

دراسة حول المبيدات المحرمة عالميًا وعلاقة البنية الكيميائية لبعض منها بنشاطها البيولوجي

عائشة محمد صيدون*، ابتسام مفتاح السويب*، د. مفتاح محمد إيشير*
*كلية التربية/جامعة مصراتة

الملخص

عُرفت المبيدات عند الإنسان منذ القدم، حيث استخدمها لمكافحة الآفات التي واجهته آنذاك، ولكن ومع مرور الزمن واستمرار الاستخدام غير الصحيح، ظهرت مشاكل بيئية معقدة أثرت سلبًا على جودة الحياة في كوكب الأرض، مما دفع بالعديد من الدول الصناعية لإصدار تشريعات وقوانين تمنع استخدام بعض من المبيدات، حيث تم حصرها في قوائم خاصة بذلك، ومع هذا فإن بعض من دول العالم وخاصة الدول النامية، لازالت تستورد هذه المبيدات من شركات أجنبية مصنعة لا يهتمها إلا الربح حتى لو كان على حساب الحياة على هذه الدول، لذا فقد أُجريت في هذا البحث، دراسة نظرية وتحليلية لثمانية قوائم من المبيدات المحرمة، تم الحصول عليها من خلال الشبكة العنكبوتية. هذه القوائم تمت المقارنة فيما بينها فتنتج عنها قائمة جديدة تحتوي على مبيدات تكررت من 4-8 مرات في هذه القوائم، لنحصل بذلك على 45 مبيدًا محرمًا عالميًا. اختيرت من القائمة الجديدة ستة مبيدات ذات بنية متشابهة، سميت بمجموعة الـ p,p-DDT، هذه المبيدات الستة تنتمي إلى المبيدات الهيدروكربونية الكلورية المعروفة بخطورتها الشديدة لكونها ذات استقرار عالي يعيق عملية تحللها في الطبيعة.

إن إجراء حسابات الكم والتحليل الكيمومتري على هذه المبيدات، أظهر نتائج فعّالة ومهمّة جدًا في تفسير التباين الملحوظ في النشاط البيولوجي لهذه المركبات الستة تجاه فئران التجارب (RAT)، فمن خلال حسابات الكم تم تحديد قيم الخصائص الفيزيوكيميائية لهذه المركبات التي تم تحليلها كيمومتريًا، فنتج عنه انفصال هذه المركبات إلى مجموعتين، الأولى وتشمل المبيدات التي تمتلك نشاطية بيولوجية عالية، أما الثانية فتتضمن فقط مبيدًا واحد ذو نشاط بيولوجي منخفض.

ومن جهة أخرى عند إجراء نفس حسابات الكم على المركبات السبعة الناتجة عن استبدال ذرتي الكلور في موضعي بارا للمبيد p,p-DDT بمجاميع أخرى والحصول على قيم خصائصها الفيزيوكيميائية، التي حُلّت كيمومتريًا، فكان الاختلاف واضحًا في نسب التشابه بين هذه المركبات، باستثناء مركب واحد لا ينتمي إلى باقي المتماثلات، حيث كان يتواجد منفصلًا عن باقي المركبات السبعة الأخرى. لوحظ أيضًا من خلال هذا البحث أنّ النشاط البيولوجي المنخفض عادةً مقترن بالمركبات التي تمتلك مجاميع دافعة للإلكترونات كمجموعتي الهيدروكسيل والميتوكسيد.

1. المقدمة

منذ زمن ما قبل الميلاد والمواجهة على أشدها بين الانسان والعديد من الآفات، وخاصة الحشرات المتطفلة التي ألحقت به أضراراً بشرية وبيئية خطيرة، كالقمل والبراغيث والبعوض والجراد الذي عُرف تقريباً في الفترة ما بين 3200-2400 ق.م، وكنتيجة لذلك، كانت هناك محاولات عدّة، حيث استخدمت في ذلك الوقت مركبات الكبريت الطبيعية بهدف القضاء على هذه الحشرات [1].

هذه المركبات استعملت أيضاً فيما بعد في أوروبا كمبيد للفطريات في عام 1848 ميلادي، لمكافحة مرض البياض الدقيقي الذي يصيب ثمار العنب، وهكذا ومع مرور الزمن ازدادت الحاجة إلى المبيدات الكيماوية نتيجة للزراعة المكثفة وسرعة وسائل النقل وكثرة التبادلات التجارية وما يرافقها من سهولة لانتقال الحشرات إلى بيئات جديدة، بحيث أصبح لا غنى عن المبيدات لمقاومة الآفات والحد من تكاثرها وأضرارها التي لا تقتصر على غذاء الإنسان ومواشيه بل وتتعداها لتصبح نافلةً للأوبئة المختلفة كوباء التيفوس والملاريا والكوليرا، حيث يعود الفضل في إيقاف هذه الأوبئة إلى بعض المبيدات كمبيد الDDT، وكنتيجة لهذه المواجهات، بات من الواضح الدور الفعال الذي تقوم به المبيدات لصالح البشرية، وعلى هذا الأساس كان تطوير وابتكار طرق جديدة لمكافحة الآفات أمراً حتمياً من أجل حاضر ومستقبل أفضل، فالمبيدات بجميع أنواعها أصبحت إحدى المدخلات الضرورية لزيادة الإنتاج الزراعي ومقاومة الأمراض المميتة، ولكن ومع مرور الزمن بدأت تظهر للبشرية مآسي الاستخدام المتكرر والمبالغ فيه أو غير الصحيح لهذه المبيدات الناتج عن تأثير صفاتها أو خصائصها الفيزيوكيميائية عندما تتواجد في البيئة ولمدة طويلة، حيث سببت خللاً خطيراً في التوازن البيئي، إضافة إلى إلحاق الضرر الصحي الكبير على الكائنات غير المستهدفة كالحوانات الأليفة والطيور والتحل والإنسان [2]، مما جعل العلماء والباحث في جميع أنحاء العالم يفكرون بجديّة أكثر لاستنباط طرق جديدة للمكافحة تعتمد على أساليب متعددة تخدم بعضها البعض وبصورة متكاملة وهذا ما يسمى بالمكافحة المتكاملة للآفة أو إدارة الآفة المتكاملة [3].

إنّ التلوّث الذي يعاني منه كوكب الأرض اليوم، دفع بالعديد من حكومات الدول الصنّاعية لإصدار التشريعات والقوانين التي تمنع بل وتُحرّم استخدام بعض المبيدات المصنّفة في كونها خطرة على جميع الأصعدة، ومع هذا وللأسف فإنّ بعض شركات إنتاج المبيدات لازالت تصنّع وتصدّر هذه المبيدات إلى البلدان النامية حيث القوانين والمراقبة غير صارمة أو لا تطبق بمنتهى الجدّية [3]، فمثلاً مركب الإندوسلفان الذي استخدم كمبيد للقضاء على الحشرات التي تصيب القطن، لازال يستخدم في وقتنا الحالي في بلدان العالم الثالث [4] على الرغم من منع استخدامه في العديد من دول العالم كالولايات المتحدة الأمريكية وهولندا وألمانيا وماليزيا والصين وأستراليا وكوستاريكا، ومصنّف كمادة بالغة الخطورة من قبل منظمة الصحة العالمية (WHO)، ومدرج ضمن المجموعة المسرطنة من قبل الوكالة العالمية لأبحاث السرطان (IARC) International Agency for Research on Cancer [5].

