الجمهورية الجزائرية الديموقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
المركز الجامعي عبد الحق بن حمودة
معهد علوم الطبيعة و الحياة

02/02
CQ 20/02

مذكرة

شهادة الدراسات الجامعية التطبيقية

تخصص : مراقبة الجودة و التحاليل

الموضوع

بحث و تقدير بقايا المبيدات في القمح المستورد

من إعداد الطالبات :

- قندولي سكينة
- برباس الزهراء
- حيرش ثلجة

تحت إشراف الأستاذ :

بوالجدري محمد

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
المكتبة
المركز الجامعي
مكتبة الساحة
المركز الجامعي عبد الحق بن حمودة
كلية علوم الطبيعة و الحياة

دفعة 2002

بسم الله الرحمن الرحيم

باسم الله الرحمن الرحيم

تشكرات

قال الله تعالى :"قل ربي أدخلني مدخل صدق وأخرجني مخرج صدق واجعلني من لدنك سلطانا نصيرا"صدق الله العظيم

بداية نحمد الله حمدا كثيرا ونستعين به الذي ألهمنا الصبر والمثابرة لتحقيق هذا العمل المتواضع وبعد :

نتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ المشرف بوالجدري محمد وإلى كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذه المذكرة ونخص بالذكر:

رئيس مكتب وقاية النباتات لمديرية الفلاحة لولاية جيجل السيد"بطيطاش" ومساعديه الياس وعبد الحليم .

رئيس مفتشية الحدود للتحقيقات الاقتصادية وقمع الغش بميناء جن جن الأستاذ بريهموش محمد.

كما لا يفوتنا أن نتقدم بتحية شكر وتقدير إلى الأستاذة دشمي فادية والآنسة بوجعران اسمهان على توجيهاتهما القيمة التي قدمتاها لنا طوال فترة إنجاز عملنا.

دون أن ننسى الأخ الكريم مسعود ونهاد بقاعة الإعلام الآلي .

سكينة.الزهراء.ثلجه

الإهـــــداء

الحمد لله الذي جعل الشمس ضياء والقمر نورا والصلاة والسلام على من أرسل بالحق بشيرا ونذيرا وعلى آله وصحبه والتابعين وتابعيهم ومن اهتدى بهديهم إلى يوم الدين.

إلى من قال الله في شأنهما:"وقضى ربك ألا تعبدوا إلا إياه وبالوالدين إحسانا " إلى أمي وأبي الكريمين إلى كل اخوتي كل باسمه إلى زملائي وزميلاتي وإلى كل أساتذة معهد البيولوجيا إلى كل من يحملني في قلبه أهدي عملي هذا

الزهراء

إلى منبع الحنان والحب إلى والدي العزيزين إلى كل اخوتي وإلى كل زميلاتي وزملائي وإلى أساتذة معهد البيولوجيا أهدي عملي هذا

ثلجه

إلى الوالدين الكريمين وإلى كل أفراد أسرتي الكريمة إلى كل زملائي وزميلاتي وإلى أساتذة معهد البيولوجيا أهدي هذا العمل المتواضع

سكينة

المحتويات الصفحة

مقدمة 01

الفصل الأول

I-لمحة تاريخية 02
II-عموميات حول المبيدات 02
1-تعريف المبيدات..... 02
2-تصنيف المبيدات 02
2-1 حسب الآفة التي تؤثر عليها..... 03
2-1-1 مبيدات الحشرات..... 03
2_1_2مبيدات الحشائش..... 04
2-1-3 مبيدات البكتيريا..... 04
2-1-4 مبيدات القوارض..... 04
2-1-5 مبيدات الفطريات..... 04
2-1-6 مبيدات الديدان..... 04
2-1-7 مبيدات الرخويات 04
2-1-8 مبيدات القراديات 04
2-1-9 مبيدات الغربان..... 04
2-2 حسب الطبيعة الكيميائية 04
2-2-1 مبيدات عضوية هالوجينية 04
2-2-2 مبيدات عضوية فسفورية 05
2-2-3 مبيدات الكربمات 06
2_3 تقسيم OMS 07
3- خصائص المبيدات 07
3-1 الخصائص الفيزيوكيميائية 07
3-2 الانتشار في الوسط الجوي 07
3-3 بقاء المبيدات في المحيط 08
3-4 انتقال المبيدات عبر السلاسل الغذائية 08
4- مصير وسلوك المبيدات 08
4-1 مصير المبيدات العضوية 08
5- سمية المبيدات 09
5-1 التسمم الحاد 09
5-2 التسمم المزمن 09

الفصل الثاني

III – بقايا المبيدات 11
III -1 تعريف بقايا المبيدات 11
III – 2 طرق تقدير البقايا 11
1- الاستخلاص 11
2- التنقية 11
3- تقدير المبيدات في المستخلصات المنقاة 11

الجزء التطبيقي

1_ الوسائل وطريقة العمل 13
1-1 الوسائل 13
أ – الفوسفين 13
أ-1 خصائص الفوسفين 13
أ-2 سمية الفوسفين 13
أ-3 مستحضرات الحصول على غاز الفوسفين 14
أ-4 الجرعات المسموح بها وفترات التعريض الفعالة 15
ب- وسائل أخرى 17
1-2 طريقة العمل 18
1-2-1 اقتطاع العينات 18
1_2_2 تحضير العينات للتحليل 20
1-2-3 الكروماتوغرافيا الغازية 23
1- التعريف..... 23
2- المبدأ..... 23
3- مكونات الجهاز وشروط العمل 23
2- النتائج 27
3- المناقشة 29
الخلاصة 32
الفصل الملحق
المراجع

مقدمة

عرفت الصفقات التجارية الخاصة بالحبوب حاليا أهمية اقتصادية كبيرة على الصعيد العالمي. هذه المادة الغذائية ذات الأصل النباتي تحفظ و تخزن لعدة شهور في مطامر أو مخازن مختلفة الأحجام أين يمكنها أن تكون عرضة لهجمات مختلف المتلفات أو الآفات الحشرية التي تنتمي إلى عائلات مختلفة (ثنائيات الأجنحة، غمديات الأجنحة وحرشفيات الأجنحة ....) .

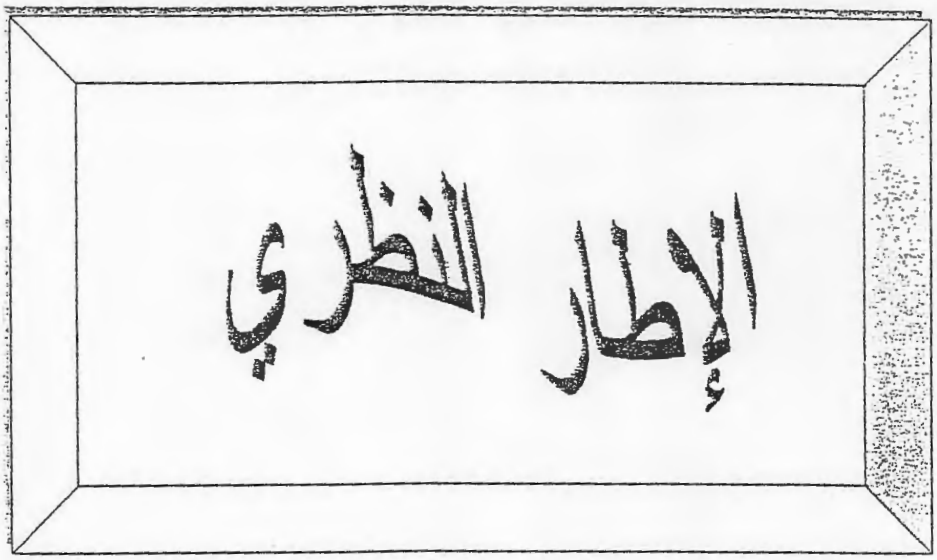
و لهذا اصبح من الضروري أن تعامل وتعالج هذه الحبوب بكل أنواعها (القمح اللين ، القمح الصلب الشعير، الذرة) بمواد خاصة لحمايتها و ذلك قبل وضعها في أماكن التخزين أو قبل شحنها في سفن الاستراد.

هذه المواد هي المبيدات التي قد تكون مبيدات عضوية فسفورية ،مبيدات عضوية كلورية أو مبيدات الكريمات ....والتي قد تستعمل أيضا في صورتها السائلة أو الغازية .

أن تواجد المبيدات في المواد الغذائية يمثل خطرا على صحة المستهلك من خلال التأثير السمي لها . والذي قد يظهر مباشرة بعد امتصاص جرعات معتبرة من هذه المواد الكيميائية تحت ما يعرف بالتسمم الحاد أو بعد التعرض لجرعات قليلة لكن متكررة من هذه المواد من خلال الأغذية و هذا ما يؤدي إلى ما يعرف بالتسمم المزمن .

و نظرا لأهمية و خطورة هذه المركبات في آن واحد ارتأينا أن يكون موضوع بحثنا لنهاية الدراسة حول تقدير بقايا مبيد الفوسفين الذي غالبا ما يستعمل على شكل غاز في مكافحة خاصة آفات الحبوب المخزونة . حيث خصصنا عملنا لدراسة مخلفاته في حبوب القمح اللين المستورد عبر ميناء جن جن و ينقسم هذا العمل إلى جزئـــيـــن :

الجزء الأول و هو الجزء النظري و الجزء الثاني و هو الجزء التطبيقي الذي خصص لتقدير مخلفات هذا المبيد في عينات القمح اللين المقتطعة .


الإطار النظري

I- لمحة تاريخية:Historique

يمكـــن القول أن صناعة مبيدات الآفات ظهرت قبل الحرب العالمية الثانية. حيث سجل مركب "أخضـــر بـــاريس" كأول مبيد كيميائي عام 1960 ؛وهو من مركبات الزرنيخ واستمرت الغلبة لمركبات الزرنـــيخ المخـــتلفة بقية سنوات القرن19 وفي الثلاثينات من هذا القرن بدأ استعمال المركبات العضوية المخـــتلفة معملـــيا مـــثل : النتروفيـــنولات كمبيد Dnoc التي كانت تستعمل كمبيدات حشائش. وفي سنة 1938 أمكن إنتاج مبيد 1,3,6,8.Tetranitrocarbazol تحت الاسم التجاري Niroson [4].

وفـــي أوائل الأربعينات أكتشـــف المركبين DDT ، 2,4.Dحيث ثبتت فعاليتهما ضد عـــدد كبـــير من الحشرات، الحشائش والنباتات. [9] وفي نفس الفترة تقريبا اكتشف العالم الألماني Schrader المبـــيدات الفوســـفورية وخواصـــها الإبادية ، التي أحدثت في الواقع ثورة في المقاومة الكيميائية للآفات.

