

الفصل العاشر

تحولات و أيض المجاميع الرئيسية لمبيدات
الحشائش في التربة والنبات

تحول و أيض مبيدات الحشائش في التربة والنبات

١- مشتقات حامض الفينوكس

أشارت الدراسات المبكرة على مصير مشتقات حامض الفينوكس Phenoxycetic في النبات أنها تشمل ميكانيكيات ثلاثة رئيسية هي هدم السلسلة الجانبية لحامض الخليك، هيدروكسلة Hydroxylation الحلقة الأروماتية، والارتباط مع مكونات النبات، ويبدو أن عملية هدم السلسلة الجانبية شائعة في كثير من النباتات إلا أنها ذات أهمية كبيرة في أنواع قليلة تتم فيها بسرعة كافية، ويؤثر ذلك على الاختيارية ومن أهم هذه الأنواع بعض أصناف التفاح والبرتقال والفاولة والعنب الأحمر (وجد أنه بالرغم من عدم انطلاق C^{14} عند المعاملة بمبيد 2,4-D نو سلسلة جانبية مرقمة/ معلمة بكاربون ١٤ المشع C^{14} إلا أنه وجد مختلطاً بالمكونات النباتية التي تشمل الأحماض والسكريات والدكستريانات والبروتين والبكتين ومركبات جدر الخلية).

أما الطريق الثاني والذي يعتبر من الميكانيكيات الرئيسية فيتم خلاله هيدروكسلة الحلقة بصفة عامة في الموقع رقم ٤ إذا لم يكن مستبدلاً (وذلك مثل مركب 2,6-CPA) أما إذا كان به استبدال فعلاً فيحتمل أن تتم هذه العملية في الموقع رقم ٣ (وذلك مثل مركب 2,4,6-T)، وقد وجد أن عملية الهيدروكسلة في الموقع رقم ٤ لمشتقات حامض الفينوكس تحدث في أنسجة القمح والبسلة وجذور الشوفان والقمح والذرة وفي عدة أنواع من الحشائش وذلك بالرغم من أنه لا ترجع الاختلافات في حساسية هذه الأنواع تجاه 2,4-D للعلاقة بين كمية المبيد 2,4-D الذي تم هيدروكسلته hydroxylation وكمية المبيد الأصلي المحتملة. وبالنسبة لعمليات الارتباط فقد ثبت حدوث عملية استرة Asterification للجلوكوز مع 2,4-D في القمح، ومع CPA ، 2,4-D في الزمير، وارتباط 2,4-D مع حمض الأسبارتيك في البسلة والعنب الأحمر والأسود والقمح

والخيار وأنسجة فول الصويا، كما وجد أيضاً أن كل من حمض الجلوتاميك والتربتوفان والفيانيل النين والليوسين والفالين والأنيلين يرتبط مع 2,4-D، وقد وجد دليل ارتباط الحمض الأميني أو السكر ونواتج التمثيل المحتوية على مجموعة أيدروكسيل لمبيد 2,4-D، وذلك بدراسة تحولات مبيد 2,4-D المعلم بذرة كربون¹⁴ (C¹⁴-labelle) في فول الصويا والجزر والفاصوليا وعباد الشمس والذرة والأرز، ووجد أن نواتج التمثيل الرئيسية هي مركبات 4-hydroxy-2,3-Dichlorophenoxy acetic acid، وذلك في كل الأنسجة ماعدا أنسجة الأرز وتعتبر أيضاً ارتباطات حمض الجلوتاميك وحمض الأسبارتيك نواتج تمثيلية هامة في كل الأنواع ماعدا الأرز الذي يظهر به نواتج التمثيل الرئيسية في صورة أستر وأهم النواتج الأيضية في كل من الفاصوليا الخضراء وفول الصويا

4-0-B-D-glucoside of 4-hydroxy 2,5-dichlorophenoxy acetic

4-hydroxy-2,3-Dichlorophenoxy acetic acid acid, بالإضافة إلى

N-(2,4-dichlorophenoxy acetyl)-L-aspartic acid,

N-(2,4-dichlorophenoxy acetyl)-L-glutamic acid.

ومن ناحية أخرى فقد وجد دليل لارتباط 2,4-D مع الجلوكوز في بعض أنواع

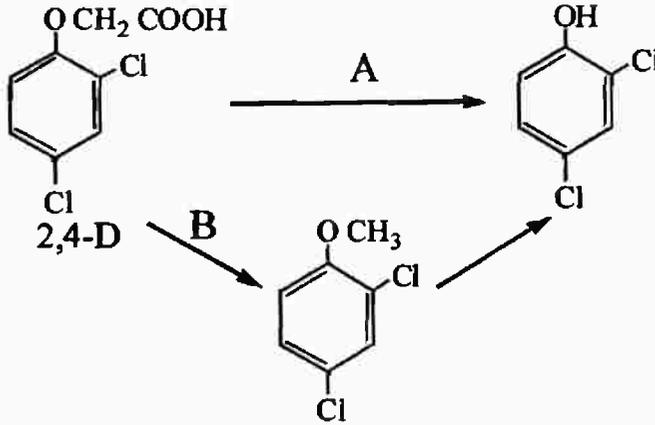
الحبوب بينما ينتشر في الفراولة تكون الجليكوزيدات مثل 2,4-D glucoside of dichlorophenol (DCP).

وتشمل عملية هدم السلسلة الجانبية نقص تدريجي في طولها لفقد الكربوكسيل

Decarboxylation أو الانشطار Cleavage إلى جزيء به ذرتين كربون، وهناك

عديد من الأمثلة لميكانيكية كلا النوعين، وتوضح المعادلات التالية تحول 2,4-D

بالنبات إلى 2,4-dichlorophenol عن طريق (A) انشطار رابطة الإثير أو (B) تكون مركب وسطي.



وتحدث أيضاً عملية فقد الكربوكسيل لمبيد 2,4-D في البسلة والخرة، ولمبيد 2,4,5-T في النباتات الخشبية بينما يجري إزالة لجزيء الخلات من 2,4-D في بعض الأنواع النباتية وبعض الحشائش المقاومة له. وفي هذه الحشائش فإن الميكانيكية الرئيسية لفقد السمية Detoxification تتمثل في تكوين 3-(2,4-dichlorophenoxy) propionic acid، والنواتج النهائية لهدم المبيد وتشمل الحلقة المحتوية على ذرة الكربون المرقمة ومجموعة الكربوكسيل أو المثيلين، وقد وجد أن تكون 2,4-D المنزوع الكربوكسيل يتم عادة بنفس معدل تكوين دايكلوروفينول dichlorophenol (DCP)، وأقترح انشطار السلسلة الجانبية لمبيد 2,4-D إلى جزيء يحتوي على ذرتي كربون، وبالنسبة لمركب DCP فإنه يتحول مباشرة إلى جليكوزيد يستديم لعدة شهور أثناء النمو العادي لنباتات الفراولة واقترح أن الجليكوزيد يمكن أن يعتبر كنتاج لعملية فقد السمية، ويتوقع أن الاختلافات في هدم السلسلة الجانبية تمثل قاعدة هامة للاختيارية وذلك بالرغم من أنه لا يوجد دليل على العلاقة بين النبات المقاوم لمبيد 2,4-D ومعدل فقد الكربوكسيل وذلك في كثير من الأنواع التي تختلف في

