الفصل السابع
ثبات (استدامة) مبيدات الحشائش في التربة

ثبات (استدامة) مبيدات الحشائش في التربة

١- مقدمة

تصل مبيدات الحشائش إلى التربة من خلال المعاملة بالمبيد للتربة كاملة رشاً سطحياً أو خلطاً بها قبل الزراعة، المعاملة للتربة بالرش السطحي عقب الزراعة وقبل الإنبات، المعاملة الجزئية للتربة بوصول قطرات من الرش عند المعاملة بعد الإنبات، المعاملة الكاملة بالمبيد للتربة عند تعقيم التربة. ويعتمد نجاح المعاملة بالمبيد قبل الزراعة أو قبل الإنبات على وجود تركيز مناسب من المبيد في الطبقة السطحية من التربة (النصف بوصة العلوي) الذي تتواجد فيه معظم بذور الحشائش، وتتوقف درجة فاعلية المبيد وكذلك طريقة أضافته للتربة على عديد من العوامل منها:

١- الصفات الطبيعية والكيميائية للمبيد مثل درجة ذوبانه وقابليته للتبخر وقابليته للدخول في تفاعلات كيميائية في التربة أو سهولة استخدام الكائنات الحية لجزيئاته وهدمه.

٢- صفات التربة من حيث نوعها وقوامها وبنائها ونسبة الرطوبة فيها ونسبة المادة العضوية ورقم الحموضة ، وكل هذه العوامل تؤثر على فاعلية المبيدات المضافة إلى التربة.

٣- نوع النبات حيث أن النباتات تختلف في أعماق جذورها وفي درجة وطبقة انتشار مجموعها الجذري ومكان الامتصاص للمبيد.

٤- العوامل الجوية وخاصة درجة سقوط الأمطار ودرجات الحرارة وشدة الضوء والرياح والرطوبة.

ومن وجهة نظر المكافحة فإنه يجب أن تستديم مبيدات الحشائش بالتربة لفترة كافية لتحقق مكافحة فعالة لفترة معقولة، و يقصد بثبات أو إستدامة Persistence المبيد طول الفترة التي تبقى فيها جزيئات المبيد في التربة في صورتها الفعالة، حيث