تـــتابع بعـــد ذلـــك اكتشـــاف العديد من المبيدات التي تستخدم ضد آفات شتى ،ومن بين أبرز المبـــيدات التـــي أثبتـــت فعالـــية كبيرة تلك التي تتبع مجموعة المركبات الفوسفورية العضوية ومركبات الكاربمات [4] ، [9] .

II - عموميات حول المبيدات:

1 - تعريف المبيدات:

كلمة مبيد مكونة من شقين : Pest = Prédateur و Cide = Tuer.

وهـــي كلمـــة من أصل إنجليزي تعني المركبات الكيميائية الطبيعية أو المصنعة السامة المستعملة للقضاء على الآفات الضارة للإنسان ومحيطه، سواء كانت هذه الآفات حيوانية أو نباتية [11].

فالمبيد باستثناء المواد الصيدلانية والبيطرية يعرف كمركب أو كمستحضر يستعمل للمكافحة ضد الكائنات الحـــية الضـــارة بالإنســـان بطـــريقة مباشـــرة أو غـــير مباشـــرة . ومصـــطلح المبيدات يضم مبيدات الحشرات،الحشـــائش، الفطـــريات، القوارض ... وكذا المواد الطارد ة أو الجاذبة، وأيضا منظمات النمو بالنسبة للنباتات [36] .

2- تصنيف المبيدات : Classification

إن عـــدم تجـــانس هذه المجموعة من المركبات يجعل تصنيفها صعبا؛ فبعض الباحثين قســـموها إلـــى مبـــيدات معدنـــية وأخرى عضوية، وهذه الأخيرة تقسم إلى عضوية فوسفورية وعضوية كلورية [3].

والـــبعض الآخر فضل تقسيمها إلى مبيدات حشرات ، حشائش،فطريات،قوارض... [22] إذن توجد عدة احتمالات حسب المقياس المعتبر:

2-1حسب الآفة التي تؤثر عليها : En fonction de la nature de la cible

2-1-1مبيدات الحشرات: Insecticides

هـــي مركبات خصصت للقضاء على الحشرات الضارة وباستطاعتها أن تصنف حسب معايير مختلفة حسب ما اعتمده حسين زعزوع:

2-1-1-1حسب طريقة دخول السم :

أ) المبيدات المعدية:

تحـــدث هـــذه الســـموم المـــوت للحشرة إذ ا ما ابتلعتها ووصلت إلى قناتها الهضمية . وتســـتخدم هـــذه المبـــيدات عادة ضد الحشرات ذات أجزاء الفم القارض ، كما يمكن تلويث مسار بعض الحشـــرات بها ؛وعندما تحاول الحشرة تنظيف أرجلها أو قرن استشعارها بواسطة أجزاء فمها تصل هذه المبيدات إلى معدتها ، أين تمتص في الأمعاء الوسطى الخالية من طبقة الكيتين . [1]

ب)المبيدات التلامسية:

ويكون مصدر التسمم من خلال جلد الحشرة بتخللها جدار الجسم .[1]

ج)المبيدات الجهازية:

وهـــي مبـــيدات تعـــامل بها النباتات أو تمتزج بمياه الري ،فتسري في العصارة النباتية وبذلك تكسب النبات وقاية من الآفات قد تصل إلى ثمانية أسابيع.وقد يكون المركب الأصلي غير قا تل للآفة ولكـــنه يـــتحول إلـــى مركب شديد السمية في عصارة النبات،كما يمكن أن يحدث هذا التحول في الجهاز الهضمي للآفة نفسها . [1، 15]

د) الأيروسولات : Aérosoles

عـــبارة عن مادة سامة ذائبة في غاز تحت ضغط ،تنطلق عند تخفيض الضغط وتبقى معلقة في الهواء مدة طويلة ومنه يحدث التسمم عن طريق التنفس. [1]

ه) المبيدات المدخنة :

و يكون التأثير عن طريق الفتحة التنفسية [1] .

2-1-1-2 حسب التركيب الكيميائي:

أمـــا حســـب التركيب الكيميائي فتقسم إلى مبيدات حشرية عضوية و مبيدات حشرية غير عضوية .

2-1-2 مبيدات الحشائش :Herbicides

تعـرف باسم Déserbans وهي مستحضرات تستعمل لإبادة النباتات المضرة بالزراعة .تؤثر على التنفس بمنع تركيب ATP في الميتوكندريا، كمثال على ذلك مبيد Dinosep [7].

وهـناك عـدة عـائلات أهمهـــــا: Bipyrdylique مـثل مبيد Parquet ويمكن كذلك ذكر مركبي DNOC و Aminotriazole الذي يعمل على وقف تكوين البلاستيدات الخضراء.[24 ،22]

3-1-2 مبيدات البكتيريا : Bactéricides

وهي مواد تستعمل في محاربة الأمراض البكتيرية في النباتات [14] .

4 -1-2 مبيدات القوارض : Rodenticides

تستعمل للقضاء على آفات القوارض مثل الفئران والجرذان من أمثلتها: Strychnine وSeillivoside [14] .

5 -1-2 مبيدات الفطريات : Fongicides

تسـتعمل فـي المحاربـة الكيميائـية ضد الفطريات النباتية، وتقسم إلى مبيدات فطرية بالتلامس وهي ذات أساس معدني تحتوي على النحاس أو الزئبق أو الحديد أهمها:Captaneو Dinocap ومبيدات فطرية جهازية مثل : BenomyL و Thiophonate [14].

6-1-2 مبيدات الديدان : Nématocides

تستعمل ضد الديدان، كما تستعمل هذه المواد في التربة قبل الزرع .معظمها سامة للإنسان مـن أمثـلـتها: Méthyle Bromid (CH_3Br) وهـــو ذو صـــيغة كـيميـائيـة خطيـة Dazonet و Tetrachlorothiophene . [14]

7-1-2مبيدات الرخويات: Les Mollucides

وهي مبيدات تستعمل ضد الرخويات [28].

8-1-2 مبيدات القراديات: Les Acaricides

وهي مركبات تستعمل ضد الحشرات الطلحية (القراد،االعنكبو تيات، ...)[28].

9-1-2 مبيدات الغربان: Les corvicides

وهي مواد موجهة للمكافحة ضد الغربان (Les corbeaux) [31].

2-2حسب الطبيعة الكيميائية: En fonction de leur nature chimique

1-2-2 مبيدات عضوية هالوجينية:

هـذه المبـيدات تكون فيها بروتونات الهيدروجين (H^+) مرتبطة جزئيا أو كليا مع أيونات الكلـور (Cl^-)، وهـي تتمـيز بثـبات كبير،عدم التحلل في الماء ،ولكنها تتحلل في الدهون والمركبات

العضـــوية،وأغلبية مبـــيدات هذا القسم هي سموم للجهاز العصبي سواء بالنسبة للحشرات أو الحيوانات الراقية ومن أمثلتها نذكر:

- **مجموعة مبيد DDT ومشتقاته:**

يتمـــيز بخاصية تسممية عالية ؛حيث يرتبط نشاطه السمي على الحشرة بامتصاصه عن طـــريق كيوتيكل الحشرة لأنه يؤثر عليها مباشرة بالتلامس، كما يؤثر على الأعصاب الحسية و الحركية وكذلـــك على القشرة الحركية في المخ. كما يخل بنظام نقل الأيونات ($k+$, $Na+$) و وجد أيضا أنه يعمل علـــى وقـــف تكوين ألـــATP في العضلات.ومن بين مشتقات الـــDDT مركب الـــ DDD الذي يتواجد كشـــوائب مع DDT وهو أقل فعالية منه ، يتميز عنه في مكافحة البعوض و بعض الحشرات الأخرى. كما يوجد مشتق آخر هو مركب Methoxy Chlore.

- **مجموعة Hexachloro-Hexane: HCH**

مـــن أهم مبيدات هذه المجموعة مبيد Lindane ، له رائحة غير مرغوبة نفـــاذة للأغشية المخاطـــية للإنســـان يستعمل في مكافحة آفات المنازل مثل البعوض والذباب، معاملة البذور وحشـــرات المحاصيـــل الزراعيـــة، لكنه لا يستعمـــل على المنتوج الذي يؤكل لنكهته غيرالمرغوب فيها.

- **مجموعة Cyclodiens:**

هـــي مركبات هـــيدروكاربونية ثنـــائية الحلقات، متعددة الكلور ،تحضر ابتداء من تفاعلا ت Diel-Alder الثـــنائـــية وتطوير هذه المواد استنتج من اكتشافات HYMAN عام 1945 لـــ Chlordane.

[1، 10]

2-2-2 مبيدات عضوية فسفورية: Pesticides organophosphorés

هـــي عـــبارة عـــن أستـــرات لحمض الفوسفوريك، فعلها الســـمي يتمثـــل في تثبيط فعـــالـــية إنـــزيـــم Acétyle choline Esterase ممـــا يـــؤدي إلى تراكم الـــ Acétyle choline في مـــناطق التشـــابك العصـــبي فلا يســـتمر مـــرور الســـيالة فيصـــاب الحـــيوان بالشـــلل [22]. ومن خواصها أنها شديدة الإنحلال في الدهون و ضعيفة في الماء وهذه المبيدات تضم عدة مجموعات:

- **مشتقات حمض الـــ Polyphosphorique وpyrophosphorique : [1 ، 14]**

ومـــنها مركـــب TEPP الـــذي أكتشف سنة 1854 وهو شديد السمية للفقاريات،كما يـــتحلل بســـهولة حيـــث نصف عمره حوالي ساعتين فقط في المحاليل المائية المخففة ،كما نجد مركب HEPP وهو أول مبيد عضوي فسفوري تم تحضيره صناعيا واستعمل تجاريا تحت اسم BLADAN.

• **الأسترات العطرية لحامض الفوسفوريك والثيوفوسفوريك:**

تمـــتاز هـــذه المركـــبات بخـــواص إباديـــة جـــيدة وتكـــون فعالة ضد الكثير من الحشـــرات، حيـــث يـــتم تحضير كل من المبيـــد PARATHION و PARAXON وهما لا يتحللان مائيا بســـهولة في الوسط المتعادل أو الحمضـــي ، وبسرعـــة في الوسط القاعدي ، كما أن لمبيد PARAXON سمية عالية للفقاريات عن طريق الفم والجلد.

• **أسترات الاينول لحمض الفوسفوريك والدبتركس:**

هي مركبات لها قدرة كبيرة على الفسفرة ، منها مركب DDVP وهو سريع التبخر لصـــغر وزنـــــه الجزيئي ولذلك يستعمل أساسا عن طريق تطايره ويستعمل كذلك في مقاومة الذباب في الغـــرف المغلقـــة ، سميته ضعيفة ضد الفقاريات . والدبتركس ســـم يستعمل لمقاومة الحشرات القارضة وتحضر منه الطعوم السامة .

• **المركبات المحتوية على أسترات الكاربوكسيل :**

هـــذه المركـــبات فعالـــة ضد الحشرات الماصة والقارضة ، ومن هذه المبيدات مبيد Malathion الذي يستعمل ضد الحشرات التي تؤثر على الصحة العامة وآفات المواد المخزونة.

