

الباب الخامس

أملاح ثانى البريديليوم

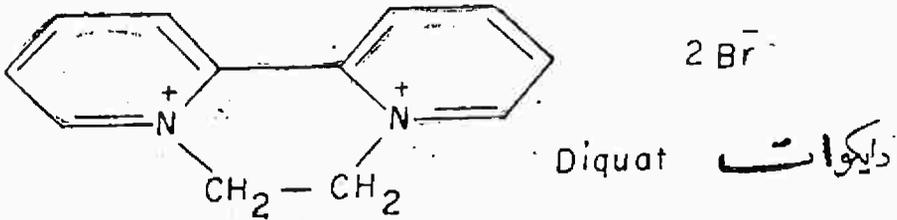
- أولا : مقدمة
- ثانيا : الأستعمالات التطبيقية
- ثالثا : الخواص الكيماوية والطبيعية
- رابعا : التأثير السام على النباتات
- خامسا : العلاقة بين التركيب الكيماوى والتاثير الحيوى
- سادسا : التأثيرات الفسيولوجية على النباتات
- سابعا : التأثيرات الكيموحيوية

اصلاح ثانى البريديليوم

أولا : مقدمة •

ان اكتشاف التأثير السريع جدا لاملاح ثانى البريديليوم كمبيدات حشائش عام ١٩٥٥ كان فاتحه عهد جديد فى مجال مكافحة الحشائش ليس فقط للسرعة العالية فى فعالية التى تصاحب تطبيق هذه المبيدات ولكن لأنه لا يتخلف عن تطبيقها أى بقايا ضارة فى التربة •

والأسماء الدارجة لاملاح ثانى البريديليوم المستعملة فى مكافحة الحشائش هما دايكوات Diquat وباراكوات Paraquat والمعروفين تجاريا باسم رطلون وجرامكسون على التوالى •



1 : 1' - Ethylene - 2 : 2' - bipyridilium dibromide

١ : ١ - إيثيلين - ٢ : ٢ - ثانى البريديليوم ثانى البروميد



1 : 1' - Dimethyl - 4 : 4' - dipyridilium dichloride

١ : ١ - ثانى ميثايل - ٤ : ٤ - ثانى البريديليوم ثانى الكلوريد

ثانيا : الاستعمالات التطبيقية : -

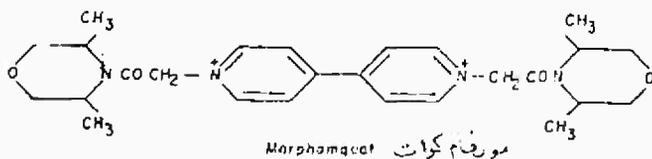
هذه المركبات - باراكوات ودايكوات - هى مبيدات باللامسة وتسبب ذبول وجفاف للأنسجة الخضراء التى تسقط عليها عند التطبيق بعكس مجموعة المبيدات الشبيهة بالهرمونات التى يتسبب عنها نموات

غير عادية ، كما ان الداي كوات اكثر فعالية ضد عدد كبير من النباتات ثنائية الفلقة بتركيزات حوالى رطل واحد مادة فعالة للفدان بينما الباراكوات فاكثر فعالية ضد عدد كبير من النجيليات - ولهذا فخليط الداي كوات والباراكوات يكون فعالا ضد الحشائش عريضة الأوراق والحشائش النجيلية التى يطبق هذا المخلوط عليها .

واهم ميزة تميز هذه المبيدات بالاضافة الى الفعالية فى التأثير هو انها بمجرد سقوطها على التربة يحدث لها امتصاص سريع جدا على حبيبات التربة وبالتالي يبطل مفعولها - ولهذا فان مشاكل المتبقيات غير موجودة عند استعمال هذا النوع من المبيدات لانه بمجرد وصول قطرات هذه المبيدات الى التربة يقف تماما اى تأثير سام لها على النباتات ولا يمكن للنبات امتصاص هذه البقايا من التربة .

ولهذا فيمكن استعمال هذه المبيدات فى اى وقت قبل انبثاق نباتات المحاصيل قبل الزراعة أو بعد الزراعة . وأحيانا يستعمل هذا المبيد كعزاق كيميائى يقتل الحشائش بين صفوف النباتات بشرط حسن توجيه الرش نحو الأنسجة الخضراء للحشائش فقط دون وصولها الى الأنسجة الخضراء للنبات المزروع ولهذا السبب فانها تستعمل فى حدائق الفاكهة وفى مزارع العنب مع مراعاة شروط التطبيق المذكورة .

وقد تم اكتشاف مجموعة جديدة من هذه المركبات تماثل الدايكوات والباراكوات فى تأثيرها الا انها أكثر تخصصا فى فعاليتها - وهذه المجموعة تشمل مشتقات الكربامويل ميثايل - ٤ : ٤ ثانى البريديل ، هذه المجموعة الجديدة من المركبات شديد الفعالية على الحشائش عريضة الأوراق خصوصا تلك التى تقاوم تأثير مبيدات الفينوكسى MCPA ، 2 : 4 - D ، وليس لها تأثير يذكر على النجيليات ومن احسن هذه المجموعة تأثيرا فى هذا المجال هو المركب المسمى مورفام كوات الذى يستعمل كمبيد بعد الانبثاق لحشائش المحاصيل النجيلية .