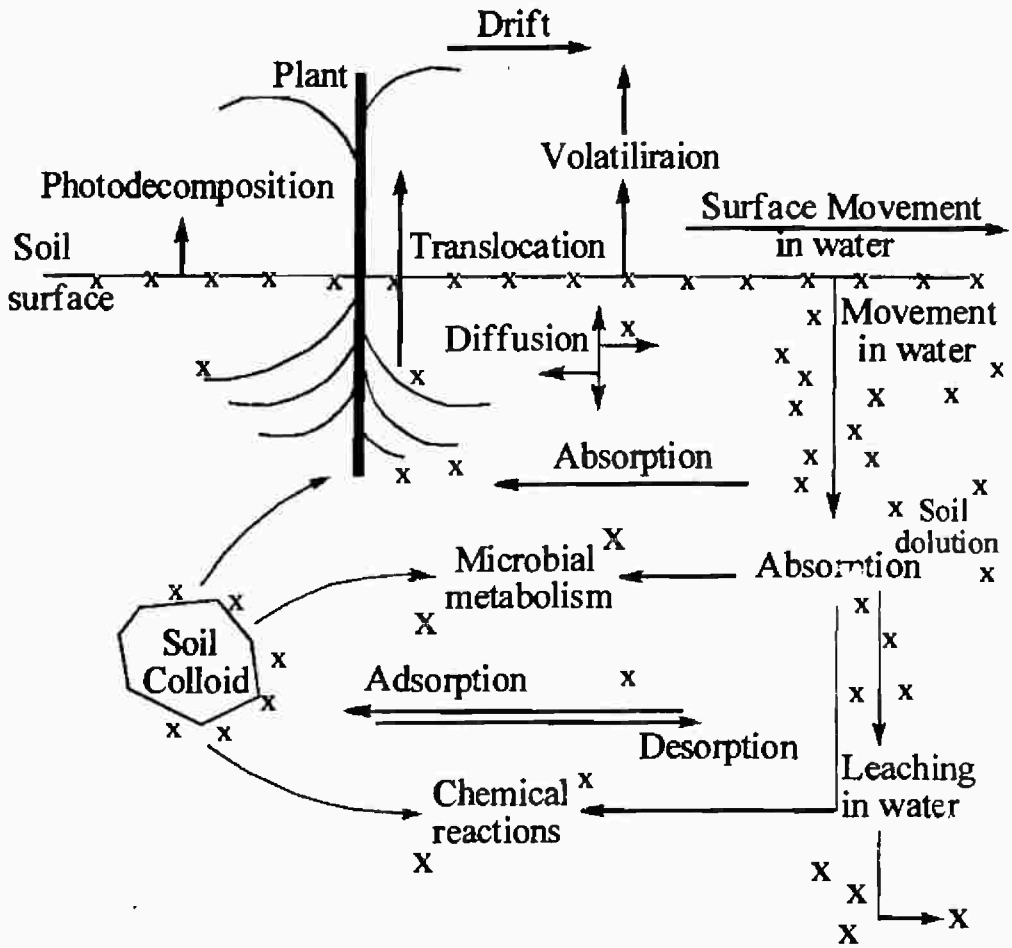
أنه عند إضافة أو وصول جزيئات المبيد إلى التربة تتعرض للكثير من التغييرات التي تقلل من فاعلية هذه الجزيئات بمرور الوقت بحيث تتلاشى هذه الجزيئات بالتدريج، وبهذا يتدهور المبيد أو يهدم في التربة. ويعرف الهدم أو التدهور Degradation_ بأنه فقد المبيد لنشاطه الفعال نتيجة تغيير التركيب البنائي لجزيئاته أو تحوله إلى تركيب جديد لمركب آخر غير فعال. ويتاثر سلوك الثبات والهدم لأي من المبيدات بالتربة بعدة عوامل أهمها التحلل والهدم بفعل الكائنات الحية الدقيقة، الهدم الكيميائي، الادمصاص على سطح الغرويات، الغسيل أو الرشح، التبخير، الهدم الضوئي، وامتصاص المحاصيل قبل الحصاد (شكل٩). وتختلف المبيدات في طول فترة استدامتها إذا ما استخدمت بالتركيزات المناسبة، ويمكن تقسيمها تبعا لذلك إلي:

١- مبيدات قصيرة الثبات تقل فترة استدامتها عن شهر مثل الاميترول، باربان، الدلابون، ٢,٤- د، باراكوت، ستام، بروفام.

٢- مبيدات متوسطة الثبات تتراوح استدامتها بين ١- ٣ شهور مثل بنتازون، كلورامبين، ابتام، PCP، TCA.

٣- مبيدات طويلة الثبات تتراوح استدامتها بين ٣- ١٢ شهر مثل الأترازين، بروموكسونيل، دايرون، مونيرون، سيمازين، تريفلان، ديكامبا.

٤- مبيدات طويلة جداً في الثبات تزيد استدامتها عن عام مثل البورات، الارسنات، الكلورات، فيناك، بكلورام.



شكل (٩): رسم تخطيطي للعلاقة بين العمليات التي تؤدي إلى فقد سمية وتدهور واختفاء مبيدات الحشائش في التربة.