وتنتمي إلى هذه المجموعة أيضا مركبات الـــ Sytox التي تضفي على النباتات المعاملة بها حماية داخلية ضدالحشرات الثاقبة والماصة .

• **مبيدات Mescellaneous:**

وتشـــمل هـــذه المجموعـــة مبيدات مختلفـــة منها مبيـــدDiazinon وهو مبيد غير جهـــازي له تأثـــير بســـيـــط ضـــــد الأكاروســـات، ويســـتعمل أساســـا في مقاومة الذباب والحشرات المنزلـــية، حيـــث يـــتحلل ببطـــئ في وجود أثار من الماء. ومبيـــد Phosalone وهو أيضا مبيـــد غير جهازي يؤثـــر بالملامسة ضد الأكاروسات والحشرات.[1]

3-2-2 مبيدات الكاربمات: Les carbamates

وهـــي مشتقة من حمض الـــ Carbamite صيغتها R-O-CO-NH-CH3 ، لها نشاط تثبيطـــي لإ نزيـــــم Acetyl choline esterase بشكل عكسي مع المبيدات الفوسفوعضوية . [32] وكـــون أن لهـــذه المبـــيدات خصـــائص الأ ســـترات والأميدات معا فهي عرضة للتحلل المائي والقلوي والحمضي . [4]

كمـــا توجـــد بعـــض مركـــبات الكاربمـــات الســـامة طبيعـــيا فـــي بـــذور بعـــض النباتات من جنس PHYSOTIGMA، ومن مبيدات الكاربمات Pyrolan، Sevine وCarbaryl .[1]

2-3 تقسيم OMS :

هــذا التقســيم يعتمد على الخطورة التي تحدثها المبيدات و كذا مشتقاتها ، وتضم أكثر من 600 مادة كيميائية مقسمة كمايلي:

-**القسم I.A** : وتشمل المركبات الشديدة أو المتناهية الخطورة(... DDVP, Aldrine, Parathion).-

-**القسم I.B** : وتشمل مواد جد خطيرة (Dichlovos).

-**القسم II**: وتضم مواد نوعا ما خطيرة (... 2,4.D , DDT) .

-**القسمIII**: ويضم مواد قليلة الخطورة(...Malathion,Zirame).

كما قسمت المبيدات أيضا حسب وقت استعمالها ، وهذا يخص أساسا المبيدات العشبية التي تصنف قبل أو بعد الزرع وقبل أو بعد الإنتاش . [10]

3- خصائص المبيدات :

3-1 الخصائص الفيزيوكيميائية:

حسبLASMI فالمبيدات تتميز بمايلي:

1-1-3 التطاير:

تســمح هذه الخاصية للمبيدات بالإنتشار في الأوساط التي تستعمل فيها ، وما يتبقى منها يــنقل بواســطة الــرياح إلى أجزاء أخرى من المحيط الحيوي ،لتتوضع بعيدا عن مكان المعاملة [30].

2-1-3 الذوبانية في الماء والأوساط الدهنية :

تتمــيز المبــيدات الفوســفو عضوية خاصة بكونها شديدة الإنحلال في الدهون وضعيفة الإنحــلال فــي الماء ،مما يسمح لها بالدخول عن طريق الجلد والمخاط وهذا ما يفسر بقائها في الأنسجة الغنية با لدهون [27].

3-1-3 الاستقرار:

إســتقرار المبيدات مرتبط بفعاليتها وفترات تواجدها في المنتوج أو التربة ،التي تختلف مــن مبــيد إلى آخر وتكون عموما كافية لهدمه إلى نواتج تبقى متواجدة في الأوساط المعاملة على شكل مخلفات مبيدات (Des Résidus) .

2-3 الانتشار في الوسط الجوي: Dispersion dans l'atmosphére

يمكن للمبيدات أن تلوث المحيط الجوي وفق عدة طرق :

-أثناء استعمال مواد طيّارة .

-عن طريق انتقالها من أماكن المعاملة ،وهذا الإنتقال مرتبط بمايلي :

√ شدة تبخر المادة و درجة الحرارة التي يتم فيها التبخر .

√ تجدد الهواء على مستوى المساحات المعاملة (الرياح) . [18]

3-3 بقاء المبيدات في المحيط : La persistance dans L'environnement

يرتـبط تواجد المبيدات في التربة بقدرتها على النفاذ عبر جزيئاتها مع الأخذ بعين الإعتبار تأثـير الحموضة (pH) و درجة حرارة الوسط(المائي أو الترابي) . فعلى سبيل المثال الـ Parathion نصف عمره في الماء يقدربـ 130 إلى170 يوم عند درجة حرارة 20° م ودرجةحموضة من 6,1 إلى 7,4،فـي حيـن يصـل نصـف عمـره إلـى 27 يوم فقط عند pH يساوي 7,4ودرجة حرارة تقدر بـ 37,5°م .[35]

والجدول رقم(1) : يوضح العوامل المتحكمة في بقاء و إنتشار المبيدات في المحيط:

العوامل			
خصائص المبيدات	الظواهر الفيزيوكيميائية	العوامل البيولوجية	العوامل المناخية
- شدة التبخر - الذوبانية - الاستقرار	- الغسل - الجريان	الهدم الحيوي	درجة الحرارة
درجة حرارة التبخر	- التطاير - الأدمصاص	الامتصاص من طرف الكائنات الدقيقة	نسبة تساقط الأمطار
الاستقرار	- الأنتشار - الهدم الضوئي	التراكم في السلاسل الغذائية	الرياح

المصدر: ANONYME 1979

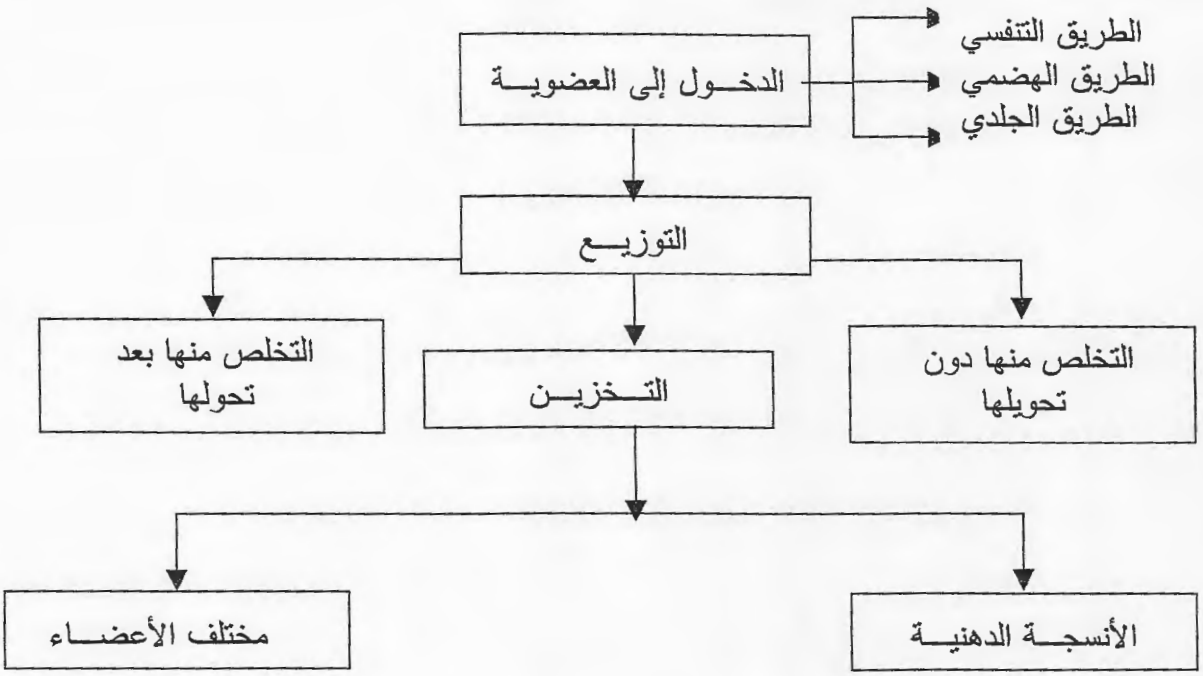
3– 4 انتقال المبيدات عبر السلا سل الغذائية :

حسب RANDE فان تواجد المبيدات في السلاسل الغذا ئية يكون بواسطة انتقالها وتحولهـا و قد يكون هذا التواجد مصدر لتسممات الإنسان والحيوان .[30]

4– مصيرو سلوك المبيدات : Devenir et comportement des pesticides

4-1مصير المبيدات في العضوية : devenir des pesticides dans l'organisme

الرسم التالي يوضح مصير المبيدات في العضوية :



الشكل رقم (1): مصير المبيدات العضوية .

5 - سمية المبيدات:La toxicité des pesticide

التســـمم ينتـــج عن التأثير المباشر للمـــادة أو عن نواتـــج أيضها. وككل السموم فالمبيـــدات قد تكـــون مصدر للتسمم الحـــاد أوالـــمزمن .[31]

5-1 التسمم الحاد : La toxicité aigue

وتظهر مباشرة خلال الـــ 72ساعـــة الأولى بعد دخول المبيد[31]، من عواقبها اضـــطرابات و أمـــراض شـــديدة غالـــبا مـــا تؤدي إلى الموت ،و تقاس على أساس الجرعة القاتلة، خاصة الجرعة النصف مميتة DL 50 ؛ التي تعـــرف بأنها كمية المـــادة السامة التي تقتل 50 %من حيوانا ت الـــتجربة و يهدف حسابها إلى تحديد كفاءة المبيدات المختلفة .[6]

5-2 التسمم المزمن : La toxicité chronique

تظهـــر خـــلال فترة طويلة وذلك عند دخول المادة السامة إثر تناولها بكميات ضئيلة وبشكل مـــتكرر حتى تصل عتبة التأثير السمي.[34] وتنحصر أخطار التسمم بالمبيدات الفوسفوعضوية والمبيدات الكلورية في مايلي :

- تـــراكم الـــــ Acétyle Cholineالذي يؤدي إلى زيادة تنبيه الجهاز العصبي المركزي وينتج عن ذلك صداع وعدم اتزان.[5]
- التأثير العضلي الذي يبدو بالتقلص الليفي في عضلات الوجه واللسان والضعف العام.[20]

– ضيق في حدقة العين مع زيادة في إفراز العرق ، الدموع واللعاب.[5]

– صـــعوبة التنفس مع تشنج القصبات و زيادة الإفرازات في الجزء العلوي من الجهاز التنفسي لذلك يشحب وجه المصاب أو يزرق مع حدوث خلل في الجهاز الدوري على مستوى القلب.[20]

– و يصحب أيضا التسمم بالمبيدات الفسفوعضوية اضطرابات في وظائف الغدد(الغدة الكظرية والدرقية) [29].