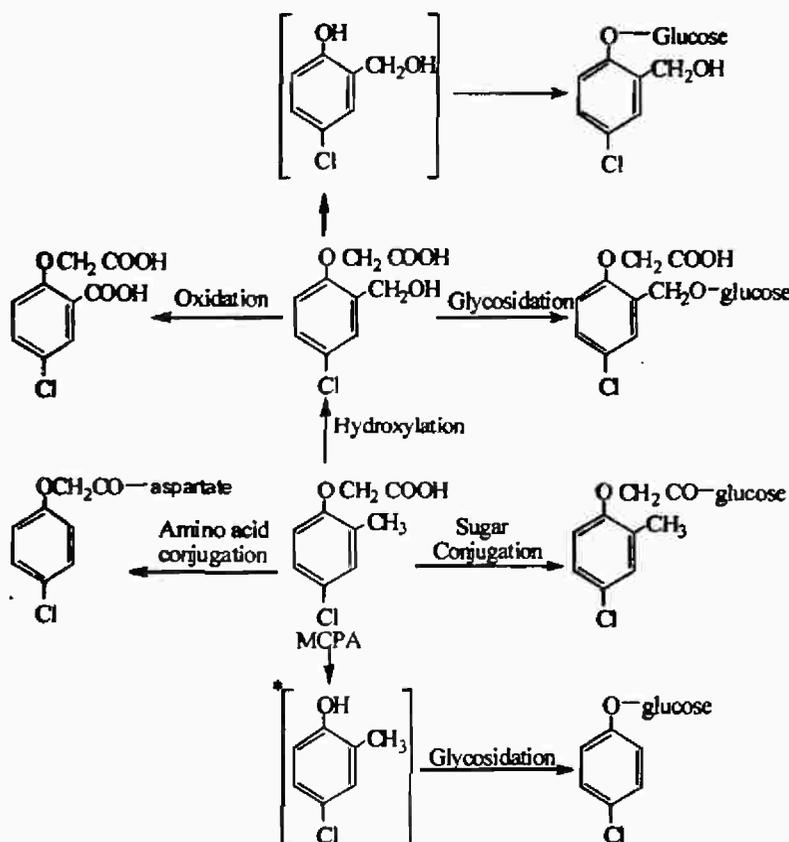
حساسيتها لهذا المبيد. ووجد أن تحلل السلسلة الجانبية لمبيد 2,4-D من خلال عملية الأكسدة الجانبية وذلك في كل من فول الصويا و Cocklebur وفي كلاهما فإن أكسدة المبيد وتحوله إلى 2,4-D تتم خلال مراحل النمو المختلفة، ووجد أن الهدم يكون أقل سرعة في فول الصويا وبجانب الأكسدة فإن المسلك الأيضي الثاني يظهر بامتداد السلسلة الجانبية للحمض الدهني مع حامض (2,4-dichlorophenoxy)-10 decanoic المتكون في بشرة الأوراق المعاملة، وبالرغم من أن الأكسدة الجانبية لأحماض الفينوكس بيوتريك لا تؤثر بالضرورة في شكل مشتقات حامض الخليك حيث أنه قد وجد عند دراسة فقد السمية بالمعاملة بمبيد 2,4-DB-¹⁴C على خلايا البرسيم أن المركبات الوسيطة الذائبة المتكونة في الماء ليست حامض خليك متماثل.

وعموماً فإن معدل تمثيل مشتقات حمض الفينوكس يختلف تبعاً لعمر النبات والمنطقة والنوع، وعلى سبيل المثال فإنه وجد عند دراسة تمثيل مبيد MCPA في نبات *Sonchus arvensis* أنه يهدم بسرعة جداً في النباتات المتقدمة في العمر وفي الجذور والأوراق الأولية عنها في الجذور والأوراق الثانوية، وأيضاً فإن معدل الهدم لمبيد 2,4-D في الشعير يزداد في النباتات المتقدمة في العمر تصاعدياً وربما يرجع ذلك لزيادة المقاومة في هذه المرحلة عنها في المراحل الصغيرة.

وتشمل الطرق الأخرى لفقد مبيدات الحشائش التابعة لهذه المجموعة التطاير والهدم الكيميائي الضوئي، وقد وجد أن تطاير أسترات البيوتايل لمبيد 2,4-D من على أسطح الأوراق النباتية يزداد طردياً تبعاً لمساحة السطح المتاح ومعدل الجرعة المضافة، وعكسياً مع صفات الإدمصاص والإمتصاص للأسطح وأظهرت اختبارات التطاير النسبي لصور الأستر والأمين لمبيد 2,4-D أن الأستر عالية التطاير تفقد بسرعة عن الأستر بطينة التطاير أو أملاح الأمين. وبالنسبة للهدم الضوئي لمبيد 2,4-D ومبيدات الفينوكس الأخرى فقد وجد أنه بدراسة تأثير 2,4-D على نمو

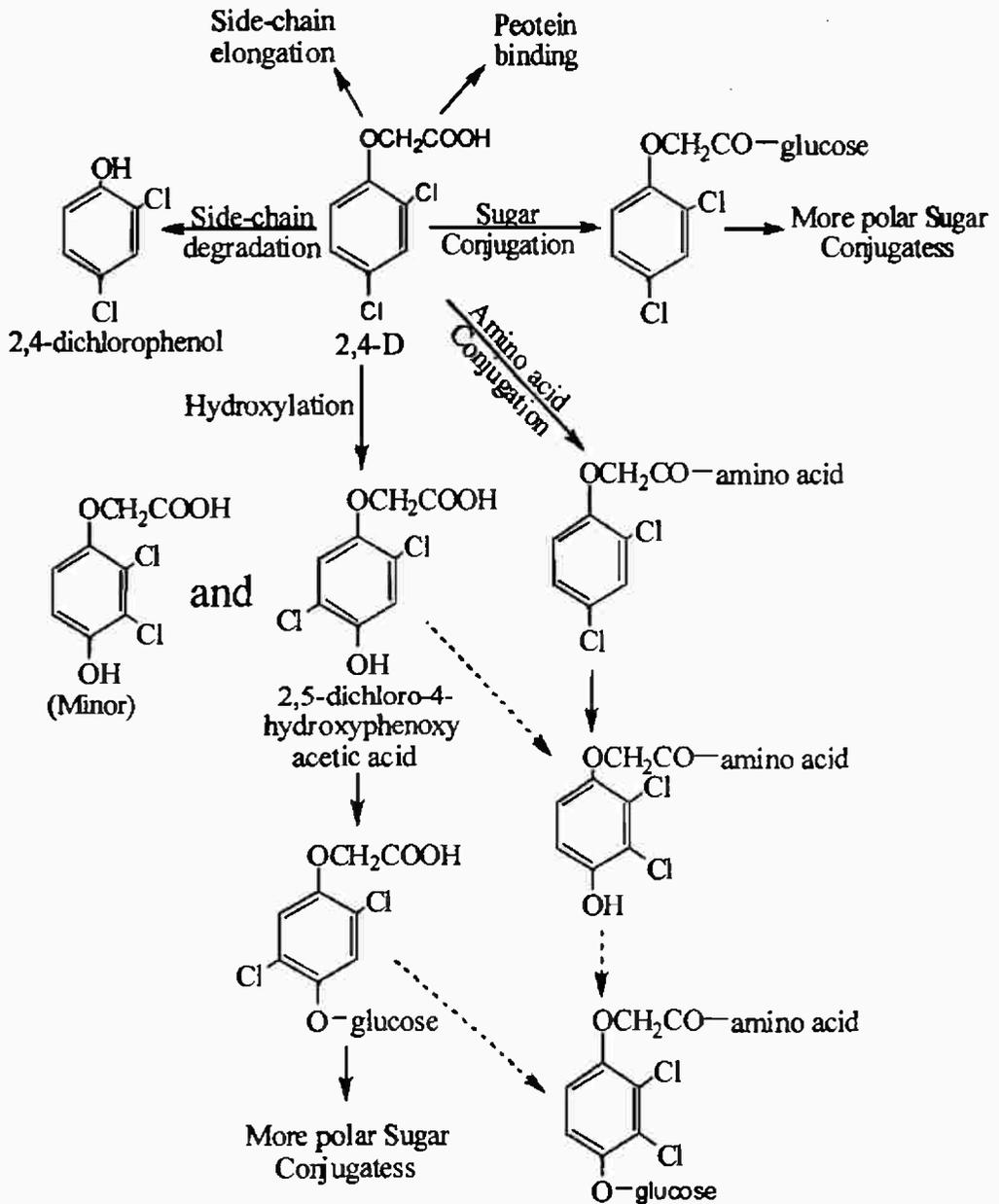
وتحولات *Chlorella pyrenoidosa* أن الضوء يتسبب في أن تصبح الخلايا غير حساسة للمبيد أو تجعله غير فعال، وعموماً فإن دراسات التحلل الضوئي للمحالييل المائية لمبيدات 2,4-D، MCPA، 4-CPA تشير إلى أن هذه المركبات على الأقل تتحلل جزئياً بفعل الضوء وعليه فإن الفقد للنشاط الإبادي يتم حتماً بعد التطبيق خاصة في ظروف الجو الحار والمناخ المشمس.

