





مفردات مادة المبيدات النظرية

عدد الوحدات = 3.5 وحده (2 للنظري & 1.5 للعملي)

• الجزء النظري

1. الآفات الزراعية والأضرار التي تسببها ، الفائدة الاقتصادية لاستخدام المبيدات ، الطرق العامة لمقاومة الآفات.
2. علم السموم
3. مستحضرات المبيدات
4. المبيدات الحشرية غير العضوية
5. المبيدات الحشرية العضوية
6. امتحان الشهر الاول
7. المبيدات الفطرية
8. المبيدات الكيماوية المستخدمة في مقاومة أهم الآفات الحيوانية غير الحشرية
9. تحليل المبيدات
10. مقاومة الآفات لفعل المبيدات
11. منشطات ومضادات المبيدات
12. المبيدات العضوية المستخرجة من النباتات
13. المعقمات الكيماوية ومانعات التغذية
14. التقييم الحيوي
15. امتحان الشهر الثاني



اسم المادة / مبيدات كيميائية

أستاذ المادة / الاستاذ المساعد الدكتور علاء حسن الفرطوسي

العنوان / قسم وقاية النبات ، كلية الزراعة ، جامعة البصرة ، العراق

Assistant Professor Dr Alaa Hassan Al-Farttoosy,
PhD Chemical and Biological Engineering 2020,
MSc Pesticide residues / Pollution 2003,
BSc Plant Protection 1999.
E-mail: alaa.hassan@uobasrah.edu.iq

My Academic & Scientific Websites Accounts!

Scopus/ <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57219387449>

Publon/ <https://publons.com/researcher/4175666/alaa-al-farttoosy>

ORCID/ <https://orcid.org/0000-0002-2222-4561>

Scholar/ <https://scholar.google.com/citations?user=qga4hJIAAAAJ&hl=en>

RGate/ <https://www.researchgate.net/profile/Alaa-Al-Farttoosy>

Acad/ <https://uobasrah.academia.edu/AAlFarttoosy>

Twitter/ <https://twitter.com/alfarttoosy>

Blog/ <https://greenagendauk.blogspot.com>

Lecture No. 1 المحاضرة رقم 1

نبذة تاريخية المبيدات

منذ أكثر من 4 مليون سنة و الحشرات موجودة على سطح الكرة الأرضية تهاجم الإنسان و تحدث له أضرارا مباشرة و غير مباشرة و بدأ الإنسان يحاول التخلص من هذه الحشرات ففكر كيف يبيدها و يتخلص من أضرارها فكان يحاول التخلص منها بالطرق اليدوية عن طريق الجمع و القتل و كان أول استخدام للمبيدات هو استخدام لمادة كيميائية سامة كانت **مركبات الزرنيخ و خاصة زرنيخات الرصاص و مركبات الزئبق.**

ثم جاءت بعد ذلك المستخلصات من نباتات طبيعية التي كانت تحدث موت لهذه الآفات ومن أهم هذه النباتات:

1. نبات التبغ الذي يحتوي مادة **النيكوتين** و التي استخدمها الانسان في مكافحة الحشرات.
2. مادة البيرثرم التي استخلصها الانسان من أزهار نبات **الكريزانسيم** و التي كانت تحدث صدمة عصبية للحشرة و تقتلها و بدأ الانسان يصنع هذه المادة و مشتقاتها حتى تاريخنا هذا و هي ما يطلق عليها **مشتقات Pyrethroids** و يوجد منها العديد من المشتقات التي تعرق الأسواق بأسماء تجارية عديدة.
3. أستخلص الانسان مادة الروتينون و مشتقاته من جذور نبات الدريس و كانت هذه المادة تستخدم في مكافحة العديد من الحشرات.

ومع بداية الحرب العالمية الثانية (بداية الاربعينيات) الى الستينات استخدمت **المبيدات الكلورونية Chlorinated hydrocarbon compounds** في الزراعة ومكافحة البعوض و كان يعتبر نقلة في عالم المبيدات وقد تكلم ذلك باكتشاف العديد من المشتقات الكلورينية العضوية مثل:-

DDT, methoxychlor, dieldrin, chlordane, lindane, and benzene hexachloride. وكلها مركبات شديدة السمية و ذات أثر باقى طويل long persistent تصل لعدة سنين.

كان الاكتشاف الأكثر تقدماً في عالم المبيدات هي المركبات الفوسفورية العضوية **Organophosphorus pesticides** أثناء الحرب العالمية الثانية مثل Malathion, parathion, diazinon, fenthion, dichlorvos, chlorpyrifos, ethion يستخدم حتى هذه اللحظة بالأطنان في جميع حياتنا في الحقول و البيوت و المزارع الداجنة و الحيوانية حتى في تخزين قوتنا من القمح و الذرة.

جاء الاكتشاف الأكثر تطوراً و هلت علينا بالعديد من المركبات المستخدمة حالياً وهي المبيدات الكارباماتية **Carbamate compounds** ومن أهمها Oxamyl (SEVIN), Carbofuran (FURADAN), Thiodicarb (LARVIN), Methomyl (LANNATE), (VYDATE).

و كانت القفزة الجريئة في عالم التطور للمبيدات عن طريق مركبات البيروثرويدز synthetic pyrethroids pesticides و التي مازلنا نستخدمها بكميات كبيرة في حياتنا اليومية في الزراعة و الصحة العامة حيث أنها أقل خطورة على صحة الإنسان من المركبات السابقة و منها طبعاً مركبات Deltamethrin, Cypermethrin.

جاءت الصيحة في التقدم في عالم المبيدات باكتشاف المركبات المانعة للانسلخ وهي مركبات تؤثر على هرمون خاص بالحشرات يمنع تطور الحشرة و انسلخها من طور إلى آخر و كانت أكثر أماناً للإنسان من المركبات السابقة و من أمثلتها Match (Lufenuron).

ثم جاءت صيحة أخرى في عالم المبيدات باكتشاف مجموعة من المركبات كمانعات للتغذية **Anti-feedant compounds** حيث تحدث شلل لأجزاء فم الحشرة فتتوقف عن التغذية و تموت.

المبيد الكيماوي Pesticides

مادة أو **خليط** من المواد الكيماوية تستخدم لقتل الآفات بغية التقليل من الأضرار الاقتصادية التي تسببها الحشرات والفطريات ونباتات الأدغال والديدان الثعبانية وغيرها

من الكائنات أثناء الزراعة والنقل أو الخزن أو البيع للمحاصيل الزراعية المختلفة كذلك قد يستخدم لمكافحة الحشرات الناقلة للأمراض المختلفة للإنسان والحيوان.

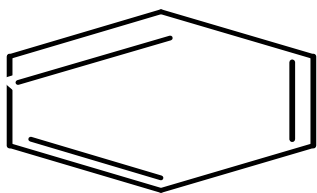
الصيغ الكيميائية Chemical Formulas

هي الوصف المكتوب لجزي واحد من مركب كيميائي.

الصيغة الجزيئية Molecular Formula: تستخدم هذه الصيغة رموز العناصر لتوضيح عدد ونوع الذرات الموجودة في جزي من المركب. مثال ذلك H_2O للماء و C_6H_6 للبنزين.

الصيغة البنائية Structural Formula: تكتب الصيغة البنائية باستخدام الرموز **لتوضيح**

الطريقة التي ترتبط بها الذرات مع بعضها البعض في الجزي. الماء $H-O-H$ اما البنزين.



جدول 2 // يوضح اقسام المبيدات والوظيفة التي يؤديها

الوظيفة	قسم المبيدات	
تقتل الحشرات	Insecticides	مبيدات حشرية
تقتل الفطريات	Fungicides	مبيدات فطرية
تقتل حشائش	Herbicides	مبيدات اعشاب
تقتل اللحم	Acaricides	مبيدات الاكاروس
تقتل الطحالب	Algicides	مبيدات طحالب
تقتل أو تطرد الطيور	Avicides	مبيدات الطيور
تقتل البكتريا	Bactericides	مبيدات بكتريا
تقتل اليرقات (عادةً البعوض)	Larvicides	مبيدات يرقات
تقتل اللحم	Miticides	مبيدات لحم
تقتل القواقع والبيزاقات (كما تشمل المحار والرخويات وبلح البحر)	Molluscides	مبيدات القواقع والبيزاقات
تقتل نيماتودا	Nematicide s	مبيدات نيماتودا
تقتل بيوض	Ovicides	مبيدات البيض
تقتل قمل الراس والجسم والسرطان	Pediculicides	مبيدات القمل
قتل السمك	Piscides	مبيدات الاسماك
قتل المفترسات (عادة الذئاب)	Predicides	مبيدات المفترسات
قتل القوارض	Rodenticides	مبيدات القوارض

مبيدات الأشجار	Silvicides	قتل الأشجار والاعصان
مبيدات النمل الأبيض	Termiticides	قتل النمل الأبيض
مبيدات الرواغات	Slimicides	قتل الرواغات

الفوائد الاقتصادية من استخدام المبيدات

في الحقيقة لا يمكن إهمال ما قدمته هذه المواد الكيماوية من فوائد كثيرة والتي منها ما يلي :

1. ساعدت على **زيادة الكفاءة الإنتاجية** لمختلف المحاصيل والذي تسبب في وفرة المنتجات الزراعية بأسعار مناسبة ففي أمريكا مثلا يصرف المستهلك من 20-25% من دخله على الغذاء في الوقت الحاضر في حين كان ما يصرفه يقدر 60% قبل 25 سنة .
2. لعبت المبيدات الكيماوية في حقل الصحة العامة دورا كبيرا في **الحد من انتشار الحشرات الناقلة للأمراض التي تصيب الإنسان والحيوان** ومن الأمثلة الأولى الواضحة على ذلك التخلص من مرض التيفوس في النيبال عام 1943-1944م.

النقاط التي يجب الإلمام بها عنده إجراء مكافحة الكيماوية

تدخل المواد الكيماوية عند تطبيقها بصفه عنصر جديد في البيئة **يؤثر في توازنها واستقرارها** وقد يسبب تلفها لمكوناتها فان توخي الفائدة من تطبيقها يستلزم وعيا وثقافة علمية كبيرة في أمرين هما :-

- المعرفة بمكونات البيئة وأسس ارتباطها
- التقيد بالتعليمات والإرشادات الخاصة باستخدام المبيدات و ضرورة توفر المعلومات الكاملة عن العوامل البيئية والحيوية التي تتحكم في زيادة أو خفض أعداد الآفات المختلف.

إن تحقيق هذين العاملين سيزيد من كفاءة مكافحة ويقلل من ضررها ويمكن إن يستخدم المبيد بشكل أمين واقتصادي ويقلل من تأثيراته الجانبية (Side effects). إذا اخدت النقاط الآتية بنظر الاعتبار :

1. تعين مستوى الضرر الاقتصادي للآفة (Economic injury level)

في كثير من الدول النامية تعامل مساحات شاسعة بالمبيدات الكيماوية قبل إجراء أي تقدير للضرر الذي يوجب المكافحة وذلك لجهل القائمين بالمكافحة بالأسس العامة لوقاية النبات واعتمادهم فقط على الجداول الزمنية في المكافحة بدلا من تقييم الضرر الاقتصادي الذي تسببه الآفة في كل موسم وان الاعتماد على الجداول فقط يسبب خسارة اقتصادية نتيجة استخدام كمية من المبيدات دون ما حاجة إحداث أضرار بيئية لا داعي لها.

و كمبدأ عام في وقاية النبات

" تستخدم المبيدات عندما تكون الكثافة العددية للآفة قد وصلت الحد الحرج للإصابة (Economic threshold) إلا في بعض الحالات الخاصة حيث تجرى المكافحة دون التقيد بهذه القاعدة كحالة الحشرات الناقلة لأمراض النباتية وبخاصة الأمراض الفيروسية التي تؤدي إلى تلف سريع للمحصول".

ويمكن تشخيص ثلاث مستويات لكثافة الآفة وبخاصة بالنسبة للآفات الحشرية الموجودة دوما على المحصول خلال فصول السنة المختلفة :

- أ- حالة التوازن (General equilibrium position) التي تكون عندها كثافة أعداد الآفة غير مسببة لأضرار اقتصادية ونتيجة ضبط هذه الكثافة طبيعيا من قبل أعدائها في الطبيعية من طفيليات ومفترسات.
- ب- الحد الحرج (Economic threshold) عندما يكون الضرر ملموسا ولكنه غير اقتصادي .
- ت- أما الحالة الثالثة فتكون عندما تتفوق الحشرة على ظروفها البيئية وتزداد أعدادها حتى تصل إلى الحد الحرج وتتعداه إلى المستوى الاقتصادي (Economic injury) .

" تستخدم المادة الكيماوية عادة في مكافحة الآفة عندما تصل الكثافة العدية إلى المستوى الحرج".

ومن الواجب عند إجراء مكافحة الآفة بالأخذ بنظر الاعتبار

✓ وجود أعداد قليلة من الآفة كغذاء كاف للأعداء الطبيعية طفيليات ومفترسات (Entomphagous insects)

✓ كما لا يجب ألا يغيب عن الذهن عدم المبالغة في استخدام المكافحة لان إبادة الآفة الحشرية أمر يصعب تحقيقه ويعتبر من الناحية الثانية خطأ بيئيا كبيرا لما تسببه هذه المحاولة من أضرار فادحة بالأوجه الايجابية في الطبيعية وما تسببه من تلوث بيئي وتلك الأحياء مفيدة وأوجه بيئية مهمة أو قد يكون غياب هذه الآفة فرصا لتعويضها بأخرى اشد خطرا على هذا المحصول أو محاصيل أخرى مهمة . وعليه فان الهدف الأول من المكافحة يكون في معظم الحالات معالجة الكثافة العدية للآفة بحيث يمكن تجنب ضررها الاقتصادي.

2. استخدام المبيدات المتخصصة : Selective pesticides

إن معظم المبيدات الكيماوية المتوفرة في الوقت الحاضر ذات مدى سمي واسع -Broad spectrum ويسبب استخدامها إخلالا في التوازن البيئي حيث تتأثر معظم الكائنات الموجودة في منطقة المكافحة.

تعتمد عملية التخلص السمي لمبيد معين ضد نوع أو مجموعة من الكائنات الحية على:-

" تركيبة الكيماوي بالدرجة الرئيسية وكذلك على الجرعات المستخدمة منه وطريقة ووقنت معاملته".

ويمكن تقسيم موضوع التخلص السمي للمبيدات الكيماوية إلى شقين:

أ- تخصص المبيد ضد مجموعة من الكائنات Group selectivity

إن فرق السمية للمبيد الكيماوية الحشري مثلا كبير بين **الحشرات واللبائن** نتيجة للاختلافات **الفسبولوجية والحيوية** الكبيرة بين هاتين المجموعتين من الكائنات الحية .

- فمثلا سمية DDT للحشرات يختلف عن سميته في اللبائن عند المعاملة عن طريق الفم أو عن طريق الجلد (يتم تحديدها على أساس الجرعة المتوسطة للموت LD50).
- وتختلف المبيدات ذات السمية الواطئة لللبائن عند القيام بمكافحة الآفة الحشرية
- و تجنباً لوقوع حالات تسمم خاصة في المناطق التي لا تراعى فيها تعليمات الخاصة باستعمال المبيدات العضوية الفسفورية (كمثال) ذات الكفاءة العالية في قتل الحشرة، يجب إن يفضل استخدام اقل المواد سمية للإنسان والحيوان على أساس الجرعة المتوسطة للموت.

ب- تخصص المبيد ضد أنواع تابعة لمجموعة واحده Species selectivity

يفضل المختصون في علم الحشرات وفي علم السموم إيجاد مبيدات كيماوية تؤثر على أنواع تابعة لنفس المجموعة دون التأثير على الأنواع الأخرى كإيجاد مبيدات متخصصة ضد الجراد وأخرى ضد الخنافس وهكذا وذلك كي تقضي على الآفة بكفاءة عالية أو تقضي عليها دون أعدائها ولكنه [يصعب تحقيق ذلك نتيجة للتشابه الكبير في العمليات الفسلجية والحيوية للأنواع ضمن المجموعة الواحدة أو في المجاميع المتقاربة].

كيف يتم تقليل تأثير المبيدات في بعض الانواع:

يتم ذلك على أساس التخصص البيئي Ecological selectivity مثلاً استخدام المبيدات الحشرية الجهازية التي تمتص من قبل النبات وتنتقل إلى مختلف أجزائه في العصارة النبات حيث تؤثر على الحشرات الماصة للعصارة النباتية دون التأثير على الأعداء الطبيعية من الطفيليات والمفترسات.

👉 خاصة إذا ما طبقت بطريقة لا تعرض الأعداء الطبيعية لتأثيرها المباشر contact action كما في حالة معاملة البذور أو استخدامها عن طريق ماء الري وغيرها. وفي حالة رشها على النبات فإنها تحمي النموات الحديثة من الإصابة بالحشرة لفترة طويلة وهذا يقلل من عدد المعاملات الكيماوية وبالتالي يقلل من تعرض الحشرات النافعة للمبيد مقارنة بالمبيدات غير الجهازية.

Lecture No. 2 المحاضرة رقم 2

علم السموم : Toxicology

علم السموم هو العلم الذي يعني بدراسة طبيعة المواد السامة (Toxicant) وخواصها Properties وتأثيرها Effects والكشف Detects عنها.

ويمكن تقسيم علم السموم إلى ثلاثة أقسام :-

1. علم السموم في مجال الزراعة Agricultural Toxicology

ويشمل دراسة فعالية وتأثير المواد الكيماوية المستخدمة في مجال الزراعة كالمبيدات الكيماوية ومنظمات النمو والأسمدة وغيرها.

2. علم السموم في المجال الطبي : Medical Toxicology

ويهتم بدراسة فعالية وتأثير الأدوية والعقاقير الطبية من النواحي الضارة والنافعة .

