رقم الترتيب:.....

الرقم التسلسلي:.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر -الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: **كيمياء عضوية وتحليلية**

إعداد الطالبة: **إيمان شلالبة**

تحت عنوان:

التحليل بواسطة CG/MS لبعض المبيدات في مياه ولاية الوادي

(مياه السقي لمنطقة ورماس)

نوقشت يوم:

2017/06/07

أمام اللجنة المكونة من:

د.دهامشية محمد	دكتور محاضر أ	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	رئيسا
أ.مصباحي محمد عادل	أستاذ مساعد أ	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	ممتحنا
أ.رغيوة عبد الله	أستاذ مساعد أ	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	ممتحنا
أ. حوات عمار	أستاذ مساعد أ	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مؤطرا ومقررا

الموسم الجامعي: 2017/2016

الشكر أولا لله سبحانه وتعالى على إتمام هذا العمل المتواضع

ثم أتوجه بخالص الشكر والاحترام والتقدير إلى أستاذي الذي كان عونا ومساعدا. وموجها لي

لإتمام هذا العمل ""عمار حوات"."

كما أشكر جميع أعضاء اللجنة لقبول مناقشة هذا الموضوع، وأتمنى أن يفيدونا بأرائهم القيمة

والبناءة...

كما أتقدم بخالص الشكر إلى كل أعضاء مخبر الجزائرية للمياه.

وكل من ساعد في إتمام هذا العمل

وأخص بالذكر الأستاذ: جمال عطية، عبد اللطيف ، شعيب،طارق، منال ، جهينة، مليكة.

ملخص:

توجد عدة مصادر لتلوث المياه، ويعتبر استعمال المبيدات الكيميائية أهم هذه المصادر، ويرتكز هذا البحث أساسا على إظهار خطر أحد هذه المبيدات الواسعة الاستعمال في النشاط الفلاحي بمنطقة الوادي تحديدا في بلدية ورماس، أين أخذنا عينات من مياه السقي المستعملة في النشاط الفلاحي في شهر مارس، وقمنا بتحليل فيزيوكيميائي لها بطرق حديثة، ثم قمنا بتحليل وتكميم مبيد "الكلوربيريفوس" بواسطة جهاز الكروماتوغرافيا الغازية مع مطيافية الكتلة باعتبار هذا الجهاز الأكثر حساسية لمثل هذه التحاليل، وهذا بعد أن حضرنا العينة بواسطة استخلاص سائل–سائل.

وقد أظهرت النتائج عدم وجود المبيدات في هذه العينات، بينما ظهر في عينة واحدة وبنسبة عالية نوعا ما.

الكلمات المفتاحية: المبيدات، الكلوربيريفوس، التحليل الكيميائي للماء، الكروماتوغرافيا الغازية–مطيافية الكتلة.

Abstract:

There are several sources of water pollution. The use of chemical pesticides is the most important of these sources. This research is based mainly on showing the risk of one of these widely used pesticides in the agricultural activity in the El-Oued area and then the area of Ourmas where we took samples of irrigation water used in the agricultural activity in March and we conducted a physiochemical analysis in modern ways and then analyzed and quantified the chlorpyrifos pesticide by CG-MS which is the most sensitive method for such analyzes and this after the sample was obtained by liquid-liquid extraction method.

The results showed the absence of these pesticides in 3 samples, while the remaining sample showed a fairly high percentage.

Keywords: Pesticides, chlorpyrifos, chemical analyzes of water, CG-MS, spectrophotometry.

الفهارس

فهرس الموضوعات

شكر وتقدير.....I
ملخص: II
Abstract:.....III
فهرس الموضوعات.....V
فهرس الوثائق.....IX
فهرس الجداول.....X
قـائمة الـرموز.....XI
مقدمة.....1

الفصل الأول

الجزء النظري

I-المبيدات (Les pesticides):.....4
I-1-تعريف المبيدات:.....4
I-2- التركيب الكيميائي للمبيدات:.....4
I-2-1- المادة الفعالة :.....4
I-2-2-المادة الخاملة حيويا (ليس لها تأثير إبادي) :.....6
I-3-مميزات (خصائص) المبيدات:.....6
I-3-1-الخصائص الفيزيوكيميائية: 6
I-3-2-الخصائص الكيميائية:.....8
I-4-تواجد المبيدات:.....9
I-4-1-تحول منتجات وقاية النبات في البيئة:.....9

I-4-2-تحلل منتجات وقاية النبات:..... 13
I-5- تصنيف المبيدات:..... 13
I-5-1- حسب ميدان الاستعمال:..... 13
I-5-2-حسب الحالة الفيزيائية:..... 14
I-5-3-حسب درجة السمية:..... 15
I-5-4-حسب المجموعة الكيميائية والمجموعة الطفيلية المستهدفة:..... 15
I-5-5-التصنيف البيولوجي للمبيدات: 23
I-6-طرق عمل المبيدات:..... 25
I-7-إنتاج وإستعمال المبيدات:..... 25
I-8-فوائد المبيدات:..... 26
I-9-التأثيرات السلبية للمبيدات:..... 26
I-9-1-التأثير على الإنسان:..... 27
I-9-2-التأثيرات على الكائنات الحية:..... 28
I-9-3-تأثير المبيدات على التربة:..... 28
II-الأعشاب والحشرات الضارة في ولاية الوادي:..... 30
II-1-النباتات والأعشاب الضارة:..... 30
II-2-الحشرات المضرة بالمحاصيل الزراعية في ولاية الوادي:..... 31
III- عموميات على طرق تحليل المبيدات ومخلفاتها:..... 31
III-1- إستخلاص المبيدات: 31
III-2-تحديد المبيدات وكمياتها: 32
III-2-1-التحليل الكروماتوغرافي الغازي:..... 32
III-2-2-مطيافية الكتلة:..... 34

III-2-3-الدمج بين CPG ومطيافية الكتلة SM : 35

الفصل الثاني

طرق ووسائل البحث

I- منطقة الدراسة ولاية الوادي: 37
I-1-الموقع الجغرافي لولاية الوادي: 37
I-2-الخصائص المناخية: 37
II-تحديد الخواص الفيزيوكيميائية لمياه السقي لولاية الوادي: 41
II-1-قياس الحموضة (pH): 41
II-2-قياس الناقلية: 42
II-3-قياس الأملاح الذائبة TDS: 42
II-4-قياس تركيز الكالسيوم Ca^{++} : 42
II-5-القساوة TH: 43
II-6-قياس القلوية الكلية TAC : 43
II-7-تحديد TA: 44
II-8-تحديد تركيز HCO_3^-: 44
II-9-قياس العكارية: 44
II-10-قياس البقايا الجافة: 44
II-11-قياس تركيز الكلور Cl^- : 45
II-12-قياس تركيز النترات NO_3^-: 45
II-13-قياس تركيز الأمونيوم NH_4^+ : 46
II-14-قياس تركيز النيتريت NO_2^-: 46
II-15-قياس تركيز الفوسفات PO_4^{-3} : 47

III- طريقة أخذ عينات الماء:..... 48

IV- الإستخلاص:..... 49

V-إختيار المبيد المستهدف:..... 49

VI- الكروماتوغرافيا الغازية CPG :..... 50

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

I-نتائج التحليل الفيزيوكيميائي لعينات الماء:..... 52

I-1-الحرارة:..... 52

I-2- درجة الحموضة (pH):..... 52

I-3- الناقلية:..... 53

I-4- العكارية:..... 53

I-5- تراكيز عناصر بعض مكونات الماء:..... 54

II- نتائج التحليل النوعي لمبيد كلوربيريفوس في عينات الماء:..... 56

III- نتائج التحليل الكمي لمبيد كلوربيريفوس في عينات الماء:..... 60

خاتمة..... 64

قائمة المصادر والمراجع..... 66

فهرس الوثائق

وثيقة 01: صورة توضح إنتشار المبيد في الطبيعة..... 10
وثيقة 02: مخطط يمثل تحلل مبيد الكلوربيريفوس..... 13
وثيقة 03: مخطط يوضح التفاعل بين المبيدات والنظام الإيكولوجي..... 29
وثيقة 04: صورة توضح رسم تخطيطي لجهاز كروماتوغرافيا الغاز..... 32
وثيقة 05: صورة توضح رسم تخطيطي لجهاز مطيافية الكتلة..... 35
وثيقة 06: الموقع الجغرافي والحدود الجغرافية لولاية الوادي..... 37
وثيقة 07: صورة للمنطقة التي أخذت منها العينات (بلدية ورماس)..... 48
وثيقة 08 : مخطط يوضح تغير قيم الـpH لعينات الماء 52
وثيقة 09: مخطط يوضح قيم الناقيلة لعينات الماء..... 53
وثيقة 10: مخطط يوضح قيم العكارية لعينات الماء 54
وثيقة 11: مخطط قيم بعض الشوارد الموجودة فلماء..... 54
وثيقة 12: مخطط لبعض مكونات العينات. 55
وثيقة 13: مخطط بعض مكونات العينات..... 56
وثيقة 14: مخطط عيار القلوية. 56
وثيقة 15: كروماتوغرام العينة الأولى بواسطة CG/MS..... 57
وثيقة 16: طيف الكتلة لمبيد الكلوربيريفوس..... 57
وثيقة 17: كروماتوغرام العينة الثانية بواسطة CG/MS..... 58
وثيقة 18: كروماتوغرام العينة الثالثة بواسطة CG/MS..... 58
وثيقة 19: كروماتوغرام العينة الرابعة بواسطة CG/MS..... 59
وثيقة 20: منحنى مساحة مبيد الكلوربيريفوس بدلالة التركيز..... 61

فهرس الجداول

جدول 01: أمثلة على بعض المبيدات وعائلاتها الكيميائية..... 5
جدول 02: يوضح الظواهر الفيزيوكيميائية المؤثرة في تواجد المبيدات ومختلف تحولاتها 7
جدول 03: الخصائص الأساسية الفيزيوكيميائية لبعض المبيدات..... 9
جدول 04: تصنيف المبيدات وفقا لدرجة سميتها..... 15
جدول 05: تزايد إحتياجات العالم للمبيدات الحشرية والعشبية وإحتياج الزراعة العالمية (مليون دولار). 24
جدول 06: يوضح قيم درجة الحرارة المتوسطة لولاية الوادي المحسوبة من 1997 إلى 2011..... 38
جدول 07: الخصاص الفيزيائية والكيميائية لمبيد الكلوربيريفوس 50
جدول 08: يوضح تغيرات الـ pH والحرارة لعينات الماء..... 52
جدول 09: قيم الناقلية لعينات الماء..... 53
جدول 10: قيم العكارية لعينات الماء..... 53
جدول 11: قيم بعض الشوارد الموجودة فلماء..... 54
جدول 12: قيم بعض مكونات العينات..... 55
جدول 13: بعض مكونات العينات..... 55
جدول 14: قيم عيار القلوية. 56
جدول 15: يوضح زمن إحتباس والقمة الأساسية للعينة الأولى..... 57
جدول 16: قيم تراكيز الكلوربيريفوس و المساحات الموافقة لها..... 61
جدول 17: مساحة وتركيز مبيد الكلوربيريفوس في العينة الأولى..... 62

قـائمة الـرموز

HCH إختصار لإسم مبيد β−hexachlorocyclohexane

CPG الكروماتوغرافيا الغازية

MS مطيافية الكتلة

NET كاشف أسود الأيروكروم

NTU وحدة العكارة Nephelometric Turbidity Units

EDTA حمض ثنائي أمين إيثيلين رباعي حمض الأسيتيك

مقـــــدمة

مقدمة

تعتبر ولاية الوادي منطقة فلاحية بامتياز خاصة في الآونة الأخيرة أين استصلحت عديد الأراضي وتنوعت النشاطات الفلاحية، حيث أصبحت تنتج العديد من أنواع الخضر والفواكه، بل وصارت الفلاحة من أهم الأنشطة الممارسة في هذه الولاية.

وكغيرها من المجالات، حتى الفلاحة بدأت تتطور ولو بخطى متثاقلة، فتنوعت الوسائل، وتغيرت الطرق واستحدثت التقنيات، وصار تنوع وكثرة المردود هاجسا يؤرق الفلاح فعمل على تحسينه، واستعمل في ذلك الطرق التقليدية كاستعمال المواد العضوية الحيوانية في استصلاح الأراضي. كما أولى اهتماما كبيرا لاستعمال مختلف المبيدات الحشرية والعشبية والتي تعتبر من المواد الكيميائية المستعملة في القضاء على الحشرات والأعشاب الضارة، ومن أهم هذه المبيدات "الكلوربيريفوس" الذي يستعمل بكثرة في هذه المنطقة، نظرا لفعاليته ونقص تكلفته من جهة، ولسهولة استعماله من جهة أخرى.

لكن وللأسف، فرغم النتائج الجيدة التي تعطينا إياها هذه المبيدات، تبقى مواد كيميائية لها تأثير على صحة الإنسان والحيوان.

من هذا المنطلق ارتئينا أن نقدم هذا البحث العلمي البسيط، والذي أردنا من خلاله تفحص أرض زراعية تقع بمنطقة "ورماس" ومحاولة تكميم مبيد "الكلوربيريفوس" في ماء السقي وهي إشكاليتنا في هذا العمل. ومقارنة النتائج المحصل عليها بالنظم العالمية، ومنه الإجابة على بعض الأسئلة من أهمها:

أولا: هل الكلوربيريفوس يوجد في مياه السقي بكمية معتبرة بعد استعماله بمدة معينة نعم أم لا؟

ثانيا: هل الكلوربيريفوس يتحلل في الماء بصفة كلية نعم أم لا؟

من أجل الإجابة على هذه الأسئلة قسمنا العمل المنجز في هذا البحث بصفة عامة إلى ثلاث فصول رئيسية:

الفصل الأول وهو الجزء النظري وتم فيه التطرق إلى دراسة عامة على المبيدات تعريفها، تصنيفها، مخاطرها...، والخصائص الفيزيوكيميائية وكذلك البيولوجية التي تتدخل في بقائها. وتم التعرف فيه أيضا على بعض وأهم الحشرات والأعشاب الضارة بولاية الوادي.

وأيضا تم التطرق إلى بعض تقنيات تحليل المبيدات ومخلفاتها التي باستطاعتها أن تساهم في حل المشاكل المتعلقة بالمبيدات، الكشف عنها وتحديد نوعيها وكميتها في الماء.

الفصل الثاني وهو طرق ووسائل البحث وتمت فيه دراسة منطقة الوادي جغرافيا والتطرق لخواصها المناخية، وتحديد الطرق المتبعة للتحليل الفيزويوكيميائي لعينات الماء، وتحديد طريقة استخلاص وتحليل المبيدات.

الفصل الثالث تم فيه عرض النتائج ومناقشتها ومن ثم تفسير النتائج المتحصل عليها.

الفصل الأول

الجزء النظري

I-المبيدات (Les pesticides):

I-1-تعريف المبيدات:

كلمة مبيدات (Pesticides) تعبير لاتيني الأصل، تتكون من (Pest) وتعني الآفة أو الضرر و (cide) تعني المواد السامة أو القاتلة.[1]

أما حسب تعريف منظمة الأغذية والزراعة (FAO)، فإن مصطلح مبيد يطلق على أي مادة أو خليط من المواد يكون الغرض من استعمالها الوقاية من أية آفة والقضاء عليها أو مكافحتها. أما في قانون حماية الغذاء والبيئة الإنجليزي لعام 1985 تعرف المبيدات على أنها أي مادة أو مستحضر أو كائن حي يستخدم للقضاء على الآفة. [2]

وتعرف المبيدات أيضا على أنها أي مادة أو خليط من المواد يكون الغرض من استخدامها هو الوقاية من الإصابة بأية آفة والقضاء عليها بما في ذلك أنواع الآفات التي تتسبب في مختلف الأمراض التي تصيب الإنسان أو الحيوان. [3]

أما الوكالة الأمريكية لحماية البيئة فقد عرفتها على أنها أي مادة أو خليط من المواد يتم استخدامها بهدف قتل أو منع أو إبعاد الآفة لتقليل الضرر الناتج عنها، وعليه فالمبيدات هي أي مادة ذات أصل طبيعي أو كيميائي أو بيولوجي تكون لها القدرة على قتل الآفة غير المرغوب فيها سواء كانت نباتية أو حيوانية. [4]

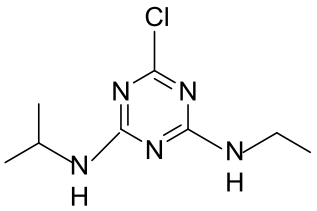
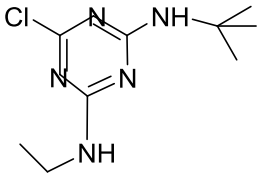
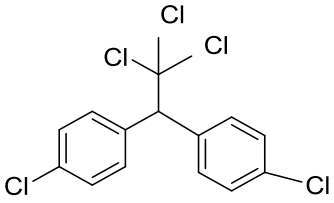
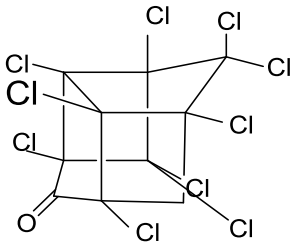
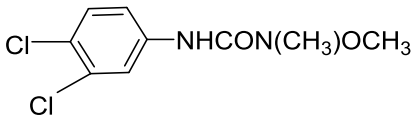
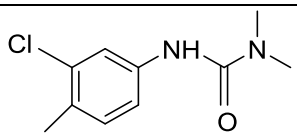
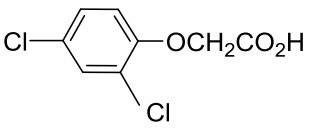
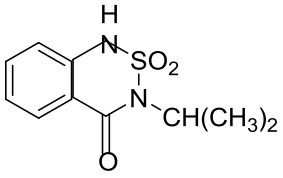
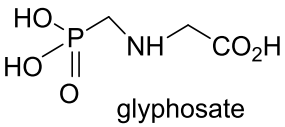
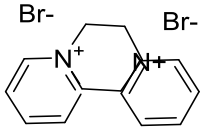
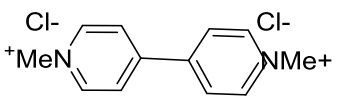
I-2- التركيب الكيميائي للمبيدات:

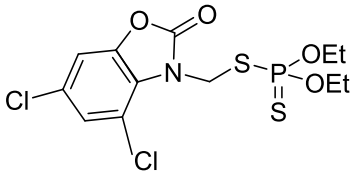
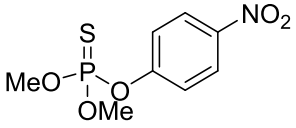
تستخدم المبيدات في صورة مستحضرات تجارية وبصورة عامة فهي عبارة عن خليط من المواد تحتوي على المادة الفعالة والمادة الخاملة.

I-2-1- المادة الفعالة :

تعد المادة الفعالة أهم مركب يدخل في تركيب المبيدات[3]. وهي الجزء الحيوي المسؤول عن التأثير الإبادي للمبيد[2]. وتحقق المكافحة هدفها عند وصول الجزيء الفعال إلى الآفة وملامسته لها عن طريق الهضم أو التنفس أو حتى الامتصاص عن طريق الأعضاء الأخرى للآفة. [3] الجدول التالي يبين أهم المبيدات والعائلة الكيميائية التي تنتمي اليها.

جدول 01: أمثلة على بعض المبيدات وعائلاتها الكيميائية [65]

العائلة الكيميائية	أمثلة على المبيدات
Triazines	 atrazine  terbutylazine
Organochlorés	 DDT  Chlordécone
Urées substituées	 Linuron  Chlorotoluron
Acide et amines	 aide 2,4 dichloro phénoxyacérique  betazone
Amino-phosphonates	 glyphosate
Bipyridinium Ammoniums Quaternaires	 diquat  paraquat

العائلة الكيميائية	أمثلة على المبيدات
Organophosphorés	 phosalone  parathione

I-2-2-المادة الخاملة حيويا (ليس لها تأثير إبادي) :

المادة الخاملة يطلق عليها إسم المواد المساعدة وهي تعمل على زيادة فعالية المبيد وزيادة فترة ثباته على سطح النبات كما تساهم هذه المواد في سهولة نفاذية المبيد إلى داخل جسم الآفة.[2]

I-3-مميزات (خصائص) المبيدات:

يمكن للوسط الذي تتواجد فيه المبيدات (التربة، الماء أو الهواء) أن يؤثر في إنتقالها وتحللها أو حتى المحافظة على مكوناتها كما هي.

أيضا خصائص هذه المبيدات تلعب دورا كبيرا في التأثير فيها ومن أهم هذه الخصائص [30،35] نذكر ما يلي:

I-3-1-الخصائص الفيزيوكيميائية:

تواجد المبيدات في الوسط يتم تقييمه إنطلاقا من بعض الخصائص الفيزيوكيميائية.[51] مثل الوقت ومنتصف الحياة (وهي المدة اللازمة لتحلل نصف كمية المادة الإبتدائية). هذه الخاصية تعطي إشارة على مقاومتها في المحيط وخاصة في التربة، الماء، الهواء.

الذوبان في الماء يمثل قابلية المركب كي يصبح محلولا، وثوابت هنري التي تدرس خاصية إستقرار المـادة في الأراضي المعالجة. هذه الخصائص مهمة جدا للمقاييس التجريبية في المخبر عامة وثوابت هنري خاصة أين المبيد يجب أن يكون منحلا نسبيا (أكبر من واحد ملغ\ل) ويملك إجباريا ضغط البخار 1باسكال على الأقل لكي لا يتكتل على السطح الداخلي للعمود الكروماتوغرافي أثناء التجارب. هذه الخاصية تسهل دراسة المبيدات.[52]

الجدول الموالي يوضح التوافق بين الظواهر التي تتحكم في المبيدات والخصائص والنتائج المترتبة عن هاته الظواهر في الوسط.

