الجزء الأول

المبيدات الكيميائية

مجاميعها وطرائق تأثيرها وتأيضها في الكائنات والبيئة

مبيدات الافات الحاضر والمستقبل- مبيدات الافات ومفاهيم في السميه- الانتخابية والتخصص في المبيدات الحيوانية - مبيدات الحشرات غير العضوية - مبيدات الحشرات العضوية الطبيعية ، المصنعة ، المصنعة بطيئة المفعول

الأستاذ الدكتور
نزار مصطفى الملاح

الأستاذ الدكتور
عبد الرزاق الجبوري

اليازوري

المبيدات الكيميائية
مجاميعها وطرائق تأثيرها وتأييضها في الكائنات والبيئة

تأليف

الدكتور
نزار مصطفى الملاح /

الدكتور
عبدالرزاق يونس الجبوري /

الإهداء

إلى ...
أسرة وقاية النبات
العاملين في مجال صناعة المبيدات وتطويرها
أفراد أسرتينا الأعزاء
طلابنا الأعزاء
محبي العلم من أجل غد مشرق لأمتنا

المؤلفان

المحتويات

المقدمة 1
الباب الأول 3
مبيدات الآفات 3
مبادئ ومفاهيم عامة 3
الفصل الأول 5
مبيدات الآفات ، الحاضر والمستقبل 5
المكافحة الكيميائية للآفات ضرورة حتمية 5
Necessity of Chemical Pest Control 5
خطوات اكتشاف مبيد جديد Pesticide Discovery Steps 6
مستقبل صناعة مبيدات الآفات Development of Pesticides Industry 9
مبيدات الآفات في الاستخدام Pesticides In Use 11
العوامل المؤثرة في استخدام مبيدات الآفات 14
1- العوامل الاقتصادية Economic Factors 14
2- العوامل الصحية Health Factors 15
3- العوامل السياسية Political Factors 16
4- العوامل البيئية Ecological Factors 17
5- العوامل النفسية Psychological Factors 18
6- العوامل الأخلاقية Moral Factors 18
مستقبل استخدام مبيدات الآفات The Future of Using Pesticides 20
الفصل الثاني 22
مبيدات الآفات ومفاهيم في السمية 22
مقدمة Introduction 22
مجالات علم السموم The Scope of Toxicology 22
أولاً : علم السموم البيئي Environmental Toxicology 22
ثانياً : علم السموم التوكسيني Toxinology 23
ثالثاً : علم السموم الكيموحيوي Biochemical Toxicology 23
رابعاً : علم السموم الجنائي Forensic Toxicology 23
خامساً : علم السموم الاقتصادي Economic Toxicology 24
سادساً : علم السموم السريري Clinical Toxicology 24
سابعاً : علم السموم التشريعي Legislative Toxicology 25
علم السموم الزراعي والمبيدات 25

مبيدات الآفات ، تعريفها وتسميتها 26
Pesticides، Definition And Nomenclature 26
أ - المبيد د.د.ت 27
ب- مبيد الباراثيون 28
العلاقة بين الجرعة والتركيز والسمية 28
أولاً : الجرعة Dose 28
ثانياً : التركيز Concentration 30
ثالثاً : السمية أو الاستجابة Toxicity or Response 31
العوامل المؤثرة في السمية Factors Affecting Toxicity 32
أ - درجة الحرارة Temperature 37
ب- الرطوبة النسبية Relative Humidity 37
ت- الضوء والإشعاع Light And Radiation 38
امتصاص وانتقال مبيدات الآفات 38
Pesticides Absorption And Transportation In Plants 41
Absorption And Penetration of Eradicant Pesticides 41
العوامل المؤثرة في امتصاص وانتقال مبيدات الآفات في النبات 42
التأثير السام لمبيدات الآفات Pesticides Toxic Effect 47
ثالثاً : تقسيم المبيدات بحسب طريقة دخولها لجسم الآفة 51
خامساً : تقسيم المبيدات بحسب صورة التجهيز 54
الفصل الثالث 58
الانتخابية والتخصص في مبيدات الآفات الحيوانية 58
مقدمة Introduction 58
الأسس العامة في انتخابية مبيدات الآفات 58
المحور الثاني : الأهداف المهمة التي تهاجمها المبيدات 62
طرق التوصيل العصبي Nerve conduction 65
الفعل الكيميائي الحيوي لمادة الاسيتيل كولين 68
المحور الثالث : العوامل المؤثرة في الانتخابية الفسيولوجية 74
المحور الرابع : قياس الانتخابية Selectivity Measuring 86
الباب الثاني 90
مبيدات الآفات من مفصليات الأرجل 90
الفصل الرابع 92
مبيدات الحشرات غير العضوية 92
الأسس المعتمدة في تقسيم مبيدات الحشرات 92

Principles of Insecticides Classification 92
I) مبيدات الحشرات غير العضوية Inorganic Insecticides 94
مركبات الزرنيخ Arsenical Compounds..... 95
مركبات السيانيد Cyanides Compounds.....108
مركبات الفسفور غير العضوية Inorganic Phosphorus Compounds
.....109
الفصل الخامس.....113
مبيدات الحشرات العضوية الطبيعية.....113
مبيدات الحشرات العضوية غير الحيوية.....113
مبيدات الحشرات العضوية الحيوية Organic Bioinsecticides 118
Pyrethric.....131
ثانياً : مبيدات الحشرات العضوية الحيوية مايكروبية المصدر 136
ثالثاً : مبيدات الحشرات العضوية الحيوية حيوانية المصدر.....146
Animal Origin Organic Bioinsecticides.....146
التنظيم الهرموني في الحشرات.....146
Hormonal Regulation of Development In Insect.....146
أ - هرمون الحداثة Juvenile Hormone.....147
Mechanism of Toxic Effect of Insects Growth Regulators..150
الفصل السادس.....153
مبيدات الحشرات العضوية المصنعة.....153
سريعة المفعول.....153
مبيدات الحشرات الكلورينية العضوية Organochlorine Insecticides
.....153
نفاذية مبيد DDT إلى جسم الكائن الحي DDT Penetration To
Organism.....155
ثالثاً : مركبات السايكلوداين Cyclodiene Compounds.....158
آلية التأثير السام لمبيدات الحشرات الكلورينية العضوية.....161
مبيدات الحشرات الفسفورية العضوية.....168
ثانياً : أسترات المركبات الفسفورية العضوية العطرية.....174
Organophosphorus Aromatic Aliphatic Esters 174
ثالثاً : استرات المركبات الفسفورية العضوية مختلفة الحلقة 175
Organophosphorus Esters with Hetero Cyclic Ring....175

أ - مبيدات من مجموعة الكارباميت ذات الفينول أو النافثول المرتبطة بحامض الكارباميك.....179
ب- مبيدات من مجموعة الكارباميت ذات الحلقة المتباينة المرتبطة بحامض الكارباميك.....181
Carbamic Acid Esters With Hetero Cyclic Ring.....181
Carbamic Acid Esters With Oxime.....182
علامات وأعراض التسمم بمبيدات الفسفور والكارباميت العضوية.....183
Organophosphate-Induced Delayed Neurotoxicity (OPIDN)
.....184
علاج التسمم بالمبيدات المثبطة للكولين استريز.....187
مبيدات الحشرات البايروثرويدية المصنعة.....190
Synthetic Pyrethroides Insecticides.....190
تقسيم مركبات البايروثرويدات المحضرة صناعياً 191
Pyrethroides Classification.....191
هناك العديد من الأسس المعتمدة في تقسيم مركبات هذه المجموعة وهي :
.....191
مبيدات حشرات من مجاميع متفرقة.....205
الفصل السابع.....209
مبيدات الحشرات العضوية المصنعة بطيئة المفعول.....209
مثبطات نمو الحشرات المصنعة.....209
خواص المواد الطاردة Properties of Repellant Compounds 221
الأسس المعتمدة في تقسيم المواد الطاردة.....222
Principles of Repellants Classification.....222
آلية عمل المركبات الجاذبة Mode of Action of Attractants 233
المركبات العاقمة Sterilant Compounds.....237
الفصل الثامن.....243
مبيدات الاكاروسات.....243

المقدمة

في عام 2007 بلغت المبيعات العالمية من مبيدات الآفات أكثر من ثلاثين مليار دولار ، وهو خير مؤشر على أن المبيدات لازالت هي السلاح المعول عليه في مكافحة الآفات بالرغم من معرفة الإنسان المسبقة بالمخاطر والأضرار التي سببتها المبيدات ولازالت تسببها للبيئة وللصحة العامة ، فضلاً عن الدعوات المستمرة إلى ضرورة اعتماد الوسائل والطرائق البديلة للمبيدات في مكافحة الآفات ، كالمكافحة الحيوية والطرائق الزراعية والفيزيائية والوراثية وما نتج عن هذه الدعوات من تطوير لبرامج الإدارة المتكاملة للآفات وأنظمة إدارة الآفات التي تسعى جاهدة إلى تغليب الوسائل البيئية في مكافحة الآفات من أجل خفض استخدام المبيدات في محاولة لحماية البيئة والإنسان.

إن فاعلية هذه الأنظمة وتكاملها لم تتمكن من الحد من استخدام المبيدات بدليل ارتفاع أرقام المبيعات الخاصة بالمبيدات سنة بعد أخرى ، وذلك لأن هذه الأنظمة هي أنظمة متطورة تحتاج إلى مهارات فنية وتقنيات ومعلومات لا يملكها المزارعون في الغالب ، فضلاً عن كونها أنظمة تحتاج إلى تشريعات وقوانين وجهود منظمات حكومية وغير حكومية لتنفيذها.

مما سبق يتبين أن المبيدات لازالت هي الأداة الرئيسة في مكافحة الآفات ، وطالما أن الأمر كذلك فإن الفلسفة التي نؤمن بها هي التأكيد على الاستخدام العقلاني للمبيدات وأن تستخدم المبيدات كخنجر وليس كمنجل ، وعليه فإن تحقيق هذه الفلسفة يتم من خلال نشر الوعي والمعرفة الخاصة بالمبيدات ، إذ أن المعرفة تعني مزيد من الحركة في استخدام المبيدات بشكل صحيح. والحرية كذلك تعني المزيد من المسؤولية تجاه البيئة والإنسان ، لذلك سعينا في هذا الكتاب إلى محاولة تعريف العاملين في مجال المبيدات ومكافحة الآفات بأهم مجاميع المبيدات الكيميائية ومميزات كل مجموعة وطريقة تأثيرها وتأييضها في الكائنات والبيئة ، آملين من ذلك أن نكون قد ساهمنا في نشر الوعي العلمي في مجال المبيدات واستخدامها.

والله ولي التوفيق

المؤلفان

الباب الأول

مبيدات الآفات

مبادئ ومفاهيم عامة

Principles and General Definitions،Pesticides

الفصل الأول
مبيدات الآفات ، الحاضر والمستقبل
الفصل الثاني
مبيدات الآفات ومفاهيم في السمية
الفصل الثالث
الانتخابية والتخصص في مبيدات الآفات

الفصل الأول

مبيدات الآفات ، الحاضر والمستقبل

Pesticides Present And Future

مقدمة Introduction

إن قراءة تاريخ الإنسانية وصراعها مع الآفات من أجل البقاء والاستمرار الذي يعتمد في جوهره على توفير الغذاء والحفاظ عليه ، يمكن أن يوضح أهمية وجود المبيدات كسلاح بيد الإنسان للفوز في هذا الصراع ، إلا أن مفرزات عملية الاستخدام الواسع لهذه المبيدات والمتمثلة بحالات التسمم والتأثيرات السلبية في البيئة وما أحدثته المبيدات من خلل في التوازن البيئي الذي أدى إلى ظهور العديد من الآفات الثانوية بشكل وبائي ، دفع العاملين في مجال المكافحة والمستثمرين في مجال تطوير وتصنيع المبيدات والجهات المسؤولة عن حماية البيئة والصحة العامة إلى التفكير كثيراً قبل اتخاذ أي قرار يتعلق بالمبيدات تصنيعاً واستخداماً ، لذلك سنحاول في هذا الفصل تسليط الضوء على أهم المحاور المرتبطة بحاضر ومستقبل استخدام مبيدات الآفات.

المكافحة الكيميائية للآفات ضرورة حتمية

Necessity of Chemical Pest Control

من مراجعة تاريخ مكافحة الآفات الزراعية يتبين انه بالرغم من النجاح المحدود الذي حققته عمليات المكافحة باستخدام وسائل التحكم بالنظم البيئية واستخدام الطرائق الزراعية ، فان ظهور المبيدات العضوية المصنعة دفع المزارعين والعاملين في مجال مكافحة الآفات الزراعية إلى الاعتماد بشكل كبير على المكافحة الكيميائية وذلك لفاعليتها في قتل الآفات المستهدفة وسهولة استخدامها ورخص ثمنها مقارنة بالطرائق الأخرى خاصة الزراعية والحيوية وذلك لبطء نتائجها التي قد تكون غير مرئية أحيانا بالنسبة للمزارع. والذي يدعم هذه الحقيقة هي الإحصائيات العديدة التي تشير إلى الزيادة المطردة في إنتاج واستخدام المبيدات على مستوى العالم بهدف زيادة إنتاجية المحاصيل وحماية الإنسان من الآفات الضارة التي تهدد حياته ومستقبله ، لذلك فان المبيدات أصبحت اليوم جزءاً مكملاً للإنتاج الزراعي حيث تساعد في زيادة الإنتاج العالمي من الغذاء وتحقيق عائد مجز للمزارعين والفرق بين الدول النامية والمتقدمة فيما يتعلق بأهمية استعمال المبيدات أن الأخيرة تعتبرها استثماراً اقتصادياً بينما الأولى تعطي الأولوية لمنع أو تقليل الفقد في الغذاء نتيجة لمهاجمة الآفات ودليل ذلك أن أكثر من ثلث الإنتاج العالمي من المبيدات يستخدم في أمريكا الشمالية وأوربا الغربية واليابان. ولتأكيد دور وأهمية استخدام المبيدات يكفي أن نذكر انه في الولايات المتحدة الأمريكية وحدها كان الفقد في الإنتاج الزراعي بسبب الإصابة بالآفات

حوالي 34% في الستينات منها 13% للحشرات وفي السبعينات كانت قيمة الفقد حوالي 11.1% بليون دولار ، وفيما يتعلق بالصحة العامة كان يصاب بالملاريا كمثال حوالي 300 مليون إنسان ويموت نتيجة هذا المرض الذي ينقله البعوض حوالي 3 مليون وبعد استخدام المبيدات في مكافحة البعوض الناقل انخفض عدد المصابين إلى 120 مليوناً وبلغ عدد الوفيات مليوناً واحداً فقط وذلك بالرغم من تضاعف عدد السكان في العالم. وقد أشار الباحث Pimentel عام 1973 إلى أن كل دولار ينفق على المبيدات يوفر 3 دولارات في أمريكا بينما في بريطانيا وصلت النسبة 6:1 وفي البلدان النامية تكون النسبة 1.15:1. ولا يقتصر تأمين المبيدات على زيادة الإنتاج ولكنه يمتد إلى تحسين نوعية المنتج الزراعي أيضا. مما سبق يتبين أن استخدام المبيدات أصبح ضرورة لزيادة الإنتاج كماً ونوعاً وذلك بالرغم من أن الفقد في الإنتاج الزراعي لم يتوقف نهائياً ، وعليه يتضح أن استخدام المبيدات أصبح ضرورة لحماية المحاصيل والمنتجات الزراعية وحماية الإنسان وحيواناته من الأمراض التي تنقلها الحشرات والاكاروسات وهذه الحقيقة كما أشرت سابقاً تتضح من تصاعد وتيرة إنتاج وتسويق المبيدات على مستوى العالم بالرغم من مشاكل التلوث والأضرار أو التأثيرات الجانبية للمبيدات في النظام البيئي ، لذلك فان عملية تقليل الآثار الجانبية للمبيدات تتطلب منا نشر الوعي في مجال المبيدات وطرائق استخدامها وإقامة الدورات التدريبية الخاصة باستخدام المبيدات فضلاً عن وضع القوانين والتشريعات التي تنظم عمليات إنتاج وتسويق وتداول واستخدام المبيدات.

خطوات اكتشاف مبيد جديد **Pesticide Discovery Steps**

مما لاشك أن المبيدات التي اكتشفت لأول مرة تم اكتشافها عرضياً من قبل بعض الأشخاص الأذكياء بالصدفة وذلك عن طريق الملاحظة الذكية لكيفية حدوث الظواهر المختلفة، وقد استمرت هذه العملية ، أي اكتشاف مبيدات الآفات بالصدفة حتى عام 1939 حيث اكتشف التأثير القاتل للحشرات من قبل المركب DDT وأعقبه بعد ذلك اكتشاف 2،4-D كمبيد للأدغال عريضة الأوراق في عام 1942 ، بعد ذلك بدأت مرحلة أو عملية اكتشاف المبيدات من المركبات العضوية المصنعة ومنذ عام 1940 فإن عملية اكتشاف مبيدات جديدة للآفات بدأت تتم وفق الخطوات التالية :

أولاً : تصنيع المركبات العضوية Organic Compounds Systemization

يقوم الكيميائيين العاملين في الشركات الكيميائية بتصنيع العديد من المركبات الكيميائية الجديدة ، هذه العملية أصبحت منذ عام 1990 تتم آلياً باستخدام الحاسوب من خلال برامج خاصة لعمليات خلط أو مزج المركبات الكيميائية لإنتاج مركبات جديدة وبأعداد كبيرة وبتراكيب كيميائية مختلفة جداً والتي يتم اختيار تأثيرها في الأنظمة الحية المختلفة.

ثانياً : الغربلة الأولية Primary Screening

في هذه الخطوة يتم إخضاع المركبات الكيميائية الجديدة المصنعة إلى العديد من اختبارات الغربلة الأولية لتقييم نشاطها الحيوي وعادة يتم في هذه الخطوة اختبار تأثير هذه الكيميائيات في عشرة أنواع مختلفة لكل من الأدغال والحشرات والمسببات المرضية وعند ملاحظة أي تأثير حيوي فعّال لأحد هذه المركبات يتم بعدها إخضاعه لمزيد من الاختبارات ، أما بالنسبة لاختبار تأثير هذه المركبات على الفقريات والرخويات فإنها تكون نادرة في هذه الخطوة أو المرحلة وعادة يتم إجراء الغربلة الأولية على الآفات ذات الأهمية الاقتصادية وذلك لأن استمرار إجراء مثل هذه الاختبارات يعتمد على المردود الاقتصادي لهذه العملية ، إذ إن اكتشاف مركب يعمل كمبيد لآفة اقتصادية مهمة يشجع على الاستمرار في عمليات البحث والتطوير لهذا المركب. ومنذ عام 1990 بدأت الشركات الكيميائية باستخدام الروبوت (الإنسان الآلي) في إجراء أعداد كبيرة من هذه الاختبارات في وقت قصير ، كذلك فإن العديد لا بل إن معظم شركات الكيميائيات لديها اليوم أقسام خاصة تعنى بالدراسات السمية الخاصة بمتابعة مصير المركبات الكيميائية التي تنتجها في الكائنات الحية وفي البيئة. وإن نتائج هذه الدراسات قد تحدد لحد كبير الاستمرار أو التوقف عن إنتاج وتطوير بعض المركبات الكيميائية.

ثالثاً : التقديم للحصول على براءة الاختراع Patent Application

إن اكتشاف أحد المركبات على أنه مبيد لمجموعة معينة من الآفات سيدفع الشركة فوراً إلى ملئ الاستمارة الخاصة ببراءة الاختراع ، لكي تتمكن من الاحتفاظ بحق إنتاج هذا المركب وتطويره.

رابعاً : الغربلة الثانوية Secondary Screen

في هذه الخطوة يتم إجراء المزيد من اختبارات التقييم الحيوي للمركبات الكيميائية التي أظهرت تأثيراً حيوياً في عمليات الغربلة الأولية ، حيث يتم إجراء عمليات الغربلة الثانوية على المزيد من المحاصيل وعلى مدى أوسع من الآفات وباستخدام تراكيز وجرعات مختلفة ، كما يتم في هذه الخطوة أيضاً دراسة تأثير هذه المركبات في الحشرات النافعة كالمفترسات والطفيليات ونحل العسل وذلك في محاولة لإنتاج مبيدات متخصصة لحماية الأعداء الحيوية. كما يتم في هذه المرحلة إجراء العديد من الدراسات السمية الأولية ومحاولة تطوير طرائق تحليلية خاصة بهذه المركبات لمتابعة متبقياتها في البيئة فضلاً عن إجراء العديد من الاختبارات الحقلية في المحطات البحثية للشركات المنتجة لهذه المركبات.

خامساً : قرار الاستمرار في التطوير

Pursue Development of The Chemical

على ضوء نتائج الخطوة الرابعة ، يتم في هذه المرحلة تقييم نتائج الخطوة الرابعة من قبل الشركة لاتخاذ قرار الاستمرار في تطوير المركب الكيميائي ويعتمد هذا القرار على حجم التسويق المتوقع وكلفة تصنيع هذا المركب والمعلومات المرتبطة بالسمية الابتدائية لهذا المركب.

سادساً : دراسات السمية الحادة Acute Toxicity Studies

في هذه الخطوة يتم استكمال الدراسات الخاصة بالسمية الحادة للمركب الكيميائي ، فضلاً عن دراسات التغذية الطويلة الأمد الابتدائية لملاحظة المشاكل المحتملة لهذا المركب عند وجوده في المواد الغذائية ، فضلاً عن دراسة التأثيرات المزمنة مثل حالات الإجهاض والتشوهات وحالات السرطان وإن هذه الدراسات تتم على المركب الأصلي ونواتج أيضية ، كما يتم في هذه المرحلة إجراء المزيد من الدراسات الحقلية حول كفاءة المركب في مكافحة الآفات وملاحظة انتخابية هذا المركب ، جميع هذه الدراسات تتم في المراكز البحثية وحقول الشركات المنتجة للمركب.

سابعاً : إدخال المركب للجامعات Compound Introduced To University

في هذه الخطة يتم إدخال المركب إلى الجامعات ومراكز البحث العلمي المختلفة لإجراء المزيد من الدراسات وعقد الحلقات النقاشية حول المركب الذي تم اختياره كمبيد لمجموعة معينة من الآفات ، علماً أن الشركة لا تصرح عن الاسم الكيميائي للمركب في هذه المرحلة ، حيث يعطى له رقم خاص.

ثامناً : إنجاز الدراسات الأولية Completion Initial Research

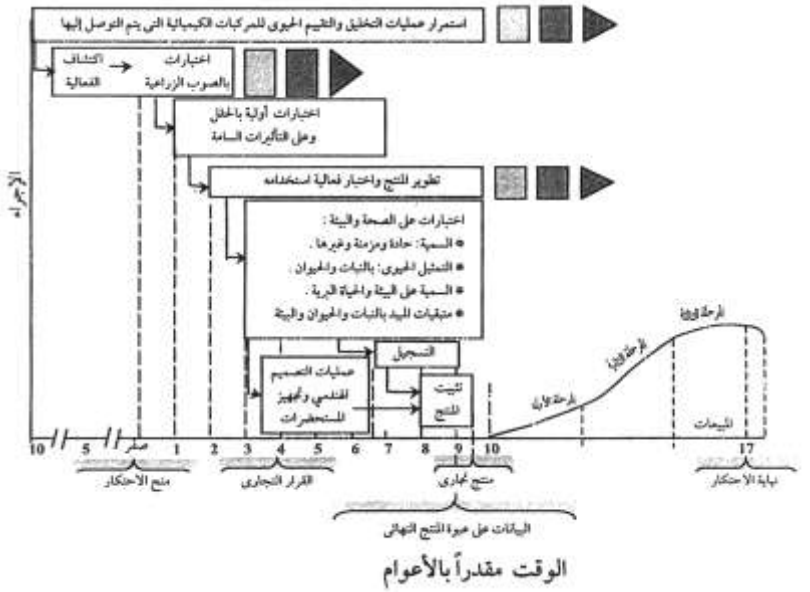
في هذه الخطوة يتم مراجعة نتائج الدراسات والتأكد من سلامة استخدام المركب كمبيد، حيث تبدأ الشركة على ضوء ذلك وضع السياسة التسويقية للمبيد.

تاسعاً : كتابة نموذج العلامة المقترح Writing Proposed Label

تعد علامة المبيد الوثيقة التي توجه المستخدم إلى نوع الآفة والمحصول الذي يمكن استخدام المبيد لمكافحتها ، وكيفية استخدام المبيد بطريقة سليمة وأمينة ، كما يتم التأكد من احتواء العلامة المقترحة جميع الفقرات المتفق عليها دولياً في علامة المبيد ، فضلاً عن الإشارة إلى رقم تسجيل المبيد لدى وكالة حماية البيئة.

عاشراً : تسجيل المبيد Pesticide Registration

في هذه الخطوة يتم تقديم جميع نتائج الدراسات التي تثبت أن استخدام المبيد وفق الإرشادات المثبتة في علامة المبيد سيكون أميناً على البيئة والصحة العامة ، إلى الجهات الحكومية ذات العلاقة ومنها وكالة حماية البيئة ، حيث تقوم هذه الجهات بدورها في فحص المبيد وعند التأكد من صحة الوثائق المقدمة يتم منح المبيد رقم تسجيل خاص به حيث تقوم الشركة بعد ذلك بتسويق المبيد (الشكل 1).



الشكل (1) مراحل اكتشاف مبيد جديد والتي تمثل الدورة العامة لحياة المبيد (عبدالخالق ، 2005)

مستقبل صناعة مبيدات الآفات **Development of Pesticides Industry**

إن تطور أي صناعة يعتمد على العديد من العوامل وتطور صناعة المبيدات يعتمد على ما يلي:

1 - الحاجة المتزايدة إلى المبيدات Increasing The Needs To Pesticides : إن الحاجة إلى الغذاء والتوجه نحو زراعة المحصول الواحد Monoculture أدى إلى ظهور الآفات بشكل وبائي مما يتطلب استخدام المبيدات لخفض أعداد هذه الآفات والحد من أضرارها. وهذا أدى إلى انتشار استخدام المبيدات في شتى أنحاء العالم حيث بلغت كمية المستهلك منها في الولايات المتحدة الأمريكية حوالي 30-50% من مجموع الاستهلاك العالمي ويكفي للتدليل على مقدار الحاجة للمبيدات أن نذكر أن الإنتاج العالمي من المبيدات بلغ مليوني طن عام 1999 وذلك حسب تقرير وكالة حماية البيئة (EPA) Environmental Protection Agency وفي نفس العام بلغت مبيعات أكبر تسع شركات عالمية من المبيدات كما يلي :

اسم الشركة	المبيعات/ مليون دولار
سنجنتا Syngenta	3690

اجريفو Agrevo	2050
دوبونت Dupont	2000
مونسانتو Monsanto	1850
باير Bayer	1790
رون بولانك Rhone Poulenc	1750
اميركان سيانايد + شل American Cyanamide + Shell	1700
داو الانكو Dow Elanco	1600
باسف Basf	1500
المجموع	**19930**

2 - تطور اكتشاف المبيدات The Development of Pesticides Discovery : إن النجاح الذي حققه المبيد (DDT) بعد الحرب العالمية الثانية دفع الباحثين والشركات إلى البحث عن مركبات أخرى ذات تأثير أبادي للآفات فكانت مركبات الفسفور والكارباميت العضوية هي النتاج الطبيعي لهذا البحث تلا ذلك ظهور مركبات البايروثرويداتب المحضرة صناعياً. إن الحاجة المتزايدة للمبيدات دفعت الشركات إلى الاستثمار في هذا المجال وقد ارتبط ذلك ارتباطاً وثيقاً بتطور الصناعات الكيميائية فضلاً عن التطور في مجال الكيمياء الحياتية وعلوم الفسلجة والبايولوجي مما مكن الباحثين من تصميم المبيد المناسب ليعمل على تثبيط آلية أو ميكانيكية معينة في جسم الآفة. إن هذا التطور في صناعة المبيدات دفع العاملين في صناعة المبيدات إلى وضع فلسفة خاصة بتطويرها ونجاحها تقول (المركب المناسب في المكان المناسب في الوقت المناسب وبالثمن المناسب) وقد أخذت في الاعتبار تحقيق النواحي التكنولوجية والاقتصادية والاجتماعية المناسبة.

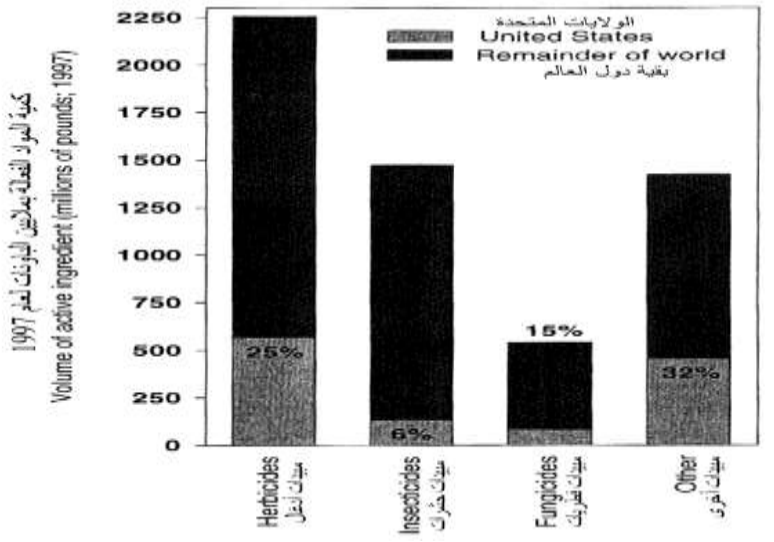
3 - الاستثمار في صناعة المبيدات Investment In Pesticides Industry : بالرغم من خطورة الاستثمار في مجال صناعة المبيدات وذلك نتيجة التكاليف الباهظة لعملية اكتشاف مركب جديد يجتاز جميع الاختبارات اللازمة لكي يحصل على رقم تسجيل للمركب أو المبيد لدى وكالة حماية البيئة حتى يمكن للشركة المنتجة طرحه في الأسواق العالمية. والتي قد تكلف أحيانا من 70-100 مليون دولار خاصة وإن من الأمور الصعبة في هذا الاستثمار أن الشركة لا تحتفظ بفترة احتكار براءة الاختراع لأكثر من 5-7 سنوات وهي فترة قد لا تكفي لتعويض الشركة عما أنفقته من اجل إنتاج هذا المبيد. ولكن بالرغم من ذلك نجد أن الاستثمار في مجال صناعة المبيدات لا زال في زيادة مستمرة مما يشير إلى أنه استثمار مربح وذلك لان المبيدات الكاسدة يمكن استخدامها في إنتاج مبيدات أو مركبات أخرى حيث أن المواد الكيميائية تكون في الغالب متعددة الاستخدام.

مبيدات الآفات في الاستخدام Pesticides In Use

1 - بلغ الإنتاج العالمي من المبيدات عام 1997 (2.85) بليون كغم ، وشكلت مبيدات الأدغال 40% و 26% مبيدات حشرات و 9% مبيدات فطريات و 25% مبيدات أخرى مثل المبخرات ومبيدات طيور وأسماك ورخويات وغيرها (الشكل 2).

2 - وصلت ذروة استخدام المبيدات في الولايات المتحدة في ثمانينات القرن العشرين ووصلت إلى 506 مليون كغم ثم انخفضت إلى 500 مليون كغم في تسعينات القرن العشرين (الشكل 3) وذلك بسبب زيادة أسعار المبيدات ، كما أن مبيدات الأدغال والفطريات المستخدمة في الثمانينات والتسعينات بقيت ثابتة تقريباً (الشكل 4). أما بالنسبة لمبيدات الحشرات فقد حدث انخفاض في استخدامها ، بينما زاد استخدام المبخرات ومبيدات الآفات التقليدية.

3 - في عام 1997 كان هناك بحدود 890 مبيد مختلف من أصل 1200 مبيد مختلف كانت موجودة في أواسط الثمانينات.



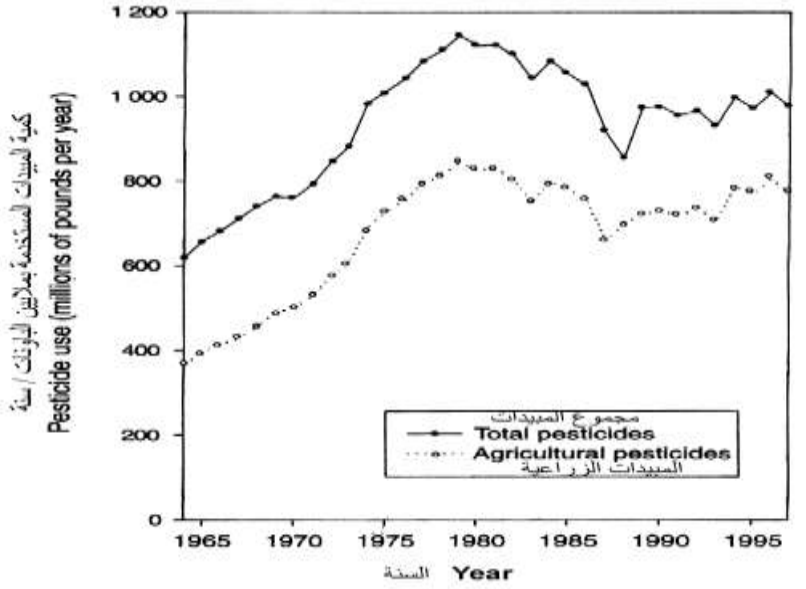
الشكل (2) الإنتاج العالمي المقدر من المبيدات للعام 1997 لمجاميع مبيدات الآفات (عن Aspelin و Grube ، 1999)

4 - إن 90% من مبيدات الأدغال والحشرات المستخدمة في الولايات المتحدة استخدمت على الذرة وفول الصويا والقطن والذرة البيضاء ، ولكن تبقى المبيدات المستخدمة للأغراض الزراعية تمثل جزء صغير من إجمالي المبيدات المستخدمة في الولايات المتحدة الأمريكية (الشكل 5)

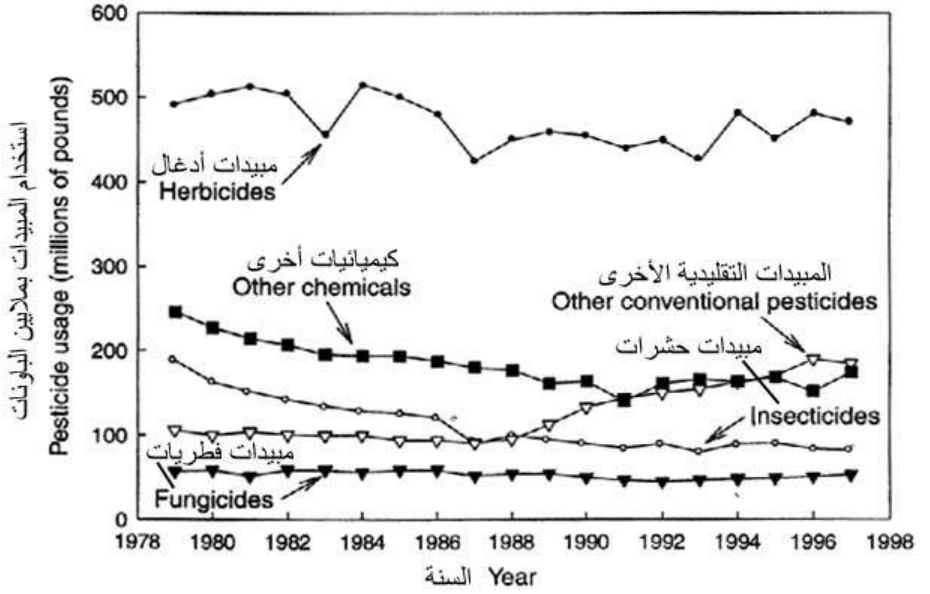
5 -إن مبيدات الأدغال تمثل الكمية الأكبر من المبيدات التقليدية المستخدمة في الولايات المتحدة تليها المبخرات ومبيدات الحشرات ومبيدات الفطريات (الشكل 6).

6 -في عام 1997 كان هناك 25 مبيد هي الأكثر مبيعاً كمبيدات زراعية ، 16 منها هي مبيدات حيوية و 3 منها مبيدات فطريات واثنان منها مبيدات حشرات.

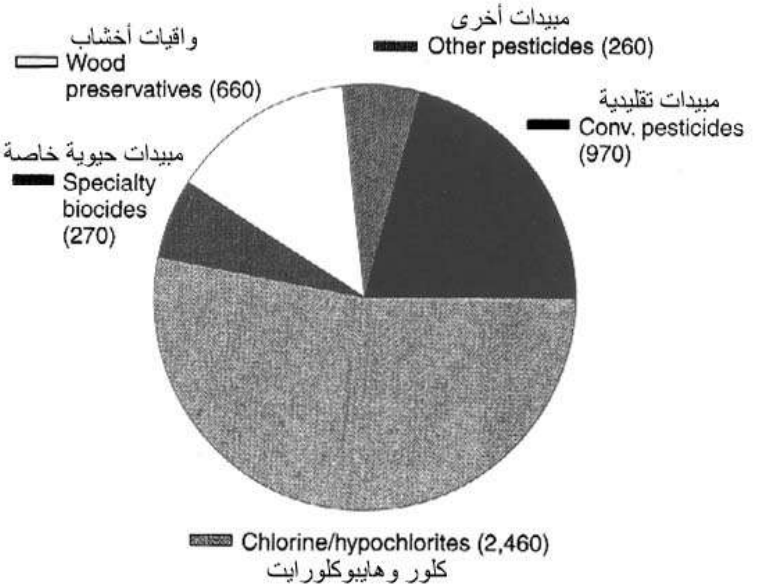
7 -تعد مادة هايبوكلورات الصوديوم Sodium Hypochlorite والمستخدمة لقتل الكائنات الدقيقة وكمادة معقمة لمياه الشرب وأحواض السباحة وكمادة معقمة في المستشفيات والمطاعم والأماكن العامة الأخرى والتي توضع ضمن مبيدات الآفات الزراعية من أكثر المبيدات استخداماً (الشكل 5).



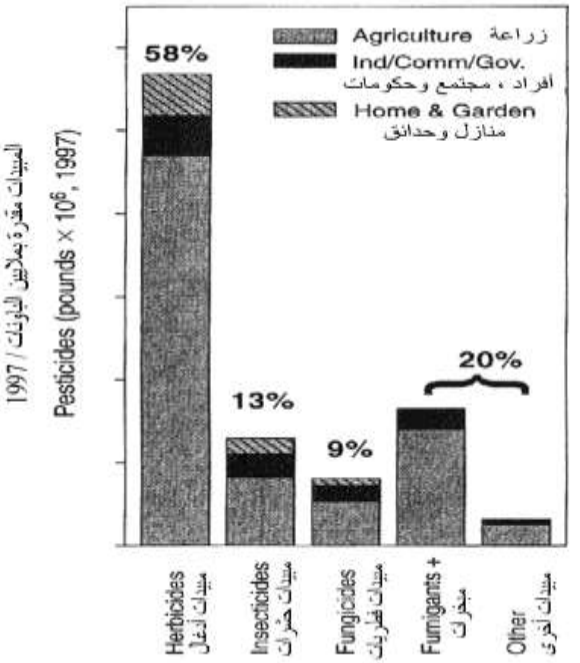
الشكل (3) الكميات التقديرية من المبيدات التقليدية المستخدمة في الولايات المتحدة من عام 1964 لغاية 1997 (عن Aspelin و Grube ، 1999)



الشكل (4) التغييرات الحاصلة في استخدام مجاميع المبيدات المختلفة بضمنها الكيميائيات الأخرى كمنظمات النمو والمجففات في الولايات المتحدة الأمريكية (عن Aspelin و Grube ، 1999)



الشكل (5) نسبة مبيعات المجاميع المختلفة من المبيدات في الولايات المتحدة الأمريكية ، والأرقام بين الأقواس تعني ملايين الباونات/سنة (عن Aspelin و Grube ، 1999)



الشكل (6) النسب المقارنة لاستخدام المجاميع الرئيسة من المبيدات في الولايات المتحدة لعام 1997 (عن Aspelin و Grube ، 1999)

العوامل المؤثرة في استخدام مبيدات الآفات

Factors Affecting The Pesticides Application

لاحظنا مما سبق أن استخدام المبيدات الكيميائية أصبح ضرورة ملحة لزيادة إنتاج الغذاء وحماية صحة الإنسان وتحسين ظروف الحياة وبالرغم من الجوانب الايجابية للمبيدات فان لهذه المركبات العديد من الآثار الجانبية غير المرغوبة كالتأثير على البيئة وصحة الإنسان والحيوان بالإضافة إلى تأثيرات السمية المزمنة التي تظهر على المدى الطويل والتي قد يصعب حلها. إذ من المعروف أن المبيدات بأنواعها المختلفة هي سموم ومن الصعوبة إيجاد أو تحقيق موازنة بين منافع ومخاطر استخدامها. لذلك فان هناك العديد من العوامل التي يمكن أن تؤثر في هذا القرار وهي :

1- العوامل الاقتصادية Economic Factors

إن عملية المكافحة الكيميائية هي عملية اقتصادية بحته فإذا كان استخدام المبيد سيؤدي إلى زيادة الإنتاج في وحدة المساحة بما يعوض أو يزيد عن كلفة المكافحة فإن ذلك يعتبر عاملاً مشجعاً لاستخدام المبيد ، فمثلاً في الولايات المتحدة الأمريكية أوضحت التقديرات أن صرف دولار واحد في المكافحة يعود بعشرة دولارات ويختلف هذا العائد باختلاف الظروف، إلا أن هناك بعض الحقائق التي

تقلل من التأثير الاقتصادي الايجابي وهو ظهور العناكب الحمراء كمشكلة خطيرة عقب استخدام المبيد د.د.ت لمكافحة دودة ثمار التفاح فضلاً عن الحروق التي سببتها المبيدات للنباتات المعاملة وما يرافق ذلك من خفض إنتاجية النبات.

2- العوامل الصحية Health Factors

بالرغم من الدور الذي لعبته المبيدات في حماية صحة الإنسان والحيوان إلا أن من المعلوم أيضا أن المبيدات هي مركبات سامة للإنسان والحيوان وقد تمت دراسة التأثير السام لهذه المركبات في عدد من حيوانات التجارب وخاصة الفئران والأرانب ورغم وجود الكثير من أوجه التشابه بين حيوانات التجارب والإنسان إلا انه لا يمكن تعميم نتائج التجارب التي أجريت على الحيوان على الإنسان وذلك للأسباب التالية:

أ - لا يوجد حيوان يمكن أن يكون بديلاً للإنسان.

ب- الإنسان يختلف عن الحيوان بدرجات كبيرة جداً في طريقة ومعدلات الايض للمبيدات.

ت- اعتماد معدل الايض على طبيعة المركب الكيميائي.

ث- الاختلاف في تفاعلات إزالة السمية.

إذا كانت التأثيرات المباشرة أي السمية الحادة هي الهدف فان الأمر يبدو في غاية البساطة إلا أن هذا ليس هو المقصود وإنما المقصود هو السمية المزمنة لهذه المركبات والتي لا تظهر تأثيراتها إلا بعد سنوات لذلك فان الطرائق الحديثة للاختبارات تهدف إلى تعريض الإنسان للمركبات السامة عن طريق الغذاء والهواء والماء ودراسة تأثير التعرض لهذه المركبات على المدى الطويل. وقد أظهرت الدراسات الحديثة في هذا المجال التأثير المزمن لمخلفات الزئبق على المستهلك وانتقال التأثير إلى أبنائه من بعده وكذلك ثبت تأثير المركب Diethylstibestrol على حدوث سرطان المهبل لإناث الجيل التالي بعد تعريض جيل الآباء لهذا المركب. وما زالت الإحصائيات والبيانات المرتبطة بتأثير المبيدات في الصحة العامة غير مخيفة بالمقارنة بالتعداد الكلي ، كما أن الأمراض الناشئة عن المبيدات ليست هي المشكلة الرئيسة ولكن تكمن الخطورة في الأمراض التي تصيب العاملين في مصانع تجهيز مستحضرات المبيدات وكذلك القائمين بالتطبيق الميداني والعاملين في الحقول المعاملة والملوثة. ولعل من أكثر الأمور خطورة هي ثبات متبقيات بعض المبيدات في الأنسجة الدهنية لجسم الإنسان مثل المبيد د.د.ت والديلدرين والهيبتاكلور وإمكانية إفراز هذه المركبات ونواتج أيضها في حليب الأم بمستوى يزيد عن الحد المسموح به. وحتى الآن لا يوجد وضوح كامل عن مدى تأثير المبيدات المستخدمة في إحداث السرطان والتشوهات الخلقية عند مستويات التعرض في الغذاء أو البيئة وبشكل عام يمكن القول أن الآثار السلبية

للمبيدات على صحة الإنسان تظهر نتيجة استخدام المبيدات بأسلوب غير واع خاصة في الدول النامية.

3- العوامل السياسية Political Factors

تعد المبيدات من أهم عناصر النظام الإنتاجي في الدول المتقدمة إلا أنها ذات تفاعلات ايجابية وسلبية على البشر ولذا فإنها ذات أهداف وأبعاد سياسية. فقد أشار تشرشل إلى الدور الذي لعبه المبيد د.د.ت في وقف موجة حمى التيفوئيد الوبائية التي تعرضت لها جيوشه عام 1944 ، إلا أنه أي المبيد د.د.ت المسحوق المعجزة وبعد عشرين عاماً من استخدامه اعتبرته Carson بأنه أكسير الموت. لذلك فان الرأي السياسي ينقسم اليوم إلى معسكرين ، المعسكر الأول يمثله رجال الزراعة والغابات وأصحاب مصانع المبيدات وهذا المعسكر يؤيد استمرار استخدام المبيدات وزيادة معدل الاستخدام ويعتمدون في ذلك على العائد الكبير الذي تحققه هذه الصناعة المتطورة وفي قدرة هذه المواد على حماية الإنتاج الزراعي وزيادته. أما المعسكر الآخر الذي ينادي بوقف استخدام المبيدات وتمثله منظمات حماية البيئة وجميع الهيئات المعنية بالقضاء على التلوث أينما كان وينادي هذا المعسكر بإمكانية الحصول على الغذاء الكافي دون المبيدات ، حيث تشير الإحصائيات إلى أن المبيدات خاصة الثابتة مثل المبيد د.د.ت وغيره من المركبات التي لا تتحلل بيولوجياً قد أحدثت ضرراً بالغاً في حياتنا الطبيعية وان استمرار استخدامها هي عملية تدمير للبيئة ولعل المعارضين لاستخدام المبيدات يظهرون بعض الحقائق عن مخاطرها تجاه الصحة العامة خاصة مع إمكانية ظهور التأثيرات السرطانية والتشوهات الخلقية أمر وارد ، ولا يمكن تجاهله لذا فان آرائهم قد تجد صدى لدى العاملين في ميدان الطب والصحة العامة وبين المثقفين والبسطاء أيضا ومع ذلك فقد تواجه هذه الآراء بمعارضة أمام بعض الحقائق منها ندرة حدوث هذه الأخطار في الولايات المتحدة الأمريكية.

وعموماً فان الحاجة للتوسع في استخدام المبيدات للوقاية من الأمراض لم تعد أمراً وارداً ولو أن منظمة الصحة العالمية مازالت تؤيد التوسع في برامج استخدام المبيدات في مكافحة ناقلات مسببات الأمراض التي تسود العالم. وعموماً فإن السياسة تتدخل في مجال استخدام المبيدات سواء على المستوى المحلي أو الإقليمي أو العالمي فمثلاً استخدمت مسقطات الأوراق في فيتنام لقتل الخضرة وإجبار المقاتلين على التسليم بدلاً من استخدامها لمكافحة الأدغال ، كما انخفضت مشكلة الأمراض التي ينقلها البعوض نتيجة لمكافحته في أماكن التوالد. وفي دول أخرى مازالت الوسائل البيولوجية فعالة لمكافحة معظم الآفات الضارة. ومن هنا فان المعضلة السياسية تمثل الاعتبار الأول في اتخاذ القرار ، كما قد تستخدم المبيدات كسلعة إستراتيجية للضغط على الحكومات من قبل الدول التي تحتكر صناعتها وتتساوى في ذلك مع استراتيجيات إمداد الدول بالسلاح.

4- العوامل البيئية Ecological Factors

من المعروف أن البيئة عبارة عن معقد للعوامل المناخية والأرضية والحيوية التي تتفاعل مع الكائن الحي أو المجتمع البيئي وتحدد شكله وحياته وبقاءه ، ولعل واحدة من أهم هذه العوامل هي المبيدات التي تمكنت من غزو كل جزء على سطح الكرة الأرضية إلا أنه وبالرغم من استخدام المبيدات منذ عشرات السنين إلا أن تأثيراتها البيئية لم تكن محل دراسة أو اهتمام إلا في السنوات الأخيرة لسببين رئيسيين هما:

أ - عدد المبيدات المستخدمة كان محدوداً.

ب- قلة كميات المبيدات المستخدمة علماً بأنها كانت على درجة عالية من الخطورة (الزرنيخات-الفلوريدات-مركبات الزئبق) بالمقارنة بالمبيدات المستعملة حالياً.

لقد اختلف موقف المبيدات منذ ظهورها حتى الآن من حيث زيادة عددها واتساع نطاق استخداماتها ، مما زاد من تلوث البيئة بمركبات جديدة ، وكذلك فإن معظم التكوينات البيئية تتركز حول أو قرب البيئات المائية أو بيئات الغابات وهذا يفسر أن معظم الوثائق التي تظهر تأثير المبيدات في الكائنات الحية غير المستهدفة جاءت من هذه المجتمعات وهذا خطأ كبير حيث يتحيز معظم علماء البيئة المهتمين بدراسة هذه التأثيرات في اختيار المجتمعات الحية مجال الدراسة.

لقد تركزت معظم المشاكل البيئية المرتبطة بالمبيدات حول المبيد د.د.ت وغيره من المبيدات الكلورونية العضوية التي تمتاز بالثبات. وتؤدي هذه المركبات أحيانا إلى قتل الأسماك عند استخدامها في المناطق المائية كما أن تركيزاتها في بعض الطيور الجارحة قد تزيد بدرجة تكفي للتأثير على معدل تكاثرها ومدى اكتمال نمو صغارها. والى ألان لا توجد نتائج وبيانات دقيقة بهذا الخصوص كما أن النتائج تتناقض فيما بينها ، لهذه الأسباب فانه لم يتم لحد الآن تحديد الاعتبارات البيئية المتعلقة بتسجيل وتداول المبيدات ولعل الاستخدام غير العقلاني للمبيدات قد احدث بعض المظاهر البيئية المؤقتة غير المرغوبة ويجب أن نتذكر دائماً أن الطبيعة ليست ساكنة أو مستقرة وان الحفاظ على التوازن الطبيعي هو الصراع الدائم والأزلي الذي لا ينتهي بين المجتمعات الحية. وهناك حقيقة مؤكدة تتمثل في أن المبيدات قد أضافت عنصر آخر في هذا الصراع مما أدى إلى قلب التوازن مؤقتاً ويمكن القول أن أي تغير يبدو سيئاً وذلك إذا سلمنا بان التطور قد وصل إلى مرحلته المثالية ، والبيئة التي تضررت في السنوات السابقة لا يمكن إرجاعها لحالة التوازن الأولى في زمن قصير ولكنها تحتاج إلى مجهودات مضنية خلال فترة طويلة تماثل أضعاف الفترة التي حدث خلالها التلوث واختلال التوازن.

5- العوامل النفسية Psychological Factors

لاستعمال المبيدات آثار نفسية ايجابية أو سلبية ، إذ أن هناك العديد من التحذيرات التي تشير إلى خطورة هذه المركبات على الطبيعة والإنسان وبالتالي يلزم تجنبها ولتأكيد هذا الشعور فقد عمد البعض إلى النصح بشراء الغذاء الذي أطلق عليه الغذاء الطبيعي وغالباً ما تعرض المنتجات الغذائية التي تحوي بقايا المبيدات ويقارن بينها وبين المنتجات الجذابة الخالية منها في المحال الكبرى ، ويفضل الناس هذه المنتجات عن مثيلتها التي تحتوي آثار للمبيدات بالرغم من ارتفاع ثمنها. وهناك رد فعل آخر مختلف حيث أن وجود الديدان الخضراء بالسلطة أو الخنافس في الطماطة المعلبة أو يرقات ذات الجناحين في معلبات التفاح يؤدي إلى عدم شراء وتناول هذه الأغذية وإن استخدام المبيدات يؤدي إلى التخلص من هذه الظاهرة ، هذا التردد يخلق حالة من القلق النفسي لدى الكثير من الأشخاص.

6- العوامل الأخلاقية Moral Factors

إن الحاجة إلى الغذاء قد تتباين من مكان لآخر إلا أن ثلث سكان العالم يعاني من الجوع وتعمل منظمة الأغذية والزراعة على حل مشكلة المجاعة في العالم وهي تمتلك مراكز بحثية في مناطق متفرقة من العالم بهدف تحسين إنتاج الغذاء وذلك من خلال استنباط بعض الأصناف ذات الإنتاجية العالية وكذلك تحسين عمليات الإنتاج التي تزيد من إنتاج الغذاء ، إلا أن الفجوة مازالت واسعة بين الإنتاج والاحتياجات نظراً للزيادة الرهيبة في تعداد السكان. وفي ظل هذا الصراع والتنافس تلعب المبيدات دوراً هاماً وقد احتل المبيد (DDT) د.د.ت مرتبة عالية في هذا المجال لحمايته ملايين البشر من وطأة الأمراض بعد اكتشافه وقضائه على معظم الحشرات الناقلة للأمراض. كما لعبت المبيدات دوراً هائلاً في تحسين الإنتاج الزراعي فهناك الكثير من الحالات الموثقة التي تشير إلى حصول زيادة في إنتاج المحاصيل نتيجة مكافحة الحشرات والأدغال والأمراض والطيور والقوارض باستخدام المبيدات. خاصة وأن هناك حقيقة تشير إلى أن معظم محاصيلنا الغذائية الحالية ضعيفة بايولوجياً بحيث لا يمكنها المنافسة في الظروف البيئية الطبيعية دون إضافة أسمدة أو وقايتها من الآفات لأنها أصناف مهجنة وذلك لرغبة المنتجين في الحصول على أصناف ذات إنتاجية وقيمة غذائية عالية أما قدراتها البقائية تحت الظروف البيئية المعاكسة فتأتي في المرتبة الثانية ، وقد استخدمت الثورة الخضراء أصنافا يعتمد إنتاجها العالي على استخدام المبيدات لمكافحة الآفات ويعتبر الرز أهم محصول غذائي عالمي ويتعرض للإصابة بحوالي 70 نوعاً من الحشرات منها حوالي 20 نوعاً تعتبر آفات خطيرة في معظم مناطق إنتاج الرز بالعالم وتدخل مكافحة الآفات كجزء من العملية الإنتاجية في برامج انتخاب الأصناف ولذا تفقد الأصناف المختارة قدرتها على مجابهة الآفات في غياب المبيدات ومن هنا اتجهت الأنظار الآن لانتخاب أصناف مقاومة لبعض الآفات. مما سبق يتبين أن العائد الأخلاقي من استخدام المبيدات سيختلف تبعاً لمدى

القناعة الشخصية ، حيث أدى دورها في تحسين الصحة العامة إلى زيادة تعداد البشر في العالم بحيث أصبحت هذه الزيادة اكبر من الغذاء المنتج ولذا فان اعتمادنا على المبيدات قد يؤدي إلى وجود إحساس خادع بالأمان ذلك انه في غياب المبيدات قد تواجه هذه المزروعات تدمير كامل ولذا فانه من الضروري خفض الزيادة في تعداد سكان العالم حتى يمكن توفير الطعام الكافي لكل إنسان ، فيما يدعو البعض إلى التوقف عن استخدام المبيدات في مجال الصحة العامة أو التخلص من دور ومساهمة هذه المبيدات في غذاء الإنسان ولعل الاقتراح الأخير أكثر قبولاً.

7- عوامل الأمان Safety Factors

إضافة إلى عناصر الأمان الخاصة بصحة الإنسان فان أمان الطرق العامة السريعة والحرائق لا بد أن تؤخذ بنظر الاعتبار حيث أن وجود الخضرة في الطرق السريعة أمر في غاية الأهمية ، كما أن إزالة النموات الخضرية عند تقاطع الطرق وعند العلامات المميزة لها يضفي جواً من الأمان لسائقي السيارات وينطبق ذلك على السكك الحديدية ، حيث أن وضوح الرؤية في التقاطعات وخاصة غير المحمية بحواجز أو إشارات ضوئية يساعد على الأمان وفي الجانب الآخر قد يؤدي وجود الأدغال على جانبي الطرق أو بين خطوط السكك الحديدية إلى إشعال الحرائق أما نتيجة لجفاف الحشائش وسهولة اشتعالها بفعل الشرارة الناتجة من احتكاك العجلات بقضبان السكك الحديدية أو نتيجة قذف احد الركاب أو احد العابرين لسيجارة مشتعلة دون اكتراث. والسؤال المطروح هو أي الوسائل يمكن أن تحقق هذه الغاية وقد يكون تقطيع الأدغال وإزالتها بالوسائل الميكانيكية امراً ممكناً ولكنه أكثر تكلفة من استخدام مبيدات الأدغال وتعتبر حرائق الغابات أمرا بالغ الخطورة وقد يرجع ذلك إلى تساقط الأوراق طبيعياً أو بفعل الحشرات وتعتبر حشرة براعم الصنوبر من أهم الحشرات المسببة لذلك أو نتيجة لموت الأشجار ولذا يلزم استخدام المبيدات للقضاء على هذه الحشرات ، كما يجب الاستمرار في استخدام مبيدات الأدغال تجنباً لانتشار الحرائق.

8- العوامل الجمالية Aesthetic Factors

يشكل العامل الجمالي عاملاً محدداً للمنافع والمخاطر الناتجة عن استخدام المبيدات فقد يعتقد البعض أن وجود منطقة حشائش خضراء أو ساحة غولف أو منطقة عشبية أمراً مهماً يبرر استخدام المبيدات لحمايتها من الآفات لتحقيق هذا الهدف ، بينما يرى البعض انه يمكن الحصول على المياه من باطن الأرض من هذه المناطق ، أي أن التناقض في الرؤية الفردية للناحية الجمالية يجعل منها إلى حد ما معايير اقتصادية فمثلاً الحفاظ على الأشجار للنواحي الجمالية أو لغرض التضليل قد يكون أكثر أهمية بحيث يبرر استخدام المبيدات الباهظة التكاليف لحقن هذه الأشجار منعاً للآفات التي تهاجمها ، وكذلك فان المحافظة على جمالية الأبنية من الطيور وأعشاشها وأوساخها قد يبرر استخدام المبيدات بغض النظر عن الكلفة ، إذ المهم الحفاظ على جمالية المدينة.

مستقبل استخدام مبيدات الآفات The Future of Using Pesticides

يمكن القول انه بالرغم من أن الصراع حول مسألة استخدام المبيدات أو التوقف عن استخدامها لازال مستمراً ، إلا أن جميع المعطيات الحالية تشير إلى أن استخدام المبيدات أصبح واقعاً وسلوكاً لدى المنتجين والمستثمرين في هذا المجال ، خاصة وان الزيادة في أعداد البشر آخذة في الزيادة وان عدد سكان العالم سوف يصل إلى سبعة مليارات عام 2007 حسب تقارير الأمم المتحدة وان هذه الزيادة السكانية لا بد أن ترافقها زيادة في الإنتاج الزراعي والغذائي مما يجعل من عملية استخدام المبيدات في المستقبل القريب على الأقل امراً لا مفر منه مما يتطلب التعامل مع مسألة المبيدات بطريقة واقعية تقول ما دام أن استخدام المبيدات شر لا بد منه فلنحاول إذا أن نخفف من شرور وأضرار المبيدات ما أمكن و ذلك بأتباع ما يلي:

1 - استخدام المبيدات سريعة التحلل في البيئة وتجنب استخدام المبيدات ذات الأثر الباقي الطويل.

2 - استخدام المبيدات بطريقة المعاملة البقعية Spot Treatment أو مخلوطة مع الفيرمونات الجاذبة للآفة المستهدفة بالمكافحة في حالة وجودها لتجنب رش جميع المساحة المزروعة.

3 - استخدام المبيدات بتراكيز منخفضة والابتعاد عن مفهوم الإبادة الكاملة للآفة الذي يتطلب مستوى مكافحة مرتفع ، إذ أن تحقيق نسبة مكافحة مقدارها 50-60% تكون كافية في كثير من الأحيان لتجنب الخسارة.

4 - استخدام المبيدات المتخصصة ما أمكن ذلك لتجنب التأثيرات الجانبية للمبيدات غير المتخصصة على الأعداء الحيوية والكائنات غير المستهدفة بعملية المكافحة.

5 - تفعيل دور الطرائق البديلة للمبيدات ضمن برامج المكافحة المتكاملة وعدم الاعتماد على المكافحة الكيميائية كطريقة لا بديل لها.

6 - زيادة الوعي في مجال المبيدات من خلال الدورات التدريبية الخاصة بتعريف العاملين في مجال المكافحة بالمبيدات ومخاطرها وطرائق تحضير التراكيز وخلطها ورشها في الحقول.

7 - توقيت عمليات رش المبيدات : إن تقليص عدد مرات الرش من خلال تحديد أوقات ظهور الآفات وأماكن وجودها والطور الأكثر حساسية للمبيدات فضلاً عن تحديد قيمة الحد الاقتصادي الحرج للآفة المستهدفة سيقلل بالتأكيد من عدد مرات الرش وبالتالي يخفف من ضغط المبيدات على البيئة.

8 - الالتزام بحدود السماح : وهي كمية المبيدات التي يسمح بوجودها على الفواكه والخضراوات والمواد الغذائية وهذا يتطلب الالتزام بالفترة التي

يجب أن تنقضي بين آخر معاملة وجني المحصول وهذه الفترة تتباين تبعاً لنوع المبيد المستخدم ونوع المحصول.

9 - الالتزام باحتياطات الأمان : إن العاملين في مجال تصنيع المبيدات وكذلك القائمين على عمليات رش المبيدات هم أكثر الناس عرضة لمخاطر التسمم لذلك يتعين الالتزام بجميع الإرشادات التي يمكن أن تقلل من خطر المبيدات كارتداء الملابس الواقية والقفازات والأقنعة فضلاً عن الامتناع عن التدخين وتناول الطعام خلال عمليات المكافحة ، كذلك تجنب القيام بعمليات الرش في الأجواء الحارة أو عند اشتداد الرياح.

10 - وضع التشريعات والقوانين التي تنظم عملية تداول المبيدات ونقلها واستيرادها وفحصها بما يضمن إنتاج واستيراد واستخدام المبيدات ذات الجودة العالية وهذا يتم من خلال تشكيلات وزارة الزراعة والصحة والبيئة.

الفصل الثاني

مبيدات الآفات ومفاهيم في السمية
Pesticides And Definitions In Toxicity

مقدمة Introduction

السموم بشكل عام هي المواد المؤذية للكائنات الحية ، والسموم قد تكون مواد غريبة عن الجسم وتسمى سموم خارجية المنشأ Endogenous Poison أو هي نواتج ايض داخلية المنشأ وتسمى سموم داخلية المنشأ Exogenous Poison. وخير ما يعبر عن مفهوم السموم ما ذكره Paracelsus الذي عاش للفترة من 1493-1541 من أن جميع المواد في الطبيعة هي سموم والجرعة الصحيحة هي فقط التي تميز بين ما هو سام وما هو دواء ، كذلك قوله بأنه لا توجد مواد مؤذية وإنما هناك الطرائق المؤذية لاستخدام تلك المواد(فالاسبرين دواء عندما يؤخذ بالجرعة المناسبة وهو سم قاتل عند اخذ جرعة كبيرة منه ، والماء أساس الحياة ولكنه يصبح مادة مؤذية عند أخذه عن طريق الأنف وهكذا الحال مع بقية المواد). أما المبيدات فهي مجموعة المركبات السامة التي تستخدم لقتل الآفات لذلك فان المبيدات هي سموم ولكن ليس جميع السموم يمكن أن تستخدم كمبيدات. إن ما ذكره Paracelsus قبل قرون يشكل في جوهره الأسس العلمية لما يعرف اليوم بعلم السموم Toxicology الذي يهتم بدراسة المواد السامة من حيث طبيعتها وطريقة تأثيرها وكيفية الكشف عن وجودها وتحديد خواصها الكيميائية والفيزيائية ، ومع زيادة الاهتمام بموضوع تلوث البيئة بالكيميائيات المختلفة وما رافق ذلك من تأثيرات ضارة على الإنسان والحيوان بصورة عامة ، نجد اليوم أن اهتمامات علم السموم قد تشعبت هي الأخرى وتنوعت لتشمل مجمل الفعاليات البشرية وتأثيراتها على البيئة.

مجالات علم السموم The Scope of Toxicology

لاشك أن التطور العلمي المتسارع الذي ميّز القرن العشرين وبدايات القرن الواحد والعشرين ألقى بضلاله على علم السموم الذي زادت مهماته وارتباطاته بالعلوم الأخرى بحيث لم نعد نجد أي حقل من حقول العلم يخلو من نوع أو مجال لا يكون فيه حصة لعلم السموم ، لذلك فإن علم السموم أصبح يضم اليوم عدداً كبيراً من الفروع أهمها ما يلي :

أولاً : علم السموم البيئي Environmental Toxicology

ويهتم بدراسة التأثيرات السامة للسموم والملوثات البيئية وآثارها السامة الجانبية والناجمة عن الأنشطة البشرية والمصادر الطبيعية في مكونات النظام

البيئي كالهواء والتربة والترسبات الطينية والماء والكتلة الحية Biomass كالنبات والحيوان والإنسان وبتحديد أكثر مكونات طبقة الهواء الجوي Biosphere التي يعيش فيها البشر والكائنات الحية الأخرى والتي تتأثر بشكل مباشر أو غير مباشر بالملوثات. ونظراً لسعة مجال عمل هذا العلم فإننا نرى اليوم عدداً من الفروع الخاصة بعلم السموم قد انضوت تحته ومنها :

1 - علم سموم الملوثات Pollutants Toxicology.

2 - علم سموم الملوثات الدقيقة Micro-Pollutants Toxicology.

3 - علم السموم الزراعي Agricultural Toxicology : ويهتم بدراسة الكيميائيات المستخدمة في الزراعة كالمبيدات والأسمدة ومنظمات النمو.

4 - علم السموم البيطري Veterinary Toxicology : ويهتم بدراسة المواد السامة التي يمكن أن يتعرض لها الحيوان ثم الإنسان بتناوله للمنتجات الحيوانية مع دراسة كيفية علاج حالات التسمم.

5 - علم السموم الصناعي Industrial Toxicology : ويهتم بتوفير الأمان للعاملين في مجال تصنيع المبيدات والعقاقير والمواد الكيميائية المختلفة.

ثانياً : علم السموم التوكسيني Toxinology

ويهتم بدراسة السموم التي تنتجها الكائنات الحية أي السموم الحيوية والتي ينجم عنها أضرار في الكائنات الحية مثل سموم الثعابين ، سموم العناكب والعقارب، سموم الحشرات والسموم البكتيرية مثل البوتيوليم المستخرج من البكتريا والذي يعمل على إيقاف إفراز Acetylcholine والسموم النباتية كالهيدرازينات والفلافونويدات والكلوكوسيدات وغيرها من السموم.

ثالثاً : علم السموم الكيموحيوي Biochemical Toxicology

ويهتم بتقديم الطرائق والمعلومات الأساسية والحيوية والمستندة عليها فروع علم السموم الأخرى ويهتم بدراسة التأثيرات التي تحدث على المستوى الجزيئي نتيجة تداخل جزئيات المركبات السامة مع الكائنات الحية موضع الاختبار وهو ما يؤدي بدوره لتفهم أعمق للعمليات الناشئة والمؤدية لحدوث التسمم وفي نفس الوقت لها أهميتها في كيفية الوصول للطرائق العلاجية وتقييم الأخطار الناجمة عنها.

رابعاً : علم السموم الجنائي Forensic Toxicology

ويهتم بدراسة الجانب الجنائي لاستخدام وتداول السموم مع تشخيص الأعراض والتحاليل الكيميائية والحياتية والطبية الخاصة بإثبات وجود السموم ومتبقياتها ونواتج ايضها وتأثيراتها في الإنسان المتسمم أو المقتول بالسم وذلك من خلال تطوير الوسائل التحليلية لتقدير متبقياتها وتحديد نوع السم المستخدم في الجرعة.

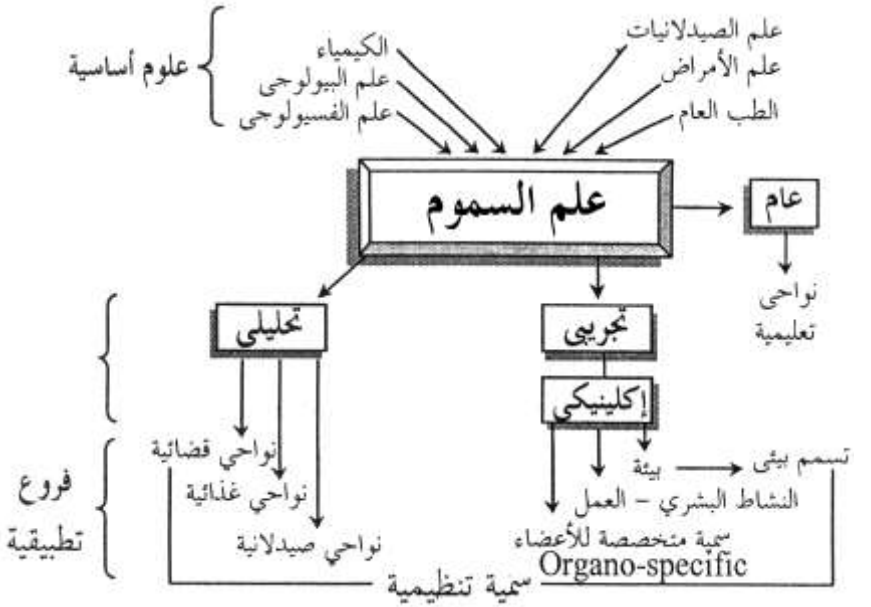
خامساً : علم السموم الاقتصادي Economic Toxicology

ويهتم بدراسة وتطوير السموم واستخداماتها لينطبق عليها مبدأ الربح والخسارة حيث يجب أن تكون الخسارة الناجمة عن الإصابة بعد استخدام المبيد أو المركب أقل ما يمكن ، أي عملية انتقاء الأحسن والأكثر مناسبة للإصابة أو الآفة أو المرض المنتشر من حيث الفاعلية البايولوجية مع قلة التكاليف وانعدام التأثيرات الجانبية السلبية.

سادساً : علم السموم السريري Clinical Toxicology

ويهتم بتطوير تشخيص حالات التسمم الناتجة عن السموم والعقاقير خاصة حالات التسمم الحاد والمزمن وطرائق علاجها وتطوير الجرعات المضادة للتسمم وطرائق التحليل الدقيق لمتبقيات ونواتج ايض السموم بالعينات الحيوية.

إن عمل فروع علم السموم المختلفة لا يمكن أن تستمر وتتطور بعيداً عن العلوم الأخرى وخاصة علم الفسلجة وعلم الكيمياء التحليلية وعلم الأدوية وعلم الأمراض وعلم الأوبئة والبيئة وغيرها من العلوم فهي حلقات مكملة لبعضها (الشكل 7).



الشكل (7) العلاقة التي تربط علم السموم بغيره من العلوم (عن عبدالخالق ، 2005)

سابعاً : علم السموم التشريعي Legislative Toxicology

وهو العلم الذي يهتم بدراسة القوانين والتشريعات الصادرة من الوزارات والمنظمات والجهات المعنية بالحفاظ على صحة السكان وضمان سلامتهم وعليه فإن علم السموم التشريعي يشكل الهيكل التشريعي لعلم السموم ومن أمثلة تلك التشريعات ما يلي :

1 -تحديد مستوى استهلاك المشروبات الكحولية والأدوية والمواد المخدرة التي يتم تناولها والكشف عن متبقياتها بالدم والبول ، خاصة للأفراد العاملين بقيادة وسائل النقل العامة والخاصة.

2 -الكشف عن تلوث الأغذية والمشروبات بالمواد السامة سواء كانت كيميائية أو طبيعية المنشأ وكذلك من حيث احتوائها على المضافات الغذائية وذلك أينما كانت تلك الأغذية وسواء كانت للاستهلاك البشري أو الحيواني.

3 -الكشف عن مستوى الملوثات الصادرة من عوادم السيارات والمصانع والتي تعمل على تلوث البيئة بمكوناتها المختلفة.

4 -الكشف عن مستوى تركيزات المواد الغريبة ونواتج أيضها الحيوي في سوائل الجسم، خاصة في حالة العاملين المتعرضين لمثل هذه المواد.

5 -التشريعات الخاصة بالقواعد المنظمة بتسجيل وتداول وتسويق مبيدات الآفات والأدوية ومستحضرات التجميل والمنظفات والمواد الأخرى المستخدمة زراعياً وصناعياً.

علم السموم الزراعي والمبيدات

Agricultural Toxicology And Pesticides

سبق أن أشرنا إلى أن علم السموم الزراعي هو العلم الذي يهتم بدراسة الكيميائيات المستخدمة في الزراعة كالمبيدات والأسمدة ومنظمات النمو ، كما يهتم هذا العلم بمشاكل تلوث الغذاء بالمواد الكيميائية المرتبطة بعمليات التصنيع الغذائي كالمواد الحافظة والمطعمات إضافة إلى الملوثات الأخرى وخاصة مخلفات مبيدات الآفات التي تم استخدامها على المحاصيل الزراعية المختلفة بهدف حمايتها من الآفات الزراعية والتي قد تبقى في المنتجات الغذائية حتى بعد تصنيعها ، كما يهتم هذا العلم بدراسة حالات التسمم الحاد والمزمن الناتجة عن تغذية الإنسان على ما تنتجه الحيوانات التي تغذت على عليقة غذائية أو أعلاف ملوثة والتي قد يمتد التأثير السلبي لهذه الملوثات إلى اللحوم أو الألياف أو البيض ، فعلى سبيل المثال مركب الكلمبيترول الذي يعمل على زيادة حجم العضلات وتقليل نسبة الدهن ، هذا المركب منع استخدامه دولياً وذلك لما يسببه من تأثيرات صحية خطيرة في الإنسان الذي يتغذى على لحوم ذلك الحيوان لتسببه في تضخم عضلة القلب والتراكم بالخلايا الكبدية والتأثير على وظائف الكبد وتداخلاته بالعديد من المسارات الأيضية الحيوية المتحكمة في حيوية الجسم ، كذلك فإن الاستخدام

المكثف وغير المدروس للهرمونات والمضادات الحيوية لزيادة إنتاج الدجاج البياض أو زيادة أوزان دجاج اللحم انعكس سلبا على الانسان تمثل بحدوث حالات غريبة من السمنة .

إن مشكلة تلوث الغذاء بمبيدات الآفات قد تم اعتباره من المشاكل الدولية ، خاصة المرتبطة منها بمتبقيات المبيدات التابعة لمجموعة الكلور العضوية والتي تتميز بصفة الثبات العالي بالبيئة وتداخلها بالسلسلة الغذائية وبالمكونات البيئة من نبات وماء وهواء وحيوان وتربة، وقد أظهرت إحدى الدراسات أن 100% من المدمنين البالغين وجد أن بأجسامهم متبقيات من مركب (DDT). كما لا يخفى على أحد مرض مينماتا الذي ظهر في اليابان وكان سببه تناول الأشخاص المصابين للأسماك الملوثة بمركبات زئبقية مؤلكلة والتي كان مصدر وجودها بالمياه هو وجود مخلفات صناعية ناتجة عن المصانع المتخصصة في صناعة الورق.

مما سبق يتبين أن مجال عمل علم السموم الزراعي هو مجال واسع وكبير ومتنوع تنوع المركبات الكيميائية المستخدمة في المجال الزراعي وخاصة مبيدات الآفات.

مبيدات الآفات ، تعريفها وتسميتها

Definition And Nomenclature،Pesticides

المبيد هو مادة أو خليط من مواد كيميائية طبيعية أو مصنعة تعمل على قتل الآفات ، هذا التعريف أصبح اليوم بحاجة إلى تغيير ليشمل العديد من الكيميائيات المصنعة التي تستخدم لمنع تكاثر الآفات وزيادة أعدادها كالمواد الكيميائية العاقمة ومانعات التغذية والفيرمونات وغيرها ، إضافة إلى ظهور العديد من المركبات الحيوية البكتيرية التي بدأت تستخدم كمبيدات حيوية لمكافحة الآفات لذلك فانه يمكن القول أن المبيد هو أي مادة حيوية أو كيميائية طبيعية أو صناعية تعمل على خفض أعداد الآفات إما بقتلها أو طردها أو منع تكاثرها. ولكي يحقق المبيد هدفه في قتل الآفة لابد أن يجهز بصورة أو أكثر تجعله جاهزاً للاستخدام الحقلي ، لذلك فان المبيدات تتكون عادة من المادة الفعالة التي تضاف بنسب مختلفة لصورة تجهيز المبيد استناداً إلى الطبيعة الكيميائية للمركب فضلاً عن مجموعة من المواد المضافة للمادة الفعالة كالمواد الحاملة والمواد المساعدة وتشمل المواد اللاصقة والمفرقة والمستحلبة والمواد المبللة والناشرة وغيرها من المواد التي تزيد من فاعلية المبيد وتحسن من مواصفاته. وكما أن للمبيدات صور تجهيز متباينة (مساحيق تعفير ، محببات ، مركزات قابلة للاستحلاب ، مدخنات ... الخ) فان للمبيدات أيضا أسماء متعددة لابد من التعرف عليها وهي :

1- الاسم العام أو الشائع Common Name

حيث يتم اقتراح الاسم العام للمبيد من قبل جمعية علمية متخصصة في الحشرات أو الأعشاب أو الفطريات ... الخ وتتم الموافقة عليه من الهيئة الدولية للمقاييس(ISO) International Standardization Organization وفي المعتاد يحمل المبيد اسماً عاماً واحداً في كل أنحاء العالم وقد يحمل عدة أسماء تجارية ويكتب الحرف الأول بحرف صغير إلا إذا ورد في بداية الجملة.

2- الاسم التجاري Trade or Brand Name

يعطى هذا الاسم للمبيد من قبل الشركة المصنعة للمبيد أو المجهزة له ويكتب فوق الاسم التجاري الرمز ® الذي يدل على علامة التسجيل للشركة. وقد يحمل المبيد اسماً واحداً هو الاسم العام والتجاري وقد يكون لنفس المبيد عدة أسماء تجارية ويكتب الحرف الأول من الاسم التجاري بحرف كبير.

3- الرمز التركيبي Structural Formula يدل هذا الرمز على الصورة المطبوعة لجزئ المبيد.

4- الاسم الكيميائي Chemical Name ويتم وضع الاسم الكيميائي وفقاً لمبادئ التسمية الكيميائية المتعارف عليها دولياً.

5- الرمز الجزيئي Empirical Formula ويدل هذا الرمز على مختلف الذرات الداخلة في تركيب المبيد وعددها.

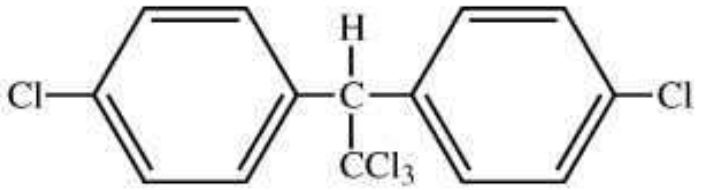
ومن الأمثلة على ذلك :

أ - المبيد د.د.ت

1 -الاسم الشائع : D.D.T

2 -الاسم التجاري : Anofex

3 -الرمز التركيبي :



4 -الاسم الكيميائي :

1،1،1-Trichoro-2،2-bis(p-choropheny) ethane OR Dichloro Diphenyl Trichloroethane

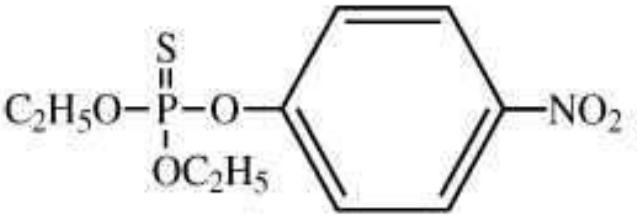
5 -الرمز الجزيئي : C14H9Cl5

ب- مبيد الباراثيون

1 - الاسم الشائع : Parathion

2 - الاسم التجاري : Alkron

3 - الرمز التركيبي :



4 - الاسم الكيميائي :

O،O-Diethyl O-(p-nitrophenyl) phosphorothionate

5 - الرمز الجزيئي : C10H14No5PS

العلاقة بين الجرعة والتركيز والسمية

Relationship Between Dose، Concentration And Toxicity

إن العلاقة بين الجرعة والتركيز والسمية هي علاقة سببية إذ لا يمكن الكلام عن الجرعة دون ربطها بالتركيز وطبيعة ودرجة الاستجابة التي يظهرها الكائن الحي لجرعة أو تركيز المبيد والتي تمثل بمجملها السمية. لذلك سيتم تناول هذه المرادفات الثلاثة بشيء من التفصيل.

أولاً : الجرعة Dose

وتعرف بأنها كمية معلومة وبدقة من تركيز معين من المادة السامة ، أي حجم معلوم من تركيز معلوم وبدقة أعطيت إلى كائن حي واحد بالنسبة إلى وزنه وذلك عند معاملة كائنات الاختبار بإحدى الطريقتين فقط :

1- الحقن Injection

وفيها يتم حقن جرعة محددة في الوريد Intravenous Injection أو في العضلة Intramuscular Injection أو في الغشاء البريتوني Intraperitonial Injection أو تحت الجلد Sub-coetaneous Injection.

2- التعاطي عن طريق الفم Oral Administration

ويتم من خلالها التأكد من إدخال كمية معلومة بالضبط من المركب (جرعة) داخل جسم كل كائن حي محسوبة بـ 1 ملغم/كغم من وزن جسم الكائن الحي المعامل.

ويشتق من تعريف الجرعة عدة تعريفات متفاوتة أخرى وهي :

1- الجرعة الدنيا Minimum Dose وهي أدنى جرعة من المادة السامة (ملغم/كغم من وزن الجسم) والمؤدية لموت أفراد من مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار.

2- الجرعة القصوى Maximum Dose وهي أقصى جرعة من المادة السامة (ملغم/كغم من وزن الجسم) والمؤدية لموت أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار وزيادتها عن ذلك لا تؤثر على زيادة نسبة الموت.

3- أقصى جرعة متحملة Maximum Tolerance Dose (MTD)وهي أقصى جرعة من المادة السامة (ملغم/كغم من وزن الجسم) والمؤدية لموت أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار ودون حدوث تغير في دورة حياة الكائن المعامل.

4- مستوى الحد الحرج للجرعة Threshold Level of Dose (TLD)وهي قيمة الحد الحرج لجرعة من المادة السامة (ملغم/كغم من وزن الجسم) والتي لا تنتج عنها تأثيرات معاكسة Reversible Effects.

5- الجرعة المؤثرة Effective Dose (ED)وهي قيمة الجرعة من المادة السامة (ملغم / كغم من وزن الجسم) والمؤثرة في أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

6- الجرعة المؤثرة النصفية Effective Dose 50 (ED50)وهي قيمة الجرعة من المادة السامة (ملغم / كغم من وزن الجسم) والمؤثرة في نصف أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

7- الجرعة القاتلة للنصف Lethal Dose 50 (LD_{50}) وهي قيمة الجرعة من المادة السامة (ملغم / كغم من وزن الجسم) والقاتلة لنصف أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

8- الجرعة الصادمة للنصف Knock Down 50 (KD_{50})وهي قيمة الجرعة من المادة السامة (ملغم / كغم من وزن الجسم) والمؤدية لصدمة نصف أفراد

مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

9- جرعة التنكرز النصفية Necrotic Dose 50 (ND_{50}) وهي قيمة الجرعة من المادة السامة (ملغم / كغم من وزن الجسم) والمؤدية لموت موضعي (تنكرز) لنصف أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

10- الجرعة السامة المتماثلة Equitoxic Dose (Eq. D) وهي قيمة الجرعة من عدة مواد سامة (ملغم / كغم من وزن الجسم) تحدث نفس الأثر السام لأفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

11- الجرعة المأمونة الفعلية Virtually Safe Dose (VSD) وهي قيمة الجرعة من المادة السامة (ملغم / كغم من وزن الجسم) والتي لا تحدث تأثيرات معاكسة ملحوظة Non-Observed Effect Level (NOEL).

ثانياً : التركيز Concentration

وهو تركيز معلوم (جزء لكل مليون جزء) من المادة السامة أو المبيد والمتعرض له تعداد معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة. ويستخدم التركيز في التعريض بالحالات التي لا يمكن فيها تقدير الكمية المأخوذة من المادة السامة بالضبط لكل كائن حي معامل على حدة بالنسبة لوزن جسمه ، وتختلف طرائق التعريض باستخدام محاليل معلومة التركيز كاستخدام الرش والتعفير والغمر أو الخلط مع البيئة الغذائية وهذه الطرائق تقيس قوة تركيز المحلول المستخدم من المادة السامة في أفراد المجموع ولا يمكننا التأكد من معرفة كمية الجرعة التي وصلت إلى كل فرد معامل على حدا ، ويشتق من تعريف التركيز عدة تعريفات هي :

1- التركيز الأدنى Minimum Concentration وهو أدنى تركيز من محلول المادة السامة يؤدي إلى موت أفراد من مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

2- التركيز الأقصى Maximum Concentration وهو أقصى تركيز من محلول المادة السامة يؤدي إلى موت أفراد من مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار وزيادة تركيزه عن ذلك لا يؤثر على زيادة نسبة الموت.

3- أقصى تركيز محتمل Maximum Tolerance Concentration (MTC) وهو أقصى تركيز من محلول المادة السامة والمؤدي لموت أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار ودون حدوث تغير في دورة حياة الكائن المعامل.

4- مستوى الحد الحرج للتركيز Threshold Level Concentration (TLC) وهي قيمة الحد الحرج لتركيز محلول مادة سامة والذي لا تنتج عنه تأثيرات معاكسة (Reversible effects).

5- التركيز المؤثر Effective Concentration (EC) وهو قيمة التركيز لمحلول من المادة السامة والمؤثر في أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

6- التركيز المؤثر النصفي Effective Concentration 50 (EC50) وهو قيمة التركيز من محلول المادة السامة والمؤثر في نصف أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

7- التركيز القاتل للنصف Lethal Concentration 50 (LC50) وهو قيمة التركيز من محلول المادة السامة والقاتل لنصف عدد أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

8- التركيز الصادم للنصف Knock Down Concentration 50 (KC50) وهو قيمة التركيز من المادة السامة والمؤدي لصدمة نصف أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

9- تركيز التنكرز النصفي Necrotic Concentration 50 (NC50) وهو قيمة تركيز المحلول من المادة السامة والمؤدية لموت موضعي : تنكرز لنصف أفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

10- التركيز السام المتماثل Equitoxic Concentration (Eq. C) وهو قيمة التركيز السام من عدة مواد سامة تحدث نفس الأثر السام لأفراد مجموع معين من الكائنات الحية المستخدمة في الاختبار بعد معاملتها مرة واحدة.

11- التركيز المأمون الفعلي Virtually Safe Concentration (VSC) وهو قيمة التركيز من محلول المادة السامة والذي لا يحدث تأثيرات معاكسة ملحوظة Non-Observed Effect Level (NOEL).

ثالثاً : السمية أو الاستجابة Toxicity or Response

هي مقدار التلف أو الضرر الذي تحدثه المادة السامة في أنسجة الكائن الحي والتي قد تتراوح بين أعراض خفيفة كوجع الرأس والتقيؤ أو الموت تبعاً لكمية الجرعة المتناولة من المادة السامة. من التعريف السابق يتبين أن السمية أو الاستجابة ترتبط بالجرعة إذ من المعروف أن المواد الغريبة Xenobiotics عن نظام الكائن الحي المتعرض لها كالسموم أو المبيدات تظهر تأثيرات ضارة متفاوتة بين الكائنات الحية والتي تختلف درجتها تبعاً للاختلاف في قيمة الجرعة والتي تحدث عندها هذه التأثيرات والتي قد تكون نتيجتها الموت ، فالجرعات العالية تظهر استجابة أو سمية في جميع الأفراد المعرضة لها بينما الجرعات المنخفضةلا

تظهر أي تأثيرات في الأفراد المعرضة لها وكلما زاد المدى المتفاوت بين الحد الأدنى والأعلى للجرعات أدى ذلك إلى زيادة الأفراد المستجيبة من الكائن المعرض لهذه الجرعات وتحدث الاستجابة أو السمية في النهاية كنتيجة لتفاعل جزيئات السم أو المبيد مع مكون حيوي أو أكثر في نظام أو أنظمة بالكائن الحي كما تتفاعل معه ونتيجة لهذه التفاعلات تظهر مجموعة من التأثيرات السامة كأعراض مرضية والتي قد تحدث في احد الأجهزة الحيوية بالجسم كالجهاز العصبي المركزي أو الجهاز التنفسي أو الهضمي أو الإخراجي. إذا من خلال العلاقة بين الجرعة والاستجابة يمكن استنباط ما يلي :

1 - إن الاستجابة أو السمية الحادثة ترجع إلى المادة أو المركب السام موضع البحث.

2 - أن مدى الاستجابة يتباين باختلاف الجرعات أو التراكيز المستخدمة في الدراسة.

3 - يرجع ارتباط الجرعة بالاستجابة إلى تداخل أو تفاعل جزيء المادة مع المستقبل الحيوي.

4 - ترتبط قيمة التركيز للمادة السامة عند المستقبل الحيوي بقيمة الجرعة أو التركيز المستخدم والتي تعرض لها الكائن الحي فالجرعة والاستجابة مرتبطتان ايجابياً فالاستجابة تعتبر دالة لمدى تركيز جزئيات المادة عند مكان التأثير والتي تعد بدورها دالة للجرعة.

في السنوات الأخيرة بدأ العديد من الباحثين بدراسة تأثير التراكيز أو الجرعات تحت القاتلة LD_{10} و LD_{25} في الكائنات الحية وخاصة الآفات الحشرية وقد أظهرت دراساتهم أن للجرعات والتراكيز تحت القاتلة تأثيرات مزمنة تعمل على خفض الكفاءة الحيوية للآفات وخفض أعدادها تدريجياً دون الحاجة إلى استخدام تراكيز أو جرعات عالية تعمل على خفض أعداد الآفة بشكل سريع وتأثيرها في الأعداء الطبيعية وتلوث عناصر البيئة المختلفة. إن نتائج هذه الدراسات فتحت اليوم آفاقاً جديدة لدراسة تأثير التراكيز المنخفضة في الآفات وهي ستراتيجية جديدة في مجال إدارة الآفات.