ويخلص كلا من شكلي (١٠،١١) خطوات هدم مبيدي 2,4-D، MCPA.



شكل (١٠): أيضا MCPA (Williams, 1976, Reprinted from)

(Pillmoor & Gaunt, 1981)، المركب المعلم* لم يعزل من النبات في صورة حرة.



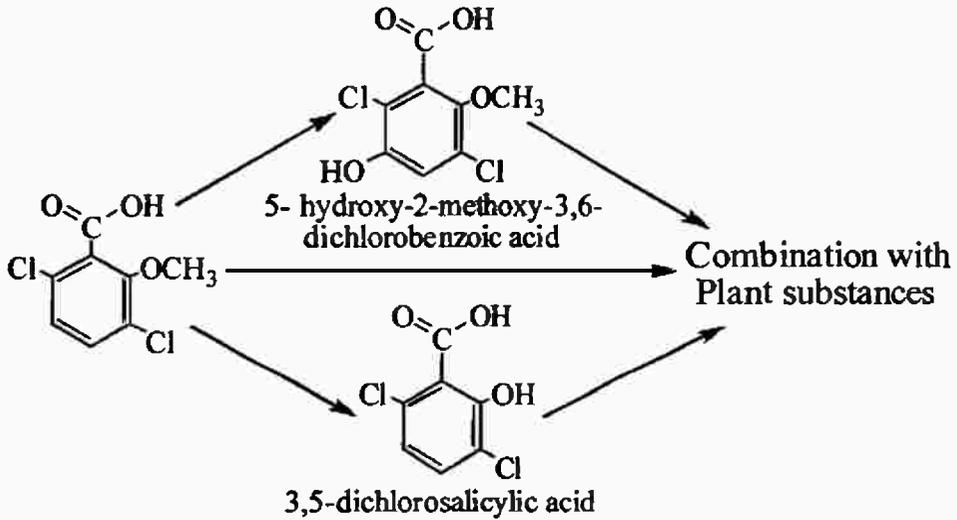
شكل (١١): أيض 2,4-D (عن Pillmoor and Gaunt, 1981)

٢- الأحماض الأروماتية (مشتقات حامض البنزويك)

يرتبط مبيد كلورامبين Chloramben بالمكونات الداخلية لعدد من المحاصيل وأنواع الحشائش وقد وجد أن N- glucosyl chloramben هو ناتج التمثيل الرئيسي، ولم يوجد هناك أي دليل لتكون بناء حلقي أو فقد للكربوكسيل في النبات. وبالإضافة لذلك ظهرت بعض التحولات الثانوية في بعض النباتات المعاملة بالكلورامبين وذلك مثل مشابه N- glucosyl conjugate ومركب Chloramben- X الأقل قطبية في عدد من الأنواع النباتية، وتختلف الأنسجة في مقدرتها على تكوين N- glucosyl chloramben، وأقترح أن المقاومة لهذا المبيد ربما تتلازم مع قدرة الأصناف المقاومة لتحمل التركيزات العالية الداخلية للمبيد الحر والارتباط - الامتصاص (Conjugate- absorbed) بسرعة جداً عن الأنواع الحساسة.

يتحول مبيد ديكامبا في كثير من الأنواع العشبية ووجد أن ذلك يحدث بدرجة كبيرة في كل من القمح والشعير والذرة وحشيشة جونسون K بينما يتحول بدرجة محدودة في الفاصوليا وبعض الأصناف الأخرى، ويتمثل المسلك الأيضي الرئيسي لهذا المبيد في هيدروكسلة الحلقة في الوضع رقم ٥ مع تكوين متتابع لارتباطات حامضية قطبية 5-hydroxy-2-methoxy-3,6-dichlorobenzoic acid، وغياب الكميات الممكن تقديرها للفينول الحر تشير إلى أن خطوات الارتباط تتم بسرعة أكثر من خطوات الهيدروكسلة الأولية للحلقة، وتشمل الطرق الثانوية للهدم فقد الميثوكسي وتكون مركب 5-hydroxy-dicamba الذي يعطي أحماض (DCSA) 3,6-dichlorogentisic و 3,6-dichlorosalicylic (DCGA) التي ربما ترتبط لتكوين الجليكوزيدات، وقد يرتبط مبيد ديكامبا مباشرة في عدة أنواع ووجد انه يتحول في بعضها مكونا حامض بنزويك Benzoic acid و حامض سليسليك Salicylic acid و 3,6-dichlorosalicylic acid ونواتج أخرى غير معرفة، وظهر في نفس هذه

الأنواع أن مركبات 3,6- dichlorosalicylic acid، P-aminobenzoic acid، benzoic acid توجد حتى بعد ثلاث سنوات من المعاملة بالديكامبا وقد ظهرت نفس هذه التحولات في الذرة، ويختفي المبيد من جنور C- repens بعد ١٢ شهر بينما استمرت بها مركبات 3,6- dichlorosalicylic، Benzoic acid طوال ٣ سنوات. ويوضح شكل (١٢) خطوات هدم المبيد في المحاصيل المقاومة :