2. الحافز

خلال ما يزيد عن أربعة عقود مضت، تعرضت فيه بلادنا لجميع أنواع الفساد المتعمّد وغير المتعمد ممّا أدّى إلى دخول العديد من المبيدات إلى بلادنا دون مراقبة صارمة، حيث أنّ غياب الوعي لذا أغلبية المواطنين بخطورة هذه المواد "المبيدات" رسّخ هذا النوع من الفساد، خصوصاً إذا ما علمنا أنّ بعض المزارعين يقومون بتسليم أراضيهم للعمالّة الأجنبية لكي يستغلوا هذه الأراضي مقابل نسبة متفق عليها فيما بينهم من أرباح بيع المحاصيل الزراعية، ومن هنا أتت الكارثة إذ أنّ بعض هذه العمالّة لا يراعون الموعد المحدد لقطف المحاصيل بعد رشها بالمبيدات لئتم بيعها فيما بعد بالسوق الليبي، ناهيك عن دخول العديد من المبيدات دون أي بيانات تذكر عليها، وهي عادة ما تدخل عن طريق التهريب عبر الحدود، وهذا ما يجعل احتمال دخول المبيدات الحزّمة إلى الأراضي الليبية أمراً ممكناً لما تمر به بلادنا اليوم من أحداث، ليصل إلى أيدي المزارعين، ممّا يجعل الأمر أكثر خطورة على صحّة المواطن وعلى

البيئة بصورة عامة، وعلى هذا الأساس جاءت فكرة هذا البحث للمساهمة في رفع مستوى الوعي بشأن خطورة هذه الأنواع من المبيدات لذا المواطنين بشكل عام والمزارعين وتجار المبيدات بشكل خاص، وأيضًا في إثراء المكتبة العلمية المهتمين وتحفيز البحاث لمواصلة البحث في هذا المجال.

3. الأهداف

1. تحديد قوائم المبيدات الحزمة لكل قارة متمثلةً في دولة أو عدة دول عن طريق الشبكية العنكبوتية (الانترنت) إن أمكن.
2. مقارنة القوائم مع بعض بهدف اختيار المبيدات الأكثر تكرار أي الأكثر تواجد في هذه القوائم.
3. تحديد التركيب البنائي لكل مبيد ثم اختياره للقائمة الجديدة.
4. اختيار مجموعة من هذه المبيدات بحيث تمتاز مركباتها ببنية أساسية متشابهة ليتم دراسة خصائصها البيولوجية والفيزيوكيميائية والمقارنة بينهما.
5. اختبار مجموعة من المبيدات المتماثلة لبنية المبيد p,p-DDT بهدف دراسة تأثير البدائل في موقع بارا.
6. إجراء حسابات الكم للحصول على قيم الخصائص الفيزيوكيميائية للمبيدات التي تم اختيارها.
7. إجراء التحليل الكيمومتری لإيجاد العلاقة الممكنة بين البنية الكيميائية المتمثلة في قيم الخصائص الفيزيوكيميائية والنشاط البيولوجي.

4. الطرق النظرية

قيم الخصائص الفيزيوكيميائية للمبيدات المختارة في هذا البحث تم الحصول عليها بمحاكاة هذه المركبات في الطور الغازي والسائل، عن طريق حسابات الكم semi-empirical و ab initio حيث

تم دراسة التركيب الإلكتروني لبنية هذه المبيدات بهدف إيجاد أفضل شكل هندسي ذي طاقة كلية أقل في الحالة المتعادلة لكل مركب من هذه المركبات، وذلك لحساب طاقات HOMO و LUMO والفرق بينهما وعزم ثنائي القطب (dm) dipole moment وأيضًا طاقة التأين Ionization Energy (IE) بعد حساب الطاقة الكلية لكل مركب في الحالة الكاتيونية. كل هذه الخصائص تم حسابها عن طريق B3LYP/6-31G، أما الحجم (V) Volume، فقد تم الحصول عليها مباشرة من حسابات AM1 لكيمياء الكم Semi-empirical مع ملاحظة أنّ كل الحسابات التي أجريت تمت من خلال استخدام برنامج Gaussian/03 [6].

5. التحليل الكيمومتري

نتيجة للبيانات العديدة لقيم الخصائص الفيزيوكيميائية التي تم الحصول عليها بواسطة الحسابات المشار إليها أعلاه، كان من الضروري تصنيف هذه النتائج عن طريق التحليل الكيمومتري Chemometric analysis مستخدمين لذلك HCA: hierarchical cluster analysis وأيضًا PCA: principal component analysis [7] محاولين بذلك إيجاد علاقة بين الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المبيدات المختارة ونشاطها البيولوجي.

6. النتائج والمناقشة

من خلال البحث عبر الشبكة العنكبوتية تم جمع العديد من قوائم المبيدات الحزمة عالميًا والتي تم نشرها على مواقع بعض المنظمات والمراكز العالمية كمركز التدريب المعتمد (Certified Training Center UTZ) بأستردام [8، 9]، والمؤسسة التجارية برامفيلدر تشوسي (Trade Foundation BramfelderChaussee) بألمانيا [10]، والاتحاد التقني المحدود (Alliance Info-tech limited) بالصين [11]، وإدارة حماية النبات والتخزين (Directorate of plant protection quarantine and Storage) بألمانيا [12]، وتقرير

دولة ماليزيا (Country Report-Malaysia) [13]، والشبكة الوطنية للسموم (National Toxics Network NTN) بأستراليا [14]، ووزارة الزراعة الأمريكية (United states department of agriculture) [15]، وشبكة الزراعة المستمرة (Sustainable agriculture network SAN) بكوستاريكا [16]، فتتج عن ذلك ثمانية قوائم لتكون على النحو التالي: القارة الأوروبية متمثلةً في قائمة دولة هولندا لسنة 2015 [8،9] وقائمة ألمانيا للعام 2014 [10] أما قارة آسيا فمثلتها قائمة جمهورية الصين لسنة 2014 [11] وقائمة الهند في عام 2014 [12] وقائمة ماليزيا في 2001 [13] في حين قائمة المبيدات الحزمة لقارة أستراليا مثلتها أستراليا في عام 2010 [14] لتليها قارة أمريكا الشمالية من خلال قائمة الولايات المتحدة الأمريكية في سنة 2011 [15] ثم أمريكا الوسطى من خلال قائمة كوستاريكا في سنة 2013 [16]. الجدير بالذكر هنا أنه لم يُمكن من الحصول على أي قوائم للمبيدات الحزمة لدول قارة أفريقيا وكذلك دول أمريكا الجنوبية.

من خلال التحليل والمقارنة المباشرة لبيانات القوائم الثمانية سالفة الذكر، تم تبني عدد المرات التي تكرر فيها كل مبيد حرم في الثمانية قوائم، فكان من أربعة إلى ثمانية مرات "4-8" وبذلك تم رصد 45 مبيدًا محرمًا في قائمة جديدة، جدول (1)، واستبعدت عشوائيًا المبيدات التي تكررت من مرة واحدة إلى ثلاث مرات. الجدير بالذكر أيضًا أنّ القائمة الرئيسية التي اعتمدت لإجراء هذه المقارنة كانت لدولة هولندا 2015 [8،9] لتكون مرجعًا لباقي القوائم المختارة الأخرى وذلك لكونها تحتوي على أكبر عدد من المبيدات الحزمة دوليًا، حيث بلغ عددها مائة وواحد وخمسين مبيدًا (151 مبيد)، وأيضًا لحدثة صدورها في 2015 [8،9] مقارنة بالقوائم الأخرى.

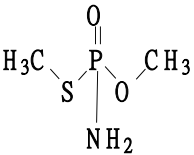
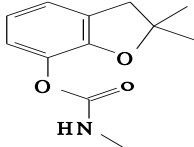
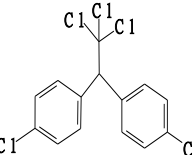
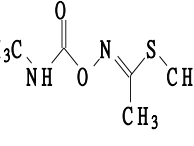
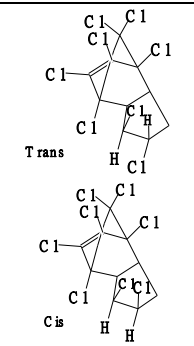
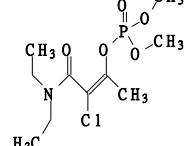
اعتمدت هذه الدراسة على المبيدات الأكثر تكرارًا في القوائم الثمانية، جدول (1) وذلك بهدف الإشارة إلى أنّ العديد من دول قارات العالم المختلفة اتفقت وأكدت قوائمها على تحريم هذه

المبيدات لما لحقته من أضرار في بقاع مختلفة من العالم، فجاء وجوب تحريمها، وهكذا فإنّ هذه الدراسة ستعتمد على القائمة الجديدة المبنية على القوائم السابقة، جدول (1)، مع العلم أنّ هذه القائمة أضيف إليها التركيب البنائي لكل مبيد تم اختياره.