٢- العوامل المؤثرة على ثبات مبيدات الحشائش في التربة

٢-١- الهدم بفعل الكائنات الحية الدقيقة Microbial decomposition

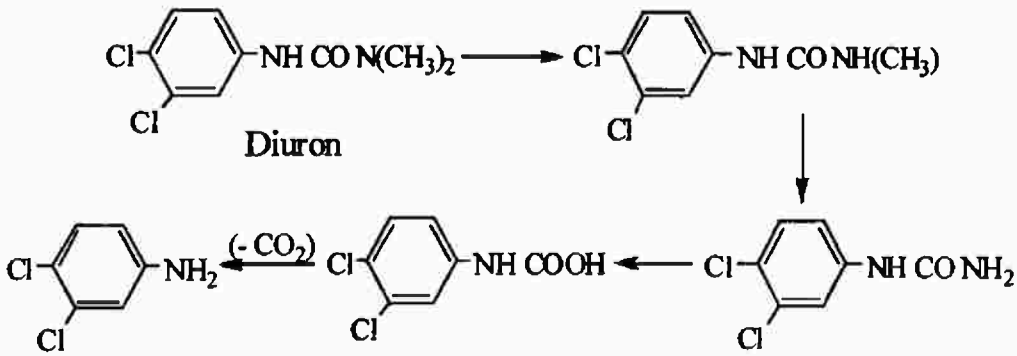
تعتبر الفطريات والطحالب والاكتينوميسيس والبكتريا أهم الكائنات الحية الدقيقة في التربة، وجزيئات المواد العضوية الموجودة في التربة تعتبر مصدر تغذية هذه الكائنات، وتعتبر جزيئات المبيدات العضوية واحدة من هذه المواد التي تتغذى عليها، وتقاوم بعض المركبات هذا التحلل الميكروبي بينما تتحلل مركبات أخرى بسهولة. وبصفة عامة فإنه عند إضافة المبيد للتربة تهاجمه الكائنات الدقيقة بها لتستخدمه في غذائها، ويؤدي ذلك لتزايد في أعداد هذه الكائنات حتى يبدأ هذا الغذاء في النفاذ فيقل عددها بالتدريج. وتسرع عملية الهدم نتيجة تزايد العدد وتزايد النشاط وذلك في درجات الحرارة المناسبة وتوفر الرطوبة والأكسجين اللازمين لنشاط الميكروبات. ولذا يستديم المبيد لفترة أطول في أراضي المناطق الباردة والجافة وردينة التهوية. ويؤدي إضافة تركيزات عالية من المبيد في صورة معقمات للتربة إلى قتل الكائنات الحية الدقيقة في التربة مما يزيد استدامة هذه المبيدات لفترة طويلة حتى تنشأ سلالات جديدة من هذه الكائنات قادرة على تحليل هذه الجزيئات. ويتأثر سرعة هدم المبيد في التربة وثباته بها أيضاً بدرجة حموضة التربة pH، فالبكتيريا والاكتينوميسيس يلائمهما وسط متعادل إلى مرتفع لذا يتوقف نشاطها عند pH (٥,٥)، بينما يناسب الطحالب درجات متباينة من الحموضة لذا تنتشر الطحالب وحدها في الأراضي الحامضية (أقل من ٥,٥) بينما تسيد البكتيريا والاكتينوميسيس الأرضي ذات رقم الحموضة الذي يزيد عن (٥,٥). ويختلف معدل الهدم الميكروبي بمرور الوقت فعند استخدام معدل عادي من المبيد في التربة يحدث تغيير في البداية في العدد الكلي لهذه الكائنات، حيث تشجع هذه المبيدات تزايد أحد الأنواع بينما قد تثبط نوع أو أنواع أخرى ثم لا يلبث أن يتزايد

العدد بصورة واضحة نتيجة ظهور سلالات سريعة من الأنواع التي حدث لها ضرر في البداية يزيد معدل التحلل بصورة واضحة، وعندما تبدأ كمية المبيد غير المتحلل في الانخفاض يبدأ عدد هذه الكائنات في الانخفاض أيضاً مما يبطأ معه معدل الهدم الميكروبي. وفيما يلي أمثلة لدور الكائنات الدقيقة في هدم بعض مبيدات الحشائش :

١- تزداد سرعة فقد مركبات الفينوكسي من التربة عن طريق الكائنات الدقيقة بتوافر الدفء والرطوبة الأرضية، وأهم الكائنات التي تقوم بذلك بكتيريا *Micrococcus* وفطريات الفيوزاريم والبنسيليم ويزداد نشاطهما بتوافر الظروف البيئية المناسبة من حرارة ورطوبة ومادة عضوية .

٢- تقوم الكائنات الحية الدقيقة بتكسير السلاسل الجانبية لمركبات الترايازين وبالتالي هدم فاعلية جزيئات المبيد، وتعمل وفرة المادة العضوية بالإضافة إلى درجة الحرارة والرطوبة المناسبة على تشجيع ذلك.

٣- تعتبر الكائنات الحية الدقيقة من أهم العوامل التي تؤدي إلى هدم مشتقات اليوريا وخاصة بكتيريا *Bacillus*، *Xanthomonas*، *Pseudomonas* وبعض الفطريات مثل *Penicillium*، *Aspergillus* التي تستعمل مركبات هذه المجموعة مباشرة كمصدر لطاقتها، وعوامل البيئة المناسبة لنشاط هذه الكائنات الحية الدقيقة من حرارة ورطوبة وتهوية تساعدوتسرع في هدم مبيدات هذه المجموعة. ويحدث تدهور ميكروبي لمبيد Diuron وبعض مركبات اليوريا في التربة ويتم الهدم نتيجة حدوث عملية إزالة الالكيل dealkylation أو deamination.