شكل (١٢): خطوات هدم مبيد ديكامبا

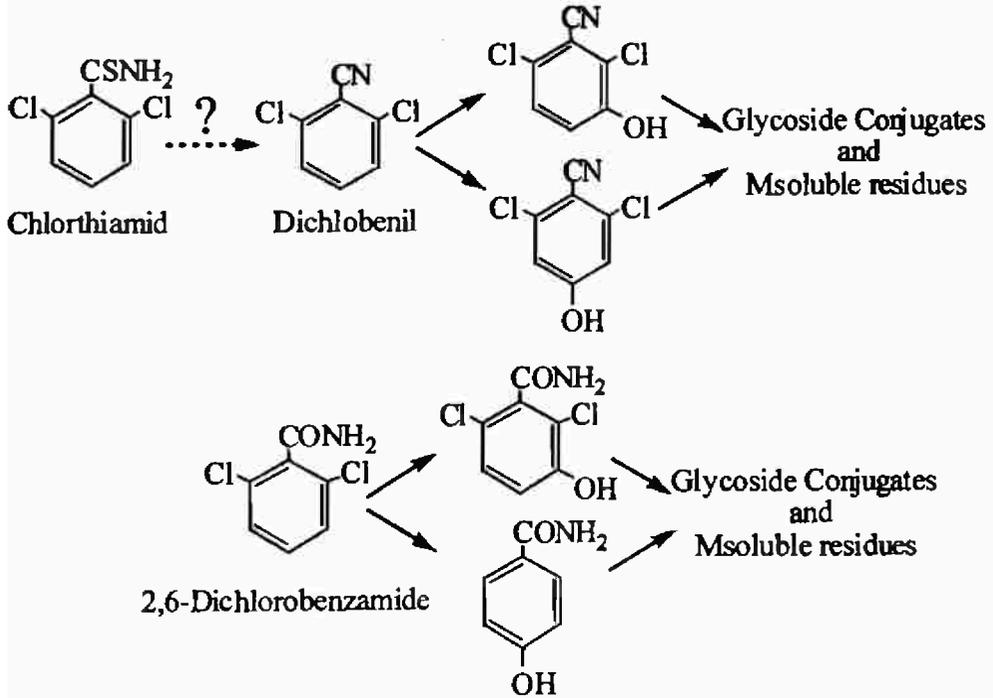
٣- مشتقات الأحماض الأليفاتية

يعتبر كل من مبيدي TCA ، دلابون Dalapon ثابتاً نسبياً بصفة عامة في النباتات الراقية والحيوانات ولكنهما يتحللا بسهولة في التربة، وأثبتت الدراسات قصيرة المدى أنه لا يوجد نواتج تمثيل لكلا من ^{14}C -dalapon ، ^{36}Cl -dalapon في بعض الأنواع النباتية. أما الدراسات طويلة المدى (٩-١٠ أسابيع) فقد أظهرت مستويات منخفضة للمتبقيات المشعة غير القابلة للاستخلاص في نبات القطن، وبشرح المسلك

الأبيض لهدم مبيد دلابون Dalapon يتضح أن المركبات الوسطية تتكون ببطء جدا لدرجة أنها لا تتراكم بكميات كافية يمكن تقديرها بسهولة، ويبدو أن هذا مرغوباً بالرغم أن المسلك الأبيض يفقد الكلور يتزامن مع الهيدروكسلة ويتبع ذلك فقد الأيدروكسيل الذي يتزامن مع الأكسدة. ونتيجة لإزالة نرات الكلور الأخرى ينتج حمض بيروفيك الذي يهدم هو الآخر بالعمليات العادية للتحويلات الخاصة بالتنفس. وبالنسبة لمركب كلورفينوبروب - ميثيل Chlorfenprop-methyl فإنه يتحلل بسهولة في النباتات الحساسة والمقاومة، كما وجد أنه يتحلل مائياً تماماً بمجرد اختراق الورقة في كلا من النباتات المقاومة والحساسة مع إنتاج المبيد الفعال كلورفينوبروب Chlorfenprop وترجع الاختيارية بوضوح إلى الاختلافات في التركيز بمكان أو موقع التأثير.

٤- النتريلات Nitrils

يبدو أن المسلك الرئيسي لأيض الدايكلوبينيل dichlobenil في الفول والأرز والقمح هو هيدروكسلة الحلقة Ring hydroxylation، يليه ارتباط الفينول واختلاطه داخل المتبقيات النباتية غير الذاتية ويوضح شكل (١٣) المسالك الأيضية لهدم كلورثياميد chlorthiamid، ديكلوبينيل dichlobenil، ديكلوروبنزاميد-2,6-dichlorobenzamide، وتكون الهيدروكسيل الحلقى نتيجة لتكوين 3-hydroxy- & 4-hydroxy- 2,6-dichlorobenzonitrile. ويسود هذا التكوين في بادرات الفول والأرز والقمح وعزل كل منهما من النباتات بجانب الفينولات أو ارتباطات الحامض التي تكون الجليكوزيدات، وأيضاً فإن 2,6-dichlorobenzamide من أهم نواتج هدم المبيد بالتربة والذي يمكن أن تحدث له عملية هيدروكسلة ويرتبط في النبات، ولكن بمعدل بطيء عن الدايكلوبينيل dichlobenil وقد لوحظ أن معدلات الهدم المختلفة تكون كخواص متصلة لكل نوع كما أنها تكون مستقلة في مراحل النمو المختلفة.



شكل (١٣): المسالك الأيضية لهدم كلورثياميد، دايكلوبينيل، دايكوروبنزاميد

.2,6-

وبدراسة إمتصاص وتحول المبيد كلورثياميد Chlorthiamide عند خلطه بالتربة في النباتات الراقية وجد أن معظم إن لم يكن كل المبيد المضاف يهدم في التربة إلى الدايكلوبينيل dichlobenil وربما إلى ديكوروبنزاميد -2,6 dichlorobenzamide وذلك قبل إمتصاص النبات ولهذا فإن النباتات النامية في تربة معاملة بالمبيد ربما تحتوي على ديكلوبينيل dichlobenil والنواتج الأيضية -3 4-hydroxy&hydroxy وارتباطاتها التي يكون أغلبها جليكوسيدات (-O)

3- glucosides أو (O-glycosides)، وبالإضافة لهذه المركبات فإنه تم عزل hydroxy-2,6-dichlorobenzamide من نباتات القمح و التفاح والكرنب.

٥- مشتقات النيتروفينيل اثير

أظهرت الأبحاث التي أجريت لدراسة أسس التخير لمبيد نيتروفين nitrofen في عدد من النباتات أنه يكون عدة نواتج أيضية، وعلى الأقل فإن اثنين منها يكون ارتباطات ليبيدية lipid nitrofen أو بلمرات nitrofen polymers، وهناك أيضاً دليل على تكون نواتج الانقسام في رابطة الأثير. ودرس أيضاً متطلبات الضوء لنشاط النيتروفين ودوره في أيض الداى فينيل اثير diphenyl ether ووجد أن النيتروفين يتطلب الضوء ليثبط نمو شتلات الأرز، وقد لوحظ تحول محدود للمبيد المشع- C^{14} nitrofen في المجموع الخضري للأرز في الضوء أو الظلام أو الجذور المعاملة لنباتات عباد الشمس أو فول الصويا. وعموما لا يوجد دليل على انقسام روابط الداى فينيل اثير، كما أن التثبيط بفعل الضوء لم يظهر له صلة بتحولات النيتروفين. وفي دراسة لمصير مبيد فليوروديفين fluorodifen في بادرات الفول السوداني وجد أن نواتج الهدم الرئيسية تشمل النيتروفينول p-nitrophenol ، 2-aminofluorodifen ، 2-amino-4-trifluoromethylphenyl وعدد من المركبات غير المعروفة، ويظهر أيضاً أن مركب p-nitrophenyl كنواتج تمثيل رئيسي في كلا من الذرة وفول الصويا، وبالإضافة لذلك مركب B-D-glucosidal-4-nitrophenyl. وقد اقترح أن المركبات غير المعروفة ربما ترتبط مع 2-amino-4-trifluoromethylphenyl و P-nitrophenol على الترتيب. كما افترض أن المسلك الرئيسي لهدم الفليوروديفين في الفول السوداني يتضمن إختزاله إلى 2-aminofluorodifen الذي ينقسم في الروابط الايثرية ليعطى P-nitrophenol ، 2-

amino-4-trifluoromethylphenol وهذه عندئذ ترتبط مع المواد النباتية، وعند معاملة فول الصويا والخيار بمبيد فليوروديفين وجد P-2-diaminofluorodifen في كلا النوعين، واقترح أن التحول في فول الصويا يشمل انقسام في الروابط الاثيرية. ويعتقد أن اختزال مركبات النيترو الاستبدالية على الحلقة كانت قليلة الأهمية بينما وجدت أدلة لارتباط المبيد وتحولات له في الفول السوداني وعزل الإنزيم المسنول عن ذلك.