العوامل المؤثرة في السمية Factors Affecting Toxicity

هناك العديد من العوامل التي يمكن أن تؤثر في شدة السمية أو درجة الاستجابة التي يظهرها الكائن الحي نتيجة التعرض للسموم ومنها ما يأتي :

1- مدى الجرعة Dose Spectrumمن المعلوم أن أي مادة لها المقدرة على إحداث ضرر ما بالكائن الحي المتعرض لها حيث يتفاوت هذا الضرر من ضرر بسيط إلى ضرر خطير قد يصل إلى الموت تبعاً لنوعية المادة السامة وقيمة الجرعة المتعرض لها الكائن فجميع المواد كما أشار Paracelus الطبيعة والكيميائية ما هي إلا مواد سامة قادرة على إحداث استجابة واضحة بنظام بايولوجي فتتلف فاعليته أو تؤدي إلى وفاته فلا توجد مادة غير سامة ولكن الجرعة المناسبة لنوع وعمر

ووزن كائن معين هي التي تفرق بين ما هو سام أو دواء. كما انه لا توجد مادة سامة لكائن ما بجميع تركيزاتها فالتسمم يحدث فقط عندما يصل تركيز جزيئات هذه المادة إلى التركيز الحرج داخل أنسجة عضو أو نظام إنزيمي معين مما يؤدي إلى إخراجه عن دوره الطبيعي الفسيولوجي وعليه فالجرعة المضبوطة (Right Dose) هي التي تفرق بين المادة كسم أو مادة عادية وبناء على ذلك تتفاوت قيمة الجرعة القاتلة للنصف لبعض المواد المختلفة لنفس الكائن.

2- طريقة التعريض Exposure Methodإن لطريقة التعريض أهميتها من حيث التأثير سواء أكانت عن طريق الفم أو عن طريق الجلد أو عن طريق الاستنشاق أو الحقن بأنواعه المختلفة.

3- مكان التعريض Exposure Siteكلما كان مكان التعريض قريباً من موقع التأثير كلما كانت استجابة الكائن أسرع حيث أن معاملة استرنات المنطقة البطنية للصرصر بأحد مبيدات الفسفور يؤدي إلى ظهور حالات التسمم بشكل أسرع لقرب الحبل العصبي من منطقة المعاملة. كذلك فالجرعة القاتلة بالملامسة عن طريق الجلد تكون اكبر من الجرعة القاتلة بالحقن بالدورة الدموية عشرات المرات حيث يرجع كبر الجرعة بالملامسة أو عن طريق الجلد نتيجة مقابلتها للعديد من الحواجز أثناء نفاذها وتغلغلها حتى وصولها للدورة الدموية لتحدث تأثيرها.

4- وقت وتكرار التعريض Time And Frequency of Exposureلوقت التعريض وتكرار عملية التعريض أثر على درجة حدة السمية ولهذا تقسم السمية إلى:

أ - سمية حادة Acute Toxicity

وهي الضرر أو التلف الناتج عن التعرض للمادة السامة بجرعة أو جرعتين ولفترة زمنية قصيرة وإذا كانت الجرعة مأخوذة عن طريق الفم فتسمى السمية الحادة الفمويةAcute Oral Toxicity أو عن طريق التنفس وتسمى بالسمية الحادة الاستنشاقيةAcute Inhalation Toxicity وإذا كانت عن طريق الجلد فتسمى السمية الحادة الجلدية Acute Dermal Toxicity حيث يمتص السم سريعاً وتظهر أعراضها مباشرة وخلال فترة زمنية قصيرة تتراوح من دقائق إلى ساعات وتصل أقصاها 24 ساعة وتحدث هذه السمية في الغالب للعاملين في مجال المكافحة ومعامل تصنيع المبيدات وهي سمية يمكن علاجها وتقاس السمية الحادة على أساس الجرعة القاتلة Lethal Dose والتي يعبر عنها بعدد المليغرامات من المادة السامة لكل كيلوغرام من وزن الجسم ، وهي سمية يمكن علاجها.

ب- السمية شبه المزمنة Sub-Chronic Toxicity

وهي الضرر أو التلف الناتج عن التعرض لجرعة من المركب السام لعدة ساعات6-7 ساعة/يوم ولمدة 5-7 يوم/أسبوع ويتخللها راحة في بعض أيام الأسبوع ويستمر ذلك لمدة 90 يوماً أي 6-7 /24 ساعة/5-7/يوم/أسبوع/90 يوم ، وهي سمية يصعب علاجها.

ت- السمية المزمنة Chronic Toxicity

وهي الضرر أو التلف الناتج عن التعرض لجرعات قليلة من المادة السامة ولفترة طويلة أي عدة ساعات 6-7 ساعة في اليوم ولمدة 5-7 أيام أسبوعيا ويتخللها راحة في بعض أيام الأسبوع ويستمر ذلك لمدة سنة على الأقل وقد تستمر لـ 2-7 سنوات. هذا النوع من السمية لا يقتصر على مجموعة معينة من الناس بل يمتد ليشمل المستهلكين عن طريق تناولهم للخضراوات والفواكه والمنتجات الحيوانية الحاوية على بقايا السموم ، وهي سمية لا يمكن علاجها.

5- تجزئة الجرعة Dose Dividing

يؤدي تجزئة أو تقسيم الجرعة إلى الإقلال من التأثير الناجم عن الجرعة الكاملة غير المجزئة التي تعطي أعراض التسمم القياسية ، وسوف تعطي نصف هذا التأثير فيما لو أعطيت على جرعتين وسوف لا تعطي تأثير لو أعطيت على عشرة جرعات على مدى أيام حيث يسهل هنا على أعضاء جسم الكائن الحي تمثيلها وتحويلها حيوياً وربما قبل وصول الجرعة الثانية وهكذا يقل أثرها الضار إذا ما أخذنا في الاعتبار مقدرة بعض الكائنات على تخزين كميات من جزيئات المادة السامة والتي تكفي لإحداث القتل الحاد عند تعاطي هذه الكمية دفعة واحدة وهو ما يحدث مع السموم الهيدروكاربونية العضوية الكلورونية مثل المركب د.د.ت وتخزينها في الأنسجة الدهنية.

6- طبيعة التركيب الكيميائي للمركب Nature of The Chemical Compound

إن الطبيعة الكيميائية للمركب قد تكون سبباً رئيسياً في تباين سمية المركبات الكيميائية حتى تلك التابعة لنفس المجموعة الكيميائية وذلك بسبب طبيعة المجاميع الفعالة الموجودة على المواقع الاستبدالية الموجودة في التركيب الأصلي للمبيد فمثلاً نجد أن جميع مبيدات الحشرات التابعة لمركبات الفسفور العضوية تعمل على تثبيط إنزيم الكولين استريز ، إلا انه يوجد تباين معنوي بين سمية المبيد (Chlorpyrifos-ethyl) والذي تفوق سميته 2000 مرة سمية المبيد (Chlorpyrifos-methyl). وبناءاً على ذلك فإن هناك اختلافات في درجة سمية المبيدات التابعة لمجاميع كيميائية مختلفة وكذلك فيما بين المبيدات العضوية المختلفة وبين المبيدات المستخلصة من نباتات طبيعية.

7- نواتج ايض المبيد Pesticides Metabolites

إن التباين في درجة سمية المبيدات لا يعزى فقط إلى التباين في التركيب الكيميائي للمركب الأصلي وإنما قد تكون هناك فروق معنوية فيما بين سمية المبيد (المركب الأصلي) وبين نواتج ايضه والتي قد تكون ذات درجة سمية أعلى واشد من المركب الأصلي. فمثلاً في معظم المبيدات الفسفورية العضوية نجد أن ذرة الفسفور المرتبطة بالكبريت تتحول بالايض الحيوي لتصبح مرتبطة بالاوكسيجين بدلاً من الكبريت ومن ثم يطلق على ناتج الايض المحتوي على الاوكسيجين اسم

(Oxon) وهي الصورة الأكثر سمية من حيث التثبيط لإنزيم الكولين استريز ، مثال ذلك تحول المبيد (Malathion) إلى (Malaxon) و (Parathion) يتحول إلى (Paraxone) وذلك نتيجة تفاعلات التحولات الحيوية والتي من خلالها يتحول المبيد من مركب قابل للذوبان في الدهن إلى نواتج ايض أكثر قابلية للذوبان في الماء ومن ثم تكون أكثر قابلية للإخراج أو الطرح.

8- التفاعل بين المبيدات أو المركبات Reaction Between Pesticides

إن جميع المركبات تتفاعل معاً بداخل جسم الإنسان أو الكائنات الحية سواء بطريقة مباشرة أو غير مباشرة لذلك فإن معظم هذه التفاعلات غالباً ما تكون في غاية التعقيد ومع ذلك، فهناك بعض المركبات الغريبة التي يكون تفاعلها معروفاً ومحدداً في الجسم حتى لدرجة انه قد تم تحديد ميكانيكيات تفاعل هذه المركبات بشكل دقيق ، وبناءاً على ذلك فقد اتضح أن تفاعلات المبيدات بداخل جسم الكائن الحي يمكن تقسيمها إلى أربعة أنواع من التفاعلات هي:

أ - تداخل متبادل بين مركبين معاً.

ب- تفاعل تنشيط بالإضافة.

ت- تفاعل تنشيط بالمؤازرة.

ث- تفاعل تضاد.

هذه التفاعلات تتم بواسطة العديد من الميكانيكيات منها :

أ - حدوث تفاعلات مخلبية Chelation.

ب- التغيرات في معدلات تأييض كل مركب بالنسبة للآخر.

ت- حدوث تغيرات في معدلات ارتباط أي من المركبين بالبروتين.

ث- حدوث تثبيط أو إعادة تنشيط أو حث لنشاط الإنزيمات.

ج- مستحضرات المبيدات: حيث تضاف العديد من المواد المساعدة والمحسنة للصفات الطبيعية للمادة الفعالة كالمواد المستحلبة والمبللة والناشرة والمفرقة وغيرها من المواد التي يتم إضافتها للمادة الفعالة ومن ثم يكون لها تأثير في زيادة سمية المبيد للكائن الحي.

فضلاً عما سبق فان هناك عوامل أخرى قد تؤثر في التفاعل بين المبيدات أو المركبات منها:

أ - المادة الكيميائية الموجودة في البيئة المحيطة.

ب- كمية الغذاء المتناول تحدد كمية المبيد الذي يدخل الجسم.

ت- التباين في القدرات الايضية للكائنات الحية.

ث- التباين في حساسية أفراد النوع الواحد.

ج- التباين في الجنس والعمر والطور.

ح- الحالة التغذوية للكائن الحي.

9- نقاوة مستحضرات المبيدات Purity of Pesticides Formulations

تتوفر المبيدات في بلدان العالم بشكل مستحضرات مختلفة لتوفير المرونة اللازمة للاستخدام الحقلي ، إلا أن الاختلاف يرجع إلى أن احد المستحضرات يكون أصليا بينما المنتج الآخر يكون عبارة عن المنتج المقلد الذي تقوم شركات أخرى غير الشركة الأصلية بإنتاجه وان الفرق شاسع بين كلا المستحضرين من حيث الصفات الطبيعية والكيميائية على الرغم من تطابق المادة الفعالة إلا أن الفرق يكمن في احتواء المنتج المقلد على نسبة كبيرة من الشوائب الكيميائية والتي قد يعود إليها بعض التأثيرات التي قد تكون مسرطنة وهذا سبب رئيس في انخفاض سعر ذلك المنتج المقلد عن المنتج الأصلي. وهو في الحقيقة سبب مهم في تباين سمية هذه المستحضرات.

10- المكونات الغذائية الأساسية Essential Food Constituents

يعد البروتين من أهم مكونات جسم الكائن الحي والسبب في ذلك يرجع إلى أن البروتين يدخل في تركيب جميع النظم الإنزيمية ومن ثم فان الإنزيمات المايكروسومية بالكبد والتي لها دور مهم في تحديد درجة سمية المبيد ستكون بالطبع من أوائل النظم الإنزيمية التي ستتأثر بسمية المبيد إذا ما انخفض مستوى البروتينات في جسم الكائن بناءاً على ذلك فسوف تكون النتيجة تأثر كفاءة عمليات التحولات الكيموحيوية ومن ثم إزالة السمية ، خاصة إذا ما حدث إرتباط بين البروتينات الموجودة وبين المبيد الممتص بجسم الكائن الحي وعموماً فقد أثبتت التجارب أن سمية المبيد تزداد بانخفاض كمية البروتين بجسم الكائن الحي. أما فيما يتعلق بالدهون فقد وجد أن لها تأثير مباشر على مستوى سمية المبيدات على الثدييات حيث وجد أن زيادة كمية الدهون تؤدي إلى خفض سمية المبيدات على الكائنات الحية بسبب أن الدهون تعتبر أماكن امتصاص وتخزين لهذه المبيدات ومن ثم تقلل من وصول المبيدات بالجرعة الكافية إلى أماكن القتل. كذلك وجد أن بعض العناصر الأساسية مثل الزنك والموليبدنم لها تأثير على درجة سمية المبيدات وذلك لان لهذه العناصر علاقة وطيدة بمستويات الهيموكلوبين في الدم ومن ثم تأثر الكائن المختبر بسمية المبيدات ومما لاشك فيه أيضا أن محتوى الجسم من الكاربوهيدرات والفيتامينات يكون له التأثير المباشر على طبيعة استجابة الجسم للمبيدات.

11- سلوك الكائن الحي Organism Behavior

دراسات كثيرة أشارت إلى أن هناك العديد من النواحي السلوكية للحيوانات التي قد تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر على درجة تسمم الكائنات الحية بالمبيدات. تلك النواحي السلوكية قد يتجاهلها بعض الباحثين فمثلاً وجد أن لكل من الزحام الشديد أو الانعزال المبالغ فيه تأثيراً سلبياً على حيوانات التجربة وذلك قبل أن يتم تقديم المبيد إليها وان تلك التأثيرات كانت على هيئة تغيرات

فسيولوجية وكيميائية حيوية مختلفة وانه سيكون لتلك التأثيرات تأثير إضافي على مقدار الضرر الذي سينتج عن المبيد حيث وجد أن عزل الفئران لمدة 10 أيام قد ينتج عنه مقاومة اقل وجعلها اقل استهلاكاً للغذاء واقل تزايداً في الوزن بل واقل في وزن غددها الادرينالية وذلك بالمقارنة بالفئران التي تكون في مجاميع مكونة من اثنان أو أكثر ، أما العزل لمدة أكثر من شهر ، فقد ينتج عنه تأثير معتاد حيث قد تزداد معدلات استهلاك الغذاء وزيادة حجم الغدد الادرينالية بينما تقل أوزان الأعضاء الأخرى مثل الطحال والغدة الدرقية والمبايض بينما تزداد معدلات استهلاك الأوكسجين إلا أن هذه التأثيرات غالباً ما تتراجع إذا ما تم تجميع الفئران في مجاميع. أما بالنسبة للتزاحم فقد لوحظ انه يؤدي إلى تغير سلوك الحيوانات لتكون أكثر عدوانية وينشأ التنافس وزيادة معدلات الإصابة بالأمراض وظهور ظاهرة الافتراس. وفضلاً عن العوامل الأخرى مثل العوامل النفسية والضوضاء والمؤثرات على الرؤية والسمع والشم والمنبهات الحسية الأخرى فقد وجد أن لجميعها تأثيراً على مستوى الضرر الذي يحدثه المبيد حتى لدرجة أن تغيير شكل القفص باستمرار تسبب في حدوث تغيير في طبيعة البراز ومن ثم الإخراج.

12- الظروف البيئية المحيطة بالكائن Environmental Condition

قد تتضافر الظروف البيئية لجعل المادة السامة أكثر أو اقل سمية ومن هذه العوامل :

أ - درجة الحرارة Temperature

وهي من العوامل المعقدة التي تتداخل مع تأثير المبيدات والتي يجب أخذها في الاعتبار عند تفسير النتائج المتحصل عليها ، بمعنى آخر قد يكون هناك تداخل ما بين المبيد وبين الحرارة من حيث ما تحدثه هذه الحرارة من تأثيرات في معدلات ايض هذا المبيد حيث وجد أن زيادة الحرارة تؤدي إلى زيادة درجة سمية المبيد خاصة مع المبيدات ذات المعامل الحراري الموجب وقد تكون العلاقة سالبة ، بمعنى أن تزداد السمية بانخفاض الحرارة وذلك مع المبيدات ذات المعامل الحراري السالب ، كذلك فان من المعروف أن الحرارة تساعد إلى حد كبير على إتمام العديد من التفاعلات الحيوية ومن ثم تأثير المبيدات ووصولها إلى أهدافها الحيوية.

ب- الرطوبة النسبية Relative Humidity

وجد أن للرطوبة النسبية علاقة وثيقة من حيث تأثيرها في درجة سمية المبيدات سواء على الفقريات أو اللافقاريات ، إذ من المعروف أن الرطوبة من الوسائل الطبيعية التي من خلالها يتم الحفاظ على حرارة الجسم بصورة طبيعية خاصة في البيئة الحارة ، إذ أن هناك العديد من المبيدات التي تعمل على ارتفاع حرارة الجسم أو يكون لها تأثير على درجة التنظيم الحراري للجسم ، من جهة أخرى ، فان حرارة الجسم يكون لها تأثير مباشر على معدلات امتصاص المبيد وتوزيعه ووصوله إلى أماكن فعله وتخزينه بل وإخراجه من الجسم.

ت- الضوء والإشعاع Light And Radiation

وهما من العوامل ذات الصلة الوثيقة باستجابة الكائن الحي للمبيد الذي تم التعرض له، إذ وجد أن لبعض الأطوال الموجية للضوء تأثير في الوظائف الفسلجية ومن ثم تتأثر استجابة الكائن الحي للمبيد.

بناءاً على ما سبق فقد أمكن تثبيت جميع تلك العوامل سالفة الذكر وجعلها في صورة قياسية تكون صالحة للكائن الحي بالشكل الذي أمكن معه إيجاد طرائق قياسية يتم إتباعها لاختبار المبيدات والتي تشتمل على جميع المراحل التي يتعرض لها المبيد والتي من أولها الكائن الحي. ولذلك فقد اشتملت تلك الطرائق على الوسائل العديدة والكفيلة بالعناية بالحيوانات المختبرية لضمان سلامة النمو والتغذية بما يضمن لها أداءها لوظائفها الفسيولوجية بشكل دقيق ومن بعدها تتم معاملتها بالمبيد المختبر.

قوة إحداث الفعل السام Potential Toxicity

وهو معيار جديد لقياس سمية المركبات المختلفة وقد تم وضع مصطلح Potential Toxicity (PT) فاعلية السمية من قبل Luckey و Venugopal وذلك لوضع معيار أو مقياس لتقييم سمية المواد السامة بشكل كمي وأكثر دقة ويمكن تعريف فاعلية السمية بأنها عبارة عن مقلوب اللوغاريتم للأساس 10 للجرعة معبراً عنها بـ مول/كغم من وزن الحيوان وذلك لتعطي تأثيراً معيناً وبمعنى آخر فان PT=-log T حيث أن T = الجرعة بالمول ، وعليه يمكن حساب قيمة (PT) بمعرفة قيمة LD_{50} للمادة السامة ومعرفة الوزن الجزيئي للمادة المختبرة.

امتصاص وانتقال مبيدات الآفات

Pesticides Absorption And Transportation

تعد عملية امتصاص وانتقال المبيدات خلال الأجزاء النباتية والحيوانية والسطوح المعاملة من المسائل المهمة التي تحدد عملية ثبات مخلفات المبيدات وفاعليتها في مكافحة الآفات المختلفة ، ولغرض تسليط الضوء على هذا الموضوع فسوف يتم تناوله من ثلاث جوانب هي :

أولاً : امتصاص المبيدات خلال المواد غير الحية.

ثانياً : امتصاص وانتقال المبيدات خلال النبات.

ثالثاً : امتصاص ونفاذية المبيدات خلال كيوتكل مفصليات الأرجل.

أولاً : امتصاص المبيدات خلال المواد غير الحية

Pesticides Absorption Via Non Living Materials

قد يكون نفاذ المبيد خلال المواد غير الحية مرغوباً فيه في أحيان كثيرة حيث أن نفاذ المبيد خلال الأخشاب أو قلف الأشجار يعتبر من العوامل المهمة لتحديد كفاءة عملية المكافحة ، فنفاذ المبيد يكون مرغوباً فيه عند مكافحة الآفات التي تختبئ بداخل الأخشاب ويكون غير مرغوب فيه إذا كان المطلوب هو ترك

طبقة واقية من المبيد فوق سطح معين ، فمثلاً إذا كانت الحشرات المراد مكافحتها موجودة فوق قلف الأشجار فان خفض التوتر السطحي لسائل الرش بإضافة المواد المبللة ذات النشاط السطحي يساعد على ابتلال الحشرات بسهولة ويقلل من نفاذه خلال أنسجة القلف وذلك لان نفاذ سائل الرش خلال القلف سيكون نوعاً من الارتفاع في الأنابيب الشعرية والذي يتناسب طردياً مع قيمة التوتر أو الشد السطحي. كما وجد أيضا أن استخدام المبيدات بخلطها مع طلاء الجدران الخشبية والجدران المبنية المسامية غير الطينية بشكل مستحلبات أو مساحيق قابلة للبلل يساعد في بقاء كميات من المبيد في الطبقات السطحية للجدران ، أما عند استخدام المبيدات مذابة في المذيبات العضوية فيجب أن تكون هذه المحاليل مشبعة عندما يكون الغرض من المعاملة ترك طبقة واقية من المبيد فوق الجدران المعاملة حيث تنفصل بلورات المبيد عن المذيب نتيجة التشبع فيما ينفذ المذيب إلى الداخل ، وأن تكون المذيبات غير مشبعة بالمبيد عندما يكون الغرض مكافحة آفات موجودة داخل الجدران الخشبية. أما عند معاملة الجدران الطينية بمعلقات المبيدات فان زيادة الرطوبة في هذه الجدران يقلل من نفاذية المبيد مما يؤدي إلى زيادة فاعلية المبيدات على الطبقات السطحية للجدران ، كما أشارت بعض الدراسات إلى انه بعد امتصاص المبيدات وتركزها على الطبقات السطحية للجدران الطينية تبدأ المخلفات بالانتشار التدريجي في الطبقات الداخلية من الطين وقد وجد أن أقصى نفاذية تحققت للمبيد د.د.ت مع المذيبات العضوية ويليه المستحلبات أما معلقاته فكانت اقل الصور في مقدرتها على النفاذ.

ولفهم عملية امتصاص وانتقال المبيدات خلال النبات ، سيتم بيان اهمية كيوتكل ورقة النبات في هذا المجال:

كيوتكل ورقة النبات plant Leaf Cuticle

من اهم الصفات الطبيعية لسطح ورقة النبات هو وجود الطبقة الشمعية والتي تشكل حاجزا هاما امام مرور المياه خلال سطح الكيوتكل ، حيث انها وسط كاره للماء Hydrophobic . تترسب هذه الطبقة فوق طبقة السليلوز Cellulose وتندمج فيها . يختلف تركيب وسمك الكيوتكل حسب الانواع النباتية وحسب الاجزاء النباتية لنفس النوع ، يتكون الكيوتكل من العديد من المكونات المتداخلة على شكل معقد يتراوح سمكه عادة بين 5- 20 ميكرون . وليس للكيوتكل شكل محدد . تتكون مادة الكايتين Chitin – المكون الرئيسي للطبقة الكارهة للماء من احماض وكحولات مبلمرة تختلف درجاتها بين طبقة واخرى . فهي عالية في الجزء الخارجي وتقل في اتجاه طبقة السليلوز . مادة الكايتين غير قابلة للذوبان في معظم المذيبات العضوية . تتناسب نفاذيتها للماء - عكسيا –مع درجة البلمرة . لذا فان الكيتين الداخلي اكثر نفاذية للمحاليل المائية من الكيتين الخارجي .

تتباين الطبقة الشمعية التي تغطي الكيوتكل في تركيبها . لكنها تتكون – في اغلب الاحيان – من سلاسل هيدروكربونية مستقيمة تحتوي في جزء منها – على بعض المجموعات الكيميائية الطرفية – مثل الهيدروكسيل والكاربوكسيل . يتراوح

طول السلسلة الكربونية في الهيدروكربونات – التي لايتواجد فيها مجموعات طرفية – ين (21- 35 ذرة كربون) في حين يتراوح طول السلسلة الكاربونية للكحولات والاحماض بين (20- 24 ذرة كاربون) . يترسب على الطبقة العلوية من الكيوتكل – غالبا – طبقة شمعية رقيقة من الشمع اللين Soft wax او المتبلور على هيئة بلورات دقيقة Microcrystals او كلا النوعين . يمكن اتلاف هذه الطبقة عند وجودها بواسطة المذيبات العضوية بسهولة في حين يندمج معظم الشمع في طبقة الكيوتيكل في الطبقة الخارجية من الكيوتيكل (مطمورا) ولا يمكن ازالته من ورقة النبات عند غمرها في المذيبات العضوية . توجد بعض التركيبات المورفولوجية الخارجية على سطح ورقة النبات – هي الثغور Stomata والشعيرات Trichomes والقنوات المائية Hydathodes channels ولجميعها تركيب خاص في معظم الاوراق النباتية ، يتباين دور كل منهم عند التعرض للمبيد .تمر القنوات المائية – خلال الكيوتكل حتى تصل الى الاوعية الناقلة وتسمح بحركة مرور الماء الى الخارج – لكنها لا تلعب دورا هاما في عملية مرور محاليل المبيدات الى داخل النبات . لا تسمح الثغور – بالضرورة – بمرور المحاليل المائية خلالها إلا في حالة احتواء هذه المحاليل على مواد ذات نشاط سطحي . يمكن لبعض المحاليل الزيتية أن تمر – يؤدي هذا إلى حدوث أضرارا للخلايا المبطنة لتجويف الثغر. أما الشعيرات فلها بعض الأهمية في مجال فاعلية المبيدات إذا وجدت بكميات مناسبة . تعمل على منع سقوط قطرات المبيدات من على سطح ورقة النبات وبالتالي الاحتفاظ بأكبر قدر من المبيد .

يتضح – مما سبق – أن كيوتكل ورقة النبات هو نظام ثنائي النفاذية محبا للماء Hydrophilic ومحبا للدهون Hydrophobic . هذا التوازن هام في مجال المبيدات فيحجز الكيوتكل – كغشاء متوازن – الايونات واغلب الجزيئات الذائبة في الماء . قد تنفذ الجزيئات غير القطبية الصغيرة من المبيدات او الزيوت المحتوية على مواد سامة الى المنطقة الخارجية بواسطة الامتصاص الطبيعي – التالي- تنجح هذه المواد في البقاء على النبات بدون إزالة تحت الظروف البيئية غير المناسبة مثل الرياح والإمطار . قد تتحرك بعض المبيدات الى داخل النبات وتستقر تحت الطبقة الشمعية ويكون لها تاثيرا موضعيا وتعرف هذه المبيدات باسم المبيدات الجهازية الموضعية Loco-systemic Pesticides مثل مبيد الحشرات ملاثيون Malathion . على العكس من ذلك فان هناك مبيدات أخرى تستطيع الدخول والانتقال إلى جميع أجزاء النبات من خلال العصارة النباتية وتسمى بالمبيدات الجهازية Systemic Pesticides . بناء على ما سبق – يمكن اعتبار كيوتيكل ورقة النبات حاجزا ميكرسكوبيا (بالغ الصغر) يسمح للعديد من المبيدات بالمرور والنفاذ الى الداخل ..أو قد لا يسمح.

يحيط بالمادة الحية في الخلية غشاء بلازمي من البروتينات والدهون Lipoprotein يمتد – في بعض الأحيان – ليحتوي على طبقتين خارجيتين من البروتين وطبقتين داخليتين متجاورتين من الدهون (بروتين – دهون – دهون-

بروتين) . يسمح –هذا الغشاء- بنفاذية اختيارية تحتاج إلى طاقة لإتمامها . وإن كان هناك حد أقصى لحجم الجزيئات التي يمكن ان تمر خلال هذا الغشاء – إلا أن الحجم وحده ليس هو العامل الفاصل في هذا الشأن . فهناك مواد لا تستطيع المرور بالرغم من الصغر المتناهي لحجم جزيئاتها . كما انه قد يسمح للجزيئات – بغض النظر عن الحجم – بالمرور في اتجاه معين دون الاتجاه المضاد حيث تمر – مثلا – من خارج الخلية إلى داخلها وليس بالعكس . تختلف النفاذية - أيضا – باختلاف الحالة الفسيولوجية للخلية . قد يعمل هذا الغشاء كحاجزا اختياريا لمرور جزيئات العديد من أنواع السموم بالرغم من الضرر الذي قد يحدث له نتيجة مرور هذه الجزيئات . قد تؤثر العديد من العوامل في عملية الامتصاص وإعادة توزيع المبيدات في ورقة النبات ، لكن – نادرا – ما تؤثر بشكل كبير ، ففي دراسة على نفاذية 14 مبيدا مذابة في الاسيتون ثبت أن 4%فقط من الجرعة (كقيمة وسطية) قد نفذت إلى أوراق النباتات خلال 2-3 دقائق من المعاملة . في حين اختلفت النسبة التي نفذت إلى داخل النبات – بعد 24 ساعة من المعاملة تبعا لنوع المبيد وتراوحت بين 1- 97% . وجد أن درجة نفاذ المبيدات تقل بزيادة درجة الغليان وبزيادة درجة ذوبان هذه المبيدات في الماء واتضح أن للمواد التي لها درجة نفاذ عالية – يكون لها معامل توزيع جزئي مناسب بين الماء والزيت Oil/ Water Partition Coefficient وتراوحت قيمة لوغاريتم هذا المعامل بين (صفر-2) .

ثانياً : امتصاص وانتقال المبيدات خلال النبات

Pesticides Absorption And Transportation In Plants

تعد دراسة عملية امتصاص وانتقال المبيدات خلال النبات من الأمور المهمة نتيجة التوسع والزيادة في استخدام المبيدات المستأصلة Eradicant Pesticides التي تمتاز بقدرتها على النفاذ إلى داخل الأجزاء المعاملة ، والمبيدات الجهازية Systemic Pesticides القادرة على النفاذ داخل أنسجة النبات ثم الانتقال إلى الأجزاء الأخرى بكميات كافية لقتل الآفة ووقاية النبات وخاصة النموات الحديثة من الإصابات الجديدة.هنا(كيوتيكل ورقة النبات).

1- امتصاص ونفاذية المبيدات المستأصلة

Absorption And Penetration of Eradicant Pesticides

إن نفاذ هذه المجموعة من المبيدات يكاد ينحصر في اجتياز طبقة الكيوتكل المحيطة بالأجزاء النباتية وتتم هذه النفاذية عن طريق الطبقات الشمعية التي تستطيع المركبات العضوية غير القطبية النفاذ من خلالها نتيجة ذوبانها في الدهون ، كذلك وجد أن ثغور النبات تشكل طريقاً جيداً لدخول سوائل الرش والمبيدات ولكن بمجرد دخول المبيد إلى الثغر التنفسي فانه يلتقي بطبقة كيوتكل داخلية شمعية إلى حد ما في منطقة تحت الثغر إلا أنها أرق بكثير من الكيوتكل الخارجي. وقد وجد فعلاً أن متخلفات بعض مبيدات الحشرات بالملامسة مثل مبيد (DDT) تستطيع اختراق الكيوتكل لتبقى تحت طبقة الكيوتكل بتركيزات عالية وتبقى مؤثرة

على الحشرات التي تتحرك على تلك الأوراق وقد أمكن فعلاً الاستفادة من هذه الظاهرة في مكافحة ناخرات الأوراق التي تحفر أنفاقها أسفل طبقة الكيوتكل. كما أثبتت دراسات أخرى أن معاملة السطح العلوي لأوراق بعض النباتات ببعض هذه المبيدات أدت إلى إبادة الاكاروسات التي كانت تتغذى على السطح السفلي ، وهذا دليل على أن هذه المبيدات قد امتصت تحت كيوتكل السطح العلوي ثم أن تركيزها كان كافياً ليصل إلى منطقة كيوتكل السطح السفلي بتركيز كاف لقتل الاكاروس.

2- امتصاص وانتقال المبيدات الجهازية

Absorption And Transportation of Systemic Pesticides

تعتمد حركة المبيد الجهازي ونفاذه خلال الكيوتكل على قابليته للذوبان في الماء حيث يتكون الكيوتكل من مادة الكيوتين المنفذ للماء أما كيوتكل الجذور فيحوي مادة السوبرين Suberin المنفذة للماء أيضا كما يستطيع المبيد الجهازي أن ينفذ من خلال الثغور التنفسية وهو الطريق الأسرع مقارنة بالنفاذ عن طريق الكيوتكل. بعد ذلك يصل المبيد إلى الأوعية الناقلة لينتقل بأوعية الخشب إلى الأعلى وتتوقف حركته في هذا المسار على درجة ذوبانه في الماء وزيادة عملية النتح ولا يمكن للمبيد الذي ينتقل بهذه الطريقة من العودة إلى الأسفل ، أو قد ينتقل المبيد في أنسجة اللحاء وتعتمد حركته حينذاك على حركة المواد الغذائية المصنعة في النبات ويمكن للمبيد الكيميائي الذي ينقل عن طريق اللحاء بالحركة إلى الأسفل أو الأعلى ، كما يمكنه الدوران في النبات من هذا يتضح أن كفاءة المبيد ألجهازي الذي ينتقل بواسطة الأنسجة أللحائية أكثر كفاءة من ذلك الذي ينتقل بواسطة الأوعية الخشبية.

العوامل المؤثرة في امتصاص وانتقال مبيدات الآفات في النبات

Factors Affecting Absorption And Transportation of Pesticides In Plants

إن عملية امتصاص وانتقال المبيدات في النبات ترتبط بالعديد من العوامل الفيزيائية والفسلجية والمورفولوجية والكيميائية لذلك فهي عملية معقدة ومتداخلة وعليه فان من الضروري معرفة وتحديد أهم العوامل المؤثرة في هذه العملية ومنها :

1- نوع النبات المعامل Plant Kind Treated

من المعروف أن تركيب الأوراق والجذور والسيقان يختلف في النباتات المختلفة وهذا بطبيعة الحال يؤثر على عملية امتصاص وانتقال المبيد الكيميائي. حيث يلعب سمك طبقة الكيوتكل دوراً مهماً في سرعة وكمية نفاذ المبيد.

2- التركيب الكيميائي للمبيد Pesticide Chemical Structure

وجد أن المبيدات التابعة لمجموعة الهيدروكاربونات المكلورة غير القطبية تتجمع في الطبقة الشمعية السطحية ولا ينتقل منها إلى الطبقات الداخلية إلا ببطء

شديد. فيما وجد أن المبيدات غير القطبية القابلة للذوبان في الدهون تقتصر حركتها على أنسجة اللحاء أما المبيدات القطبية الذائبة في الماء فإنها غير قادرة على دخول أنسجة اللحاء ، وتبقى في مناطق بين الخلايا أما المركبات الحاوية على مجاميع قطبية وأخرى غير قطبية فتكون سريعة الحركة في أنسجة النبات وذلك لقدرته على اختراق الحواجز المائية والزيتية.

3- الذوبان في الماء Solubility In Waterإن المبيدات التي تمتاز بقابلية ذوبان عالية في الماء تمتاز بقابلية جيدة للنفاذ والامتصاص من قبل النبات وهي صفة تكاد تكون مميزة للمبيدات الجهازية حيث تمتاز بقوة ذوبان جيدة في الماء مقارنة ببقية المبيدات.

4- نوع المذيب Solvent Kindإن استخدام المذيبات العضوية في عمل محاليل الرش يزيد من قدرة المبيد على النفاذ خلال أنسجة النبات وقد ثبت أن الزيوت المعدنية تزيد من النفاذية سواء عن طريق الجذور أو عن طريق الفراغات بين الخلوية.

5- طريقة المعاملة Treatment Method تزداد عملية امتصاص ونفاذ المبيد عند رشه بشكل طبقة رقيقة على السطح المعامل مقارنة بوضع المبيد بشكل متجمع وذلك راجع إلى زيادة المساحة السطحية التي ينفذ منها المبيد في الحالة الأولى.

6- درجة PH أو الحامضية Acidityوهي إحدى العوامل المحددة لنفاذ وامتصاص المواد المختلفة وقد وجد أن امتصاص المواد الحامضية يزداد مع انخفاض قيمة PH والعكس بالنسبة للمواد القاعدية وهذا يساعد على جعل الجزيئات في اقل نشاط قطبي ويهيئ لها فرصة النفاذ السريع.

7- المواد المساعدة للمبيدات Adjuvants حيث تساعد المواد الناشرة ذات النشاط السطحي سواء أكانت أيونية أم كاتيونية على نفاذ جزيئات المبيد خلال الأوراق عن طريق تأثيرها على درجة الحموضة في البيئة.

8- عمر النبات Plant Ageإن لعمر النبات تأثيراً على كفاءة النبات الفسلجية والتركيبية والتي تلعب دوراً مهماً في عملية انتقال وامتصاص المبيدات.

9- الظروف البيئية Environmental Conditionتلعب درجات الحرارة والرطوبة وتوفر الضوء والأوكسجين دوراً مهماً ومؤثراً في العمليات الحيوية للنبات ونتيجة لذلك تتأثر عملية امتصاص وانتقال المبيد الكيمائي ، كذلك وجد أن توفر العناصر الغذائية الكبرى والدقيقة في الوسط الذي ينمو فيه النبات كان له تأثيراً على امتصاص وانتقال المبيدات.

جدار جسم الحشرة Insect integuments :

يتركب جدار جسم الحشرة من طبقة البشرة Epidermis وهي طبقة خلايا حية تحتوي على بعض الخلايا الحسية والعصبية ، تفرز هذه الطبقة على سطحها الخارجي طبقة أخرى عضوية غير حية تسمى الكيوتيكل Cuticle تغطي جسم

الحشرة من الخارج وكذلك الفتحات المختلفة مثل القناة الهضمية وتجاويف الثغور التنفسية . يختلف الكيوتيكل في سمكه وصلابته من منطقة إلى أخرى في جسم الحشرة .يؤثر هذا الاختلاف على درجة النفاذية . وتعتمد كفاءة مبيد الحشرات من الناحية العملية على قدرته على النفاذ من خلال هذه الطبقة . يشكل جدار جسم الحشرة الحاجز الخارجي الهام – الذي يلزم اجتيازه بواسطة المبيد – ليصل إلى الهدف Target أو إلى مكان تأثيره site of action. يتكون كيوتكل الحشرة من منطقتين رئيسيتين – منطقة الكيوتيكل السطحي Epicuticle – طبقة رقيقة – ومنطقة الكيوتيكل الأولي Procuticle – طبقة سميكة .

ويتكون الكيوتكل السطحي من ثلاث طبقات :

- طبقة داخلية تحتوي على نسبة عالية من البروتين والليبوبروتين Lepoprotein وغنية بالفينولات ومادة شبيهة باللليبوبروتين تسمى Cuticulin.
- طبقة وسطية غنية بكل من الدهون والشموع .
- طبقة خارجية تتكون من فيلم رقيق جدا من مادة سمنتية Cement قد تسمى تكتوكيوتيكل Tectocuticle ، لا يتعدى سمكها 1 ميكرون . تغطي طبقة الشموع تغطية كاملة وقد تختفي في بعض الأحيان ، مسؤولة عن نفاذية الكثير من المواد، حيث أن الطبقة الخارجية والوسطى من منطقة الكيوتكل السطحي Epicedial تكون محبة للدهون Hydrophobic بعكس الطبقات الأخرى للكيوتكل المحبة للماء Hydrophilic .تتحكم هاتان الصفتان في نفاذ المبيدات .فالكيوتيكل السطحي – المحب للدهون- حاجز يمنع المواد القطبية من الاختراق والدخول إلى أنسجة الحشرة الداخلية ويمنع تبخر الماء من داخل الحشرة . فإذا حدث أي تلف لمنطقة الكيوتكل السطحي للحشرة فإنها تتعرض للجفاف والموت .

أما منطقة الكيوتيكل الأولى Procuticle فتفرز على هيئة طبقات واضحة فوق طبقة خلايا البشرة Epidermal cells وتكون أكثر من 90% من سمك الكيوتيكل . تتكون من طبقتين رئيسيتين ، عليا تسمى الكيوتكل الخارجي Exocuticle غنية بمواد Sclerotin، Cuticle، Melanin وسفلى تسمى الكيوتكل الداخلي Endocuticle مكونة من مادتي الكايتين والبروتين في طبقات متداخلة وليس لهذه المنطقة أي دور في درجة نفاذية الكيوتكل لمواد كثيرة رغم أنها تشكل نسبة وزنيه عالية من مكونات الكيوتيكل .

إن تقسيم جدار جسم الحشرة إلى مناطق مميزة في تركيبها الكيميائي وخواصها الطبيعية لا يجعلنا نهمل حقيقة أن جدار الجسم يتكون من طبقات مندمجة وبينها اختلافات كثيرة في كل من السمك والتركيب الكيميائي باختلاف أنواع الحشرات . ففي بعض الحالات تختفي طبقة السمنت وفي حالات أخرى قد يختفي الكايتين المكون الرئيسي للكيوتيكل ، كما قد يختلف – أيضا – تركيب

وسمك طبقات الكيوتيكل في الأجزاء المختلفة للحشرة الواحدة بدرجة كبيرة ، فطبقة الكيوتيكل الأولي Procuticle – مثلا – رخوة شفافة في المناطق بين الحلقات . كما يميل الكيوتيكل إلى أن يكون رقيقا جدا في مناطق نهايات الأعصاب وأماكن تبطين القصبات الهوائية . ويحدث تحوير في المناطق التي تحتوي على خلايا حسية حيث تتضخم هذه الخلايا – الموجودة ضمن طبقة خلايا القاعدة وتستطيل حتى تصل إلى أسفل منطقة الكيوتيكل السطحي Epicuticle ويبدو الكيوتيكل في هذه المناطق وكأنه مثقوب بواسطة الخلية الحسية كما قد يختلف سمك الكيوتيكل في الطور اليرقي في الحشرات باختلاف عمر اليرقة فيزداد سمكه إلى حوالي ثلاثة أضعاف أو أكثر بين انسلاخين متتاليين . كما انه ليس من الضروري أن يكون كيوتيكل الحشرة الكاملة أكثر سمكا من العمر اليرقي الأخير ، لكنه قد يختلف من ناحية المكونات حيث يحتوي على كمية اكبر من مادة Sclerotin وتزداد صلابته. يوجد – في اغلب أنواع الكيوتيكل – قنوات تبدأ من طبقة خلايا البشرة Epidermal cells تخترق طبقاته وتصل إلى الحدود الداخلية لمنطقة الكيوتيكل السطحي . تلعب هذه القنوات دورا هاما في عملية ترسيب الطبقة الشمعية .

أما الكايتين فهو عبارة عن سلسلة مكونة من عدة مئات من وحدات N-acetylglucoseamine والكيتين النقي عبارة عن مادة عديمة اللون ثابتة بدرجة كبيرة .لا تذوب في الماء والأحماض المخففة والقلويات . تتأثر بصعوبة بالمذيبات العضوية .يحلل حامض الهيدروكلوريك HCl المركز جزئ الكايتين ويزيل المحلول المركز من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH بعض مجاميع الاسيتايل مكونا مادة الكيتوسان Chitosan .يكون البروتين أكثر من نصف وزن الكيوتيكل ولقد تم عزل بروتينات مختلفة من كيوتيكل مجاميع حشرية مختلفة كما يمكن استخلاص أكثر من نوع من البروتينات من الحشرة الواحدة ، معظم هذه البروتينات مرتبطة بمادة الكايتين والقليل منها غير مرتبط بأي مكون في الكيوتيكل كما يحوي الكايتين مواد عديدة الفينولات Polyphenols مسؤولة عن حدوث اللون الداكن Darkening والصلابة التي تتميز بها منطقة الكيوتيكل الخارجي Exocuticle . كما تشترك مادة Orth and para dihydrophenol في عملية تكوين ودباغة مادة Sclerotin التي تتكون من كل من البروتين والكايتين – بواسطة إنزيم Polyphenoloxidase الذي يتواجد في الحشرات بكميات كبيرة . أما مادة الكيوتيكولين Cuticulin فهي عبارة عن ليبوبروتين Lepoprotein حدث له اسمرار بواسطة الكينونات Quinones الناتجة من أكسدة الفينولات Polyphenpls . تتكون طبقة الاسمنت من بروتين دهني Lipoprotein حدث له اسمرار خفيف . الشموع Wax عبارة عن برافينات ، وهي المسؤولة بشكل أساسي عن عدم نفاذية المواد القطبية إلى الداخل . تترتب بلورات الشمع على المحاور الثلاثة في وضع عمودي على سطح الكيوتيكل . قد تختلف طبيعة الشموع اختلافا كبيرا بين أنواع الحشرات المختلفة . مثلا وجد أن الشمع الموجود في كيوتيكل الصرصر ينصهر على درجة 30 درجة مئوية بينما ينصهر شمع حشرة روتنيس *Rhotnius* على درجة 50 درجة مئوية .

مما يشير إلى وجود اختلاف كبير في قدرة مادة عضوية معينة على الذوبان في دهون هاتين الحشرتين على درجة حرارة واحدة وقد يسبب ذلك تغيرا مفاجئا في نفاذية الكيوتيكل للماء على درجة حرارة معينة .

على ضوء ما سبق سيتم تناول ما يأتي:-

ثالثاً : نفاذية المبيدات خلال كيوتكل مفصليات الأرجل

Pesticides Penetration Through Arthropods Cuticle

تعتمد عملية نفاذ المبيدات خلال كيوتكل مفصليات الأرجل على مواصفات المبيد إضافة إلى الأمور المتعلقة بموروفولوجية وفسيولوجية الحشرات ويمثل كيوتيكل مفصليات الارجل حاجزا مهما في هذا المجال ، لذلك سيتم استعراض تركيب هذا الحاجز وكما يأتي :

1- المبيدات العضوية Organic Pesticides

لقد أصبح من المعروف أن المبيدات العضوية تستطيع أن تنفذ خلال الطبقة الشمعية المغلفة لطبقة الكيوتكل السطحية وذلك راجع إلى الميل الشديد لهذه المركبات على الارتباط بالكايتين الموجود في كيوتكل مفصليات الأرجل. إلا أن نفاذ جزيئات المبيدات تتم في الأغلب عن طريق الأغشية بين العُقلية وكذلك الأغشية الموجودة بين مناطق اتصال الأعضاء والزوائد بالجسم من الخارج ، كما يزداد نفاذ المبيد في الكيوتكل الأقل سمكاً. إلا أن العامل المهم في نفاذ المبيدات هو درجة ذوبانها في الدهون حيث وجد أن المبيدات التي تذوب بالدهون بدرجة عالية تتراكم في الطبقة الشمعية ولا تنفذ إلى المواقع الحساسة التي يعمل عليها المبيد لذلك فان من الضروري البحث عن درجة الذوبان المفضلة التي تمكن المبيد من النفاذ خلال الطبقات الشمعية والاستمرار في المسير حتى الوصول إلى الموقع الحساس للمبيد في جسم الحشرة ولقد وجد أن للمذيبات العضوية دوراً مهماً في عملية نفاذ المبيدات خلال الكيوتكل ويشترط في المذيب الجيد القدرة على الاحتفاظ بالمبيد والذوبان الجزئي في الماء وذلك لاحتواء طبقة الكيوتكل الداخلية على كمية لا بأس بها من الماء.

2- المبيدات غير العضوية Non-Organic Pesticides

تشكل الطبقة الشمعية المغلفة للكيوتكل حاجزاً مهماً يعيق نفاذ المبيدات غير العضوية القابلة للذوبان في الماء لأنها تعتبر طبقة كارهة للماء ، إلا أن هناك بعض المنافذ التي تستطيع من خلالها تلك المبيدات النفاذ عبر الكيوتكل ومن أهم هذه المنافذ ما يأتي:

أ - إن الطبقة الشمعية لا تغطي جسم مفصليات الأرجل بالكامل وان هناك مناطق مكشوفة تمثل مناطق استقبال المؤثرات الكيميائية ومواقع استقبال الرطوبة.

ب- تسمح المسافات البينية الموجودة بين بلورات الطبقة الشمعية السطحية لجزيئات الماء الصغيرة بالنفاذ والذي يؤيد ذلك هو زيادة سمية المبيدات

الذائبة في الماء عند زيادة الرطوبة الجوية في المحيط الذي توجد فيه الآفة من مفصليات الأرجل.

ج- الخدوش والجروح الموجودة في جدار الجسم والناتجة عن المواد الحاملة المستخدمة مع المبيدات.

التأثير السام لمبيدات الآفات Pesticides Toxic Effect

نظراً للتنوع الكبير في مجاميع المبيدات المستخدمة حالياً فإننا نجد تنوعاً كبيراً أيضا في طريقة إحداث تلك المبيدات لتأثيرها السام على الآفات المختلفة والتي يمكن إجمالها بالنقاط الآتية :

1- القتل الفيزيائي Physical Mortality

تسببه مجموعة المبيدات القادرة على منع الآفات من الاستفادة من الأوكسجين بعملية التنفس ، أو تحدث جفافاً وتشققاً في جدار جسم الحشرات والآفات الأخرى ومن أمثلة هذه المبيدات :

أ - الزيوت المعدنية Petroleum Oilsحيث تستخدم الزيوت البترولية في مكافحة المن والحشرات القشرية والاكاروسات وتعمل على قتل هذه الآفات بمنع وصول الأوكسجين إليها.

ب- المساحيق الخادشة Abrasive Powders تستخدم في كثير من الأحيان بعض المواد الحاملة الخادشة خاصة مع مساحيق التعفير والتي تعمل على تلف الطبقة الشمعية في كيوتكل مفصليات الأرجل مما يؤدي إلى موتها وجفافها نتيجة فقدان ماء الجسم ومن هذه المواد اوكسيد الألمنيوم و Silica Aerogel.

2- التأثير على العمليات الحيوية Effect on Biological Processتحدث العديد من المبيدات تأثيرها السام في الآفات المختلفة عن طريق تثبيطها للعديد من العمليات الحيوية مما يؤدي إلى موت الكائن الحي في النهاية ومنها :

أ - التأثير على عملية التنفس Effect On Respiration Process هناك العديد من المبيدات التي تؤثر في الإنزيمات الموجودة في الدورة التنفسية بالجدار الداخلي للمايتوكوندريا ومنها إنزيم (Cytochrome oxidases) فتمنع انسيابية الإلكترونات وتكوين وحدات الطاقة الحرارية (ATP) وبذلك تموت الحشرة اختناقاً مثل الروتينون وسيانيد الهيدروجين وبعض المضادات الحيوية مثل Antimycin A.

ب- مثبطات أنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة Inhibitors of Mixed Function Oxidases تعتبر المواد المنشطة مثل Piperonyl butoxide و Sesamex والعديد من مركبات الكارباميت والفسفور العضوية من أهم مثبطات إنزيمات الأكسدةMixed Function Oxidases التي تشكل أحد المنظومات الدفاعية التي تعمل على تأييض المركبات الغريبة.

ت- مثبطات عملية تحطيم الكاربوهيدرات Inhibitors of Carbohydrate Degradation

وهي المبيدات التي تعمل عن طريق تثبيطها لعملية تحطيم الكاربوهيدرات في الجسم حيث تؤثر مادة فلورواسيتات الصوديوم (Sodium fluoroacetate) على إنزيم اكونيتيز (Aconitase) في دورة كربس Krebs Cycle.

ث- مثبطات عملية تحطيم وأكسدة مجموعة الأمين Inhibitors of Amine Group

وجد أن مبيد كلورديمفوم (Chlordimeform) يؤثر على إنزيمات أكسدة مجموعة الأمين الأحادية (Monoamine Oxidase) والثنائية (Diamine Oxidase).

ج- منع تكوين الكايتين Inhibitors of Chitin Synthesizc أو نمو الحشرة للوصول إلى الطور البالغ من قبل بعض مثبطات نمو الحشرات المصنعة مثل Dimilin و Triflumuron.

ح- منع الانقسام الخلوي وتثبيط تخليق الكلوروفيل والكاروتينات في النبات (الأدغال).

خ- تثبيط عملية التركيب أو التخليق الضوئي فضلاً عن إرباك النظام الهرموني في النبات (الأدغال).

3- سموم معدية Stomach Poison

وتعمل هذه السموم عن طريق تأثيرها في طبقة الخلايا المبطنة للأمعاء فترسب البروتين مثل مركبات الزرنيخ ، والنحاس ، والزئبق ، واوكسيد الاثيلين والفورمالديهايد وغيرها كثير. كما تشمل هذه المجموعة أيضا تأثير بعض أنواع المبيدات الميكروبية مثل البكتريا *Bacillus thuringensis* التي تفرز بعض التوكسينات السامة في القناة الهضمية للحشرات.

4- التأثير على الجهاز العصبي Pesticides Effect on Nervous System

إن تأثير اغلب مبيدات الفسفور العضوية ومبيدات الكارباميت والهيدروكاربونات المكلورة يكاد ينحصر في الجهاز العصبي للآفات ويمكن إجمال تأثيرها فيما يأتي :

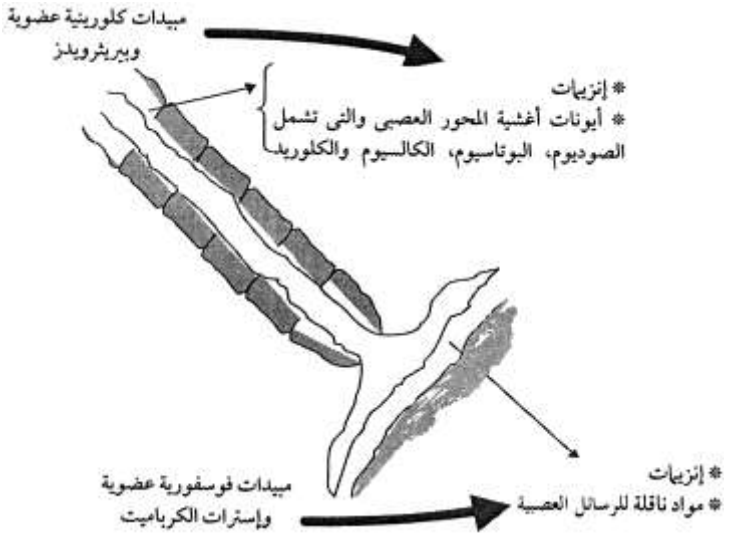
أ - تثبيط أنزيم الكولين استيريز Cholineastrase Inhibition تعد مادة اسيتيل كولين (Acetyl choline) مادة مهمة في نقل الايعازات العصبية وبعد أن تقوم بتأدية هذه المهمة في مناطق الاشتباك العصبي يتم تحليلها بواسطة أنزيم اسيتيل كولين استريز (Acetylcholinesterase) إلى كحول الكولين وخلات حيث تمتص ثانية من قبل الجسم للاستفادة منها. وتثبيط هذا الإنزيم يؤدي إلى تراكم مادة اسيتيل كولين في نهاية الأعصاب مما يؤدي إلى حدوث الشلل.

ب- التأثير على عملية تبادل الايونات Effect on Ion Exchange تؤثر العديد من المبيدات على عملية التبادل الأيوني لأملاح الصوديوم والبوتاسيوم عن طريق

نفاذها من الغلاف العصبي وتأثيرها على الـ Na – K – ATPase كالـ د.د.ت و BHC ومركبات السايكلودايين.

ت- التأثير على المستلمات الحسية في الأعصاب Effect on Nerve Receptors

تؤثر بعض المواد مثل النيكوتين على مواقع استلام الحس بالجهاز العصبي عندما تكون بتراكيز مخففة جداً وتشابه في عملها عمل الاستيل كولين (الشكل 8).



الشكل (8) المواقع المحتملة لتأثير بعض أنواع مبيدات الآفات في المحاور العصبية (عبدالخالق ، 2005)

5- منع تخثر الدم Blood Anticoagulant تعمل بعض مبيدات القوارض على منع تخثر الدم وحدوث نزيف داخلي للحيوان يؤدي إلى موته.

فضلاً عن ذلك فان المبيدات تؤثر بشكل غير مباشر وتؤدي إلى حدوث خفض في أعداد الآفات عن طريق :

1 -منع التغذية Antifeedants : حيث تعمل العديد من المركبات على منع تغذية الآفات مما يؤدي إلى موت الآفة جوعاً.

2 -إحداث العقم Sterilant : للمبيدات تأثير مباشر أو غير مباشر على الآفات في إحداث العقم وخفض القدرة التكاثرية للآفة.

الأسس المعتمدة في تقسيم مبيدات الآفات Principles of Pesticides Classification

لقد أصبحت المبيدات اليوم تضم مجموعة كبيرة جداً ومتنوعة من المركبات الكيميائية التي تنتمي لمجاميع كيميائية مختلفة فضلاً عن تنوع طريقة عملها وتأثيرها في الآفات ، لذلك فان عملية تسهيل دراسة هذه المركبات يتطلب

تقسيمها إلى مجاميع بشكل يساعد القارئ في معرفتها بصورة أفضل لذلك فان هناك العديد من الأسس التي وضعت لتقسيم المبيدات إلى مجاميع مختلفة وكما يلي :

أولاً : تقسيم المبيدات بحسب نوع الآفة التي تقوم بمكافحتها

According To The Pest Kind

وعلى هذا الأساس تقسم إلى :

مبيد العناكب	Acaricide
مبيد الطحالب	Algicide
مبيد الطيور	Avicide
مبيد البكتريا	Bactericide
مبيد الفطريات	Fungicide
مبيد الأعشاب	Herbicide
مبيد الحشرات	Insecticide
مبيد اليرقات	Larvicide
مبيد الحلم	Miticide
مبيد الرخويات	Molluscicide
مبيد الديدان الثعبانية	Nematicide
مبيد القمل	Pediculicide
مبيد الأسماك	Piscicide
مبيد الحيوانات المفترسة	Predicide
مبيد القوارض	Rodenticide
مبيد الأشجار	Silvicide
مبيد الرخويات	Slimicide
مبيد الأرضة	Termiticide

ثانياً : تقسيم المبيدات بحسب سميتها

According To The Pesticide Toxicity وتقسم إلى المجاميع الآتية :

1- مبيدات شديدة السمية Highly Toxic Pesticide

وهي مجموعة المبيدات التي تتراوح قيمة الجرعة القاتلة لنصف الكائنات المختبرة Oral LD_{50} بين صفر-50 ملغم/كغم من وزن الكائن المختبر مأخوذة عن طريق الفم.

2- مبيدات متوسطة السمية Moderately Toxic Pesticide

وتضم المبيدات التي تتراوح قيمة LD_{50} Oral لها بين 50-500 ملغم/كغم من وزن الكائن المختبر.

3- مبيدات قليلة السمية Slightly Toxic Pesticide

وهي مجموعة المبيدات التي تتراوح قيمة LD_{50} Oral لها بين 500-5000 ملغم/كغم من وزن الكائن المختبر.

أما منظمة الصحة العالمية فتقسم المبيدات بحسب درجة سميتها إلى أربعة مجاميع هي:

1- مبيدات خطرة جداً Extremely Hazardous Pesticides وتضم المبيدات التي تتراوح قيمة LD_{50} Oral للجرذان 5 ملغم/كغم أو اقل من وزن الجسم بالنسبة للمبيدات الصلبة و 20 مل أو اقل /كغم من وزن الجسم بالنسبة للمبيدات السائلة.

2- مبيدات شديدة الخطورة Highly Hazardous Pesticides وتضم المبيدات التي تتراوح قيمة LD_{50} Oral للجرذان بين 5-50 ملغم/كغم بالنسبة للمبيدات الصلبة و 20-200 مل/كغم بالنسبة للمبيدات السائلة.

3- مبيدات متوسطة الخطورة Moderately Hazardous Pesticides وتضم المبيدات التي تتراوح قيمة Oral LD50 للجرذان بين 50-500 ملغم/كغم بالنسبة للمبيدات الصلبة و 200-2000 مل/كغم بالنسبة للمبيدات السائلة.

4- مبيدات قليلة الخطورة Slightly Hazardous Pesticides وتضم المبيدات التي تزيد قيمة Oral LD50 للجرذان عن 1-5 غم/كغم بالنسبة للمبيدات الصلبة و 1-20 مل/كغم بالنسبة للمبيدات السائلة.

أما وكالة حماية البيئة الأمريكية Environmental Protection Agency (EPA) فتقسم المبيدات إلى أربعة درجات هي :

1- الدرجة الأولى (I) وتضم المبيدات التي تقل فيها قيمة LD_{50} Oral للجرذان عن 50 ملغم/كغم من وزن الجسم.

2- الدرجة الثانية (II) وتضم المبيدات التي تتراوح قيمة LD_{50} Oral لها بين 50-500 ملغم/كغم من وزن الجسم.

3- الدرجة الثالثة (III) وتضم المبيدات التي تتراوح قيمة LD_{50} Oral لها بين 500-5000 ملغم/كغم من وزن الجسم.

4- الدرجة الرابعة (IV) وتضم المبيدات التي تزيد فيها قيمة LD_{50} Oral عن 5000 ملغم/كغم من وزن الجسم.

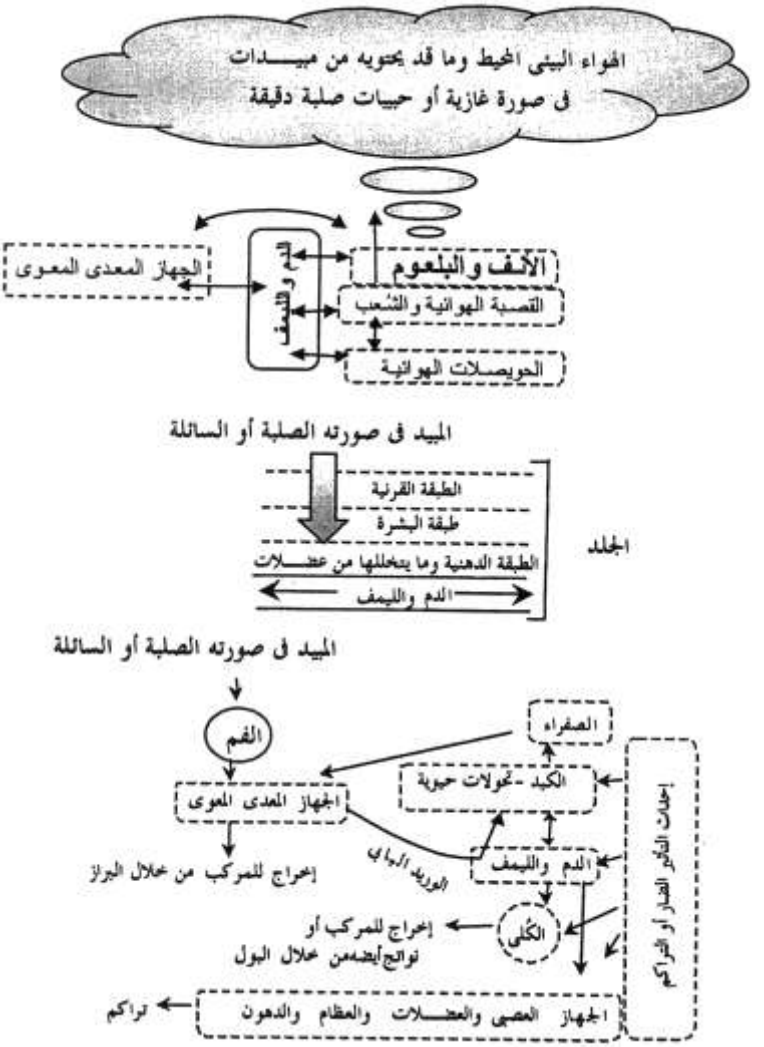
ثالثاً : تقسيم المبيدات بحسب طريقة دخولها لجسم الآفة

According To The Mode of Entry

1- سموم معدية Stomach Poisonوتضم مجموعة المبيدات التي تدخل عن طريق الفم مثل الرونيل والزكتران.

2- سموم أو مبيدات بالملامسة Contact Poison وتضم مجموعة المبيدات التي تقتل الآفات عن طريق الملامسة مثل الدورسبان والسفن.

3- سموم أو مبيدات تدخل عن طريق الجهاز التنفسي Respiratory Poison وهي مجموعة المبيدات ذات الضغط البخاري العالي وبذلك تتحول من الحالة السائلة أو الصلبة إلى غاز سام بدرجات الحرارة الاعتيادية يدخل عن طريق الفتحات التنفسية للآفة ويؤدي إلى موتها (الشكل 9).



الشكل (9) أهم طرائق التعرض وامتصاص الثدييات للمبيدات (عبدالخالق ، 2005)

رابعاً: تقسيم المبيدات حسب طريقة تأثيرها السام

According To The Mode of Action

وتقسم إلى المجاميع التالية :

1- سموم طبيعية Physical Poisonالمبيدات التي تحدث تأثيرها السام في الآفة عن طريق منع الاستفادة من الأوكسجين بعملية التنفس أو تحدث جفافاً وخدوشاً في بشرة الآفة فتموت الآفة نتيجة فقدان ماء الجسم ومثالها الزيوت البترولية والمساحيق الخادشة.

2- سموم بروتوبلازمية Protoplasmic Poisonوهي السموم أو المبيدات التي تؤثر على الطبقة الطلائية للأمعاء فترسب البروتين مثل مركبات الزرنيخ والفورمالديهايد.

3- السموم المؤثرة على العمليات الحيوية Metabolic Poison وهي المبيدات التي تؤثر على عمليات الأكسدة وإنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة والعمليات الحيوية المختلفة في الجسم والتي تؤدي بالنهاية إلى موت الآفة.

4- سموم الأعصاب Nervous Poisonوهي السموم أو المبيدات التي تؤثر على الجهاز العصبي من خلال تأثيرها في إنزيم كولين استريز (Cholinesterase) أو على عملية تبادل الايونات أو التأثير على المستلمات الحسية في الأعصاب.

5- سموم معدية Stomach Poisonوتضم السموم التي تنتجها بعض أنواع البكتريا مثل البكتريا *Bacillus thuringiensis* و *Bacillus popllae*. فضلاً عن العديد من السموم اللاعضوية مثل مركبات الزرنيخ والفلور.

خامساً : تقسيم المبيدات بحسب صورة التجهيز

According To The Type of Formulation

حيث تقسم المبيدات على هذا الأساس إلى :

1- مبيدات بشكل مساحيق.

2- مبيدات بشكل محببات.

3- مبيدات بشكل مساحيق قابلة للبلل.

4- مبيدات بشكل محاليل مركزة وتضم :

أ - مبيدات مركزة قابلة للذوبان بالماء.

ب- محاليل زيتية.

5- مبيدات بشكل مستحلبات مركزة.

6- مبيدات بشكل مواد تبخير وتضم :

أ - مواد تبخير غازية.

ب- مواد تبخير سائلة.

ت- مواد التبخير الصلبة.

7- مبيدات بشكل مستحضرات متنوعة.

سادساً : تقسيم المبيدات بحسب حدود السماح

According To The Tolerance Level

1- مبيدات معفية من حدود السماح No Tolerance Pesticides وهذه المبيدات تعتبر أمينة ولا داعي لتعيين حدود سماح لها مثل : ريانيا ، روتينون ، البايرثرم ، الكبريت وغيرها.

2- مبيدات لها حدود سماح يساوي صفراً Zero Tolerance Pesticides وهي مبيدات سامة جداً ويجب أن لا تحتوي المواد الغذائية على رواسبها إطلاقا في وقت تسويق الحاصل مثل : مركبات الزئبق ، سيانيد الكالسيوم ، سيانيد الهيدروجين وغيرها.

3- مواد لها حدود سماح معينة Specific Tolerance Pesticides وهي المبيدات التي لكل منها حدود سماح معينة على المحصول الزراعي ويعبر عنه بجزء من المليون مثل:

ديازينون 0.75 جزء بالمليون على التفاح والكمثرى.

ملاثيون 8 جزء بالمليون على ثمار الفاكهة والحبوب.

سابعاً : تقسيم المبيدات بحسب مصدرها

According To The Pesticides Origin

وتقسم إلى :

1 - المبيدات المايكروبية Microbial Pesticide : وهي مجموعة المبيدات المتكونة من البكتريا والفطريات والفايروسات.

2 - المبيدات المستخرجة من النباتات Botanical Pesticides : وتضم :

أ - السموم النباتية مثل النيكوتين ، البيرثرم ، الروتينون.

ب- الزيوت النباتية.

3 - المبيدات غير العضوية Inorganic Pesticides.

4 - المبيدات العضوية Organic Pesticides : وتضم :

أ - الزيوت المعدنية Mineral Oils.

ب- المبيدات العضوية المصنعة Synthetic Organics.

ثامناً : تقسيم المبيدات بحسب تركيبها الكيميائي

According To The Chemical Structure

وتضم :

1 -المبيدات غير العضوية Inorganic Pesticides.

2 -المبيدات العضوية الطبيعية Naturally Occurring Organics : وتضم :

أ – الزيوت.

ب- المبيدات المستخرجة من النباتات.

3 -المبيدات العضوية المصنعة Synthetic Organics : وتضم معظم مجاميع المبيدات المستخدمة في الوقت الحاضر.

تاسعاً : تقسيم المبيدات بحسب طريقة تغطيتها للسطوح المعاملة

According To The Surface Coverage

وعلى هذا الأساس تقسم المبيدات إلى مجموعتين رئيستين هما :

1- المبيدات غير الجهازية Non-Systemic Pesticides وهي مجموعة المبيدات التي عند استخدامها على المواد المعاملة رشاً أو تعفيراً تبقى معظمها فوق السطوح المعاملة وتعمل في هذه الحالة على وقاية المواد من الإصابة بالآفات أو قد ينفذ قسم منها إلى داخل المواد أو الأنسجة النباتية المعاملة وتسمى حينذاك بالمبيدات المستأصلة.

2- المبيدات الجهازية Systemic Pesticides وهي مجموعة المبيدات القادرة على النفاذ داخل أنسجة النبات والانتقال إلى مختلف الأجزاء الأخرى بكميات كافية لقتل الآفات ووقاية النموات الحديثة من الإصابات الجديدة. وتقسم هذه المجموعة من المبيدات إلى مجموعتين بحسب النسيج النباتي الذي تنتقل فيه :

أ - مبيدات جهازية لحائية Symplastic.

ب- مبيدات جهازية خشبية Apoplastic.

كما يمكن تقسيمها إلى ثلاث مجاميع بحسب تحللها وهي :

أ - المبيدات الجهازية الثابتة Stable Systemic Pesticides

وهي مجموعة المبيدات الجهازية التي تدخل الأنسجة النباتية ولا يحدث لها أي تغيير وتبقى ثابتة داخل أنسجة النبات دون تحلل.

ب- المبيدات الجهازية القابلة للتحلل Endolytic Systemic Pesticides

وفي هذا النوع من المبيدات يلاحظ أنها تكون فعالة بشكلها الأول عند دخولها النبات ثم تتحول بعد ذلك إلى مواد غير سامة من قبل النبات.

ت- المبيدات الجهازية القابلة للتنشيط Endometatoxic Systemic Pesticides

وهي المبيدات التي تدخل النبات ثم تتحول إلى مركبات أكثر سمية للآفة داخل النسيج النباتي بفعل الإنزيمات.

كما تقسم المبيدات الجهازية إلى مجموعتين رئيسيتين بحسب نوع الكائن :

أ - المبيدات الجهازية النباتية Plant Systemic Pesticides وتضم المبيدات الجهازية التي تمتص بواسطة النبات عند رشها على الأوراق أو عند معاملة البذور أو من التربة عن طريق الجذور ثم تنتقل إلى أجزاء النبات المختلفة بكميات فعالة للقضاء على الآفات.

ب- المبيدات الجهازية الحيوانية Animal Systemic Pesticides وهي المبيدات الجهازية التي استخدمت على الحيوانات لقدرتها على النفاذ خلال جلد الحيوان لتنتقل بعد ذلك خلال أنسجة الجسم بكميات كافية لإبادة بعض الطفيليات الداخلية والخارجية على حيوانات المزرعة.

مميزات المبيدات الجهازية Advantages of Systemic Pesticide

إن للمبيدات الجهازية العديد من المميزات الجيدة التي شجعت الكثير على استخدامها في مكافحة الآفات ومن أهم هذه المميزات :

1 -عدم الحاجة إلى تغطية النباتات المعاملة بالمبيد تغطية كاملة وذلك لانتقال المبيد إلى الأجزاء غير المعاملة. هذه الخاصية تقلل من الكمية المستخدمة من المبيد الجهازي مقارنة بالمبيدات غير الجهازية.

2 -المبيدات الجهازية تستخدم في الغالب إما مع مياه الري أو معاملة البذور. كما أن استخدامها رشاً لا يتطلب التغطية الكاملة لقابليتها على الانتقال داخل النبات مما يقلل من الكلفة الاقتصادية لعملية المكافحة.

3 -تأثير المبيدات الجهازية على الأعداء الحيوية يكون قليلاً في الغالب وبصورة غير مباشرة حيث توجد المادة السامة في عصارة النبات ولا تتعرض لها الأعداء الحيوية. إلا أن هناك بعض العوامل التي تقلل من انتشار وشيوع هذه المجموعة من المبيدات وهي :

أ - أسعارها مرتفعة مقارنة ببقية المبيدات.

ب - إن معظم المبيدات الجهازية لها القابلية على الانتقال إلى الأعلى في حين لا تنتقل من الأعلى للأسفل وبذلك تنخفض كفاءة هذه المجموعة في مكافحة الآفات التي تصيب الجذور.

ت - بعض المبيدات الجهازية تتحول داخل النبات إلى مركبات أكثر سمية وبذلك يمكن أن تساهم في تلوث الفواكه والخضراوات وبذلك لا ينصح باستخدامها في أوقات نضج المحصول.

الفصل الثالث

الانتخابية والتخصص في مبيدات الآفات الحيوانية

Selectivity And Specifity In Animal Pesticides

مقدمة Introduction

إن الاستخدام الواسع واللاعقلاني لمبيدات الآفات غير المتخصصة ، خاصة في السنوات الأولى التي أعقبت اكتشاف وظهور مبيدات الآفات العضوية المصنعة وما أعقب ذلك من كوارث بيئية تختلف بدخول هذه المبيدات في السلسلة الغذائية للكائنات الحية وتراكمها في عناصر البيئة الأساسية ، الماء والتربة والهواء والنبات دفعت العاملين في مجال البيئة والصحة العامة إلى رفع أصواتهم عالياً من أجل إيقاف هذه الكارثة المتمثلة باستخدام المبيدات غير المتخصصة وبدأ المشرعون في مجال البيئة بوضع الشروط والقوانين الصارمة من أجل الحد من هذه الظاهرة وإزاء هذه الضغوط بدأت الشركات المنتجة للمبيدات بمحاولة إيجاد مركبات جديدة متخصصة لمجموعة معينة من الآفات تمتاز بفاعليتها ضد الآفات المستهدفة وسرعة تحللها في البيئة وبدأت مع هذه المرحلة تتبلور العديد من المفاهيم في مجال الانتخابية والتخصص والعوامل التي تحكم إنتاج مثل هذه المبيدات خاصة الاعتبارات الاقتصادية والبيئية ، كما بدأت تتبلور في هذه المرحلة أيضاً مفاهيم عامل الأمان والحدود المسموح بوجودها من مبيدات الآفات في الخضراوات والفواكه وغيرها من المنتجات الغذائية ، لذلك ولأهمية هذا الموضوع سنحاول في هذا الفصل التطرق إلى أهم المفاهيم والآليات التي تؤثر في انتخابية وتخصص مبيدات الآفات.

الأسس العامة في انتخابية مبيدات الآفات

General Principles In Pesticides Selectivity

إن فهم موضوع الانتخابية والآليات التي تحكم عمليات الانتخابية في مبيدات الآفات يمكن أن يتحقق من خلال المحاور التالية :

المحور الأول : الانتخابية مفهومها وأنواعها **Selectivity، Definition And Kinds** **الانتخابية أو الاختيارية Selectivity** يقصد بالفعل الانتخابي للمبيدات قدرتها في قتل مجموعة معينة من الآفات (حشرات ، فطريات ، أدغال ، نيماتودا ...الخ) من دون التأثير على الكائنات الأخرى. وعليه فان إيجاد مركب ذو تخصص عالي لقتل كائن معين دون الضرر بالكائنات الأخرى المحيطة به مع التمتع في نفس الوقت بتوافر درجة ثبات محددة بالبيئة تكفي لإعطاء الفرصة لتحقيق الهدف من استخدام هذه الوسيلة ودون تلويث مكونات النظام البيئي تعتبر مسألة مهمة للعاملين في مجال مكافحة الآفات.

التخصص Specifity

أما تخصص المبيد أو المادة السامة فيقصد به قدرة المبيد في التأثير على مجموعة معينة من الحشرات ، مثلاً حشرات ذات الجناحين بينما يكون غير مؤثر في حشرات رتبة غمدية الأجنحة أو تأثير مبيد فطري في الفطريات البيضية وعدم تأثيره في الفطريات البازيدية وهكذا الحال بالنسبة لمبيدات الأدغال التي تكون لها القدرة في القضاء على دغل الشوفان البري في حقول الحنطة والشعير وهكذا.

أنواع الانتخابية Kinds of Selectivity

هناك ثلاثة أنواع من الانتخابية هي :

أولاً : الانتخابية السلوكية Behavourstic Selectivity وهي انتخابية ناتجة عن مقدرة الآفة على تجنب التعرض للمبيد نتيجة سلوكية معينة مثال ذلك :

1 - في إحدى الدراسات وجد أن من الخوخ الأخضر يتغذى على نبات التبغ نوع *Nicotiana tabaccum* دون أن يموت أو يتأثر بالنيكوتين وذلك لان باستطاعته تحديد المكان أو الجزء النباتي الذي لا يحتوي على النيكوتين كأنسجة اللحاء بينما عند تغذيته على النوع *N. gossei* أو أنواع أخرى فانه سرعان ما يموت وذلك لان المكان الذي اعتاد التغذية عليه يحوي قلويات سامة ، كذلك وجد أن التبغ من نوع *N. gossei* يطلق رواشح ومنها النيكوتين من شعيرات على الأوراق يمكن أن تؤثر على حشرات المن أثناء التغذية على أوراقه.

2 - بعض سلالات البعوض المقاومة للمبيد (DDT) تتجنب الجدران المعاملة بالمبيد وبذلك لا تتأثر به.

3 - بعض الحشرات القشرية المقاومة لغاز كبريتيد الهيدروجين H_2S تقفل فتحاتها التنفسية عند وجود الغاز فلا تتأثر به.

4 - تجنب القوارض للطعوم السامة بعد موت أحد أفرادها نتيجة التغذية على الطعم السام وعدم الاقتراب منه ثانية.

ثانياً : الانتخابية البيئية Ecological Selectivity إن الانتخابية البيئية بشكل عام تمثل الفرق بين السمية والخطر أي أن السمية الذاتية أو الأصلية للمركب لا تمثل خطر على الكائنات الحية غير المستهدفة إذا كان تعرضها للمركب يمكن تجنبه أو تقليله إلى الحد الأدنى. إذا الانتخابية البيئية هي محاولة استخدام المبيد بطريقة تجعله يقضي على الآفة المستهدفة بالمكافحة من دون إلحاق ضرر بالكائنات الأخرى ويمكن تحقيق ذلك من خلال ما يلي :

1 - استخدام المبيد في بيئة غير بيئة العدو الحيوي ، مثال ذلك استخدم مبيد بريمور (Pirimor) الجهازي لمكافحة مَن المشمش حيث يضاف إلى التربة ويمتص من قبل الشجرة فتصبح العصارة سامة للمَن من دون التأثير على الأعداء الحيوية للمَن.

2 -ارتداء الملابس الواقية مع مراعاة الاحتياطات اللازمة خلال عملية التعامل مع المبيدات في المصانع والمخازن والحقول.

3 -توظيف المعلومات المتوفرة عن بيئية وحياتية الآفة بما يضمن تقديم المبيد بطريقة لا تسبب ضرر على الكائنات غير المستهدفة.

4 -استخدام المواد الجاذبة والطاردة.

5 -تقليل عدد مرات الرش والتركيز.

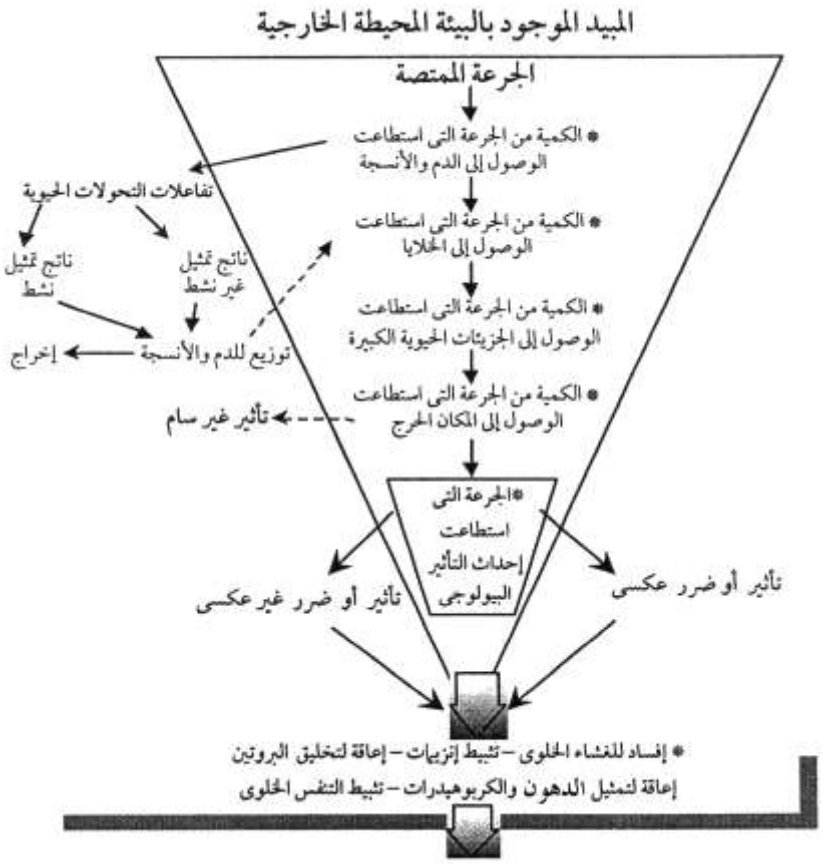
6 -تحديد الحد الاقتصادي الحرج يساعد في خفض عدد مرات الرش.

7 -استخدام المبيدات بشكل طعوم او كبسولات أو استخدام المبيدات الجهازية.

8 -استخدام المبيدات سريعة التدهور.

9 -استخدام مثيلات هرمون الشباب والانسلاخ المتخصصة للعمل على الكائنات التي تحوي كيوتكل في تركيبها.كذلك استخدام مثبطات تصنيع الكايتين.

ثالثاً : الانتخابية الفسيولوجية Physiological Selectivity وهي انتخابية ناتجة عن مجمل العمليات والأحداث الكثيرة التي يمكن أن تؤثر في المبيد من لحظة تماسه مع الكائن الحي ولحين موت الكائن أو خلاصه من الموت. هذه الأحداث يمكن ملاحظتها في الشكل (10).



تغييرات على هيئة استجابات سلوكية وفسيولوجية

الشكل (10) العوامل المؤثرة في مدى انخفاض الجرعة التي تم تناولها وبين الجرعة من المركب الأصلي أو ناتج أيضه التي استطاعت الوصول إلى موقع التأثير (عبدالخالق ، 2005)

حيث يمكن من الشكل (10) ملاحظة أن المرحلة الأولى تتمثل باختراق المبيد للكيوتكل أو أي حاجز خارجي (القناة الهضمية ، الرئة) بعد ذلك يصل المبيد إلى الدورة الدموية العامة للكائن الحي وهناك قد يرتبط مع بعض مكونات الدم ارتباطاً عكسياً أو أن قسم من المركب قد يرتبط عكسياً أيضا مع بعض الأنسجة غير الفعالة والقسم الآخر من المركب يتم تحليله (تأيضه) وذلك بتحويله إلى مركبات اقل سمية Detoxication أو مركبات أكثر سمية Activation. إن نواتج الايض تدخل مرة ثانية إلى الدورة الدموية مع المركب الأصلي وان المركب الأكثر سمية يذهب إلى موقع التأثير ويحدث الموت ، ويكون ارتباط المبيد في هذه الحالة غير عكسي ، أما المواد غير السامة والمركب الأصلي فيمكن أيضا أن يطرح للخارج مع الفضلات ، إن انخفاض مستوى المبيد في الدم نتيجة الارتباط يسرع من عملية نفاذ المبيد من الخارج.

المحور الثاني : الأهداف المهمة التي تهاجمها المبيدات

Important Targets Attacking By Pesticides

هناك العديد من الأهداف التي تهاجمها المبيدات في الآفات الحيوانية المختلفة وان تباين حساسية هذه الأهداف في الكائنات الحية المختلفة تشكل عامل انتخاب مهم للمبيدات ، لذلك سيتم في هذا المحور تناول أهم هذه الأهداف وكما يلي:

أولا : الجهاز العصبي Nervous system :

يعتبر الجهاز العصبي من الأهداف الهامة لكثير من مجموعات مبيدات الآفات الحيوانية حيث تؤثر مجموعات مبيدات الفوسفور العضوية والكارباميت عن طريق تثبيط إنزيم Acetylcholinesterase ، في حين يؤدي النيكوتين والقلويدات الأخرى الشبيهة به إلى فعل تشابهي لمادة Acetylcholine ، أما مجموعات مبيدات الكلور العضوية والبيرثرينات الطبيعية والمصنعة فتحدث تأثيرها عن طريق إتلاف الغشاء المغلف للمحور العصبي ، كما انه لا يمكن إصلاح تلف الجهاز العصبي Irreversible damage في الكائنات الحية الفقارية Vertebrate واللافقارية Invertebrate كذلك فان المبيدات السامة التي تهاجم أي هدف غير الجهاز العصبي غالبا ما يرتد تأثيرها النهائي على الجهاز العصبي . من أمثلة ذلك سموم القلب مثل الاتروبين Atropine والسموم التي تثبط قدرة الدم على حمل الأوكسجين فتمنع وصول كميات كافية من الأوكسجين إلى المخ مما يؤدي إلى تلفه .

تتكون الخلية العصبية Nerve cell (Neuron) - وهي الوحدة الأساسية في الجهاز العصبي – من جسم الخلية Cell body (Soma) الذي يحتوي على النواة . يخرج من جسم الخلية تفرعات شجيرية Dendrites حيث يستطيل احد هذه التفرعات ليكون المحور العصبي Axon . تحمل التفرعات الشجيرية النبضات أو الإشارات العصبية إلى جسم الخلية ، أما المحور العصبي فهو الذي يقوم بنقل النبضات أو الإشارات العصبية الخارجة من جسم الخلية إلى الخلايا العصبية الأخرى أو إلى المستقبلات العصبية .

يتكون الجهاز العصبي من جهاز عصبي مركزي Central nervous system (CNS) يمثله المخ والحبل الشوكي في الفقاريات في حين يمثله في الحشرات العقد العصبية Ganglions – وجهاز عصبي طرفي (سطحي) Peripheral nervous system يمثله أعصاب تنقل المعلومات من الأعضاء المختلفة إلى الجهاز العصبي المركزي ، ومن الجهاز العصبي المركزي إلى الغدد والأعضاء والعضلات . تسمى الخلايا العصبية التي تنقل الإشارات العصبية من أعضاء الحس الخارجية إلى الداخل Sensory or Afferent neurons وتوجد في أعضاء الحس المختلفة. وتسمى الخلايا العصبية التي تنقل الإشارات العصبية إلى الخارج Motor or Efferent neurons . يوجد هذا النوع من الخلايا في الجهاز

العصبي المركزي . كما يوجد في الجهاز العصبي المركزي – أيضا – خلايا عصبية تربط بين النوعين السابقين من الخلايا تسمى Interneurons .

1-الجهاز العصبي في الفقاريات **The nervous system in vertebrate**

يشمل جهاز عصبي مركزي وجهاز عصبي سطحي :

أ - **الجهاز العصبي المركزي Central nervous system (CNS)** يتكون من الحبل الشوكي Spinal cord والمخ Brain .

ب - **الجهاز العصبي السطحي Peripheral nervous system** يتكون من الجهاز العصبي الحشوي والجهاز العصبي اللاإرادي .

I- الجهاز العصي الحشوي Somatic nervous system ينقسم إلى جزئين رئيسيين:

الأعصاب الحسية الجسمية (Sensory somatic nervous(Afferent تنقل الإشارات العصبية من أعضاء الحس الخارجية مثل العين والأذن والمستقبلات الخارجية External receptors أو من الأمعاء أو من المستقبلات الداخلية Internal receptors إلى الجهاز العصبي المركزي .

الأعصاب الحركية الجسمية Motor somatic nerves (Efferent) تنقل النبضات العصبية من الخلايا العصبية الحركية Motor neuron الموجودة في الجهاز العصبي المركزي (CNS) فتقوم بنقل الإشارة العصبية الكهربائية إلى جزء يسمى الصفيحة النهائية الحركية Motor end plate بالقرب من العضلة ويفصله عنها فراغ يسمى الاشتباك العصبي العضلي Neuro muscular junction يفرز فيه هرمون يسمى الاسيتايل كولين Acetylcholine الذي ينتشر في الفراغ ويعمل كوسيط لتتمكن الإشارة العصبية الكهربائية من عبور الفراغ فتنقبض هذه العضلة على الرغم من عدم وجود أي اتصال مباشر بين المحور العصبي والعضلة . ويسمى الجهاز في هذه الحالة Cholinergic.

1- **الجهاز العصبي اللاإرادي** Autonomic nervous system

ينقل الإشارات العصبية إلى الغدد والعضلات اللاإرادية . وخلاياه من النوع (Efferent) يتكون من كل من الجهاز العصبي السمبثاوي Sympathetic والجهاز العصبي الباراسمبثاوي Parasympathetic وكلاهما يضاد عمل الآخر . بمعنى أن العضلة التي تحرك حدقة العين مثلا يغذيها عصب سمبثاوي وعصب آخر باراسمبثاوي فإذا أثار الأول العضلة فانها تضيق وإذا أثارها الثاني فإنها تتسع أي أنهما متضادان في عملهما . يحتوي كل من الجهاز العصبي السمبثاوي والباراسمبثاوي على فراغين عصبيين Synaptic gaps يواجهان الإشارة العصبية عند خروجها من الجهاز العصبي المركزي إلى العضو الذي يتأثر بها . يقطع الفراغ الأول المحور العصبي الخارج من الجهاز العصبي المركزي إلى جزئين هما Presynaptic و Postsynaptic في حين يجاور موقع الفراغ الثاني العضو

الذي يستجيب للإشارة العصبية . يحتوي الفراغ الأول في حالة الجهاز العصبي السمبثاوي على مادة الاسيتايل كولين كوسيط كيميائي لنقل الإشارة العصبية . اما الفراغ الثاني فيحتوي على مادة الادرينالين Adrenaline . في حالة الجهاز العصبي الباراسمبثاوي ينتشر في كلا الفراغين مادة الاسيتايل كولين .