جدول 02: يوضح الظواهر الفيزيوكيميائية المؤثرة في تواجد المبيدات ومختلف تحولاتها [64]

طبيعة تغير الحالة	الخاصية	الظاهرة المعنية	النتائج
الإنتقال من الحالة الصلبة أو السائلة إلى الحالة المنحلة في الماء	الذوبان في الماء	الإنحلال في الماء	التحولات إلى المرحلة السائلة وتسهيل الإمتصاص
الإنتقال من الحالة المنحلة في الماء إلى الحالة الصلبة	الذوبان في الماء	هطول الأمطار	التجمد
الإنتقال من الحالة الصلبة أو السائلة إلى الحالة المنحلة في مذيب عضوي	الذوبان في المذيبات العضوية	الإنحلال في المذيبات العضوية	-إمتصاص -التراكم البيولوجي -إستخلاص
الإنتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية	تقلب، ضغط البخار	تسامي	التحولات إلى الحالة الغازية والامتصاص
الإنتقال من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية	تقلب، ضغط البخار	تبخر	التحولات إلى الحالة الغازية والامتصاص
الإنتقال من الحالة الغازية إلى الحالة الصلبة أو السائلة	تقلب، ضغط البخار	تكاثف	تجمد

I-3-1-1-ضغط البخار:

إن جزيئات المادة في حالة الكثافة الكبيرة تكون متفاعلة مع بعضها البعض (السائلة أو الصلبة). هذه الجزيئات تكون خاضعة للمؤثرات الحرارية بشكل ثابت وبعضها يمكنه إكتساب الطاقة الكافية لتنفصل عن روابطها مع الجزيئات الأخرى وتنتشر في الهواء. يوجد إذن جزيئات في حالة غازية في الهواء آتية من مادة صلبة أو سائلة أين يوجد ضغط البخار. حيث أن ضغط البخار لمادة ما يتناسب مع الحرارة، مع تركيبها، ومع شكل الجزيئات.[64]

I-3-1-1-1-تأثير الحرارة :

يعبر عن ضغط البخار بدلالة الحرارة P_V بواسطة قانون Van't Hoff ويسمى بمعادلة "clausius-clapeyron"

$$\text{Ln P} = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}$$

في هذه المعادلة ΔH : هو حرارة التبخر أو التسامي حسب الحالة سائلة أو صلبة. P: هو ضغط التوازن (atm). R: هو ثابت الغاز المثالي.T:درجة الحرارة بالكلفن.

من المعروف أن كمية المبيدات المتطايرة في الهواء لمركب عضوي غير مستقرة فهي تختلف بإختلاف درجة الحرارة. وخاصة مع الحرارة المرتفعة، حيث أن تطاير هذه المركبات من التربة هو عامل أساسي في تنقلها. هناك دراسات بينت أن هذا السلوك هو منتظم ومتلائم مع نظرية التوازن بين المرحلة السائلة و البخار السابق وصفه في المعادلة، هذه المعادلة توضح إختلاف ضغط التوازن مع الحرارة في وضعية تكون فيها المرحلتين لمادة واحدة موجودتان في حالة توازن (سائل–بخار أو صلب–بخار).[64]

I–3–1–2–تأثير تكوين وبنية الجزيئات:

إنتقال جزيئ ما للحالة الغازية غير ممكن إلا في حالة ما إذا أصبح غير ممكن الإحتفاظ به والسيطرة عليه، ومنه إذا كانت الروابط مع الجزيئات الأخرى في الحالة الصلبة أو السائلة محذوفة بواسطة الحرارة. فهذا الحذف يكون سهلا إذا كانت الحرارة مرتفعة أين تكون التفاعلات بين الجزيئات ضعيفة.[34]

I–3–1–2–الذوبان في الماء:

الإنحلال في الماء يتعلق أولا بالطبيعة الفيزيائية للمادة الصلبة، السائلة والغازية، ثم بالطبيعة الكيميائية للمادة وأخيرا بمختلف المؤثرات الخارجية. فالمميزات الفيزيوكيميائية للإنحلال تتعلق بالحركية والحرارة الديناميكية للظاهرة. إنحلال مادة غازية يعالج بعيدا عن الإنحلال الآخر بسبب أهميته في مشاركة المبيدات بين الإنحلال في الماء والهواء.[31]

I–3–2–الخصائص الكيميائية:

إن المبيدات بإمكانها المشاركة في التفاعلات الكيميائية التي تعدل من تركيبها وتؤدي أحيانا إلى تحول مركب غير عضوي أثناء تمعدنها. هذا يتعلق بظواهر مهمة في المحيط لأنها تساهم في تبديدها في الأوساط الطبيعية.

هذه التفاعلات ممكنة لأن الجزيئات تحتوي على مجموعات فعالة تمتلك خصائص كيميائية خاصة بها. لكن لا يمكن تحقيق ذلك إلا إذا توفرت الشروط الفيزيائية (ضغط، حرارة)، الفيزيوكيميائية (pH والقوة الأيونية)، كل نوع من هذه التفاعلات الكيميائية يتناسب مع مجموعة أو عدة مجموعات للذرات الوظيفية. [50، 31]

ولهذا فإن جزيئات المبيدات كأي جزيئات أخرى تمتلك خصائص كيميائية أي بإمكانها أن تشارك في أي تفاعل كيميائي.

الخصائص الفيزيوكيميائية تتحكم في إنتشار المبيدات في الهواء وأيضا في التربة والماء. الجدول التالي يوضح بعض الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المبيدات.

جدول 03: الخصائص الأساسية الفيزيوكيميائية لبعض المبيدات[31،50]

المـــــادة الفعـــــالة	الـــــوزن الجزيئي g/mol	الذوبان في الماء عند 25°C (mg/l)	ثابت هنري (Pa.m^3/mol)	ضغط البخار الصلب المشبع عند 25°C (mPa)	درجة الغليان (°C)
Chlorpyriphes	350.62	2	1.75	2.5	160
Chlorfenvinphos	359.6	145	/	1	167-170
Endosulfan	406.96	0.36	1.056	0.83	/
Bromoxynil	276.9	130	$1.3x10^{-5}$	$14x10^{-3}$	93-100
Duron	233.1	36.4	$5.1x10^{-5}$	$1.1x10^{-3}$	180-190
Mévinphos	224.1	يذوب كليا	/	17	99-103

I-4-تواجد المبيدات:

إستعمال المبيدات في الزراعة يؤدي إلى تطاير جزء منها، أو ثباتها في الأرض أو في أعماق الميــاه وأيضا في المجاري السطحية للمياه. و هو ما جعلها تصنف ضمن المركبات الخطيرة وخاصة تلك التي تبقى في المياه.[64]

I-4-1-تحول منتجات وقاية النبات في البيئة:

يوجد مبيدات لا تبلغ هدفها، قد تتبخر في الهواء أو تتحلل في الأرض. وبالتالي تكون خاضعة لعدة تحولات من بينها:

-التحلل.

-الإحتفاظ بها في التربة إلى غاية تكوين مخلفات خاصة بها.

-الإنتقال (التحول) إلى أجزاء أخرى من الطبيعة بالعمليات الفيزيوكيميائية. [34،50]

I-4-1-1-الإحتفاظ بالمبيدات:

هناك مبيدات بعد بقاءها في مختلف أجزاء الطبيعة بإمكاننا إستخلاصها، وهناك التي لايمكن إستخلاصها وتتدخل في هذه العملية:

1-الإمتزاز بواسطة النباتات.

2-هطول المطار وإذابتها دون تحليلها.

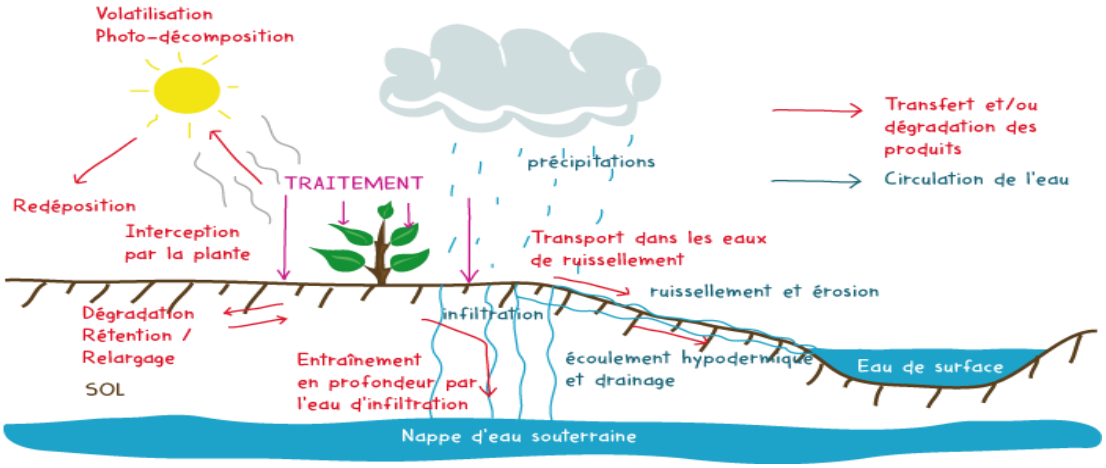
3-الطبيعة الكيميائية للمبيد.

عموما تتواجد المبيدات في التربة على ثلاثة أشكال: مائية، غازية أو جسيمات.

فإذا كانت غازية أو سائلة تكون متحركة وتخضع لعمليات الإنتقال والتحول. أما اذا كانت على شكل جسيمات فقد تمكث طويلا في التربة.[50،53] بقاء هذه المنتوجات هو أكثر تعقيدا فقبل تحللها الجزيئ قد يخضع للإمتزاز وذلك بواسطة الجسيمات الدقيقة الموجودة في التربة. إن حركية هذه المواد تكون نشيطة في التربة وذلك حسب قدرتها على الإستقرار في هذا الوسط. [54].

أما على مستوى التربة هناك عمليتان مهمتان تتحكمان في بقاء هاته المبيدات وهما التحلل الحيوي وغير الحيوي، والإحتفاظ بالطبقة الصلبة للأرض (ظواهر الإمتزاز).

إن جزء من المبيدات بإمكانه البقاء على سطح الأرض، فنقول عنه أنه متوفر بالنسبة للأجسام الحية (النباتات، الكائنات الدقيقة) فنحن نتحدث في هذه الحالة عن التوافر البيولوجي، وبإمكانه أيضا أن يجر في أعماق المياه الجوفية، ومن الممكن أيضا إتلافها.[50]



وثيقة 01: صورة توضح إنتشار المبيد في الطبيعة.

الإحتفاظ بالمبيدات يرمز له بالـ kd وهو معامل التوزيع سائل–صلب [55].

إن بقاء المبيدات في التربة هو عملية مهمة لأنه يوضح توافرها البيولوجي، وتحولها نحو المياه السطحية والجوفية. و بصفة عامة بقاء المبيدات على مستوى التربة يحد من تحللها ويقلص من إنتقالها للمياه.[53،55]

I-4-1-2-تعريف ظاهرة الإمتزاز (الإدمصاص):

إن بقاء المبيدات هو عملية كبيرة تخضع لها كل المبيدات في التربة، وهو يشمل مجموع الظواهر الفيزيوكيميائية والبيولوجية التي تؤدي إلى تجمد قد يكون طويل أو غير طويل للمبيدات.[50،54]

يمكننا تعريف الامتزاز كما يلي: الامتزاز هو تراكم ذرات أو جزيئات مائع (يسمى المُمتَز) على سطح مادة صلبة (تسمى الماز).

I-4-1-2-1-العوامل المؤثرة على بقاء المبيدات:

إن المعطيات السابقة تسمح بفهم سلوك المبيدات في التربة وتحديدا الجوانب المتعلقة بالإمتزاز والتحول. لكن ورغم أن بعض الدراسات حول هذا الموضوع كانت منذ أكثر من 40 سنة، إلا أنه بقي من الصعب معرفة المساهمة النسبية لكل المكونات الترابية في إمتصاص مبيد ما. إن عناصر التربة متعددة، وذات طبيعة معقدة وغير متجانسة والعديد من التفاعلات العضوية والمعدنية تحدث فيها. إضافة إلى ذلك المبيدات متشعبة جدا وتتميز بعديد الخصائص الفيزيوكيميائية.[50،55]

بقاء المبيدات في التربة يرجع أيضا للخصائص الفيزيوكيميائية للتربة ونوعيتها على حد سواء[64]، ومن العوامل المؤثرة في خصائص التربة نذكر.

-المادة العضوية

تعرف المادة العضوية عادة بالعنصر المسؤول الغالب في الإحتفاظ بالمبيدات في التربة. وهذا الدور الكبير يلاحظ بشدة في حالة المبيدات غير الأيونية.

وقد إهتمت العديد من الدراسات بطبيعة المادة العضوية للتربة لأن إمتزاز المبيد في الأرض يتأثر فقط بكميتها وأيضا بخصائصها الفيزيوكيميائية.[53،55]

- **الطين:**

الإحتفاظ بالملوثات العضوية غير الأيونية كما أشرنا سابقا يرتبط بقوة بالمادة العضوية للتربة، أما في حالة المبيدات القطبية وغير الأيونية فإنه إذا كان محتوى المادة العضوية منخفضا في التربة، فإن دور الطين قد يصبح مهما بل وقد يسيطر كليا على عملية الإمتزاز[59]. والعكس فإن المبيدات غير القطبية مساهمة الطين فيها تكون أقل أهمية، وهذا يرجع إلى جزيئات الماء الأكثر قطبية، والتي لديها إنجذابا كبيرا لمناطق الإمتزاز في المساحات الطينية.

- **درجة الحموضة (pH):**

إن درجة حموضة التربة عامل مهم جدا بإمكانه التأثير بطريقة كبيرة على ظاهرة الإمتزاز بالنسبة للمبيدات. فهو يتحكم في مهام المبيدات الأيونية والمساحات الممتزة في التربة.[49]

I-4-1-2-2-العوامل المتعلقة بخصائص المبيدات:

مثل المميزات الفيزيوكيميائية للتربة فإن مميزات المبيدات لها أهمية كبيرة في عملية الإمتزاز مثل: البنية الجزيئية، الشكل الأيوني والذوبان. [34،55]

إن البنية الجزيئية للمبيد تلعب دورا كبيرا في تحديد النشاط والتفاعلات الكيميائية مع السطح الممتز، المبيدات تمتلك مجموعات كربوكسيلية أو فينولية تتصرف كأحماض. ولكن الجزيئات التي لها نواة ثلاثية تتصرف كقاعدة أما بالنسبة للشكل الهيدروفوبي فهو يتأثر بوجود تجمعات هيكلية وتفاعلات أجزاء الجزيئات.[50]

إن أيونية المبيدات هي عامل أساسي لأنها تحدد مهام الجزيئات، فمن الواضح على مستوى التربة أن الأنيونات والكاتيونات والجزيئات المتعادلة لا يتم إمتزازهم بنفس الطريقة. المبيدات الأيونية تمتاز بثابت الأيونية pka والذي يحدد حموضتها. بصفة عامة فإن غالبية الأتربة تعمل على جذب كبير للأيونات الموجبة أكثر منها نحو المبيدات الأنيونية(السالبة) وذلك لأن المساحات الممتزة (الطين والمادة العضوية) تكون غالبا سالبة.[44]

I-4-2-تحلل منتجات وقاية النبات:

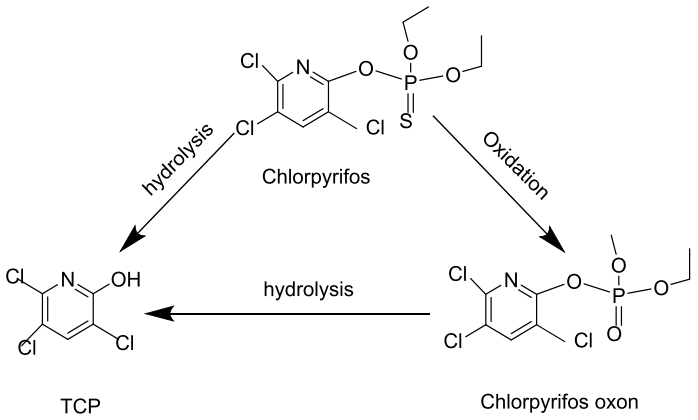
يوجد العديد من عمليات التحلل:

1- تحلل غير حيوي مثل: التحلل الضوئي، التحليل بالماء، الأكسدة الإرجاعية.

2- تحلل حيوي مثل: أيض النبات والأجسام الدقيقة [49].

تحلل المبيدات هو نتيجة فعل الوسط الطبيعي على المادة النشيطة الفعالة في التركيبة الكيميائية. [47]

أثناء تحلل مبيد الكلوربيريفوس (chlorpyriphos) تتم أكسدة المجموعة من P=S إلى المجموعة P=O مما يزيد من سمية المنتوج. المخطط التالي يبين مسار تحلل هذا المبيد الحشري.[56،57،58]



وثيقة 02: مخطط يمثل تحلل مبيد الكلوربيريفوس [39]

I-5- تصنيف المبيدات:

هناك عدة معايير تؤخذ بعين الإعتبار في تصنيف وترتيب المبيدات، ومن بين هذه التصنيفات:

I-5-1- حسب ميدان الاستعمال:

أ-الميدان الزراعي:

وهو من أشهر أنواع التصنيفات حيث يحدد فيها نوع الآفة المستهدفة والتي يكافحها المبيد ومن أمثلتها: مبيدات حشرية، مبيدات أكاروسية و مبيدات القوارض.[5]

ب-الميدان الحضري:

تضم هذه المجموعة كل المبيدات المستعملة لمكافحة الذباب، البعوض، القوارض، النمل والصراصير.[6]

ج-الميدان الصحي:

في هذا المجال تستعمل العديد من المبيدات لمواجهة نواقل الأمراض من حشرات مثل: البعوض والرخويات. [7]

I-5-2-حسب الحالة الفيزيائية:

في هذه الحالة تصنف المبيدات حسب صورة المستحضر التجاري بصرف النظر عن نوع المادة الفعالة أو نوع الآفة التي يكافحها هذا المبيد إلى:

أ-مبيدات في الحالة الصلبة:

توجد هذه المبيدات على شكل مساحيق حبيبية وتحتوي على (0,1- 0,5 %) من المادة النشطة. [2]

ب-مبيدات في الحالة السائلة:

تتواجد في صورة محاليل حقيقية أو معلقة أو مستحيلة أو مركزة أو مميعة و هي عبارة عن مركزات مستحلبة تحتوي على (1-10 %) من المواد النشطة حيث تمزج مع الماء للحصول على مستحلبات ثابتة مثل : مساحيق قابلة للإستحلاب. [8]

ج- مبيدات في الحالة نصف صلبة :

توجد على شكل عجائن، كريمات وأصباغ وهي نادرة. [2]

I-5-3-حسب درجة السمية:

تصنف المبيدات حسب درجة سميتها كما هو موضح في الجدول التالي:

جدول 04: تصنيف المبيدات وفقا لدرجة سميتها[27]

طريقة التأثير	LD50 عن طريق المعدة مغ/كغ	LD50 عن طريق المعدة مغ/كغ	LD50 عن طريق الجلد مغ/كغ	LD50 عن طريق الجلد مغ/كغ	عن طريق التنفس
الحالة الفيزيائية / درجة الخطورة	سائل	صلب	سائل	صلب	غاز مغ/ل هواء
خطير للغاية	أقل أو يساوي25	أقل أو يساوي 5	أقل أو يساوي 50	أقل أو يساوي 10	أقل أو يساوي 0.5
عالي الخطورة	أكبر من 25 وحتى 200	أكبر من 5 وحتى 50	أكبر من 50 وحتى 400	أكبر من 10 وحتى 100	أكبر من 0.5 وحتى 2
متوسط الخطورة	أكبر من 200 وحتى 2000	أكبر من 50 وحتى 500	أكبر من 400 وحتى 4000	أكبر من 100 وحتى 1000	أكبر من 2 وحتى 20

I-5-4-حسب المجموعة الكيميائية والمجموعة الطفيلية المستهدفة:

وهي كثيرة: المبيدات الحشرية، المبيدات العشبية، المبيدات الفطرية، مبيدات القوارض، مبيدات النيماتودا.... الخ. نذكر منها:

I-5-4-1-المبيدات الحشرية (Les insecticide):

تعريفها:

كلمة "مبيد حشري" أو "insecticide" مأخوذة من اللغة الإنجليزية. وهي عبارة عن مجموعة من المواد الكيميائية المستخدمة في مكافحة بعض أنواع الكائنات الحية (الحشرات)، والتي تعتبر مضرة للمحاصيل الزراعية والحصاد، وأيضا لصحة الإنسان والحيوان، دون أن ننسى أثرها على المساحات البنائية وحتى غير الزراعية. [30]

وبصفة عامة تعتبر المبيدات الحشرية مركبات تتكون من مادة أو العديد من المواد النشيطة والتي لها دور المبيد الحشري، بالإضافة إلى بعض المواد الأخرى التي ليس لها نشاط حيوي مثل المذيبات. هاته المواد تساهم في تحسين دور وفعالية المبيدات الحشرية وتسهيل عملها (نشاطها).[34]

وتعرف أيضا بأنها مواد كيميائية تستخدم في مكافحة الحشرات التي تتلف المحاصيل من خلال أنواع مختلفة في كيفية إحداث الفعل كما أنها عبارة عن مادة تقتل أو تمنع أو تحد من تكاثر وإنتشار الكائنات الحية التي تنافس الإنسان في غذائه وممتلكاته وصحته.[9،6]

فائدتها:

-حماية النبات أو المنتوجات النباتية ضد كل الكائنات الحية المضرة.[33]

-لها قدرة المحافظة على المنتوجات النباتية بشرط أن تكون هاته المواد ليست لها أحكام خاصة لدى المجلس أو اللجنة الخاصة بالمواد الحافظة.

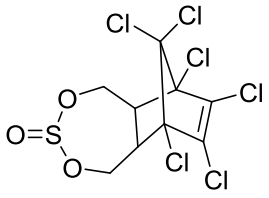
-تعمل على التخلص من النباتات الضارة أو جزء منها، مع تثبيط نمو النباتات غير المرغوب فيها.[51]

تصنيفها:

تصنف المبيدات الحشرية إلى ثلاث مجموعات:

أ-المبيدات الكلورية العضوية (Les pesticides organochlorés):

الكلوريات العضوية هي مواد كيميائية، الجزيء فيها يحتوي على الأقل على إرتباط واحد من الكربون -كلور وهما المركبان الأساسيان، بالإضافة لوجود بعض المركبات الأخرى، تستطيع العيش طويلا في التربة وأنسجة النباتات[34]. مثل: Endosulfan.