– كما أوضحت نتائج البحوث في الحقائق الخطيرة التالية:

• أنـــه هـــناك علاقة بالإصابة بالعجـــز الكلوي و الكبدي والسرطان و بـــقايا المبيـــدات التي يتناولـــها الإنســـان .

• أن بقايـــا المبـــيدات قـــد تـــم رصدها في معظم ألبان الأمهات المرضعات و ذلك يشكل خطورةعلى الأجيال القادمة .

كما تم رصدها في أنسجة و مخ و عظام و دم وكلى الأجنة، مما يفسرارتفاع حالات الإجهاض.

• أن هناك علاقة بين حالات التشوه الجنيني و تلـــوث دم الأم الحامل ببقايا المبيـــدات .

[2]

III – بقـــايا المبيـــدات : Les résidus des pesticides

مشكلـــة مخلفات المبيـــدات تعتبـــر من اكبر المشاكـــل التي تواجه المشتغلين بمكافحة الآفـــات نظرا لانعكـــاساتها السلبية على الإنسان و مـــحيطه، و إن بقاء بعض المبيدات الكـــيميائية بشـــكل مؤثر و لفترة طويلة في البيئـــة بشكل عام و تجمعها في أنسجة الكائنات الحية يشكل مؤشرا و اضحا للتأثيرات الجانبية المحتملة لهذه المركبات و لقد نبهت بعض المنظمـــات العالمية مثل منظمة الصـــحة العـــالمية (OMS)،ومنظمة الغذاء والزراعة الـــدولية(FAO) إلى المخاطر التي قد تنجم عن استخدام المبيدات الكيماوية.[15]

III–1 تعريف بقايا المبيدات : Définition des résidus des pesticides

وتعني كمية المبيدات المتواجدة في المنتوجات الزراعية وأعلاف الحيوانات، نتيجة استخدام مســـبق للمبـــيدات ويتضمن هذا الاصطـــلاح كذلك مشتقات المبيـــدات ؛أي نواتج هدمه ونواتج التفاعل والشوائب لأنهـــا قد تكـــون ذات تأثيرات تسممية مؤكدة .[5]

III - 2 - طرق تقدير البقايا : Méthodes de dosage des résidus

المراحل الأساسية في أي تقنية لتحليل بقايا المبيدات تتمحور حول النقاط التالية :

1– الاستخلاص : Extraction .

إن اســـتخلاص بقـــايا المبيدات في المـــواد الغـــذائية يتم بطرق مخـــتلفة حسب محتواها مـــن اللبـــــيدات .[17] وحسب STEIN WANDTER فإن استخلاص أغلبية المبيدات يتم باستعمال مذيـــبات إمـــا عن طريق غسل العينـــة مبـــاشرة بالمذيب المنـــاسب أو عن طريق طحن العينـــات مع مذيب واحد أو اكثر.[31]

2 – التـــنقـــية: Purification [31]

أشار كل من العالميـــن JHON وPATRICA إلى أن نواتـــج هـــدم المبـــيدات وأيضا العـــــديد مـــن المركبات كالبروتينات، والأحماض العضوية والصبغات يمكن أن تتواجد وترتبط بالمبيدات فيمكـــنها بذلـــك أن تؤثـــر علـــى عملية تقديرها ، ولهذا من الضروري اللجوء إلى تنقية المستخلصات بطرق خاصة نذكر منها :

- الفصل المزدوج: Un double partage entre l'acetonitrile et l'hexane .
- كروماتوغرافيا الإدمصاص : Chromatographie d'adsorption

3– تقدير المبيدات في المستخلصات المنقاة :

توجد عدة طرق للتقدير نذكر منها :

1- الطرق البيوكيميائية وهي نادرة الاستعمال لعدم دقتها .

2- الطرق البيولوجية و هي كذلك قليلة الاستعمال .

3- طريقة قياس الأطياف الضوئية . la méthode spectrophotometrique.

4- طريقة قياس الآ لوان : la méthode Colorimétrique .

و تعتمد على إمكانـــية تفاعل بعض المـــجاميع الكـــيميائية،و تستـــعمل خاصة كوسيلة للإستخلاص.

5 –الطرق الكروماتوغرافية :هي طريقة للتقدير ،توجد عدة أشكال منها :

5 -1 كروماتوغرافـيا الورق : وتتم على ورق من الحجم الكبـير(50x50Cm)،حيث المذيـــب يهاجر بواســـطة الخاصية الشعرية في اتجاه مصعدي أو مهبطي .

5 -2 كروماتوغرافـيا الطبقة الرقيقة : هي تقنية يهاجر فيها المذـــيب إلى الأعلى عبر الدعـــامـــــة على صفيحة من الزجـــاج أو الألمونيوم ،تحضر فوقها الطبقة الرقيقة باستعمال أحد الجلات (gels de silice ,gels de cellulose)

5 -3 كروماتوغرافيا الغاز:النقطتين الأساسيتين في هذه الطريقة هما :

– استعمال غاز حاملgaz vecteur .

–ضرورة القدرة على تحويل وإرجاع الجزيئات المستعملة إلى جزيئات غازية .

وقد عرفت هذه الطريقة اهتمام كبير لإيجابياتها المتعددة من بينها :

√ سرعة إجراء العملية (أقل من ساعة).

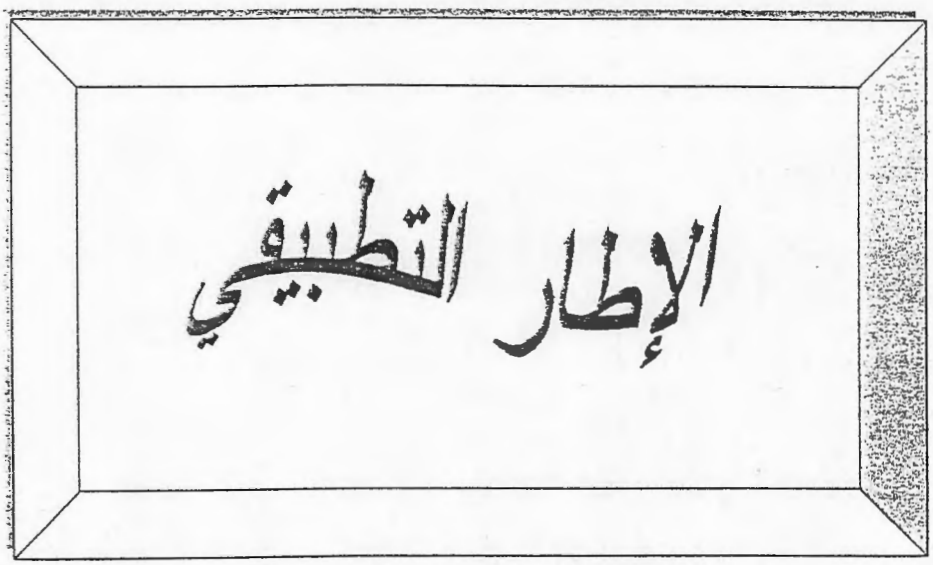
√الطبيعة الغازية للطور المتحرك ، الذي لا يتفاعل مع المكونات الأخرى الموضوعة للتحليل .

√ استعمال عينات ذات جزيئات دقيقة .

√ التوازن السريع لمكونات الخليط .

√ الدقة الكبيرة في الكشف .

√ الفصل الجيد الذي يعتمد على درجة الحرارة ،سرعة مرور الطور المتحرك وكذا طبيعة الطور الثابت .


الإطار التطبيقي

الجزء التطبيقي

1- الوسائل وطريقة العمل :

1-1الوسائل:

أ-الفوسفين :

يستخدم التدخين بالغازات السامة لمكافحة خاصة الحشرات الضارة بالمواد المخزونة من خلال تعريضها لتركيز قاتل من الغاز السام يدوم الفترة الضرورية للقضاء على الآفة ومن بين أهم الغازات المستخدمة في هذا المجال:[8]

- Bromure de méthyle ($CH_3 Br$)
- Acide prussique (HCN)
- L'hydrogène phosphoré (PH_3) أو الفوسفين الذي نحن بصدد دراسته .

أ-1 خصائص الفوسفين :

- ذو مقدرة عالية على تخلل المواد المخزونة .
- سريع التطاير و الإنتشار في الحيز المستخدم فيه .
- سريع التطاير في مرحلة التهوية التي تلي التدخين.
- الفوسفين ليس له تأثير سلبي على القدرة الإنتاشية.
- لا يضر بإنبات البذور المعاملة ولا يترك مخلفات سامة بعد عملية التهوية .
- يشتعل ذاتيا عند وجوده بتركيزات مرتفعة في الجو(< 1,8% VOL) .
- يحدث التأثير بشكل بطيء.[8]

أ-2 سمية الفوسفين :

- الفوسفين يؤثر على مختلف أطوار تطور الحشرات (بويضة ، يرقة و الحشرة الكاملة) .
- ذو سمية على الحيوانات ذات الدم الحار خاصة الإنسان .

وفـــي الســـنوات الأخـــيرة قل استعمال كل من الفوسفين و Bromure de méthyle لتأثـــيره الســـلبي علـــى المحيط و تسببه في السرطان عند الإنسان وكذا ظاهرة مقاومة الحشرات وعموما تنتج هذه المشاكل عند التطبيق الخاطئ وغير الدقيق لعمليات التدخين بهذا الغاز .[8]

أ-3 مستحضرات الحصول على غاز الفوسفين :

يمكن الحصول على غاز الفوسفين من مستحضرين هما :

Phosphure d'aluminium (PAl)-

-Phosphure de magnésium P_2Mg_3 الـــذي يـــتحلل عـــند أقل من 20م .

والجدول التالي يوضح مختلف الأشكال التي يستخدم فيها غاز الفوسفين، ووزن الوحدة منها،وكذلك كمية الغاز الناتجة بعد التحلل:

الجدول رقم (2): أشكال الفوسفين

الشكل المستخدم	وزن الوحدة	كمية الفوسفين الناتجة
أقراص Comprimés	3g	1g
حبيبات Pastilles	0,6g	0,2g
أكياس الـ Phosphure d'alumine فقط	3,4g	11,3g
عبوات كبيرة من Phosphure de Magnésium فقط	117g	33g

المصدر: [8]

وينـــتـــج غـــاز الفوســـفيـــن نتـــيجة لتـــأثير الحرارة والرطـــوبة الجـــوية، وتفـــاعلها مـــع phosphure d'Aluminium او phosphure de Magnésiumالصـــلب كـــما في المعـــادلات التـــالية :

$$AlP + 3\ H_2O = Al(OH)_3 + PH_3$$

Phosphure +Eau = Résidus + Phosphine
d'aluminium

$$Mg_3P_2 + 6\ H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2PH_3$$

Phosphure +Eau = Résidus+ Phosphine
de magnésium

أ-4 الجرعات المسموح بها وفترات التعريض الفعالة لغاز الفوسفين :

الجرعات المسموح استعمالها من غاز الفوسفين موضحة في الجدول التالي :

الجدول رقم (3):الجرعات المسموح إستعمالها من غاز الفوسفين

طريقة الإستعمال	الأقراص	الحبيبات	الأكياس
التدخين تحت الأغطية غير المنفذة للغازات .	3-6 / طن أو	**15-30/ طن أو**	**1 كيس/ 2-6 طن أو**
	2-4/ م3	10-20/ م3	**1 كيس/1,5-3 م**
التدخين في المخازن والغرف المحكمة الغلق.	**2-5/ طن**	**10-25/ طن**	**1كيس /2-6 طن**

المصدر [8].