2- الجهاز العصبي في الحشرات The nervous system in insects: الجهاز العصبي في الحشرات بسيط التركيب مقارنة بنظيره في الفقاريات ، إلا انه في بعض الحالات يتواجد فيه أجزاء عالية التخصص ويمتد في الجهة البطنية من الجسم . يتكون عادة من عقد عصبية Ganglions توجد في حلقات الجسم . تحمل كل حلقة عقدتان عصبيتان تتصلان عن طريق حبل عصبي بطني Ventral nerve cord – عبارة عن حزم عصبية مزدوجة . لا يوجد خلايا عصبية بين العقد العصبية وبعضها . يوجد عادة عقدتان في الرأس وثلاثة في منطقة الصدر وخمسة في منطقة البطن .والعقد العصبية ليست مستقلة عن بعضها البعض ، لكن يوجد بينها شئ من التداخل او الاندماج . فقد تندمج عقد الصدر معا في عقدة واحدة كما في رتبة ثنائية الأجنحة Diptera وقد تندمج جميع عقد الجسم في عقدة واحدة كما في رتبة نصفية الأجنحة Hemiptera . ويخرج من العقدة العصبية الأعصاب الحسية والحركية وكذلك الأعصاب اللاإرادية . كما انه لا توجد فراغات عصبية Synapses بين الجهاز العصبي المركزي في العقد العصبية والأعصاب السطحية ، ويقتصر وجود هذه الفراغات في المناطق المتواجد فيها العضلات والغدد والأعضاء . الأعصاب الطرفية غير مغلفة بغشاء من مادة الميلين Myelin – ويعتبر هذا في الواقع – من العوامل الهامة التي لها علاقة باختيارية مبيدات الحشرات ، حيث يؤدي ذلك إلى سهولة نفاذ كثير من المبيدات إلى الجهاز العصبي للحشرات مقارنة بالجهاز العصبي للثدييات التي تكون خلاياه العصبية الطرفية مغطاة بهذا الغشاء . وفيما يلي الاختلافات بين الجهاز العصبي في كل من الثدييات والحشرات:

الثدييات Mammals	الحشرات Insects
- يقع في الناحيه الظهريه	- يقع في الناحيه البطنيه
- المخ موجود	- المخ عبارة عن عقد عصبية حلقية في منطقة الرأس.
- تغلف الاعصاب الطرفيه بمادة الميلين Myelin	- الالياف العصبيه غير مغلفه بمادة الميلين.
- توجد عقد عصبيه طرفيه لا إراديه .	- لا توجد عقد عصبيه طرفيه لا إراديه.
- الصفيحه النهائيه الحركيه – Motor end plate نموذجية التركيب.	- توجد اتصالات متعددة .
- يعتمد الانتقال في الجهاز العصبي المركزي والأعصاب الطرفية على مادة الاسيتايل كولين	- يعتمد الجهاز العصبي المركزي فقط على مادة الاسيتايل كولين .
- تعتمد نقاط الاتصال العصبيه العضليه على Neuromuscular junctions الاسيتايل كولين.	- تعتمد نقاط الاتصال العصبيه العضليه على الجلوتامين اذا كانت مؤدية للإثارة وعلى نظام GABA إذا كانت مثبطة.
- يوجد إنزيم كولين استيريز كادب .	- لا يوجد إنزيم كولين استيريز كادب.
- يوجد انزيم اسيتايل كولين استيريز في كل من الجهاز العصبي المركزي والأعصاب	- يوجد إنزيم الاسيتايل كولين استيريز في الجهاز العصبي المركزي فقط.

والعضلات وخلايا الدم الحمراء.	

طرق التوصيل العصبي Nerve conduction

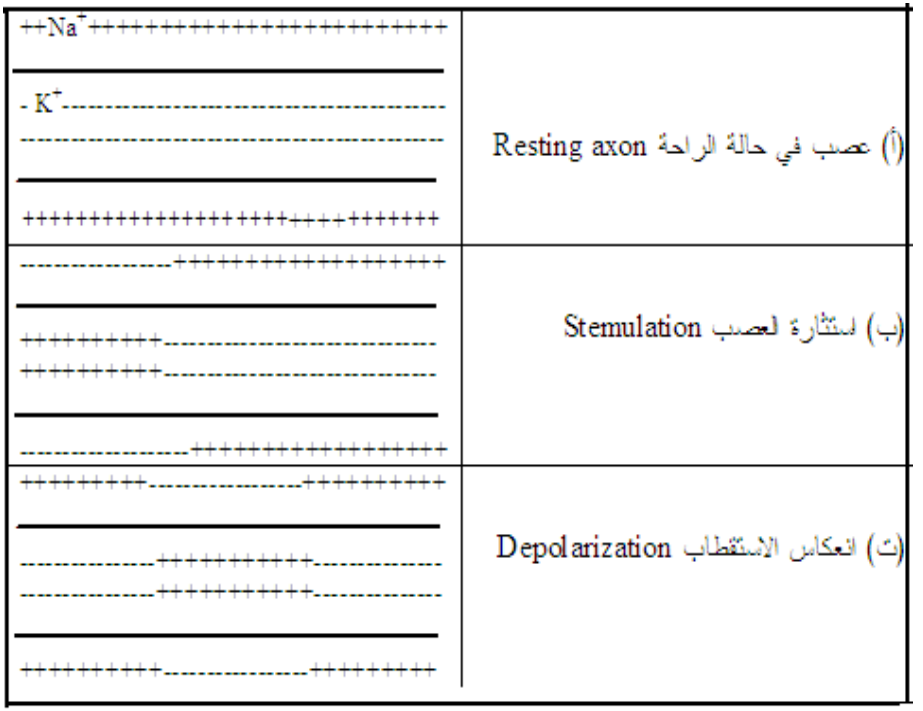
يتم بطريقتين مختلفتين ، تختلفان باختلاف المكان الذي تسري فيه الإشارات العصبية . تنقل الإشارات العصبية بطريقة كهربائية Electric transmission على طول المحور العصبي حتى نقطة الالتقاء مع خلية عصبية أخرى أو مع العضلات أو مع الغدد . في حين يكون النقل كيميائيا Chemical transmission في مراكز الفراغات العصبية Synapses عن طريق نواقل كيميائية . تعتبر مواد الاسيتايل كولين (Ach) Acetylcholine والنور ادرينالين Noradrenalineمن النواقل الكيميائية الأساسية المسؤولة عن النقل العصبي داخل هذه الفراغات .

انتقال الإشارات العصبية خلال المحور العصبي Axonic transmission:

من المعروف أن الغشاء العصبي ذو طبيعة دهنية يتكون من ليبوبروتين Lepoprotein . تتركز السوائل على جانبي الغشاء (داخل العصب والسوائل المحيطة بالحبل العصبي من الخارج) حيث تعطي تركيز اوزموزي متساوي (كما في المخطط الآتي) . إن فرق الجهد داخل المحور العصبي في حالة الراحة Resting axon أكثر سالبية من أي نقطة خارجه ويقدر بحوالي 70 ملي فولت – يطلق عليه جهد السكون Resting potentional وسبب ذلك يرجع إلى أن تركيز ايونات الصوديوم (Na^+) داخل المحور اقل كثيرا من تركيزها خارجه ، في حين أن تركيز ايونات البوتاسيوم (K^+) – داخل المحور يكون موجبا مقارنة بخارجه . تتأثر حركة كل من ايونات الصوديوم والبوتاسيوم بالكثير من الايونات غير القابلة للانتشار في المحور مثل ايونات الكلوريد التي تتواجد بتركيز مرتفع خارج المحور ، يتحكم في هذه الحركة الأيونية اتزان دونان Donnan equilibrium . نتيجة لذلك يصبح الجزء الداخلي ذو شحنة سالبة مقارنة بالجزء الخارجي ، وسبب ذلك أن الغشاء العصبي غير منفذ للايونات في حالة الراحة ، وعندما تحدث إثارة للعصب تتغير نفاذية جزء من الغشاء وبالتالي تتبادل الشحنات على جانبي هذا الجزء فتنفذ ايونات الصوديوم من الخارج إلى الداخل وايونات البوتاسيوم من الداخل إلى الخارج . يترتب على ذلك انعكاس الاستقطاب في منطقة الإثارة . يتحرك بعد ذلك هذا الانعكاس في عملية الاستقطاب من منطقة إلى أخرى على طول المحور حتى تنتقل النبضة العصبية . يسمى استمرار الانعكاس في الاستقطاب على طول المحور العصبي " مضخة الصوديوم Sodium pump " والتي يلزم لحدوثها إخراج ايونات الصوديوم إلى الخارج ثانية واستمرار جعل تركيزها منخفضا داخل العصب . يتحكم في هذه العملية إنزيم يسمى -Na^+/K^+ transporting ATP-ase عن طريق استخدام الطاقة الناتجة من تحلل مركب ATP

واستخدامها في نقل كل من ايونات الصوديوم والبوتاسيوم على جانبي الغشاء العصبي .

وعليه فان مرور الإشارة العصبية على طول المحور العصبي ما هو إلا ظاهرة كهربائية تتولد ذاتيا وتحتاج إلى وجود غشاء مستقطب Polarized membrane على سطح العصب بالإضافة إلى وجود منبه Stimulus يعمل على انعكاس الشحنات في الغشاء عند نقطة البداية . لذا ترجع بداية حدوث التوصيل العصبي على المحور أساسا إلى وجود تيار كهربائي موضعي صغير يسبب موجة من انعكاس الشحنات ويستمر على طول المحور العصبي . وبالتالي فان الطاقة اللازمة للتوصيل العصبي هي نفسها اللازمة لحفظ الغشاء في حالة استقطاب . هناك اعتقاد بان التغير في نفاذية الغشاء العصبي وحدوث تحرك للايونات خارج وداخل الغشاء يكون نتيجة لانطلاق مادة الاسيتايل كولين (ACH) مما يؤدي إلى حدوث انعكاس للشحنات على جانبي الغشاء فتحدث النبضة العصبية . وعند تحلل هذه المادة يعود الغشاء إلى حالته الأولى . هناك رأي آخر يقول أن مادة الاسيتايل كولين والإنزيمات المسؤولة عن تخليقها وتحليلها توجد في العصب ، لذا يكون التغير الذي يحدث في نفاذية الغشاء بالإضافة إلى انعكاس الشحنات نتيجة تفاعل مادة الاسيتايل كولين مع البروتين المستقبل Protein receptor فتتغير نفاذية الغشاء ، يتبعها تحرك الايونات داخل وخارج الغشاء فيحدث انعكاس للشحنات . عند تحلل مادة الاسيتايل كولين بواسطة إنزيم الاسيتايل كولين استيريز Acetylcholinesterase (AchE) يعود الغشاء إلى حالته الأولى.

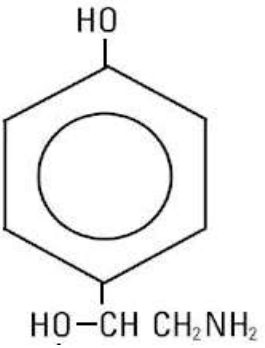


رسم تخطيطي يوضح كيفية انتقال النبضات العصبية على طول المحور العصبي.

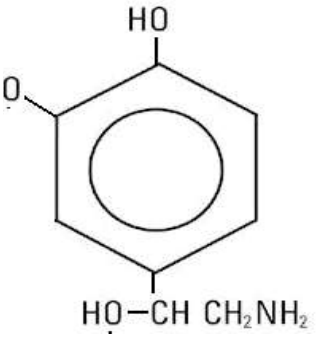
انتقال الإشارات العصبية خلال الفراغات العصبية Synaptic transmission :

تنتقل الإشارات العصبية خلال الفراغات العصبية Synapses ومناطق الاتصال العضلي العصبي عن طريق النواقل الكيميائية . من أهمها مادة الاسيتايل كولين التي تتواجد في الجهاز العصبي لكل من الفقاريات واللافقاريات ومادة النورادرينالين Noradrenaline التي تتواجد فقط الجهاز العصبي السمبثاوي في الفقاريات . لم يعرف بعد الدور الذي تلعبه مادة النورادرينالين في الحشرات ، بالرغم من فصلها من أنواع حشرية عديدة ، كما تم تشخيص مواد أخرى تتواجد في الجهاز العصبي للافقاريات ولا تتواجد في الفقاريات – مثل مادة الجلوتامين Glutamine التي تعمل كمادة ناقلة عند إثارة الأعصاب الحركية في الحشرات في حين تتواجد مادة حامض جاما امينوبيوتيريك

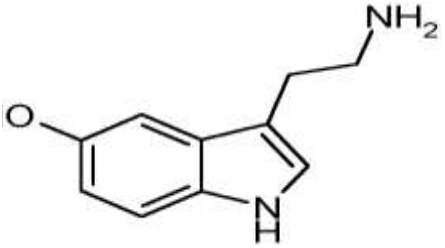
Gamma- aminobutyric acid (GABA) فيها في حالة تثبيطها كما تم اكتشاف الدور الهام الذي تلعبه كل من مادتي Octopamine و Serotonine في اللافقاريات – فعند حقن سرطان البحر Lobsters بمادة Octopamine تتجمد في شكل واحد معين ، في حين يحدث لها نفس الأعراض عند حقنها بمادة Serotonine - لكن يختلف شكل تجمدها ، وفيما يلي التركيب الكيميائي لأهم النواقل العصبية المعروفة.



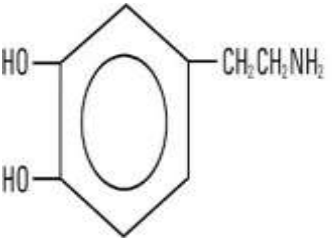
Octopamine



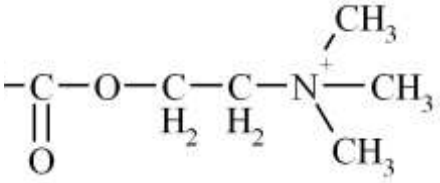
Noradrenalinetyl



Serotonin



Dopamine



Acetylcholine

$H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$

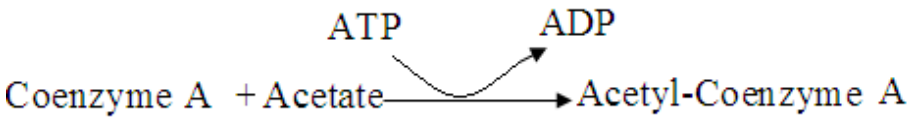
Gamma-aminobutyric acid

الفعل الكيميائي الحيوي لمادة الاسيتيل كولين

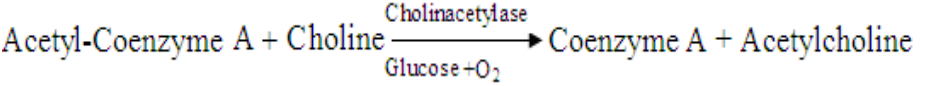
: Biochemical action of acetylcholine (Ach)

تتكون وتخزن مادة الاسيتيل كولين في ميتوكوندريا الخلايا ثم تنتقل إلى الأوعية الموزعة على طول المحور العصبي وفي نهايات الأعصاب . تتواجد في كل من الجهاز العصبي المركزي والجهاز العصبي السطحي للفقاريات في حين تتواجد فقط في الجهاز العصبي المركزي للافقاريات . يتم تكوين مادة الاسيتيل كولين على مرحلتين كما يلي :

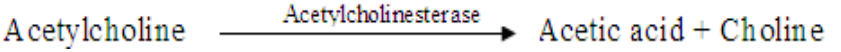
المرحلة الأولى :تكوين مادة A Acetyl-Coenzyme بتفاعل كل من مساعد الإنزيم A والخلات في وجود الطاقة .



المرحلة الثانية: تكوين مادة الاسيتايل كولين Acetylcholine بواسطة إنزيم Colinacetylase في وجود الكلوكوز والأوكسجين .



يتم تنبيه بدء فعل مادة الاسيتايل كولين بمرور الإشارة العصبية في الفراغات العصبية ثم تتحلل بعد ذلك بفعل إنزيم الاسيتايل كولين استيريز (AchE) إلى حامض الخليك وقاعدة الكولين .



عند بدء التحلل ترتبط مادة الاسيتايل كولين مع إنزيم الاسيتايل كولين استيريز في موقعين ، الموقع الاستراتي Esteratic site الذي يتكون من الحامض الاميني سيرين Serine مرتبطا ببروتين الإنزيم ، والموقع الانيوني Anionic site الذي قد يتواجد فيه على الأرجح حامض الجلوتاميك Glutamic acid . ترتبط الاسيتايل كولين (مادة تفاعل الإنزيم) مع سطح الإنزيم نتيجة تجاذب مجموعة الكاربونيل Carbonyl group المحتوية على شحنة موجبة صغيرة Slight positive charge مع مجموعة الهيدروكسيل الموجودة في الحامض الاميني سيرين ، فتحدث عملية استلة Acetylation للإنزيم مع انفصال مادة الكولين من على سطح الإنزيم . تتحلل بعد ذلك رابطة الاستر Esteratic bond سريعا بسبب ضعفها بمساعدة الحامض الاميني هستيدين Histidine الموجود بالقرب من قاعدة سطح الإنزيم ، وبالتالي يصبح سطح الإنزيم حرا ومستعدا لاستقبال جزئ آخر من جزيئات مادة الاسيتايل كولين . وجد أن جزئ واحد من جزيئات الإنزيم يحلل 300000 جزئ من مادة الاسيتايل كولين خلال دقيقة واحدة على درجة حرارة 37 درجة مئوية .

تنقسم الإنزيمات المحللة لاسترات الكولين إلى :

1 - **انزيم الكوسين استيريز الحقيقي True cholinesterase :** يوجد بكميات كبيرة في الجهاز العصبي البصري لكل من الفقاريات واللافقاريات وفي كرات الدم الحمراء . يحدث أقصى نشاط له – على استر خلات الكولين Acetylcholine الذي يتراوح الوزن الجزيئي له بين 10000-260000 . ينقسم هذا الإنزيم الى جزئين هما السلسلة الفا α- chain والسلسلة بيتا – β chain . تحتوي السلسلة الفا على المجموعة الفعالة في الإنزيم في حين أن وظيفة السلسلة بيتا غير معروفة على وجه الدقة . هناك رأي يرجح أن كلا

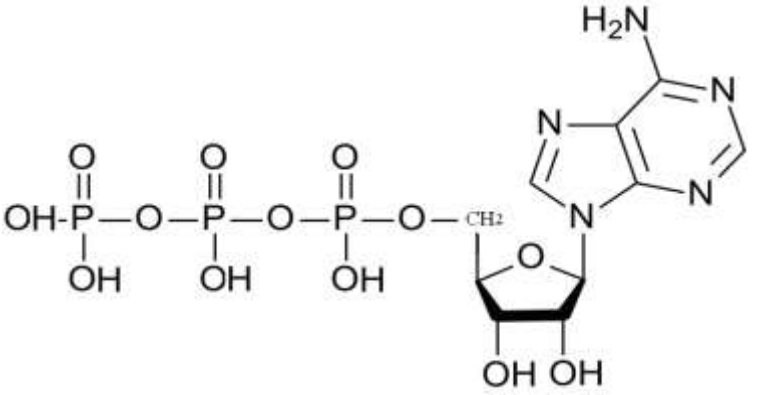
من القسمين α+ β يكونان الجانب الفعال من الإنزيم . من صفات هذا الإنزيم أيضا انه إذا حدثت أي زيادة في تركيز مادة التفاعل Substrate عن حد معين فإنها تؤدي إلى تثبيطه .

2 - إنزيم الكولين استيريز الكاذب Pseudo cholinesterase : يوجد في مصل الثدييات والحشرات ويسمى بأسماء عديدة منها Serum –chE يتكون في كبد الحيوانات . يحدث أقصى نشاط له – على أسترات الكولين كما انه يختلف عن الإنزيم الحقيقي في أن زيادة تركيز مادة التفاعل Substrate – لا تثبطه . تزداد أيضا قدرته على تحليل الاستر كلما زاد طول السلسلة الكاربونية المكونة لاستر الكولين حيث يكون أكثر نشاطا على مادة بيوترات الكولين Butyrate choline.

ثانيا : نظام الطاقة الخلوية Cellular energetic system : يحتاج جسم الكائن الحي إلى طاقة ، يتم الحصول عليها من مصدرين أساسيين ، عن طريق الحرق المنظم لبعض المركبات مثل الكلوكوز ،يعمل هذا النوع على حفظ درجة حرارة الجسم ثابتة وعن طريق بعض المركبات الغنية بالطاقة مثل مركب adenosine triphosphate (ATP) حيث يتحلل مائيا داخل تفاعل ماص للحرارة ، فتتحطم احد الروابط الموجودة به بين إحدى ذرتي الفوسفات والأوكسجين ، ينتج عنها طاقة ويتحول المركب إلى Adenosin diphosphate (ADP) مع خروج فوسفات غير عضوي (P*i*) كما هو واضح من المعادلة التالية :

$$ATP + H_2O \longrightarrow ADP + Pi + 7.3\,Kcal$$

يمكن أن يتكرر نفس التفاعل مع مركب ATP ويتحول بدوره إلى Adenosine monophosphate (AMP) . هناك جزيئات أخرى في الخلية تعمل كمساعدات إنزيمية لنقل الهيدروجين في التفاعلات التمثيلية – منها مركبات Nicotine adenine dinucltide (NAD)، Nicotine adenine dinucltide phosphate (NADP)

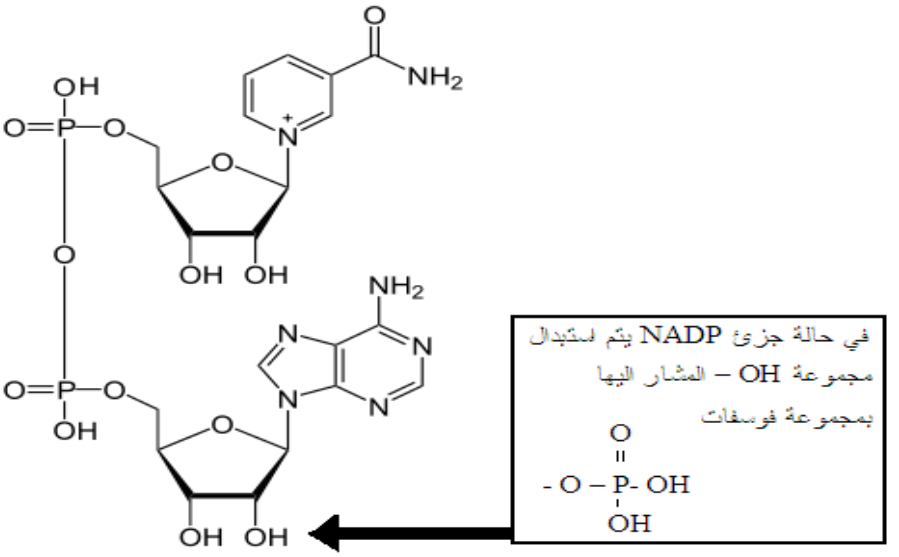


تركيب مادة Adenosine triphosphate (ATP)

كذلك Flavin adenine dinucltide (مشتق من الريبوفلافين – فيتامين B_{12}) . تعمل هذه الجزيئات كنواقل للهيدروجين في التفاعلات الإنزيمية كما هو واضح من المعادلات الآتية :

$$NAD + XH_2 \xrightarrow{Enzyme1} NADH + H^+ + X$$

$$NADH + H^+ + Y \xrightarrow{Enzyme2} NAD^+ + YH_2$$

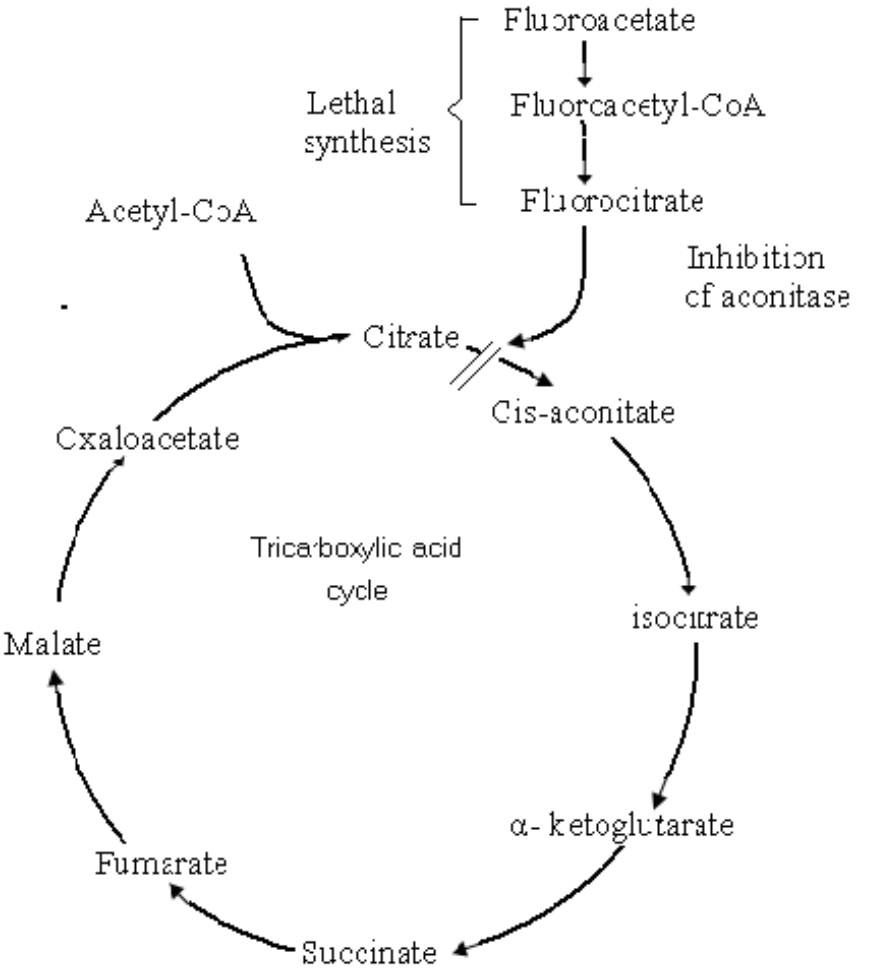


تركيب الإنزيمان NAD،NADP

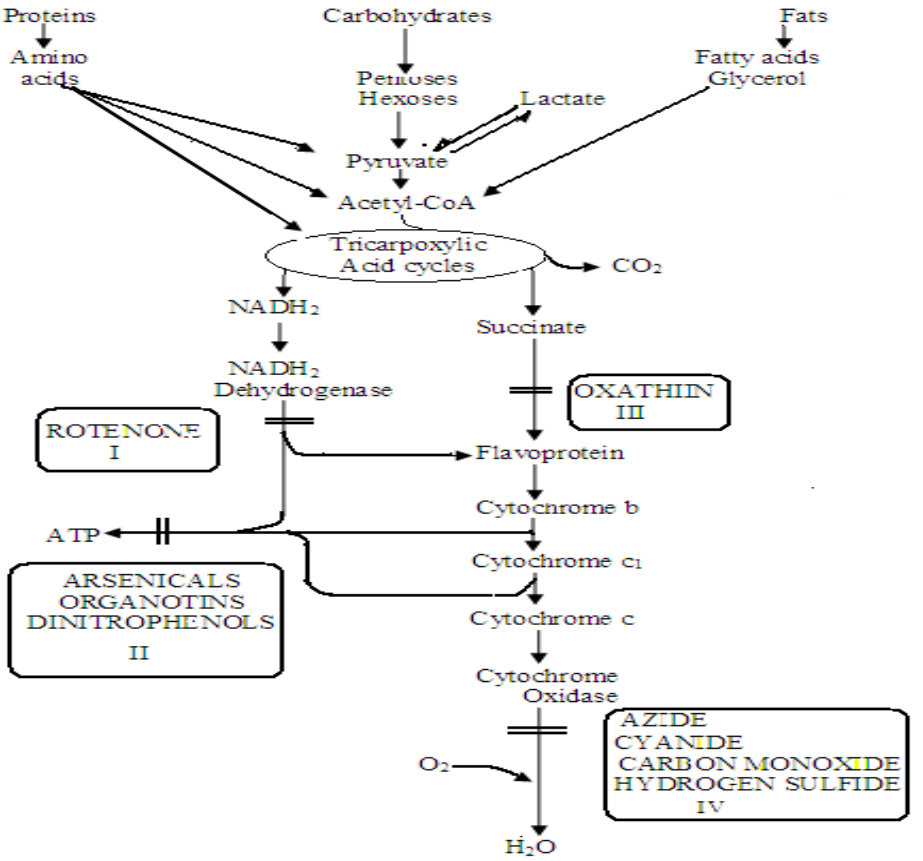
هذا النوع من الطاقة ضروري لأداء أوامر معينة مثل التقلص العضلي والتوصيل العصبي والتحضير للعمليات الحيوية المختلفة . بالرغم من أن الكلوكوز يعتبر المصدر الرئيسي للطاقة في الخلية ، إلا انه ليس المصدر الوحيد ، قد تستعمل المواد الكاربوهيدراتية الأخرى والدهون وحتى البروتينات في خلايا معينة في وقت معين كمصدر للطاقة . تدخل نواتج هضم كل من الدهون (الأحماض الدهنية والجليسرول) والبروتينات (الأحماض الامينية) في دورة حامض الستريك Citric acid cycle (دورة كربس Tricarboxylic acid cycle أو Krebs cycle) وسلسلة النقل الالكتروني Electron transport chain لعملية التنفس . تتم هذه العمليات داخل الميتوكوندريا . تتداخل أنواع عديدة من مجاميع وأقسام المبيدات المختلفة في الدورات السابقة (في المواقع المشار اليها بالخط المزدوج) وتؤدي

إلى تثبيطها . وبإلقاء الضوء على دورة حامض الستريك فانها تبدء عندما يتواجد حامض البيروفيك داخل الميتوكوندريا ، فيتكون معقد Acetyl-CoA يدخل بدوره في سلسلة دائرية من التفاعلات تبدأ باتحاده مع جزئ Oxaloacetate لتكوين جزئ Citrate ، وتنتهي بتكوين جزئ Oxaloacetate آخر يدخل من جديد في الدورة مع خروج ثاني اوكسيد الكاربون CO_2 . تؤدي مركبات الفلور العضوية خاصة مركبات Fluoroacetate إلى حدوث تثبيط متأخر Latent inhibition لدورة حامض الستريك (في المواقع المشار اليها بالخط المزدوج) لأنها يجب أن تتحول أولا إلى Fluoroacetyl – CoA ما يلبث حتى يتحول إلى Fluorocitrate الذي يتشابه مع Citrate في التركيب مما يؤدي إلى تنافسه معه على الهدف وهو الارتباط بمركب Cis – aconitate فتتراكم مادة Citrate . ربما يؤدي هذا إلى تكوين معقد مع عنصر الكالسيوم . يترتب عليه انخفاض مستوى الكالسيوم الحر Free Calcium في المناطق الهامة مثل العضلات وخاصة المتواجدة في الجهاز التنفسي.

فيما يختص بسلسلة النقل الالكتروني في الميتوكوندريا فإنها تحتوي على العديد من السيتوكرومات Cytochromes التي تشترك في عملية إنتاج الطاقة من عملية الأكسدة لجزيئات كل من الكربوهيدرات والدهون والبروتينات بعد مرورها بدورة حامض الستريك . من المبيدات التي تعمل على تثبيط هذا النظام في الكائنات الحية الحيوانية والنباتية – موضح عند مواقع التثبيط المؤشرة بالخط المزدوج في مخطط الدورة . على سبيل المثال مبيد الحشرات النباتي Rotenone (I) ، مبيدات الفطريات والاكروسات التابعة لمجموعة Organotine ، مبيدات الحشرات والفطريات والحشائش التابعة لمركبات Dinitrophenols ، مبيدات الحشرات والحشائش التابعة لمجموعة مركبات الزرنيخ Arsenicals (II) ، مبيدات الفطريات التابعة لمجموعة Oxathiins ومنها مركب Carboxin (III) ، المواد التي تحتوي على ايون السيانيد (CN) وأول اوكسيد الكاربون (CO) وكبريتيد الهيدروجين (H_2S) المركبات المحتوية على ايون Azide (H_3^-) و اوكسيد النيتريك (NO) (IV).



تثبيط دورة Tricarboxylic acid بواسطة Fluorocitrate المحضرة من مادة Fluoroacetate



سلسلة النقل الالكتروني والمناطق التي يمكن تثبيطها بواسطة مجاميع المبيدات المختلفة (المعلمة بالخط المزدوج)

المحور الثالث : العوامل المؤثرة في الانتخابية الفسيولوجية

Factors Affecting Physiological Selectivity

أولاً : النفاذية Penetration

وهي قدرة المبيد على النفاذ واختراق الحواجز التي تعترض طريق المبيد لمنعه من الوصول إلى الموقع الحساس وهي على نوعين :

1- اختراق الحواجز الخارجية Penetration External Barriers

إن نفاذ المبيد خلال الحواجز الخارجية يلعب دورا مهما في عملية الانتخاب وان اختلاف درجة النفاذية ترتبط بالعديد من العوامل منها :

أ - نوع ومكونات الجلد أو الجليد Kind And Constituents of The Derm or Cuticle حيث أن كيوتكل مفصليات الأرجل مثلاً يمتاز بصلابته وصلادته واحتوائه على نسبة عالية من الكايتين وعادة يكون دهني بينما اللبائن يكون الجلد مرن ويحوي الكيراتين وغالباً ما يكون رطب كذلك يجب أن لا نهمل أوجه التشابه من حيث احتوائهما على حواجز محبة للدهون وللماء لذلك فان المركبات المحبة للدهون تحجز في الطبقات الشمعية والدهنية للجلد، إن الاختلاف في الكميات التي تحجز في الطبقات الشمعية والدهنية من المبيدات تعطي نوع من الانتخابية بين مفصليات الأرجل واللبائن. كذلك الحال بالنسبة لمكونات وصلابة طبقة البشرة في النباتات والتي قد تشكل عامل مهم في الانتخابية.

ب- سمك الجلد أو الجليد Thickness of The Derm or Cuticle في الأنواع المختلفة من مفصليات الأرجل يتباين سمك الكيوتكل فمثلاً نجد أن كيوتكل الخنفساء المعدنية يمتاز بسمكه وصلابته مقارنة بجليد يرقات البعوض الذي يكون مرن وسمكه قليل ، لذلك فان هذا الاختلاف في السمك سيؤثر أو يؤدي إلى الاختلاف في كمية وخواص الدهون الموجودة في سطح الكيوتكل وهذا يؤدي إلى نوع من الانتخابية بين الأنواع الحشرية وأجناسها وأعمارها وأطوارها المختلفة لأنه سيؤثر على سرعة نفاذ المبيد خلال الكيوتكل وعلى كمية المبيد التي سترتبط بدهون الكيوتكل.

ت- ألفة مكونات المبيدات لمكونات الجلد أو الجليد Affinity of pesticides To The Dermal or Cuticle Constituents إن ألفة مبيد (DDT) للكايتين يؤدي إلى سرعة نفاذه خلال الكيوتكل مقارنة بدرجة نفاذه خلال جلد اللبائن. وعليه فان المركبات بطيئة النفاذ خلال الكيوتكل تكون اقل سمية مما لو حقنت مباشرة بداخل الجسم.

ث- الطبيعة الكيميائية للمركب Chemical Nature of The Compoundإن المهم في هذا الموضوع بالدرجة الأساس هو مدى ذوبان المركب في الدهون Liposolubility لان الطبقة الشمعية هي مادة دهنية لذلك فان المركبات التي تذوب بالدهن تنفذ بشكل أسرع وتؤدي إلى تسمم الكائن وموته ، فمثلاً :

وجد انه عند استخدام مبيد DNOC (Dinitro-O-Cresol) مذاباً في محلول درجة PH =5 فانه لا يقتل الحشرات أما عند PH = 2 فيكون سام جداً للحشرات لان المركب عند PH=2 يكون لا قطبي فينفذ بسهولة أما عند PH =5 فانه يكون قطبي ولا ينفذ خلال الطبقة الشمعية. كذلك وجد أن مبيد النيكوتين في الوسط الحامضي يكون قطبي ولا ينفذ خلال الطبقة الشمعية أما في الوسط القاعدي فيكون لا قطبي فيستطيع أن ينفذ وذلك لان المركبات اللاقطبية تكون محبة للدهون.

ج- نوع المذيب Kind of Solventفي دراسة تم استخدام احد مبيدات الفسفور العضوية مذاباً في الماء مرة ومرة أخرى مذاب في الأسيتون ، ففي حالة الماء بدأت عملية النفاذ بعد تبخر الماء أما في حالة الأسيتون فانه نفذ بسرعة فائقة جداً وذلك لان الأسيتون يعمل على ذوبان جزء من الطبقة الشمعية وبذلك زاد من نسبة نفاذ المبيد لذلك من الضروري عدم مقارنة نتائج استخدام المبيد مع المذيب مع نتائج استخدم فيها الماء كمذيب.

إن مسألة تحديد الكمية التي تنفذ من المبيد إلى داخل جسم الكائن الحي يعتمد بالدرجة الأساس على تحديد الكمية الباقية على المنطقة المعاملة ويتم ذلك باستئصال المنطقة المعاملة واستخلاص المبيد المتبقي على الجليد أو البشرة بواسطة الغسل ، إن الطريقة السابقة قد لا تعطي التقدير الصحيح للكمية التي تمكنت من الدخول وذلك لسببين :

- حدوث تأييض للمركب خلال عملية النفاذ.
- إن قسم من المركب قد يرتبط بقوة بالجليد أو بطبقة البشرة.

2- اختراق الحواجز الداخلية Penetration Internal Barriers

ومنها :

أ - حاجز الدم – الدماغ Blood – Brain Barrier (B.B.B)

وهو حاجز يغلف الجهاز العصبي المركزي ويتكون من عدة طبقات تمنع نفاذ جزيئات السموم القطبية إلى داخل المخ ، وتمر خلاله فقط الجزئيات الذائبة في الدهون أي الجزيئات غير المتأينة أو اللاقطبية. وبالرغم من الاختلاف في طبيعة هذا الحاجز بين اللبائن والحشرات فإنها لا توجد في بعض الكائنات كالقشريات والعلق. والمثال التالي يوضح أهمية هذا الحاجز :

V.S.R.	LD_{50} Insects	LD_{50} Vertebrate	المركب
0.00017	1000	0.17	Tetram
0.0015	أكثر من 5000	7.5	Prostigmine
0.014	أكثر من 500	7	Phosphoroamidate
0.022	1932	42	Schradan
0.04	50	20	Nicotine

من النتائج أعلاه يتبين أن المركبات أعلاه ذات سمية عالية للبائن لانخفاض قيم LD_{50} للفقريات ولكن ليس للحشرات لأنها مركبات عالية القطبية ومشحونة وبذلك لا تستطيع اختراق حاجز الدم- الدماغ للحشرات. إن مبدأ الانتخابية في هذه الحالة سببه أن اللبائن فيها مواقع كولونورجية Cholinergic محيطية مهمة جداً وهي غير محمية بحاجز الدم – الدماغ ولذلك يتأثر الجهاز العصبي للبائن بينما لا يتأثر الجهاز العصبي للحشرات. من خلال ما سبق يتبين أن

الأنواع التي لا تحتوي على حاجز الدم – الدماغ لابد أن تكون حساسة بشكل غير طبيعي للسموم العصبية المشحونة أو القطبية ، كالقشريات والعلق.

ب- الأغشية الدهنية – البروتينية العامة كحواجز

General Lipoprotein Membranes As Barriers

إن الخلايا والعضيات تبطن عادة بأغلفة بروتينية – دهنية تعمل كحواجز في عملية نفاذ المبيدات. وان عملية نفاذ المبيدات عبر هذه الأغشية إما أن يتم عن طريق النقل الميسر Facilitated أو النقل الفعال والتي تتمثل عادة بارتباط المبيد مع الدهن أو البروتين والنفاذ معه خلال الغشاء أو أن يتم النفاذ اعتماداً على خواص التجازئ للمركب Partitioning والتي تعتمد على خواص التوازن في قدرته على الذوبان بالدهون والماء.

من خلال ما سبق يتبين أن لعامل النفاذية تأثير مهم في تحديد درجة الانتخابية وان المبيدات التي تنفذ بسرعة وتصل إلى موقع التأثير في كائن معين ستعتبر منتخبة أي سامة لذلك الكائن بينما التي لا تنفذ بسرعة ستكون عرضة للتحلل والانهيار وينخفض تأثيرها السام، وعادة يتم قياس النفاذية باعتماد عامل النفاذية Permeability Factor

$$\text{عامل النفاذية} = \frac{\text{قيمة الـ } LD_{50} \text{ بالمعاملة السطحية Topical}}{\text{قيمة الـ } LD_{50} \text{ بالمعاملة بالحقن Injection}}$$

إن انخفاض قيمة عامل النفاذية يعني أن هناك نفاذية سريعة للمركب والعكس صحيح.

ثانياً : الارتباط والفقد في مناطق مختلفة Binding And Loss At Different Sites

إن ارتباط المبيدات مع مكونات الأنسجة الداخلية لم يلق الاهتمام المناسب من قبل العاملين في مجال علم السموم ، علماً أن الارتباط مع مكونات الأنسجة وخاصة البروتينات يصل إلى أكثر من 90% من المركب الموجود داخلياً وهي نسبة كبيرة ، وهذا بدوره قد يؤدي إلى عدة تأثيرات مختلفة في حركية المبيد اعتماداً على بعض العوامل مثل درجة العكسية Reversible ، والارتباط يكون على شكلين :

أ - الارتباط العكسي Reversible Binding وفي هذا الارتباط يتم سحب المبيد مؤقتاً من الدورة الدموية حيث تعمل الكمية المرتبطة كخزين وبذلك ينخفض تركيز المبيد الحر في الدورة الدموية ولكنه في نفس الوقت يطيل من فترة تأثير المبيد بطريقة مماثلة لعملية إبطاء معدل النفاذ ، كذلك فان المركب المرتبط يكون محمي من عملية الايض ولكن في بعض الحالات تكون عملية الايض سريعة جداً حيث يعمل الارتباط العكسي السهل في البلازما على إيصال

المركب إلى أجهزة الايض وبذلك يسرع من عملية التخلص من المبيد وهذا يوضح تأثير ثاني للارتباط العكسي الذي يعمل كوسيلة لزيادة كفاءة إذابة ونقل المبيدات في سائل الدوران وبالأخص المركبات قليلة الذوبان في المحاليل المائية.

ب- الارتباط اللاعكسي Irreversible Binding ويكافئ في علم السموم عملية الايض المؤدية إلى إزالة السمية كمصدر أو كطريقة لفقد المبيد. إن إزالة المبيد من الدورة الدموية سواء بالارتباط العكسي أو اللاعكسي يعني أيضا زيادة انحدار التركيز (يقل التركيز في مكان المعاملة) وبذلك يزداد معدل نفاذ المبيد وفي نفس الوقت فان الارتباط والنفاذ يتأثر بالامتصاص الكثيف للسموم الذي يحدث للجزيئات الدقيقة داخل الجلد وعليه فان الارتباط بالبروتينات يلعب دوراً فعالاً في تحديد انتخابية المبيد.

ثالثاً : الإخراج Excretion

إن مبيدات الآفات بشكل عام هي مركبات غير قطبية أليفة للدهون وهذه المركبات لا تطرحها الآفات واللبائن بسهولة إلا بعد عمليات الايض التي تحوله بشكل مباشر أو غير مباشر إلى نواتج لا عكسية قليلة السمية ورغم أن الإخراج الجيد ضروري في هذه الحالة لمنع تراكم نواتج الايض إلا أن الخطر المباشر يكون قد زال فعلاً قبل أن يتم الإخراج. أما في حالة المركبات المتأينة عند PH الفسيولوجي مثل (الأمينات و Formamidines و Fluroacetate والفينولات) فإنها تطرح مباشرة بشكل المركبات الأم إلا أن طرحها بكميات كبيرة يكون نادراً جداً ومن الأمثلة على ذلك ، وجد أن يرقات الخابرا تتحمل د.د.ت طبيعياً لأنها تستطيع أن تطرح 37% من الجرعة خلال 12 ساعة. فيما كانت البالغات أقل تحملاً للمبيد د.د.ت لأنها تطرح 11% من د.د.ت على شكل د.د.ت بحالته الطبيعية. كما وجد أيضا أن يرقات البعوض المقاومة للمبيد د.د.ت تتمكن من طرح كميات كبيرة من د.د.ت مع الغشاء حول الغذائي الذي تدمص عليه.

رابعاً : التحوير الايضي للسموم Metabolic Alteration of Toxicants

لعمليات الأيض المختلفة دور مهم في عملية الانتخاب لما تلعبه من دور في أيض مبيدات الآفات وفهم هذا الدور يتم من خلال ما يلي :

1- العلاقة بين الايض والسمية Relationship Between Metabolism And Toxicityمن النادر أن يدخل السم أو أي مادة غريبة إلى داخل جسم الكائن الحي من دون أن يتم تغييره ولو جزئياً إلى نواتج أيض أكثر قطبية من المركبات الأصلية يمكن طرحها إلى الخارج وبسرعة. إن المركبات الغريبة تتعرض لعمليات ايض بفعل الإنزيمات المتخصصة، وان عملية الايض إما أن تؤدي إلى إزالة السمية أو إلى تنشيط المركب فيصبح أكثر سمية للكائن الحي. إن الاختلافات في معدل الايض بين الكائنات الحية ربما يمثل القوة الأكثر أهمية وراء السمية المنتخبة.

مما سبق يتبين بأنه كلما كانت عملية إزالة سمية المركب وطرحه خارج الجسم سريعة كلما كان المركب اقل سمية فلو أن اثنين من الكائنات الحية يختلفان كثيراً في معدل سرعة إزالة السمية أو الايض فان الكائن الذي تتم فيه العملية ببطء يكون في وضع حرج أو خطر.

2- اختلاف قابلية الكائنات الحية على تأييض المواد الغريبة Organism Variation In Their Metabolism Ability دراسات عديدة أشارت إلى تباين الأنواع المختلفة من الكائنات في قدراتها الايضية وفي المسالك الايضية أحيانا ومن الأمثلة على ذلك وجد أن القط والفار لا يستطيعان تكوين مقترنات كلوكورونيدية (Glucuronide Conjugates) مع العديد من المواد الأساس مثل الفينولات والحوامض الكاربوكسيلية التي تستطيع اللبائن الأخرى أن تزيل سميتها وتطرحها لأنها تستطيع تكوين مقترنات الكلوكوروناید (Glucuronide). وعلى العموم فان هناك علاقة بين السمية وصعوبة تكوين المقترنات الكلوكورونيدية. كذلك فانه عند مقارنة الحصان والأرنب في قدرة إنزيمات (A-estereases) في إزالة سمية الميثايل باراثيون التي تحلل مبيد (Methyl Parathion) مائياً إلى Paranitrophenol نجد أن هناك اختلافات كبيرة بين الأرنب والحصان في تحليل مبيد (Methyl Parathion) إلا أن هذه الاختلافات كانت قليلة مع مبيد (Ethyl Parathion) المشابه لمبيد (Methyl Parathion) وقد يرجع ذلك إلى التباين في مستوى إنزيمات (A-esterases) في الحصان والأرنب أو إلى التباين في نوعية(A-esterases). وفي دراسة أخرى صنفت الأغنام إلى مجموعتين حساسة وغير حساسة للتسمم العصبي المتأخر بمبيد (Halaxon) من مجموعة الفسفور العضوية وذلك اعتماداً على ما إذا كان مستوى إنزيم (A-estereases) في مصل الدم عالي أو منخفض وراثياً حيث تعمل هذه الإنزيمات على تحليل مبيد (Halaxon) مائياً بسرعة ولكنها لا تحلل مبيد (Coroxon) الذي يشبه كثيراً المبيد (Halaxon) ، ويتحلل مبيد (Coroxon) بواسطة إنزيم(A-esterases) آخر يختلف وراثياً. وإذا أضفنا إلى ذلك إنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة وهي القوة الايضية الأكثر أهمية وشيوعاً لمبيدات الآفات ، حيث تتباين الأنواع في درجة حساسيتها للمبيدات بحسب مستوى إنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة والتي تتباين بين الجنسين كذلك فان هناك منظومة أخرى لإزالة السمية هي (Glutathion Transferase) وان فاعلية هذه الإنزيمات تختلف أيضاً باختلاف الكائنات الحية حيث تكون فاعليتها واطئة في الذباب المنزلي والأسماك وعالية في الطيور.

مما سبق يتبين الأتي :

أ - حتى في النوع الواحد فان المركبات المتشابهة كثيراً قد تنخفض فاعليتها كمادة أساس (Substrate) للإنزيم.

ب- حتى في النوع الواحد فان الاختلافات في العمر والجنس والسلالة والتغذية والتعرض للمواد المحثة Inducers تسبب اختلافات كبيرة في معدل الايض.

ت- هناك مشاكل كبيرة في تعميم نتائج معدلات الايض خارج الجسم Invitro (عادة تجرى باستخدام نسيج واحد تحت ظروف مثالية وبغياب المنظومات الإنزيمية المنافسة والمثبطات والمواد الأساس) على ظروف التجربة داخل الجسم Invivo ، حيث لا تتوفر فيها الظروف المثالية ففي تجربة أجريت خارج الجسم (Invitro) توصل احد الباحثين إلى أن لكبد الكلب قدرة على إزالة سمية 4 كغم من السيانيد في 15 دقيقة وانه كان هناك قدرة إضافية في أنسجة العضلات قدرها 1.8 كغم في 15 دقيقة علماً أن السيانيد سام جداً للكلاب حيث أن الـ LD_{50} عن طريق الفم=1.6 ملغم/كغم.

3- الأسس المنطقية للتباين في القدرة الايضية

Logical Principles of Variation in Metabolism Ability

من الملاحظ أن الفقريات المائية بشكل عام ليس لها القدرة على القيام بالتفاعلات الايضية الاعتيادية للمواد الغريبة وقد تم تفسير ذلك على أساس:

أ - الديلزة المباشرة Direct Dialysis : إن هذه الكائنات تستطيع أن تخلص نفسها من مثل هذه المركبات بالديلزة المباشرة إلى الخارج ، أما مفصليات الأرجل الأرضية فإنها يجب أن تحول هذه المركبات إلى صور قابلة للذوبان في الماء ملائمة للطرح مع البول. وفي دراسات أخرى وجد أن بعض الفقريات المائية تمتلك أسلحة طبيعية معقولة من تفاعلات أيضية ودفاعية ولو أن قدرة هذه الدفاعات ضعيفة، وهذا قد يفسر حساسية السمك العالية للمواد الغريبة، وكذلك فأنه ليس هناك ما يشير إلى أن القدرة الدفاعية العامة في مفصليات الأرجل المائية مثل يرقات البعوض عاجزة عن إزالة سمية المبيدات، وفي دراسات عديدة أظهرت اليرقات قدرات ايضية جيدة.

ب- إنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة Mixed Function Oxidases Enzymes : هي أهم وسيلة دفاعية في مفصليات الأرجل والفقريات. وقد وجد أن استخدام مثبطات هذه الإنزيمات أظهرت انه لا يمكن أن تعزى القدرة الايضية لإنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة فقط، لان القدرة الايضية قد تتأثر ببعض العوامل مثل الموقع التصنيفي، عادات التغذية وغيرها من العوامل. إن مدى توزع أو انتشار الميكانيكيات الايضية في مفصليات الأرجل لإزالة السمية يعتمد على الانتخاب الطبيعي بواسطة مركبات كيميائية داخلية المنشأ Endogenous وخارجية المنشأ Exogenous.

ت- موقع الإنسان في الهرم الايضي Human Position in Metabolism Pyramid : لم ينل هذا الموضوع حقه من الدراسة لصعوبة إجراء دراسات سمية على الإنسان والتي قد تسبب الموت للإنسان في بعض الأحيان، لذا فان المعلومات المتوفرة في هذا المجال تأتي من الدراسات التي أجريت على الحيوانات أو من دراسة تأثير العقاقير على الإنسان وحتى لو أتيحت الفرصة لإجراء الدراسة فان من الصعوبة تهيئة أنسجة بشرية بكميات كافية لإجراء الدراسة كماً

ونوعاً، إضافة لذلك فان الإنسان يتباين كثيراً عن حيوانات الاختبار المرباة تربية داخلية Inbreeding أو تربية خلطية Outbreeding لذلك فإن التوصل إلى نتائج يمكن تعميمها على جميع البشر هي مسألة صعبة وذلك للأسباب التالية:

* لا يوجد حيوان يمكن أن يكون بديل للإنسان حتى قرد العالم القديم أو الحديث.
* الإنسان يختلف عن الحيوان بدرجات كبيرة جداً في طريقة ومعدلات الايض للمبيدات، فقد يكون الايض بمعدلات اقل كثيراً من معدلات الايض في حيوانات الاختبار.
* اعتماد معدل الايض على المادة الغريبة نفسها.
* الاختلاف في تفاعلات منظومات إزالة السمية مثل منظومة إنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة حيث تختلف مستويات هذه الإنزيمات في الإنسان وحيوان الاختبار.
* الاختلاف في إنزيمات نقل الكلوتاثيون. لذلك فإنه في كثير من الحالات يكون تسمم الإنسان بمبيدات مفصليات الأرجل أسرع من الحيوانات المختبرية. فمثلاً نجد أن المبيدات دي دي تي والديلدرين والاندرين والنيكوتين والباراثيون والميثايل براثيون أكثر سمية بدرجات متباينة للإنسان مقارنة بالجرذان.

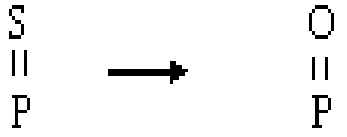
بعض الأمثلة للانتخابية الناتجة عن الاختلاف في القدرة الأيضية

يمكن القول أن الاختلاف في معدل إزالة السمية بسبب التباين في القدرات الأيضية يرجع إلى العديد من العوامل منها:

أ - حامل الانتخابية Selectophore : وهو عبارة عن جزء من المادة الكيميائية أو المبيد وجودها في المركب يضفي عليه صفة الانتخابية مثال ذلك مجموعة الكاربوكسيل($C(0)\ C_2H_5$) في مبيد الملاثيون تمثل حامل الانتخابية التي تكون عرضة للهجوم الإنزيمي والكائن الذي يمتلك إنزيمات قادرة على مهاجمة حامل الانتخابية يكون أكثر تحملاً للمبيد، لذلك استغل الإنسان هذه الظاهرة لإنتاج المبيدات المنتخبة.

ب- عامل الفرصة Chance Factor : إن المبيدات الأم أو الأولية Pro-Pesticides تكون قبل دخولها لجسم الكائن غير سامة أو قليلة السمية وبعد دخولها يحصل لها تنشيط حيث تتحول إلى مركبات أكثر سمية ، إن عملية التنشيط أو إزالة السمية تحدث بواسطة إنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة وعليه فانه عند دخول المبيد الأولي القليل السمية وقبل حدوث تنشيط له يظهر ما يعرف بعامل الفرصة ويحدث له تأييض إلى مركبات غير سامة وبذلك يصبح الكائن منتخب، فمثلاً في مجموعة مبيدات الفسفور العضوية يلاحظ أن المبيدات من مجموعة (Phosphorothionates) ($P=S$) عند دخولها للجسم تمتلك فترة

انتظار قبل حدوث تنشيط لها وتحولها إلى (P=O) وعند وجود عامل الفرصة يتم تأييضها قبل حدوث تنشيط لها، والكائن الذي لا يمتلك عامل الفرصة يكون أكثر عرضة للمبيد أي أن المادة الأم تكون ذات سمية كافية لذا فهي أكثر انتخابية من نظيراتها الفوسفاتية ذات التأثير المباشر.



ت- طبيعة المادة السامة Nature of Toxicants : لا يمكن أن تعزى الانتخابية للعاملين السابقين فقط حيث أن لطبيعة المادة السامة دور في درجة الانتخابية والتي تعتمد على التوازن بين عمليتي إزالة السمية Detoxication ، والتنشيط Activation. التي تقوم بها إنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة حيث قد يحدث في حالة التنشيط أن تقوم إنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة بتحليل ناتج التنشيط وعليه فانه إذا كانت هذه الإنزيمات كفوءة فإنها ستؤدي إلى حماية الكائن الحي والعكس صحيح.

ث- التآزر أو التنشيط الذاتي Self Synergism : من المعروف أن المادة الأساس يعمل عليها إنزيم معين ويحللها إلى نواتج ايض أكثر أو اقل سمية من المادة الأم. ففي حالة مبيد الملاثيون يتحول بالتنشيط إلى ملاكسون بواسطة إنزيمات كاربوكسي استيريز (Carboxyl esterase) حيث يرتبط الملاكسون مع الإنزيم ويثبط عمله وتتوقف عملية التنشيط. مثال ذلك مبيد (Phoxin) منتخب جداً للحشرات ولا يؤثر على اللبائن حيث أن قيمة V.S.R. = 3696 وهو سام جداً للذباب وغير سام للفأر ويرجع سبب ذلك إلى:

- أن المبيد في الفأر يتعرض إلى تشطير مكثف لناتج الايض السام الفوكسيموكسون (Phoximoxon) إلى فوسفات ثنائي الاثيل (Diethyl Phosphate) وكذلك التحليل المائي لمجموعة النتريل (Nitril) التي تتحول إلى حامض الكاربوكسل (Carboxylic).
- أن حساسية الاستيل كولين استريز AchE في الذباب للتثبيط بالفوكسيموكسون (Phoximoxon) أكثر بحوالي 270 مرة من الاستيل كولين استريز (AchE) للفأر.

خامساً : التنشيط كقوة انتخابية Activation As A Power In Selectivity

هناك العديد من حالات الانتخابية ناتجة عن التباين في معدلات التنشيط بإنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة حيث أن الإنزيمات تقوم بالتنشيط وإزالة السمية وتعتمد على التوازن بين العمليتين، لذلك فان وجود مستوى عالي من إنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة لا يعني بالضرورة وجود مستوى عالي من التنشيط لان نفس الإنزيمات تقوم بعملية إزالة السمية وعليه فان الانتخابية يمكن أن تظهر إذا

كان مستوى التنشيط في الكائن أعلى، مثال ذلك مبيد (Methamidophose) سام للبائن والحشرات وتبلغ قيمة LD_{50} 13-30 ملغم/كغم وعند دخوله لأجسام الحشرات يحدث له تنشيط بإنزيمات غير إنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة حيث تضاف له مجموعة اسيل (Acyl) بتفاعل الاسيلة Acylation ويتحول إلى مبيد اسيفيت (Acephate) الذي يكون قاتلاً للحشرات ولا يؤثر على اللبائن.

مما سبق يتبين أن المركبات التي يحدث لها تنشيط داخل الجسم تؤدي إلى تأثر الكائن الحي بالمركب أما الذي لا تحدث فيه عملية التنشيط فهو إما أن يتأثر أو لا يتأثر ولذلك فان المركبات التي تم تصنيعها بشكل أسترات (Esters) أو اميدات (Amide) تنشط داخل الجسم عن طريق التحلل المائي للاستر أو الأمين والذي يؤدي إلى تحرير الجزء السام من المركب، لذلك فان اختلاف الكائنات في قدراتها على القيام بهذه العملية يؤدي إلى الانتخابية.

سادساً : مواقع التأثير Sites of Action

وتقسم إلى مجموعتين:

المجموعة الأولى : مواقع تأثير توجد وضرورية في الكائنات المستهدفة وغير المستهدفة.

المجموعة الثانية : مواقع تأثير توجد في العدو المستهدف ولا توجد في غير المستهدف.

المجموعة الأولى : مواقع تأثير توجد وضرورية في الكائنات المستهدفة وغير المستهدفة

Site of Action Exists In Target And Non-Target Organisms

ومنها :

1- إنزيم استيل كولين استريز (Acetyl Cholinesterase)

وتكون هذه الإنزيمات في اللبائن ذات تخصص عالي جداً لمادة الاستيل كولين (Acetyl Choline و Buterylcholine) حيث تحللها ، وكذلك الحال في الحشرات كما في الذباب المنزلي وصرصر الحقل والصرصر الأمريكي، إلا أن هناك العديد من الأمثلة التي تؤكد على أن هناك تباين في درجة حساسية إنزيم (AchEs) للتثبيط ببعض المبيدات سواء في اللبائن أو الحشرات. فمثلاً إنزيم (AchEs) الموجود في رأس الذباب أكثر حساسية لمركبات الكارباميت من الإنزيم الموجود في خلايا كبد اللبائن وعليه فان مركبات الكارباميت سامة للحشرات أكثر من اللبائن بينما في حالات أخرى ثبت أن إنزيم (AchEs) أقل حساسية في الحشرات مقارنة باللبائن.

كذلك وجد أن إنزيمات الاستيل كولين استريز الموجودة في الحشرات المختلفة تتباين في حساسيتها للمبيدات المختلفة وعليه فان الانتخابية في مثل هذه الحالة يمكن أن تعزى إلى :

أ - معدل التثبيط : الكائنات ذات معدل التثبيط العالي لإنزيم (AchEs) تكون أكثر تأثراً بالمبيد والعكس صحيح.

ب- معدل زوال التثبيط: ويقصد بها معدل عملية فصل جزيء المبيد الذي ارتبط مع الإنزيم وأدى إلى تثبيطه.

2- مواقع أخرى عدا الاستيل كولين استريز Other Sites Except Acetyl Cholinesterase

هناك العديد من مواقع التأثير التي يمكن أن تعمل عليها مبيدات الآفات وخاصة مبيدات مفصليات الأرجل من غير الاستيل كولين استريز ومنها :

أ - عمليات كيموحيوية لها علاقة بالتنفس وحفظ الطاقة مثل فك ارتباط عملية الفسفرة التأكسدية في المايتوكوندريا وينتج عن ذلك سلسلة كاذبة تمنع وصول الأوكسجين فيموت الكائن اختناقاً.

ب- الغلاف العصبي الذي يختلف بدرجة نفاذيته للمبيدات وبذلك تتباين الكائنات في حساسيتها للسموم تبعاً لدرجة تطور جهازها العصبي.

ت- مستقبلات الاستيل كولين في مناطق الاشتباك العصبي.

مما سبق يتبين أنه يمكن استغلال أي نقطة من النقاط أعلاه لتصميم مبيد منتخب يعمل على قتل الحشرة ولا يؤثر في الكائنات الأخرى.

المجموعة الثانية : مواقع تأثير خاصة بالعدو أو أهداف تنفرد بها الآفات

Site of Action Exist Only In Pests

ومن هذه الأهداف ما يلي :

1 - الكايتين Chitin : إن وجود الكايتين يكاد يقتصر على مفصليات الأرجل وتلعب منظمات النمو الحشرية IGRs دوراً مهماً في مراحل حاسمة من تطور مفصليات الأرجل وتؤثر بكميات ضئيلة جداً حيث تم تشخيص هذه المركبات وتصنيع مشابهات لها مثل هرمون الشباب. هذه المركبات تربك دورة حياة مفصليات الأرجل لذلك ينبغي استخدامها في الوقت المناسب لضمان فاعليتها وتأثيرها عادة يتم في المراحل الوسطية حيث تعطي مراحل وسطية جديدة لا تستطيع الاستمرار في الحياة. ومن أهم منظمات النمو الحشرية ما يلي:

أ - مضادات الإنزيمات: وتؤثر هذه المضادات على هرمون الشباب والانسلاخ وبذلك تربك نمو الحيوان مفصلي الأرجل ، مثال ذلك وجد أن مشتقات حامض البنزويك (Benzoic acid) فعالة ضد البقة الأوربية بحدود 12 بيكوغرام/ حشرة. وتمتاز مضادات الإنزيمات بأنها منتخبة جداً للحشرات وغير مؤثرة في اللبائن فمثلاً مركب ميثوبرين (Methoprene) قيمة LD_{50} للفقريات=34600 ملغم/كغم و LD_{50} للحشرات=0.02 ملغم/كغم وان قيمة النسبة الانتخابية للفقريات(Vertebrate Selectivity Ration) = V.S.R 1.730.000 وقد تمت دراسة هذه المركبات بشكل واسع على الكائنات الحية

المستهدفة وغير المستهدفة ولكنها ذات انتخابية عالية تجاه اللافقريات القريبة من الحشرات مثل الحلم والقشريات.

ب- مثيلات هرمون الشباب تكون منتخبة أيضا ضمن الحشرات فمثلاً المركب جوفاليون (Juvaleon) وهو من مثيلات هرمون الشباب الببتيدية فعال فقط ضد البق من عائلة Pyrrochoridae. كما أشارت بعض الدراسات إلى وجود الانتخابية على مستوى العائلة لذلك فان السمية للحشرات غير المستهدفة تمثل مشكلة كبيرة تماماً كما هو الحال في المبيدات التقليدية وخاصة الحشرات النافعة.

ت- مثبطات تصنيع الكايتين : ومنها مركبات الديميلين (Dimilin و Mon 0585) حيث تعمل على إرباك عملية تصنيع الكايتين كما تؤثر على عملية طرح أو إفراز الكيوتكل الداخلي الكايتيني وهذا يؤدي إلى إنتاج كيوتكل رقيق قابل للكسر وبعد الانسلاخ لا يستطيع الكيوتكل دعم أو تحمل العضلات حيث يتكسر ويؤدي بالحيوان مفصلي الأرجل إلى الموت وهي مواد منتخبة. إن ميكانيكية تأثير هذه المركبات غير معروف بشكل محدد فهي قد تثبط صنع الكايتين وتنشط إنزيمات تحليل الكايتين أو إنزيمات تحليل الفينولات أو كلاهما. إن سمية الديميلين (Dimilin) الحادة للفقريات واطئة جداً حيث أن LD50 الفموية لذكور الجرذان = 10000 ملغم/كغم والسبب هو غياب الهدف (الكيوتكل) الذي تعمل عليه هذه المركبات.

2 - مناطق التشابك العصبي-العضلي في الحشرات والتي تنقل الحافز إلى الكلوتامين Glutamine بينما في الفقريات هي كولونورجية.

3 - الحشرات لا تستطيع تصنيع أشباه الستيرويدات Steroids لذلك يجب أن تحصل عليه في غذائها وعليه سيكون لدينا هدف محتمل وهو:

أ - منع عملية اخذ الستيرويدات Steroids من الغذاء باستخدام بعض المضادات الحيوية مثل Filipin.

ب- الجهاز الكيموحيوي الذي يحول الستيرويدات Steroids إلى نواتج أساسية مثل الكولسترول وهرمون الانسلاخ حيث أن هناك بعض المثبطات لهذا التحويل مثل Triparanol وبعض Azasteroides.

4 - منظومة الغدد الصماء في الحشرات لدورها في تصنيع هرمونات الشباب والانسلاخ.

إن الأهداف الثلاثة الأخيرة لازالت غير مستغلة في مجال تصنيع المبيدات المنتخبة.

سابعاً : الطبيعة المتعددة العوامل للانتخاب Multiple Factors of Selectivity

ويقصد بها الانتخابية التي يسهم بها أكثر من عامل من عوامل الانتخاب بالرغم من أن احد الطرائق يكون هو السائد في الانتخابية مع وجود عدة عوامل

إضافية مهمة في الانتخابية نتيجة الاختلافات المورفولوجية والتشريحية والفسيولوجية في الكائنات الحية.

المحور الرابع : قياس الانتخابية Selectivity Measuring

من الضروري إيجاد مؤشر للانتخابية يعتمد كمقياس لدرجة حساسية مجموعة أو نوع معين من الآفات مقارنة بنوع أو مجموعة أخرى ، إن المعيار المستخدم في هذا المجال هو ما يعرف بالنسبة الانتخابية للفقريات Vertebrate Selectivity Ratio حيث يهدف هذا المقياس إلى تحديد درجة انتخابية السموم للآفات المستهدفة في المكافحة وإنها غير منتخبة للإنسان لتحديد درجة أمانها للاستخدام ، كما يمكن استخدامها لقياس الانتخابية بين أي مجموعتين من مجاميع الآفات. إن قياس الانتخابية يمكن أن يتم باستخدام المعادلة التالية :

Vertebrate Selectivity Ratio (V.S.R.) =

$$\frac{\text{Value of Vertebrate } LD_{50}}{\text{Value of Insect } LD_{50}}$$

كلما دل ذلك على أن V.S.R وكلما زادت قيمة V.S.R المركب منتخب للحشرات دون الإنسان أو الفقريات. فإذا تراوحت قيمة

بين 1-10 = درجة منخفضة من الانتخابية

بين 10-100 = انتخابية عالية

بين 100-1000 = انتخابية عالية جداً

أما إذا زادت عن 1000 فهي تعني انتخابية عالية جداً جداً

إن قيمة النسبة الانتخابية للفقريات (V.S.R.) لا يمكن الاعتماد عليها في تعميم النتائج المتحصل عليها وذلك لعدة أسباب هي :

أولاً : أن قيمة النسبة الانتخابية للفقريات (V.S.R.) هي قيمة مطلقة لا يمكن الاعتماد عليها ومن الضروري العودة إلى قيم الجرعة النصفية القاتلة (LD_{50}) الأصلية وكما في المثال التالي :

المركب	الجرعة النصفية القاتلة للفقريات LD_{50} VERT.	الجرعة النصفية القاتلة للحشرات LD_{50} INSECT	النسبة الانتخابية للفقريات V.S.R.
A	2	0.02	100
B	200	2	100
C	20000	200	100

من خلال ما سبق يتبين أن قيمة V.S.R. متساوية للمركبات الثلاثة ولكن من المؤكد أن المركب A و B و C ذو انتخابية جيدة للحشرات.

ثانياً : إن قيم النسبة الانتخابية للفقريات (V.S.R.) حسبت من تجارب السمية الحادة فقط وكأنما السمية المزمنة غير مؤثرة وهو خطأ لذلك من الضروري اعتماد قيم السمية المزمنة حتى يمكن إعطاء قيم للانتخابية (V.S.R.) أكثر دقة.

ثالثاً : إن قيمة النسبة الانتخابية للفقريات (V.S.R.) تعتمد بالأساس على قيم الجرعة النصفية القاتلة LD_{50} والتي تمثل استجابة مجموعة معينة من الكائنات لتراكيز أو جرعات معينة من المبيد تحت ظروف معينة وعليه فان هذه القيمة تتأثر بالعديد من العوامل :

1 -طريقة التعرض للمبيد Method of Exposure To Pesticides : في دراسة تم حساب قيمة V.S.R. لثلاثة مبيدات وكما يلي :

المركب	الجرعة النصفية القاتلة للفقريات LD_{50} VERT.	الجرعة النصفية القاتلة للحشرات LD_{50} INSECT	النسبة الانتخابية للفقريات V.S.R.
A	25	65	0.38
B	500	أكثر من 900	اقل من 0.56
C	68	25.5	3.4

يتبين من قيم V.S.R. أن المبيدات الثلاثة غير مفضلة لانخفاض قيمة V.S.R. وهذا يعزى جزئياً إلى سميتها الواطئة للحشرات وليس لأنها سامة للكائن اللبون. إلا أن الخطر الحقيقي على اللبائن المختبرة هو اقل بكثير مما توحي به قيم V.S.R. لان قيم LD_{50} كانت عن طريق الفم علماً بأن التعرض عن طريق الجلد هو الأكثر احتمالاً في الطبيعة.

2- نوع المذيب المستخدم Kind of Solvent : كانت LD_{50} للجرعة الحادة الفموية لمبيد GC9160 عند إذابته في الزيت 240-290 ملغم/كغم من وزن الجسم أما عند إعطاءه كمحلول مائي فان قيمة LD50 تراوحت بين 900-1500 ملغم/كغم.

3- الطور المستخدم من الآفة Pest Stage : عند استخدام مبيد Th. 6040 (Dimilin) كان ساماً فقط للأطوار غير البالغة وعن طريق الفم فقط. كما أن سميته تعتمد على دقة حجم الجزيئات واستخدامه عكس ذلك سيعطي قيم LD_{50} غير دقيقة.

4- عمر الآفة المستخدمة في الاختبار Pest Age : عند استخدام مبيد Isopropyl phenyl N-methyl carbamate على ذكور الذباب المنزلي بعمر يوم واحد كانت قيمة LD_{50} =104 ملغم/كغم وعند معاملة ذكور عمرها 7 أيام. فان قيمة LD_{50} بلغت 7 ملغم/كغم وذلك لان كمية الإنزيمات الدفاعية تنخفض مع تقدم العمر.

5- وقت استخدام المبيد وفترة التعريض Time of Application And Exposure Period: لوحظ أن مثيلات هرمون الشباب لابد أن تستخدم في وقت معين من عمر الكائن وكذلك ضرورة أن تكون فترة التعريض ثابتة وعكس ذلك فان قيمة LD50 ستكون مرتفعة جداً.

6- الجنس Sex : إن قيمة LD50 للباراثيون في ذكور الجرذان عن طريق الفم كانت13 ملغم/كغم بينما عند إعطائه للإناث كانت LD50=3 ملغم/كغم. أما مبيد شرادان فانه عند إعطائه لذكور الجرذان كانت قيمة LD50 = 9 ملغم/كغم وفي الإناث كانت42 ملغم/كغم.

7- طريقة التعبير عن كمية المبيد Method of Expression of Amount Pesticide : تختلف قيمة LD50 أو LC50 باختلاف وحدة قياس تركيز المبيد فهي تختلف في حساب التركيز على أساس مايكروغرام لكل حيوان اختبار عنها فيما لو حسبت على أساس ميكروغرام مبيد لكل وحدة وزن من جسم حيوان الاختبار.

8- درجة حرارة التربية Rearing Temperature : تؤثر درجة حرارة التربية قبل الاختبار أو أثناء الاختبار أو بعد التعرض للمبيد على تحمل حيوانات الاختبار للمبيد وقد يرجع ذلك لواحد أو أكثر من العوامل الآتية :

آ – تأثير درجة الحرارة على النظم المتأثرة بالمبيد داخل جسم حيوان الاختبار.

ب- تأثير درجة الحرارة على نشاط الكائن الحي وبالتالي على مقدار ما يلتقطه الكائن من المبيد.

ت- إن درجة الحرارة المثلى لحيوان الإختبار تساعده على تحمل المبيد وعليه فإن قيمة LD_{50} أو LC_{50} ستختلف تبعاً لطبيعة تأثر حيوانات الاختبار بدرجة الحرارة ، ففي تجربة لدراسة تأثير درجة حرارة التربية على حساسية يرقات خنفساء الحبوب الشعرية *Trogoderma granarium* Evert. لمبيدي الفيكام (Ficam) والبيرمثرين (Permethrin) وجد أن اليرقات المرباة على درجة حرارة 25°م أظهرت استجابة جيدة لكلا المبيدين وكانت LC_{50} لها منخفضة مقارنة باليرقات المرباة على درجتي حرارة 30 و 35°م.

9– درجة الرطوبة Humidity : إن تأثير درجة الرطوبة على قيمة LC50 مازالت غير واضحة ، إلا أنه يعتقد أن لها بعض التأثير ولكنه بالطبع أقل من تأثير درجة الحرارة ، فقد أظهرت نتائج بعض الدراسات أن هناك انخفاضاً في كمية المبيد الذي تلتقطه الحشرة بارتفاع نسبة الرطوبة.

10- الضوء Light : للضوء تأثير واضح في نشاط الحشرات وبالتالي على كمية ما تلتقطه الحشرة من المبيد ، ففي إحدى الدراسات على الذباب المنزلي وجد أن ما يلتقطه الذباب من مخلفات المبيدات في الضوء يزيد على 6 أمثال الكمية التي يلتقطها في الظلام.

11- التغذية Nutrition : على الرغم من أن التغذية ليس لها تأثير مباشر على النظم المؤثرة مباشرة في مبيدات الآفات ، إلا أن العديد من الدراسات أظهرت أن لنوع العائل الغذائي تأثيراً في درجة استجابة حيوانات الاختبار للمبيدات ، فمثلاً وجد أن الذباب المنزلي الذي يتغذى على اللبن كان أكثر تحملاً للمبيد (DDT) والبيرثرم (Pyrethrum) من الذباب المتغذي على السكر فقط ، وفي دراسة أخرى حول تأثير بعض العوائل الغذائية في حساسية يرقات خنفساء الحبوب الشعرية لمبيدي لمبيدي الفيكام (Ficam) والبيرمثرين (Permethrin) وجد أن اليرقات المرباة على السمسم كانت أكثر حساسية لكلا المبيدين مقارنة باليرقات المرباة على الحنطة واللوبيا والرز ، وقد يرجع هذا الاختلاف إلى احتواء بذور السمسم على نسبة عالية من زيت السمسم الذي أشارت العديد من الدراسات إلى تأثيره التنشيطي للعديد من مبيدات الحشرات.

لذلك فان قيمة LD_{50} أو أي معيار آخر للسمية ولأي نوع هي احد التقديرات بين عدد كبير جداً من المعايير، وان قيمة V.S.R. لاثنين من هاتين التقديرات قد تتباين كثيراً لنفس النوعين لمركب واحد عند إعادة التجربة.

رابعاً : الانتخابية على مستوى النوع : لا يمكن استخدام V.S.R. لزوج واحد من حشرة/فقري كمعيار مطلق للدلالة على انتخابية مبيد ما لان المصدر الرئيسي للاختلافات في اختبارات السمية ينتج عن مقارنة أنواع مختلفة. مثال ذلك :

V.S.R.	LD_{50} In.	LD_{50} Vert.	المركب
63	205	13000	Abate

إن قيمة V.S.R. مقبولة نوعاً ما ولكن سمية المبيد للذباب منخفضة ، ولكن عند استخدام البعوض الذي قيمة LD_{50} له منخفضة جداً وحسبنا قيمة V.S.R. فإننا سنضع هذا المبيد ضمن المبيدات المنتخبة جداً لارتفاع قيمة V. S.R..

إن التباين في قيم V.S.R. لا يعني مطلقاً عدم صلاحية هذا المعيار في تقدير الانتخابية بين الآفات واللبائن.

الباب الثاني

مبيدات الآفات من مفصليات الأرجل

Pesticides of Arthropods

الفصل الرابع
مبيدات الحشرات اللاعضوية
الفصل الخامس
مبيدات الحشرات العضوية الطبيعية
الفصل السادس
مبيدات الحشرات العضوية المصنعة سريعة المفعول
الفصل السابع
مبيدات الحشرات العضوية المصنعة بطيئة المفعول
الفصل الثامن
مبيدات الاكاروسات

الفصل الرابع

مبيدات الحشرات غير العضوية

Inorganic Insecticides

مقدمة **Introduction**

مبيدات الحشرات مواد كيميائية طبيعية أو صناعية استخدمت منذ أمد بعيد في مكافحة الحشرات الضارة للإنسان والحيوان والنبات ، حيث تمتاز بقدرتها على قتل الحشرات ومن أوائل مبيدات الحشرات المصنعة مجموعة المركبات غير العضوية Inorganic وفي مقدمتها مركب اخضر باريس الذي استخدم في عام 1867 بنجاح لمكافحة خنفساء كولورادو التي تصيب محصول البطاطا في الولايات المتحدة الأمريكية واتسع استخدامه بعد ذلك ليشمل جميع الحشرات القارضة للأوراق. إن النتائج الجيدة التي أظهرتها المبيدات في مكافحة الحشرات أدت إلى زيادة واضحة في الكميات المستخدمة منها من قبل المزارعين وذلك كنتيجة حتمية للزيادة المطردة في السكان وضرورة تلبية الاحتياجات الغذائية لهذا الكم الهائل من البشر ، حيث دخلت الشركات المنتجة للمبيدات في سباق وصراع من اجل أيجاد مبيدات جديدة تلبي حاجة المستهلك والسوق وبذلك أصبحت المبيدات الكيميائية المصنعة هي الأكثر شيوعاً واستخداماً لانخفاض تكاليفها .

الأسس المعتمدة في تقسيم مبيدات الحشرات

Principles of Insecticides Classification

هناك العديد من الأسس التي يمكن اعتمادها لتقسيم مبيدات الحشرات والتي سبقت الإشارة إليها في الفصل الثاني فضلاً عما سبق فانه يمكن تقسيم مبيدات الحشرات على أساس:

الأساس الأول : تقسيم مبيدات الحشرات حسب الطور الحشري الذي تقوم بمكافحته

حيث تقسم إلى ما يلي :

1- مبيدات البيض Ovicide.

2- مبيدات اليرقات Larvicide.

3- مبيدات الحشرات الكاملة Adulticide.

إن هذا التقسيم قد لا ينطبق على الكثير من مبيدات الحشرات وذلك لان معظمها يمكن أن يؤثر على جميع أطوار الحشرة دون تمييز أحياناً وأحياناً أخرى قد يظهر احد الأطوار استجابة أو حساسية أكثر للمبيد مقارنة بالأطوار الأخرى. والمبيدات الأكثر شيوعاً في هذا المجال هي :

1- مبيدات البيض Ovicide وهي نموذج ممتاز للمبيدات المتخصصة التي تمثل إحدى الركائز الأساسية في برامج إدارة الآفات حيث يمكن استخدامها عند عجز الوسائل الأخرى غير الكيميائية في تحقيق مكافحة فعالة ضد الآفة المستهدفة. إذ أن طور البيضة يعتبر الطور الأكثر حساسية من بين أطوار الحشرة والذي يزيد من كفاءة مبيدات البيض ما يلي :

أ - يلزم أن يوجد البيض في مكان معرض ومباشر للمبيد.

ب- من الضروري أن يكون البيض حساساً للمبيد.

ت- وجود عدد كافي أو وفير من البيض لتحقيق مكافحة جيدة.

ث- نقاط الضعف في البيضة : كلما زادت هذه النقاط مثل سمك قشرة البيضة ، الأغلفة الجنينية، مرحلة النمو الجنيني وغيرها.

إن من أهم مبيدات البيض هي تلك المبيدات التي تعود إلى مجموعة مركبات Dinitro والزيوت البترولية فضلاً عن وجود العديد من مبيدات البيض التي تعود لمركبات الفسفور العضوية والكارباميت ومركبات الكلور العضوية.

2- مبيدات اليرقات Larvicide بالرغم من وجود العديد من مبيدات الحشرات التي تنتمي لمجاميع المبيدات المختلفة ذات التأثير الفعال في مكافحة اليرقات كما في حالة مبيد الدورسبان المستخدم في مكافحة الديدان القارضة إلا أن هناك مبيدات تتخصص في مكافحة اليرقات وتعود لمثبطات نمو الحشرات ومنظمات النمو الحشرية التي تعمل على تثبيط عملية التخليق الحيوي للهرمونات ومنها مثلاً المركب Diflubenzuron والذي يباع تجارياً تحت اسم Dimilin وهو مركب هرموني مضاد لهرمون الانسلاخ استخدم بنجاح في مكافحة دورة ورق القطن ودودة جوز القطن الشوكية والقرنفلية على القطن.

3- مبيدات الحشرات الكاملة Adulticideوتضم هذه المجموعة أغلب مبيدات الحشرات المعروفة اليوم والتي تستخدم في مكافحة الطور البالغ للحشرات المختلفة.

الأساس الثاني : تقسيم مبيدات الحشرات حسب التركيب الكيميائي والمصدر

وعلى هذا الأساس تقسم مبيدات الحشرات إلى :

I) مبيدات الحشرات غير العضوية Inorganic Insecticides

2) مبيدات الحشرات العضوية Organic Insecticides : وتضم :

أولاً : مبيدات الحشرات العضوية الطبيعية Natural Organic Insecticides : وتضم

1 - الزيوت البترولية Petroleum Oils.

2 - الزيوت القطرانية Tar Oils.

3 - مبيدات الحشرات العضوية الحيوية Organic Bioinsecticides. وتضم :

أ - مبيدات الحشرات المستخرجة من النباتات Botanical Insecticides.

ب- مبيدات الحشرات مايكروبية المصدر Microbial Origin Insecticides.

ت- مبيدات الحشرات حيوانية المصدر Animal Origin Insecticides.

ثانياً : مبيدات الحشرات العضوية المصنعة Synthetic Organic Insecticides : وتضم :

1 - مبيدات الحشرات الكلورينية العضوية Organochlorine Insecticides.

2 - مبيدات الحشرات الفسفورية العضوية Organophosphorus Insecticides.

3 - مبيدات الحشرات الكارباماتية Carbamate Insecticides.

4 - مبيدات الحشرات البايرثرويدية المصنعة Synthetic Pyrethroides Insecticides.

5 - مبيدات حشرات متفرقة Miscellaneous Insecticides.

6 - مبيدات حشرات بطيئة المفعول. وتضم :

أ - مثبطات نمو الحشرات Insect Growth Inhibitors.

ب- الطاردات Repellants.

ت- مانعات التغذية Antifeedants.

ث- الجاذبات Attractants.

ج- العاقمات Sterillants.

I) مبيدات الحشرات غير العضوية **Inorganic Insecticides**

تمتاز المبيدات التابعة لهذه المجموعة بأنها تستخدم بنجاح لمكافحة الحشرات القارضة، ولعل من أهم المركبات المستخدمة في هذا المجال مركبات الزرنيخ والفلور ومركبات الفسفور غير العضوية والتي تستخدم كسموم معدية لضمان فاعليتها ، وذلك برشها لتغطية النموات الخضرية للنبات أو عن طريق خلطها بمواد جاذبة للحشرات أو نثرها في أماكن مرور الحشرات حيث يصل المبيد إلى فم الحشرة عند قيامها بتنظيف أو لعق أجزاء جسمها . وفي الوقت الحاضر يكاد يقتصر استخدام هذه المركبات في مجالات معينة وعند الضرورة وذلك نتيجة للأضرار التي تحدثها هذه المركبات للإنسان والحيوان والنبات لشدة

سميتها علاوة على عدم تحللها وبقاؤها لفترة طويلة في البيئة ، ومن أهم المركبات التابعة لهذه المجموعة ما يأتي :

مركبات الزرنيخ Arsenical Compounds

تشكل مركبات الزرنيخ مجموعة كبيرة من المواد السامة ذات التأثير المعدي ، وبالرغم من الدور المهم الذي لعبته هذه المجموعة في مكافحة الآفات الحشرية فقد أصبح مجال استخدامها اليوم مقتصراً على حالات معينة وذلك لشدة سميتها على الإنسان والحيوان والنبات ، ولكي يحدث عنصر الزرنيخ تأثيره السام فانه لابد أن يكون في صورة مركبات لذلك فان هذا العنصر يتوفر عادة بشكل اكاسيد احدها يطلق عليه الزرنيخ الأبيض أو حامض الزرنيخور $2H_3AsO_3$ والثاني حامض الزرنيخيك $2H_3AsO_4$ وتستخدم هذه الأحماض بشكل أملاح وتدعى الأولى بمركبات الزرنيخيت Arsenites والثانية بمركبات الزرنيخات Arsenates. وبصورة عامة فان أملاح الزرنيخيت أكثر سمية للحيوان والنبات من أملاح الزرنيخات والتي تستخدم رشاً على النبات لقلة ذوبانها بالماء بينما يقتصر استخدام أملاح الزرنيخيت في عمل الطعوم السامة لأنها شديدة الذوبان بالماء محررة حامض الزرنيخوز الذي يعمل على حرق النباتات المعاملة. وبشكل عام فان كفاءة مركبات الزرنيخ في مكافحة الآفات الحشرية تعتمد بالدرجة الأساس على النسبة المئوية لعنصر الزرنيخ في المركب المستخدم في عملية المكافحة.

تعود مركبات الزرنيخ لمجموعتين من أكاسيد الزرنيخ هما :

أولاً : المركبات التابعة لاكاسيد الزرنيخوز Arsenic Oxides Compounds

وتسمى أيضاً بثالث اوكسيد الزرنيخ Arsenic Trioxide أو الزرنيخ الأبيض White Arsenic وتركيبه الكيميائي : As_2O_3 ويحتوي على 75% من عنصر الزرنيخ الذي يتسامى عند درجة 120-150°م وله تأثير سام وفعال ، ونظراً لارتفاع معدل ذوبانه في الماء والتي تتراوح بين 1.2-4 غم/100 مل ماء عند درجة 20°م ، لذلك فإن رشه على الأجزاء الخضرية يؤدي إلى حدوث حروق فيها ، لذلك يفضل استخدامه بشكل طعوم سامة لمكافحة الحشرات وذلك بخلطه مع النخالة لمكافحة النطاطات والجراد والصراصير والنمل. من أهم المركبات التابعة لهذه المجموعة :

1- زرنيخيت الصوديوم Sodium Arsenite

ويحضر من تفاعل ثالث اوكسيد الزرنيخ في محلول هيدروكسيد الصوديوم :

$$As_2O_3 + NaOH \longrightarrow NaAsO_2 + Na_2HAsO_3$$

زرنيخيت الصوديوم

ويحوي زرنيخيت الصوديوم على 31.3% من ثالث اوكسيد الزرنيخ ، لذلك فهي تذوب في الماء وتسبب حروق للنباتات المعاملة بها ، لذلك فهي تستخدم فيما يلي :

أ – كطعوم سامة لمكافحة الجراد والنطاطات وذلك بإذابة 1 كغم زرنيخيت صوديوم في 130 لتر ماء وتخلط جيداً مع 100 كغم نخالة طحين ثم تنثر في الأماكن المستهدفة بالمكافحة.

ب- تجهز لعمل محاليل غمر Dipping Solution لحيوانات المزرعة لمكافحة الطفيليات الخارجية .

ت- غمر حزم من الحطب في محاليلها حتى تشبع ثم توزع بتعليقها بين أشجار الفاكهة والزيتون لمكافحة ذبابة الفاكهة وذبابة الزيتون.

2- أخضر باريس Paris Green إن المادة الفعالة في مركب أخضر باريس هي ملح مزدوج من 3 جزء من زرنيخيت النحاس مع جزء واحد من خلات النحاس أي خلات ميتا زرنيخيت النحاس(Asetometa Arsenite of Copper) وتحتوي على نسبة تتراوح بين 54-75% من ثالث اوكسيد الزرنيخ، وتتميز مادة أخضر باريس بكونها مسحوق ناعم ثقيل يترسب بسرعة ولذا يلزم التقليب المستمر عند التطبيق كما تزول متبقياتها ميكانيكياً بسهولة بواسطة العوامل الجوية من مطر ورياح وكذلك أثناء خدمة المحصول ، وبالرغم من أنها غير قابلة للذوبان بالماء إلا أن تجهيزها بخلطها مع الماء يؤدي لتحللها تدريجياً وتحرر الزرنيخ القابل للذوبان بالماء. يمكن خلط أخضر باريس مع مخلوط بوردو Bordeaux mixture، بينما لا يخلط مع الكبريت أو الجير أو الصابون أو الروتينون Rotenon أو البيرثرم Pyrethrum والزيوت والداي نايتروفينولات Dinitrophenols لأن عملية الخلط ستؤدي إلى إحداث حروق في النبات وخفض سميته للحشرات.