3. علم السموم في المجال الصناعي : Industrial Toxicology

ويهتم بدراسة تأثير المواد الكيماوية المستخدمة في الصناعة على صحة العاملين في هذا القطاع .

وفي السنين الأخيرة قامت كثير من الجامعات في الدول مختلفة بفتح أقسام علمية متخصصة في علم السموم في حين قامت جامعات أخرى بضم جميع هذه الاختصاصات تحت اسم علم السموم البيئي Environmental Toxicology ليكون شاملا لدراسة جميع المجالات المختلفة للمواد الكيماوية السامة في الطبيعة.

السمية : Toxicity

هي مقدار الضرر أو التلف الذي تسببه مادة كيماوية لكائن حي معين .

ويمكن تقسيم السمية إلى قسمين :

1- السمية الحادة Acute toxicity

مقدار تأثر الكائن الحي عند تعرضه إلى جرعة كبيرة واحدة من المادة السامة عن طريق الفم oral أو الجلد dermal أو عن طريق الجهاز التنفسي respiratory والتي تؤدي إلى المرض الشديد أو الموت.

➡ بالنسبة للتسمم بالمبيدات الكيماوية، يتعرض الأطفال لمثل هذه الحالات من التسمم نتيجة الإهمال في حفظ المبيدات في المنازل.

➡ كذلك تأثر العمال المشتغلون في مصانع إنتاج المبيدات والعمال الزراعيون الذين يقومون بعملية مكافحة.

2- السمية المزمنة Chronic toxicity

هي مقدار تأثر الكائن الحي بالسموم الكيماوية نتيجة تعرضه المستمر إلى كميات ضئيلة منها ولفترة طويلة.

بالنسبة للمبيدات يتعرض معظم المستهلكين عن طريق تناولهم للخضراوات والفواكه والمنتجات الحيوانية التي تحتوي علي بقايا المبيدات pesticide residues لهذا النوع من السمية خاصة في حالة استخدام المبيدات التي تتجمع في أنسجة الكائن الحي نتيجة لتخزينها في أنسجة الدهنية مثال ذلك "المبيدات الحشرية التابعة لمجموعة الهيدروكربونات الكلورة والمبيدات الفطرية لزئبقية".



كيفية قياس السمية الحادة؟

تقاس السمية الحادة **على أساس الجرعة القاتلة lethal dose** وبخاصة الجرعة المتوسطة القاتلة (للموت) والتي يرمز لها LD_{50} .

الجرعة النصفية القاتلة **Lethal dose** يمكن تعريفها بأنها تلك الكمية من المادة السامة التي تقتل 50% من الكائنات المستخدمة في التجربة المختبرة وتكون **محسوبة على أساس عدد الملغرامات من المادة السامة لكل كيلو غرام من وزن الكائن الحي**.



كيفية حسابها؟

1. يتم بمعاملة حيوانات التجربة بتركيز مختلفة من المادة السامة لفترة معينة.
2. وبعدها تحسب نسبة الموت التي تسببها المادة السامة في كل تركيز.
3. ثم تمثل النتائج على ورق بياني حيث توضع الجرعة على المحور السيني X-axis والنسبة المئوية على المحور الصادي Y-axis.
4. وتستخدم الجرعة النصفية القاتلة 50% لمقارنة سمية المبيدات المختلفة مع بعضها.



ماهي العوامل التي تؤثر على قيمة الجرعة النصفية القاتلة 50%؟

1. نوع الكائن الحي المستخدم في التجربة

تختلف الأنواع الحشرية في تحملها للمادة السامة نتيجة لاختلافات تركيبية وفسلجية وراثية تسبب اختلافًا في امتصاص المبيد وناذية أو اختلاف القدرة على تحويله إلى مركبات غير سامة داخل الأنسجة ونتيجة لاختلاف في طريقة تخزينه داخل الأنسجة المختلفة.

مثال

فوجد أن ج.ق 50% LD₅₀ من مبيد DDT كانت 2 ميكروغرام/غرام بالنسبة للذباب في حين كانت 114 ميكروغرام/غرام بالنسبة لنحل العسل وتحت نفس الظروف.

2. الجنس المستخدم في التجربة

بصورة عامة تكون الذكور أكثر حساسية من الإناث للمواد السامة بسبب الاختلافات الفسيولوجية في الهرمونات واحتواء الأنثى على المبايض ونسبة عالية من المواد الدهنية التي قد تلعب دوراً مهماً في تخزين كميات من المادة السامة وبذلك تقلل من كمية المادة السامة اللازمة لإحداث التأثير السام.

مثال ولقد وجد أن التجارب العديدة اختلافات في حساسية ذكور وإناث الذباب المنزلي للمبيدات DDT ولندين و براثيون كما أن LD50% للمبيد DDT للفئران كان 113 ملغرام للذكور 118 ملغرام للإناث عند إعطائه لها عن طريق الغذاء.

3. السلالة والعمر والطور للكائن المختبر

تختلف سلالات النوع الواحد في تحملها للمادة السامة. فالسلالات المقاومة من الذباب المنزلي للمبيد DDT و ملاثيون تتحمل جرعات عالية مقارنة بسلالات الحساسة أو غير المقاومة ويرجع ذلك إلى اختلاف قابلية السلالة على تحويل المبيد السام إلى مركبات غير سامة.

كذلك يزداد درجة تحمل الحشرة للمبيد بتقدم العمر في الطور الواحد لكن عند حساب الجرعة على أساس وحدة الوزن قد لا توجد فروقات في تحمل الأطوار المختلفة من الناحية الأخرى قد يكون تأثير المبيد بالملامسة عالي في الطور اليرقي بعد الانسلاخ مباشرة وقبل أن يتصلب الكيوتكل.

4. نوع المذيب المستخدم في إذابة المبيد

قد يؤثر نوع المذيب العضوي المستخدم في إذابة المبيد عند المعاملة على قيمة LD₅₀ نتيجة لتأثيره على نفاذ المبيد إلى جسم الكائن المختبر. فمذيب الأسيتون يزيد من سمية الجرعات المنخفضة ويقلل من سمية التركيزات العالية نتيجة لتطايره السريع مما يسبب في ترسيب المبيد بسرعة فلا تأخذ منه إلا نسبة صغيرة في حين نجد أن استخدام الزيوت المعدنية والمذيبات يؤدي إلى خفض LD₅₀ لان هذه الزيوت قليلة التطاير وتساعد على انتشار وتوزيع المبيد.

5. الظروف المحيطة للكائنات المختبرة أثناء التربية وبعد المعاملة

قد تؤثر الكثافة العددية والظروف والتغذية ودرجات الحرارة والرطوبة والضوء تأثيراً مباشراً أو غير مباشر على تقديرات الجرعة للمتوسطة للموت للمادة السامة فالتزاحم أثناء عملية التربية والمعاملة يؤدي إلى قلة كمية الغذاء الذي يتناوله الفرد وقلة الأوكسجين في المحيط فيزيد التنفس ويؤدي هذا إلى زيادة معدل الميتابولزم (التمثيل الغذائي).

كما وجد ان للغذاء المقدم أثناء التربية دور أساسي في زيادة التحمل أو الحساسية في المادة السامة حيث وجد إن الفئران المعطاة غذاء غني **بالبروتينات والفيتامينات** تتحمل أكثر من الفئران التي تعاني في تغذيتها من نقص هذه المواد نتيجة لقابلية الأولى على صناعة مستوى عالي من الأنزيمات المحللة للمبيد أولاً ولاكتسابها مواد دهنية تساعدها على تحمل الجرعة وخاصة في حالة المبيدات التي تخزن في مواد دهنية كالهيدروكربونات الكلورية .

ومن الناحية الأخرى وجد إن حساسية الصرصور الأمريكي **تزداد للمبيد DDT** عند تغذيته على غذاء غني **بالبروتين**.



ما أهمية درجة الحرارة في تجارب تقدير سمية المبيدات؟

1. هناك علاقة وثيقة بين زيادة تحمل الحشرة لجرعة معينة من المبيد ودرجة الحرارة

المثلي وقد يعتمد ذلك على نوع المبيد الكيماوي المستعمل في تجربة حيث وجد انه عند معاملة الصرصور الأمريكي بجرعة معينة من مبيد DDT أدت إلى ظهور علامات التسمم بشكل واضح على درجة 15 مئوية في حين كانت الحشرة الطبيعية عند معاملتها بنفس الجرعة من المبيد على درجة 35 مئوية. كما تتصف بعض المبيدات الشبيه من المبيد DDT "**بمعامل حراري سالب**" أي إن السمية **تزداد** عندما **تنخفض درجة الحرارة** وتقل بزيادتها في حين لا تلاحظ هذه الظاهر في المبيدات الحشرية الفسفورية مثال ذلك المبيد ملاثيون .

2. تأثير الكبير لدرجة الحرارة في نشاط الأنزيمات المسؤولة عن تحطيم المبيد detoxification أو تنشيطه activation.

3. تؤثر الحرارة في الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد السامة.

4. تؤثر درجة الحرارة أثناء التربية على **النمو الحجمي والسلوك الفسيولوجي** للكائن في المختبر. **مثال ذلك**

👉 وجد أن حساسية الصرصور الأمريكي وذبابة الدروسيفيلا تزداد للمبيد الكيماوي **زيادة درجة الحرارة** أثناء تربية وذلك لصغر حجم الحشرات النسبي وقلت المواد الدهنية التي تحتويها أجسامها.

👉 أما درجة الحرارة أثناء المعاملة وبعدها تؤثر على سرعة نفاذ المبيد وإثارة المتبقية وميكانيزم وتأثيره السام

ويلعب عامل الضوء والرطوبة دور اقل أهمية من عامل الحرارة في تجارب السمية ولقد أكدت بعض الأبحاث العلمية أن حساسية الذباب المنزلي لمبيد DDT تزداد في الضوء عن الظلام بسبب تأثيره على العمليات الحيوية كذلك وجد إن لرطوبة دور في تقليل سمية بعض المبيدات وزيادة سمية البعض الأخر نتيجة لتأثيرها على بقايا المبيد الموجودة على سطح الحشرة إضافة لدورها في نفاذيه المبيد خلال جدار الجسم.

العوامل المحددة لدرجة التسمم

من المبادئ الأساسية لعلم السموم والتي تتوقف عليها درجة سمية المبيدات الكيماوية والمواد السامة الأخرى هي ما يلي :

1. الجرعة Dosage

إن الجرعة العالية من أي مادة وإن كان ذات سمية قليلة تؤثر كثيرا في الكائن الحي وقد تؤدي إلى قتله. في حين قد يكون لجسم الكائن القابلية على تحمل الجرعات الواطئة من المادة السامة اقرب مثال هو مادة الأسبرين إن حبة واحدة أو اثنتين منها تكون ذات مفعول لعلاج الصداع بينما قد تسبب جرعه عالية منها الموت وتزداد احتمالية وصول المادة السامة إلى المناطق الحساسة Site of Action. في حين إن أنسجة الكائن الحي تكون قابلة على التخلص من المادة السامة عندما تكون بكميات قليلة عن طريق تحويلها إلى مركبات غير سامة وطرحها خارج الجسم وقبل أن تصل إلى المنطقة أو المادة الحيوية الحساسة.

2. معدل تحطم المادة السامة Detoxication

إن جسم الكائن الحي على اتصال دائم بما يحيط به من عناصر البيئة المختلفة كالماء والهواء والغذاء والتي غالبا ما تحتوي على مواد غريبة كالمبيدات الكيماوية أو السموم الطبيعية الموجودة أصلا في بعض المنتجات الزراعية أو تأتي كإفرازات من قبل البكتيريا والفطريات قد تنمو على الكائن الحي وهذه المواد وإن كانت سامة موجودة بكميات قليلا فيتخلص منها الجسم باستمرار بواسطة الأنظمة الأنزيمية الخاصة وعن طريق الجهاز الابرزي ففي جسم الإنسان مثلا تقوم أنزيمات معينة بتحطيم المبيد الكيماوي الذي يصل إلى الجسم بكميات قليلة. أما الكميات الكبيرة فإن الجسم قد يعجز عن تحطيمها ويعزى ذلك إلى توقف نشاط الأنزيمات مما يؤدي إلى تسمم الأجهزة واختلالها الوظيفي.

3. تخصص المادة السامة Selectivity

لما كانت المبيدات الكيماوية مركبات مختلفة تحتوي على بعض المجاميع الكيماوية أو تخلو منها المجاميع الكيماوية المعينة لذا كان تأثيرها على الكائنات الحية مختلفا أيضا .

وهكذا فان قابلية تحطيم مبيد معين من قبل كائنين قد يكون مختلف لان الأول قد يملك نظاما أنزيميا فعالا ضد هذا المبيد يفتقر آلية الثاني .



ما هو سبب الاختلاف في حساسية الكائنات الحية لمادة سامة

معينة؟

هنالك عوامل متعددة ومتداخلة لا يمكن تحديدها أو فرزها ما لم يتم تطوير طرق دقيقة لقياسها وبشكل عام يمكن اعتبار مبيدات الآفات الزراعية مواد سامه مخصصة إلى حد ما ضد هذه الآفات .

👉 فالمبيدات الحشرية شديدة السمية للحشرات مقارنة بالكائنات الأخرى كالإنسان.

👉 ومبيدات الفطريات سامه للفطر وقليلة السمية للكائنات الأخرى.

👉 وهكذا بالنسبة لأنواع المبيدات الأخرى.

👉 من ناحية أخرى نجد أن تخصص بعض المبيدات ضعيف كالمستخدمة في مكافحة القوارض حيث إن الفرق في سميتها لقوارض والإنسان قليلة نتيجة للتشابه الفسلجي وفي الفعاليات الحيوية.

ويمكن تشخيص نوعين من التخصص للمبيدات الكيماوية هما:-

👉 التخصص البيئي Ecological Electivity

تلعب طبيعة معيشة الكائن الحي دورا أساسيا في عدم تعرض الكائن الحي لفعل المبيدات كما في حالة المبيدات الحشرية الجهازية التي تمتص وتنتقل إلى أجزاء النبات المختلفة وتسبب قتل الحشرات التي تتغذى على النبات وخاصة عند امتصاصها عصارته في حين لا تؤثر على الحشرات الطفيلية والمفترسة.

👉 التخصص الفسلجي Physiological Selectivity

عندما يتم تعريض نوعين من الكائنات الحية لمادة سامة معينة ويظهر فرق جوهري في سميتها للكائنين فهذا يعني إن هناك تخصصا فسلجيا في المادة السامة ويعود ذلك لواحد أو أكثر من العوامل لآتية:-

✓ نفاية المادة السامة خلال جدار الجسم

قد يكون سبب الاختلاف في السمية ناتجا عن اختلاف في تركيب جدار الجسم الكائن الذي يجب إن تخترقه المادة السامة .

✓ اختلاف في ميثابولزم المادة السامة.

✓ اختلاف في نفاية المادة السامة للموقع الحساس.

4. طريقة ومدة التعرض Route and duration of exposure

تؤثر طريقة تعرض Route of exposure الكائن الحي للمادة السامة ومدة التعرض duration of exposure تأثيرا كبيرا على درجة تسممه.

ولقد وجد في الحشرات و اللبائن إن حقن الحيوان (injection) بالمادة السامة يفوق تأثير نفس الجرعة المعطاة عن طريق الفم (oral application) ثم تليها المعاملة عن طريق سطح الجسم (application dermal or topical) ويرجع سبب ذلك إلى سرعة الوصول المادة السامة للأنسجة والمواد الحساسة بكميات كافية لإحداث التسمم .

ويزداد تأثير الكائن الحي بالمادة السامة كلما زادت مدة التعرض في كثير من الأحيان قد لا يلاحظ فرق في قيمة LD_{50} بين كائنين أو سلالتين عندما يكون التعرض للمادة السامة لمدة **قصيرة** في حين يلاحظ الفرق بوضوح إذا كانت فترة التعرض **طويلة** حيث لا تتحمل الأفراد الحساسة للتعرض نفس التركيز المستخدم لمدة طويلة في حين تبقى الأفراد المقاومة محتملة له.

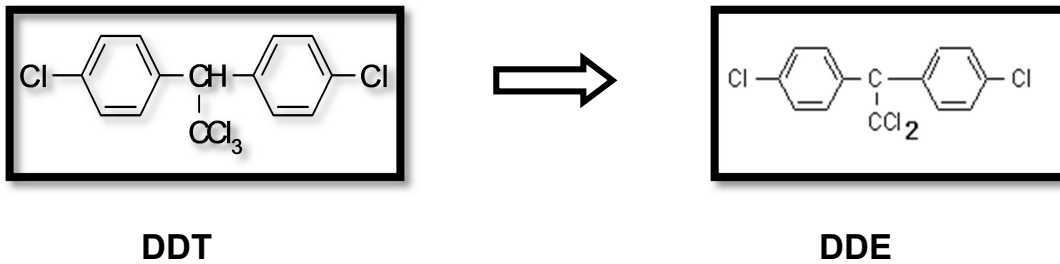
المحاضرة رقم 3 Lecture No. 3

ايض المبيدات الكيماوية METABOLISM OF PESTICIDES

ويقصد بأيض المبيدات الكيماوية (الميتابولزم): بأنها جميع التحولات البايوكيميائية biochemical التي تحصل للمبيد داخل النبات والحيوان أو في الاحياء بفعل الأنزيمات أو نتيجة لاحتواء الأنسجة على بعض المركبات الكيماوية أما في اللبائن يحدث ميتابولزم المركبات الغريبة في الكبد وفي الحشرات في الاجسام الدهنية وجدار الجسم. يخضع المبيد بعد دخوله جسم الكائن الحي الى نوعين هما:

1- ميتابولزم تحطيمي Degradation Metabolism

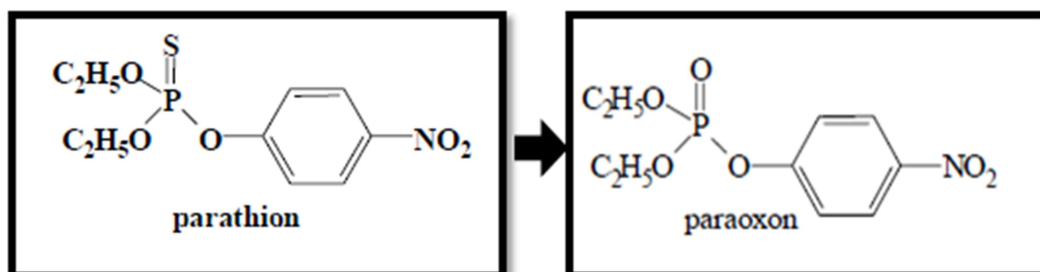
وفي هذا النوع يتم تحويل المبيد السام إلى مادة أو مواد قليل السمية أو غير سامة مثال : كتحويل مبيد DDT إلى DDE و ذلك بإزالة ذرة H وذرة Cl_2 بواسطة أنزيم DDT .dehydrochlorinase.



