباميت والفسفورية العضوية فتكون اقل ثباتا ويجب استبعادها كل 3-4 أشهر من التحضير وبعض المحاليل القياسية الأخرى نجد أنها لا تقبل التخزين لذا يجب تحضيرها عند الاستخدام مباشرة .

التقدير الوصفي والكمي Qualitative and Quantitative Determination: يتم التعريف والتقدير الكمي للعينات التي تم فصلها هنا بطرائق مماثلة لتلك المستخدمة في جهاز الكروماتوغرافي الغازي والتي تعتمد على مطابقة قيمة فترة الحبس أو فترة الاحتجاز النسبي لمركبات العينات القياسية المفصولة مع قيم العينات مجال التعريف والتقدير (تقدير وصفي) (الشكل 127) . والمقصود تحت نفس ظروف الفصل للمركبات القياسية كما ويحدث التحليل الرياضي للمنحنيات والتقدير الكمي للمركبات المفصولة والمعروفة تعريفا مبدئيا بنفس الطرائق التي سبق ذكرها .



الشكل (127): منحنى الفصل لأحد المركبات بواسطة جهاز كروماتوغرافي السائل عالي الأداء .

سبعة عشر) الطرائق الحيوية

Bioassay Methods

يمكن استخدام الطرائق الحيوية المختلفة المذكورة في الفصل السادس والسابع لتقدير متبقيات المبيدات في البيئة .

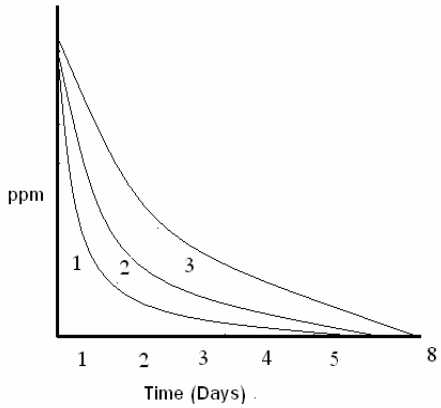
تقييم تأثير متبقيات المبيدات في بعض الأنظمة الحيوية

Effect Evaluation Of Pesticides Residues In Some Biological Systems

ويتم ذلك من خلال إتباع ما يأتي:

أولا) منحنيات الثبات والهدم للمبيدات Persistence and Degradation Curves

لو أخذنا عينات من الحقل وقدرت المتبقيات للمبيد بأجزاء المليون ppm ورسمت العلاقة كما يلي :

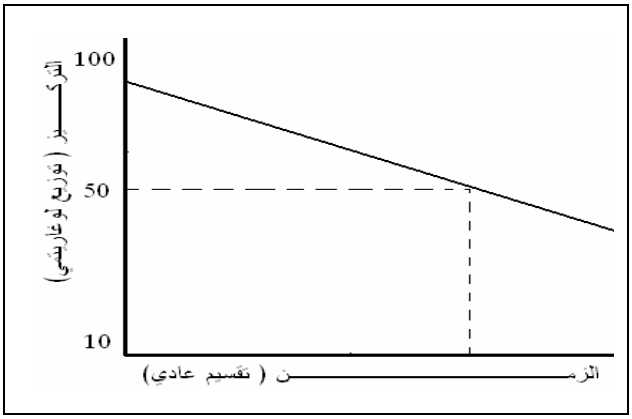


الشكل (128): يمثل العلاقة بين تركيز المبيد وفترة التدهور بالأيام.

فان المنحنى سيكون بالشكل أعلاه ، إذ تختلف المبيدات في فترات ثباتها وأكثرها بقاء في هذه الحالة هو المبيد (3) .

ولتحويل هذه المنحنيات إلى شكل آخر يتم تحويلها إلى منحنيات الثبات والهدم إذ يمثلها قيمة إحصائية تسمى Half life . حيث تحول هذه الخطوط إلى خطوط مستقيمة باستخدام ورق نصف لوغاريتمي .ويتم ذلك بأخذ عينات بعد جفاف الرش (من الأوراق) ويقدر عليها المبيد وتسمى هذه العينة Initial deposit ثم بعد ذلك تنسب القيم التي يتم الحصول عليها فيما بعد إلى الكمية السابقة .

ففي أول يوم تكون 100% لأنها نسبت إلى نفسها ، وفي اليوم الثاني تكون النسبة اقل وفي اليوم الثالث اقل ....ولغاية 50% من الكمية الموجودة بعد الرش مباشرة . لذا يكون المنحنى خط مستقيم . لذا يعطى عند 50 % عدد الأيام التي لابد أن تنقضي حتى يفقد المبيد 50% من تركيبة وهي ما تسمى نصف العمر Half life .الشكل (129).



الشكل (129): منحنى تحديد نصف عمر المبيد

ثانيا) تقييم حدود التحمل أو الأمان المفترضة Safety Limits Evaluation

من المفيد اختيار مثال متخصص لفهم خطوات تقييم حدود الأمان لمبيد حديث تجري معاملته على البطاطا لمكافحة آفة حشرية ما . ونفترض هنا أن الدراسات الخاصة بالمتبقيات والتي تتضمن تحليل البطاطا بعد المعاملة الحقلية بالمبيد توضح أن أقصى متبق ناتج من استخدام المبيد هو جزء واحد في المليون . كما يفترض أن هذا المستوى جزء واحد في المليون يتساوى مع مستوى الأمان الذي يمثل متبقي المبيد الناتج بعد المعاملة الزراعية الجيدة (جزء واحد في المليون = 1 ملغرام من متبقي المبيد /كغم من البطاطا) . ونفترض أن البطاطا تمثل 7% من غذاء المجتمع ، كما أن متوسط وزن الفرد العادي يساوي 60 كغم ، ويستهلك حوالي 1.5 كغم من الغذاء يومياً. أي أن أقصى مستوى نظري لتناول متبقيات المبيد في البطاطا يمكن أن يحسب كما يلي :

أقصى مستوى نظري لتناول متبقي المبيد = مستوى المتبقي في الغذاء (البطاطا) x نسبة تناول ذلك الغذاء x معدل الغذاء اليومي

= 1 ملغم/كغم x 0.07 x 1.5 كغم/يوم= 0.105 ملغم/يوم

توضح الحسابات السابقة الحد الأعلى للمتبقي الذي يمكن أن يتناوله الشخص يوميا ، ولاستكمال تقييم الحد الآمن للمبيد فانه من الأهمية بمكان معرفة مستوى متبقي المبيد الذي يمكن اعتباره آمنا في غذاء الإنسان ، مع افتراض أن المستوى المؤثر غير ملحوظ في التغذية المزمنة حوالي 2 جزء من المبيد/مليون جزء من الغذاء ، وان الفار هو الحيوان التجريبي. وبالنسبة للفار فمن المعروف أن 20 جزء في المليون مع الغذاء تساوي 1 ملغم من المبيد/كلغم من وزن الجسم/يوم .وعند حساب كمية المبيد الممكن قبولها يوميا Acceptable Daily Intake (ADI) للإنسان تلزم المعاملة بحوالي 100 ضعف عامل الأمان إلى قيمة المستوى المؤثر غير الملاحظ No Observable Effect Level (NOEL) وذلك في دراسة التغذية خلال فترة حياة الحيوان .ويمكن حساب عامل الأمان بقياس الاختلافات في الحساسية بين الأفراد وبين النوع . فعند المعاملة بقيمة عامل الأمان لمستوى 1 ملغرام /كغم يوميا للفار يمكن حساب كمية المبيد الممكن قبولها يوميا (ADI) للإنسان ، وهو عبارة عن 0.01 ملغم / كغم يوميا ، ويصل أقصى مستوى يتعرض له شخص وزنه 60 كغم حوالي 0.6 ملغم مبيد يومياً .

وإذا كانت البطاطا تتضمن نظريا (0.105) ملغم يوميا ، بالمقارنة بأقصى كمية من المبيد يمكن أن يتعرض لها الإنسان يوميا ، وهي 0.6 ملغم يوميا فان المبيد المستخدم يمكن قبوله .

يجب أن يؤخذ في الاعتبار عند تطبيق المثال السابق احتمال استخدام المبيد على محاصيل أخرى غير البطاطا . ولذا يلزم معرفة حدود الأمان وتكرار تقييم عمليات حدود الأمان لكل محصول يحتمل تواجد متبقيات المبيد فيه . ونفترض نظريا أن المبيد المستخدم في مثالنا السابق سوف يكرر استخدامه على القطن وبعض أصناف الخضراوات ، ومن المعروف أن بذور القطن تقدم كغذاء للمواشي والدواجن ، ولذا تجب معرفة متبقياته في اللحوم واللبن والبيض الناتج من الدواجن . ويوضح الجدول (60) تفاصيل تحليل المتبقيات المقترحة عند استخدام المبيد على محاصيل متعددة . ويجب ملاحظة أن التراكم اليومي لمتبقيات المبيد الممكن تناوله ، والناتجة من جميع الاستخدامات المفترضة للمنتج الغذائي هو 0.222 ملغم /يوم ، وان تحليل نتائج السمية تؤكد أن أقصى كمية مسموح بقبولها يوميا هي 0.6 ملغم يوميا ، وعليه فان جميع حدود الأمان المفترضة يمكن قبولها ، كما يمكن استخدام المبيد لجميع المحاصيل المقترحة ، طالما أن خطوات التسجيل تم تخطيها بنجاح .

جدول (60): تفاصيل تحليل المتبقيات المقترحة عند استخدام المبيد على محاصيل متعددة .

المنتج الغذائي	نسبته في الغذاء (%)	معدل تناوله يوميا (غم)	الحد الأمن جزء/مليون	معدل التعرض للمتبقيات في الغذاء يوميا (ملغم)	معدل تناوله (ملغم)
البطاطا	0.7	105	1.00	0.105	0.105
زيت بذور القطن	2.29	34.4	0.50	0.017	0.122
اللحم والدواجن	11.47	172	0.05	0.009	0.151
القرنبيط –اللهانة–الخس	3.61	54.15	1.00	0.054	0.205
البيض	3.00	45	0.05	0.002	0.207
فول الصويا–الفول السوداني	1.00	15	1.00	0.015	0.222

ثالثا) تقييم إمكانية استخدام مياه النهر الملوثة بالكيميائيات لأغراض الري

Evaluation The Possibility Of Using Contaminated River Water In Irrigation .

بالرغم من أن معايير وجود المياه لأغراض الري الزراعي مقبولة بوجه عام ومدونة في المراجع والدلائل بالنسبة للمواد غير العضوية (المقاومة) وكذلك للملوثات الميكروبية (البكتريا...الخ) فان المشكلة مازالت بدون حل للملوثات العضوية الموجودة كآثار . وفي هذا سنتناول تقييم التأثير المؤثر للماء من نهر بورميدا على المحاصيل الحقلية (يقع نهر بورميدا في شمال ايطاليا في منطقة ليوريا حيث المصانع) . تقوم شركة ANCA C.O. بصرف العديد من المركبات من مصنع معالجة المياه إلى النهر . تم دراسة عشرين مركب تبعا لقائمة الأولويات التي وضعتها ووافقت عليها اللجنة العلمية الاستشارية للسموم في ايطاليا والتي اضطلعت بمسؤولية وضع معايير جودة المياه للأحياء المائية في ايطاليا .اللجنة استندت عند وضع معايير الجودة على معايير اللجنة الاستشارية العلمية لدول المجموعة الأوربية في مجال السمية البيئية (جدول 61).