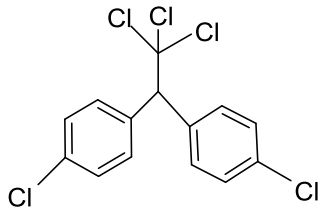


Endosulfan

- **خصائصها:**

من أهم خصائص المبيدات الكلوية العضوية هو عدم إستقرارها. هذه الخاصية تسمح لها بالحركة الكافية التي تؤدي بدورها إلى إنتشارها وتنقلها لمسافات بعيدة وبالتالي يؤدي هذا إلى إرتفاع نسبة ضياعها أو فقدانها. هاته المواد تكون غير مستقرة في المناطق الحارة وتتقلص ثم تختفي في المناطق الباردة.[39]

وتكون على شكل مسحوق لا يذوب في الماء لكنه يذوب في المذيبات العضوية وكذلك في الزيوت ولذلك فهي تختزن في الأنسجة الدهنية للجسم المتسمم ولها تأثير على المراكز العصبية في النخاع الشوكي والمراكز العصبية في قشرة المخ. من أمثلتها: توسكافيين (Toscaphene)، كلوريدان (Chlorodan)، (Dichloro–Diphenyl–Trichkroethame :DDT). و Endosulfa.



Dichlorodiphenyltrichloroethane

- **تأثيرها السمي:**

إن هذا النوع من المبيدات يسبب عادة تسمم حاد للصحة ولبعض الحشرات المستهدفة. إن منتصف حياة هذه المواد قد يصل إل 10 سنوات أو أكثر مما يسمح لها بأن تتخزن في جزء كبير من الكتلة الحيوية للكرة الأرضية [36].

إن إستعمال هذه المواد ممنوع، لأنها أكثر إستقرارا وعدم التقيد الدقيق بكيفية إستعمالها يؤدي إلى ظهور بعضها في البيئة الطبيعية كما هي. [37] أيضا تعمل هذه المركبات على تحفيز الجهاز العصبي المركزي مؤدية إلى زيادة حساسية وزيادة ردود الفعل فيه و هو ما يجعلها أكثر خطورة.[37]

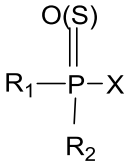
ب–المبيدات الفسفورية العضوية (Les Pesticides Organophorés):

هي مجموعة الأسترات من حمض الفسفور الثلاثي ($H_3\ PO_4$). هذه المجموعة تنمو وتتطور حول مادة الباراثيون.[34] يستعمل هذا النوع عادة من المواد في الزراعة، و لكونها سامة فهي تبقى مصدر خطر للمستهلك والمزارع على حد سواء[38]. هذه المواد قابلة للذوبان في الماء أكثر من الكلورية العضوية. [39]

المركبات الفسفورية العضوية هي عبارة عن بنية عامة تتكون من (P=O) أو (P=S)، المجموعة X حساسة جدا للتحلل وقابلة للمغادرة مع بعض الكواشف النووية التفاعلية ، المتغيرين R1 و R2 يملكان إستقرارا كبيرا مع التحلل[45]. إن التحلل المائي يعد أهم تفاعل عند ملامسة المركبات العضوية الفسفورية السلسلة الألكيلة.[38]

X : محدد مهم للأصناف الخاضعة للتحلل المائي.

R1 و R2: dimethoxy، diethoxy ، autre dialkoxy، diamino، chlore، trithioalkyl، triphenyl



Structure générale des organophosphorés

- **أصنافها:**

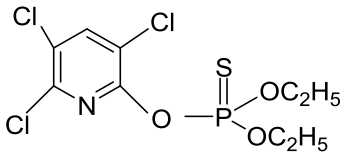
تصنف المركبات العضوية الفوسفورية إلى 4 أقسام:

-الصنف الأول:

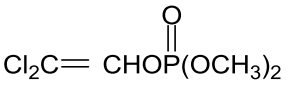
X تكون أمونيوم رباعي (NR_4^+)، هذا النوع يعتبر عالي السمية ولا يستخدم في الزراعة.

-الصنف الثاني:

أين X=F أيضا سامة بل وأكثر سمية من الصنف الأول. فهي تملك ضغط بخاري قوي جدا، هاتين الخاصيتين تفسر إستعمالها كغاز سام (tabun)، ولكن قليل منه فقط المستعمل في الزراعة مثل: fenthion، dimehoate فهما المسؤلان على أغلب حالات الوفيات، أما dichlorvos (DDVP) فهو المسؤول على أكثر الحالات تسمم في العالم.[45]



Chlorpyriphos



Dichlorvos

التصنيف الثالث:

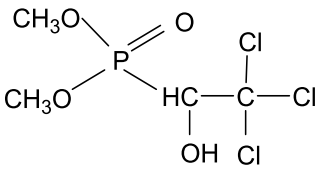
X = CN،OCN ، SCN أو ذرة هالوجين تختلف عن الفلور F. هذا القسم لديه معدل تسمم متوسط وأقل حدة من ذلك الموجود في الصنف الثاني والرابع. نذكر من أمثلة هذا القسم (Sarin) يستعمل أيضا كغاز سام.

الصنف الرابع:

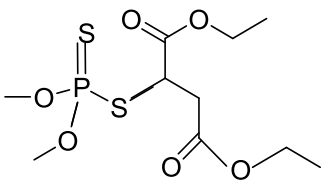
X = مستبدلات أخرى، في هذا القسم يشمل معظم المنتجات المستعملة في الزراعة.[45]

- **إستعمالات المركبات العضوية الفسفورية:**

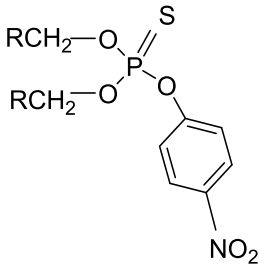
تستعمل مركبات هذه المجموعة لإبادة الآفات الزراعية والأعشاب الضارة ولإبادة الحشرات التي تؤذي الإنسان وتستعمل أيضا للقضاء على القوارض والديدان الضارة. تضم هذه المجموعة عددا كبيرا من المركبات المعروفة. من أمثلتها: باراثيون (Parathion)، مالاثيون (Malathion)، ديبيتيوكس (Dipterex).



Dipterex



Malathion



Parathion :R=CH_3
methyl Parathion: R=H

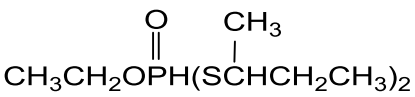
- **تأثيرها السمي:**

تكون هذه المركبات شديدة السمية وخطورتها تكمن في تأثيرها على إنزيم كولين استراز الموجود في الجسم وتثبيط عملها. [10]

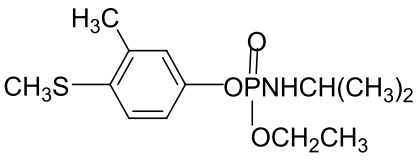
من أمثلتها:

1-الركبي Cadusafos

2-النيماكور Fenamiphos



Cadusafos



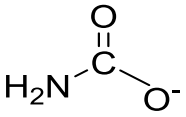
Fenamiphos

ج-مركبات الكربامات:

هذا القسم من المبيدات يعتبر أقل في السمية بشكل كبير من الكلورينية والفوسفورية العضوية وهذا ينطبق على معظم مركبات المجموعة. مع هذا يوجد القليل منها عالي السمية مثل التيميك (الألديكارب).

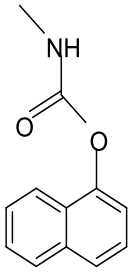
وهي مبيدات أساسية فعالة في العديد من مستحضرات المبيدات المنزلية مثل مبيدات مكافحة البراغيث والشامبو وتستعمل أيضا ضد الطفيليات الخارجية. هذه المركبات ذات سمية قليلة نسبيا.

صيغتها العامة كالتالي:

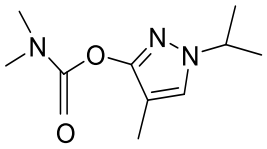


ميكانيكية إحداث الفعل في مركبات الكاربامات متطابقة مع المبيدات الفوسفورية في كونهما يثبطا إنزيم الأستيل كولين. أعراض التسمم الفسفورية والإسعافات الأولية والعلاج من التسمم متشابهة. حيث أن تشابه الأعراض كبيرة كانت أو صغيرة تصعب من التشخيص لذلك يجب على الطبيب المعالج للشخص المسمم أن يكون على دراية بما إذا كان التسمم بالكربامات أو الفوسفورية العضوية.[28]

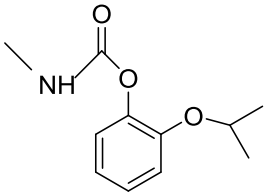
من أمثلتها: السفيين (Sevin)، الايزولان (Isolan)، الديميتان (Dimetan)، البيرامات (Pyramat)، والبروبوكسور (Propoxur).[9]



Sevin



Isolan



Propoxur

I-5-4-2-المبيدات العشبية (الحشائش) (Les herbicides):

تعتبر الأعشاب الضارة من أهم عوائق الإنتاج الزراعي بتأثيرها المباشر على عناصر الثروة الزراعية.[17] حيث كان في الماضي يستعمل ملح البحر وبعض الزيوت كمبيدات للأعشاب الإنتقالية لأول مرة على الأعشاب ذوات الأوراق العريضة التي تنمو بين محاصيل الحبوب، أما التطور الأساسي لمبيدات الأعشاب حصل عندما ظهر ما يسمى بمبيدات الأعشاب العضوية سنة 1945 وكانت تلك المبيدات سامة

جدا لدرجة أنها كانت تؤثر في الأعشاب بمجرد إستخدام كميات قليله جدا منها [18]. كما بدأ إستخدام مبيدات الحشائش بصفة عامة في العام 1976 م.

تعريفها:

يعرف العالم Laffont (1985) المبيد العشبي على أنه المادة الفعالة الخاصة التي تسمح بقتل الأعشاب الضارة في المحاصيل.[11،29] وهو عبارة عن مجموعة من المركبات الكيميائية التي تنشط في عملية الأيض الخلوي في النباتات الضارة بحيث تؤدي الى موتها. فبعضها يعطل عملية التخليق الضوئي فيحرم الأعشاب من تخليق غذائها، وتعمل أخرى على تسميم خلايا النسيج في رؤوس جذور تلك الأعشاب وبراعم أعضائها [12]. وتشكل حوالي 60%-58% من مبيعات مبيدات الآفات في أمريكا.[13،14]

تصنيفها:

هناك عدة طرق لتصنيف مبيدات الأعشاب وذلك نظرا لصعوبة إتباع نظام معين في تقسيمها، بسبب تنوعها وتزايد أعدادها باستمرار، بالإضافة إلى اختلافها في درجة السمية والتركيب الكيميائي ونوعية الحشائش التي تقضي عليها.

وعموما تصنف المبيدات العشبية حسب المعايير التالية:

أ-حسب اختيارية المبيد:

تقسم المبيدات حسب إختيارية المبيد إلى:

أ-1-مبيدات إختيارية:

تستخدم لمكافحة الأعشاب النامية مع المحصول دون إحداث ضرر للمحصول.[17]

أ-2-مبيدات غير كلية:

تستخدم لمكافحة الأعشاب في حالة عدم وجود محصول نامي، حيث تقتل جميع النباتات دون تمييز، مثل الباراكوت [17]

ب-حسب طريقة ومكان الإستعمال:

تستخدم مبيدات الأعشاب رشا، أو تعفيرا، وتقسم وفقا لمكان الإستعمال إلى:

ب-1-مبيدات تستعمل على التربة:

وذلك إما بالرش أو بالتعفير على الطبقة السطحية للتربة أو بخلط المبيد بالتربة وقد يكون الخلط سطحي أو عميق [17]، ويستعمل في ذلك مبيدات ذات التخصص العالي مثل البروموكسل في القمح أو الأستام في الأرز.[20]

ب-2-مبيدات تستعمل على المجموع الخضري:

إما بالتطبيق العام على كل المساحة، أو تطبيق موجه بتوجيه التطبيق للحشائش فقط [17]، مثل مشتقات ثاني البريديليوم (دايكواتوباراكوات) لمقاومة الحشائش في العنب.[20]

ج-حسب حركة المبيد في النبات:

تقسم المبيدات وفقا لحركتها في النباتات إلى:

ج-1-مبيدات ملامسة:

تقتل النباتات التي تلامسها، وليس لها القدرة على الإنتقال، أو التحلل في الأنسجة النباتية، كما لا تختلف أثارها في التربة، ولهذا لا تقتل الحشائش التي قد تنبت وتنمو بعد الرش.[17]

ج-2-مبيدات جهازية:

لها خاصية الإنتقال داخل النبات، وتتحلل في الأنسجة النباتية، وتحدث أضرارا لمناطق بعيدة عن منطقة الإمتصاص [17]، مثل مشتقات اليوريا.[20]

د-حسب المجموعة الكيميائية الداخلة في تركيب المبيد:

تقسم المبيدات العشبية حسب التركيب الكيميائي إلى ثلاثة أقسام رئيسية:

د-1-مبيدات الحشائش غير العضوية:

كثير من مبيدات الحشائش التي إستخدمت في بداية الأمر كانت عبارة عن مخلفات الصناعة الكيماوية، أو كانت مركبات كيماوية قيمتها منخفضة جدا مثل: ثالث أكسيد الزرنيخيك (As_2O_3)، الذي يعتبر نفاية كريهة الرائحة، وكبريتات الحديدوز ($FeSO_4$) قد تكون أحماض أو أملاح. [17]

د-2-مبيدات الحشائش العضوية المعدنية:

يستعمل الآن عدد قليل جدا من مبيدات الحشائش التي تنتمي إلى هذه المجموعة. معظم المبيدات التابعة لمبيدات الحشائش العضوية المعدنية هي مبيدات للنجيليات، وخاصة لحشيشة ذيل القط، تشمل مشتقات الزئبق ومشتقات الزرنيخ، مع إحتمال وجود بعض مشتقات القصدير العضوية.[20]

د-3-مبيدات الحشائش العضوية:

تشمل مجموعة كبيرة متباينة في رمزها الجزيئي، وفي نشاطاتها فبعضها يعتبر مبيدات حشائش عامة، ولكن معظمها مبيدات إختيارية، وبعضها مبيدات قبل الإنبثاق، وقليل منها يعتبر مبيدات قبل وبعد الإنبثاق، وبعض هذه المبيدات متخصص في عمله على الحشائش ذات الفلقتين، بينما بعضها متخصص في عمله على الحشائش ذات الفلقة الواحدة، كما أن بعضها يصلح لمقاومة كلا النوعين.[20]

I-5-5-التصنيف البيولوجي للمبيدات:

يمكن أن تصنف المبيدات على حسب طبيعة المادة إلى 3 أصناف رئيسية: مضادات الأعشاب الضارة، مضادات الحشرات، مضادات الفطريات، حيث أن سلوك ونشاط المبيدات ضد الأجسام الحية التي يستهدفها يكون بطرق متعددة.[37]

أولا: مبيدات الحشرات:

تستعمل في حماية النباتات ضد الحشرات الضارة. وتنقسم إلى 3 مجموعات وذلك حسب طبيعتها الكيميائية: مواد معدنية، جزيئات عضوية ذات أصول طبيعية نباتية، أو منتجات إصطناعية وهي بدورها الأكثر إستعمالا.[34]

بعض المبيدات الحشرية (المبيدات الكلورية العضوية) تتميز بكونها سامة عند اللمس حيث تسبب تسمم سريع للحشرات لأنها تقتحم بسرعة غلافها الجلدي، البعض من هذه المبيدات يتميز بالبقاء لمدة طويلة في الوسط الذي توضع فيه لذلك تسبب خطورة حيوية ضخمة ومتراكمة في السلاسل الغذائية.[40]

ثانيا: مبيدات الفطريات:

تساهم هذه المبيدات في محاربة إنتشار الفطريات السامة المسببة للأمراض. وأيضا في مكافحة الأمراض العشبية التي تتسبب في خسائر كبيرة للنباتات المزروعة. مبيدات الفطريات الأكثر قدما هي الأملاح النحاسية، الكبريت وبعض مشتقات المعادن.

المركبات الزئبقية هي مضادات للفطريات فعالة جدا والتي كانت جد مستعملة في علاج البذور ولكن للأسف تسببت في أمراض عديدة مثل تلف الأعصاب والعديد من الوفيات.[30]

ثالثا: مبيدات الأعشاب الضارة:

هي مواد تستعمل للتقليص من الأعشاب الضارة وتأثيرها على الزراعة. نشاط هاته المبيدات قليل التعدد لأن عددها يتمثل في المرور بالعديد من مراحل التركيب الضوئي.[32]

وهي منتجات ذات أصل عضوي أو غير عضوي، لكن حاليا يتم الإهتمام فقط بالمركبات ذات طبيعة عضوية، وهي تمثل حوالي 60% من المبيعات الكلية العالمية للمبيدات. [34] دراسة هذا المبيد الذي أصبح ملوث غذائي أوجب الإلتفات إلى مميزات المجموعة كمركب مساعد نشيط والتي قد تؤدي إلى خسائر وأيضا إلى موت الخلايا. [41] تأثيرها على المحيط مراقب ومتحكم فيه، والتحقيقات توضح أن هاته المنتجات سامة ضد الأجسام المائية. [42]

جدول 05: تزايد إحتياجات العالم للمبيدات الحشرية والعشبية وإحتياج الزراعة العالمية (مليون دولار).[15]

السنـــة / نوع المبيد	1975	1980	1985	1990	2000
مبيدات الأعشاب	2300	3450	5140	7700	9520
مبيدات حشرية	1910	2390	3070	3700	7100

I-6-طرق عمل المبيدات:

إن سلوك ونشاط المبيدات ضد الأجسام الحية التي يستهدفها يكون بطرق متعددة. [37] مثلا مبيدات الأعشاب الضارة تستعمل ضد النباتات السامة التي تتواجد وتتعايش مع الزراعة فتحول دون التركيب الضوئي أو النشاطات الإنزيمية في المركبات الدهنية والأحماض الأمينية في الأعشاب الضارة. [40]

البعض من مبيدات الأعشاب يسبب إنقسام عشوائي لخلايا الأعشاب الضارة. [42]

أما بخصوص مبيدات الحشرات فإن فعاليتها السمية تمارس ضد الوظائف الحيوية للحشرة مثل الأجهزة العصبية والتنفس هذه المبيدات تعمل بالتماس أو الإستنشاق أو الإبتلاع.

أما فيما يخص مبيدات الفطريات فإنها قادرة على السيطرة على الفطريات وذلك بسد تنفسها أو إنقسام خلاياها مما يحول دون التركيب الضوئي للأحماض الأمينية و الستيرولات.[35]

البعض من المبيدات يستعمل على جزء فقط من الجسم الحي (نبات، حشرة،...) وتكون على إتصال معها مما يؤدي إلى إمتصاصها بواسطة النبتة وتدفقها في الأوعية الموصلة إلى عصارة النبات.[31]

I-7-إنتاج وإستعمال المبيدات:

المبيدات تستعمل في حماية وعلاج النباتات الزراعية وذلك من أجل المحافظة على المنتوج وزيادة المردود الفلاحي. ومع القفزة النوعية للكيمياء العضوية فإن الإنتاج العالمي للمبيدات عرف إرتفاعا معتبرا منذ الخمسينات.

يوجد في الجزائر بعض الآليات التي تسمح بإستعمال فعال للمبيدات حسب القانون رقم 17-87 من شهر أوت 1987 (في الجريدة الرسمية 1995) المتعلق بحماية النباتات هذا القانون يشمل كل من:

الإعتمادات، إستيراد، تصنيع، التجارة، وضع العلامات، التعبئة والتغليف، إستعمال المبيدات.

القرار الوزاري رقم 817 لـ 11 أكتوبر 2000 يتضمن التنظيم الداخلي للجنة المبيدات المستعملة من أجل أهداف فلاحية، وكان هدفه تحديد نظم آليات نشاط اللجنة المعنية بالمبيدات والتي إنقسمت إلى هيئتين:

-لجنة التقييم البيولوجي ECB.

-لجنة دراسة السمية CET.

بحسب السجل العقاري الوطني للنفايات الخطيرة، فإنه يوجد ما يقارب 2.3 طن من المبيدات المتقدمة موزعة على 500 موقع تتمركز معظمها حول المصانع الوطنية القديمة.[43]

I-8-فوائد المبيدات:

للمبيدات دور كبير جدا في حماية المحاصيل وبالتالي تحسين المنتوج الأمر الذي يعود علينا بكميات كبيرة من المنتوجات الزراعية بصورة غير مكلفة.[4]

ومن مميزات إستخدام المبيدات:

- سهولة الإستخدام للحصول على مكافحة فعالة ومقنعة.

- توفر الوقت والجهد والمال.

- نتائج المكافحة تظهر بعد فترة قصيرة.

- القضاء على الكثير من الأمراض التي تصيب الإنسان أو الحيوانات بالقضاء على الحشرات الناقلة لها، مثل القضاء على البعوض الناقل للملاريا. [15]

- حماية المزروعات والمحاصيل الزراعية من الآفات المختلفة (حشرية – فطرية – نيماتودية –أكاروس- حشائش- قوارض).