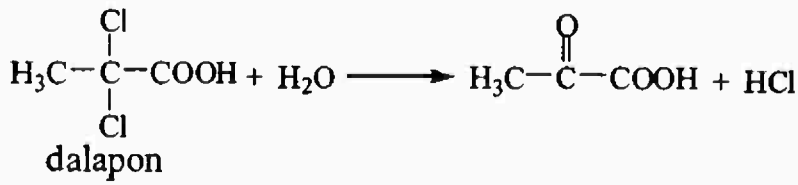
٢-٢- الهدم الكيميائي Chemical degradation

تحدث في التربة عديد من التفاعلات الكيميائية مثل الأكسدة Oxidation والاختزال والتحلل المائي وفقد الماء. وهذه التفاعلات قد تؤدي إلى هدم فاعلية المبيد أوالى زيادة فاعليته، وفي الأراضي ذات الرطوبة المرتفعة عن اللازم أو الغدقة يؤدي سوء التهوية فيها إلى نشاط عمليات الأكسدة اللاهوائية للمبيد.

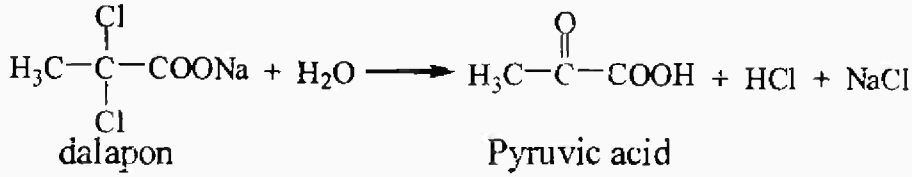
ومن أمثلة هذه التفاعلات ما يلي :

١- التحلل المائي للمبيد المعد في سيانات البوتاسيوم Po'assium cyanate في وجود الماء وفقد فاعليته كمبيد.

٢- تحلل مبيد الدوابون مائياً وفقده لفاعليته وتحوله إلى حمض بيروفيك

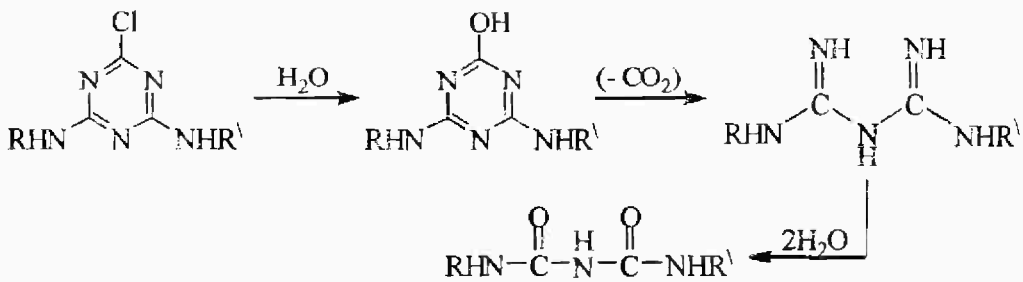


٣- التحلل المائي لمبيد دلابون Dalapon

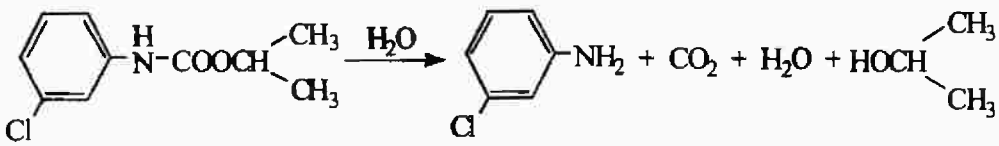


٤- درجة استدامة وبقاء استرات مركبات الفينوكس في التربة أطول عن الصورة الحامضية.