يمكن تعريف عوامل أو معايير مختلفة وأخذها في الاعتبار لوضع تقييم كامل عن هذه المشكلة منها:

1. إمكانية إحداث تأثيرات ضارة على النباتات .
2. التأثيرات على ميكروبات وكائنات التربة الدقيقة .
3. التراكم الحيوي في الخضراوات .
4. الخطورة على صحة الإنسان الناجمة عن استهلاك الخضراوات.

1- القدرة على إحداث تأثيرات ضارة على النباتات Ability For Damaging Plants:

عند تحديد وتعريف معايير جودة المياه في علاقتها بالحياة المائية فان بيانات السمية عن الطحالب دائما ينظر إليها باهتمام عندما تكون متاحة . فمن المفروض أن مستوى التركيز القادر على حماية الأحياء المائية سيكون قادرا أيضا على حماية المجموع الخضري. لقد قدر وجود معيار جودة المياه على الأحياء المائية من خلال لجنة السمية العامة الايطالية في المدى 0.1– 20 مايكروغرام / لتر .كما وجد أن التركيز السام لمبيدات الأدغال كما هو مدون في المراجع يصل إلى بضع مليغرامات لكل لتر .لقد سجلت حالات سمية قليلة على الطحالب عند مستويات من 10–20 مايكروغرام /لتر والغالبية تحدث سمية عند مستوى مئات من الميكروغرامات . علما بأن المبيدات التي تصرف من المصنع ليست من مجموعة مبيدات الأدغال حيث أن سميتها غير متخصصة.

والجدول (62) يوضح المركبات التي درست مع التأثيرات السامة الملاحظة والتركيزات المرتبطة

بالتأثيرات الضارة علما بان جميع الأرقام في الجدول مأخوذة من المراجع وهي أعلى من 1 مليغرام / لتـــر فيما عدا قيمة واحدة هي 0.35 مليغرام / لتر .

الجدول (61) : معايير جودة المياه بالنسبة للجزيئات التي تطرح من مصانع شركة ANCA .CO

التركيز* (ميكروغـــــرام / لتر)	جزئ مادة التلوث
10	Naphthalene
	2-Amino-1-naphthalenesulfonic ac.
10	2-Amino-6-naphthalenesulfonic ac.
	2-Amino-8-naphthalenesulfonic ac.
	1-naphthalenesulfonic ac.
10	2-naphthalenesulfonic ac.
	4-Chloro-2-nitroaniline
10	2-Chloro-4-nitroaniline
	o-nitroaniline
10	p-nitroaniline
	o-Chloroaniline
10	p-Chloroaniline
	3,4-Dichloroaniline
1	2,3-Dichloroaniline
0.1	1,2,4-Trichloroaniline
20	Nitrobenzene
10	Chlorobenzene
	p-Chloronitrobenzene
10	o-Chloronitrobenzene
10	1,2-Dichlorobenzene

* المتشابهات تجمع كمياتها

الجدول (62) : سمية المركبات المدروسة ضد الطحالب .

التركيز ملغرام /لتر	نوع السمية	نوع الطحلب	المركب
33	LD50	*Chlorella vulgaris*	Naphthalene
33	LD50	*Chlorella vulgaris*	2-Amino-1-naphthalenesulfonic ac.
33	LD50	*Chlorella vulgaris*	2-Amino-6-naphthalenesulfonic ac.
33	LD50	*Chlorella vulgaris*	2-Amino-8-naphthalenesulfonic ac.
1.7	تثبيط النمو	*Scenedesmus obliquus*	1-naphthalenesulfonic ac.
1.7	تثبيط النمو	*Scenedesmus obliquus*	2-naphthalenesulfonic ac.
24	LD50	*Scenedesmus ponnonic*	4-Chloro-2-nitroaniline
12	LD50	Several	2-Chloro-4-nitroaniline
20 0.35	LD50 LD50	*Microcystis aeruginosa*	o-nitroaniline
–	–	–	p-nitroaniline
–	–	–	o-Chloroaniline
–	–	–	p-Chloroaniline
2.2 3.2	LD50 LD50	*Ssecnedesmus quadrica* *Chlorella spp*	3,4-Dichloroaniline
–	–	–	2,3-Dichloroaniline
1.4	LD50	*Selenastrum Capricornutum*	1,2,4-Trichloroaniline
1.9 33	LD50 LD50	*Microcystis aeruginosa* *Secnedesmus quadrica*	Nitrobenzene

12.5 120	LD50 LD50	*Selenastrum capricorn* *Microcystis aeruginosa*	Chlorobenzene
5.5	LD50	*Secnedesmus quadrica*	p-Chloronitrobenzene
			o-Chloronitrobenzene
2.2	LD50	*Selenastrum capricorn*	1,2-Dichlorobenzene

السمية النباتية Phytotoxicity : معظم بيانات التأثيرات الضارة على النباتات Phytoxicity الموجودة في المراجع تشمل مبيدات الأدغال ، مثال ذلك بيانات الأنواع الحساسة من الخضراوات والمحاصيل والتي توضح أن مدى السمية يقع في حدود مليغرامات لكل لتر مع بعض القيم حول 10–100 مايكروغرام/لتر .

للحصول على فكرة سليمة عن كمية مبيدات الأدغال المستخدمة على المحاصيل ولكي نعمل مقارنة مع تأثير أو حمل الجزيئات الموجودة في الماء خلال الري يمكن عمل حسابات بسيطة .

مثال ذلك مبيد الاترازين المستخدم على المحاصيل كجرعات بحدود 1كغم/هكتار أي حوالي 100ملغرام/متر مربع . إن حساب جرعة **ري** 5000 م^3/هكتار (وهو يعتبر تركيز عالي من وجهة نظر الكيمياء الزراعية) وتركيز المركب في الماء 20 ميكروغرام / لتر (أعلى قيمة من الجزيئات المدروسة) فان الري قد يحمل 10 مليغرام / كم أي حوالي عشر كمية الاترازين . هذه عادة قيم نظرية لان الجزيئات لا تدمص جميعها على التربة .

بعض النباتات تكون متاحة أمام السمية النباتية لمركب 3 , 4 – دايكلوروانيلين. هذا المركب اقل سمية من مبيدات الأدغال التي اشتقت منها (لينورون– بروبانيل) والتركيز السام على البصل حوالي 20 مليغرام / لتر .

2– كفاءة تثبيط نشاط ميكروبات التربة Inhibiting Efficacy To Soil Microorganisms

الخطر الممكن حدوثه من استخدام ماء نهر بورميدا قد ينجم من تثبيط أو نقص أو تحول في أنشطة ميكروبات التربة . هذه الأنشطة في غاية الأهمية خاصة دورة النيتروجين أو فقدان المواد العضوية .

معظم المركبات الموجودة في الجدول (62)قابلة للانهيار الحيوي ومن ثم يمكن استبعاد احتمال تراكمها في التربة . بعض الجزيئات ذات قابلية عالية للتطاير والآخر له ميل جزئي للتربة ومن ثم يبقى ويظل ثابتا .

بعض المعلومات عن الانهيار الحيوي للمركبات يمكن الحصول عليها من البيانات المتعلقة بالنباتات التي تنقي المياه أو من التجارب الحقلية والمختبرية . فعلى سبيل المثال فان تركيزات 100 ملغرام/لتر من الكلوروبنزين لا تثبط أي نشاط ميكروبي بينما 15 ملغرام/لتر من دايكلوروبنزين يوقف النمو الميكروبي ، أما 5 ملغرام /لتر من مركب 1, 2, 4 دايكلوروبنزين يثبط نشاط ميكروبي في الصرف الصحي . ومركب 4–دايكلوروبنزين على مستوى 100 ملغرام /لتر والنيتروبنزين بتركيز 30 ملغرام /لتر تثبط الانهيار الحيوي .

توضح البيانات المذكورة أعلاه أن التركيزات العالية (ملغرام/لتر أو عشرات الملغرامات/لتر) ضرورية لتثبيط النشاط الميكروبي في التربة . التركيزات القصوى المسموح بها في مدى 0.1 وحتى 20 ميكروغرام/لتر . هذه المستويات توضح أن تثبيط النشاط الميكروبي يمكن اعتباره غير محتمل الحدوث . يمكن الحصول على تراكم في التربة مع بعض مركبات الكلوروانيلين وذلك بسبب كمياتها الصغيرة وميلها للارتباط على جسيمات التربة ، يمكن القول إن احتمالات إحداثها لأية أخطار مستبعدة.

3- مقدرة التراكم الحيوي في النباتات Bioconcentration Ability In Plants: إن مشكلة التراكم الحيوي للكيميائيات في الخضراوات ترتبط بشكل تقليدي بوجود مخلفات المبيد في النباتات المعاملة . لتقييد والسيطرة على احتمال وجود المخلفات تم وضع وتطوير قواعد وقوانين تنظيم استخدام المبيدات في الزراعة وكذلك تم تحديد الحدود والتركيزات القصوى من المخلفات المسموح بتواجدها في النباتات المعاملة . لقد برز في السنوات الأخيرة احتمالات تراكم المركبات ومن ضرورة أخذها في الحسبان في ظل التلوث بالمبيدات . ولتقييم هذا الوضع استخدمت وسائل للتنبؤ جنبا إلى جنب مع الاستكشاف الكيميائي. وسوف نتناول فيما بعد وصف بعض المعادلات التي استخدمت للتنبؤ مع ظروف التعريض الناشئة عن استخدام مياه نهر بورميدا .

أ- معدلات التراكم الحيوي Averages Of Bioconcentration : لقد استخدمت معادلات عديدة لحساب كفاءة التراكم الحيوي في النباتات . المعادلة الأولى افترضت بواسطة Briggs وآخرون 1982 ، وهي تسمح بحساب تركيز المادة الكيميائية في الجذور باستخدام عامل التركيز Root Concentration Factor (RCF) .

$$\text{عامل التركيز الجذري} = \frac{\text{التركيز في الجذور مايكروغرام / غم وزن طازج}}{\text{التركيز في المحلول الخارجي (مايكروغرام/مليمتر)}}$$

عادة هذا العامل لا يعتمد على تركيز المحلول المخفف. المعادلة المقترحة هي :

لوغاريتم (عامل التركيز الجذري −0.82)=0.77 لوغاريتم Kow − 1.52

المعادلة الثانية التي استخدمت لحساب التراكم الحيوي في السيقان مأخوذة من معادلة Briggs وآخرون 1990 . يمكن الحصول على التركيز في الساق من عامل التركيز في الساق RCF كما ياتي :

$$\text{عامل التركيز الجذري RCF} = \frac{\text{التركيز في الساق مايكروغرام / غم وزن طازج}}{\text{التركيز في المحلول الخارجي (مايكروغرام/مليمتر)}}$$

ويوصف من المعادلة الآتية:

$$RCF = 10^{0.95 \text{ لو}_1 - [0.82 + 2.05 \text{ لو}_1 - (1.788 \text{ لو}_1)]} \times 0.784 \ / \ [\ 244\ ]$$

هناك معادلة أخرى يمكن استخدامها لتقدير التراكم الحيوي في الأوراق خلال الهواء :

$$BCF = 0.024 \ kaw / kow$$

حيث أن :

Kow = معامل التوزيع الجزئي بين الاوكتانول العادي والماء

Kaw = معامل التوزيع الجزئي بين الهواء والماء

$$RCF = \frac{\text{التركيز في الأوراق (مول/ م}^2 \text{ وزن طازج)}}{\text{التركيز في الهواء (مول / م}^2\text{)}}$$

حيث أن : $kaw = H / RT$

هذه المعادلة لم تستخدم في العمل الحالي لان ظروف التعرض لا يمكن تحديدها كما أن النتائج تصبح عديمة المعنى . يمكن استخدام المعادلة في مواقف وظروف أخرى أذا كان تركيز الجزئ في الهواء معروفا .