2- ميتابولزم تنشيطي Activation Metabolism

وفي هذا النوع يتم تحويل المركب إلى مادة أكثر سمية كتحويل مبيد الباراثيون في بعض اللبائن والحشرات إلى مبيد پراكسون الشديد السمية بالأكسدة بفعل مجموعة أنزيمات المايكروسومات

Microsomal mixed function oxidases



- هل لدراسة الميتابولزم أهمية. وماهي ؟
- 1. من خلالها يتم معرفة مدة التأثير السام.
- 2. من خلالها يتم معرفة مدى تخلص الكائن الحي من المبيد.
- 3. من خلالها يتم معرفة زيادة أو قلة السمية.
- 4. من خلالها يتم معرفة وصول المبيد للجزء الحساس **Site of action**.

• ويتم التخلص من المادة السامة في الحيوان والنبات بمرحلتين :

• الأولى : الأكسدة والاختزال أو التحلل المائي للمادة لتحويلها إلى مركب قطبي ذائب في الماء
 • وفي حالة عدم ذوبانه تتم المرحلة الثانية بربطه ببعض المركبات الكيماوية الحيوية كالكسكربيات والأحماض الامينية لتساعد على ذوبانه في الماء لكي يمكن التخلص منه وتسمى المرحلة الثانية بميتابولزم الارتباط **conjugation metabolism** او العمليات التخليقية **SYNTHETIC PROCESS**.

أما من الواجهة الأنزيمية فهناك ثلاثة أنواع من مجاميع الأنزيمات المسؤولة عن عملية ميتابولزم المبيدات الحشرية في الحشرات واللبانن وهي:

- مجموعة انزيمات التحلل **Hydrolases**

لا تحتاج هذه المجموعة من الأنزيمات إلى عامل مساعد لنشاطها ويقع تحت هذه المجموعة الأنزيمات **Phosphatrases** تهاجم المركبات الحاوية على الاصرة **P-S-C** و **P-O-C** و **P-**، و انزيمات **O-P**، و انزيمات **carboxyestrases** التي تهاجم الاصرة **R-COOH**، و انزيمات الاميدات **amidases** التي تهاجم المركبات الحاوية على مجموعة أميد **CONR₂** وتعمل معظم هذه الأنزيمات على المبيدات العضوية الفسفورية ويربط فعلها بظهور المقاومة في الحشرات ضد المبيد .

- الانزيمات المختزلة للكروتاتيون **Glutathion S-transferase**

تحتاج هذه الأنزيمات إلى الحامض الاميني **Glutathione** لنشاطها والذي تحصل عليه من الحشرة عند دخول المبيدات إلى جسمها ومن الأنزيمات التابعة لها **DDT-dehydrochlorinase** الذي يحول مبيد **DDT** إلى مبيد **DDE** وأنزيم **Dechlorinase** الذي يزيل ذرات الكلور من مبيد **cyclohexane** وكذلك الأنزيمات **demethylases** التي تزيل مجموعة المثل من المبيدات التي تحولها كالمثل براتيون .

- انزيمات الاكسده المايكوسومية **Microsomal oxidases**

المايكروسومات عبارة عن جسيمات صغيرة متكونة من بروتين وحامض نووي **RNA** وتحتوي على مجموعة من الأنزيمات غير المشخصة والتي تلعب دورا أساسيا في ميتابولزم المبيدات الكيماوية وتسمى (**Mixed Function Oxidases, MFO**) وتحتاج هذه الأنزيمات لنشاطها عند عزلها من النسيج إلى مادة **NADPH** وأوكسجين .

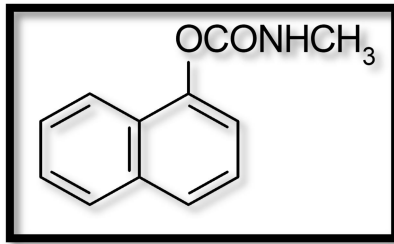
طرق الميتابولزم الشائعة:

1- الأكسدة Oxidation

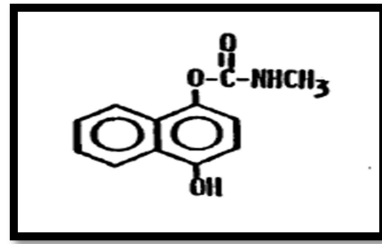
وتتم بعده طرق وهي كما يلي :

أ- إضافة مجموعة هيدروكسيل hydroxylation

وهي من العمليات المهمة التي تساعد الحيوان أو النبات على التخلص من المواد السامة إذ تعمل على تكوين مركبات قطبية ذائبة في الماء (مبدءا عام كلما كان المبيد أكثر ذائبة بالماء تقل سميته) ومن الأمثلة على ذلك ميتابولزم مبيد السفن Sevin (كارباريل carbaryl) في اللبانن .



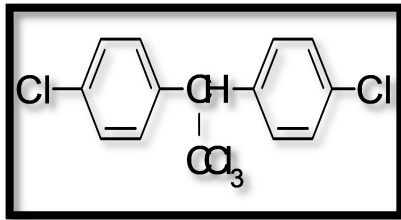
Sevin



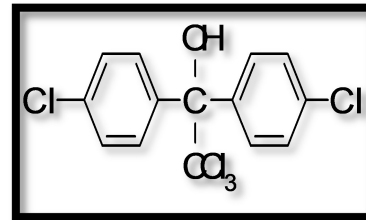
N-Methyl – hydroxylation

ب- أكسدة السلسلة الجانبية side chain oxidation

كتحويل مبيد DDT في الحشرات إلى مركب الكلثين (مبيد حلم).



DDT insecticide



Kelthane acaricide

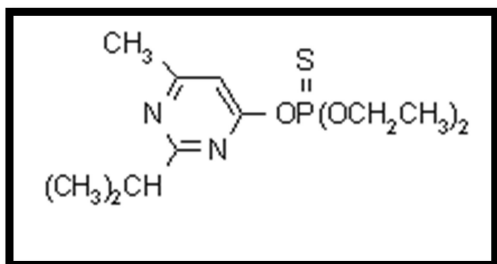
ج- أكسدة الكبريت Sulfur oxidation

وينتج عن هذه العملية مبيدات أكثر سمية من المركب الأصلي. وتتضمن طريقتين رئيسيتين:

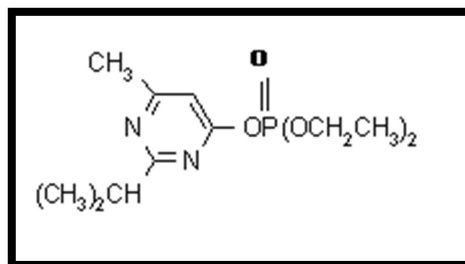
1. **Desulfuration** إذ يتم إزالة ذرة كبريت من المركب وتستبدل بذرة اوكسجين حيث تتحول

الاصرة $\text{P}=\text{S}$ الى $\text{P}=\text{O}$ ينتج عنه مركب الاوكسون (النظير او الشبيه الاوكسجيني)

كما في مبيد الديازنون Diazinon يتحول الى دياكسون Diaxon.

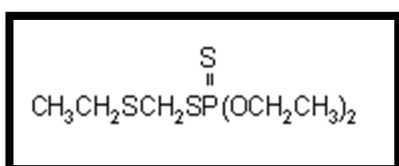


Diazinon

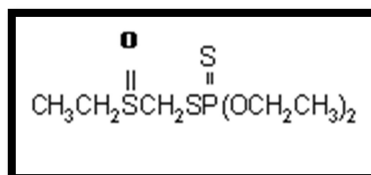


Dioxon

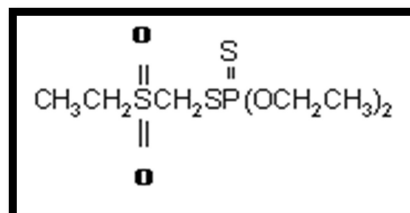
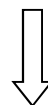
2. Sulfur Oxidation يتم هنا مهاجمة ذرة الكبريت الواقعة بين ذرتي كربون C-S-C كما في تحول مبيد Phorate الى Phorate sulfoxide و Phorate sulfone



Phorate



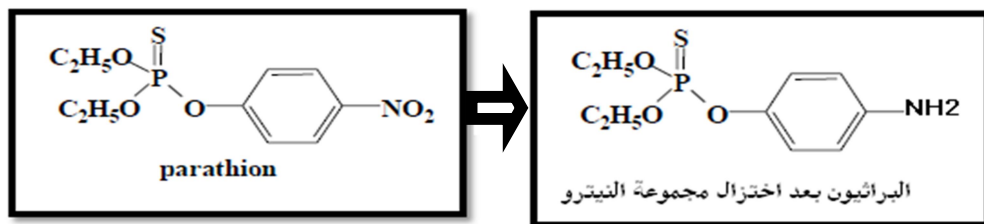
Phorate sulfoxide



Phorate sulfone

2- الاختزال Reduction

وهو استبدال الأوكسجين بالهيدروجين في مجموعة النيترو للمبيد وتعد من الطرق النادرة في ميتابولزم المبيدات الكيماوية حيث تقتصر على قابلية بعض الأحياء الدقيقة والنباتات في اختزال المبيد ولقد وجد أن الأحياء الدقيقة الموجودة في الجهاز الهضمي للأبقار يمكنها اختزال مجموعة النيترو لمبيد البراثيون وتحويله إلى مبيد اقل سمية كما يمكن لبعض نباتات الأدغال اختزال نفس المجموعة .



3- التحلل المائي hydrolysis

وتعتبر من طرق الميتابولزم المهمة للمبيدات الكيماوية داخل الأنسجة الحيوانية والنباتية وتكون بعدة أشكال :

- كسر مجموعة اميدية amide cleavage

- كسر الاستر ester cleavage

كما في حالة تحويل المبيد الحشري ملاثيون إلى ملاثيون أحادي وثنائي الحامض بواسطة أنزيم

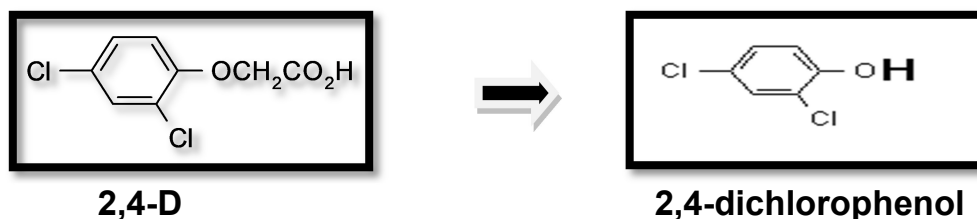
carboxyestrace واجب Home work

- تحلل مركبات ترايزين triazines hydrolysis

تتحول مبيدات الأدغال الاترازين atrazine في نبات الذرة إلى مركبات تحوي على مجموعة هيدروكسيل نتيجة لوجود بعض المركبات الكيماوية في أنسجة النبات كمركب (2,4-dihydroxy-7-methoxy-1,4-benzoxazin-3-one) وليس بفعل الأنزيمات ويمكن اعتبار هذه الطريقة من الميتابولزم تحللا مائيا.

4- ازالة مجموعة الكاربوكسيل Decarboxylation

كما في ميتابولزم مبيد الادغال 2,4-D



المحاضرة رقم 4 Lecture No. 4

ميكانيزم التأثير السام للمبيدات Mechanism of Toxic action

يتكون جسم الكائن الحي من مركبات عضوية ولا عضوية مركبة بشكل تمكنه من القيام بالعمليات الحيوية المختلفة كالاستفادة من الطاقة وصناعة المركبات الحيوية من خلال الميتابولزم والتكاثر وغيرها. ومن طرق القتل التي تؤدي إلى الإخلال بهذا النظام في الكائن الحي ما يلي:

أولاً: القتل الميكانيكي:

وتعني حوادث التحطم الكلي أو الجزئي للكائن الحي كسحقه أو حرقه ولا يدخل تأثير المواد السامة في هذا النوع من القتل.

ثانياً: القتل الفيزيائي:

قد يكون لبعض المواد الكيماوية تأثير فيزيائي عن طريق إحداث خلل بمكونات جسم الكائن الحي كتأثير المذيبات العضوية على الصفات الفيزيائية للمواد الدهنية وكذلك فعالية بعض المواد في خدش الطبقة الشمعية لجدار جسم الحشرة مما يؤدي إلى فقدان الماء وموت الحشرة نتيجة للجفاف كمشقوق السيلكا silica aero gels كذلك تدخل تأثيرات الحرارة والرطوبة والموجات فوق الصوتية ultrasonic waves والموجات الكهرومغناطيسية electromagnetic waves ضمن التأثير الفيزيائي على الكائن الحي .

ثالثاً: القتل الكيماوي:

في هذا النوع من القتل تتخصص المادة الكيماوية كالمبيدات في تأثيرها على نسيج معين مركب حيوي أو تفاعل مضر في جسم الكائن الحي مما يؤدي إلى الإخلال في إحدى الفعاليات الحيوية الضرورية لبقاء الكائن كتفاعل المبيدات العضوية الفسفورية في الأنسجة العصبية مع أنزيم (acetyl cholinesterase) المهم في نقل الأوامر العصبية (impulses) وينتج عن إيقاف عمل هذا الأنزيم قتل الكائن الحي يعبر عن مجموع التأثيرات التي تحصل للكائن الحي عند استعمال مبيد كيميائي عليه بمصطلحين هما:

• طريقة التأثير Mode of action

وهو جميع العمليات ابتداء من دخول المبيد الكيماوي إلى البيئة وانتهاء بموت الكائن الحي والتي تتضمن امتصاصه وانتقاله في النبات ونفاذه إلى جسم الكائن وعملية الميتابولزم التي تجري داخل أنسجة الكائن وأعراض التسمم وغيرها .

ومن الخطوات المتبعة لدراسة ميكانيزم التأثير السام للمادة السامة ما يلي:

1. تتميز أعراض التسمم و قد يستدل من أعراض لتسمم التي تظهر على الكائن الحي بعد تعرضه للمادة السامة على الأجهزة والأنسجة المتأثرة بفعل المادة فمثلا تدل الإرتجافات أو

الشلل التي تحدثها المادة السامة على تأثيرها على الجهاز العصبي كذلك يدل اصفر النبات بعد معاملة بمبيد الأدغال على تأثيره على البلاستيدات الخضراء (Chloroplast) وان هناك خلل في صناعة مادة الكلوروفيل في حين يدل اللون الأحمر في أوراق النبات على وجود مادة الانثوسيانين مما يدل على أن المبيد قد سبب خلل في عملية أو نقل السكريات في النبات وهكذا.

2. تحديد المكان الذي تتجمع فيه المادة السامة في أنسجة الكائن الحي المختلفة باستخدام طرق تحليل دقيقة كاستخدام المبيدات المعلمة بالكربون 14 أو فسفور 32 ونتيجة لاختلاف الأنسجة المختلفة لتركيز معين من المادة السامة فان وجودها بتركيز عالي في نسيج أو جهاز لا يعني أن ميكاتزم المبيد ينحصر هناك لان المادة السامة قد تؤثر في التركيز الواطئة على نسيج آخر لحساسيته العالية. فمثلا يمكن عزل مبيد DDT عند إعطائه للحيوان من أجهزة مختلفة كالكلب والكلية والجهاز العصبي و بتركيز عالية ولكن وجد ان هناك علاقة وثيقة بين تراكيز هذا المبيد في أنسجة العصبية وظهور أعراض التسمم .
3. إجراء بعض الدراسات لتوضيح العلاقة بين تركيز المادة السامة والوقت اللازم لظهور الأعراض وتعيين التركيز الذي يسبب ظهور الأعراض وبنفس الوقت يمكن للكائن الحي إلى الرجوع إلى الحالة الطبيعية إن هذه الدراسات توضح فيما إذا كان هناك علاقة بين ميتابولزم المادة السامة وتراكيز التي يمكن للكائن الحي أن يتخلص منه نتيجة التحطيم الذي يجري في الأنسجة الحية بفعل الأنزيمات
4. عمل مستخلص خام من الأنسجة المتأثرة للكائنات الحية المعاملة بالمادة السامة ودراسة تأثير التركيزات المختلفة على كمية بعض المركبات الكيميائية الحيوية ونشاط الأنزيمات التي يحتويها المستخلص كذلك يجب تحديد الخطوات المتأثرة في سلسلة التفاعلات الحيوية فمثلا إذا كان هناك تأثير على عملية التركيب الضوئي فيجب تحديد فيما إذا كان التأثير على تفاعلات الضوء أو تفاعلات الظلام وإذا كان التأثير على عملية التنفس فيجب تحديد المادة على دورة مركب (kreb cycle) أو على عملية التخمر (glycolysis) وغيرها.
5. تنقية الأنزيم أو المادة الكيماوية المتأثرة ودراسة تأثير التركيز المختلفة من المادة السامة عليها ومقارنة ذلك بالنتائج التي تم الحصول عليها بالخطوات السابقة وإذا تطابقت النتائج التي تم أخذها من الكائن الحي المعامل بالمادة السامة (in vivo) وتلك المجرات على الأنسجة والمستخلصات المعزولة منة (in vitro) فعندئذ يمكن التوصل لتحديد ميكاتزم التأثير السام للمادة المدروسة وفي كثير من الأحيان تستخدم مادة سامه قياسية ذات ميكاتزم معروف لمقارنة تأثيرها مع المادة المراد دراستها

ويمكن حصر ميكاتزم التأثير السام للمبيدات الكيماوية بالطرق العامة التالية :

- 1- منع إنتاج الطاقة (ATP production) والتي تقع تفاعلاتها في الساييتوبلازم والميتوكندريا كما في حالة مبيد خماسي كلور الفينول (pentachlorophenol) الفعال ضد فطريات ونباتات الأدغال.
- 2- التأثير على الأنزيمات الحيوية كتأثير المبيدات الفسفورية الحشرية على أنزيم (cholinesterase acetyl) الذي يلعب دورا مهما في نقل الأوامر العصبية.