وعند دراسة أيض بريفوران preforan بإضافته في صورة مشعة إلى خلايا الدخان في معلق مزرعة، وجد أنه ينتج ارتباطات لمركب 4-nitrophenol (من المحتمل جليكوزيدات أو ارتباطات مع أحماض أمينية أو بروتين) وذلك مع بعض الارتباطات الحامضية غير المعروفة، وبالنسبة لمبيد كلوميثوكسينيل chlomethoxynil فقد وجد أنه يمتص بسرعة ويتحلل في الأرز والذنبية ليكون 3 نواتج أيضاً رئيسية، وتوجد هذه النواتج بدرجة كبيرة كمرتبطة لمشتقات الأمينو و desmethyl، كما ظهر إمكانية الارتباط مع السكريات والأحماض الأمينية والليبيدات واللجنين وبعض المركبات الأخرى.

٦- مشتقات الانيلين والنيتروانيلين

٦-١- مشتقات الانيلين

يعتبر مبيد بروبانيل propanil من أكثر مبيدات هذه المجموعة التي تم دراسة هدمها في النباتات الراقية والتفاعل الأولى لتحوله بالنبات يشمل عموماً التحليل المائي لرابطة الأמיד مع تكوين 3,4-dichloroaniline، وبدراسة مصير المركب المشع بترقيم ذرة الكربون رقم ٣،١ في البسلة (الحساسة) أو الأرز (المقاوم) وجد أن حمض البروبيونيك ينتج من البروبانيل ويتبع ذلك هدمة خلال عملية أكسدة جانبية إلى ثاني

أكسيد الكربون، ويبدو أن مركب 3,4-dichloroacetaniline سريع الانحلال ولذا لم يعزل من الأرز. بينما يتحول مركب 3,4-dicgloroaniline إلى ثلاث مركبات معقدة أولها N-(3,4-dichlorophenyl) glucosylamine أما المركبات الأخرى فتمتاز بنقص مكونات السكريات. وقد عزل الإنزيم المعزز للتخليق الحيوي لمركب N-glucosylarylamines من فول الصويا ووجد دليل لتحويلات سريعة للمبيد تشمل ارتباطات لمركب 3,4-dichloroaniline مع الجلوكوز والفركتوز والزيلوز، وأيضاً ارتباطات مع مكونات خلايا الجذر الأخرى مثل السليلوز والهيميلوز واللجنين وهناك بعض الأدلة على أن اختلاف معدلات تحول بروبانيل propanil ربما يرجع لنشاطها الاختياري، وعلى سبيل المثال فإنه يهدم في الأرز (المقاوم) بسرعة أكبر من معظم أنواع الحشائش ويكون معدل فقد النشاط في الأرز أسرع بمقدار ١٠ مرات. وقد وجد أن إنزيم arylacylamidase الموجود في الأرز هو المسئول عن تحليل الرابطة الأميدية للمبيد ويوجد هذا الإنزيم في أوراق الأرز بمعدل يفوق ٦٠ مرة عن وحدات الإنزيم الموجودة في الحشائش، ومن المثير ملاحظة أن ضرر المبيد تجاه الأرز يزداد مع المبيدات الحشرية الفوسفورية والكرياميتية، ويرجع هذا إلى تثبيطها لنشاط إنزيم acylamidase واستنتاج من هذا أن الاختلاف في فقد السمية للبروبانيل بواسطة إنزيم arylacylamidase هو العامل الرئيسي لتحديد الاختيارية لهذا المبيد. وتتحكم العوامل البيئية أيضاً في تمثيل مبيد بروبانيل ومن هذه العوامل درجة الحرارة وطول النهار ويكون الامتصاص والتحول سريعاً تحت ظروف الحرارة العالية (٣٧ م°) والنهار الطويل (٦ ساعة) حتى يسترجع أكبر كمية من نواتج التمثيل 3,4-dichloroaniline، N-(3,4-dichlorophenyl) glucosylamine .

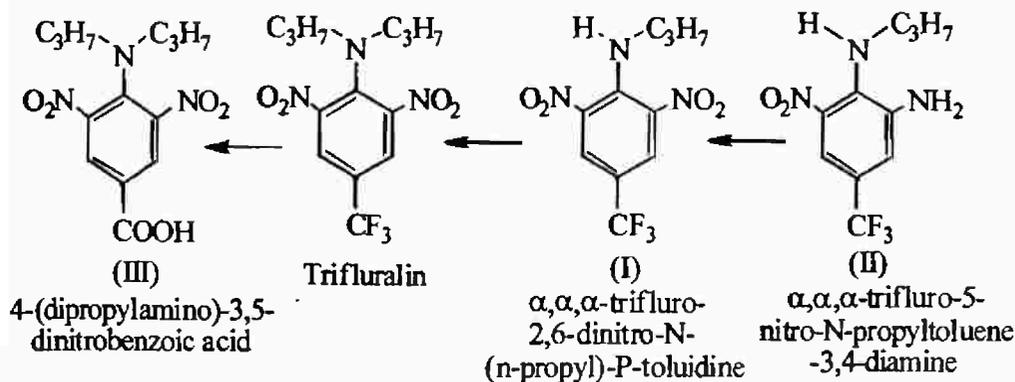
ودرس أيضاً نشاط واختيارية مركب بنزويلبروب - إيثيل benzoylprop-ethyl في الحبوب وحشيشة الزمير، ووجد أن سميته عند معاملة المجموع الخضري

للزمير تعتمد على تحوله إلى بنزويلبروب benzoylprop الذي يمتاز بالنشاط البيولوجي. وتعتمد الاختيارية على معدل فقد الاستر de-esterification وبالتالي فقد سمية الحامض لتحوله إلى مكونات مرتبطة غير نشطة. وعملية فقد الاستر تحدث بسرعة جداً في الشوفان بينما تكون بطيئة في القمح. وفي النهاية فإن معدل فقد السمية يمنع تراكم الحمض إلى المستويات السامة، ومع أن معدل فقد السمية يكون كبيراً في الشوفان إلا أنه يكون غير كافياً لمنع حدوث المستويات السامة لمادة بنزويلبروب. وأظهرت دراسة هدم benzoylprop-ethyl المضاف للمجموع الخضري في بادرات الحبوب أنه ينتج عن التحلل المائي مركب des-ethyl analogue الذي يرتبط مع سكريات النبات، ويشمل الطريق الثانوي للهدم فقد البنزول ليعطى نواتج أيضية معقدة لارتباطها بمكونات أخرى.