ب- الصفات الطبيعية الكيميائية في الجزيئات وصلاحية تطبيق النموذج :

Physical and Chemical Characters Of Molecules and Model Application

إن المعيار المطلوب لحساب التراكم الحيوي المؤثر للكيميائيات في الجذور والسيقان يتمثل في معامل التوزيع الجزئي بين الاوكتانول العادي والماء (kow) ، أخذت هذه القيم من Di Guardo , 1990 . تم استبعاد خمسة مركبات من القائمة من الحساب بسبب القيم المنخفضة مما يجعلها تتفرق على درجة حموضة البيئة . لقد أشار Briggs 1987 إلى أن الأحماض العضوية تدخل الأنسجة النباتية أساسا في صورة غير متفرقة ولكنها أكثر سهولة في الانتقال خلال الأغشية الحيوية عما هو الحال من الايونات المقابلة . الجزيئات الأخرى مثل الانيلين لها قيمة لا تسمح لها بتكوين البروتينات على درجة حموضة البيئة . لهذا السبب تم إدخال الانيلين في الحساب . نتائج حساب معامل التركيز الجذري والساقي في الجدول (63).

التقييم الكامل لظاهرة التراكم الحيوي من جراء الري بمياه نهر بورميدا مع التركيزات القصوى المسموح بها

من الجزيئات في الماء (معايير جودة المياه كما في الجدول (61) استخدمت مع فرض أن الجذور قد غمست في الماء . إن تأثير مقدرة التربة على الادمصاص قد تم استبعاده مما أدى إلى وضع فرضية أخرى تتمثل في القابلية الحيوية الكاملة للجزيئات

الجدول (63) : عوامل التركيز الحيوي للجزيئات المدروسة

الجزئ	التركيز الحيوي في الجذر	التركيز الحيوي في الساق
Naphthalene	11.13	3.92
4-Chloro-2-nitroaniline	2.16	1.32
2-Chloro-4-nitroaniline	2.12	1.03
o-nitroaniline	1.20	0.76
p-nitroaniline	1.19	0.75
o-Chloroaniline	1.24	0.87
p-Chloroaniline	1.34	0.87
3,4-Dichloroaniline	8.05	3.30
2,3-Dichloroaniline	8.05	3.30
1,2,4-Trichloroaniline	58.39	6.31
Nitrobenzene	1.65	1.08
Chlorobenzene	5.45	2.61
p-Chloronitrobenzene	3.75	2.01
o-Chloronitrobenzene	3.75	2.01
1,2-Dichlorobenzene	17.17	4.74

المدروسة . لا توجد بيانات متوفرة عن مركب 4- كلورو – 2- نيتروانيلين 2- كلـورو – 4 – نيتـرو انيلين ومع هذا افترضت القيمة 10 مايكروغرام / لتر . حيث أن معيار مجموع قيم المتشابهات اتخذ كأساس ، حيث أن كل مشابه افترض وجوده منفردا بأقصى تركيز داخل الوسط

التركيزات المؤثرة المحسوبة في الجذور والسيقان للجزيئات المدروسة موضحة فـي الجـدول (64) .تـم استبعاد أحماض النافثالين سلفونيك من الحسابات لنفس الأسباب التي ذكرت أعلاه .

تم حساب التركيز في النبات مع افتراض أن النسبة بين الجذر والساق 40 ، 60 % على التـوالي . هـذه النتائج يمكن مقارنتها بالبيانات التجريبية عن التركيز الحيوي للنيتروبنزين تحت نفس الظـروف الحـسابية (محلول بتركيز 20 ميكروغرام/لتر) . النتائج موجودة في الجـــدول (65) ومنها يتضح وجود فروق عالية نسبيا بين التركيز المحسوب والتجريبي .

الجدول (64) : التركيز المحسوب في الجذور والسيقان .

الجزئ	الجذور ميكروغرام/كغم	الساق ميكروغرام/كغم	متوسط النبات ميكروغرام/كغم
Naphthalene	111.3	39.17	68.02
4-Chloro-2-nitroaniline	21.62	13.25	16.59
2-Chloro-4-nitroaniline	21.15	13.01	16.27
o-nitroaniline	12.01	7.63	9.38
p-nitroaniline	11.88	7.52	9.26
o-Chloroaniline	13.44	8.69	10.59
p-Chloroaniline	13.44	8.69	10.59
3,4-Dichloroaniline	8.05	3.3	5.2
2,3-Dichloroaniline	8.05	3.3	5.2
1,2,4-Trichloroaniline	5.84	0.63	2.71
Nitrobenzene	33.03	21.14	25.90
Chlorobenzene	54.63	26.05	37.48
p-Chloronitrobenzene	37.48	20.13	27.07
o-Chloronitrobenzene	37.48	20.13	27.07
1,2-Dichlorobenzene	171.70	47.40	97.12

هذا يؤكد فرضية التراكم الحيوي للجزئ في النبات ومن ثم تكون القيم المحسوبة للجزيئات الأخــرى واجبــة التأكد من خلال البيانات التجريبية .

الجدول (65): مقارنة بين البيانات المحسوبة والتجريبية فيما يتعلق بالتركيزات الحيوية للنيتروبنزين .

البيانات التجريبية	البيانات المحسوبة	المعايير
2.60	1.65	التركيز الحيوي في الجذر
0.55	1.06	التركيز الحيوي في السيقان
52 ميكروغرام /كغم	33.03 ميكروغرام /كغم	تركيز الجذور
11 ميكروغرام /كغم	21.14 ميكروغرام /كغم	تركيزالسقان
32 ميكروغرام /كغم	25.90 ميكروغرام /كغم	متوسط التركيز

ب- تقييم السمية من البيانات Toxicity Evaluation From The Data

في الجدول (66) تم وضع بيانات متعلقة بحد التناول اليومي للجزيئات كما هي مدونة في القوائم مع البيانات المحسوبة (المتوسط على النبات) . لقد ثبت أن متوسط التركيز بعيدا بشكل غير كبير عن التناول اليومي المقبول ADI حتى مع استهلاك واحد كيلوغرام من الخضر .

الجدول (66) : مقارنة بين التناول اليومي المقبول ADI ومتوسط قيم التركيز المحسوب لبعض المركبات المدروسة .

جزئ المركب	**التركيز في النبات ميكروغرام/كغم**	**حد التناول اليومي المقبول ميكروغرام /شخص/يوم**
Naphthalene	**68.02**	**3.700**
1,2,4-Trichloroaniline	**2.71**	**4.000**
Chlorobenzene	**37.48**	**18.000**
Nitrobenzene	**25.90**	**1.000**

هناك بعض البيانات المتوفرة عن الحد الأقصى المسموح بتواجده من مخلفات 3 ، 4-دايكلوروانيلين في الخضراوات في ألمانيا مثل :

الاسبركس 1 ملغم / كغم ، الحبوب 0.2 ملغم/كغم ، الجزر 0.2 ملغم/كغم ، أنواع أخرى 0.1 ملغم/كغم.

القيم المحسوبة لمركب 3 ، 4-دايكلوروانيلين هي 5.2 مايكروغرام لكل كغم كما هو واضح في الجدول رقم (63) .

ت- تقييم النتائج Evaluation of The Results :

لقد أمكن وضع بعض الاستنتاجات عن المشكلة الناجمة من تحليل بيانات التأثيرات والتداخلات من جراء

استخدام مياه الري من نهر بورميدا كما يأتي:

ث- أ- التأثيرات الضارة على النبات Phytoxicity : معظم القيم الخاصة بالتأثيرات الضارة لمبيدات الأدغال على الطحالب عادة في حدود أعلى من 0.1 ملغم/لتر بينما قيم المركبات المدروسة كانت اقل من 1 ملغم/لتر مع استثناء واحد (0.35 ملغم/لتر) . هذه الحقيقة توضح السمية النسبية المنخفضة للمركبات المدروسة على الطحالب ومجتمع الأحياء المائية الخضرية . البيانات الخاصة بسمية مبيدات الأدغال على النباتات الأرضية عادة تتراوح حول 1 ملغم/لتر. بالنسبة للكيميائيات الصناعية المدروسة في هذا المجال على النباتات الراقية فقد افترض أن سميتها لا تمثل أي خطورة لدرجة انه يمكن تجاهلها . المعلومات الوحيدة المتوفرة تتناول 3 ، 4-دايكلوروانيلين في البصل حوالي 20 ملغم/لتر وهي بعيدة عن معايير جودة المياه لنفس المركب (1 مايكروغرام / لتر).

ث-ب- التأثيرات على نشاط ميكروبات التربة Effect Of Soil Microorganism Activity :

بسبب قلة البيانات عن المركبات المدروسة فانه يمكن عمل مقارنات لبعض الأوضاع الخاصة التي يحدث منها تثبيط للبكتريا ومثال ذلك الصرف الصحي والنباتات التي تقوم بالتنقية . التركيزات التي تثبط النشاط الميكروبي تصل لمدى عشرات الملغرامات للتر وكان أكثر المواد فاعلية مركب 1 ، 2، 4-ترايكلوروبنزين (5 ملغم/لتر) .هذه التركيزات عالية بدرجة كبيرة عن الحد الأقصى المسموح به في نهر بورميدا (1 إلى 10 مايكروغرام/لتر).

ث-ت- التراكم الحيوي في الخضراوات Bioconcentration In Vegetables: التركيزات المحسوبة في النباتات تتراوح بين 10-30 مايكروغرام / لتر مع قيمة قصوى 100 مايكروغرام / لتر بالمقارنة بالحد اليومي للتناول ADI بالملغرامات لكل شخص لكل يوم . هذه القيم تؤكد التعرض القليل جدا الناجم عن التركيز الحيوي للمركب في النباتات .

بعض النواحي مازالت بعيدة عن الحل بسبب قلة المعلومات المتوفرة خاصة مشكلة تلوث الخضراوات بالرائحة والطعم . وهناك مشكلة المخاليط حيث توضح البيانات المتوفرة حدوث تأثير إضافي وليس تنشيطي على الجرعات المنخفضة على الأقل للأحياء المائية .

أمثلة تطبيقية في تقدير متبقيات بعض المبيدات

Applied Examples Of Determination Of Some Pesticides Residues

أولا - تقدير متبقيات مبيدات الكلور العضوية في دم الإنسان

Organochlorine Residues Determination In The Human blood

يتم اخذ عينة الدم من المتبرع وهي بحدود 7-15 مل ، يتم نقلها إلى قنينة نظيفة ذات غطاء مغلف بالقصدير (ومن الضروري عدم استخدام قناني ذات غطاء بلاستيكي أو مطاطي). يتم حفظ العينة في الثلاجة لمدة نصف ساعة لضمان تخثر العينة ، بعد ذلك توضع في جهاز طرد مركزي لفصل كمية من مصل الدم بحدود 3 مل على الأقل وذلك بتشغيل الجهاز لمدة 10 دقائق على سرعة 2500 دورة في الدقيقة . وفي حالة عدم تحليل العينة مباشرة تخزن على درجة حرارة 2-5 ْم في الثلاجة وإذا كانت عملية التحليل ستتم بعد عدة أيام فتخزن في مجمدة تحت درجة حرارة بين -15 ْم إلى -25 ْم .

