

المحاضرة التاسعة/ مصير المبيدات في البيئة

اصبحت المبيدات على اختلافها، وخصوصاً مبيدات الأدغال، جزءاً لا يتجزأ من بيئه الانسان المحيطة به فقد يلامسها او يشربها، او يأكلها، او في الاقل يستنشقها ذلك انها دخلت في معظم عمليات انتاج الغذاء في الحقول ، ربما من دون استثناء، الا حقول الزراعة العضوية. ان مسارات هذه المبيدات في البيئة ، متعددة وربما كثير من الناس لا ينتبهون اليها ذلك انهم لا يعرفون ذلك المبيد المستخدم على ذلك المنتج، فقد يكون مبيداً حشرياً او فطرياً او مبيداً نباتات ادغال، وربما كلها

ان الماء السطحي والماء الارضي والهواء والمواد النباتية من خضر وفاكهه ومحاصيل حقل ولحوم الحيوانات والطيور كلها قابلة للتلوث بشتى انواع هذه المبيدات وكل منها مسار معين في البيئة، يدخل الانسان فيه محطة من محطاته اذن بحق الامر جل ولا بد من اخذ فكرة ولو بسيطة عن سلوك هذه المبيدات في البيئة. ان حركة الرياح وتطاير رذاذ المبيدات الى مسافات بعيدة، ربما تتجاوز 15 كم يتذر بضرورة تفرين استخدام هذه المبيدات تحت مختصين يوجهون ويشرفون على استخدامها وكيفية غسل الادوات التي استخدموها او طمرها او حرقها وبما يناسب نوع المبيد. اذا انتقلت المبيدات بالهواء او الماء السطحي فانها ستصل الماء الارضي وسوف يمدص الكثير منها على سطوح معادن الطين وستدخل في حياة احياء التربة الدقيقة وغير الدقيقة، واذا زاد ماء التربة فوقها فانها سوف تغسل الى اعماقها هذه كلها بعض مسارات المبيدات على الأرض من دون ذكر النبات او الحيوان او الانسان وبذا فانها في الوقت الذي تتخلص منها بهذه الطرائق فانها ربما اضررتها كلها يعد نشاط الاحياء الدقيقة وضوء الشمس من بين افضل عوامل تحطيم او تفكك المبيدات فضلاً عن الية عمل جزيئات التربة معها لتحطيمها. تتضمن تلك السلسلة من العمليات التداخلات الكيميائية- الفيزياوية المختلفة بحسب المبيد والوسط الذي يضممه. عليه فان تركيب المبيد ودرجة غليانه وزنه الجزيئي ونوع العنصر الخطر الذي فيه ودرجة ذوبانه في الماء او المذيب العضوي كلها عوامل تشتراك في سرعة تحطم تلك المبيدات، ذلك انها تتداخل مع الخواص الفيزياوية لمختلف الترب ومحتوها من المعادن ومن المادة العضوية وغير ذلك لقد ذكرنا المسارات الثلاثة التي تتخلص البيئة بوساطتها من المبيدات الاحياء الدقيقة في التربة وضوء الشمس ومعادن التربة وهذه غالباً ما ينتهي فيها المبيد بغاز ثنائي اوكسيد الكربون والماء وهنا يستقر الموقف من التخوف من ضرر المبيد ان كسر اواصر الربط الكيميائي في المبيد من قبل ضوء الشمس او الحرارة وغيرها يجعل المبيد يتحول