٦-٢- مشتقات النيتروانيلين

تشمل عمليات الهدم في التربة لمبيد بنفلورالين benfluralin و تريفلان trifluralin الأوكسدة واختزال النيترو وفقد الألكيل N-dealkylation والتكوين الحلقي cycloisation، ولوحظت أيضاً معظم هذه الميكانيكيات في النباتات كما يرجع الفقد في مبيد تريفلان ونيترالين إلى التطاير والهدم الضوئي وتتحول أبخرة التريفلان في الجو عن طريق الأوكسدة إلى متبقيات خالية من الألكيل dealkylated. ويتحول التريفلان بدرجة كبيرة في بعض النباتات وعلى سبيل المثال فإن إضافة C^{14} trifluralin C^{14} -trifluoromethyl-labelled n-propyl/ إلى فول الصويا والقطن ينتج عنه تحول مكثف وكبير مع إنتاج قليل لثاني أكسيد الكربون ($^{14}CO_2$) ويتوزع الكربون المشع (C^{14}) في مختلف مكونات النبات التي تشمل الليبيدات، والجليكوزيدات ونواتج التحلل المائي وجزيئات البروتين والجزيئات الخلوية، وأظهر

فحص جزيئات الجليكوزيد ونواتج التحلل المائي أنه لا توجد نواتج أيضية رئيسية في نباتات فول الصويا أو بذور القطن وبالمقارنة يستديم التريفلان نسبيا في الجذر ويبدو أنه المركب الرئيسي الذي يشكل أكثر من ٨٠% من المواد المتبقية في الجذور، ويوضح ما يلي خطوات هدم التريفليورالين trifluralin في الجذر.

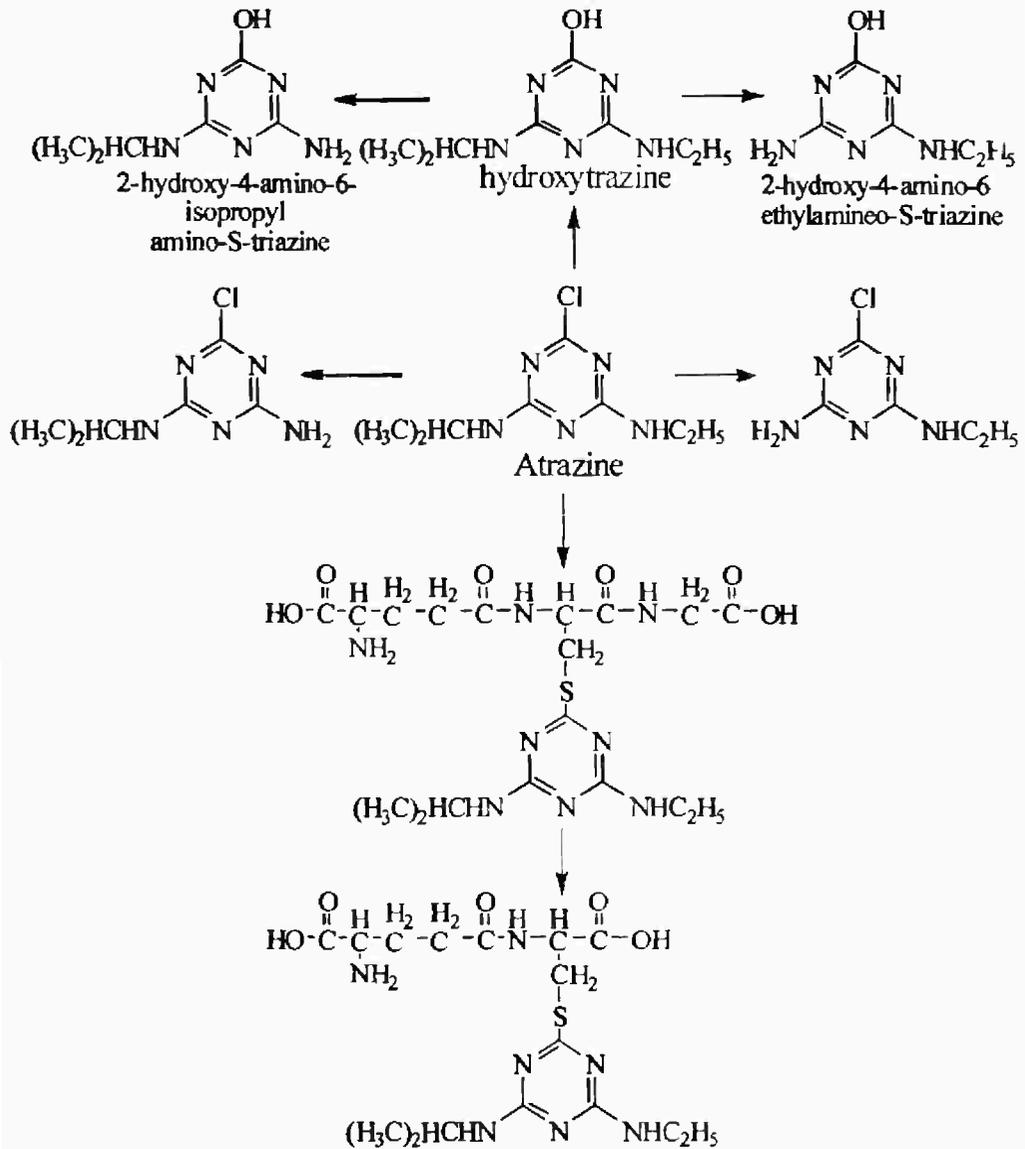


ويظن أن الناتج الرئيسي هو مركب (I) والذي يبدو أنه يتكون نتيجة لعملية فقد الالكيل أما المركبين الثانويين (II), (III), فيتكونا عن طريق عمليات تشمل الاختزال وفقد الالكيل في حالة واحدة والأكسدة في الأخرى. وتعتبر طريقتي الهدم هذه عملية متماثلة في وقت واحد، وظهرت أيضاً مشتقات التريفلان المختزلة وخالية الالكيل في مستخلصات الفول السوداني والبطاطا المعاملة بالمركب المشع، وأظهرت دراسة امتصاص وتحول ^{14}C -NDPA المضاف لجذور فول الصويا أن نواتج التحول تكون ذائبة بدرجة كبيرة في الماء، ولكنه لم يمكن تعريفها حتى الآن، وأظهرت دراسات مصير البيئيين المعلم C^{14} -Benefin (benfluralin) عند إضافته للتربة المنزرعة بفول سوداني وبرسيم أن المركبات المشتقة الموجودة في النباتات كانت مماثلة للأخرى الموجودة في التربة وهي α,α,α -trifluorotoluene-3,4,5-

α,α,α -trifluoro-5-nitrotoluene-3,4-diamine-2,6-dinitro-، triamine
trifluoro-p-cresol

٧- مشتقات النيتروجين الحلقية (الترايازينات)

تفقد مركبات الترايازينات المحتوية على كلور chlorotriazines الكلور خلال عملية إزالة الكلور dechlorination مصحوبة باستبدال مجموعة هيدروكسيل في الموقع رقم ٢، ولوحظ ذلك عند الدراسة خارج الكائن الحي لمبيد أترازين وسيمازين في الذرة، ويوضح شكل (١٤) المسالك الأيضية لهدم مبيد الأترازين والتي تشمل تكون المشتقات الهيدروكسيلية. وقد أمكن عزل مركب نشط من الذرة المقاومة أو القمح وهو قادر على إفقاد فاعلية السيمازين والأترازين، وهذا المركب له نفس الخواص التي يمتاز بها مركب cyclic hydroxamate وقد عرف هذا المركب على أنه 2,4-dihydroxy-7-methoxy-1,4-benzoxazine-3-one- (benzoxazinone) وتتميز عملية الهيدروكسلة بأنها تظهر في الجنور.