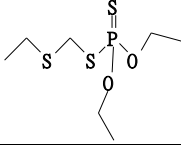
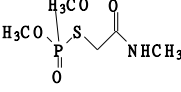
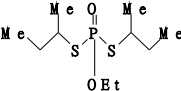
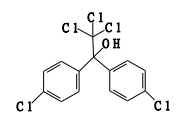
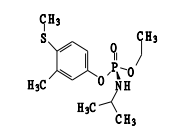
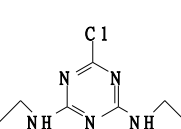
جدول 1: القائمة الجديدة للمبيدات الحزّمة عالمياً وهي تتضمن التركيب البنائي لكل مبيد وعدد التكرار في القوائم المشار إليها أعلاه كما توضح أسماء الدول التي اتفقت على التحريم.

عدد التكرار	أسماء الدول	التركيب البنائي	المبيدات الحزّمة	ر.م.
8	ماليزيا، هولندا، ألمانيا، الصين، الهند، أستراليا، كوستاريك، الولايات المتحدة الأمريكية	$\begin{array}{c} \text{RCH}_2\text{-O} \\ \\ \text{P}=\text{S} \\ \\ \text{RCH}_2\text{-O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	Methyl parathion	1
7	هولندا، ألمانيا، الصين، الهند، كوستاريكا، أستراليا، الولايات المتحدة الأمريكية		Aldicarb	2
7	ماليزيا، هولندا، ألمانيا، الصين، أستراليا، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Endosulfan	3
7	ماليزيا، هولندا، ألمانيا، أستراليا، كوستاريكا، الهند، الولايات المتحدة الأمريكية		Lindane	4

يتبع

عدد التكرار	أسماء الدول	التركيب البنائي	المبيدات الحزّمة	ر.م.
6	هولندا، ألمانيا، الصين، استراليا، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Methamidophos	5
6	هولندا، ألمانيا، الصين، أستراليا، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Carbofuran	6
6	ماليزيا، هولندا، ألمانيا، الصين، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		DDT	7
6	هولندا، ألمانيا، الصين، الهند، استراليا، الولايات المتحدة الأمريكية		Methomyl	8
5	ماليزيا، ألمانيا، الهند، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Chlordane	9
5	هولندا، ألمانيا، الصين، الهند، كوستاريكا		Phosphamidon	10

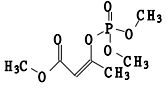
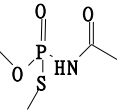
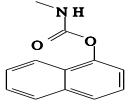
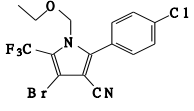
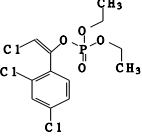
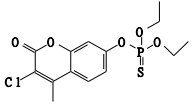
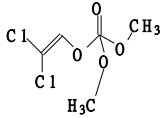
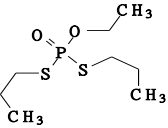
يتبع

عدد التكرار	أسماء الدول	التركيب البنائي	المبيدات الحزّمة	ر.م.
5	هولندا، ألمانيا، الصين، استراليا، الولايات المتحدة الأمريكية		Phorate	11
5	هولندا، ألمانيا، الصين، استراليا، الولايات المتحدة الأمريكية		Omethoate	12
5	هولندا، ألمانيا، الصين، استراليا، كوستاريكا		Cadusafos	13
5	هولندا، الصين، استراليا، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Dicofol	14
5	هولندا، ألمانيا، الصين، استراليا، الولايات المتحدة الأمريكية		Fenamiphos	15
5	هولندا، استراليا، الهند، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Simazine	16


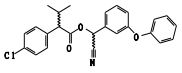
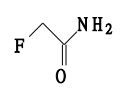
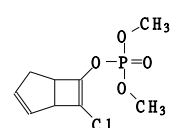
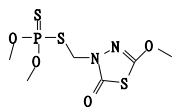
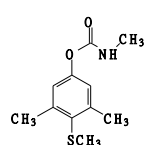
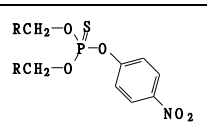
يتبع

عدد التكرار	أسماء الدول	التركيب البنائي	المبيدات الحزّمة	م.ر.
5	ماليزيا، الهند، هولندا، ألمانيا، كوستاريكا		Captafol	17
5	هولندا، استراليا، كوستاريكا، الهند، الولايات المتحدة الأمريكية		Fenthion	18
5	ماليزيا، هولندا، ألمانيا، كوستاريكا، الهند		Monocrotophos	19
5	هولندا، ألمانيا، الصين، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		alpha-BHC; alpha-HCH	20
5	هولندا، ألمانيا، كوستاريكا، الهند، الولايات المتحدة الأمريكية		Hexachlorobenzene	21
5	هولندا، ألمانيا، استراليا، الهند، الولايات المتحدة الأمريكية		Disulfoton	22
5	هولندا، استراليا، كوستاريكا، الهند، الولايات المتحدة الأمريكية		Quintozene	23
4	هولندا، ألمانيا، استراليا، الولايات المتحدة الأمريكية		Azinphos-methyl	24

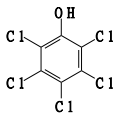
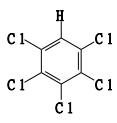
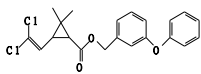
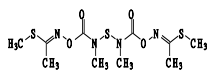
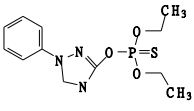
يتبع

عدد التكرار	أسماء الدول	التركيب البنائي	المبيدات الحزّمة	ر.م.
4	هولندا، ألمانيا، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Mevinphos	25
4	هولندا، استراليا، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Acephate	26
4	هولندا، استراليا، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Carbaryl	27
4	هولندا، استراليا، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Chlorfenapyr	28
4	هولندا، ألمانيا، الهند، استراليا		Chlorfenvinphos	29
4	هولندا، ألمانيا، الصين، الولايات المتحدة الأمريكية		Coumaphos	30
4	هولندا، ألمانيا، استراليا، الولايات المتحدة الأمريكية		Dichlorvos; DDVP	31
4	هولندا، ألمانيا، الصين، الولايات المتحدة الأمريكية		Ethoprophos; Ethoprop	32

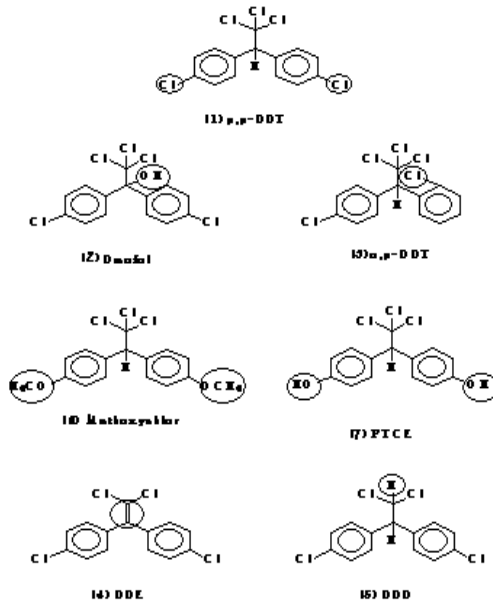
يتبع

عدد التكرار	أسماء الدول	التركيب البنائي	المبيدات الحزّمة	ر.م.
4	هولندا، ألمانيا، استراليا، كوستاريكا		Ethylene oxide	33
4	هولندا، الصين، استراليا، كوستاريكا		Fenvalerate	34
4	هولندا، ألمانيا، الصين، كوستاريكا		Fluoroacetamide	35
4	هولندا، ألمانيا، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Heptenophos	36
4	هولندا، ألمانيا، الصين، كوستاريكا	مركبات الزئبق	Mercury and its compounds	37
4	هولندا، ألمانيا، استراليا، الولايات المتحدة الأمريكية		Methidathion	38
4	هولندا، ألمانيا، استراليا، الولايات المتحدة الأمريكية		Methiocarb	39
4	هولندا، ألمانيا، الصين، كوستاريكا		Parathion	40

يتبع

عدد التكرار	أسماء الدول	التركيب البنائي	المبيدات الحزّمة	ر.م.
4	هولندا، ألمانيا، الهند، كوستاريكا		PCP; Pentachlorophenol	41
4	هولندا، ألمانيا، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Pentachlorobenzene	42
4	هولندا، أستراليا، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Permethrin	43
4	هولندا، أستراليا، كوستاريكا، الولايات المتحدة الأمريكية		Thiodicarb	44
4	هولندا، ألمانيا، الصين، كوستاريكا		Triazophos	45

من خلال الجدول (1) اختبرت مجموعة من المبيدات الحزّمة ذات بنية كيميائية أساسية (Parent structure) متشابهة إلى حد ما، ليسهل دراستها في محاولة لمعرفة بعض الأسباب المتعلقة بنشاط هذه المركبات البيولوجي من خلال خصائصها الفيزيوكيميائية، شكل (1)، حيث سمّيت هذه المبيدات بمجموعة الـ p,p-DDT لكونه المركب الأكثر تكرارًا في مجموعته (ست مرات) والمتضمنة لـ: p,p-DDT و Dicofol و DDD و DDE و o,p-DDT و Methoxychlor، شكل (1).