طريقة العمل:

1- امزج عينة مصل الدم بصورة جيدة وبواسطة الماصة انقل 2 مل منها إلى أنبوبة اختبار.
2- أضف 6 مل هكسان ثم سد فتحة الأنبوبة بغطاء مغلف بورق قصدير .
3- ضع الأنبوبة في جهاز الطرد المركزي على سرعة 1500 دورة في الدقيقة ولمدة ساعتين .
4- انقل بعد ذلك 5 مل من مستخلص الهكسان إلى أنبوبة اختبار أخرى سعة 10 مل .
5- ضع الأنبوبة في حمام مائي على درجة حرارة 100 ْم إلى أن يصبح الحجم المتبقي في الأنبوبة بحدود 1-1.5 مل .
6- اترك الأنبوبة بعد ذلك لتبرد ثم اغسل جوانب الأنبوبة بقليل من الهكسان .
7- أغلق الأنبوبة ثم ضعها على خلاط بسرعة عالية لمدة 30 دقيقة .
8- بعد ذلك تكون العينة جاهزة للحقن في جهاز الكروماتوغرافي السائل .
9- يتم إجراء نفس الخطوات السابقة على عينة دم ثانية تحتوي على كمية معلومة من احد مبيدات الكلور

العضوية .
الحسابات :
لتحديد كمية الكلور العضوية الموجودة في عينة الدم يمكن أتباع المعادلة الآتية:

PpB= ABX x 0.6 / CY

حيث أن:
ppB = جزء في البليون.
A = كمية المبيد بالنانوغرام في قمة منحنى العينة القياسية .
B = ارتفاع قمة المنحنى للعينة .
C = ارتفاع قمة المنحنى للعينة القياسية .
X = الحجم النهائي للمستخلص مقدرا بالميكروميللتر .
Y = حجم المستخلص بالميكروميللتر الذي حقن في الجهاز .
مثال ذلك :

A = 0.3
B = 80 mm
C = 90 mm
X = 1000 ml
Y = 5 ml
Ppb = (0.3 x 80 x 1000) x 0.6 / (90 x 5) = 32 ppb

ثانيا- تقدير متبقيات مبيد الكيبون Kepone في البيئة

Kepone Determination In Environment

يتم اخذ العينات من الماء والتربة وغيرها من عناصر البيئة وتوضع في قناني نظيفة أعدت لهذا الغرض ويفضل خزن العينات في الثلاجة لحين القيام بعملية التحليل.

أ : تقدير الكيبون في الماء Kepone Determination In Water.

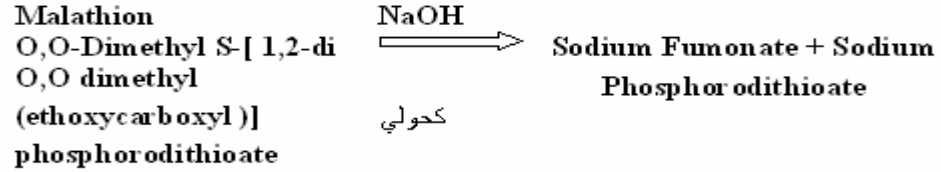
1- انقل 50 مل من عينة الماء بعد رجها بصورة جيدة إلى قمع فصل سعة 125 مل ثم أضف 5 مل من البنزين .
2- أغلق قمع الفصل ثم رج محتوياته لمدة دقيقتين إلى أن يحدث فصل بين الماء والبنزين ، بعد ذلك يتم سحب طبقة الماء في اسطوانة مدرجة سعة 50 مل .
3- يتم إمرار طبقة البنزين خلال كمية صغيرة من حبيبات كبريتات الصوديوم في أنبوبة طرد مركزي سعة 15 مل .
4- يتم إعادة طبقة الماء إلى قمع فصل آخر وغسل الاسطوانة بـ 2.5 مل من البنزين ثم أضافته إلى قمع الفصل أيضا .
5- كرر الخطوتان 2 ، 3 مرة أخرى ، بعدها تخلص من الماء بعد أن تم سحب جميع متبقيات الكيبون منه .
6- يتم تركيز المستخلص في أنبوبة طرد مركزي تحت تيار من النيتروجين إلى أن يصبح حجم المستخلص بكمية مناسبة للحقن في جهاز الكروماتوغرافي الغازي السائل .
7- يتم تقدير كمية الكيبون بحقن 5 مايكروملیتر في جهاز الكروماتوغرافي الغازي السائل .

ب :تقدير الكيبون في التربة Kepone Determination In Soil.

1- يتم خلط العينة بصورة جيدة وتجفف بتعريضها للهواء في زجاجة ساعة .
2- يتم اخذ 20 غم ويستخلص باستخدام الـ Soxhlet لمدة 16 – 18 ساعة مع 300 مل من خليط Methanol – Benzene .
3- يسخن المستخلص لاختزال حجمه إلى 75 مل .
4- ينقل المستخلص إلى دورق سعة 100 مل ويكمل الحجم بالبنزين .
5- يتم تقدير كمية الكيبون بحقن كمية من المستخلص في جهاز الكروماتوغرافي الغازي السائل .

ثالثا- تقدير متبقيات الملاثيون بطريقة لونية Malathion Determination By color

تعتمد هذه الطريقة على تحلل جزيئات الملاثيون عند تفاعلها مع هيدروكسيد الصوديوم المذاب في كحول الـ Ethyl وكما يأتي :



حيث أن المشتق الصوديومي الناتج يمكن تحويله إلى مركب مزدوج مع النحاس القابل للذوبان في رابع كلوريد الكربون وله لون اصفر يتناسب مع التركيز وبذلك يمكن تقدير الملاثيون الموجود في عينة مجهولة بقراءة الكثافة اللونية للمحلول ثم تستخرج قيمة تركيز المادة النقية من الملاثيون المقابلة لهذه الكثافة اللونية باستخدام المنحنى القياسي .وكما يلي :

1- ضع 10- 15 غم من المادة الفعالة للملاثيون في دورق سعة 750 مل .
2- أكمل الحجم إلى 250 مل باستخدام كحول ايثايل لا مائي ورجه بصورة جيدة .
3- انقل 25 مل من المحلول بواسطة ماصة إلى دورق سعة 250 مل ثم أكمل الحجم بواسطة كحول ايثايل لا مائي مع الرج الجيد .
4- انقل 25 مل منه إلى قمع فصل سعة 250 مل ثم أضف 2 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم عياريه 0.5 مع الرج الخفيف المستمر ثم اترك المحلول لمدة دقيقتين .
5- أضف 75 مل من محلول كلوريد ألحديديك مع الرج الجيد ثم اترك القمع لمدة 5 دقائق
6- أضف 50 مل من رابع كلوريد الكربون ثم 2 مل من كبريتات النحاس تركيز 1% . رج المزيج لمدة دقيقة ثم اترك الطبقات لتنفصل في القمع .
7- يتم بعد ذلك اخذ أحجام من محلول رابع كلوريد الكربون كمزدوج النحاس ذي اللون الأصفر وتقدر كثافته اللونية باستخدام جهاز Spectrophotometer.
8- من المنحنى القياسي (لمبيد الملاثيون النقي) يتم تحديد كمية الملاثيون التي تقابل درجة الكثافة اللونية للعينة المجهولة .

رابعا - تقدير D.D.T بطريقة الكلورين الكلي D.D.T Determination By Total Chlorine

لا تستخدم في تقدير متبقيات المبيدات وإنما فقط عندما تكون عينة فيها تركيز معين، كان يراد قياس 50% من D.D.T حيث أن حساسيتها ضئيلة لذا لا تستخدم لتقدير الكميات الضئيلة جدا وإنما تكون للتركيزات العالية (طريقة فولهارد) .

يتم التقدير على مرحلتين :

1- الاستخلاص باستخدام طريقة ايزوبروبيلات الصوديوم Sodium isopropylate ، في هذه الطريقة يتم معاملة المبيد بمعدن الصوديوم ثم تسخن تحت مكثف عاكس لإتمام عملية الهضم مع كحول الايزوبروبيل لينطلق الكلورين بصورة حرة . وكما يلي :
- يؤخذ نصف غرام من العينة (السطح المعامل بالمبيد) وينقل كميا باستخدام 50 مل من كحول الايزوبروبيل 99% إلى دورق مصنفر (فوهته خشنة) . أضف 2.5 غم من معدن الصوديوم النقي بعد تقطيعه مع الرج .
- اغلي المحلول لمدة ساعة تحت مكثف عاكس مع إضافة كمية أخرى من معدن الصوديوم إذا احتاج الأمر ورج الدورق من حين لآخر .
- برد ثم أضف ببطء 10 مل من كحول الايزوبروبيل 50% خلال المكثف العاكس بمعدل 1-2 نقطة / ثانية حتى تتخلص من معدن الصوديوم الزائد .
- اغلي المخلوط ثم أضف 2-3 نقطة من دليل الفينول نفثالين ثم عادل المخلوط بواسطة حامض النتريك المخفف (6 عياري) حتى يختفي لون الدليل وبعد انتهاء التعادل أضف (1) مل من الحامض زيادة .

2- تقدير الكلورين المنفرد بطريقة فولهارد : يعتمد أساس تقدير الكلورين بهذه الطريقة على إضافة كمية معلومة الحجم والعيارية من $AgNO_3$ تكفي لترسيب الكلورين وزيادة ، مكونة AgCl ثم تقدر الزيادة

من $AgNO_3$ باستخدام محلول معلوم العيارية من ثايوسيانات الامونيوم . وكما يلي :

- أضف إلى المستخلص الكلوريني(5 مل) كمية تكفي للترسيب وزيادة من محلول نترات الفضة (0.1 عياري) (15 مل من نترات الفضة).
- أضف إلى المحلول 3 مل من حامض النتريك المخفف (6 عياري).
- أضف 3 مل من نيتروبنزين مع الرج لمدة 15 ثانية بشدة .
- أضف 2 مل من دليل شب الحديد .
- عاير الزيادة من نترات الفضة باستخدام محلول ثايوسيانات الامونيوم (0.1 عياري) لاحظ بدقة نقطة النهاية إذ يكون لونها بني محمر .
- احسب النسبة المئوية للكلورين في العينة من المعادلة التالية :

$$\%Chlorine = [(Am \times An) - (Bm \times Bn)] \times 3.546 / W$$

حيث أن :

Am = حجم محلول نترات الفضة .

An = عيارية نترات الفضة .

Bm = حجم ثايوسيانات الامونيوم .

Bn = عيارية ثايوسيانات الامونيوم .

W = وزن العينة (0.5 غم) .

$$\%Chlorinated\ insecticide = \%Chlorine \times Mw / N \times 35.46$$

N = عدد ذرات الكلور في جزيئة D.D.T = 5

Mw=الوزن الجزيئي لـ D.D.T = 355

خامسا – تقدير مبيد Fenthion (مبيد فسفوري) Fenthion Determination

الجهاز المستخدم Spectronic 2D ، يحتوي على خلية ضوئية (كما مر سابقا) ، يوضع المبيد في أنبوبة في الجهاز وبواسطة حزمة ضوئية موجهة خلال الأنبوبة يحصل امتصاص لجزء من الضوء ونفاذ الجزء الآخر . وتختلف المواد في قابلية امتصاصها للضوء على نوعية المادة وتركيزها . كل مادة تحتاج إلى ضوء بطول موجي معين ، فالمبيدات الفسفورية يتم تقديرها عند طول موجي مقداره 520 ملي مايكرون والمادة الموجود فيها المبيد لها تأثير على التفاعل .

نأخذ أولا قراءة للمادة التي يذوب فيها المبيد على اعتبار أنها تسمح بمرور كامل للحزمة الضوئية . أي أن الكثافة الضوئية لهذه المادة تساوي صفر ثم بعد ذلك يؤخذ القراءات المختلفة لمحلول المبيد .