شكل (١٤) المسالك الأيضية لهدم مييد الأترازين.

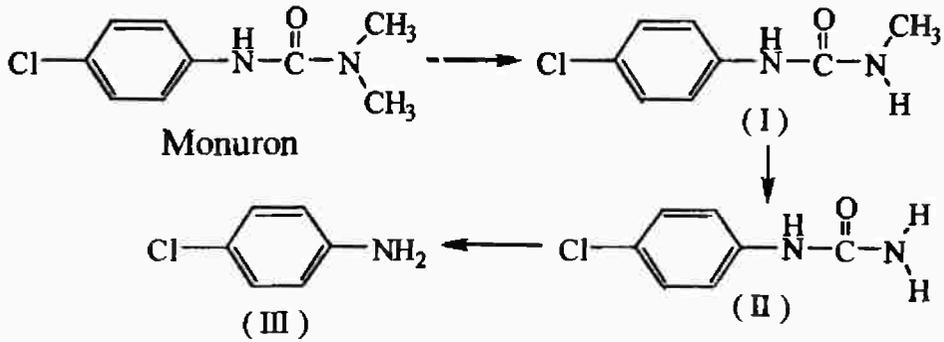
ومن ناحية أخرى فقد أظهرت الدراسات داخل الكائن الحي *in vivo* أن مركبات chlorotriazines تهدم إلى Hydroxytriazines وتدل سمة التحلل هذه على درجة اختلاف أنواع النباتات، هذا بالرغم من أن عملية الهيدروكسلة لا تتضمن المقاومة لهذه المبيدات، كما أن ميكانيكية التحلل المائي في حالة مركبات methoxy, methylthiotriazines أقل فاعلية عنها في حالة مركبات chlorotriazines . ويبدو أن فقد سمية مركبات s-triazines يكون متوقعا خلال إنتاج البيبتيدات المرتبطة، وثبت ذلك في السورجم وبعض الأنواع الأخرى التي وجد فيها أن إنتاج البيبتيدات المرتبطة لمبيدي سيمازين وأترازين يكون له علاقة بمقاومة هذه المركبات وقد تم تنقية وتمييز الإنزيم المسئول عن الارتباط وهو glutathione-s-transferase ولطبيعة عمل هذا الإنزيم دورا هاما في اختيارية مبيدات الترايازين، وقد وجد أن نشاطه كبيرا في الحشائش المقاومة نسبيا عنه في حالة بعض الأنواع الأخرى، وبالإضافة لذلك فإنه معروف أن الجلوتاثيون يشترك في أيض الأترازين بالسورجم وكذلك 2-chloro-1,3,5-triazines في الذرة الحساسة والسورجم وقصب السكر، كما أن الجلوتاثيون أو glutamylcysteine يحل محل مجموعة 2-chloro (كما هو واضح بشكل ١٤ السابق)، وعموما فإن اختلاف الاستجابة للأترازين أو السيمازين ربما يكون انعكاسا لاختلاف معدلات الارتباط. ووجد أن مركبات 2-chloro-s-triazines تهدم خلال عملية فقد الألكيل وهذا ما يحدث أيضا لمركبات 2-hydroxy-s-triazines وربما يتبع فقد الألكيل (N-dealkylation) للمبيد أو المشتق الهيدروكسي ميكانيكيات الارتباط التي يشترك فيها الجلوتاثيون، ويبدو أن الاختلاف في تحمل بعض أنواع الحشائش للأترازين له صلة بمعدل عمليات الهيدروكسلة وفقد الميثيل والارتباطات المصاحبة، وتحويل مبيدات S-triazines أو مشتقاتها الهيدروكسيلية في النهاية إلى ثاني أكسيد الكربون. وقد وجد أن نباتات قصب السكر تحول مركبات- C^{14}

C¹⁴ - ، C¹⁴-ring labeled hydroxyatrazine ،ethylhydroxyatrazine
ring labeled ametryn إلى CO₂¹⁴ الذي ينطلق معظمة من التربة والجذور.

٨- مشتقات النيتروجين الاليفاتية العضوية

٨-١ - مركبات اليوريا الاستبدالية

أظهرت الدراسات أن ميكانيكيات الهدم لمركبات اليوريا الاستبدالية تشمل فقد الميثيل (N-demethylation) وهيدروكسلة الحلقة (ring hydroxylation) وفقد الميثوكس (N-demethoxylation) وأكسدة الحلقات الاستبدالية وتكوين الأنيلين، ويطلق على هذه التفاعلات بالمرحلة الأولى للتفاعل وهي تؤدي إلى تكون مجاميع قطبية نسبياً وتتفاعل بيوكيميائياً (مثل مجاميع COOH، OH، NH₂)، بينما تشمل المرحلة الثانية للتفاعل الارتباط بالنبات (أو الحيوان أو نواتج التمثيل الميكروبية) وأستلة الأنيلين وتكوين الجليكوزيد- جليكورينيك والارتباط مع مكونات النيتروجين. وتعتبر عملية فقد الالكيل N-dealkylation المسلك الأيضي الرئيسي الأول لتحول مبيدات اليوريا وثبت ذلك في عدد من مركبات alkoxyalkylphenylureas ، dialkyl في التربة والوسط الميكروبي والنباتات والتديبات، ولوحظت هذه التفاعلات في النباتات بالنسبة لمبيدات مونيرون monuron، فينيرون fenuron، دايرون diuron، فليوميترون fluimeturon، لينيرون linuron في مختلف أنواع المحاصيل ويوضح شكل (١٥) أيض المونيرون في النباتات المقاومة، ويدل على أن مسلك الرئيسي يشمل فقد الميثيل N-demethylation (مركب I,II) وفقد الامين deamination (مركب III).



شكل (١٥): ايض المونيرون في النباتات المقاومة

وما زالت ميكانيكية فقد الميثوكس N-demethoxylation غير معروفة لذلك فانه يعتقد ان الأميدات الهيدروكسيلية hydroxyl-amides تتكون كمرکبات وسطية سريعة التحلل، ووجد أن فقد الميثيل المتتابع هو المسلك الأيضي الرئيسي لتحول المونيرون في أوراق الذرة، ويبدو أن مقاومة القمح بالمقارنة مع بادرات الشعير لمبيد تيبوثيرون tebuthiuron ترجع بصفة أساسية إلى المعدلات المختلفة لعملية فقد الميثيل N-demethylation بالرغم من أن هذه ليست الحالة في قصب السكر، حيث أنه في كلا من الأصناف الحساسة والمقاومة يتحول مبيد دايرون إلى مشتقات أحادية الميثيل monomethyl وارتباطاتها، وتعتمد المقاومة في القمح تجاه methabenzthiazuron على قدرته على الهيدروكسلة السريعة لمجموعة الميثيل المرتبطة بالنيتروجين، وباستعمال عدد من الأنواع أظهرت الدراسة خارج الكائن الحي in vitro مرة أخرى هدم سلسلة اليوريا لمركب methabenzthiazuron وتكوين مشتق 1-hydroxymethyl وفقد مجموعة hydroxymethyl والتكثيف مع الجلوكوز ربما يكون ناتجا من تحولات أخرى. وهناك بعض الأدلة على هيدروكسلة الحلقة لمركبات فينيل يوريا phenylureas في النباتات وعلى سبيل المثال فإن مبيد فليوميثيرون fluometuron يتم هيدروكسلة عند الموقع رقم 6 في القطن بينما تكون