شکل (1) : يوضح بتركيبات مجموعة الـ p,p-DDT: 1,1,1-trichloro-2,2-dichlorophenyl ethane

(2,2,2-Trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl) ethanol) : Di cofol (1,1,1-trichloro-2,2-dichlorophenyl-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane) : o,p-DDT
 (2,2-bis(p-methoxyphenyl)-1,1,1-trichloroethane) : Methoxychlor (Phenyl,4,4-(2,2,2-trichloroethylidene)bis-) : PTCE
 (dichlorodiphenyl-dichloroethane) : DDE (1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane) : DDD

كما هو ملاحظ فإنّ جميع المبيدات المختارة أعلاه، شكل (1) تنتمي إلى المبيدات الهيدروكربونية الكلورية، حيث تتميز هذه المبيدات بدرجة ثبات كيميائي وحراري وبيولوجي عالية ومقاومة للظروف البيئية وهي أيضاً تمتاز بكونها ذات مدى واسع في مكافحة الآفات [1]. الصفات أعلاه تسمح لهذا النوع من المبيدات بإطالة مدة بقاء تأثيرها ضد الآفات، لكنّها في الوقت نفسه تشكل خطراً على البيئة والمنتجات الزراعية، لذلك مُنع استخدامها، فهذه المبيدات تبقى في التربة لمدة تتراوح من 2-15 سنة، ومعظمها عالية السمية للتحل وللإنسان والحيوانات ذوات الدم الحار [1].

1.6. مركب الـ p,p-DDT

يعتبر مركب الـ p,p-DDT من الملوثات العضوية الثابتة في البيئة [17]، حيث تم تصنيعه لأول مرة في عام 1874م من قبل الكيميائي الألماني أوثرزيدرلر Zeidler Othmar عن طريق تكثيف أحادي كلوروبنزين Chlorobenzene مع الكلورال Chloral في وجود حمض الكبريتيك المركز [1]. الجدير بالذكر أنّ هذا المبيد لم يكن له استخدام معروف حتى عام 1939م، حيث تم اكتشافه كمبيد حشري من قبل العالم السويسري بولمور (Paul Müller) [18]، وتم استخدامه لأول مرة في الحرب العالمية الثانية في إيطاليا لوقف وباء التيفوس [19]، واستخدم في الولايات المتحدة الأمريكية لمكافحة الحشرات ولكن بسبب آثاره السلبية على البيئة تم إيقاف استخدامه من قبل وكالة حماية البيئة الأمريكية (United States Environmental Protection Agency (EPAUS) في عام 1972م [17]، وتم حظره في معظم دول العالم، ففي أستراليا مُنع استخدامه في عام 1967 وفي السويد وكوبا عام 1970 وفي ألمانيا عام 1974 وبولندا عام 1976 وشيلي عام 1985 وكوريا الجنوبية وسويسرا عام 1986 وكندا عام 1989، غير أنّه لا يزال يصنّع تجارياً في الصين والهند واندونيسيا، ومع هذا لا يزال يستخدم للسيطرة على البعوض الحامل للملاريا في بعض الدول [19].

إنّ التعرض لـ p,p-DDT غالباً ما يحدث عند تناول الأطعمة كاللحوم والأسماك والدواجن والمحاصيل الجذرية والخضروات الورقية وغيرها وخاصة التي يتم استيرادها من المناطق التي لا تزال تستخدم الـ p,p-DDT، كذلك يمكن التعرض لهذا المبيد عن طريق الغبار المحمل ببقايا الـ p,p-DDT والذي يمكنه أن يصل إلى مناطق لا يستخدم فيها [19]، حيث وجدت عينات من الـ p,p-DDT في المناطق التي لا يتم استخدامه فيها نتيجةً للرياح والمياه وأيضاً من خلال الكائنات الحية [5].

إنّ التّاس اللّذين يتعرّضون للـ p,p-DDT بشكل مفرط معرّضون للإصابة ببعض أنواع السرطان وكذلك صعوبات متعلقة بالإنجاب، كما أنّ التعرض لـ p,p-DDT يؤثّر أيضاً على الجهاز العصبي بشكل حاد، كما تبيّن أنّ الـ p,p-DDT يُحدث خللاً في الغدد الصمّاء وتلف بالكبد [19].

من جهة أخرى فإنّ الـ p,p-DDT يعد من المركبات المحبّة للدهون لأنّ له قدرة عالية على التراكم البيولوجي، ويتم تخزينه بشكل رئيسي في دهون الجسم [18]، وهو مقاوم جدًا للتمثيل الغذائي حيث يميل إلى أن يكون ثابتًا جدًا في البيئة، ونصف العمر له في الجسم قد تصل إلى الثمانية سنوات [19]، كما أنّ الـ p,p-DDT لا يذوب بسهولة في الماء في حين أنّه كثيرًا ما يتواجد في الرواسب وفي قاع الأنهار والبحيرات، وفي مياه الشرب بمستويات منخفضة جدًا [20]، أما في التربة فقد أظهرت الدراسات أنّ نصف العمر له في التربة تتراوح من 2 إلى 15 سنة وهذا يتوقف على درجات الحرارة ورطوبة التربة [18].

في العموم فإنّ عملية التمثيل (الأيضية) للمركبات الهيدروكربونية الكلورية في جسم الكائنات الضارة تحدث في ثلاثة اتجاهات إما بنزع ذرة الكلور مع حذف واحد أو أكثر من جزيئات حمض الهيدروكلوريك HCl وتشكل منتجات قليلة السمية، أو عن طريق الأكسدة لتشكيل مركبات عالية السمية (تنشيط)، أو عن طريق التحلل إلى مواد قابلة للانحلال بالماء لتخرج بسهولة من جسم الكائن [1]. فعلى سبيل المثال يتحول الـ p,p-DDT بفعل بكتيريا Strains of Hydrogenomonas إلى DDE من خلال نزع جزيئ كلوريد الهيدروجين، في حين يتحوّل إلى DDD بعد نزع ذرة كلور منه لتحلّل محلّها ذرة هيدروجين [21].

2.6. الخصائص الفيزيوكيميائية والبيولوجية للمبيدات المختارة

لقد تم حساب مجموعة من الخصائص الفيزيوكيميائية لمركبات مجموعة الـ p,p-DDT (شكل 1) ومجموعة المتماثلات المتناسقة وغير المتناسقة (Symmetrical and Unsymmetrical analogs) ومجموعة الـ DDT (of DDT) مركب الـ p,p-DDT (شكل 3) كالحجم Volume (V) وطاقة HOMO و LUMO والفرق بينهما في الطورين الغازي والسائل والمتمثل في الماء كمذيب، وطاقة

التأين Ionization Energy (IE) في الطورين الغازي والسائل وأيضًا عزم ثنائي القطب Dipole Moment (dm)، جدول (2)، أما بالنسبة لقيم النشاط البيولوجي (LC_{50}) لمجموعة المتماثلات المتناسقة وغير المتناسقة فقد تم الحصول على نشاطها البيولوجي من النشرة العلمية [22] في حين نشاط مبيدات مجموعة الـ p,p-DDT البيولوجي (LD_{50}) فقد تم الحصول عليه من النشرات العلمية [23-26].