طريقة العمل :

- عمل منحنى قياسي للمبيد الفسفوري Fenthion.
- يؤخذ تراكيز متدرجة من المبيد في الأسيتون ، يبخر الأسيتون في حمام مائي .
- بعد تبخير الأسيتون يضاف (0.2 مل من Paranitro benzyl pyridine تركيزها 2% في الأسيتون مع 0.2 مل من مادة Cyclo hexyl amine تركيزها 2% في الأسيتون)
- يوضع في حمام زيتي لمدة 3 دقائق على درجة حرارة 175–180 ْم ثم يبرد .
- يضاف خلات الايثايل لعمل حجم نهائي مقداره 3 مل .
- يقاس اللون عند طول موجي مقداره 520 ملي مايكرون وذلك خلال 10 دقائق ، ويكون الـ blank خلات الايثايل (البلانك يسمح 100% للضوء بالمرور).

سادسا تقدير مبيد التديون Tedion Determination

يقدر بالطرائق اللونية ، إذ يقاس عند طول موجي مقداره 520 ملي مايكرون إذ يتكون اللون بسبب عملية Nitration للمركب ثم يضاف محلول Pyridine و KOH فيتكون لون احمر يقاس على طول موجي 520 ملي مايكرون .

خطوات العمل :

- نأخذ عينة تحتوي 5–50 مايكروغرام مبيد . توضع التركيزات المختلفة في بيكرات مختلفة سعة 50 مل .

- يضاف 5 مل من محلول لانولين (1غم /100مل كلوروفورم لكي يكون غشاء رقيق على المبيد لمنع التطاير) ومن ثم يبخر في الهواء .
- نبرد في حمام ثلجي ثم يضاف 3 مل من مخلوط Nitration البارد (حامض خليك مدخن + حامض كبريتيك مركز بنسبة 2:1) ويجب أن تبلل هذه الكمية كل قاع البيكر لضمان حصول نترتة كاملة للمبيد . يستمر وضع البيكر في حمام ثلجي لمدة 5 دقائق ثم على حرارة الغرفة لمدة نصف ساعة .
- يوضع ألكاس في حمام مائي على درجة 20–25 ْم ثم ترفع الحرارة تدريجيا حتى 90 ْم في خلال نصف ساعة .نواصل عملية Nitration على درجة الحرارة 90 ْم لمدة 45 دقيقة ثم نبرد ثانية في حمام ثلجي ، ثم تنقل محتويات الكأس إلى قمع فصل سعته 250 مل ويستخدم بعملية النقل ماء مقطر بارد لكي لا يحصل فوران مع الحامض لغاية ما يصل حجم الجزء المنقول 50–60 مل ويتم ذلك على دفعات في حدود 10–15 مل .
- يضاف 18 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم 33% وتمزج لمدة دقيقتين لذا فان هيدروكسيد البوتاسيوم يعادل الحموضة الموجودة لذا يصبح الوسط قلوي .
- نضيف 25 مل من الكلوروفورم بالضبط وتكون الكمية محدودة لان النسب يرجع إليها فيما بعد ، يفضل أولا وضع **25** مل في البيكر الأول ثم ينقل إلى قمع الفصل للتأكد من بقاء أي مادة منه .
- يرج القمع بشدة ثم ينتظر لحين تكوين سطح انفصال .
- تفصل طبقة الكلوروفورم الرائقة وتمرر على ورقة ترشيح صغيرة (لامتصاص أي قطرة ماء تنزل مع الكلوروفورم) . ينقل 25 مل إلى البيكر الصغير مع احتراس نزول أي جزء من الماء معها .
- نأخذ 20 مل بالضبط من هذه الكمية وينقل إلى دورق سعة 25 مل ثم يبخر حتى الجفاف على حمام بخار للتخلص من أي آثار من الكلوروفورم والذي يسبب وجوده خطا في تقدير اللون .
- يبرد على حرارة الغرفة ثم يتم تكوين اللون بإضافة 10 مل من البريدين 96% (46% ماء) ثم يغطى البيكر بزجاجة ساعة ثم يسخن في حمام بخاري لمدة نصف ساعة على درجة حرارة 80 ْم ، ثم يرج البيكر بين وقت وآخر لكي يتم الاختلاط .
- نبرد على درجة حرارة الغرفة ثم نضيف 2 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم ونرج لمدة 2–5 دقيقة فيتكون اللون الأحمر .
- يقرا على طول موجي مقداره 520 ملي ميكرون إذ يكون هذا اللون ثابت لمدة نصف ساعة إذ يعطي نفس القراءة لو أعيدت خلال هذا الوقت .

مثال :

تم رش محصول خضر بتركيز 0.002 من مبيد فوليثين ثم أخذت عينة مقدارها 100 غم من أوراق الخضر المرشوشة واستخلصت بالكلوروفورم 200 مل ، وتم الاستخلاص . ثم أخذت كمية 200 مل وتم تبخيرها إلى أن أصبح الحجم 2 مل من المستخلص المركز ثم أجريت عملية التنظيف للمستخلص المركز بطريقة عمود الكروماتوغرافي (شاركول سيليت 1: 9) وبذلك أمكن الحصول على المبيد النقي مذاب في 50 مل بنزين . ثم اخذ من هذه الكمية 5 مل لتقدير اللون بطريقة Getz . احسب التركيز للمبيد على الأوراق بوحدات جزء/مليون ، علما بان قيمة k = 0.009 و O.D= 0.18 (الكثافة الضوئية) .

الحل :

التركيز = الكثافة الضوئية / الثابت .

= 0.009/0.18 = 20 مايكروغرام وجدت في 5 مل من المحلول الذي حجمه 50 مل .

الحجم (مل)	المبيد (مايكروغرام)
5	20
50	س

س= 50 x 20 /5 = 200 مايكروغرام في 50 مل مستخلص البنزين والذي يمثل 20 مل من المستخلص الكلوروفورمي (والذي مجموع حجمه 200 مل) .

إذن كمية المبيد في 200 مل من المستخلص الكلوروفورمي هي :

الحجم (مل)	المبيد (مايكروغرام)
20	200
200	س

س= 200 x 200 /20= 2000 مايكروغرام في المستخلص الكلوروفورمي المأخوذ من 100 غـم مـن أوراق الخضر .

بما أن الغرام = 1000000 مايكروغرام .

إذن 100 غم نبات = 100 x 1000000 =000 000 100 مايكروغرام

إذن :

كمية النبات (مايكروغرام)	المبيد (مايكروغرام)
100000000	200
1000000	س

س= 1000000 x 2000 /100000000= 20 جزء في المليون تركيز المبيد على الاوراق .

الملاحـــــــــــــــــق

ملحق (1)

الأوزان والإعداد الذرية للعناصر الداخلة في التركيب الكيميائي للمبيدات

العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري
Aluminum	Al	13	26.97
Arsenic	As	33	74.91
Barium	Ba	56	137.36
Boron	B	5	10.82
Bromine	Br	35	79.916
Calcium	Ca	20	40.08
Calcium	C	6	12.01
Chlorine	Cl	17	35.457
Chromium	Cr	24	52.51
Cobalt	Co	27	63.54
Fluorine	F	9	19
Helium	He	2	4003
Hydrogen	H	1	1008
Iodine	I	53	126.92
Iron	Fe	26	55.85
Lead	Fb	82	207.21
Magnesium	Mg	12	24.32
Manganese	Mn	25	54.93
Mercury	Hg	80	200.61
Nickel	Ni	28	58.69
Nitrogen	N	7	14.008
Oxygen	O	8	16
Phosphorous	P	15	30.98
Platinum	Pt	78	195.23
Potassium	K	19	39.06
Selenium	Sc	34	87.96
Silicon	Si	14	28.06
Silver	Ag	47	107.88
Sodium	Na	11	22.997
Zinc	Zn	3	65.38

ملحق (2)

بعض التحويلات المفيدة

غرام واحد	= 0.035	من الاونس
كيلو غرام واحد	=2.2	باوند او لبرة
الطن المتري	=1000 كيلوغرام	=2205 باوند
الهكتار	=5.2 اكر	=1000 متر
المتر	=39.4 انج	= 100 سنتمتر
الكيلومتر	=0.6 ميل	=1000 متر
الكيلوغرام	=1000 غرام	=2.2 باوند
الغرام	=1000 مليغرام	=0.035 أونس
اللتر	=1000 مليتر او سم^3	=1.058 كوارت
مليتر او السنتمتر المكعب	=0.034 من الاونس السائل	
مليتر او السنتمتر المكعب	= غرام واحد	
لتر واحد من الماء	= كيلوغرام واحد	
الباوند الواحد	=453.6 غرام	
الاونس الواحد	=28.35 غرام	
جزء واحد بالمليون 1 ppm	= مليغرام / لتر	
	= مليغرام/ كيلوغرام	
	= 0.0001 %	
	= 0.013 اونس في 100 غالون ماء	
1% = 10.000	جزء بالمليون	
= 10	غرام/ لتر	
= 10	غرام/ كيلوغرام	
= 1.33	اونس/ غالون ماء	
= 8.34	باوند/ 100 غالون ماء	
0.1% = 1000	جزء بالمليون	= 1000 مليغرام/ لتر
0.01% = 100	جزء بالمليون	= 100 مليغرام/ لتر
0.001% =10	جزء بالمليون	= 10 مليغرام/ لتر
0.0001% =1	جزء بالمليون	= 1 مليغرام/ لتر

وحدات قياس الاوزان

الغرام	= 1000 مليغرام
المليغرام	= 1000 مايكروغرام
المايكروغرام	= 1000 نانوغرام
النانوغرام	= 1000 بيكوغرام
الاونس	=28.35 غرام
الرطل او اللبرة او الباوند	=16 اونس = 453.59 = 0.454 كيلوغرام الكيلوغرام= 2.2 رطل او باوند= 1000 غرام
وحدات قياس الأطوال	
المتر = 100 سنتمتر =	1.094 ياردة = 3.281 قدم = 39.37 بوصة
الكيلومتر =1000م	=0.621 ميل
الميل = 1760 ياردة	= 5280 قدم
الياردة = 3 اقدام	= 91.44 سم
القدم = 12 بوصة	= 30.48 سم
البوصة = 2.54 سم	
وحدات قياس المساحة	
البوصة المربعة	= 6.45 سنتمتر مربع
القدم المربع	= 929 سنتمتر مربع
الياردة المربعة	= 9أقدام مربعة
المتر المربع	=10.76 قدم مربع = 1.196 ياردة مربعة
الكيلومتر المربع	= 0.386 ميل مربع
الميل المربع	= 2.59 كيلومتر مربع
الهكتار	= 1000 متر مربع = 2.47 ايكر
الايكر	= 4047 متر مربع = 43.56 قدم مربع
الدونم	= 2500 متر مربع

<u>وحدات قياس الحجوم</u>

البوصة المكعبة = 16.39 سنتمتر مكعب
القدم المكعب = 28.320 سنتمتر مكعب
الياردة المكعبة = 0.7646 متر مكعب
السنتمتر المكعب= 0.061 بوصة مكعبة
المتر المكعب= 53.31 قدم مكعب
المتر المكعب=264.2 غالون امريكي

<u>وحدات قياس السوائل</u>

اللتر= 1000سم^3
اللتر=1.075 كوارت=2.113 باينت
الكوارت quart= 32 أونس=0.95 لتر
الباينت=16 اونس=0.475 لتر
الاونس السائل=29.57 سم^3
الغالون الامريكي=3.785 لتر =8.34 رطل ماء
الغالون الانكليزي=4.546 لتر=10 رطل ماء
البوشل Bushel =35.238 لتر
ملعقة شاي = سنتمتر مكعب