- 3- التأثير على الصناعة الحيوية لبعض المركبات الأساسية في أنسجة الكائن الحي .
كالقواعد النيتروجينية (purine and pyrimidine) والبروتينات والحوامض النووية (DNA & RNA) إن التأثير على ميتابولزم هذه المركبات من قبل عدد كبير من المبيدات الفطرية ومبيدات الأذغال يؤدي إلى قتل الكائن الحي .
- 4- الإخلال بتركيب الخلية
عن طريق التأثير على نفاذية الأغشية مما يؤدي إلى انسياب محتوياتها وموت الكائن الحي كما في حالة كثير من المبيدات الفطرية والأذغال.
- 5- إن عددا كبيرا من المبيدات الأذغال تقتل النبات نتيجة لمنع عملية التركيب الضوئي أو منع عملية تثبيت غاز ثاني اوكسيد الكربون لصناعة السكريات .

المحاضرة رقم 5 Lecture No. 5

امتصاص وانتقال المبيدات الكيماوية

تسلك المبيدات الكيماوية عند استعمالها على النباتات سواء بالرش أو التعفير إحدى طرق ثلاث:

- إما أن تبقى معظم الكمية فوق سطح الأوراق (ولا ينفذ منها إلا كمية ضئيلة إلى داخل النبات) ويعمل المبيد في هذه الحالة على وقاية النبات من الإصابة بالحشرات أو الوقاية من الإصابة بالطفيليات الفطرية الخارجية (ECTOPHYTE) ويسمى المبيد في هذه الحالة مبيدا وقائيا (protectant pesticides)
- وان تكون مبيدات الإبادة (pesticides eradicate) حيث يكون لها في هذه الحالة القابلية على نفاذ إلى داخل الأجزاء المعاملة ويمكنها أن تقتل الحشرة التي تتغذى على هذه الأجزاء ب التأثير المعدي أو عن طريق الملامسة وكذلك يمكنها أن تستأصل الإصابة الفطرية للطفيليات الداخلية (endophyte).
- أما الحالة الثالثة فهي المبيدات التي يمكنها النفاذ داخل أنسجة النبات ثم الانتقال إلى مختلف الأجزاء الأخرى بكميات كافية لقتل الآفة ووقاية النبات وخاصة النموات الحديثة من الإصابات الجديدة فتسمى بالمبيدات الجهازية (systemic pesticides) .

وتتوقف حركة المبيد ونفاذه خلال غشاء الكيوتكل أساسا على قابلية للذوبان في الماء وذلك لان هذا الغشاء يتكون من مادة الكيوتين (cutin) لنفاذه للماء والتي تنتشر فيها صفائح شمعية تعمل على اختزال الماء المفقود ويحتوي الكيوتكل في الجذور على مادة السوبرين (suberin) بدلا من الكيوتين الموجودة في الأوراق ولكنها أيضا نفاذة للماء ويمكن للمبيد أيضا أن ينفذ عن طريق الثغور ويكون سريعا مقارنة بالنفاذ خلال طبقة الكيوتكل كذلك تتوقف حركة المبيد الكيماوي في الأوعية الناقلة للخشب والتي تسمى (apoplatic movement) على قابليته للذوبان في الماء وتزداد حركة المبيد بزيادة عملية النتح .

- وتكون حركة المبيد في الأوعية الناقلة إلى الأعلى فقط ولا تحتاج إلى طاقة ولا يتأثر انسياب المبيدات المتعادلة أو الحامضية في هذه الأوعية أما المبيدات القاعدية فقد تمتص من خلال جدران الخشب السالبة الشحنة.
- ويتراكم المبيد المنتقل أو نواتج تحلله في أطراف الأوراق في النباتات الشبكية التعرق وفي قمة الأوراق بالنسبة للنباتات المتوازية التعرق ولا يمكن للمركب أو للمركبات التي تنتقل بهذا الطريق من الرجوع إلى أسفل النبات وذلك لتحركها إلى الأعلى فقط .
- أما الحركة في أنسجة اللحاء والتي تسمى (symplastic movement) فتعتمد على حركة المواد الغذائية المصنعة في النبات والتي يتم انتقال المبيد الكيماوي معها وغالبا ما يحتاج نقل المبيد إلى طاقة تصرف من قبل النبات.

- ويمكن للمبيد الكيماوي الذي ينقل عن طريق اللحاء بالحركة إلى الأسفل أو الأعلى كما يمكنه الدوران في النبات وقد يتسرب قسم ضئيل منه عن طريق الجذور وان كفاءة المبيد المنتقل بطرق اللحاء تفوق كفاءة المبيد المنتقل عن طريق الخشب وذلك لقدرته على الانتقال إلى جميع الأجزاء النبات بكميات كافية لقتل الآفة أينما وجدت .

العوامل التي تؤثر على امتصاص وانتقال المبيدات الكيماوية في النبات

1- العوامل المتعلقة بالنبات :

تختلف عملية امتصاص وانتقال المبيد الكيماوي باختلاف النبات وذلك لاختلافات تركيب الأوراق والجذور والسيقان وان طبقة الكيوتكل السطحية التي تغطي غشاء الكيوتكل قد تعرقل نفاذ المركبات القطبية .

المركبات القطبية : هي المركبات الذائبة في الماء وتتأين فيه إلى ايونات وكايتونات ويعتبر الجزء القطبي في جزيء المبيد ضروري لإحداث القتل ما الجزء غير القطبي فضروري لنفاذ المبيد وانتقاله خلال الحواجز الدهنية) ويكون اختراقها لهذه الطبقة بطيء جدا مقارنة بالمبيدات غير القطبية من ناحية الأخرى قد يتجمع المبيد غير القطبي كما في حالة المبيدات التابعة للهيدروكربونات المكوره في الطبقة الشمعية السطحية ولا يتحرك منها إلى الطبقات الداخلية إلا ببطء شديد .

ويكون المركب الحاوي على مجاميع قطبية وأخرى غير قطبية سريع الحركة في أنسجة النبات وذلك لقدرته على اختراق الحواجز المائية والزيتية .

ومن ناحية أخرى تعتبر قابلية المبيد على الذوبان في الماء ومن متطلبات عملية انتقاله في النبات لذلك نجد إن معظم المبيدات الجهازية ذات ذوبان عال نسبيا مقارنة بالمبيدات الأخرى ويختلف انتقال المبيدات الكيماوية باختلاف عمر النبات لاختلافات الفسلجية وتركيبية. .

2- العوامل المتعلقة بالمبيد الكيماوي

تعتمد عملية امتصاص وانتقال المبيد في النبات على الخواص الكيماوية والفيزيائية للمبيد وتلعب قطبية المركب دورا أساسيا في التحرك في النبات ففي حالة المبيدات غير القطبية القابلة للذوبان في الدهون فان تحركها يكون قاصرا على أوعية اللحاء أثناء انتقالها في الأوراق إلى بقية أجزاء النبات وتتركز في مواقع التصنيع الغذائي وبهذا تكون أفضل وسيلة باستخدامها رشاً فوق النموات الخضرية .

أما المبيدات القطبية الذائبة في الماء فإنها غير قادرة على دخول أوعية اللحاء وتبقى في مناطق بين الخلايا ويكون أفضل استخدام لها هو معاملة التربة حيث يدخل المبيد عن طريق المجموع الجذري وينتقل بسرعة إلى الأجزاء الخضرية الحديثة مما يدل على عدم انتقاله عبر اللحاء مع المواد الغذائية المصنعة وتمتاز المبيدات الجهازية ذات القطبية المتوسطة بقدرتها على الحركة الحرة عبر خلايا النسيج الوسطي للورقة وتنقل إلى أوعية اللحاء ثم أوعية الخشب وبذلك يمكنها الانتقال في جميع أنسجة النبات بسبب احتوائها على مجاميع قطبية وأخرى غير قطبية وبذلك يكون معامل التوزيع مناسب بين الماء والمواد الدهنية ويمكنها اختراق هذه الحواجز بكفاءة

عالية وتعتمد على امتصاص المبيد على طريقة المعاملة حيث تزداد عند وضع المبيد بشكل طبقة خفيفة على السطح المعامل وتقل كلما تجمعت المادة بشكل بلورات عليه

2- العوامل المتعلقة بالبيئة

تؤثر عوامل المناخ المختلفة من حرارة و أوكسجين وضوء على الأعمال الحيوية للنبات ونتيجة لذلك تتأثر عملية وامتصاص وانتقال المبيد الكيميائي ولقد وجد أن امتصاص المبيد من الجذور ونقله إلى الأجزاء الخضرية يزداد بزيادة بمعدل عملية النتج وخاصة في حالة المبيدات القطبية التي تنتقل بالأوعية الخشبية وتؤثر درجة الحموضة (PH) على نفاذ وانتقال المبيدات الكيميائي خلال النموات الخضرية وخاصة الحامضية والقاعدية حيث يزداد امتصاص المبيدات الحامضية كلما انخفضت قيمة PH لان ذلك يساعد على جعل الجزيئات في أقل نشاط قطبي ويهيئ لها فرصة النفاذ وعلى العكس بالنسبة للمبيدات القاعدية وتساعد المواد الناشرة ذات النشاط السطحي سواء كانت أيونية أو كاتيونية على نفاذ الجزيئات المبيد من خلال الأوراق عن طريق تأثيرها على PH في البيئة كذلك يؤثر وجود بعض الكاتيونات مثل البوتاسيوم في عملية امتصاص وانتقال المبيدات ولقد وجد عدد من الباحثين أن هناك علاقة وثيقة بين امتصاص وانتقال المبيدات الكيماوية في النباتات وتوفر العناصر الغذائية الكبرى والدقيقة في الوسط الذي ينمو فيه النبات.

أنواع المبيدات الجهازية

بشكل عام يمكن تقسيم المبيدات الجهازية حسب نسيج النبات التي تنتقل فيه إلى :

• مبيدات لحنائية (Symplastic)

• مبيدات خشبية (Apoplastic)

ويمكن تقسيمها على أساس تحللها إلى الأقسام التالية :

1- لمبيدات الجهازية الثابتة stable

وهي المركبات التي لا يحصل عليها أي تغير وتبقى ثابتة داخل الأنسجة النبات دون تحلل. ولا يوجد مبيد كيماوي عضوي يستخدم في الوقت الحاضر بهذه المواصفات ويمكن القول أن عنصر السلينيوم selenium الشبيه بالكبريت من العناصر الجهازية الثابتة .

2- المبيدات الجهازية القابلة للتحلل endolytic

وهي المبيدات الجهازية لتي تدخل لنبات وتكون فعالة بشكلها الأول ضد الآفة إلى تتحلل إلى مواد غير سامة من قبل النبات. مثل مبيد فوسدرن phosdrin ومبيد شرادان schradan .

3- المبيدات الجهازية القابلة للتنشيط endomatotoxic

وهي المبيدات الجهازية التي تدخل النبات في شكلها الأول ثم تتحول الى مركبات أكثر سمية للآفة داخل أنسجة النبات بتأثير الأنزيمات داخل النبات .مثل مبيد سستوكس systox .

طرق دراسة النشاط الجهازى للمبيد الكيمايى

هنالك طرق عديدة يمكن إتباعها لتقدير النشاط الجهازى للمبيد الكيماوي كما ونوعا وذلك حسب الهدف المحدد في الدراسة وتعتمد على إمكانية المتوفرة للبحث من هذه الطرق .

أولا: طريقة الاختبار الحيوي bioassay

يمكن قياس النشاط الجهازى للمبيد عن طريق معاملة جزء من النبات خاصة الأوراق بعد مضي فترة لا تتعدى 24 ساعة يمكن للمبيد إن ينفذ وينتقل إلى أجزاء النبات بعدها يتم إزالة الورق أو الجزء المعامل ويوضع على النبات آفة حساسة لفعل المبيد وتقدر نسبة القتل في مناطق فوق وتحت المعاملة كذلك يمكن اخذ أوراق من مناطق بعيدة عن أوراق المنطقة المعاملة وتوضع عليها الآفة للتغذية وتسجل نسبة الوفيات وبهذه الطريقة يمكن معرفة فيما إذا كان للمبيد نشاط جهازى عن طريق انتقاله إلى الأوراق غير المعاملة وتأثيره على الآفة .

ثانيا : دراسة اعرض التسمم التي تظهر على النبات phytotoxicity

يمكن دراسة النشاط الجهازى للمبيد خاصة مبيدات نباتات الأدغال عن طريق متابعة أعراض التسمم التي تظهر على النباتات حيث تدل أعراض التسمم كاصفرار أو احتراق الأوراق البعيدة عن مناطق المعاملة على تحرك المبيد جهازيا.

ثالثا : طريقة تحليل مستخلص النبات

يمكن تقدير الكميات التي امتصت وانتقلت من المبيد الكيماوي في أجزاء النبات المختلفة حيث يعامل جزء من النبات بالمبيد الكيماوي وبعد فترة تتراوح بين 12 -24 ساعة يأخذ النبات المعامل وتغسل الكمية الموجودة على سطح الورقة أو الجزء المعامل بمذيب عضوي ثم أجزاء النبات إلى أوراق وسيقان وجذور حسب الهدف من الدراسة ثم تستخلص المادة السامة ونواتج تمثيلها بمبيد عضوي ملانم من الأجزاء المختلفة وتقدر الكمية لمستخلصة باستخدام التقييم الحيوي وذلك بمعاملة الآفة الحساسة بالمستخلص في حالة عدم توفر الأجهزة ويمكن استخدام طرق الفصل الكروماتوغرافي في حالة توافر الأجهزة حيث يمكن تقدير الكمية من المادة السامة في مستخلص بدقة إضافة إلى انه يمكن التعرف على نواتج تمثيل المادة السامة فيه ومن الأجهزة الشائعة الاستخدام في هذا المجال جهازى الكروماتوغرافي الغازي gas chromatography وجهازى الكروماتوغرافي بالصفائح الرقيقة thin layer chromatography

رابعاً : طريقة استخدام المبيدات المعلمة بالعناصر المشعة **tracers radio active** يمكن متابعة تحرك المبيد الكيماوي في النباتات عند استخدام المبيد المعلم بالكربون 14 أو الفسفور 32 أو غيرها من العناصر المشعة بعد فترة من معاملة النبات في بعض اجزائه بالمبيد المعلم يأخذ النبات ويثبت على صفيحة ورقية سميكة ويوضع فوقه صفيحة أشعة سينية **film x ray** في مكبس ويترك في غرفة مظلمة لمدة تتراوح 12 ساعة وسبع أيام معتمد على تركيز المادة المشعة وبعد انتهاء الفترة المحددة تحمض وتغسل صفيحة الأشعة السينية فيظهر انتقال المبيد الكيماوي من منطقة المعاملة إلى المناطق الأخرى في النبات بوضوح وتسمى هذه الطريقة **autoradiography** ويمكن تقدير الكميات الممتصة أو المنتقلة من المبيد الكيماوي بشكل دقيق عن طريق استخلاص المادة السامة المعلمة بمذيب عضوي ثم حرق العينة في دوارق حرق زجاجية خاصة **combustion flasks** وتقاس كمية الكربون 14 الكلية في جهاز قياس الإشعاع **scintillation liquid** .

فوائد ونواقص استخدام المبيدات الجهازية

يمكن تلخيص أهم فوائد استخدام المبيدات الجهازية بالنقاط التالية :

- 1- يمكن استخدام كمية قليلة من المبيد الجهازية مقارنة بالمبيدات غير الجهازية . وذلك لان تغطية النبات بصورة كاملة غير ضرورية وذلك لانتقال المبيد إلى الأجزاء التي لم تغطى بالمبيد .
- 2- المكافحة باستخدام المبيد الجهازية اقتصادية و خاصة في حالة استخدام المبيد مع ماء الري أو معاملة البذور وفي حالة استخدام المبيد رشاً على الأجزاء الخضرية يكون عدد المعاملات قليلاً وذلك لانتقال المبيد إلى النموات الحديثة وحمايتها من الإصابة والآفة.
- 3- إن تأثير المبيدات الجهازية على الأعداء الطبيعية قليل نسبياً وخاصة إذا استخدمت المبيدات مع ماء الري أو في معاملة البذور حيث توجد المادة السامة في عصارة النبات فتعرض له الحشرة الماصة ولا تتعرض لها الأعداء الطبيعية .

أما أهم مزار ونواقص استخدام المبيدات الجهازية فيمكن تلخيصها في النقاط التالية :

- 1- إن المبيدات الجهازية وخاصة التي يتم تحويلها داخل النبات إلى مركبات أكثر سمية يمكن إن تساعد في تلوث الغذاء عن طريق انتقال كميات منها إلى الثمار أو الأجزاء التي تؤكل من المحاصيل ولذلك لا يمكن استخدامها قرب نضج المحصول.
- 2- إن أسعار غالبية المبيدات الجهازية عالية أكثر من المبيدات الثانية.
- 3- إن معظم المبيدات الجهازية المتداولة لها القابلية للانتقال إلى الأعلى في حين لا تنتقل من المناطق المعاملة في الأوراق إلى السيقان أو الجذور وبذلك لا يمكن استخدامها لتخلص من آفات السيقان والجذور.