ثالثًا : الخواص الكيماوية والطبيعية :

يمكن تلخيص الخواص الطبيعية والكيماوية للباراكوات والديكوات

في النقاط التالية :

١ - هذه المركبات هي أملاح حقيقية - متأيونة - تذوب في الماء

ولا تذوب في المذيبات العضوية .

٢ - ثابتته في الوسط الحامضي والمتعادل - فلا تتحطم بغليانها

مع حامض الكبريتيك - وهذه هي الطريقة المتبعة عند استخلاص هذه

المركبات من التربة .

٣ - هذه المركبات غير ثابتة في المحاليل القاعدية - ويتحطم

الديكوات سريعًا عند رقم حموضة pH من ٩ - ١٢ ، مكونا معقدات

ملونة .

ويبدو أن هذه المركبات تتكون من انفتاح إحدى حلقتي البيريدين -

أما الباراكوات فأكثر ثباتًا في الوسط القلوي من الدايكوات ، فيتحطم

عند رقم حموضة ١٢ (بإضافة الصودا الكاوية المركزة) فيتلون

المحلول باللون الأصفر ثم البني ثم الأخضر ثم الأزرق أو القرمزي .

٤ - أكسدة الباراكوات بمحلول قلوي من حديدي سيانيد

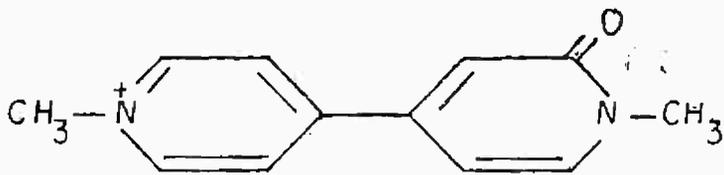
البوتاسيوم يعطي مركبين ملونين هما ثاني البيريديون (أزرق) وأحادي

البيريديون (أصفر) .

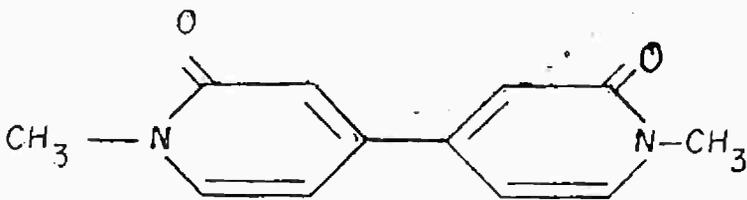
٥ - أكسدة الباراكوات بمحلول فوق أكسيد الأيدروجين تعطي

أيون ٤ - كربوكسى - ١ - ميثايل بيريدينيوم وكذلك تعطي ٤ - كربوكسى

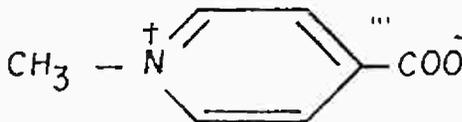
- ١ - ميثايل - ٢ بيريدون وثاني البيريديون وأحادي البيريديون .



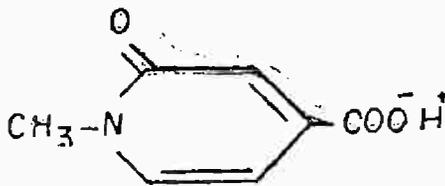
أحادى البيريدينون



ثنائى البيريديون



أيون ٤ - كربوكسى - ١ - ميثايل بيريدينيوم



كربوكسى - ١ - ميثايل - ٢ - بيريدون

والأكسدة العنيفة بحلول فوق أكسيد الأيدوجين القلوى ينتج حامض اكساليك كنتاج رئيسى لعملية الأكسدة .

٦ - أكسدة الدايكوات فى الوسط القلوى يجعل الجواهر المحبة

رابعا : التأثير السام على النباتات :

يمكن تلخيص التأثيرات الفسيولوجية لهذه المبيدات على النباتات في النقاط التالية : -

١ - هذه المركبات تعمل كمبيدات حشائش بالملامسة على الرغم من أن الدايكوات والباراكوات ينتقلان داخل النبات الى حد ما .

٢ - يعتمد تأثيرهما السريع الى حد كبير على ظروف الضوء - فضاء الشمس الساطع يسرع من ظهور تأثيرهما على الأوراق الخضراء المرشوشة بهما كما أن الجو المخيم بالغيوم أو الغل يبطئ من ظهور هذا التأثير ولكن هذا الظرف الأخير يؤدي الى تجميع كمية من المبيد داخل النبات بدرجة تحقق الموت المؤكد "deeper" Kil

٣ - كما أن انخفاض درجة الحرارة يبطئ من ظهور التأثير على النباتات المرشوشة . ولكن النتيجة النهائية للتأثير لا تقل عنها على درجات الحرارة العادية أو المرتفعة . وهذا البطء في التأثير الناتج عن خفض درجة الحرارة يرجع الى بطء معدل النشاط الأختزالي داخل الخلية الحية .