- التخلص من الحشائش والنباتات غير المرغوب فيها كما في حالة النباتات المائية (ورد النيل والميش) والحشائش التي تنمو على جوانب الطرق السريعة وممرات السكك الحديدية وقد أكدت العديد من الدراسات أن حرث الأرض يكلف كثيرا مقارنة بإستخدام المبيدات العشبية. [2]

I-9-التأثيرات السلبية للمبيدات:

تمتاز المبيدات بقدرتها على تقليل أعداد الآفة بصورة سريعة مما يؤدي إلى تقليل الأضرار التي قد تحدث للمحصول، أي أن المبيدات تعتبر الحل السريع والمؤكد للتخلص من الإصابة والمحافظة على المحصول إلا أن إستخدام المبيدات له العديد من المخاطر ومنها: مشكلة بقايا المبيدات في المحصول وكذلك زيادة تكلفة المبيدات. [2]

كما أن الحشرات والأعشاب زادت مناعتها وأصبحت أكثر مقاومة بعد تكرار إستخدام هذه المبيدات [16]. كما أن بعضها يؤذي النباتات الزراعية.[15] وتشتمل هذه التأثيرات على الإنسان والحيوانات والنحل وكذلك على الهواء، الماء و التربة وبالتالي الكائنات الحية عموما.

معرفة أين تذهب هاته المنتجات بعد إنتشارها في المناطق الزراعية هو أمر مهم جدا لأن التلوث المسبب بواسطة هاته المواد النشطة قد يؤدي إلى نتائج خطيرة على الصحة والمحيط على حد سواء.[44]

I-9-1-التأثير على الإنسان:

إن الفلاحين والعمال الذين يستخدمون هاته المبيدات هم أكثر عرضة للخطر من غيرهم وذلك عبر الإستنشاق أو ملامسة البشرة لهذه المواد. كما أن الفلاحين والمزارعين متوسط العمر عندهم منخفض أكثر من غيرهم وهم أكثر عرضة للأمراض القلبية وأنواع السرطانات عامة، و يلاحظ عندهم تكرار نفس النوع من السرطانات.[45،48] أهم هذه السرطانات : سرطان الشفاه، سرطان المبايض، سرطان الدماغ، سرطان الجلد، ومعظم سرطانات النظام الدموي(سرطان الدم، سرطان الغدد اللمفاوية)،حيث يعتبر سرطان البروستات والمعدة الأكثر شيوعا بين الناس عامة.[34،46]

كما تم التأكد أيضا أن منتجات التحلل للمبيدات قد تكون أيضا سامة، بل وأكثر سمية من الجزيئات الأصلية.[47]

أصبحت الأغذية المستهلكة من طرف الإنسان تحتوي على نسب متزايدة من تراكيز المبيدات، خاصة اللحوم والمنتوجات المشتقة من دهن الحيوان، فهي تحتوي على نسب مرتفعة من بقايا المبيدات الكلورية والتي من خصائصها أنها تذوب بالدهن. وكذلك تنتقل مع الحليب ومنتجاته.

ويوجد أيضا بقايا المبيدات من مجموعات أخرى مثل المبيدات الفسفورية العضوية، والمبيدات الفطرية، والمبيدات العشبية في محاصيل الخضر والفواكه، حيث تطبق عليها المبيدات بشكل مكثف لحمايتها من الآفات المختلفة. ويزداد الأمر تعقيدا عند إستخدام المبيدات في مرحلة نضج الثمار، حيث تقدر نسبة الملوثات العضوية التي تأتي عن طريق الغذاء بنسبة كبيرة جدا تصل إلى 90 %.

وتتمثل خطورتها على الإنسان بتراكمها بالأنسجة الدهنية وبتالي التأثير على عمل الإنزيمات بالخلية اللازمة لإتمام إنتاج الطاقة، وكذلك تغير تركيب الكرموزومات في الخلية مما يؤدي إلى حدوث الطفرات فتظهر صفات جديدة في الأجيال، أو قد تقتل الخلية.

ومن أهم الأعضاء التي تتأثر بالمبيدات الكبد، الذي يعد مخزنا للسكر الذي يمد الجسم حسب الحاجة إليه، ويحفظ مستوى الكولسترول في الجسم، وغيرها من الوظائف الهامة. وتعمل المبيدات على إتلاف الكبد وتقلل من قدرتها على القيام بوظائفها.

كما تؤثر المبيدات الكلورية على الجهاز العصبي مباشرة وتسبب التلف المستديم للأنسجة العصبية كما تسبب التشويش الذهني والشلل. بينما المبيدات الفسفورية تحطم إنزيم كولين أستريز مما يؤدي إلى تراكم مادة الأستيل كولين، وينتج عن ذلك تقلصات عضلية، وتشنجات، تنتهي بالموت.[7]

المبيدات المستخدمة مواد غير متخصصة لتقضي على نوع وتترك غيره، بل تؤثر على الأنواع المختلفة التي تصل إليها فمثلا البارثيون (مبيد فسفوري) يكافح الحشرات، يستخدم على نطاق واسع، ولكنه شديد السمية على الإنسان والحياة البرية، لذلك تم إيقاف إستخدامه حيث تبقى آثاره الضارة على المواد الغذائية المعامل بها لمدة شهر أو أكثر.[3]

I-9-2-التأثيرات على الكائنات الحية:

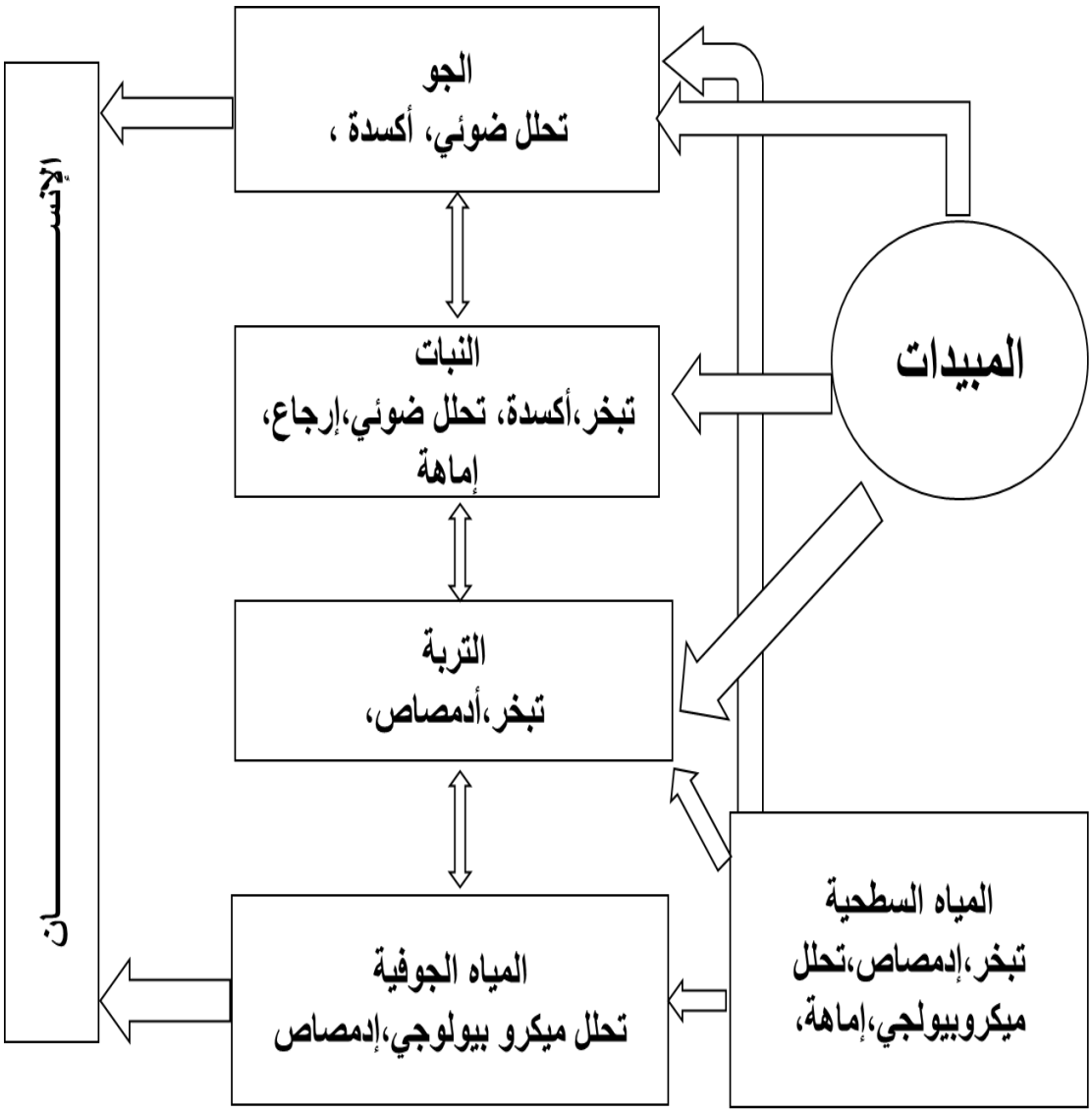
كما تؤثر المبيدات التي تصل إلى التربة إما مباشرة بالرش عليها أو بطريقة غير مباشرة عن طريق مياه الأمطار المحملة بالمبيدات، أو مع تحلل المحاصيل المعاملة بالمبيدات في التربة على الأحياء الدقيقة (بكتيريا، فطريات، ديدان الأرض وغيرها). فقد أثبتت دراسات كثيرة أن البكتيريا المثبتة للآزوت الجوي تتأثر بالمبيدات، وتمنع تكون العقد البكتيرية، التي تتكون على جذور البقوليات. كما يؤدي وصول المبيدات إلى التربة إلى الإختلال في توازن الكائنات الحية الموجودة بها، وقلة نشاطها مما يؤثر سلبا على خصوبة التربة، وحيويتها. [3]

I-9-3-تأثير المبيدات على التربة:

إن رواسب المبيدات تساهم إلى حد كبير بزيادة ملوحة التربة المعبر عنها بما يسمى التوصيل الكهربائي. حيث أن العديد من المبيدات لها أثر سيء على ما يسمى النترجة أي تحويل الأسمدة الآزوتية من حالة التجمد الى الحالة المفيدة للتغذية، فالمبيد (HCH) قد قضى على العديد من بكتيريا التربة. أما المبيد (Profos) وهو فسفوري والأوكسانيل (Oxanyl) وهو مبيد نيماتودا كرباماتي لم يحدث أي ضرر في التربة الغنية بالمادة الدبالية أو العضوية 3,3 %. بينما كان الضرر واضحا بالتربة الفقيرة بالمادة العضوية 1,9 %. وتبين أيضا أن المبيدات الكيميائية تبيد قسما كبيرا من بكتيريا التربة وتعيق عمل المواد

المغذية الأخرى كالآزوت والبوتاس. وأثبتت التجربة أن بعض المبيدات وخصوصا تلك التي تحتوي على المادة الآزوتية تتحول الى كاتيونات أي جزئيات تطرد الكاتيونات المفيدة اللازمة للمواد الغذائية

مثل: شوارد المغنزيوم Mg^{+2}، الكالسيوم Ca^{+2} والزنك Zn^{+2}. كما أن المبيد مالاثيون (Malathion) يعيق التغذية بالفوسفور والكالسيوم والآزوت. [10]



وثيقة 03: مخطط يوضح التفاعل بين المبيدات والنظام الإيكولوجي. [30]

II-الأعشاب والحشرات الضارة في ولاية الوادي:

II-1-النباتات والأعشاب الضارة:

وتتمثل في النباتات التي تنمو في المزارع والحدائق المنزلية، حيث التربة والرطوبة المناسبتين، ومعظم هذه النباتات أعشاب ضارة، ومعظمها غريب عن المنطقة، ولا تنمو هذه النباتات بريا، وإنما جاءت عن طريق النشاط البشري كنقل البذور والأسمدة الطبيعية وما إلى ذلك، ورغم أنها نباتات ليست أصلية في المنطقة ولا يمكن إعتبارها من مكونات الفلورا في ولاية الوادي إلا أنها شاعت كثيرا وأخذت مكانة هامة من بين النباتات المعروفة في الوادي وذلك لما لها من مضايقات للسكان والفلاحين بصفة خاصة، فالنباتات والأعشاب الضارة تشكل مجتمعا نباتيا مميزا ينتشر في حدائق ومزارع الإنسان.

وتختلف النباتات الضارة فيما بينها من حيث شدة النمو وتأثيرها على باقي المزروعات فمنها الأنواع شديدة الضرر والتي طغت على المزروعات ويصعب القضاء عليها وإزالتها مثل:

اللآفة (سبول الفار) Setaria verticillata

النجم (السريع)Cynodon

المزريطة Chenopodium mural

ومنها الأعشاب المرافقة، التي تنمو متفرقة في المزارع والحدائق وليس لها ضرر كبير بالنباتات المزروعة ويمكن القضاء عليها بسهولة وأهمها:

ذيل الفأر Polypogon monspeliensis

الخبيز Malava parviflora

الخافور Schismus barbatus

البورطلاق Portulaca oleracea [21]

II-2-الحشرات المضرة بالمحاصيل الزراعية في ولاية الوادي:

تصاب المحاصيل الزراعية بآفات حشرية مختلفة تسبب أضرارا كبيرة للمحصول نتيجة تغذية هذه الآفات وما تنقله من أمراض تؤثر على سلامة ونمو المحاصيل وتؤدي إلى قلة الإنتاج. وفي مايلي بعض الآفات الحشرية التي تصيب المحاصيل الزراعية في ولاية الوادي:

حشرة المن Aphis pomi، الدودة القارضة السوداء Agrotis ipsilon، ذبابة القطن أو الذبابة البيضاء Bemisia tabaci، حفار أو كلب البحر Gryllotalpa gryllotelpa، دودة ورق القطن Spodoptera sp، الديدان السلكية Agriotes sp.[22]

III- عموميات على طرق تحليل المبيدات ومخلفاتها:

إن تحليل مخلف المبيد في مختلف عناصر البيئة (تربة، ماء نبات،...) يتطلب طرق متخصصة، حساسة وفعالة.[61] مثل الكروماتوغرافيا الغازية (CPG)، والكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغط المرتفع (HPLC) وهذا حسب التطاير والقطبية وإمكانية التحليل حسب درجة الحرارة.[61]

المخطط العام لكل تقنيات تحليل مخلفات المبيدات يتكون من:

- عمليات أخذ العينات من الماء.
- إستخراج المواد النشيطة للعينة بواسطة مذيبات عضوية متخصصة.
- التحليل الفعال بواسطة CPG أو HPLC مرفقة بكواشف مخصصة ودقيقة مثل مطيافية الكتلة الذي يعتبر من الكواشف المتطورة جدا.[63]

III-1- إستخلاص المبيدات:

إستخلاص المذيبات يتطلب إستعمال مذيب خاص (قطبي أو غير قطبي حسب الجزيئ الذي نبحث عنه) وتقنية إستخلاص مناسبة (الإستخلاص بالمذيبات العضوية استخلاص سائل-سائل، إستخلاص ب Soxlet، الإستخلاص بتقنية Accelerated solvent Extraction: ASE ...)، طريقة الإستخلاص يجب أن تكون دقيقة ومناسبة لتجنب تخريب بنيتها. من بين المذيبات نذكر بعض المذيبات البسيطة مثل الهكسان، أو ثنائي كلورو ميثان، أو الخليط الثنائي للمذيبات القطبية وغير القطبية مثل (هكسان+الأسيتون) تستعمل لإستخلاص المبيدات الكلورية العضوية من عينات الماء.[60]

الزراعة والفلاحة بينت أن المبيدات هي مركبات غير قطبية تتطلب مذيبات بسيطة مثل الهكسان أو ثنائي كلورو ميثان أو مزيج الأسيتون والهكسان وذلك من أجل إستخراجها من عينات الماء أو التربة. [64،63]

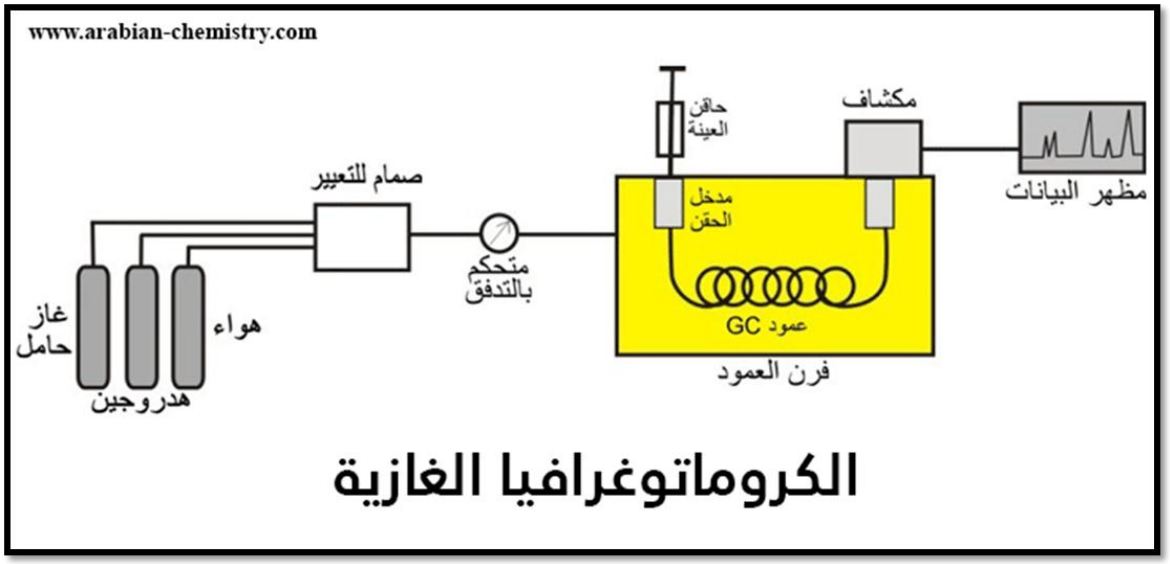
III-2-تحديد المبيدات وكمياتها:

عندما يتم إستخلاص المبيدات يتم غالبا تحليلها بواسطة الكروماتوغرافيا وذلك من أجل تحديد نوعها وكميتها، و ما يتوافق مع استعمال الـ CG/MS وخصوصا في حالة المتابعة الدقيقة للأيونات.[62]

III-2-1-التحليل الكروماتوغرافي الغازي:

III-2-1-1-التعريف بالجهاز ومكوناته:

يمثل التحليل الكروماتوغرافي بالغاز أحد الأقسام الهامة من التحليل الكروماتوغرافي لما يمتاز به من سرعة الفصل والكفاءة العالية بالإضافة إلى إستخدامه بسهولة في التحليل الكمي، وفيها يتم فصل المكونات بعد تحويلها إلى الصورة البخارية وتوزيعها بين طورين، أحدهما سائل موزع توزيع متجانس على سطح مادة صلبة ويمثل الطور الساكن، والآخر الطور الغازي ويمثل الطور المتحرك وذلك عبر عمود كروماتوغرافي. ويمثل الشكل الموالي الأجزاء الرئيسية لجهاز الكروماتوغرافي الغازي.[23]



وثيقة 04: صورة توضح رسم تخطيطي لجهاز كروماتوغرافيا الغاز.[23]

1-اسطوانة الغاز الخامل:

وتحوي الغاز الخامل والذي يستخدم كطور متحرك ويجب أن يكون الغاز خاملا ونقيا بالإضافة إلى توفره بسعر مناسب وأكثر الغازات شيوعا هما غازي الهليوم والنيتروجين. ويجب التحكم في معدل سريان الغاز وضبطه وذلك بوضع صمام منظم في أول العمود حتى لا يحدث إختلاف في ضغط الغازات ذات الكثافة العالية للتمكن من التحكم في معدل سريانها، وبالإضافة إلى ما سبق يتحدد نوع الغاز وعدد الغازات تبعا لنوع الكاشف المستخدم. [23]

2-موضع الحقن:

ويعني مكان وضع العينة في تيار الغاز الخامل وعادة ما تكون العينة في صورة سائلة وفي درجة حرارة الغرفة وتحقن بحقنة خاصة، مثل المستخدمة في المجالات الطبية إلا أن حجمها صغير يصل إلى الميكرو لتر، وتدخل العينة من خلال قرص مطاط من السليكون حتى لا يسمح بأي تسرب أثناء الحقن ومن المهم أن ندفع العينة دفعة واحدة فتتحول مرة واحدة إلى الصورة الغازية وموقع الحقن يسخن كهربائيا ليسمح بتحول العينة السائلة إلى بخار وعادة ما تكون درجة حرارته أعلى من العمود. [23]

3-العمود:

ويتكون من أنبوبة من النحاس أو الصلب الغير قابل للصدأ أو الزجاج، ويتراوح طوله من 1-2 م وقد يكون أكبر من ذلك تبعا لنوع العمود، أما القطر الداخلي للعمود قد يصل إلى أقل من ذلك وفقا لنوع الكاشف المستخدم، فمثلا في حالة كاشف التوصيل الحراري يكون القطر 4 مم وفي كاشف تأين اللهب يصل إلى 2 مم، وهناك نوعان من الأعمدة: النوع الأول الأعمدة المعبأة ويحتوي الطور الساكن على مادة صلبة حاملة، أما النوع الأخر فيسمى بالأعمدة الشعرية أو المفتوحة وهو دقيق جدا لدرجة أن الطور الثابت يعبأ فيه مباشرة دون مادة حاملة بالإضافة إلى وصوله إلى مئات الأقدام طولا. يوضع داخل فرن يتم التحكم في درجة حرارته. [23]

4-الكاشف:

عند خروج الغاز من نهاية العمود فإنه يكون محمل بالمكونات المختلفة والتي يتم فصلها على العمود والتي تخرج منه على فترات مختلفة ويتم التعرف عليها بمرورها على الكاشف وهو المسؤول عن قياس تلك المواد.[23] من أمثلته: كاشف التشرد باللهب، كاشف الأسر الإلكتروني.