جدول 2: الخصائص الفيزيوكيميائية المحسوبة لمجموعتي الـ p,p-DDT الحزمة ومتماثلاتها المتناسقة وغير المتناسقة.

LU-HO _w	LUMO _w	HOMO _w	LU-HO _g	LUMO _g	HOMO _g	dm _g	Volume	IE _w	IE _g	LD ₅₀	LC ₅₀ ^M	Component
109.30	-53.48	-162.78	111.40	-49.82	-161.22	1.35	5.10	194.33	195.16	113-150 ^M ¶	-0.07	ppDDT (1)
115.01	-51.48	-166.49	118.82	-46.13	-164.95	2.35	4.94	197.65	199.15	575-960 ^M	-----	Dicofol (2)
123.35	-38.57	-161.92	128.27	-31.76	-160.03	0.52	5.40	193.72	194.06	400-4000 ^M	-----	DDD (3)
110.97	-44.02	-154.99	114.35	-38.81	-153.16	0.29	5.30	187.15	186.49	880 ^M	-----	DDE (4)
111.19	-51.64	-162.83	115.05	-46.04	-161.09	4.60	5.24	194.33	196.48	1000 ^M	-----	o,p-DDT (5)
92.83	-46.78	-139.61	97.09	-40.02	-137.11	4.89	5.36	170.73	170.87	5000-6000 ^M	-----	Methoxychlor (6)
108.45	-48.66	-157.11	112.90	-42.31	-155.21	3.17	5.13	190.49	192.05	-----	1.1	H,H-DDT (7)
109.55	-50.28	-159.83	112.33	-45.12	-157.45	2.92	5.13	193.66	194.23	-----	-----	F,H-DDT (8)
106.14	-53.47	-159.61	107.93	-48.68	-156.60	1.46	4.84	190.63	189.86	-----	0.074	Br,Br-DDT (9)
110.07	-52.35	-162.41	111.63	-47.90	-159.53	1.47	5.08	196.43	196.33	-----	0.074	F,F-DDT (10)
107.48	-50.74	-158.22	109.90	-45.61	-155.51	2.92	5.05	190.05	190.95	-----	-----	Br,H-DDT (11)
109.02	-51.00	-160.02	112.33	-46.19	-158.52	3.08	5.10	192.44	193.83	-----	0.12	Cl,H-DDT (12)
94.01	-49.00	-143.01	99.44	-41.69	-141.12	3.89	5.28	175.19	176.88	2000 ^M	> 100	PTCE (13)

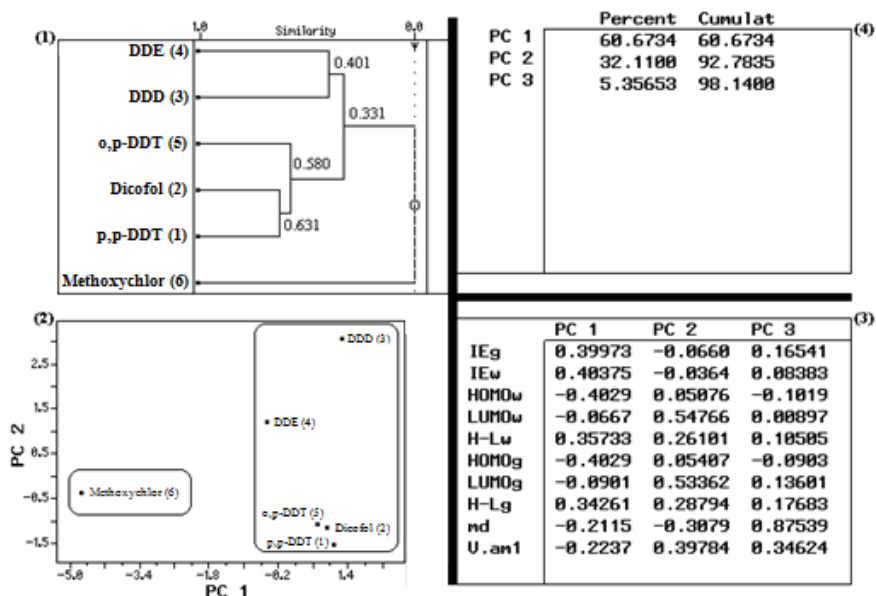
¶ الطور الغازي ومدى وجود مذيب، (w) الطور السائل (ي وجود مذيب) قيم الخصائص الفيزيوكيميائية بوحدة (Kcal/mol) بمساحة الحجم بوحدة (LD₅₀)؛ المجموعة الثالثة (kg/m³)؛ الوزن الجزيئي أخذت عن طريق العمل مع سلامة LD₅₀ للمبيد p,p-DDT. تم توثيق هذا في المرجع: [22]؛ a: [23]؛ b: [24]؛ c: [25]؛ d: [26]؛ LC₅₀؛ التركيز القاتل (ppm)؛ Mosquito Culex quinquefasciatus L.

لوحظ من خلال الجدول (2) أنّ مجموعة مبيد الـ p,p-DDT الحزمة تُظهر نشاطية بيولوجية مختلفة عن بعضها البعض، حيث كان أعلى نشاط بيولوجي (113-150 kg/mg) (LD_{50}) لمركب p,p-DDT مقارنة بباقي مركبات مجموعته أمام حيوانات التجارب (Rat)، في حين أنّ مركب Methoxychlor كان الأقل نشاطية بجرعة تعادل (5000-6000 kg/mg).

علاوة على ما سلف، فقد لوحظ أنّ المبيدات الحزّمة المشار إليها أعلاه، والتي لها مجموعة ساحبة للإلكترونات على حلقتي البنزين تمتلك نشاطية بيولوجية عالية كمركب الـ p,p-DDT بينما المبيد الذي له مجموعة دافعة للإلكترونات على حلقتي البنزين يمتلك نشاط بيولوجي منخفض كمركب Methoxychlor. في العموم فإنّ الخصائص الفيزيوكيميائية المحسوبة المشار إليها في الجدول (2) تمّ تحديدها في محاولة لتفسير التباين في النشاط البيولوجي الواضح بين هذه المبيدات الحزّمة، من خلال استخدام التحليل الكيمومتري.

1.2.6. التحليل الكيمومتري لمجموعة الـ p,p-DDT الحزّمة

بعد إجراء التحليل الكيمومتري على قيم الخصائص الفيزيوكيميائية المشار إليها بالجدول (2)، لوحظ أنّ المبيدات الستة الحزّمة قد انقسمت إلى مجموعتين (شكل 2)، المجموعة الأولى وتحتوي على كلا من الـ Dicofol و p,p-DDT و o,p-DDT و DDE و DDD وهي تتواجد في الجانب الأيمن وهذا يشير إلى التشابه بين مركبات هذه المجموعة في الخواص الفيزيوكيميائية، مع ملاحظة أنّ هذه المجموعة كان فيها الـ DDE و DDD أقرب ما يمكن من بعضهما مقارنة بباقي أفراد هذه المجموعة، أما المجموعة الثانية فكانت تحتوي فقط على الـ Methoxychlor تتواجد في الجانب الأيسر نتيجةً لعدم تشابهها مع المجموعة الأولى في الخواص الفيزيوكيميائية، شكل 2 (2).



شكل (2): يوضح التحليل الكيمومتري (PC1 و PC2) لبعض قيم الخصائص الفيزيوكيميائية المحسوبة لمجموعة الـ p,p-DDT الحشرية

الجدير بالذكر، أنّ المركب المتواجد في الجانب الأيسر يمتلك النشاط البيولوجي الأقل على فئران التجارب (RAT)، أما المركبات المتواجدة في الجانب الأيمن تمتلك النشاط الأعلى لنفس حيوانات التجارب، جدول (2). إنّ الانفصال المشار إليه أعلاه، للمبيدات الستة الحشرية يمكن ملاحظته بشكل تفصيلي في الشكل 2 (1)، حيث يعرض التشابه (Similarity) بين هذه المبيدات من خلال تدرج يبدأ من الصفر حيث يعني عدم التشابه إلى الواحد والذي بدوره يعني التطابق التام بنسبة 100%، وعلى هذا الأساس، لوحظ أنّ المركبان Dicofol و p,p-DDT يتشابهان بقيمة 0.631 (63%) وهذا أيضاً واضح وجلي عند مقارنة النشاط البيولوجي لهذين المركبين، اللذان بدورهما يشبهان المركب o,p-DDT بقيمة تشابه تعادل 0.580 أي بنسبة 58%، وهكذا فإنّ المركبات الثلاثة سالفة الذكر تتشابه مع المركبان DDD و DDE بقيمة 0.331، (33%)، أما المجموعة الثانية المتضمنة للمركب الوحيد Methoxychlor لها قيمة تشابه تعادل 0.00 مع المجموعة الأولى أي عدم

التشابه المطلق شكل 2 (1) وهذا ينعكس أيضًا على نشاطها البيولوجي مقارنة بباقي المبيدات التي هي تحت الدراسة، جدول (2).