استخدم أخضر باريس بشكل فعال لمكافحة خنفساء كولورادو البطاطا وغيرها من الحشرات ذات أجزاء الفم القارضة ، كما استخدم أخضر باريس أيضاً بعد تخفيفه بالطحين تعفيراً أو نثراً على الأسطح المائية للبرك والمستنقعات حيث تطفو على سطح الماء لفترة طويلة وذلك لصغر حجم حبيباتها الذي لا يزيد عن 20 مايكرون لمكافحة يرقات البعوض التي تنجذب إلى لونه الأخضر ، كما أن لون أخضر باريس لا يطرد إناث البعوض كما تفعل الزيوت البترولية ، بل يقتل اليرقات الخارجة من كتل البيض التي تضعها الإناث ، أو يخفف 1 كغم من أخضر باريس مع 400 لتر ماء ويضاف له 1 كغم من الجير المائيHydrated Lime كمادة مصححة Corrector Agent عند استخدامه رشا على النباتات ، كما استخدم أخضر باريس في عمل الطعوم السامة وذلك بخلط 1 كغم من أخضر باريس مع 25 كغم نخالة طحين مع إضافة 33 لتر ماء محلى بالدبس الأسود كمادة جاذبة لمكافحة الجراد والنطاطات والديدان القارضة.

3- ارجواني لندن London Purple وهو مخلوط من زرنيخيت وزرنيخات الكالسيوم Calcium Arsenite & Arsenate وقد استخدم رشاً لمكافحة خنفساء كولورادو البطاطا.

4- زرنيخيت الكالسيوم Calcium Arsenite (CaAsO)وتستخدم تعفيراً ضد الجراد والنطاطات في الغابات كما استخدمت لمكافحة الكاروب Gryllotalpa gryllotalpa ، إلا أن استخدامها قد يحدث بعض الحروق للنباتات الحساسة.

4- زرنيخيت الزنك Zinc Arsenite (ZaAsO)استخدمت على محصول البطاطا لمكافحة الحشرات التي تهاجم البطاطا بعد خلطها مع الجير والكبريت ، كما استخدمت لمكافحة يرقات البعوض ووقاية وحفظ الأخشاب والجلود الجافة.

ثانياً : المركبات التابعة لخامس اوكسيد الزرنيخ **Arsenic Pentoxide**

وتسمى أيضاً بأكاسيد الزرنيخيك Arsenic Oxide (As_2O_5) ويحتوي خامس اوكسيد الزرنيخ على 65% من الزرنيخ الذي يتسامى على درجة 120-150°م وله تأثير سام وفعال ولكن أقل من الاوكسيد السابق وذلك نظراً لانخفاض معدل ذوبانه بالماء عن ثالث اوكسيد الزرنيخ ولذلك يمكن استخدامه رشاً على النبات ولا يؤدي إلى حرقها ، ويحضر من خلال تسخين ثالث اوكسيد الزرنيخ وبوجود حامض النتريك وبحدوث عملية أكسدة.

أكسدة

$$As_2O_3 + 2HNO_3 \longrightarrow As_2O_3 + Na_2HAsO_3$$

ويستخدم هذا المركب كأساس لتجهيز غالبية مركبات الزرنيخات والمستخدمة في مكافحة الآفات الحشرية ومن أهم المركبات التابعة لخامس اوكسيد الزرنيخ ما يلي :

1- زرنيخات الرصاص Lead Arsenate ($PbAsO_4$)وتحضر تجارياً من خلط أملاح الرصاص القابلة للذوبان في الماء مثل نترات أو خلات الرصاص مع زرنيخات الصوديوم

$$AS_2O_5 + PbO + H_2O \longrightarrow PbHASo_4 \longrightarrow Pb_4[Pb(OH)_2(ASo_4)_3] + H_3ASo_4$$

والناتج عبارة عن مخلوط من :

أ – زرنيخات حامضية ($PbH_4 (AsO_4)_2$) وتكون ثابتة وهي الشائع وجودها وتحتوي على 20% من معدن الزرنيخ أو على 31-33% من اوكسيد الزرنيخيك ولا تزيد كمية الزرنيخ الذائب عن 0.252%.

ب- زرنيخات أقل حامضية ($PbH (AsO_4)$).

ت- زرنيخات قاعدية ($Pb_4 (AsOH) – (AsO_4) H_2O$).

ويضاف لناتج التفاعل مواد مساعدة ناشرة Spreading Agent مثل كازينات الكالسيوم Calcium Caseinate لمنع تجمعها وتحسين خواص الابتلال والانتشار. كما قد تحضر زرنيخات الرصاص بصورة غروية بتفاعل نترات الرصاص مع زرنيخات الرصاص وبوجود جيلاتين أو صمغ عربي.

تجهز زرنيخات الرصاص بشكل مسحوق تعفير بعد تخفيفها بمادة حاملة خاملة وبنسبة تتراوح بين 2-20 مثل مسحوق التلك أو الجير المائي أو الكبريت أو رشاً بخلطها بالماء أو مع محاليل رش أخرى كمحلول بوردو مع مراعاة التقليب المستمر. استخدمت زرنيخات الرصاص لمكافحة الفراشة الغجرية كسم معدي Stomach Poison قوي المفعول وبدون تأثر النباتات المعاملة وقد حلت محل أخضر باريس في مكافحة آفات أشجار الفاكهة ومحاصيل الخضر ونباتات الزينة. كما استخدمت زرنيخات الرصاص لمكافحة آفات التربة وذلك لاحتفاظ الطبقة السطحية من التربة بها. وتضاف عادة بمعدل 1 كغم/50 قدم3 من التربة. إلا أن من مساوئ استخدامها في التربة هو تسببها في ضعف نمو النباتات وذلك نتيجة تأثيرها في إحياء التربة. ولخفض الأضرار الجانبية لزرنيخات الرصاص يمكن إضافة كميات متساوية لها من الجير المائي أو المطفأ أو ربع كميتها من كبريتات الخارصين وهو ما يقلل بدوره من تحرر الزرنيخ الذائب. ويمكن خلط زرنيخات الرصاص مع النيكوتين وكبريتات النيكوتين ومخلوط بوردو والكبريت القابل للبلل والفلوسيليكات والزيوت ولا ينصح بخلطها مع الصابون أو تخفيفها بالمياه العسرة والتي تؤدي إلى تحلل زرنيخات الرصاص الحامضية فقط منتجة زرنيخ قابل للذوبان في الماء وذلك لأن زرنيخات الرصاص الحامضية تحتوي أصلاً على 33% اوكسيد الزرنيخيك في حين تحتوي زرنيخات الرصاص القاعدية على 23% اوكسيد زرنيخيك.

$$PbHAsO_4 + H_2O \longrightarrow Pb_4(PbOH)(AsO_4)_3 + 2H_3AsO_4$$

حامض الزرنيخيك زرنيخات رصاص قاعدية زرنيخات رصاص حامضية

2 -زرنيخات الكالسيوم Calcium Arsenate وتتكون من : زرنيخات ثلاثية الكالسيوم [Ca3(ASo4)2] وهي المادة الرئيسة في المركب وهي عديمة الضرر وثبت مؤخراً أن المادة التجارية ما هي إلا زرنيخات كالسيوم قاعدية تبعاً لدرجات الحرارة والرطوبة وعليه فإن قوة زرنيخات الكالسيوم تعد بقوة الزرنيخات ثلاثية الكالسيوم والمكافئة لقيمة خامس اوكسيد الزرنيخ بالعينة وزرنيخات كالسيوم حامضية (CaHASo4) والجير وكاربونات كالسيوم.

$$H_3ASo_4 + CaCl_2 \longrightarrow CaHASo_4 + Ca_3(ASo4)_2 + [Ca_3(ASo_4)_2]\,Ca(OH)_2$$

زرنيخات كالسيوم قاعدية زرنيخات كالسيوم ثلاثية زرنيخات كالسيوم حامضية

وتحتوي على 40-45% اوكسيد الرزرنيخيك و 25-30% من عنصر الزرنيخ واوكسيد زرنيخيك قابل للذوبان بالماء ولهذا فهي أكثر سمية من زرنيخات الرصاص.

استخدمت زرنيخات الكالسيوم كمسحوق تعفير لمكافحة سوسة لوز القطن حيث لها خواص التصاق جيدة بالأسطح المعاملة وذلك لدقة حجم حبيباتها حيث يمر ما لا يقل عن 95% من حبيباتها من منخل 300 مش/انج2 أو تستخدم كمسحوق قابل للبلل ، إلا أن خواص التصاقه بالأسطح المعاملة أقل من زرنيخات الرصاص كما أنه غير ثابتة كزرنيخات الرصاص حيث يتحرر منها الزرنيخ القابل للذوبان في الماء والذي يؤدي إلى إحداث حروق في النباتات المعاملة.

استخدمت زرنيخات الكالسيوم بنجاح لمكافحة العديد من الحشرات ذات أجزاء الفم القارضة مثل دودة ورق القطن وخنفساء القثاء والخنفساء الحمراء. ولا ينصح بخلط زرنيخات الكالسيوم مع كبريتات النيكوتين أو الصابون أو البيرثرم والروتينون والزيوت والـ Dinitrophenols والكلوردين ولكن يمكن خلطها مع الفلوسيليكات وسادس كلوريد البنزين ، مما سبق يتبين أن هناك العديد من الخواص أو الصفات المتباينة بين زرنيخات الرصاص وزرنيخات الكالسيوم والجدول (1) يلخص هذه الفروق.

زرنيخات الرصاص	زرنيخات الكالسيوم
أ – تتكون من مركب واحد حامضي التأثير	أ – عبارة عن مركبين مخلوطين قاعدي التأثير
ب- تتفاعل مع المركبات القاعدية وتحرر الزرنيخ الذائب	ب- ضعيفة التفاعل مع المركبات القاعدية
ت- تقلل الأحماض تحرر الزرنيخ الذائب ويعمل الماء العسر على فصل الزرنيخ الذائب	ت- تعمل الأحماض على تحرر الزرنيخ الذائب وكذلك الماء العسر
ث- لا تتأثر بالعوامل الجوية	ث- تتأثر بالعوامل الجوية
ج- تتأثر بثاني اوكسيد الكاربون قليلاً	ج- بوجود ثاني اوكسيد الكاربون يتحرر الزرنيخ الذائب
ح- تتفاعل مع الجير والكبريت لذلك لا تخلط معهما	ح- يمكن خلطها بالجير والكبريت

3- زرنيخات المغنيسيوم Magnesium Arsenateوتحتوي على 20-40% من خامس اوكسيد الزرنيخ واستخدمت لمكافحة خنفساء الفول المكسيكية.

4- زرنيخات النحاس Copper Arsenateوتحضر من تفاعل حامض الزرنيخيك مع كبريتات النحاس ثم إضافة الأمونيا والزرنيخ القابل للذوبان بالماء بنسبة 0.1% لتصبح أمينة الاستخدام على النبات وهي غير قابلة للتحلل المائي وقليلة التأثر بثاني اوكسيد الكاربون واستخدمت بنجاح ضد آفات البطاطا الحشرية وخنفساء الفول المكسيكية والعديد من الديدان القارضة.

العوامل المؤثرة في سمية مركبات الزرنيخ

Factors Affecting The Toxicity of Arsenic Compounds

هناك بعض العوامل التي تؤدي إلى زيادة سمية مركبات الزرنيخ والتي من أهمها ما يلي :

1 - النسبة المئوية للزرنيخ الكلي Total Arsenic Percentage : وجد أنه كلما زادت النسبة المئوية للزرنيخ الكلي في المركب كلما زادت درجة سمية المركب بالإضافة إلى سمية الكاتيون المعدني الداخل في تركيب الجزيء ، فالسمية هي محصلة سمية الجزء الزرنيخي والكايتوني بالجزيء.

2 - النسبة المئوية للزرنيخ الذائب Soluble Arsenic Percentage : كلما زادت النسبة المئوية للزرنيخ الذائب كلما زادت درجة سمية المركب وازداد ضرره على النبات ، وهذا يتطلب إضافة المواد المصححة Correctors كهيدروكسيد الكالسيوم. وتتحدد نسبة الزرنيخ الذائب تبعاً لنوع الحامض المشتق منه المركب إن كان حامض الزرنيخور أو الزرنيخيك.

3 - درجة تعرية الحبيبات Particles Size : كلما ازدادت درجة تعرية الحبيبات كلما أصبح المركب الزرنيخي أكثر سمية.

4 - وجود غاز ثاني اوكسيد الكاربون Existence of CO2 : وجد أن زيادة غاز CO2 في الجو المحيط يؤثر على المادة المصححة الموجودة في المركب وبالتالي يزيد من تحرر الزرنيخ الذائب.

أعراض التسمم بمركبات الزرنيخ Symptoms of Arsenic Toxicity

تعد مركبات الزرنيخ سواء كانت اكاسيد أو أحماض أو أملاح من السموم المعدية قوية التأثير ، فضلاً عن تأثيرها كسموم بالملامسة ويمكن إجمال أعراض التسمم بهذه المركبات فيما يلي :

أولاً : بالنسبة للحشرات Toxicity Symptoms To Insects

إن تغذية دودة ورق القطن على نبات قطن معامل بمركبات الزرنيخ أدى إلى ظهور الأعراض التالية :

1 - الامتناع المؤقت عن الأكل ثم العودة للأكل ثم إرجاع ما أكلته عن طريق الفم Regurgitation ويرجع ذلك إلى زيادة الإفرازات نتيجة التسمم والتي تخرج بصورة براز مائي عن طريق الفم.

2 - حدوث خمود ثم الموت دون حدوث رجفات أو رعشات.

3 - تحلل الطبقة الطلائية في القناة الوسطى وحدوث موت موضعي في خلايا هذه الطبقة التي تنفصل عن الغشاء القاعدي وذلك لحدوث تحلل بروتوبلازمي حيث تمر الخلايا المنفصلة خلال القناة الهضمية ويتم هضمها.

هذه الأعراض وجدت أيضاً في حوريات الصرصر الأمريكي والجراد المتسممين بمركبات الزرنيخ.

ثانياً : بالنسبة للفقريات Toxicity Symptoms To Vertebrate

إن تعرض الحيوانات الفقرية لمركبات الزرنيخ تؤدي إلى ظهور الأعراض التالية :

1 - حدوث ألم في المعدة مع تقلصات عنيفة وآلام حادة وحرقة في المرئ والبطن يعقبه إسهال وتقيؤ مع هبوط سريع بضغط الدم يصاحبه برودة لانخفاض حرارة الجسم يعقب ذلك الموت.

2 - في حالات التسمم غير المميتة تظهر أعراض ألم شديد في المعدة وعدم استجابة الأطراف وحدوث اضطراب عصبي وضعف جنسي وحدوث تكسر في كريات الدم الحمراء.

3 - إن استنشاق أبخرة المركبات الزرنيخية يؤدي إلى تهيج الأنسجة المخاطية المبطنة للقصبات الهوائية والجفون والرقبة ثم يمتد لجلد البطن والظهر ، كما أن ترسب مخلفاتها بالأنف يؤدي لتآكل الحاجز الأفقي وحدوث أورام سرطانية.

4 - أما أعراض التسمم المزمن بالثدييات فتكون بصورة سيولة اللعاب وفقدان الشهية والقيء مع آلام حادة بالجهاز الهضمي وإسهال فضلاً عن التهاب أغشية الأنف واللثة مع ظهور تقرحات جلدية بلون رمادي لظهور مرض (Herps) كما يحدث تشمع بالكبد وتليف الشعيرات الدموية.

5 - الأعراض النسيجية تتلخص في تحلل الخلايا الطلائية بالقناة الهضمية المسؤولة عن عمليات الهضم والامتصاص وتكسر أنويتها ، وتؤدي الجرعات العالية من مركبات الزرنيخ إلى انفصال الخلايا الطلائية عن الغشاء القاعدي لتحلل بروتوبلازم جدر الخلايا حيث تمر بقايا الخلايا الطلائية لداخل القناة الهضمية فتهضم تاركة الغشاء القاعدي. كما تعمل مركبات الزرنيخ على ترسب بروتين الخلايا.

آلية التأثير السام لمركبات الزرنيخ

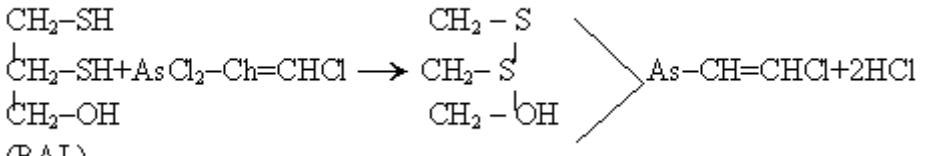
Arsenic Compounds Mechanism of Action

تؤثر مركبات الزرنيخ بأكثر من طريقة لإحداث تأثيرها السام في الآفات الحيوانية والثدييات والتي يمكن تلخيصها فيما يلي :

1 - تعمل مركبات الزرنيخ على منع حدوث عملية فسفرة الادينوسين داي فوسفيتADP (Adenosin Diphosphate) في عملية الفسفرة التأكسدية

(Phosphorylative Oxidation) ومنع تكوين الادينوسين ثلاثي الفوسفات ATP (Adenosin Tri-Phosphate) المهمة في تخزين الطاقة حيث يحل الزرنيخ بصورة زرنيخيت محل الفسفور بتفاعلات الفسفرة التأكسدية وبذلك يتم تثبيط هذا التفاعل، وقد وجد أن مركبات الزرنيخيت تمنع حدوث عملية الفسفرة بنسبة 95% في حين تعمل مركبات الزرنيخات على منعها بنسبة 50%.

2 - ترتبط مركبات الزرنيخ بالإنزيمات الحاوية على مجموعة سلفاهيدريل (SH) وتثبط عملها ومن هذه الإنزيمات Cytochrome Oxidase و Dehydrogenase و Phosphatase ، مثال ذلك تعمل زرنيخيت الصوديوم على إيقاف عمل نظام البايروفيت اوكسيديز (Pyruvate Oxidase System) الضروري لإتمام هضم المواد الكاربوهيدراتية نتيجة تداخل وارتباط جزيئات الزرنيخ الثلاثي مع مجموعات (SH) الحرة بالجسم وبعد نفاذها تبدأ بالارتباط بمجموعات (SH) الموجودة بالإنزيمات التي تعمل في نظام البيروفيت وتثبط عملها مما يؤدي إلى حدوث خلل في العمليات الكيميائية الجوية يؤدي بالنهاية إلى موت الكائن الحي ومما يؤكد هذا لتأثير هو إمكانية خفض سمية مركبات الزرنيخ عن طريق إعطاء الشخص المتعرض لها مادةBritish Anti Lewisti (BAL) التي تعود لمجموعة المركبات ثنائية الثايول أو الكبريت وإن الاسم الكيميائي لمادة (BAL) هو 2،3-dimercapto propanol هذه المادة تحتوي على مجموعتي (SH) وهي مادة مخلبية تم اكتشافها خلال الحرب العالمية الثانية كمركب مضاد لغازات الزرنيخ السامة ، لذلك فإن مادة (BAL) تعمل على إزالة سمية الزرنيخ وكما في التفاعل التالي :



3 - تؤدي الجرعات العالية من مركبات الزرنيخ إلى حدوث ترسيب كلي للبروتين في الخلية الحية وذلك لمهاجمتها الأواصر الكبريتية التي تلعب دوراً مهماً في حفظ الشكل المميز للبروتين وقد لوحظ أن تأثير مركبات الزرنيخ يتركز في النسيج الطلائي للقناة الهضمية الوسطى للحشرات.

4 - الدفاعات الحشرية ضد مركبات الزرنيخ

Insects Defense Against Arsenic Compounds

تمكنت الحشرات ونتيجة لاستخدام مركبات الزرنيخ في مكافحتها لعدة عقود من الزمن قبل ظهور مبيدات الحشرات العضوية من إظهار بعض الآليات التي تمكنها من تجنب التسمم بمركبات الزرنيخ وكما يلي :

1 - تجنب الحشرات الأسطح المعاملة بمركبات الزرنيخ ورفض التغذية على الأجزاء النباتية المعاملة بها ، وقد تم التغلب على هذه الآلية بخلط مركبات الزرنيخ بالكبريت أو كازينات الكالسيوم (Calcium Casine).

2 - التقيؤ وإرجاع الطعام المعامل بمركبات الزرنيخ وبذلك تنجو من التسمم والموت وقد أمكن التغلب على هذه الظاهرة بإضافة المواد المسكنة (Sedatives) مثل كاربونات البزموث (Bismuth Carbonate) التي تمنع التقيؤ وإرجاع الطعام.

3 - الإفراز الزائد للسائل المعوي فلا تتمكن جزيئات الزرنيخ من إحداث تأثيرها السام.

مركبات الفلور Fluoride Compounds

يوجد عنصر الفلور شديد السمية بالطبيعة على صورة فلوالومينات الصوديوم (Sodium Fluoalominate : Cryolite : Na_3AlF_6) أو بصورة فلوريد الكالسيوم (Calcium Fluoride : Fluospa : CaF_2) كذلك يوجد بصورة ملح مزدوج من فلوريد الكالسيوم وفوسفات الكالسيوم.

تتميز مركبات الفلور بكونها غير قابلة للذوبان بالماء تقريباً وهي ثابتة كيميائياً وهي مميزات قد لا تتوفر في أي مركب آخر ، لذلك فقد استخدمت مركبات الفلور الأكثر ذوباناً لمكافحة عثة الملابس وحشرات المنازل والذباب وحفظ ووقاية الأخشاب من الإصابة بالأرضة وفي عمل الطعوم السامة في حين استخدمت مركبات الفلور الأقل ذوباناً في مكافحة آفات المحاصيل الحقلية والحدائق.

لقد استخدمت مركبات الفلور شديدة السمية كمبيدات حشرات في النصف الثاني من القرن التاسع عشر حيث استخدم لأول مرة مركب فلوريد الصوديوم لمكافحة الصراصر وقمل الدواجن ثم اكتشفت أهميته في عمل الطعوم السامة تلا ذلك استخدام فلوسيليكات الصوديوم وفلوالومينات الصوديوم كسموم معدية فعالة علاوة على كونها عديمة الذوبان تقريباً حتى حلت أفراد هذه المجموعة محل مجموعة المركبات الزرنيخية لتميزها بدرجة سمية أعلى للحشرات من مركبات الزرنيخ ، كما تمتاز بانخفاض سميتها للبائن وأقل ضرراً على النباتات المعاملة بها وأرخص ثمناً.

تتحلل الفلوسيليكات القابلة للذوبان مائياً لحد ما وينتج عن ذلك فلوريدات مناسبة ، أما إذا وجدت بوسط التفاعل مادة قلوية وبدرجة كافية فإن التحلل يكون تام ، ولهذا لا يجب خلط هيدروكسيد الكالسيوم أو كاربونات الكالسيوم أو زرنيخات الكالسيوم أو الصابون أو الماء العسر أو مخلوط بوردو معها بينما يمكن خلط زرنيخات الرصاص والزيوت والكبريت القابل للبلل معها.

مركبات الفلور هي سموم معدية Stomach Poison كما تؤثر بالملامسة أيضاً Contact Poison حيث تتميز أفرادها بتأثير مهيج للحشرات يؤدي إلى التقاط الحشرة لمزيد من المبيد. كما تتفاعل مركبات الفلور مع مركبات الكالسيوم وكذلك مركبات المغنيسيوم القابلة للذوبان بالماء وينتج عنها مركبات غير قابلة للذوبان في الماء والتي تعد كمبيدات حشرات فعالة.

تقسم مركبات الفلور إلى مجموعتين هما :

أولاً : الفلوريدات **Fluorides :** وتضم :

1- فلوريد الصوديوم NaF_1 Sodium Fluoride ويحضر من تفاعل فلوريد الكالسيوم مع حامض الكبريتيك الذي ينتج عنه حامض الهيدروفلوريك Hydrofluoric Acid والذي بتفاعله مع الصوديوم ينتج فلوريد الصوديوم وكما في المعادلة التالية :

$$CaF_2 + H2So_4 \longrightarrow HF + Na_2Co_3 \longrightarrow NaF$$

ويحضر أيضاً من تفاعل فلوسيليكات الصوديوم مع كاربونات الصوديوم ثم إضافة هيدروكسيد الصوديوم فيذوب حامض السيليسيك الغروي فيرسب فلوريد الصوديوم الصلب وتنتج سيليكات الصوديوم كما في المعادلة :

$$Na_2SiF_6 + 2Na_2Co_3 + H_2O \longrightarrow 6NaF + H_2Sio_3 + 2Co_2$$

ويذوب فلوريد الصوديوم في الماء بنسبة 4% على درجة حرارة الغرفة ويحتوي على 45% من الفلورين ولكون المادة الفعالة بالمركب قابلة للذوبان بالماء ، منع استعمالها رشاً على النباتات الخضراء ، لذا يفضل استخدامها تعفيراً حيث تلتقطه الحشرات بأرجلها وزوائد جسمها وأجزاء فمها وبذلك يدخل إلى جهازها الهضمي عند تنظيف أرجلها وقرون استشعارها بأجزاء فمها أو يدخل عبر جدار الجسم عن طريق الخدوش والفتحات التنفسية وعن طريق الأغشية بين العقلية.

استخدم فلوريد الصوديوم بنجاح لمكافحة القمل القارض بحيوانات المزرعة وقمل الطيور تعفيراً أو بصورة محلول تغطيس ، فضلاً عن استخدامه لمكافحة الحشرات المنزلية كالصراصير والنمل ، كما استخدم بصورة محلول بتركيز 2% لحماية الأخشاب من النمل الأبيض وعمل الطعوم السامة لمكافحة الكاروب والديدان القارضة.

2- فلوريد الباريوم BaF Barium Fluoride استخدم فلوريد الباريوم لمكافحة الحشرات التي تهاجم الأخشاب وخاصة الأرضة ، كما استخدم لمكافحة يرقات حرشفية الأجنحة حيث حقق نسبة إبادة عالية ، كما استخدم لمكافحة سوسة لوز القطن *Anthonomus grandis* كما استخدم كمسحوق تعفير لمكافحة العديد من حشرات القرعيات كالخنفساء البرغوثية وخنفساء القثاء والخنفساء الحمراء.

3 - فلوريد الخارصين Zinc Fluoride ZF استخدم فلوريد الخارصين في حفظ الأخشاب من الأرضة والعديد من حشرات الأخشاب ، كما استخدم كطعم سام لمكافحة العديد من الآفات الحشرية.

ثانياً : الفلوسيليكات Fluosilicates

ومن أهم مركباتها المستخدمة في مكافحة الحشرات ما يلي :

1- فلوسيليكات الصوديوم Sodium Fluosilicate : Na_2SiF_6

وتحضر من تفاعل حامض الفلوسيليسيك الناتج من رابع فلوريد الصوديوم كناتج ثانوي أثناء تصنيع الأسمدة الفوسفالتية مع مركب صوديومي مثل كلوريد الصوديوم القابل للذوبان بالماء.

$$H_2SiF_6 + 2Na_2Co_3 + H_2O \longrightarrow Na_2SiF_6 + H_2O + HCl$$

ويحتوي المركب على 60.6% فلورين وهو قليل الذوبان في الماء حيث تبلغ نسبة ذوبانه 0.665 غم/100 مل ماء عند 18°م وهو مسحوق أبيض حبيبي ثقيل وبالتالي لا يسهل استخدامه كمسحوق تعفير لأنه لا يلتصق بالنبات جيداً. استخدمت فلوسيليكات الصوديوم في مكافحة الآفات الحشرية بديلاً عن فلوريد الصوديوم إلا أنها قد تسبب أضراراً للنباتات المعاملة لتحللها بالماء مكونة فلوريد الصوديوم وفلوريد الهيدروجين ، كما تتفاعل مع القلويات خاصة الموجودة أثناء التحضير كشوائب أو مع الماء العسر أثناء الرش ، كما أن بعض النباتات تفرز عصارة قلوية تؤدي إلى تحرر فلوريد الصوديوم حتى بعد إضافة هيدروكسيد الكالسيوم. وكما في المعادلة :

$$Na_2SiF_6 + 2Na_2Co_3 + H_2O \longrightarrow 6NaF + H_2SiO_3 + 2Co_2$$

ولقد استخدمت فلوسيليكات الصوديوم في تجهيز الطعوم السامة لمكافحة النطاطات وصراصير الحقل والديدان القارضة ، كما استخدمت مخلوطة مع السكر لرشها على أشجار الفاكهة لمكافحة ذبابة الفاكهة ، وكذلك استخدمت بشكل محلول تركيزه 0.052% كمادة طاردة لعث الملابس والسجاد

2- فلوسيليكات الباريوم Barium Fluosilicate : $BaSiF_6$

فلوسيليكات الباريوم قليلة الذوبان في الماء وتحتوي على 72% فلوسيليكات باريوم وحوالي 8% فلوالومينات الصوديوم (كريوليت) و 20% مواد خاملة. وتذوب فلوسيليكات الباريوم بنسبة 0.26 جزء في المليون أي بمعدل 26 ملغم/100 لتر ماء عند درجة 17°م ويحتوي على 40.8% فلورين. ويراعى عدم خلطها مع النيكوتين وزرنيخات الكالسيوم والجير أو مزيج بوردو أو الصابون القلوي ولهذا تخفف بالكريولايت أو مسحوق التلك.

استخدمت فلوسيليكات الباريوم لمكافحة الخنفساء اليابانية والخنفساء البرغوثية وخنفساء الفول المكسيكية والقثاء ودودة ثمار العنب كمحلول رش بتركيز 1-3 كغم/400 لتر ماء أو كمسحوق تعفير وبواقع 1 كغم فلوسيليكات

الباريوم لكل 3 كغم من مسحوق التلك أو الطحين لمكافحة الكاروب والديدان القارضة.

3- فلوالومينات الصوديوم أو كريوليت Sodium Fluoaluminate Na_3Al_6

توجد بالطبيعة بصورة معدن ($AlF_3.3NaF$) أو معدن (Na_3AlF_6) ، كما تحضر بتمرير حامض الهيدروفلوريك بمحلول الومينات الصوديوم أو بتفاعل فلوريد الأمونيوم وفلوريد الألمنيوم وكلوريد الصوديوم وكما في المعادلة التالية :

$$3NH_4F + AlF_4 + 3NaCl \longrightarrow Na_4AlF_6 + 3NH_4Cl$$

ويحتوي المركب الناتج على 90-98% فلوالومينات الصوديوم مع قليل من الشوائب بصورة سيليكا واوكسيد حديديك وكبريتات الصوديوم وهذه التركيبة تحتوي على 54.3% فلورين ويبلغ معدل ذوبانها بالماء 0.35 جزء بالمليون أي بمعدل 35 ملغم/100 لتر ماء ، يذوب المركب بالأحماض والقلويات كما يتفاعل مع الجير منتجاً فلوريدات قابلة للذوبان بالماء تضر بالنبات ، لذلك لا يجب خلطها مع المركبات القلوية كالجير ومزيج بوردو وزرنيخات الكالسيوم وأخضر باريس وكبريتات النيكوتين لأن ذلك يؤدي إلى تحرر فلوريد الصوديوم أو الكالسيوم الأكثر ذوباناً وضرراً بالنباتات. كما استخدمت فلوالومينات الصوديوم رشاً بمعدل 1-3 كغم/400 لتر ماء ، كما استخدمت تعفيراً وبمعدل يتراوح بين 20-80% مخففة بالطحين أو بمسحوق التلك أو الكبريت أو الطين لمكافحة الخنفساء البرغوثية وخنفساء الفول المكسيكية وخنفساء القثاء وابي دقيق الرمان وتتحمله جيداً نباتات القطن والكرنب وقصب السكر والبطاطا والقرعيات وفستق العبيد.

أعراض التسمم بمركبات الفلور Symptoms of Fluoride Toxicity

تعد مركبات الفلور سموم بروتوبلازمية لكل صور الحياة ويمكن تلخيص أعراض التسمم بمركبات الفلور بما يلي :

أولاً : بالنسبة للحشرات Toxicity Symptoms To Insects

أظهرت العديد من الدراسات أن الصرصر الأمريكي المتسمم بمركبات الفلور تظهر عليه أعراض عدم الراحة (Uneasiness) مع حدوث إثارة وهيجان (Irritability) مع حدوث ترهل أو ارتخاء (Sluggish) ، ثم حالة من الهياج العصبي الذي يقل تدريجياً حتى يصل إلى الموت خلال 4- 48 ساعة. أما ديدان ورق القطن المعاملة بمركبات الفلور فلوحظ أنها تبدأ برفع رأسها وصدرها للأعلى ثم تدور وترجع للخلف وتلتوي وترجع الطعام ثم تترهل مع حدوث تقلصات عضلية (Spasm) ثم الموت ممتدة (Flaccid).

ثانياً : بالنسبة للحيوانات الفقرية Toxicity Symptoms To Vertebrate

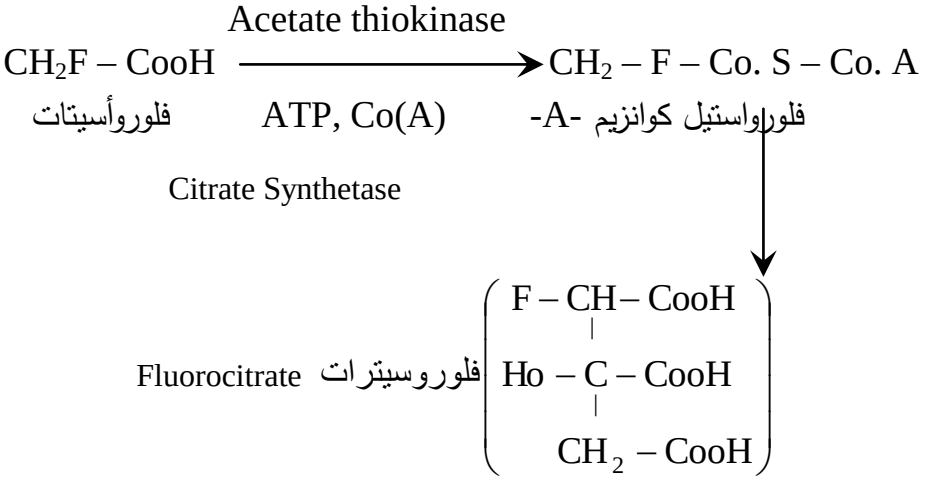
تتباين الأعراض التي تظهر على الحيوانات الفقرية المتعرضة لمركبات الفلور وذلك اعتماداً على نوع المركب وتركيزه ونوع الكائن ونوع السمية إن

كانت حادة أو مزمنة ، وقد أظهرت الدراسات أن أعراض التسمم الحاد يبدأ بحدوث قيء وإسهال مع فقد الشهية (Anorexia) وألم بالجسم.

آلية التأثير السام لمركبات الفلور Fluoride Compounds Mechanism of Action

هناك العديد من التفسيرات التي تشرح آلية التأثير السام لمركبات الفلور والتي من أهمها ما يلي :

1 - أن مبيد الحشرات Fluoroacetamide يتم تأييضيه إلى مادة Fluoroacetate وهو المركب السام الفعلي للسموم الفلورينية وبوجود إنزيم Acetate Thiokinase وبوجود ATP وإنزيم Co(A) يعمل هذا المركب على تثبيط إنزيم Aconitase الذي يحول السيترات Citrate في دورة Kreb إلى فلورو-الفا-كيتوكلوتاريت Fluoro-α-Ketoglutarate وتتوقف دورة Kreb وتتراكم السيترات (Citrate) بالجسم ، مما يؤدي إلى الموت وذلك نتيجة حدوث تشنجات خاصة وانخفاض درجة حرارة الجسم. وقد يعزى انخفاض درجة حرارة الجسم إلى تفاعل السترات المتراكمة مع الكالسيوم وتكوين معقدات مع الإنزيمات التي تحتوي بتركيبها على الكالسيوم والحديد والمغنيسيوم مثل ATP-ase و Enolase و Catalase و Oxidase و Cytochrome والفوسفاتيز الحامضي Acid Phosphatase والفوسفوليز Phospholase.



2 - إن الجرعات العالية من مركبات الفلور تؤدي إلى قتل بروتوبلازم الخلية الحيوانية والنباتية ، كما ترسب جذر الخلية من الكالسيوم.

علاج التسمم بمركبات الفلور Treating Fluoride Poisoning

بالرغم من عدم وجود جرعة مضادة Antidote جيدة للتسمم بمركبات الفلور إلا أن المونوأستين Monoacetin (Glycerel Monoacetate) قد تفيد بعض الشيء في التقليل من تراكم السيترات بالجسم. كذلك فإنه يمكن علاج الانقباضات الناتجة عن التسمم بمركبات الفلور باستخدام الباربتيورات Barbiturates.

مركبات السيانيد **Cyanides Compounds**

بدأت هذه المجموعة من المركبات في الظهور كمبيدات حشرات لعدم سميتها للنبات إذا ما استخدمت بالتراكيز الموصى بها ، وهي تؤثر بالملامسة ومن أهم هذه المركبات ما يلي:

1- سيانيد الهيدروجين أو هيدروسيانيد Hydrocyanicويسمى أيضاً بحامض بروسيك Prussic Acid وهو غاز عديم اللون وضغطه البخاري 738.8 ملم عند درجة حرارة 25°م ورائحته كرائحة اللوز المر ويستخدم في عمليات التدخين لمكافحة حشرات المواد المخزونة ولخطورة الغاز وشدة سميته تضاف له مواد Warning Agent للتحذير من وجوده كالمواد المهيجة للعيون أو للأنف والحنجرة.

2- كلوريد السيانوجين Cyanogen Chloride : استخدم كمادة مدخنة لمكافحة الحشرات.

3- سيانيد الكالسيوم Calcium Cyanideويسمى أيضاً سيانوغاز (Cyanogas) واستخدم لمكافحة الحشرات خارج المخازن والمنازل بصورة مسحوق ناعم رمادي اللون أو محمل على هيدروكسيد كالسيوم كطعم سام.

أعراض التسمم بمركبات السيانيد Toxicity Symptoms of Cyanides

يعد غاز سيانيد الهيدروجين من المواد شديدة السمية للبائن وهو من المواد المثيرة للجهاز التنفسي مما يؤدي إلى استنشاق كميات أكبر من الغاز وهذا يؤدي إلى تثبيط الجهاز التنفسي ويخدره. أما في الحشرات قليلة الحركة كذبابة الفاكهة فإنها تتمكن من تحمل تراكيزه المتوسطة لعدة ثواني إلى دقيقة وذلك لحدوث انخفاض في نشاط الجهاز التنفسي كتخدير وقائي Protective Stupefaction وبذلك تكون أقل حساسية لغاز حامض الهيدروسيانيك ، بعد ذلك تستفيق الحشرة وتعود لحالتها الطبيعية إذا أبعدت عن تأثير الغاز ، أما إذا تركت معرضة للغاز فإن أرجلها وأجنحتها تصبح ممتدة بشكل غير طبيعي ، وقد لوحظ أن حقن الصرصر الأمريكي بسيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم يؤدي إلى حدوث تخدير سريع مع زيادة التركيز ثم يعقبه الموت أما عند حقنه بتراكيز منخفضة فإنه يمر بحالة إثارة ورجفات ثم الشلل والموت. أما في اللبائن فوجد أن أعراض التسمم بالسيانيد تحصل بعد ثواني إلى دقائق من استنشاقها بصورة دوخة Giddiness وصداع Headache وزيادة ضربات القلب Palpitation مع ظهور زرقة Cyanosis وعدم إدراك أو فقدان الوعي Unconsciousness وارتجافات نتيجة ضيق التنفس ثم

الموت مباشرة أو بعد مرور ثلاث ساعات وذلك نتيجة اتحاد مجموعة السيانيد بالهيموغلوبين وتكون سيانو هيموغلوبين الذي يتسبب في نقص الأوكسجين والموت اختناقاً.

علاج التسمم بمركبات السيانيد **Treating Cyanides Poisoning**

لعلاج حالات نقص الأوكسجين بسبب التسمم بمركبات السيانيد يمكن إتباع ما يلي :

1 - الحقن البطيء بمادة نيتريت الصوديوم وبواقع 0.3-0.5 غم/10 مل ماء.

2 - استعمال الادرينالين مع تزويد المتسمم بالأوكسجين.

3 - استنشاق نيتريت الأمين يعطي فرصة لنقل المصاب إلى المستشفى.

آلية التأثير السام لمركبات السيانيد Cyanides Mechanism of Action

إن من أهم التفسيرات التي تشرح آلية التأثير السام لمركبات السيانيد ما يلي :

1 - إن مركبات السيانيد تعد مثبطات عكسية Reversible لإنزيمات التنفس المحتوية على الحديد وإن من أكثر الإنزيمات حساسية للتثبيط بمركبات السيانيد هو إنزيم Cytochrome Oxidase وذلك نتيجة تفاعل السيانيد مع أيون الحديديك الموجود بالسايتوكروم Cytochrome. إن تكوين هذا المعقد يؤدي إلى تثبيط عملية التنفس وموت الكائن اختناقاً.

2 - تتحد مجموعة السيانيد بالهيموغلوبين وتكون سيانوهيموغلوبين الذي يؤدي إلى حدوث نقص في الأوكسجين اللازم للعمليات الحيوية مما يؤدي إلى موت الكائن نتيجة توقف العديد من العمليات الحيوية.

3 - يؤثر السيانيد على منطقة Hypocampus والقشرة الداخلية للمخ مع إحداثه تلف بالقشرة الخارجية والمادة البيضاء في المخ.

مركبات الفسفور غير العضوية **Inorganic Phosphorus Compounds**

ومن أهم مركبات هذه المجموعة :

فوسفيد الألمنيوم Aluminum Phosphide مبيد حشرات يستعمل لتبخير مخازن الحبوب لمكافحة الحشرات والقوارض ويجهز بشكل أقراص وبوجود الرطوبة ينبعث منه غاز فوسفيد الهيدروجين PH_3 والذي يسمى بـ الفوسفين Phosphine وهو ذو سمية عالية للحشرات وللقوارض وللكائنات الحية بشكل عام.

مركبات السيانات **Cyanate Compounds** إن أغلب مركبات هذه المجموعة هي مبيدات أدغال ، إلا أن مركب الثانيت Thanite يستخدم كمبيد حشرات بالملامسة لمكافحة الحشرات المنزلية حيث يسبب لها صدمة عصبية قوية خاصة للحشرات

الطائرة كالذباب المنزلي ، وله تأثير منشط للمبيدات الكاربامانية كالسيفين كما يستخدم لمكافحة الحشرات ذات الأهمية البيطرية.

المساحيق الخادشة **Abrasive Powders**ويقصد بها جميع المساحيق الجافة والتي تكون غير فعالة كيميائياً في الطبيعة لذا تسمى في كثير من الأحيان بالمساحيق الخاملة ، وهي مواد غير سامة عادة. ومن هذه المساحيق الدياتومات الأرضية والتي غالباً ما تتكون من سليكا غير منتظمة بشكل ثنائي أوكسيد السليكون وقد تحوي على أوكسيد الألمنيوم والحديد والمغنيسيوم وعناصر أخرى. وقد استخدمت هذه المساحيق بنجاح في مكافحة الآفات الزاحفة وخاصة الحشرات وبدرجة كبيرة حشرات واكاروسات المواد المخزونة. وقد أشارت العديد من التقارير والدراسات إلى نجاح هذه المساحيق وخاصة الطين والرمل ومساحيق السليكا والفحم والرماد والكاربوراندوم ومسحوق أفران صهر المعادن والفلسبار والدلومايت والصخور الفوسفاتية وغيرها في مكافحة حشرات واكاروسات المواد المخزونة.

العوامل المشجعة على استخدام المساحيق الخادشة

Factors Encourage The Use of Abrasive Powders

هناك العديد من العوامل المشجعة على استخدام هذه المساحيق كمواد واقية للأبنية والمواد المخزونة من مهاجمة الآفات ومن أهمها ما يلي :

1 - سهولة تطبيقها واستخدامها.
2 - مساحيق غير سامة للبائن ومعظمها يتكون من السليكا غير المنتظمة الشكل.
3 - ثابتة على الحبوب ولا تتحلل لذا فهي توفر حماية طويلة الأمد للمواد المعاملة بها.
4 - لا تغير من المحتوى الرطوبي للمواد المعاملة بها لأنها جافة.
5 - لا تكسب الحبوب والمواد المعاملة بها رائحة أو طعم غير مرغوبين.
6 - يمكن تنظيف المواد المعاملة بها بسهولة.
7 - لا تؤثر في حيوية الحبوب.
8 - لا تترك هذه المساحيق متبقيات سامة.
9 - لم تتمكن الحشرات والاكاروسات من إظهار سلالات مقاومة لها.

الأسس المعتمدة في تقسيم المواد الخادشة

Principles of Abrasive Powders Classification

هناك عدد من الأسس المعتمدة في تقسيم المساحيق الخادشة من أهمها ما يلي:

أولاً : حسب المصدر According To Origin

وعلى هذا الأساس تقسم المساحيق الخادشة إلى أربع مجاميع وهي كما يلي :

1 - المجموعة الأولى : وتضم الطين والرمل ورماد وقشور الرز والرماد البركاني.

2 - المجموعة الثانية : وتتكون من أنواع مختلفة من المعادن مثل Dolomite و Magensite و Copper Oxychloride و Katelosus (وهو خليط من الصخور الفوسفاتية والكبريت الأرضي) وأوكسيد الكالسيوم (Lime) وكاربونات الكالسيوم (Limestone) وكلوريد الصوديوم.

3 - المجموعة الثالثة : وتشمل على المساحيق التي تحوي سليكا مصنعة (SiO_2) إذ أنها معادن خفيفة هايكروسكوبية أي ماصة للرطوبة وتحضر من تجفيف المحلول المائي لسليكات الصوديوم.

4 - المجموعة الرابعة : وتشمل المساحيق التي تحوي على السليكا الطبيعية مثل الدياتومات الأرضية التي تصنع من طحن هياكل الدياتومات المتحجرة.

ثانياً : حسب طريقة تأثيرها According To The Mode of Action

وتقسم إلى :

1- مساحيق خاملة خادشة Abrasive Inert Powderوهي مساحيق خاملة كيميائياً وذات تأثير طبيعي يظهر في فقد رطوبة الجسم فتعرضه للجفاف حيث أن لها القدرة على خدش وتمزيق الطبقة الشمعية لجدار الجسم مما يؤدي إلى فقدان ماء الجسم وموت الحشرة جفافاً كما في مسحوق اوكسيد الألمنيوم والتربة الدياتومية Diatomaceous earth و Pyrophyllite وثاني اوكسيد السيليكون والمواد الهلامية وهي مساحيق غير متبلورة عديمة الشكل تتألف بالدرجة الأساس من SiO_2 وتمتاز بان كفاءتها النوعية قليلة جداً وذات مسامات كثيرة لذلك تسمى بالهلامات الهوائية وعندما تستخدم ضد الحشرات فإنها تسبب تخديش وتمزيق الطبقة الشمعية مما يؤدي إلى فقد الماء من جسم الحشرة.

2- مساحيق خاملة هيكروسكوبية Hygroscopic Inert Powder وهي مساحيق خاملة كيميائياً وذات تأثير طبيعي تظهر في فقد رطوبة جسم الكائن الحي وتعرضه للجفاف من خلال قدرتها على الامتصاص العالي لماء الجسم مثل الفحم والسيليكاجيل. هذه المساحيق تتوفر اليوم تجارياً وتباع تحت أسماء مختلفة وتستخدم بنجاح في برامج المكافحة المتكاملة للحشرات المخزنية والزاحفة كالصراصر.

آلية التأثير السام للمساحيق الخادشة

Mechanism of Toxic Action of Abrasive Powders

هناك العديد من الآليات التي تفسر الفعل السام للمساحيق الخادشة والتي من أهمها ما يلي :

1 - تعمل هذه المساحيق على خدش طبقة الكيوتكل السطحي وإزالة الطبقة الشمعية الرقيقة مؤدياً إلى زيادة فقد الماء من جسم الحشرة وتعرضها للجفاف ثم الموت. وعادة فإن الحشرات والاكاروسات تموت عند فقدانها لحوالي 60% من ماء جسمها أو حوالي 30% من وزن الجسم الكلي.

2 - تعمل المساحيق على سد الفتحات التنفسية فتموت الحشرات والاكاروسات اختناقاً.

3 - إن بعض هذه المساحيق تعمل على امتصاص ماء الجسم وبذلك تموت مفصليات الأرجل جفافاً.

4 - يمتص المسحوق دهن طبقة الكيوتكل السطحي Epicuticular Lipids مما يسبب في زيادة فقد الماء خلال الكيوتكل ثم الجفاف ، فمثلاً مسحوق السليكا ايروجيل يمكنه أن يمتص ما مقداره ثلاث أضعاف وزنه ويعتقد أن السليكا ايروجيل تمتص الشمع من كيوتكل الحشرات أثناء حركتها خلال الحبوب المعاملة فضلاً عن خدشه لكيوتكل الحشرة.

5 - تموت الحشرات والاكاروسات من خلال تناول أو ابتلاع المسحوق.

الفصل الخامس

مبيدات الحشرات العضوية الطبيعية

Natural Organic Insecticides

مقدمة Introduction

تعد المواد الطبيعية ذات النشاط الحيوي في الحشرات مصدراً دائماً ومتجدداً للمشتغلين في مجال مبيدات الحشرات للحصول على مواد جديدة لمكافحة الآفات الحشرية وزيادة إنتاجية المحاصيل ، وتستخدم المركبات الطبيعية في المجال الزراعي إذا كانت تتميز بصفات حيوية وطبيعية مناسبة. إن اللجوء إلى استخدام مبيدات الحشرات العضوية الطبيعية كان النتيجة الحتمية لمساوئ استخدام مبيدات الكلور العضوية وخاصة مبيد (DDT) والتي دفعت الباحثين إلى محاولة إيجاد مبيدات أقل خطراً وضرراً على البيئة وصحة الإنسان ، فكانت الطبيعة بمصادرها الفنية هي الميدان والملجأ المعول عليه لإيجاد مركبات سامة للحشرات وسريعة التحلل والتدهور في البيئة. لذلك سنحاول في هذا الفصل تسليط الضوء على أهم مجاميع هذه المبيدات.

مبيدات الحشرات العضوية غير الحيوية

Organic Abiotic Insecticides

الزيوت Oils

هي مجموعة من مركبات كيميائية بصورة سوائل شحمية Creasy Fluids على درجة حرارة الغرفة وتتركب أساساً من الكاربون والهيدروجين ولا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الايثر والكلوروفورم ورابع كلوريد الكاربون وثاني كبريتيد الكاربون وكثافتها أخف من الماء بقليل وهو ما يساهم في انتشارها وتخللها خلال المسامات البينية للمواد المعاملة بها. إن الزيوت المستخدمة في مكافحة الآفات الحشرية والمستخرجة من مصادر طبيعية غير حية تقع في مجموعتين هما :

أولاً : الزيوت البترولية Petrolium Oils

ثانياً : الزيوت القطرانية Tar Oils

أولاً : الزيوت البترولية Petroleum Oils

استخدمت الزيوت البترولية منذ فترة طويلة في مكافحة الآفات الحشرية وبالأخص في مكافحة الحشرات القشرية والحلم على أشجار الحمضيات وأشجار الفاكهة المتساقطة الأوراق، ألا أن ظهور المبيدات العضوية المصنعة قيد استخدام الزيوت البترولية في عمليات المكافحة منذ الحرب العالمية الثانية ، وفي الوقت

الحاضر نجد أن هناك عودة واهتماماً ملحوظين إلى محاولة استخدام هذه الزيوت في عمليات المكافحة وذلك بعد أن ازدادت مشاكل تلوث البيئة بالمبيدات العضوية المصنعة وظهور صفة المقاومة لها في الحشرات ، خاصة انه لم يسجل لحد الآن اكتساب الحشرات صفة المقاومة للزيوت علاوة على رخص ثمنها وانخفاض سميتها للإنسان والحيوان. إلا أن من مضار استخدام الزيوت مباشرة على النبات هو تأثيرها الحارق لأوراق النبات.

إن الزيوت البترولية عبارة عن خليط من هيدروكاربونات مشبعة وغير مشبعة والهيدروكاربونات الحلقية وتحتوي على نسبة عالية من الكبريت. إلا أن الزيوت المستخدمة كمبيدات حشرية يجب أن تكون بدرجة عالية من النقاوة ومن مشتقات البترول الخفيفة بحيث لا تزيد فيها نسبة الهيدروكاربونات غير المشبعة عن 8%. وعلى العموم فان هناك العديد من الصفات التي تحدد صلاحية الزيت للاستخدام كمبيد حشرات وهي :

1- درجة اللزوجة Viscosityوهي تعبر عن سيولة الزيت وتعرف بأنها عدد الثواني اللازمة لمرور 60 سم3 من الزيت على درجة حرارة 37.8°م خلال فتحة قياسية محددة بجهاز Saybolt. حيث كلما كانت درجة اللزوجة قليلة كانت الزيوت أكثر أمانا واقل خطراً على النباتات لذلك يفضل استخدام الزيوت ذات اللزوجة العالية للاستخدام في الشتاء بعكس الحال عند ارتفاع درجات الحرارة حيث يفضل استخدام الزيوت ذات اللزوجة المنخفضة.

2- درجة الغليان Boiling Point وهي صفة مهمة للزيوت وتدل بصورة غير مباشرة على فاعلية الزيت للتطاير Volatility وتتحدد بذلك المدة التي يبقى خلالها الغشاء الزيتي على الحشرة وأوراق النبات وعليها أيضا يتوقف مقدار التأثير على الحشرة ومقدار الضرر الذي يحدثه للنبات حيث كلما كان التطاير بطيئاً كان الزيت ثقيلاً وأكثر تأثيراً على الحشرة وأكثر ضرراً للنبات ، لذلك يجب أن تكون درجة تطاير الزيت مناسبة لقتل الحشرة دون أن تحدث ضرراً للنبات.

3- اختبار الكبرتة Sulfonation Test والغرض منه تحديد المكونات غير المكبرتة Unsulfonated Residue وتقاس كنسبة مئوية لتحديد درجة نقاوة الزيت وذلك لكونها المسئولة عن التأثير السام للنبات ، ويمكن إجراء هذا الاختبار بمعاملة الزيوت بحامض الكبريتيك المركز حيث تبقى الهيدروكاربونات غير المشبعة تتفاعل مع الحامض وتستقر في قعر الإناء.

4- رقم التعادل Neutralization No. والغرض منه تحديد درجة قابلية الزيت للأكسدة حيث يبين هذا الرقم كمية الحموضة الموجودة في الزيت والناتجة من الأكسدة ويجب أن لا تزيد الحموضة في الزيت المستعمل في مكافحة الحشرات عن 0.03% مقدراً على أساس الملليغرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم لكل غرام واحد من الزيت ، وتحدث عملية الأكسدة عادة

للهيدروكاربونات المشبعة عندما تتعرض على هيئة غشاء رقيق لضوء الشمس والعوامل الجوية الأخرى فيصبح تأثيرها حامضياً مما يسبب حروقاً للنباتات المعاملة به.

5- قياس الكثافة Densityوتقدر الكثافة بدرجات الباوميه Baume وبواسطة البيكنوميتر Pycnometer وهو وعاء ذو حجم معين بدقة يملأ بالزيت وبوزن على درجة حرارة معينة والوزن الناتج يمثل كثافة الزيت ، والزيوت المستخدمة في عمليات المكافحة تتراوح كثافتها بين 0.78-0.80 باوميه.

6- اختبار اليود Iodine Testويهدف إلى تحديد كمية اليود الممتصة بالزيت ألأليفاتي غير المشبع الموجود في الزيت المستخدم وهذا الاختبار يمكن أن يكون بديلاً لاختبار الكبرتة.

تقسيم الزيوت البترولية **Petroleum Oil Classification**

هناك العديد من الأسس التي يمكن اعتمادها لتقسيم الزيوت البترولية منها :

1- بحسب المصدر : وتقسم إلى :

أ - زيوت برافينية Paraffinic : وتكون غنية بالهيدروكاربونات المشبعة وخالية تقريباً من الكبريت.

ب- زيوت اسفلتية Naphthenic : وتحوي نسبة كبيرة من المركبات الحلقية والعطرية والكبريت.

2- تقسيم الزيوت بحسب درجة التطاير أو التقطير : وتقسم إلى :

أ - زيت خفيف Light Oil إذا كان مدى التقطير 70-150°م.

ب- زيت متوسط Medium Oil إذا كان مدى التقطير 150-300°م.

ت- زيت ثقيل Heavy Oil إذا كانت درجة التقطير أكثر من 300°م.

3- بحسب وقت الاستخدام : وتقسم إلى نوعين :

أ - زيوت الرش الشتوية Dormant-Oils : وهي الزيوت التي تتراوح فيها نسبة الهيدروكاربونات المشبعة بين 50-90% وتستخدم للرش على الأشجار النفضية وأشجار الظل خلال فترة السبات الشتوي لمكافحة الحلم والبق ألدقيقي والحشرات القشرية. وترش عادة بتركيز 2-3%.

ب- زيوت الرش الصيفية Summer-Oils : وتحتوي هذه المجموعة من الزيوت على نسبة تتراوح بين 90-96% من الهيدروكاربونات المشبعة ، وتمتاز هذه الزيوت بقلة ضررها على الأجزاء الخضرية ، وتستخدم لمكافحة الحلم والحشرات القشرية على أشجار البرتقال. كما يمكن استخدامها كمواد منشطة لبعض مبيدات الحشرات والاكاروسات.

4- بحسب صورة التجهيز : تباع مستحضرات هذه الزيوت بصور التجهيز الآتية :

أ - زيوت قابلة للخلط بالماء Emulsfiable Oils : وتجهز هذه الزيوت بشكل زيت يكون محلولاً مستحلباً عند خلطه بالماء.

ب- مستحلب زيتي مركز Concentrated Emulsion : وهو مستحضر يحوي الزيت مضافاً إليه مادة تساعد على الاستحلاب مع قليل من الماء. يمكن عند الاستعمال تخفيفه بالماء ليكون محلولاً مستحلباً لأغراض المكافحة.

ثانياً : الزيوت القطرانية Tar Oils

وهي الزيوت الناتجة من التقطير الاتلافي للفحم الحجري ، إذ أن تسخين الفحم الحجري لدرجة 210°م ينتج زيت خفيف وبنزين وتلوين وزيلين ورفع درجة الحرارة من 210-240°م ينتج زيت متوسط وفينولات ونفثالين ويرفعها من 240-270°م ينتج زيت ثقيل كريوزوت Creosote أما عند رفع درجة الحرارة لأكثر من 270°م فينتج زيت الانثراسين Anthracine. وبشكل عام فإن تقطير الفحم الحجري يؤدي إلى إنتاج مجموعتين من المركبات هما :

1 - مركبات قطرانية Tars Compounds : وهي خليط من هيدروكاربونات سوداء لزجة تسود فيها السلسلة الاروماتية عن البارافينية والنافثينية والزيوت القطرانية سامة للنبات لاحتوائها على أحماض قطرانية لهذا تستخدم شتاءاً لمكافحة أطوار التشتية الحشرية عندما تكون النباتات ساكنة خاصة أشجار الفاكهة متساقطة الأوراق وفي نفس الوقت يكون لها تأثير سام قوي على بيض بعض الحشرات كالمَنّ ، كما أن لقطران الفحم الحجري خاصية طرد الحشرات عن أجسام الحيوان بعد طلائها بالقطران. إن الاستخدام الرئيس اليوم للزيوت القطرانية يكاد يقتصر على استخدامها في طلاء الأخشاب وأعمدة التلفونات والتلغراف والسكك الحديدية لوقايتها من حشرة الأرضة.

2 - مركبات كريوزوتية Creosotes Compounds : ويتم إنتاجها من خلال عمليات تقطير ثانوية وتستخدم لمعاملة الأخشاب عن طريق رفع درجة الحرارة للتخلص من الهواء في مسام الخشب وعندما تبرد يحل الكريوزوت محل الهواء.

استخدامات الزيوت Use of Oils

1 - زيوت رش شتوية Dormant-Winter Oils : وتستخدم على أشجار الفاكهة متساقطة الأوراق وذلك لمكافحة الحشرات القشرية والحلم وبيوض الحشرات والأطوار الساكنة من الحشرات والحلم.

2 - زيوت رش صيفية على الأجزاء الخضراء Foliage-Summer Oils : تستخدم على الأشجار دائمة الخضرة والأشجار متساقطة الأوراق أثناء نموها

الخضري وذلك لمكافحة حشرات المن والثربس والبق ألدقيقي والحشرات القشرية والبسيلا والذبابة البيضاء والحلم وغيرها.

3 - مبيدات للطفيليات Parasiticides : إذ تستخدم لمكافحة الطفيليات الخارجية على حيوانات المزرعة كالقمل والبراغيث وحلم الجرب والقراد وغيرها.

4 - مواد حافظة Preservative : تستخدم كمواد حافظة للخشب من الحشرات وفطريات التربة ويقتصر هذا الاستعمال على أعمدة الهاتف والقواعد الخشبية للسكك الحديدية وغيرها.

5 - استعمال الزيوت كمبيدات للأدغال على جوانب الطرق وعلى امتداد خطوط السكك الحديدية.

6 - خلطها مع المبيدات التي تعمل بالملامسة لزيادة فاعليتها.

7 - خلطها مع الطعوم السامة لزيادة فاعليتها.

8 - تستخدم كمواد جاذبة أو طاردة بخلطها مع الطعوم السامة.

9 - رش الزيوت على أسطح البرك والمستنقعات لمكافحة الأطوار غير الكاملة من البعوض.

10 - استخدمت كمادة حاملة لتجهيز العديد من مجاميع المبيدات المختلفة.

مزايا استعمال الزيوت **Advantages of Oils Application**

1 - رخيصة الثمن بالمقارنة مع المبيدات الأخرى.

2 - القدرة على تغطية الآفة والنفاذ إلى داخلها.

3 - أمينة الاستخدام لانخفاض سميتها.

4 - عدم ظهور صفة المقاومة لها في الحشرات والحلم.

مساوئ استعمال الزيوت Disadvantages of Oils Application

1 - انخفاض سميتها للحشرات والحلم.

2 - عدم ثباتها أثناء التخزين.

3 - تسبب حروق للنبات Phytotoxicity.

4 - غير متخصصة حيث تؤثر على الأعداء الحيوية للآفة أيضا.

5 - تسبب أضراراً لنوزلات الرش.

آلية التأثير السام للزيوت Mechanism of Toxic Effect of Oils

هناك العديد من الآراء التي يمكن أن تستخدم لتوضيح آلية تأثير الزيوت في الحشرات منها :

1- يعمل الزيت كحاجز يمنع وصول الأوكسجين إليها فتموت اختناقاً نتيجة سد الفتحات التنفسية.

2- يحوي الزيت العديد من المواد الكيميائية التي تؤثر في أنسجة الحشرة كأي مادة كيميائية سامة.

3- وجد أن فعالية الزيت العالية في مكافحة يرقات وعذارى البعوض يعود إلى تصاعد بخار من زيت الكيروسين وغيره من الزيوت سريعة التطاير ودخوله إلى جسم اليرقات والعذارى بكميات كافية لقتلها.

4- يعمل الزيت على قتل بيض الحشرات بالعديد من الطرائق منها :

أ - يغطي الزيت البيضة بطبقة رقيقة تمنع تبادل الغازات.

ب- يعمل على تصلب قشرة البيضة ويمنع فقسها.

ت- يدخل إلى البيضة ويؤثر على البروتوبلازم وموت الجنين.

مبيدات الحشرات العضوية الحيوية Organic Bioinsecticides

وهي مجموعة المركبات العضوية الأساسية أو نواتج الايض الثانوية المستخرجة من الكائنات الحية أو التي تنتجها تلك الكائنات وتعمل على قتل الحشرات أو إحداث تغييرات حيوية أو سلوكية فيها وتؤدي في النهاية إلى خفض أعدادها والقضاء عليها. ويمكن تقسيم مبيدات الحشرات الحيوية بحسب المصدر الذي اشتقت منه إلى :

أولاً : مبيدات الحشرات العضوية الحيوية نباتية المصدر

ثانياً : مبيدات الحشرات العضوية الحيوية مايكروبية المصدر

ثالثاً : مبيدات الحشرات العضوية الحيوية حيوانية المصدر

أولاً : مبيدات الحشرات العضوية الحيوية نباتية المصدر

Plant Origin Organic Bioinsecticides

من المعروف أن الإنسان ومنذ فترة بعيدة استخدم بعض أنواع النباتات كمواد طاردة أو قاتلة للحشرات الضارة بالتقاوي المخزونة ، وذلك بعد تجفيفها هذا الاستخدام البدائي دفع الباحثين بعد التطور العلمي الذي شهده العالم إلى محاولة استخلاص وتشخيص المواد الفعالة الموجودة في تلك النباتات والتي يعزى إليها التأثير الطارد أو القاتل للحشرات. فكانت البداية لاكتشاف العديد من مبيدات الحشرات النباتية التي أظهرت كفاءة جيدة في مكافحة الآفات الحشرية المختلفة علاوة على العديد من المميزات الجيدة التي اتسمت بها هذه المجموعة من المبيدات

حيث أنها ذات تأثير في الثدييات إضافة إلى أنها لا تحدث ضرراً للنباتات المعاملة بها كذلك فانه لم يحصل أن ظهرت صفة المقاومة Resistance في الحشرات المعاملة بها كما هو عليه الحال ألان مع استخدام المبيدات المحضرة صناعياً.

وعلى الرغم من المميزات المشار إليها سابقاً إلا أن هناك العديد من المشاكل التي تجابه عملية إنتاج هذه المبيدات منها :

1 -صعوبة الحصول على النباتات التي تستخلص منها تلك المبيدات بكميات كبيرة لتغطية حاجة السوق إليها.

2 -إن عمليات استخلاص المادة الفعالة من النباتات هي في الغالب عمليات معقدة ومكلفة.

3 -صعوبة إجراء عمليات المعايرة والتوحيد القياسي والحفاظ على جودة المنتج النهائي.

4 -عدم توفر الظروف البيئية المناسبة لزراعة تلك النباتات في جميع مناطق العالم بل قد تقتصر زراعتها على بلدان معينة.

5 -إصابة النباتات بالعديد من الآفات الزراعية التي لا تتأثر بما تحويه من مواد سامة.

6 -صعوبة إجراء التسجيل بالمنظمات الدولية لإتاحة استخدامها على المستوى الرسمي.

7 -إن المواد الفعالة المستخلصة من هذه النباتات هي في الغالب مواد حساسة سرعان ما تتأثر بالحرارة والضوء وتفقد فاعليتها نتيجة لذلك مما يتطلب ظروف خزن خاصة ومكلفة.

8 -صعوبة استمرار الحفاظ على توافر المصادر الطبيعية لهذه النباتات.

خطوات اكتشاف وإنتاج مبيدات الحشرات الحيوية نباتية المصدر

Steps of Discovering and Producing Plant Origin Bioinsecticides

إن عملية اكتشاف وإنتاج مبيدات الحشرات الحيوية نباتية المصدر تمر بالعديد من الخطوات والمراحل والتي من أهمها ما يلي :

1 : اختيار النبات المناسب **Choosing The Suitable Plant**إن اختيار النبات المناسب الذي سيستخدم في عمليات استخلاص وإنتاج المادة الفعالة منه يعتمد على توفر العديد من الشروط وهي :

أ- للنبات تأثيرات حيوية مختلفة في الحشرات كامتلاكه لخواص الطرد أو منع الآفة الحشرية من التغذية أو مقاومته للإصابة بالحشرات.

ب - أن يتوفر النبات بشكل غزير.

ت - سهولة عملية زراعة وإكثار النبات.

ث - إن كلفة إدامة النبات وزراعته يجب أن تكون منخفضة.

ج - إمكانية إكثاره بالزراعة النسيجية وذلك لإمكانية استخدام هذه التقنية في تحسين نوعية المادة أو المواد الفعالة الموجودة في النبات فضلاً عن قدرة هذه التقنية على إنتاج نواتج أيضية ثانوية تتميز بصفاتها الإبادية فضلاً عن زيادة معدلات إنتاج المادة الفعالة.

2- الاستخلاص Extraction من المعروف أن مبيدات الحشرات ذات الأصل النباتي هي مركبات متوسطة القطبية، وعليه فمن السهل استخلاصها باستخدام الكحولات، إلا أن من أهم الاعتبارات التي يجب الاهتمام بها عند إجراء عملية الاستخلاص ما يلي :

أ - اختيار المذيب المناسب : يراعى في اختيار المذيب عنصر التكلفة والأمان أي انخفاض نقطة وميضه وإمكانية إعادة استخدامه مرة أخرى بعد استعادته وتقطيره.

ب -عند الرغبة بالحصول على المركبات الفعالة ذات التأثير السام من المستخلصات النباتية ، يمكن استخدام طريقة الاستخلاص بثاني اوكسيد الكاربون المسال Super Critical Fluid Extraction ، كما هو الحال عند استخلاص البيرثرينات من أزهار نبات الكرايزانثيمم.

ت -إزالة الزيت : تحتوي العديد من الأجزاء النباتية الحاوية على المركبات الفعالة مواد زيتية بنسب مرتفعة وهي في الغالب عديمة أو قليلة الفعالية لذلك يفضل إزالتها قبل الاستمرار بعملية الاستخلاص ، مثال ذلك وجد أن بذور النيم تحوي مواد زيتية تصل نسبتها إلى 40% من وزنها ، لذا يفضل أن تكون أول خطوة في الاستخلاص هو إزالة المواد الزيتية من البذور ويتم ذلك من خلال عمليات الكبس البارد أو من خلال استخلاص المواد الزيتية بمذيب الهكسان قبل أن يتم البدء في استخلاص المواد الفعالة للنيم (الازادراكتينات Azadirachtins)

ث -تنقية المستخلص : يمكن استخدام المستخلص الخام مباشرة وبعد إزالة مذيب الاستخلاص منه وذلك عندما توجد المواد الفعالة بتراكيز كافية لإحداث القتل ، إلا أنه يفضل تنقية هذه المستخلصات من الشوائب قبل استخدامها وذلك باستخدام تقنية التوزيع بين سائلين Liquid – Liquid Partition.

ج - ضرورة تقليل عدد الخطوات المتبعة للحصول على المستخلصات المحتوية على تراكيز مقبولة من المواد الفعالة. لأن العامل المحدد في عمليات الاستخلاص هو الكلفة الاقتصادية.

3- : التقييم الحيوي للمستخلصات Extraction Bioassay إن تنوع تقنيات التقييم الحيوي وتنوع الأنواع الحشرية المستخدمة في عمليات التقييم الحيوي أدى إلى صعوبة إجراء عمليات المقارنة فيما بين النتائج المتحصل عليها من

المختبرات المختلفة ، مثال ذلك إذا كان الهدف من عمليات الاستخلاص هو اكتشاف وتطوير مبيد حشرات لاستخدامه في مكافحة الحشرات الآكلة للمحاصيل الزراعية وأشجار الغابات ، فإن من المنطقي أن يتم الاستعانة بأنواع من الآفات الحشرية التي تتغذى على النباتات المطلوب حمايتها لكي تكون كائناً مستهدفاً في عمليات التقييم الحيوي. أما إذا كانت عمليات التقييم مقتصرة على نوع واحد من هذه الآفات الحشرية فسوف تفقد هذه المادة صلاحيتها من حيث كفاءتها في مكافحة الأنواع الحشرية الأخرى. لذلك كان من الضروري الاستعانة بمجموعة من الأنواع الحشرية المختلفة لإجراء عمليات التقييم الحيوي ، لذا كان لزاماً أن يتم الاستعانة بمجموعة من الأنواع الحشرية المختلفة لإجراء عملية التقييم الحيوي ، وبناءاً على ذلك فقد تم الاتفاق على اعتماد برنامج نظامي للتقييم الحيوي وذلك بإجرائه على عشرة أنواع حشرية على الأقل. ومن الناحية التطبيقية فإن معظم برامج التقييم الحيوي تعتمد على استخدام الديدان القارضة وحشرات المخازن. إن اختيارات التقييم تعتمد على تحديد تأثير المستخلصات في العديد من المقاييس منها :

أ - التأثير القاتل للمستخلصات.

ب - التأثير الطارد والجاذب للمستخلصات.

ت - التأثير المانع للتغذية.

ث - التأثير في معدل الزيادة.

ج - التأثير في نسبة النمو.

ح - التأثير في الكفاءة التناسلية.

خ - تأثيرها كمنظمات نمو حشرية.

د - تثبيطها لعمليات الانسلاخ وتصنيع الكايتين.

هذه المقاييس تساعد في تحديد الاتجاه الذي يمكن أن تؤثر فيه هذه المستخلصات. إن المقاييس السابقة يمكن أن تحدد التأثيرات الحادة والمزمنة لهذه المستخلصات وهي ما تجعلنا نتوقع العديد من طرائق التأثير لهذه المستخلصات التي لا تكون نتيجتها فقط الموت الحاد للحشرة.

4- التوحيد القياسي Uniform of Standardization من أجل أن تكون مبيدات الحشرات من أصل نباتي قابلة للتسجيل والاستخدام ، فإن المواد الفعالة يجب أن تكون محددة ومعروفة وأن يكون تركيزها مدوناً على العبوة بشكل يضمن كفاءتها، لذلك كان من الضروري الوصول إلى تقنيات قياسية تضمن الحصول على تركيزات ثابتة ونقية من المستخلص النباتي والمفروض احتوائه على المواد القاتلة ، ومن أجل معرفة تركيز المواد الفعالة بالمستخلصات النباتية ، فإن هناك العديد من الوسائل والطرائق الكروماتوغرافية التي يكون بإمكانها تحديد كمية المكونات التي تحتويها المستخلصات النباتية إلا أن من أكفأ تلك

الوسائل هي طريقة الكروماتوغرافي عالي الأداء High (HPLC) Performance Liquid Chromatography. ومع ذلك فإن هناك صعوبات تواجه عملية فصل وتحديد المركبات الفعالة بالمستخلصات النباتية منها كثرة عددها وتشابه تركيبها بل وتشابه نشاطها الحيوي ولذلك فغالباً ما يطلق على مجملها اسم المادة الفعالة وذلك كما هو الحال في البيرثرينات المستخلصة من نبات البيرثرم والازاديراكتين في النيم ، وعموماً فإن معرفة كمية المواد الفعالة لم يكن مهماً فقط من أجل عمليات التسجيل للمنتج النهائي (المبيد) وإنما كذلك من أجل تسويقه على المستوى التجاري ، فعلى سبيل المثال في حالة النيم Neem فإن محتواه من الازاديراكتين الكلي هو الذي يحدد سعر المستخلص النقي في صورته النهائية. حيث اتضح أن بذور النيم تحتوي على 12 مشابه للازاديراكتين الأمر الذي دفع الباحثين إلى دراسة التركيب الكيميائي لهذه المشابهات والنشاط الحيوي لها وفعلاً وجدت اختلافات معنوية بين هذه المشابهات من حيث تأثيرها المانع للتغذية والمثبط للنمو ، وقد أثبتت الدراسات الخاصة بالعلاقة بين التراكيب والفاعلية أن الهيكل الكاربوني بأكمله هو الذي ترجع إليه صفة التداخل مع فسلجة تنظيم النمو بالحشرة وقد اتضح أخيراً أن مشابهين فقط من الاثني عشر مشابه للازاديراكتين هما اللذان يكونان 99% من إجمالي المستخلص الفعال ، المشابه الأول يسمى (Aza-A) Azadirachtin Proper والآخر يسمى (Aza-B) وهما يوجدان بنسبة 2.5 Aza-A : 1 Aza-B وقد وجد أن التأثير المانع للتغذية يرجع إلى الازاديراكتين (Aza-A) بينما التأثير المثبط للنمو يرجع إلى (Aza-B).

5- صورة المستحضر النهائي Type of Formulation يتم إنتاج مبيدات الحشرات المستخلصة من النبات بعدة صور منها ما يلي :

أ - مساحيق التعفير Dusts : إن العديد من المبيدات المستخرجة من النبات تجهز بشكل مساحيق تعفير ، إلا أن الدراسات أشارت إلى أن هذه الصورة لم تكن فعالة بالقدر الكافي بسبب عدم كفاءة وصول المادة الفعالة السامة إلى الآفة الحشرية المستهدفة وقلة متبقياتها على الأوراق النباتية المعاملة.

ب - المركزات القابلة للاستحلاب Emulsifiable Concentrates : وهي الصورة الأكثر استخداماً وطلباً من الناحية الاستهلاكية كما أظهرت الدراسات أن معظم المبيدات المستخلصة من النباتات يمكن تحضيرها على هيئة مركزات قابلة للاستحلاب وسبب ذلك يرجع إلى أن قطبية المواد الفعالة متوسطة فضلاً عن قابليتها للذوبان في المذيبات الكحولية. إلا أن من عيوب تجهيز المبيدات ذات الأصل النباتي هو شدة حساسيتها للتدهور الضوئي وقابليتها للأكسدة أثناء التخزين وللتغلب على هذه العيوب يفضل إضافة مواد لها القدرة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ومضادات الأكسدة للمستحضرات النهائية.

إن مبيدات الحشرات نباتية المصدر يمكن تقسيمها إلى مجموعتين بحسب سرعة تأثيرها في الحشرات :

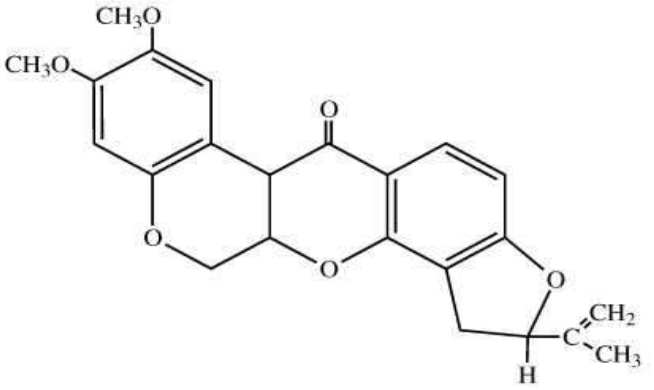
- المجموعة الأولى : مبيدات حشرات حيوية نباتية المصدر سريعة المفعول

وتضم ما يلي :

1- الروتينون Rotenone أو Derris

لقد استخدمت النباتات الحاوية على مركبات الروتينون كسموم للأسماك منذ زمن بعيد في بعض دول أمريكا الجنوبية وجزر الملايو والهند الشرقية وذلك بتجفيف جذور بعض أنواع النباتات البقولية التابعة للجنس *Derris* spp. ويلقون بها في الماء حيث تتواجد الأسماك فيؤدي إلى شللها وتطفو على سطح الماء ليجمعها الصيادون. ومن أهم النباتات التي تحتوي على الروتينون هو النوع *Derris elliptica* والذي لم يعرف استخدامه كمبيد حشرات إلا في عام 1911 حيث كانت تطحن جذوره بعد تجفيفها ويضاف إليها مسحوق الطين وتستخدم كمسحوق تعفير. وحالياً تستخلص مادة الروتينون بمعاملة مسحوق الجذور بمذيبات عضوية مثل الايثر ورابع كلوريد الكاربون ثم تقطير المحلول للحصول على الروتينون الذي يكون 30-40% من المستخلص. وقد تم تحديد تركيبه الكيميائي عام 1932 ، والروتينون عبارة عن بلورات بيضاء صلبة عديمة الذوبان بالماء إلا أنها قابلة للذوبان بالمذيبات العضوية مثل الكلوروفورم ومن عيوبه تحلله السريع عند تعرضه للضوء والهواء حيث يتأكسد إلى مركبات غير سامة للحشرات. لذلك تضاف إليه بعض المواد المؤكسدة لمنع تحلله عند رشه على النباتات ، كذلك لا ينصح بخلطه مع مبيدات قلوية التأثير لأن ذلك يساعد على تحلله بسرعة. يستخدم الروتينون بنجاح في أحواض تغطيس الماشية لمكافحة الطفيليات الخارجية عليها. كما يمكن استخدامه رشاً أو تعفيراً لمكافحة العديد من الحشرات على أشجار الفاكهة كالمن علاوة على تأثيره في الاكاروسات وهو يعمل كسم معدي وبالملامسة.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



I،2،12،12a، tetrahydro –2– isopropenyl–8،9–dimethoxy–(1) ben–zopyrano– (3،4–b) Furo (2،3–b) (1) benzopyran – 6 (6aH) one.

أعراض التسمم بالروتينون Toxicity Symptoms By Rotenone

أظهرت الدراسات أنه عند تسمم الحيوانات بالروتينون تظهر عليه حالات الإثارة وزيادة التنفس يعقب ذلك حدوث هبوط أو انخفاض في التنفس ثم تظهر عليه أعراض التخلج والتشنج ثم الموت بسبب توقف عمليات التنفس ، أما أعراض التسمم المزمن على الحيوانات ، فقد لوحظ أن الروتينون يتسبب في إحداث تعفن في خلايا الكبد وحدوث تنكرز Necrosis في المنطقة الوسطية لفصوص الكبد.

آلية التأثير السام للروتينون **Rotenone Mechanism of Toxic Effect**

الروتينون من السموم ذات الأثر البطيء على الحشرات وهو يعمل كسم بالملامسة وسم معدي وهو سم عصبي أيضاً ، ولا تعرف آلية تأثيره السام بالضبط وذلك لتعقد تركيبه الكيميائي ، وفيما يلي عرض لأهم آليات تأثيره السام المحتملة :

1 - يعتقد الكثير من الباحثين أن الفعل التخديري على الأعصاب يرجع في أساسه إلى قدرة الروتينون على إيقاف سلسلة النقل الإلكتروني في المايتوكوندريا Mitochondria عن طريق تثبيط الأكسدة المرتبطة بالمرافق الإنزيمي ($NADH_2$) مما يؤدي إلى إيقاف التوصيل العصبي.

2 - إن حدوث حالات التنكرز في المنطقة الوسطية لفصوص الكبد يرجع إلى تدخل الروتينون في تصنيع وحدات الطاقة (ATP) التي ترتبط بعملية الأكسدة والاختزال.

3 - يعمل الروتينون على تثبيط إنزيمات Glutamic dehydrogenase و Succinic dehydrogenase و Succinic oxidase و Cytochrome oxidase مما تكون نتيجته منع انفراد أو تحرر الأوكسجين مما يؤثر على عملية الفسفرة التأكسدية.

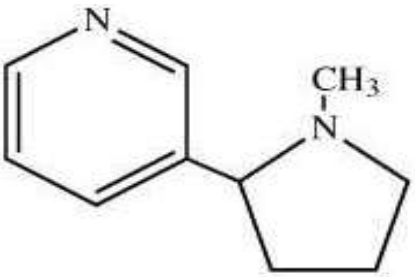
2- النيكوتين Nicotine

ادخل نبات التبغ إلى أوربا عام 1560م وفي عام 1690م تم تحضير مستخلص مائي من أوراق التبغ لاستخدامه في مكافحة الحشرات الماصة في الحدائق تلا ذلك عزل مادة النيكوتين من نوعين من التبغ هما :

أ - *Nicotiana tabaccum*

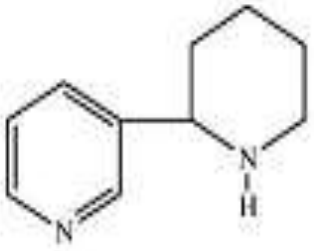
ب- *Nicotiana rustica*

حيث بلغت نسبة النيكوتين في النوع الأول 4-15% فيما تراوحت بين 7-14% في النوع الثاني. وبالرغم من وجود مادة النيكوتين في جميع أجزاء نبات التبغ إلا أنها تتركز في الأوراق بنسبة اكبر من بقية الأجزاء. إن المادة الفعالة في نبات التبغ هي من أشباه القلويدات alkaloid nicotine وتركيبها الكيميائي هو :

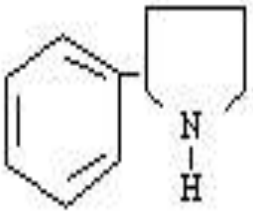


3-1-(Methyl-2-Pyrrolidyl) Pyridine

إن المادة الفعالة تتكون من حلقة سداسية Pyridine وحلقة خماسية Pyrolidine مرتبطتين في ذرات الكاربون 2 و 3 على التوالي وهذا الارتباط له تأثير في فاعلية المركب، كما تحتوي مستخلصات أوراق التبغ على مركبات قريبة الشبه بالنيكوتين في تركيبها ولكنها أقل فاعلية كمبيد حشرات ومنها Nornicotine و Anabasine.



Nornicotin



Anabasine

وتوجد مادة النيكوتين في نبات التبغ عادة بشكل أملاح الماليك Malic acid وحامض الستريك Citric acid والتي يسهل فصلها من أنسجة النبات بالتقطير البخاري المستمر Steam Distillation بعد أن تعامل بمحلول قلوي. وفي عام 1904 أمكن تحضير مادة النيكوتين صناعياً إلا أن كفاءتها في مكافحة الحشرات كانت اقل بحدود 50% من كفاءة النيكوتين المستخلص من نبات التبغ ، تباع المادة التجارية للنيكوتين تحت اسم Black Leaf 40 حيث تحوي 40% مادة فعالة من سلفات النيكوتين Nicotin sulphate مضافاً إليها بعض المركبات القلوية المنشطة كالصابون. ويمكن استخدام النيكوتين رشا أو بشكل مسحوق تعفير. وقد اظهر النيكوتين فاعلية جيدة في مكافحة الحشرات الرهيفة كالمن والثربس. إضافة إلى انخفاض تأثيره على النباتات لكونه سريع التبخر شرط استخدامه بتراكيز غير عالية.

آلية التأثير السام للنيكوتين

Mechanism of Toxic Effect of Nicotine

يحتل تأثير النيكوتين اهتماماً كبيراً لوجود تشابه في تأثيره مع بعض التأثيرات الناتجة عن الاسيتايل كولين المسئول عن نقل الرسائل العصبية من مراكز التشابك العصبي، ولكن لازال من غير المعروف فيما إذا كان للنيكوتين تأثير على إنزيمات النسيج العصبي، فقد وجد انه لا يؤثر على نشاط إنزيمات Dehydrogenase Catalase المستخرجة من الجهاز العصبي المركزي ، ويقال أن النيكوتين يدخل في نظام الأكسدة والاختزال في الخلية العصبية كما لوحظ أن النيكوتين يؤثر على معدل استهلاك الأوكسجين في الحشرات. إلا أن من أكثر النظريات قبولاً لميكانيكية التأثير السام للنيكوتين هو أنه يعمل على قتل الحشرات والحيوانات اللافقرية عامة وذلك بسبب تشابه تركيبه مع مادة الاسيتايل كولين وذلك لكون أبعاده الجزيئية Molecular Dimension مشابهة للأبعاد الجزيئية لمادة الاسيتايل كولين والتي تعد الأساس في نقل المنبهات العصبية في مناطق الفراغ العصبي Gap Synapse حيث يتحد النيكوتين مع مستقبلات الاسيتايل كولين في نقاط التقاء الأعصاب بالعضلات Neuromuscular Junction مسبباً ارتعاشات مستمرة يعقبها الشلل والموت نتيجة تراكم مادة الاسيتايل كولين في مناطق الاشتباك العصبي. وقد أظهرت الدراسات أن سمية النيكوتين للحشرات تزداد في درجات الحرارة المرتفعة وذلك لقدرة هذا المركب على التطاير ودخوله من خلال الفتحات التنفسية للحشرات.

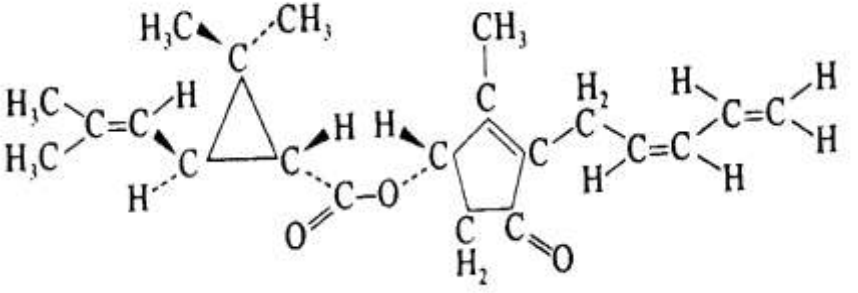
3- البيرثرم Pyrethrum مبيد حشرات يؤثر بالملامسة ، مادته الفعالة تستخلص من أزهار نبات البيرثرم *Chrysanthemum cineriaefolium* وهي نباتات عشبية تتراوح نسبة المادة الفعالة في أزهارها بين 0.5-1.5% تقريباً ، وتكثر زراعتها في اليابان والاكوادور وكينيا الجديدة. وقد عرف استخدامه كمبيد حشرات منذ عام 1854 واستمر استخدامه حتى مع ظهور وتطور المبيدات العضوية المصنعة. وقد بلغت الكمية المنتجة منه في عام 1965 عشرين ألف طن.

ترجع أهمية البيرثرم إلى كونه مبيداً فعالاً يقتل الحشرات خلال ثوان معدودة وذلك بإحداث صدمة قوية لها Knockdown خاصة للحشرات الطيارة، إضافة إلى انخفاض سميته على الثدييات حيث يتحطم في أجسامها إلى مواد غير سامة، وهو لا يترك متبقيات لفترة طويلة بعد الاستعمال لتحلله السريع وهذا بدوره يفسر عدم حصول ظاهرة المقاومة (Resistance) في الحشرات. إلا أن من عيوبه عند استخدامه في مكافحة الحشرات الزراعية في الحقول هو تحلله السريع عند تعرضه للهواء وضوء الشمس وتحوله إلى مواد غير فعالة لذلك فهو يخلط دائماً مع مركبات أو مبيدات أخرى للتغلب على هذه المشكلة ومن المفضل استخدامه لمكافحة الحشرات المخزنية والمنزلية.