5-المسجل:

وهو يتصل بالكاشف ويستقبل منه نبضات في صورة تيار صغير يرتفع وينخفض وفقا لمرور المكونات المختلفة في العينة وعن طريق مقاومة عالية يتحول إلى قوة كهربية بين نهايتي المقاومة وهذه القوة الدافعة الكهربائية هي التي تحكم حركة القلم ليرسم المنحنيات الدالة على مكونات المزيج. [23]

III-2-1-2-التقدير الوصفي والكمي للتحليل الكروماتوغرافي الغازي:

يتم التحليل الكيفي بإستخدام الكروماتوغرافيا الغاز بإستخدام المواد القياسية النقية حيث يتم حقنها وتحديد ظروف فصلها وكذلك تعيين زمن الإحتباس T_r وهو الفترة الزمنية من بداية حقن العينة حتى ظهور المنحنى، عند تطبيق العينة تقارن قيمة T_r الناتجة بالمتحصل عليها وتحديد طبيعتها، أما من ناحية التقدير الكمي فتستخدم خاصية من خواص المنحنى مثل إرتفاعه أو المساحة لتحديد التركيز. [23]

III-2-2-مطيافية الكتلة:

تعد مطيافية الكتلة من أهم التقنيات الفيزيائية المستخدمة في الكيمياء، تستخدم هذه التقنية في تعيين الكتلة الجزيئية، وتحديد هوية وبنى المركبات الكيميائية، وتعيين الشوائب، ودراسة التفاعلات، والكشف عن النظائر وتحديد مقاديرها وفصلها.

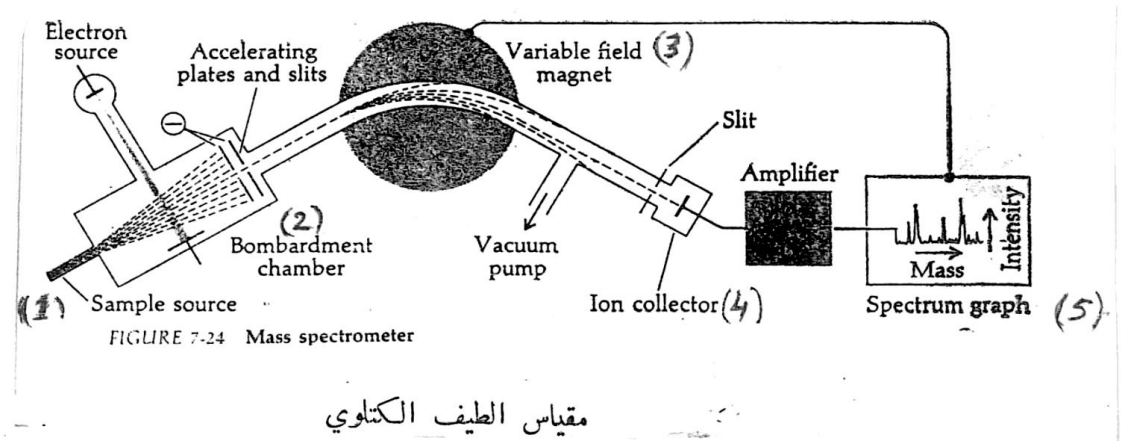
تكفي كميات قليلة جداً من العينة لإجراء التحليل (بلورة من مادة أو قطرة سائلة).

مبدأ عملها:

يعتمد مبدأ عمل مطياف الكتلة على تشريد المركبات الكيميائية لتوليد جزيئات مشحونة وقياس نسبة كتلتها إلى شحنتها. تجرى العملية في مطياف الكتلة بوضع العينة في الجهاز، حيث تتأين المركبات بطرق مختلفة (مثلا بنسفها بحزمة إلكترونية)، مما يشكل الأيونات المشحونة. تحسب نسبة الكتلة للشحنة لهذه الجزيئات من حركة هذه الأيونات ضمن حقول كهرومغناطيسية.

مكوناته:

يتكون جهاز مطياف الكتلة من ثلاث وحدات منبع للأيونات يشطر جزيئات العينة إلى أيونات. وجهاز تحليل يفرز الأيونات بحسب كتلتها عن طريق تطبيق كهرومغناطيسية. وكاشف لقياس قيمة مؤشر الكمية وبذلك تعطي بيانات لحساب وفرة الأيونات الملتقطة.



وثيقة 05: صورة توضح رسم تخطيطي لجهاز مطيافية الكتلة.

III-2-3-الدمج بين CPG ومطيافية الكتلة SM :

وهذه الطريقة تسمح بالتعرف على بنية المواد الكيميائية الموجودة في العينة، ومبدؤها هو تحويل المركبات التي تم فصلها بواسطة الكروماتوغرافيا، وبواسطة الغاز الناقل تهاجر إلى جهاز مطيافية الكتلة، حيث تجزأ إلى أيونات مختلفة الكتل، ويتم فصلها بحسب كتلتها.

ويتم التعرف على المكونات تبعا لمقارنة أطيافها مع أخرى موجودة في بنوك معطيات أعدت لهذا الغرض.

إن جهاز مطيافية الكتلة مجهز بغرفة للتأيّن (chamber d'ionisation) و محلل للأيونات (Analyseur d'ions) وكاشف، ومما يزيد من فعاليته أنه يعطي الوزن الجزيئي للمادة.[24]

الفصل الثاني

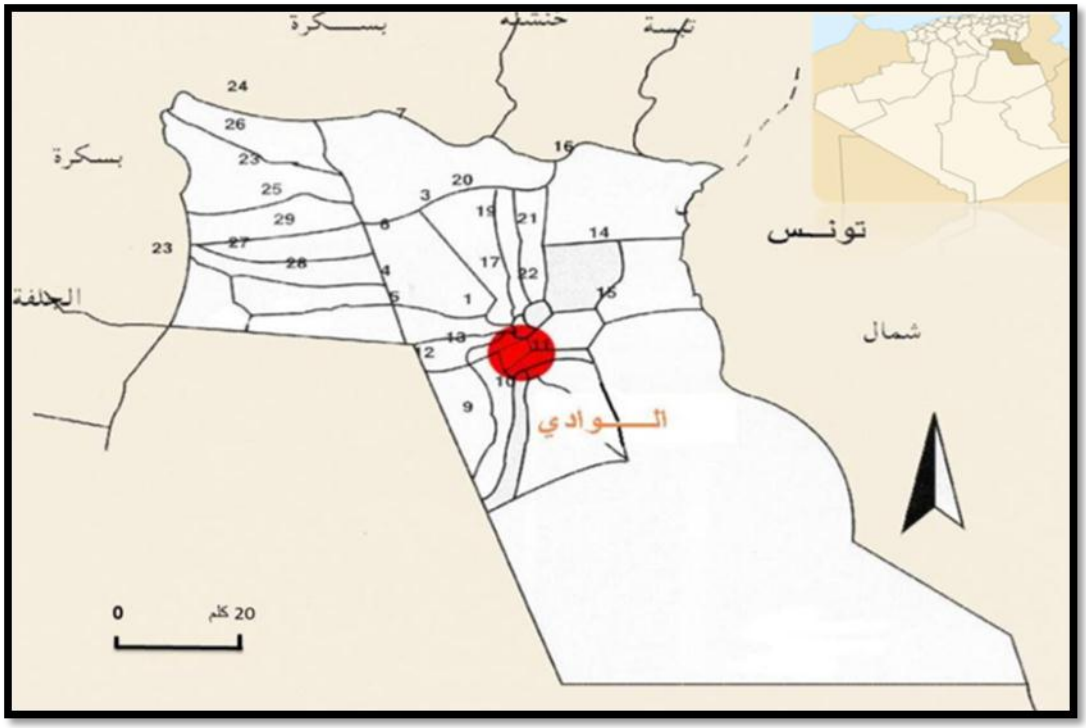
طرق ووسائل البحث

I- منطقة الدراسة ولاية الوادي:

I-1-الموقع الجغرافي لولاية الوادي:

تقع ولاية الوادي في الجنوب الشرقي من الجزائر، وتبلغ مساحتها حوالي.44.586 كلم^2 يحدها من الشمال ولايات تبسة وبسكرة وخنشلة، وجنوبا ولاية ورقلة وغربا ولايات الجلفة وبسكرة وورقلة وشرقا الجمهورية التونسية.

تتوزع ولاية الوادي على 12 دائرة إدارية وتنقسم إلى وادين مختلفين: منطقة وادي سوف وتقع وسط العرق الشرقي وتضم 22 بلدية، ومنطقة وادي ريغ وتقع في الأراضي المنبسطة وتضم 8 بلديات.[21]



وثيقة 06: الموقع الجغرافي والحدود الجغرافية لولاية الوادي.[26]

I-2-الخصائص المناخية:

تبعد الوادي (عاصمة الولاية) عن البحر ب 390 كلم^2، فهي تعتبر من المناطق الأكثر إنخفاضا من سطح البحر ويعود ذلك إلى موقعها القريب من منطقة الشطوط المنخفضة. [21]

أ-الحرارة:

تستقبل الأرض في ولاية الوادي كمية عالية من الأشعة الشمسية والإضاءة، وذلك نتيجة لصفاء شبه دائم للغلاف الجوي وندرة السحب والضباب، وتعتبر قوة الإضاءة حافزا للعمليات الحيوية للنباتات خاصة عملية التركيب الضوئي وتخليق المادة الحية، إلا أنها تعتبر أيضا إحدى العوامل الضارة حيث تعمل على رفع درجة حرارة المحيط وزيادة نسبة التبخر والجفاف، حيث يصل المتوسط الحراري في فصل الصيف إلى 34 ° م وقد يتعدى في بعض الأحيان 50 ° م، حيث تكون الرمال شبه ملتهبة ، وفي فصل الشتاء يكون المتوسط الحراري 10 °م، وعندما تشتد البرودة وخاصة ليلا تنخفض إلى ما دون الصفر.[21]

أما بالنسبة للتبخر فيعد ظاهرة فيزيائية تزداد بإزدياد درجة الحرارة وجفاف الهواء وحركته ولما كانت هذه الظروف الأخيرة سائدة في ولاية الوادي كانت معدلات التبخر عالية في هذه المنطقة، وتتعدى نسبة الرطوبة المتبخرة بكثرة نسبة الهطول المتوسطة سنويا، ونتيجة ذلك يكون الهواء والطبقات العليا للتربة جافة على الدوام.[21] قيم الحرارة و التبخر موضحة في الجدول 06 أدناه.

ب-الرياح :

تمتاز ولاية الوادي بحركة هوائية نشطة على مدار السنة فتهب رياح شمالية وشمالية غربية (الظهراوي) من فيفري إلى أفريل، و تهب رياح شرقية تسمى (البحري) وهي منعشة من أوت إلى أكتوبر وتهب رياح جنوبية تسمى (الشهلي) وهي حارة ويكون ذلك خلال الصيف.[21] قيم الرياح موضحة في الجدول 06 أدناه.

ج-الأمطار:

هي قليلة ونادرة بسبب بعد المنطقة على البحر ويصل المتوسط السنوي للتساقط بالمنطقة إلى 3.80 ملم.[21] قيم التساقط موضحة في الجدول 06 أدناه.

جدول 06: يوضح قيم درجة الحرارة المتوسطة لولاية الوادي المحسوبة من 1997 إلى 2011.

	درجة الحرارة			الرياح	الأمطار	التبخر
	Tmoy	Tmoy	Tmoy			
	C°	C°	C°	متر/ثا	ملي متر	ملي متر
جانفي	10.319	13.7	8.5	13.413	1.802	80.3
فيفري	12.844	15.6	10.8	7.5	2.331	93.1
مارس	16.203	18.9	10.25	13.944	2.885	167.7
أفريل	20.016	29.9	10.9	6.944	3.072	203.0

	درجة الحرارة			الرياح	الأمطار	التبخر
	Tmoy	Tmoy	Tmoy			
	C°	C°	C°	متر/ثا	ملي متر	ملي متر
ماي	25.228	28.7	22	4.463	3.068	288.5
جوان	29.978	39.3	23.3	1.884	2.971	337.7
جويلية	32.628	35.8	27.4	0.194	2.518	361.5
أوت	32.688	34.7	30.8	1.834	2.183	321.3
سبتمبر	28.347	31.8	26.2	6.3	2.203	184.2
أكتوبر	22.053	24.8	18.6	6.628	1.682	144.8
نوفمبر	15.641	25.1	12.4	8.097	1.617	105.2
ديسمبر	10.997	14	8.5	7.531	3.072	87.3
المتوسط	21.412	26.02	17.22	*78.73	2.325	*2374.6

د-الغطاء النباتي والزراعة:

يتميز الغطاء النباتي بولاية الوادي بالجفاف وكثرة الرمال، ومع ذلك توجد نباتات طبيعية متنوعة ذات جذور طويلة تنمو في الأودية وأطراف الكثبان الرملية، ويعتمد عليها البدو في رعي حيواناتهم، وقد ذكر منها أكثر من 80 نوعا أهمها: الحلفاء، البشنة، العضيد، السعد، الشيح ...، إضافة إلى أشجار من الحطب كالأزل، العلندي، الزيتاء، المرخ، الرتم، الطرفاء وغيرها.[21]

يعتبر الإنتاج الزراعي بولاية الوادي فيما عدا التمور محدودا نظرا لعوامل متعددة منها قلة الإستثمار الموجه لهذا القطاع كنتيجة للأحكام المسبقة على الفلاحة الصحراوية، وإذا كانت الزراعة الرئيسية للولاية هي النخيل إذ يبلغ عدد النخيل بالولاية سنة 2001 حوالي 2774000 نخلة منها 2140000 منتجة، إلا أن النشاط الفلاحي اليومى عرف تطورا ملموسا بفضل السياسة الفلاحية القائمة على دعم الفلاحة والإستصلاح مما ساعد على ظهور منتجات أخرى كالزيتون والبطاطا والكوكاو والحبوب.[75]

تختلف المحاصيل الزراعية في ولاية الوادي من جهة إلى أخرى بإختلاف الفصول فهناك زراعات شتوية تتمثل في الحبوب الشتوية (القمح، الشعير الصلب)، والمحاصيل العلفية تتمثل في (الذرة الصفراء والبيضاء، الشعير والخرطال، الفصة والبرسيم، وأنواع أخرى) وزراعة النخيل بأنواعها والزيتون والحمضيات (برتقال، ليمون).

حيث أن مجموع الأراضي المستعملة في الفلاحة تقدر بـ 1591869هكتار، أما الأراضي غير المنتجة للمستثمرات الفلاحية تقدر بـ 71278 هكتار، ومجموع المساحة المستغلة تقدر بـ 76410 هكتار.[21]

هـ-التربة في ولاية الوادي:

للتربة أهمية بالغة في حياة النباتات، فهي الوسط الذي تتثبت فيه، وتجد فيه الماء والأملاح المعدنية والمواد العضوية اللازمة لنموها. وتختلف التربة عن بعضها البعض في خواصها الفيزيائية والكيميائية وهذا بدوره ينعكس على الكائنات الدقيقة التي تعيش فيها والتي توفر بعض المواد للنباتات.

وتربة الوادي هي عبارة عن تربة رملية، تحتوي على 10% من حبيبات الطين والسلت (الطمي) وعلى 70% أو أكثر من حبيبات الرمل. كما أنها فقيرة من العناصر المعدنية، هذا بالإضافة إلى قدرتها على الاحتفاظ بهذه العناصر ضعيفة جدا، لذلك فإن هذه الأراضي ماهي إلا هيكل لتثبيت النباتات ولا تفي باحتياجاته من العناصر الغذائية، لذلك لا تنمو فيها سوى النباتات المتأقلمة مع الظروف، وهذه الظروف لا تصبح صالحة للزراعة إلا عند استصلاحها مع استمرار زراعتها حتى تتحول إلى أراضي منتجة.

وتتمثل الخواص العامة لأراضي سوف في أن لونها يميل إلى الأصفر وكلما زادت مركبات الحديد يميل لونها إلى الأحمر، وحبيباتها الرملية غير متجمعة، تنقلها الرياح بسهولة، كما أنها تحتاج دائما للمياه لسرعة فقدانه ورشحه، وهي فقيرة جدا من المادة العضوية لذلك لا تعيش فيها الكائنات الدقيقة التي تفيد النبات وحتى في الأراضي المزروعة التي تعيش فيها بعض الكائنات الدقيقة في الطبقة القريبة من جذور النباتات تتحلل فيها المواد العضوية والدبالية بسرعة ولا تحتفظ التربة إلا بكمية قليلة من العناصر الغذائية.

ورغم هذا كله، تمتلك الأراضي الرملية عدة مميزات تجعلها قابلة لأن تصبح أراضي زراعية جيدة، فهي ذات تهوية جيدة، وينفذ الماء خلالها بسهولة كما أنها لا تتعرض للتشقق عند جفافها، وخدمتها وإستصلاحها غير مكلف لأن تماسك حبيباتها ضعيف، هذا وغالبا ما تكون حرارة هذه الأراضي عالية لقلة الرطوبة، وهذا يؤدي بدوره إلى نضج المحاصيل مبكرا عن غيرها من الأراضي، لذلك فإن توفير العناصر الغذائية والماء بالدرجة المناسبة وبطريقة إقتصادية تجعل هذه الأراضي بيئة جيدة لنمو النباتات ويمكن إستغلالها إستغلالا إقتصاديا مربحا.[21]

الأراضي الملحية:

عندما ترتفع نسبة الأملاح الذائبة في التربة تتحول إلى أراضي مالحة، وتؤثر الملوحة سلبا على الغطاء النباتي فهي تؤدي إلى تدهوره أو حتى القضاء عليه. تتجمع الأملاح عادة في المواقع المنخفضة، وبعبارة أخرى عندما يقترب منسوب الماء الجوفي إلى سطح الأرض، فيتبخر تاركا وراءه تركيز عال من

الأملاح، وتساعد الظروف المناخية وطبيعة المياه على حدوث هذه الظاهرة، فالتبخر العالي يلعب دورا هاما في ذلك، كما أن إرتفاع تركيز الأملاح في الماء يزيد من هذه الظاهرة، وعلى العموم ينتج تراكم الأملاح في الطبقة السطحية للتربة كمحصلة لعمليتين هما: صعود الماء الجوفي إلى السطح بالخاصية الشعرية من جهة، وتبخر هذا الماء تاركا محتوياته من الأملاح من جهة أخرى. [21]

تنشأ الملوحة من السقي المستمر للمحاصيل الزراعية خاصة عندما تكون المياه المستعملة في ذلك غنية بالأملاح، حيث يؤدي تبخر المياه إلى تراكم الأملاح في التربة وبالتالي تتحول إلى الأراضي الزراعية إلى أراضي مالحة ضعيفة المردود أو غير صالحة للزراعة. [21]

تتميز الأراضي المالحة بإزدياد نسبة الأملاح الذائبة خاصة ملح الطعام (كلوريد الصوديوم)، هذا وتوجد عدة أنواع أخرى من الأملاح في الأراضي المالحة أهمها كبريتات الكالسيوم $(CaSO_4)$، وكربونات الكالسيوم $CaCO_3$ ، والمغنزيوم... وذلك بنسب مختلفة. [21]

وتغير هذه الأملاح في درجة الحموضة pH لمحلول التربة، كما تتكون قشرة ملحية على سطح التربة، وتختلف هذه القشرة في تركيبها ومظهرها باختلاف نوع الملح السائد ودرجة رطوبة الأرض ومحتواها من الدبال (المواد العضوية).

تعتبر الشطوط أهم المناطق ذات التربة المالحة في الوادي وتعتبر هذه المناطق مصدرا هاما لملح الطعام الذي يستخرج ويعالج ثم يطرح في الأسواق، كذلك توجد عدة مناطق متفرقة، ذات تربة مالحة لإنخفاضها وإقتراب المياه الجوفية من السطح، مثل الأهواد (الغيطان) التي تأثرت كثيرا بإرتفاع منسوب المياه الجوفية في السنوات الأخيرة، مما أدى إلى تحويل العديد منها إلى أراضي مالحة وأدى ذلك إلى القضاء على عدد كبير من أشجار النخيل. [21]

II-تحديد الخواص الفيزيوكيميائية لمياه السقي لولاية الوادي:

II-1-قياس الحموضة (pH):

هو الدليل الهيدروجيني الذي يعبر عن تركيز شوارد الهيدرونيوم في الماء، ونستعمل في هذه الدراسة جهاز الـpH متر وذلك بعد القيام بضبط الجهاز بواسطة المحاليل الموقية، حيث نقوم بغسل الكترود جهاز الـpH متر بالماء المقطر ثم نجففه بالقطن الخاص ونغمسه في المحلول الموقي ذو pH=4.01 ثم نضبط الجهاز بهذا الـ pH ثم نقوم بغسل الإلكترود بالماء المقطر و نجففه بالقطن الخاص، ونغمسه عند pH=7

وكذلك نفس العملية عند pH=10.01 و نكون عندها قد قمنا بتهيئة الجهاز لقراءة الـ pH وبعدها نضع الإلكترود في بيشر يحوي الماء المراد تحليله فيعطينا النتيجة المباشرة.[25]

II-2-قياس الناقلية:

وتعتمد على قياس تركيز الأنيونات والكاتيونات في الماء ووحدتها ms/cm.

طريقة العمل:

نقوم بضبط جهاز قياس الناقلية بواسطة محلول محضر ذو ناقليه كهربائية cond=1000/cm ثم نغسل إلكترود الجهاز بالماء المقطر ونجففه بالقطن الخاص، ونغمسه في بيشر يحوي الماء المراد تحليله وبعدها نضغط على الزر cond ثم نضغط على الزر Read فيعطينا النتيجة المباشرة. [25]

II-3-قياس الأملاح الذائبة TDS:

هي مجموع الأملاح المنحلة أو الذائبة في الماء وحدتها معال.

طريقة العمل:

تم قياسها من علاقة الناقلية التالية:

$$TDS(mg/l)=CON(\mu s/cm) \times 0.64$$ [25]

II-4-قياس تركيز الكالسيوم Ca^{++} :

الأدوات والمحاليل المستعملة:

إرلن، محلولNaOH ، كاشف HSN، EDTA(10مليمولال)، سحاحة، ماصة .

طريقة العمل:

نأخذ 5ml من ماء العينة ونمدده بالماء المقطر إلى 50 ml، نضيف له 2ملNaOH وحوالي 0.2 غ من HSN، ثم نعايره بواسطة EDTA إلى غاية ظهور اللون الأزرق أي نهاية المعايرة.