٤ - هذه المركبات تقتل كل الأنسجة الخضراء التي تلامسها ولهذا لا تميز هذه المبيدات بين نبات المحصول وبين الحشيشة ولهذا فدرجة الاختيارية Selectivity لها منعدمة اذا كان الرش عاما للحقل وفي وجود المحصول ولكن يمكن اظهار اختيارية هذه المركبات بشروط خاصة .

٥ - يمكن استعمالها في قتل الحشائش النابتة في الحقل قبل وضع البذرة أو بعد وضع البذرة وقبل بزوغ البادرة فوق السطح . وذلك لأن التربة تبطل نشاط هذه المركبات .

٦ - نظرا لسهولة ادمصاصها على سطح معادن الطين فان هذه المركبات يبطل مفعولها بمجرد ملامستها لحبيبات التربة . وسهولة

المتصلصها (للاستبدال الأيوني على معادن للطين) ترجع إلى عملها
يشحنة موجية بالإضافة إلى أن شكل الجزء مسطح مما يسهل جدا
حصول الاستبدال بها على سطح حبيبات التربة . وهذا الاتصال لا يفيد
نقطتي وقت نشاط هذه المركبات عندما يحدث على سطح حبيبات التربة
ولكنه يقيد أيضا في شدة التصاق هذا الكاتيون بسطح ورقة النبات
إذا ما سقطت عليه هذه المركبات - ولهذا فإن سقوط الأمطار بعد رش
هذه التركيبات على النباتات لا يزيل التأثير الفسيولوجي لهذه التركيبات
لافضل مستقيمتها من على أوراق النباتات للرطوبة بها . ولهذا يحدث
أن تسقط الأمطار أثناء رش هذه المركبات عن الأوراق ، ومع ذلك فإن
الرش في هذه الحالة يعطي نتائج مرضية أيضا .

٧ - هذه المركبات تمتص بسرعة بأنسجة النباتات ولذلك فسقوط
الأمطار بعد الرش بفاصل لا يقلل النتيجة النهائية من الرش .

٨ - يمكن استعمال هذه المركبات لقائمة الحشائش بين صفوف
النباتات إذا أحسن توجيه الرش بدون خوف من خطورة تأثيرها على
النباتات المنتزعة إذا لم يصل محلول الرش إلى أنسجتها الخضراء .

٩ - الأنسجة الخشبية المغطاة بطبقة قاعدية بنية اللون مثل
سيقان الامرع الناضجة أو جذوع الأشجار لا تتأثر بهذه المركبات إذا
ما سقطت عليها ولهذا يمكن استعمالها بأمان كإف حول جذوع أشجار
الفاكهة - ويجب أن نلاحظ أن الأنسجة الخضراء فقط هي التي تتأثر بهذه
المركبات ولذلك لا يجوز رشها حول السيقان التي ماتزال خضراء

١٠ - الباراكوات فعال ضد معظم الحشائش ولكنه أكثر فعالية
ضد الحشائش النجيلية وكذلك الدايكوات فعال ضد معظم الحشائش
ولكنه أكثر فعالية ضد عدد كبير من الحشائش عريضة الأوراق . ولهذا
يفضل استعمال المركب الأخير كمسقط الأوراق أو مجفف للعرش في
نباتات المحاصيل .

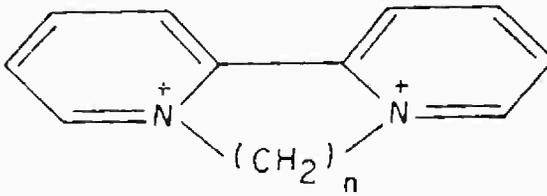
١١ - يستعمل هذين المركبين بمعدل من ٠.١٢٥ - ١.٥ رطل/فدان
 ويعتمد ذلك على طريقة التطبيق وعلى المحصول . ولكن المعدل المنصوح
 باستعماله هو من ٠.٥ - ١.٠ رطل/الفدان .