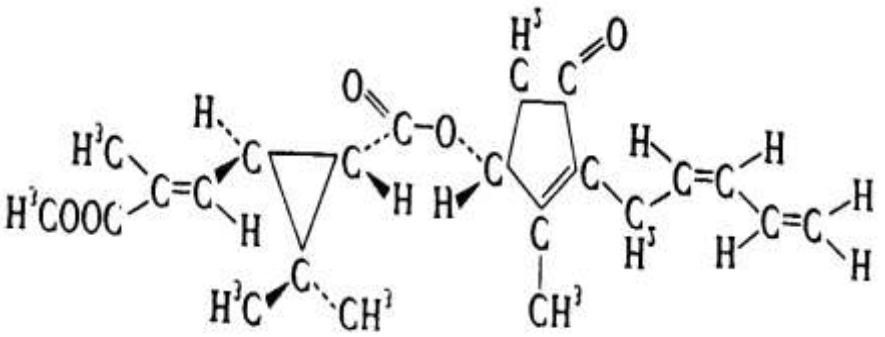
يستخلص البيرثرم من أزهار نبات البيرثرم بعد تجفيفها وطحنها وإذابتها بالكيروسين أو ثاني كلوريد الاثلين ، والمستخلص الناتج يتم تركيزه بالتقطير الفراغي. في عام 1924 تم تعريف المادة الفعالة للبيرثرم ووجد بأنها خليط من الاسترات يضم ستة أنواع من الاسترات الفعالة وهي :

Pyrethrin I & II
Cinerin I & II
Jasmolin I & II

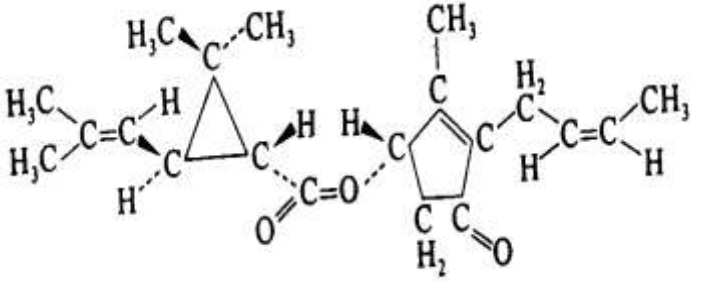
وتركيبها الكيميائي كما يأتي :



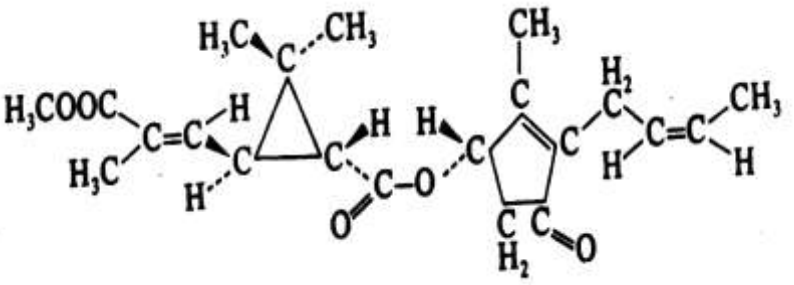
Pyrethrin I



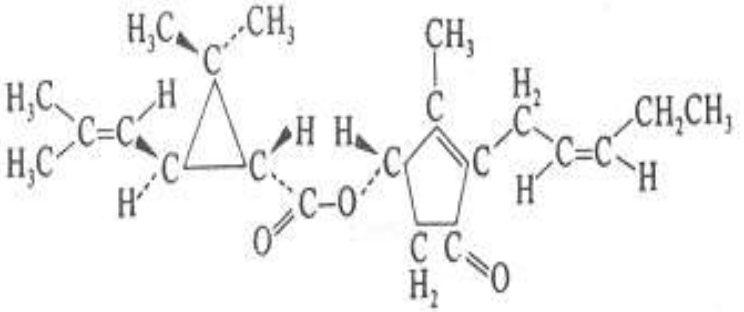
Pyrethrin II



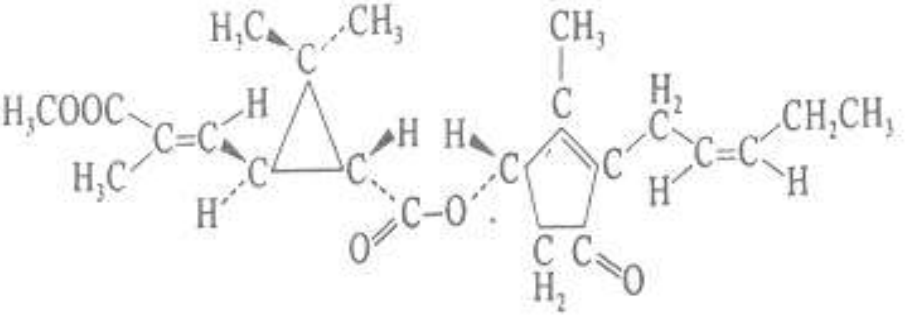
Cinerin I



Cinerin II



Jasmolin I



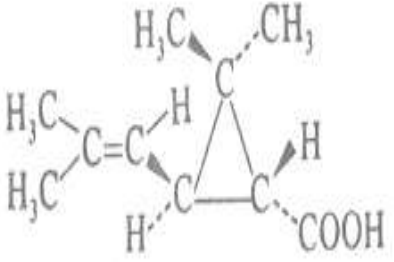
Jasmolin II

إن الاسترات الستة السابقة هي أسترات معقدة وعند تحليلها وجد أنها تتركب من نوعين من الأحماض العضوية هي :

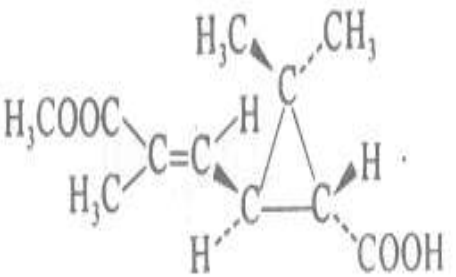
1- Chrysanthemic acid
2- Pyrethric acid

وثلاثة أنواع من الكحولات هي :

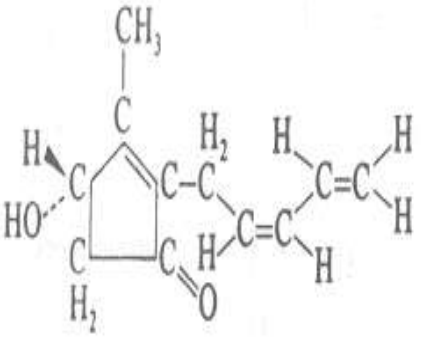
1- Pyrethrolone
2- Cinerolone
3- Jasmolone



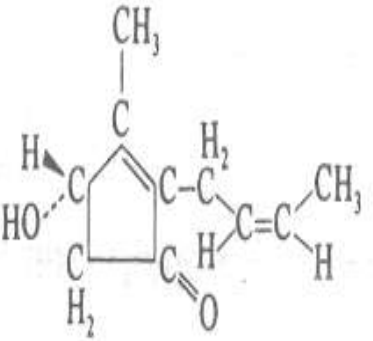
(+)-trans-Chrysanthemic acid (I)



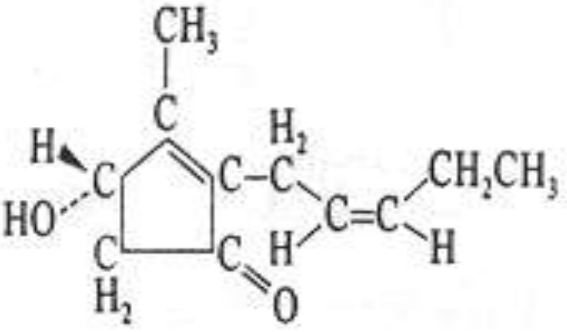
(+)-trans-Pyrethric acid (II)



(+)- Pyrethrolone



(+)- Cinerolone



(+)-Jasmolone

وترجع سمية الاسترات إلى نوع الكحول المرتبط وكما في الجدول (2) والذي يبين نسبة الاسترات في مستخلص البيرثرم.

الجدول (2) نسبة الاسترات في مستخلص البيرثرم .

الكحول	الحامض	
	Chrysanthemic	Pyrethric
Pyrethrolone	Pyrethrin I (35%)	Pyrethrin II (32%)
Cinerolone	Cinerin I (10%)	Cinerin II (14%)
Jasmolone	Jasmoline I (50%)	Jasmoline II (4%)

يستخدم البيرثرم إما عن طريق طحن أزهاره بشكل مسحوق تعفير مباشرة أو بعد تخفيفه ببعض المواد الحاملة كالكبريت أو التالك. ويفضل استخدام المواد الحاملة ذات الدرجة العالية للامتصاص مثل البنتونايت Bentonite لكونه يعمل على حفظ المادة الفعالة عند استخدامها بالمذيبات العضوية. كما تضاف إليه مادة مانعة للأكسدة تساعد على الثبات الكيميائي للمادة الفعالة مثل حامض التانيك وتضاف أحياناً أخرى مواد مؤازرة Synergists لزيادة الفاعلية والتقليل من الكميات المستعملة منها ومن أهم المواد المؤازرة والمستخدمة بنجاح مادة Sesamin و Piperonyl Butoxide كما تستخدم المادة الفعالة للبيرثرم وبصورتها النقية في تحضير عبوات الايروسول وذلك بعد خلطها بمادة مخففة مثل البترول النقي وإضافة مادة مؤازرة وغاز الفريون حيث تستخدم عبوات الايروسول لمكافحة الحشرات المنزلية.

آلية التأثير السام للبايرثرم Mechanism of Toxic Effect of Pyrethrum

يؤثر البيرثرم بشكل مباشر على الأعصاب مما يسبب شللاً سريعاً للحشرات المعرضة له. وقد وجد بان تأثيره يتركز على العصب الموصل بين الخلايا العصبية لذلك يدعى بالسم المحوري Axonic Poison ويمنع بذلك نقل المنبهات العصبية من هذه الخلايا. وقد يحدث في بعض الأحيان أن تسترجع الحشرات المعاملة قواها وذلك في حالة كون الجرعة المستخدمة غير كافية لقتل الحشرات. إن لمبيد البيرثرم معاملاً حرارياً سالباً Negative Temperature Coefficient بمعنى أن سميته تزداد بانخفاض درجات الحرارة. كذلك يمتاز البيرثرم بانخفاض سميته على الثدييات والطيور. ويرجع ذلك إلى درجة حرارة الجسم العالية لتلك الحيوانات حيث تسمح للإنزيمات بتحليل البيرثرم بمعدلات كافية تفقده المفعول السام للجرعات تحت المميتة وعليه فان حساسية الحشرات للبيرثرم لا ترجع إلى صغر حجمها بل إلى أنها من ذوات الدم البارد.

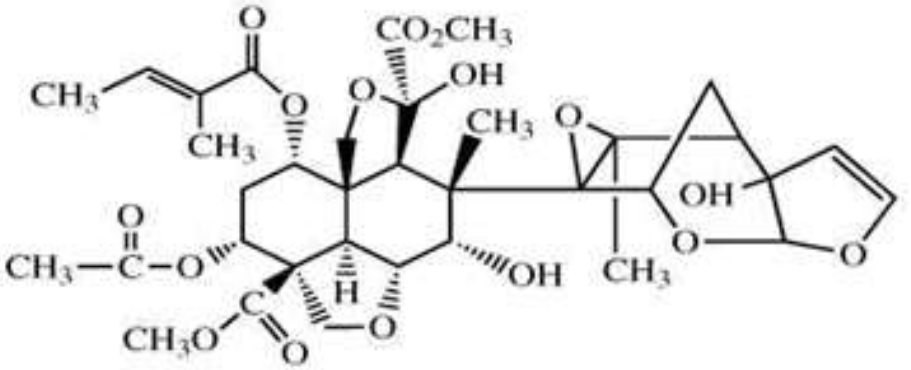
4- الازادراختين Azadirachtin

مبيد حشرات حيوي تم استخلاصه من ثمار شجرة النيم *Azadirachta indica* A.juss وكذلك من ثمار شجرة السبحبح *Melia azedarach*

حيث توجد المادة الفعالة بالدرجة الأساس في البذور وبدرجة اقل في الأوراق واللحاء. وتتميز شجرة النيم بأنها شجرة معمرة تعطي مبيداتها بصورة مستمرة ، كما أن احتياجاتها من الماء والمتطلبات الأخرى قليلة حيث تتركز المادة الفعالة في الثمار التي لا يتطلب جمعها بذل أي مجهود لأنها تتساقط طبيعياً عند نضجها، كذلك فان شجرة النيم لا تصاب بالحشرات الضارة التي يمكن أن تنتقل إلى المحاصيل الأخرى. إن الموطن الأصلي لهذه الشجرة هو جنوب شرق آسيا ثم أدخلت إلى السودان وهناك محاولات لإدخالها إلى دول أخرى ومنها العراق.

وتقوم الطريقة البلدية في استخدام الازادراكتين على جمع ثمار النيم الناضجة والمتساقطة على الأرض خلال أشهر حزيران وتموز وآب ثم تنقع الثمار في الماء لإزالة القشرة والحصول على البذور وتترك بعدها في الظل لتجف ثم تخزن لحين الاستعمال، حيث يأخذ 1 كغم من البذور وتطحن إلى مسحوق ناعم ثم يضاف للمسحوق 40 لتر من الماء ثم يقلب جيداً لحين الذوبان ويترك لليوم الثاني حيث يضاف له كوب من الماء يحوي 3غم من الصابون وبذلك يصبح المحلول جاهزاً للاستعمال في مكافحة الحشرات.

في السنوات الأخيرة أجريت دراسات مكثفة حول تحديد ماهية المركبات ذات التأثير السام في أشجار النيم ، كما تم تحديد تركيبها الكيميائي حيث أظهرت الدراسات أن مادة الازادراختين هي المبيد الرئيس في بذور الشجرة حيث بلغت نسبته 1.5-4.8% أي حوالي 10 غرامات/كغم من البذور وتركيبها الكيميائي :



فضلاً عن ذلك أظهرت الدراسات وجود مواد فعالة أخرى مثل Salanin و Salannol و Salannolacetate والقيدونين Gedunin والنمبينين Nimbinen.

إن استخدام الازادراختين أظهر تأثيراً طارداً ومانعاً للتغذية فضلاً عن تأثيره القاتل للحشرات حيث استخدم بنجاح في مكافحة العديد من الحشرات ذات الأهمية الاقتصادية فضلاً عن الاكاروسات وبالرغم من سمية الازادراختين للحشرات إلا انه يمتاز بانخفاض سميته للإنسان والحيوان إذ تبلغ الجرعة القاتلة للفئران أكثر من 8750 ملغم/كغم. يتوفر الازادراختين في الوقت الحاضر تجارياً

تحت أسماء مختلفة منها Nemosan و Supernemic حيث استخدمت في العراق بنجاح في مكافحة حفار أوراق الحمضيات والذبابة البيضاء على القطن والعناكب الحمراء على الطماطة ومن الأسماء التجارية لهذا المبيد أيضاً Margosan و Nimasal و Nimazal وكذلك Neemark.

آلية التأثير السام للازادراختين Mechanism of Toxic Effect of Azadirachtin

بالرغم من الكفاءة العالية التي أظهرتها مادة الازادراكتين في مكافحة الحشرات إلا أن آلية أو طريقة تأثيرها السام لم تتضح بشكل جيد ويبدو أن السبب في ذلك قد يرجع إلى أن الازادراكتين يؤثر بأكثر من طريقة ومنها :

1- العمل كمثبط نمو للحشرات : إذ أظهرت العديد من الدراسات أن معاملة الأطوار غير الكاملة بالازادراكين يعمل على تثبيط عملية الانسلاخ وذلك نتيجة تأثيره في الأنسجة والخلايا المختلفة للحشرات فضلاً عن تأثيره في الأجسام الكروية Corpora allata.

2- العمل كمادة طاردة : تشير الكثير من المراجع إلى تجنب الحشرات للنباتات المعاملة بالازادراكتين.

3- العمل كمانعات تغذية : العديد من الدراسات الحديثة أشارت إلى أن للازادراكتين تأثير مانع للتغذية ففي إحدى الدراسات لوحظ أن حشرات خنفساء الحبوب الشعرية امتنعت عن التغذية على حبوب حنطة معاملة بالازادراكتين.

4- العمل كمواد عاقمة : في دراسة عن تأثير الازادراكتين في الكفاءة التناسلية لدودة البنجر السكري Spodoptera exigua وجد أن الغذاء الحاوي على الازادراكتين أدى إلى خفض عدد البيض الذي تضعه الأنثى فضلاً عن فشل البيض الموضوع في الفقس.

5- الريانيا Rayania تستخلص المادة الفعالة لهذا المبيد من سيقان وجذور أشجار Ryanis speciosa التابعة لعائلة Flacourtiaceae وذلك بعد تجفيفها وطحنها حيث تستخدم بشكل مساحيق تعفير ذات تأثير معدي وبالملامسة وقد أظهرت فاعلية جيدة في مكافحة حشرات أشجار الفاكهة التابعة لرتبة حرشفية الأجنحة. وتمتاز بانخفاض تأثيرها على المفترسات والطفيليات. وتباع عادة تحت أسماء تجارية مختلفة منها Ryanodine و Ryanicide.

6- سابادیلا Sabadiellaمركبات مستخرجة من مسحوق بذور نبات Schoenocaulon officinale والمواد الفعالة مجموعة مركبات قلوية يطلق عليها Veratrin ومن أمثلتها Veratridine و Cevadine ، واستخدمت لمكافحة حشرات رتبة نصفية الأجنحة ويرقات حرشفية الأجنحة.

7- الهلبور Helboreمركبات مستخرجة من رايزومات نبات الجنس Veratrum وهو على نوعين الهلبور الأخضر Veratrum viridi والهلبور الأبيض

Veratrum album والمواد الفعالة تتبع مجموعة أشباه القلويدات المسماة Veratrin ومنها Pseudojervine و Protoveratridine.

8- مركبات الكواسين والنيوكواسين Quassin & Neoquassinتوجد هذه المركبات في مستخلصات الخشب والقلف الخاص بأشجار Quassia amera ولقد أظهرت هذه المركبات كفاءة ضد ذبابة الرمل.

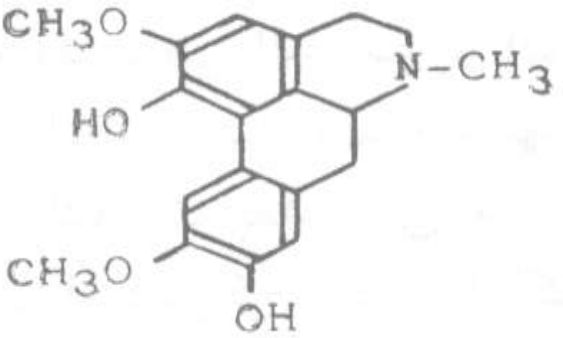
9- مركبات الايزوبيوتيل أميدات غير المشبعة Unsaturated Isobutylamidesتم عزل عدد من مبيدات الحشرات من نباتات العائلة المركبة ولقد وجد أن تركيبها الكيميائي عبارة عن ايزوبيوتيل أميد غير مشبعة للأحماض الاليفاتية والمتشبعة ذات ذرات الكاربون من 10-18 وتم تعريف بعضها وهي تتميز بصفتين رئيستين هما : التأثير القاتل والتأثير الصارع السريع على الحشرات الطائرة ولكنها غير ثابتة تحت الظروف البيئية ومن أهم مركبات هذه المجموعة مركب Pellitorine ويوجد في جذور نبات طبي هو Anacyclus pyrethrum الذي يكثر في شمال أفريقيا وخاصة الجزائر. حيث يستخدم في معالجة أمراض الأسنان وتنشيط إفراز اللعاب والمركب عديم الطعم ، غير نشط ضوئياً ويذوب في معظم المذيبات العضوية ولا يذوب في الماء ولكنه يحدث تهيج في الأغشية المخاطية للأنف والبلعوم في الإنسان ونظراً لعدم ثباته خارج المذيبات العضوية فان مستقبل استخدامه كمبيد حشرات محدود للغاية ولكن أمكن التغلب على ذلك جزئياً بتحضير مستحضرات منه في صورة محاليل هيدروكاربونية.

إضافة لما سبق هناك مركبات أخرى ذات تأثير سام للحشرات وجدت في العديد من النباتات مثل Affinin الذي وجد في جذور نبات بري وحيد في المكسيك هو*Heliopsis longipes* ومركب Scarbin في جذور نبات *Heliopsis scabra* ومركب Echinacein المستخلص من جذور نبات *Echinacea anguistifolia* ومركب Sanshool الموجود في ثمار وقلف أشجار الـ *Zanthoxylum piperitum* وغيرها كثير.

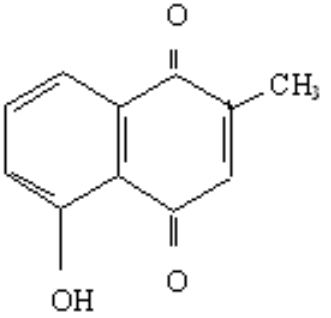
- المجموعة الثانية : مبيدات حشرات حيوية نباتية المصدر بطيئة المفعول

وتضم مجموعة من المركبات الكيميائية المستخلصة من النبات وتعمل كمانعات تغذية أو كمواد طاردة أو جاذبة أو كمواد هرمونية.

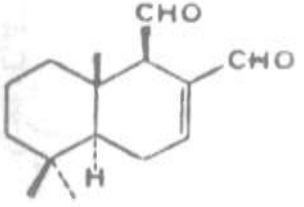
1- الايزوبولداين Isoboldineمادة مانعة لتغذية العديد من أنواع الحشرات تم استخلاصها من نبات*Cocculus tribe* حيث أظهرت هذه المادة فاعلية جيدة في منع تغذية الحشرات عند استخدامها بتركيز 200 جزء بالمليون وتركيبها الكيميائي :



2- البلمباكن Plumbagin مادة مانعة لتغذية الحشرات تم عزلها من جذور نبات طبي هو *Plumbago capensis* وتركيبها الكيميائي :



3- البولي كوديال Polygodial مادة مانعة لتغذية الحشرات تم عزلها من براعم نبات *Polygonum hydropiper* وتركيبها الكيميائي :



4- نيكاندريانون Nicandrrianone مادة طاردة للحشرات وخاصة الذباب المنزلي تستخلص من نبات *Nicandra physaloides* التابع للعائلة الباذنجانية Solanaceae.

5- الكرومينات Chromenes ومنها مادة بريكوسين Precocene التي تستخلص من نبات *Agrealum houstonianum* وهي مادة مانعة لتصنيع هرمون الشباب وعليه فإن الكروميات تعجل من نمو الحشرات وتؤدي إلى ظهور حشرات متقزمة غير قادرة على الاستمرار بالحياة.

6- الزيوت النباتية Vegetable Oils وهي زيوت توجد في أجزء النبات المختلفة والتي يمكن استخلاصها لاستخدامها في مكافحة الحشرات ، والزيوت النباتية على نوعين :

أ – زيوت ثابتة Fixed Oils : وهي عبارة عن كليسيريدات تمتاز بسهولة تصبنها عند تفاعلها مع القلويات مكونة كليسيرينات (صابون) ومن أمثلتها :

(2) زيت بذور الكتان الناتج من عصر بذور الكتان.

(3) زيت بذور الخروع الناتج من عصر بذور نبات الخروع.

(4) زيت فول الصويا الناتج من بذور فول الصويا.

(5) زيت جوز الهند الناتج من ثمار جوز الهند وله تأثير جيد على المَنّ.

ب– زيوت طيارة Volatile or Ethereal Oils : وهي زيوت غير شحمية يصعب تصبنها وتستخرج من غدد نباتية خاصة لها رائحة النبات المنتج لها وغالباً ما تستخدم كمواد جاذبة لعمل الطعوم السامة أو كمواد طاردة للحشرات ومنها ما يلي :

(1) زيت الكافور Camphor Oil وتنتجه أشجار الكافور.

(2) زيت النعناع Peppermint والناتج من النعناع.

(3) زيت السيترونيلا.

(4) زيت المنثول Menthol Oil.

(5) زيت الكتان الناتج من عصر بذور الكتان.

مما سبق يتبين أن مبيدات الحشرات العضوية الحيوية المستخلصة من النبات تمتاز بالمواصفات التالية :

1 - سرعة تحللها في البيئة وعدم تراكمها.

2 - انخفاض سميتها للإنسان والثدييات بشكل عام.

3 - ذات مدى تأثير واسع على مجموعة كبيرة من الحشرات.

4 - انخفاض معدل استخدامها مقارنة بالمبيدات الأخرى.

5 - انخفاض سميتها للنباتات وعدم تسببها في إحداث حروق للنباتات المعاملة.

6 - لها تأثير طارد ومانع للتغذية في اغلب الأحيان.

7 - عدم حصول ظاهرة المقاومة في الحشرات لمركبات هذه المجموعة وذلك بسبب تحللها السريع في البيئة.

ثانياً : مبيدات الحشرات العضوية الحيوية مايكروبية المصدر

Microbial Origin Organic Bioinsecticides

إن ظهور هذه المجموعة من المبيدات بدأت مع بدء استخدام بكتريا *Bacillus thuringiensis* في المكافحة المايكروبية للحشرات ، ومحاولة معرفة ميكانيكية التأثير السام لهذه البكتريا في الحشرات ، حيث أظهرت الدراسات أن هذه البكتريا تنتج مواداً أخرى سامة إضافة إلى الأجسام البلورية وان هذه المواد السامة تتكون بصورة منفصلة عن البلورة البروتينية وإنزيم Lethieinase الذي تفرزه تلك البكتريا وعند حقن الحشرات بها فإنها تموت في الحال. هذه النتائج شجعت العاملين في مجال المبيدات إلى البحث عن منتجات بكتيرية أو فطرية ذات تأثير سام للحشرات والاكاروسات وأدت عملية البحث إلى ظهور المبيدات الحيوية مايكروبية المصدر ومن أهم هذه المبيدات التي أصبحت في متناول المزارعين والعاملين في مجال مكافحة الآفات الحشرية والاكاروسية ما يلي :

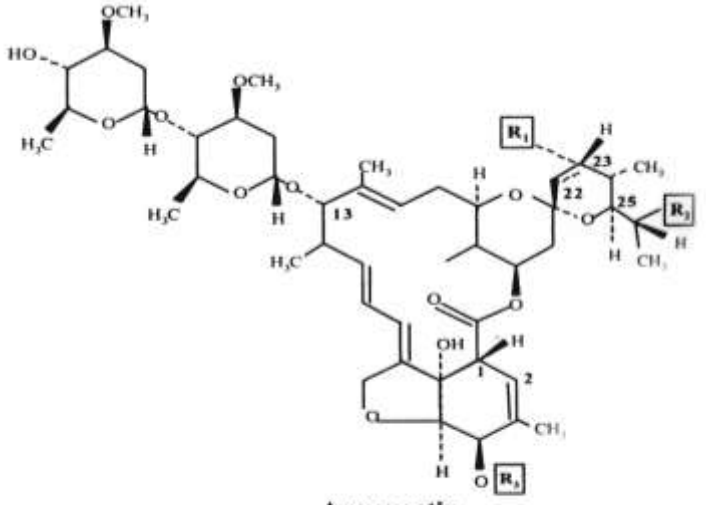
1- الافيرميكتينات Avermectins

وهي مجموعة جديدة من المركبات التي أمكن عزلها من التخمرات التي أحدثتها احد أنواع البكتريا الموجودة بالتربة والتي تسمى *Streptomycis avermitilis* وان هذه المركبات تضم ثمانية مشابهات وجميعها لها صفة طرد لديدان الأمعاء بالإضافة إلى فاعليتها كمبيدات حشرات ، ومن الناحية الكيميائية فهي مركبات حلقية خماسية تتبع مجموعة اللاكتونات ، وقد أمكن فصل وتنقية الجزء الفعال من مستخلص تخمر تلك البكتريا باستخدام المذيبات العضوية ومن ثم إجراء عمليات التنقية بهدف تجهيزه للحقن في جهاز الكروماتوغرافي عالي الأداء (HPLC) والذي تم من نتائجه الاستدلال على مدى تقارب المجاميع الكيميائية المكونة لذلك المستخلص وعموماً فقد تم إطلاق اسم الافيرميكتينات على تلك المركبات التي تم عزلها من المستخلص على أساس اسم مزرعة البكتريا *Streptomycis avermitilis* والتي أنتجت تلك المركبات ، أما فيما يتعلق بالتركيب الكيميائي لهذه المجموعة من المركبات ، فقد اتضح أنها مركبات حلقية كبيرة ومتفرعة وتتبع مجموعة اللاكتونات المحتوية على أماكن عديدة للاستبدال والذي من خلاله تتكون المشتقات المختلفة للافيرميكتينات وكذلك طبيعة مشتقاتها المختلفة الناتجة عن الاستبدالات المختلفة على تركيبها الأساس ، لذلك فإن هذه المجموعة بما تحويه من مشتقات أمكن تقسيمها إلى أربعة وحدات كبيرة وثمانية وحدات أصغر والتي أمكن تقسيمها بأسلوب مبسط حيث يتضح من التركيب الكيميائي للأفيرميكتينات وجود عدد من حلقات اللاكتون المتصلة ببعضها في نظام ملتوي والتي من خلالها يلاحظ أن مجاميع الميثوكسي ترتبط بالحلقات في الوضع (cis) إضافة إلى ذلك فان الافيرميكتين يحتوي على وحدتين متماثلتين من السكر α-L-oleandrose واللتان ترتبطان بباقي التركيب الكيميائي للجزيء من خلال ذرة الكاربون رقم 13.

ومن أهم المنتجات التجارية للافرميكتينات المباعة في العراق ما يلي :

آ – المبيد أبامكتين Abamectin

مبيد حشرات وأكاروسات مادته الفعالة قليلة الذوبان في الماء ولكنها تذوب بدرجات متباينة في المذيبات العضوية وهي حساسة للحوامض والقلويات القوية، وتتحلل بفعل الأشعة فوق البنفسجية. الجرعة النصفية القاتلة للجرذان عن طريق الفم 300 ملغم/كغم من وزن الجسم. المستحضر التجاري للمبيد مجهز بشكل مركز قابل للاستحلاب يحتوي على 1.8% مادة فعالة. في العراق استخدم هذا المبيد بنجاح في مكافحة حفار أوراق الحمضيات ، الذبابة البيضاء على الباذنجان ، حفار الأوراق على الطماطة ، الحلم على الحمضيات ، الحلم الأحمر الكاذب على العنب والحلم الاريوفي على الباذنجان والحلم الأحمر ذو البقعتين على الطماطة ويستخدم بمعدل 0.25-0.5 مل/لتر ماء. ويباع تجارياً تحت أسماء مختلفة منها Abamectin و Affirm و Avermectin و Avid و Dynamec و Medamec و Vapcomic و Vertimec و Zephyr.

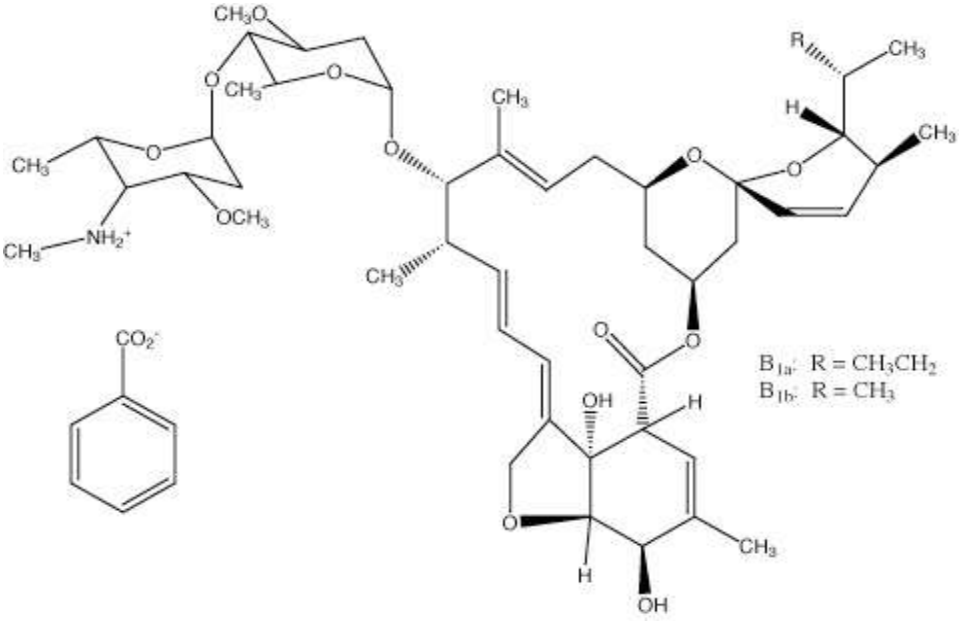


the double bond (=) is present sugars are ،Where R_1 is absent

α-L-oleandrose

ب- المبيد إيمامكتين بنزويت Emamectin Benzoate

يباع هذا المبيد تجارياً تحت اسم Proclaim مادته الفعالة هي Avermectin مع Benzoate لتزيد من قابليته للذوبان في الماء وبذلك أصبح للمبيد القدرة على النفاذ والانتقال داخل النبات على العكس من مبيد الابامكتين الذي لا يمتلك صفة الجهازية هذا المبيد اظهر فاعلية جيدة، وهو يحتوي على 1.9% مادة فعالة ويستخدم بمعدل 0.75 مل/لتر ماء. اسمه وتركيبه الكيميائي :



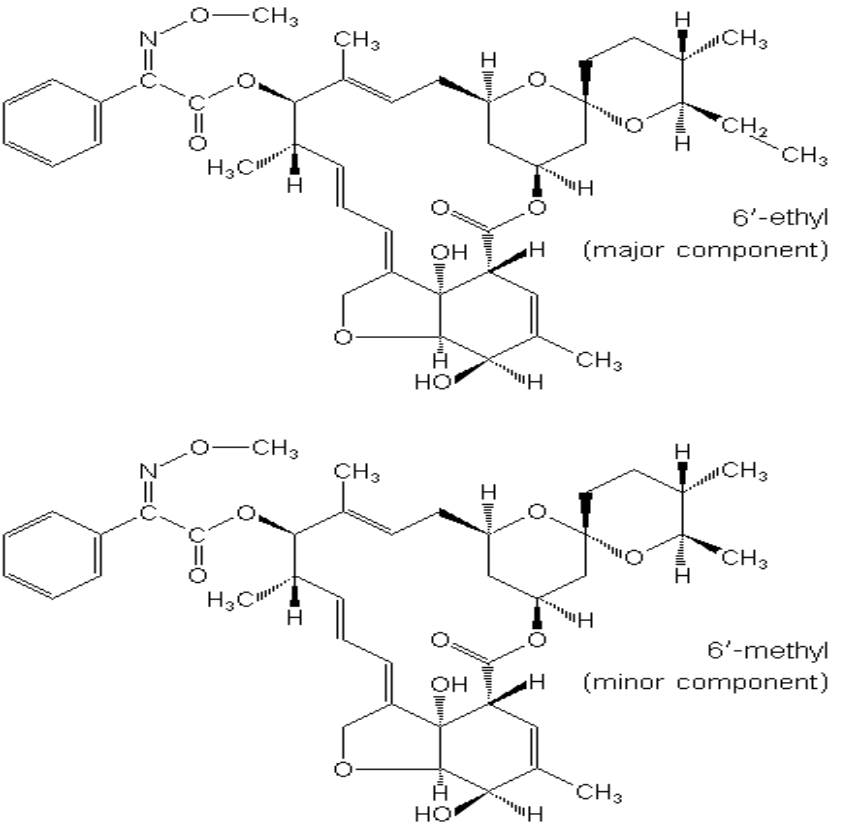
4-epi-methylamino-4-deoxyavermecrin B1 benzoate (a mixture of minimum of 90% 4-methylamino-4-deoxyavermectin B_{1a} and a maximum of 10% 4-epimethlyamino-4-deoxyavermectin B_{1b} benzoate

ت -المبيد ليبمكتين Lepimectin : مبيد حشرات حديثا استخدم بنجاح لمكافحة العديد من الحشرات ، من إنتاج شركة Sankyo Agro.co . اسمه وتركيبه الكيميائي:

ث -

C41H53NO10 (6′-ethyl) and C40H51NO10 (6′-methyl)

Mixture: (6R،13R،25R)-5-O-demethyl-28-deoxy-6،28-epoxy-13-[(Z)-[(methoxyimino)phenylacetyl]oxy]-25-methylmilbemycin B & (6R،13R،25R)-5-O-demethyl-28-deoxy-6،28-epoxy-25-ethyl-13-[(Z)-[(methoxyimino)phenylacetyl]oxy]milbemycin B(CAS)



الفاعلية الحيوية للأفيرميكتين كمبيد لمفصليات الأرجل

Biological Activity of Avermectin as Pesticides

أظهرت نتائج الدراسات المختبرية والحقلية أن للافيرميكتينات قدرة عالية على أن تكون وسيلة فعالة لمكافحة الآفات الحشرية والاكاروسية ، فضلاً عن فاعليتها في مكافحة الديدان الثعبانية وخاصة نيماتودا تعقد الجذور ، إن الفاعلية الحيوية للأفيرميكتينات ترجع أساساً إلى المشابه افيرميكتين (B_1) والذي أشارت نتائج الأبحاث إلى كفاءته العالية كمبيد بالملامسة والذي نتج عنه قيم تركيز قاتلة لـ 90% (LC_{90}) على العديد من أنواع الحلم نباتي التغذية قد تراوحت ما بين 0.02 إلى 0.24 جزء في المليون مما يشير إلى مقدار الفاعلية الكبيرة لهذا المركب دون سائر المبيدات الأخرى التقليدية الخاصة بمكافحة الاكاروسات. كما وجد أيضاً أن للافيرميكتين (B_1) فاعلية كبيرة ضد العديد من الآفات الحشرية وذلك من خلال الدراسات الخاصة بتقدير وتقييم المتبقيات من هذا المركب على الأوراق حيث كانت قيم التراكيز المميتة لـ 90% (LC_{90}) تتراوح ما بين 0.02-6 جزء بالمليون ، وبناءاً على ذلك فقد أمكن استخدامه على المستوى التجاري بشكل مستحضرات

تحتوي على خليط من 80% من الافيرميكتين (B_{1a}) و 20% من الافيرميكتين (B_{1b}).

التأثيرات السامة للافيرميكتين

Toxicity Effects of Arthropodicide

للافيرميكتينات العديد من التأثيرات السامة والتي يمكن إدراجها فيما يلي :

1 - السمية الحادة Acute Toxicity : أظهرت العديد من الدراسات أن الافيرميكتينات قليلة السمية على اللبائن ، إلا أن مستحضراتها الموجودة على هيئة مركزات قابلة للاستحلاب قد تسبب تهيجات من الدرجة المتوسطة في العين والجلد ، وعن أعراض التسمم الحاد التي تمت ملاحظتها على حيوانات التجارب كانت متمثلة باتساع حدقة العين وحدوث قيء مع تقلصات وتشنجات يعقبها حدوث غيبوبة وذلك عند الجرعات العالية حيث تتمكن من النفاذ والمرور عبر حاجز الدم الدماغ Blood Brain Barrier من جهة أخرى فإن هذه المركبات غير قابلة للامتصاص من خلال الجلد (فقط أقل من 1% هي التي تنفذ من الجلد) ومع ذلك فإن هذه المركبات لا تسبب حساسية للجلد ، وقد قدرت الجرعة الحادة المميتة النصفية لفئران التجارب عن طريق الفم (Acute Oral LD_{50}) بحوالي 11 ملغم/كغم من وزن الجسم على أساس المادة الفعالة. أما بالنسبة لسمية المستحضرات التجارية فقد تبين أن المنتج التجاري Affirm والمحتوي على 0.11% مادة فعالة والمجهز على هيئة طعم لمكافحة نملة النار كانت سميته على الفئران عن طريق الفم قد تجاوزت 5000 ملغم/كغم ، أما المستحضر القابل للاستحلاب والمحتوي على 1.8% مادة فعالة فقد وصلت سميته الحادة على الفئران إلى 300 ملغم/كغم عن طريق الفم.

2 - السمية المزمنة Chronic Toxicity : أشارت نتائج دراسات السمية المزمنة للافيرميكتينات والتي تم إجراؤها على الكلاب لمدة عام والفئران لمدة عامين إلى أن الجرعة 0.25 ملغم/كغم/يوم لم تحدث أي تأثير ملحوظ ، بالإضافة إلى عدم وجود أي تغييرات على الأنسجة العصبية والعضلية عند المعاملة بهذه الجرعة كذلك لم تثبت الدراسات إلى ما يشير إلى أن الافيرميكتينات تسبب التشوهات أو الطفرات أو الأورام السرطانية.

آليةال تأثير السام للافيرميكتينات

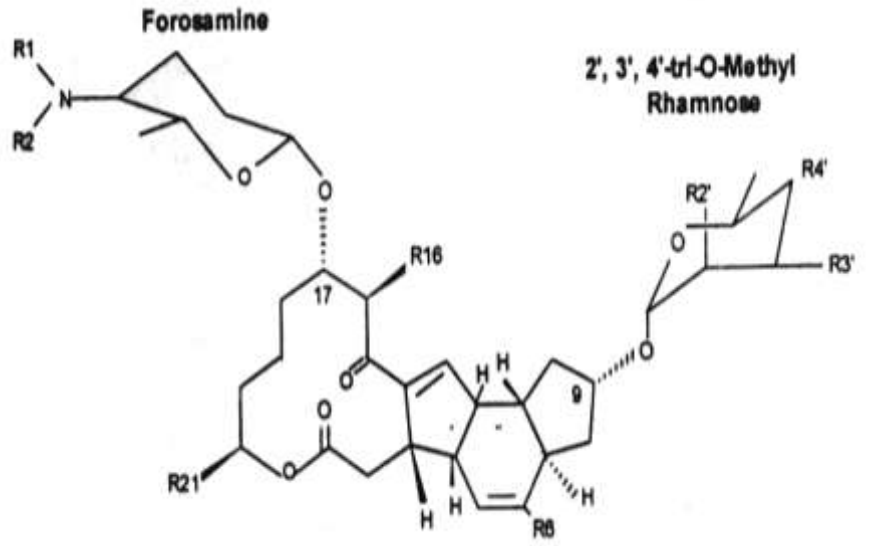
Mechanism of Toxic Effect of Avermectines

أشارت العديد من الدراسات إلى أن الافيرميكتين (B_1) يعمل على إزالة المرحلة الوسطية الخاصة بدور الحامض Gama-Amino Butyric Acid (GABA) والتي تعمل على تثبيط الجهد العصبي في منطقة الاشتباك العصبي، هذا بالإضافة إلى انه يعمل على إثارة منطقة ما بعد الاشتباك العصبي عند مكان اتصال الأعصاب بالعضلات Neuromuscular Junctions في جراد البحر. وهكذا يتضح أن الافيرميكتينات تؤدي فعلها كمبيدات للآفات من خلال تثبيطها لعمليات

توصيل الإشارات العصبية عند مناطق اتصال الأعصاب في مفصليات الأرجل ولكن من جهة أخرى فقد لوحظ أن ليس للافيرميكتينات أية تأثيرات على الجهاز العصبي الكوليني.

2- الاسبينوسينات Spinosyns

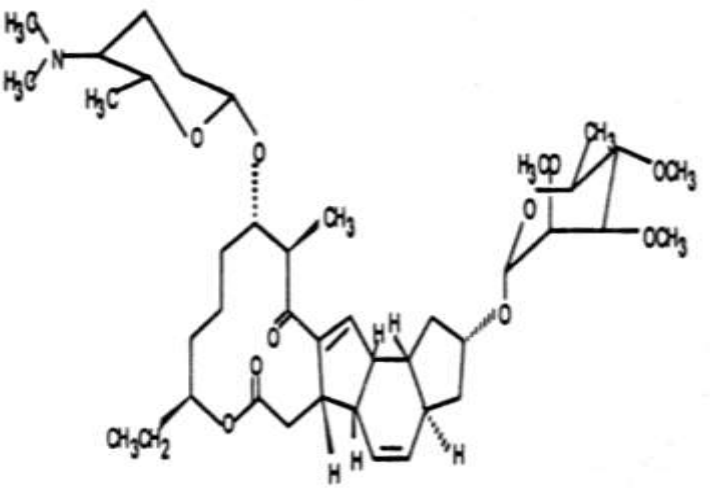
تم اكتشاف هذه المجموعة من المركبات من قبل شركة Lilly من خلال برنامجها الهادف إلى إيجاد منتجات طبيعية جديدة لاستخدامها في مجال صناعة العقاقير وإنتاج المركبات الحيوية في مجال الزراعة حيث تم تجميع عينات من التربة من جميع أنحاء العالم وتم تخمير هذه العينات وبعدها تمت عمليات الغربلة لنواتج هذه التخمرات بإتباع أنظمة التقييم الحيوي حيث استخدمت يرقات البعوض ككائن اختبار وأثناء عمليات الغربلة لنواتج ومستخلصات التخمرات لإحدى عينات التربة التي كانت تأخذ الرمز A83543 والتي تم جمعها عام 1982 من إحدى جزر الكاريبي حيث وجد أن المواد المستخلصة من نواتج تخمر هذه العينة كان لها نشاط أبادي في يرقات البعوض والأكثر أهمية من ذلك هو اكتشاف أن تلك المستخلصات كانت فعالة على الدودة القارضة *Spodoplera eridania* وبناءاً على ذلك فقد أمكن عزل وتعريف الكائن الدقيق واتضح انه يتبع مجموعة الـ Actinomycetes والذي ينتمي إلى الجنس *Saccharopolyspora* spp. وبعدها أمكن تعريف النوع *S. spinosa* واتضح بعدها أن هذا الكائن ينتج نوع من المنتجات الجديدة التابعة لعائلة الماكروليدات Macrolides والتي أطلق عليها اسم الاسبينوسينات وهي عبارة عن تركيب حلقي مكون من 12 جزءاً عطرياً كجزء من النظام الحلقي الرباعي النادر حيث من خلاله يتم التصاق نوعين مختلفين من السكريات ، الأول هو سكر أميني Forosamine والثاني هو سكر متعادل (2'-3'-4'-tri-O-methylrhamnose) وهذا يثبت أن الاسبينوسينات عبارة عن مجموعة منفصلة أو مستقلة عن المركبات العطرية الأخرى مثل Erythromycin A والتي تتكون من 14 حلقة عطرية والتي لا تحتوي على السكريات.



Tetracyclic Ring

من أهم المبيدات التابعة لهذه المجموعة والتي استخدمت في العراق:

ا- مبيد سبينوساد Spinosad الذي عرف في العراق باسمه التجاري Tracer واستخدم بنجاح لمكافحة حفارات الأوراق ودودة ثمار الطماطة فضلاً عن مكافحته للعديد من يرقات حرشفية الأجنحة ويتركب من Spinosyn A و Spinosyn D اسمه وتركيبه الكيميائي :



Spinosyn A

Spinosyn A

2-((6-deoxy-2،3،4-tri-o-methyl-alpha-L-mannopyranosyl)oxy)-13-((5-dimethyiamino)tetrahydro-6-methyl-II-pyran-2-yl)oxy)-9-ethyl-2،3،3a،5a،5b،6،9،10،11،12،13،14،16a،16b-tetra-decahydro-14-methyl-IIIas-indaceno(3،2-d) oxacyelododecin-7،15،dione.

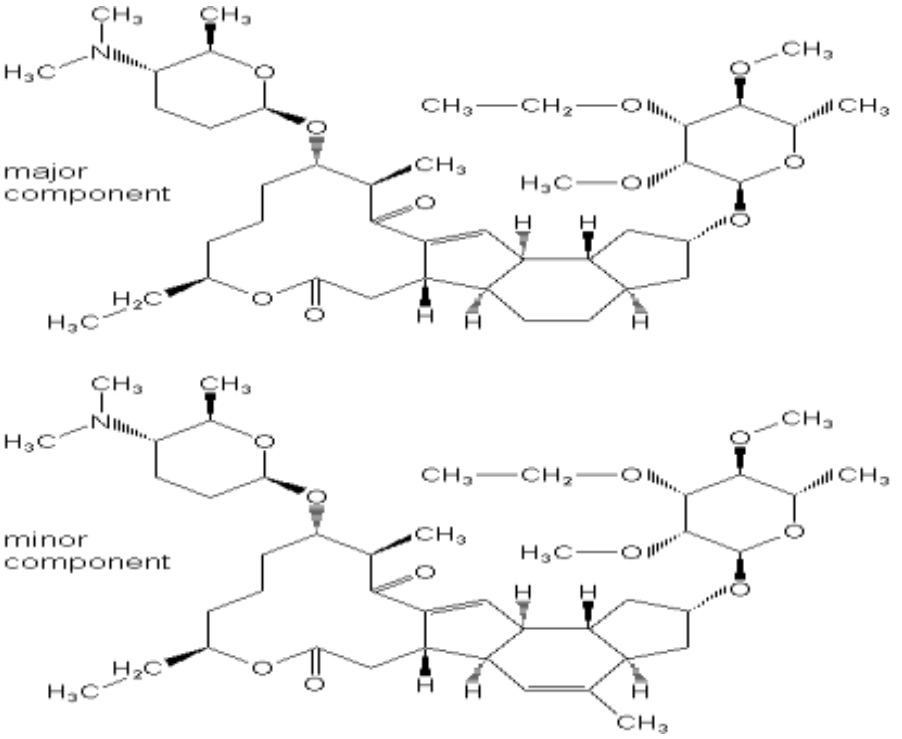
Spinosyn D

2-((6-deoxy-2،3،4-tri-o-methyl-alpha-L-mannopyranosyl)oxy)-13-((5-(dimethyiamino)tetrahydro-6-methyl-2II-pyran-2-yl)oxy)-9-ethyl-2،3،3a،5a،5b،6،9،10،11،12،13،14،16a،16b-tetradecahydro-4،14-dimethyl-1IIas-indaceno(3،2-d) oxacyelododecin-7،15-dione.

كما وجد أن الـ Spinosad أقل سمية من المبيد Cypermethrin على حشرات نحل العسل وطفيل الذبابة البيضاء كما تبين انه غير سام للحشرات النافعة التابعة لرتب نصفية وغمدية وشبكية الأجنحة وعليه فان الاختيارية الكبيرة للـ Spinosad للتمييز بين الآفات الحشرية والحشرات النافعة يجعله من المبيدات المفضلة في برامج المكافحة المتكاملة. فضلاً عن ذلك فقد أظهرت دراسات السمية انه ذو سمية منخفضة للثدييات.

ب- سبينتورام Spinetoram : مبيد ظهر حديثا واظهر فاعلية جيدة في مكافحة العثة الغجرية ، كما استخدم بنجاح في مكافحة ناخرات الاوراق على الخضراوات . اسمه وتركيبه الكيمياوي :

$C_{42}H_{69}NO_{10}+C_{43}H_{69}NO_{10}$



آلية التأثير السام للأسبينوسينات

Mechanism of Toxic Effect of Spinosyns

أظهرت الدراسات الكهروفسيولوجية أن Spinosyn A يعمل على الجهاز العصبي المركزي للحشرات مسبباً زيادة في نشاطه الذاتي مما يؤدي إلى انقباضات عضلية لا إرادية وارتعاشات إن ذلك التزايد في الإثارة العصبية يكون راجعاً إلى الإطالة في استجابة مستقبلات الاسيتيل كولين نتيجة ثبات درجة نشاط مستقبلات الاسيتيل كولين النيكوتينية ، إضافة إلى ذلك فان الاسبينوسينات يمكنها إحداث تغييرات في وظيفة جزيئاتGama-amino Butyric Acid التي تتحكم في قنوات الكلورايد وعلى أية حال، فهناك علاقة أكيدة ما بين طبيعة التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية لمشابهات أو مشتقات الاسبينوسينات ، فقد لوحظ أن أية تغييرات طفيفة في تركيب هذه المواد وجد انه يؤدي إلى تغييرات في فاعليتها تجاه بعض الآفات.

ثالثاً : مبيدات الحشرات العضوية الحيوية حيوانية المصدر

Animal Origin Organic Bioinsecticides

وهي مجموعة من المركبات التي تصنعها الحشرات من اجل تنظيم نموها وتطورها فضلاً عن دورها في تنظيم سلوك أفراد النوع الواحد فيما بينها وسلوكها مع الأنواع الأخرى ومنها :

1- منظمات النمو الحشرية الطبيعية **Natural Insect Growth Regulators**

وهي مجموعة الكيميائيات المنظمة للعمليات الفسيولوجية الأساسية كالنمو والتطور والانسلاخ والتكاثر في الحشرات وقد بدأ العاملون في مجال مكافحة الآفات الحشرية ومنذ عقدين من الزمن بالبحث عن إمكانية استخدام هذه الكيميائيات في مكافحة الحشرات خاصة أن المركبات الهرمونية تمتاز بتخصصها مما يجعلها أمينة الاستخدام تماماً على الإنسان والحيوانات الفقرية ، خاصة أن دورها لا يتعدى سوى الإخلال بالعمليات الفسيولوجية والكيميائية الحيوية للحشرات وان طريقة تأثيرها في الحشرات لا تتم بنفس الطريقة في الحيوانات الراقية فضلاً عن أن الهرمونات الحشرية المعروفة والتي تتحكم في عمليات الانسلاخ والتطور تختلف في تركيبها الكيميائي عن الهرمونات التي توجد في الفقريات لعدم حدوث مثل تلك العمليات أساسا فيها ، ولقد أدى التطور الهائل في كيمياء الهرمونات الحشرية وخلال السنوات الست الماضية إلى ظهور بعض الكيميائيات أو المركبات الهرمونية كمبيدات حشرية كما أدى إلى التوصل إلى الاستخدام الأمثل لمثل تلك المركبات الحيوية الفعالة في المكافحة الكيميائية للحشرات. ولكي تلعب المركبات الهرمونية دورها الفعال في مكافحة الآفات الحشرية في المستقبل لابد من توافر ما يأتي :

أ - ضرورة توفر المعلومات الأساسية عن العمليات الحيوية التي تتحكم فيها وتنظمها الهرمونات داخل أجسام الحشرات حيث أن ذلك سيؤدي إلى معرفة أين وكيف تعمل تلك الهرمونات لتنظيم العمليات الحياتية الأساسية كالنمو والتطور والتكاثر للتعرف على أفضل طريقة لاستغلال تلك الهرمونات في مكافحة الحشرات.

ب - معرفة التركيب الكيميائي للهرمونات الحشرية عن طريق عزلها بصورة نقية لتحديد خصائصها ومن ثم تخليقها لتوفيرها بكميات تجارية كبيرة.

التنظيم الهرموني في الحشرات

Hormonal Regulation of Development In Insect

من الضروري قبل الكلام عن الهرمونات الحشرية من حيث أنواعها ومصادرها وطريقة عملها من المرور سريعاً على كيفية قيام الهرمونات بالتحكم في عمليات التطور والتكاثر والسبات في الحشرات ، حيث تعتبر عملية الانسلاخ من الملامح الأساسية المميزة للنمو والتطور في الحشرات وتتحكم في عملية الانسلاخ والتطور أنواع من الهرمونات هي :

أ - هرمون المخ Brain Hormone.

ب- هرمون الانسلاخ Molting Hormone or Ecdysone.

ت- هرمون الحداثة أو الشباب Juvenile Hormone.

يفرز هرمون المخ من الخلايا العصبية المفرزة الموجودة في مخ الحشرة ويعمل على تنبيه الغدد الصدرية الأولية التي تقوم حينئذ بإفراز هرمون الانسلاخ أو الاكدايسون والذي يؤدي إلى انسلاخ الحشرة لذلك فان هرمون الانسلاخ هو الهرمون الأساسي الذي يتحكم في عملية الانسلاخ في الحشرات. إلا أن عملية الانسلاخ يتحكم بها أيضا هرمون الحداثة الذي يفرز من الغدد الصماء المعروفة بـ Corpora Allata حيث يعمل الهرمون على أن تحافظ اليرقة في أثناء انسلاخها إلى يرقة أخرى اكبر حجماً دون أن تتحول إلى حشرة بالغة وعليه فان هذا الهرمون يعد منظماً حيوياً مهماً يسمح بالنمو ولكنه يمنع البلوغ لذلك فان غياب هذا الهرمون خلال عملية الانسلاخ سيجعل التمييز يأخذ مجراه وتتحول الحورية إلى بالغة واليرقة إلى عذراء ثم حشرة بالغة علاوة على ما سبق فان الهرمونات تتحكم أيضا في تنظيم عملية السبات Diapause التي تحدث نتيجة إطلاق مؤقت لهرمون معين يعرف بهرمون السبات Diapause Hormone وقد أمكن في بعض الحالات كسر دور السبات بإضافة بعض المركبات ذات النشاط الهرموني كهرمون الانسلاخ أو هرمون الحداثة.

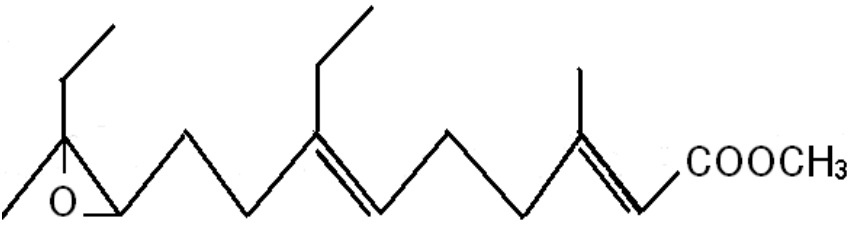
وقد تم استخلاص وتنقية بعض هذه الهرمونات من الحشرات حيث توجد بكميات ضئيلة جداً والهدف الأساس من عملية الاستخلاص هو لتحديد مواصفاتها وتركيبها الكيميائي وطريقة تأثيرها لغرض تخليق مركبات مشابهة لها يمكن استخدامها حقلياً في مكافحة الحشرات ومنها :

أ - هرمون الحداثة Juvenile Hormone

في عام 1956 تم تحضير مستخلص يحتوي على هرمون الحداثة وذلك من بطن ذكر فراشة السيكروبيا *Hyalophora cecropia* P. إلا أن تركيبه الكيميائي لم يتم تشخيصه إلا بعد مرور 11 عاماً تم خلالها استخلاص العديد من المركبات الشبيهة بالـ Terpenoid والتي أظهرت نشاطاً هرمونياً مماثلاً لهرمونات الحداثة وفي عام 1966 تمكن الباحث Roller ومساعده من وصف التركيب الكيميائي لهرمون الحداثة في حشرة السيكروبيا وقد تبين انه :

Methyl trans، trasns، Cis – 10، 11 epoxy –3،7،11 – trimethyl 2،6 tridecadienate

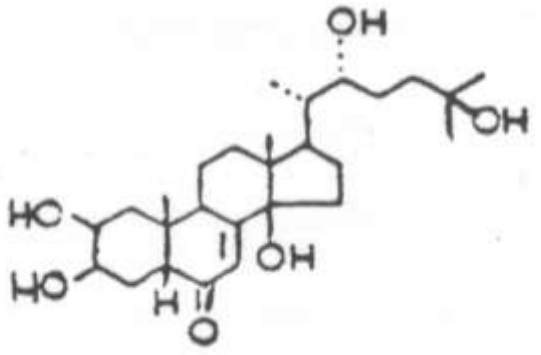
أعقب ذلك تشخيص هرمون ثانوي آخر في نفس الحشرة وهو مشابه للهرمون الرئيس لا يختلف عنه إلا في وجود مجموعة ميثايل بدلاً من ايثايل على ذرة الكاربون رقم 7. وكان تركيبه الكيميائي هو:



Methyl trans، trasns، Cis – 10، 11 epoxy – 7 – ethyl23، – dimethyl 2،6 tridecadienoate 2،6 – tridecadienate.

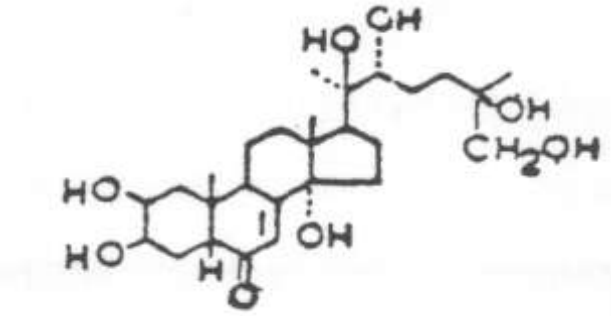
ب-هرمون الانسلاخ أو الاكدايسون Ecdysone Hormone

في عام 1954 تم عزل أول هرمون انسلاخ حشري في صورة مبلورة هو ألفا اكدايسون α-ecdysone حيث تم تشخيصه وتعريفه كيميائياً بعد ذلك بأحد عشر عاماً باستخدام الدلائل الكيميائية والأشعة السينية حيث ثبت أن تركيبه الكيميائي هو:



2B،3B، 14aR ، 25 – pentahydroxy – 5b Cholest – 7 – en – 6 – one

كما تم عزل وتشخيص مركب ثاني من عذارى فراشة التبغ *Manduca sexata* L. هو:



20 – 26 Dihydroxy ecdysone

آلية التأثير السام لمنظمات النمو الحشرية

Mechanism of Toxic Effect of Insects Growth Regulators

هناك العديد من النظريات التي تفسر فعل مثبطات النمو ومنها :

1 -فشل العضلات في الاتصال بالكيوتكل : أظهرت نتائج العديد من الدراسات أن مثبطات النمو الحشرية تعمل على إحداث خلل في نمو الكيوتكل وقد يرجع ذلك إلى فشل العضلات في الاتصال بالكيوتكل.

2 -تثبيط إنزيمات الفينول اوكسيديز : تعتبر إنزيمات الفينول اوكسيديز Phenol Oxidase الموجودة بالدم والجلد ضرورية جداً لإنتاج الكينونات المدبوغة من الأحماض الامينية العطرية ويؤدي تثبيط هذه الإنزيمات إلى فشل عملية تصلب وصبغ الجليد وقد وجد أن لمثبطات النمو من مجموعة Thiourea القدرة على تثبيط هذه الإنزيمات خارج جسم الحشرة.

3 -تثبيط إنزيمات DOPA Decarboxylase : تمثل إنزيمات الفينول اوكسيديز أحد الأهداف التي يمكن مهاجمتها بالإضافة إلى تثبيط إنزيم DOPA Decarboxylase والذي يحول DOPA إلى Dopamine والمؤدي في النهاية إلى تكوين الكيتونات المدبوغة ومن أمثلة مثبطات إنزيم DOPA Decarboxylase مركبacid 2-methyl-propionic و2-hydrazino 3)-3،4-dihydroxy phenyl) والذي يمنع تصلب غلاف ذبابة الإسطبلات بتركيز 5 مايكروغرام/عذراء ويؤدي في النهاية إلى حدوث الموت.

4 -تحفيز إنتاج بعض المركبات قبل تمام تكوينها : أظهرت بعض الدراسات نماذج لعملية الدبغ المبكر للجليد قبل استكمال الحشرة لانسلاخها وقبل تمام شكلها الجديد وقد لوحظ ذلك عند استخدام مشابهات هرمون الشباب حيث أن تحفيز تخليق المركبات المسئولة عن دبغ البروتين قبل تمام تكوينه أو إطلاق هرمون البزوغ Burisicon قبل تمام نضجه يؤدي إلى فشل الحشرة في الانسلاخ والموت.

5 -تثبيط تخليق الكايتين وتنبيه بعض الإنزيمات وقد يعزى ذلك إلى التداخل في عملية ترسيب الجليد وفشل بناء الجليد الداخلي وقد اقترح أخيرا أن هذه المركبات تثبط تخليق الكايتين في يرقات حرشفية الأجنحة كما تنبه نشاط إنزيمي Chitinase وPhenol Oxidase في يرقات الذباب المنزلي ويؤدي في النهاية إلى تكوين جليد رقيق وضعيف، فمثلاً وجد في دراسة عن تأثير Diflubenzuron على الذباب أن للمركب القدرة على تثبيط تخليق DNA في أقراص بلوغ خلايا البشرة ويمنع بالتالي تكوين خلايا البشرة البالغة في منطقة البطن كما يمنع تخليق الكايتين ويمكن القول بان تثبيط تخليق DNA هو أول مرحلة في تأثير Diflubenzuron وان تثبيط تخليق الكايتين هي المرحلة الثانية. دراسة أخرى أشارت إلى أن مركب Diflubenzuron يثبط فعل

استريزات هرمون الشباب في حشرة سوس اللوز مما يؤدي إلى تكوين حالة وسطية بين العذراء واليرقة. لذا فان هذا المركب يثبط عدداً من النظم الإنزيمية في حشرات مختلفة.

6 -التأثير البيوكيمائي في نسبة البروتين – الكايتين : أظهرت الدراسات التي أجريت على يرقات الذباب المنزلي أن زيادة تركيز مثبط النمو الحشري تؤدي إلى زيادة خفض كمية كايتين الجليد دون أي تأثير على مستوى بروتين الجليد نتيجة لذلك ترتفع النسبة بين البروتين والكايتين من 3.04 في اليرقات غير المعاملة إلى 8.97 و 6.98 مع المعاملة بتركيز 1000 جزء في المليون من Triflumeuron و Diflubenzuron على الترتيب.

7 -التأثير في ميكانيكية النفاذ للكيوتكل في دراسة على أجنحة حشرة خنفساء كولورادو والتي تنخفض فيها ميكانيكية النفاذ تدريجياً حتى اليوم العاشر بعد خروج الحشرات الكاملة، لوحظ أن المعاملة بالـ Diflubenzuron خلال هذه الفترة تؤدي إلى حدوث تغير في مستوى النفاذية حيث تؤدي إلى إيقاف خفض ميكانيكية النفاذ ويرجع ذلك إلى وقف تكوين الكايتين.

2- الفيرمونات الطبيعية Pheromones

عبارة عن مركبات كيميائية تفرز خارج جسم الحيوان أو الحشرة وحينما يلتقطها فرد آخر من نفس النوع تحدث استجابة خاصة لهذا الفرد وعليه فان الفيرمونات تختص بتنسيق أداء أفراد النوع الحشري وغالباً ما تكون هامة في السلوك الجنسي وتنظيم السلوك في الحشرات الاجتماعية والفيرمونات على نوعين :

I- فيرمونات فورية Releaser Pheromones

وتأثيرها يكون مباشر في سلوك الحشرة وهي عبارة عن مركبات تسبب تأثيرات سلوكية فورية للحشرة المستقبلة وهي أساسا مؤثرات خاصة بالرائحة ينحصر تأثيرها على الجهاز العصبي المركزي للحشرات المستقبلة ومن أمثلتها :

أ - فيرمونات تتبع الأثر Trial Following Pheromone

ب- فيرمونات التحذير Alarm Pheromone

ت- فيرمونات الإثارة الجنسية Aphrodisiacs

ث- فيرمونات التجمع Aggregation Pheromones

وتشمل فيرمونات التجمع للتزاوج Sex Pheromones وفيرمونات التجمع للتغذية Food Pheromones وفيرمونات وضع البيض Oviposition Pheromones.

II- الفيرمونات التمهيدية Primer Pheromones

وهي فيرمونات تسبب تأثيرات فسيولوجية على المدى الطويل للكائن المستقبل وهي غير مهمة في هذا المجال.

ومن أهم الفيرمونات الطبيعية التي تم عزلها وتشخيصها من بعض الحشرات هي الفرمونات الجنسية وهي كما يلي :

أ- المركب Bombykol

$$CH_3(CH2)_2CH = CHCH = CH(CH_2)_8CH_2OH$$

وهي مادة تفرزها إناث دودة الحرير *Bombyx mori* L. تحدث أثرها حتى إذا كانت كميتها لا تزيد عن 3×10^{-5} ميكروغرام حيث تجذب ذكور دودة الحرير.

ب- المركب Gyplure وهي مادة تطلقها إناث حشرة الفراشة الغجرية وتركيبها الكيميائي :

$$CH_3(CH_2)_5 - CH - CH_3 - CH = CH(CH_3)NCH_2OH$$

$$\begin{array}{c} | \\ SHCC - O \\ \| \\ O \end{array}$$

Dextro – lo acetoxy – Cis – 7 – hexadecen – 1 o1 (gyplure)

وقد ثبت أن هذه المادة تجذب الذكور من مسافة 3-5 كم.

الفصل السادس

مبيدات الحشرات العضوية المصنعة

سريعة المفعول

Fast Acting Synthetic Organic Insecticides

مقدمة Introduction

لاحظنا في الفصل السابق والخاص بمبيدات الحشرات العضوية الطبيعية أن هذه المجموعة من المبيدات قد لعبت دوراً مهماً في مكافحة الآفات الحشرية والاكاروسية ، إلا أن زيادة رقعة المساحات المزروعة وحاجة السوق المتزايدة إلى المبيدات والذي لم تتمكن المصادر الطبيعية من تلبيته ، دفع العاملين في مجال صناعة المبيدات إلى تصنيع العديد من المركبات الكيميائية واختبار كفاءتها في السيطرة على الآفات الحشرية ، فكان النجاح الأول مع المبيدات التابعة لمجموعة الكلور العضوية والذي فتح الباب واسعاً أمام الباحثين للبحث عن مركبات أخرى أكثر فاعلية وأقل خطورة على البيئة فكانت الحصيلة لهذا الجهد كبيرة جداً تمثلت بظهور المئات من مبيدات الحشرات التابعة لمجاميع كيميائية مختلفة كمجموعة الفسفور العضوية ومجموعة الكارباميت والبايروثرويدات المحضرة صناعياً وغيرها من المجاميع.

إن مبيدات الحشرات العضوية المصنعة سريعة المفعول تضم اليوم ما يزيد عن 95% من مبيدات الحشرات المستخدمة في مجال مكافحة الآفات الحشرية وذلك لفاعليتها وسرعة تأثيرها في الآفات الحشرية المستهدفة بعمليات المكافحة ، إن إقبال المزارعين والعاملين في مجال مكافحة الحشرات على هذه المجموعة من المبيدات يرجع بالدرجة الأساس إلى سرعة تأثيرها وتحقيقها لمكافحة ناجحة خلال فترة زمنية قصيرة، لذلك سنحاول في هذا الفصل استعراض أهم مجاميع هذه المبيدات.

مبيدات الحشرات الكلورينية العضوية Organochlorine Insecticides

لهذه المجموعة من المبيدات تسميات عديدة منها :

Chlorinated hydrocarbons ، Chlorinated organics ، Chlorinated insecticides ، Chlorinated synthetics

وبالرغم من التباين في مركبات هذه المجموعة إلا أنها جميعاً تشترك في احتوائها على الكاربون ، والكلور والهيدروجين وأحيانا الأوكسجين. كما يحوي البعض منها على الكبريت العضوي ، إضافة لذلك فهي تشترك في مجموعة أخرى من الخصائص من حيث تأثيرها كمبيدات حشرات ودرجة ثباتها الحيوي

والكيميائي. وتمتاز مركبات الكلور العضوية بأنها قليلة الذوبان في الماء ولكنها تذوب بحدود معينة بالمذيبات العضوية كالأسيتون والبنزين علاوة على ذوبانها بالدهون ، وهي ذات قابلية جيدة في تحمل عوامل البيئة من حرارة ورطوبة وإشعاع وبالرغم مما تعطيه هذه الصفات من خصائص إبادة جيدة للآفات الحشرية إلا أنها تشكل في نفس الوقت عوامل مساعدة على تلوث البيئة جراء ثباتها لفترة طويلة في البيئة. فقد أشارت العديد من الدراسات بان بعض مركبات هذه المجموعة تبقى في البيئة لمدة تتراوح بين 2-15 سنة عند إضافتها للتربة وعند وصول متبقيات مركبات هذه المجموعة إلى المياه فإنها تبقى فيها لعدة أسابيع حيث تمتص من النباتات والحيوانات المائية وتتراكم في أجسامها.

وتقسم مركبات الكلور العضوية تبعاً لتركيبها الكيميائي إلى ثلاث مجاميع هي:

أولاً : مجموعة دايكلورودايفنيل ايثان Dichloro Diphenyl Ethane

ثانياً : مجموعة الهكسانات الحلقية (السايكلوهكسانات) Cyclohexane

ثالثاً : مجموعة السايكلودايين Cyclodiens

أولاً : مجموعة دايكلورودايفنيل ايثان Dichloro Diphenyl Ethane

وتضم عدد من مبيدات الحشرات المهمة منها ما يلي :

1- دي دي تي DDT :- يعتبر مركب D.D.T من أهم المركبات التابعة لمجموعة الكلور العضوية وقد حضر هذا المركب لأول مرة من قبل Zeidler عام 1874. إلا أن خواصه الابادية للحشرات لم تعرف إلا في عام 1939 من قبل Muller ولهذا المركب العديد من التسميات منها :

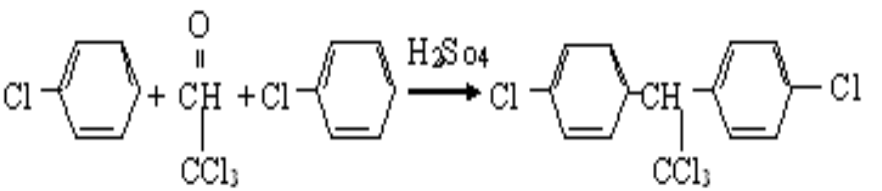
1،1،1 – trichloro – 2،2 – dis – (p – Chlorophenyl) ethane

1،1 – bis (p – Chlorophenyl) 2،2،2 – trichloroethane

غير أن ابسطها وأدقها هي التسمية : Dichlor diphenyl trichloroethane

ولقد استخدم المبيد DDT في الحرب العالمية الثانية لمكافحة الحشرات الطبية كالقمل ويرقات البعوض كما حل بديلاً للمبيدات غير العضوية في مكافحة بعض الحشرات القارضة.

يتم تحضير المبيد DDT من تفاعل مادة Chloral مع Chlorobenzene وبإضافة حامض الكبريتيك المركز.



p ، p

– DDT

إن ناتج التفاعل عبارة عن 80% من مركب Para – DDT،Para و 20% من المشابه Para،Ortho وكمية قليلة من المشابه Ortho،Ortho غير أن الصفة الابادية للمركب تعود للمشابه P ، P إن المادة النقية من DDT عبارة عن مسحوق ابيض درجة انصهاره حوالي 108°م ، مقاوم لعوامل الأكسدة لذلك فان متبقياته تبقى لفترة طويلة لا يذوب في الماء ويذوب في المذيبات العضوية. ولا يتحلل مائياً في الوسط المائي. كما يمتاز بانخفاض سميته للبائن إذ تبلغ قيمة الجرعة النصفية القاتلة أو ما يعبر عنها بـ LD_{50} للجرذان عن طريق الفم 300 ملغم/كغم من وزن الجسم.

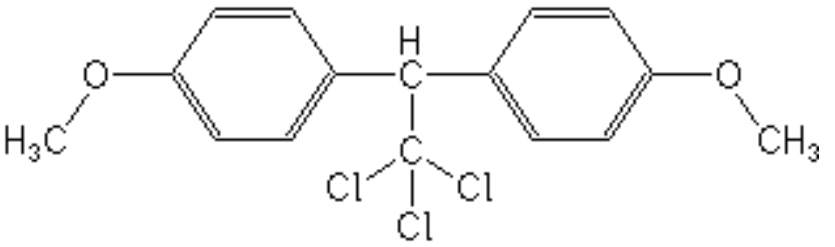
ونظراً للآثار الجانبية غير المرغوبة الناتجة عن استخدام المبيد DDT فقد أصدرت وكالة حماية البيئة الأمريكية عام **1973** حظراً على معظم استعمالات هذا المبيد وحذت حذوها معظم دول العالم بما فيها العراق.

نفاذية مبيد DDT إلى جسم الكائن الحي DDT Penetration To Organism

إن قابلية المبيد DDT على الذوبان في الدهون منحته القدرة على النفاذ خلال كيوتكل الحشرات بسرعة في حين تكون نفاذيته خلال جدران جسم الحيوانات بطيئة وهذا التفاوت في سرعة النفاذية أدى إلى الاختلاف في درجة سمية المبيد DDT للحشرات عنها في الثدييات. ومن العوامل المؤثرة في تحديد درجة نفاذية المبيد خلال الكيوتكل هو سمك جدار الكيوتكل ونوع المذيب المستخدم. فقد أشارت العديد من الدراسات إلى أن المواقع الحساسة في منطقة الرسغ للحشرة كانت أكثر تأثراً من بقية المواقع ويعزى ذلك إلى أن سمك الكيوتكل في منطقة الرسغ يكون اقل بكثير من بقية مناطق جسم الحشرة. كما يتضح من خلال ما سبق أن تأثير المبيد DDT يكون بالملامسة ، وفي الثدييات وجد أن سميته عند حقنه خلال الوريد تكون **10** أمثال سميته عن طريق الجلد وذلك لقدرة هذا المركب على التخزين في الأجسام الدهنية للحيوانات.

2- ميثوكسي كلور Methoxy Chlorولهذا المبيد أسماء أخرى منها : DMDT و Marlate و Methoxcide و Moxie ويلاحظ بان التركيب الكيميائي لمركب الميثوكسي كلور مشابه للمبيد DDT ماعدا أن مجموعة ميثوكسي قد حلت مكان ذرات الكلور ، وهو مركب مقاوم للأكسدة والحرارة والأشعة فوق البنفسجية وأكثر ثباتاً من DDT بالنسبة لتأثير المواد القلوية ، وسميته أقل بكثير من سمية المبيد DDT ولا يخزن في الأجسام الدهنية لذلك فهو يفرز بسهولة من قبل الكائن الحي. يستخدم في مكافحة الحشرات الطبية كالبعوض مثلاً.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



2،2 – bis (p – Methoxyphenyl) – 1.1.1 – trichlorethane

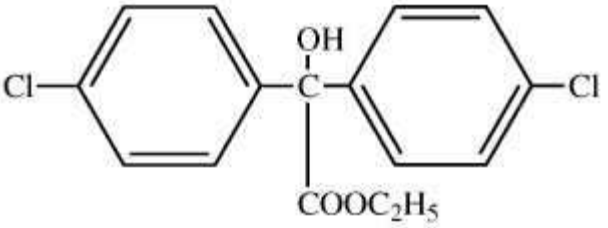
3- كلثين Kelthane لهذا المبيد العديد من التسميات : Acarin و Dicofol و Hilfol و Mitigan وهو مبيد فعال في مكافحة الحلم على الخضراوات وأشجار الفاكهة ونباتات الزينة ويمتاز بانخفاض سميته على الحشرات النافعة.

اسمه وتركيبه الكيميائي :

4،4¢-dichloro-a- (trichloromethyl) benzhydrol (CAS8CI); 2،2،2-trichloro-1،1-bis (4-chlorophenyl) ethanol

4- مبيد كلوروبنزليت Chlorobenzilateولهذا المركب أسماء عديدة منها : Akar و Benzilan و Folbex و Kopmite وهو مبيد فعال في مكافحة الحلم على أشجار الفاكهة ويمكن خلطه مع مبيدات الحشرات والفطريات التي لها تأثير قلوي وينتج هذا المبيد حالياً بشكل أشرطة تدخين لمكافحة الفاروا على نحل العسل.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



Ethyl 4،4 – dichlorobenzilate

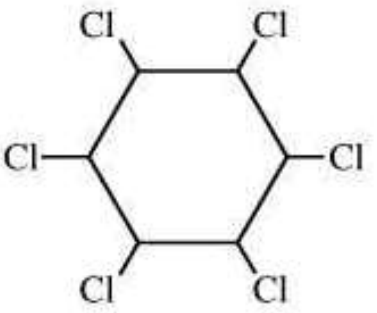
إضافة لما سبق فإن هذه المجموعة تضم أيضاً مبيدي Perthane و Methlochlor

ثانياً : مركبات الهكسان الحلقية **Hexachlorocyclohexane**

عرفت مركبات هذه المجموعة عام 1825 غير أن تأثيرها القاتل للحشرات لم يكتشف إلا في عام 1942 ، وتحضر بمعاملة البنزين مع الكلور بوجود الأشعة فوق البنفسجية والمركب الناتج من التفاعل مادة غير بلورية رمادي اللون ودرجة انصهاره 65°م والناتج الخام يحوي ستة مشابهات أهمها :

1- لندين Lindane وهو المشابه كاما أو ما يطلق عليه لندين Lindane وللحصول على هذا المركب بشكل نقي فان الناتج الخام من كلورة البنزين يعامل بميثانول دافئ Hot Methanol ، حيث يذوب فيه المشابه كاما بينما لا تذوب بقية المشابهات بعد ذلك يتم فصل المشابه كاما بواسطة عملية البلورة وناتج البلورة يحوي 99% من مشابه كاما أو اللندين والمشابه النقي عبارة عن بلورات بيضاء ذات رائحة عطرية ويقاوم تأثير الحرارة والأكسدة والضوء وله درجات متفاوتة للذوبان بالمذيبات العضوية أما درجة ذوبانه بالماء فتبلغ 0.0001%.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



Gamma-1،2،3،4،5،6-hexachloro-cyclohexane

ومن خواص مبيد اللندين انه فعال كمبيد معدي وبالملامسة لمكافحة الحشرات ولا يترك طعماً أو رائحة غير مرغوبة في المواد المعاملة به. كذلك فانه لا يتجمع في الانسجة الدهنية ولا يفرز مع الحليب. وقد وجد أن استخدامه لمكافحة حشرات التربة أدى إلى تنشيط بعض الفطريات المسببة لمرض سقوط البادرات.

2- سادس كلوريد الهكسان الحلقي Hexachloro Cyclohexane (HCH)

وهي المادة الخام لسادس كلوريد الهكسان الحلقي فان استخدامها على النباتات أدى إلى تسببها في إحداث حروق على النباتات إضافة إلى تركها لطعم غير مرغوب فيه على الحاصلات الزراعية. لذلك فإن استخدامها ينحصر في تجهيز الطعوم السامة للجراد والكاروب ويمكن أن تستخدم في المنازل لمكافحة الصراصر، والقمل والذباب وتباع تجارياً تحت اسم اكروسايد.

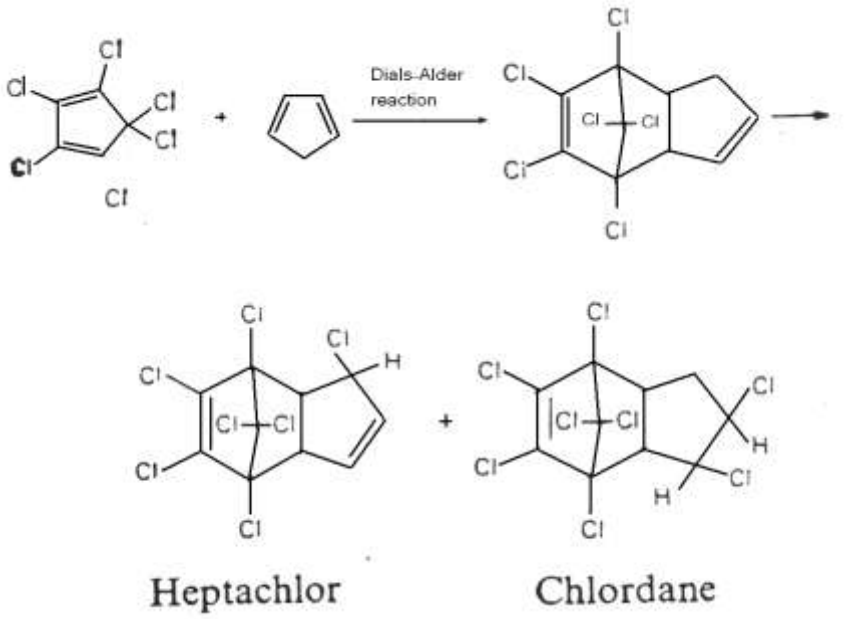
ثالثاً : مركبات السايكلودايين Cyclodiene Compounds

تسمى أحيانا بالحلقيات الخماسية وكذلك بالـ Diene Organochlorine Insecticides ، وسميت بالسايكلودايين لكون تركيبها يحوي حلقات Cyclic فيما تشير كلمة Diene إلى احتوائها على أواصر مزدوجة أو ثنائية. ويعتبر جزئ Hexachloro Cyclo Pentadiene الأساس البنائي لمبيدات هذه المجموعة والتي تحضر من تكثيف مادة Cyclopentadiene مع احد المركبات غير المشبعة مثل الكينونات Quinone وبتفاعل يطلق عليه Diels-Alder نسبة إلى مكتشفيه Otto Diels وKurt Alder. تضم هذه المجموعة عدداً من المبيدات التي تمتاز بفاعليتها الجيدة في مكافحة الحشرات كما تتفاوت في درجة سميتها للبائن فمثلاً نجد أن مبيد الاندرين ذو سمية عالية بينما يمتاز الكلوردين بانخفاض سميته للبائن، لقد تركز استخدام مبيدات هذه المجموعة في مكافحة حشرات القطن، والجراد وحشرة الأرضة ومن أهم المبيدات التابعة لهذه المجموعة ما يأتي :

1- كلوردين Chlordane إن الاستخدام الشائع لهذا المبيد في العراق هو في مكافحة حشرة الأرضة حيث تعامل به أسس وأرضيات الأبنية وذلك لفاعليته وعدم تحلله في التربة. إضافة إلى استخدامه في مكافحة بعض الحشرات المنزلية الأخرى كالصراصر والنمل. ويمتاز الكلوردين الخام بكونه سائلاً لزجاً لونه بني غامق، لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في معظم المذيبات العضوية ويتأثر بالوسط القلوي حيث يفقد جزئ HCl ليكون مركبات غير سامة.

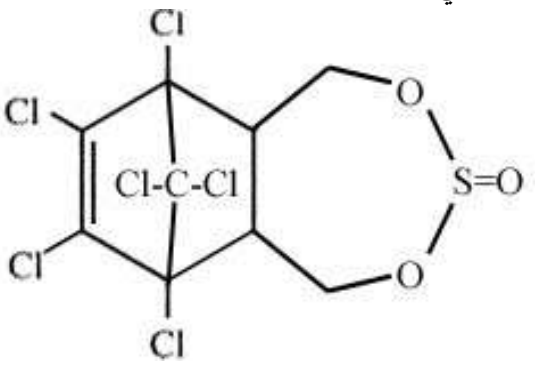
يحضر الكلوردين من كلورة المركب Cyclopentadiene للحصول على مركب Hexa Chloro Cyclopentadiene الذي يضاف إليه أيضاً مركب Cyclopentadiene وبتفاعل Diels-Alder ، وناتج التفاعل يعطي مركب Chlordene الذي يمتاز بانخفاض سميته للحشرات وبإضافة مادة الكلوردين

Chlordene بصورة متعاقبة نحصل على مبيدي الكلوردين Chlordane والهيبتا كلور Heptachlor. وكما في المعادلات الآتية :



2- اندوسلفان Endosulfane مبيد حشرات واكاروسات ، استخدم بنجاح لمكافحة الحشرات والاكاروسات وخاصة الحلم العنكبوتي ذو البقعتين *Tetranychus urticae* على محصول القطن ويمتاز بفترة بقائه الطويلة نسبياً. كما استخدم بنجاح على محاصيل الحبوب وأشجار الفاكهة والتبغ والعديد من محاصيل الخضر.

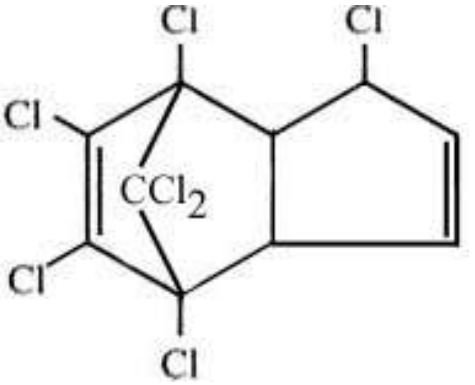
اسمه وتركيبه الكيميائي :



6،7،8،9،10-Hexachloro–1 ،5، 5a،6،9،9a–hexahydro–6،9–methano–2،3،4– benzodioxathepin 3–oxide

3- مبيد هيبتاكلور Heptachlorمبيدات حشرات استخدم بنجاح لمكافحة طيف واسع من الآفات الحشرية التي تهاجم المحاصيل الحقلية ومحاصيل الخضر وأشجار الفاكهة.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



1،4،5،6،7،8،8–Heptachloro–3a،4،7،7a–tetrahydro–4،7–methanoindene

علامات وأعراض التسمم بمركبات الكلور العضوية

Signs And Symptoms of Poisoning By Organochlorin Insecticides

على الرغم من التفاوت والتباين في طبيعة التركيب الكيميائي لهذه المبيدات ، إلا أن علامات وأعراض التسمم قد تتشابه إلى حد كبير. وفيما يلي أهم علامات وأعراض التسمم :

1- التسمم الحاد Acute Poisoning

أ – بالنسبة لمركبات دايكلورودايفينيل ايثان : إحساس بالتنميل ، تخلج وخطوات غير طبيعية مع دوار واضطراب وصداع وغثيان وقيء مع حدوث إجهاد وكسل وارتعاشات في الجهاز العصبي المحيطي.

ب- بالنسبة لمركبات الهكسان الحلقية : حدوث ارتعاشات وتخلج نتيجة عدم التحكم في حركة العضلات الإرادية والميل إلى النوم ثم حدوث غثيان وتشنجات وفشل في التنفس.

ت- بالنسبة لمركبات السايكلودايين : لوحظ حدوث دوار وصداع يعقبه غثيان وتقيؤ ثم حدوث تهيج في الجهاز العصبي الحركي وشدة في ردود الفعل الإنعكاسية ، قلق وضيق عام ، نوبات تشنجية وتشنجات عامة.

2- التسمم المزمن Chronic Poisoning

أ – بالنسبة لمركبات دايكلوروفينايل ايثان : إن التسمم المزمن بهذه المركبات يتمثل بحدوث فقدان للوزن والشهية فضلاً عن حدوث انيميا بدرجة متوسطة ، وحدوث ارتعاشات وضعف عضلي وشدة اهتياج وقلق وضغط عصبي.

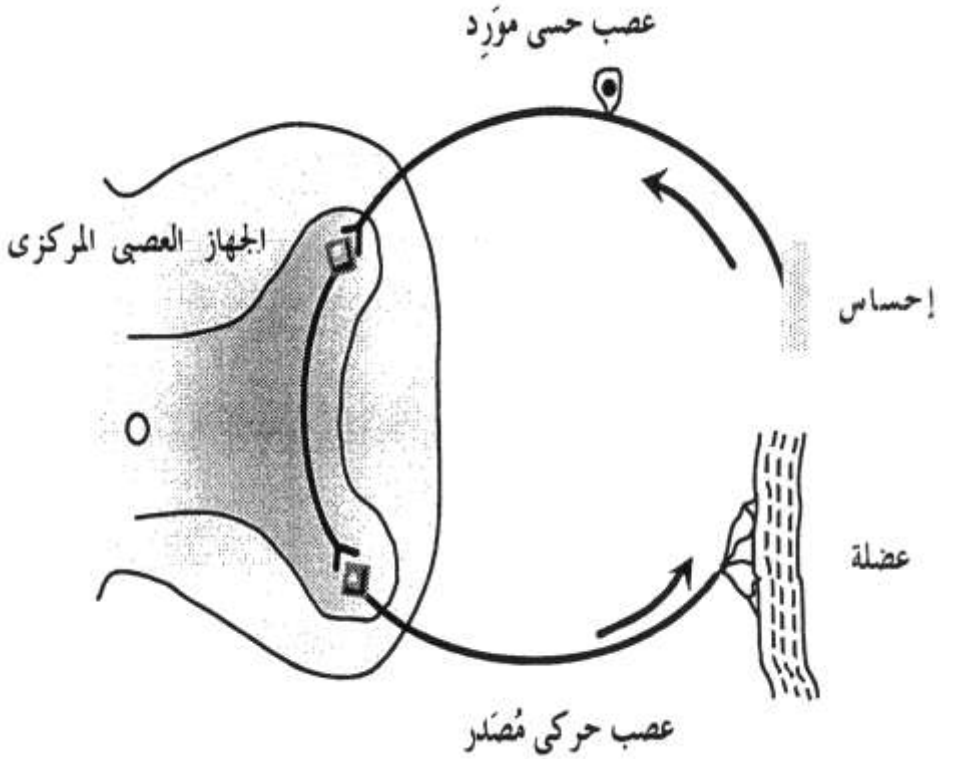
ب- بالنسبة لمركبات الهكسان الحلقية : حدوث تدهور وقصور في وظائف الكبد والكلى.

ت- بالنسبة لمركبات السايكلودايين : ومن أعراض التسمم المزمن بها هو حدوث صداع ودوار وشدة هيجان مع حدوث انتفاخات عضلية متقطعة وإحساس بالإحباط النفسي ويشمل الأرق والقلق وفقدان للوعي مع حدوث تشنجات على هيئة صرع وآلام في الصدر والمفاصل مع حدوث طفح جلدي وحدوث تخلج وعدم انتظام في المشي بطريقة غير واضحة ، صعوبة الرؤية ، وعدم القدرة على تركيز البصر ، فقدان للذكريات الحديثة ، ضعف عضلي وارتعاشات باليدين ، فضلاً عن حدوث أضرار بالغة في عملية تكوين الحيامن.