الى مركبات خاملة لا ضرر منها يذكر في معظم الحالات غير ان استخدام مركبات فيها زئبق او رصاص او مركبات عناصر اخرى، لها مميزات ضارة وسامة وربما قاتلة للأحياء التي لم تصمم لها، كونها قد تمتلك خاصية التجميع اي انها لا تتحطم. ان تكسر هذه المبيدات يعتمد كذلك على طبيعة الوسط التي هي فيه فمثلا ان كانت في وسط مائي سهل استبدال بعض جزيئات المبيد بجزيئات الهايدروكسيل (OH) فتتغير خواص المبيد الضارة وهذا يعتمد على وفرة شدة الضوء ودرجة الحرارة و pH الوسط ووجود مركبات اخرى وبعض الاحياء الدقيقة....الخ. استنادا لذلك فان الشركات المصنعة للمبيدات قد فرض عليها رسميا كتابة $\text{LD}_{50}^{(1)}$ لتلك المبيدات وكذلك $t_{1/2}$ وتعني الاخرية المدة اللازمة بالسنين او بالأيام لتحطيم نصف فعالية المبيد، وجد مثلا ان مركب تو فور دي يبقى فعالا لمدة اربع سنوات في pH الوسط الذي قيمته 6 فيما يبقى فعالا لمدة 37 ساعة فقط اذا كان pH الوسط 9 ان دول العالم الثالث تستخدم مبيدات لا تعرف عن خواصها شيئا يذكر لدينا مثلا مبيدات الحشرات والفطريات والادغال تستخد بكثره على خضر البيوت البلاستيكية ولا تعطى المدة اللازمة لتحطيمها فربما اكل احدهم خياره او اثنين وبعد دقائق راح يشكو من الم جهازه الهضمي ذلك ان تلك السموم في المبيد لم تتحطم بعد فتحطم في جهازه الهضمي عليه ارى انه من الضروري ان تذكر كافة المحاذير على المبيدات الداخلة الى العراق، وتوضع على العبوات بكتابه كبيرة، وبلون احمر وكل ما يتعلق بالسلامة.

من جهة ثانية هناك بعض الامور في هذا الجانب وهو التلوث بمعنى انه هناك قوانين فرضت على الشركات المنتجة لمبيدات هو تقديم ملف كامل يتضمن كافة الخواص لمبيدات على الافة المستهدفة كأمور اخرى صفات فيزياوية وسمية وكذلك الوسط البيئي وان المبيد قد يتحرك الى مسافات كبيرة من خلال المياه الجوفية وان المبيد المرشوش يتمتص من قبل المحصول والدغل وهناك جداول تحديد قيم متبقيات المبيد في المحصول وهي اجزاء من المليون كما ان هناك فترة امان لمبيد تذكر في الملصق قد تكون 7 ايام او 14 يوم لا يجوز تناول المحصول ولكن للأسف

(¹) الجرعة المميتة للنصف median Lethal dose هي الجرعة اللازمة لقتل نصف عدد افراد عينة تحت الاختبار ويعبر عنها بعدة اساليب Ld_{50} وهي اختصار 50% وهي اختصار lethal dose او اختصار lct_{50} اختصار (Lethal Concentration& Time) التركيز والזמן المميت. وانه كلما زادت سمية مادة كلما تم استعمال وحدات اصغر لتحديد كمية مادة بعض الفحوصات الخرى Ld_1 او Ld_{99} (الجرعة اللازمة لقتل 1% او 99% من العينة يتم استعمالها لأهداف معينة).

الشديد جداً خاصةً الخضروات المزروعة في البيوت البلاستيكية أو المكشوفة الملصق يشير إلى فترة الأمان 14 يوم المزارع يرش المبيد وبعد 2 يوم يجني وبيع وهو ملوث لذلك لا تستغرب وجود الكثير من الأمراض انتشرت بسبب هذا التصرف الغير المسؤول لذلك نرى بعض الدول الأوروبية اتجهت إلى عدم استخدام الأسمدة والمبيدات أو الحد منها كهولندا.

معدل حركة المبيد الحيوي في طور التربة المائي
اشتقاق معدل حركة المبيد الحيوي في طور التربة المائي:-

$$R_f = \frac{\text{معدل حركة المبيد المنحل}}{\text{معدل حركة الطور المائي}} \quad (1)$$

وبافتراض حالة التوازن وبأخذ حجم معين من منظومة التربة والماء، وإن R_f متغير تابع يعبر عن انتقال المركب بالنسبة إلى المذيب المائي ويمكن تعريف R_f مكافئ إلى

$$R_f = \frac{\text{مقدار المبيد المنحل في الطور المائي}}{\text{المقدار الكلي للمبيد المنحل}}$$

$$R_f = \frac{x_m}{x_m + x_s} = x_m \quad (2)$$

هو مقدار المبيد المنحل في الطور المائي.

x_s هو مقدار المبيد الممتاز على التربة.