الحسابات: تركيز الكالسيوم المخفف.

$$[Ca^{2+}]\text{المخفف}\left(\frac{mmol}{l}\right)=\frac{\mathbf{1000}.(\boldsymbol{V_1}.\boldsymbol{C})_{\boldsymbol{EDTA}}}{\boldsymbol{V_{EAU}}}$$

تركيز الكالسيوم الحقيقي:

$$[Ca^{2+}]\text{الحقيقي}\left(\frac{mmol}{l}\right) x\ \mathrm{V} = [Ca^{2+}]\text{المخفف}\left(\frac{mmol}{l}\right) xV'$$

V:حجم العينة الأصلي.

V':حجم العينة بعد التمديد. [25]

II-5-القساوة TH:

الهدف: تحديد تركيز الكالسيوم والمغنزيوم في الماء.

الأدوات والمحاليل المستعملة:

سحاحة، أرلن، ماصة، EDTA، NET أسود الأيركروم، محلول موقي ذو pH=10.

نضع في بيشر 50ml (5ml ماء العينة ويمدد بالماء المقطر إلى غاية 50ml) ونضيف إليه 4ml محلول موقي ذا pH=10 وثلاثة قطرات من NET، ونعايره بواسطة EDTA تركيزه 0.01 مول/ل إلى غاية ظهور اللون الأزرق أي نهاية المعايرة.

الحساب:

$$TH\left(\frac{mmol}{l}\right) = \frac{\mathbf{1000}.(\boldsymbol{V_2}.\boldsymbol{C})_{\boldsymbol{EDTA}}}{\boldsymbol{V_{EAU}}}$$

- حساب تركيز المغنيزيوم Mg^{++}.

ومن خلال قياسنا للكالسيوم والTH نستنتج تركيز المغنيزيوم.

$$[Mg^{+2}](\frac{mmol}{l}) = (TH - [Ca^{2+}])[25]$$

II-6-قياس القلوية الكلية TAC :

طريقة العمل:

نضع في بيشر 100 ملل من العينة ونضيف له قطرتين من كاشف الهليانتين (برتقالي المثيل) ونعايره بواسطة H_2SO_4 N/50 إلى غاية ظهور اللون الأصفر البرتقالي.

$$TAC\left(\frac{mEq}{l}\right) = \frac{(\boldsymbol{V_E} - \mathbf{0.5})}{\mathbf{5}}$$

V_E: حجم H_2SO_4 المستعمل لمعايرة العينة. [25]

II-7-تحديد TA:

نقوم بقياس درجة pH العينة فان كانت أقل من 8.3 فإن TA=0 وتركيز الكربونات معدوم. [25]

II-8-تحديد تركيز HCO_3^-:

وذلك بالتعويض في العلاقة:

$$[HCO_3^-] = TAC \times 61 [25]$$

II-9-قياس العكارية:

هي مجموع كمية المواد العالقة والمواد العضوية في الماء وتقاس بوضع أنبوبة بها 10 مل من العينة بجهاز العكارية ثم نقوم بتسليط الأشعة الضوئية عليها وحدتها هي NTU. [25]

II-10-قياس البقايا الجافة:

نقوم بقياس المواد الجافة وهذا مؤشر جيد لمعرفة المواد الصلبة والمواد الجافة التي يحتويها الماء وحدتها مغ/ل.

طريقة العمل:

نزن بيشر وهو فارغ بميزان حساس وليكن p_0(g)، ثم نملأه بـ 100 ملل من الماء المراد تحليله ونضعه في فرن تجفيف درجة حرارته 105° م لمدة 24 ساعة ثم نخرج البيشر من الفرن ونتركه يبرد لمدة 10 إلى 15 دقيقة ثم نزنه وليكن p_1(g).

$$R.S\left(\frac{mg}{l}\right) = (p_0 - p_1).1000 [25]$$

II-11-قياس تركيز الكلور Cl^- :

تم تحديد الكلوريد في الماء بطريقة مور (Mohr).

الكلوريدات تعاير في وسط معتدل بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة ($AgNO_3$) وبحضور كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$)، في نهاية المعايرة يظهر اللون الأحمر الآجوري لكرومات الفضة.

طريقة العمل:

نأخذ 50ml من ماء التحليل في إرلينة، ثم نظيف له حوالي 1ml من $K_2Cr_2O_7$.

نسحح محلول نترات الفضة 0.1N قطرة فقطرة حتى تغير اللون إلى الأحمر الآجوري، وليكن Veq حجم محلول نترات الفضة المستعمل(ml).

تعطى علاقة حساب تركيز الكلوريد معبرا عنها بالـ (mg/l).

$$C_{cl}:mol/l = \frac{Ve.Vb}{Vp}$$

Ve: حجم $AgNO_3$المستعمل في المعايرة.

Vb : حجم $AgNO_3$المستعمل في الأبيض.

Vp : حجم عينة الماء المأخوذة

F: الكتلة المولية لكلورير ملغال=35453. [25]

II-12-قياس تركيز النترات NO_3^-:

طريقة العمل:

نأخذ 10mlمن العينة ونضيف لها 3 قطرات NaOH (30%) ونضيف لها 10 ملل من سيليسلات الصوديوم ($C_7H_5NaO_3$). نضع العينة في فرن تجفيف تحت درجة حرارة 88° م لمدة ساعتين فنتحصل على راسب جاف نتركه يبرد قليلا ونضيف إليه 20 ملل من H_2SO_4 ونتركه لمدة 10 دقائق ثم نضيف له 15 ملل من ماء مقطر و15 ملل من طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم ($KNaC_4H_4O_2$) ومن ثم نخضع العينة إلى مطياف الأشعة فوق البنفسجية (uv) تحت طول موجي 420 نانو متر والنتيجة تكون بـ ملغ /ل. [25]

II-13-قياس تركيز الأمونيوم NH_4^+ :

يقاس بمطياف الأشعة فوق البنفسجية (ViS -UV) تحت طول موجة 655 ناتومتر. يتشكل لون أزرق من جراء تفاعل شاردة الأمونيوم مع أيون الساليسيلات ($C_7H_5O_3^-$) والهيبوكلوريت في حضور (nitroprussiate de sodium).

المحاليل:

أ) كاشف 01:

- حمض ديكلوروايزو سينيريك (Acide dichloroisocyanurique).
- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH. 32غ).
- الماء المقطر إلى غاية 1000ملل.

ب) كاشف02 :

- ثلاثي سترات الصوديوم ($Na_3C_6H_5O_7$) 130غ.
- ساليسيلات الصوديوم ($C_7H_5NaO_3$) 130غ.
- الماء المقطر إلى غاية 1000ملل.
- نيتروبيريسيات الصوديوم 0.97غ.

الجهاز: مطياف الأشعة فوق البنفسجية (ViS-UV).

طريقة العمل:

نأخذ 40ml من ماء العينة ونضيف لها 4ml من الكاشف 01 ونضيف لها أيضا 4ml من الكاشف02 ونتركها مدة ساعة إلي غاية تشكل اللون الأزرق. ومن ثم نأخذ 10ml من المحلول النهائي ونضعها في الأنبوب الخاص بالجهاز تحت طول موجة 655 نانومتر وتعطي النتيجة ب mg/l. [25]

II-14-قياس تركيز النيتريت NO_2^-:

يتفاعل النتريت مع السيلفانيلاميد من أجل تشكيل مركب ديازويك diazoique الذي بعد ما يتحد مع N-1 نافتيلايثلانديامين يعطي اللون وردي وبعد ذلك يتم قياسه عند طول موجة 543 نانومتر.

المحاليل:

كاشف مختلط:

- سيلفانيلاميد ($C_6H_8N_2O_2S$) 40غ.

- حمض الفوسفور 100، 0.1 نظامي.

- N- 1- نفتيل ايثلان ديامين 2غ.

- الماء المقطر إلى 1000ملل.

الجهاز: مطياف الأشعة فوق البنفسجية (uv).

طريقة العمل:

نأخذ 50ml من ماء العينة ونضيف لها 1mlمن (الكاشف المختلط) ونتركه لمدة 10 دقائق فيتشكل لون وردي دلالة على وجود النيتريت، ثم نأخذ 10ml من المحلول ونضعها في الأنبوب الخاص بالجهاز تحت طول موجة 543 نانو متر ونسجل النتيجة بـmg/l. [25]

II-15-قياس تركيز الفوسفات PO_4^{-3} :

المبدأ: يتشكل في وسط حمضي معقد من هيبتا موليبيدات الأمنيوم وطرطرات ثنائي الأنتيموان و البوتاسيوم ثم ننتظر إلى غاية ظهور اللون الأزرق حتى نقوم بالقياس تحت طول موجة 880 نانومتر.

المحاليـــــــل:

1) الكاشف المختلط:

أ – هيبتا موليبيدات الأمنيوم 13غ.

- نكمل بالماء المقطر حتى 100ملل.

ب – طرطرات أنتيموان والبوتاسيوم ($SbC_4H_5O_2$)0.35غ.

- نكمل بالماء المقطر حتى100ملل.

ج – حمض الكبريت المركز 150ملل.

– نكمل بالماء المقطر حتى 150ملل.

نجمع في بيشر أ + ب + ج ونكمل بالماء المقطر حتى 500ملل.

–10 ملل حمض أسكوربيك $(C_6H_8O_6)$ 10 %.

طريقة العمل:

نأخذ 40ml من الماء المقطر 1ml من حمض أسكوربيك 0.1 M +2ml من الكاشف المختلط وننتظره 10 دقائق إلى غاية ظهور اللون الأزرق ثم نقوم بالقراءة عند طول موجة 880 نانومتر والنتيجة تعطي بـmg/l. [25]

III– طريقة أخذ عينات الماء:

بعد حفر التربة في المنطقة الزراعية المدروسة بعمق 50–70 سم. تم وضع 4 حفاظات بلاستيكية محكمة الإغلاق مغطاة بطبقة من القطن وتم ثقب الحافظات ثقب صغيرة في عدة أماكن لدخول الماء وتجنب دخول مواد أخرى مع عينات الماء، وتم مراعاة مسافة بين كل حفاظة وأخرى حوالي 40 مترا.

–بعد مرور حوالي أسبوعين أخذنا عينات الماء.

وثيقة 07: صورة للمنطقة التي أخذت منها العينات (بلدية ورماس).

–وضعت عينات الماء في قارورات زجاجية مغلفة بورق الألومنيوم وحفظت في درجة حرارة حوالي 4°C إلى غاية إستخلاص المبيدات منها وتحليها بواسطة CG/MS.

IV- الإستخلاص:

تتم عملية تحليل المبيدات بإستعمال CG/MS، هذا التحليل لا يتم إجراءه مباشرة، يتطلب أولا تحويل المبيدات إلى وسط يتناسب مع التحليل الكروماتوغرافي الغازي (وسط عضوي بدل الوسط المائي).

-ولنزع المبيدات من الماء نستعمل طريقة الإستخلاص سائل-سائل وهي طريقة جد فعالة لنقل المبيدات من الطور المائي إلى الطور العضوي.

-تم إختيار دي كلور ميثان كمذيب لعملية الإستخلاص (CH_2Cl_2)لكونه مذيب كيمائي جيد لمختلف المركبات العضوية. أي بإمكانه نزع مجموعة كبيرة من المواد في المبيدات التي لها قطبية مختلقة وأيضا المبيدات الأكثر ذوبانا في الماء وهو قابل للتبخر بشكل جيد.[66،67]

طريقة العمل:

-نأخذ 300 مل من العينة وضعناها في أنبوبة الفصل، ونضيف لها 300 مل من دي كلورو ميثان ونقوم بعملية الرج لمدة 20 إلى 25 دقيقة. نكرر هذه العملية 3 مرات للحصول على نتيجة فصل جيدة.

-نكرر هذه العملية مع العينات الثلاثة الأخرى.

-نأخذ في كل مرة الجزء العضوي ثم نقوم بتبخير المذيب بواسطة جهاز التبخير الدوراني.

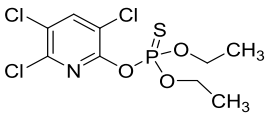
-نغسل البالون الزجاجي لجهاز التبخير الدوراني بواسطة كمية صغيرة من الهكسان ثم نقوم بحقن العينات في CG/MS .

V-إختيار المبيد المستهدف:

أخذت العينات في فصل الربيع وهو التوقيت الذي يوافق فيه معالجة المناطق الزراعية بمبيدات الأعشاب أولا ثم الحشرات ثم الفطريات[68]. وهذا أحد الأسباب التي الأولى جعلتنا نقوم بإستهداف المبيد الحشري الكلوربيريفوس نظرا للمعالجة به في هذا التوقيت، الذي يتناسب مع بدء الجزء العملي. وثانيا لتوفره في بنك معطيات جهاز CG/MS المحلل به.

التعريف بمبيد الكلوربيريفوس Chlorpyrifos:

جدول 07: الخصاص الفيزيائية والكيميائية لمبيد الكلوربيريفوس[26]

إسم المبيد (التسمية الشائعة)	صيغته الكيميائية المجملة	صيغته الكيميائية المفصلة	تصنيفه الكيميائي	تسميته النظامية حسب IUPC
Chlorpyrifos	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$		مبيد حشري عضوي فوسفوري	*O*,*O*–diethyl *O*–3,5,6–trichloropyridin–2–yl phosphorothioate
كتلته الجزيئية g/mol	**حالته الفيزيائية**	**ذوبان في الماء mg/l (25°c)**	**ضغط البخار Pa**	**ثابت هنري /mol Pa.m^3**
350.59	صلب عديم اللون	2	2.5 x 10^{-3}	1.75

VI- الكروماتوغرافيا الغازية CPG :

-تستعمل في تحليل المركبات الغازية المستقرة حراريا أو تلك التي يمكنها أن تتبخر بالتسخين دون أن تتخرب أو تتفكك، والتي تكون غير قطبية أو متوسطة القطبية.[72-73-74]

-تم تبني الـ CPG منذ الستينات لتحليل مختلف المبيدات وهذا راجع لكونها جد حساسة وجد إنتقائية.

-تطور عمودها ساهم بقوة في الزيادة المعتبرة لقدرة الفصل.

-الفصل فيها يعتمد على توزيع المزيج بين الطور الغازي المتحرك والطور الثابت.

-توضع العينة في غرفة تدعى المحقنة، ويعطى للعينة حرارة مناسبة لكي تنتقل داخل العمود.

-عندما تنتقل العينة داخل العمود تفصل كل مكونات المزيج حسب توزيعها على الطور الثابت.

- كلما كان التجاذب أكثر بين المكون والطور الثابت كانت خروجه من العمود متأخرا.[23]

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

I-نتائج التحليل الفيزيوكيميائي لعينات الماء:

I-1-الحرارة:

الحرارة عامل يحدد باقي العوامل الفيزيوكيميائية للماء. حيث عندما تتراوح هذه الاخيرة بين 13°C و 20°C فإن تركيز الأكسجين ينخفض بسبة 13% . درجات الحرارة المنخفضة تثبط تحللها الذاتي لأن تفاعلات الأكسدة تكون بطيئة، وبالعكس كلما كانت درجة الحرارة عالية كانت هذه التفاعلات أسرع.[76]

I-2- درجة الحموضة (pH):

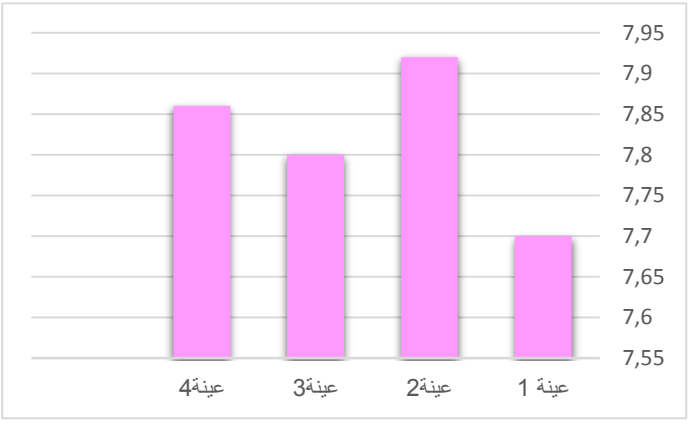
وهو عامل يحدد درجة الحموضة أو القاعدية للوسط المائي، ويميز العديد من التوازنات الفيزيائية والكيميائية ويعتمد على عوامل كثيرة أهمها مصدر الماء.

الكائنات الحية النباتية والحيوانية حساسة جدا للتغيرات المفاجئة له حيث إذا كانت قيمته بين 6 و9، فإن هذه الكائنات تنمو بشكل طبيعي. كما يؤثر الـ pH على التوازن الشاردي لمواد أخرى برفع أو نقصان السمية.[76-77]

الجدول التالي يوضح قيم الـ pH وقيم درجة الحرارة الموافقة لها:

جدول 08: يوضح تغيرات الـ pH والحرارة لعينات الماء

تاريخ أخذ العينة	المتغير	العينة 1	العينة 2	العينة 3	العينة 4	متوسط القيمة
20.03.2017	pH	7.70	7.92	7.80	7.86	7.82
	T(°C)	19	18.9	18.8	18.6	18.8

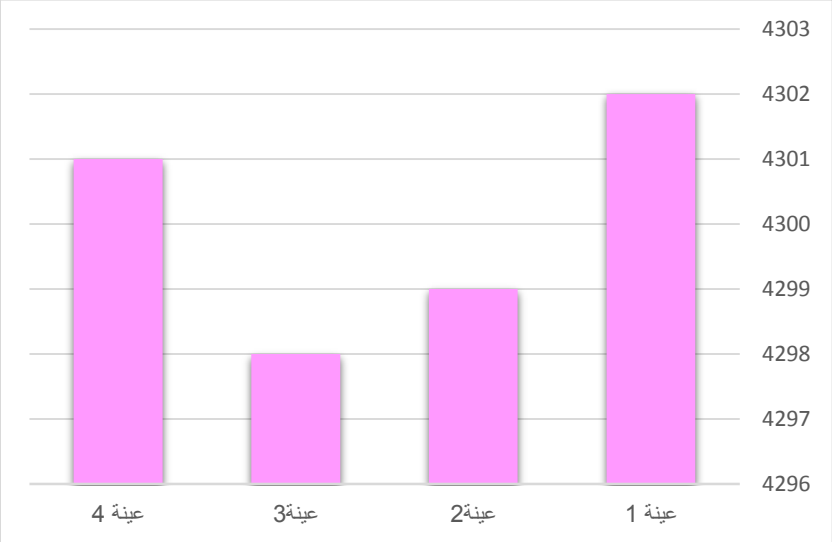


وثيقة 08: مخطط يوضح تغير قيم الـpH لعينات الماء

I-3- الناقلية:

جدول 09: قيم الناقلية لعينات الماء.

تاريخ أخذ العينة	المتغير	العينة 1	العينة 2	العينة 3	العينة 4	متوسط القيمة
20.03.2017	الناقلية µs	4302	4299	4298	4301	4300

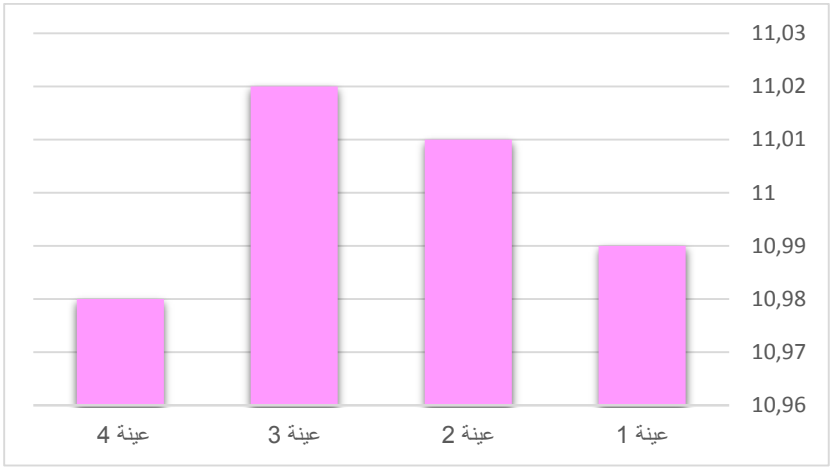


وثيقة 09: مخطط يوضح قيم الناقيلة لعينات الماء

I-4- العكارية:

جدول 10: قيم العكارية لعينات الماء

تاريخ أخذ العينة	المتغير	العينة 1	العينة 2	العينة 3	العينة 4	متوسط القيمة
20.03.2017	العكارية NUT	10.99	11.01	11.02	10.98	11

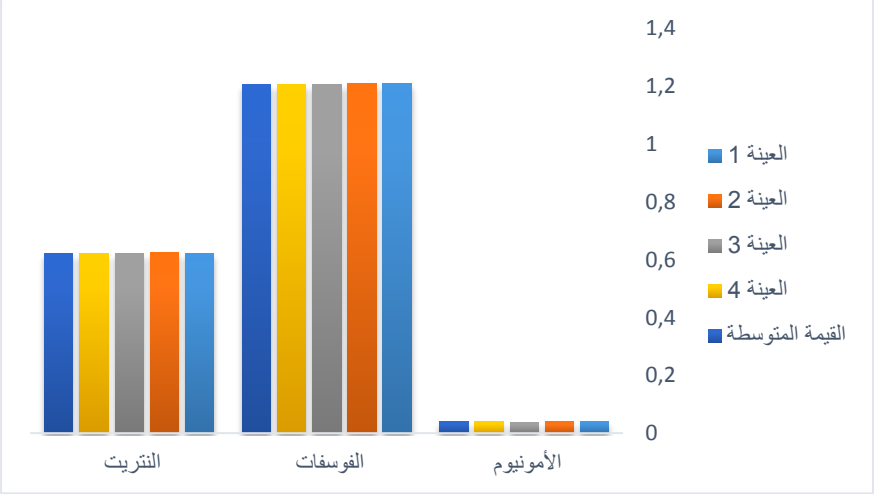


وثيقة 10: مخطط يوضح قيم العكارية لعينات الماء

I-5- تراكيز عناصر بعض مكونات الماء:

جدول11: قيم بعض الشوارد الموجودة فلماء

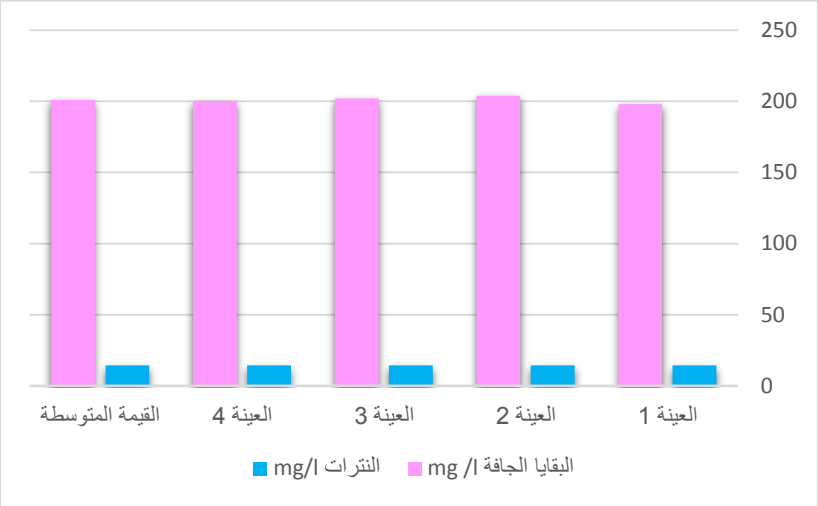
الخاصية	العينة 1	العينة 2	العينة 3	العينة 4	القيمة المتوسطة
الأمونيوم NH_4^+ mg/l	0.041	0.039	0.037	0.039	0.039
الفوسفات PO_3^{4-} mg/l	1.209	1.208	1.205	1.206	1.207
النتريت NO_2^- mg/l	0.622	0.624	0.623	0.623	0.623



وثيقة 11: مخطط قيم بعض الشوارد الموجودة في الماء

جدول 12: قيم بعض مكونات العينات.