آلية التأثير السام لمبيدات الحشرات الكلورينية العضوية

Mechanism of Toxic Effects of Organochlorin Insecticides

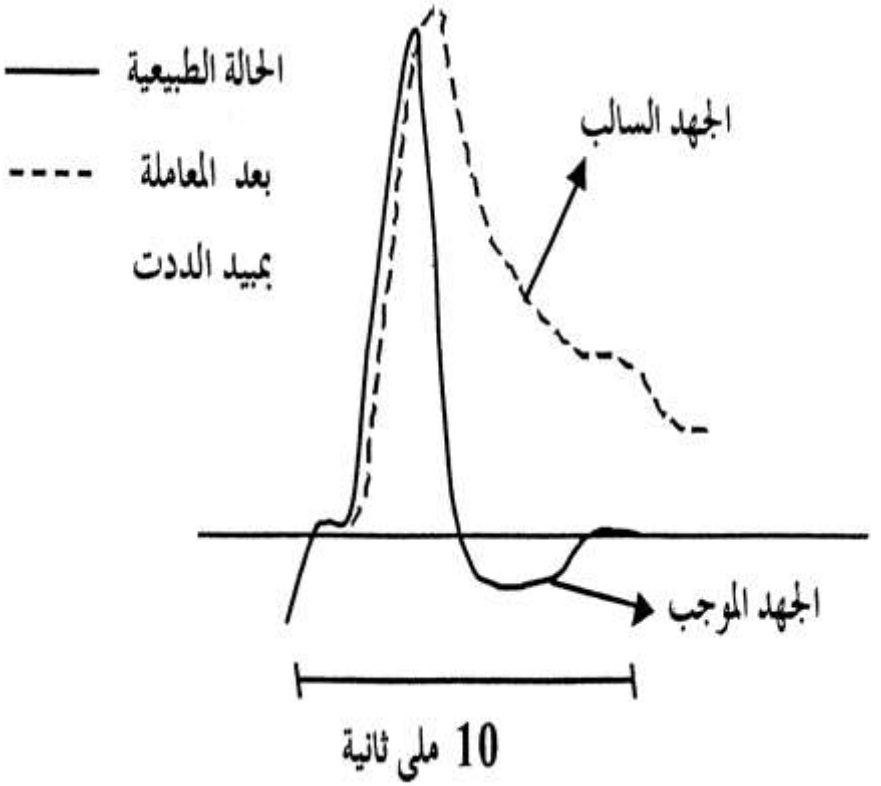
إن التأثير الرئيس للمبيدات الكلورينية العضوية يتركز في القوس الانعكاسي العصبي الذي يتكون من أعصاب حسية تعمل على نقل المنبهات من الأعصاب المحيطية التي تتصل اتصالاً وثيقاً بالأعصاب الداخلية للحبل الشوكي وتتشعب لأعلى ولأسفل الجهاز العصبي المركزي حيث تتشابك بعد ذلك مع الأعصاب الحركية وكما في الشكل (11).



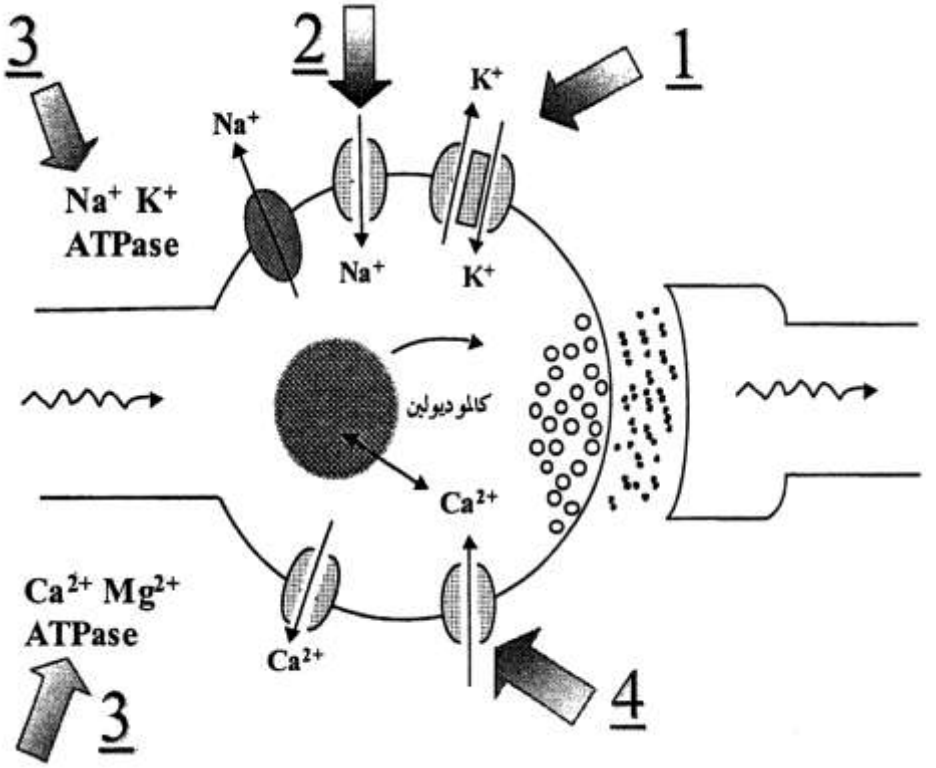
الشكل (11) رسم تخطيطي للقوس الانعكاسي الذي يشمل عصباً محيطياً مُصَّدراً (حسي) والأعصاب الداخلية بالجهاز العصبي المركزي والعصب المحيطي المُوَّرد (حركي) الذي يتصل بالعضلة (نقلاً عن Ecobichon ، 1996)

1 - بالنسبة لمبيد DDT فقد لوحظ أن تسمم الحشرات واللبائن بهذا المبيد يؤدي إلى ظهور ارتعاشات ونوبات من التشنجات المتتابعة التي تدل على حدوث عمليات تفريغ عصبية متكررة وإن تلك الارتعاشات والنوبات المتكررة والنشاط الكهربائي يمكن أن يبدأ بمجرد التعرض للمنبهات الحسية مثل اللمس والسمع مما يدل على أن هناك تزايد في استجابة الأعصاب الحسية للمنبهات وعند فحص طبيعة التسلسل الكهربائي والنبضات العصبية لكل من الأعصاب وتلك التي تسممت بمبيد DDT ، فقد تبين أن الأعصاب المتسممة قد تميزت بحدوث إطالة في مرحلة الهبوط الخاصة بالجهد السالب (الشكل 12) وسبب ذلك يرجع إلى بقاء جزء من غلاف المحور العصبي غير مستقطب وأن جزءاً بسيطاً من الغلاف يكون في حالة إعادة استقطاب وبالتالي يكون ذلك العصب في غاية الحساسية لإكتمال مرحلة إزالة الاستقطاب مرة أخرى بسبب أي فعل تنبيهي ضئيل ، بناءاً على ذلك فإنه بعد التعرض للمبيد DDT وبتكرار وجود المنبهات للأعصاب الحسية المحيطة سواء باللمس أو الصوت فإن ذلك يتم

تكبيره بالجهاز العصبي المركزي بسبب ارتعاشات عامة تتخلل الجسم. والسؤال الذي يطرح نفسه هو كيف يُحْدِثُ مبيد DDT ذلك التأثير.



الشكل (12) رسم تخطيطي لأحد تسجيلات جهاز رسم الذبذبات العصبية (Oscilloscope) والتي توضح إزالة الاستقطاب وإعادة الاستقطاب لعصب طبيعي (-) وكذلك لعصب معامل بالمبيد د.د.ت (---) ومنه يتضح إطالة منطقة ما بعد الجهد السالب (عن Ecobichon ، 1996)



الشكل (13) الأماكن المقترحة لفعل د.د.ت على 1- انخفاض مرور البوتاسيوم من خلال الثقوب ، 2- عدم تنشيط لإغلاق قناة الصوديوم ، 3- تثبيط لإنزيمات صوديوم – بوتاسيوم وكالسيوم – ماغنيسيوم إدينوسين تراي فوسفاتيز (Na^+-K^+/Ca^{2+}-Mg^{2+}-ATPases) ، 4- تثبيط لارتباط الكالسيوم بالكالموديولين وبالتالي يتأثر انسياب المواد الناقلة للرسائل العصبية (عن Ecobichon ، 1996)

من الشكل (13) يتبين أن هناك أربعة آليات تعمل جميعها في وقت واحد وكما يلي:

أ – انخفاض نقل البوتاسيوم عبر الغشاء العصبي : حيث يؤثر DDT على نفاذية أيونات البوتاسيوم حيث يقلل من نقل البوتاسيوم من خلال الغشاء أو الغلاف العصبي.

ب- عدم التنشيط لإغلاق قناة الصوديوم : يعمل مبيد DDT على تغيير القنوات الثقبية التي تمر من خلالها أيونات الصوديوم ، وفي حالة التسمم فإن تلك القنوات تنفتح بشكل طبيعي ولكن بمجرد أن يتم فتحها فإنها تنغلق ببطء وبالتالي يحدث تداخل مع عملية النقل النشط للصوديوم إلى خارج محور العصب أثناء عملية إعادة الاستقطاب.

ت- تثبيط إنزيمات Na-K-Ca-Mg-ATPase : يعمل DDT على تثبيط نشاط إنزيم ATPase الموجودة بالأعصاب التي تقوم بتحليل وحدات الطاقة ATP لتزويد عملية نقل الأيونات عبر الغشاء العصبي بالطاقة والتي تلعب دوراً مهماً في عملية إعادة الاستقطاب.

ث- تثبيط فاعلية الكالموديولين Calmoduline : يعد الكالموديولين وسيط الكالسيوم في الأعصاب لأنه ينقل ايونات الكالسيوم التي لها دوراً أساسياً في انسياب المواد الناقلة للرسائل العصبية بين الأعصاب.

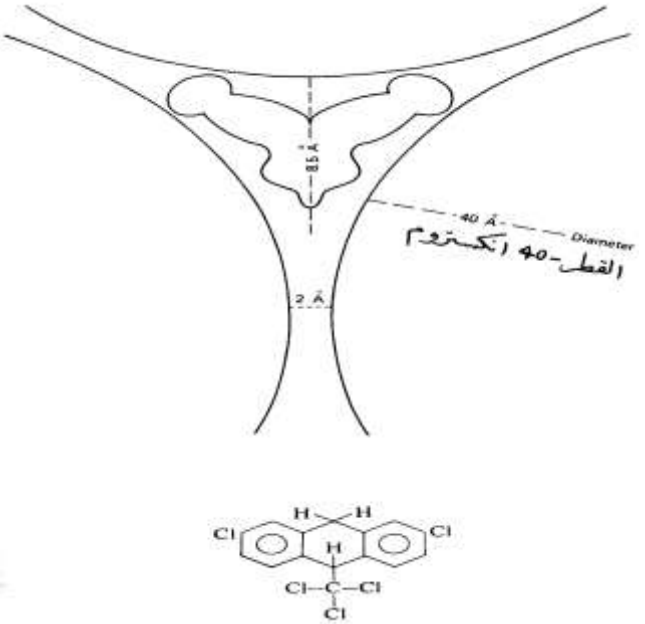
مما سبق يتبين أن تثبيط جميع هذه الوظائف يؤدي إلى انخفاض معدلات إعادة الاستقطاب وزيادة حساسية الأعصاب للمنبهات الضئيلة التي لا تحدث استجابة للعصب الذي تم إعادة استقطابه بالكامل.

إن الآليات السابقة التي تشرح كيفية حدوث ميكانيكية التأثير السام لمبيد DDT ليست هي الفرضيات الوحيدة في هذا المجال وإنما هناك فرضيات أخرى عديدة من أهمها :

أ - فرضية السم الذاتي Autotoxin : وتعتمد هذه الفرضية على أن دم الصراصر المعاملة بالدي دي تي احتوى على عامل سام غير الدي دي تي وكان هذا العامل ساماً للذباب واظهر تأثيراً مشابهاً لتأثير الدي دي تي في الحبل العصبي للصرصر وقد وجد أن مؤثرات كثيرة ومنها التحفيز الكهربائي تنتج عوامل سامة مشابهة في دم الصراصر هذا العامل أطلق عليه اسم السم الذاتي وربما يطلق من العصب نتيجة النشاط المفرط للنسيج العصبي ومن المحتمل أن تكون هذه المواد هي الـ Carnitine والـ Dyterobetain والـ Cretobetaine ولكن الذي يدحض هذه الفرضية هو وجود هذه المواد السامة في دم الحشرات المعاملة بمركبات أخرى مثل الديلدرين.

ب- فرضية موليز Mullins : إن محور هذه الفرضية يقوم على أن غشاء المحور العصبي يتألف من ضفائر أو قنوات بروتين دهني اسطوانية قطرها حوالي 40 انكستروم متراصة مع بعضها بترتيب شعاعي سداسي بحيث تبعد عن بعضها 2 انكستروم وتشكل مساحات قطرها 8.5 انكستروم وهذه المساحات تعد ثقوباً افتراضية في النسيج الغشائي فالمركبات التي تدخل بقوة في هذه الثقوب بوضع النهاية إلى أعلى تكون قادرة على تشويه تركيب الغشاء وتسبب التهيج نتيجة غلق بوابة الصوديوم وإيقاف عملية التنافذ بين ايونات الصوديوم والبوتاسيوم عبر غشاء المحور العصبي ، وعليه فإن استقرار جزيئة الدي دي تي في هذه المساحة المسماة مساحة موليز البينية Mullins Interspace. يتم من خلال دخول مجموعة الكاربون ثلاثية الكلور أولاً مما يجعل قوى الجذب لذرات الهالوجين لكي تبتعد بما فيه الكفاية لتكون مثلث تشكل فيه مجموعات الـ P-Chlorophenyl قدمين ثابتين وللوصول إلى هذا الوضع فان

حلقات البنزين تكون قادرة على الدوران ولذلك فان مركب مثل Dichloro Diphenyl Ethane الذي يحوي آصرة مزدوجة لا يستطيع أن ينطبق في المساحة البينية لان الآصرة المزدوجة تمنع الدوران (لاحظ الشكل 14).

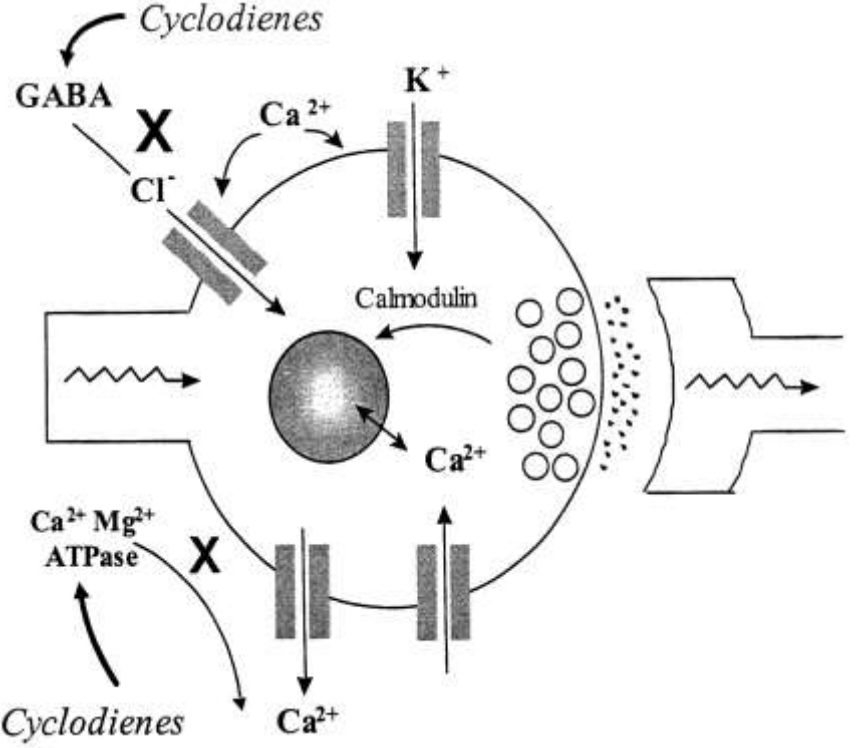


الشكل (14) جزيئة DDT في المساحة البينية الغشائية لغلاف المحور العصبي

إن فرضية مولينز تعتبر أكثر الفرضيات قبولاً.

2 - بالنسبة لمجموعتي الهكسان الحلقية والسايكلودايين : تختلف هذه المركبات في آلية تأثيرها السام عن مبيد DDT في كون تأثيرها يتركز على الجهاز العصبي المركزي بصورة أكبر من تأثيرها في الجهاز العصبي المحيطي ومن الشكل (15) يتبين أن مركبات السايكلودايين تشبه في تأثيرها سموم البكوتوكسين (Pictoxin) من حيث إثارة العصب وتثبيطها للناقل العصبي حامض أمينو بيوتريك Y-aminobutyric Acid (GABA) الموجود بالجهاز العصبي المركزي ، من جهة أخرى فإن (GABA) يعمل على تحفيز امتصاص الأعصاب لأيونات الكلور وعليه فإن إعاقة هذا النشاط بواسطة مركبات السايكلودايين يؤدي إلى حدوث إعادة استقطاب جزئي للعصب وحالة من عدم التحكم في الإثارة. كذلك وجد أن مركبات السايكلودايين هي مثبطات فعالة لإنزيمات Na-K-ATPase بل إنها مثبطات للإنزيمات الأهم وهي K-Mg-ATPase التي

تلعب دوراً هاماً في نقل الكالسيوم عبر الأغشية العصبية. وبناءاً على ذلك فإن تثبيط إنزيمات Ca-Mg-ATPase الموجودة بالنهايات الطرفية للأعصاب عند أغشية الاشتباك العصبي يؤدي إلى تراكم أيونات الكالسيوم الحر بداخل الخلايا العصبية وذلك بالإضافة إلى كمية الكالسيوم الذي يحفز انسياب المواد الناقلة للرسائل العصبية من حويصلات تخزينها وبالتالي تكون هناك زيادة في معدلات انسياب تلك المواد الناقلة للرسائل العصبية ومن ثم تحدث عملية إزالة الاستقطاب للأعصاب المجاورة وبالتالي تنتشر المنبهات من خلال الجهاز العصبي المركزي.



الشكل (15) الأماكن المقترحة لفعل مبيدات الحشرات الكلورينية العضوية التابعة لمجموعة السايكلودايين وذلك بتاثيرها على نقل أيون الكلوريد من خلال تضاد مستقبلات الناقل للرسائل العصبية (GABA) بقنوات الكلوريد بالإضافة إلى تثبيط إنزيم الكالسيوم– مغنيسيوم أدينوسين تراي فوسفاتيز (عن Ecobichon ، 1996)

علاج التسمم بمركبات الكلور العضوية

Treatment of Poisoning By Organochlorin

تتوفر اليوم العديد من الجرعات المضادة لعلاج حالات التسمم بمركبات الكلور العضوية ومنها :

1 - عقار الديازيبام Diazepam : ويعطى هذا العقار حقناً في الوريد بجرعة مقدارها 0.3 ملغم/كغم وبحد أقصى 10 ملغم على أن تتم عملية الحقن ببطء وذلك من أجل التقليل من حالة التشنجات مع الأخذ في الاعتبار أن الأمر قد يتطلب إعادة العلاج مرة أخرى.

2 - عقار الكوليستيرامين Cholestyramine : ويعمل هذا الدواء على زيادة معدلات الإخراج للكمية المخزنة من المبيد في الجسم حيث يعمل هذا الدواء على زيادة معدل إخراج المبيد من خلال البراز بمعدل يتراوح ما بين 3 إلى 18 ضعف مما تنخفض معه فترة نصف عمر المبيد المخزن ومن ثم تزداد معدلات الشفاء من حالات التسمم.

3 - عقار الفينوباربيتال Phenobarbital : وعادة يضاف له الفحم المنشط حيث يعمل هذا الخليط على زيادة معدلات إخراج المبيدات الكلورينية حيث يعمل الفحم المنشط على زيادة إخراج المبيدات بالبراز بعد أن يدمص المبيدات على سطحه الخارجي أما مادة الفينول باربيتال فإنها تزيد من نشاط إنزيمات الأكسدة مختلطة الوظيفة Mixed Function Oxidases(MFO) ومن ثم تعمل على زيادة معدلات العمليات الأيضية للمبيدات الموجودة في الجسم ويعطى عقار الفينول باربيتال حقناً بالوريد وبجرعة مقدارها 15 ملغم/كغم وبحد أقصى 1 غم.

4 - المواد الراتنجية الخاصة بالتبادل الانيوني Anion Exchange Resin : وتعطى عن طريق الفم حيث تعمل هذه المواد أيضاً على زيادة معدلات الإخراج للكمية المخزونة من المبيد في الجسم ، حيث يرتبط المبيد بالمواد الراتنجية الموجودة في الجهاز العصبي مكوناً معقداً يمكن طرحه مع البراز.

مبيدات الحشرات الفسفورية العضوية

Organophosphorus Insecticides

هذه المجموعة من المركبات التي تم تصنيعها لأول مرة في عام 1937 بواسطة مجموعة من الكيميائيين الألمان بقيادة العالم جيرهارد شرادر Gerhard Schrader بشركة باير Bayer حيث توصلوا أثناء تجاربهم إلى تصنيع العديد من المركبات شديدة السمية وقد تطور استخدام هذه المركبات خلال فترة الحرب العالمية الثانية على هيئة غازات أعصاب مثل السارين Sarin وسومان Soman وتابون Tabun وعلى الرغم من حقيقة أن جميع استرات الفسفور العضوي كانت مشتقة أساساً من غازات الأعصاب إلا أن عمليات تطوير تلك المواد استمرت حتى تم التوصل إلى مبيدات الحشرات المستخدمة حالياً والتي تمثل الجيل الثاني من عمليات تطوير وتحسين تلك المركبات الكيميائية الأولية والتي كانت شديدة السمية. إن أول مبيد حشرات تابع لاسترات الفسفور العضوية والذي تم استخدامه على المستوى التجاري كان اسمه (TEPP) وهو مختصر (Tetra Ethyl

(Pyrophosphate وعلى الرغم من كفاءته إلا أنه كان شديد السمية على كل أشكال الحياة فضلاً عن قابليته للتحلل المائي بوجود الرطوبة. وبمزيد من التطوير والتحسين الموجه لتصنيع مركبات كيميائية أخرى أكثر استقرار ولها درجة ثبات متوسطة في البيئة تم إنتاج مبيد باراثيون Parathion عام 1944 وأعطي له الرمز E605 وبعدها ظهر المشابه المؤكسد له وهو باركسون Paraoxone ، وعلى الرغم من أن كلا المركبين قد تميزا بالعديد من الصفات المرغوب فيها كمبيدات حشرات كقلة التطاير والثبات الكيميائي في ضوء الشمس وفي وجود الماء والثبات في البيئة ، إلا أنهما قد أظهرا العديد من التأثيرات السامة على اللبائن وكانا يفتقدان لصفة الانتخابية فيما بين الأنواع المستهدفة وغير المستهدفة. لهذه المجموعة من المبيدات العديد من التسميات منها Nerve Gas Relatives و Phosphates و Phosphorus Esters و Organophosphate و Phosphoric Acid Esters. وتعد هذه المجموعة من أهم المبيدات العضوية الحديثة المصنعة ويرجع التوسع في استخدامها إلى العديد من العوامل والتي من أهمها :

1 -مركباتها ذات فاعلية عالية في مكافحة الآفات المختلفة ولها تأثير سمي ابتدائي عالٍ High Initial Toxicity على الآفات وقد يرجع ذلك إلى احتواء مبيدات هذه المجموعة على عنصر الفسفور الذي يمتلك العديد من المواصفات المهمة منها:

أ - احتواؤه على عدة تكافؤات تصل إلى خمسة.

ب- يشكل حامض الفسفوريك احد أهم العناصر في العمليات الحيوية.

ت- أملاح الفسفور غير العضوية تدخل في تكوين العظام.

ث- يدخل في تركيب Phosphatides الموجودة في الدهون الحيوانية وفي الأحماض النووية في نواة الخلية.

ج- التحكم في عمليات انتقال الطاقة من خلال تفاعلات Transphosphorylation.

2 -المرونة في استخدام مبيدات هذه المجموعة وذلك للتنوع الكبير في مواصفات ومميزات المبيدات التابعة لها وكما يأتي :

أ - الاختلاف في درجة الثبات في البيئة. ففي الوقت الذي توجد مبيدات فسفورية سريعة التحلل في البيئة الحيوية مثل TEPP و Phosdrin نجد أن هناك مبيدات أخرى تكون بطيئة التحلل مثل Diazinon و Gusathion.

ب- التخصص وعدم التخصص، حيث نجد أن المبيد Parathion يؤثر على مجموعة كبيرة من الحشرات بينما يلاحظ أن مبيد Schradan يؤثر على أنواع حشرية معينة فقط.

ت- لبعض مبيدات هذه المجموعة خواص جهازية مثل Systox و Thimet.

3 -تحللها إلى نواتج غير سامة في الكائنات الحية المعرضة لها خاصة في الإنسان والحيوان لذلك تمتاز بانخفاض سميتها المزمنة.

4 -انخفاض معدل استخدامها الحقلي بالنسبة لوحدة المساحة.

5 -سميتها منخفضة للأسماك.

إن المميزات المشار إليها في أعلاه يجب أن لا تنسينا عيوب هذه المبيدات والتي يمكن إجمالها في النقاط الآتية :

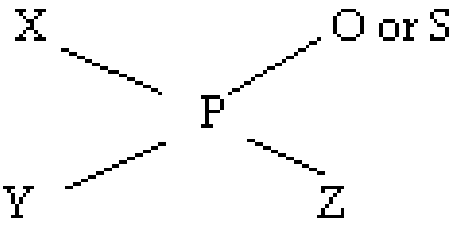
1 -سميتها العالية للإنسان والحيوان.

2 -ظهور صفة المقاومة لمبيدات هذه المجموعة في الحشرات عند تكرار استخدامها.

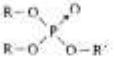
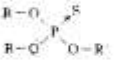
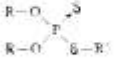
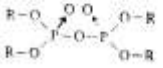
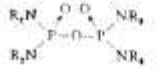
تسمية مركبات الفسفور العضوية

Nomenclature of Organophosphorus Compounds

عند تسمية المركب العضوي الفسفوري يستعمل المصطلح Organophosphate وذلك لاحتوائه على ذرة الفسفور (P) ويراعى في التسمية أيضا المجاميع المرتبطة بذرة الفسفور والنموذج الجزئي العام للمبيدات الفسفورية هو :



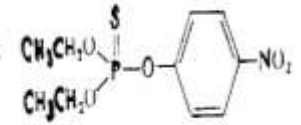
حيث أن X و Y إما أن تكون مجموعة Alkoxy أو مجاميع امينية مستبدلة Substituted Amino Groups ، أما Z فهي المجموعة المشتقة من الحامض المرتبط بالمركب والتي عادة ترجع تسمية المركبات لها ويطلق عليها بالمجموعة المغادرة Leaving Group وفيما يأتي المجاميع الرئيسة لمركبات الفسفور العضوية والتي تنتمي إليها مبيدات الحشرات :

مبيد الحشرات	التركيب	المجموعة	
Dimefox		Amidohalogen Phosphates	(١
Dichlorvos		Orthophosphates	(٢
		Orthothionphosphates	(٣
Parathion		Phosphorodithioates	(٤
		Thionophosphonates	(٥
Malathion		Pyrophosphates	(٦
EPN		Pyrophosphoramides	(٧
TEPP			
Schradan			

إن معظم المبيدات الفسفورية العضوية عبارة عن أسترات ناتجة من تفاعل حامض الفسفوريك Phosphoric acid مع كحول ومثال ذلك مبيد الباراثيون الذي هو عبارة عن استر لحامض الفسفوريك مع جزئين من كحول الايثايل وجزء واحد من الكحول الضعيف الحامضية. لذلك فان الاسم الكيميائي لمبيد الباراثيون يكون :

O‹O - Diethyl -O-P-nitrophenyl phosphorothioate

phosphoricacid + Ethylalcohol + P – Nitrophenol ⟶ Parathion



مما سبق يتبين أن المبيدات التابعة لمجموعة الفسفور العضوية هي مجموعة كبيرة جداً وذلك لمواصفاتها الجيدة في مكافحة الحشرات وللتعرف على أهم المبيدات التابعة لهذه المجموعة سيتم تقسيمها إلى ثلاثة مجاميع وكما يلي :

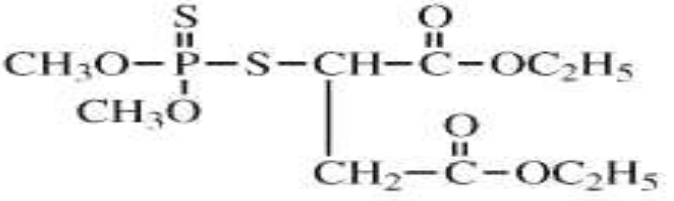
أولاً : أسترات المركبات الفسفورية العضوية الاليفاتية

Organophosphorus Ester With Aliphatic Chain

وتتكون من سلسلة كاربون قصيرة مرتبطة مع حامض الفسفوريك ولا تحوي تركيب حلقي ومن أهم المبيدات التابعة لهذه المجموعة :

1- ملاثيون Malathion

ويباع أيضا تحت العديد من الأسماء التجارية منها : Carbofos و Mercaptothion و Yapithan. اسمه وتركيبه الكيميائي :



O،O – Dimethyl-s (1،2-dicarboxy-ethoxy)ethyl phosphorothioate

ادخل إلى الأسواق لأول مرة عام 1950 ولازال يستخدم لحد الآن في مكافحة الآفات الحشرية والاكاروسية ويمتاز بانخفاض سميته للبائن إذ أن قيمة LD_{50} حوالي 2800 ملغم/كغم. ويستعمل هذا المبيد في المجالات التالية :

أ - مكافحة عدد كبير من الحشرات ذات أجزاء الفم الثاقبة الماصة كالمن والتربس والذبابة البيضاء وغيرها وكذلك الحشرات ذات أجزاء الفم القارضة على الخضراوات وأشجار الفاكهة ونباتات الزينة والمواد المخزونة.

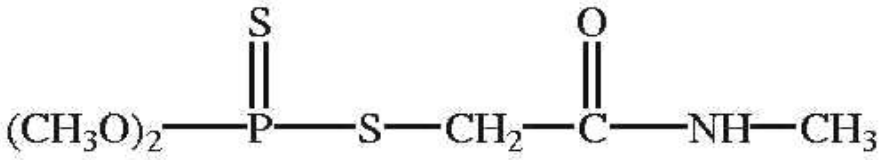
ب - مكافحة الطفيليات الخارجية على حيوانات المزرعة والقطط والكلاب كالقمل والبراغيث والقراد وحلم الجرب.

ت - مكافحة ذبابة فاكهة البحر المتوسط وذلك بعمل طعوم سامة تتكون من المولاس والخميرة والملاثيون.

إن الاستعمال الواسع لهذا المبيد دفع الشركات إلى إنتاجه بصور تجهيز متعددة منها مسحوق تعفير، مركز قابل للاستحلاب ، مسحوق قابل للبلل، محلول زيتي ومركز متناهي في الصغر.

2- دايمثويت Dimethoate

مبيد جهازي للحشرات والاكاروسات متوسط السمية إذ تبلغ قيمة LD_{50} حوالي 255مغم/كغم، اسمه وتركيبه الكيميائي :

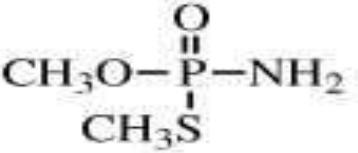


O،O-dimethyl S-methylcarbamoylmethyl phosphorodithioate.

يستعمل لمكافحة العديد من الآفات الحشرية والاكاروسية على الخضار وأشجار الفاكهة والمحاصيل الحقلية ونباتات الزينة ومن هذه الآفات حشرات المن والتربس وقفازات الأوراق والذبابة البيضاء والحلم. للمبيد عدة صور تجهيز منها : مسحوق تعفير ، الايروسولات ، مركز قابل للاستحلاب.

3- ميثاميدفوس Methamidophos

مبيد حشرات حديث ذو سمية عالية إذ تبلغ قيمة LD_{50} 20 ملغم/كغم. في العراق يباع هذا المبيد تحت أسماء تجارية هي Tamaron و Vetaron ، اسمه وتركيبه الكيميائي:



O،S-Dimethyl phosphoramidothioate

أظهر هذا المبيد فاعلية جيدة في مكافحة يرقات حرشفية الأجنحة فضلاً عن فاعليته في السيطرة على حشرات المن والذبابة البيضاء وكذلك الحلم.

إضافة لما سبق فان هناك عدد كبير من المبيدات التي تنتمي لهذه المجموعة منها : Acephate و Demeton و Dichlorvos و Dicrotophos و Disulfoton و Formothion و Mevinphos و Monocrotophos.

ثانياً : أسترات المركبات الفسفورية العضوية العطرية

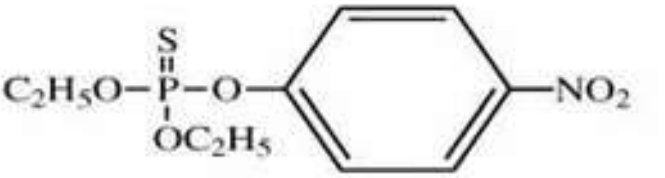
Organophosphorus Aromatic Aliphatic Esters

هذه الاسترات تحتوي على حلقة بنزين متصلة بالفسفور وكذلك مع استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر على حلقة البنزين بإحدى ذرات الكلور أو نيترو أو مثيل أو سيانيد أو كبريت أو غير ذلك. إن هذه المجموعة من الاسترات أكثر ثباتاً من الاسترات الاليفاتية وبالتالي فان متبقياتها على النبات تبقى لمدة 2-4 أسابيع أكثر من المجموعة السابقة. ومن المبيدات التابعة لهذه المجموعة ما يلي :

1- باراثيون Parathion

مبيد حشرات يؤثر عن طريق الملامسة والمعدة وهو فعال في مكافحة حشرات المَنّ والحشرات القشرية والذبابة البيضاء وغيرها إضافة إلى الحلم ،

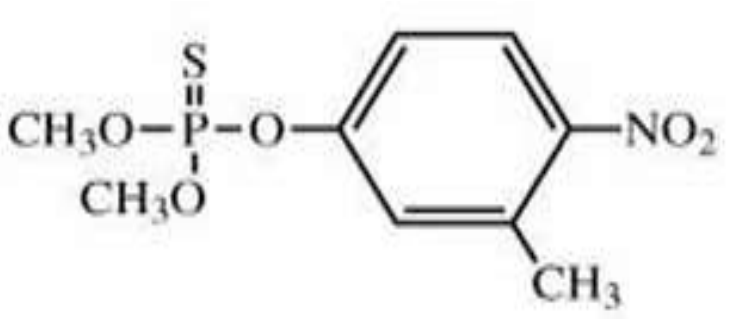
اسمه وتركيبه الكيميائي :



O،O-diethyl O-(4-nitrophenyl) phosphorothioate

2- فينتروثيون Fenitrothion

مبيد حشرات منخفض السمية للبائن إذ تبلغ قيمة الـ LD_{50} حوالي 800 ملغم/كغم ويستخدم لمكافحة الحشرات ذات الأهمية الطبية والبيطرية مثل الذباب والبعوض والصراصير كما يستخدم لمكافحة الجراد الصحراوي. في العراق عرف هذا المبيد بعدة أسماء تجارية منها: Chemithion و Fenthion و Phenmac و Rothien و Senthion و Sumithion Senyam. حيث استخدم لمكافحة حشرة السونة على الحنطة والشعير وحشرة الحميرة والدوباس على النخيل وكذلك دودة ثمار الطماطة والثربس على القطن والبق المطرز على الكمثرى. اسمه وتركيبه الكيميائي :

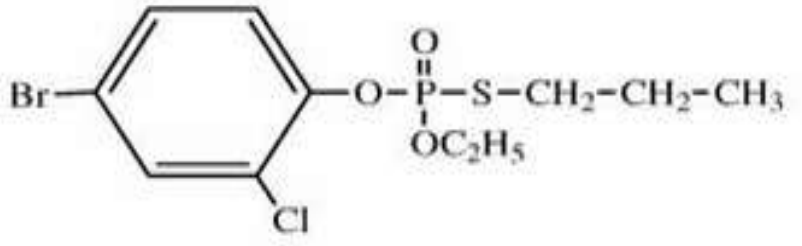


O،O-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate

3- بروفينوفوس Profenofos

مبيد حشرات حديث نسبياً، متوسط السمية حيث تبلغ قيمة LD_{50} حوالي 250 ملغم/كغم.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



O-4-bromo-2-chlorophenyl O-ethyl S-propyl phosphorothioate

إضافة لذلك فان هذه المجموعة تضم عدداً آخر من المبيدات منها : Carbophenthion و Coumaphos و Crufonate و Cyanofenphos و Cyanophos و Fenchlorphos و Isofenphos و Leptophos و Phenthoate وغيرها.

ثالثاً : استرات المركبات الفسفورية العضوية مختلفة الحلقة

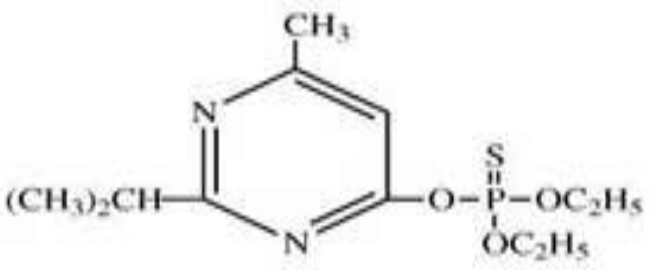
Organophosphorus Esters with Hetero Cyclic Ring

تضم هذه المجموعة المركبات ذات الحلقة المختلفة التي تحتوي على ذرة أوكسجين أو نيتروجين أو كبريت بدل ذرة أو أكثر من ذرات الكاربون الموجودة في حلقة الفينايل وبذلك تكون أكثر ثباتاً على الأسطح المعاملة من المركبات الأليفاتية وأقل ذوباناً في الماء. وتضم هذه المجموعة مبيدات مهمة ومسجلة في العراق للاستخدام في المجال الزراعي والبيطري ومن أهمها :

1- ديازينون Diazinon

مبيد للحشرات والاكاروسات والديدان الثعبانية دخل الأسواق منذ عام 1952 ولازال يستخدم حتى الآن ويمتاز بسميته المنخفضة للبائن إذ تبلغ قيمة LD_{50} حوالي 1250 ملغم/كغم يؤثر بالملامسة وعن طريق المعدة حيث استخدم بنجاح في مكافحة عدد كبير من الآفات الحشرية والاكاروسية التي تصيب الخضروات وأشجار الفاكهة والمحاصيل الحقلية ، كما استخدم في مكافحة الذباب في حظائر الحيوانات والصراصر في المنازل فضلاً عن استعماله في مكافحة الطفيليات الخارجية على حيوانات المزرعة وللمبيد العديد من الأسماء التجارية منها : Basudin و Calludine و Diazain و Diazide و Metazon و Nucidol و Prozinon و Yamazon و Yazon وغيرها.

اسمه وتركيبه الكيميائي :

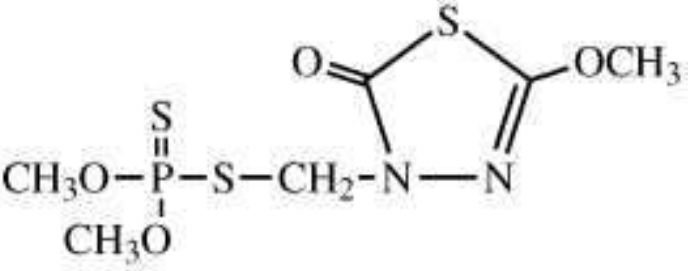


-diethyl O-[6-methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinyl] ،O،O phosphorothioate

2- ميثيداثيون Methidathion

مبيد حشرات واكاروسات جيد إلا انه يمتاز بسميته العالية إذ تبلغ قيمة LD_{50} حوالي 44 ملغم/كغم، وقد استعمل هذا المبيد على أشجار الفاكهة والمحاصيل الحقلية لمكافحة البق الدقيقي والحشرات القشرية والحلم. هذا المبيد اشتهر في العراق باسم Supracide بالرغم من وجود أسماء تجارية أخرى له مثل : Medacide و Superyam و Ultracidin.

اسمه وتركيبه الكيميائي :

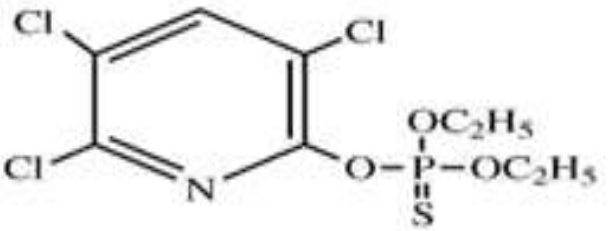


S-2،3-dihydro-5-methoxy-2-oxo-1،3،4-thiadiazol-3-ylmethyl O،O-dimethyl phosphorodithioate

3- كلوربيريفوس Chlorpyrifos

مبيد حشرات ذو شهرة واسعة في العراق وذلك لفاعليته في مكافحة يرقات حشرات حرشفية الأجنحة على الخضراوات وأشجار الفاكهة والمحاصيل الحقلية ونباتات الزينة، كما استخدم بنجاح في مكافحة الديدان السلكية والمن والأرضة والنمل فضلاً عن فاعليته في مكافحة الصراصير والبعوض ، سميته منخفضة عن طريق الجلد إذ تبلغ قيمة LD_{50} عن طريق الجلد أكثر من 2000 ملغم/كغم من وزن الجسم، لهذا المبيد العديد من الأسماء التجارية منها : Chlorofet و Chlorzan و ContraInsect و Durmite و Dursban و Lorsban و Medban و Presor و Profes و Pyrical و Pyrifos و Tafaban و Yamasban.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



6-trichloro-2-pyridinyl) phosphorothioate،5،O-diethyl O-(3،O

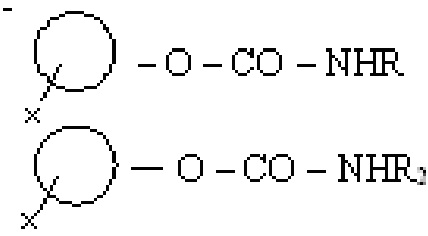
فضلاً عن ذلك فان هناك مجموعة أخرى من المبيدات تقع تحت هذه المجموعة منها : Azinophos-ethyl و Azinophos-methyl و Dialfor و Diaxabenzofos و Endothion و Isoxathion و Menazon و Mephosfolan و Morphothion و Phosalone و Phosmet و Primiphos-ethyl و Pyraclofos و Pyridaphenthion و Quinalphos و Thionazin.

إن المجاميع الثلاثة السابقة من مبيدات الفسفور العضوية تضم العديد من مبيدات الحشرات الجهازية ومنها : Demeton و Dimefox و Formothion و

Mephosfalon و Phosalone و Phosfolan و Phosphamidon و Ronnel و Schradan و Thiometon.

مبيدات الحشرات الكارباماتية Carbamate Insecticides

لقد كان لنجاح مبيدات الحشرات الفسفورية العضوية الفضل في استمرار البحث والتطوير لإيجاد مركبات أخرى تمتلك القابلية على تثبيط إنزيمات الكولين استريز، وكانت النتيجة الحتمية لهذا البحث اكتشاف مجموعة جديدة من المركبات عرفت بعد ذلك بمجموعة الكارباميت وكان مركب Physostigmin من أولى مركبات هذه المجموعة الذي وجد في نبات بقولي يدعى Calabar beans اسمه العلمي *Physostigma venenosum*. هذا النبات كانت تستخدمه القبائل البدائية في غرب أفريقيا لكشف المجرمين حيث كانت تجبر الشخص موضع الشك في ارتكاب الجريمة على تناول بذور هذا النبات فإذا قاوم فعل السم ولم يمت كان بريئاً وتفسير ذلك أن الشخص البريء يشعر بالغثيان لأنه بريء ويتم التقيؤ فتخرج المادة السامة مع القيء ولا يمتص منها إلا القليل. وقد أظهرت الدراسات أن التأثيرات الفسيولوجية لمركب Physostigmin يرجع إلى احتوائه على مادة Phenyl methyl carbamate. توالت بعد ذلك الدراسات والبحوث لاكتشاف وتحضير مركبات أخرى لها خواص مجموعة المركبات الكارباماتية ، والتي هي عبارة عن مشتقات من حامض Carbamic وتمتاز مبيدات مجموعة الكارباميت بخواص الاسترات والأميدات لذلك فهي تتحلل في الوسط القلوي والحامضي كما أن أسترات حامض N-alkyl carbamic هي فقط التي تعطي خواص الإبادة لمبيدات مجموعة الكارباميت أما النشاط العالي لهذه المبيدات فتبديه مجموعة Aryl esters لحامض N-methyl carbamic. وعموماً فان التركيب الكيميائي العام لمجموعة الكارباميت هو :



حيث أن R عبارة عن مجموعة Methyl و x تمثل واحداً أو أكثر من الاستبدالات على الحلقة العطرية المتجانسة أو غير المتجانسة. وان التغيير في مجموعة R هي التي تحدد نوع المبيد فإذا كانت :

R = Methyl group

فان المركب هو مبيد حشرات

وإذا كانت :

R = Aromatic moiety

فان المركب هو مبيد أدغال

وإذا كانت :

R = Benzimidazol moiety

فان المركب هو مبيد فطريات

تمثل هذه المجموعة من المركبات الجيل الثالث من المبيدات بعد المركبات الكلورينية العضوية والفسفورية العضوية. ففي عام 1947 قامت شركة سيبا-جايجي السويسرية بتصنيع عدد من المبيدات التابعة لهذه المجموعة منها Isolan و Demitan. إن مركبات الكارباميت قريبة الشبه بمركبات الفسفور العضوية من حيث التأثير السام بتثبيطها إنزيم الكولين استريز وهي تتحلل بسرعة ، أي أنها غير ملوثة للبيئة مثل المركبات الكلورينية العضوية. ولتسهيل عملية دراسة هذه المجموعة من المركبات فإن هناك طريقتين لتقسيم مركبات هذه المجموعة :

1- على أساس عدد مجاميع المثيل المرتبطة بالنتروجين : وعليه تقسم إلى :

أ - مركبات مجموعة الكارباميت أحادية المثيل N-Monomethyl

ومن المبيدات التي تقع ضمن هذه المجموعة : Carbaryl و Carbofuran و Ficam و Methomyl و Temik و Zectran.

ب- مركبات مجموعة الكارباميت ثنائية المثيل N-Dimethyl

ومن المبيدات التابعة لهذه المجموعة : Dimetilan و Isolan و Pirimicarb.

2- على أساس نوع المجموعة المرتبطة بحامض الكارباميك

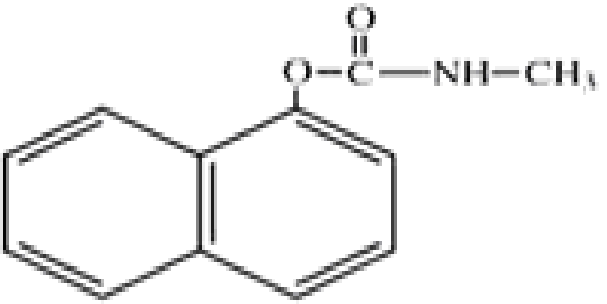
أ - مبيدات من مجموعة الكارباميت ذات الفينول أو النافثول المرتبطة بحامض الكارباميك

Carbamic Acid Esters With Phenol or Naphthol

وتسمى أيضا بمشتقات الأريل Aryl Derivatives. ومن أهم المبيدات التي تنتمي لهذه المجموعة :

(1) كاربارِيل Carbaryl : مبيد حشرات يؤثر بالملامسة وله مدى واسع في مكافحة ما يقرب من 150 نوعاً من الحشرات الاقتصادية ولكنه غير فعال في مكافحة الذبابة المنزلية وبعض أنواع المن والحلم، له بعض الخواص الجهازية البسيطة فحبيباته لا تمكث طويلاً في البيئة. في العراق استخدم بنجاح

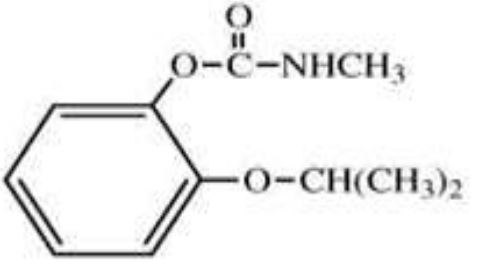
لمكافحة دودة ثمار الطماطة ودودة أوراق التفاح الجنوبية ودودة أوراق التين والديدان القارضة على الحمضيات. ومن الأسماء التجارية الشائعة له : Effaryl و Prosin و Sevin. اسمه وتركيبه الكيميائي :



1-naphthyl methyl carbamate

(2) بروبكسر Propoxur : مبيد حشرات فعال في مكافحة الحشرات الماصة والقارضة على الخضار وأشجار الفاكهة والمحاصيل الحقلية ونباتات الزينة، في العراق استخدم هذا المبيد بدرجة كبيرة في مكافحة النمل والصراصير والذباب والبعوض وكذلك كمسحوق تعفير لمكافحة الطفيليات الخارجية على حيوانات المزرعة. ويباع تحت اسم Baygon وهو قابل للخلط مع اغلب مبيدات الحشرات الشائعة وكذلك مع مبيدات الفطريات.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



2-(1-methylethoxy) phenyl methyl carbamate

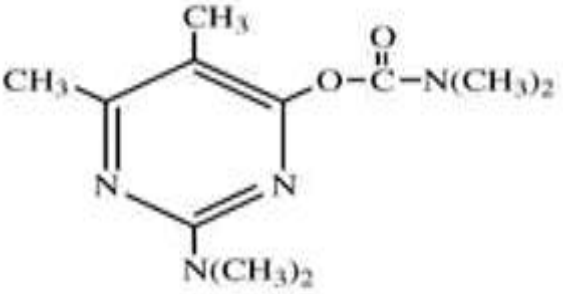
فضلاً عن ذلك فان هناك عدة مبيدات تعود لهذه المجموعة منها : Aminocarb و Bufencarb و Ethiofencarb و Methiocarb و Metolcarb و Promecarb.

ب- مبيدات من مجموعة الكارباميت ذات الحلقة المتباينة المرتبطة بحامض الكاربامیك

Carbamic Acid Esters With Hetero Cyclic Ring

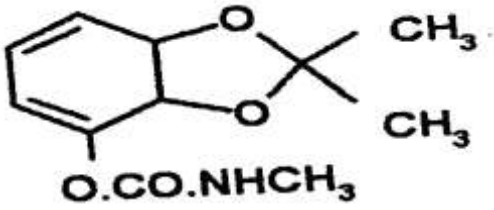
ومن أهم المبيدات التابعة لهذه المجموعة :

(1) بيريميكارب Pirimicarb : مبيد حشرات متخصص لمكافحة حشرة المن ويؤثر بالملامسة كما أن له خواص جهازية ضعيفة حيث يمتص تحت قشرة النبات كما يؤثر عن طريق الجهاز التنفسي بواسطة أبخرته، في العراق عرف هذا المبيد باسم Pirimor حيث استخدم بنجاح لمكافحة المن على أشجار الحمضيات وهو قابل للخلط مع اغلب المبيدات الشائعة. سميته منخفضة عن طريق الجلد إذ تبلغ قيمة LD_{50} أكثر من5000 ملغم/كغم ، اسمه وتركيبه الكيميائي :



2-dimethylamino-5،6-dimethylpyrimidin-4-yl dimethyl carbamate

(2) بنديوكارب Bendiocarb : مبيد حشرات ، عرف في العراق تحت اسم Ficam وهو من أكثر المبيدات فاعلية في مكافحة النمل والصراصير والسمك الفضي والبعوض وبق الفراش وخنافس السجاد وتوصي به منظمة الصحة العالمية لمكافحة البعوض الناقل للملاريا. متوسط السمية إذ تبلغ قيمة LD_{50} عن طريق الجلد 566-800 ملغم/كغم مجهز بشكل مسحوق تعفير ومسحوق قابل للبلل، اسمه وتركيبه الكيميائي :



2،2-Dimethyl-1،3-benzodioxolyl-N-methyl carbamate

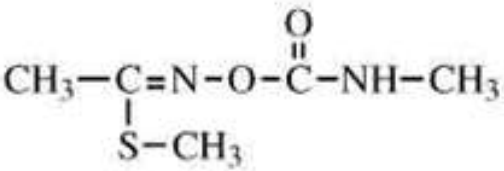
فضلاً عن ذلك هناك أيضا المبيد Carbofuran وهو مبيد جيد للحشرات والاكاروسات والديدان الثعبانية.

ت- مبيدات من مجموعة الكارباميت ذات الاوكسايم المرتبط بحامض الكاربامیك

Carbamic Acid Esters With Oxime

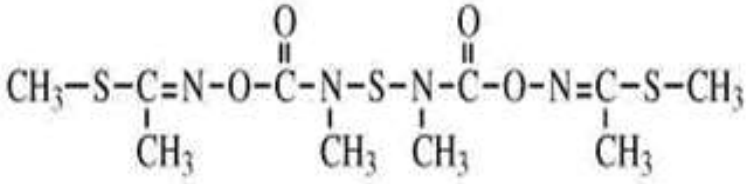
وهي أسترات لحامض الكاربامیك مع مجموعة اوكسيم لتعطي الاستر مشتق الاوكسيم. ومن أهم مميزات مبيدات هذه المجموعة أنها مبيدات شديدة السمية وجهازية وإنها مبيدات حشرات واكاروسات وديدان ثعبانية في نفس الوقت ومن أهم مبيدات هذه المجموعة:

(1) ميثوميل Methomyl : مبيد حشرات جهازي يعمل بالملامسة أو عن طريق الفم ويستخدم في مكافحة عدد كبير من حشرات المن والحشرات القشرية و الديدان القارضة وحفارات السيقان على محاصيل الخضر وأشجار الفاكهة ومحاصيل الحقل. كما استخدم بشكل طعوم سامة لمكافحة الذباب في حظائر الحيوانات تحت اسم Goldben و Golden Marlen ، اسمه وتركيبه الكيميائي :



S-methyl N-[(methylcarbamoyl)oxy]thioacetimidate

(2) ثيوديكارب Thiodicarb : مبيد حشرات جهازي فعال ضد البيض وضد يرقات حشرات حرشفية وغمدية الأجنحة التي تصيب المحاصيل. في العراق استخدم هذا المبيد تحت اسم Larvin لمكافحة دودة جوز القطن الشوكية على القطن بمعدل 1.5 غم/لتر ماء. اسمه وتركيبه الكيميائي:

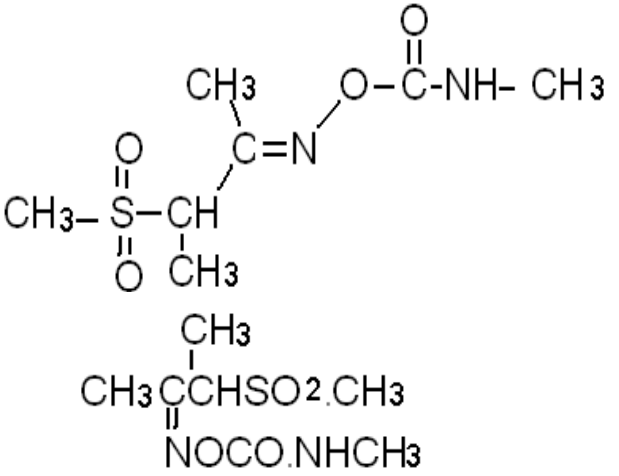


Dimethyl N‹N-
(thiobis(methylimino)carbonyloxy)bis(ethanimidothioate)

(3) بيوتوكسي كاربوكسيم Butoxy Carboxim : مبيد حشرات جهازي ذو سمية متوسطة يجهز بشكل مركز قابل للاستحلاب تحت اسم Drawin ويستخدم لمكافحة حشرات المن والتربس والحشرات القشرية والذبابة البيضاء والبق

الدقيقي والحلم وذلك برشه على محاصيل الخضر وأشجار الفاكهة ونباتات الزينة المصابة. كما يجهز هذا المبيد بشكل أعواد مشبعة بالمبيد تحت اسم Plant Pin أو Pin Sticks التي تستعمل في مكافحة الآفات الحشرية على نباتات الزينة المزروعة في الأصص داخل المنازل أو الحدائق وذلك تسهيلاً لعملية المكافحة حيث يتسرب المبيد من الأعواد المشبعة إلى التربة في الاصص بسبب الرطوبة ثم يتم امتصاص المبيد بواسطة جذور النبات ويسري في العصارة النباتية وبذلك يعطي حماية للنباتات من الإصابة بالآفات ويتكون من مشابهين E و Z.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



(E) (Z)

3-(methylsulphonyl)butan-2-one O-[(methylamino)carbonyl]oxime

علامات وأعراض التسمم بمبيدات الفسفور والكارباميت العضوية

Signs and Symptoms of Poisoning By Organophosphorus And Carbamates

بالرغم من التباين الواضح في طبيعة التركيب الكيميائي لهاتين المجموعتين من المبيدات إلا أنهما يتشابهان إلى حد كبير من حيث قدرتهما على تثبيط إنزيم الاستيل كولين استريز Acetyl cholinesterase (AchE) الموجود في النسيج العصبي وخاصة مناطق الاشتباك العصبي Synapse وهو في حقيقته

الإنزيم المسؤول عن هدم وتحليل المادة الناقلة للرسائل العصبية المعروفة باسم الاستيل كولين Acetyl cholin (ACh) وإنهاء تأثيرها. إذ من المعروف أن الرسائل العصبية تنتقل كهربائياً خلال المحاور العصبية ويتم ذلك عن طريق تنافذ أيونات الصوديوم والبوتاسيوم داخل وخارج هذه المحاور.

أما في مناطق الفراغ العصبي Synapse فيتم عادة نقل الرسائل العصبية بواسطة مادة كيميائية ناقلة هي Acetyl Choline والتي تطلق في المنطقة التي تسبق الفراغ العصبيPre-Synaptic Region وبعد أن يتم نقل الإيعازات العصبية خلال الفراغ العصبي تطلق حويصلات توجد في منطقة ما بعد الفراغ العصبي Post Synaptic Region إنزيم AchE الذي يحلل مادة .Ach إلى مادة الكولين وحامض الخليك ، لذلك فإن تراكم مادة الاستيل كولين الحرة وغير المرتبطة عند النهايات العصبية ينتج عنه استمرار التنبيه الكهربائي للأعصاب ، لذلك فإن من علامات التسمم حدوث عمليات إثارة وتنبيه للمستقبلات المسكارينية Muscarinic الخاصة بالجهاز العصبي الباراسمبثاوي حيث يلاحظ حدوث (زيادة في الإفرازات وتقلص بالقصبات الهوائية وتقلصات بالمعدة والأمعاء وإسهال وتبول لا إرادي وبُطئ في نبضات القلب) أما الأعراض التي تحدث نتيجة لإثارة وإعاقة المستقبلات النيكوتينية Nicotinic والتي تشمل العقد العصبية السمبثاوية والباراسمبثاوية للجهاز العصبي اللاإرادي بالإضافة إلى أماكن اتصال الأعصاب بالعضلات وتسمى (سرعة ضربات القلب وزيادة ضغط الدم وإجهاد عضلي وارتعاشات وضعف في العضلات وشلل وترهل). أما الأعراض الناتجة عن الجهاز العصبي المركزي فتتركز على عدم الشعور بالراحة وانفعالات غير مستقرة وتخلج وكسل وتشويش عقلي وفقدان للذاكرة وضعف عام وتشنجات وازرقاق لون البشرة وغيبوبة.

مما سبق يتبين لماذا تسمى هاتين المجموعتين من المبيدات بالمبيدات المضادة للكولين استريز. أما الأعراض الأخرى فهي عبارة عن السمية العصبية المتأخرة التي تسببها المركبات الفوسفاتية العضوية والمعروفة باسم :

Organophosphate-Induced Delayed Neurotoxicity (OPIDN)

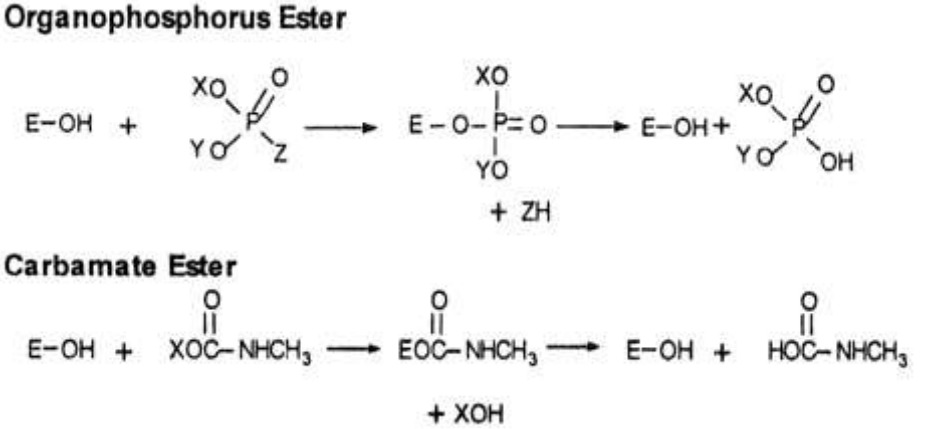
وهي عبارة عن مجموعة من الأعراض التي تسببها استرات الفوسفات ، الفوسفونات والفسفوروراميدات ومن ضمنها المبيدات EPN و Mipafox.

آلية التأثير السام للمبيدات المثبطة للكولين استريز

Mechanism of Toxic Action of Cholin Esterase Inhibitors

على الرغم من أن مبيدات الحشرات المضادة للكولين استريز تشترك معاً بل وتتشابه في طريقة فعلها ، إلا أن هناك بعض الاختلافات المعنوية فيما بين استرات الفسفور العضوي والكارباميت ، إذ نجد أن التفاعل بين استر الفسفور العضوي والمكان النشط في بروتين إنزيم الاستيل كولين استريز (مجموعة الهيدروكسيل الخاصة بالحامض الأميني سيرين Serin) ينتج عنه تكوين معقد في

مرحلة وسطية يتحلل مائياً بعد ذلك من خلال فقد المجموعة الاستبدالية (Z) تاركة بذلك الإنزيم مثبطاً ليس له القدرة على التفاعل بل مسفراً وبحالة من الثبات تجعل منه ذو درجة ضعيفة جداً من النشاط وكما في الشكل (16).



الشكل (16) التفاعل بين استر الفسفور العضوي أو الكارباميت مع مجموعة الهيدروكسيل الخاصة بالحامض الأميني سيرين الموجودة بالمكان النشط لإنزيم الاستيل كولين استريز (E-OH)

إن التثبيط غير العكسي للإنزيم يؤدي إلى حدوث استطالة وامتداد لعلامات وأعراض التسمم بشكل يبقى ثابتاً مما يتطلب معه العلاج الطبي ، وبدون التدخل الطبي ، فإن التسمم سيظل ثابتاً وموجوداً حتى يتم تصنيع كمية جديدة وكافية من إنزيم الاستيل كولين استريز والتي تستغرق من 20-30 يوماً. من جهة أخرى فإنه طبقاً لطبيعة المجموعات الاستبدالية على الموقع (X) و (Y) و (Z) فإن هناك تباين في درجة تخصص المبيد للإنزيم وذلك من حيث درجة تماسك الارتباط بالموقع النشط ومن ثم معدل تحرر الإنزيم المفسفر ، مثال ذلك فإن المبيدات Acephate و Dichlorovos و Temephos و Trichlorfon تعد مثبطات أقل تماسكاً لإنزيم الاستيل كولين استريز ومن ثم فإن الإنزيم المفسفر يكون أكثر استعداداً للتحلل التلقائي ، وعلى العكس من ذلك فإن استرات حامض الكاربامك التي تلتصق بالجانب الفعال من إنزيم الاستيل كولين استريز ، فإنها تخضع لعملية التحلل المائي على مرحلتين ، الأولى تشمل إزالة المجموعة الاستبدالية (X) (والتي تكون عبارة عن مجموعة Aryl أو Alkyl) مع تكوين إنزيم مكربل Carbamylated Enzyme. أما المرحلة الثانية فهي عبارة عن إزالة جزء الكارباميت من الإنزيم المثبط وتحرر الإنزيم مرة أخرى (الشكل 16) لذلك فإن استرات حامض الكاربامك عبارة عن مادة تفاعل ضعيفة للإنزيمات من نوعية الكولين استريز.

إن الجدول (3) يوضح الاختلاف الوحيد المميز بين نوعي مبيدات الحشرات المضادة للكولين استريز وذلك من خلال غمليات إزالة الفسفرة أو إزالة الجزء الكرباماتي فيلاحظ البطء الشديدة في معدل إزالة الفسفرة ولذلك فإن الإنزيم في حالة معاملته باسترات الفسفور العضوي يعتبر مثبطاً بشكل غير عكسي. أما في حالة الكارباميت ، فإن إزالة الجزء الكرباماتي من الإنزيم تكون سريعة بدرجة كافية بالشكل الذي يمكن اعتباره أن استرات الكارباميت عبارة عن مثبطات عكسية Reversible Inhibitors ولذلك فإن المعدلات الثابتة والمتباينة فيما بين مادة التفاعل الطبيعية (الاستيل كولين) والمركبات الفسفورية العضوية واسترات الكارباميت تتباين تبعا لطبيعة المعقد المتكون بين الانزيم والمبيد.

الجدول (3) حركيات التحلل المائي للاستر .

الاسترات	$EH+AB \leftrightarrows EHAB \rightarrow BH+EA$ $\rightarrow EH+AOH$		
	تكوين المعقد ($K_A = K_1/K_{+1}$)	دخول الاسيل (K_2)	إزالة الاسيل (K_3)
مواد التفاعل	قليل	شديد السرعة	شديد السرعة
استرات الفسفور العضوي	قليل	متوسطة السرعة	بطيء أو شديد البطء
استرات الكرباميت	قليل	بطيء	بطيء

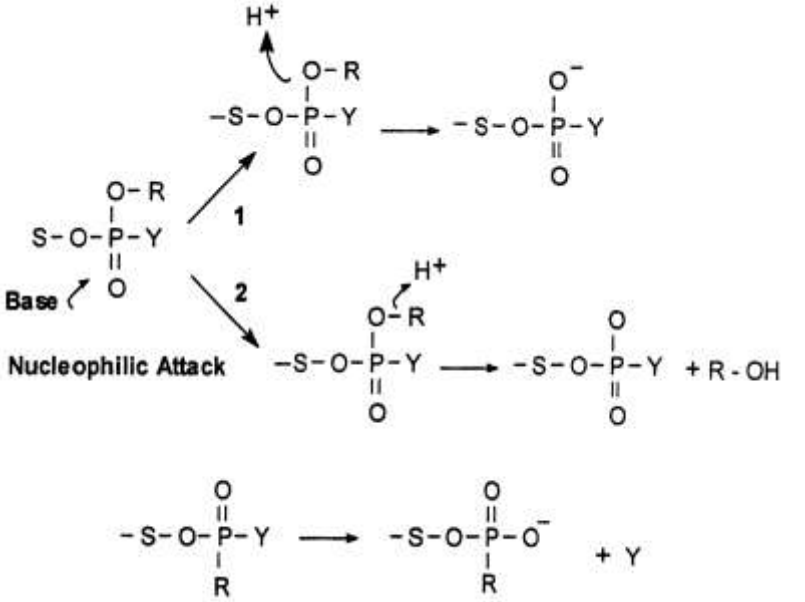
مأخوذ عن Ecobichon)،(1919

التثبيط المُعَمر أو الهرم Aging

يحدث هذا النوع من التثبيط مع استرات الفسفور العضوي مثل الفوسفات والفوسفونات Phosphones والفسفوراميدات Phosphoroamidates والتي استخدمت في الحروب كغازات أعصاب وبعض مبيدات الحشرات مثل Mipafox و Leptophose ، إذ لوحظ أن لهذه المركبات القدرة على الارتباط بشكل متماسك بالجانب النشط من إنزيم الاسيتيل استريز وكذلك بإنزيم Neuro Toxic Esterase (NTE) وذلك لإنتاج إنزيم مثبط بصورة غير عكسية من خلال التثبيط المعمر أو الهرم. وقد وجد أن هذه العملية تعتمد على كل من حجم وكذلك وضع مجموعة الألكيل المستبدلة والتي لوحظ أن فاعلية وكفاءة الاستر تزداد تصاعديا طبقاً للترتيب التالي : Diethyl و Dipropil و Dibutyl لهذه كما هو الحال في المبيد Mipafox.

إن عملية التثبيط المعمر Aging قد تم قبولها كأساس علمي لتفسير سبب عملية إزالة الألكلة للمرحلة الوسطية التي تتكون فيها الإنزيمات المفسفرة بمجاميع ثنائية الألكيل Alkyl وذلك بإحدى الميكانيكيتين (الشكل 17) ففي الميكانيكية الأولى يتم حدوث عملية تحلل مائي للآصرة (P-O) ثم يعقبها هجوم على ذرة الفسفور. أما

الميكانيكية الثانية ، فتشمل التحلل المائي للرابطة (O-C) بواسطة تحفيز حامضي مما ينتج عنه تكوين أيون الكاربونيوم كمجموعة مغادرة. إن عملية التثبيط المعمر تعمل على إعطاء شحنة زائدة للبروتين مما يتسبب عنها حدوث بعض التشويش على الجانب النشط مما يترتب عليه منع إزالة الفسفرة.



الشكل (17) رسم تخطيطي يوضح الميكانيكيتين اللتان من خلالهما تحدث عملية التثبيط المعمر التي يمكن حدوثها لإنزيم الاسيتيل كولين استريز الذي يمكن تثبيطه باستر الفسفور العضوي (عن Ecobichon ، 1996)

علاج التسمم بالمبيدات المثبطة للكولين استريز

Treatment of Poisoning By Anti-Cholin Esterase Pesticides

إن جميع حالات التسمم بالمركبات المضادة للكولين استريز يجب أن يتم علاجها بصورة طبية جادة وبالشكل الذي ينبغي معه إحالة المريض إلى المستشفى بأسرع ما يمكن ولابد من استمرار الكشف على مستوى نشاط إنزيم الكولين استريز في الدم (السيرم) وكذلك بكريات الدم الحمراء. وذلك لأن إنزيم الكولين استريز الخاص بكرات الدم الحمراء لا يتم تثبيطه إلا باسترات الكارباميت لذلك فإن الإجراءات العلاجية قد تتباين بعض الشيء بالنسبة لكلا المجموعتين وكما يلي :

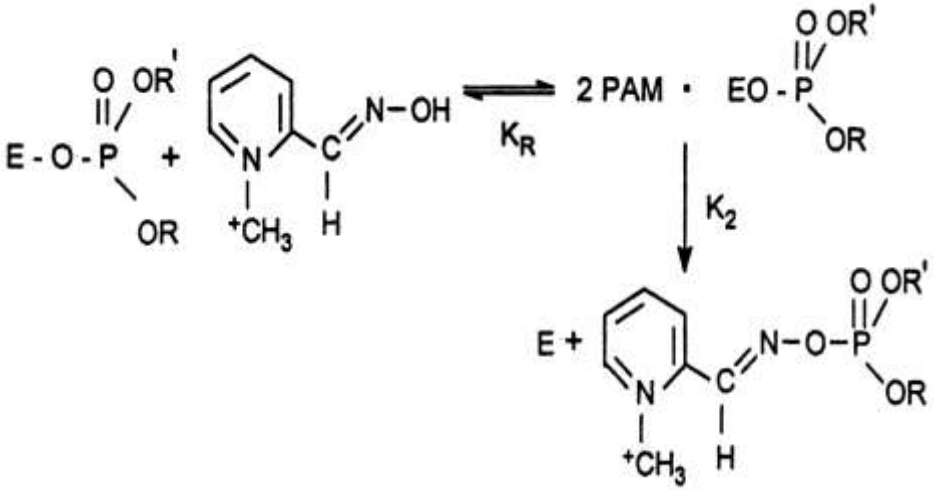
1- بالنسبة للمبيدات من مجموعة الفسفور العضوية

إن النظام المتبع لعلاج حالات التسمم بمبيد حشرات فسفوري عضوي يعتمد على نتيجة تحليل مستوى نشاط إنزيم الكولين استريزالكاذب

Pseudocholinesterase
(الجدول 4) وبشكل عام فإنه عادة ما يتم استخدام ما يلي :

أ – الاتـروبين Atropine : ويسـتخدم لمعادلـة أو تضـاد التـأثيرات الماسـكارينية Muscarinic الناتجة عن تراكم المواد الناقلة للرسائل العصبية ، إضافة إلى ذلك فإن الاتروبين في حد ذاته عبارة عن مادة ترياقية مضادة للتسمم وهي في الوقت نفسه مادة شديدة السمية ولذلك يجب تناولها بمنتهى الحذر ، لذلك يجب أن يتم إعطاء جرعات قليلة من الاتروبين ولكن بصفة متكررة وذلك من خلال الحقن الوريدي أو تحت الجلد من أجل علاج علامات وأعراض التسمم من الدرجة المتوسطة التي تحدث بعد التعرض البسيط أو المكثف.

ب- الاوكسيمات Oximes : وهي مركبات كيميائية ترياقية مضادة للتسمم مثل (2-PAM) وهي مادة محبة للنواة تعجل من عملية تحرير الإنزيم عن طريق تسهيل عملية التحلل المائي للإنزيم المفسفر ، أو براليدوكسيم Pralidoxime أو براليدوكسيم ميثان سلفونات Pralidoxime Methan Sulfonte أو (P25) وتعطى حقناً بالوريد بهدف تنشيط إنزيم الاستيل كولين استريز المثبط في الأنسجة العصبية. إن التأثير العلاجي الذي تحدثه الاوكسيمات تكمن في قدرتها على إعادة النشاط لإنزيم الكولين استريز بدون إحداث أي فعل سام نتيجة تأثيرها (الشكل 18).



الشكل (18) عقار البراليدوكسيم وتحفيزه لإعادة النشاط لجزئ من إنزيم الاستيل كولين استريز قد تم تثبيطه بالفوسفات العضوي ، وفيه يتضح انطلاق الإنزيم النشط وتكوين معقد اوكسيم – فوسفات

الجدول (4) تقسيم حالات التسمم بمبيدات الحشرات الفسفورية العضوية وعلاجها على أساس قياسات نشاط إنزيم الاستيل كولين استريز الكاذب بالبلازما

تقسيم حالات التسمم	% نشاط الإنزيم	العلاج	
		أتروبين	برااليدوكسيم
خفيفة	50-20	1 ملغم تحت الجلد	1 غم بالوريد في خلال 20-30 دقيقة
متوسطة	20-10	1 ملغم بالوريد كل 20-30 دقيقة حتى اختفاء إفراز العرق واللعاب وملاحظة تورد الوجه واتساع حدقة العين	
شديدة	10	5 ملغم بالوريد كل 20-30 دقيقة حتى اختفاء إفراز العرق واللعاب وملاحظة تورد الوجه واتساع حدقة العين	1 غم بالوريد كما سبق. إذا لم يلاحظ تحسن يتم إعطاء 1 غم مرة أخرى بالوريد. إذا لم يلاحظ تحسن يتم البدء في تشريب (Infusion) الوريد بمعدل 0.5 غم/ساعة

مأخوذ عن (Ecobichon *et al.*، 1977)

ت- عقار Curare : ويعطى هذا الدواء لوقف تأثير الاستيل كولين المتراكم نتيجة تثبيط عمل إنزيم الاستيل كولين استريز في مناطق التشابك العصبي العضلي ، ويطلق على هذه العملية بالـ Curarization.

ث- عقار Hexamethonium لحماية العقد العصبية من تأثير الاستيل كولين المتراكم.

2- بالنسبة للمبيدات من مجموعة الكارباميت

إن علاج حالات التسمم بمبيدات هذه المجموعة يشبه إلى حد كبير علاج التسمم بمبيدات الحشرات الفسفورية العضوية باستثناء أنه في علاج التسمم بالمركبات الكارباماتية ، لا يمكن استخدام الاوكسيمات Oximes كمواد ترياقية أو علاجية وذلك لأنه قد يتسبب في زيادة السمية التي أحدثها الكاربارايل Carbaryl ،

كما أظهرت الدراسات أن استخدام البراليدوكسيم Pralidoxime لم يكن له أي تأثير مفيد وذلك لأنه لا يتفاعل مع إنزيم الاستيل كولين استريز الذي حدث له تثبيط بالكارباميت بنفس الأسلوب الذي يتبعه مع الاستيل كولين استريز المفسفر.

أما فيما يتعلق بعقار الديازيبام (Diazepam) الذي يستخدم بجرعة مقدارها 10 ملغم بالحقن تحت الجلد أو بالوريد ، هذا الدواء يدخل في نظام العلاج لكل حالات التسمم بالمبيدات الفسفورية العضوية أو الكارباماتية ولكن بشرط أن تكون حالات التسمم من الدرجة الخفيفة.

مبيدات الحشرات البايروثرويدية المصنعة

Synthetic Pyrethroides Insecticides

إن ظهور مركبات البيروثرويدات المصنعة جاء نتيجة حتمية بعد التعرف على البيريثرينات الطبيعية المستخلصة من بعض النباتات والتي كما أسلفنا استخدمت لأول مرة كمادة فعالة في مكافحة الحشرات عام 1854 ، وبالرغم من درجة أمانها الجيدة للحيوانات فإن أثمانها المرتفعة نسبياً وعدم ثباتها على السطوح المعاملة لسرعة تحللها بالضوء دفعت الباحثين إلى محاولة إيجاد مركبات صناعية تشبه إلى حد كبير البيريثرينات الطبيعية لكنها أكثر ثباتاً وكانت نتيجة البحث المتواصل ظهور المركب Allethrin عام 1949 الذي امتاز بثباته النسبي على السطوح المعاملة. تلا ذلك تحضير العديد من هذه المركبات والتي امتازت باختلاف درجة ثباتها وتأثيرها.

وتمتاز مبيدات البايروثرويدات المحضرة صناعياً بأن لها معاملاً حرارياً سالباً وهذا يعني ضرورة استخدامها عند انخفاض درجة الحرارة. ومن العوامل التي ساعدت على انتشار واستخدام هذه المجموعة من المبيدات ما يأتي :

1 - إن الجرعات المنخفضة منها كافية لمكافحة الآفات.
2 - ذات مدى تأثير واسع على أنواع كثيرة من الآفات.
3 - طول فترة نشاطها تشبه وقد تضاهي معظم مبيدات الفسفور العضوية.
4 - ذات فاعلية جيدة في مكافحة الحشرات التي اكتسبت صفة المقاومة للمبيدات التابعة لمجاميع أخرى.
5 - لها عامل أمان عال Safety Factor ما بين معدلات استخدامها ومعدلات إزالة السمية من قبل الكائنات الراقية ومنها الإنسان.
6 - ذات سمية منخفضة على الطيور.
7 - لها بعض التأثير الطارد للحشرات.

إلا أن هناك بعض الأمور التي تحد من استخدامها في بعض الأحيان منها:

1 - عدم امتلاكها لخاصية المبيدات الجهازية.
2 - ضغطها البخاري منخفض لذلك لا تصلح في عمليات التدخين.

3 - عند اكتساب الحشرة صفة المقاومة لأي مبيد تابع لمجموعة البايروثرويدات المحضرة صناعياً فإنها ستكتسب المقاومة لجميع مبيدات هذه المجموعة.

4 - سامة جداً للمفترسات.

5 - سامة جداً لنحل العسل.

6 - سامة جداً للأسماك.

تقسيم مركبات البايروثرويدات المحضرة صناعياً

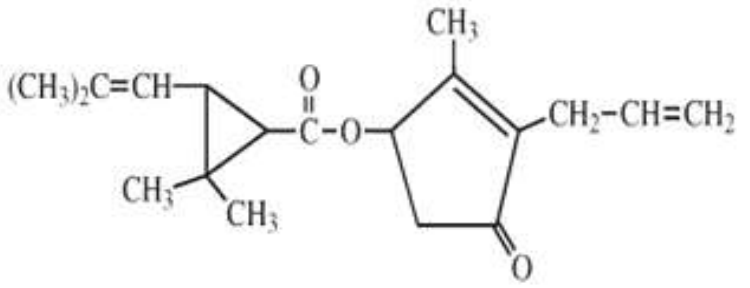
Pyrethroides Classification

هناك العديد من الأسس المعتمدة في تقسيم مركبات هذه المجموعة وهي :

أولاً : بحسب درجة ثباتها According To Pyrethroides Stability

لقد قسم Ware عام 1985 هذه المجموعة وبحسب درجة ثباتها إلى المجاميع الآتية :

1 - المجموعة الأولى : وتضم مبيد Allethrin وهو فعال جداً في مكافحة الذباب وأن مادة الاليثرين هي في الواقع خليط لثماني مواد قلوية متماثلة ويتصف هذا المبيد بأنه أكثر ثباتاً لضوء الشمس والحرارة من البايرثرين الطبيعي. اسمه وتركيبه الكيميائي :



2–allyl-4- Hydroxy-3-metyhyl-2-Cyclope en-1- one ester of 2،2 – dimethyl-3-(2-methyl propenyl)-cyclopropane carboxylic acid

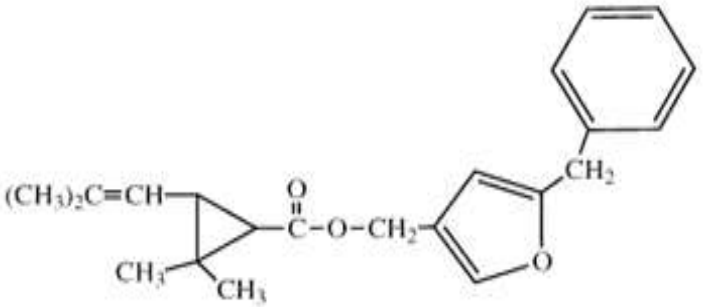
2 - المجموعة الثانية : وتضم العديد من المبيدات التي تمتاز بعدم كفاءتها لمقاومة تأثير الضوء ولكنها ذات فاعلية جيدة في مكافحة الآفات الحشرية داخل البيوت الزجاجية ومن مبيدات هذه المجموعة:

أ - مبيد Tetramethrin ويباع تحت أسماء أخرى منها Neo-pynamin و Phthalthrin ويمتاز بفاعليته في مكافحة الذباب.

ب- Phenothrin أو Sumithrin.

ج- مبيد Resmethrin ويسمى أيضاً Synthrin و Chryson.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



2 dimethyl –3– 2– ،5– phenylmethly –3 – furanyl methyl 2 methyl – I – propenyl cyclopropanecarboxylate

3 - المجموعة الثالثة : وتضم مبيدات تمتاز بثباتها لتأثير الضوء وذات قابلية للتطاير ولذا فهي تمثل المجموعة الأولى من هذه المركبات الناجحة للاستخدام الحقلي. ومنها مبيدات:

أ - مبيد Permethrin.

ب- مبيد Fenvalerate ويسمى أيضاً Sumicidin و Pydrin.

4 - المجموعة الرابعة : وتمتاز مبيدات هذه المجموعة بسميتها العالية وإمكانية استخدامها بجرعات منخفضة في الحقل لمكافحة الآفات حيث أن الجرعة المنخفضة منها تعادل تأثير خمسة أضعاف الجرعة المستخدمة من مبيدات أخرى. كما تمتاز أيضا بمقاومتها للتحلل بتأثير الضوء ومتبقياتها تمكث في البيئة لأكثر من عشرة أيام.

ومن أهم المبيدات التابعة لهذه المجموعة :

أ - مبيد Cyfluthrin (Baythroid).

ب- مبيد Fenpropathrin (Danitol).

ت- مبيد Tralomethrin (Scout).

ث- مبيد Cypermethrin أو Cymbush و Cynoff و Fenom.

ثانياً : بحسب المجاميع المرتبطة بتركيب الاستر العام

According To The Groups Binding To Esters

وعلى هذا الأساس قسمت مركبات البيريثرويدات المحضرة صناعياً إلى المجاميع التالية :

1 - المجموعة الأولى وتضم المبيدات المشابهة لمبيد Decamethrin.

2 - المجموعة الثانية وتضم المبيدات المشابهة لمبيد Permethrin.

3 - المجموعة الثالثة وتضم المبيدات المشابهة لمبيد Cypermethrin.

4 - المجموعة الرابعة وتضم المبيدات المشابهة لمبيد Fenvalerate.

وتختلف المجاميع السابقة فيما بينها بحسب الصيغة الوضعية لها Empirical Formula :

Decamethrin : $C_{22}H_{19}Br_2No_3$

Permethrin: $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$

Cypermethrin: $C_{22}H_{19}C_{12}No_3$

Fenvalerate : $C_{25}H_{22}ClNo_3$

ثالثاً : بحسب وجود الاستر أو عدم وجوده

According To Presence or Absence of Ester

وعليه تقسم إلى مجموعتين :

1 - بايروثرويدات استرية : وتضم اغلب المبيدات التابعة لهذه المجموعة.

2 - بايروثرويدات عديمة الاستر: وتضم عدد قليل من مبيدات البيروثرويد ومنها : Etofenprox (Trebon) و Halfenprox (Sirbon).

رابعاً : بحسب مجالات استعمالها According To Their Use

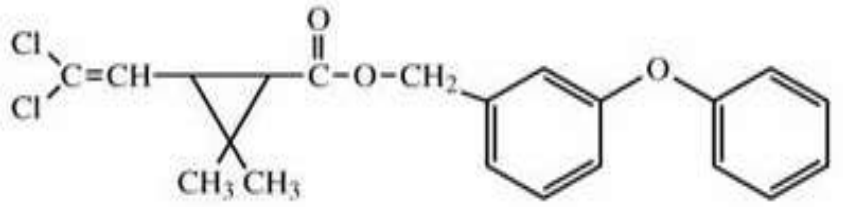
وتقسم إلى :

1- بايروثرويدات مصنعة للصحة العامة فقط هذه المجموعة من المبيدات تمتاز بأن لها قوة صعق عالية للحشرات وانه يمكن تنشيطها باستعمال Piperonly Butoxide وتجهز في الغالب بشكل ايروسولات أو سائل زيتي أو مركز قابل للاستحلاب أو مسحوق قابل للبلل. وقد أظهرت مركبات هذه المجموعة فاعلية عالية في مكافحة البعوض والذباب والصراصير والقمل والبراغيث. ومن مركبات هذه المجموعة Allethrin و Tetramethrin و Phenothrin و Resmethrine و Bioresmethrin.

2- بايروثرويدات مصنعة للاستعمال الزراعي والصحة العامة إن المركبات المصنعة للصحة العامة كانت تستخدم داخل المنازل أو المصانع أو غيرها بعيداً عن ضوء الشمس وذلك لعدم ثباتها وتحللها بسرعة، لذلك لم تجد طريقها في الاستعمال لمكافحة الآفات الزراعية، إلا أن بداية التغيير كانت على يد اليابانيين حين استبدلوا الشق الكحولي وأنتجوا المركبين Phenothrin و Cyphenothrin حيث كان لهذين المركبين ثباتاً جيداً في الضوء واظهر نجاحاً في الاستعمال الخارجي أكثر من المركبات الأخرى. وفي بداية السبعينات كان التغيير الحقيقي نحو تصنيع مبيدات ثابتة ضد التحلل الضوئي وجدت طريقها للاستعمال في الحقل الزراعي، ومما ساعد على هذا التغيير هو اكتشاف الكحول 3-Phenoxy Benzyl على يد اليابانيين وسمي Sumitomo Alcohol ثم اكتشاف حامض جديد هو

Dichlorovinly Chysanthemic acid على يد الباحثين Farkas و Slovak وسمي هذا الحامض بـ Farkas Acid ثم جاء الباحث البريطاني Michel Elliot حيث جمع بين كحول سوميتومو وحامض فركاس لينتج مركب جديد هو Permethrin الذي كان بداية لظهور مبيدات البيروثرويدات المصنعة للاستعمال الزراعي ، في نفس الوقت أنتجت شركة Sumitomo مركبين الأول هو S-5439 وفيه استعملوا كحول سوميتومو مع الحامض 4-Chlorophenyl Acetic Acid Isopropyl أعقب ذلك إنتاج سيانيد وهو α-Cyano-3-Phenoxybenzyl مع نفس الحامض في المركب S-5439. ومن أهم مبيدات هذه المجموعة ما يلي :

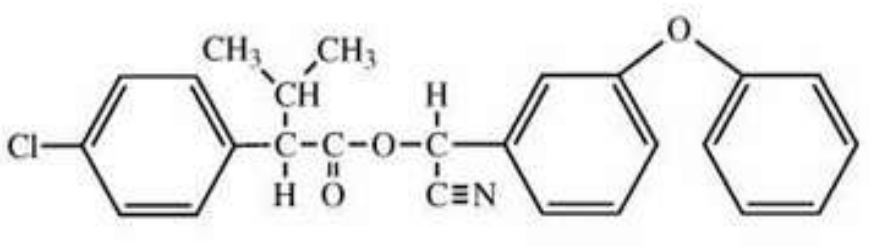
أ - بيرمثرين Permethrin : مبيد حشرات يؤثر بالملامسة استخدم بنجاح في مكافحة حشرات الخضراوات وأشجار الفاكهة والمحاصيل الحقلية ونباتات الزينة مثل يرقات حرشفية الأجنحة وغمدية الأجنحة ومستقيمة ومتشابهة الأجنحة وحشرات نصفية وثنائية الأجنحة. كما استخدم في مجال الصحة العامة لمكافحة الذباب والبعوض والنمل والصراصير والقمل والبراغيث. هذا المبيد يباع تحت أسماء تجارية كثيرة منها : Ambush و Persect و Coopex و Stomaxin و Pifpaf و Kemrize. اسمه وتركيبه الكيميائي :



2-،2-dichlorovinyl)-2،trans-3-(2،3-phenoxybenzyl (1RS)-cis dimethyl cyclopropane carboxylate

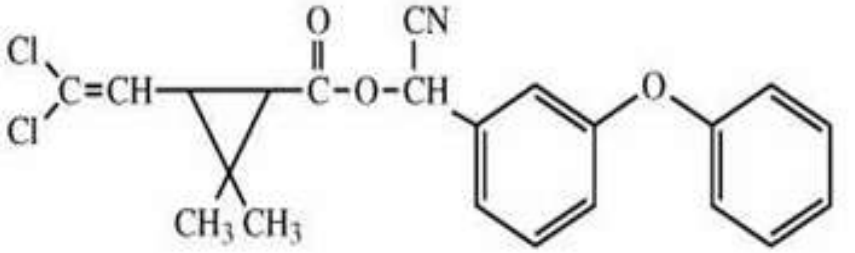
في العراق اقتصر استخدام هذا المبيد في مجال الصحة العامة كمسحوق تعفير لمكافحة القمل والصراصير والحشرات الزاحفة كما استخدم في مكافحة الطفيليات الخارجية على حيوانات المزرعة.