فترات التعريض المناسبة :

الجدول رقم (4) مدة التعريض المناسبة لمختلف أشكال الحبيبة حسب درجة الحرارة .

الأكياس	الحبيبات	الأقراص	درجة حرارة الهواء
8 أيام	5 أيام	6 أيام	10-15م
6 أيام	4 أيام	5 أيام	16-25 م
5 أيام	4 أيام	4 أيام	أكبر من25 م

المصدر:[8]

و يتحدد نجاح عملية التدخين بغاز الفوسفين بتحديد الجرعات المناسبة ،وفترات التعريض الكافية. وقبل ذلك يجب أن يكون هناك إحكام كامل لمخزن الحبوب المراد تدخينها . وتبعا لذلك تم تحديد الحد الأقصى المسموح به من المبيدات الغازية كما يلي :

- الفوسفين 0,1 جزء في المليون =0,15 ملغ / م3.
- Bromure de méthyle 0,5 جزء في المليون = 20 ملغ / م3 .

وفي هذا الإطار لا يسمح للعمال بدخول المخزن إلا في حالة كون تركيز هذا الغاز أقل من هذه الحدود حفاظا على سلامة صحتهم .

ب-وسائل أخرى

-القمح

-القمح اللين الألماني.

-القمح اللين الفرنسي.

-مجس .

-حوجلة مدرجة.

-حمام مائي .

-أنابيب اختبار.

-قارورة زجاجية .

-ميزان الدقة .

-الأسيتون .

-أكياس بلاستيكية.

2-1 طريقـــة العمـــل:

1-2- 1اقتطـــاع العيـــنات:

قمنا بإجراء دراستنا التي تهدف إلى تقدير بقايا مبيد الفوسفين في القمح اللين المستورد، وقد كان القمح محل اختيارنا لأنه يعتبر من أكثر الأغذية استهلاكا في الجزائر.

تم اقتطاع العينات على مستوى الباخرة بميناء جن جن بعد 24 ساعة من وصولها ، حيث في هذه الفترة تم التخلص من غاز الفوسفين السام بفتح عنابر الباخرة.

والجدول الموالي يوضح معلومات خاصة بعينات القمح اللين المقتطعة .

الجدول رقم (5) معلومات خاصة بعينات القمح اللين المقتطعة.

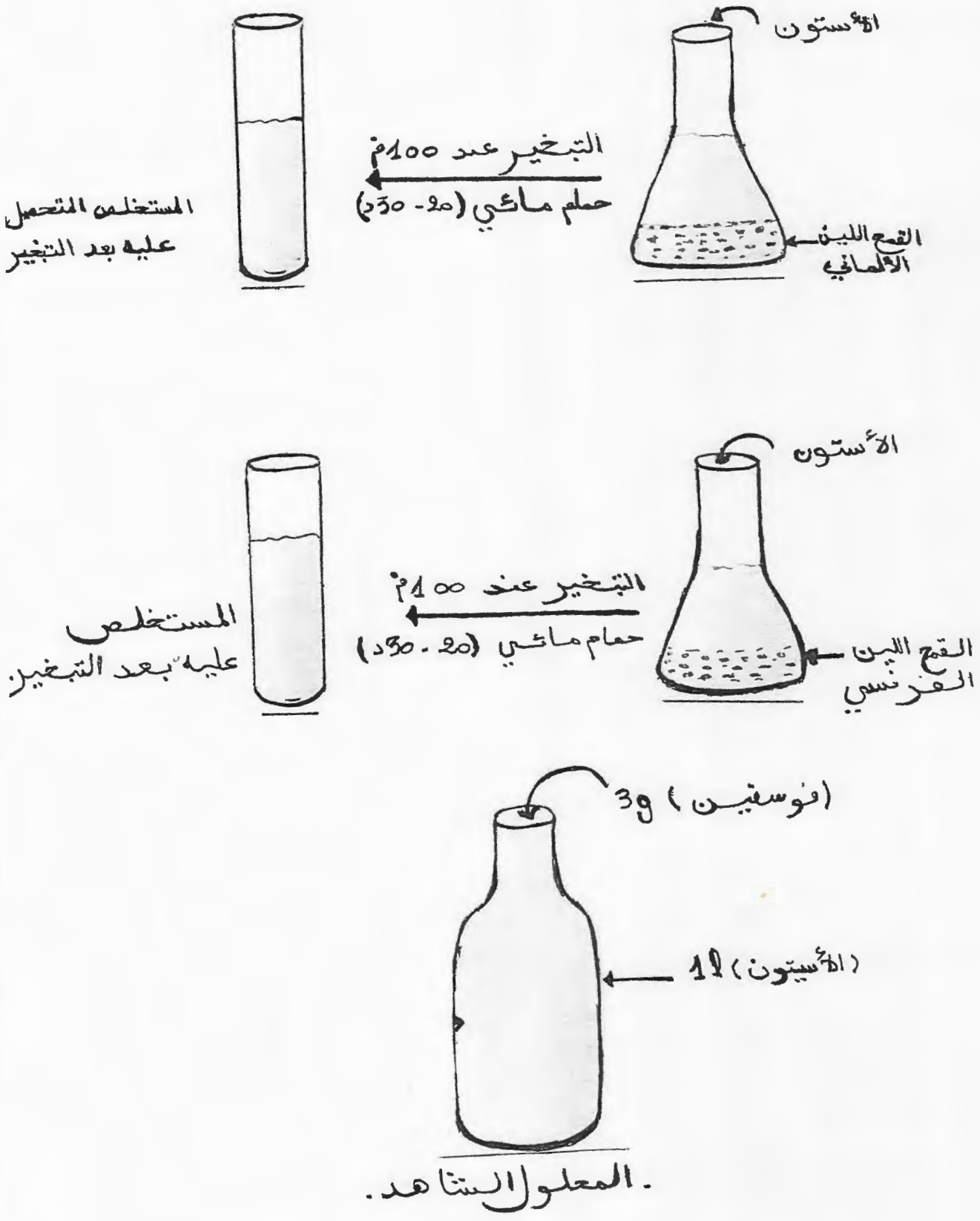
العينات	الغاز المستعمل	فترة التعريض	فترة التهوية	تاريخ المعاملة	تاريخ الاقتطاع	الجرعة المستعملة
القمح اللين الفرنسي	فوسفور المغنيزيوم	6 أيام	24 ساعة	2002/04/09	2002/04/24	1.6 غ/ل
القمح اللين الألماني	فوسفور الألومنيوم	9 أيام	24 ساعة	2002/05/01	2002/05/10	3 غ/ل

وطريقة الاقتطاع كانت كالتالي :

*باستعمال مجس خاص ، وفي نقاط مختلفة من العنبر نقوم بعملية الاقتطاع عدة مرات حتى الحصول على خليط العينة الكلية.

*توضع هذه الأخيرة في كيس بلاستيكي وبعد غلقه تلصق عليه بطاقة توضح المعلومات السابقة الموضحة في الجدول السابق.

*نفس مراحل هذه العملية قمنا بها سواء بالنسبة للقمح اللين الفرنسي أو القمح اللين الألماني.



الشكل رقم (2) : رسم توضيحي لمراحل تحضير عينات التحليل .

1 -2 -2 تحضير العينات للتحليل :

تم تحضير عينات القمح الموجهة للتحليل اعتمادا على مبدأ MILLET André في تقدير بقايا المبيدات في مواد غذائية ذات محتوى ضئيل من اللبيدات (الحبوب و الفرينة). كما يمكن أيضا الاعتماد علي تقنية STETN WANDER لاستخلاص البقايا باستعمال المذيبات العضوية .

ا – القمح اللين الألماني :

- في حوجلة زجاجية توضع كمية من القمح اللين الألماني المعامل بـــ phosphure d'Aluminum
- يضاف إليها المذيب العضوي الأستون حتى غمرها كليا .
- يعرض الخليط لعملية تبخير بواسطة حمام مائي لمدة تتراوح بين 20 و 30 دقيقة عند درجة حرارة 100 °م بهدف زيادة تركيز الفوسفين في المذيب، مع الرج المستمر للحوجلة خلال هذه المرحلة.
- يوضع المستخلص النقي المحصل عليه في أنبوبة اختبار تغلق بإحكام مع تبيـــن نوع القمح المستعمل علىالأنبوبة.

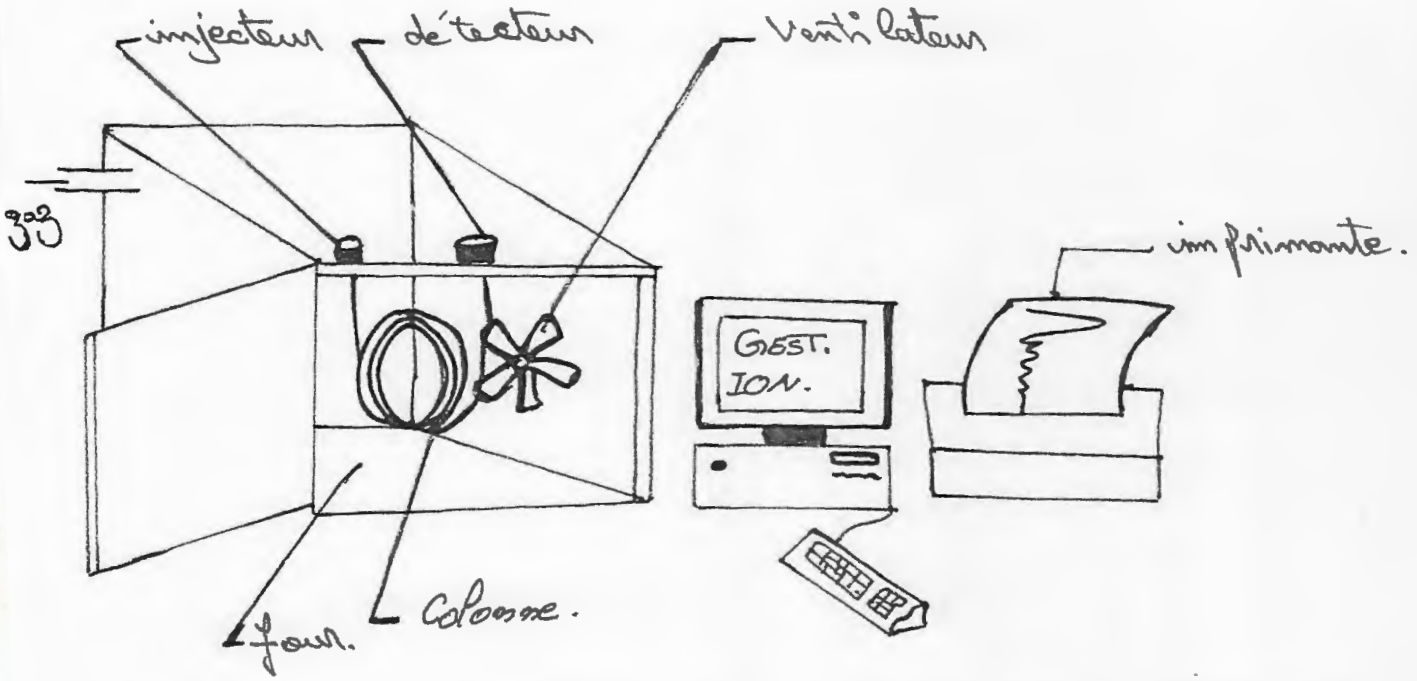
ب – القمح اللين الفرنسي :