خامسا : العلاقة بين التركيب الكيماوى والتاثير الحيوى : -

يمكن تلخيص العلاقة بين التركيب الكيماوى والتاثير الحيوى فى

النقاط التالية :

- ١ - ليست كل املاح ثانى البريديليوم فعالة كمبيدات حشائش .
- ٢ - جزيئات ثانى البريديليوم الفعالة كمبيدات حشائش هى
 الجزيئات ذات التركيب المسطح او الجزيئات التى يمكن لحلقى البيريدن
 فيها - واللذين يكونان هيكل الجزيء - أن يكونا فى نفس المستوى اى
 اقرب الى التسطح . واى انثناء فى الجزيء - ولو كان قليلا - الناتج
 عن استبدالات بمجاميع صغيرة فى مواضع الاورثو المتقابلة - يؤدى الى
 تقليل الفعالية بدرجة عالية - وذلك لأن هذا الانثناء للحلقتين العطريتين
 المرتبطتين برابطه فردية سيؤدى الى تقييد حرية الكترولونات بأى من احدى
 الذريتين فى الوصول الى مسارات بأى للذرة الأخرى الامر الذى يقلل
 من طاقة عدم تحديد مكان الروابط Delocalization energy
 وبناء على ذلك فان كاتيون ٢ : ٢ - ثانى البريديليوم التالى :



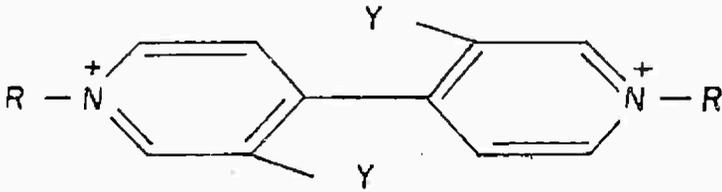
ألكيلين - ٢ : ٢ - ثانى البريديليوم

يكون مسطحا فقط عندما $n=2$ وقد وجد فعلا ان الجزيء الوحيد

الفعال كمبيدات حشائش من هذه السلسلة المتجانسة هو عندما $n=2$

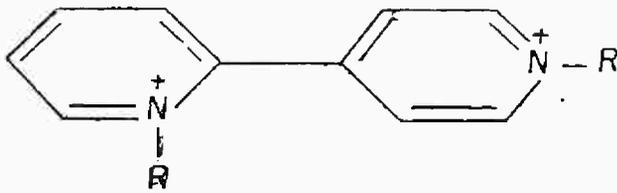
ايضا - وتقل الفعالية جدا عندما $n=3$ وتندعم تماما عندما $n=4$

أما في الكاتيون ٤ : ٤ - ثاني البريديليوم التالي :

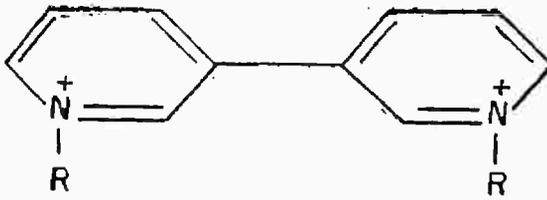


فانه مادامت المجموعة Y هي أيروجين فان الجزئ يصبح فعالا في مقاومة الحشائش عندما R تكون مجموعات الكيلية مختلفة . وعندما يستبدل الأيدروجين في المواضع ٢ : ٢ بمجاميع ميثايل أي (Y=CH₃) فان وجود هاتين المجموعتين في الجزئ لا تعطى الفرصة لحلقتي الجزئ أن يكونا في نفس المستوى وبالتالي نجد أن الفعالية تنعدم تماما .

كما وجد أن المشتق ٢ : ٤ ثاني البريديليوم التالي :



يكون فعالا وبدرجة قليلة عندما R=CH₃ اما اذا كانت R أكبر من ذلك فتتعدم الفعالية . وذلك لأن دراسة الشكل الجزيئي لهذا المركب قد اظهرت وجود عائق حجمي بين مجموعة الميثايل المرتبطة بنتروجين حلقة ٢ - بيريدايل وذرة أيروجين موضع ٢ لحلقة ٤ - بيريدايل وهذا التعويق الحجمي بين المجموعة المذكورة والأيدروجين يمنع من وجود الحلقتين في مستوى مسطح واحد . ومثل هذا التعويق ليس له وجود في مشتقات السلسلة المتجانسة للكاتيون ٢ : ٢ ثاني البيريدايل التالي :



ومع ذلك فهذا الكاتيون الأخير ليس له أى نشاط بيولوجى على الرغم من توفر صفة التسطح فيه . وعلى هذا فان محصلة هذه المناقشة هو ان كل المركبات النشطة بيولوجيا من هذه المجموعة مسطحة أو قادرة على أن تكون مسطحة ولكن ليس كل الجزيئات المسطحة من هذه المجموعة نشطة بيولوجيا . وهذا يجعلنا نرجع الفعالية الى خاصية أخرى خلاف التسطح . وهذه الخاصية أمكن تحديدها بدراسة سلوك هذه المشتقات أثناء اختزالها الى أصول حرة .