من خلال التحليل الكيمومتري PCA شكل 2 (4) تبين أنّ المكوّن الأساسي PC1 يشير إلى أنّ نسبة (60.67%) من البيانات (قيم الخصائص الفيزيوكيميائية) مسئولة عن انفصال المبيدات الستة إلى مجموعتين، هذا المكوّن يوضّح أيضًا في الشكل 2 (3) مساهمة الخصائص الفيزيوكيميائية المحسوبة في هذا الانفصال بحيث كان معظمها متقاربة (0.34-0.40) باستثناء خاصية الحجم (0.22) وعزم ثنائي القطب md (0.21) وطاقة LUMO في الطور السائل والغازي (0.07) و (0.09) على التوالي حيث كانت لهما المساهمة الأقل في عملية الانفصال المشار إليه أعلاه، أما المكوّن الأساسي الثاني PC2، شكل 2 (4) والذي هو مسئول بنسبة (32.11%) من المساهمات، يؤكد وبوضوح النتيجة التي أظهرها المحتوى الأساسي الأول PC1 عند فصل المركبات إلى مجموعتين، كما هو ملاحظ فإنّ الخصائص ذات المساهمة الأكبر لهذا المكوّن كانت لخاصية طاقة LUMO في الطور السائل والغازي (0.55 و 0.53) على التوالي، وخاصية عزم ثنائي القطب md (0.31) وخاصية الحجم Volume (0.40) شكل 2 (3).

أما المكوّن الرئيسي الثالث PC3 فهو بدوره يساهم بنسبة 5.36% وهي المساهمة الأقل مقارنة بالمكوّنين الآخرين كما في شكل 2 (4)، حيث لوحظ من خلال هذا المكوّن أنّ الخصائص الفيزيوكيميائية ذات المساهمة الأكبر كانت لخاصية عزم ثنائي القطب md (0.88) وخاصية الحجم (Volume) (0.35)، شكل 2 (3)، مع ملاحظة أنّ مجموع النسب المتراكمة للمكونات الثلاثة اقترب كثيرًا من نسبة 100%، شكل 2 (4).

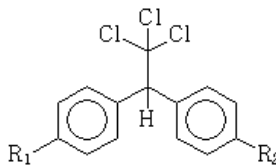
إنّ نتائج التحليل الكيمومتري HCA و PCA توضح بشكل جلي أنّ المركبات ذات النشاط البيولوجية العالية والمنخفضة تعتمد على كل قيم خصائصها الفيزيوكيميائية، وأنّ المركبات ذات النشاط

البيولوجي العالي تحتوي على مجاميع ساحبة للإلكترونات، بينما المجموعة الأقل نشاطاً بيولوجي تحتوي على مجاميع دافعة للإلكترونات، شكل (1).

3.6. ممتاثلات الـ p,p-DDT المتناسقة وغير المتناسقة ونشاطها البيولوجي

أدرجت سبع مركبات ممتاثلة لمركب الـ p,p-DDT الأعلى نشاطاً بيولوجياً في مجموعته بهدف دراسة تأثير البديل على بنيته الأساسية في موقعي بارا على حلقتي البنزين، وهكذا فقد تم استبدال ذرتي الكلور على حلقتي البنزين بذرتي هيدروجين تارة (مركب 7) ثم هيدروجين وفلور (مركب 8) وبذرتي بروم (مركب 9) ثم ذرتي فلور (مركب 10) فذرتي هيدروجين وبروم (مركب 11) لتليها ذرتي هيدروجين وكلور (مركب 12) وأخيراً بمجموعتي هيدروكسيل (مركب 13). هذه المركبات كما هو ملاحظ تمتلك مجاميع ساحبة للإلكترونات كالهالوجينات أو دافعة كمجموعة الهيدروكسيل، شكل (3).

أجريت حسابات الكم على هذه المركبات للحصول على قيم خصائصها الفيزيوكيميائية كما هو مشار إليه في الفقرة (2.6) ومدون بالجدول 2، حيث حللت هذه القيم إحصائياً عن طريق التحليل الكيمومتري أيضاً في محاولة لإيجاد العلاقة الممكنة بين خصائصه الفيزيوكيميائية ونشاطها البيولوجي.

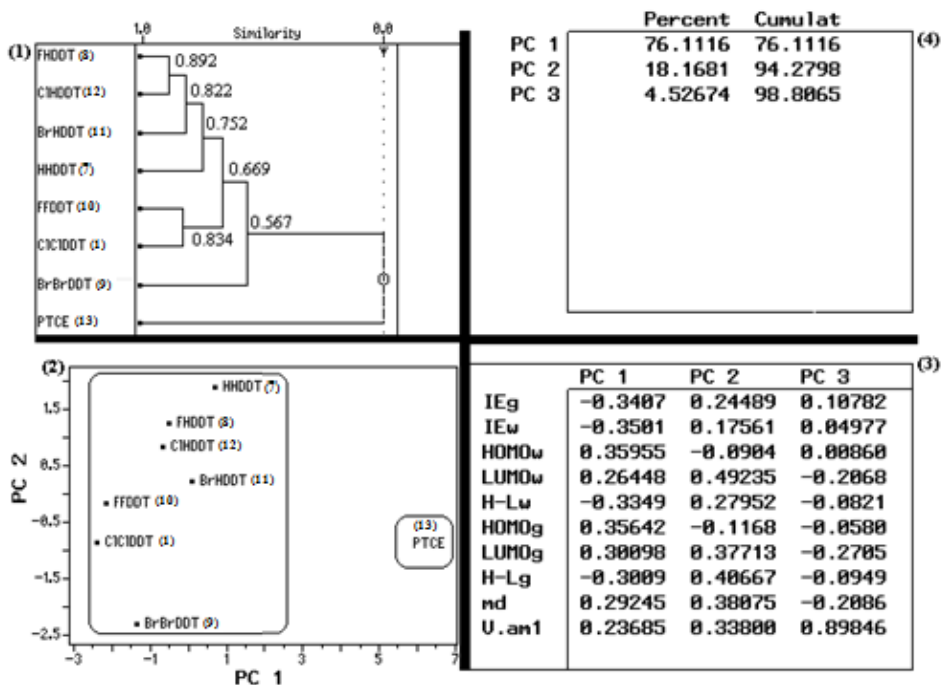


شكل (3): يوضح البنية الكيميائية للمركبات الممتاثلة لمركب p,p DDT

$R_1, R_2: Cl, Cl, Cl$ (1); H, H (7); H, F (8); Br, Br (9); F, F (10); H, Br (11); H, Cl (12); OH, OH (13).	
1,1,1-trichloro-2,2-diphenyl ethane :H,H-DDT (7)	1,1,1-trichloro-2,2-dichlorophenyl ethane :Cl,Cl-DDT (1)
1,1,1-trichloro-2,2-dibromophenyl ethane :Br,Br-DDT (9)	1,1,1-trichloro-2-fluorophenyl,2-phenyl ethane :F,H-DDT (8)
1,1,1-trichloro-2-bromophenyl,2-phenyl ethane :Br,H-DDT (11)	1,1,1-trichloro-2,2-difluorophenyl ethane :F,F-DDT (10)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)ethane :OH,OH-DDT (13)	1,1,1-trichloro-2-chlorophenyl,2-phenyl ethane :Cl,H-DDT (12)

1.3.6. علاقة البنية الكيميائية بنشاطها البيولوجي لممتاثلات (13) لمركب الـ p,p DDT

أجريت حسابات الكم على المركبات (7، 1-13) شكل 3، حيث تم الحصول على قيم خصائصها الفيزيوكيميائية، جدول (2)، هذه الخصائص تم تحليلها كيميومتريًا فنتج عن ذلك انفصال المركبات الثمانية إلى مجموعتين، الأولى وتحتوي على المركبات (1، 7-12) وهي تتواجد في الجانب الأيسر، أما المجموعة الثانية والمحتوية فقط على المركب (13) تتواجد في الجانب الأيمن كنتيجة لعدم التشابه مع المجموعة الأولى في الخواص الفيزيوكيميائية، شكل 4 (2).