4- إن تأثير المبيدات الجهازية يكاد يكون مقتصر على الحشرات الماصة لعصارة النبات وان تأثيرها محدود على الحشرات القارضة إضافة إلى إن تأثيرها بشكل عام بطيء نفاذ المبيد الكيماوي خلال جدار الجسم في الحشرات.

بشكل عام هناك تشابه كبير بين نفاذ المبيدات الكيماوية خلال جسم الحشرة ونفاذها في النبات وذلك لوجود طبقة الكيوتكل السطحية epicuticle التي تعيق نفاذ المركبات القطبية تنفذ معظم المبيدات العضوية خلال الكيوتكل وذلك لارتباطها بمادة الكايتين chitin والتي يتكون منها مادة الكيوتكل بشكل رئيسي ولكي ينفذ المبيد خلال طبقة كيوتكل السطحية يجب أن يمتلك القابلية على الذوبان في المواد الدهنية ومن الناحية الأخرى يجب أن لا تكون درجة ذوبانه في المواد الشمعية وإلا فإنه سوف يتراكم في الطبقة الشمعية ولا يمكنه النفاذ لإحداث الأثر السام وقد تختلف الحشرات بحساسيتها للمبيد تبعاً إلى اختلاف سمك الطبقة الشمعية في جدار جسمها ويمكن عن طريق استخدام المذيبات العضوية زيادة نفاذ المبيد الكيماوي خلال المناطق كيوتكل الحشرة ويشترط في المذيب المستخدم له القدرة على الاحتفاظ بالمبيد والذوبان ولو جزئياً بالماء وذلك لاحتواء طبقة الكيوتكل الداخلية endocuticle على كمية كبيرة نسبياً من الماء حتى يتمكن للمبيد أو المذيب الجيد اختراق طبقات الكيوتكل التي تتفاوت في درجة قطبيتها يجب أن تحتوي على مجاميع قطبية وأخرى غير قطبية أما بالنسبة للمبيدات غير العضوية القابلة للذوبان في الماء فيمكنها أن تنفذ من خلال الكيوتكل رغم وجود الطبقة الشمعية غير المحبة للماء ذلك للأسباب الآتية :

- 1- إن الطبقة الشمعية لا تغطي كل جسم الحشرة من الخارج وهناك مواقع مكشوفة تقع فيها الأجهزة الحسية لاستقبالها المؤثرات الكيماوية ومواقع استقبال الرطوبة ولكن هذه المواقع المحدودة قد لا تكفي كمنافذ لدخول هذه المبيدات.
- 2- وجد أن هناك مسافات بينية بين بلورات الطبقة الشمعية السطحية تسمح لدقائق الماء بالنفاذ مما يؤدي ذلك زيادة سمية المبيدات الذائبة في الماء عند زيادة الرطوبة الجوية في المحيط التي تعرض فيه الحشرة وتلعب الزيوت والمواد الحاملة والمستخدم في مستحضرات المبيدات دوراً هاماً في زيادة نفاذية المبيد خلال جدار الجسم حيث تساعد بعض المواد الحاملة على إحداث خدوش أو فتحات في الجدار لتساعد المبيد الكيماوي في النفاذ .

Lecture No. 6 المحاضرة رقم 6

الاسس المعتمدة في تقسيم المبيدات

❖ المفهوم العام للمبيدات Pesticides Definition : مادة أو خليط من مواد كيميائية طبيعية او مصنعة تقتل الآفة فتسمى عندئذ pesticides كما يشمل التعريف المواد الكيميائية المصنعة (العاقمات sterillant و مانعات التغذية antifeedants و الفيرمونات pheromones و المواد الجرثومية microbial) التي تستخدم لمنع تكاثر الآفة وزيادة اعدادها فيسمى عندئذ pestistatics.

❖ الاسس المعتمدة في تقسيم المبيدات هي:-

(1) حسب الآفة المراد مكافحتها according to the pest controlled

by the pesticide تسمى المبيدات التي تقتل الحشرات بـ insecticides والتي تقتل الفطريات بـ fungicides والتي تقتل اللحم بـ acaricides والتي تقتل الادغال بـ herbicides والتي تقتل الديدان بـ nematocides والتي تقتل الطحالب بـ algicides والتي تقتل القوارض بـ rodenticides والتي تقتل الطيور بـ avicides.

(2) حسب سميتها according to toxicity ويعتمد على الجرعة النصفية

القاتلة (LD₅₀) : median lethal dose

i. مبيدات سامة جدا Extremely toxic لا توجد مبيدات سامة جدا

وانما يوجد نوع من البكتريا تفرز سم Botalinus toxin حيث كمية صغيرة جدا (ملعقة) تكفي لقتل العديد من البشر = LD₅₀ 1mg/kg of body weight(b.w.)

ii. مبيدات شديدة السمية High toxic كما في مبيد parathion

حيث يكون LD₅₀ =< 50 mg/kg b.w.

iii. مبيدات متوسطة السمية Moderately toxic ويكون LD₅₀ =

50-500 mg/kg b.w.

iv. مبيدات قليلة السمية Slightly toxic LD₅₀ = 500-5000

mg/kg b.w. كما في مبيد pyrethrum

v. مبيدات عمليا غير سامة Practically non-toxic والتي يكون

فيها الـ LD₅₀ =5000-15000 mg/kg b.w.

(3) حسب مصدرها according to source

- (أ) المبيدات الحيوية (Biopesticides) Biological pesticides وهي مجموعة المبيدات المتكونة من البكتريا والفطريات.
- (ب) المبيدات المستخرجة من النباتات وتشمل (الزيوت النباتية vegetable oils و السموم النباتية كالنيكوتين والروتينون)
- (ج) المبيدات غير العضوية Inorganic pesticides
- (د) المبيدات العضوية Organic pesticides وتقسم الى (الزيوت المعدنية minerals oils و المبيدات العضوية المصنعة synthetic organics)

(4) حسب تركيبها الكيميائي according to the chemical nature of the pesticides

- وتقسم الى (المبيدات غير العضوية Inorganic و المبيدات العضوية الطبيعية Naturally occurring organics و المبيدات العضوية الصناعية Synthetic organics وتضم معظم المبيدات المستخدمة في الوقت الحاضر)

(5) حسب تغطيتها للسطوح المعاملة according to the surface coverage treatment**وتقسم بدورها الى:-**

- i. المبيدات غير الجهازية Non-systemic pesticides وهي مجموعة من المبيدات التي عند استخدامها على المواد المعاملة تبقى فوق السطوح المعاملة وتعمل على وقاية المواد من الإصابة.
- ii. المبيدات الجهازية systemic pesticides وهي المبيدات التي تكون قادرة على النفاذ داخل أنسجة النبات والانتقال الى مناطقه المختلفة بكميات كافية لقتل الآفات. وتقسم بدورها الى:-

- مبيدات جهازية لحائية Symplastic
- مبيدات جهازية خشبية Apoplastic

❖ كما تقسم المبيدات الجهازية الى ثلاثة مجاميع بحسب تحللها:-

- أ. المبيدات الجهازية الثابتة Stable systemic pesticides وهي المبيدات التي تدخل الانسجة النباتية ولا يحدث لها اي تغيير وتبقى ثابتة داخل أنسجة النبات دون تحلل.

ب. المبيدات الجهازية القابلة للتحلل Endolytic Systemic pesticides وفيها يلاحظ ان المبيدات تكون فعالة بشكلها الاول عند دخولها النبات ثم تتحلل بعد ذلك الى مواد غير سامة من قبل النبات.

ج. المبيدات الجهازية القابلة للتنشيط Endometatotoxic Systemic pesticides وهي المبيدات التي تدخل النبات ثم تتحول إلى مركبات أكثر سمية للأفة داخل النسيج النباتي بفعل الإنزيمات.

❖ هنالك تقسيم آخر يعتمد على:-

1. نوع الأفة المراد مكافحتها
 2. الطبيعة الكيماوية للمبيد chemical nature of pesticides
 3. حسب مستحضرات المبيدات Pesticides Formulation
 4. طريقة العمل How they work
- أ. مبيدات وقائية protectants
- ب. مبيدات علاجية Eradicants
- ج. العاقمات Sterilants
- د. مبيدات الملامسة contact
- هـ. مبيدات تبخير fumigants

المحاضرة رقم 7 Lecture No. 7

المبيدات الحشرية العضوية المصنعة Synthetic Insecticides Organic

أولاً: مركبات الكلور العضوية **Organochlorine Compounds** لهذه المجموعة تسميات عديدة منها: **chlorinated hydrocarbons, chlorinated organics, chlorinated insecticides, chlorinated synthetics**.

تتباين مركبات هذه المجموعة في تركيبها البنائي الا ان جميعها تشترك في احتواءها على الكربون والهيدروجين واحيانا الاوكسجين كما يحتوي بعضها على الكبريت العضوي كما انها تشترك في بعض الخصائص خاصة في تأثيرها كمبيدات حشرية ودرجة ثباتها الحيوي والكيميائي ، كما تمتاز هذه المجموعة بأن مركباتها قليلة الذوبان في الماء وتذوب بحدود معينة بالمذيبات العضوية كالأسيتون والبنزين فضلا عن، ذوبانها بالدهون وانتقالها عبر السلسلة الغذائية **Food chains** كما وجد هنالك علاقة وثيقة بين شدة اعراض التسمم وكمية ما يحتويه الجهاز العصبي من هذه المواد اذ تظهر بعض مركباتها ما يسمى بالسمية الكامنة **Latent toxicity** وهي عبارة عن ظهور اعراض التسمم عند معاملة الاطوار غير البالغة للحشرة عند وصولها الطور البالغ، كما انها تتحمل العوامل البيئية من حرارة ورطوبة واشعاع، لذا بالرغم من كونها ذات خصائص أباديه جيدة الا انها تعتبر من الملوثات العضوية للنظام البيئي اذ اشارت احدى الدراسات بان مركبات هذه المجموعة تبقى ما بين (2 - 15) سنة عند اضافتها للتربة وتبقى عدة اسابيع عند وصولها للمياه وتمتص من النباتات والحيوانات المائية وتتراكم في اجسامهم.

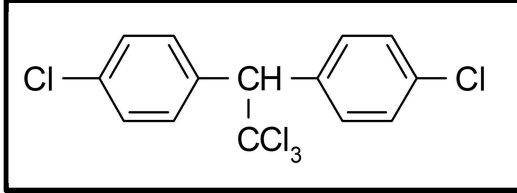
- ميكانيكية التأثير السام لمركبات الكلور العضوية
- 1. تثبيطها لبعض النظم الانزيمية المهمة في نقل المنبهات العصبية كأنزيم **ATPase**.
- 2. تعمل بعض مركبات هذه المجموعة على تجمع بعض المواد التي تعيق نقل المنبهات العصبية من والى الجهاز العصبي والعضلي.
- 3. احداث تغيرات فسيولوجية للجهاز العصبي ومراكز التقاء الاعصاب وحتى محاور الاعصاب بما يؤدي الى زيادة او مضاعفة الاستجابة وبالتالي ارهاق الجهاز العصبي.

- ميتابولزم (ايض) التأثير السام لمركبات الكلور العضوية

- هنالك ثلاث طرق لأيض مركبات هذه المجموعة في اجسام الحشرات والكاننات الحية الاخرى.
- 1. حصول عملية الـ **Dehydrochlorination** وازاحة جزيئة او جزيئتين من **HCl** من المركب والنتاج عادة يكون اقل سمية من المركب الاصلي.
- 2. اكسدة المركب الى ما يسمى بالـ **Epoxide**.
- 3. عملية التحلل المائي **Hydrolysis** وجعل المركب سهل الذوبان في الماء وبالتالي يفرز بسهولة خارج جسم الكائن الحي.

تضم مركبات الكلور العضوية ثلاث مجاميع رئيسية وهي:-

1. مركب الـ DDT ومشتقاته.
2. مجموعة الهكسانات الحلقية (السليكوهكسانات)
3. مجموعة السايكلودايين



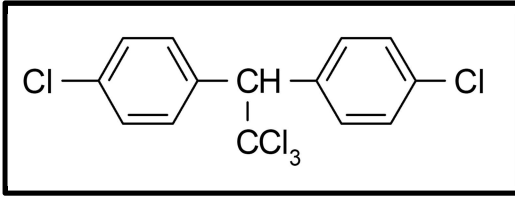
• مجموعة الـ DDT ومشتقاته

Dichloro Diphenyl Trichlorethane

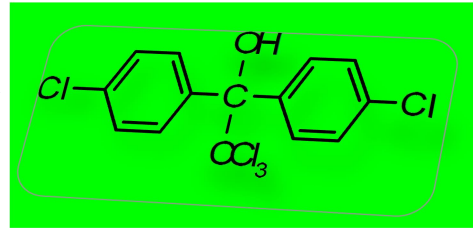
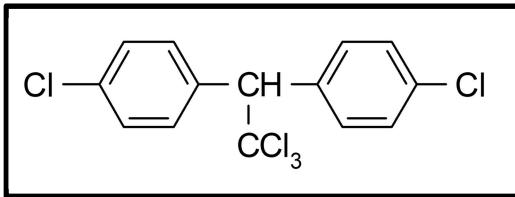
صنع المبيد من قبل طالب ماجستير الماني يدعى Zeidler عام 1874 واكتشف خاصيته الاباديه للحشرات 1939 من قبل عالم سويسري Muller وكان لاكتشاف هذا المركب حدث عالمي كبير لأنه قضى على البعوض الناقل لمرض الملاريا ومرض التايفوس بسبب شدة تأثيره في القمل الناقل.

- هنالك خمس طرق رئيسية لتحول مركب الـ DDT داخل أنسجة الكائنات الحية

(1). أكسدته الى DDA

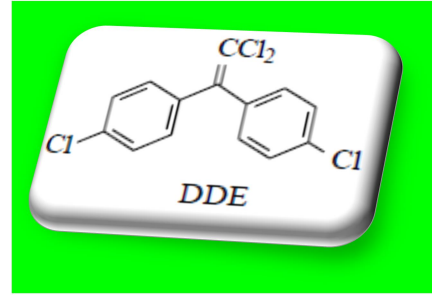
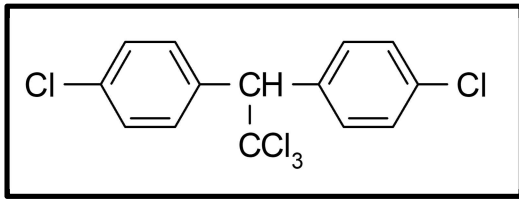


(2). أكسدته لمركب الكلثين Kelthane (مركب فعال ضد الحلم)



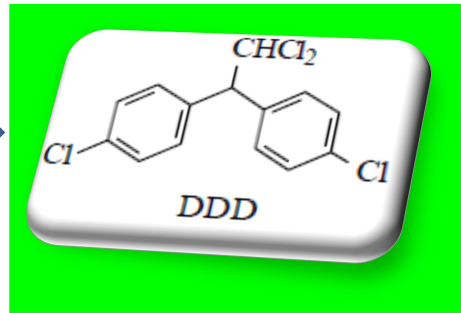
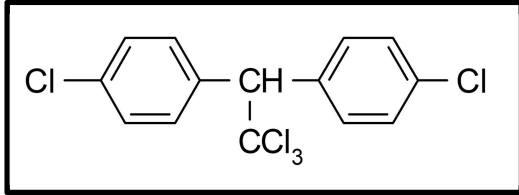
(3). أكسدته الى مركب DBP (Dichloro Benzophenone)

4. أكسدته لـ DDE



وتعد من اهم طرق الميتابولزم بالحشرات

5. أكسدته الى مركب DDD (Dichloro Diphenyl Dichloro ethan)



<< جميع نواتج هذا التحلل أقل سمية من المركب الاصيل لذا يعتبر ميتابولزم (ايض) تحطيمي في الحشرات.

- ميكانيقية التأثير السام لمركب الـ DDT

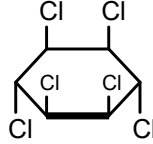
يتركز تأثير المبيد في الجهاز العصبي حيث يؤدي الى حدوث رجفات متكررة (حدوث تأثيرات فسيولوجية في الجهاز العصبي) اذ يؤثر في نفاذية ايون البوتاسيوم والصوديوم عبر الاغشية المحيطة بالأعصاب كما يؤثر في الانزيمات المسؤولة عن نقل الطاقة اذ يستمر مبيد الـ DDT بفاعليته العالية للنفاذ خلال جدار جسم الحشرة لقابليته العالية على الذوبان في الدهون حيث تكون نفاذيته بطيئة خلال جدار جسم اللبائن وهو ما يعبر عن انخفاض سميته للباين مقارنةً بالحشرات.

• مجموعة الهكسانات الحلقية Hexa chloro cyclo hexane

تسمى خطا سادس كلوروبنزن Benzen hexa chloride ومن الاصح ان تقرأ سادس كلوروهكسان الحلقي Hexa chlorocyclo hexane تصنع هذه المبيدات عن طريق كلورة حلقة بنزين بوجود الاشعة فوق البنفسجية (الكلورة هي تشبع حلقة البنزين بـ 6 ذرات كلور) . من اشهر مبيدات هذه المجموعة مبيد اللندين Lindane.