فقد أوضح ميخائيلس وهل عام ١٩٣٢ Michalis & Hill (1933) ان الأملاح رباعية الأمونيوم للمركب ٤ - ٤ - ثنائى البريديل (المسمى Viologens) تختزل الى أصول حرة ملونة وثابتة الى حد ما وتذوب فى المحاليل المائية باضافة الكترولن واحد الى الكاتيون المذكور ، كما وجد هومر وتوملنسون Homer and Tomlinson (1959) ان الدايكوات يسلك نفس السلوك السابق - أى أن سلوك الباراكوات والدايكوات أثناء اختزالهما يجب ان يطابقه أى مركب ثنائى البريديليوم فعال كمبيدات حشائش . فقد وجد مثلا أن كل المركبات النشطة بيولوجيا تعطى أصول حرة باختزالها بالكترولن واحد وأن جيب الأكسدة والاختزال لهذا الاختزال يجب أن يقع فى المدى من - ٣٠٠ ميلليفلت الى - ٥٠٠ ميللفولت وعلى هذا يبدو الآن أن شروط تسطح الجزيء الذى سبق شرحه على أنه شرط أساسى يجب توفره فى الجزيء النعال هو فى الحقيقة نفس الشرط اللازم لتثبيت الأصل الحر المتكون من عملية الاختزال . وثبات الأصل الحر هذا هو للشرط الأساسى اللازم توفره فى كل مركبات البريديليوم الفعالة كمبيدات حشائش .

وينفس الطريقة يمكن تفسير عدم فعالية المشتقات ثنائية البريدليوم
٢ : ٢ ، ٢ : ٢ على الرغم من امكانية توافر التركيب المسطح فى هذين
المشتقين ، ويرجع ذلك الى ان هذين المشتقين لا يمكنهما تكوين اصول
حرة ثابتة باختزالهما وذلك لانه بالنظر الى وضع ذرات النتروجين فيهما
يتضح ان عدد اشكال التارجج resonance forms الممكنة لهذه
المركبات اقل كثيرا عما فى حالة الدايكوات والباركوات ، وبالتالي فان
الاصل الحر المتكون يكون اقل ثباتا نظرا لقلّة طاقة عدم تحديد المكان
للإلكترونات Delocalization energy فى الأصل الحر .

ولهذا فانه من الثابت من وجهة نظر الكيمياء الطبيعية ان كل
المركبات النشطة حيويًا كمبيدات حشائش يمكنها ان تختزل لتكون اصول
حرة ثابتة وتذوب فى الماء وأن النشاط الحيوى لهذه المركبات يرجع الى
اختزالها داخل الخلية الحية الى هذه الاصول الحرة .

سادسا : التأثيرات الفسيولوجية على النباتات : -

يمكن تلخيص التأثيرات الفسيولوجية لهذه المركبات على النباتات

فيما يلى :

١ - نبات الفول حساس جدا للدايكوات وأول مظاهر تأثيره هو

ذبول الأوراق ثم يقتم لونها عندما تبدأ فى الموت .

٢ - تأثير الدايكوات على النباتات أسرع كثيرا فى الضوء عنه

فى الظلام فالنبات المرشوش به والمعرض لأشعة الشمس يموت خلال
ساعات بينما النباتات المرشوشة والمتروكة فى الظلام تستمر حية عدة
أيام وبعد ذلك تموت وهذا لا يدل على تأخر فى امتصاص المركب لأن
النبات المرشوش يبدا المركب والمتروك فى الظلام يموت سريعا جدا
اذا ما عرض للضوء فى أى لحظة بعد رشه .

وفى الاحوال الذى غمست فيها احدى رقات النبات فى محلول

الدايكوات وتركت فترة فى الظلام ثم نزعته هذه الورقة المعاملة وعرض

النبات للضوء بعد ذلك فنجد أن هذا النبات يموت سريعا جدا وهذا يدل على أنه قد تجمع داخل النبات تركيز قاتل من هذا المركب وان هذا التركيز قد أظهر تأثيره بتعريض النبات كله للضوء .

٣ - أظهرت التجارب ان مدى التأثير الإبادى لهذه المركبات على الحشائش يتناسب مع شدة الضوء الساقط على النبات ، فكلما ازدادت شدة الأضاءة كلما زاد التأثير وكلما زادت سرعة ظهوره .

٤ - الموت السريع للنباتات المعاملة يرتبط ارتباطا وثيقا بالتمثيل الضوئى فى الخلايا الخضراء للنباتات المرشوشة لأن حدوث التمثيل الضوئى أساسى فى اختزال املاح ثانى البريديليوم الى أصولها الحرة كما أن الأكسجين الجزيئى هو شرط أساسى أيضا لحدوث موت للنباتات المعاملة بهذه المركبات . لأنه قد وجد أنه فى وجود الضوء وفى غياب الاكسجين لم يمكن للدايكوات أن يقتل أو يؤثر على أنسجة أوراق الفول الشديد الحساسية له (اختبار أقراص الأوراق المعلقة فى محلول) وهذا يدل على أن وجود الأكسجين الجزيئى يتساوى فى أهميته مع حدوث التمثيل الضوئى لأظهار فعالية هذه المركبات على الأنسجة الحية .

٥ - وجود الاكسجين أساسى لأظهار تأثير هذه المركبات كما أن الضوء والكلوروفيل هما الأخران أساسيان لأظهار هذا التأثير .