شكل (4): التحليل الكيمومتري لـ PC1 و PC2 لبعض الخصائص الفيزيوكيميائية المحسوبة لمتماثلات مركب الـ DDT

لوحظ من خلال الشكل (4) والجدول (2)، أنّ المركب المتواجد في الجانب الأيمن (مركب (13) يمتلك أقل نشاط بيولوجي: (LC₅₀>100 ppm) تجاه البعوض Mosquito Culex

Quinquesciatus L. بينما المركبات المتواجدة في الجانب الأيسر تمتلك نشاط بيولوجي عالي أمام نفس النوع من البعوض، جدول (2).

إنّ الانفصال المشار إليه سألًا بين المركبات الثمانية، يمكن أيضًا ملاحظته بوضوح من خلال نسب التشابه Similarity بين هذه المركبات، شكل 4 (1)، حيث لوحظ أنّ المركب (مركب 13) الأقل نشاطًا بيولوجيًا لا يوجد بينه وبين باقي المتماثلات (0.00%)، أما التشابه بين باقي المركبات ذات النشاط البيولوجي العالي، كان واضحًا وخاصةً بين المركبات التي تتضمن في تركيبها البنائي ذرتي الهيدروجين والفلور (8) حيث كان أقرب ما يمكن من المركب (12) ذا النشاطية العالية، شكل 4 (1)، بتشابه 89% أو ما يعادل 0.892 من أصل تدريج يبدأ من 0.0 إلى 1.0 ثم يأتي في المرتبة الثانية المركبين (1، 10) اللذين يحتويان على ذرتي الكلور وذرتي الفلور على التوالي بنسبة تشابه 83.4 (0.834%)، أما المركب (11) المتضمن على ذرة هيدروجين وذرة بروم كبداية يتشابه مع المركبان (8، 12) بقيم تشابه 82 (0.822%) شكل 4 (1)، أما عندما كان البديل ذرتي هيدروجين (مركب 7) كان يظهر تشابه يساوي 75.2 (0.752) أو بنسبة 75%، مع المركبات (8، 11، 12) أما المركب 10 بذرتي فلور يتشابه مع المركب (1) بقيمة 83.4 (0.834) أي بنسبة مئوية 83%.

الجدير بالذكر أنّ المركبات التي تمتلك نشاط (1.1 و 0.12 ppm) هي تلك التي تحتوي على ذرة هيدروجين واحدة على الأقل مرتبطة بحلقة البنزين في الموقع بارا (مركب 7 و 12) على التوالي، وعلى هذا الأساس فإنّ المركبان (8 و 11) من المرجح أن يمتلكا نشاطًا متقارب مع المركبان (7 و 12).

وهكذا ومن خلال التحليل الكيمومتري PCA شكل 4 (4) تبين أنّ المكوّن الأساسي PC1 يشير إلى أنّ ما نسبته (76.11%) من البيانات (قيم الخصائص الفيزيوكيميائية) مسؤولة عن انفصال المبيدات الثمانية إلى مجموعتين، هذا المكوّن يوضّح أيضًا في الشكل 4 (3) مساهمة الخصائص الفيزيوكيميائية المحسوبة في هذا الانفصال بحيث كان معظمها متقاربة (0.30-0.36) باستثناء

خاصية الحجم (0.24) وطاقة $LUMO_w$ (0.26) وعزم ثنائي القطب (0.29) حيث كانت لهم المساهمة الأقل في عملية الانفصال المشار إليه أعلاه، أما المكون الأساسي الثاني PC2، شكل 4(4) والذي هو مسؤل بنسبة (18.17%) من المساهمات، يؤكد وبوضوح النتيجة التي أظهرها المحتوى الأساسي الأول PC1 عند فصل المركبات إلى مجموعتين، كما هو ملاحظ فإنّ الخصائص ذات المساهمة الأكبر لهذا المكون كانت لخاصية طاقة LUMO في الطور الغازي والسائل (0.38 و 0.49) على التوالي والفرق بينهما $H-L_g$ (0.41)، وخاصية عزم ثنائي القطب md (0.38) وخاصية الحجم Volume (0.34) شكل 4 (3).

أما المكون الرئيسي الثالث PC3 فهو بدوره يساهم بنسبة 4.53% وهي المساهمة الأقل مقارنة بالمكونين الآخرين كما في شكل 4 (4)، حيث لوحظ من خلال هذا المكون أنّ الخصائص الفيزيوكيميائية ذات المساهمة الأكبر كانت لخاصية الحجم (Volume) (0.90)، شكل 4 (3)، مع ملاحظة أنّ مجموع النسب المتراكمة للمكونات الثلاثة اقترب كثيراً من الـ 100%، شكل 2 (4)، وهذا يعني أيضاً أنّ النشاط البيولوجي لهذه المركبات لا يعتمد فقط على خاصية لوحدها، بل يعتمد على العديد من الخصائص مجتمعة في آنٍ واحد وأنّ أي تغيير يحدث في الخصائص الفيزيوكيميائية يقابله تغيير في النشاط البيولوجي.

7. الاستنتاجات

تعتبر بعض من المبيدات ذات خطورة كبيرة، لما أظهرته من آثار جانبية على صحّة البشرية مع مرور الزمن، لذا أصدرت بعض من دول العالم تشريعات وقوانين لمنع استخدام هذه المبيدات حيث تم رصدتها في قوائم خاصة، بالمقابل هناك دول وخاصة الدول النامية منها لازالت تستورد هذه المبيدات من شركات مصنّعة لا يهتمها إلاّ الربح حتى لو كان على حساب حياة الإنسان، لذا تم في هذا البحث إجراء دراسة نظرية تحليلية لثمانية قوائم من المبيدات الحزمية، تم الحصول عليها من الشبكة العنكبوتية.

بعد المقارنة بين هذه القوائم تم الحصول على قائمة جديدة تحتوي على مبيدات تكررت من 4-8 مرات في القوائم الثمانية، لنحصل بذلك على 45 مبيدًا محرّمًا عالميًا. من خلال القائمة الجديدة اختيرت ستة مركبات أُخذت اسم مجموعة الـ p,p-DDT، هذه المبيدات تنتمي إلى المبيدات الهيدروكربونية الكلورة المعروفة بخطورتها الشديدة لكونها ذات استقرار عالي يعيق عملية تحللها في الطبيعة.

إنّ حسابات الكم والتحليل الكيمومتري أظهرت بيانات فعّالة ومهمّة جدًّا في تفسير التباين الملحوظ في النشاط البيولوجي لمركبات مجموعة الـ DDT الستة تجاه فئران التجارب (RAT)، فمن خلال حسابات الكم تم الحصول على قيم الخصائص الفيزيوكيميائية لهذه المركبات. استنادًا لنتائج التحليل الكيمومتري PCA المتمثلة في (PC3-PC1) على قيم الخصائص الفيزيوكيميائية المحسوبة، لوحظ انفصال هذه المركبات إلى مجموعتين، الأولى وتشمل المبيدات التي تمتلك نشاطية بيولوجية عالية (Dicofol، DDE، p,p-DDT، o,p-DDT، DDD)، أما الثانية فتتضمن فقط مبيد الـ (Methoxychlor) ذو النشاط المنخفض. إنّ نتائج التحليل الكيمومتري HCA وPCA توضح بشكل جليّ أنّ المركبات ذات النشاطية البيولوجية العالية والمنخفضة تعتمد على كل الخصائص الفيزيوكيميائية.