- نفس العملية تكرر مع القمح اللين الفرنسي المعامل بـــ phosphure de Maghnésium
- توضع كمية من القمح في حوجلة زجاجية و تغمر بالأسيتون.
- نقـــوم بعملية التبخير في الحمام المائي عند 100 °م خلال 20 إلى 30 دقيقة مع الرج المستمر للحوجلة خلال هذه الخطوة .
- يوضع المستخلص النقي المتحصل عليه بعـــد التبخير في أنبوبة اختبـــار ثانية تغلق بإحكام توضح عليهـــا بيـــانات خاصة بهذه الأنبوبة (نوع القمح).

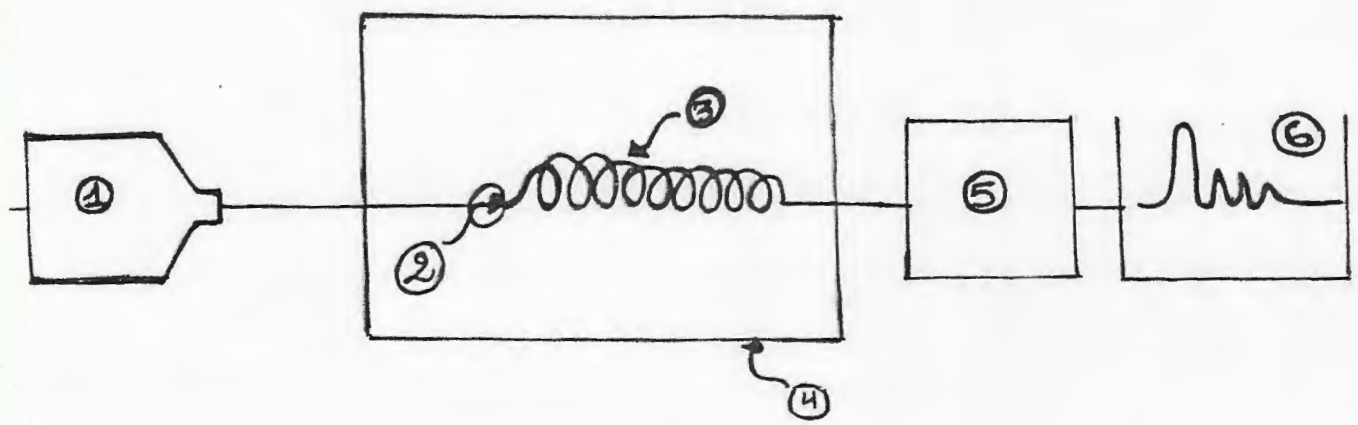
جـ – تحضير المحلول الشاهد :

- في أنبوبة اختبار نضع1 ل من الأستون.
- باستعمال ميزان الدقة تم وزن كمية من الفوسفين قدرها 3غ.
- تضاف هذه الأخيرة إلى الأنبوبة السابقة، التي تغلق و يكتب عليها بيانات توضح أن بها المحلول الشاهد .

بعد عملية تحضير العينات تحقن 10 ميكرولترمن كل أنبوبة في جهاز الكروماتوغرافيا الغازية لتقدير تركيزها من بقايا مبيد الفوسفين .



الشكل رقم (3) : رسم تخطيطي لتركيبة جهاز الكروماتوغرافيا الغازية



1. مصدر الغاز.
2. غرفة الحقن.
3. أنبوب .
4. الفرن .
5. الكاشف.
6. المسجل .

الشكل رقم (4) : رسم توضيحي لمبدأ كروماتوغرافيا الغاز

3-2-1 الكروماتوغرافيا الغازية :

1 – تعريف :

هي طريقة فيزيائية تهدف إلى فصل ،معرفة و تقدير مختلف المكونات الطيارة في خليط ما حسب معاملات تجزؤها بين طورين هما الطور الثابت المشكل من مكونات صلبة و الطور المتحرك و هو الطور الغازي .

2 – المبدأ :

- يتم إدخال المحلول المراد فصل جزيئاته في غرفة الحقن باستعمال إبرة عند درجة حرارة مناسبة لتمدد بخاره (250°م) .
- يتحول المحلول إلى بخار و يتعرض إلى جذب بواسطة الغاز الخامل المستعمل واعتمادا علي اختلاف تطاير الجزئيات أثناء مرورها عبر الأنبوب الحلزوني و كدا ألفتها مع الطور الثابت يتم انفصالها ، حيث كلما كان احتباس الجزئيات بواسطة الطور الثابت الكبير كلما كانت هجرتها نحو نهاية الأنبوب بطيئة وبالتالي زمن الاستجابة هنا يكون طويل و العكس صحيح في حالة ضعف احتباس الجزئيات خلال نفس الطور ،فأنها تنفصل بسرعة و تجذ ب بسهولة بواسطة الغاز الخامل و هذا ما يفسر قصر زمن الاستجابة .

لتظهر نتائج الفصل في ما بعد على شكل منحنيات ذات قمم حيث مساحة كل قمة تتناسب مع تركيز الجزئيات في المحاليل المحقونة .

3 – مكونات الجهاز و شروط العمل :

تعتبر كروماتوغرافيا الغاز من أفضل الوسائل لتقدير بقايا المبيدات حيث يمكنها الكشف عن كميات جد ضئيلة إضافة إلى قدرتها الكبيرة على فصل مختلف البقايا .

كروماتوغرافيا الطور الغازي تقنية غاية في الدقة تضم تركيبة جهازها المكونات التالية:

*** مصدر للغاز الخامل :**

الغازات اكثر استعمالا هي N_2, H_2 , He لكن يفضل استعمال الهيدروجين لكونه عازل كهربائي ضعيف و يسبب تطاير جيد للعينة الموضوعة للتحليل .

و الغازات المستعملة يجب أن تتوفر فيها الشروط التالية :

- النقاوة (تكون خالية من الأكسجين و الماء لتفادي تفاعلات الأكسدة و الإرجاع عند درجات حرارة مرتفعة) .
- ناقلة للحرارة .

*** غرفة الحقن :**

مرتبطة بأنبوب حلزوني يسري فيها الغاز الخامل حيث تحقن الكمية المراد تحليلها بعد وضعها في مذيب طيار بواسطة حقنة ذات حجم ضئيل (1 إلى 10 ميكرولتر)

و لهذه الغرفة وظيفتين :

- تسمح بتكوين خليط متجانس بين البخار المشكل و الغاز الخامل .
- تضمن التبخر الفوري للعينة .

* فرن مهوى يحتوي علي الأنبوب الحلزوني و يعمل على جعله في درجة الحرارة المناسبة .

* أنبوب زجاجي يحتوي على الطور الثابت (عموما يستعمل السلس كدعامة) .

- كاشف من نوعF.I.D يعمل علي الكشف عن وجود المركبات المنقولة بواسطة الغاز الخامل و تتبع انتقالها باتجاه نهاية الأنبوب .

*** المسجل :**

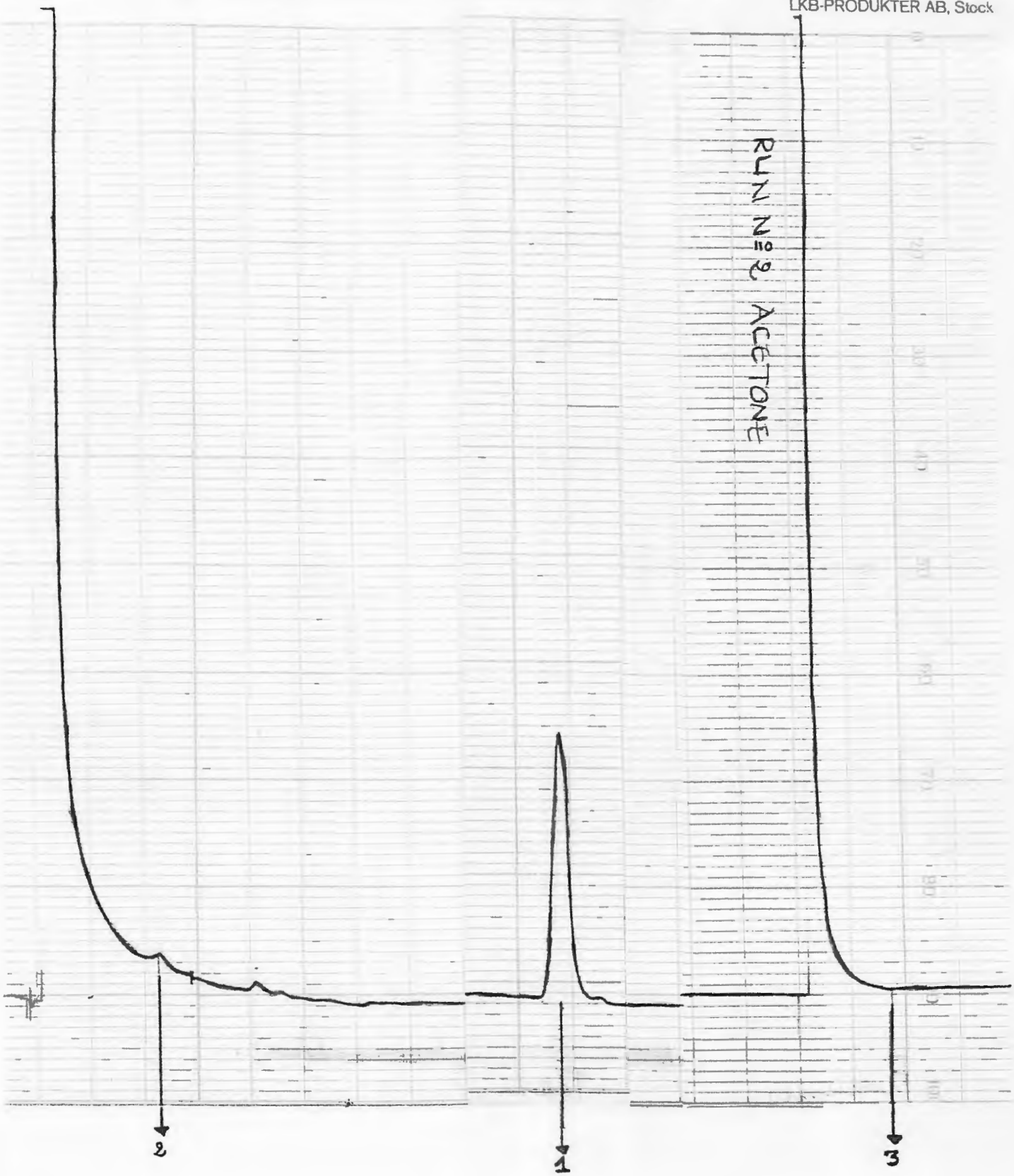
يعمل علي تحويل تواجد الجزئيات المنقولة بواسطة الغاز الخامل إلى إشارات كـــهربـــائـــية

و تسجيلها على شكل منحنيات.