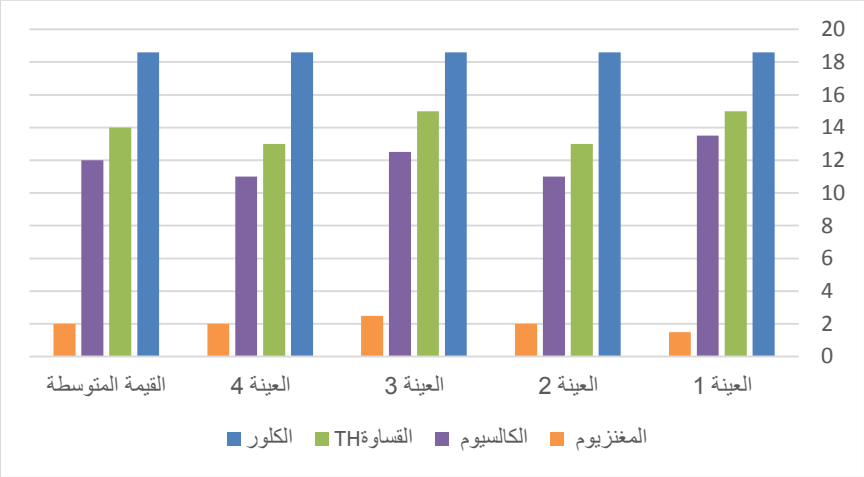
الخاصية	العينة 1	العينة 2	العينة 3	العينة 4	القيمة المتوسطة
النترات NO_3^- mg/l	14.43	14.45	14.42	14.43	14.43
البقايا الجافة mg /l	198	204	202	200	201



وثيقة 12: مخطط لبعض مكونات العينات.

جدول 13: بعض مكونات العينات.

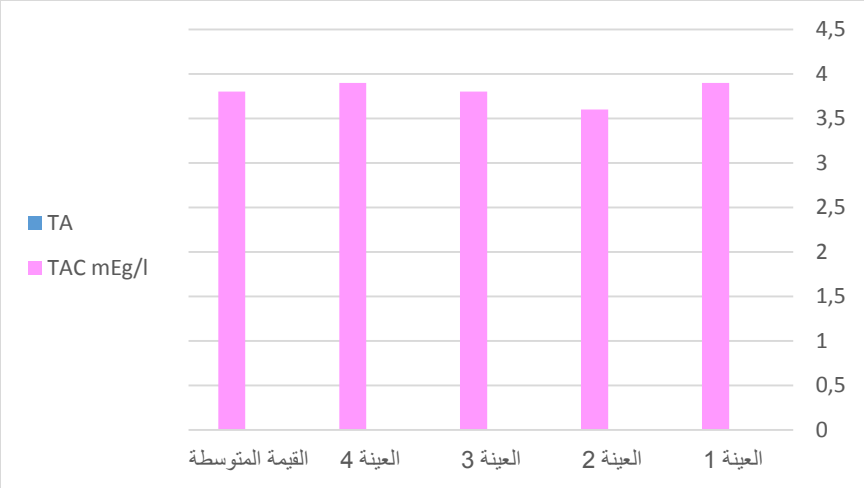
الخاصية	العينة 1	العينة 2	العينة 3	العينة 4	القيمة المتوسطة
الكلور Cl^- mmol/l	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6
القساوة TH mmol/l	15	13	15	13	14
الكالسيوم Ca^{2+} mmol/l	13.5	11	12.5	11	12
المغنزيوم Mg^{2+} mmol/l	1.5	2	2.5	2	2



وثيقة 13: مخطط بعض مكونات العينات.

جدول 14: قيم عيار القلوية.

الخاصية	العينة 1	العينة 2	العينة 3	العينة 4	القيمة المتوسطة
TA	0	0	0	0	0
mEg/l TAC	3.9	3.6	3.8	3.9	3.8



وثيقة 14: مخطط عيار القلوية.

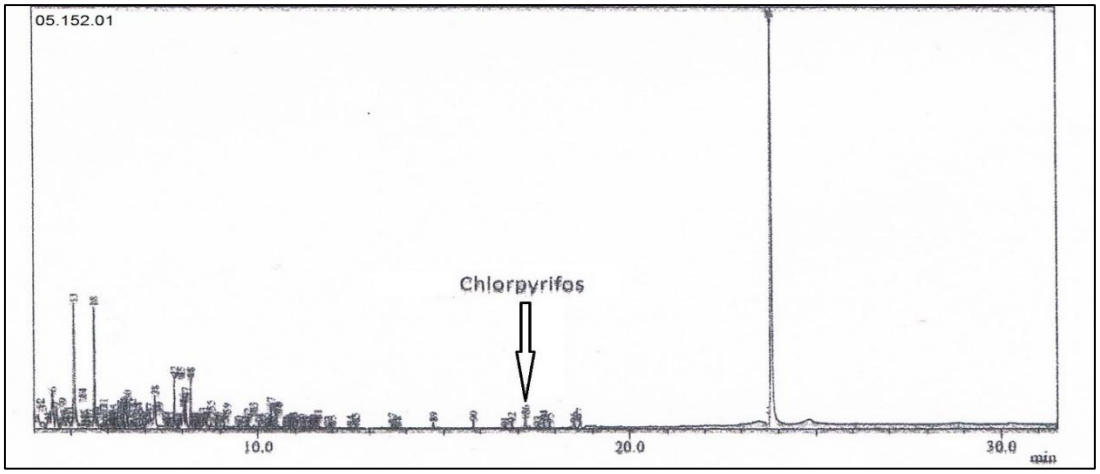
II- نتائج التحليل النوعي لمبيد كلوربيريفوس في عينات الماء:

بعد تحليل عينات الماء الأربعة بواسطة CG/MS وجد أن العينة الأولى فقط تحتوي على هذا المبيد. وذلك من خلال مقارنة زمن مكوثها مع زمن مكوث العينة المرجعية لمبيد الكلوربيريفوس الموجود في بنك المعلومات للجهاز، أما باقي العينات لم يتم تسجيل أي أثر لهذا المبيد.

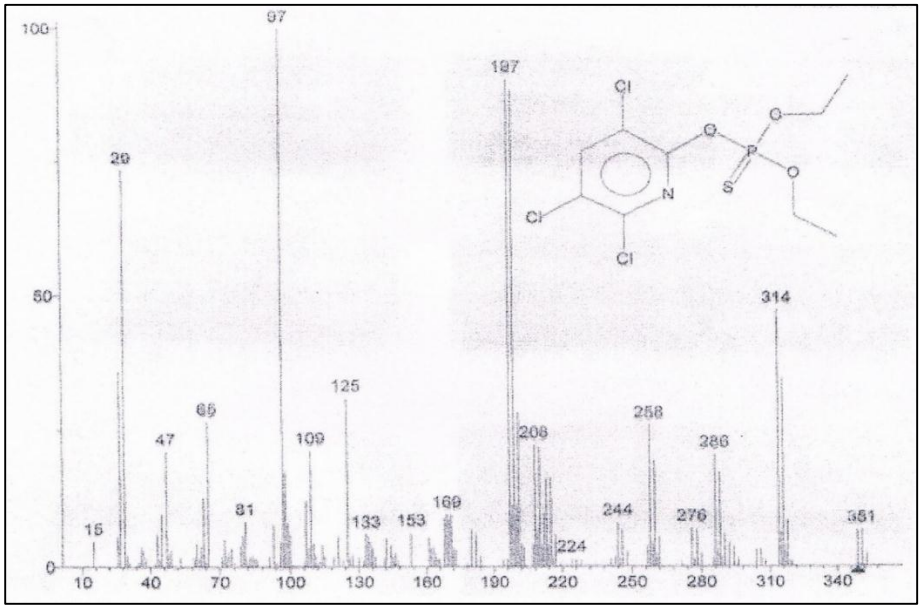
الجدول التالي يوضح زمن إحتباس الكلوربيريفوس في العينة الأولى والذي يوافق القمة 86 في الوثيقة(1)، كما سجلت مساحة هذه الأخيرة من قبل الجهاز. وأيضا القمة الأساسية في طيف الكتلة التي تؤكد تواجد هذا المبيد في العينة كما هو موضح في الوثيقة (2).

جدول 15: يوضح زمن إحتباس والقمة الأساسية للعينة الأولى.

رقم القمة	القمة الأساسية(m/z)	زمن الإحتباس (min)	إسم المركب
86	197	16,97	Chlorpyrifos

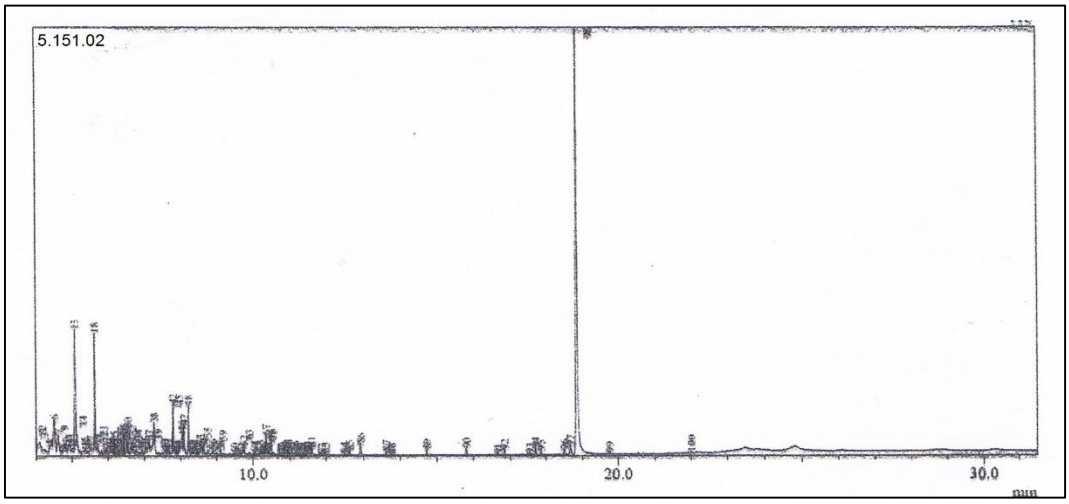


وثيقة 15: كروماتوغرام العينة الأولى بواسطة CG/MS.

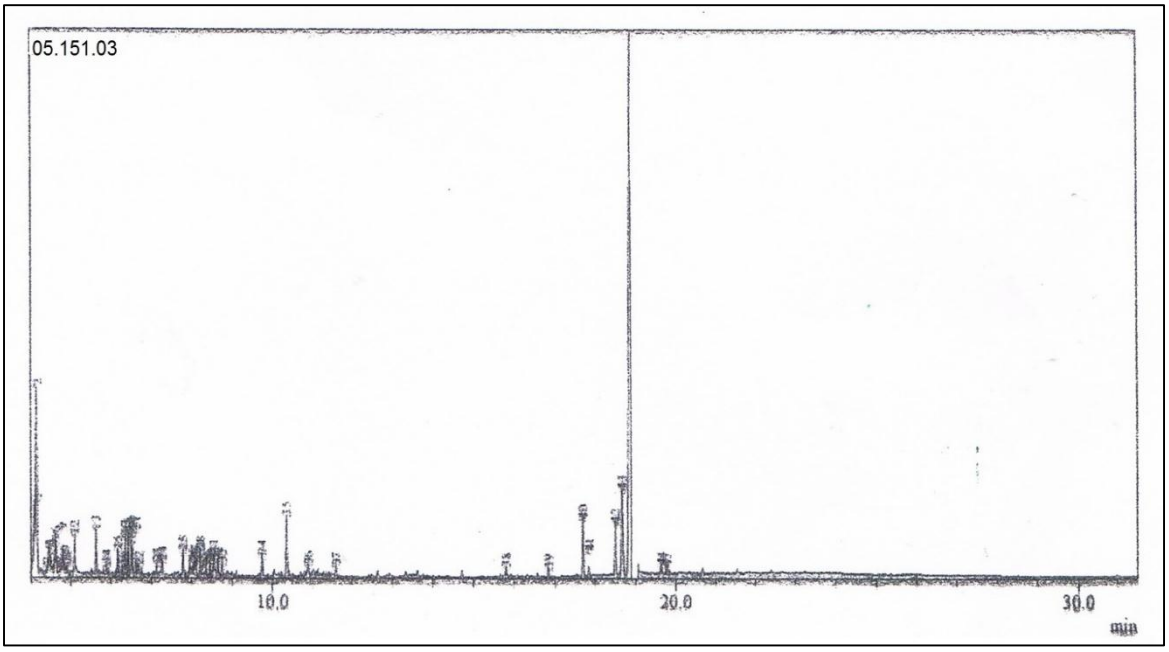


وثيقة 16: طيف الكتلة لمبيد الكلوربيريفوس.

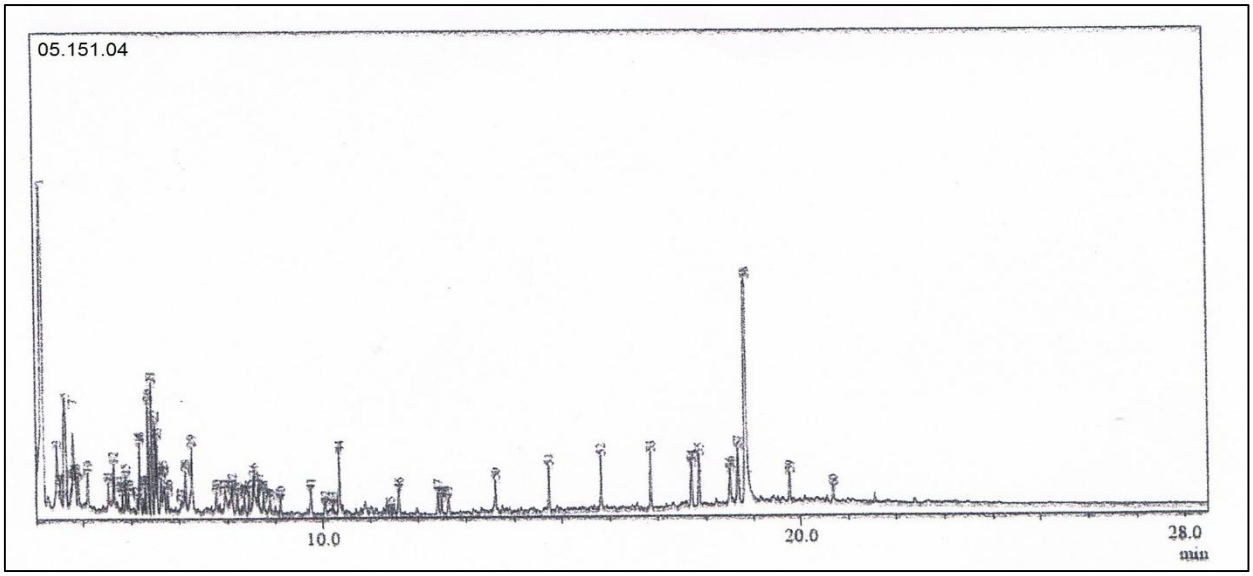
أما العينات الثلاث الأخرى التي لم يسجل فيها تواجد للمبيد، تعطى كروماتوغراماتها على التوالي:



وثيقة 17: كروماتوغرام العينة الثانية بواسطة CG/MS.



وثيقة 18: كروماتوغرام العينة الثالثة بواسطة CG/MS.



وثيقة 19: كروماتوغرام العينة الرابعة بواسطة CG/MS.

العينات الثلاث الأخيرة للماء لم يلاحظ وجود أي أثر لهذا المبيد فيها. عدة أسباب يمكن لها أن تفسر عدم الكشف على المبيد في هذه العينات:

-هو أن المبيد لم يستعمل أو استعمل بكميات قليلة في هذه المنطقة.

-بسبب الخواص الفيزيوكيميائية للمبيد التي تجعلها تبقى مدة قصيرة في أماكنها ثم تنتشر فالجو. فالمبيدات يمكنها أن تكون طيارة جدا.

-نتائج عدة أعمال تبين أن مياه الأمطار تقوم بغسل المبيدات.[48] وقد أخذت العينات في 20 مارس حيث لم تنزل الأمطار بعد استعمال المبيدات ولهذا لم تغسل هذه المبيدات ولم تنتقل إلى مناطق المياه التي أخذنا منها العينات. حيث أن نسبة تساقط الأمطار وغزارتها وتوزيعها الزمني هي العوامل التي تتحكم في تنقل المبيدات إلى المناطق المدروسة.

ومن هنا فإن الفرضية التي نقترحها لعدم وجود المبيد في عينات الماء هو عدم نزول الأمطار في هذه الفترة وبالتالي عدم حدوث غسل للمبيدات وانتقالها نحو المناطق المدروسة.[48]

-هذا لا يضمن أن هذه العينات خالية من هذا المبيد، وقد يعود ذلك لتقنيات الاستخلاص والتحليل المتبعة لأنه من الصعب في هذا النوع من التحليل أخذ بعين الإعتبار الشروط المثلى للاستخلاص.

-الظروف المناخية التي كانت قبل أخذ العينات. حيث أن هذه الظروف قد إعتبرها أكثر الباحثين من الأسباب التي تتدخل في تنقل المبيدات نحو المياه السطحية ثم نحو التربة بالترسيب.[48] نأخذ كمثال على ذلك الرياح.

-قد يعود عدم وجود هذه العينات فالماء لإنحلالها في الماء وإمتصاصها من طرف النبات وهذا ما يفسر وجود المبيدات في ثمار وجميع أعضاء النباتات في دراسات أخرى.

-المبيد المتواجد على التربة عموما إما أنه ينتقل على السطح أو ينتشر فالهواء أو تتم إذابته بالماء في التربة. يوجد الكثير من العوامل المتحكمة في حركته وتحوله لأعماق التربة، أين تتغير العوامل المناخية، والتربة تعرف على أنها وسط معقد يحتوي على مميزات فيزيائية، كيميائية وبيولوجية تتفاعل مع المناخ، فتعمل على التحكم في تواجد المبيد وحركته في طبقات التربة. توجد العديد من العمليات التي تأتي من إلتقاء المبيدات مع التربة وهي الأكثر تأثير على توفرها ونعني هنا ظواهر الإستبقاء والتحلل.

إن البنية الفيزيائية للتربة تكون تبعا لحجم حبيباتها، وحسب المكونات المعدنية والعضوية، وأيضا حسب الفراغات ذات المقاسات المتغيرة والتي تتحكم أيضا في حركة المبيد.[4] هذه المسامات تمتلأ بماء السقي أو الأمطار، فالمناطق ذات المسامات الجافة يتحرك فيها الماء بحرية و المناطق ذات المسامات الدقيقة تكون متكونة من فراغات داخلية عضوية أين تكون حركة الماء بطيئة.[1] ومن هنا تتوضح عدة فرضيات تفسر عدم تواجد المبيد في العينات الثلاث:

أولا: بإعتبار تربة ولاية الوادي تربة ملحية هذي الخاصية لاتسمح بنفاذ المبيدات إلى مناطق أخذ العينات.

ثانيا: أو نفاذها عبر المناطق الخالية من الأملاح وإنتقالها للمياه الجوفية قبل أخذ العينات.

- مبيد الكلوربيريفوس قليل الذوبان فالماء وكبير الإدمصاص مع التربة وهذا يجعل إحتمال نفاذه من التربة قليل.