ملعقة كوب=5 سنتمتر مكعب
ملعقة طعام= 10 سنتمتر مكعب
كوب كبير=180 سنتمتر مكعب
كوب صغير=90 سنتمتر مكعب
استكان شاي=60 سنتمتر مكعب

ملحق (3)
بعض التحويلات القياسية المفيدة في مجال استخدام المبيدات

التحويل من	إلى	اضرب في
الاكر	قدم مربع	43560
الاكر	متر مربع	4047
الاكر	ميل مربع	0.0016
الاكر	ياردة مربعة	4840
اكر قدم	قدم مكعب	43560
اكر قدم	متر مكعب	1233.48
برميل زيت	غالون	42
سنتمتر	بوصة	0.3937
سنتمتر	متر	0.01
سنتمتر	مليمتر	10
سنتمتر زئبقي	كيلوغرام/م^2	136
سنتمتر زئبقي	باوند/قدم^2	27.85
سنتمتر زئبقي	باوند/ بوصة مربعة	0.1934
سنتمتر/ثانية	قدم/ ثانية	0.0328
سنتمتر/ثانية	كيلومتر/ ساعة	0.063
سنتمتر/ثانية	متر/ دقيقة	0.6
سنتمتر/ثانية	ميل / ساعة	0.0224
سنتمتر/ثانية	ميل/ دقيقة	0.004
ياردة مكعبة	قدم مكعب	27
ياردة مكعبة	متر مكعب	0.7645
ياردة مكعبة	بوصة مكعبة	46.656
ياردة مكعبةغالون	غالون	202
ياردة مكعبة	لتر	764.5
ياردة مكعبة	باينت سائل	1616
ياردة مكعبة	كوارت سائل	807.9
ياردة مكعبة/ دقيقة	قدم مكعب/ ثانية	0.45
ياردة مكعبة/ دقيقة	غالون / ثانية	3.367
قدم	سنتمتر	30.48
قدم	بوصة	12
قدم	متر	0.3048
قدم	ياردة	0.3333
قدم/ دقيقة	سنتمتر / ثانية	0.5080
قدم/ دقيقة	كيلومتر/ ساعة	0.0183
قدم/ دقيقة	متر/ دقيقة	0.3048
قدم/ دقيقة	ميل/ ساعة	0.0114
قدم/ ثانية	سنتمتر/ ثانية	30.48

قدم/ ثانية	كيلومتر/ ساعة	0.097
قدم/ ثانية	متر/ دقيقة	18.29
قدم/ ثانية	ميل/ ساعة	0.6818
قدم/ ثانية	ميل/ دقيقة	0.114
غالون	سنتمتر مكعب	3785
غالون	قدم مكعب	0.1337
غالون	بوصة مكعبة	231
غالون	متر مكعب	0.0038
غالون	لتر	3.785
غالون	باينت سائل	8
غالون	كوارت سائل	4
غالون امريكي	غالون	0.8327
غالون	غالون امريكي	1.2009
غرام	اونس	0.0332
غرام	باوند	0.0022
غرام/ سم^3	باوند/ بوصة مكعبة	0.0361
بوصة	سنتمتر	2.540
بوصة –زئبقية	كيلوغرام/متر مربع	345.3
بوصة–زئبقية	باوند/ مقدم مربع	70.73
كيلوغرام	باوند	2.205
كيلومتر	قدم	3.281
كيلومتر	متر	1000
كيلومتر	ياردة	1094
كيلومتر/ ساعة	قدم/ دقيقة	54.68
لتر	قدم مكعب	0.0353
لتر	بوصة مكعبة	61.02
لتر	متر مكعب	0.0010
لتر	غالون	0.2643
لتر	باينت سائل	2.113
لتر	كوارت سائل	1.507
متر	قدم	3.281
المتر	بوصة	39.37
المتر	كيلومتر	0.001
المتر	ياردة	1.094
المتر/دقيقة	قدم/ دقيقة	3.281
سنتمتر مكعب	قدم/ مكعب	3.531×10^{-5}
سنتمتر مكعب	بوصة مكعبة	0.0610
سنتمتر مكعب	متر مكعب	1×10^{-6}
سنتمتر مكعب	ياردة مكعبة	1.3079×10^{-6}
سنتمتر مكعب	غالون	2.642×10^{-4}
سنتمتر مكعب	لتر	0.0010
سنتمتر مكعب	باينت Pint	0.0021
سنتمتر مكعب	كوارت سائل Quart	0.0011
قدم مكعب	بوصة مكعبة	1728
قدم مكعب	متر مكعب	0.0283

قدم مكعب	غالون	7.4805
قدم مكعب	لتر	28.32
قدم مكعب	باينت سائل Pint	59.84
قدم مكعب	كوارت سائل Quart	29.92
قدم مكعب/ دقيقة	غالون/ ثانية	0.1247
قدم مكعب/ دقيقة	لتر/ ثانية	0.4719
قدم مكعب/ ثانية	غالون/ دقيقة	448.831
بوصة مكعبة	قدم مكعب	0.0005787
بوصة مكعبة	متر مكعب	1.6378×10^{-5}
بوصة مكعبة	ياردة مكعبة	2.1433×10^{-5}
بوصة مكعبة	غالون	0.04329
بوصة مكعبة	لتر	0.0164
بوصة مكعبة	باينت سائل	0.0346
بوصة مكعبة	كوارت سائل	0.0173
متر مكعب	سنتمتر مكعب	1×10^{6}
متر مكعب	قدم مكعب	35.31
متر مكعب	ياردة مكعبة	1.308
متر مكعب	بوصة مكعبة	61023
متر مكعب	غالون	264.2
متر مكعب	لتر	1000
متر مكعب	باينت سائل	2113
متر مكعب	موارت سائل	1057
متر/دقيقة	كيلومتر/ساعة	0.06
متر/دقيقة	ميل/ ساعة	0.0373
متر/ثانية	قدم/دقيقة	196.8
متر/ثانية	قدم/ثانية	3.281
متر/ثانية	كيلومتر/ساعة	3.6
متر/ثانية	ميل/دقيقة	0.03728
مايكرون	متر	1×10^{6}
ميل	قدم	5280
ميل	كيلومتر	1.609
ميل	ياردة	1760
ميل/ساعة	سنتمتر /ثانية	44.7
ميل/ساعة	قدم/دقيقة	88
ميل/ساعة	قدم/ دقيقة	1.467
ميل/ساعة	كيلومتر/ساعة	1.609
ميل/ساعة	متر/دقيقة	26.82
ميل/دقيقة	سنتمتر/ثانية	2682
ميل/دقيقة	قدم/ثانية	88
ميل/دقيقة	كيلومتر/دقيقة	1.609
ميل/دقيقة	ميل/ ساعة	60
مليغرام	غرام	0.001
مليمتر	سم	0.1
مليلتر	لتر	0.001
مليمتر	بوصة	0.0394

الاونس	باوند	0.0625
الاونس	طن متري	2.8349×10^{-5}
باوند	اونس	16
باوند/ بوصة مكعبة	باوند/ قدم مكعب	1728
باوند/ قدم	كيلوغرام/ متر	1488
باوند/ قدم مربع	كيلوغرام/ متر مربع	4.882
سنتمتر مربع	قدم مربع	0.0011
سنتمتر مربع	بوصة مربعة	0.1550
سنتمتر مربع	متر مربع	0.0001
سنتمتر مربع	مليمتر مربع	100
قدم مربع	اكر	2.2957×10^{-5}
قدم مربع	سنتمتر مربع	929
قدم مربع	بوصة مربعة	144
قدم مربع	متر مربع	0.0929
قدم مربع	ميل مربع	3.5870×10^{-8}
قدم مربع	ياردة مربعة	0.1111
بوصة مربعة	سنتمتر مربع	6.452
بوصة مربعة	قدم مربع	0.0069
كيلومتر مربع	اكر	247.1
كيلومتر مربع	قدم مربع	1×10^{6}
كيلومتر مربع	ميل مربع	0.3861
كيلومتر مربع	ياردة مربعة	1.1960×10^{6}
متر مربع	قدم مربع	10.76
ميل مربع	اكر	640
ميل مربع	كيلومتر مربع	2.590
ميل مربع	ياردة مربعة	3.0976×10^{6}
مليمتر مربع	بوصة مربعة	0.0016
مليمتر مربع	سنتمتر مربع	1.01
ياردة مربعة	قدم مربع	9
ياردة مربعة	متر مربع	0.8361
ياردة مربعة	ميل مربع	32283×10^{-7}
طن متري	كغم	1000
طن متري	باوند	2205
ياردة	سنتمتر	91.44
ياردة	قدم	3
ياردة	بوصة	36
ياردة	متر	0.9144

المراجـــــــع

المراجع العربية

أبو بكر ، صدر الدين نور الدين (2000). الآفات الزراعية وأسس مكافحتهـــا. مطبعـــة أوفـــسيت أربيـــل ، جمهورية العراق.

البطش ، محمد وليد ، خالد العجلوني (1994) دليل استخدام الحاسوب فـــي التحليـــل الإحـــصائي (الرزمـــة الإحصائية sas) الجامعة الاردنيه–كلية العلوم التربوية .

بكر ، صفاء زكريا (1998) تاثير الخزن على المستحضرات التجارية المستحلبة لمبيدي النوكوز والديازينون . رسالة ماجستير في العلوم الزراعية . جامعة بغداد ، كلية الزراعة .

بهجت ، إحسان محمد و عزيزة موسى شعبان (1985): الكيمياء السريرية . مطبعة مؤسسة المعاهد الفنية / بغداد .

الجابري ، إبراهيم عبد الرسول (1987) أسس مكافحة الآفات ، وزارة التعليم العـــالي والبحـــث العلمـــي – جامعة الموصل.

الجبوري ،عبد الرزاق يونس احمد (1997) التقييم الحيوي لمستخلصات بعض النباتات الطبية فـــي حـــشرة خنفساء الحبوب الشعرية .أطروحة دكتوراه ، جامعة الموصل كلية الزراعة والغابات.

الجبوري ، عبد الرزاق يونس احمد (2002)تعديل طريقة متكالف لتقدير التأثير التآزري للمبيـــدات . مجلـــة تكريت للعلوم الزراعية 2(1):74-82.

الجبوري ، عبد الرزاق يونس احمد (2005) توحيد معادلات حساب تراكيز المبيدات.بحث غير منشور.

الجبوري ، عبد الرزاق يونس احمد (2006) تحديد صفة الحساسية للحشرات من خلال صفة المقاومة .بحث غير منشور.

الجبوري ،عبد الرزاق يونس ، و نزار مصطفى الملاح (2011) طريقة جديدة لحساب نسبة التازر والتقوية في المواد المنشطة لمبيدات الافات .مجلة زراعة الرافدين 39(4): 244- 249.

الجبوري ،عبد الرزاق يونس ، و نزار مصطفى الملاح (2012) طريقة مبسطة لحـــساب النـــسبة المئويـــة للتنشيط والتآزر والتقوية للمواد المضافة لمبيدات الآفات .مجلة زراعة الرافدين 41(3) .

الجبوري ،عبد الرزاق يونس ، سالم جميل جرجيس (1999) دراسة مقارنة لأهم طريقتين من طرائق تقـــويم سمية المبيدات . مجلة الزراعة العراقية 4(8): 71-77.