- ميكانيكية التأثير السام لمركب اللندين Lindane في الحشرات

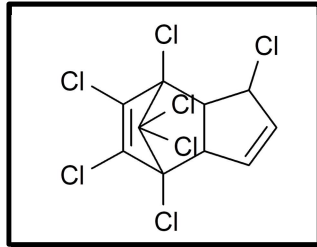
على الرغم من عدم وضوح ميكانيكية التأثير السام لهذا المبيد الا انه يعتبر من المركبات التي تؤثر في الجهاز العصبي ودليل ذلك حدوث ارتعاشات متكررة عند تعرض الصراصير له ، اذ يؤثر في الالياف العصبية المحيطة بالأمعاء. كما ان هنالك فرضية مفادها بأن جزيئات المبيد تتداخل مع البروتين الدهني Lipoprotein المكون للأغشية المحيطة بالخلايا العصبية مانعة بذلك انتقال الايونات وبالتالي ايقاف المنبهات العصبية.



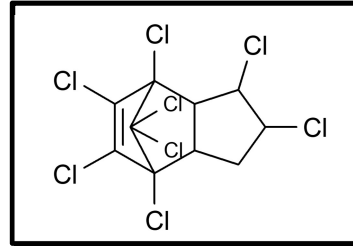
مبيد اللندين Lindane

• مجموعة السايكلوداين Cycloidine Compounds

تسمى احيانا بالحلقيات الخماسية وسميت بالسايكلوداين لكون تركيبها يحوي حلقات cyclic بينما تشير كلمة diene الى احتواءها على اواصر مزدوجة او ثنائية ، ويعتبر جزئ الـ hexachloro cyclo pentadiene الاساس البنائي لمبيدات هذه المجموعة. تضم المجموعة ثلاث مبيدات هي: الكلوردين Chlordane و الهيبتاكلور Heptachlor و الدرين Aldrin.



الهيبتاكلور



الكلوردين

- ميكانيكية التأثير السام لمجموعة مبيدات السايكلوداين

تؤثر مبيدات هذه المجموعة في الجهاز العصبي بطريقة غير محددة ، فقد اشارت بعض الدراسات الى معاملة الفئران بهذه المبيدات كان السبب في زيادة حجم الكبد والكلية والقلب والمخ ورافق ذلك خلل تمثل بزيادة محتويات هذه الاجهزة من الحديد والزنك والمغنسيوم ونقص في مستوى النحاس الذي وجدت منه زيادة في الدم مما اعطى مؤشرا على تسربه من هذه الاجهزة.

<< كيف يؤثر احتواء المركبات العضوية على الكلور Cl⁻ وخاصة في صفة الثباتية؟؟>>

المحاضرة رقم 8 Lecture No. 8

المبيدات الحشرية العضوية الفسفورية Organophosphorus Insecticides

اكتشفت عام 1928 واول المبيدات التي ظهرت **TEPP, Tetra ethyl pyro phosphate** غير ان تأثيرها الالابادي للحشرات اكتشف لاحقا ويعود الفضل في اكتشاف هذه المبيدات الى العالم الالماني **Schradar** ومعاونيه عام 1947 حيث فتح مجال واسع لاستنباط اعداد كبيرة من المركبات الفسفورية خاصة الغازات التي استخدمت في الحرب العالمية الثانية ، تتميز هذه المجموعة بأنها اشد تاثير في الحشرات من الهيدروكربونات الكلورة كما انها لا تخزن في الاجسام الدهنية كما انها ذات قدرة على الذوبان في الماء مما يسهل على الكائن الحي التخلص منها بالإدرار . ويعود أسباب استخدامها الواسع الى:-

1. مركباتها ذات فعالية عالية ضد الحشرات ولها تأثير ابتدائي عالي يعود الى احتوائها لعنصر الفسفور الذي يمتلك المواصفات التالية:-

احتوائه على عدة تكافؤات (خماسي التكافؤ).

يشكل حامض الفسفوريك احد اهم العناصر في العمليات الحيوية.

يدخل في تركيب الفسفورليبيد الموجود في غشاء الخلية والاحماض النووية والدهون الحيوانية في نواة الخلية.

يدخل في التحكم بعملية انتاج الطاقة.

2. تمتاز هذه المجموعة بامتلاكها مواصفات متنوعة منها سريعة التحلل مثل مبيد النوكوز و **TEPP** ومنها بطيئة التحلل مثل الديازونون ومنها متخصصة مثل شرادان **Schradan** ومنها غير متخصصة مثل البراثيون.

3. تمتاز بانخفاض سميتها المزمنة نتيجة لتحللها لنواتج غير سامة في الانسان والحيوان.

4. سميتها منخفضة للأسماك.

اما عيوبها **Disadvantage**

سميتها الحادة العالية للإنسان والحيوان.

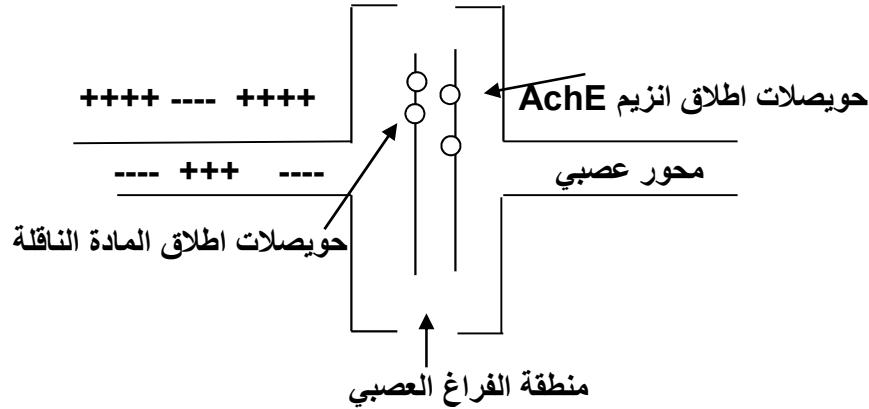
ظهور صفة المقاومة لهذه المبيدات في الحشرات عند تكرار استخدامها.

• ميكانزم التأثير السام للمبيدات الفسفورية العضوية

من الحقائق المعروفة لهذه المبيدات انها تقتل الكائن الحي عن طريق تثبيط انزيم الاستيل كولين استيريز **Acetyl choline esterase, AchE** اذ تتجمع مادة الاستيل كولين في نهايات الاعصاب والتي تسبب استمرار التوصيل العصبي ومن الدلائل المقنعة على تثبيط انزيم :-

1. ان انزيم AchE من الانزيمات الحيوية وان أي خلل في عمله يؤدي الى الموت.
2. ان اعراض التسمم بهذه المبيدات تتضمن ارتعاش وشلل للكائن الحي المتسمم مما يؤيد تأثيرها في الجهاز العصبي المركزي.
3. وجد ان هذه المبيدات مثبتات قوية لهذا الانزيم في حين انها مثبتات ضعيفة لانزيمات حيوية اخرى.
4. وجد ان هنالك علاقة وثيقة بين القدرة على تثبيط الانزيم وشدة اعراض التسمم.

مخطط عمل انزيم AchE



• المبيدات الحشرية الكارباماتية Carbamic acid

عبارة عن مشتقات حامض الكارباميك Carbamic acid ويعد المركب alkaloid physostigmin من اول مركبات هذه المجموعة استخلصت من نبات بقولي يدعى *Calabar bean* وتعود الخواص الفسيولوجية لهذا المركب لاحتوائه على مادة فينيل مثيل كارباميت phenyl methyl carbamate. تمتاز هذه المجموعة من المبيدات بامتلاكها لخواص الاسترات والاميدات لذلك تتحلل في الوسط القاعدي والحامضي، تتشابه هذه المركبات مع المبيدات العضوية الفسفورية في ميكانزم التأثير السام اذ تؤثر في انزيم AchE كما ان لها دورا في تثبيط انزيمات اخرى تابعة الى esterases الا ان التفاعل بين الانزيم والمبيدات الفسفورية اسرع من تفاعل الانزيم مع الكارباماتية كما ان كريمة الانزيم carbamylation غير مستقرة ((هي ارتباط الكارباميت مع انزيم AchE تكون متخلخلة وغير مستقرة مقارنة مع ارتباط المبيدات الفسفورية بالانزيم AchE)).

لهذا يستعيد الانزيم نشاطه بشكل اسرع مقارنة بالمبيدات الفسفورية لذلك تعد هذه المبيدات اقل سمية من مبيدات الفسفور العضوية. كما تمتاز هذه المبيدات عن الهيدروكاربونات الكلورة بسرعة تحللها وعدم تراكمها بالبيئة وتتشابه معها في ان استخدامها ينشط الاصابة بالحلم الاحمر، الا ان هذه المبيدات لا تزال قليلة الانتشار بسبب ارتفاع تكاليف الانتاج.

• ميتابولزم التأثير

تتشارك جميع هذه المبيدات بنفس خطوات عمليات الميتابولزم في الحشرات واللبائن والنباتات. وتتضمن عمليتين اساسيتين هما:-

1. كسر اصرة الاستر بواسطة انزيم Esterases أو الاكسدة بفعل انزيمات Mixed Function Oxidases , (MFO)
2. التحلل المائي لنواتج التفاعل الوسطي.

المحاضرة رقم 9 Lecture No. 9

المبيدات البايروثرويدية المصنعة Synthetic Pyrethroids

ظهرت هذه المجموعة نتيجة معرفة الخواص المميزة للمبيدات المستخرجة من النبات والتي تسمى بالبايروثرويدات الطبيعية ، الا ان ارتفاع تكاليف المبيدات المستخرجة من النبات وسرعة تحللها حدى بالباحثين الى ايجاد مشابهاة للمبيدات المستخرجة من النبات تحمل صفاتها الجديدة وتتجاوز سلبياتها وقد تكلل البحث بالنجاح عام 1949 بظهور مبيد الاثرين Allethrin وبعد ذلك ظهرت العديد من مركبات هذه المجموعة التي يمكن تصنيفها الى اربعة مجاميع حسب ثباتها:-

1. المجموعة الاولى / تضم مبيد الاثرين وهو فعال في مكافحة الذباب وتتصف بأنها اكثر مقاومة للضوء من البايثرين الطبيعي.
2. المجموعة الثانية / تضم العديد من المبيدات التي تمتاز بعدم كفاءتها لمقاومة الضوء لكنها ذات فعالية شديدة في مكافحة الحشرات وتشمل عدة مبيداتها أهمها دلتامثرين Deltamethrin والفينوترين Fenithion والسايبرمثرين Cypermethrin.
3. المجموعة الثالثة / تضم مبيدات تمتاز بمقاومتها لتأثير الضوء وذات قابلية على التطاير وهي تمثل اكثر المبيدات نجاحا في الاستخدام الحقلية ومن اشهرها السميديين Sumicidin والبرمثرين Permethrin.
4. المجموعة الرابعة / تمتازها بسميتها العالية وامكانية استخدامها بجرعات منخفضة بالحقل وتمتاز بمقاومتها للتحلل في الضوء وتبقى متبقياتها لمدة عشرة أيام. ومن اهمها الدانيتول Danitol.

أما التوسع في استخدام هذه المبيدات لعدة أسباب هي:-

1. تستخدم بجرعات منخفضة جدا في مكافحة الحشرات.
2. ذات مدى تأثير واسع على أنواع كثيرة من الحشرات.
3. ذات فعالية جيدة ضد الحشرات التي اكتسبت مقاومة للحشرات تابعة للمجموعات الأخرى.
4. لها عامل امان عالي safty factor مابين معدلات استخدامها ومعدلات ازالة السمية من قبل الكائنات الراقية منها الانسان.
5. ذات سمية منخفضة للطيور.
6. لها تأثير طارد للحشرات.

أما عيوب هذه المجموعة أو محددات استخدامها هي:-

1. لها معامل حراري سالب (بمعنى ضرورة استخدامها عند انخفاض درجات الحرارة).
2. عدم امتلاكها لصفة المبيدات الجهازية.
3. عند اكتساب حشرة ما مقاومة ل احد افراد هذه المجموعة فهي تكتسب مقاومة لجميع مبيدات المجموعة.
4. سامة جدا للأعداء الحيوية للحشرات والنحل والاسماك.

ميكانيكية التأثير السام Mechanism of Toxic Effect

تؤثر هذه المبيدات في الكائنات الحية عن طريق تأثيرها بالجهاز العصبي بشكل خاص عن طريق تثبيط انزيم الطاقة ATP_{ase} مما يؤثر في عملية ضخ الصوديوم على جانبي الغشاء العصبي حيث ان هذه العملية تحتاج طاقة تأخذ من مركبات الفسفور الغنية بالطاقة ATP .

ومن مجاميع المبيدات الاخرى هي:-

- المبيدات الغازية **Fumigants** : مادة أو خليط من مواد تنتج غازات أو أبخرة أو ادخنه تؤدي الى قتل الحشرات والنيماطودا أو البكتريا أو القوارض ، وتمتاز هذه المركبات بتركيبها الجزئي الصغير وتكون اما سائلة أو صلبة أو غازات. تحتوي عناصر هالوجينية مثل الفلور والبروم والكلور. وتستعمل في المناطق المغلقة كالمخازن والابنية ومن امثلتها الشائعة بروميد الميثيل **Methyl bromide** والكلوروبكرين **Chloropicrin** والفوسفين **Phosphine**.
- الزيوت البترولية **Petroleum Oils** : وتسمى ايضا بالزيوت المعدنية **Mineral oils** استعملت منذ القدم للسيطرة على الآفات الحشرية والحلم. فمن هذه الزيوت المنقاة ما يستعمل لمعاملة الاشجار المورقة وتسمى (بالزيوت البيضاء **White Oils** أو زيوت الصيف **Summer Oils**) واخرى شبة منقاة تستعمل بالشتاء تسمى (بالزيوت الشتوية **Winter Oils**) تؤثر في بيوض الحشرات والحلم وتستعمل على الاشجار متساقطة الاوراق.
- المضادات الحيوية **Antibiotics** : مواد كيميائية تنتج من قبل احياء مجهرية وتؤثر في البكتريا والفطريات والحشرات والحلم بتركيز ضئيلة.
- مبيدات متنوعة حديثة **Miscellaneous**

انتجت وشاع استعمال العديد من المبيدات الحشرية التي ترجع الى مجاميع كيميائية متنوعة ذات المواصفات البيئية المرغوبة وذات الفعالية العالية في السيطرة على الحشرات ومن اهمها:-

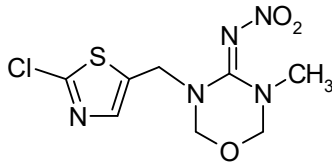
1. مبيد ايميدا كلويرايد Imidacloprid و مبيد اكتارا Actara

2. مبيد اسيتامبرايد Acetamiprid

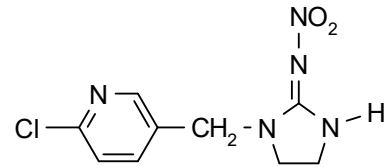
3. مبيد فبرونيل Fipronil

4. مبيد ايتوفينبروكس Etofenprox

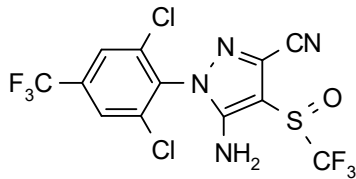
5. مبيد ايتوكسزول Etoxazole



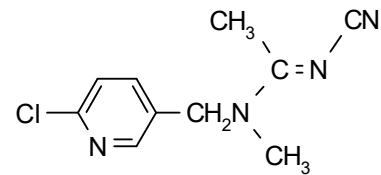
مبيد Actara



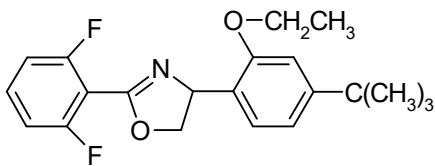
مبيد Imidacloprid



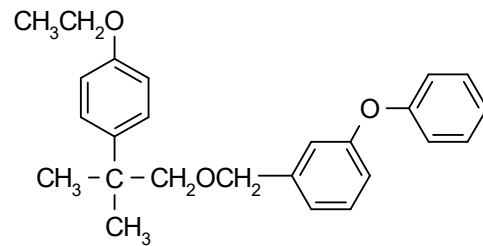
مبيد Fipronil



مبيد Acetamiprid



مبيد Etoxazole



مبيد Etofenprox

المحاضرة رقم 10 Lecture No. 10

المبيدات الفطرية FUNGICIDES

يقصد بالمبيد الفطري أي مادة كيميائية لها القابلية على قتل أو منع تطور الأبواغ أو الهيايفات الفطرية ومن الناحية العملية الحد من الضرر الذي يحدثه الفطر للنباتات والمواد المخزونة ، وتعتبر المادة الكيميائية قاتلة للفطر **Fungitoxic** اذا لم يتمكن الفطر من النمو فيسمى **Fungistatic** أما اذا لم يتمكن الفطر من القدرة على التكاثر فتسمى المادة **Genestatic**.

تقسيم المبيدات الفطرية

تقسم المبيدات الفطرية الى عدة اقسام اعتمادا على الاسس التالية:-

1. حسب طريقة تغطيتها للأجزاء المعاملة وتقسم الى:-

أ. مبيدات فطرية وقائية **Protective Fungicides** وبدورها تنقسم الى:-

• مبيدات فطرية وقائية غير جهازية: تمتاز بفترة بقاءها الطويلة فوق الاجزاء المعاملة اضافة

الى قدرتها العالية على الالتصاق فوق السطوح المعاملة مثل مبيد كابتان **Captan**.

• مبيدات فطرية وقائية جهازية: تمتاز بقدرتها على النفاذ داخل النبات وانتقالها لجميع اجزائه

، حيث تعمل على وقاية النبات من الاصابة مثل مبيد البنوميل (بنليت) **Benomyl** (

Benlate) الذي يستخدم ضد فطريات الذبول ومرض خياس طلع النخيل.

ب. مبيدات فطرية علاجية **Eradicate Fungicide** وبدورها تقسم الى :-

• جهازية وغير جهازية وتمتاز بقدرتها العالية في القضاء على الفطر اينما وجد.