٦ - لاحظ أحد العلماء أن بإدرات القمع المنماه فى الظلام والمعاملة بتركيزات منخفضة من الدايكوات لم تستطع خلاياها أن تكون الكلوروفيل عندما عرضت للضوء وهذا يدل على أن هذه المركبات تؤثر على عملية تخليق الكلوروفيل نفسه .

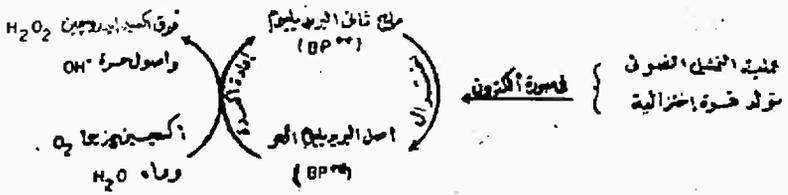
سأبدأ : المُؤثرات الكيماوية الحيوية :

تتلخص التأثيرات الكيماوية الحيوية لهذه المركبات فيما يلى :

١ - يمكن أن يحدث موت بطيء جدا للنبات المعاملة بالدايكوات والبيراكوات والمتروكة في الظلام .

٢ - يرجع التأثير القاتل للحشائش لمركبات ثنائي البريديليوم التي اختزلها داخل النباتات بواسطة التمثيل الضوئي (في وجود الضوء) وكذلك بواسطة عمليات التنفس في الظلام . أي أنه في وجود الضوء فإن عمليات التمثيل الضوئي هي العامل المهم جدا لاختزال هذه المركبات .

٣ - نظرا لأن الأكسجين الجزيئي هو الآخر مهم جدا لأظهار تأثير هذه المركبات - فقد افترض أن أكسدة الأصل الحر الى ملح ثنائي البريديليوم مرة أخرى يحدث كخطوة من خطوات أحداث السمية بواسطة هذا المركب وذلك كما يلي :



وهذا يعنى أن أحداث التسمم بهذه المركبات يتضمن حدوث خطوتين :

الأولى : اختزال كاتيون البريديليوم الى أصل حر .

الثانية : إعادة أكسدة الأصل الحر المتكون الى المركب الأصلي ثانية - ويصاحب الخطوة الثانية تكوين أصول حرة أخرى ضارة بالخلية مثل أصل الأيدروكسيل الحر أو تكوين فوق أكسيد الأيدروجين بدرجة تسمم الخلية .

(أ) دلائل حدوث اختزال كاتيون البريديليوم :

١ - من المعروف أن وظيفة الكلوروفيل هي تحويل الطاقة الضوئية الى طاقة كيميائية بتأثير تفاعل نقل الكترونات الذي يؤدي الى تكوين الصورة المختزلة للبيريدين نيوكليوتيد NADPH وروابط الفوسفات الغنية في الطاقة ATP ومعروف ان المركبين الأخيرين ضروريين لتخليق السكريات من ثاني أكسيد الكربون .

٢ - قد كان معروفا الى عهد قريب أن الـ NADPH الذي جهد الأكسدة والاختزال له يساوى - ٣٢٤ ملليمفولت ، هو أكثر حاملات الإلكترون التي تساهم في عملية التمثيل الضوئي في جذب الإلكترونات الا أنه قد عرف حديثا ان الفروودوكسين Ferredoxin الذي جهد الأكسدة والاختزال لها حوالى - ٤٣٠ ملليمفولت هي التي تلعب الدور الرئيسى في تفاعلات نقل الألكترونات داخل الخلايا النباتية وفى البكتريا .

٣ - يبدو واضحا أن جهد الأكسدة والاختزال اللازم لأختزال املاح ثنائى البريديليوم (دايكوات - ٣٤٩ ملليمفولت ، باراكوات - ٤٤٦ ملليمفولت) يتولد داخل الأنسجة الخضراء أثناء عملية التمثيل الضوئي .