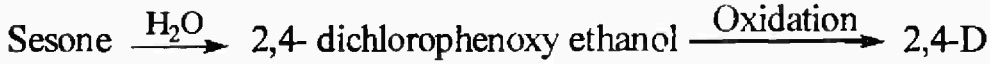
٥- عملية التحلل المائي Chemical hydrolysis تؤدي إلى هدم جزيئات مبيدات الترايازين، وانخفاض رقم الحموضة يزيد من سرعتها، أما من ناحية تأثير قوة الايدروجين فوجد أنه زاد ثبات هذه المجموعة في المحاليل القلوية والمتعادلة. ولكنها سهلة التحلل في وجود وسط حامضي قوي (نصف عمر السيمازين عند رقم حموضة pH (٤) يكون ١٠ سنوات وينخفض عند pH (٢) إلى ٤٠ يوما).



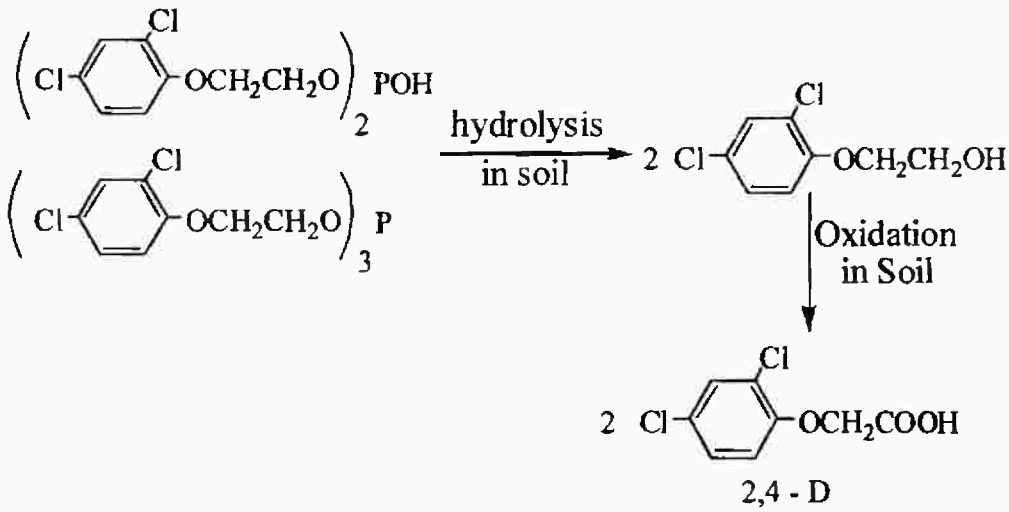
٦- تتعرض أسترات الكارباميت للتحلل المائي وينتج عن ذلك كحول وأمين عطري وثاني أكسيد الكربون.



٧- تزداد فاعلية مبيد السيسون Sesone ضعيف السمية في الأراضي الرطبة لتحلله مائياً في التربة إلى ٤,٢ دايكلوروفينوكسي ايثانول الذي يتأكسد بالتالي معطياً ٤,٢ - د شديد السمية.



٨- يعمل مركبي di, triphenoxyphosphites كمبيدات حشائش متخيرة لمكافحة الحشائش عريضة الأوراق في القمح وتؤدي عملية التحلل الماني و الأكسدة في التربة لتحللهما إلى 2,4-D.