وبأخذ مقلوب المعادلة (2) لغرض الاشتراك

$$\frac{1}{R_f} = \frac{x_m + x_s}{x_m} = \frac{x_m}{x_m} + \frac{x_s}{x_m} = 1 + \frac{x_s}{x_m} \quad (3)$$

النسبة $\frac{x_s}{x_m}$ هي نسبة مقدار المبيد الممتاز في التربة إلى ذلك في الطور المائي في حجم معين من عمود الماء في وقت معين وترتبط هذه النسبة بقيمة معامل التوزيع k_d (الذي يمثل نسبة تركيز المركب في التربة إلى تركيزه في الماء) بواسطة كثافة جسيمات التربة (ρ) ومسامية التربة (f_p)

$$\frac{x_s}{x_m} = k_d \times \rho \times \left(\frac{1-f_p}{f_p} \right) \quad (4)$$

$$R_f = \frac{1}{1 + k_d \times \rho \times \left(\frac{1-f_p}{f_p} \right)} \quad (5)$$

وباستعمال تعريف R_f في العلاقة (1) فإن معدل حركة المبيد المنحل يمكن حسابها من خلال المعادلة الآتية:

معدل حركة المبيد المنحل = $R_f \times$ معدل حركة الطور المائي.
س/ اذا كانت حركة مياه جوفية بسرعة تساوي $cm.h^{-1} 2.3$ في تربة مساميتها تساوي 0.27 وتألف من جسيمات كثافتها $2.6g.ml^{-1}$ ويحتوي الماء على مبيد حيوي ذي معامل توزيع $k_d 10 ml.g^{-1}$ جد معدل حركة المبيد المنحل؟

$$R_f = \frac{1}{(1+10 \times 2.6 \times \frac{1-0.27}{0.27})} = 0.014$$

اذن معدل حركة المبيد المنحل = $R_f \times$ معدل حركة الطور المائي.
 $0.014 \times 2.3 = 0.032 cm.h^{-1}$

قابلية التسرب Leachability

يجمع التسرب جوانب من الاستقرار والحركية وبعد تسرب المبيد الحيوي تعبيراً عن ميله الى البقاء بدون تفكك والحركة ضمن طور مائي الى مكان جديد.
وهذه خاصية هامة لأن المركبات القابلة للتسرب يمكن أن تنتقل الى أقسام أخرى من البيئة اكثر حساسية. وقد رصدت حالات تلوث فيها ماء الشرب بمبيدات متسلية في أماكن كثيرة. بأخذ الاستقرار والحركية معاً في الحسبان كانت ثمة محاولات لتصنيف قابلية الكيمياء العضوية للتسرب بطريقة بسيطة ومن أمثلة ذلك درجة الانتشار في المياه الجوفية (Groundwater)

Ubiquity Score (Gus) المعرفة بما يلي:-

$$GUS = \log_{10}(t_{\frac{1}{2}}^{soil}) \times [4 - \log_{10}(K_{oc})]$$

$t_{\frac{1}{2}}^{soil}$ هو عمر النصف مقدراً بالأيام للتفكك في التربة

K_{oc} هو معامل الامتزاز مقدراً بـ $ml.g^{-1}$

وفقاً للتعریف سابقاً من الضروري أن يجري تحديد عمر النصف بالتجارب الحقلية لأن جميع معايير معدلات التفكك تتأثر كثيراً بظروف التجربة. بذلك تتضمن قيمة $t_{\frac{1}{2}}^{soil}$ التلاشي بالتفكك الحيوي واللحيوي، والتبخّر أيضاً. يمثل $t_{\frac{1}{2}}^{soil}$ حد الاستقرار وتعني قيمته الكبيرة أن المركب

مستقر ضمن الظروف البيئية ولذا يكون عرضة للتسرب و K_{oc} هو حد الحرکية وتعني قيمته الصغيرة تأثيراً صغيراً متبادلاً مع التربة، ولذا يُسهل التسرب.

أن قيم GUS التي تقل عن 1.8 تميز جنساً ليس عرضة للتسرب (إما بسبب تفككه بسرعة أو بسبب احتفاظ التربة به بقوة) في حين أن قيمة أكبر من 2.8 تميز مركباً قابلاً جداً للتسرب.
يتضمن الجدول الآتي مبيدات منقة مع قيم K_{oc} و $t_{\frac{1}{2}}^{soil}$ المقترنة بها.