2. حسب طريقة الاستخدام

أ. مبيدات تستخدم لمعالجة البذور **Seeds Treatment** تستخدم للوقاية أو لمعالجة

الامراض التي تنتقل بالبذور أو الابصال أو الدرنات أو العقل كأعراض التفحم وغيرها ومن

هذه المبيدات مركبات الزنيق العضوية والدايثين **Diathane (Mancozeb)** التي

تستخدم للوقاية أو لمعالجة المسببات المحمولة بالبذور (البذور الملوثة **Seed**

Infested). أما في حالة كون المسبب موجود داخل البذرة **Seed Infected**

فيستعمل لمعالجتها مبيد الفيتافاكس Vitavax (carboxin) وكلورانيل Chloronil (chlorothalonil).

ب. مبيدات تستعمل لمعاملة التربة Soil Treatment تستعمل لمقاومة أمراض الجذور ومقاومة الذبول الوعائي ومن المبيدات التي اثبتت كفاءتها هي PCNB (Penta Chlor Nitro Benzene) ومبيد البنليت الذي اثبت كفاءته ضد أمراض الذبول الوعائي على الطماطا ومبيد الرادوميل Ridomil (Metalaxyl).

ت. مبيدات تستعمل لمعاملة المجموع الخضري Foliage Treatment وهي مجموعة من المبيدات التي تستعمل لمعالجة امراض المجموع الخضري كأمراض التفحيمات و البياض الزغبي و البياض الدقيقي والتبقعات ومن امثلتها مبيد توباز Topas (Penconazole) و سكور Score (difenoconazole) ودايثين أم 45-Dithane M-45.

3. حسب التقسيم الكيماوي وتقسيم الى مجاميع:-

أ. مبيدات فطرية غير عضوية وتشمل عنصر الكبريت و مركبات النحاس مثل مزيج بوردو.

ب. مبيدات فطرية عضوية وتشمل:-

1. مركبات الزئبق العضوية

2. مركبات عضوية كبريتية وتقسيم الى حلقية (مبيد كابتان) وغي حلقية (دايثين)

3. كينونات

4. اناليدات مثل الفيتافاكس

5. مشتقات النيتروبنزين

6. مشتقات ديازوبنزين

7. مركبات بنزاميدازول مثل البنليت

8. المضادات الحياتية

Inorganic Fungicides المبيدات الفطرية الغير العضوية

❖ النحاس Copper : يعتبر اكتشاف مزيج بوردو من قبل العالم Millardet عام 1882

بداية لاكتشاف مبيدات النحاس لمكافحة امراض النبات ، ومزيج بوردو Bordeaux

mixture عبارة عن مزيج جيلاتيني ازرق يتكون من كبريتات النحاس + أكسيد

الكالسيوم + الماء : $CuSO_4 + CaO + H_2O$ بنسب 4:4:50 و يستعمل لمكافحة

أمراض البياض الزغبي وجرب التفاح واللفحة المبكرة والمتأخرة وبعض الامراض البكتيرية

كالفحة النارية.

❖ مساوئه Disadvantage Of Bordeaux Mixture

1. له تأثير سام على بعض النباتات مثل التفاح والخوخ

2. يؤخر نضج بعض الثمار

3. عملية تحضيره غير مربحة

4. يسبب تآكل الآلات وادوات الرش المعدنية

❖ طريقة تأثيره Mechanism of Toxic Action Of Bordeaux Mixture

1. يعود تأثيره الى ايونات النحاس حيث تثبط عمل بعض الانزيمات

2. ربط جزيئين من الاحماض الامينية

3. يقلل من صناعة البروتين

Organic Fungicides المبيدات الفطرية العضوية

مبيد كابتان ويسمى ايضا اورثوسايد Orthocide اكتشف عام 1952 واستخدم في مكافحة مختلف

الامراض النباتية الفطرية لما له من تأثير واسع على الفطريات ويستخدم رشاً على الاجزاء الخضرية

لمكافحة جرب التفاح والعفن الرمادي على العنب والبياض الزغبي واللفحة المتأخرة والمبكرة على

الطماطا والبطاطا.

Mechanism of Toxic Action Of Captan ميكانزم التأثير السام للكابتان

- تؤثر في المركبات الحاوية على مجموعة الثايو SH- مثال عليها CoA-SH المهم في دورة كريبس ، حيث ان تفاعل هذا المبيد مع المركبات الحاوية ثايول يؤدي تكوين مركب سام للخلية الفطرية هو ثايوفوسجين Thiophosgen يؤثر بدوره في منع عملية التنفس ويقلل من الحوامض الامينية والنوية ويخل بعملية انتاج الطاقة وتجمع الفسفور غير العضوي.

المحاضرة رقم 11 Lecture No. 11

مبيدات الادغال Herbicides

يعود تاريخ استخدام المركبات الكيماوية في قتل الادغال الى عدة قرون فمثلاً استخدم الرماد وملح الطعام ومخلفات صناعة المعادن لمكافحة الادغال النامية على جوانب الطرق (المناطق الحضرية) وسكك الحديد ، الا انها غير عملية ومحدودة ويعود السبب في ذلك الى:-

1. يحتاج استخدامها الى كميات كبيرة منها.
2. صعوبة نقلها.
3. عدم انتخابتها.
4. اثارها الجانبية.

بالرغم من طرق مكافحة الادغال المختلفة ، الا انها لم تتمتع بالفعالية التامة فضلا عن اضرار الادغال العديدة على المحصول لذا احتلت مكافحة الكيماوية اهتماماً بارزاً في مجال مكافحة الادغال الضارة. وعلى العموم ان هدف المكافحة بالكيماويات هو (قتل الكائن الضار وابقاء الكائن النافع) فمبيد الادغال يجب ان يقضي على الدغل مع ضمان سلامة المحصول الاقتصادي ، ولا يمكن تحقيق هذا الا اذا وجدت خلافاً جوهرياً من الناحية المورفولوجية أو الفسولوجية أو التشريحية بين الكائنات الضارة والنافعة مثل هذه الاختلافات موجودة بين الحشرات والفطريات والنبات العائل وبالتالي فإن مبيد الحشرات أو مبيد الفطريات يمكن ان يؤثر في الكائن الممرض دون العائل. أما في حالة الادغال فقد تكون الاختلافات المورفولوجية والفسولوجية الى حد قليل جداً وهنا تزداد المشكلة ، ولكن مكافحة الادغال ممكن ان نتحكم في اجرائها في الطور الذي نرغب فيه بالنسبة لعمر المحصول أو بالنسبة لوجود المحصول من عدمه و لا يتوفر مثل هذا الامر في مكافحة الحشرات والفطريات ، اذ تتم مكافحة بوجود العائل Host. في السنوات الاخيرة تنوعت المركبات الكيماوية المستخدمة كمبيدات ادغال وحاليا تنوعت هذه المركبات وتتعدد طرق استخدامها.

تعريف مبيد الادغال Definition of Herbicide

عبارة عن مواد كيميائية تصنع من مواد معدنية أو عضوية ولذلك تتميز كل منها بخصائص وصفات معينة يمكن على أساسها ان تستعمل المادة لغرض أو أكثر من اغراض مكافحة الادغال. أو يمكن ان يعرف بأنه ذلك المركب الذي يلحق الضرر بالنباتات المكافحة به وينسب متفاوتة حسب نوع النبات. فقد تكون النباتات حساسة جدا لمبيد ادغال معين فيقضي عليها كلياً أو قد تكون متوسطة الحساسية بحيث تتأثر جزئياً بالمبيد أو قد لا تتأثر كلياً فتكون مقاومة لذلك المبيد ، كما ان هنالك بعض النباتات قد ينشط نموه بسبب رشها بتراكيز خفيفة من بعض المبيدات.

تركيز المبيد Concentration of Herbicide

هو مقدار المادة الفعالة من المبيد التي بواسطتها يمكن الحاق أعلى مستوى من القتل على الدغل المراد مكافحته علماً ان التركيز المناسب من اي مبيد يختلف حسب الاتي:-

1. نوع الدغل وعمر الدغل
2. طريقة اضافة ونوع المادة الكاسرة للشد السطحي المستعملة مع المبيد
3. الظروف البيئية المحيطة اثناء عملية الرش
4. مدة خزن المبيد
5. صفات التربة الكيميائية والفيزيائية في حالة المبيدات التي تضاف للتربة.

أنواع التسمم Types of Toxicity

هنالك نوعين من السمية التي يحدثها المبيد للأنسجة النباتية:-

اولاً. السمية السريعة أو الحادة **Acute Toxicity** وهو الضرر الذي يحدثه المبيد خلال فترة قصيرة تتراوح بين (3-7) ايام وهو ما يعرف بالقتل السريع ومنها مبيدات الادغال التي تقتل باللامسة **Contact herbicides** مثل مبيد البراكوت **Paraquate**.

ثانياً. التسمم المزمن **Chronic Toxicity** وهو الضرر الذي يحدثه المبيد خلال فترة تستغرق اسبوعين الى عشرة اسابيع حيث يظهر تأثير المبيد بشكل تدريجي. و المبيدات التي تظهر هذا النوع من التأثير هي المبيدات الجهازية **Systemic herbicides** أو منظمات النمو **Growth regulator** ومنها مبيد الـ **2,4-D**.

" تركيز المبيد **concentration** يؤثر بدرجة كبيرة في فعالية المبيد ، فالتركيز المنخفض قد يؤدي الى تحفيز نمو النباتات ولا يضر بها كما ان التركيز العالي قد يؤدي الى قتل الاوعية الناقلة والخلايا مما يتسبب عن ذلك موت للأجزاء المعرضة للمبيد اي يتحول في هذه الحالة من كونه جهازي الى مبيد يقتل بالملامسة".

تقسيم مبيدات الادغال Classification of Herbicides

تقسم مبيدات الادغال تبعا لعدة اعتبارات اهمها:-

1. التقسيم حسب طريقة الاستخدام **Mode of application**
2. تبعا لنوع الادغال **Crop to which applied**
3. طريقة أو موقع التأثير **Mode / Site of action**

اولاً: التقسيم تبعا للاستخدام وتقسيم الى:-

1. مبيدات معاملة المجموع الخضري **Foliage application** وتستخدم لمعاملة الاوراق وسيقان النباتات و الاشطاء النباتية وتقتل مبيدات الملامسة هذه الاجزاء فقط عندما تقع قطرات الرش عليها بعكس المبيدات الجهازية التي تمتص داخل النبات وتتحرك الى موقع التأثير. مثال ذلك اذا تم تطبيق قطرة من مبيد الباراكوات **Paraquate** على اوراق نباتات الطماطة الصغيرة فان الاوراق فقط هي التي ستقتل ، في حين انه اذا ماتم تطبيق قطرة من مبيد **2,4-D** على الاوراق ايضا لنفس النبات فان مناطق اخرى من النبات سوف تظهر عليها اعراض السمية نتيجة لانتقال المبيد عبر النبات. من هنا نستنتج [تكون المبيدات الجهازية فعالة ولكن يشترط دخولها للنبات المراد مكافحته ولكن دخول المبيد يتأثر ببعض العوامل (شكل وطبيعة الاوراق & سمك أو خشونة الاسطح النباتية & كثافة الزغب على الاوراق & تواجد وسمك الطبقة الشمعية & صورة مستحضر المبيد)].

2. مبيدات معالجة التربة Soil application تدخل هذه المبيدات اولا عبر النظام الجذري وتتأثر هذه الخطوة بعدة عوامل منها (تحمل المحصول او العشب للمبيد & عمق بذور المحصول أو العشب & كمية الرمل أو السلت والطين والمادة العضوية بالتربة & موعد سقوط الامطار & درجات الحرارة). فمثلاً عند تطبيق مبيد الاترازين Atrazine بحقل ذرة فإن المبيد قد يدخل جذور كلا من الذرة والحشائش ولكن لنبات الذرة مقدرة في هدم سمية الاترازين ويعزى ذلك للاختيارية.

ثانياً: التقسيم تبعاً للفعالية أو طريقة التأثير

1. مبيدات الملامسة Contact herbicides وهي المبيدات القادرة على تحطيم أنسجة النبات عند ملامستها لها وتكون سريعة التأثير ولكنها أقل تأثير في النباتات المستديمة التي تكون قادرة على النمو من الجذور أو الدرنات.
2. المبيدات الجهازية Systemic herbicides وهي المبيدات القادرة على الانتقال داخل النبات سواء من المجموع الخضري الى اسفل حتى المجموع الجذري أو بالعكس بالامتصاص من التربة الى الجذور والانتقال الى اعلى حتى الاوراق وغالبا فأنها تكون قادرة على تحطيم الانسجة النباتية بدرجة كبيرة جدا مقارنة بمبيدات الملامسة.
3. مبيدات تستعمل قبل الزراعة preplanting herbicide: تستعمل هذه المبيدات بعد عمليه تحضير التربة للزراعة وقبل عمليه البذار.
4. مبيدات تستخدم قبل بزوغ المحصول herbicides pre emergency تستخدم هذه المبيدات بعد عمليه البذار وقبل بزوغ بادراته من سطح التربة يكون تأثيرها باللامسة تقتل بادرات الادغال ولا تؤثر على المحصول.
5. مبيدات تسعمل بعد بزوغ المحصول emergency herbicide تستخدم بعد بزوغ المحصول حيث يوجد بها نوع من الانتقائية.
6. مبيدات انتقائية Selective Herbicides وهي مركبات تقتل نباتات الادغال دون ان تؤثر في المحصول الاقتصادي ويرجع ذلك لأسباب مورفولوجية او كيميائية – حيوية بين المحصول والادغال.
7. مبيدات غير انتقائية Non-selective Herbicides مركبات تقتل جميع النباتات التي يتعرض لها عند الاستعمال.

ثالثاً: التقسيم تبعاً لموقع أو موضع التأثير

موقع التأثير **Site of action** هو المكان أو الموضع البيوكيميائي الذي يتفاعل معه المبيد بطريقة مباشرة. ومن بين مواضع التأثير المعروفة هي (الانزيمات أو البروتينات الأساسية لنمو وتطور النبات) كما ان لبعض المبيدات أكثر من موضع تأثير.

أمثلة عن تقسيم مبيدات الادغال تبعاً لموضع التأثير منها:-

1. المبيدات المنظمة للنمو ومن أهمها مبيد 2,4-D
2. المبيدات المثبطة لتخليق الحمض الاميني (مثبطات تخليق انزيم خلات الاستيل ALS synthase enzyme).
3. المبيدات المثبطة لتخليق الحامض الاميني (مثبطات تخليق انزيم خلات الاستيل EPSP synthase enzyme) ومن أشهرها مبيد كلايفوسيت Glyphosate (روند اب Round – up).
4. المبيدات المثبطة لتخليق الدهون (مثبطات تخليق المرافق الانزيمي استيل كاربوكسيليز Acetyl –CoA carboxylase).
5. المبيدات المثبطة لجذور البادرات (مثبطات بروتين التيوبولين Tubulin protein) ومن أهمها مبيد التريفلان
6. المبيدات المثبطة للمجموع الخضري للبادرات ومن أهمها مبيد الاكلور Alachlor
7. المبيدات المثبطة للتخليق الضوئي ومنها مبيد أترازين Atrazine
8. المبيدات المنتهكة للغشاء الخلوي ومن أشهرها مبيد الباركوت Paraquat
9. المبيدات المثبطة للصبغات

ثالثاً: التقسيم تبعاً للتركيب الكيميائيchemical groups

تقسم مبيدات الادغال من الناحية الكيميائية الى مبيدات غير عضوية inorganic Herbicides (أو معدنية) ومبيدات عضوية Organic Herbicides وتشمل المبيدات غير العضوية (المعدنية) عدد محدود من المركبات التي استعملت قديماً ومنها سلفات الامونيوم و مشتقات البورات والزرنيخ وكلوريد الصوديوم. وعند اكتشاف المبيدات العضوية انحسر استخدام المبيدات المعدنية وحالياً لا تستخدم الا في اغراض محددة وتحت قيود شديدة. أما المبيدات العضوية فتشمل عدد كبير جداً تشمل عدد من المركبات الكيميائية التي ربما تتشابه في بعض النواحي

وتختلف في نواحي أخرى وعلى هذا الأساس قسمت الى عدة أقسام وصلت لأربعين قسماً وهي كالاتي:

1. **Inorganic Herbicides** مبيدات نباتات الادغال اللاعضوية
2. **Organic Herbicides** مبيدات نباتات الادغال العضوية وتشمل:-
 - أ. **Phenoxy Aliphatic Acids** مركبات فينوكسي
 - ب. **Anilides** الاتاليدات
 - ج. **Dinitroanilines** داينتروالنين
 - د. **Substituted Ureas** مجموعة اليوريا الاستبدالية
 - هـ. **Sulphonyl Urea** مجموعة سلفونيل يوريا
 - و. **Carbamates and Thiocarbamates** مجموعتي كربامات وثايوكاربامات
 - ز. **Triazines** ترايزين
 - ح. **Triazinines** تريازون
 - ط. **Triazoles** ترايزول
 - ي. **Pyridines** بايردين
 - ك. **Uracils** يوراسيل
 - ل. **Propanates** بروبانيت
 - م. **Bipyridiliums** مجموعة بايبردليم
 - ن. **Organic Acids** الحوامض العضوية
 - س. **Phenol Derivative** مشتقات الفينول

المحاضرة رقم 12 Lecture No. 12

المبيدات وتلوث البيئة Pesticides & Environmental Pollution

❖ قياس التلوث البيئي

هنالك بعض الأمور التي يجب اجرائها عندما نريد دراسة التلوث البيئي وهي:-

1. تحديد المنطقة المراد دراستها.
2. تحديد نوع الملوث المراد دراسته.
3. تقسم المنطقة المراد دراستها إلى مواقع لغرض جمع العينات.
4. وصف كل موقع وصفاً كاملاً ومفصلاً.
5. جمع العينات وحفظها.
6. اختيار طريقة التقدير المناسبة لكل ملوث.