٢-٣- الادمصاص على سطوح الغرويات Adsorption on soil colloids

تشمل غرويات التربة الجزيئات العضوية والمعدنية الدقيقة الحجم (يقل قطرها عن ١ميكرون)، وتنحصر غرويات التربة المعدنية (غير العضوية) في معدني الطين الكاولينت Kaolinite والمونتموريللنيت Montmorillonite، ومصدر الغرويات العضوية الدوبال المتحلل في التربة وتتميز بارتفاع قدرتها الادمصاصية والسعة التبادلية العالية، وتحمل سطوح هذه الغرويات شحنات سالبة لأطراف حرة من أحماض ضعيفة وهذه الشحنات السالبة المحمولة على أسطح هذه الغرويات تمكنها من جذب الايونات الموجبة (الكاتيونات) ويمكن لهذه الكاتيونات أن تستبدل على السطح الغروي بكاتيونات أخرى وتعرف في هذه الحالة بالكاتيونات القابلة للإحلال ويطلق على هذا الإحلال (السعة التبادلية الايونية Ionic exchange أو السعة التبادلية للقواعد Base exchange) ويحدث أيضاً تبادل أنيوني للأنيونات، ولهذا التبادل أهميته في إدمصاص مبيدات الحشائش لأن الجزء الفعال في كثير منها يكون أنيون سالب. ويعرف الادمصاص Adsorption بأنه ارتباط جزيئات المبيد على أسطح الغرويات نتيجة تحملها بشحنات سالبة تمكنها من جذب الجزء الفعال من المبيد (كاتيون) نتيجة للتبادل الكاتيوني، وللتبادل الأنيوني أيضاً أهميته نظراً لأن الجزء الفعال في كثير من مبيدات الحشائش يكون أنيون سالب. وعملية الإدمزاز Desorption عكس الإدمصاص حيث يحدث تحرر (انطلاق) لجزيئات المبيد في محلول التربة طبقاً لنظام (الاتزان) التبادل الأيوني بين محلول التربة وسطح الإدمصاص، وتعمل إضافة العناصر الغذائية المعدنية وكذلك عمليات التحلل الكيميائي والحيوي في التربة وتوفر الرطوبة وامتصاص جذور النباتات وغيرها من العوامل على التأثير على هذا الاتزان وبالتالي السماح بانطلاق الجزيئات المدمصة.

وتعتبر الكمية المدمصة من المبيد في حكم مخزن لجزيئات المركب لا تلبث أن تتحرر وتؤدي دورها الفعال في الإبادة مما يعطي فترة مكافحة تمتد طوال موسم زراعة المحصول، وقد يكون انطلاق جزيئات المبيد على فترات متباعدة وبكميات ضئيلة بحيث لا يظهر أثرها كمبيد حشائش. وهناك حد معين أو سعة تشبعيه لمادة الإدمصاص بجزيئات المبيد، فعند تشبع أغلفة المادة المدمصة بجزيئات المبيد تظل بقية الجزيئات حرة الحركة في محلول التربة، وهي عادة تكون في متناول النبات بدرجة أسهل من الجزيئات المدمصة على السطح الغروي. وهناك أتزان عادة بين الصورتين فكلما امتصت النباتات جزيئات مبيد من محلول الأرض (التربة) كلما أنطلقت كمية مماثلة من الجزيئات المدمصة إلى محلول التربة لتعويض الكمية المدمصة. ومن العوامل الهامة التي تؤثر على ادمصاص بعض مبيدات الحشائش في التربة كل من نوع التربة و نسبة المادة العضوية في التربة. وباختصار فإن الإدمصاص يؤثر على سلوك بعض المبيدات في التربة وعلى سبيل المثال، تدمص جزيئات مشتقات الكاربامات على غرويات الطين والمادة العضوية حيث يمنع مركب IPC إنبات ونمو حشيشة الزمير في تربة رملية عند استخدامه بمعدل ٠,٥ كجم/فدان وهذا المنع يحتاج إلى ٦ كجم/ فدان من نفس المبيد في التربة الطينية. وأيضا فإنه يتناسب إدمصاص جزيئات المبيد في مجموعة التر ايازينات تناسباً عكسياً مع درجة القابلية للغسيل، ومعنى ذلك أن درجة سمية مبيدات هذه المجموعة وكذلك سرعة غسيلها أو حركتها إلى أسفل تتناسب عكسياً مع معدل إدمصاصها. ونتيجة لعامل الإدمصاص فإنه يراعى الاعتبارات التالية عند التطبيق:

١ـ تتطلب الأراضي الغنية بالمادة العضوية كمية أكبر نسبياً من المبيدات المستخدمة على التربة.

٢- تتطلب الأراضي الطينية كمية من مبيدات الحشائش المستخدمة في التربة أكبر من الأراضي الرملية.

٣- تستديم المبيدات لفترة أطول في الأراضي الطينية والغنية بالمادة العضوية عنه في الأراضي الرملية.

٤- تتطلب مشكلة إنطلاق الجزيئات الفعالة التي كانت مدمصة على غرويات التربة وخطورتها على المحاصيل الحساسة التالية لها إضافة الكربون المنشط Activated Carbon للتربة فيقوم بإدمصاص جزيئات المبيد على سطحه فيحمي بذلك نباتات المحصول الحساس من إنطلاق هذه الجزيئات، ويمكن إضافة منشطات الإدمصاص من الكربون وبعض المواد العضوية الحديثة في الشريط الذي ستزرع فيه نباتات المحصول أو في محيط الجور أو في الريشة العمالة للخط وذلك في الأراضي المعاملة بالمبيد مما يحمي بادرات بذور المحصول النامي من خطورة تواجد جزيئات المبيد مع حدوث الضرر لبادرات الحشائش فيما بين جور وصفوف نباتات المحصول.