جدول يوضح الخواص المتعلقة بقابلية مبيدات حيوية منقاة للتسلر

GUS	$(Mg.L^{-1})K_{oc}$	$(Days) t_1^{soil \frac{1}{2}}$	الصنف	المبيد الحيوي
5.98	26	206	حمض البيكلولينيك Picolinic	بيكلورام Piclparm
3.68	107	74	تريازين Triazine	اترازين Atrazine
3.54	55	37	كاربامات Carbamate	كريوفوران Carbofuran
3.29	99	44	أميد Amid	ميتولاكاور Metolachlor
3.25	138	56	تريازين	سيمازين Simazine
2.34	17	7	كاربامات	ألديكارب Aldicarb
2.33	26	8	ثنائيثيوكارياميت Dithiovarbamat	أوكساميل Oxamyl
1.76	423	19	كاربامات	كارباريل Carbaryl
1.23	96000	9	كلور عضوي	توكافين Toxaphene
0.66	8000	83	ثنائي النتروأنيلين Dinitroanilin	فوريالين Trifluralin
0.37	6100	54	فوسفات عضوية	كlorبيريفوس
-0.25	13000	109	كلور عضوي	Chlorpyrifos
-0.25	12000	934	كلور عضوي	هيباكلور Heptachlor
-0.45	19000	37	كلور عضوي	الدرین Dieldrin
-6.09	210000	38000	كلور عضوي	كلورдан Chlordane

س/ احسب قيمة درجة الانتشار في المياه الجوفية GUS وقابلية التسرب لمبيد الأعشاب بيكلورام (وهو مشتق من حامض البيكولينيك) اذا علمت ان $t_{\frac{1}{2}}^{soil} = K_{oc} = 26 \text{ Mg.L}^{-1}$

$$\text{GUS} = \log(206) \times (4 - \log 26) \quad \text{الحل/}$$

$$= 2.31 \times (4 - 1.42) = 6.0$$

تشير قيمة GUS الكبيرة الى أن البيكلورام (Piclparm) عرضة للتسرب وهذا ناجم عن

خاصيتين:- 1. انه يتصرف بقليل من الألفة لمادة التربة العضوية (K_{oc} صغيرة)

2. اضافة الى أنه مستقر كيميائياً في التربة (قيمة كبيرة لعمر النصف $t_{\frac{1}{2}}^{soil}$).

س/ من الجدول أعلاه جد قيمة قابلية التسرب؟ لكل من:

1- مركب الكلور العضوي الهبيتاكلور 2- مبيد الكاريباريل وماذا تعني لك قيم GUS الناتجة لكل مركب.

س/ قدر عمر النصف لجسيمة في الغلاف الجوي قطرها 0.01 مكرون وان تركيزها (N)

$$\text{يساوي } 10^9 \text{ m}^{-3}. \text{ علماً ان } D = 5.24 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ و } C = 22.2 \text{ }\text{الحل/}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4\pi D C d_p N} \quad \text{الحل/}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4 \times 3.14 \times 5.24 \times 10^{-8} \times 22.2 \times 0.01 \times 10^{-6} \times 10^9} =$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 6800 \text{ s} = t_{\frac{1}{2}} = 2 \text{ h}$$

س/ من الجدول أدناه جد قيمة قابلية التسرب؟ لكل من:

1- مركب الكلور العضوي الهبيتاكلور 2- مبيد الكاريباريل وماذا تعني لك قيم GUS الناتجة لكل مركب.

GUS	$(\text{Mg.L}^{-1})K_{oc}$	$(\text{Days})t_{\frac{1}{2}}^{soil}$	الصنف	المبيد الحيوي
-0.25	1300	109	كلور عضوي	chlorpyrifos
1.67	423	19	كارباتات	كاريباريل

الحل/ مركب الكلور العضوي الهبيتاكلور

$$\text{GUS} = \log_{10}(t_{\frac{1}{2}}^{soil}) \times [4 - \log_{10}(K_{oc})]$$

$$\text{GUS} = \log_{10}(109) \times [4 - \log_{10} 1300]$$

$$\text{GUS} = -0.23$$

$$\text{GUS} = \log_{10}(19) \times [4 - \log_{10} 423] \quad \text{أما بالنسبة لمبيد الكاريباريل فإنه}$$

$$\text{GUS} = 1.8$$

المصادر

غاري و. فان لون ، ستيفن ج.دَّي كيمياء البيئة نظرية شاملة ترجمة د. حاتم النجدي، مدينة الملك عبد العزيز للعلوم التقنية المنظمة العربية للترجمة؛ 1999.

الساهوكي: مدت الساهوكى محاضرات على الشبكة العنبوتية .