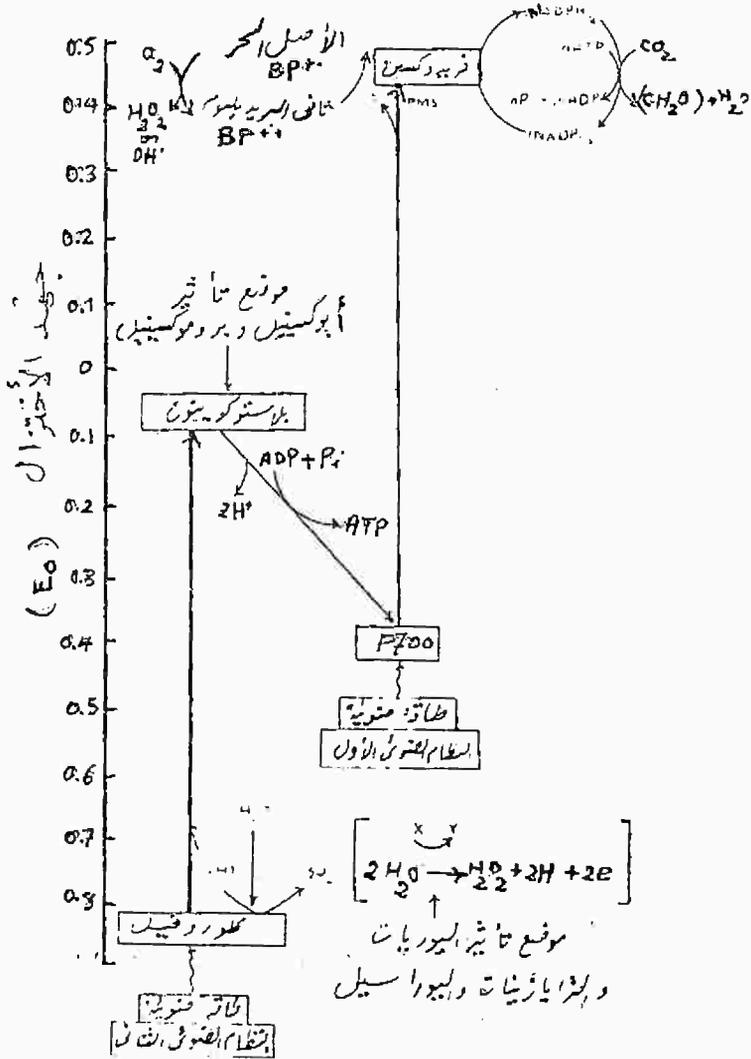
٤ - دلت الابحاث السابقة ان املاح ٤ : ٤ - ثنائى البريديليوم تساعد على حدوث الفسفرة فى عمليات التمثيل الضوئي للكلوروبلاستات المعرضة للضوء فى وجود الـ ادينوسين ثنائى الفوسفات ADP والفوسفات غير العضوى . كما أن الدايكوات يعمل كحامل الكتروناات فى أنظمة مشابهة .

٥ - على الرغم من أن المركبات الأخرى القابلة لأن تختزل مثل الفينازين ميثوكبريتات (PMS) وفيتامين ك K يمكنها ان تساعد على حدوث الفسفرة فى عمليات التمثيل الضوئي بواسطة الكلوروبلاستات المعرضة للضوء . فإن جهد الأكسدة والاختزال لاملاح ثنائى البريديليوم أقل كثيرا منها وعلى ذلك فانه يحدث أكسدة تلقائية لجزيئات ثنائى البريديليوم المختزلة .

٦ - يبدو أن املاح ثنائى البريديليوم تختزل بنفس ميكانيكية اختزال الـ NADP فى عمليات التمثيل الضوئي وذلك لأنه قد وجد أن الدايكوات مثبط تنافسى لأختزال الـ NADP بواسطة الكلوروبلاستات المعزولة .

٧ - يمكن تفسير الاختزال الضوئي لاملاح ثنائى البريديليوم فى الخلايا الخضراء على أنه تفاعل بين مادة مختزلة طبيعية وأولية تسمى

photoact I (وهي مادة مختزلة حاملة للإلكترون واحد تتكون بتأثير الضوء على صبغة نباتية يطلق عليها (P 700) وهذه الصبغة حساسة لامتصاص الضوء الطويل الموجه (أقصى امتصاص حوالي ٧٠٠ مليميكرون) وذلك كما يبدو من الشكل : -



شكل (١) : الموضوع المقترح لتأثير أملاح ثنائي البريديليوم على عملية التمثيل الضوئي .

٨ - وقد وجد أن معدل اختزال الباراكوات بواسطة الكلوروبلاستات وكذلك الكمية الكلية المختزلة منه تكون أعلا ما يمكن في وجود الضوء ذي الموجات الطويلة .

٩ - كما تم إثبات أن الباراكوات يمكن اختزاله بالنظام الضوئي الثاني photosystem II وذلك باستعمال طفره من البكتيريا التي تقوم بالتمثيل الضوئي لا يوجد بها النظام الضوئي الأول photosystem I إلا أن معدل الاختزال بهذه السلالة (الطفرة) في وجود ضوء قوي لا تتعدى ثلث معدل اختزاله في نفس الضوء بواسطة السلالة العادية من نفس البكتيريا التي تحتوى على النظام الضوئي الأول photosystem I وهذا يعنى أن هذا النظام الضوئي الأول هو الأساسى في عملية اختزال أملاح ثاى البريديليوم .

١٠ - كما قد تم إثبات أن اختزال الدايكوات والباراكوات يمكن أن يتم نتيجة لعملية التنفس ، فقد لوحظ تكون أصل حر أخضر اللون في معلقات خلايا الخميرة في محلول الدايكوات تحت ظروف غير هوائية - ولوحظ أيضا انه تكون أصل حر أزرق اللون في المزارع المائية لبعض أنواع البكتريا والمحتوية على الباراكوات إلا أنه في الحالتين يختفى اللون الناتج عن الأصل الحر وذلك برج هذه المعلقات مع الهواء (المحتوى على الأوكسجين) . والمعتقد الآن أن معدل اختزال أملاح ثاى البريديليوم أثناء عملية التنفس أقل بكثير جدا عن معدل اختزالها في عملية التمثيل الضوئي - ولهذا السبب تفسر السرعة العالية لظهور تأثير هذه المركبات في الضوء عنه في الظلام .