٢-٤- غسيل المبيد من التربة Leaching

يقصد بالغسيل الحركة الرأسية لجزيئات المبيد في التربة بفعل الماء، وعلى أساس قابلية المبيد للغسيل يتحدد مدى فاعليته، درجة تخيره، مدة استدامته في التربة. وعند إضافة مبيدات الحشائش على التربة ونتيجة لسقوط الأمطار أو الري يتم غسيلها من سطح التربة إلى الطبقة العليا منها مما يؤدي إلى قتل بذور الحشائش النبتة في هذه المنطقة دون الإضرار بالمحاصيل ذات البذرة الكبيرة الحجم مثل القطن والذرة والفول السوداني والتي تزرع في مستوى أعمق حيث تقل كمية المبيد، والمبيدات ذات درجة الذوبان المرتفعة والقابلة للغسيل تحملها مياه الري والأمطار إلى أعماق بعيدة في التربة مما يؤدي إلى قتل النباتات عميقة الجذور بينما لا تضار النباتات سطحية الجذو.

وعموما تتحدد درجة قابلية المبيد للغسيل بكل من درجة إدمصاص التربة للمبيد، درجة ذوبان المبيد في الماء، سرعة نفاذية الماء في التربة، كمية الماء المضافة للتربة.

وتعتبر درجة ذوبان المبيد في الماء العامل الرئيسي في تحديد قابليته للغسيل فأسترات مركبات الفينوكس لا تذوب في الماء ولذلك فهي مقاومة للغسيل عن الصور الأخرى. وتحدد معدلات سقوط المطر في المنطقة احتمالات قابلية المبيد للغسيل، بينما تلعب قابلية المبيدات للإدمصاص دوراً عكسياً في قابلية المبيد للغسيل فأملاح 2,4-D سهلة الذوبان في الماء لذا يسهل غسيلها خلال الأراضي الرملية، وإذا ما أضيفت المادة العضوية إلى هذه الأراضي قلت القابلية للغسيل بينما أستر 2,4-D قليل الذوبان في الماء لذا تقل قابليته للغسيل بدرجة أكبر بفعل قلة ذوبانه وقابليته للإدمصاص. كما تتوقف سرعة غسيل وحركة مركبات اليوريا إلى أسفل على درجة ذوبانها في الماء وكذلك درجة إدمصاصها على أسطح الغرويات بالتربة، ولذا يفضل استخدام المبيدات سريعة الغسيل مثل الفينيرون لمكافحة الحشائش متعمقة الجذور لسهولة حركته إلى أعماق كبيرة في التربة. ومن ناحية أخرى يمكن أن يتحرك المبيد من أسفل إلى أعلى تحت ظروف التبخير الحادث من سطح التربة ليتبخر الماء تاركاً جزيئات المبيد على السطح ويحدث الجفاف.

٢-٥- التبخير (التطاير) Volatilization

يقصد بالتبخير تحول جزيئات المواد وخاصة السائلة إلى غاز حيث تتصف جزيئات بعض المركبات في الصورة السائلة بارتفاع في سرعة حركتها وخاصة عند ارتفاع درجة الحرارة بما يمكنها من الخروج من السائل متغلبة على قوة التجاذب الموجودة بين جزيئات السائل وبعضها، ويمكن أن تستمر هذه العملية طالما ظلت درجة الحرارة مرتفعة وظل الجزء المحيط بالسائل (الفراغ المحيط) كبيراً حتى يتحول السائل كله إلى بخار، وتختلف السوائل فيما بينها في معدل التبخير لاختلاف تركيبها الجزيئي