ب- فينفاليريت Fenvalerate : مبيد حشرات يؤثر بالملامسة استعمل بنجاح لمكافحة مدى واسع من الآفات الحشرية على محاصيل الخضر والفاكهة ونباتات الزينة والمحاصيل الحقلية في العراق عرف هذا المبيد بأسماء متعددة من أشهرها : Chemocidin و Fenkill و Fenirate و Sumicidin و Valerate و Vapcocidin و Yamacidin. اسمه وتركيبه الكيميائي :



(RS)- a -Cyano-3-phenoxybenzyl (RS)-2-(4-Chlorophenyl)-3-methylbutyrate

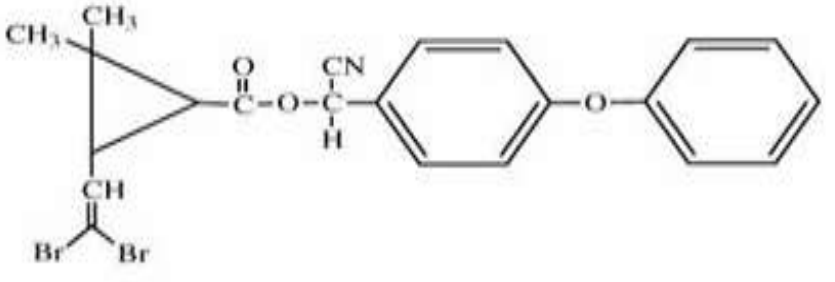
ت- سايبرمثرين Cypermethrin : مبيد حشرات يؤثر بالملامسة استخدم في مكافحة مدى واسع من الحشرات على المحاصيل المختلفة ، وفي العراق اظهر فاعلية في مكافحة حفار ساق الذرة، َمن الحنطة والأرضة ، كما استخدم بنجاح في مكافحة الحشرات ذات العلاقة بالصحة العامة، عرف في السوق العراقية بأسماء عديدة منها : Cyerkill و Cymethrin و Cynoff و Cyper و Demon و Fenom و Ripcord و Sirena و Symbush و Ustaad. اسمه وتركيبه الكيميائي :



(±)- a -cyano-3-phenoxybenzyl (±)-cis،trans-3-(2،2-dichlorovinyl)-2،2-dimethyl cyclopropane carboxylate

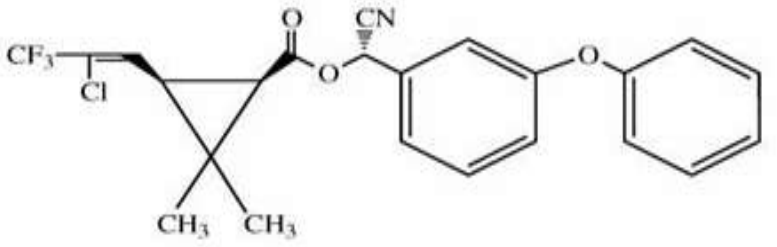
كذلك استخدم لمكافحة الطفيليات الخارجية على حيوانات المزرعة وتحت أسماء تجارية مختلفة منها : Cyperlod و وCypervet و Ectopor و Ectomethrin و Sniper.

ث- دلتا مثرين Deltamethrin : استعمل هذا المبيد بنجاح في مكافحة الآفات الحشرية الزراعية فضلاً عن نجاحه في مكافحة الحشرات الطائرة والزاحفة ذات العلاقة بالصحة العامة كالبعوض والذباب والصراصير. كما يلاحظ من تركيبه الكيميائي أن الفارق في الرمز الجزئي عن المبيد Cypermethrin هو وجود ذرتي بروم بدلا من ذرتي كلور. اسمه وتركيبه الكيميائي :



(S)- a -cyano-3-phenoxybenzyl (1R،3R)-3-(2،2-dibromovinyl)-2،2-dimethyl cyclopropane carboxylate

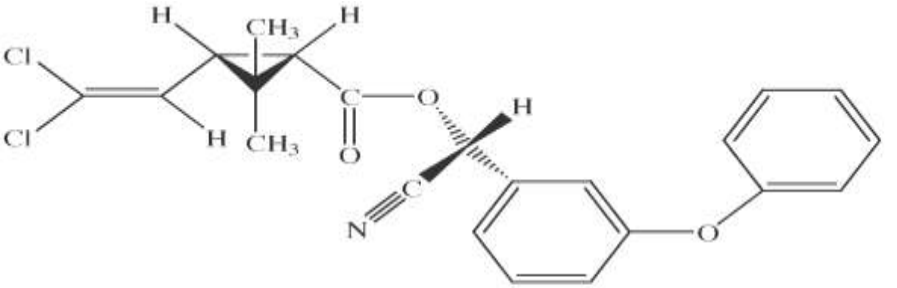
ج- لامبدا سيهالوثرين Lambda Cyhalothrin : هذا المبيد نال شهرة واسعة في العراق لما أظهره من كفاءة في مكافحة البعوض والصراصر والنمل حيث اشتهر تحت اسم Icon ، كما اظهر كفاءة في الحقل في السيطرة على حشرة بقة إسقاط زهر الطماطة *Creontidas pallidus* في مناطق زراعة الطماطة كما استخدم بنجاح في مكافحة دودة جوز القطن الشوكية والذبابة البيضاء على الخضروات والمن. من أسمائه التجارية في العراق Foenix و Karate و Keratex وهو قابل للخلط مع اغلب مبيدات الحشرات والفطريات. اسمه وتركيبه الكيميائي :



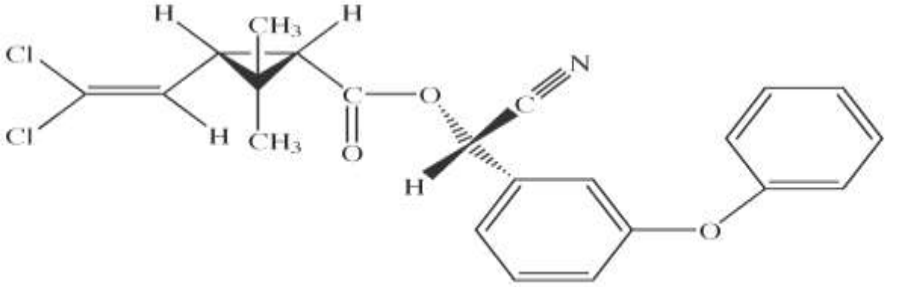
a -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2-chloro-3،3،3-trifluoroprop-1-enyl)-2،2-dimethylcyclopropanecarboxylate

ح- الفاسايبرمثرين Alphacypermethrin : هذا المبيد نال شهرة جيدة في العراق نتيجة فاعليته العالية في مكافحة الذبابة البيضاء على الخضروات ودودة ثمار الطماطة والبق المطرز على الكمثرى وذبابة القرعيات ومن الذرة والسونة على الحنطة والدوباس على النخيل ، فضلاً عن فاعليته في مكافحة الطفيليات الخارجية على حيوانات المزرعة، ومن أسمائه التجارية في العراق : Alfamide و Alphacyper و Alphamethrate و Alphayam و Bestox و Bestseller و Fastac و Fastox و Stedfast و Superalpha. اسمه وتركيبه الكيميائي :

Error!



and



Racemate containing (S)-α -cyano-3-phenoxybenzyl (1R)-cis-3-(2،2-dichlorovinyl)-2،2-dimethyl cyclopopane carboxylate & (R)- α-cyano-3-phenoxybenzyl (1S)-cis-3-(2،2-dichlorovinyl)-2،2-dimethyl cyclopopane carboxylate

فضلا عما سبق فان هناك اليوم مركبات عديدة جداً تنضوي تحت هذه المجموعة منها على سبيل المثال لا الحصر ما يلي : Bifenthrin و Cyfluthrin و Esfenvalerate و Fenpropathrin و Flucythrinate و Fluvalinate.

علامات وأعراض التسمم بالبايروثرويدات المصنعة

Signs and Symptoms of Poisoning By Synthetic Pyrethroids

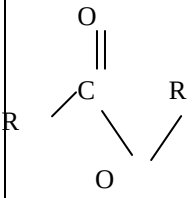
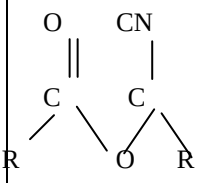
استناداً إلى الأعراض التي تظهر على الحيوانات التي تناولت جرعات سامة بصورة حادة فإنه يمكن تقسيم المبيدات من مجموعة البايروثرويد إلى مجموعتين بحسب أعراض التسمم وكما يلي :

1 - مركبات البايروثرويد التي تسبب أعراض التسمم من النوع (T) : وتسببها مركبات البايروثرويد التي لا تحتوي على مجموعة استبدالية من السيانيد بالوضع ألفا (α-Cyano) وتتميز تلك الأعراض بعدم الشعور بالاسترخاء مع عدم توافق حركي والشعور بالإجهاد ثم الشلل وذلك في الصراصير ، أما في الفئران فقد كانت هناك علامات تسمم إضافية متمثلة في سلوك عدواني وزيادة

الاستجابة للمنبهات الحسية وارتعاشات بالجسم ، وتحدث هذه الأعراض نتيجة تأثير المركبات على الأعصاب المحيطية Terminal Nerves ولذا تسمى أعراضها من النوع (T).

2 - مركبات البايروثرويد التي تسبب أعراض التسمم من النوع (CS) : وتسببها مركبات البايروثرويد المحتوية على مجموعة استبدالية من السيانيد بالوضع ألفا (α-Cyano) وتتميز الأعراض التي تسببها بحالة من زيادة النشاط وعدم توافق حركي وتشنجات في الصراصير وهو عكس ما يحدث في الفئران التي يظهر عليها سلوك غير طبيعي وحدوث ارتعاشات شديدة ونوبات ارتعاشية وحالات من التلوي (Choreoathetosis) وتزايد غزير في إفراز اللعاب بدون تدميع وكان هذا هو سبب إطلاق مصطلح (CS) على تلك الأعراض اختصاراً لـ Choreoathetosis/Salivation. وتحدث هذه الأعراض نتيجة تأثير مركبات البايروثرويد على الجهاز العصبي المركزي (الجدول 5).

الجدول (5) تقسيم مبيدات الحشرات التابعة لاسترات البيريثرويد على أساس التركيب الكيميائي ونشاطها الحيوي وما تسببه من أعراض تسمم سواءً على الصراصير أو الفئران المختبرية

قسم استرات البيريثرويد	التركيب الكيميائي	علامات التسمم والأعراض		المبيدات
		الصراصير	الفئران / الثدييات	
(القسم الأول) : ويُسبب مجموعة أعراض (T) وهي التي تنتج عن التسمم بمركبات لا تحتوي في تركيبها على ذرة السيانيد.		عدم سكون ، عدم توافق حركي ، إجهاد، شلل.	1 حالة من القلق المتواصل وعدم الإحساس بالهدوء. 2 -سلوك عدواني. 3 -زيادة الاستجابة. 4 -إجهاد. 5 -ارتعاشات تشمل الجسم بأكمله. 6 -التهاب للجلد. 7 -حالة من حساسية الصدر والربو.	Pyrethrin I Allethrin Tetramethrin Resmethrin Phenothrin Permethrin
(القسم الثاني) : ويُسبب مجموعة أعراض [(CS) Choreoathetosis/ Salivation] وهي التي تنتج عن التسمم بمركبات تحتوي في تركيبها على ذرة السيانيد في الوضع ألفا (α-Cyano)		زيادة نشاط ، عدم توافق حركي ، تشنجات.	1 - عدم توافق حركي. 2 - زيادة نشاط غير عادي. 3 - تنميل بالجلد. 4 - إحساس بالدوار. 5 - تجنب الضوء. 6 - احتقان واستسقاء للغشاء المخاطي لباطن الجفن.	Lambda - Cyhalethrin Deltamethrin

			7 - غثيان وقيئ. 8 - إجهاد. 9 - ارتعاشات شديدة. 10 - نوبات ارتجافية. 11 - التلـوي (يتلـوى مـن الألم). 12 - إسـالة للعـاب بـدون تدميع. 13 - تشنجات.	

آلية التأثير السام لمبيدات البايروثرويد

Mechanism of Toxic Action of Pyrethroids

إن أغلب الأبحاث والدراسات التي اهتمت بدراسة آليات التأثير السام لمركبات البايروثرويد في الحشرات والكائنات الأخرى قد تم تنفيذها خارج جسم الكائن الحي (Invitro) وذلك باستخدام تحضيرات الأعصاب المستخرجة من عدة كائنات مثل الصراصير، جراد البحر ونجم البحر والضفادع ، وقد توصلت هذه الدراسات إلى ما يلي :

1 - بالنسبة لمركبات البايروثرويد عديمة السيانيد بالوضع ألفا : وجد أن هذه المركبات تحدث فعلها السام من خلال تأثيرها على قنوات الصوديوم بالأغلفة العصبية مما يسبب حدوث عملية تفريغ عصبي متكرر للأعصاب الحسية والحركية وكذلك حدوث استطالة للجهد السالب وهذا التأثير مشابه إلى حد كبير للتأثيرات التي يحدثها المبيد DDT ، علاوة على ذلك فقد لوحظ أن هذه البيرثرينات تعمل على إحداث تزايد طفيف في الوقت الثابت اللازم لغلق تيار الصوديوم. وعلى الرغم من ذلك ، فإن عملية التفريغ المتكرر قد تظهر في أي منطقة من الجهاز العصبي لاسيما تلك الموجودة عند النهايات العصبية بمنطقة ما قبل الاشتباك العصبي مما يكون له تأثير شديد على عملية توصيل الرسائل العصبية في منطقة التشابك العصبي (بمعنى الجهاز العصبي المركزي والعقد العصبية المحيطية) مما يؤدي إلى ظهور العلامات والأعراض المشار إليها في الجدول (5) وإن تلك التغييرات لم تكن مصحوبة بعملية إزالة استقطاب أغشية الخلايا العصبية بدرجة كبيرة ولذلك لم يحدث إيقاف لتوصيل النبضة العصبية.

2 - بالنسبة لمركبات البايروثرويد ذو السيانيد بالوضع ألفا : هذه المجموعة تعمل على إطالة الوقت الثابت اللازم لإغلاق قنوات الصوديوم ولكن بفارق زمني يقدر بمئات من الملي ثانية وقد يمتد إلى عدة ثوان مما يسبب عملية إزالة

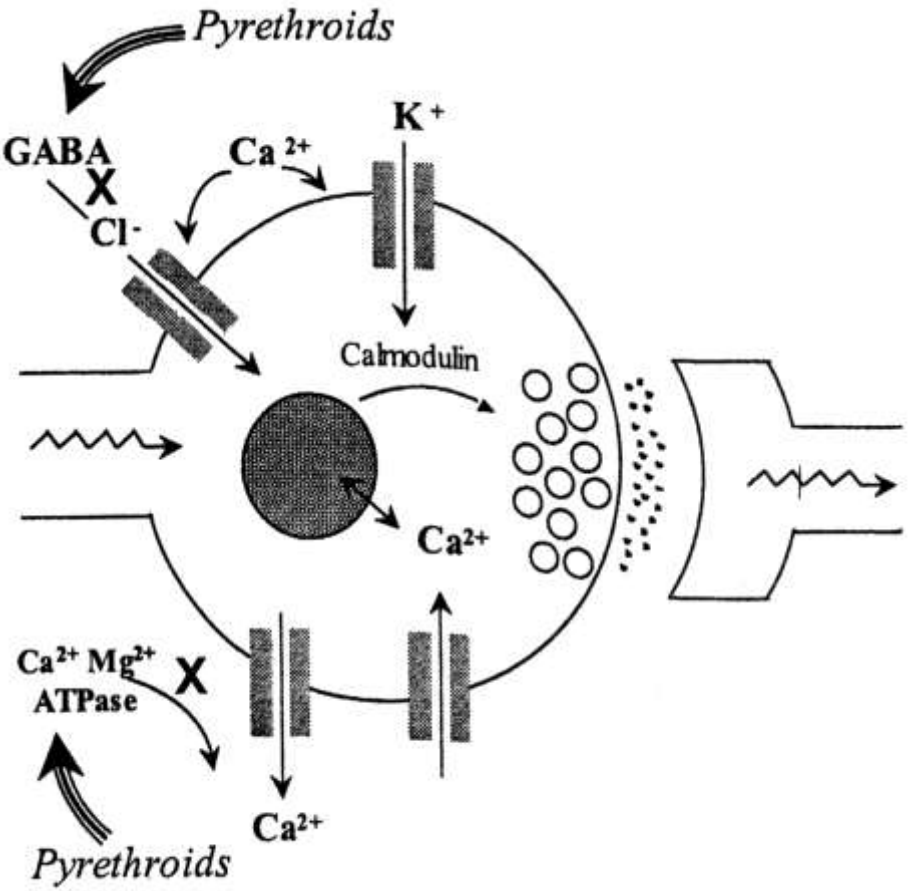
للاستقطاب بصورة ثابتة وحدوث إيقاف للتوصيل في محاور الأعصاب الحركية والحسية مما يطيل من إثارة النهايات الحسية بالأعضاء والألياف العضلية ، وفي حقيقة الأمر فإن طبيعة فعل إزالة الاستقطاب قد يكون لها تأثير شديد على الجهاز العصبي الحسي وذلك لأن هذه الأعصاب تميل لأن تحدث تفريغها العصبي حينما يزال استقطابها حتى ولو بدرجة بسيطة ، مما ينتج عنه تزايد في عدد الشحنات المفرغة، وهذا فقط يمكن أن يبرر سبب إحساس الأشخاص الذين تعرضوا لهذه المركبات من خلال الجلد بحالات من الوخز أو الاحتراق. فضلاً عن ذلك فإن عملية إزالة الاستقطاب عند النهايات العصبية بمنطقة ما قبل الاشتباك العصبي قد تؤدي إلى زيادة انسياب الناقل الكيميائي للرسائل العصبية مما ينتج عنه حدوث اضطرابات شديدة في عملية نقل الرسائل العصبية في مناطق الاشتباك العصبي ومن ثم تظهر أعراض التسمم التي تتميز بها مركبات النوع الثاني من البايروثرويد (الجدول 5).

3 - تعمل استرات البايروثرويد ولاسيما المبيدات Permethrin و Cypermethrin و Deltamethrin على تثبيط ما يلي :

أ – تثبيط إنزيم Mg-ATPase،Ca ومن ثم تتداخل مع عملية إزالة الكالسيوم من النهايات.

ب- حدوث ارتباط مع مستقبلات gama Amino Butyric Acid (GABA) في قنوات الكلورايد.

ت- تثبيط الجزئ البروتيني الكالموديولين Calmoduline الذي يرتبط بأيونات الكالسيوم ومن ثم تزداد مستويات الكالسيوم الحر في نهايات العصب مما يؤثر على انسياب المادة الناقلة للرسائل العصبية (الشكل 19).



الشكل (19) الميكانيكية الخلوية المقترحة والتي من خلالها تتداخل استرات البيريثرويد مع وظيفة الألياف العصبية. وهذا يتمثل في :

1- حدوث تثبيط لإنزيم

(Ca+ Mg+-ATPase)، ومن ثم يحدث تداخل مع عملية إزالة الكالسيوم من النهايات ، 2- حدوث ارتباط مع مستقبلات جابا (GABA) في قنوات الكلوريد ، 3- تثبيط للجزيء البروتيني الكالموديولين (Calmoduline) الذي يرتبط بأيونات الكالسيوم ومن ثم تزداد مستويات الكالسيوم الحر في نهايات العصب مما يؤثر على انسياب المادة الناقلة للرسائل العصبية (عن Ecobichon ، 1996)

علاج التسمم بمركبات البايروثرويد

Treatment of Poisoning By Pyrethroids

لا توجد مادة متخصصة حتى الآن تعمل على تضاد الفعل السام للمبيدات البايروثرويدية ولكن يمكن استخدام بعض الأدوية المهدئة مثل الديازيبام (Diazepam)
أو الفينوباربيتال (Phenobarbital) التي تعمل على استرخاء العضلات وخفض مستويات التشنج. كذلك يفضل إعطاء المتسمم الحليب لزيادة معدلات إزالة السمية من الجسم.

مبيدات الحشرات النيونيكوتينية

Neonecotinoides Insecticides

وتسمى ايضا باشباه النيكوتين الجديدة ، هذه المجموعة من المبيدات تشكل عائلة كيمياوية جديدة تضم العديد من مبيدات الحشرات حيث ظهرت لاول مرة في تسعينات القرن العشرين ، وكان المبيد Imidacloprid اول مبيد تم تسويقه في الولايات المتحدة الامريكية ، واصبحت هذه المجموعة اليوم تضم العديد من مبيدات الحشرات الجهازية الجديدة التي استخدمت بنجاح لمكافحة الحشرات ذات اجزاء الفم الثاقبة الماصة . ولهذه المجموعة من المبيدات العديد من المميزات هي :

1 - تؤثر عن طريق المعدة وبالملامسة .

2 - متبقياتها تبقى فترة طويلة نسبيا .

3 - مبيدات جهازية وموضعية التاثير ايضا .

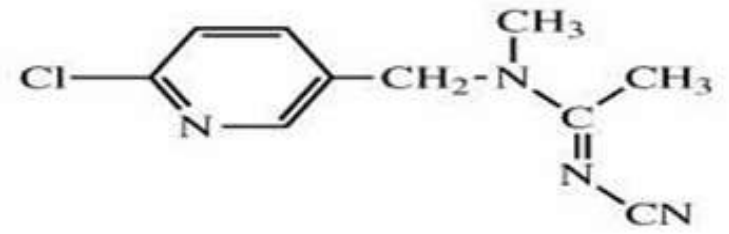
4 - سامة لنحل العسل اثناء الرش وتاثيرها السام في النحل يمتد لخمسة ايام من تاريخ اخر معاملة .

5 - بشكل عام مبيداتها غير سامة للنباتات .

استخدم العديد من مبيدات هذه المجموعة في العراق لمكافحة العديد من الافات الحشرية والاكاروسية ومن اهم المبيدات التابعة لهذه المجموعة مماياتي :

1 - اسيتامبرد Acetamiprid

ينتمي هذا المبيد إلى مجموعة الـ Acetamifine ويباع تجارياً تحت أسماء Beticol،Conquest . في العراق استخدم بنجاح في مكافحة ناخرة أوراق الطماطة والذبابة البيضاء على محصول الطماطة والباذنجان والقطن. اسمه وتركيبه الكيميائي :



- 2

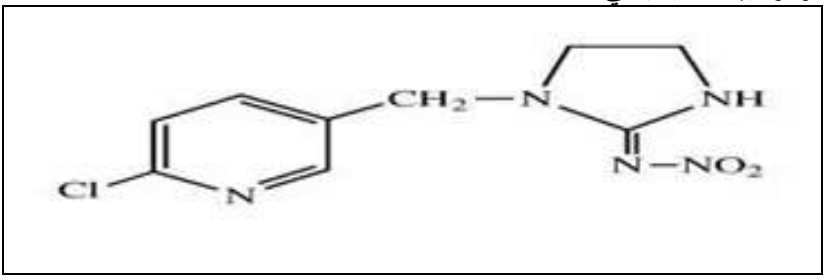
(E)- N 1 -((6-chloro-3-pyridyl)methyl)- N 2 -cyano- N 1 -methylacetamidine

2- اميداكلوبريد Imidacloprid

مبيد حشرات جهازي استخدم لرش المجموع الخضري أو التربة أو معاملة البذور لمكافحة العديد من الآفات الحشرية التي تهاجم المزروعات وبالأخص القفازات وصانعات الأنفاق والحشرات القشرية والبق الدقيقي والبسليد والثربس والذبابة البيضاء ، يباع هذا المبيد بشكل مساحيق تعفير ومحببات ومركزات قابلة للاستحلاب ومسحوق قابل للبلل وسائل انسيابي لمعاملة البذور ، يباع تجارياً تحت أسماء مختلفة منها :

Confidor ، Commando ، Commodor ، Gaucho ، Gachate ، Confidate.

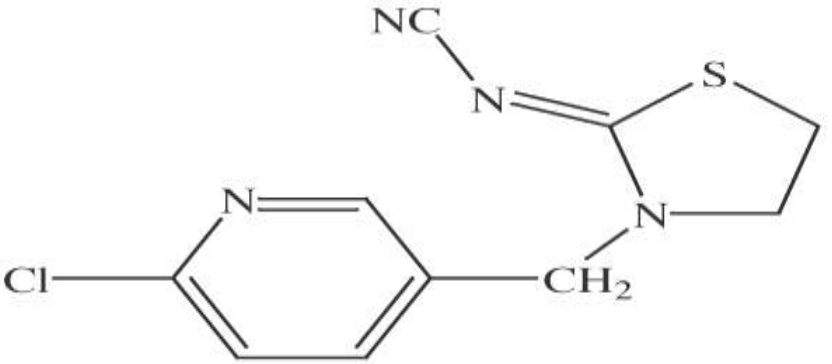
اسمه وتركيبه الكيميائي :



1-(6-chloro-3-pyridin-3-ylmethyl)-N-nitroimidazolidin-2-ylidenamine

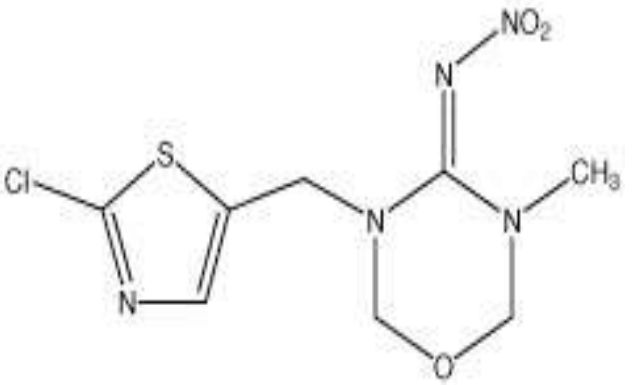
3- ثاياكلوبريد Thiacloprid : مبيد حشرات جهازي ذو فاعلية جيدة في مكافحة العديد من الحشرات على اشجار الفاكهة خاصة الحشرات ذات اجزاء الفم الثاقبة الماصة كالذباب الابيض والمن ، في العراق اظهر هذا المبيد فاعلية جيدة في مكافحة خنفساء كولورادو البطاطا . يباع هذا المبيد في العراق تحت اسم Calypso اسمه وتركيبه الكيميائي :

3-thiazolidin-2-،(2Z)-3-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-1 ylidenecyanamide(IUPAC



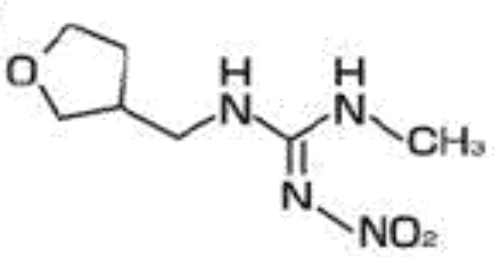
4- ثـاي ميثوكسـام Thiamethoxam : خـاص بمعاملـة الاوراق النباتيـة والتربـة لمحاصـيل الحمضـيات واللهانـه والقطـن والنفضـيات والخضـراوات الثمريـة والورقية وغيرها ، اسمه وتركيبه الكيمياوي كما يلي:

5-oxadiazinan-4-،3،3-thiazol-5-ylmethyl)-1،3-(2-chloro-1 ylidene(nitro)amine(IUPAC)



5-داينوتيفيوران Dinotefuran : مبيد حشرات ذو فاعلية جيدة في مكافحة الذباب الابيض والديدات القارضة في حقول الخضراوات . اسمه وتركيبه الكيميائي:

(RS)-1-methyl-2-nitro-3-(tetrahydro-3-furylmethyl) guanidine



:

آلية التأثير السام لمبيدات النيونيكوتينية

: Mechanism of Toxic Action of Neonicotinoides

إن آلية التأثير السام للمبيدات التابعة لهذه المجموعة تشبه إلى حد كبير آلية التأثير السام للنيكوتين ، حيث تعمل مركبات هذه المجموعة عن طريق منافستها لمادة الاسيتايل كولين Acetylcholine والمسؤولة عن نقل الرسائل العصبية كيميائيا في مناطق الاشتباك العصبي Synapse وترتبط مركبات هذه المجموعة ارتباطا لا عكسيا Irreversible مع مستقبلات الاسيتايل كولين الموجودة في مناطق ما بعد الاشتباك العصبي وذلك لتشابه تركيبها الفراغي مع مركبات هذه المجموعة مما يؤدي إلى تراكم مادة الاسيتايل كولين وبالتالي استمرار تنبيه الجهاز العصبي لعدم قدرة إنزيم الاسيتايل كولين استريز Acetylcholinesterase على تحليل مركبات هذه المجموعة لا نها ليست اسيتايل كولين وهذا بالطبع يؤدي إلى توقف الرسائل العصبية وموت الكائن الحي .

مبيدات حشرات من مجاميع متفرقة

Miscellaneous Insecticides

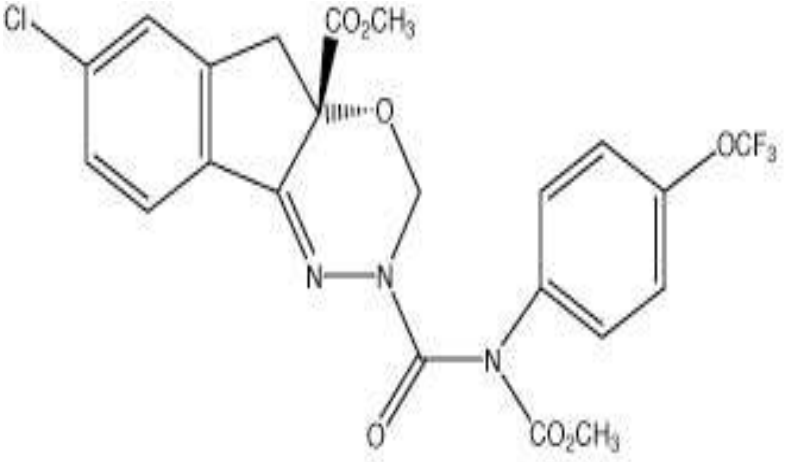
إن ظهور صفة مقاومة المبيدات في العديد من الآفات الحشرية والاكاروسية دفع الباحثين إلى محاولة إيجاد مبيدات لا تنتمي إلى المجاميع السابقة التي تمتاز بتشابه طريقة تأثيرها وذلك في محاولة لتأخير ظهور صفة المقاومة أولا والرغبة أيضا في إيجاد مركبات أكثر كفاءة واقل خطراً على البيئة ثانياً وكانت النتيجة الحتمية لهذه العملية هو اكتشاف عدد كبير من مبيدات الحشرات التي تنتمي لمجاميع كيميائية مختلفة ومنها :

1- اندوكساكارب Indoxacarb

هذا المبيد يمثل مجموعة جديدة أنتجته شركة دوبونت الفرنسية يعود لمجموعة Oxadiazineويباع تجارياً تحت اسم Avaunt يمتاز هذا المبيد بانخفاض سميته للبائن حيث أن قيمة LD_{50} عن طريق الفم للجرذان تزيد عن 5000 ملغم/كغم، استخدم بنجاح في مكافحة دودة ثمار الطماطة ، كما اظهر فاعلية عالية في مكافحة الديدان القارضة ويستخدم بمعدل 0.25 مل/لتر ماء، ويجهز بصورة

مركز ذواب 15%. يؤثر هذا المبيد عن طريق تاثيره او اغلاقه لقنوات الكلورايد في الخلايا العصبية .

اسمه وتركيبه الكيميائي :

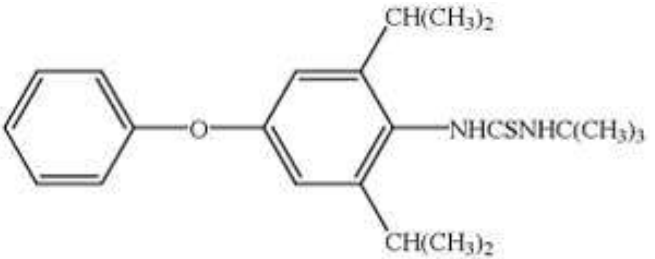


(S)-methyl7-chloro-2،5-dihydro-2-[[(methoxycarbonyl)[4-(trifluoromethoxy) phenyl]amino]carbonyl]indeno[1،2-e][1،3،4]oxadiazine-4a(3H)-carboxylate

2- ديا فينثيورون Diafenthiuron

مبيد حشرات من مجموعة Thiourea ويمتاز بانخفاض سميته إذ تبلغ قيمة LD_{50} للجرذان عن طريق الجلد أكثر من 2000 ملغم/كغم. استخدم بنجاح في مكافحة الذبابة البيضاء على الطماطة والباذنجان. في العراق يباع تجارياً تحت الأسماء Pegasus و Polo.

اسمه وتركيبه الكيميائي :

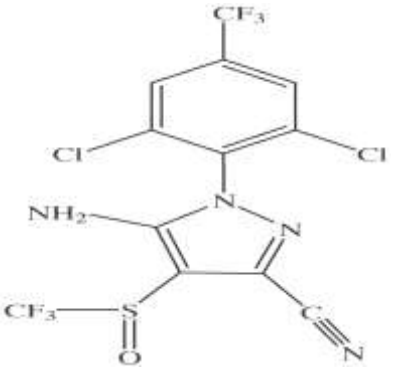


N-[2،6-bis(1-methylethyl)-4-phenoxyphenyl]-*N'*-(1،1-dimethylethyl)thiourea(CAS); 1-tert-butyl-3-(2،6-di-isopropyl-4-phenoxyphenyl)thiourea (CAS)

3- فيبرونيل Fipronil

مبيد حشرات ينتمي إلى مجموعة Phenyl Pyrazole يباع تجارياً تحت أسماء مثل : Adonis و Regent و Termidor. استخدم بنجاح لمكافحة الحميرة والدوباس على النخيل والثربس على محصول القطن، كما استخدم بنجاح لمكافحة الأرضة على الحمضيات ، كما أظهرت دراسة حديثة أن هذا المبيد أعطى حماية لمدة تزيد عن السنة للأخشاب المعاملة به من الإصابة بالأرضة عندما استخدم بالتراكيز 1 و 2%.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



(5-amino-1-(2،6-dichloro-4-(trifluoromethyl)phenyl)-4-((1،R،S)-(trifluoromethyl)su-1-H-pyrasole-3-carbonitrile)

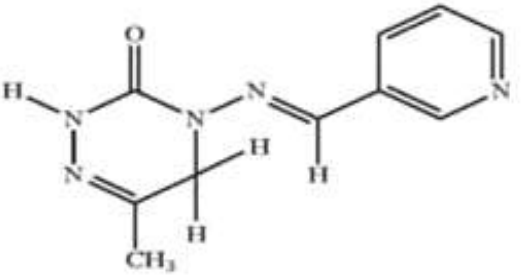
ويحدث هذا المبيد تأثيره السام عن طريق غلقه لقنوات الكلورايد Chloride channelsفي الجهاز العصبي المركزي ، فضلا عن تسببه في حدوث خلل لمستقبلات كاما حامض بيوتريك Gama Butyric Acid (GABA) مما يؤدي إلى إعاقة اخذ ايون الكلور مما يزيد من تنبيه الجهاز العصبي وموت الحشرة .

كذلك وجد أن فيبرونيل – سلفون Fipronil-Sulfone وهو ناتج ابيض Fipronil أكثر سمية بعشرين مرة للبائن من المبيد الأصلي Fipronil .

4- بايمتروزين Pymetrozine

مبيد حشرات من مجموعة Azomethine اظهر فاعلية جيدة في مكافحة المن على القطن والذبابة البيضاء على الخضر والفاكهة ، بمعدل 0.5 مل/لتر ماء ذو سمية منخفضة على اللبائن إذ تبلغ قيمة LD_{50} للجرذان عن طريق الجلد أكثر من 2000 ملغم/كغم. يباع تجارياً تحت الأسماء Chess و Plenum .

اسمه وتركيبه الكيميائي :

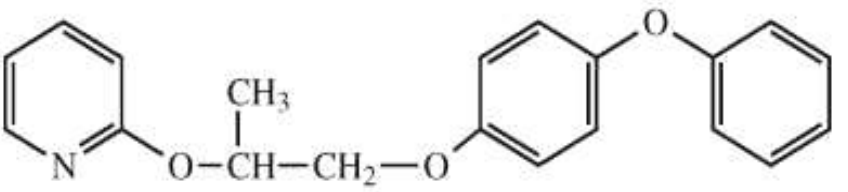


5-dihydro-6-methyl-4-، 4،4-triazin-3(2H)-one،2،1
[(3- pyridinylmethylene) amino]

5- بايربيروكسفين Pyriproxyfen

مبيد حشرات ينتمي إلى مجموعة Phenylether استخدم بنجاح لمكافحة حفار أوراق الطماطة البيضاء على محصول القطن وبمعدل 0.2-0.5 مل لتر ماء. سميته منخفضة للبائن إذ تبلغ قيمة LD_{50} للجرذان عن طريق الجلد أكثر من 2000 ملغم/كغم. يباع تجارياً تحت اسم Admiral.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



2-[1-methyl-2-(4-phenoxyphenoxy)ethoxy]pyridine

الفصل السابع

مبيدات الحشرات العضوية المصنعة بطيئة المفعول

Slow Acting Synthetic Organic Insecticides

مقدمة Introduction

تعد مبيدات الحشرات العضوية المصنعة بطيئة المفعول من مبيدات الحشرات المهمة وذلك لأنها في الغالب تقع ضمن المبيدات التي يطلق عليها بالمبيدات صديقة البيئة وذلك لأنها متخصصة بدرجات متباينة لحد ما ، أي أنها منتخبة للآفات الحشرية المستهدفة بالمكافحة فضلاً عن أن تأثيرها القاتل لا يظهر بشكل مباشر أو سريع وإنما قد يتأخر إلى عدة أيام ولكن تبقى النتيجة لهذه المركبات هو خفض أعداد الحشرات نتيجة تأثيرها في نمو وتطور الحشرة أو نتيجة الجوع أو خفض القدرة التكاثرية للحشرة وذلك من خلال قدرة هذه المركبات في التأثير في سلوكية الحشرات بالشكل الذي يؤدي إلى خفض أعدادها. وقد بدأت هذه المجموعة من المركبات احتلال مواقع متميزة في أنظمة إدارة الآفات الحشرية بشكل واضح ومميز لما لعبته من دور فعال في مثل هذه الأنظمة ، لذلك سنحاول في هذا الفصل تناول أهم مجاميع هذه المركبات وبيان مميزاتها.

مثبطات نمو الحشرات المصنعة

Synthetic Insect Growth Inhibitors

إن ظهور هذه المجموعة من المركبات جاء نتيجة لمحاولات التغلب على ظاهرة مقاومة الحشرات لفعل المبيدات ، هذه المركبات تعرف بمثبطات تطور الحشرات Insect Development Inhibitors وتمتاز هذه المركبات بتخصصها مما يجعلها أمينة الاستخدام تماماً على الإنسان والحيوانات الفقرية لاسيما وان دورها لا يتعدى سوى الإخلال بالعمليات الفسيولوجية والكيموحيوية للحشرات وان طريقة تأثيرها في الحشرات لا تتم بنفس الطريقة التي تتم فيها في الحيوانات الراقية فضلاً عن أن الهرمونات الحشرية المعروفة التي تتحكم في عمليات الانسلاخ والتطور تختلف في تركيبها الكيميائي عن الهرمونات التي توجد في الفقريات لعدم حدوث مثل تلك العمليات فيها أساسا. إن التطور الحاصل في مجال الكيمياء العضوية والحياتية أدى إلى تخليق مجموعة من المركبات التي تعمل على تثبيط نمو الحشرات والتي يمكن تقسيمها إلى مجموعتين رئيستين هما :

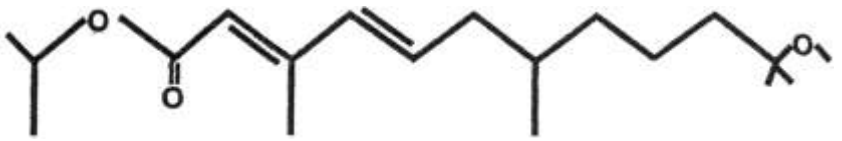
المجموعة الأولى : مشابهات منظمات نمو الحشرات Insects Growth Regulator Mimics

المجوعة الثانية : مثبطات تصنيع الكايتين Chitin Synthesis

المجموعة الأولى : مشابهات منظمات نمو الحشرات **Insects Growth Regulators Mimics**

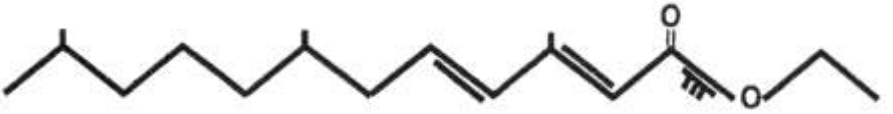
وهي مجموعة من المركبات الكيميائية التي تؤثر في نمو الحشرات بطريقة مشابهة لعمل هرمون الشباب والانسلاخ ومن أهم منظمات نمو الحشرات المستخدمة في مكافحة الحشرات ما يلي:

1 - ميثوبرين Methoprene : منظم نمو استعمل لمكافحة العديد من الآفات الحشرية التابعة لرتب غمدية الأجنحة وثنائية الأجنحة ومتشابهة الأجنحة والبراغيث ، لها العديد من الأسماء التجارية منها Altosid و Dianex و Manta ، اسمه وتركيبه الكيميائي :



Isopropyl (2E،4E)-11-methoxy-3،7،11-trimethyl-2،4-dodecadienoate

2 - هايدروبرين Hydroprene : منظم نمو استخدم لمكافحة الصراصر والحشرات التابعة لغمدية الأجنحة ومستقية الأجنحة ، ومن أسمائه التجارية Gen-Trol و Mator ، اسمه وتركيبه الكيميائي :

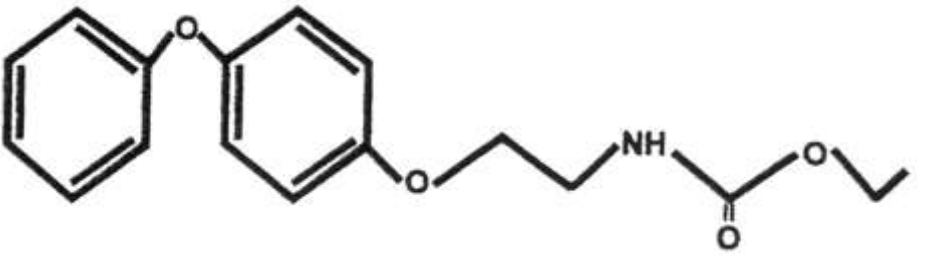


Ethyl (2E،4E)-3،7،11-trimethyldodeca-2،4-dienoate

3 - كينوبرين Kinoprene : منظم نمو يستعمل لمكافحة حشرات المَنّ والذباب الأبيض في الزراعة المغطاة ويباع تجارياً تحت اسم Enstar ، اسمه وتركيبه الكيميائي :

2-Propynyl (s)-(E،E)-3،7،11-trimethyl-2،4-dodecadiendate

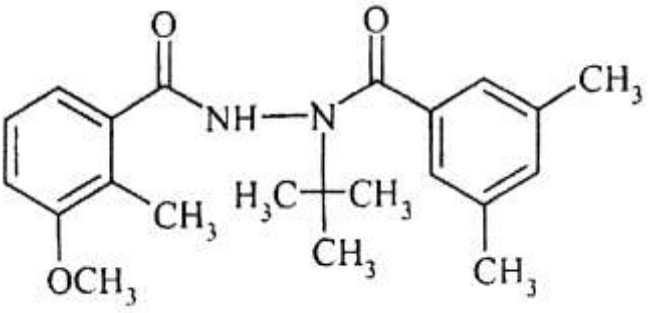
4 - فينوكسي كارب Fenoxycarb : أحد مشابهات هرمون الشباب الذي ينتمي إلى مجموعة Phenoxyphenoxy ويباع تجارياً تحت الاسم Insegar لمكافحة نمل النار على أشجار التفاحيات ، كما يباع تحت الاسم Preclude لمكافحة الحشرات في الزراعة المغطاة ، اسمه وتركيبه الكيميائي :



Ethyl [2-(4-Phenoxyphenoxy) ethyl] carbamate

5 - ميثوكسي فينوزايد Methoxyfenozide : من مشابهات هرمون الانسلاخ وهو مضاد لعملية الانسلاخ استخدم بنجاح لمكافحة العديد من الآفات الحشرية على محاصيل الخضر وأشجار الفاكهة وخاصة حشرات حرشفية الأجنحة ، كما أظهر فاعلية جيدة في مكافحة دودة درنات البطاطا ويعود لمجموعة Diacylhydrazine، عرف في العراق بالاسم التجاري Runner ،

اسمه وتركيبه الكيميائي :



N-(3،5-dimethyl benzoyl)-N-tert-butyl-(2-methyl،3-methoxy benzoyl) hydrazide

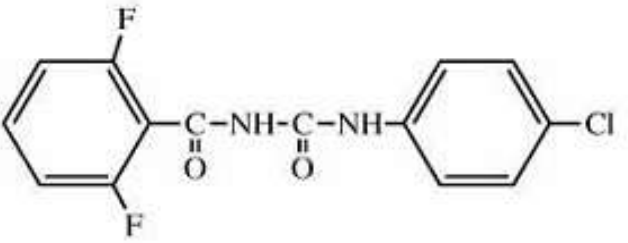
المجوعة الثانية : مثبطات تصنيع الكايتين Chitin Synthesis Inhibitors

وهي مجموعة من المركبات العضوية المصنعة التي تتداخل مع عملية تصنيع الكايتين في مفصليات الأرجل وتعمل على إعاقة عملية تكوين الكايتين بما يؤدي إلى موت الحشرات.

أولاً : مركبات البنزول يوريا Benzoylurea

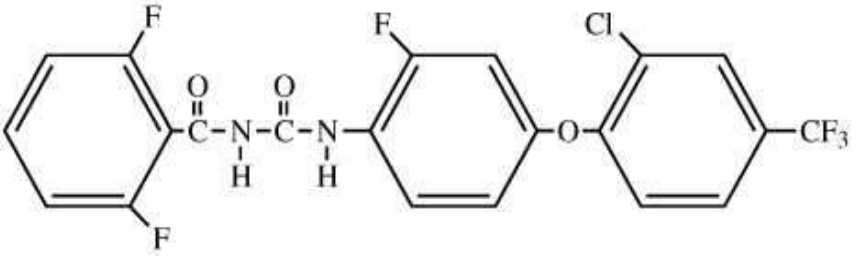
تضم هذه المجموعة اليوم عدداً من المبيدات التي أظهرت فاعلية جيدة في مكافحة يرقات حشرات حرشفية الأجنحة ومن هذه المبيدات :

1 - مبيد Diflubenzuron : وهو من أوائل مثبطات نمو الحشرات التي تم تصنيعها وتسويقها تحت اسم Difuse و Dimilin. حيث استخدم بنجاح في مكافحة دودة جوز القطن الشوكية ، ويمتاز بانخفاض سميته إذ تبلغ قيمة LD_{50} للجرذان عن طريق الجلد 10 غم/كغم ، اسمه وتركيبه الكيميائي :



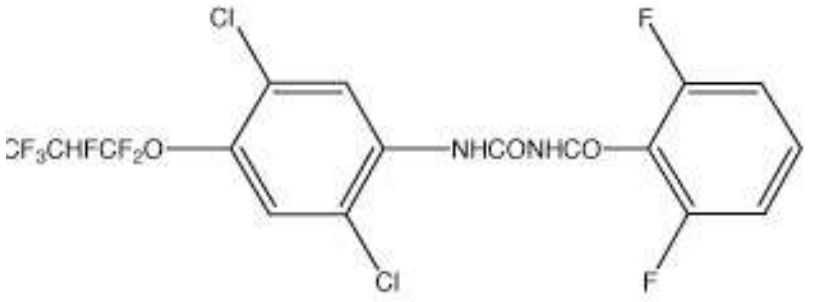
1-(4-chlorophenyl)-3-(2،6-difluorobenzoyl)urea

2 - مبيد Flufenoxuron : إن نجاح المبيد الأول شجع على تصنيع مركبات أخرى فكان مبيد Flufenoxuron الذي استخدم بنجاح أيضاً في مكافحة دودة جوز القطن الشوكية. تبلغ قيمة LD_{50} للجرذان عن طريق الجلد أكثر من 2 غم/كغم ويباع تجارياً تحت اسم Cascade. اسمه وتركيبه الكيميائي :



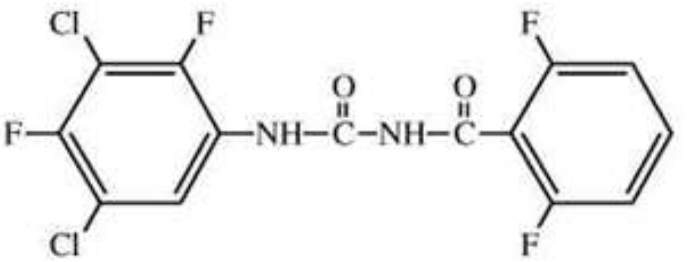
1[4-(2-chloro-α،α،α-trifluoro-P-tolyloxy)-2-fluorophenyl]-3-(2،6-difluorobenzoyl) urea

3 - مبيد Lufenuron : استخدم هذا المبيد في العراق لمكافحة ديدان الثمار ومنها دودة ثمار الطماطة ودودة جوز القطن الشوكية وتم تسويقه تحت الاسم Match، اسمه وتركيبه الكيميائي :



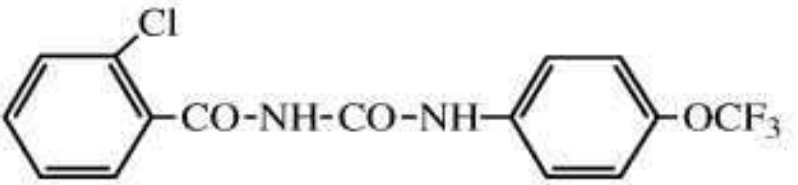
N-[[[2،5-dichloro-4-(1،1،2،3،3،3-hexafluoropropoxy) phenyl]amino]carbonyl]-2،6-difluorobenzamide

4 - مبيد Teflubenzuron : استخدم هذا المبيد لمكافحة حفار ساق الذرة ويمتاز أيضاً بسميته المنخفضة إذ تبلغ قيمة LD_{50} للجرذان عن طريق الجلد أكثر من 2 غم/كغم ويباع تجارياً تحت اسم Nomolt ، اسمه وتركيبه الكيميائي :



1-(3،5-dichloro-2،4-difluorophenyl)-3-(2،6-difluorobenzoyl)urea

5 - مبيد Triflumuron : هو كالمبيدات السابقة استخدم لمكافحة دودة ورق القطن ودودة جوز القطن الشوكية ، اسمه وتركيبه الكيميائي :

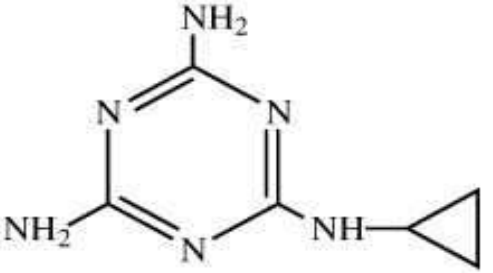


2-chloro-N-[[[4-(trifluoromethoxy) phenyl] amino] carbonyl] benzamide

ثانياً : مركبات الترايازين Triazine

هذه المجموعة تضم مبيد نال شهرة جيدة في العراق في مكافحة الذباب في حظائر الحيوانات حيث يخلط مع العلف بواقع 0.5-1 كغم/طن علف ومتبقياته تبقى في الروث لقتل يرقات الذباب ويباع تجارياً تحت اسم Larvadex ، مادته الفعالة

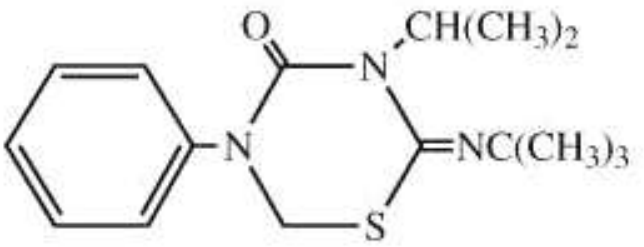
هي Cyromazine ، كما يباع تجارياً أيضا تحت اسم Trigard لمكافحة ناخرات الأوراق من ذات الجناحين على الطماطة واللوبيا وغيرها من محاصيل الخضر.



N-cyclopropyl-1،3،5-triazine-2،4،6-triamine

ثالثاً : مركبات الثايادايازين Thiadiazin

ومن المبيدات الشائعة لهذه المجموعة مبيد Buprofezin واسمه التجاري Applaud استخدم هذا المبيد بنجاح في مكافحة الذبابة البيضاء على الباذنجان ويمتاز أيضا بانخفاض سميته للبائن. اسمه وتركيبه الكيميائي :



2-tert-butylimino-3-isopropyl-5-phenylperhydro-1،3،5-thiadiazin-4-one

سمية مثبطات نمو الحشرات المصنعة

Toxicity of Synthetic Insect Growth Inhibitors

هناك العديد من العوامل التي جعلت سمية هذه المجموعة من المركبات على اللبائن قليلة مقارنة بمجاميع المبيدات الأخرى ، ومن هذه العوامل ما يلي :

1 - قلة استخدامها بالمقارنة ببقية مجاميع مبيدات الحشرات كمبيدات الفسفور والكارباميت العضوية وحتى البايروثرويدية.

2 - تخصص مثبطات نمو الحشرات في التأثير على عملية تصنيع الكايتين وعليه فهي تؤثر في الكائنات التي تحتوي على الكايتين فقط وبذلك تكون غير سامة للبائن.

إن أغلب المعلومات المتاحة عن سمية هذه المركبات جمعت من الدراسات الخاصة بسمية المركب Dimilin والذي يعد واحداً من أشهر مركبات هذه المجموعة والتي يمكن تلخيصها في النقاط التالية.

1 - بالنسبة للسمية الحادة لمركب Dimilin فهي سمية منخفضة إذ قدرت قيمة LD_{50} عن طريق الفم للفئران بـ 4640 ملغم/كغم ، فيما بلغت قيمة LD_{50} عن طريق الجلد على الفئران 10 غم/كغم.

2 - بالنسبة للسمية المزمنة وجد أن مركب Dimilin سبب بعض التغيرات في دم القطط التي تعرضت لفترات زمنية طويلة له ، كذلك وجد أن تعرض بعض الطيور الداجنة مثل الديك الرومي لفترة 90 يوماً للديميلين المخلوط مع العلف قد تسبب في انخفاض مستويات هرمون Testosterone بعد 42 يوماً من التعرض.

3 - لم يسجل للديميلين Dimilin أي تأثير في القدرة التناسلية أو إحداث التشوهات والطفرات الوراثية أو إحداث السرطان.

4 - لم تسجل للديميلين أيضاً أية تأثيرات بيئة ضارة ، إلا أنه قد تكون هناك تأثيرات سامة لمركبات أخرى حديثة تابعة لنفس المجموعة لذلك لا يجب الاعتماد الكلي على النتائج الدالة على انخفاض سمية مركب الديميلين للحكم على مركب آخر له ميكانيكية فعل مشابهة.

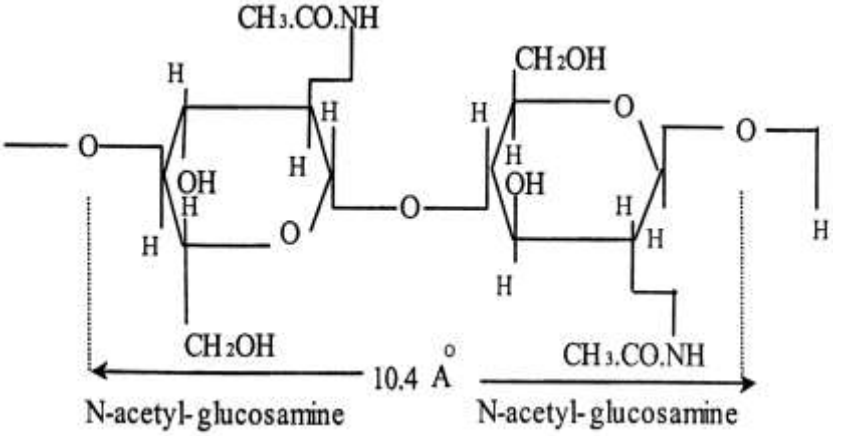
آلية التأثير السام لمثبطات نمو الحشرات المصنعة

Mechanism of Toxic Action of Synthetic Insects Growth Inhibitors

إن التأثير السام لمركبات هذه المجموعة ولاسيما مجموعة البنزويل يوريا Benzoyl Urea يظهر من خلال تداخل هذه المركبات مع طريقة تكوين الكايتين وترسيبه بداخل جليد الحشرات المعاملة ، إذ من المعروف أن دورة حياة الحشرات تبدأ بوضع البيض الذي يفقس عن يرقات تنسلخ عدة مرات بشكل متتابع لكي تزداد عمراً وحجماً وطولاً ووزناً ثم تتعذر هذه اليرقات على نهاية عمرها الأخير ومنها تخرج الحشرة الكاملة ، تلك العمليات المعقدة وجد أنها تحتاج إلى وجود هيكل خارجي (الجليد) الذي ينفصل أثناء الانسلاخ تاركاً الحشرة والذي يعاد بناءه من جديد ، لذلك فإن عملية تصنيع الكايتين وترسيبه يتم تنظيمه بواسطة العديد من الهرمونات المنظمة كهرمون الشباب والانسلاخ والتي يتم إفرازها من داخل جسم الحشرة. وترجع أهمية الكايتين إلى أنه يمد الجليد بالقوة والمرونة ، فضلاً عن أن الشمع والبروتين المدبوغ يعملان معاً على حماية الحشرات من دخول المواد الضارة. وعليه فإن عملية تكوين الكايتين وتحلله هما عمليتان مترافقتان يتم تنظيمهما بشكل كبير عند كل مرحلة من مراحل دورة الحياة ، وعليه فإن حدوث أي خلل أو اضطراب في انتظام هاتين العمليتين فإن النتيجة ستكون ظهور

تشوهات بمنطقة الجليد وعدم اكتمال عمليات الانسلاخ مما يؤدي في النهاية إلى موت اليرقات أو الأطوار غير البالغة.

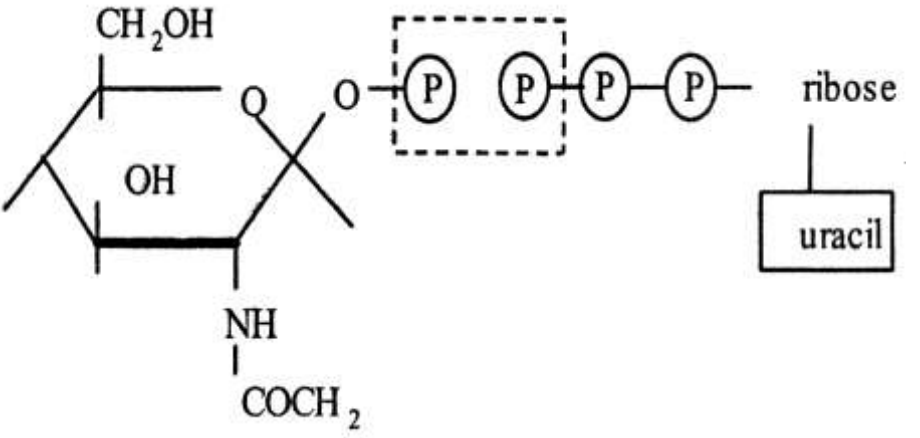
إن فهم آلية تأثير هذه المركبات يتطلب الإلمام بالمعلومات الأساسية عن طبيعة تكوين الكايتين وكيفية تصنيعه. إن الكايتين هو مركب حيوي تابع لمجموعة السكريات المتعددة Polysaccharides ويتكون من عدد من وحدات N-acetylglucosamine المرتبطة مع بعضها بروابط كلوكوسيدية Glucosides من نوع بيتا عند ذرتي الكاربون (1-4) كما في الشكل (20).



الشكل (20) التركيب العام للكايتين

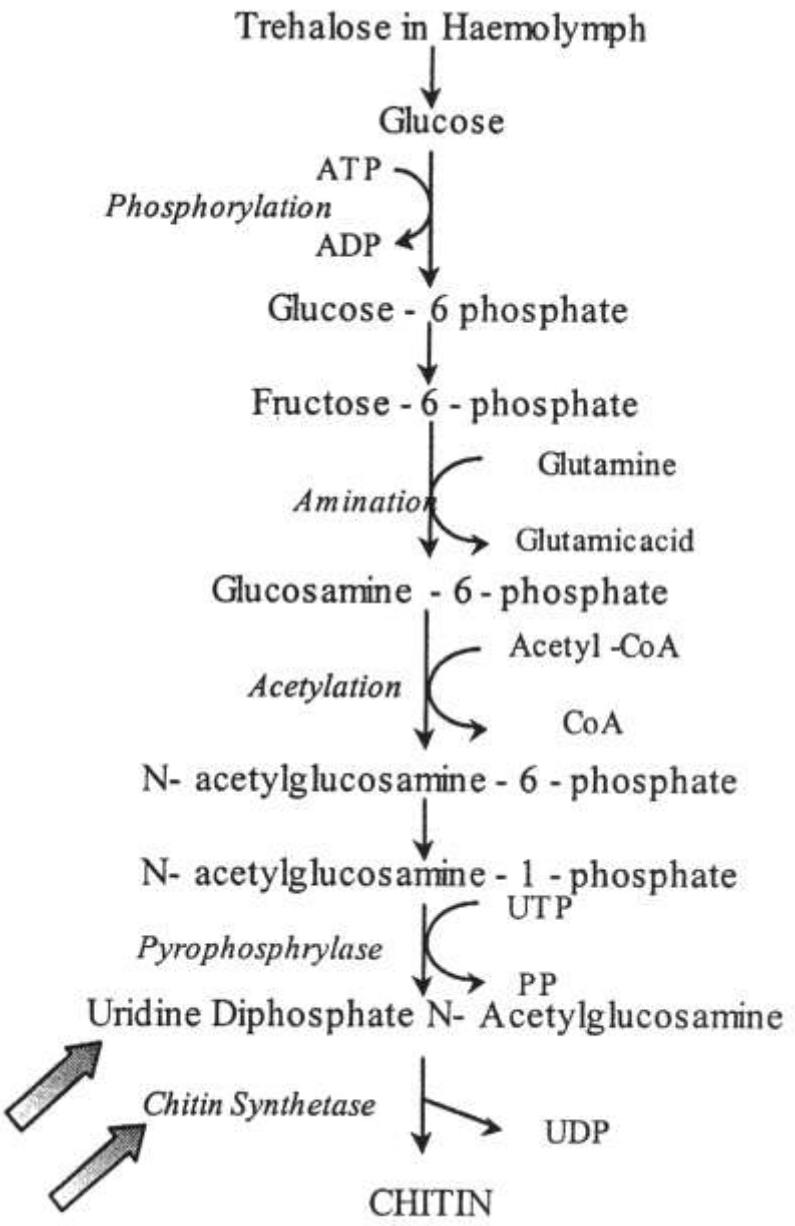
ولتوضيح كيفية تخليق وبناء ذلك السكر المتعدد ، فإنه يتم من خلال إضافة مستمرة من الوحدات البنائية الأحادية N-acetylglucosamine والتي تتحد مع غيرها من الجزيئات العديدة سابقة التكوين ، ولكن قبل أن يتم الاتحاد بين السكر الأحادي وبين ما سبق تكوينه من معقد عديد السكر فقد لوحظ أن السكر الأحادي يجب تنشيطه بشكل يجعله جزءاً من معقد النيوكليوسايد ثنائي الفوسفات Nicleosid Diphosphate والذي يرتبط بالسكر الأحادي N-acetylglucosamine الذي يتكون من خلال استهلاك طاقة النيكليوسايد ثلاثي الفوسفات Nucleosid الموجود على هيئة يوريدين ثلاثي الفوسفات Uridine Triphosphate الذي يتفاعل مع ذرة الفوسفات المرتبطة بوحدة N-acetylglucosamine لتعطي معقد UDP-N-acetylglucosamine

(الشكل 21).

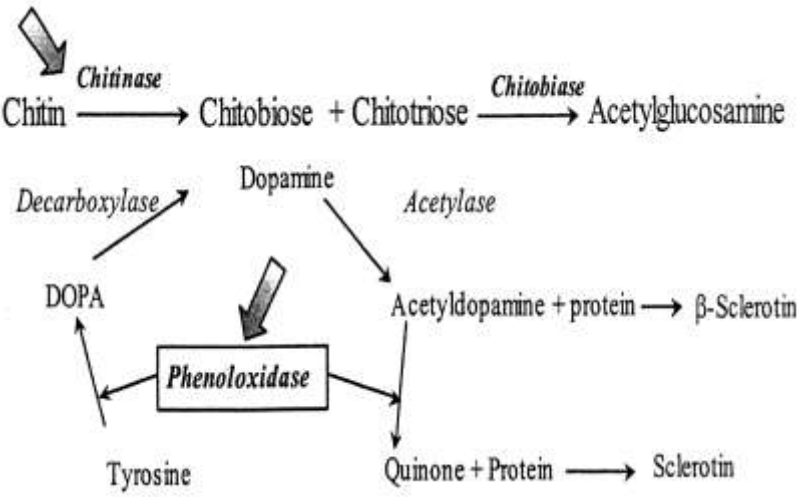


الشكل (21) تخليق معقد UDP-N-acetylglucosamine

بعد ذلك تبدأ الخطوة الأخيرة من عملية تصنيع الكايتين والتي يتم تحفيزها بواسطة إنزيم تصنيع الكايتين Chitin Synthetase والذي يعمل على نقل وحدات N-acetylglucosamine من المعقد UDP-N-acetylglucosamine إلى المركب متعدد السكر الذي سبق تكوينه من وحدات عديدة من N-acetylglucosamine ويتم تنشيط إنزيم تصنيع الكايتين Chitin Synthetase بوساطة هرمون الشباب وهرمون الانسلاخ. لذلك فهناك اليوم العديد من التفسيرات التي توصل إليها الباحثين والتي توضح كيفية تثبيط هذه المركبات لعملية تصنيع الكايتين في الحشرات (انظر الشكلين 22 و 23).



الشكل (22) خطوات تخليق الكايتين وأماكن تداخل مركبات البنزويل يوريا (الاسيل يوريا) معه (انظر الأسهم)



الشكل (23) بعض الإنزيمات التي تستهدفها مركبات مثبطات تخليق الكايتين وعلاقة ذلك بالكيمياء الحيوية للكايتين ودباغته في الحشرة المتأثرة

ومن أهم التفسيرات الواردة في هذا المجال ما يلي :

1 - فشل العضلات في الاتصال بالكيوتكل : أظهرت نتائج العديد من الدراسات أن مثبطات نمو الحشرات تعمل على إحداث خلل في نمو الكيوتكل مما يؤدي إلى فشل العضلات في الاتصال بالكيوتكل.

2 - تثبيط إنزيمات الفينول اوكسيديز : تعتبر إنزيمات الفينول اوكسيديز Phenol Oxidase الموجودة بالدم والجلد ضرورية جداً لإنتاج الكينونات المدبوغة من الأحماض الامينية العطرية ويؤدي تثبيط هذه الإنزيمات إلى فشل عملية تصلب وصبغ الجليد وقد وجد أن لمثبطات النمو من مجموعة Thiourea القدرة على تثبيط هذه الإنزيمات خارج جسم الحشرة.

3 - تثبيط إنزيمات DOPA Decarboxylase : تمثل إنزيمات الفينول اوكسيديز أحد الأهداف التي يمكن مهاجمتها بالإضافة إلى تثبيط إنزيم DOPA Decarboxylase والذي يحول مركب DOPA إلى Dopamine والمؤدي في النهاية إلى تكوين الكينونات المدبوغة ، ومن أمثلة مثبطات إنزيم DOPA Decarboxylase مركب2-methyl-propionic acid و2-hydrazino 3-(3،4-dihydroxy phenyl) والذي يمنع تصلب غلاف ذبابة الإسطبلات بتركيز 5 مايكروغرام/عذراء ويؤدي في النهاية إلى حدوث الموت.

4 - تحفيز إنتاج بعض المركبات قبل تمام تكوينها : أظهرت بعض الدراسات نماذج لعملية الدبغ المبكر للجليد قبل استكمال الحشرة لانسلاخها وقبل تمام شكلها الجديد وقد لوحظ ذلك عند استخدام مشابهات هرمون الشباب حيث أن تحفيز تخليق المركبات المسئولة عن دبغ البروتين قبل تمام تكوينه أو إطلاق

هرمون البزوغ Burisicon قبل تمام نضجه يؤدي إلى فشل الحشرة في الانسلاخ والموت.

5 - تثبيط تخليق الكايتين وتنبيه بعض الإنزيمات : وقد يعزى ذلك إلى التداخل في عملية ترسيب الجليد وفشل بناء الجليد الداخلي وقد اقترح أخيراً أن هذه المركبات تثبط تخليق الكايتين في يرقات حرشفية الأجنحة كما تنبه نشاط إنزيمي Chitinase و Phenol Oxidase في يرقات الذباب المنزلي ويؤدي في النهاية إلى تكوين جليد رقيق وضعيف، فمثلاً وجد في دراسة عن تأثير Diflubenzuron على الذباب أن للمركب القدرة على تثبيط تخليق DNA في أقراص بلوغ خلايا البشرة ويمنع بالتالي تكوين خلايا البشرة البالغة في منطقة البطن كما يمنع تخليق الكايتين ويمكن القول بان تثبيط تخليق DNA هو أول مرحلة في تأثير Diflubenzuron وان تثبيط تخليق الكايتين هي المرحلة الثانية. دراسة أخرى أشارت إلى أن مركب Diflubenzuron يثبط فعل استريزات هرمون الشباب في حشرة سوس اللوز مما يؤدي إلى تكوين حالة وسطية بين العذراء واليرقة. لذا فان هذا المركب يثبط عدداً من النظم الإنزيمية في حشرات مختلفة.

6 - التأثير البيوكيمائي في نسبة البروتين – الكايتين : أظهرت الدراسات التي أجريت على يرقات الذباب المنزلي أن زيادة تركيز مثبط نمو الحشرات تؤدي إلى زيادة خفض كمية كايتين الجليد دون أي تأثير على مستوى بروتين الجليد نتيجة لذلك ترتفع النسبة بين البروتين والكايتين من 3.04 في اليرقات غير المعاملة إلى8.97 و 6.98 مع المعاملة بتركيز 1000 جزء في المليون من Triflumeuron و Diflubenzuron على التوالي.

7 - التأثير في ميكانيكية النفاذ للكيوتكل : في دراسة على أجنحة حشرة خنفساء كولورادو والتي تنخفض فيها ميكانيكية النفاذ تدريجياً حتى اليوم العاشر بعد خروج الحشرات الكاملة ، لوحظ أن المعاملة بالمبيد Diflubenzuron خلال هذه الفترة تؤدي إلى حدوث تغير في مستوى النفاذية حيث تؤدي إلى إيقاف خفض ميكانيكية النفاذ ويرجع ذلك إلى وقف تكوين الكايتين. (انظر ايضا الية التاثير السام لمنظمات النمو الحشرية في الفصل الخامس).

المركبات الطاردة Repellant Compounds

وهي مجموعة من المركبات الكيميائية التي تعمل أبخرتها على بقاء الحشرات بعيدة عنها بواسطة تأثيرها على أعضاء الشم في الحشرات المتأثرة بها وهي في الغالب مواد غير سامة تعمل على وقاية المحاصيل الزراعية والمواد المخزونة والأثاث والأفراد من مهاجمة الحشرات وبذلك لا تسمح لها بالتغذية بما يؤدي في النهاية إلى خفض أعداد الحشرات نتيجة عدم توفر الغذاء الكافي والمناسب لها. لقد بدأ الاهتمام بهذه المجموعة من الكيميائيات خلال الحرب العالمية الثانية حيث سعت الدول المتحاربة إلى إيجاد مواد طاردة للحشرات

لاستخدامها في المعسكرات وثكنات الجيش لمنع انتشار الأوبئة والأمراض التي تنقلها الحشرات ، وذلك على الرغم من معرفة بعض المواد الطاردة قبل الحرب العالمية الثانية منها زيت السترونيلا و Indalone و Rutgers 612 والتي استخدمت في الغالب لطرد البعوض ، ويمكن القول انه قد تم لحد الآن اختبار أكثر من 30 ألف مركب كيميائي لتحديد تأثيرها الطارد على أنواع مختلفة من الحشرات ، وعلى الرغم من اكتشاف عدد كبير من المركبات الطاردة إلا أن المستخدم منها في المجال التطبيقي ما زال قليلاً بسبب العديد من المواصفات الواجب توفرها في المادة الطاردة وهي :

1 - لا يسبب استعمالها حساسية لجلد الإنسان والحيوان.

2 - غير سامة للإنسان أو الحيوان.

3 - إن توفر وقاية كافية للمواد المعاملة ولأطول فترة ممكنة.

4 - أن تعطي اكبر درجة من الوقاية بأقل كمية ممكنة.

5 - ألا تكون لها رائحة كريهة أو طعم غير مقبول وان لا يكون لها تأثير ضار على الملابس.

6 - ألا تكون هناك ضرورة ملحة لمعاملة السطح المراد وقايته بأكمله.

7 - أن تكون ثابتة نسبياً فلا تتأثر بعملية غسل الملابس أو العرق أو حك الجلد عند استخدامها للإنسان.

8 - يفضل أن تؤثر على عدة أنواع من الآفات الحشرية.

9 - أن تكون رخيصة الثمن.

خواص المواد الطاردة Properties of Repellant Compounds

1 - لبعض المواد الطاردة تأثير تنشيطي حيث أن خلط عدة مواد طاردة يكون ذا تأثير أقوى في طرد عدد كبير من الحشرات مقارنة باستخدام احد هذه المكونات بمفرده ، وقد يرجع ذلك إلى التأثير الإضافي الناتج عن كل من المواد المخلوطة مع بعضها أو قد تنخفض فاعلية بعض المركبات عند خلطها مع بعضها وهو ما يعرف بالتضاد.

2 - لا توجد علاقة بين التركيب الكيميائي والخواص الطبيعة حيث نجد مثلاً أن هناك العديد من المواد التي قد تكون مقبولة من الإنسان إلا أن لها تأثيراً طارداً بالنسبة للحشرات.

3 - تختلف قوة الطرد للمواد الطاردة وذلك بحسب المجموعة الكيميائية التي تنتمي إليها المادة الطاردة حيث وجد أن أفضل المواد الطاردة التي تؤثر على الحشرات هي المركبات الحاوية على ذرات أوكسجين.

4 - التخصص حيث أن المواد الطاردة للبعوض مثلاً قد تكون غير طاردة لحشرات الملابس والسجاد وكذلك الحال بالنسبة للمواد الطاردة لنحل العسل التي تطرد النحل فقط عن المحاصيل المعاملة بالمبيدات.

5 - تعتمد درجة استجابة الحشرات للمواد الطاردة على تركيزها وعمر الحشرة وحالتها الفسيولوجية والغذائية والنظم الحسية المتأثرة علاوة على درجة نفاذ المواد الطاردة خلال السطوح والأنسجة المعاملة .

الأسس المعتمدة في تقسيم المواد الطاردة

Principles of Repellants Classification

يمكن تقسيم المواد الطاردة بحسب الأسس الآتية :

أولاً : بحسب الوظيفة التي تؤديها According to Their Function

وتقسم إلى :

1 - مواد طاردة لمنع الحشرات من التغذية : مثال ذلك معاملة النباتات والحيوانات والمواد الغذائية وبصورة عامة جميع العوائل الغذائية للآفات الحشرية ببعض المواد الطاردة لمنع الحشرات من التغذية عليها.

2 - مواد طاردة لمنع الحشرات من وضع البيض : ومن الأمثلة الشائعة على ذلك استعمال مادة Diphenylamine لمنع الذبابة البريمية Screw Worm من وضع البيض على جروح الحيوانات.

ثانياً : بحسب المجاميع الحشرية التي تقوم بطردها

According To The Repelled Insect

وتقسم إلى :

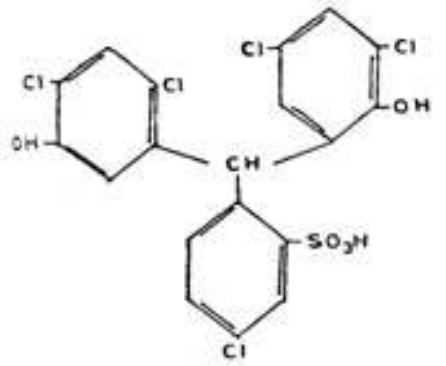
1 - مواد طاردة للحشرات الزاحفة : توجد العديد من المواد الطاردة التي تستخدم لحماية الأشجار والمباني من هجوم الحشرات الزاحفة كالأرضة وأنواع من البق والنمل ومن هذه المواد Creosote Lime و Trichlorobenzene.

2 - مواد طاردة للحشرات الماصة للدماء خاصة البعوض والذباب : وتلعب هذه المجموعة من المواد الطاردة دوراً مهماً في حماية الإنسان والحيوان من مهاجمة الحشرات الماصة للدماء والناقلة للعديد من الأمراض الخطيرة. ومن هذه المواد Dimethyl Phthalate و Indalone و 1-Ethyl-2،3-Hexanediol.

الجدول (6) بعض الكيميائيات الطاردة للحشرات والقراد والحلم

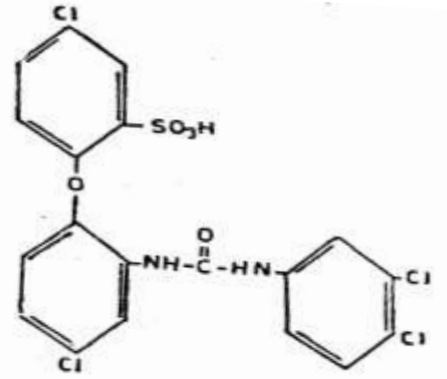
اسم المادة الطاردة	نوع الحشرة أو الاكاروس	
	الاسم العلمي	الاسم العربي
Acetamide،N-Cyclohexyl-alpha-butoxy	*Aedes* spp	أنـواع البعـوض من جنس
Acetamide،N-Cyclohexyl-2-butoxy-ethoxy	*A. aegypti*	بعوض
Aceto acetic acid، 2،2-thiodiethyl ester.	*Simulium* sp	الذبابة السوداء
Acetophenone، P-methoxy	*Pediculus humanus* *Stomoxys calcitrans*	قمل الرأس وذبابة الاسطبل
Benzamide، O-ethoxy-N، Ndiethyl	*Mansonia* sp	حشرة مانسونيا
Methyl ester (dimethly carbate)	*Amblyomma americana* *Trombicula* sp	القراد الحلم
Citronellal	*Asdes aegypti* *Anopheles punctatus*	البعوض
Adiphic acid، di-n-butyl ester	*Dermacenter cariabilis*	قراد

3 - مواد طاردة لحشرات الأقمشة والمفروشات : حيث يتم خلط هذه المواد أثناء عمليات الصباغة أو تجهيز الأصواف والأقطان لإنتاج الأقمشة والسجاد ويجب أن تكون لهذه المواد درجة ثبات عالية ضد الغسيل والضوء والتخزين لفترة طويلة. كما يجب أن تكون خالية من الرائحة ، أو اللون أو أي تأثيرات جانبية ضارة ومن المركبات الشائعة في هذا المجال.



مركب Eulan CN

Bis-[&‹&-(3‹5-dichloro-2-hydroxy-phenyl)] p-chloro-o-toluene



Mitin FF

Sulphonic acid

5-chloro-2-[4-chloro-2-(3‹4 dichloro-phenyl ureido) phenoxy] benzene sulfuric acid

ولهاتين المادتين تأثير واقٍ للأقمشة والمفروشات لفترة تصل إلى عمر استخدام هذه الأقمشة.

4 - مواد طاردة للحشرات القارضة للنبات : تشير العديد من الدراسات إلى أن للعديد من مبيدات الفطريات تأثيراً طارداً للحشرات القارضة للأجزاء النباتية ، فمثلاً وجد أن لمخلوط بوردو تأثيراً طارداً للعديد من النطاطات. كذلك أظهر مبيد الفطريات Tetramethylthiuram disulphide تأثيراً طارداً للخنفساء اليابانية التي تهاجم العديد من المحاصيل الاقتصادية.

5 - مواد طاردة لنحل العسل : نظراً لما تسببه المبيدات من هلاكات في نحل العسل جراء زيارة الأخيرة للنباتات المعاملة بالمبيدات ، بدأ الاهتمام ينصب حول البحث عن مركبات طاردة لنحل العسل يمكن خلطها مع المبيدات أثناء رش المحاصيل لمنع النحل من زيارة النباتات المعاملة بالمبيدات ومن هذه المواد الفينول و Benzaldehyde و Anhydride propionic وغيرها كثير.

المركبات الجاذبة Attractant Compounds

وهي مركبات منبهة Stimulants تسبب تغييراً في سلوك الحشرات فتنجذب إلى المصدر وقد يكون سبب الانجذاب لأجل الغذاء أو لوضع البيض أو لإغراض التزاوج ، ومن المواد الجاذبة للحشرات لأغراض التغذية الفواكه المتخمرة والسكر المتخمر وبعض الزيوت الطيارة والمواد الكيميائية الأخرى مثل مادة Propionitrile التي تجذب وتحفز الذبابة للتغذية كما تعد مادة ضابطة Arrestant ومن المواد الجاذبة لوضع البيض مادة الامونيا و Skatol حيث تجذب بعض الخنافس من عائلة Scarabaeidae.

ومع ذلك فان الفيرمونات الجنسية المصنعة تبقى هي الجاذبات المعول عليها في برامج المكافحة حيث تتوفر اليوم مجموعة منها على نطاق تجاري بحيث يمكن استخدامها في الحقل لخفض أعداد بعض الآفات الحشرية بعدة طرائق منها :

1 - استخدامها في مصائد الحشرات وذلك لأغراض المسح وتحديد الكثافة العددية للآفات أو لتتبع حركة الحشرات والمؤشرة بطريقة التوسيم لمعرفة هجرتها أو انتشارها خارج حدود مجتمعاتها.

2 - خلط المواد الجاذبة مع المسببات المرضية الحشرية لنشر الإصابة بالمرض أو خلطها مع المواد العاقمة.

3 - رش المواد الجاذبة على العوائل الثانوية للحشرة لإبعادها عن العائل الرئيس ذو الأهمية الاقتصادية.

4 - إطلاق الجاذبات أو الفيرمونات الجنسية بشكل يؤدي إلى تشبع الجو بحيث يصعب على الذكور والإناث من تحديد موقعها وبذلك لا تتم عملية التزاوج وتسمى هذه الطريقة بطريقة الإرباك Confusion Method.

ومن الأمور التي تمتاز بها المواد الجاذبة الجنسية هي :

1 - مدى فاعليتها : للجاذبات الجنسية القدرة على جذب الحشرات من مسافات طويلة تتراوح بين 3-5 كم.

2 - التخصص : إن الجاذبات الجنسية التي تفرز من الإناث تجذب ذكور نفس النوع فقط أو على الأقل الأنواع التابعة لنفس الجنس.

3 - التركيز : أظهرت العديد من الدراسات أن المواد الجاذبة الجنسية تكون فعالة عند التركيزات الواطئة بينما في التراكيز المرتفعة قد يكون لها تأثير طارد.

4 - التنشيط : وجد أن خلط عدة مواد كيميائية جاذبة كان له تأثير جاذب أكثر من تأثير أي من المواد الداخلة في تكوين هذا الخليط على حدة.

5 - التأثير السام : لبعض المواد الجاذبة الطبيعية والصناعية تأثير سام بالنسبة للحشرات فمثلاً الكيروسين يعد مادة جاذبة وسامة لذبابة البحر الأبيض المتوسط. كما وجد أن نبات *Aesculus pavia* يجذب ويقتل الخنفساء اليابانية ولكن ليس لجميع المواد الجاذبة تأثير قاتل أو سام.

والمواد الجاذبة المستخدمة في مجال المكافحة اليوم تقع في مجموعتين رئيستين هما :

المجموعة الأولى : مواد جاذبة غير فيرمونية **Non-Phermonic Attractants**

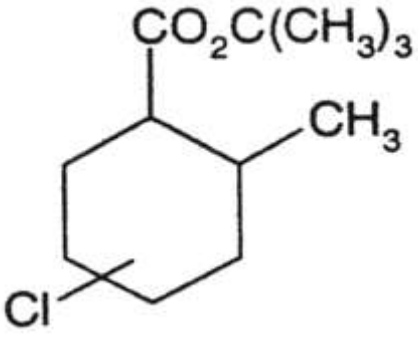
وتضم العديد من المركبات التي ينتجها أو يطلقها أحد الأنواع وينجذب إليها نوع آخر ، هذه المركبات وجدت في العديد من الكائنات الحية أو الميتة وتم تشخيصها وتصنيعها لاستخدامها في المصائد لجذب الآفات وقتلها ومن هذه المواد :

1 - مادة Phenylacetaldehyde : هذه المادة تنتجها خيوط الذرة حيث يتم تصنيعها واستخدامها كمادة جاذبة لحفار ساق الذرة ودودة عرانيص الذرة.

2 - مادة Coumarin يفرزها البرسيم الحلو وتم تشخيصها وتصنيعها كمادة جاذبة لسوسة البرسيم الحلو.

3 - مادة Dipropyle disulfide تم تشخيصها من نبات البصل واستخدمت كمادة جاذبة لذبابة البصل.

4 - ترايمدلور Trimedlure : مادة جاذبة مصنعة لجذب ذبابة فاكهة البحر الأبيض المتوسط (.Wied) *Ceratitis capitata* يجهز بشكل أمبولات تطلق المادة الجاذبة ببطء بعد وضعها في مصائد تحوي مواد لاصقة أو أحد مبيدات الحشرات. اسمه وتركيبه الكيميائي :



Trimedlure (tert-butyl-2-methyl-4-chlorocyclohexane

تتوفر اليوم مواد أخرى عديدة استخدمت كمواد جاذبة للحشرات وأظهرت نتائج جيدة في مكافحة الآفات الحشرية.

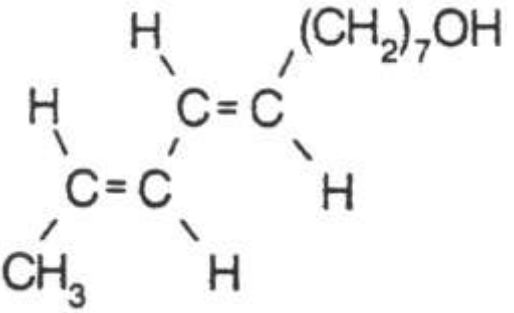
المجموعة الثانية : الفيرمونات Phermones

وهي مركبات كيميائية يطلقها أحد أفراد النوع وتؤثر في أفراد أخرى من نفس النوع ، هذه الفيرمونات أمكن عزلها وتشخيصها وتصنيعها ومن ثم استخدامها في مجال مكافحة الآفات الحشرية ، ومن أهم الفيرمونات المستخدمة في هذا المجال ما يلي :

أولاً : الفيرمونات الجنسية Sex Pheromones

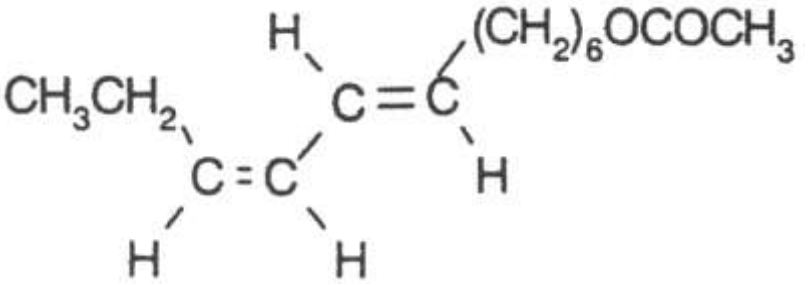
وهي من أكثر أنواع الفيرمونات استخداماً وتختص بجذب كلا الجنسين لبعضهما لزيادة احتمالية التزاوج وتطلق عادة من أحد الجنسين لجذب أفراد من الجنس الآخر ومن هذه الفيرمونات ما يلي :

1 - كودليمون Codlemone : فيرمون جنسي تطلقه إناث دودة ثمار التفاح لجذب الذكور إليها للتزاوج ، استخدم بنجاح في بساتين التفاحيات لمكافحة دودة ثمار التفاح، يباع هذا الفيرمون بشكل ملف Coil أو بشكل امبولات من البولي اثيلين تطلق الفيرمون بشكل أبخرة. اسمه وتركيبه الكيميائي :



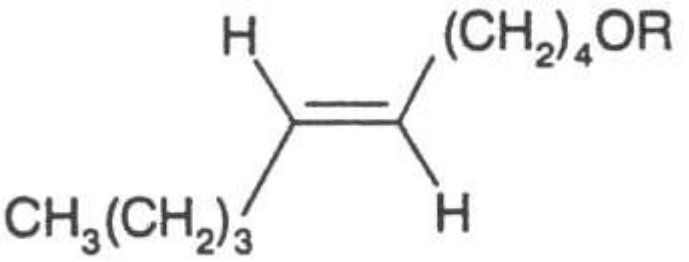
Codlemone ((E‹E)-8‹10-dodecadien-1-ol)

2 - الفيرمون الجنسي لعثة ثمار العنب Grapevine Moth Sex Pheromone : تم عزل هذا الفيرمون من الغدد الفيرمونية لإناث الحشرة حيث تم تشخيصه وتصنيعه ، وهو فعّال جداً بتراكيز واطئة ، ويباع بشكل كبسولات تطلق الفيرمون ببطء ويستخدم بشكل رئيس لإعاقة عملية التزاوج عن طريق تشبع الجو بالفيرمون وينصح باستخدام 500 كبسولة/هكتار. اسمه وتركيبه الكيميائي :



(E،Z)-7،9-dodecadien-1-yl acetate

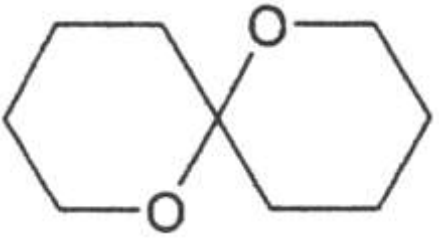
3 - الفيرمون الجنسي لحفار أشجار الخوخ Peach Tree Borer Sex Pheromone : تم عزل هذا الفيرمون من العقل البطنية الأخيرة لإناث حفار أشجار الخوخ *Anarsia lineatella* وقد تم تشخيصه وتصنيعه ، ويباع تجارياً بشكل امبولات ذات إطلاق بطيء للفيرمون ، كما يباع بشكل سائل انسيابي Flowable يمكن استخدامه رشاً على الأشجار وهو فعّال بالتراكيز الواطئة. اسمه وتركيبه الكيميائي :



$R = -H_1 – COCH_3$

(E)-5-decenyl acetate plus (E)-5-decenol

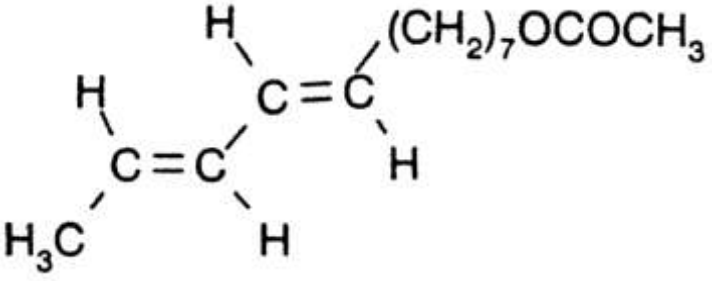
4 - الفيرمون الجنسي لذبابة الزيتون Olive Fly Sex Pheromone : تم عزل هذا الفيرمون وتشخيصه وتصنيعه من بطون الإناث العذارى لذبابة الزيتون *Bactrocera oleae* ويستخدم بشكل كبسولات تطلق الفيرمون بشكل بطيء بعد وضعها في مصائد ، كما يجهز بشكل محاليل لرشها على أشجار الزيتون. اسمه وتركيبه الكيميائي :



1،7-dioxaspiro[5.5]undecane

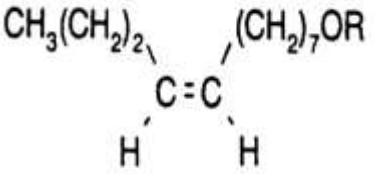
5 - الفيرمون الجنسي لعثة البزاليا Pea Moth Sex Pheromone : تم عزله من العقل الطرفية لبطون الإناث العذارى لعثة البزاليا (.*Cydia nigricana* (Fab وبعد تشخيصه تم تصنيعه وإطلاقه تجارياً لمكافحة عثة البزاليا بشكل مصائد فيرمونية جاهزة أو بشكل امبولات الإطلاق البطيء للفيرمون ، ويباع تحت اسم Agralan.