III- نتائج التحليل الكمي لمبيد كلوربيريفوس في عينات الماء:

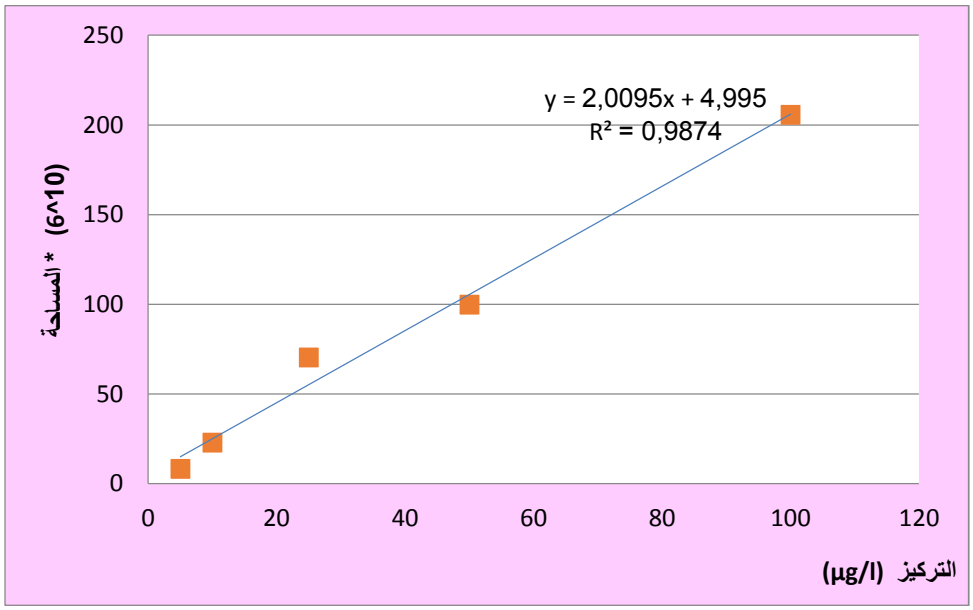
لقياس كمية المبيد (تركيزه) المسجل في العينة الأولى قمنا بتحضير محلول أم لمبيد الكلوربيريفوس بنقاوة كبيرة 99.99% وبتركيز 100 ميكرو غرام/ل. ثم قمنا بتخفيف هذا التركيز إلى عدت قيم أخرى على التوالي :50، 25،10، 5.

ثم تم حقن هذه العينات في CG/MS ومن ثم سجلت قيم المساحة الموافقة لكل تركيز المتحصل عليه من طرف الجهاز. الجدول التالي يوضح مختلف التراكيز والمساحة الموافقة لكل قيمة:

جدول 16: قيم تراكيز الكلوربيريفوس والمساحات الموافقة لها.

التركيز (µg/l)	5	10	25	50	100
المساحة	8.3309	22.8194	70.2849	99.7274	205.6124

تم رسم المنحنى البياني للمساحة بدلالة التركيز كما هو مبين في الشكل التالي:



وثيقة 20: منحنى مساحة مبيد الكلوربيريفوس بدلالة التركيز.

البيان عبارة عن خط مستقيم يمر بأغلب النقاط التجريبية. قيمة معامل الارتباط له (coefficient de correlation) مساوي إلى $R^2 = 0.9874$ وهي نتيجة مقبولة. ومعادلته من الشكل:

$$y = 2.0095x + 4.995$$

ومما سبق لدينا قيمة مساحة قمة الكلوربيريفوس للعينة 1 مساوية لـ 5,625826، بتعويض هذه القيمة في المعادلة السابقة وجد أن:

$$X = \frac{5.625826 - 4.995}{2.0095} = 0.314$$

وهي قيمة تركيز مبيد الكلوربيريفوس في العينة 1. ومنه نلخص نتائج العينة الأولى في الجدول الموالي:

جدول 17: مساحة وتركيز مبيد الكلوربيريفوس في العينة الأولى.

العينة	المبيد المستهدف	مساحة القمة	تركيز المبيد µg/l	القمة الأساسية في طيف الكتلة
01	Chlorpyrifos	5,625826	0,314	197

نتائج التحاليل تبين أن تركيز الكلوربيريفوس في عينة الماء رقم 1 مرتفع جدا (0.314µg/l) بالنسبة للقيم المرجعية للإتحاد الأوربي (0.01µg/l).

ومرتفع أيضا بالنسبة لمنظمة الصحة العالمية (OMS ,1994) التي تقدر ب (0.5µg/l) بالنسبة لمجموع المبيدات، أما تركيز المبيد الواحد منفصل عن الآخر (0.1µg/l).

ونفسر ذلك بعدة فرضيات:

-أن هذه المنطقة تم فيها رش المبيد بكمية كبيرة.

- من خصائص الكلوربيريفوس أنه يتحلل ببطء وأن نصف حياته في التربة هو 35 يوم، ويتحلل ببطء أيضا في المياه (1.4 mg/l) وهذا ما يحد من غسله وهجرته مع المياه.

خـــاتمة

خاتمة

تمكنا من خلال هذا العمل العلمي البسيط من تقييم خطر تلوث مياه السقي بمبيد "الكلوربيريفوس" بعد أن درسنا أربع عينات الماء التي أخذت من منطقة ورماس (الوادي) أو بالأحرى أحد المزارع التي يزاول بها نشاط فلاحي لا بأس به.

حيث تم أخذ العينات بعناية وبطريقة علمية، ثم تم التحليل الفيزيوكيميائي لهذه العينات للتعرف على مختلف مكونات الماء، وكذلك التعرف على بعض العوامل التي تؤثر في الإحتفاظ بالمبيدات.

ثم تم تحضير العينات عن طريق الإستخلاص سائل–سائل، التبخير بواسطة المبخر الدوراني ثم إستعمال المذيب المناسب لأخذ العينة من جديد ودراستها بواسطة CG/MS.

وهو ما مكننا من تكميم مبيد الكلوربيريفوس في العينات المأخوذة، واستنتاج أن هذا الأخير غير موجود بكميات مخيفة.

ومع ذلك وجب الإشارة إلى أن هذه الدراسة تبقى ناقصة من الناحية العلمية وهذا راجع إلى:

- قصر مدة الدراسة، وهو ما جعلنا ننقص عدد العينات وكذلك الدراسة التحليلية للماء.
- عدم توفر الإمكانات اللازمة لإجراء كل التحاليل.
- عدم توفر جهاز CG/MS الذي يمكننا من التأكد من النتائج عدة مرات.

وعليه نقول أن هذا العمل يبقى مقدمة فقط، أو باب لباقي الطلبة والباحثين الذين يريدون تعميق الدراسة أكثر، بل ومن أجل وضع طرق معينة تمكننا من إنقاص كمية المبيدات المتبقية في الماء، أو لما لا إبتكار مواد جديدة تكون لها فعالية أكثر، لكن لا تؤذي بحياة الكائنات الحية.

قائمة

المصادر والمراجع

قائمة المصادر والمراجع

المراجع باللغة العربية

[1]- العوامي ع. و جدوع أ.،(2004)- المبيدات. منشورات عمر المختار، جامعة عمر المختار، الدارالبيضاء، ص: 143-156.

[2]- جبروني خ.،(2009) - سبل الاستخدام الأمثل للمبيدات. ندوة إرشادية، البرنامج الإرشادي للمعمل المركزي للمبيدات، ص: 26.

[3]- المعمار أ .وآخرون.، - (2010) مبيدات الآفات (الجزء العملي). منشورات جامعة دمشق، كلية الهندسة.

الزراعية، ص:13 -15.

[4]- بيومي ع.،(2005) - سمية المبيدات والمعادن. مطابع دار الطباعة والنشر الاسلامية، دار النشر للجامعات، ص: 127-135.

[5]- الزميتي م.،(1997)- تطبيقات المكافحة المتكاملة للآفات الزراعية، دار الفجر للنشر والتوزيع، القاهرة.

[6]- زيدان ع.،(2009)- المبيدات والطاقة : في الإنسان والحيوان والنبات والكائنات الدقيقة . كانزا جروب،القاهرة، ص: 642

[7]- زيدان ع.،(2007) - مبيدات التربة الزراعية. كانزا جروب، القاهرة.

[8]- الحفيظ ع.،(2009)- البيئة حمايتها تلوثها ومخاطرها. دار الصفاء للنشر والتوزيع، ص: 176.

[9]- نسيم م.،(2007)- تلوث الأرض والماء والهواء. منشأة المعارف جلال جزى وشركائه، الإسكندرية، ص: 173.

[10]- المعمار أ. وآخرون.، (2009) - سمية المبيدات واختباراتها (الجزء النظري). منشورات جامعة دمشق، كلية الزراعة، ص: 19-21.

[11]- الهروط م. والفاعوري و.،(2009)- البيئة حمايتها وصيانتها. دار المناهج للنشر والتوزيع، ص:176.

[12]- أحمد ش.،(1998)- الموسوعة العلمية الشاملة. مكتبة لبنان ناشرون، يوسف سليمان خير الله، ص:449 .

[13]- المعمار أ.،(1993)- الأعشاب الضارة ومكافحتها (الجزء العملي). مديرية الكتب والمطبوعات، جامعة دمشق، ص: 303.

[14]- مزاحم د.،(2006)- تأثير بعض المبيدات العشبية على أعشاب البطاطا وإنتاجية المحصول . رسالة تخرج لنيل شهادة الماجستير في الهندسة الزراعية، جامعة تشرين، سوريا، ص: 147.

[15]- زكريا أ. ودعاس ع.،(2010) - أسس المكافحة (الجزء العملي).منشورات جامعة دمشق، كلية الهندسة الزراعية، ص: 185-188.

[16]- المخادمي ع.،(2006)- التلوث البيئي (مخاطر الحاضر وتحديات المستقبل). ديوان المطبوعات الجامعية، ص:52.

[17]- أبو حديد أيمن ، 2014 ، التوصيات المعتمدة لمكافحة الآفات الزراعية ، 296 صفحة .

[18]- مداني معيوف، 2014 ، مكافحة الأعشاب الضارة بحقول الحبوب، عن مديرية المصالح الفلاحية لولاية الأغواط ص6.

[19]- بركات ، 2007 ،ورقة المبيدات ، ورشة عمل الإدارة المتكاملة للآفات القطن بالمشاريع المروية ، قاعة الشهداء ،مشروع الجزيرة .

[20]- علي تاج الدين ، 1987 ، مبيدات الأعشاب و الأدغال (الحشائش) ، دار المعارف ، القاهرة ،الطبعة الثانية ، 307 صفحة .

[21]- حليس يوسف، الموسوعة النباتية لمنطقة سوف،2007، مطبعة الوليد، ص: 15-42.

[22]- مركز البحوث الزراعية ،2009

[23]- مصطفى عبد اللطيف عباسي و عبد السلام حلمي بلال، الكيمياء التحليلية وتطبيقاتها،2006 ، دار الوفاء لدنيا الطباعة والنشر، ص 266-269.

[24]- دحية م.، 2009 - النباتات الطبية في مناطق الجلفة، بوسعادة والمسيلة. دراسة نبات القزاح Pituranthos أنواعه، التركيب الكيميائي والنشاطية البيولوجية للزيوت الطيارة للسيقان. مذكرة لنيل شهادة الدكتوراه، جامعة فرحات عباس سطيف، 142 ص.

[25]- الجزائرية للمياه ولاية الوادي.

[26]- ويكيبيديا.

[27]- ماجد الفهيد، المبيدات الزراعية وطرق تقسيمها، ص 4-54.

[28]- هندي عبد الحميد، المبيدات والطاقة،2009،كانزا جروب، ص 524.

[75]- ديدي س.،(2001)- وادي سوف كنوز من الجزائر. مقومات التنمية بولاية الوادي، ص: 72.

المراجع باللغة الأجنبية:

[29]- Zine N.,(2007) - Etude de l'éfficacité de quelques matiéres actives herbicides contre la Poacées adventices en culture de blé tendre en zone Sub-humide EL Harrache, Alger, 70p.

[30]- Calvet R.,Barriuso E.,Benoit P.,Charnay M.P.,Coquet Y.,Les pesticides dans les sol: conséquences argonomimques et environnementales.Ed.France Agricole.637 p.

[31]- José,L.2008.Analysis of pesticides in food and environmental samples.Ed.United States of America.367p.

[32]- Directive 91/414/CEE du 15/07/91 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques.Journal offciel dela Communauté Européenne n°L230 du19 Aout 1991.

[33]- Multigner L.,Ndong J.R.,Oliva A.,Blanchet P.2008.Polluants environnementaux et cancer de la prostate:données épidémiologiques.Gynécologie Obstétrique et Fertilité 36,pp:848-856

[34]- Vinccent C.,Panneton B.,2000.Estimation des risques environnementaux des pesticides .Ed.France.356 p.

[35]- Banton O.,Bangoy L M.,1997.Hydrogéologie.Multiscience environnementale des eaux souterraines.Presses de L'université du Quebec/Ed.Edicef,Québec.460 p.

[36]- Claude B.,Soazig L.,2003.Niveau de contamination par les pesticides des chaines trophiques des milieux cotiers de la Guadeloupe et recherche de biomarqueurs de génotoxicité.Direction général l'environnement Gvadalop 71p.

[37]- Jean R.,Bernard L.,NicoleM.,2009.L'Analyse .

[38]- Mario V R.luigi C.,Pasquale A.,2002.Determination of organophosphorus pesticide residues in human tissues by capillary gaz Chromatography-negative Chemical ionzation mass spectrometry analys.Journal of Chromatography B,780,pp:431-441.

[39]- Robert L.G.,Eugene F.B.,2004.Moddern practtice of gaz Chromatography.4 th ed.United states of America.103 p.

[40]- Darrient F.,1998.La lute contre les moustiques nuisant vecteurs de maladies.Ed KARTHALA.Paris,France.

[41]- Paris K.,Aris A.,2010.Lieu hypothétique entre L'endométriose et L'accumulation de xénobiotiques associés aux aliments génétiquement modifiés.Gynécologie Obstétrique and Fertilité,38 pp:747-753.

[42]- Zhongzhen L.,YanH.,Jianming X.,Panming H.,Ghulan J.,2008.The ratio of clay content to total organic carbon content is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils. Environmental Pollution.152,pp:163-171.

[43]- Index phytosanitaire,1996.Association de coordination technique Agricole. Ministére de l'agriculture et de l'environnement,Algérie,32e édition.

[44]- El Sebail T.,Lagacherie B.,Soulas G.,Martin L F.,2007,Spatial Variablity of isoproturon mimeralizing activity within an agricultural field:Geoststistical analysis of simple physicochemical and microbiological soil parameters.Environmental Pollution.145,pp:680-690.

[45]- Thabet H.,Brahimi N.,Kouraichi N.,Elghord H.,Amamou M.2009.Intoxication par les pesticides organphosphorés:nouveax concepts. Organophosphorus poisoning:New concepts. Reanimation.18,pp:633-639.

[46]- Boudry I.,Treseos Y.,Vallet V.,Cruz C.,Lallement G.2008.Méthodes et modèles d'étude de l'absorption percutanée des composées organophosphorés.Par thologie Biologie.56, pp:292-299.

[47]-Martinez Vidal J L.,Plaza-Bolanos P.,Roomero-Gonzalez .,A.Garrido Frenich A.,2009.Determination of pesticide transformation products:Areview of extraction and detection methods.Analytical chemistry of Contaminants,Department of Analytical chemistry. University of Almeria Spain.Journal Chromatogrphy A,1216,pp:6767-6788.

[48]- Naryana K.,Prashanthi N.,Nayanatara A.,Ganesh kumar S.,Harish Chandra Kumar H.,Bairy K.L.,Uran D'souza J.A.2006.broad-spectrum organphosphate pesticide O,O-dimethyl O-4-nitrophenly phosphorothioate (methyl parthion) adversly affects the structure and function of male acessory erproductive organs in the rat. Environmental Toxicology and Pharmacology.22,pp:315-324.

[49]- Nicolino F.,Veillerette FF.2007.Pesticides,révélations sur un scandale français.Ed. France. 312p.

[50]- Muller K.,Magesan G N.,Bolan N S.,2007.Acritical erview of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil.Agriculture,Ecosystems and Environment, 120, pp:93-116.

[51]- Radka K.,Martin.,Ondrej D,Josef K.,Katerina H.2010.Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distrbution in regional scale.Journal of Hazardous Materials.

[52]- Lesueur C.,Gartner M.,Mentler A.,Fuerhacker M.2008.Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gaz chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry.Talamta,75, pp:284-293.

[53]- Jérémy D,Laure M.,Enrique B.,2009.Delaued dedradation in soil of f..lair herbicides glyphosate and sulcotrione previously absorbed by plant:Consequences on herbicide fate and risk assessment Chemosphere,77,pp:582-589.

[54]- Antenio L.,Damaso C.,Angel.,David P.,2010.Cumlative and residual effects of deolled two-phase olive mill waste application to soil on diuron sorption,leaching,degradation,and persistence,chemosphere,78,pp:139-146.

[55]- Clément M.,Francoise P.,2003.L'analyse chimique des sols:méthodes choisies.Ed.France.380p.

[56]- Franca Maria B.,Giovanna D A., Laura R.,Aldina V.,Gemma C.,Emanuela T.,2011.Foetal and neonatal exposure to chlorpyrifos :Biochemical and metabolic alteration in the mouse liver at different developmental stages.Toxicology,280,pp:98-108.

[57]- Qin Z.,Xiaoyan S.,Rui G.,Qingzhu Z., Wenxing w.,2010.Mechanism studyon Ohinitiated atmospheric degradation of the organophosphorus pesticide chlorpyrifos.Enviroment Research Institute,Shandong University,Jianan 250100, P R china.Journal of Molecular Structure:THEOCHEM,952 pp:8-15.

[58]- Yuanyuan Z.,Yaxi H.,Fang C.,ZhiyongX.,Jianing Z.,Xiaosong H.,2011.The degradation of chlorpyifos and diazinon in aqueous solution by ultrasonic irradition: Effect of parameters and degradation pathway.Chemosphere,82 pp:1109-1115.

[59]- Dousset S,Thevenot M.,Potv.,Simumek J.,Andreux F.,2007.Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns.Journal of Contaminat Hydrology,94 pp:261-276.

[60]- Larson R.1994.Reaction méchanismes in enveronmenal organic chemintry Lwis publishers,London,England.

[61]- Fabrice M.,2000.Mesure des pesticides dans l'atmosphère.Laboratoire Central de surveillance de la Qualité de l'Air.INERIS.56p.

[62]- Groclaude F.,1999.L'eau Tow II :Usage et polluants.Institut national de la recherche argonomique,Paris,France,201p.

[63]- Aubetot J N.,Barhier J M.,Carpentier A.,Gril JJ.,Guichard L.,Lucas P.,Savary S.,Savini I.,Voltz M.,2005.Pesticide, agriculture et environnement.Réduire l'utilisation des pesticides et limite leurs impacts environnementaux.Rapport d'Expertise scientifique collective.INRA et cemagref.France,pp:64.

[64]- Boutron O,Gouy V.,Touze-Foltz N.,Benoit P..Chovelon J M.,Margoum C.,Geotextile.2009.Geotextile fibres retention properties to prevent surface water nonpoint contamination by pesicides in agricultural areas. Geotextiles and Geotextiles and Geomembranes 27,pp:254-261.

[65]- Achouak E B.,Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires.Thèse de doctorat université de Reims Champagne-Ardenne.217p.

[66]- Hatrik S,Tekel'J.1996.Extraction methodology and chromatography for the determination of residual pesticides.

[67]- Van der HoffR.,van Zoonen P.1999.Trace analysis of pesticides by gas chromatography. National Institute of Public Health and the Environment.Journal of Chromatography A,843:301-322.

[68]- Roula M.,2009.Evaluation du risque de contamination "des légumes"par les pesticides.Memoire de magister.Université de Jijel."laboratoire pharmacologie et phytochimie".

[69]- Scheyer A.,Morville S.,Richert J.,Mirabel P.,Millet M.,2003.Atmospheric trace levels of pesticides in urban area during active treatment period "Pesticide in air,plant,soil and water system,Présentation orale et Proceedings au XII Symposium Pesticides Chemistry,Piacenza(I),04-06 June 2003,pp:811-821.

[70]- ACTA 2000.Sélection:Synthèse des actions secondaires sur les organismes utiles. Association pour la coordination des techniques agricoles, Paris.26p.

[71]- De Rossi C.,Bierl R.,Riefstahl J.,2003.Organic pollutants in precipitation;monitoring of pesticides and polycyclic aromatic

hydrocarbons in the region of Trier (Germany)Physics and Chemistry of the Earth,28,pp:307-314.

[72]- Tranchant J.,2004.Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse 4eme édition.

[73]- Santos F.,Galsarant M.,2002.Trends in Ana.Chem.(21)pp:672-685.

[74]- Lehotay S.,Hajslova J.,2002.Trends in Ana. Chem.(21)pp:686-697.

[76]- Rodier J.,1996.L'analyse de l'eau:eaux naturelles,eaux résiduaires, eaux de mer.6 éme édition.Dunod,paris.

[77]- Clescerl L S.,Greenberg A E.,Eaton A D.,1998.Standard methods for the examination of water and wastewater.20th edition, Published by the American Public Health Association (APHA),The American Water Works Association (A W W A) and the Water environment Federation (W V F),Wasbington.

ملخص:

توجد عدة مصادر لتلوث المياه، ويعتبر استعمال المبيدات الكيميائية أهم هذه المصادر، ويرتكز هذا البحث أساسا على إظهار خطر أحد هذه المبيدات الواسعة الاستعمال في النشاط الفلاحي بمنطقة الوادي تحديدا في بلدية ورماس، أين أخذنا عينات من مياه السقي المستعملة في النشاط الفلاحي في شهر مارس، وقمنا بتحليل فيزيوكيميائي لها بطرق حديثة، ثم قمنا بتحليل وتكميم مبيد "الكلوربيريفوس" بواسطة جهاز الكروماتوغرافيا الغازية مع مطيافية الكتلة باعتبار هذا الجهاز الأكثر حساسية لمثل هذه التحاليل، وهذا بعد أن حضرنا العينة بواسطة استخلاص سائل-سائل.

وقد أظهرت النتائج عدم وجود المبيدات في هذه العينات، بينما ظهر في عينة واحدة وبنسبة عالية نوعا ما.

الكلمات المفتاحية: المبيدات، الكلوربيريفوس، التحليل الكيميائي للماء، الكروماتوغرافيا الغازية-مطيافية الكتلة.

Abstract:

There are several sources of water pollution. The use of chemical pesticides is the most important of these sources. This research is based mainly on showing the risk of one of these widely used pesticides in the agricultural activity in the El - Oued area and then the area of Ourmas where we took samples of irrigation water used in the agricultural activity in March and we conducted a physiochemical analysis in modern ways and then analyzed and quantified the chlorpyrifos pesticide by CG-MS which is the most sensitive method for such analyzes and this after the sample was obtained by liquid-liquid extraction method.

The results showed the absence of these pesticides in 3 samples, while the remaining sample showed a fairly high percentage.

Keywords: Pesticides, chlorpyrifos, chemical analyzes of water, CG-MS, spectrophotometry.