جرجيس ، سالم جميل ، نزار مصطفى الملاح وسعاد اردیني عبد الله ، (1986) ، تحديد مصدر الإصـــابة بحشرة خنفساء الجلود واختيار أفضل المبيدات لمكافحتها في محافظة نينوى ، مجلة زراعة الرافدين 18 (1) 151-160.

الخياط ، علي عبدالعزيز ، حنيفة مرسي ، عيسى شحاته و عبدالرزاق عبداللطيف (بدون تاريخ) علم الأدوية والسموم البيطرية،العراق– وزارة التعليم العالي والبحث العلمي .

داؤد ، عواد شعبان ، حمزة كاظم عبيس ونزار مصطفى الملاح ، (1986) ، دراسات علـــى تـــأثير بعـــض مبيدات البيريثرويدات المحضرة صناعياً ضد حشرة الأرضة مع إشارة إلى حساسية بعض الأصناف الخشبية . مجلة زراعة الرافدين 18(1) : 161-170.

داؤد ، عواد شعبان ، عمر فوزي عبد العزيز ، ونزار مصطفى الملاح ، (1991) دراسة تأثير بعض الزيوت المتطايرة والثابتة المستخلصة من بعض النباتات في خنفساء اللوبيا الجنوبية ، مجلة زراعة الرافدين ، 23(2) : 179-185.

داؤد ،عواد شعبان ، نبيل عزيز قاسم ، نزار مصطفى المـــلاح (1990) دراســـة مقارنـــة لتـــأثير بعـــض المستخلـــصات النباتيـــة والمبيـــدات فـــي بعـــض الفطريـــات المـــسببة لأمـــراض النبـــات ، مجلة زراعة الرافدين 22(4): 237-245.

داؤد ، عواد شعبان ، نزار مصطفى الملاح ، (1989) ، استجابة الأطوار المختلفة لقـــراد الـــدجاج لـــبعض المبيدات الاكاروسية والحشرية . مجلة زراعة الرافدين ، 21(3) : 311-320.

داؤد ، عواد شعبان ، نزار مصطفى الملاح وسهل كوكب الجميل ، (1987) ، استخدام زيوت نباتية لتنشيط سمية بعض مبيدات البايروثرويد المحضرة صناعياً ضد خنفساء الطحين الصدئية مجلة زراعة الرافدين ، 19(1) : 247-253.

داؤد ، عواد شعبان ونزار مصطفى الملاح ووفاء عبد يحيى (1990) تأثير بعض العوائل الغذائية ودرجة حرارة التربية في حساسية يرقات خنفساء الحبوب الشعرية لمبيدي الفيكام والبيرمثرين . مجلة زراعة الرافدين ، 22(4) : 247-258.

الراوي ، خاشع محمود ، عبد العزيز محمد خلف الله (1980) تصميم وتحليل التجارب الزراعية ، دار الكتب للطباعة والنشر / جامعة الموصل .

زعزوع ، حسين ، عبد المنعم ماهر ومحمد أبو الغار ، (1972) أسس مكافحة الآفات . دار المعارف بمصر.

زيد ، محمود ، 1963 ، مقاومة الآفات ، دار المعارف بمصر.

زيد ، محمود وعبد الخالق السباعي ، (1969) ، أسس اختيار وتحليل واستخدام مبيدات الآفات، دار المطبوعات الجامعية ، الإسكندرية .

زيني ، محسن علي ، (1981) ، المبيدات الحشرية ومكافحة الحشرات ، مطبعة سلمان الاعظمي – بغداد ، العراق .

السباعي ، عبد الخالق ، (1966) ، كيمياء وسمية مبيدات الآفات واختباراتها معملياً وحقلياً ، دار المعارف بمصر .

السباعي ، عبد الخالق ، جمال الدين طنطاوي ونبيلة بكري (1974) ، أسس مكافحة الآفات ، دار المطبوعات الجديدة ، القاهرة .

شعبان ، عواد ونزار مصطفى الملاح (1993) . المبيدات ، دار الكتب للطباعة والنشر ، جامعة الموصل ، العراق.

الطائي،فائز عبدالشهيد عبدالحسين (2005) التقييم الحيوي والتأثيرات الهستوباثولوجية لبعض المبيدات الكيميائية والميكروبية ومخاليطها في عثة درنات البطاطا ، أطروحة دكتوراه ، جامعة الموصل كلية الزراعة والغابات.

الطائي،فائز عبدالشهيد عبدالحسين ، ونزار مصطفى الملاح (2011) التاثير التنشيطي لمخاليط بعض سلالات بكتريا *Bacillus thuringiensis* وبعض مبيدات الحشرات في دودة درنات البطاطا . وقائع المؤتمر العلمي الخامس لكلية الزراعة – جامعة تكريت : 453- 462.

طبوزادة ، أميرة حسن ، (1966) ، مقاومة الحشرات والقراد والحلم لمبيدات الآفات . دار المعارف ، القاهرة ، مصر.

العادل ، خالد محمد ومولود كامل عبد (1979) ، المبيدات الكيمياوية في وقاية النبات ، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر ، جامعة الموصل ، العراق .

عبد الحميد ، زيدان هندي(2000) السمية البيئية والتفاعلات الحيوية للكيميائيات والمبيدات . الدار العربية للنشر ولتوزيع – القاهرة.

عبد الحميد ، زيدان هندي ومحمد إبراهيم عبد المجيد ، 1988 ، الاتجاهات الحديثة في المبيدات ومكافحة الحشرات ، الدار العربية للنشر والتوزيع ، جمهورية مصر العربية.

عبد الخالق ، علاء الدين بيومي (2002) سمية المبيدات والمعادن . دار النشر للجامعات – مصر.

العزاوي ، عبد الله فليح ومحمد طاهر مهدي ، 1983 ، حشرات المخازن . مديرية مطبعة الجامعة ، جامعة الموصل ، العراق .

عفيفي ، فتحي عبد العزيز (2000) أسس علم السموم ، دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة.

عفيفي ، فتحي عبد العزيز ، خالد عبد العزيز محمد (2000) التحليل الدقيق لمتبقيات السموم والملوثات البيئية في مكونات النظام البيئي . دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة.

عفيفي ، فتحي عبد العزيز ، محمد السيد عطي (2002) المستخلصات النباتية والفاعلية البيولوجية . مصر-بورسعيد – مكتبة الثقافة الدينية.

في . ام . بارخ (1985) أطياف امتصاص الجزيئات العضوية (ترجمة عبدالحسين خضير شربة وآخرون) . جامعة الموصل ، مديرية مطبعة الجامعة.

مجهول (2007) مواصفات المبيدات ، دليل تطوير واستعمال مواصفات . قسم انتاج ووقاية النبات ، منظمة الاغذية والزراعة ومنظمة الصحة العالمية . نشرة رقم 173.
محمد ، عبد الكريم محمد وعواد شعبان ونزار مصطفى الملاح (1989) دراسات حياتية وسمية لبعض المبيدات على حشرة من اللهانة ، مجلة زراعة الرافدين ، 21(4) : 293-304.
الملاح ، نزار مصطفى (1988) علامة المبيد الأهمية والمكونات . نشرة فنية ، كلية الزراعة والغابات ، جامعة الموصل ، العراق .
الملاح ، نزار مصطفى ، (1987) طريقة علمية لتحديد سمية المبيدات لنحل العسل ، مجلة المهندس الزراعي ، العدد الأول .
الملاح ، نزار مصطفى (2011) معجم الملاح في مصطلحات علم السموم الزراعي ، دار ابن الاثير للطباعة والنشر ، جامعة الموصل ، العراق .
الملاح ، نزار مصطفى ورنا رياض السبع (2003) التأثير الحيوي لنوع العائل الغذائي ومعاملة عذارى حشرتي عثة التين وعثة الزبيب بالتركيز تحت القاتل من بعض مثبطات النمو الحشرية في بعض الصفات الحياتية للحشرتين . مجلة التربية والعلم ، 15(1) : 71-82.
الملاح ، نزار مصطفى ورنا رياض السبع (2005) تأثير العائل في بعض مثبطات النمو في يرقات حشرتي عثة التين والزبيب . مجلة الزراعة العراقية ، 10(2) : 77-88.
الملاح ، نزار مصطفى ورنا رياض السبع (2005) تأثير نوع العائل الغذائي وبعض مثبطات النمو الحشرية في معدل الفقد في الغذاء ومعدل الزيادة لحشرتي عثة التين وعثة الزبيب . مجلة تكريت للعلوم الصرفة ، 10(1) : 25-29.
الملاح ، نزار مصطفى ورنا رياض السبع (2005) تأثير نوع العائل الغذائي ومعاملة البيض بالتركيز تحت القاتل من بعض مثبطات النمو الحشرية في بعض الصفات الحياتية لحشرتي عثة التين وعثة الزبيب . مجلة علوم الرافدين ، 16(6) : 135-149.
الملاح ، نزار مصطفى وعبدالرزاق يونس الجبوري (تحت الطبع). الأسس النظرية والتطبيقية لمبيدات الآفات. دار طويق للطباعة والنشر ، الرياض ، المملكة العربية السعودية.
الملاح ، نزار مصطفى وفهد عبده احمد المخلافي (2002) تأثير تراكيز مختلفة من مثبط النمو الحشري تريكارد وطريقة المعاملة ودرجة الحرارة في النشاط الحيوي لحشرة خنفساء اللوبيا الجنوبية . مجلة تكريت للعلوم الصرفة ، 8(2) : 40-53.
الملاح ، نزار مصطفى وفهد عبده احمد المخلافي (2002) تأثير مثبط النمو الحشري تريكارد وطريقة المعاملة ودرجة الحرارة في النشاط الحيوي لخنفساء اللوبيا الجنوبية المرباة على ألماش . مجلة تكريت للعلوم الصرفة ، 8(2) : 27-39.
الملاح ، نزار مصطفى وفهد عبده احمد المخلافي (2003) تأثير التريكارد وطريقة المعاملة ودرجة الحرارة في النشاط الحيوي لخنفساء اللوبيا الجنوبية المرباة على البزاليا . المجلة العراقية للعلوم الزراعية ، 4(4) : 159-167.
الملاح ، نزار مصطفى وفهد عبده احمد المخلافي (2003) تأثير ثلاث تراكيز من مثبط النمو الحشري تريكارد وطريقة معاملة الدرنات في بعض الصفات الحياتية لعثة درنات البطاطا . المجلة العراقية للعلوم الزراعية ، 4(2) : 124-131.
الملاح ، نزار مصطفى وفهد عبده المخلافي (2005) تأثير التراكيز المختلفة من تريكارد وطريقة المعاملة ودرجة حرارة التربية في النشاط الحيوي لخنفساء اللوبيا الجنوبية . مجلة زراعة الرافدين ، 33(3) : 118-125.
الملاح ، نزار مصطفى ومحمد عبد الكريم محمد ونبيل مصطفى الملاح (1997) تأثير بعض المواد الحاملة والحرارة في كفاءة مبيدي الفيكام والسيفين في وقاية تقاوي الحنطة من الإصابة ببعض حشرات المخازن . مجلة زراعة الرافدين ، 29(1) : 109-114.
الملاح ، نزار مصطفى ومحمد عبد الكريم محمد ونبيل مصطفى الملاح (1998) دراسة تأثير درجات الحرارة والرطوبة النسبية وبعض الزيوت العضوية في ديناميكية حلم الفستق الكاذب . مجلة التربية والعلم 38 : 12-19.