اسمه وتركيبه الكيميائي :

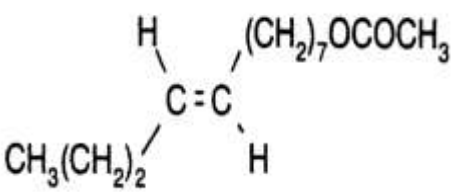


(E،E)-8،10-dodecadien-1-yl acetate

6 - الفيرمون الجنسي لعثة الثمار الشرقية Oriental Fruit Moth Sex Pheromone: ويسمى أيضاً الفيرمون الجنسي لـ *Grapholitha molesta* ، تطلق إناث هذه الحشرة العديد من المركبات المتطايرة الجاذبة لذكورها وقد وجد أنها تفرز من العقل البطنية الأخيرة للإناث العذارى وقد تم تشخيص هذه المركبات وتصنيعها وتجهيزها تجارياً بشكل امبولات تطلق الفيرمون بشكل بطيء ، كما تم تجهيزها بشكل محاليل رش انسيابية Flowable ، يباع أيضاً بشكل مصائد فيرمونية جاهزة للاستخدام تحت العديد من الأسماء منها Hercon Disrupt OFM و CheckMate OFM. اسمه وتركيبه الكيميائي :



(Z)-dodecenyl acetate (R = $COCH_3$)

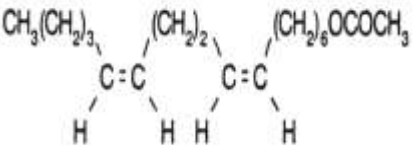


(E)-dodecenyl acetate

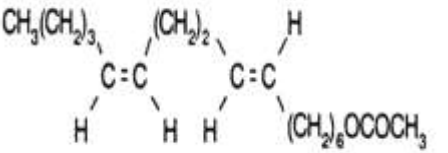
(Z)-dodecenol (R = H)

7 - جوسيبلور Gossyplure : فيرمون جنسي لدودة جوز القطن الوردية *Pectinophora gossypiella* (Saund.). يجذب الذكور وينتج بشكل ألياف مجوفة من راتنج Polyacrylate أو بشكل طبقة مبطنة بالفيرمون ، كما يجهز للاستخدام رشاً بواسطة الطائرات لإعاقة عملية التزاوج نتيجة تشبع الجو بالفيرمون.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



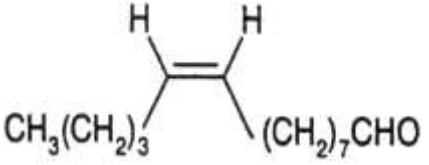
(Z،Z)-

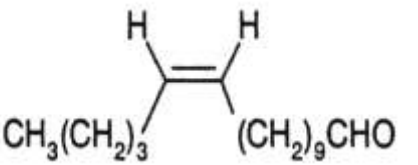


(Z،E)-

((Z،Z)-and (Z،E)-hexadeca-7،11-dien-1-yl acetate)

8 - الفيرمون الجنسي لدودة براعم التبغ Tobacco Budworm Sex Pheromone : تم استخلاص هذا الفيرمون من الحلقات البطنية الأخيرة لإناث الحشرة العذراء *Heliothis virescens* وتم تشخيصه وتصنيعه تجارياً ، ويباع تحت الاسم Isomate TBW. اسمه وتركيبه الكيميائي :

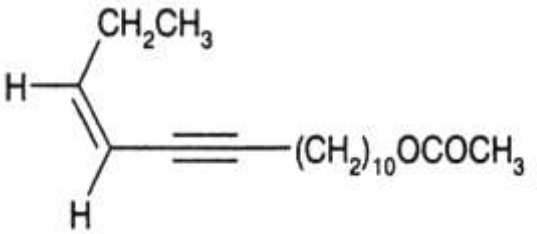


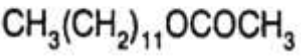


(Z)-11-hexadecenal ; plus (Z)-9-tetradecenal

9 - الفيرمون الجنسي لعثة الصنوبر الجرارة Pine Processionary Moth Sex Pheromone : تم عزل هذا الفيرمون من بطون إناث عثة الصنوبر الجرارة *Thaumetopoea pityocampa* وتصنيعه وإطلاقه تجارياً لمكافحة هذه العثة تحت الاسم Pityolure.

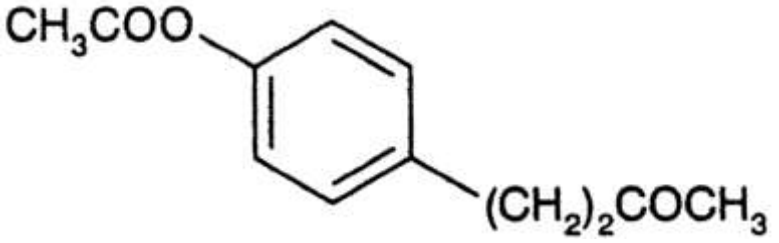
اسمه وتركيبه الكيميائي :





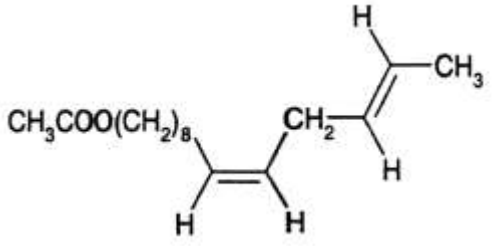
(Z)-13-hexadecen-11-yn-1-ol acetate dodecan-1-ol acetate

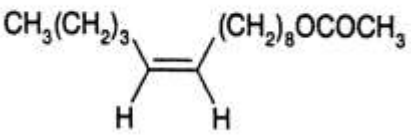
10 - كيولور Cuelure : فيرمون ذبابة البطيخ *Dacus cucurbitae* وهو مركب صناعي يشبه في تأثيره إفرازات ذكر ذبابة البطيخ ويعمل على جذب الإناث ويستخدم لمكافحة ذبابة البطيخ في حقول البطيخ والقرعيات الأخرى ، يباع تجارياً بشكل مصائد جاهزة للاستخدام الحقلي. اسمه وتركيبه الكيميائي :



4-(4-hydroxyphenyl)-2-butanone acetate

11 - الفيرمون الجنسي لدودة البنجر الجياشة Beet Armyworm Sex Pheromone : تطلق إناث حشرة دودة البنجر السكري *Spodoptera exigua* (Hub.) العديد من المركبات المتطايرة الجاذبة لذكورها وقد أظهرت الدراسات أن جميع جسم الأنثى يفرز هذه المركبات التي تم تشخيصها وتصنيعها وتسوق تجارياً بشكل كبسولات تطلق الفيرمون بشكل بطيء. اسمه وتركيبه الكيميائي:



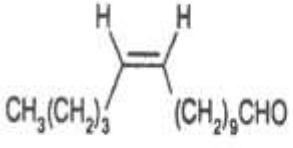


(Z‹E)-9‹12-tetradecadienyl acetate (Z)-9 tetradecenyl acetate

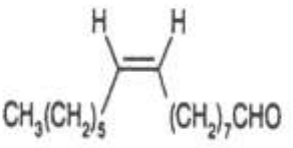
(Z‹E)-9‹12-tetradecadienyl acetate; with (Z)-9-tetradecenyl acetate

12 - الفيرمون الجنسي لحفار ساق الرز Rice Stem Borer Sex Pheromone : هذا الفيرمون خليط من ثلاثة مكونات تم عزلها من العقل البطنية الأخيرة للإناث العذراء. تم تصنيعها وتسويقها تجارياً بشكل سائل خليط من المكونات الثلاثة في أنابيب بلاستيكية أو بشكل مصائد جاهزة للاستخدام الحقلي

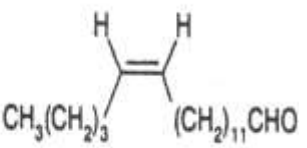
اسمه وتركيبه الكيميائي :



(Z)-11-hexadecenal



(Z)-9-hexadecenal



(Z)-13-octadecenal

ثانياً : فيرمونات التجمع Aggregation Pheromones

ومنها :

1 - فيرولور Ferrolure : يطلق على فيرمون التجمع لسوسة النخيل الحمراء *Rhynchophorus ferrugincus* ويستخدم لمكافحة هذه السوسة في بساتين نخيل التمر وجوز الهند وهو فيرمون تطلقه الذكور للتجمع ويجهز تجارياً بشكل أكياس تحوي الفيرمون السائل أو قد يجهز بشكل مصائد جاهزة للاستخدام الحقلي. اسمه وتركيبه الكيميائي :

$$CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)CH(OH)(CH_2)_3CH_3$$

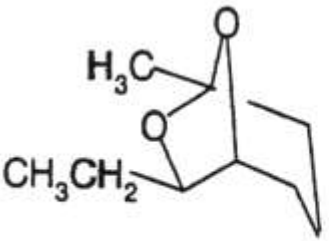
+

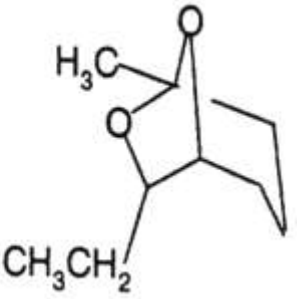
$$CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)C(O)(CH_2)_3CH_3$$

Ferrolure + (4-methl-5-nonanol plus 4-methyl-5-nonanone)

2 - فيرمون تجمع خنافس قلف التنوب الغربي Western Balsam Bark Beetle Aggregation Pheromone : فيرمون تجمع تم عزله وتشخيصه وتصنيعه من ذكور حشرة خنافس قلف أشجار التنوب الغربي *Dryocoetes confuses*. حيث تطلق ذكور هذه الحشرة العديد من المكونات المتطايرة التي تجذب ذكور وإناث الحشرة للتجمع ، يباع تجارياً بعبوات أو مصائد فرمونية جاهزة للاستخدام.

اسمه وتركيبه الكيميائي :





Exo-brevicomin Endo-brevicomin

إضافة لما سبق تتوفر العديد من فيرمونات التجمع خاصة لخنافس القلف المختلفة. فضلاً عن الفيرمونات الجنسية وفيرمونات التجمع فإن هناك العديد من الفيرمونات الأخرى المؤثرة في سلوكية أفراد النوع الواحد ، منها فيرمونات التحذير Alarm Pheromone وفيرمونات تتبع الأثر Trial Pheromone وفيرمونات الانتشار Epidiectic Pheromone وغيرها من الفيرمونات والتي لازال استخدامها محدوداً في مجال المكافحة. ولمزيد من المعلومات حول الفيرمونات المتوفرة على المستوى التجاري يمكن الاستعانة بالمراجع التالية :

1- Copping، L.G. (1998). The biopesticides manual. British Crop Protection Council. Downing Street، Farnham، Surey GU9 7PH، UK.

2- Meister، R.T. (2008). Crop protection handbook. Meister Media Worldwide، Willoughby، OH 44094.

آلية عمل المركبات الجاذبة **Mode of Action of Attractants**

ظهرت العديد من النظريات التي تفسر كيفية توجه الحشرة إلى مصدر المادة الجاذبة أو الفيرمون ومنها :

1- نظرية التوجيه أو التفاعل مع التيار الهوائي Positive Anemotaxis

هذه النظرية تلقى قبولاً من معظم الباحثين في هذا المجال وتشير إلى أن الحشرات تتوجه إلى مصدر الرائحة وهي تتبع التيار الهوائي الذي يحمل الرائحة حتى تصل إلى مصدر الرائحة ، والتوجيه هنا بفعل التيار الهوائي وفي غياب المنبه، أي عندما تفقد الحشرة التيار الهوائي المحمل بالرائحة الخاصة فان الحشرة تفقد هذا التوجيه وربما تسير في اتجاه آخر وتستمر في الطيران بطريقة المحاولة

والخطأ حتى تستعيد مسارها الأصلي وذلك عندما تهتدي إلى تيار الهواء المحمل بالرائحة.

2- نظرية انتقال سحب الرائحة في صورة خطية

Filamentous Nature of The Odor Cloud

افترض **Wright** عام **1958** أن توجيه الحشرة إلى مصدر الرائحة يعتمد على أن الهواء يحمل سحب رائحة خيطية غير متماثلة وقد أشار إلى أن طيران الحشرة في الاتجاه الصحيح ناحية مصدر الرائحة يتم من خلال استقبال الحشرة أثناء الطيران لمعلومات حسية في صورة سلسلة من النبضات الناتجة من مرورها خلال الجزيئات ذات الكثافة العالية والتي تتبادل مع الجزيئات ذات الكثافة المنخفضة.وكلما اقتربت الحشرة تجاه مصدر الرائحة تقل الفترة بين النبضات وتحتفظ الحشرة في هذه الحالة بخط طيران ثابت وفي غياب مصدر الرائحة أو عندما تطول الفترة بين النبضات تسلك الحشرات في طيرانها خطاً متعرجاً وتفتقر هذه النظرية إلى التجارب التي تؤيدها .

3- نظرية الأشعة تحت الحمراء Infrared Orientation

هناك العديد من الدراسات التي تفسر توجيه ذكور الفراشات من مسافات بعيدة بغرض التزاوج وذلك بفعل الأشعة تحت الحمراء ولقد بنيت هذه النظرية على أساس أن توجيه الحشرة تجاه مصدر الرائحة لا يمكن أن يتم خلال وسط من جزيئات الرائحة وخاصة في حالة المسافات البعيدة وإنما يتم ذلك بتأثير الأشعة تحت الحمراء ولكن هذه النظرية لم تلق قبولاً.

المركبات المانعة للتغذية Antifeedant Compounds

وهي مجموعة من المركبات الكيميائية الطبيعية والمصنعة والتي تعمل على منع الحشرة من التغذية ولكنها لن تؤدي إلى قتلها فمانعات التغذية إذا هي ليست مواد طاردة وإنما هي مركبات كيميائية ترش على النباتات والمواد الأخرى لمنع الحشرات من التغذية عليها بما يؤدي في النهاية إلى ضعف الحشرات وخفض أعدادها. ففي عام 1928 بدأ استخدام بعض هذه المركبات لحماية الملابس والسجاد من تغذية يرقات حشرات الملابس حيث كان يستخدم لهذا الغرض مركب Eulan و Mitin-FF ، وهي مركبات تمنع تغذية اليرقات إلا أنها لا تقتلها ، وأعقب هذه الفترة ظهور العديد من مانعات التغذية منها مثلاً :

Chlorinated triphenyl methanesTinstriphenylphos-phinesstibiness

وغيرها كثير. وفي عام 1959 بدأ استخدام مانعات التغذية لمكافحة الحشرات الزراعية وكان ذلك مع ظهور المركب 24.055 الذي أظهر فاعلية جيدة في مكافحة حشرة *Prodenia eridania* (Biod) ولضمان نجاح مانعات التغذية في عمليات المكافحة لابد من مراعاة النقاط الآتية :

1 - ضرورة تغطية النباتات المعاملة بهذه المركبات تغطية تامة لان الحشرات ستنتقل بين أجزاء النبات باحثة عن مناطق غير معاملة لتتغذى عليها.
2 - أظهرت مانعات التغذية نجاحاً (جيداً) ضد الحشرات ذات أجزاء الفم القارضة إلا أنها لم تنجح مع الحشرات ذات أجزاء الفم الثاقبة الماصة وكذلك مع حفارات الثمار والأفرع والسيقان.
3 - لمانعات التغذية تأثير ضعيف على الحشرات سريعة الحركة والتي تستطيع ترك الحقل المعامل إلى حقل آخر غير معامل لتتغذى عليه.
4 - لا تجد النموات الحديثة الحماية الكافية وقد تمثل هذه النموات مصدراً لانتشار الحشرات إلى أماكن أخرى ، لاسيما أنه لا تتوفر لحد الآن مانعات تغذية جهازية.

ومن أهم مانعات التغذية التي أظهرت كفاءة عالية في مكافحة الآفات الحشرية
ما يلي :

1- مجموعة مركبات الكارباميت Carbamates أظهرت العديد من الدراسات أن لبعض مبيدات الحشرات الكاربماتية خاصية منع الحشرات من التغذية عند استخدامها بتراكيز واطئة أو غير مميتة للحشرات فمثلاً وجد أن معاملة بعض النباتات بعدد من مركبات مجموعة Thiocarbamate قد أدى إلى منع تغذية خنفساء البقول المكسيكية وخنفساء كولورادو والخنفساء اليابانية على النباتات المعاملة، كما أظهرت مجموعة من مركبات Phenyl Carbamate كفاءة جيدة كمانع للتغذية ومن أبرز مركبات هذه المجموعة مبيد Baygon الذي استخدم كمانع تغذية ضد سوسة اللوز عند معاملتها بجرعة تتراوح بين 40-100 جزء بالمليون.

2- مجموعة مركبات الترايازين Triazens ومن أهم المركبات التابعة لهذه المجموعة مركب 24.055 وتركيبه الكيميائي 4، 4-Dimethyl-triazion acetanilide وهو مركب عديم الطعم والرائحة وسريع التحلل في الوسط الحامضي وهو ذو سمية متوسطة للثدييات وغير سام للحشرات عند استخدامه بالتركيزات الاعتيادية وقد اظهر فاعلية جيدة في منع تغذية الحشرات ذات اجزاء الفم القارضة بصورة عامة.

3- مجموعة مركبات القصدير العضوية Organo Tin Compounds ومن أهم مركبات هذه المجموعة هي مشتقات القصدير ثلاثية الفينيل ، والتي أظهرت فاعلية جيدة في منع تغذية يرقات درنات البطاطا ويرقات الدودة القارضة كما وجد أيضاً أن للمبيد الفطري Brestan تأثيراً جيداً في منع الحشرات من التغذية على النباتات المعاملة به والذي يتكون من خلات القصدير ثلاثي الفينيل مما يؤكد أن لمركبات القصدير ثلاثية الفينيل تأثيراً جيداً كمواد مانعة للتغذية.

4- مركبات أخرى متفرقة Miscellaneous Compounds علاوة على ما سبق فان هناك العديد من المركبات الكيميائية المانعة لتغذية الحشرات وتنتمي إلى

مجاميع كيميائية غير متشابهة فمثلاً وجد أن لبعض منظمات النمو في النباتات تأثيراً مانعاً للتغذية عند استخدامها بتراكيز مرتفعة ومنها مثلاً :

Cycocel : 2-chloroethyl trimethyl ammonium chloride

Phosfon : 2،4-Dichlorobenzyl tributyl ammonium chloride

ولقد كان للمركب الأخير تأثير جيد حيث وصل إلى 89% منعاً لتغذية الحشرات عند استخدامه بتركيز 0.004.

إن كفاءة مانعات التغذية في منع تغذية بعض الآفات الحشرية دفع الباحثين إلى البحث عن مزيد من المركبات التي تؤدي إلى منع تغذية الحشرات وذلك للمميزات الجيدة التي تمتلكها هذه المجموعة من المركبات والتي من أهمها :

1 - ليس لها تأثير ضار على الأعداء الحيوية أو النحل وذلك لان تأثيرها اختياري.

2 - انخفاض سميتها للإنسان والحيوان مقارنة بمبيدات الحشرات.

3 - تتميز عن مبيدات الحشرات بأنها تمنع تغذية الآفة على السطح المعامل فوراً وبالتالي تقلل من مستوى الضرر الذي يلحق بالنبات المعامل.

4 - إمكانية خلطها مع بعض مبيدات الحشرات حيث تزيد من الفعل السام للمبيد الكيميائي بالإضافة إلى فعلها العاقم على المدى البعيد.

5 - أظهرت الدراسات أن الحشرات تبدي مقاومة لفعل مانعات التغذية على فترات أطول بالمقارنة بالمبيدات.

آلية عمل مانعات التغذية Mode of Action of Antifeedants

إن طريقة عمل مانعات التغذية ما زال لحد الآن غير مؤكد إلا أن هناك العديد من النظريات التي تفسر ميكانيكية عمل مانعات التغذية حيث من المعروف أن تغذية الحشرات تتم وفق المراحل الآتية :

1 - الاتجاه والانجذاب للمادة الغذائية.

2 - عملية القضم.

3 - الابتلاع والاستمرار في التغذية.

وقد وجد أن إعطاء الحشرات فرصة الاختيار بين نوعين من الغذاء، احدهما معامل بمادة مانعة للتغذية والآخر غير معامل فإننا نجد أن الحشرات تتجه في البداية لكلا النوعين وبأعداد تكاد تكون متساوية ومع بدء المرحلة الثانية أي مرحلة قضم الغذاء يبدأ الاختلاف حيث تتوقف الحشرات عن التغذية على الغذاء المعامل فيما تستمر الحشرات الأخرى بالتغذية على الغذاء غير المعامل. ولتفسير طريقة عمل مانعات التغذية يمكن اعتماد إحدى الفرضيات التالية :

1- حدوث شلل في المعدة Stomach Paralysis حيث تقول هذه الفرضية أن سبب توقف الحشرات عن التغذية يعود إلى حدوث شلل في المعدة لا تستطيع معه

الحشرة الاستمرار في التغذية ولكن هذا غير صحيح بدليل أن الدودة أو الحشرة بعد أن تتذوق المركب في المادة المعاملة تستمر في البحث عن غذاء غير معامل ثم تتغذى عليه بصورة طبيعية.

2- العمل كمواد مضادة للتمثيل Antimetabolite ويقول هذا الاقتراح بان مانعات التغذية تعمل على تثبيط عملية التمثيل الغذائي مما يؤدي إلى توقف الحشرة عن التغذية إلا انه لم يثبت هذا الاقتراح لحد الآن لان النقص الغذائي لا يظهر خلال ثوان.

3- التأثير على المستقبلات الحسية Effect on Sensory Receptors حيث تؤثر مانعات التغذية على المستقبلات الحسية للفم مما يؤدي إلى توقف تغذية الحشرة عن طريق تثبيطها لعملية القضم أو البلع ولكن وجد أن إزالة بعض هذه المستقبلات من الحشرات أدى إلى رفضها للغذاء سواء المعامل منه أو غير المعامل لذلك لم يكن بالإمكان إثبات صحة هذا الاقتراح.

إضافة لما سبق فان لمانعات التغذية تأثيرات أخرى منها :

1 -التأثير على معدل استهلاك الأوكسجين : أظهرت العديد من التجارب أن استخدام مانع التغذية Du-tur ضد العمر اليرقي الرابع والخامس، والسادس وطور ما قبل العذراء لدودة ورق القطن أدى إلى انخفاض معدل التنفس مقارنة باليرقات غير المعاملة.

2 - التأثير على المحتوى البروتيني : أظهرت التجارب التي أجريت على الحشرات الكاملة لدودة ورق القطن باستخدام مركب Du-tur حدوث انخفاض واضح في المحتوى البروتيني لكل من الإناث والذكور بلغ حوالي 67% في الإناث و 55% في الذكور وقد ينعكس ذلك على التأثير العام لهذه المركبات على كلا الجنسين.

3 - التأثير على تمثيل الكاربوهيدرات : لوحظ أن معاملة القواقع المائية بمركب Du-tur ينبه عمليات تحلل الكلوكوز Glycolysis إلى حامض اللاكتيك كما يخفض محتوى الكلايكوجين ويعمل هذا المركب على تثبيط عمليات الأكسدة الهوائية في دورة كريب Kreb Cycle كما وجد أن هذا المركب يعمل على خفض كمية السكريات المختزلة في يرقات وعذارى ذبابة الفاكهة.

4 - التأثير على مصادر إنتاج الطاقة : أظهرت التجارب أن التأثير الكيميائي الحيوي لمانعات التغذية يرجع بالدرجة الأساس إلى قدرة هذه المواد على إيقاف عملية الفسفرة للـ ADP أو ما يسمى بـ Oxidative Phosphorylation ، حيث توقف تدخل الفسفور غير العضوي في تكوين وحدات الطاقة ATP.

المركبات العاقمة Sterilant Compounds

وهي المواد الكيميائية التي تعمل على خفض أو منع القدرة على التكاثر في الحشرات المعاملة وهي قد تؤثر على احد الجنسين أو كلا الجنسين وتأثيرها قد يكون مؤقتاً أو دائمياً. وتتوفر حالياً مجموعة كبيرة من المواد الكيميائية التي تقلل

من قوة التكاثر في الحشرات ومعظمها يسبب عقماً دائمياً لأنواع كثيرة من الحشرات عند معاملتها له عن طريق التغذية أو الملامسة ودون التأثير على خاصية التزاوج أو طول فترة الحياة وهي بذلك تستطيع منافسة الحشرات الطبيعية وبالتالي تقلل من فرص التكاثر. إن الاهتمام بالعاقمات الكيميائية بدأ في الستينات وارتبط بالطرائق الحديثة لمكافحة الحشرات حيث اشتغل العديد من الباحثين في اكتشاف مواد كيميائية تسبب عقماً في إناث حشرة الدروسوفلا عن طريق تأخير نمو المبايض تلا ذلك اكتشاف العديد من هذه المركبات مما أدى إلى التوسع في هذا المجال خاصة وان لاستخدام العاقمات الكيميائية في المكافحة العديد من المميزات منها:

1 - التخصص : حيث يمكن بهذه الطريقة إحداث العقم في النوع الحشري المطلوب مكافحته دون التأثير على الأنواع الحشرية الأخرى الموجودة في البيئة.

2 - الحفاظ على الأعداء الحيوية والحشرات النافعة الأخرى.

3 - إمكانية استخدام الحشرات في المكافحة الذاتية الحيوية Autocidal Biological Control.

4 - إمكانية استخدام هذه الطريقة بفاعلية في السيطرة على المجاميع الحشرية الموزعة في مساحات شاسعة.

متطلبات نجاح استخدام العاقمات الكيميائية

Requirements of Chemosterilant Successful

إن ضمان نجاح استخدام العاقمات الكيميائية في مكافحة الآفات الحشرية يتطلب توفر ما يأتي :

1 - إمكانية تربية أعداد كبيرة من الحشرات السليمة وبتكاليف مقبولة.

2 - يلزم أن تكون طريقة التعقيم التي تجري للحشرات متطورة وبشكل لا تؤدي إلى حدوث تأثيرات عكسية تمس نشاطها الجنسي أو قدرتها على التنافس بينها وبين الذكور الطبيعية عند إطلاقها في الطبيعة.

3 - ضرورة تطوير طرائق لتربية ونشر الحشرات العقيمة لزيادة كفاءة الطريقة في خفض أعداد الآفة الحشرية.

4 - يراعى ألا تكون للحشرات العقيمة المطلوب نشرها بأعداد كبيرة تأثيرات ضارة على المحصول في البيئة أو أن تكون مزعجة بشكل كبير.

مجاميع المواد الكيميائية العاقمة للحشرات

Chemosterilant Compounds Groups

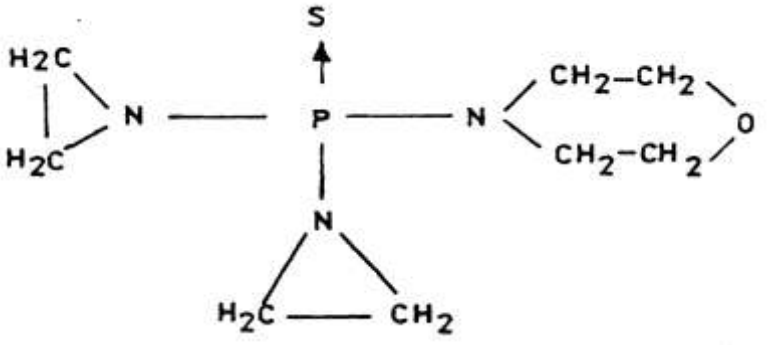
تختلف المركبات الكيميائية العاقمة في تركيبها الكيميائي وعلى هذا الأساس يمكن تقسيمها إلى المجاميع الآتية :

1- المركبات المضادة للتمثيل الحيوي Antimetabolites وهي مركبات شبيهة بالمواد النشطة بيولوجياً لذلك فإن عمليات التمثيل الحيوي في جسم الكائن الحي لا تستطيع التمييز بين المادتين وتستعمل المادة المضادة بنفس الطريقة كالمادة الطبيعية فمثلاً وجد أن مادة 5-Fluorouracil يمكن أن تحل محل نسبة كبيرة من مادة اليوراسيل الطبيعية في مادة RNA للبكتريا عند تنميتها في بيئة تحتوي على تلك المادة ، كذلك فإن مادة Aminopterin المشابهة لحامض الفوليكFolic Acid تتداخل في تكوين فيتامين ب المركب في الكائنات الراقية.

2- المركبات المضيفة لمجاميع الالكيل Alkylating Agents وهي مجموعة من المواد القادرة على إحلال مجاميع الالكيل محل ذرة الهيدروجين في الجزيء وتمتاز هذه المجموعة بنشاطها العالي واتحادها السريع مع أنواع مختلفة من المركبات الكيميائية والكيميائية الحيوية وتحتوي على عدد مختلف من مجاميع الالكيل، وقد لوحظ أن لعدد مجاميع الالكيل تأثيراً في كفاءة المركب في إحداث العقم وعليه يمكن تقسيم المركبات الالكيلية بحسب عدد مجاميع الالكيل إلى ما يأتي :

أ - مركبات وحيدة التأثير Mono Functional : وهي ذات مجموعة الكيل واحدة ومنها المركب Ethylene amine.

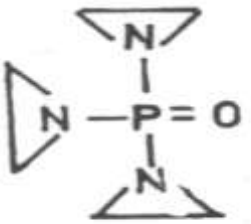
ب - مركبات ثنائية التأثير Bifunctional : وتحوي مجموعتي الكيل منها المركب Morzid.



Bis(1-aziridinyl) morpholinophosphine sulfide

وهو عبارة عن مادة بلورية بيضاء لها رائحة الثوم، درجة انصهاره 75-77°م، قليل الذوبان في الماء ويذوب بسهولة في البنزين ، والتولوين والايثر البترولي ويتحلل في الوسط الحامضي وهو ثابت في الوسط المتعادل ويعمل على إيقاف عملية تكوين الأحماض النووية.

ت - مركبات ثلاثية التأثير Trifunctional : وتضم ثلاث مجاميع الكيل ومنها المركب Tepa.



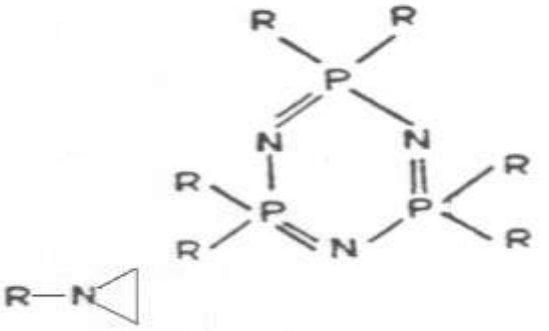
Tepa

Tris(1-aziridinyl) phosphine oxide

وهو عبارة عن مادة صلبة بلورية عديمة اللون والرائحة وتنصهر على درجة 41°م ، تذوب في الماء كما تذوب تماماً في الكحول والايثر والأسيتون وهي ثابتة إلى حد كبير على درجة حرارة الغرفة لمدة 6 أشهر وقد أظهر هذا المركب قدرة على تثبيط تكوين الحامض النووي.

ث - مركبات رباعية التأثير Tetra Functional : تحوي أربعة مجاميع الكيل ومنها المركب Aphamide.

ج - مركبات سداسية التأثير Hexa Functional : وتضم ست مجاميع الكيل ومنها المركب Apholate.



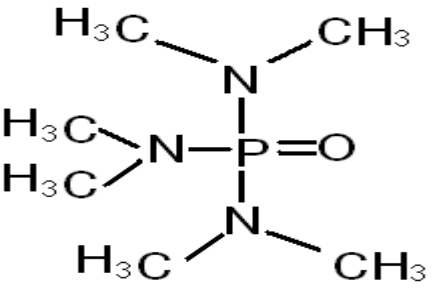
وهو مادة صلبة بلورية بيضاء اللون، عديمة الرائحة وتنصهر على درجة 155°م وتذوب في الماء بنسبة 20% وفي الكحول بنسبة 70% ويمكن حفظ محلولها على درجة صفر لمدة شهرين دون انخفاض في تأثيرها العاقم كما أظهرت الدراسات قدرة هذا المركب على تثبيط عملية تكوين DNA وإنزيم Lactic Dehydrogenase في بيض الذباب المنزلي كما يقلل هذا المركب نشاط إنزيم Alkaline Phosphatase في الغدد التناسلية لبعض حشرات حرشفية الأجنحة إضافة إلى تسببه في خمول الحيوانات المنوية لبعوض الجنس *Aedes*.

3- أشباه القلويدات Alkaloids وهي مجموعة من المركبات التي لم تلق نجاحاً في مجال العاقمات الكيميائية على الرغم من أنها أظهرت قدرة على إحداث الكسر الكروموسومي ، كما أظهرت كفاءتها كمسببات للطفرات في ذبابة الدروسوفلا ومنها المركبات Heliotrine و Lasiocarpine و Monocrotaline ويعد المركب Colchicine من أكثر المركبات استعمالاً حيث يمنع انقسام الخلايا وذلك لتأثيره على الخيوط المغزلية للكروموسومات وهذا المركب له القدرة على إحداث العقم في الإناث.

4- البيروكسيدات Peroxides من المعروف أن للبيروكسيدات الهيدروجينية القدرة على إحداث الطفرات في معظم الكائنات الحية مع إنها لم تثبت كفاءتها ضد ذبابة الدروسوفلا حيث تقوم الإنزيمات بهدمها سريعاً داخل جسم الحشرة كما لوحظ أن للبيروكسيدات العضوية قدرة على إحداث الطفرات الجينية في ذبابة الدروسوفلا.

5- مركبات من مجاميع كيميائية مختلفة Miscellaneous Compounds وتضم عدد من المركبات المختلفة التركيب إلا أن لها تأثيراً عاقماً جيداً ومن هذه المركبات مجموعة المركبات المحتوية على الامين ثنائي الاثيل Diethyl Amine وهي مشابهة لمركبات الازيردين ومن مركبات هذه المجموعة ما يأتي :

أ - مركب Hempa : ويوجد بشكل سائل ابيض له رائحة الأمين ويغلي في درجة 70°م يذوب في الماء وجميع المذيبات القطبية وغير القطبية وهو ثابت تحت ظروف التخزين العادية.

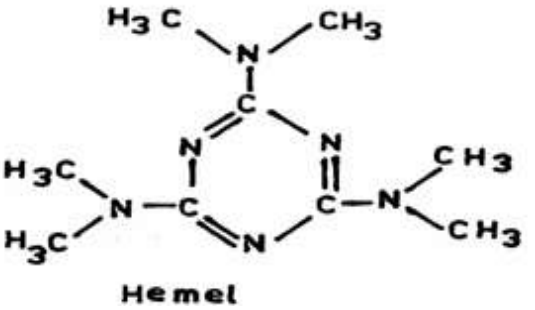


Hempa

Hexa-methyl phosphoroamide

ب- مركب Hemel : وكلا المركبين يعدان مواد عاقمة للذكور وتأثيرهما السام على الثدييات ضعيف وهما ليسا من المواد المضيفة للالكيل. علاوة على ذلك فقد أظهرت بعض المبيدات الفسفورية تأثيراً واضحاً على خفض الكفاءة

التناسلية لدودة ورق القطن كما انخفضت أعداد البويضات بالأنابيب المبيضية نتيجة المعاملة.



Hexa-methyl melamine

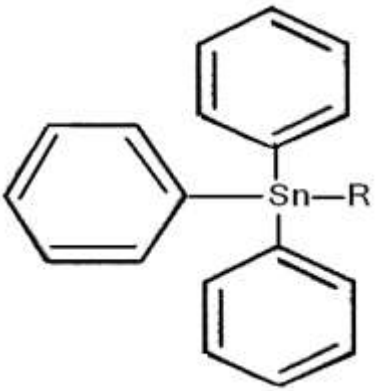
6- مركبات القصدير العضوية Organotins Compounds وتضم بالدرجة الأساس مشتقات القصدير ثلاثية الفينيل ومن أهمها :

أ - مشتقات هيدروكسيد القصدير.

ب- الكيل القصدير.

ت- كبريتيد ثنائي القصدير ثلاثي الفينيل.

وجميع هذه المركبات تشترك في احتوائها على ثلاث مجاميع فينيل مرتبطة بذرة القصدير علاوة على وجود مجموعة رابعة سهلة الانفصال ولهذه المركبات خاصية إحداث العقم في كلا الجنسين إلا أن الإناث تتأثر بتركيزات أقل من التركيزات التي تتأثر بها الذكور والتركيب العام لهذه المركبات هو



:

Triphenyl tin derivatives

حيث أن R= مجموع halide ، hydroxide ، ester أو sulfide.

تختلف طريقة عمل المواد العاقمة الكيميائية بحسب نوع المادة الكيميائية والمجموعة التي تنتمي إليها وكما يأتي :

1- بالنسبة للمركبات المضادة للتمثيل Antimetabolites أظهرت الدراسات أن تغذية الحشرات الكاملة للذبابة المنزلية على المركب Fluorouracil يسبب عقماً مؤقتاً وسبب ذلك يرجع إلى أن هذا المركب يرتبط بالحامض النووي RNA في بيض الذباب المنزلي حيث لوحظ وجود علاقة عكسية بين الكمية الموجودة من المركب Fluorouracil ودرجة حيوية البيض ودليل ذلك انه باختفاء هذه المادة من البيضة ترجع لها حيويتها مرة أخرى.

2- بالنسبة للمواد المضيفة لمجاميع الألكيل Alkylating Agents إن طريقة تأثير هذه المجموعة من المركبات ما زال غير مؤكد لحد الآن. إلا انه يمكن حصر طريقة عمل هذه المواد على أساس إنها تستطيع التفاعل مع ثلاثة مجاميع أساسية فعالة تعد من المكونات الخلوية الهامة وهي :

أ - مجاميع الكبريتيد.

ب- مجاميع الهيدروكسيل.

ت- مجاميع الأمين.

وتختلف المواد المضيفة للألكيل في درجة تفاعلها مع المجاميع السابقة إلا انه عند دراسة تأثير هذه المواد على الحيوان المنوي في الذكور المعاملة وجد أنها لا تؤثر على حركته أو قدرته على دخول البويضة أي أن هذه المواد لا تتداخل مع العوامل المنتجة للطاقة في الحيوان المنوي إلا أن تأثيرها يظهر بعد فقس البويضة، وعادة تكون اليرقات الناتجة غير طبيعية وتموت قبل التعذير وهذا يدل على أن تأثير هذه المواد يكون على نواة الحيوان المنوي وهي الجزء الذي يحمل الصفات الوراثية، وعند دراسة تأثير مادة افوليت Apholate على مستوى DNA في البيض الناتج من حشرات معاملة وجد انه منخفض جداً وانخفاض كمية DNA في البيض يكون مصحوباً عادة بفقد قدرة البيض على تكوين إنزيم أكسدة حامض اللاكتيك Lactic Acid Dehydragenase إلا انه لا يوجد دليل فيما إذا كانت المواد المضيفة لها تأثير مباشر أو غير مباشر على تكوين DNA في البيض.

الفصل الثامن

مبيدات الاكاروسات

Acaricides

مقدمة **Introduction**

تنتمي الاكاروسات (الحلم والقراد) إلى صف العناكب وهي تلتقي مع صف الحشرات في انتمائها إلى شعبة مفصليات الأرجل. وتضم الاكاروسات كائنات صغيرة ومعظمهالا يصل طوله إلى أكثر من مليمتر واحد ، وقد يصل

طول البعض منها إلى أحجام تزيد عن مليمتر ، ويمكن تمييز أفراد هذه المجموعة بأجسامها التي تتكون من قطعة واحدة وينعدم فيها التقسيم الأولي بينما يظهر في بعضها التقسيم الثانوي بصورة دروز أو حفر تتوزع على خطوط مستعرضة وتغيب في أفرادها الحلقة الشفوية الثانية ، وزوائدها والعيون وإن وجدت تكون بسيطة ويحمل الحيوان البالغ بصفة عامة أربعة أزواج من الأرجل وتحمل اليرقات ثلاثة أزواج من الأرجل ، أما مجموعة الحلم الاريوفي فتحمل زوجين من الأرجل فيما عدا بعض الأنواع.

لقد ازدادت الأهمية الاقتصادية للاكاروسات في العقود الأربعة الأخيرة وظهرت بشكل آفات مهمة على العديد من المحاصيل الاقتصادية كنتيجة لاستخدام المبيدات غير المتخصصة لفترة زمنية طويلة والتي أدت إلى خفض تعداد الأعداء الحيوية مما أدى إلى ظهورها بشكل وبائي على العديد من المحاصيل ولاسيما في مزارع الطماطة.

أضرار الاكاروسات Disadvantages of Acari

تسبب الاكاروسات نتيجة أنشطتها المختلفة العديد من الأضرار للنباتات والحيوانات والمواد المخزونة والتي يمكن إجمالها فيما يلي :

أولاً : أضرار الاكاروسات للنباتات Acari Harmful To Plants

تعد الأنواع التابعة لعائلتي العنكبوت الأحمر الاعتيادي Tetranychidae والحلم الاريوفي Eriophyidae من أهم الاكاروسات نباتية التغذية والتي تهاجم العديد من المحاصيل الاقتصادية ، وتتغذى عليها بامتصاص العصارة النباتية بما يؤدي إلى تبقع الأوراق ، واصفرارها ثم جفافها ، وتساقطها علاوة على تراكم الأتربة نتيجة وجود النسيج أو الغزل العنكبوتي ، والتي تعيق عملية التركيب الضوئي مما يؤدي في النهاية إلى ضعف النباتات وتدهورها ، كما يقوم أفراد الحلم التابع لعائلة الحلم الاريوفي بإحداث العديد من التشوهات التي تظهر بشكل أورام ونموات غير طبيعية على النباتات المصابة فضلاً عن مقدرة هذه الاكاروسات على نقل العديد من المسببات المرضية للنباتات كالفايروسات والبكتريا والفطريات مما يزيد من ضررها.

ثانياً : أضرار الاكاروسات للإنسان والحيوان

Acari Harmful To Human & Animals

تتطفل أنواع عديدة من الاكاروسات على الإنسان وحيوانات المزرعة وخاصة مجموعة القراد التي تهاجم حيوانات المزرعة ، وتسبب لها الإزعاج وفقر الدم مما يؤثر على إنتاجية أبقار الحليب ، كما تلجأ الحيوانات المصابة في الغالب إلى حك جلدها بجدران الحظائر بما يؤدي إلى حدوث جروح تكون مدخلاً للعديد من المسببات المرضية. كما تنقل بعض أنواع القراد عدداً من الأوالي Protozoa الطفيلية ومن الأمثلة على ذلك نقلها لمسبب حمى البول الدموي في الماشية كما وجد أن العديد من أنواع القراد التابع للجنس *Dermnyssus* تصيب الدجاج وتسبب

له الهزال والضعف وعند ازدياد الإصابة أو عدم توفر العائل فإنها تنتقل لتهاجم الإنسان وتمتص دمه وتنقل له بعض الأمراض ، كما تهاجم بعض أنواع الحلم الإنسان مسببة له العديد من أمراض الجرب والحساسية والحكة كما في الأنواع التابعة لمجموعة حلم الغبار المنزلي Proglyphidae وحلم الجرب التابع لعائلة Sarcoptidae والتي تصيب الإنسان والحيوان على السواء.

ثالثاً : أضرار الاكاروسات للمواد المخزونة Acari Harmful To Stored Products

من الملاحظ أن هناك العديد من الاكاروسات التي تهاجم المواد الغذائية المخزونة والحبوب وتسبب لها أضراراً بليغة ، خاصة أنواع الأجبان واللحوم والأسماك المجففة وغيرها من المواد المخزونة ، ومن أقدم أنواع الاكاروسات المعروفة النوع (.L) *Acarus siro* الذي يصيب الجبن والحبوب والطحين والفواكه المجففة والخضراوات.

مبيدات الاكاروسات Acaricides

إن التشابه النسبي في النواحي الفسلجية والتركيبية بين الاكاروسات والحشرات كان له دور كبير في تشابه المجاميع الكيميائية التي تنتمي إليها مبيدات الاكاروسات والحشرات. لذلك نجد أن للعديد من مبيدات الحشرات لاسيما المبيدات التابعة لمجموعة الفسفور العضوية تأثيراً جيداً على الاكاروسات والعكس صحيح. كذلك فان طرائق استخدام مبيدات الاكاروسات لا تختلف عن طرائق استخدام مبيدات الحشرات حيث يمكن رش الأجزاء الخضرية – أو تعفيرها بالمبيد الكيميائي.

ويمكن تقسيم مبيدات الاكاروسات تبعاً لمصدرها وتركيبها الكيميائي إلى المجاميع الآتية:

أولاً : مبيدات الاكاروسات غير العضوية Inorganic Acaricides

ثانياً : مبيدات الاكاروسات العضوية الطبيعية Natural Organic Acaricides : وتضم :

1- مبيدات اكاروسات عضوية طبيعية غير حيوية

Abiotic Natural Organic Acaricides

وتضم :

أ - الزيوت البترولية Petroleum Oils

ب- الزيوت القطرانية Tar Oils

2- مبيدات الاكاروسات الطبيعية الحيوية Natural Bioacaricides : وتضم :

أ - مبيدات الاكاروسات نباتية المصدر Plant Origin Acaricides

ب- مبيدات الاكاروسات مايكروبية المصدر Microbial Origin Acaricides

ت- مبيدات الاكاروسات حيوانية المصدر Animal Origin Acaricides

ثالثاً : مبيدات الاكاروسات العضوية المصنعة Synthetic Organic Acaricides

وتضم :

1 - مركبات الكبريت العضوية.
2 - مركبات الكلور العضوية.
3 - مركبات الفسفور العضوية.
4 - مركبات الداي نايتروفينول.
5 - مركبات البايروثرويد المحضرة صناعياً.
6 - مركبات القصدير العضوية.
7 - مبيدات اكاروسات متفرقة.
8 - الفيرمونات.

أولاً : مبيدات الاكاروسات غير العضوية Inorganic Acaricides

ومن أهم المبيدات التابعة لهذه المجموعة الكبريت غير العضوي والذي يلعب دوراً مهماً في السيطرة على الكثافة العددية للحلم بالرغم من الاختلاف في استجابة مجاميع الحلم المختلفة للكبريت. حيث وجد أن أفراد عائلة الحلم الاريوفي وعائلة الحلم الأحمر الكاذب أكثر حساسية للكبريت من الأنواع التابعة لعائلة العنكبوت الأحمر ولاسيما التابعة للأجناس *Tetranychus* و *Panonychus*. ومن مميزات الكبريت عدم تركه أو تسببه في حدوث أضرار جانبية للنباتات المعاملة به ما عدا بعض النباتات الحساسة للكبريت كالقرعيات ، فضلاً عن تأثيره الجيد في الأطوار المشتية للحلم الموجودة في البراعم أو بين شقوق القلف وذلك بفعل أبخرته التي تزداد بارتفاع درجة الحرارة. وكذلك انخفاض سميته للبائن. ومن مساوئه تسببه في حدوث أضرار لعيون العمال القائمين بعملية المكافحة.

ثانياً : مبيدات الاكاروسات العضوية الطبيعية Natural Organic Acaricides

1- مبيدات اكاروسات عضوية طبيعية غير حيوية Abiotic Natural Organic Acaricides

وتضم :

أ - الزيوت البترولية Petroleum Oils : لقد أظهرت الزيوت البترولية تأثيراً جيداً في مكافحة الاكاروسات بأطوارها المختلفة وخاصة البيض حيث أظهرت العديد من الدراسات أن استخدام هذه الزيوت في الرشات السباتية لمكافحة الأطوار المشتية على أشجار الفاكهة متساقطة الأوراق أعطى نتائج جيدة في خفض الكثافة العددية للحلم وتأخير ظهوره على الأشجار وفي نفس الوقت

فان هذه الرشات لا تؤدي إلى تسمم النباتات وحرقها وهي تؤثر في الاكاروسات بنفس طريقة تأثيرها في الحشرات (لمزيد من المعلومات راجع فصل مبيدات الحشرات العضوية الطبيعية).

ب- الزيوت القطرانية Tar Oils : وهي عبارة عن نواتج التقطير الاتلافي للفحم الحجري حيث استخدمت في الماضي لمعالجة حالات الجرب على الحيوانات ، كما استخدمت لمعاملة أخشاب أعمدة الهاتف لوقايتها من مهاجمة الأرضة والحفارات.

2- مبيدات الاكاروسات الطبيعية الحيوية Natural Bioacaricides

وهي مجموعة المركبات الكيميائية التي تم استخلاصها أو إنتاجها من قبل كائنات حية وأظهرت فاعلية في مكافحة الاكاروسات.

أ - مبيدات الاكاروسات نباتية المصدر Plant Origin Acaricides : وتضم : البيرثرم والنيكوتين والروتينون والازادراكتين (انظر مبيدات الحشرات نباتية المصدر).

اضافة لما سبق فان هناك بعض مبيدات الاكاروسات نباتية المصدر منها :

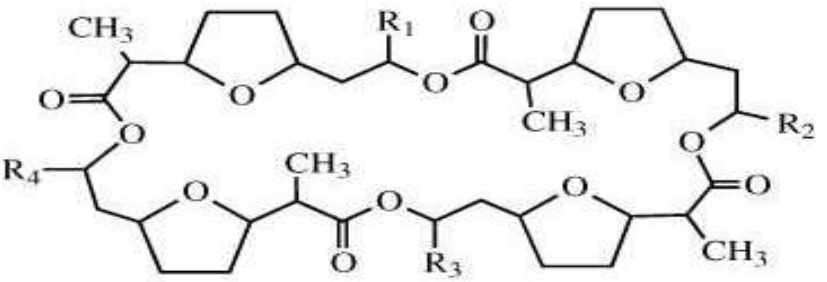
1- زيت روزماري Rosemary oil : زيت نباتي مستخلص من نبات Rosemary استخدم بنجاح كمبيد للاكاروسات والفطريات والحشرات على المحاصيل الحقلية وخاصة الذرة والقطن والبقوليات فضلا عن استخدامه بنجاح لمكافحة الاكاروسات على اشجار الفاكهة .

2- كارانجين Karanjin : مبيد اكاروسات وحشرات جيد وهو عبارة عن مستخلص نبات Pongamia مجهز بشكل مركز قابل للاستحلاب .

ب- مبيدات الاكاروسات مايكروبية المصدر Microbial Origin Acaricides : وتضم :

(1) معقد البولي ناكتين Polynactins Complex

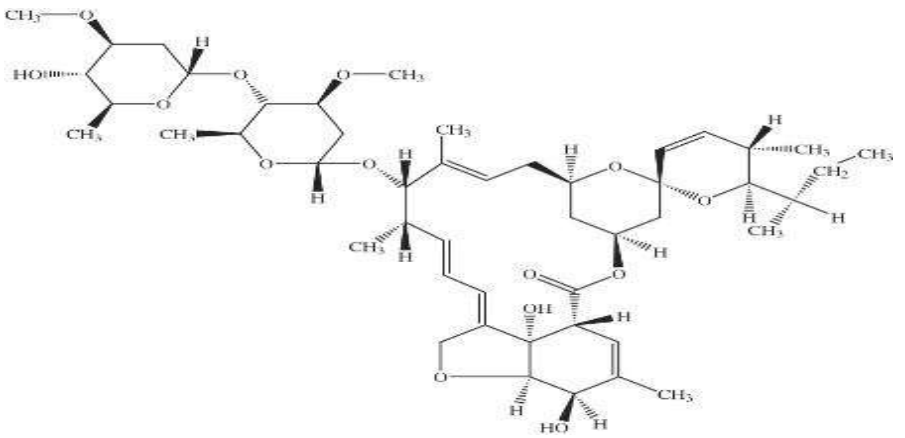
ناتج أيض ثانوي لبكتريا *Streptomyces aureus* Strain S-3466 تم الحصول عليه بعملية التخمير. استخدم بنجاح لمكافحة العديد من أنواع الحلم الأحمر من عائلة Tetranychidae ولاسيما الحلم العنكبوتي ذو البقعتين *Tetranychus urticae*. يباع تجارياً بشكل مركز قابل للاستحلاب ويمكن خلطه مع مبيدات الاكاروسات الأخرى ومن أسمائه التجارية Mitecidin. ويحدث هذا المبيد تأثيره السام في الظروف الجوية الرطبة حيث يقتل الحلم عن طريق تسببه في نضوح أيون البوتاسيوم خلال الطبقة الدهنية لغلاف المايتوكوندريا ويعمل الماء أو الرطوبة على تسريع عملية النضوح وبالتالي إحداث التأثير السام ، لذا لا ينصح باستخدامه في الظروف الجافة. اسمه وتركيبه الكيميائي :



Dinactin; tetranactin; trinactin

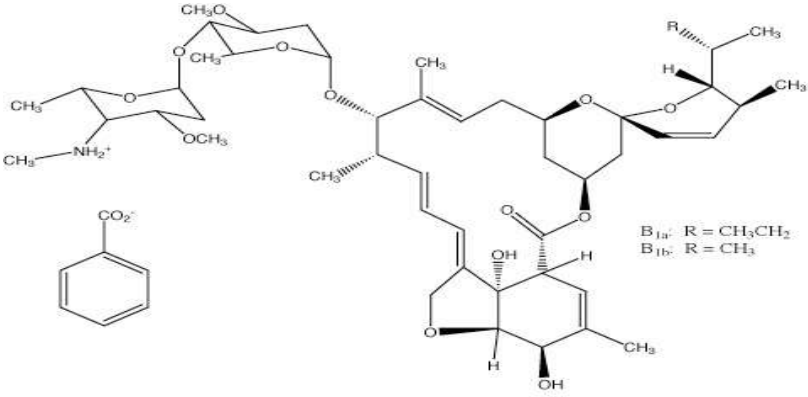
(2) الابامكتين Abamectin : اسمه وتركيبه الكيميائي :

!Error



Avermectin B1: mixture of avermectins containing >80% avermectin B1a and <20% avermectin B1b

(3) الايمامكتين بنزويت Emamectin Benzoate : اسمه وتركيبه الكيميائي:



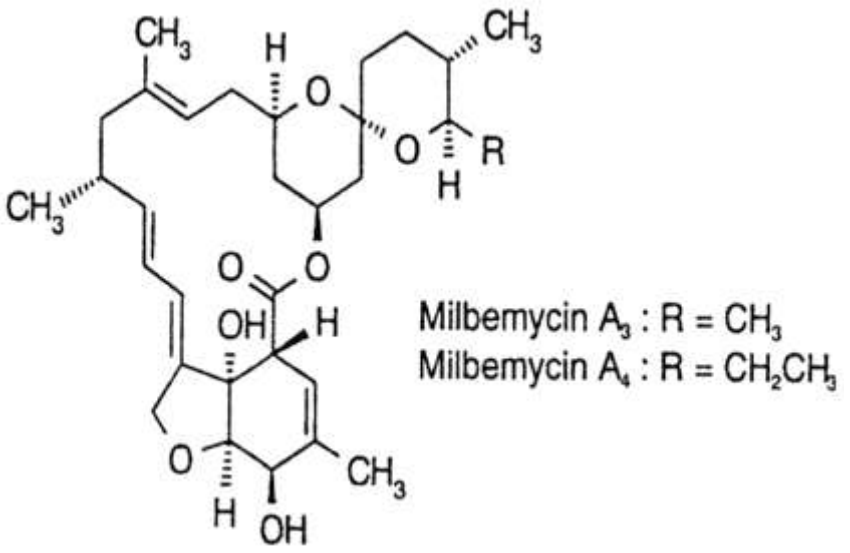
Semi-synthetic avermectin derived from fermentation of avermectin B (abamectin): mixture of 4" epimethylamino-4"deoxy-avermectin B1a & B1b benzoate salts

(انظر مبيدات الحشرات مايكروبية المصدر)

(4) ميلبمكتين Milbemectinمبيد اكاروسات وحشرات حيوي تم عزله من بكتريا التربة نوع *Streptomyces hygroscopicus* Sub sp. Aureolacrimosus بواسطة التخمير. استخدم بنجاح لمكافحة حلم الحمضيات الأحمر وحلم صدأ الحمضيات وأنواع أخرى من الحلم الأحمر من عائلة Tetranychidae ، يباع تجارياً بشكل مركز قابل للاستحلاب تحت الاسم Milbeknock. إن التأثير السام لهذا المبيد يتحقق من خلال تحفيزه لإطلاق Gama Amino Butyric Acid(GABA) من النهايات العصبية وتسريع عملية ارتباط GABA بالمواقع الموجودة في الغشاء ما بعد مناطق الاشتباك العصبي مما يؤدي إلى تثبيط العصب المحرك. إن ارتباط GABA بهذه المواقع يؤدي إلى زيادة سريان أيون الكلورايد في الخلية العصبية ويرافق ذلك حدوث استقطاب مفرط واستبعاد نقل الإشارة مما يؤدي إلى تثبيط عملية نقل الرسائل العصبية، وموت الكائن.

إن Milbemectin قابل للخلط مع أغلب مبيدات الاكاروسات والحشرات ويستخدم بمعدل 5.6-28 غم/هكتار لمكافحة الحلم والحشرات.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



Milbemectin (BSI، pa E-ISO). [51596-10-2]A_3 ; [51596-11-3]A_4

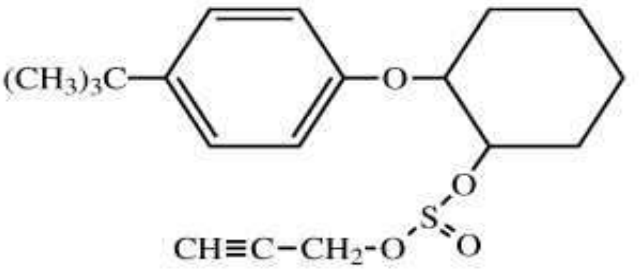
3- مبيدات الاكاروسات حيوانية المصدر Animal Origin Acaricides أظهرت العديد من الدراسات أن لمنظمات نمو الحشرات مثل مشابهات هرمون الشباب وهرمون الانسلاخ تأثير في الاكاروسات ، كما تم عزل هذه الهرمونات من القراد. إلا أن استخدامها غير اقتصادي.

ثالثاً : مبيدات الاكاروسات العضوية المصنعة Synthetic Organic Acaricides

وتضم العديد من المجاميع الكيميائية التي تحوي العديد من مبيدات الاكاروسات ومن أهم هذه المجاميع ما يلي :

1 - مبيدات اكاروسات كبريتية عضوية Organic Sulfur Acaricides من أهم المبيدات التابعة لهذه المجموعة مبيد Propargite ومن أسمائه التجارية Comote و Nomites و Omite وهو مبيد يؤثر بالملامسة ويستعمل في مكافحة أنواع عديدة من الحلم على أشجار الفاكهة مثل اللوزيات والحمضيات والتفاحيات وغيرها.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



2-(p-tert-Butylphenoxy) cyclohexyl 2-propynyl sulfite

2- مبيدات الاكاروسات الكلورينية العضوية Organochlorine Acaricides

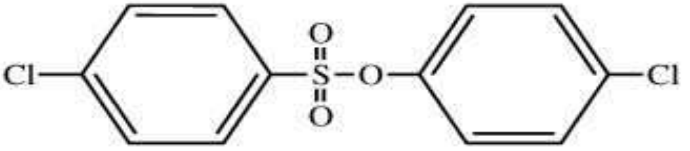
تمتاز مركبات هذه المجموعة بطول فترة بقائها في البيئة وتأثيرها الجيد على الاكاروسات. إن ميتابولزم وميكانيكية التأثير السام لمركبات هذه المجموعة في الاكاروسات لا تختلف عن تلك التي اشرنا إليها في فصل مبيدات الحشرات. تضم هذه المجموعة العديد من مبيدات الاكاروسات منها :

أ - نيوتران Neotran

ويمتاز بتأثيره على البيض والأطوار المتحركة للحلم.

ب- اوفيكس Ovex

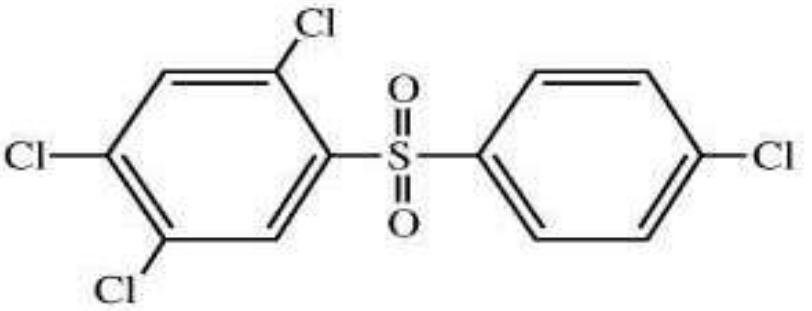
وهو مبيد متخصص لمكافحة بيض الاكاروسات والحشرات على أشجار الفاكهة ومحاصيل الخضر. اسمه وتركيبه الكيميائي :



4-chlorophenyl 4-chlorobenzenesulfonate

ت- تيديون Tedion

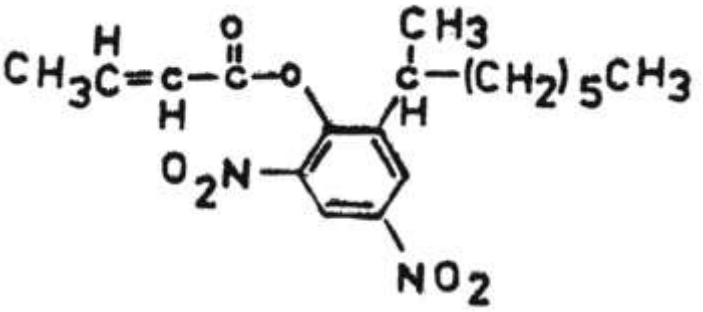
يستخدم لمكافحة البيض ويرقات الحلم حديثة الفقس ولكنه غير فعال في مكافحة الحلم الاريوفي والعنكبوت الأحمر الكاذب. ومن مساوئه سرعة ظهور المقاومة في الحلم ضد فعل هذا المبيد. اسمه وتركيبه الكيميائي :



4-chlorophenyl 2،4،5-trichlorophenyl sulfone

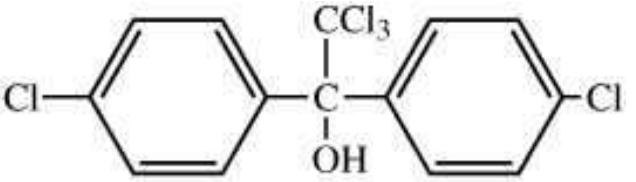
ث - كاراثين Karathane وهو من المبيدات الحديثة ذات الكفاءة العالية في مكافحة الاكاروسات لطول فترة بقائه وعدم تحلله السريع إضافة إلى فاعليته في مكافحة فطريات أمراض البياض ألدقيقي وقد أظهرت الدراسات أن لهذا المبيد تأثيراً جيداً على (31) نوعاً من الاكاروسات نباتية التغذية ومن أهمها الحلم الأحمر الأوربي *Panonychus ulmi* Koch والعنكبوت الأحمر ذو البقعتين *Tetranychus urticae* (Koch) كما اظهر هذا المبيد فاعلية جيدة في مكافحة أنواع الحلم التي أظهرت مقاومة للمبيدات الأخرى ولهذا المبيد تأثير متخصص على الاكاروسات ولكنه لا يؤثر على الحشرات. يمكن خلطه مع مبيدات الحشرات والفطريات وقد استخدم بنجاح لمكافحة الحلم على أشجار التفاحيات والحمضيات ومحاصيل الخضر.

اسمه وتركيبه الكيميائي:



2،4-Dinitro-6-octyl-phenyl-crotonate، 2،6-dinitro-4-octyl-phenyl crotonate and nitro-octyl-octyl-phenols

ج- كلثين Kelthane استخدم هذا المبيد في عام 1952 في مكافحة الأطوار البالغة للعنكبوت الأحمر العادي وكذلك الأنواع التابعة لعائلة العنكبوت الأحمر الكاذب Tenuipalpidae. يمكن خلطه مع العديد من مبيدات الفطريات خاصة مبيد Diathane M-45 وكذلك مع بعض الزيوت ولكنه يتحلل في الوسط القلوي إلى مركب p dichlrobenzophenon،p والكلورفورم $CHCL_3$. المادة الفعالة النقية عبارة عن مادة صلبة بيضاء تنصهر عند درجة حرارة 78°م غير قابلة للذوبان بالماء ولكنها تذوب بالمذيبات العضوية، ومن مساوئ استخدامه هو بقاءه لفترة طويلة على النباتات المعاملة به. اسمه وتركيبه الكيميائي :



4¢-dichloro-a-(trichloromethyl) benzhydrol،4

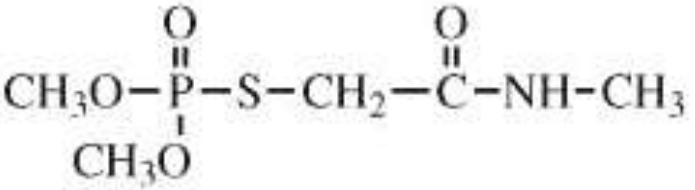
إضافة للمبيدات المشار إليها فإن هناك العديد من المبيدات التابعة لهذه المجموعة منها المبيدات Acarlate و Aramite و Chlorobenzilate و Chlorobeside و Mitran.

ح- اندوسلفان Endosulfan مبيد اكاروسات وحشرات استخدم بنجاح لمكافحة العنكبوت الأحمر ذو البقعتين على القطن ويباع تجارياً تحت اسم Thiodan. (انظر مبيدات الحشرات الكلورينية العضوية)

خ- اميلاكس سوبر Amilax Superمبيد يستخدم لمكافحة الاكاروسات في جميع مراحل نموها وهو خليط من مبيدين هما Dicofol بنسبة 18.5% و Tetradifon 6.5% ومجهز بشكل مركز قابل للاستحلاب وهو قابل للخلط مع العديد من المبيدات ما عدا المبيدات قلوية التأثير.

3- مبيدات الاكاروسات الفسفورية العضوية Organophosphorus Acaricides منذ عام 1946 والعمل مستمر في تقييم فاعلية مبيدات الحشرات الفسفورية لمكافحة الاكاروسات وقد أظهرت نتائج التقييم هذه أن لمعظم مبيدات الحشرات الفسفورية العضوية تأثيراً واضحاً على الأنواع المختلفة من الاكاروسات ومنها المبيدات EPN و Parathion و Systox و TEPP وشرادان وغيرها كثير. إلا أن من أهم مبيدات هذه المجموعة والمستخدمة ضد الاكاروسات ما يلي :

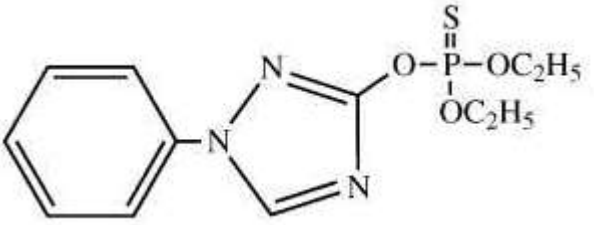
أ - فوليمات Folimat ويسمى أيضاً Bay 45432 و Omethoate. وهو من المبيدات الفسفورية العضوية الجهازية المستخدمة في مكافحة الحلم والحشرات. يمتاز بسميته العالية حيث تبلغ قيمة LD_{50} للفئران 50 ملغم/كغم. يجهز بشكل مركز قابل للاستحلاب 4%، لا ينصح باستخدامه على أشجار الكمثرى لتسببه في ظهور علامات تسمم على أشجار الكمثرى. اسمه وتركيبه الكيميائي :



O،O-dimethyl S-[2-(methylamino)-2-oxoethyl] phosphorothioate

ب- مايتميت Mitemate ويسمى أيضاً Amidothionate. وهو من المبيدات الفسفورية العضوية المتخصصة لمكافحة البيض والأطوار المتحركة للحلم على أشجار الفاكهة ذات النواة الحجرية وأشجار التفاح والحمضيات.

ت- ترايزوفوس Triazophos مبيد اكاروسات استخدم بنجاح لمكافحة الحلم بأنواعه المختلفة على القطن والطماطم والبطاطا وغيرها من محاصيل الخضر. يعرف في العراق باسمه التجاري هوستاثيون Hostathion. وهو قابل للخلط مع بعض المبيدات ، وهو متوسط السمية للبائن. اسمه وتركيبه الكيميائي.



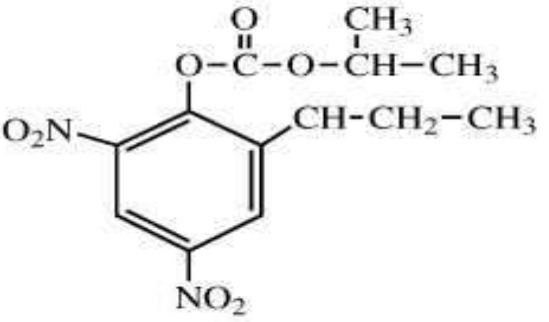
O،O-diethyl O-(1-phenyl-1H-1،2،4-triazol-3-yl)-thiophospha

4- مبيدات اكاروسات من مجموعة الداي نايتروفينول Dinitrophenol Acaricides

وهي من أقدم المركبات التي استخدمت في مكافحة الاكاروسات حيث بدأ استخدامها منذ عام 1930. ومن مميزات هذه المجموعة تحللها السريع بفعل العوامل البيئية. وفاعليتها ضد أنواع الحلم غير الحساسة للكبريت أو لمكافحة الحلم على النباتات التي تتأثر بالكبريت. ومن عيوب هذه المجموعة هو تأثيرها السام على بعض النباتات وعدم فاعليتها في المكافحة تحت درجات الحرارة المنخفضة.

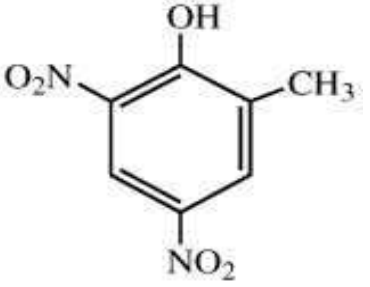
ومن أهم مركبات هذه المجموعة :

أ – داينوبيوتون Dinobuton ويباع حالياً تحت اسم Acrex. استخدم هذا المبيد لمكافحة الحلم على القطن والطماطة والخيار وكذلك على أشجار الفاكهة متساقطة الأوراق والحمضيات. فضلاً عن تأثيره الفاعل في فطريات البياض الدقيقي ، ولا ينصح بخلطه مع مبيد السيفين. اسمه وتركيبه الكيميائي :



2-sec-butyl-4،6-dinitrophenyl isopropyl carbonate

ب- داينتروكريسول Dinitro –O– Cresol أو (DNOC) :مبيد يؤثر على بالغات الحلم عن طريق المعدة أو بالملامسة ويمكن استخدامه رشاً أو تعفيراً على الأجزاء الخضرية للنبات. اسمه وتركيبه الكيميائي :

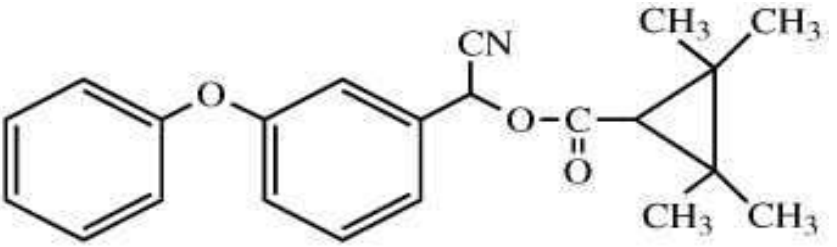


4،6-dinitro-o-cresol، 2-methyl-4،6-dinitrophenol

ت- داينتروسايكلوهكســـلينول Cyclohexylohenol –O– Dinitro أو (SNOCHP)وهو أكثر سمية من المركب السابق في مكافحة بالغات الحلم وهو أكثر سمية للبائن أيضاً.

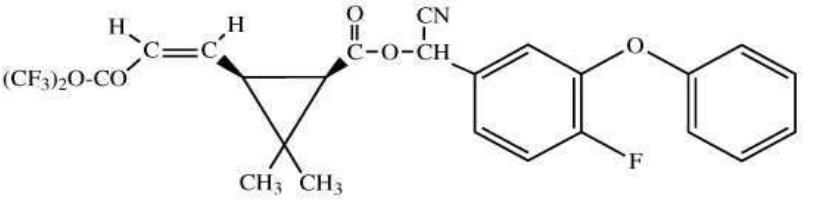
5- مبيـدات اكاروسـات بايروثرويديـة Acaricides Pyrethroides و مـن أهـم المبيدات التابعة لهذه المجموعة :

أ - فينبروبـاثرين Fenpropathrin ويسمى أيضـاً Herald **و** Kilumal **و** Randal و Danitol وغيرهـا وهـو مـن المبيـدات التابعـة لمجموعـة البايروثرويـد المحضـرة صـناعياً. ويمتـاز هذا المبيد بفاعليتـه العاليـة ضد العديد من أنـواع الحلم وخاصـة الأنواع التي أظهرت مقاومة لمبيدات أخرى ، إضافة إلى تأثيره الطـارد. يؤثر هذا المبيد أيضاً على خصوبة الإناث حيث يعمل على تقليل كميـة البيض الذي تضـعه الأنثى وهو يعمل أيضا كمادة مانعة للتغذية. اسمه وتركيبه الكيميائي :



a -cyano-3-phenoxybenzyl 2،2،3،3-tetramethylcyclopropanecarboxylate

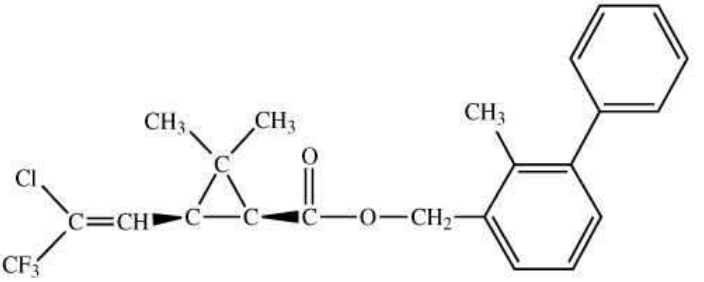
ب- اكريناثرين Acrinathrin مبيد اكاروسات يباع تحت الاسم Rufast استخدم في العراق بنجاح لمكافحة الحلمة الشرقية على الحمضيات. اسمه وتركيبه الكيميائي :



cyano(3-phenoxyphenyl)methyl 2،2-dimethyl-3-[3-oxo-3-[2،2،2-trifluoro-1 - (trifluoromethyl)ethoxy]-1-propenyl]cyclopropanecarboxylate

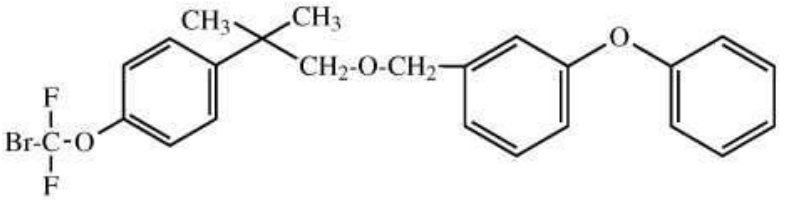
ت- بايفنثرين Bifenthrinمبيد اكاروسات وحشرات استخدم لمكافحة أنواع مختلفة من الحلم على الخضراوات كما استخدم بنجاح لمكافحة حشرة السونة على الحنطة والشعير. يباع تحت أسماء تجارية هي Biflex و Talstar.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



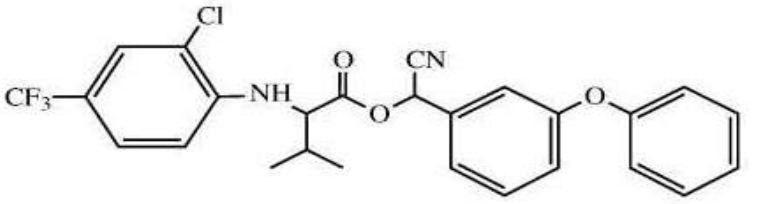
[1□،3□-(Z)]-(±)-(2 methyl[1،1'-biphenyl]-3-yl) methyl 3-(2-chloro-3،3،3-trifluoro-1-propenyl)-2،2-dimethylcyclopropanecarboxylate

ث- هالفينبروكس Halfenprox مبيد اكاروسات جيد استعمل لمكافحة أنواع عديدة من الحلم على محاصيل الخضر، من الأسماء التجارية لهذا المركب Sirbon. اسمه وتركيبه الكيميائي :



2-(4-bromodifluoromethoxyphenyl)-2-methylpropyl 3-phenoxybenzyl ether

ج- تاوفلوفالينيت Tau-Fluvalinateمبيد اكاروسات استخدم بنجاح في مكافحة الفاروا في خلايا النحل بشكل أشرطة تباع تحت اسم Apistan ، كما أنتج بشكل مركز قابل للاستحلاب تحت اسم Mavrik لمكافحة الحلم على أشجار الفاكهة. اسمه وتركيبه الكيميائي :

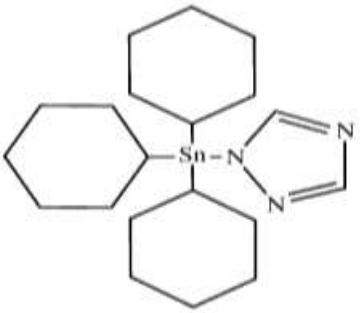


(RS)-a-cyano-3-phenoxybenzyl N-(2-chloro-a‹a‹a-trifluoro-p-tolyl)-D-valinate

6- مبيدات اكاروسات من مجموعة القصدير العضوية Organo Tin Acaricides

تضم هذه المجموعة عدداً من مبيدات الاكاروسات ذات الفاعلية الجيدة ضد الحلم ومن أهم هذه المبيدات :

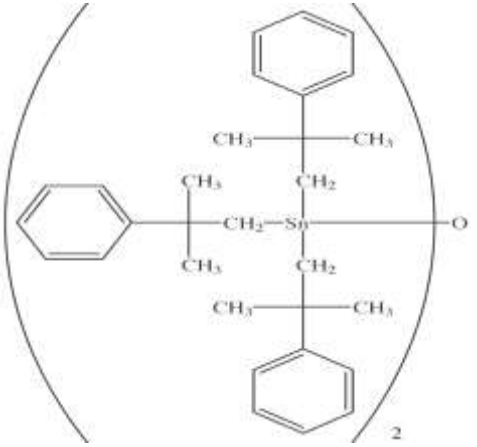
أ - ازوسايكلوتن Azocyclotinيباع تجارياً تحت اسم Clairmait و Peropal. استعمل لمكافحة الأطوار الكاملة من الحلم على أشجار الفاكهة والخضار ونباتات الزينة ويؤثر عن طريق الملامسة. اسمه وتركيبه الكيميائي :



1-(tricyclohexylstannyl)-1H-1‹2‹4-triazole

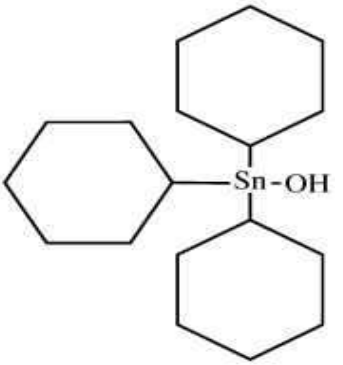
ب- فينوبيوتاتن اوكساید Fenbutatin – Oxide يعرف تجارياً باسم Torque استعمل بنجاح لمكافحة أنواع عديدة من الحلم منها حلم الحمضيات والحلم الاريوفي على الزيتون

اسمه وتركيبه الكيميائي :



hexakis(2-methyl-2-phenylpropyl)distannoxane

ت- سيهكساتن Cyhexatin مبيد اكاروسات استخدم بنجاح لمكافحة الحلمة الشرقية على الحمضيات وحلم التفاح الكاذب والحلم على الخيار. تجارياً يعرف بالأسماء Acarsitin و Triran. اسمه وتركيبه الكيميائي :

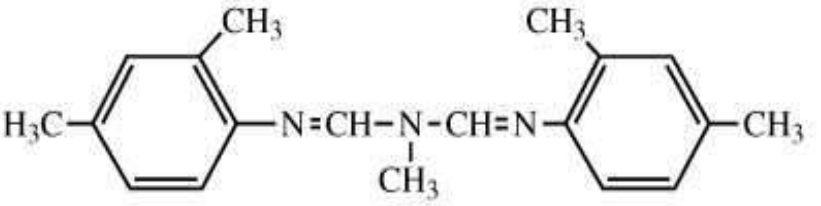


Tricyclohexylhydroxystannane

7- مبيدات اكاروسات متفرقة Miscellaneous Acaricides هناك العديد من مبيدات الاكاروسات المستخدمة حالياً ولا تنتمي إلى المجاميع السابقة منها :

أ - اميتراز Amitraz

ويباع تجارياً تحت خمسة عشر اسماً مختلفاً منها Acardex و Baam و Mitac و Ovidrex و Taktic وغيرها. اسمه وتركيبه الكيميائي :

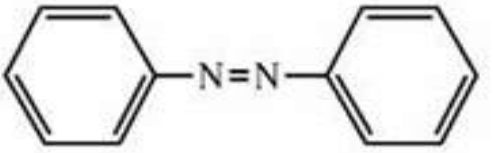


N ' -(2،4-dimethylphenyl)-N-[[(2،4-dimethylpheyl)imino]methyl]-N-methylmethanimidamide; N-methylbis

وهو مبيد يستخدم لمكافحة الحشرات والاكاروسات ويوجد بشكل مسحوق قابل للبلل بتراكيز تتراوح بين 25-50% ومحلول قابل للاستحلاب 12.5-20% وقد اظهر فاعلية جيدة في مكافحة العنكبوت الأحمر الاعتيادي ، كما يستخدم لمكافحة القراد الذي يصيب حيوانات المزرعة ، قليل التأثير على نحل العسل والأعداء الحيوية يمكن خلطه مع معظم المبيدات ويمتاز بتأثيره على جميع أطوار الاكاروسات.

ب- ازوبنزين Azobenzen يمتاز هذا المبيد بضغطه البخاري العالي لذلك يستخدم في الغالب كمادة مبخرة لمكافحة الحلم في البيوت الزجاجية.

اسمه وتركيبه الكيميائي:

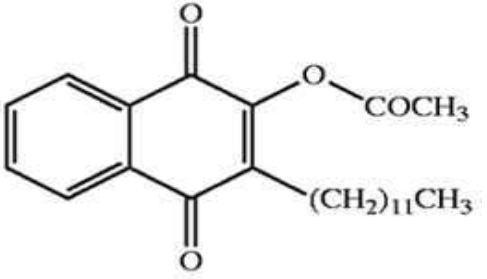


Diphenyl diimide

ت- كلورديمفورم Chlordimeform ويسمى أيضاً Acaron و Bermat و Fundex و Galeran. من مبيدات الحلم الجيدة والمستخدمة لمكافحة الاكاروسات التي أظهرت مقاومة للمبيدات الأخرى. لا يؤثر على نحل العسل. اسمه وتركيبه الكيميائي :

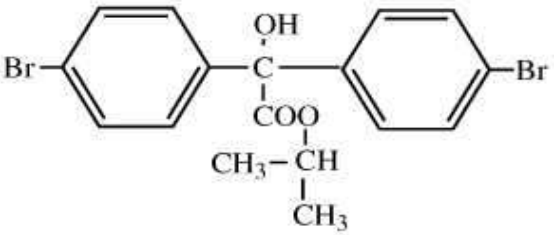
N-(4-chloro-o-toly)-N‹N-dimethyl formamidine

ث- اسكيونوسيل Acequinocyl مبيد اكاروسات يباع تجارياً تحت الأسماء K-mite و Kanemite واستعمل بنجاح لمكافحة أنواع مختلفة من الحلم على محاصيل الخضر. اسمه وتركيبه الكيميائي:



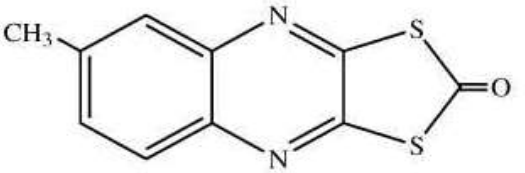
3-Dodecyl-1‹4-dihydro-1‹4-dioxo-2-naphthyl acetate

ج- بروموبروبيليت Bromopropylate مبيد اكاروسات جيد ينتمي لمجموعة مركبات Benzilate ، استعمل بنجاح لمكافحة الحلمة الشرقية على الحمضيات وأنواع عديدة من الحلم على محاصيل الخضر وأشجار الفاكهة يباع تجارياً تحت اسم Neoron بشكل مركز قابل للاستحلاب ، كما يجهز بشكل أشرطة تدخين لمكافحة الفاروا على نحل العسل ويباع تحت اسم Folbex. اسمه وتركيبه الكيميائي :



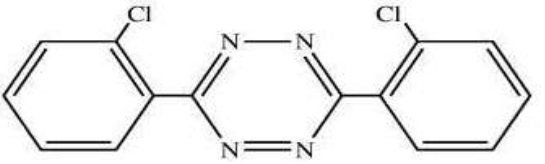
Isopropyl 4،4 ' -dibromobenzilate

ح- جاينوميثويت Chinomethionate مبيد اكاروسات يعرف تجارياً باسم Morestan وينتمي لمجموعة مركبات Dithiocarbonate وقد استخدم بنجاح لمكافحة الحلم على الخضراوات . اسمه وتركيبه الكيميائي :



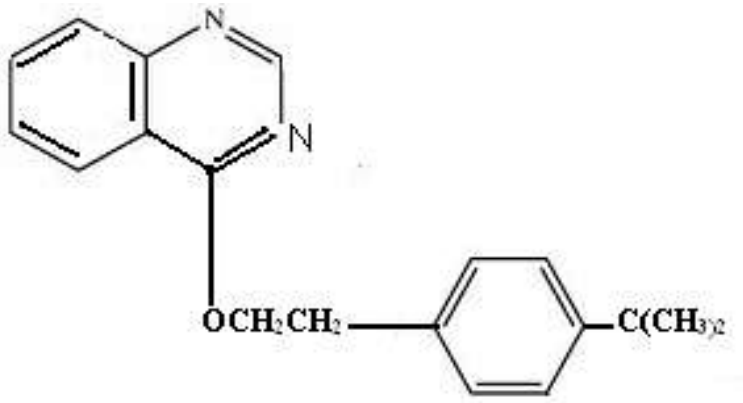
6-methyl-1،3-dithiolo[4،5-b]quinoxalin-2-one

خ- كلوفينتزين Clofentezine يعرف تجارياً باسم Apollo وينتمي إلى مجموعة الـ Tetrazine ، استعمل بنجاح لمكافحة حلم الحمضيات والتفاح، اسمه وتركيبه الكيميائي :



3،6-bis(2-chlorophenyl)-1،2،4،5-tetrazine

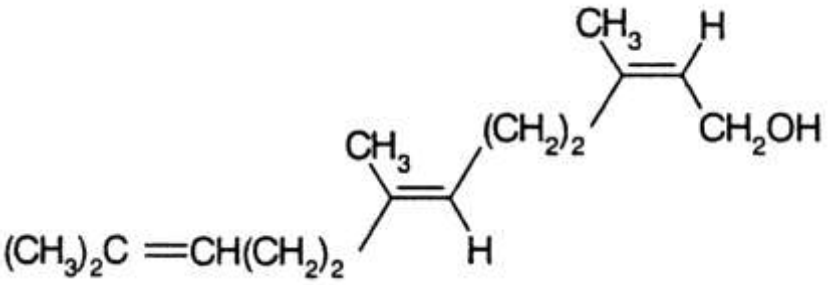
د- فينازاكوين Fenazaquin مبيد اكاروسات استخدم بنجاح لمكافحة الحلمة ذات الرسغ الشعري على الطماطة والفلفل والبطاطا بمعدل 6ر0 مل/لتر ماء. ويعود لمجموعة quinazoline ويباع تجارياً تحت اسم Pride. اسمه وتركيبه الكيميائي :



4-tert-butylphenethyl quinazolin-4-ylether

8- الفيرمونات Pheromones لاحظنا في فصل مبيدات الحشرات العضوية المصنعة بطيئة المفعول أن للفيرمونات دوراً مهماً في مكافحة العديد من الآفات الحشرية بعد أن تم عزل وتشخيص وتصنيع هذه الفيرمونات. مما دفع الباحثين إلى محاولة الكشف عن الفيرمونات الموجودة في الاكاروسات في محاولة لاستخدامها في مكافحة هذه الآفات وقد أثمرت هذه الجهود في اكتشاف العديد من الفيرمونات التي لازالت في مرحلة الدراسة ، إلا أن من أهم الفيرمونات المستخدمة على النطاق الحقلي والتجاري فيرمون التحذير الخاص بالحلم العنكبوتي ذو البقعتين *Tetranychus urticae* والمسمى Spider Mite Alarm Phermone ، هذا الفيرمون تم عزله من حوريات العمر الثاني لإناث الحلم الأحمر ذو البقعتين وتم تحضيره تجارياً بشكل كبسولات إطلاق بطيئة للفيرمون حيث يعمل الفيرمون على تشتت مجتمعات الحلم وهروبها. ويستخدم بمعدل 150-425 مل/هكتار.

اسمه وتركيبه الكيميائي :



Fernesol

Fernesol ((Z‹E)-3‹7‹11-trimethyl-2‹6‹10-dodecatrien-1-ol); nerolidol (3‹7‹11-trimethyl-1‹6‹10-dodecatrien-3-ol)