و تمت عملة التقدير في الظروف التالية :

- درجة حرارة الأنبوب 250°م .
- درجة حرارة الكاشف 250°م .

- الكاشف من نوع F.I.D .
- سرعة الورق 5مم/د.
- الأنبوب الزجاجي .
- حقن كمية قدرها 10 ميكرولتر.
- الغاز الخامل : الآزوت .
- زمن الاستجابة 03 دقائق .



1- المحلول الشاهد.
2- القمح اللين الألماني.
3- القمح اللين الفرنسي.

الشكل رقم (5) : نتائج تقدير بقايا مبيد الفوسفين في القمح.

2 – النتائج :

اعتمادا على سرعة الورق و زمن الاستجابة تم تسجيل منحنيين كما في الرسم .

- بالمقارنة مع منحني المحلول الشاهد و منحني محلول القمح اللين الألماني .
- نجد أن الاستجابة تمت بعد مرور نفس الفترة الزمنية (03 دقائق) .
- بالنسبة لمحلول القمح اللين الفرنسي لم تسجل أي استجابة .

2 – 1 – حساب تركيز المادة النقية في محلول الشاهد :

- نقاوة المبيد = 99 %

100 mg ⟶ 99 mg (مادة نقية)

3 mg ⟶ x mg

x = 3 x 99/100 =2,97 mg (مادة نقية)

2 – 2 حساب تركيز المادة النقية في 10 µL من المحلول الشاهد :

1ml = 1000 µl

1mg = 1000 µg

1000 ml = 10^6µl

2,97 mg = 2,97 x 10^3 µg

10^6µl ⟶ 2,97 x 10^3 µg

10µl ⟶ y

y = 0,029 µg / 10µl

إذن في 10µl من المحلول المحقون في جهاز CPG توجد كمية قدرها 0,029 µg من المادة النقية.

2 – 2 حساب مساحة قمم المنحنيات :

أ – حساب مساحة قمة المحلول الشاهد :

المساحة = الارتفاع x القاعدة / 2

م = 49 mm x 8mm/2

م = 196 mm^2

ب – حساب مساحة القمة في حالة القمح الألماني :

م = 4mm x 2 /2

م = 4mm^2

2 – 4 حساب تركيز المادة النقية في 10 µl من محلول القمح الألماني :

196mm^2 ⟶ 0,029 µg

4 mm^2 ⟶ x

x = 0,0006 µg

و يمكن تلخيص النتائج السابقة في الجدول الموالي :

الجدول رقم (6)

	تركيز المادة النقية µg/10 µl	مساحة القمم mm^2	زمن الاستجابة
المبيد (الفوسفين)	0,029	196	3 دقائق
القمح اللين الألماني	0,0006	4	3 دقائق
القمح اللين الفرنسي	0	0	0

3 – المناقشة :

3 – 1 بالنسبة للقمح اللين الألماني:

بمقارنة منحني المحلول الشاهد و منحني القمح اللين الألماني نجد أن الاستجابة تمت بعد مرور نفس الفترة الزمنية مما يؤكد وجود نفس المبيد في كلا المحلولين .

و بمقارنة تركيز كل منها حيث كان :

- تركيز المحلول الشاهد من المادة النقية هو0,029 µg/µl10 في حين ان تركيز محلو ل القمح اللين الألماني هو 0,0006 µg ،دليل على وجود هذا المبيد الحشري في صورة أثار ضئيلة جدا في المحلول المدروس و هي كمية اقل من الجرعة المسموح بها من الفوسفين والتي تساوي 0.006 µg / ml .
- اذن فكمية الفوسفين المتبقية في هذه الحالة لا تكون لها تأثيرات تسمميةً مباشرة وإنما تكون ذات تأثير بعيد المدى باستمرار تناول الجرعات ضئيلة من هذه المادة في إطار ما يعرف بالتسمم المزمن .

3 – 2 بالنسبة للقمح اللين الفرنسي :

لم يسجل الجهاز أي استجابة مما يدل على عدم وجود مخلفات للفوسفين في القمح الفرنسي، مما يسمح لنا بالحكم على سلامة هذا الأخير .

*** تفسير النتائج :**

اعتمادا على هذه النتائج يمكن إعطاء التفسير التالي:

-بقاء مخلفات ضئيلة من الفوسفين في القمح الألماني على عكس القمح الفرنسي يعود إلى عدة عوامل:

*فترة التعريض :

التي دامت 9 أيام في القمح الألماني و6 أيام في القمح الفرنسي .

*تاريخ المعاملة :

حيث عومل القمح الفرنسي يوم 9 أفريل 2002 والألماني يوم 1 ماي 2002 أي أن الفترة التي تفصل بين معاملة كلا النوعين من القمح هي شهر .

*تاريخ الاقتطاع:

حيث كان اقتطاع القمح الفرنسي بعد 15 يوم من معاملته أي يوم 24 أفريل 2002 وتم اقتطاع القمح الألماني بعد 9 أيام فقط من المعاملة أي يوم 10 ماي 2002

*فترة التهوية:

والتي دامت في كلا النوعين من القمح 24 ساعة حيث كانت فترة كافية للتخلص من كمية معتبرة من غاز الفوسفين .

إذن كل من فترة التعريض ،تاريخ المعاملة،تاريخ الاقتطاع عوامل تلعب دورا في تقدير مخلفات مبيد الفوسفين في القمح .

ويمكن الاستدلال على ذلك بنتائج تجارب قام بها علماء في هدا الميدان .

- حيث قام popp عام 1953 بتدخين الحبوب بالفوسفين (1000غ/4طن) تحت ظروف محكمة الغلق لمدة 10 أيام وبعدها بدأ بأخذ عينات للتحليل .

-بعد ساعتين من التهوية نقصت كمية الغاز في العينات المقتطعة إلى 0.023 مغ(فوفسفين)/كغ(حبوب) .بينما أظهرت (5)عينات أخرى كانت بها 0.2 مغ /كغ عدم احتوائها على أية مخلفات بعد (3) أيام من التهوية .

-كما قام bruce عام 1957 بتدخين القمح المطحون بالفوسفين بمعدل 10 أقراص/طن حبوب فكانت المخلفات كالتالي:

الخلاصة:

إن وجود مخلفات المبيدات في المنتجات الغذائية يمثل خطرا أكيدا على صحة المستهلك إذ تتسبب في إحداث تسممات سواء على المدى القريب أو البعيد .

ولقد تمحورت دراستنا حول الكشف عن بقايا مبيد الفوسفين في قمح لين مستورد من فرنسا وآخر من ألمانيا.حيث تمت معالجة هذا المنتوج بالمبيد مباشرة عند شحنه في الباخرة .

النتائج المحصل عليها بعد إجراء عملية التقدير على جهاز الكروماتوغرافيا الغازية تظهر أن بقايا هذا المبيد في القمح الألماني ذات تراكيز ضئيلة لا تؤدي إلى إحداث تسممات مباشرة لكن الاستمرار في التعرض لمثل هذه الجرعات يشكل خطورة على صحة المستهلك وعلى العكس فإن القمح الفرنسي بينت نتائج التقدير عدم احتوائه على أية آثار للمبيد المدروس، الأمر الذي مكننا من الحكم على سلامته وعدم خطورته .

وتجنبا لخطر مثل هذه المواد الكيماوية نقترح تطبيق الإجراءات الوقائية التالية حفاظا على صحة المستهلك و المحيط ،مما قد يسببه الاستعمال المفرط للمبيدات الخطيرة :

-احترام الجرعات المسموح بها لتفادي بقاء مخلفات سامة .

-توسيع الدراسات والبحوث التي تسمح باستعمال مواد غير ضارة للإنسان والحيوان .

-تطبيق تقنيات وقائية في استعمال كافة مواد الصحة النباتية .

المراجع بالعربية

[1] -أحمد لطفي عبد السلام(1988) :
-كتاب الحشرات الاقتصادية في مصر والعالم العربي- مطبعة مدبولي - القاهرة-
ص10-12/30-39/ص16-25

[2] -أحمد عبد الوهاب عبد الجواد (1995):
كتاب تلوث المواد الغذائية رقم الإيداع 95- منشآت المعارف - الإسكندرية- ص71-72

[3]-إبراهيم سليمان عيسي (1998) :
مد خل إلى دراسة علوم الحشرات - دار المطبوعات الجديدة - مصر. ص264-265

[4]- حسين زعزوع (1972).
أسس مكافحة الآفات-الطبعة الأولى-دار المعارف مصر-
ص242-257/ص201-206/ص229-231/ص236-239

[5]-حسين زعزوع (1973) :
مكافحة الآفات بالمبيدات ص221-431

[6]-خالد محمد العادل (1977) :
المبيدات الكيميائية في وقاية النباتات - دار المعارف - مصر . ص45-46

[7]- إسحاق حراشي ، رضوان عبريط (1999-2000):
مذكرة حول دراسة عامة حول مبيد الفوسفو عضوي- بقسنطينة -

[8]-زيدان هندي عبد الحميد (1999) .
-الملوثات الكيميائية- الطبعة الأولى- ص151

[9]- زين العابدين عبد السلام(1992) :
تلوث البيئة (ثمن الحرية) ص339-347

[10]-شرفي رياض ،بومزير مسعود،بودهوس الطاهر (2000) :
مذكرة تأثير المبيدات الفسفورية العضوية على بعض الأعضاء. ص52

[11]-عبد الحميد زيدان :
الاتجاهات الجديدة في المبيدات ومكافحة الحشرات القاهرة الدار العربية (د.ت) ص19

[12]- غربي سهيلة والعلمي سعاد،بوراس ليلى (2000) :
مذكرة نسمية المبيد الفوسفور عضوي للغدة الكظرية عند الفئران البيضاء - قسنطينة -
ص47-49

[13]-كيسوم عيمر،دربال الطاهر،بوضياف مراد(1998) :
مذكرة تأثير المبيدات على الغدد الصماء - قسنطينة - ص18-19

[14]-محمد عبد الوهاب عبد الجواد(1994.)
- كتاب تلوث البيئة الزراعية -الطبعة الأولى-
ص99-100/ص85-86/ص145-146

[15]-يونس محمد ،أبو فرحانة (2000.) :

مذكرة تأثير بعض المبيدات الحشرية على القيمة الغذائية - بقسنطينة-
ص23-25

[16] Anonyme (1984):

Pesticides residu Analysis aspci. off. anal. chem.