الملاح ، نزار مصطفى وهيثم محي الدين البدراني (2000) . الحد الاقتصادي الحرج والمكافحة الكيميائية لدودة ثمار العنب . مجلة الزراعة العراقية 5(1) : 15-20.
الملاح ، نزار مصطفى ووليد عبودي قصير وشاهين عباس مصطفى (2005) التأثير السام لمستخلصات الخشب العصاري والصميمي لبعض أنواع الأشجار العراقية في حشرة الارضة . مجلة زراعة الرافدين ، 33(3) : 112-117.
الملاح ، نزار مصطفى و عبدالعزيز علوان (2011) تاثير فترة التخزين الاستوائي في النسبة المئوية للحامضية لبعض مبيدات الحشرات . مجلة زراعة الرافدين 39(4) :231-236 .
الملاح ، نزار مصطفى و عبدالعزيز علوان (2011) تاثير فترات الخزن البارد ونوع الماء في ثبات مستحلبات بعض مبيدات الحشرات . مجلة جامعة كركوك للعلوم الزراعية 2(2) :107-114 .
الملاح ، نزار مصطفى و عبدالعزيز علوان (2011) تاثير فترة الخزن البارد في فترة فاعلية بعض مبيدات الحشرات في مكافحة بق الكمثرى المطرز، مجلة جامعة كركوك للعلوم الزراعية 2(1) :131-139
الملاح ، نزار مصطفى و عبدالعزيز علوان (2011) تاثير فترة التخزين على درجات حرارة مرتفعة ومنخفضة ونوع الماء في ثبات معلقات مبيدي الملاثيون والميثوميل . مجلة زراعة الرافدين 39(3) :206-215 .
الملاح ، نزار مصطفى و عبدالعزيز علوان (2011) تاثير فترات التخزين الاستوائي ونوع الماء في استحلاب بعض مبيدات الحشرات، مجلة جامعة تكريت للعلوم الزراعية 11(3) :261-270 .
الملاح ، نزار مصطفى و عبدالعزيز علوان (2011) تاثير فترة التخزين البارد في النسبة المئوية للحامضية لبعض مبيدات الحشرات، مجلة جامعة تكريت للعلوم الزراعية 11(3) :255-261 .
الملاح ، نزار مصطفى و نبيل مصطفى و هيثم محي الدين (2011) تأثير العمر اليرقي ونوع العائل الغذائي في بعض المقاييس الغذائية للدودة القارضة السوداء . مجلة زراعة الرافدين ، 39(2) : 142-148.
الملاح ، نزار مصطفى و عبدالعزيز علوان (2011) تاثير فترة التخزين الاستوائي والبارد في فترة فاعلية مبيدي الملاثيون والميثوميل في مكافحة حشرة البق المطرز كتاب المؤتمر العلمي الثاني عشر للبحوث الزراعية والبيطرية لهيئة التعليم التقني ، بغداد ، العراق (2) : 275-287 .
الملاح ، نزار مصطفى وجمعة طة محمد (2011) تاثير بعض المستخلصات النباتية المائية وتراكيزها وطريقة معاملة حشرة من الباقلاء الاسود في الكفاءة الافتراسية للاعمار اليرقية للدعسوقة ذات السبع نقاط . كتاب وقائع المؤتمر العلمي الثاني عشر للبحوث الزراعية والبيطرية (1)1-12.
الناظر ، إبراهيم ، بركات أبو رميلة (2003) مبيدات الآفات ، عمادة البحث العلمي – الجامعة الأردنية.
النواوي ، احمد سيد ، 1972 ، أسس وقاية المزروعات . دار المعارف بمصر .

المراجع الاجنبية

Abbott, W.S. (1925)Method for computing the effectiveness of insecticides .J.econ.ent.18(2):265-267.

Agrious , G.N. 1969 . Plant pathology , Academic Press , London, pp629

Akesson, N.B. and Yates, W.E. (1964). Problems relating to application of agricultural chemicals and resulting drift resides. Ann. Rev. Entomol. 9 : 285-318.

Anderson , L.D. Atkins E.L. , Tedd, F.K. and Levin . M.D. (1968) . Research on the effect of pesticides on honey bees . Amer. Bee Jou . 108(7) : 277-279.

Anderson , W.P. , 1977 . Weed science principles ; West Publ. Company . Los Angeles , pp. 598.

Argauer , R.J. and Bontoyan , W. (1970). Fluorometric analysis of carbaryl insecticides in mixed formulations . Jour . Assoc. of Anal. Chem. 53(6) : 1166-1169.

Atkins , E.L. , Macdenal, R.L., McGevern , T.P., Berwa M., Hale G.W, (1975). Repellent additives to reduce Pesticides hazards to honey bees: laboratory tests. Jour. Apic. Res. 14(2) 85-97.

Atkins , E.L. (1975) . Injury to honey bees by poisoning . in the hive and the honey bee . Rev, Ed. Hamilton . 111, Dadant and Sons. Pp. 740.

Anonymous(ACIAP) (1989):Suggested Recommendations For The Fumigation Of Grain In The ASEAN Region Australian Center For International Agricultural Research Canberra .Part 1. principles and general practice .

Busvine, J.R., (1971). A critical review of the techniques for testing insecticides. Commonwealth Agricultural Bureax, Doreset Press, London. pp 345.

Chany , S.C. and Keans , C.W. (1964). Effect of sesamex on toxicities of individual pyrethrins. J.Ec. Ent. 55(6) : 919-922.

Dethier , V. G.(1947) Chemical insect attractants and repellents.Philadelphia : Blackstone Co. 289 pp

Dougall , D.M. (1962) .The use of fluorometric measurements for determination of pesticides residues . Residue Rev. 1 : 24-36.

Dreisbach , R.H. (1980) . Handbook of poisoning . 19th . edition Lange Medical Publications , California , pp. 578.

Edward , C.A. (1981) . Persistent pesticides in the environment 4th.ed , Boca Paton , Florida CRC. Press, Inc. pp. 165.

Ehab , B (2006) : Ldp Line , software to calculate probit analyses . http ://www.ehabsoft.com

Finney , D.J.(1971) Probit analysis . third edition. London Cambridge University Press 333p.

Fisher, H.H. and Sabio, E.A. (1984). Lever-operated knapsack sprayer calibration and herbicide calculations for weed research. Tropical Pest Management. 30(4) : 360-366.

Gains, T.B. (1969). Acute toxicity of pesticides. Toxico. Appl. Pharmacol, 14 : 515-534.

Gardener ,J. M.Kono , Y; Tatum , J.H.;Suzuki , Y. and Takenchi ,S. (1985) Plant pathotoxin from *Alternaria citri* the major toxin specific for rough lemon .Phytochemistry .24:2861-2867

Glenn C. Klingman (1973). Weed control as a science , Wiley eastern private limited new delhi.

Glotfelty , D.E. (1978) . The atmosphere as a sink for applied pesticides, J. of Air Pollution Control Association , Vol. 28 No. 9 : 977.

Gunther , F.A. , Westlake , W.E. , Barkley . J.H. , Winterlin , W. and Langbehn , L. (1973) . Establishing dislodgeable pesticides residues on leaf surfaces . Bull. Environ . Contam . Toxicol. 9 : 243-249.

Harborne , J.B. (1973) Photochemical methods .Halsted press .John Wiley and Sons New York.

Harvery, L.T. , (1989) . A guide to agricultural spray adjuvants used in the United States , Thomson Publication , Calif. Pp. 168.

Hassall, K.A. , (1969). World Crop protection , Vol.2 Pesticides Iliffe Books LTD , London , pp. 249.

Hough, W.S. and Mason, A.F. (1951). Spraying, dusting and fumigation of plant. The Macmillan Company, New York.

Irons, F. (1967). Hand sprayers and dusters. USDA, Bull. No. 53.

Kodama ,M ; Nishmura ,S and Nakatsuka ,S (1993) Isolation and biological activities of two host specific toxin from the Tangerine pathotype of *Alternaria Alternaria* Phytopathology 83: 495-50

Lichtenstein , E.P. and Schulz, K.R. (1959). Persistence of some chlorinated hydrocarbon insecticides as influenced by soil types, temperature and rate of application. J.Ec. Ent. 52 : 124.

Lichtenstein , E.P., Schulz, K.R. (1964). The effects of moisture and microorganisms on the persistence and metabolism of Some organo . Phosphorus insecticides in soils , with special emphasis on parathion . J. Ec. Ent. 57 : 618.

Lichtenstein, E.P. (1959) , Absorption of some chlorinates hydrocarbon insecticides from soils into crops. Jour. Agr. Food Chemistry 7 : 430.

Litchfield , J.R. and Wilcoxon , F. (1949) . A simplified method of evaluating dose effect experiments. Jour. Pharmacology and Experimental Therapy A. 96 : 99-113.

Marer, P.J., Flint, M.L., and Stimmann, M.W. (1988). The safe and effective use of pesticides. Oakland, Calif. : University of California Statewide Integrated Pest Management Project Division of Agriculture and Natural Resources.

Mass, W. (1971). ULV application and formulation techniques. Crop Protection Division, Amsterdam, Netherland.

Mathews, G.A. (1979). Pesticides application methods Longman, London, U.K..

Matsumura, F. (1975) . Toxicology of insecticides , Plenum Press. New York. Pp. 503.

Maybank, J. Yosida , K. and Grover , R. (1978). Spray drift from agricultural pesticides applications . Jour. Of Air Pollution Control Association vol. 28 No. 10 , p. 1009.

Meister, R.T. (2001). Farm chemicals handbook. Meister Publishing Company, Willoughby, O.H. U.S.A.

Metcalf, B.L. (1967). Mode of Action of Insecticides Synergist. Ann, Rev. Entom. 12 : 229-256.

Metcalf, R.L. and Luckman , W.H., (1975) . Introduction to insect pest management. Wiley-Inter-Science New York. pp.587.

Mrak, E. (1969). Report of the secretary's commission on pesticides and their relationship to environmental Health. Part II, U.S. Dept. of Health Education and Welfare.

Negi, N.S., Funderburk, H.H. and Davis, D.E. (1964). Metabolism of atrazine by susceptible and resistant plants. Weeds 12:53-57.

O Brien, B.D. (1970). Biochemical toxicology of insecticides. Academic Press, London pp. 218.

Paul Becher, (1973). The emulsifier in pesticides formulations. Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker Inc., New York pp 481.

Penner, D. and Ashton, F. M., (1968). Biochemical and metabolic changes in plants induced by chlorophenoxy herbicides. Residue Reviews, 14:39-113.

Pyenson, L.L. (1979). Fundamentals of entomology and plant pathology. AVI Publishing Co., Inc. West Port, Connecticut

Reynolds , H.T.(1962) : Standardized laboratory detection methods for resistance determination in agricultural arthropod pests.Bull.Entomol.Soc.Amer.8:9-14.

Rodewald, W., and Wite, H. (1961). Technical fundamentals-pest control in agriculture. Leipzig.

Truman, L.C. , Bennett, G.W., and Butt, W.L. (1988). Scientific guide to pest control operations. Purdue Univ. U.S.A.

Ware, G.W. (1994). The pesticides book. Fresno, Calif. Thompson Publication

Watts, R.R. (1980). Analysis of pesticides residues in human and environmental samples. U.S. Environmental Protection Agency, Health Effects Research Laboratory Environmental Toxicology Division, North Carolina pp. 685.

Anonymous, (1973). Specifications for pesticides used in public health. 4th ed. World Health Organization Geneva, pp. 333.

Woodrow , A.W., Green , N., Tucker , H., Schonhorst , M.H. and Hamilton ,K.C. (1965) . Olfactometer studies : attractants and repellents of bees .J.Econ.Ent. 58:1094..