عند الموقع رقم ٢ في المونيرون، وذلك مع توالي التكوين لمعدقات عديدة البيبتيدات وكذلك B-D-glucosides، وثبت أكسدة الحلقة الاستبدالية لمبيد كلورتوليرون chlortoluron في القمح، والجزء الرئيسي للنواتج الأيضي لمركب hydroxymethyl و-1,1-(3-chloro-4-hydroxymethylphenyl)3-dimethylurea الذي يتكون أولاً كارتباط قابل للذوبان في الماء ثم يتأكسد أخيراً إلى مشتق كربوكسي، ولا ينتج عن عملية فقد الميثيل. وقد افترض أنه ربما يتبع عملية فقد الميثيل والميثوكسي ميثيل تحلاً مانياً لمركبات اليوريا المنزوعة الالكيل إلى الأنيلينات المقابلة وذلك بالرغم من أن كميات الأنيلينات الحرة التي ظهرت في النباتات المعاملة تعتبر صغيرة. ولم يكن هناك دليل على مزيد من التحول السريع للأمين الأروماتي، بالإضافة إلى هذه الميكانيكيات فهناك دليل على أن مركبات اليوريا الفينولية ونواتجها الأيضية الهيدروكسيلية أو المنزوعة الالكيل ترتبط مع المواد الكربوهيدراتية والبيبتيدية في النباتات، وعلى سبيل المثال أيضاً فإنه وجد دليل على أن مشتقات كلا من 2-hydroxy,4-hydroxy لمبيد سيديرون siduron ترتبط بالتوالي في بعض أنواع الحشائش. وبالإضافة إلى النواتج الأيضية خالية الالكيل فإن كثير من منتجات التحلل الأكثر قطبية للكربونيل ومركبات اليوريا الفينولية ذات الحلقة المشعة قد تم تقديرها، وأن ارتباطات الجليكوزيدات للهيدروكسي ميثيل الوسطية تتكون خلال عملية فقد الالكيل ويتشابه مع ذلك تكون B-D-glucosides لمبيدات المونيرون وفليوميتيرون في الأوراق المستأصلة من قطن معامل بهما.

٢-٨- مركبات الكارباميت

ينتشر استعمال مبيدي كلوربروفام chlorpropham وبروفام propham كمبيدات تستخدم للمعاملة قبل الإنبات في المحاصيل عريضة الأوراق، وهناك دليل

على احتمال هدمها في الأنواع المحتملة لها. ووجد أن الجليكوزيدات (B-glucosides) القابلة للذوبان في الماء تمثل الصورة المتحورة للكلوروبروفام في محصولين ونوعين من الحشائش كما أن جزيئات 2-propylester تتحول بوضوح في الأنواع الأربعة وذلك مع أنه لا يوجد دليل على انقسام روابط الكارباميت. وبمعاملة فول الصويا بالكلوروبروفام المشع وجد انه قد أنتجت المشتقات القطبية والمتبقيات غير الذائبة بسرعة في الجذور، ويكون مركب O-glucoside of isopropyl-5-chloro-hydroxycarbanilate هو الناتج الأيضي القطبي السائد لكثرة يتحول بسرعة إلى متبقيات غير ذائبة، وفي الأفرع فإن مركب isopropyl-5-chloro-hydroxycarbanilate قد أمكن تقديره وربما يكون هذا المركب بادئ للمركبات القطبية الأخرى، وأيضا وجد أن المركب يتحول بسرعة في نباتات الخيار إلى isopropyl-4-hydroxy-3-carbanilate الذي يرتبط عندئذ مع مواد نباتية غير معروفة. أما في فول الصويا فإنه يحدث له هيدروكسلة بالجذور وأنسجة السيقان لتكوين 5-chloro-2-hydroxycarbanilate .

عند دراسة أيض فينيميديفام phenmedipham في عديد من الأنواع المقاومة والحساسية وجد أن الحساسية ترتبط بمعدل الامتصاص وقابلية المبيد للتحول، ولوحظ أن المبيد يتحول إلى نواتج أيضية في الأنواع المحتملة نسبيا عرفت على أنها مشتقات هيدروكسيلية وهي تكون معقدات مع مكونات النبات، وعلى العكس من ذلك ظهر أن مبيد سويب swep يكون معقدات مع اللجنين بدون أن تتحلل مائياً. أما مركب باربان barban الذي يمتاز باختياريته عالية بصفة خاصة ويستخدم لمكافحة حشيشة الزمير في عدد من المحاصيل تشمل القمح والشعير والبنسلة وبنجر السكر وفول الصويا والكتان فقد وجد أنه يتحول سريعا في القمح والزمير لمركب ذائب في الماء غير معروف (X) ينفرد منه 3-chloroaniline عند التحلل المائي مع قلوي وهذا المركب

الأخير (3-chloroaniline) ينتج عنه عدة مشتقات معقدة قابلة للذوبان في الماء، ووجد أن مركب (X) هذا غير سام وافترض أنه ربما يقلل من معدل تمثيل الباربان وقد وجد أيضاً أنه يرتبط في صورة بربان-جلوتاثيون.

وبالنسبة لمركبات الثيوكراميت فان مبيد إبتام (EPTC) يهدم بسرعة في البادرات المقاومة بالمقارنة مع أنواع المحاصيل الحساسة، ولوحظ أن الكبريت المرقم ^{32}S الناتج من المبيد المشع ($\text{S}^{32}\text{-labelled EPTC}$) يختلط داخل السيستين وحامض السيستيك والميثيونين سلفون والميثيونين ومركبين آخرين لم يتم تعريفهما، وأيضاً فإن الك، بون المرقم (C^{14}) الناتج من المبيد المشع ($\text{ethyl-1-C}^{14}\text{-EPTC}$) يختلط في سكر الفركتوز والجلوكوز وعدة أحماض أمينية تشمل الجلوتامين وحامض الجلوتاميك والاسبرمين وحامض الاسبرتيك والانيلين والسيرونين والسيرين، ويقترح أن الانقسام يحدث بين ذرة الكبريت ومجموعة الإيثيل. ووجد عند دراسة أيض مبيد فيرنولات ($\text{S(1-C}^{14}\text{-propyl) vernolate}$) في فول الصويا أن إنتاج CO_2^{14} يزداد مع العمر، ولكنه ينقص عندما يسبق المعاملة بالمبيد نفسه، واقترح أن تثبيط بناء الإنزيم ربما يكون موضع التأثير الأولى لمبيدات الثيوكراميت في البادرات الحديثة. وعند مقارنة معدل هدم البيبيولات $\text{1-C}^{14}\text{-propyl pebulate}$ في البذور النابتة للقمح والفاصوليا لوحظ أن معدل الهدم كان عالياً في بذور الفاصوليا، وهي مقاومة أكثر من القمح (حساس) بينما لم يتأثر معدل تكسير البيبيولات في الفاصوليا بالتركيزات الأقل من ١٠ جزء في المليون، وأن معدل الهدم في القمح يكون ضئيلاً بالرغم من زيادة التركيز. ويقترح أن نظام فقد السمية يعتبر غائبا في هذه الأنواع، وكما في حالة مبيدي فيرنولات وإبتام فإن الأوكسدة والتحول إلى ثاني أكسيد الكربون تكون سريعة.