J. 64 pp158-161.

[17]- Anonyme (1979) :cité par: ABID et ADIL.

Intoxication par les pesticides.

rapport (O M S) Lausanne p 9.

[18]- Anonyme (1980):

Intoxication par les pesticides.

rapport (O M S) Lausanne p 9.

[19]- Anonyme (1997) :

Encyclopédia universalis, corpus , paris

pp 310-312.

[20]-Derrache (1986):

Toxicologie et sécurité des aliments,

Ed:Lavoisier, Paris. France pp 2-4.

[21]-Francois Testud (1993):

pathologie toxique en milieu de travail p 279-309.

[22]-Frank (1992):

Toxicologie : sommée générales procédures dévaluation organes civiles .évaluation du risque

p 3.5.298-29

[23]-Fournier, E. et Bonderf, D. (1983):

les produits anti- parasitaires a usage agricole

Ed, Lavoisier, paris. pp 191-196.

[24]-Jean Mimand et Michel Pelosseir (1969):

la protection des plants contre leur enemies.p 153-163

[25]-Kuzdzl .S (1986):

la chromatographie en phase gazeuse dans le lait et

produits laitiers. spectre 2000; 16 n°110 pp 29-34.

[26]-Lasmi , M. (1987):

Toxicologie dse resticides

mémoire de D. E. S univ .SETIF.

[27]-Leberton , P. (1978):

Métaux et substances artificiel dans écologie initiation

aux discipline de l'environnement. Ed. Falon. S.A. PP 122-124.

[28]- Lachari, K,Zerrouk, M,et Toubal, A,(2001):

Recherche et dossage du fenarimol dans quelques légumes
cultivés sous-serres dans la wilaya de jijel. P. 4-1 . memoire D.E.S - C.U. JIJEL.

[29]- FARIDA. O (1988):

RECHERCHE des PESTICIDES ET METHODE d'ANALYSE du FENARIMOL.

mémoire .D.E.S - UNV - SETIF.

[30]-Rande (1979):

Ecotoxicologie E.d. masson p 288.

[31] -Stein Wander (1985):

Eine universelle on une méthode zur extraktien

Undisollierung Von . pestizidrucks tandenund weptchemikalien

freesemins.Z. anal. chem. 322 pp 752-756

[32]-Tatum, T (1985):

Methode for extraction and isolating pesticides residues and industrial chemicals.

bull . environ-contam. toxicol- 37- pp 204

[33]-Tissut, D. (1979) :

Les pesticides , Education permanente , motion courtinue

presse universitaire de Grenoble. pp 101-103.

[34]- Jhon, J.B et FranÇois:

Traité de rémaination médical

imprimerie soulisse et cassegrain n° 3785 c.n editeur n ° 10410

[35]Virgil ,H - F - C ,chioux, c.t. andschme doing, D. W.(1979):

Degradation of selected organophosphate in water and soil j.

Agic, Food. Chen. 27.pp.706-708

[36] http://www.inra.fr/internet/produits/hyppz/pesticides/3diactit.htm.

الفصل الملحق

●التشريعات الخاصة بمواد حماية النباتات:

أصـــــدر في هذا الإطار القانون رقم 87-17المـؤرخ في 6ذي الحجة عام1407الموافق لـــلأول مـــن أوت 1987 والمـــتعلق بحماية الصحة النباتية ،ويهدف هذا القانون حسب ما جاء في أحكام المادة الأولى إلى تنفيذ السياسة الوطنيـــة في مجال الصحة النباتية الرامية إلى ضمان مايلي :

- مراقـــبة النـــباتات والمنتجات النباتية وغيرها من المواد التي يمكن أن تكون ناقلة لأجسام ضارة عبر التراب الوطني.

- مراقـــبة اســـتراد النـــباتات والمنتجـــات النباتية ،وغيرها من المواد التي يمكن أن ينجـــر عنها انتشار آفات النباتـــات ومراقبة تصديرها وعبورها .

-مراقبة استخدام مواد الصحة النباتية .

وفي مايلي عرض لما جاء في بعض مواد هذا القانون :

المادة 27:

يجـــب علـــى ســـلطة الصـــحة النباتية أن تجري تحقيقات في الميدان و دراسات وأبحاث مخـــبرية ،وفـــي الحقول قصـــد التعرف على الأجسام الضارة و ضبط طرق مكافحتها في سياق المكافحة المـــتكاملة ،تقـــوم أيضا بأعمال التوجيه ،و بيان كيفيات العمل لنشر طرق محاربة الأجسام الضارة بجميع وسائل النشر الملائمة ،وتسهر على تطبيقها تطبيقا محكما وفي الوقت المناسب.

المادة 30:

إذا بلغـــت الإصـــابة بمـــتلفات النـــباتات درجة عالية من الخطورة تعرض المزروعـــات للخطـــر وتعطيها صبغة آفة وطنية،فإنه يجب اتخاذ تدابير خاصة مستعجلة .

يـــتم الـــتكفل بتمويل حملات معالجة الصحة النباتية المقررة إما من طرف الدولة ،أو من طرف الصناديق العمومية لجزء منه ويتحمل الجزء الآخر الملاك والمستغلون للأراضي المصابة ،حسب كيفيات تبين عن طريق التنظيم .

المادة 36:

يمنع استعمال مواد الصحة النباتية غير الموافق عليها .

كمـــا أصـــدر في هذا الصدد المرســـوم التنفيـــذي رقم 95-405 المؤرخ في 9 رجب 1416 الموافـــق لـ 2 ديسمبر 1995،المتعلق برقابة مواد الصحة النباتية ذات الاستعمال الفلاحي ،حيث أهم ما نص عليه هذا المرسوم مايلي :

الفصل الأول : شروط التصديق .

المادة 3:

يخضـــع إســـتراد مـــواد الصـــحة النباتية ذات الاستعمال الفلاحي ،و تسويقها ،واستعمالها لتصديق السلطة المكلفة بالصحة النباتية .

الفصل الثاني : شروط صنع مواد الصحة النباتية ذات الإستعمال الفلاحي .

المادة 12:

يـــتوقف صـــنع مـــواد الصـــحة النباتية ذات الإستعمال الفلاحي على رخصة مسبقة تسلمها السلطة المكلفة با لصحة النباتية ،بعد موافقة لجنة مواد الصحة النباتية ذات الإستعمال الفلاحي .

الفصل الثالث : شروط تسويق مواد الصحة النباتية ذات الإستعمال الفلاحي .

المادة 20:

لايمكن أن تسوق مواد الصحة النباتية ذات الإستعمال الفلاحي الخطيرة جدًا ،أو تستعمل في غرض آخر إلا برخصة

تسلمها السلطة المكلفة بالصحة النباتية بناءًا على طالب ،وقائمة هذه المواد الخطيرة هي :

Bromure de méthyle (CH3Br)-

Phosphure d'aluminuim -

-أملاح الستركنين.

الفصل الرابع : شروط استعمال مواد الصحة النباتية ذات الإستعمال الفلاحي .

المادة 23:

تخضـــع مـــواد الصـــحة النباتـــية ذات الإستعمال الفلاحي لرقابة النوعية .لدى استرادها ، وتوزيعهـــا .وتتمـــثل هـــذه الـــرقابة فـــي أخـــذ عينات لتحليلها في المخبر قصد التحقق من توفرها غلى المواصفات المتفق عليها .

الفصل الخامس: لجنة مواد الصحة النباتية ذات الإستعمال الفلاحي .

المادة 32:

يمـــنع إســـتعمال مبـــيدات الحشرات والجراد في كل الزراعات أو المساحات الغابية التي يـــرتادها النحل أوالحشرات الملقحة في أثناء الإزهار ،ويقتصر الإستغمال على المواد المسموح بها خلال هذه الفترة [1].

[1] الجريدة الرسمية للجمهورية الجزائرية، العدد 32.

DDD : Dichloro Dipheuyl Dichloroethene.
DDT: Dichloro Dipheuyl Trichloroethane.
TEPP: TetraEthyl PyroPhosphate

الملخص:

إن غرض هذا البحث هو تقدير بقايا مبيد الفوسفين في حبوب القمح اللين المستورد من فرنسا وألمانيا عبر المؤسسة المينائية جن جن.

بعد مرحلتي اقتطاع العينات وتحضيرها تمت عملية التقدير باستعمال جهاز الكروماتوغرافيا الغازية.

أظهرت نتائج التحليل أن بقايا هذا المبيد كانت على شكل آثار في القمح الألماني على عكس القمح الفرنسي الذي لم تسجل فيه أية بقايا وهذا راجع إلى تاريخ اقتطاع العينات وفترة تعريضها.

وعلى ضوء هذه النتائج استنتجنا أن الفوسفين لا يترك مخلفات بتراكيز كبيرة في حبوب القمح.

Résumé:

- Le but de ce modeste Travail est le dosage des résidus de la phosphine dans les grains de blé tendre importé (français – allemand) au niveau du port de Djen-Djen.
- Après le prélèvement et la préparation des échantillons, le dosage se fait par la C.P.G.
- Les résultats d'analyse montrent que le blé tendre allemand contient une très faible quantité de résidus, alors que le blé tendre français ne contient aucune trace du pesticide. Cette différence est expliquée par la date de prélèvement des échantillons et la durée de leur exposition.
- Au vu de ces résultats, on conclure que la phosphine n'a pas de résidus à des doses importants dans le blé.

Sammary:

- The goal of this modest Work is the dosage of residues of the phosphine in grains of tender wheat imported (French - German) at the level of the harbor of Djen-Djen.
- After the withdrawal and the preparation of samples dosage makes himself by the C.P.G.
- Results of analysis show that the German tender wheat contains a very weak quantity of residues, whereas the French tender wheat doesn't contain any trace of the pesticide. This difference is explained by the date of sample withdrawal and the length of them lasted of exhibition.

To seen it of these results, one to conclude that the phosphine doesn't have any residues to doses imports in wheat.

كلمات المفتاح: المبيد، البقايا، السمية، الفوسفين، القمح المستورد، CPG.