وقوى التجاذب بين جزيئاتها والضغط البخاري للمحلول. وكل المبيدات قابلة للتبخير إلا أنها تتفاوت في درجة تبخيرها وبالتالي كمية المبيد التي ستفقد في الهواء في الصورة الغازية. وهذه الأبخرة علاوة على أنها تفقد فاعلية المبيد لضياع كثير من جزيئاته إلا أنها قد تضر بنباتات المحاصيل المجاورة التي قد تكون حساسة لأبخرة المبيد فأستر 2,4-D سريع التبخر وتضر أبخرته المحاصيل الأخرى كالقطن والطماطم. ويزداد التبخير عادة بزيادة درجة الحرارة وانخفاض رطوبة التربة بالإضافة إلى الوزن الجزيئي للمبيد فكلما قل الوزن الجزيئي للمبيد زاد تطايره، ويزداد التبخير بزيادة الضغط البخاري للمبيد ولذا يفضل استخدام المبيدات ذات الضغط البخاري المنخفض في المناطق الحارة. وهناك بعض المبيدات التي يأتي تأثيرها الفعال نتيجة هذا التطاير حيث تعمل هذه الأبخرة الناتجة على النفاذية خلال مسام التربة في الصورة الغازية لتقتل بذور الحشائش النابتة بعد إدمصاص هذه الجزيئات الغازية على السطوح الغروية، لذا ينصح باستخدام مثل هذه المبيدات (ابتام – تريفلان) خلطاً بالتربة لمنع فقد هذه الأبخرة، كما يساعد الري عقب الخلط في عدم فقد هذه الأبخرة من السطح.

كما قد يحدث تبخير لكثير من جزيئات المبيد مع أبخرة الماء المتطايرة من التربة، فالمبيدات قليلة الضغط البخاري مثل الاترازين قد تفقد بعض جزيئاتها من سطح التربة بعد فترة من الوقت وخاصة إذا ما تعرضت التربة لدرجات مرتفعة من الحرارة.

٢-٦- الهدم الضوئي Photodecomposition

تفقد كثير من المبيدات لفاعليتها عند رشها على سطح التربة في جو جاف مشمس، ويرجع هذا الفقد أساساً إلى تأثير الموجات الضوئية وما تحدثه من امتصاص لجزيئات المبيد بالطاقة الضوئية وإحداث أثارة للالكترونات تؤدي إلى تكسير أو تكوين روابط كيميائية جديدة.

(تمتص معظم المبيدات الطاقة الضوئية من منطقة الضوء غير المرئي وخاصة موجات الأشعة فوق البنفسجية)، وقد تحدث الإثارة بطريقة غير مباشرة من ذرات وجزيئات أخرى من سطح التربة تنقل طاقة إثارتها إلى جزيئات المبيد الملامس لها وينتج عن عملية هدم المبيد تغييراً في خواصه وفقده لفاعليته كمبيد. وتتعرض بعض مشتقات أحماض الفينايل خليك والبنزويك وخاصة الأميبين والاوكسونيل والبروموأوكسونيل إلى الهدم الضوئي الكيميائي إذا استخدم رشاً على سطح التربة لذا يفضل خلطها بالتربة لحمايتها من الهدم الضوئي، وأيضاً يؤدي الهدم الضوئي إلى تدهور التريفلان في التربة وبالتالي زوال سميته. ومن الاحتياطات الواجب مراعتها لتقليل قابلية المبيدات للهدم الضوئي : حفظ المبيدات في عبوات زجاجية أو عبوات قاتمة اللون، تخزينها في مخازن مظلمة، خلطها بالتربة وعدم رشها على السطح، ضرورة الري عقب الخلط حتى يتخلل المبيد التربة.

٢-٧- إمتصاص المحاصيل للمبيد قبل الحصاد Removal by higher plants

تمتص نباتات المحصول أثناء نموها كميات من جزيئات المبيد وهذه الكميات تفقد نهائياً من التربة بحصاد نباتات المحصول من الحقل، ولا يلعب هذا العامل دوراً كبيراً في التأثير على (ثبات) استدامة المبيد في التربة، أما الحشائش التي تمتص المبيد وتتأثر به فإن جزيئات المبيد تظل على صورتها الفعالة فيها وتعود للتربة بتحلل هذه الحشائش في التربة. أما التي لا تضار نتيجة قدرة نباتاتها على تحطيم أو تغيير جزيئات المبيد فإنها تشابه دور المحاصيل المقاومة للمبيد في ازالتها لبعض من هذه الجزيئات من التربة مما يقلل من استدامة المبيد في التربة.