من جهة أخرى فعند إجراء نفس حسابات الكم على المركبات السبعة الناتجة عن استبدال ذرتي الكلور في موضع بارال لمبيد p,p-DDT بمجاميع أخرى والحصول على قيم خصائصها الفيزيوكيميائية، التي حُلّلت كيمومتريًا، فنتج عن ذلك ظهور التفاوت الواضح في نسب التشابه بين هذه المركبات باستثناء المركب (13) الذي ينعلم تشابهه مع باقي المتماثلات، حيث يتواجد منفصلاً عن باقي المركبات السبعة الأخرى، شكل (4). لوحظ أيضًا من خلال هذا البحث أنّ النشاط البيولوجي المنخفض عادةً مقترن بالمركبات التي تمتلك مجاميع دافعة للإلكترونات كمجموعتي الهيدروكسيل والميتوكسيد.

8. المراجع العربية

[1] الخيميد، أ. العوامي، أ.، المبيدات تركيبها الكيميائي وطريقة فعلها السام، دار الكتب الوطنية بنغازي، ليبيا، 2004.

[2] مظاهه، ح.، مبيدات الحشرات وعلاقتها بتلوث البيئة في اليمن، مجلة أسبوط للدراسات البيئية، العدد الثالث والعشرون، يوليو 2002.

http://www.aun.edu.eg/arabic/society/pdf/ajoes23_article5.pdf

تاريخ الزيارة 2017/3/22، الزمن 4:36م

[3] الوكيل، م.، الطرق الكيماوية لمقاومة أمراض النبات، مصر، يناير 2010.

http://osp.mans.edu.eg/wakil/env/agriculture/26_chemical-methods.pdf

تاريخ الزيارة 2017/3/22، الزمن 4:38م

[4] برنامج الأمم المتحدة للبيئة (UNEP)، منظمة الأمم المتحدة للأغذية والزراعة (FAO)، اتفاقية روتردام المتعلقة بتطبيق إجراء الموافقة المسبقة عن علم على مواد كيميائية ومبيدات آفات معينة خطرة متداولة في التجارة الدولية، مؤتمر الأطراف، الاجتماع الخامس، جنيف، 20-24 يونيو 2011م.

9. المراجع الانجليزية

- [5] Pesticide Use in South Africa: One of the Largest Importers of Pesticides in Africa, south Africa, Pretoria.

<http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/21980.pdf>

تاريخ الزيارة 2017/3/22، الزمن 5:48م

- [6] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. ennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B.

Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

[7] Sharaf, M., Illman A. D. L., Kowalski, B., "Chemometrics". John Wiley & Sons, New York. (1986).

[8] www.google.com/search?q=https%3A%2F%2Fwww.utz.org%2Fwp-content%2Fuploads%2F2015%2F12%2FEN_UTZ_List-of-Banned-Pesticides-Watchlist_v1.0_2015.pdf&ie=utf-8&oe=utf-8&aq=t&rls=org.mozilla:en-US:official&client=firefox-a&source=hp&channel=np

تاريخ الزيارة 2017/4/23، الزمن 10:39ص

[9] https://www.utz.org/wp-content/uploads/2015/12/EN_UTZ_List-of-Banned-PesticidesWatchlist_v1.0_2015.pdf

تاريخ الزيارة 2017/03/22 الزمن 4:42م

[10] Aid by Trade foundation, cotton made in Africa, Germany, 2014. info@abt-foundation.org
<http://www.cottonmadeinafrica.org/index.php/en/english-docs/71-prohibited-pesticide-active-ingredients-1>

تاريخ الزيارة 2017/4/23، الزمن 10:41ص

[11] Alliance Info-Tech Limited, The list of pesticides banned or restrictad in china, may 2014 Agropages.com.

<http://news.agropages.com/News/NewsDetail---12209.htm>

تاريخ الزيارة 2017/4/22، الزمن 5:42م

[12] <http://raitamitra.kar.nic.in / ENG / QCAR / Plant %20 protection /LIST %20 OF %20 PESTICIDES %20 WHICH %20 ARE %20 BANNED, %20 REFUSED %20 REGISTRATION %20 AND %20 RESTRICTED %20 IN %20 USE. pdf>

تاريخ الزيارة 23/4/2017، الزمن 10:44ص

[13] Othman, A.; Palasubramaniam, k.; Country Report– Malaysia Prepared for the meeting of the Programme Advisory Committee (PAC), Thailand, 2001.

[14] Immig, J. A., list of Australia’s most dangerous pesticides, National Toxics Network (NTN), Australia, July 2010.

http://awsassets.wwf.org.au/downloads/fs025_a_list_of_austrialias_most_dangerous_pesticides_1jul10.pdf

تاريخ الزيارة 2017/3/22، الزمن 5:38م

[15] United states department of agriculture, July 22, 2011.

<http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome>

تاريخ الزيارة 22/3/2017، الزمن 5:40م

[16] Sustainable agriculture standards, standards@sanstandards.org, Costa Rica, 2013.

[17] <http://www2.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/ddt-brief-history-and-status>.

Email: rdfrnotices@epa.gov

تاريخ الزيارة 22/3/2017، الزمن 5:41م

[18] DDT (Technical fact Sheet), Technical Fact Sheet, State University, For more information contact: NPTN Oregon, 333 Weniger Hall, Corvallis, Oregon.

<http://npic.orst.edu/factsheets/ddttech.pdf>

تاريخ الزيارة 2017/3/22، الزمن 5:42م

[19] Fisher, B.; Walker, M.; Powell, P.; “DDT and DDE: Sources of Exposure and How to Avoid Them”.

<http://www.unce.unr.edu/publications/files/nr/2003/sp0316.pdf>

تاريخ الزيارة 2017/3/22، الزمن 5:46م

[20] Snedeker, S.; “Pesticides and Breast Cancer Risk, An Evaluation of DDT and DDE”, New York State, 2001.

<http://envirocancer.cornell.edu/factsheet/Pesticide/fs2.ddt.pdf>

تاريخ الزيارة 2016/11/27، الزمن 6:02م

[21] Ruplal, D.; M. Saxena, “Accumulation Metabolism, and Effects of Organo chlorine. Insecticides on Microorganisms”, University of Dellhi ,India, 1982.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC373213/pdf/microrev00066-0105.pdf>

تاريخ الزيارة 2017/3/22، الزمن 5:51م

[22] Robert, L.; Metcalf, I.; Kapoor, P.; and Asha, S.; Hirwe; “Development of persistent biodegradable insecticides related to DDT”, Degradation of synthetic organic molecules in the biosphere. Natural, pesticidal, and various other man-made compounds, proceeding of a conference San Francisco, California, June 12-13, 1971. National academy of sciences, Washington, D.C. 1972.

https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=MWIrA AAYAAJ&oi=fnd&pg=PA244&dq=degradation+of+synthetic+organic+molecules+in+the+biosphere+natural+ddt+symmetric+&ots=3JhJW8Hmyh&sig=a12lIF_GbXuV3dB1e94_OJGN8wI#v=onepage&q=degradation%20of%20synthetic%20organic%20molecules%20in%20the%20biosphere%20natural%20ddt%20symmetric&f=false

تاريخ الزيارة 2017/04/19، الزمن 11:55م

[23] U.S. National Library of Medicine, Freedom of Information Act, Contact Us publicinfo@nlm.nih.gov/tehip@tehip.nlm.nih.gov. <http://www.nlm.nih.gov/contacts/contact.html>

تاريخ الزيارة 2017/4/23، الزمن 10:51ص

[24] Ritter, L.; Solomon, K. R., Forget, J., "A review of selected persistent organic pollutants DDT-Aldrin-Dieldrin-endrin-chlordan-Heptachlor-Hexachlorobenzene-Mirex-Toxaphenepolychlorinated biphenyls dioxins and furans", Canad, 1995.

http://www.who.int/ipcs/assessment/en/pocs_95_39_2004_05_13.pdf

تاريخ الزيارة 2016/11/25، الزمن 6:55

[25] Sazova, Y., Investigation of dicofol and endosulfan pesticide levels in tahtali dam water or drinking water, Turkey, 2004.

<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.427.5915&rep=rep1&type=pdf>

تاريخ الزيارة 2016/11/27، الزمن 9:21م

- [26] Faroon, O., Lladasm F., Swarts, S., Sage, G., Citra, M., Gefell, D., Toxicological profile for DDT, DDE and DDD,2002, New York.
- . <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35.pdf>