❖ قياس التلوث البيئي بالمبيدات الكيميائية

تمر عملية قياس متبقيات المبيدات بأربعة بمراحل هي:-

- (أ) جمع العينات وحفظها .
 - (ب) الاستخلاص والتنقية والتركيز.
 - (ج) إعداد المنحنيات القياسية.
 - (د) التقدير النهائي لبقايا المبيد.
 - (هـ) جمع عينات المبيدات وحفظها **Sampling & Storage**
- اولاً:- طرق جمع العينات

أ- من الماء

- i. ماء الشرب :- يجب اخذ عينة بحجم لا تقل عن 2 لتر وذلك بأخذ عينات من أعماق مختلفة من النهر أو البئر أو عينات مأخوذة من ماء الحنفية وخطها واخذ عينة ممثلة منها.
- ii. ماء النهر :- تؤخذ بنفس الطريقة السابقة وإذا كان هنا الماء يستخدم للشرب ايضاً فانه يمكن ترشيحه لفصل الماء عن الجزيئات العالقة به حيث يتم تحليل كل منها على حده لمعرفة إذا ما كان الترشيح يؤثر على تركيز المبيد في الماء .
- iii. ماء المجاري :- يجب ان لا يقل حجم العينة عن 2 لتر ويتم ذلك بأخذ عينات من أعماق مختلفة من مكان التصريف.

ب. من التربة

1. التربة السطحية:- وذلك بالحفر حتى العمق 5 سم وفيه تزال بقايا المواد العضوية ونحصل على العينة الممثلة بخلط التربة السطحية التي حصلنا عليها من عدة مناطق. باطن التربة:- تزال الطبقة السطحية حتى العمق المطلوب وتؤخذ العينات من عمق 15 – 20 سم وتتخل التربة لإزالة الحصى ويراعا خلط العينة جيداً قبل الاستخلاص.

ج. من الهواء

يمكن جمع عينات الهواء بواسطة مرشحات خاصة ، وأسهل طريقة لجمع عينات المبيدات من الهواء باستخدام قطعة قماش مثبتة على إطار خشبي وتشرب هذه القطعة بمخلوط من 1% أثلين كلايكول في الأستون وتوضع في مكان اخذ العينة لمدة 24 ساعة.

د. من المنتجات الزراعية

يمكن اخذ العينات من الحقول الزراعية أو جمعها من الأسواق أو من المخازن الزراعية ويجب ان تكون العينة كافية بالقدر الملائم حيث يمكن اخذ (2 - 5) كغم من المنتجات الغذائية ، بينما يؤخذ (1/4 - 1) لتر من الحليب.

ثانياً:- حفظ العينات

ينصح بالإسراع في عملية استخلاص العينات بشكل عام ((متبقيات المبيدات تكون أكثر ثباتاً في المستخلص مقارنةً بالعينات غير المستخلصة)). ويفضل وضع العينات التي يتم استخلاصها خلال 24 ساعة في الثلاجة في درجة حرارة (2 - 4) م° ، أما العينات التي سيتم استخلاصها بعد عدة أيام فيجب وضعها في المجمدة تحت درجة حرارة (-12 إلى -18 م°). كما يجب حساب فترة التخزين الكلية والتي تدخل ضمنها نقل العينة من الحقل إلى مكان حفظ العينات.

أ) الاستخلاص والتنقية والتركيز

الاستخلاص Extraction هو عملية نقل المبيد بطريقة ميكانيكية أو طبيعية من الأجزاء المعاملة به إلى المذيب المناسب ويتم ذلك باستخدام المذيبات العضوية. وتتوقف كفاءة الاستخلاص على اختيار المذيب المناسب القادر على إذابة أكبر كمية ممكنة من متبقيات المبيد من الأجزاء المعاملة به ، كما يجب اختيار المذيب القادر على استخلاص متبقيات من أكبر عدد من العينات المختلفة سواء كانت نباتية أو عينات تربة أو غيرها من العينات. ومن أهم المذيبات المستخدمة في استخلاص متبقيات المبيدات ((الأستون ، الأستونتريل ، الكحولات ، البنزين ، الكلوروفورم ، ثاني اوكسيد الكبريت ، خلات الأثيل ، الأيثر الأثيلي ، الهكسان العادي ، كلوريد المثلين ، النيتروميثان)).

✚ طرق الاستخلاص تختلف طريقة الاستخلاص لمتبقيات المبيدات تبعاً لطبيعة العينة

المستخلص منها ونوع المتبقيات، وبصفة عامة فإنه يجب اختيار الطريقة التي تحقق أكبر قدر من الاعتبارات التالية:- ذات كفاءة عالية في استخلاص متبقيات المبيدات مع أقل قدر ممكن من المواد الدخيلة. ((كيف يتم تحديد كفاءة طريقة الاستخلاص؟؟)) ، يتم ذلك ((بإضافة كمية معلومة من المبيد إلى عينة لم يسبق معاملتها بالمبيد من قبل ثم تجرى عليها خطوات الاستخلاص للطريقة المطلوب اختبار كفاءتها ثم يقدر المبيد الناتج من عملية الاستخلاص ويتم حساب معدل الاسترجاع كنسبة مئوية حسب المعادلة التالية :-

كمية المبيد المستخلص

$$\text{معدل الاسترجاع \%} = \frac{\text{كمية المبيد المضافة}}{100} \times$$

كمية المبيد المضافة

*من الضروري أن لاتقل كفاءة الطريق المستخدمة عن 80% .

2. المحافظة على السلامة الكيميائية للمتبقيات (لأتحدث تغييرات نتيجةً لعمليات الأكسدة أو التحلل المائي أو الارتباط أو الخ...).
3. تمنع أو تحد من فقد المتبقي بالتطاير والوسائل الأخرى.
4. تعطي استخلاصاً سريعاً ودقيقاً.
5. استعمال مذيبات غير قابلة للاشتعال أو الانفجار وليس لها تأثيراً ساماً ، كما يمكن إزالتها بسهولة من المستخلصات.
6. استخدام أدوات وأجهزة غير مكلفة ويمكن تنظيفها بسهولة.

(أ) **استخلاص سطحي Surface extraction** تستخدم هذه الطريقة في حالة وجود متبقيات المبيدات على السطوح الخارجية للأجزاء المعاملة وعادةً ما تستخدم الوسائل التالية :-

- 1) أجهزة الرج الكهربائي Shaker حيث يتم وضع العينة مع المذيب المناسب في جهاز الرج المستمر ليتم إذابة المبيد الموجود في العينة في المذيب المناسب.
 - 2) غسل السطوح المعاملة بالمبيدات بواسطة تيار شديد من المذيب.
- (ب) **استخلاص كلي Total extraction** في هذه الطريقة تستخلص متبقيات المبيدات الموجودة على السطوح الخارجية وكذلك الموجودة داخل المواد المعاملة ويمكن استخدام هذه الطريقة مع :-

- 1) عينات الحبوب والثمار والأوراق النباتية:- حيث يمكن خلط الثمار والأوراق المعاملة بالمبيدات مع المذيب المناسب بواسطة الخلاط الكهربائي، بينما يمكن استخدام أجهزة الجرش في حالة الحبوب.
- 2) عينات الماء :- حيث يتم رج الماء مع المذيب المناسب باستخدام جهاز الرج الكهربائي.
- 3) عينات التربة:- يمكن استخدام جهاز الاستخلاص المستمر Soxhlet حيث يتم الاستخلاص بهذا الجهاز لفترة لا تقل عن 8 ساعات باستخدام المذيب المناسب.

(ب) **التنقية clean up** تجرى عملية تنقية المستخلص من المواد المتداخلة مع المبيد بعدة طرق ، وتتوقف الطريقة المختارة على طريقة التحليل المستعملة معها وبصورة عامة فان عملية تنظيف المستخلص تمر بالمراحل التالية:-

1. **تنظيف المستخلص من الماء** : يتم ذلك بأمرار المستخلص من خلال ورق ترشيح تحتوي 2-3 غم من كبريتات الصوديوم الإيمائية Anhydrous Sodium Sulphate .

2. **تنظيف المستخلص من الاجزاء الصلبة** : يتم ذلك باستخدام جهاز الطرد المركزي حيث تعمل قوة الطرد المركزي على تخليص المستخلص من العديد من الشوائب الصلبة والمواد الملوثة الذائبة .
3. **تنظيف المستخلص من الشوائب الذائبة** : هناك العديد من الشوائب الذائبة في المستخلصات ومنها الدهون والشموع والصبغات ويتم التخلص منها كالآتي :
- أ- **الفصل الجزئي Partial Separation** : يستعمل في هذه الطريقة ازواج من المذيبات غير القابلة للامتزاج مع بعضهما بينما يكون المبيد قابلاً للذوبان في كليهما لكنه يفضل الذوبان في احد المذيبين عن الاخر بينما تفضل الشوائب من صبغات وغيرها الذوبان في المذيب الاخر وبذلك يتم فصل هذه الشوائب عن المبيد والتخلص منها ومن اهم ازواج المذيبات المستخدمة هي الايسيتونتريل والهكسان العادي .
- ب- **الفصل باستخدام عمود الكروماتوغرافي Column Chromatography** : يعتمد الفصل بهذه الطريقة على اختلاف مقدرة المركبات المراد فصلها على الادمصاص على اسطح المواد المدمصة ويعتمد اختيار مادة الادمصاص على قطبية المبيد نفسه ويتم بعد ذلك استرجاع المبيد باستعمال مذيب مناسب ومناهم طرق الفصل الكروماتوغرافي هي عمود الفلوراسيل Florisil Column وعمود اوكسيد المغنيسيوم والسليط Mgo – Celite Column
- ت- **تركيز العينات Concentration** : تجري عملية تركيز مستخلصات العينات المختلفة قبل التنقية كما يتم تركيز المحلول النقي الى احجام معينة مناسبة للتحليل وذلك بتبخير المذيبات باستعمال تيار من الهواء الجاف او السخن او النتروجين ، وقد توضع العينات على حمام مائي ساخن في نفس الوقت ويجب في هذه الحالة الا تزيد درجة حرارة الحمام المائي عن 50 م°، وقد تضاف اثناء عملية التركيز بعض المواد التي تحفظ متبقيات المبيدات من الفقد اثناء التبخير مثل مادة الاثلين كلايكول ، ويمكن استخدام جهاز المبخر الدوار Rotary Evaporator ايضا في عملية تركيز العينات . وبصفة عامة فانه الحجم النهائي للمحلول المركز يعتمد على طريقة التقدير المستعملة ويجب ان لا يقل حجم العينة عن 5 مل .
- ج) **التقدير النهائي لبقايا المبيدات**
- هنالك العديد من الطرق التي يمكن استخدامها في تقدير بقايا المبيدات ، الا انها تختلف في درجة حساسيتها ودقتها نظراً لاختلافها في الاساس الذي تستند عليه في عملها اضافة الى تركيبها ، فمنها البسيط ومنها المعقد جداً ، وبالرغم من اختلاف هذه الطرق الا انها يجب ان يتوفر بها امرين رئيسيين هما:-

1. المقدرة على التعرف على التعرف على المركبات الموجودة في مستخلص العينات (التقدير النوعي).
2. القدرة على معرفة الكمية الحقيقية لكل المركبات الموجودة في المستخلص (التقدير الكمي).

❖ المكونات الرئيسية لجهاز الكروماتوغرافي السائل

1. **مجموعة الغاز الحامل Carrier Gas Group** يزود الجهاز بالغاز الحامل عن طريق اسطوانة غاز تحتوي على احد هذه الغازات الخاملة مثل الهليوم او الاركون او النتروجين والتي يجب ان تكون امنة ورخيصة الاسعار . تتألف مجموعة الغاز الحامل من الاجزاء التالية :

- a. المنظم : يستخدم لتنظيم تدفق الغاز الحامل من الاسطوانة .
 b. المرشح : يستخدم لإزالة الشوائب التي قد توجد بنسبة ضئيلة .
 c. مقياس ضبط الانسياب : يستخدم لقياس سرعة انسياب الغاز الحامل.

i. **غرفة الحقن Injection Room** عبارة عن المكان الذي تحقن فيه العينة المراد

تحليلها وتتم عملية الحقن باستخدام حقنة مايكروليترية Micro liter Syringe ويتم تهيئة غرفة الحقن بالتسخين الى درجة الحرارة المناسبة لتطاير محتويات العينة والتي تحمل بالغاز الحامل ويتم التحكم بدرجة الحرارة عن طريق منظم حراري.

ii. **عمود التفريق Partition Column** وهي اعمدة تصنع من الزجاج او المعادن

غير القابلة للصدأ ويتم طلاء هذه الاعمدة من الداخل بأوكسيد الالمنيوم لمنع تحلل المركبات المراد تحليلها عند التسخين ، ويبلغ طول العمود (1-2) م ويتراوح قطرها (2-6) ملم ويختلف شكل العمود فمنها ما يكون ملتف ومنها ما يكون مستقيم ومنها ما يكون على شكل حرف U يتم تغليف الاعمدة بالطور الثابت . والذي يتكون من مادة صلبة مثل مادة السليبت Celite مشبعة بمادة سائلة غير متطايرة .

iii. **الكاشف Detector** وظيفته الرئيسية هي تشخيص وقياس كمية متبقيات المبيد

اعتمادا على الصفات المميزة للمبيد ومن اهم الكواشف المستخدمة في اجهزة الكروماتوغرافي :

1. كاشف الالتقاط الاليكتروني Electron Capture Detector , ECD

2. كاشف التاين باللهب Flame Ionization Detector , FID

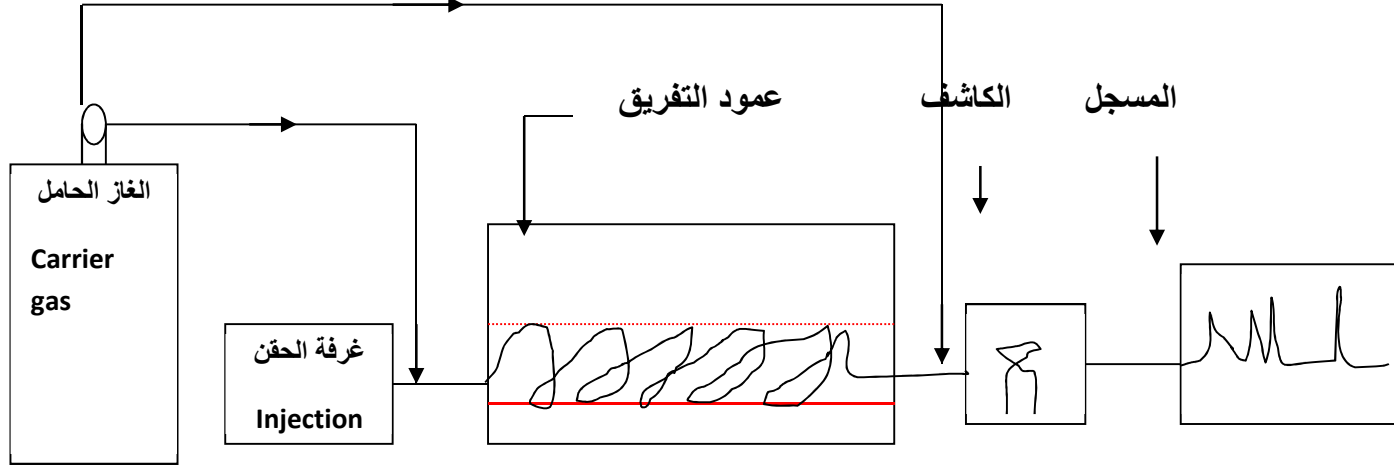
3. الكاشف بالفرن الحراري Thermal Conductivity Detector , TCD

4. الكاشف الضوئي باللهب Flame Photometric Detector , FPD

5. **المسجل Recorder** هو الجزء الذي يقوم بتسجيل استجابة الكاشف بشكل خطوط

بيانية توضح العلاقة بين الاستجابة ووحدة الزمن تسمى هذه الخطوط بالكروماتوغرام . فمثلا عند حقن خليط يحوي على ثلاث مركبات فان المسجل سيعطي ثلاث منحنيات او خطوط ولكل منحنى قمة يتناسب ارتفاعها مع كمية المركب . ويشخص كل مركب بقيمة زمن الاحتجاز Retention Time , Rt

((عبارة عن الوقت اللازم من حقن العينة الى ظهور قمة المنحنى وهذا الوقت ثابت للمركب الكيماوي تحت ظروف التحليل الثابتة)) .



شكل يوضح رسم تخطيطي يبين المكونات الاساسية لجهاز الكروماتوغرافي الغازي السائل

❖ طريقة قياس متبقيات المبيدات باستخدام الكروماتوغرافي الغازي السائل

يتم حقن المستخلص النظيف الذي يحوي متبقيات المبيدات المذابة في المذيب العضوي المناسب القابل للتطاير في غرفة الحقن ونتيجة لارتفاع درجة الحرارة في غرفة الحقن يتطاير المستخلص وينحرف مع الغاز الحامل الذي يوصله الى عمود التفريق الذي يقوم بدوره بعملية الفصل بين المركبات الموجودة في المستخلص وذلك على اساس معدل توزيع كل مركب في الطورين الثابت والمتحرك ، وبما ان المركبات تتفاوت في سرعة تطايرها ومدى ارتباطها بالطور الثابت لذا فان هذه المركبات تذهب تباعا الى الكاشف ليتم بعد ذلك تسجيل استجابة الكاشف على شكل منحنيات على ورق خطوط بيانية بواسطة المسجل . وبمقارنة المنحنيات للعينات القياسية مع منحنيات العينات المجهولة يمكن تشخيص المركبات الكيماوية الموجودة في النموذج المجهول ويمكن تقديرها كميًا عن طريق مقارنة ارتفاع منحنيات العينات القياسية مع منحنيات العينات المجهولة .