(ب) دلالة حدوث أكسدة للأصل الحر المتكون :

١ - من وجهة النظر الكيماوية - فإنه إذا رجعت كمية من بودة الزنك مع محلول مائى للباراكوات - يتكون اللون الأزرق (الناتج عن تكون الأصل الحر) بسرعة جدا - فإذا ما استبعدنا بودة الزنك من المحلول بالترويق ثم قمنا برج المحلول مع الهواء يختفى اللون الأزرق

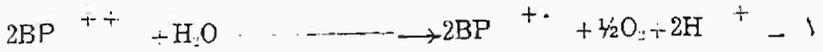
سريعا - مما يدل على حدوث اعادة الاكسدة re-oxidation للمركب
الذى سبق اختزاله .

٢ - لاحظ عدد من البحاا عملية اعادة الاكسدة التى تتبع
اختزال املاح ثانى البريديليوم بواسطة الكلوروبلاستات المعرضة للضوء
- اى انه بتعريض الكلوروبلاستات للضوء يحدث اختزال لهذه الاملاح
ويحجب الضوء عنها بعد ذلك يحدث اعادة اكسدة لها ويختفى اللون
الاصول المتكونة فى وجود الضوء . ويتكرر هذه العملية عدة مرات مع
وضع الكلوروبلاستات فى انايبب مفرغة من الهواء ، فانه بعد عدة مرات
نجد ان عملية الاكسدة تقل كنتيجة لنفاذ الاكسجين الجزئى الموجود فى
الاناييبب المفرغة - وهذا يدل على ان الاكسجين له دور هام جدا فى
اعادة اكسدة الاصول الحرة المتكونة من هذه المركبات . وهذا يعنى
ايضا ان هذا التفاعل طردى عكسى - طردى فى وجود الضوء وعكسى
فى وجود الاكسجين الجزئى . ويعنى ايضا ان ملح ثانى البريديليوم
يعمل كعامل مساعد لان الاصل الحر المتكون بالاختزال يعطى الملح ثانية
بعملية اكسدة .

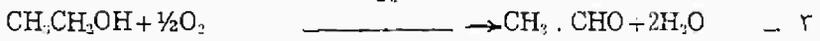
٣ - لا يمكن ان يعزى موت الانسجة الحية المعاملة باملاح
البريديليوم الى مجرد ان هذه الاملاح تستقبل الالكترونات التى تم اثارتها
براسطة الضوء الساقط على الكلوروبلاستات اى الى تبديد الطاقة التى
كان يجب ان تستفيد بها الخلية فى بناء المواد الحيوية للخلية . لانه من
المشكوك فيه ان يستطيع مجرد تبديد هذه الطاقة ان يحدث الموت السريع
فى الانسجة الحية المعاملة . وانما يرجع الموت الى ان اكسدة الاصول
الحرة المتكونة الى املاح ثانى البريديليوم مرة اخرى فى وجود الاكسجين
الجزئى ينتج عنه اصول حرة اخرى هى اصل الايدروكسيل الحر ، او
فوق اكسيد الايدروجين وهذين المركبين لهما تأثير مدمر على الخلية
الحية اذا تجمعا داخل الخلية بتركيز معين ولم تستطيع الخلية بسرعة ان

تبطل تأثيرهما بتحويلهما الى مركبات أخرى غير سامة فى وجود انزيمات الكاتاليز والبيروكسيديز وغيرها وذلك كما يلى :

كلوروبلاست



كاتاليز



وعموما فان



٤ - امكن اثبات تكون فوق اكسيد الأيدروجين أثناء الأكسدة

الهوائية فى محلول الباراكوات الذى سبق اختزاله كيمائيا وقد تم اثبات ذلك بملاحظة أن مخلوط التفاعل يمكنه تحويل ساليساليد الى الكاتيكول . كما تم اثبات أن الاختزال الضوئى للدايكات يحدث أسرع كثيرا فى وجود محلول الايثانول والكاتاليز كما هو موضح فى المعادلة (٣) السابقة .

٥ - صحيح أن الخلية الحية تحتوى على أنزيمى كاتاليز

وبيروكسيديز التى تبطل سمية فوق أكسيد الايدروجين المتكون الا أن سرعة امتصاص املاح ثانى البريديليوم بواسطة الخلية وكذلك سرعة تكوين فوق أكسيد الأيدروجين أعلا بكثير جدا من مقدرة الانزيمات السابقة على تحطيم فوق أكسيد الأيدروجين المتكون .

٦ - يمكن اعتبار أن أصل الأيدروكسيل الحر المتكون هو الوحدة

السامة والقاتلة للخلية وأن فوق أكسد الأيدروجين يتكون منها بتفاعل جانبي .